

UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

**MODIFICAÇÃO DO POLIPROPILENO COM O
POLI(ESTIRENO-B-BUTADIENO-B-ESTIRENO)**

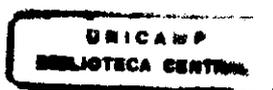
Tese de Doutorado

Aluno: Helena Maria Wilhelm

Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Campinas

Março/2000



***"Bem aventurados os puros de coração
porque verão a Deus!"
(Mat 5, 8)***

*Dedico esta tese ao meu querido esposo Antonio Carlos,
pela paciência, amizade e amor. Ao nosso filho
Matheus, que nasceu durante a realização deste
trabalho e a nossa filha, que está por vir.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

A Deus.

Aos meus pais.

À professora Maria Isabel Felisberti pela orientação, amizade e apoio principalmente nos momentos difíceis.

Aos professores Marco Aurélio de Paoli, Celso Davanzo, Edvaldo Sabadini, Eliane Rezende e Maria do Carmo Gonçalves pelo uso de alguns equipamentos.

À professora Suzana Pereira Nunes.

Ao Andre pela ajuda na realização de alguns experimentos.

À COPERBO Petroflex Indústria e Comércio S. A., OPP Petroquímica S. A. e UNIROYAL Chemical Inc. pela doação dos materiais utilizados neste trabalho.

Aos alunos da professora Maria Isabel Felisberti.

Aos alunos da professora Inez Valéria Pagotto Yoshida.

Aos alunos do laboratório vizinho.

À Renata, Cássia, Sônia e Raquel pelas análises.

Ao pessoal da biblioteca, das oficinas, do desenho e do xerox.

À CAPEPS e à FAPESP pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, tem-se como objetivo avaliar as propriedades mecânicas, dinâmico-mecânicas e morfológicas de blendas de polipropileno isotático (i-PP) com o copolímero em bloco poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) compatibilizadas com o copolímero de enxertia SBS-PP. O copolímero SBS-PP é formado durante o processamento mecânico no estado fundido pelo acoplamento de cadeias dos respectivos polímeros funcionalizados com anidrido maleico, PP-AM e SBS-AM, através da reação com a 4,4'-diaminodifenilmetano. A modificação do SBS com anidrido maleico, bem como a preparação das blendas foi realizada no estado fundido, em um reômetro de torque Haake.

Foram obtidas blendas ternárias reativas (PP/PP-AM/SBS-AM) e blendas não reativas (PP/PP-AM/SBS, PP/SBS e PP/SBS-AM) com diferentes composições. A morfologia das diferentes blendas mostrou-se dependente do teor e da natureza do elastômero. A adição do elastômero SBS ao i-PP resultou em blendas com propriedades de alongação na ruptura superiores ao i-PP, enquanto que a adição do PP-AM resultou em um efeito contrário para as blendas, ou seja, alongação na ruptura inferior ao do i-PP. Os dados de resistência ao impacto mostraram as blendas PP/SBS-AM e PP/PP-AM/SBS-AM, nas quais a razão molar de grupos NH_2/AM é 0,5, como as mais tenazes comparativamente com as demais blendas e com o próprio i-PP. A análise dinâmico-mecânica mostrou que o PP-AM atua como plastificante para o i-PP nas blendas não reativas e como constituinte do copolímero de enxertia nas blendas reativas.

ABSTRACT

The aim of this work is to investigate the morphology, the mechanical and dynamic mechanical properties of blends of i-PP with styrene-butadiene-styrene block copolymer (SBS) compatibilized with the grafting copolymer SBS-PP. The grafting copolymer SBS-PP results from the coupling reaction between maleated SBS and maleated PP with 4-4'-diaminodiphenylmethane during the mechanical mixture in the melting state. The modification of SBS with maleic anhydride as well as the blends preparation were conducted in a Rheomix Haake rheometer.

Ternary reactive blends of PP/PP-AM/SBS-AM and non-reactive blends (PP/SBS, PP/SBS-AM, PP/PP-AM/SBS) were obtained with different composition.

The morphology of the different blends depends on the elastomers nature and its concentration. The SBS elastomer improves the elongation at break of the blends in comparison to PP, while the PP-AM results in materials with poor tensile properties. The PP/SBS-AM and PP/PP-AM/SBS-AM blends whose molar ratio of NH_2/AM groups is equal to 0.5 presented the best toughness. The dynamic mechanical analysis indicated that maleated PP acts as a plasticizer for i-PP in the non-reactive blends and as a component of the grafting copolymer in the reactive blends.

CURRICULUM VITAE

HELENA MARIA WILHELM

Brasileira, casada, data de nascimento: 12/05/1971

A. EDUCAÇÃO

- DOUTORADO EM QUÍMICA** Março/2000
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Título da tese: "Modificação do Polipropileno com o Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)"
Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti
- MESTRADO EM QUÍMICA** Fevereiro/1996
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC
Título da tese: "Interação de Poli(oxietileno) com Polieletrólitos"
Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi
- BACHARELADO E LICENCIATURA
EM QUÍMICA** Dezembro/1993
Universidade Federal do Paraná - UFPR

B. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

- * Monitora da disciplina de Química Geral
Orientador: Profa. Dra. Jaísa Soares – Período: 04/1990 à 11/1990
- * Iniciação Científica
Título do projeto: "Análise estrutural e comportamento viscosimétrico de polissacarídeos hidrossolúveis"
Orientador: Profa. Dra. Maria Rita Sierakowski – Período: 03/1991 à 01/1994
- * Pesquisadora na linha: "Filmes Fotossensíveis"
Grupo de Pesquisa em Quitinas e Aplicações Tecnológicas
Universidade Federal de Santa Catarina – Período: 05/1994 à 11/1994
- * Implantação de projeto de monitoria
Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE
- * Orientadora do projeto de pesquisa: "Estudos de viscosidade do complexo ácido poliacrílico/brometo de dodeciltrimetilamônio"

Universidade da Região de Joinville – UNIVILLE – Período: 03/1995 à 12/1995

C. EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

- * Professora da disciplina de Química Analítica II – Instrumental
Curso de Química Industrial - Universidade da Região de Joinville
UNIVILLE - Período: 03/1995 à 12/1995

D. PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

- * "Poly(ethylene-oxide)-polyelectrolyte blends: viscosimetric and thermal analysis behavior"
Soldi, V., Wilhelm, H. M., Soldi, M. D et al
Polymer International **49** (2000), 81-87
- * "Bulk modification of styrene-butadiene-styrene copolymer with maleic anhydride"
Wilhelm, H. M., Felisberti, M. I.
(em andamento)

E. PARTICIPAÇÃO E APRESENTAÇÃO EM CONGRESSOS

- * 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - ABPOL
Título do trabalho: "Modificação do copolímero bloco de SBS com anidrido maleico"
- * VI SIMPOSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS SLAP'98
Título do trabalho: "*In situ* compatibilization of blends of polypropylene and SBS by reactive processing"
- * 13º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Título do trabalho: "Blendas de polipropileno com o copolímero de estireno-butadieno-estireno obtidas por processamento reativo"
- * 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - ABPOL
Título do trabalho: "Blendas de polipropileno com o copolímero de estireno-butadieno-estireno"

F. VIAGEM AO EXTERIOR

Representando os estudantes do Brasil no "Internationalen Studenten-Ferienkurs"
Oferecido pela BASF Aktiengesellschaft
Ludwigshafen – Alemanha – Período: 05 à 22/08/1996

no Estado Fundido.....	44
3.2.1.1 Caracterização do SBS e do SBS Modificado com AM (SBS-AM).....	45
3.2.2 Modificação Química do SBS com AM na Presença de uma Diamina.....	47
3.2.2.1 Caracterização do SBS-AM Obtido na Presença da Diamina.....	48
3.2.3 Obtenção de Blendas de PP com SBS.....	49
3.2.4 Compatibilização Reativa de Blendas PP com SBS via Processamento Reativo.....	50
3.2.4.1 Avaliação da Reação de Enxertia por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	51
3.2.5 Caracterização das Blendas.....	52
3.2.5.1 Obtenção de Corpos de Prova.....	53
3.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.2.5.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA).....	54
3.2.5.4 Difratomia de Raio-X.....	55
3.2.5.5 Ensaios Mecânicos de Tração.....	55
3.2.5.6 Ensaios Mecânicos de Resistência ao Impacto.....	55
3.2.5.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Caracterização do SBS por Ressonância Nuclear Magnética de ¹ H e de ¹³ C.....	56

4.2 Modificação Química do SBS com Anidrido Maleico	60
4. 3 Blendas Reativas de PP/SBS.....	70
4.3.1 Caracterização do Copolímero de Enxertia por Reometria de Torque e por Espectroscopia no Infravermelho.....	70
4.3.2 Caracterização das Blendas	74
4.3.2.1 Reometria de Torque.....	74
4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	76
4.3.2.3 Difratometria de Raio-X.....	86
4.3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	89
4.3.2.5 Ensaios Dinâmico-Mecânicos (DMA).....	89
4.3.2.6 Ensaios Mecânicos de Tração.....	103
4.3.2.7 Ensaios Mecânicos de Resistência ao Impacto.....	110
5. CONCLUSÕES.....	116
5.1 Conclusões.....	116
5.2 Recomendações.....	117
6. BIBLIOGRAFIA.....	118
Apêndice I.....	124
Apêndice II.....	125

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Reação de imidação dos grupos anidrido enxertados no polipropileno....6
Figura 2.	Representação esquemática da atuação dos copolímeros a) em bloco e de b) enxertia na interface.....11
Figura 3.	Representação esquemática da transição frágil-dúctil em função do diâmetro da partícula (d).....27
Figura 4.	Representação esquemática da transição frágil-dúctil em função da distância interpartículas (T).....28
Figura 5.	Descrição esquemática da evolução da morfologia de uma blenda imiscível durante o processamento em um misturador descontínuo.....33
Figura 6.	Espectro de RMN de ^1H do SBS em CCl_457
Figura 7.	Espectro de RMN de ^{13}C do SBS em CCl_4 , de 20 à 45ppm.....58
Figura 8.	Espectro de RMN de ^{13}C do SBS em CCl_4 , de 113 à 147ppm.....58
Figura 9.	Torque em função do tempo, a 150°C , para o SBS puro, SBS com 0,2% POB e misturas de SBS contendo 13%AM e 0,2%POB e 25%AM e 0,2%POB.....61
Figura10.	Torque para as misturas de SBS com AM e 0,2% de POB (processadas a 150°C , 20 min, 50 rpm) em função do teor de AM adicionado.....62
Figura 11.	Espectros de FTIR para SBS puro e SBS-AM purificado, obtido pela mistura com 13% de AM. Ambos processados a 150°C , 55 rpm, por 20 minutos e na presença de 0,2% de POB.....63
Figura 12.	Teor de AM enxertado em função do teor de AM adicionado ao SBS, processado a 150°C , com 0,2% de POB.....64
Figura 13.	Fração de SBS insolúvel em função da concentração de AM enxertado para as misturas processadas a 150°C64
Figura 14.	Teor de AM enxertado em função da razão POB/AM para as misturas de SBS com 12% AM, processadas a: 130°C , com 0,1% de POB, 130°C , com 0,2% de POB, 170°C com 0,2% de POB e a 150°C com 0,2% de POB.....65
Figura 15.	Fração insolúvel em função da razão POB/AM para as misturas de SBS com 12% AM, obtidas a 130°C com 0,1% de POB; 130°C com 0,2% de

- POB, 130°C com 0,3% de POB, 150°C com 0,2% de POB e 170°C com 0,2% de POB.....65
- Figura 16.** Teor de AM livre em função do teor de AM adicionado, após processamento no reômetro de torque Haake, à 150°C, por 20 minutos e 55rpm.....66
- Figura 17.** Torque em função do tempo para as misturas processadas a 150° na presença de 0,2% de POB, 12% de AM e diferentes concentração de diamina: SBS, 12SBS₁, 12SBS₂, 12SB₄ e 12SB₅.....68
- Figura 18.** Curva termogravimétrica para o SBS puro e para a amostra 12S sem purificação.....69
- Figura 19.** Curvas de torque em função do tempo de mistura para os componentes puros: PP, SBS, SBS-AM e PP-AM. Condições de processamento: 170°C e 55 rpm.....70
- Figura 20.** Curvas de torque em função do tempo de mistura para as blendas PP-AM/SBS-AM, nas proporções 85/15 (A) e 50/50 (B): não-reativa, reativas I e II. Condições de processamento: 170°C e 55 rpm.....71
- Figura 21.** Espectros de FTIR dos resíduos das blendas PP-AM/SBS não-reativa, reativas I e II, após extração com tolueno, na proporção 50/50.....73
- Figura 22.** Torque no equilíbrio para as blendas (A): PP/SBS, PP/SBS-AM e PP/PP-AM/SBS; (B): PP/PP-AM/SBS; ternárias reativas I, II e III. Condições de processamento: 170°C, 55 rpm, 10 min.....75
- Figura 23.** Torque no equilíbrio em função da razão amino:anidrido para as blendas ternárias contendo: 5, 10, 15, 20 e 25% de elastômero. Condições de processamento: 170°C, 55 rpm, 10 min.....76
- Figura 24.** Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas binárias, PP-AM/SBS, 85/15, após coramento com OsO₄: não reativa (A), reativa I (B) e reativa II (C). (Aumento: 750 vezes).....77
- Figura 25.** Diâmetro médio ponderado (d_w) para as blendas binárias não reativa, reativa I e II, na proporção 85/15, em função do torque (A) e da razão amino:anidrido (B).....78
- Figura 26.** Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas PP/SBS, após extração da fase elastomérica, nas proporções: (A) 95/05, (B) 85/15, (C)

- 80/20 e (D) 75/25 (aumento: 3500 vezes).....79
- Figura 27.** Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias não reativas, PP/PP-AM/SBS, após extração da fase elastomérica, nas proporções: (A) 70/25/05, (B) 70/15/15, (C) 70/10/20 e (D) 70/05/25 (aumento: 3500 vezes).....79
- Figura 28.** Tamanho da partícula (A) e razão de torques (B) em função do teor de SBS para as blendas PP/SBS e ternárias não reativas, PP/PP-AM/SBS...80
- Figura 29.** Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas PP/SBS-AM, após a extração da fase elastomérica, nas proporções: (A) 95/05, (B) 85/15, (C) 80/20 e (D) 75/25 (aumento: 3500 vezes).....81
- Figura 30.** Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias reativas I após a extração da fase elastomérica, nas proporções: (A) 70/25/05, (B) 70/15/15, (C) 70/10/20 e (D) 70/05/25 (aumento: 3500 vezes)....82
- Figura 31.** Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias reativas II após a extração da fase elastomérica, nas proporções: (A) 70/25/05, (B) 70/15/15, (C) 70/10/20 e (D) 70/05/25 (aumento: 3500 vezes).....82
- Figura 32.** Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias reativas III após a extração da fase elastomérica, nas proporções: (A) 70/15/15, (B) 70/10/20, (C) 70/05/25 (aumento: 3500 vezes).....83
- Figura 33.** Razão de aspecto em função do teor de elastômero para as blendas PP/SBS, PP/SBS-AM, PP/PP-AM/SBS, ternárias reativas I, II III.....84
- Figura 34.** Diâmetro médio ponderado dos domínios em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias contendo 5, 10, 15, 20 e 25% de SBS.....85
- Figura 35.** Difratogramas de raio-X para o PP antes e após processamento e para o PP-AM processado.....86
- Figura 36.** Difratogramas de raio-X para o PP e para as blendas PP/SBS: 100/0, 95/05, 90/10, 85/15, 80/20 e 75/25.....87
- Figura 37.** Difratogramas de raio-X para o PP e para as blendas PP/SBS, 75/25, reativa I, 70/15/15 e 70/10/20 e reativa II, 70/15/1588
- Figura 38.** Curvas $E'' \times T$ para os componentes puros.....90
- Figura 39.** Curvas $E'' \times T$ para as blendas PP/SBS (A), PP/SBS-AM (B), PP/PP-

- AM/SBS (C), ternárias reativas I (D), II (E) e III (F).....91
- Figura 40.** Área hachurrada corresponde a área integrada para o pico, das curvas $E'' \times T$, relativo à transição vítrea do SBS e do PP.....92
- Figura 41.** Área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa (A) e à transição vítrea da matriz (B) para as blendas PP/SBS e PP/SBS-AM ...93
- Figura 42.** Espectros de infravermelho para o SBS-AM puro, PP puro e para a fração insolúvel R_2 , da blenda PP/SBS-AM: 90/10 e 75/25.....95
- Figura 43.** Área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa (A) e à transição vítrea da matriz (B) para as blendas ternárias não reativas, reativas I, II e III.....96
- Figura 44.** Área do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias contendo: 5, 10, 15, 20 e 25% de elastômero.....99
- Figura 45.** Área do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz em função do diâmetro médio de partícula (d_w) para as blendas (A): PP/SBS, PP/SBS-AM e ternárias não reativas; (B): ternárias não reativas, reativas I, II e III.....100
- Figura 46.** Curvas $E' \times T$ para o SBS processado a 150°C , SBS-AM, processado a 150°C , SBS-AM reprocessado a 170°C , PP processado a 170°C e PP-AM, processado a 170°C101
- Figura 47.** Curvas $E' \times T$ para as blendas PP/SBS (A), PP/SBS-AM (B), ternárias não reativas (C), reativas I (D), reativas II (E) e reativas III (F).....102
- Figura 48.** Módulo de Young em função do conteúdo de elastômero para as blendas PP/SBS, PP/SBS-AM, ternárias não reativas, reativas I, II e III.....103
- Figura 49.** Módulo de Young em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias contendo 5, 10, 15, 20 e 25% de elastômero104
- Figura 50.** Módulo de Young em função da área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa para as blendas PP/SBS, PP/SBS-AM, ternárias não reativas, reativas I, II e III.....105
- Figura 51.** Deformação na ruptura em função do conteúdo de elastômero para as blendas (A): PP/SBS, PP/SBS-AM e PP/PP-AM/SBS; (B): PP/PP-AM/SBS,

	ternárias reativas I, II e III.....	106
Figura 52.	Deformação na ruptura em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias contendo 5, 10, 15, 20 e 25% de elastômero.....	108
Figura 53.	Deformação na ruptura em função do diâmetro médio de partícula para as blendas: PP/SBS, PP/SBS-AM, ternárias não reativas, reativas I, II e III.....	108
Figura 54.	Deformação na ruptura em função da área do pico E" relativo à transição vítrea da fase dispersa (A) e da matriz (B) para as blendas: PP/SBS, PP/SBS-AM, ternárias não reativas, reativas I, II e III.....	109
Figura 55.	Resistência ao impacto em função do conteúdo de elastômero para as blendas (A): PP/SBS, PP/SBS-AM e PP/PP-AM/SBS; (B): ternárias não reativas, reativas I, II e III	111
Figura 56.	Resistência ao impacto em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias contendo 5, 10, 15, 20 e 25% de elastômero	112
Figura 57.	Resistência ao impacto em função do diâmetro médio de partícula (d_w) para as blendas: PP/SBS, PP/SBS-AM, ternárias não reativas, reativas I, II e III.....	113
Figura 58.	Resistência ao impacto em função da área do pico E" relativo a transição vítrea da fase dispersa (A) e da matriz (B) para as blendas: PP/SBS, PP/SBS-AM, ternárias não reativas, reativas I, II e III.....	114
Figura 59.	Resistência ao impacto em função da deformação na ruptura para todas as blendas: PP/SBS, PP/SBS-AM, PP/PP-AM/SBS, ternárias reativas I, II e III.....	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Materiais usados e respectivas características.....	44
Tabela 2.	Concentrações de anidrido maleico (AM), de peróxido de benzoíla (POB), temperatura e tempo de mistura empregados na obtenção do SBS-AM no estado fundido, em um reômetro de torque Haake.....	45
Tabela 3.	Concentração de diamina adicionada à mistura de SBS, AM (12%) e POB (0,2%), processada a temperatura de 150°C, 55 rpm por 20 minutos.....	48
Tabela 4.	Razão molar de grupos NH ₂ /AM para as blendas ternárias reativas....	50
Tabela 5.	Atribuição dos sinais obtidos na análise de RMN de ¹³ C do copolímero de SBS ¹⁰²	59
Tabela 6.	Análise microestrutural do SBS a partir do espectro de RMN de ¹³ C....	60
Tabela 7.	Massa molar média e sua distribuição para o SBS e misturas 12SB _n	68
Tabela 8.	Diâmetro médio ponderado (d _w), numérico (d _n) e polidispersidade dos domínios da fase dispersa para as blendas binárias PP-AM/SBS, não reativa, reativa I e II, na proporção 85/15.....	77
Tabela 9.	Diâmetro médio ponderado e polidispersidade para as blendas ternárias não reativas (PP/PP-AM/SBS), reativas I e reativas II.....	82
Tabela 10.	Grau de Cristalinidade para as blendas binárias e ternárias determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	89
Tabela 11.	Propriedades de tensão para as blendas ternárias não reativa, reativas I e II, reativas I e II extraídas, ambos na proporção 70/15/15 e para a blenda PP/SBS (85/15).....	107

ABREVIATURAS E SIGNIFICADOS

AM	Anidrido maleico
d	Diâmetro de partícula
d_c	Diâmetro crítico de partícula
DMA	Análise dinâmico mecânica
d_n	Diâmetro médio numérico
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
d_w	Diâmetro médio ponderado
EBR	Copolímero de etileno-buteno
EPDM	Copolímero de etileno-propileno-dieno
EPDM-AM	Copolímero de etileno-propileno-dieno modificado com anidrido maleico
EPR	Copolímero de etileno-propileno
EPR-AM	Copolímero de etileno-propileno modificado com anidrido maleico
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de reflectância interna múltipla
GMA	Metacrilato de glicidila
HDPE	Polietileno de alta densidade
I. F.	Índice de fluidez
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_n	Massa molar média numérica
M_w	Massa molar média ponderada
MMA	Metacrilato de metila
NBR	Copolímero de butadieno-acrilonitrila
OXA	Grupos oxazolina

PA	Poliamida
PB	Polibutadieno
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PE	Polietileno
PEA	Polioxipropilenodiamina
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
POB	Peróxido de benzoíla
PP	Polipropileno
PP-AM	Polipropileno modificado com anidrido maleico
PP-amino	Polipropileno modificado com a função amina
PP-GMA	Polipropileno modificado com metacrilato de glicidila
PS	Poliestireno
PS-GMA	Poliestireno modificado com metacrilato de glicidila
PS-OXA	Poliestireno modificado com oxazolina
SBS	Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno)
SBS-AM	Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) modificado com anidrido maleico
SEBS	Copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno
SEBS-AM	Copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno modificado com anidrido maleico
SMA	Estireno copolimerizado com anidrido maleico
T_c	Distância crítica interpartículas
T_{cf}	Temperatura crítica de fluxo
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
ϕ_d	Fração volumétrica da fase dispersa
η_d	Viscosidade da fase dispersa
η_m	Viscosidade da matriz

η_r	Razão de viscosidades da fase dispersa e matriz
12SBn	SBS modificado com anidrido maleico na presença de diamina

1. INTRODUÇÃO

O interesse científico e industrial na busca de novos materiais poliméricos tem crescido muito nas últimas décadas. Novos materiais poliméricos podem ser obtidos através da síntese de novos polímeros ou através da modificação dos polímeros já existentes no mercado. O alto custo envolvido na síntese de novos polímeros e a ampla variedade de materiais com diferentes propriedades que podem ser obtidos pela modificação de polímeros já existentes, tem estimulado profissionais do setor produtivo e acadêmico a investir em pesquisa nesta área.

A modificação de polímeros já existentes no mercado pode ser feita através da copolimerização, da modificação química e da mistura física (blendas e IPN'S).

A copolimerização é definida como uma polimerização na qual dois ou mais monômeros estruturalmente distintos são incorporados na mesma cadeia polimérica. É um método antigo, porém eficiente e muito utilizado na obtenção de mudanças sistemáticas nas propriedades de polímeros. A utilização da copolimerização como meio de criar novos materiais é exemplificado pelos copolímeros comerciais à base de etileno com três tipos de comonômeros: os olefínicos (propileno, 1-buteno e 1-octeno), os polares (anidrido maleico, acrilato de metila e acetato de vinila) e os ionizáveis (ácidos acrílico e metacrílico)¹.

1.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE POLÍMEROS

A modificação química de polímeros visa a melhoria das propriedades dos polímeros originais, como por exemplo a polaridade, a adesão ou a utilização destes materiais em reações posteriores, tais como a reticulação ou a enxertia, e na obtenção de compatibilizantes para blendas imiscíveis e incompatíveis².

Um polímero pode ser quimicamente modificado a partir de uma variedade de caminhos, como por exemplo³⁻⁵:

- **Copolimerização em bloco e de enxertia:** os copolímeros são obtidos a partir de reações entre um polímero e um monômero, ou mistura de monômeros, formando um copolímero bloco ou de enxertia. Um copolímero de enxertia é constituído de moléculas com um ou mais tipos de blocos ligados como cadeias laterais, tendo características constitucionais ou configuracionais diferentes da cadeia principal⁶. Este método será melhor descrito no item 1.1.1.
- **Copolimerização intercadeia:** envolve a combinação de grupos reativos de um polímero com grupos reativos de um segundo, formando um copolímero de enxertia, bloco ou aleatório de massa molar aproximadamente igual a soma dos dois homopolímeros. Um exemplo deste método é a reação entre grupos anidrido enxertados no poliestireno e os grupos amino terminais da poliamida⁷⁻⁸.
- **Funcionalização e modificação de grupos funcionais:** consiste na introdução de grupos funcionais na cadeia principal, lateral ou nos grupos terminais do polímero ou na modificação dos grupos funcionais existentes no polímero. A funcionalização do copolímero bloco de estireno-butadieno-estireno parcialmente hidrogenado (SEBS) com grupos epóxi exemplifica o primeiro caso⁹. O segundo caso pode ser exemplificado pela modificação da função anidrido pela função amino¹⁰.
- **Reações de acoplamento/reticulação:** consistem na reação de um homopolímero com um agente de acoplamento, que permite o aumento da massa molar por extensão ou ramificação da cadeia polimérica; ou com um agente reticulante. Como exemplo deste método pode-se citar a reticulação do polietileno (PE), no estado fundido, na presença de iniciadores de radicais livres e de coagentes. Os coagentes são comonômeros multifuncionais que geralmente melhoram a eficiência da reticulação pela prevenção de reações laterais indesejadas, como a cisão de cadeia e o desproporcionamento¹¹.

- **Degradação controlada:** resulta na diminuição da massa molar de um polímero de alta massa molar ou até mesmo na obtenção do monômero. Os estudos e aplicações da degradação controlada de cadeia por radicais livres são restritos às poliolefinas, especialmente ao polipropileno. A clivagem macromolecular pode ser obtida por mecanoquímica, pela associação sinérgica de calor, tensão de cisalhamento e oxigênio e, por iniciadores de radicais, como os peróxidos¹².

As modificações químicas de polímeros podem ser realizadas em solução, no estado fundido ou no estado sólido^{13,14}. Geralmente, o uso de solventes ou de um meio dispersante facilita o controle e o ajuste da reatividade entre o polímero e os outros componentes do sistema. A velocidade de conversão bem como a estrutura final do polímero modificado dependem do mecanismo da reação e dos parâmetros do processo, incluindo a natureza da fase contínua (solvente ou agente dispersante), temperatura e pressão. Porém, a baixa concentração do polímero em solução e o processo de purificação, que tem uma grande influência sobre o custo final do polímero modificado, estão entre as principais desvantagens das reações conduzidas em solução².

A modificação química realizada no estado fundido é geralmente denominada de **processamento reativo**. A denominação **processamento reativo** provém da possibilidade de realizar a modificação química e o processamento do polímero simultaneamente. Nesse caso a modificação química pode ser realizada em um misturador contínuo ou descontínuo, que atua como um reator químico. O meio reacional é o polímero fundido e as reações e os parâmetros do processo são diferentes se comparados com os da solução, principalmente a temperatura, a viscosidade e a miscibilidade mútua dos reagentes^{2,4}. A utilização de misturadores descontínuos fornece como vantagens o ajuste do tempo de residência, o controle do consumo de energia, a eficiência da mistura devido a geometria do rotor e a velocidade de rotação. Entretanto estes misturadores apresentam alguns inconvenientes como o controle da

temperatura e da pressão da mistura viscosa, a alimentação contínua de líquidos ou produtos voláteis e a extração do material². Os misturadores contínuos, exemplificados pelas extrusoras de mono e dupla rosca, apresentam uma série de vantagens sobre os descontínuos, como a produção contínua do material modificado, a melhor transferência de calor e a maior capacidade de mistura¹⁵.

A modificação química via processamento reativo é o método mais atrativo devido a sua praticidade, simplicidade, flexibilidade, rapidez, baixo custo e aspectos ecológicos e, tem sido extensivamente usada pelas indústrias nestes últimos anos, principalmente na modificação por reações de enxertia e de reticulação.

O processamento reativo, além da aplicação na área de modificação química de polímeros, possui também aplicações nas áreas de polimerização e de compatibilização reativa de blendas.

1.1.1 COPOLÍMEROS DE ENXERTIA

A copolimerização por enxertia é o método mais usado para modificar quimicamente polímeros já existentes. As reações de enxertia são realizadas na presença de um ou mais monômeros levando a modificações químicas e físicas na cadeia principal do polímero original. Quando ramificações longas são enxertadas no esqueleto principal é obtido um novo material com propriedades físicas diferentes do polímero original. Quando ramificações curtas são enxertadas (até 5 unidades monoméricas), as propriedades mecânicas do polímero são relativamente inalteradas, mas as químicas mudam^{3,4}.

A iniciação da enxertia pode se dar via mecanismos radicalar, iônico, de coordenação e de acoplamento. A iniciação via mecanismo radicalar é o procedimento mais antigo e mais usado devido a sua simplicidade. Há quatro métodos de obtenção de radicais livres⁶:

- **Químico:** os radicais livres, que são os núcleos de enxertia, são obtidos por iniciadores como peróxidos, que são termicamente decompostos;

- **Fotoenxertia:** grupos cromóforos do polímero absorvem radiação eletromagnética na região do visível e ultra-violeta resultando em quebra de ligações e, subsequente geração de radicais que levam a iniciação da enxertia;
- **Radiação:** sítios radicais são gerados ao longo da cadeia polimérica principal devido a incidência de radiação de alta energia (raios gama), no vácuo ou em outro meio;
- **Mecanoquímico:** os radicais livres são gerados através da utilização direta da energia mecânica para a quebra homolítica de ligações na cadeia polimérica.

Vários tipos de monômeros, como os olefínicos, os polares, e os ionizáveis tem sido enxertados em homo ou copolímeros usando, geralmente, a iniciação radicalar.

O maior número de trabalhos na literatura referentes à modificação química por enxertia são relacionados às poliolefinas e aos elastômeros, onde é visado, comumente, uma melhoria nas propriedades adesivas e na compatibilização com outros polímeros. Entretanto, a enxertia via mecanismo radicalar no estado fundido em poliolefinas é restrita a reações com três tipos de monômeros: ácido acrílico e seus ésteres, anidrido maleico e outros anidridos cíclicos e aos vinilsilanos¹⁴.

Dentre as poliolefinas, o polipropileno (PP) é o que mais vem crescendo no mercado devido a sua versatilidade, aplicabilidade e baixo custo¹⁶. Entretanto, possui características como a carência de sítios reativos, a baixa hidrofilicidade, a sensibilidade fotooxidativa e as restrições à pintura, o que pode limitar algumas aplicações¹⁷. A modificação química do PP através de reações de enxertia é um meio efetivo de introduzir propriedades desejáveis, sem afetar de forma significativa a natureza da cadeia principal do polímero.

A molécula funcional mais comumente usada na obtenção de polímeros modificados tem sido o anidrido maleico (AM), devido a alta reatividade dos grupos anidrido em reações subsequentes e, a facilidade com que estes podem

ser enxertados em polímeros nas temperaturas normais de processamento do fundido². Diferentes métodos de enxertia do AM em polímeros saturados e insaturados, objetivando uma melhoria nas propriedades físico-químicas, tem sido extensivamente estudados. A enxertia de anidrido maleico fornece enxertos curtos, devido a baixa reatividade dos anidridos cíclicos insaturados em relação à homopolimerização; altera a polaridade, promovendo a hidroflicidade, a molhabilidade, a adesão e conseqüentemente as características do PP frente à pintura, torna o PP passível de reticulações e outras modificações químicas, e promove a compatibilidade do PP com outros polímeros e cargas¹⁸. A reação de enxertia do AM em poliolefinas tem sido realizada em solução¹⁹⁻²¹, no estado fundido²²⁻²⁶ e no estado sólido²⁷, porém, na maioria dos trabalhos citados na literatura os dois primeiros modos são os mais usados.

A iniciação da reação de enxertia do AM em polímeros pode ser por decomposição de peróxidos ou por radicais obtidos termo-mecanicamente²⁸. Os radicais abstraem hidrogênio da cadeia polimérica e as moléculas de AM podem ser ligadas covalentemente ao polímero através destes macroradicais.

O polipropileno modificado com grupos anidrido (PP-AM) é fácil de ser pintado, mantém as propriedades mecânicas e físicas do PP, uma grande parte de sua resistência química, porém sua reatividade é melhorada podendo, desta forma, ser adicionalmente funcionalizado. DHARMARAJAN e colaboradores enxertaram grupos anidrido no PP via mecanismo radicalar e após, através de uma reação de imidação com um excesso de diamina, introduziram a função amino no mesmo¹⁰. A Figura 1 ilustra a reação de imidação.

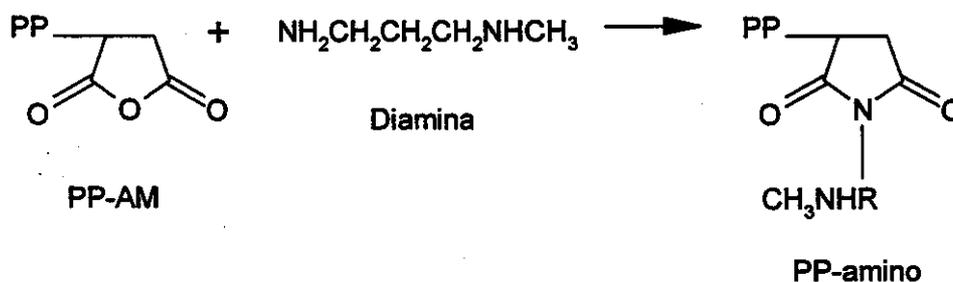


Figura 1. Reação de imidação dos grupos anidrido enxertados no polipropileno¹⁰.

O PP-AM é também usado como produto reativo levando *in situ* a criação de agentes compatibilizantes para blendas poliméricas imiscíveis, tais como as blendas de PP e poliamida (PA)^{29-31,08}. Nestas blendas, os grupos anidrido do PP-AM reagem com os grupos amino terminais da PA formando um copolímero de enxertia.

Paralelamente à reação de enxertia do AM em poliolefinas podem ocorrer outros processos como a reticulação e a cisão de cadeia. A enxertia do AM em polietileno (PE), realizada em solução e no estado fundido, é acompanhada de reticulação^{19,22}, enquanto que no PP ocorre a diminuição da massa molar^{20,23,24,32}. Geralmente, há uma relação inversa entre o teor de anidrido enxertado e a massa molar final do PP. Para compensar a queda da massa molar e minimizar seus efeitos nas propriedades mecânicas é comum a utilização de uma blenda constituída por PP-AM com alto teor de AM enxertado e baixa massa molar com PP virgem de alta massa molar.

A reticulação do PE e a clivagem de cadeias do PP podem ser minimizadas pela adição de um composto doador de elétrons às misturas poliolefinas-anidrido, porém nestas condições, o conteúdo de anidrido enxertado também diminui. A diminuição do teor de anidrido enxertado após adição de compostos doadores de elétrons é devido a inibição da homopolimerização, originada a partir de monômeros excitados de anidrido maleico (excímeros). Os monômeros excitados, que são espécies reativas, atuam como iniciadores de radicais, acentuando o número de radicais poliméricos no meio reacional. A redução da reticulação, no caso do PE, e da cisão de cadeias, no caso do PP, com a incorporação de compostos doadores de elétrons sugere a participação destes monômeros excitados, e/ou de um intermediário, nestes processos^{22,23,26,33}.

Efeitos semelhantes aos observados nas reações de enxertia do anidrido em PP e PE ocorrem na modificação de elastômeros com anidrido maleico. No caso do elastômero de etileno-propileno (EPR) a cisão de cadeias e a reticulação ocorrem paralelamente à reação de enxertia³⁴. A intensidade de cada processo

depende da concentração de espécies excitadas de anidrido maleico, definida como a razão entre as concentrações do agente iniciador de radicais e do anidrido. Quando altas razões são empregadas, fixando-se a concentração de anidrido, o teor de anidrido enxertado aumenta, porém a fração de material insolúvel e a cisão de cadeia também aumentam. Quando baixas concentrações de anidrido são empregadas, fixando a concentração do agente iniciador de radicais, a quantidade de insolúveis e a cisão de cadeias diminuem, porém o teor de anidrido enxertado também diminui. Na presença de um composto doador de elétrons, como a estereamida, a reticulação e a cisão de cadeia são minimizados e o grau de enxertia é diminuído.

GAYMANS e OOSTENBRINK mostraram que a reação de enxertia de anidrido maleico no copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) é possível em uma extrusora de dupla rosca, sendo a enxertia mais eficiente na presença de um agente iniciador de radicais livres³⁵. Baixos graus de enxertia são obtidos quando altas concentrações de anidrido maleico são adicionadas ao elastômero. Nestas condições, nem todo o anidrido maleico está dissolvido no elastômero de EPDM, como consequência, um sistema bifásico é gerado e um menor grau de enxertia é atingido. COUTINHO e colaboradores atribuem a diminuição do grau de enxertia do AM no EPDM, com o aumento da concentração de anidrido maleico, à presença de espécies excitadas de anidrido maleico³⁶.

Monômeros acrílicos são muito mais reativos do que os anidridos e fornecem graus de enxertia mais elevados. Por outro lado, esta alta reatividade pode levar a competição entre a enxertia e a indesejável homopolimerização. A enxertia de grupos metacrilato de metila (MMA) na borracha de poli(estireno-butadieno-estireno) (SBS)³⁷ e de ácido acrílico no PP³⁸ é acompanhada da homopolimerização dos monômeros.

A enxertia de grupos oxazolina (OXA)^{39,40} e metacrilato de glicidila (GMA)^{41,42} em polipropileno, via mecanismo radicalar, também é documentada na literatura. Em ambos os casos, a enxertia é acompanhada de degradação

oxidativa. A degradação tem sido minimizada pela adição de um comonômero, o estireno. Este efeito foi atribuído à maior reatividade do estireno frente aos macrorradicais do PP, comparativamente ao monômero funcional (OXA, GMA), resultando na ligação de radicais estirênicos ao PP. Na modificação com grupos GMA, a presença do comonômero também aumenta o grau de enxertia. Isto mostra que os radicais estirênicos ligados ao PP são muito estáveis e reagem prontamente com o monômero GMA. No caso da modificação com grupos OXA o grau de enxertia diminui após adição do estireno, indicando que os radicais estirênicos não reagem com este monômero.

1.2 COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS

Uma outra forma de modificar os polímeros já existentes no mercado é através da mistura física na forma de blendas. Blendas poliméricas constituídas de dois ou mais componentes tem sido usadas em muitos materiais avançados para obtenção de propriedades físicas que não podem ser obtidas a partir dos componentes puros. As blendas poliméricas podem ser miscíveis ou imiscíveis⁴³. Blendas miscíveis são aquelas que se apresentam homogêneas a nível molecular. Entretanto, a maioria das blendas amplamente utilizadas como materiais de engenharia são imiscíveis e são caracterizadas por uma morfologia de duas fases, uma interface bem definida, uma interação química e física fraca e por propriedades mecânicas ruins. Estes problemas podem ser minimizados pela adição ou formação *in situ* de compatibilizantes ou agentes interfaciais. Um compatibilizante adequado pode reduzir a energia interfacial entre as fases, permitir uma dispersão mais fina durante a mistura, provendo estabilidade contra a agregação dos domínios dispersos e, melhorar a adesão interfacial⁴⁴. Há dois métodos gerais de compatibilização⁴⁵⁻⁴⁷: a compatibilização física e a química.

Na compatibilização física um copolímero bloco ou de enxertia pré formado, compatível ou miscível com cada um dos componentes da blenda, é

adicionado à mistura. Neste método, o copolímero de enxertia ou bloco pode estar localizado na interfase dos polímeros imiscíveis. Muitas teorias sugerem que o copolímero bloco é muito eficiente para reduzir a tensão interfacial de blendas imiscíveis. Porém, à medida que a massa molar de um copolímero bloco aumenta, somente parte dele se desloca até a interfase e o restante tende a formar micelas que ficam dispersas na matriz da mistura. Outra dificuldade na compatibilização física é que o copolímero bloco não alcança a interfase facilmente devido a sua alta viscosidade e o curto tempo de processamento, visto que as blendas poliméricas são usualmente preparadas em extrusoras⁴⁸. Como exemplo, tem-se a compatibilização de blendas de poliestireno (PS) e polipropileno pela adição do copolímero dibloco de PS-b-PP⁴⁹.

Na técnica da compatibilização química o compatibilizante, um copolímero de enxertia, é gerado *in situ* pela reação química entre grupos funcionais dos componentes da blenda. Quando a reação química ocorre durante o processamento da blenda em uma extrusora ou em um misturador a técnica é denominada de **compatibilização reativa via processamento reativo**. Na compatibilização reativa via processamento reativo os componentes da blenda precisam ter grupos reativos específicos e ambos precisam reagir rapidamente, se o tempo de extrusão ou de mistura é considerado. Três pares de grupos reativos são atualmente usados pela indústria, embora muitas outras alternativas possam ser consideradas^{4,13,46,47}: a reação entre grupos anidrido e amina (ou amida), a reação entre grupos epoxi e ácido carboxílico e a reação entre grupos oxazolina e anidrido. O copolímero assim obtido atua como compatibilizante entre dois polímeros imiscíveis, localizando-se próximo da interfase, diminuindo a tensão interfacial e aumentando a adesão interfacial. Permite também, uma dispersão fina durante a mistura provendo estabilidade contra a agregação dos domínios dispersos. Blendas poliméricas preparadas por esta técnica são comercialmente viáveis, como por exemplo, a blenda Noryl GTX (poliamida/poly(1,4-dimetil-2,6-fenileno-éter)).

Na Figura 2 é mostrado como um compatibilizante do tipo copolímero em bloco e de enxertia pode atuar na interface polimérica. O segmento A do copolímero em bloco ou de enxertia é idêntico ou miscível ao polímero A e o segmento B idêntico ou miscível ao polímero B. A adesão interfacial é melhorada devido aos segmentos compatibilizantes que se encontram nas fases separadas que se ligam covalentemente a cada cadeia ou simplesmente entrelaçando-se com as cadeias poliméricas⁴⁸.

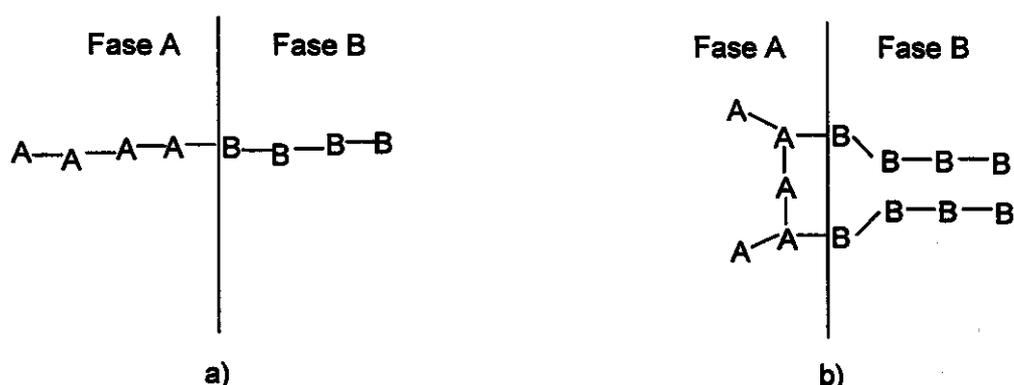


Figura 2. Representação esquemática da atuação dos copolímeros a) em bloco e de b) enxertia na interface.

Na compatibilização química, a concentração de grupos reativos é muito importante na determinação da morfologia e assim, nas propriedades físicas finais. Quando a concentração de grupos reativos é baixa, pouco copolímero de enxertia é formado. Nesta condição, as propriedades físicas finais da blenda serão pobres devido ao mínimo efeito compatibilizante. Por outro lado, quando a concentração de grupos reativos é muito alta, pode ser formado um copolímero de enxertia com massa molar muito alta, ou mesmo um copolímero reticulado, o que dificulta ou mesmo impede a sua difusão até a interface. Portanto, não é possível obter uma blenda com propriedades físicas desejáveis nestes casos extremos.

O PP-AM é um bom compatibilizante para blendas constituídas de poliamida (PA) e PP. Os grupos amino da PA reagem com os grupos anidrido do

PP-AM gerando um copolímero de enxertia^{29,50,51}. Este copolímero de enxertia melhora a adesão entre as fases PA-PP. Tem sido observado que a mistura PP/PP-AM nem sempre é miscível. O grau de homogeneidade desta mistura pode afetar a morfologia e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas de blendas PA/PP compatibilizadas com PP-AM. Blendas nas quais a mistura PP/PP-AM é homogênea apresentam morfologias com uma ampla distribuição de tamanhos de partículas da fase dispersa. Enquanto que as blendas nas quais a mistura PP/PP-AM não é homogênea apresentam uma distribuição bimodal de tamanhos de partículas.

O grau de homogeneidade da mistura PP/PP-AM está relacionado com o grau de enxertia do AM e com a massa molar do PP-AM^{29,52}. GONZÁLEZ-MONTIEL e colaboradores avaliaram a miscibilidade das blendas PP/PP-AM por microscopia eletrônica de transmissão²⁹. As misturas PP/PP-AM mostram-se homogêneas quando o teor de AM enxertado é baixo, menor que 1,5%. A separação de fases ocorre quando o PP-AM apresenta um grau de enxertia maior que 1,5%. BAER e colaboradores tem mostrado que o PP e o PP-AM podem co-cristalizar ou separar fases dependendo da massa molar do PP-AM e do conteúdo de AM enxertado⁵². Quando o teor de AM enxertado no PP-AM é baixo e a sua massa molar é alta, o PP e o PP-AM co-cristalizam. Quando o teor de AM enxertado no PP-AM é alto e a sua massa molar é baixa, ocorre a separação de fases. Segundo CHO e CHOI a morfologia de blendas PP/PP-AM depende das condições de cristalização das misturas⁵³. Em baixas temperaturas de cristalização, no caso de cristalização isotérmica, as moléculas de PP e PP-AM co-cristalizam e em altas temperaturas de cristalização, as moléculas de PP e PP-AM cristalizam separadamente.

Misturas de PP com PP modificado com grupos metacrilato de glicidila (PP/PP-GMA) adicionadas à PA apresentam um comportamento morfológico semelhante ao das misturas PA/PP/PP-AM. O tamanho das partículas para as blendas PA/PP-GMA diminui com o aumento do grau de modificação do PP-GMA. O tamanho das partículas para as blendas PA/PP/PP-GMA também diminui com o aumento do grau de modificação do PP-GMA, porém somente até um certo grau

de modificação (menor ou igual a 0,57%). Quando o conteúdo de GMA é maior que 0,57% há um aumento no diâmetro da partícula da fase dispersa e o surgimento de duas faixas de distribuição de tamanhos de partículas. Estas morfologias tem sido explicadas em termos da miscibilidade entre o PP e o PP-GMA⁵⁴.

Evidências da eficiência da compatibilização química podem ser obtidas através de diferentes técnicas, como a espectroscopia de infravermelho, a reometria de torque, a microscopia, a análise dinâmico-mecânica, entre outras.

Durante o processamento de materiais em misturadores descontínuos (do tipo reômetro de torque) é possível acompanhar a variação do torque em função do tempo de mistura. O torque é uma medida do trabalho necessário para processar um material e pode ser relacionado com a viscosidade⁵⁵. Assim, as curvas de torque podem indicar eventuais mudanças de viscosidade do material durante o processo de mistura. Reações químicas entre os componentes de uma blenda, por exemplo, afetam a viscosidade da mistura, dificultando o fluxo do material, levando geralmente a um aumento no torque.

KIM e colaboradores acompanharam a eficiência da compatibilização reativa via processamento reativo de blendas de poliestireno (PS) e poli(tereftalato de butileno) (PBT) com PS modificado com grupos metacrilato de glicidila (PS-GMA) por reometria de torque⁴⁵. As blendas PBT/PS foram obtidas em um misturador do tipo Brabender. Foi observado um aumento no torque nas blendas compatibilizadas comparativamente às não compatibilizadas, o que foi atribuído à reação dos grupos ácido carboxílico do PBT com o grupo GMA do compatibilizante com formação do copolímero de enxertia PBT-PS.

Os parâmetros do processamento (tempo de mistura, velocidade e configuração da rosca, velocidade de alimentação e sequência de adição dos componentes da mistura) são variáveis que podem afetar o processo de compatibilização reativa via processamento reativo de blendas poliméricas imiscíveis. Os efeitos da velocidade de alimentação e da velocidade da rosca na

compatibilização *in situ* de blendas de polipropileno (PP) e poli(tereftalato de butileno) (PBT) com PP funcionalizado com metacrilato de glicidila (PP-GMA) em uma extrusora de dupla rosca foram investigados por LAMBLA e colaboradores⁵⁶. A modificação do PP e a obtenção das blendas foram realizadas no mesmo processo de extrusão, ou seja, em uma única etapa. A mistura de PP com o monômero (GMA) e com o peróxido foi alimentada a 200°C. A este material foi adicionado o PBT, através de um segundo alimentador, e a temperatura foi elevada para 240°C. Aumentos na velocidade de alimentação resultaram em uma diminuição linear na resistência ao impacto para as misturas. Este efeito foi atribuído à redução no tempo de residência do material na extrusora, que acarreta na diminuição da enxertia de GMA no PP e, conseqüentemente, da formação do copolímero de enxertia PBT-PP. O aumento na velocidade da rosca resulta em um efeito semelhante ao da velocidade de alimentação.

As propriedades mecânicas das blendas PP/PBT compatibilizadas com PP-GMA dependem também da configuração da rosca. LAMBLA e colaboradores usaram duas roscas de diferentes configurações⁵⁷. A primeira rosca apresenta uma zona de devolatilização localizada antes da zona de bombeamento (após o segundo alimentador), próximo ao capilar. A configuração da segunda rosca difere da primeira na posição da zona de devolatilização, localizada antes do segundo alimentador, e no comprimento da rosca, neste caso, maior. Inicialmente o PP, o GMA e o peróxido foram alimentados no primeiro alimentador, enquanto que o PBT foi alimentado no segundo. Os resultados de resistência ao impacto mostraram-se mais promissores quando as blendas foram processadas na segunda configuração. Isto deve-se à maior eficiência de remoção da unidade monomérica de GMA e a remoção deste antes da adição do PBT. As propriedades mecânicas das blendas obtidas em uma única etapa foram comparáveis àquelas obtidas em duas etapas onde a modificação do PP e a obtenção das blendas compatibilizadas são realizadas em processos separados.

1.3 "TENACIFICAÇÃO" DE POLÍMEROS

No processo de *tenacificação* busca-se um aumento na tenacidade de um polímero, e, conseqüentemente uma melhora em suas propriedades mecânicas. A tenacidade nada mais é do que a capacidade que um material possui em absorver energia sob deformação. A tenacidade é tanto maior quanto maior a capacidade do material em absorver e dissipar energia mecânica, por exemplo, na forma de calor. No processo de tenacificação são incorporados modificadores de impacto, como elastômeros e cargas à matriz polimérica, cujas propriedades almeja-se melhorar⁵⁸. Os elastômeros são os modificadores de impacto mais comuns. Estes possuem uma alta tenacidade. Pequenas quantidades de elastômeros são capazes de converter um polímero frágil em um material capaz de escoar. Por outro lado, geralmente há uma perda no módulo de elasticidade e na tensão de ruptura.

Para que ocorra a *tenacificação* é necessário que o elastômero se encontre como fase dispersa na matriz a ser modificada. A função das partículas elastoméricas é a de promover e controlar a deformação da matriz, fornecendo um grande número de pontos concentradores de tensão⁵⁹. Desse modo as deformações localizadas podem facilmente ser iniciadas, originando na matriz mecanismos de microfibrilamento (*crazing*), escoamento por cisalhamento (*shear yielding*) e cavitação.

1.3.1 MECANISMOS DE "TENACIFICAÇÃO"

Existem três mecanismos de deformação que determinam a *tenacificação* de polímeros pela incorporação de elastômeros. Nestes processos a absorção de energia ocorre pela formação de microfibrilamentos (*crazing*), via deformação por cisalhamento (*shear yielding*) e por cavitação⁵⁹⁻⁶¹.

1.3.1.1 Microescoamento por Cisalhamento

A deformação sob cisalhamento consiste em uma distorção da forma sem mudança significativa no volume do corpo solicitado (empescoamento, *necking*).

O escoamento por cisalhamento pode ocorrer em alguns polímeros de maneira não-homogênea, denominado de zonas difusas e como em escoamentos homogêneos, bastante localizados, denominados de bandas de cisalhamento. As zonas difusas são, na verdade, formadas de pequenas micro bandas de cisalhamento que se iniciam em regiões de defeitos internos, como trincas, flutuações de densidade do material, concentradores de tensão e defeitos superficiais. Eventualmente estas microbandas podem se aglomerar, convertendo-se em bandas de cisalhamento propriamente ditas, onde verifica-se uma mudança na direção e na velocidade de propagação. O inverso também ocorre, isto é, bandas de cisalhamento podem se desfazer formando zonas difusas. Geralmente, isto acontece quando uma banda de cisalhamento encontra um concentrador de tensão, como por exemplo, uma partícula elastomérica dispersa. Este aspecto é de suma importância nos processos de *tenacificação*, pois as zonas difusas respondem pela maior parcela de deformação plástica do material e portanto, apresentam um papel de extrema importância nos processos de absorção de energia. Como exemplo de polímeros que exibem mecanismo de escoamento por cisalhamento tem-se a poliamida e o PP.

As bandas de cisalhamento são birrefringentes e podem ser facilmente observadas por microscopia ótica com luz polarizada.

1.3.1.2 Microfibrilamento

Quando uma tensão de tração é aplicada a um polímero frágil, formam-se "microfissuras" no plano perpendicular à tensão aplicada produzindo uma trinca inicial. Entretanto, os orifícios não se coalescem para formar uma trinca verdadeira e são estabilizados por fibrilas orientadas do material polimérico, que por sua vez interligam as paredes dos orifícios e impedem o crescimento de uma

trinca catastrófica. Esta região formada pela rede de fibrilas e vazios interpenetrantes é denominada por microfibrilações (*crazes*) e a sua ocorrência sempre induz grandes variações volumétricas. As deformações plásticas inerentes à formação das microfibrilações constituem um importante processo de absorção de energia deformacional. Basicamente nos homopolímeros as microfibrilações se iniciam em regiões com alta concentração de tensão, como regiões próximas a defeitos estruturais, vazios e impurezas. As microfibrilações ocorrem somente sob um estado de tensão de tração hidrostática e são consideradas o principal mecanismo de absorção de energia de polímeros que apresentam um comportamento frágil, como por exemplo, o poliestireno. Nos polímeros tenacificados com elastômeros, as partículas dispersas permitem um nível superior de concentração de tensão e uma distribuição mais uniforme desta por todo o material. Assim, as fibrilas ficam sujeitas a níveis de tensão menores, e portanto as microfibrilações são mais estáveis, podendo absorver altas quantidades de energia deformacional antes de se romperem.

Tanto o mecanismo de microfibrilamento quanto o de microescoamento por cisalhamento atuam em conjunto no processo de absorção de energia deformacional e de impacto em polímeros tenacificados. Como estes mecanismos atuam em direções diferentes, as bandas de cisalhamento agem como obstáculos para a propagação das microfibrilações. Evidências a partir de microscopia e ensaios de fluência são consistentes com o fato de que as bandas de cisalhamento controlam os tamanhos das microfibrilações e, portanto, auxiliam numa maior tenacificação do material. Os dois mecanismos não são apenas simultâneos, mas sim atuam em sinergismo.

A utilização de medidas de deformação volumétricas, em ensaios de tração, é uma técnica muito usada para a análise quantitativa da contribuição parcial dos mecanismos de *tenacificação*. Estas análises baseiam-se principalmente no fato de que as microfibrilações causam grandes variações de volume, enquanto que as bandas de cisalhamento ocorrem a volumes

praticamente constantes. Deste modo curvas de variação volumétrica em função da deformação longitudinal podem detectar as influências dos mecanismos no processo de fratura. A inclinação da curva mede a extensão na qual o microfibrilamento contribui na deformação total, assim uma inclinação de 45 graus representa 100% de microfibrilamento sob tensão, enquanto que uma inclinação nula representa 100% de escoamento sob cisalhamento.

1.3.1.3 Cavitação

O mecanismo de microcavitação tem uma grande importância na resistência à fratura de polímeros tenacificados com elastômeros. Em geral a cavitação precede o microescoamento por bandas de cisalhamento e a microfibrilação. O aumento da tenacidade pode ser explicado pelos seguintes processos de deformação: (a) cavitação localizada na partícula elastomérica, (b) deformação plástica na matriz, (c) alívio da tensão triaxial em função da cavitação do elastômero. Verifica-se perda de coesão intramolecular devido à formação de pequenas cavidades perpendiculares à direção de solicitação a partir de um certo valor crítico de tensão. Quando as partículas não são mais capazes de suportar as tensões e quando há um número suficiente de cavidades, ocorre um alívio de tensões, permitindo que a matriz se deforme sem restrição, o que é mais favorável para o microescoamento por bandas de cisalhamento.

1.3.2 VARIÁVEIS QUE AFETAM A "TENACIFICAÇÃO" DE POLÍMEROS ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DE ELASTÔMEROS

Existem muitas variáveis que influenciam o processo de *tenacificação* de polímeros pela incorporação de elastômeros, como por exemplo:

- O tipo de elastômero e a sua concentração.
- A morfologia da blenda, ou mais especificamente, o tamanho da partícula da fase dispersa e a distância entre as partículas.
- A adesão entre a matriz e a partícula elastomérica.

- As características da matriz a ser tenacificada.
- A densidade de ligações cruzadas no elastômero.
- As condições experimentais dos ensaios mecânicos.

A seguir serão descritos os efeitos de algumas destas variáveis no processo de *tenacificação*.

1.3.2.1 Tipo e Concentração do Elastômero

Em geral, o elastômero adicionado promove uma melhora significativa na resistência ao impacto do polímero a ser tenacificado, mas por outro lado leva a uma redução no módulo da matriz. Desta forma, para cada sistema existe uma quantidade adequada de elastômero para promover a *tenacificação* a um nível desejado, sem gerar perdas significativas no módulo.

O polipropileno possui uma baixa resistência ao impacto, especialmente a baixas temperaturas. Quando os corpos de prova do polipropileno são entalhados estes apresentam também uma baixa resistência ao impacto a temperatura ambiente. Este problema tem sido contornado através de misturas com diferentes elastômeros como o copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM)⁶²⁻⁶⁷, o copolímero de etileno-propileno (EPR)⁶⁸⁻⁷⁴, o polibutadieno (PB)⁷⁵, o copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR)^{76,77}, o copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS)⁷⁸⁻⁸¹ e o copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS)⁸².

O mecanismo de *tenacificação* do PP com os elastômeros de etileno-propileno (EPR) e etileno-buteno (EBR), investigado por medidas de deformação volumétricas e de temperatura na região do empescoçamento, mostram que a tenacificação do PP depende da natureza do elastômero. A *tenacificação* do PP com o elastômero de EPR, na presença de talco, ocorre principalmente via mecanismo de microfibrilamento. A espessura dos *crazes* é de aproximadamente 80 nm. Entretanto, o elastômero de EBR é mais eficiente na tenacificação do PP comparativamente ao elastômero de EPR. Isto ocorre porque as blendas PP/EBR

apresentam uma redução na quantidade das microfibrilações e uma maior quantidade de escoamento por cisalhamento na matriz. Este comportamento foi atribuído a diferença de interação do EPR e do EBR com a matriz de PP, sendo a interação PP e EBR mais acentuada⁷³.

A adição do copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) ao PP origina materiais com uma tenacidade significativa. Nas blendas PP/EPDM a adição de até 20% de EPDM promove uma melhora gradual, enquanto que concentrações maiores que 20% geram aumentos bruscos na resistência ao impacto. A adição de 30% de EPDM gera um aumento de 14 vezes na resistência ao impacto, quando comparado com o PP puro. Já a tensão na ruptura e o módulo de Young diminuem com o aumento do conteúdo de EPDM. Porém, a elongação na ruptura é maior nas blendas comparativamente ao PP puro, chegando a aumentar até 2,8 vezes nas blendas contendo 30% de EPDM⁶⁴.

A *tenacificação* do PP com polibutadieno (PB) requer uma quantidade menor de elastômero comparativamente ao EPDM, contudo não é tão eficiente quanto a das blendas PP/EPDM. Blendas de PP/PB, com composição entre 5 e 35% de PB, apresentam uma resistência ao impacto maior que a do PP puro, atingindo o valor máximo para a blenda contendo 5% de PB (1,5 vezes maior que a do PP). A resistência ao impacto para as blendas permanece inalterada com a adição de teores maiores que 5% de PB. As propriedades de tensão das blendas são deterioradas à medida que o teor de PB aumenta. Entretanto, a blenda contendo 5% PB, que apresenta a melhor resistência ao impacto, apresenta apenas uma redução de 15% no módulo, não comprometendo desta forma os fins aplicativos do PP. Para as blendas PP/PB foi observado uma diminuição no grau de cristalinidade da fase PP comparativamente ao PP puro, sendo este fato também responsável pelo comportamento mecânico observado⁷⁵.

Conforme já comentado anteriormente, a adição do elastômero gera uma diminuição no módulo da matriz tenacificada. O efeito da diminuição do módulo do PP pela adição do copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS),

por exemplo, pode ser minimizado pela adição de um componente rígido, como o polietileno de alta densidade (HDPE)⁸³. A incorporação do HDPE juntamente com o elastômero de SBS reduz a resistência à flexão e à tensão somente em 18 e 13%, respectivamente, comparativamente ao PP puro. Além disso, a incorporação do HDPE ao PP, juntamente com o SBS, eleva consideravelmente a resistência ao impacto do PP. Quando o teor de SBS é mantido em 10%, nas blendas ternárias constituídas por PP/HDPE/SBS, e o teor de HDPE é variado, pode ser observado um aumento na resistência ao impacto de 57 J/m (blenda PP/SBS, 90/10) para 730 J/m (blenda PP/HDPE/SBS, 60/30/10), um aumento de aproximadamente 13 vezes. Esse comportamento pode ser explicado com base na morfologia das blendas HDPE/SBS, PP/SBS e PP/HDPE/SBS. As blendas HDPE/SBS mostram uma morfologia bifásica, com os domínios de SBS se difundindo gradualmente dentro da matriz de HDPE, indicando boa compatibilidade entre os componentes. Este fato não é observado para as blendas PP/SBS evidenciando uma fraca compatibilidade entre o PP e o SBS. Já as blendas ternárias mostram morfologias características de um sistema multifásico. Os domínios são constituídos por HDPE envoltos por camadas de SBS, que se difundem na interface SBS/HDPE, por partículas individuais de SBS e por partículas de SBS envoltas por HDPE, sem a camada difusora. É esta morfologia complexa que proporciona o bom desempenho para as blendas ternárias.

1.3.2.2 Tamanho da Partícula

Para blendas obtidas em misturadores ou em extrusoras, a morfologia final dependerá consideravelmente das condições de processamento. Os parâmetros do processamento que afetam a morfologia de uma blenda incluem a temperatura, a tensão e a taxa de cisalhamento, o tempo de mistura, a configuração e a velocidade da rosca e, a velocidade de alimentação. Os principais fatores dos materiais que influenciam o tamanho da fase dispersa durante o processamento são a razão de viscosidades dos componentes na

temperatura de mistura, a tensão interfacial, a composição da mistura e a elasticidade dos polímeros.

Várias teorias foram desenvolvidas para descrever a deformação, o tamanho e a dispersão do elastômero em uma blenda.

TAYLOR estudou a quebra de uma gota Newtoniana em um campo cisalhante simples. A partir destes estudos, TAYLOR estimou o tamanho da gota usando a razão de viscosidades (η_r) entre a fase dispersa (η_d) e a matriz (η_m), $\eta_r = \eta_d/\eta_m$, e o número capilar, κ , descrito pela equação 1⁸⁴:

$$\kappa \equiv \dot{\gamma} \eta_m d / 2\Gamma \quad (1)$$

onde $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, d é o diâmetro da gota e Γ a tensão interfacial.

Para que ocorra uma boa dispersão é necessário que a razão de viscosidades seja baixa e o número capilar elevado.

O número capilar (κ) é um balanço entre as forças que atuam a favor e contra a deformação de uma fase dentro de outra, sendo diretamente proporcional à tensão de cisalhamento e ao diâmetro da partícula da fase dispersa e inversamente proporcional à tensão interfacial. Quanto maior a tensão interfacial relativamente à força viscosa, e quanto menor o diâmetro da fase em deformação, menos a gota irá deformar. A baixas tensões, a deformação subcrítica da gota resulta de um balanço da tensão interfacial (tende a manter a gota esférica) com as forças viscosas (tende a alongar as gotas). Quando a tensão interfacial não consegue mais balancear as forças viscosas, a deformação torna-se instável e a gota irá se romper. O parâmetro que descreve a condição crítica de quebra é o número capilar crítico, κ_{crit} . Quando a condição $\kappa > \kappa_{crit}$ é satisfeita, a gota deformada irá se quebrar.

TAYLOR balanceou as forças interfacial e cisalhante para fluxo cisalhante simples e obteve uma relação para o tamanho máximo da gota que poderá ser estável⁸⁴:

$$d = \frac{4\Gamma(n_r + 1)}{\dot{\gamma} \eta_m \left(\frac{19}{4} n_r + 4 \right)} \quad (2)$$

Esta relação é válida para deformações pequenas em fluidos Newtonianos. TAYLOR prediz que não ocorre quebra da gota quando η_r é maior que 2,5. Estes resultados comparam-se bem com experimentos de cisalhamento simples, nos quais não é observado quebra acima de $\eta_r = 4$.

Para fluxos elongacionais, ambos a teoria e a parte experimental indicam que o número capilar crítico é menor que no caso de fluxo cisalhante simples. O fluxo em misturadores usados para preparar blendas poliméricas é uma mistura de fluxo cisalhante simples e elongacional. Assim, o número capilar crítico para cisalhamento simples poderá predizer o limite superior do tamanho da gota para a quebra em um sistema Newtoniano diluído. A quebra é possível para fluxo elongacional puro em todas as razões de viscosidade, mas impossível em fluxo cisalhante acima de $\eta_r=4$ ⁸⁴.

O efeito da razão de viscosidades no tamanho da gota em blendas fundidas tem sido investigado. Nestes estudos a concentração mínima da fase dispersa usada foi 5wt%. A correlação do número capilar com a razão de viscosidades para blendas poliméricas extrudadas tem sido feito por Wu que fornece uma relação para o diâmetro final da partícula⁸⁵:

$$d = \frac{4\Gamma n_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma} \eta_m} \quad (3)$$

onde o sinal (+) no expoente aplica-se para η_r maior que 1 e o sinal (-) para η_r menor que 1. Em todas as blendas usadas para as correlações a concentração da fase dispersa foi de 15% em massa e a taxa de cisalhamento foi arbitrariamente escolhida como 100 seg^{-1} . Segundo a equação 4 a deformação e a quebra das gotas durante a mistura são acentuadas para baixas tensões interfaciais, altas taxas de cisalhamento e altas viscosidades da matriz.

A morfologia de uma blenda é afetada não somente pelo processo de dispersão, mas também pelo processo oposto, a coalescência.

O tempo de contato necessário para a gota coalescer aumenta com o aumento do diâmetro da gota, da viscosidade da matriz e da diferença de densidade entre a gota e a matriz. A coalescência de fluxo induzido de duas gotas de líquidos Newtonianos pode ser modelado por um mecanismo de 3 etapas. Primeiro, as gotas aproximam-se uma da outra e os pares rodam no campo cisalhante. O filme da fase matriz entre as duas gotas escoar, a espessura do filme diminui para um valor crítico e a ruptura da interface ocorre, resultando em coalescência. Ao contrário da coalescência induzida por gravidade, no qual as gotas possuem tempo para equilibrar, o tempo de contato no fluxo cisalhante é pequeno. Assim, o filme da matriz precisa escoar muito rapidamente para o par de gotas coalescer⁸⁴.

Modelos para determinar o tamanho das gotas durante a mistura tem sido propostos usando idéias de balanço populacional similar aos modelos cinéticos. TOKITA propôs uma expressão teórica para estimar o tamanho da partícula da fase dispersa em equilíbrio na mistura considerando a frequência de colisão (o número de vezes que as partículas se encontram) e a probabilidade de coalescência (a probabilidade de que os encontros resultam em coalescência)⁸⁶. O autor partiu do princípio de que o tamanho da partícula no equilíbrio é alcançado quando a taxa de ruptura das partículas (K_{rup}) se iguala à taxa de coalescência ($K_{coalesc}$). As taxas de ruptura e de coalescência são dadas pelas equações 4 e 5, respectivamente.

$$K_{rup} = n\dot{\gamma}^2 / (E_{DK} + 3\Gamma/R) \quad (4)$$

$$K_{coales} = \left(\frac{4}{\pi}\right) \rho\phi_d \dot{\gamma} \quad (5)$$

onde E_{DK} é a energia para o rompimento das partículas, Γ é a tensão interfacial, R é o raio das partículas, ϕ_d é a fração volumétrica da fase dispersa, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, n é o número total de partículas dispersas, η_d é a viscosidade da fase dispersa e ρ é a probabilidade de uma colisão resultar em coalescência.

Assim, na condição de equilíbrio, quando $K_{rup} = K_{coales}$, o diâmetro de equilíbrio da partícula, R^* , pode ser determinado a partir da equação 6. Esta expressão mostra qualitativamente que o tamanho de equilíbrio da partícula torna-se menor quando a tensão de cisalhamento aumenta e, a tensão interfacial e a concentração da fase dispersa diminuem.

$$R^* = \left(\frac{12}{\pi}\right) \rho\sigma\phi_d / \left[n\dot{\gamma} - \left(\frac{4}{\pi}\right) \rho\phi_d E_{DK} \right] \quad (6)$$

A coalescência após a mistura é um fato importante, já que os produtos poliméricos manufaturados geralmente sofrem um processo de *annealing*, podendo ocorrer a coalescência durante este processo. SUNDARARAJ e MACOSKO observaram uma coalescência significativa em uma blenda polimérica não compatibilizada, com uma fração de volume de fase dispersa inferior a 0,20 e uma viscosidade da fase da matriz maior que 9500 Pa.s, após 10 minutos de *annealing*⁸⁴. SUNDARARAJ e MACOSKO verificaram também que em concentrações de fase dispersa menores ou iguais a 0,5% em massa não ocorre a coalescência⁸⁴. Acima desta concentração a coalescência ocorre, sendo mais significativa à medida que aumenta a concentração da fase dispersa. A pronunciada coalescência após o processo de *annealing* em blendas não compatibilizadas indica que os polímeros tem uma alta mobilidade interfacial, isto é, que a

interface não é rígida como é esperado para fluidos altamente viscosos. O uso de compatibilizantes interfaciais em blendas poliméricas imiscíveis leva à imobilização das superfícies por abaixamento da tensão interfacial e aumento da adesão interfacial, diminuindo a probabilidade de ocorrer a coalescência.

Adicionando um copolímero dibloco ou gerando um copolímero de enxertia *in situ* é possível suprimir a coalescência em blendas com altas concentrações da fase dispersa. O método da compatibilização reativa (obtenção de copolímeros de enxertia *in situ*) é o método mais eficiente já que o efeito da coalescência em altas concentrações da fase dispersa (acima de 30% em massa) é eliminado. Baixas concentrações do compatibilizante (até mesmo 1% em massa do componente reativo) são suficientes para estabilizar a morfologia durante a mistura. Embora o copolímero dibloco também reduza a coalescência, a sua adição gera distribuições muito amplas de tamanhos de partículas comparativamente à compatibilização reativa⁸⁴.

1.3.2.2.1 Relação Morfologia-Propriedades Mecânicas e Morfologia-Parâmetros do Processamento

A energia sob impacto pode ser dissipada por microfibrilamento, escoamento por cisalhamento ou por ambos. Quanto ao mecanismo de fratura, os polímeros podem ser classificados em dois tipos: tipo I e tipo II⁸⁷. O tipo I enquadra os polímeros frágeis e que tem como principal mecanismo de fratura o microfibrilamento. Como exemplos tem-se o poliestireno e o poli(metacrilato de metila). Polímeros do tipo I apresentam uma baixa energia para a iniciação e a propagação de trincas sob impacto. Portanto, possuem uma baixa resistência ao impacto, independente da confecção do corpo de prova (entalhado ou não-entalhado). A *tenacificação* desses materiais com elastômeros é devido ao incremento de *crazing* na matriz. Os polímeros do tipo II são compostos pelos polímeros dúcteis, que apresentam o escoamento por cisalhamento como o principal mecanismo de fratura. Como exemplos, tem-se as poliamidas, o poli(tereftalato de etileno) e o policarbonato. Esses polímeros apresentam uma

elevada energia para a iniciação de trincas porém, uma baixa energia para a propagação das trincas sob impacto. Portanto, possuem uma baixa resistência ao impacto quando os corpos de prova são entalhados e uma alta resistência quando os corpos de prova não são entalhados. A *tenacificação* desses materiais com elastômeros é devido ao incremento do mecanismo de escoamento por cisalhamento na matriz.

Nas matrizes poliméricas do tipo I, existe um tamanho de partícula ótimo de elastômero para que ocorra a tenacificação. A resistência ao impacto cai drasticamente quando o tamanho da partícula é inferior ou superior a este tamanho ótimo. Para o poliestireno (PS) e o terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS) o tamanho ótimo de partícula é de 1 a 5 μm para o PS e de 0,1 a 1 μm para o ABS.

Nas matrizes poliméricas do tipo II, existe uma nítida transição frágil-dúctil que ocorre a um tamanho de partícula crítico. O diâmetro crítico de partícula no ponto da transição frágil-dúctil depende da fração volumétrica do elastômero, conforme descrito pela equação 7⁸⁷.

$$d_c = 6\phi_d / A_c \quad (7)$$

onde ϕ_d é a fração de volume do elastômero e A_c a área crítica interfacial por unidade de volume.

A Figura 3 ilustra uma típica transição frágil-dúctil em função do diâmetro da partícula. As regiões 1, 2 e 3 referem-se as regiões dúctil, transição frágil-dúctil e frágil, respectivamente. As regiões 1 e 3 correspondem a matriz com deformação por cisalhamento e *crazing*, respectivamente. Na Figura 3, o d_c corresponde ao diâmetro crítico de partícula.

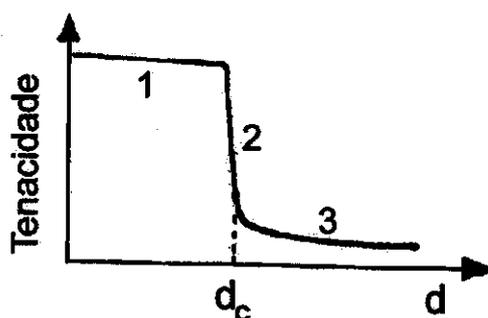


Figura 3. Representação esquemática da transição frágil-dúctil em função do diâmetro da partícula (d), onde d_c corresponde ao diâmetro crítico da partícula.

A eficiência máxima de *tenacificação* para polímeros do tipo II depende, além do diâmetro crítico, da distância crítica interpartículas (T_c). A distância crítica interpartículas é independente do tamanho da partícula e da fração volumétrica do elastômero, trata-se de uma constante da matriz. A Figura 4 mostra a localização da T_c . A condição geral para a tenacificação é que a distância interpartículas seja menor que o valor crítico T_c . No valor crítico T_c ocorre a transição frágil-dúctil. Uma blenda será frágil se a distância interpartículas for maior que o valor crítico.

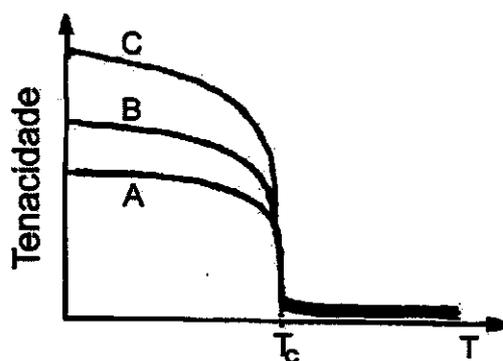


Figura 4. Representação esquemática da transição frágil-dúctil em função da distância interpartículas (T), onde T_c corresponde a distância crítica interpartículas., que é independente da fração volumétrica do elastômero. A concentração do elastômero em $C > B > A$ ⁸⁷.

Wu a partir do estudo do mecanismo de *tenacificação* de blendas de PA/EPDM, propôs um modelo para determinar a distância interpartículas (T)⁸⁷. Neste modelo, a distância interpartículas (T) é correlacionada com o diâmetro médio da partícula (d) pela seguinte equação:

$$T = d \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_d} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (8)$$

onde ϕ_d é a fração de volume do elastômero. Neste modelo, Wu assumiu que as partículas do elastômero são esféricas, de mesmo tamanho e arranjadas em uma rede cúbica. Substituindo d por d_c (diâmetro crítico), na equação 8, tem-se que T é igual a T_c (distância crítica interpartículas).

Wu explica a origem da distância interpartículas para a *tenacificação* de um dado material da seguinte forma: quando as partículas elastoméricas estão bastante separadas, o campo de tensões em torno da partícula é pouco afetado pela presença de outras partículas. O campo de tensões dentro da matriz é simplesmente uma superposição daquele em torno das partículas isoladas, e a blenda polimérica permanecerá frágil. Entretanto quando as partículas estão suficientemente juntas, o campo de tensões não é mais aditivo. Os campos de tensões em torno das partículas vizinhas interagirão consideravelmente. Isto resultará em uma transição para comportamento dúctil.

O diâmetro crítico para as blendas PP/SEBS depende da fração volumétrica do SEBS, que está de acordo com equação 8, e corresponde a 0,4 μm , 0,5 μm e 0,7 μm quando o teor de SEBS é igual a 10, 15 e 20%, respectivamente. A distância crítica interpartículas (T_c) para estas blendas é igual a 0,27 μm ⁸¹.

Para as blendas ternárias constituídas por PP/HDPE/SBS existe uma relação próxima entre o diâmetro da partícula de SBS e a resistência ao impacto. Quanto maior o tamanho da partícula menor a resistência ao impacto destas blendas. Há um diâmetro crítico de partícula (d_c) no qual ocorre uma transição

frágil-dúctil. Para a blenda 60/30/10, processada em uma extrusora de mono rosca, o d_c equivale a $0,45 \mu\text{m}$. Quando o diâmetro das partículas excede este d_c as blendas comportam-se como quebradiças e abaixo dele como dúcteis, apresentando baixos e altos valores de resistência ao impacto, respectivamente. A distância crítica interpartículas para esta blenda equivale a $0,34 \mu\text{m}^{88}$.

A seguir serão descritos alguns efeitos dos parâmetros do processamento sobre a morfologia de blendas poliméricas.

O efeito da velocidade da rosca e do tempo de residência na extrusora sobre a morfologia de blendas de poliestireno copolimerizado com anidrido maleico (PS-AM) com o elastômero bromobutílico compatibilizadas com uma hidroxiamina foi avaliado por WILLIS e colaboradores⁸⁹. As blendas foram preparadas com diferentes composições em uma extrusora de dupla rosca, na qual a velocidade da rosca foi variada entre 50 e 300 rpm e o tempo de residência de 100 à 400 segundos. A adição de 2% do compatibilizante, baseado na massa da fase elastomérica, resulta em uma redução no tamanho médio da partícula de 5 vezes e um estreitamento significativo em sua distribuição. À medida que a velocidade da rosca aumenta de 50 para 150 rpm o tamanho da fase dispersa aumenta 1,7 vezes, aumentos adicionais na velocidade da rosca praticamente não afetam o tamanho da fase dispersa. Este aumento na fase dispersa foi atribuído ao menor tempo de residência da mistura na extrusora.

Segundo SUNDARARAJ e MACOSKO há um tamanho de gota mínimo crítico à medida que a taxa de cisalhamento é variada⁸⁴. Quando a taxa de cisalhamento é aumentada, a viscosidade da matriz diminui e a elasticidade da gota aumenta, assim a gota resiste à deformação em uma maior extensão. Conseqüentemente, há uma velocidade de cisalhamento ótima em que é obtida uma dispersão mais fina.

LIU e BAKER prepararam blendas de poliestireno copolimerizado com viniloxazolina (PS-OXA) e o elastômero de butadieno-acrilonitrila (NBR) em um misturador do tipo Haake, onde a temperatura (136 à 200°C), o tempo de

mistura (1 à 12 minutos) e a velocidade de rotação dos rotores (50 à 180 rpm) foram variados⁹⁰. Os autores verificaram que o tamanho da partícula da fase dispersa (elastômero) pode ser controlado efetivamente através do controle das condições de processamento. A diminuição na temperatura, o aumento no tempo de mistura ou na velocidade de rotação dos rotores geram uma redução no tamanho das partículas da fase dispersa. Estas variáveis afetam diretamente a razão de torques da fase dispersa e da matriz, que é o parâmetro mais importante no controle do tamanho das partículas para este sistema. O tamanho médio das partículas da fase dispersa aumenta linearmente com o aumento da razão de torques. Durante a mistura das blendas PS-OXA/NBR as moléculas do elastômero são enxertadas na matriz de PS por uma reação de acoplamento entre os grupos ácido carboxílico do NBR e o grupo oxazolina da cadeia principal do PS. Esta reação interfacial afeta o tamanho da partícula elastomérica. O tamanho da partícula diminui por um fator de 4 vezes com a introdução de 0,15 mol% de grupos oxazolina na matriz de PS. Concentrações maiores de grupos oxazolina não afetam significativamente o tamanho da partícula. Já a resistência ao impacto aumenta linearmente com o grau de funcionalidade do PS até uma concentração de 0,4mol% quando, então, diminui.

ZHANG e CHI avaliaram o efeito de diferentes métodos de obtenção de blendas ternárias constituídas de PP, polietileno de alta densidade (HDPE) e copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) sobre a morfologia⁸⁸. As blendas ternárias foram preparadas por extrusão, em extrusoras de mono e de dupla roscas e por injeção direta. O método de preparação afeta diretamente a morfologia das blendas, que governa as propriedades mecânicas. Na composição 60/30/10 a melhor resistência ao impacto (730 J/m) foi obtida na extrusora de mono rosca operando em uma rotação média de 65 rpm. Nestas condições também foram obtidos os menores diâmetros médios das partículas de SBS, aproximadamente 0,10 μm . A menor resistência ao impacto (119-172 J/m) foi observada nas blendas processadas por injeção direta, nas quais foi observado também o maior tamanho de domínio, cerca de 0,72 μm .

Em outro trabalho, ZHAN e CHIO avaliaram o mecanismo e o comportamento das partículas HDPE/SBS propondo modelos morfológicos para as blendas PP/HDPE/SBS⁹¹. Nestes modelos, as blendas binárias PP/HDPE apresentam uma morfologia de fase dispersa, com domínios de HDPE dispersos na matriz de PP. A resistência ao impacto destas blendas é da ordem de 20-50 J/m. Quando o SBS é adicionado à matriz PP/HDPE, a morfologia da fase dispersa varia com a magnitude e a distribuição da tensão de cisalhamento imposta durante o processo de obtenção da blenda. Quando o cisalhamento é baixo, algumas partículas de HDPE são envoltas pelo SBS (morfologia denominada de "*Packaged model*"). Esta morfologia é formada devido a melhor compatibilidade entre o HDPE e o SBS comparativamente ao PP/SBS. A formação deste tipo de morfologia eleva a resistência ao impacto para 50-200 J/m. Quando o cisalhamento é gradualmente aumentado ou quando o tempo de mistura no fundido é estendido, a resistência ao impacto pode ser aumentada para 200-450 J/m e a morfologia das partículas SBS/HDPE assume a forma de "*Network Model*", onde as partículas de SBS e HDPE são dispersas na matriz de PP juntamente com partículas de SBS dispersas dentro de partículas de HDPE. Se o cisalhamento é aumentado ainda mais, pelo aumento na velocidade de rotação da rosca, a morfologia resultante consiste de uma combinação das duas anteriores e maiores resistências ao impacto podem ser obtidas (maior que 700 J/m).

Conforme pode ser visto, a maioria dos trabalhos na literatura analisa a morfologia final da blenda. Contudo, LEE e HAN investigaram a evolução da morfologia de blendas poliméricas durante a mistura em um misturador Brabender Plasticorder⁹². A evolução da morfologia foi avaliada em função da razão de viscosidades, da composição da blenda e das variáveis do processamento (temperatura, velocidade do rotor e tempo de mistura). As blendas estudadas consistem de dois polímeros cristalinos, com temperaturas de fusão, T_m , distintas (nylon 6/HDPE); de dois polímeros amorfos, com diferentes

temperaturas críticas de fluxo, T_{cf} , (PMMA/PS e PC/PS) e de um polímero amorfo e um cristalino (PS/HDPE e PS/PP). A T_{cf} de um polímero amorfo é equivalente a T_m de um polímero cristalino e está localizada aproximadamente à 55°C acima da temperatura de transição vítrea. Do ponto de vista reológico, um polímero amorfo pode ser considerado como uma borracha sólida em temperaturas abaixo da T_{cf} e um líquido em temperaturas acima da T_{cf} . Os autores observaram que a morfologia evolui de fase dispersa para uma morfologia intermediária de fase co-contínua (estruturas interconectadas envolvendo os componentes da blenda) e finalmente retorna para uma morfologia de fase dispersa. A evolução da morfologia está esquematizada na Figura 5, onde é considerada uma blenda imiscível consistindo de dois polímeros cristalinos. Para blendas imiscíveis consistindo de polímeros amorfos a T_m na Figura 5 deve ser substituída pela T_{cf} do polímero amorfo. Quando a temperatura de processamento da blenda, T , está entre as temperaturas de fusão (T_m) ou entre as temperaturas de fluxo crítico (T_{cf}) dos componentes individuais da blenda, ou seja, quando $T_{mA} < T < T_{mB}$ ou $T_{cfA} < T < T_{cfB}$, o componente A formará a fase matriz, na qual o componente B, ainda sólido, encontrar-se-á suspenso, formando uma suspensão. Quando a $T > T_{mB} > T_{mA}$ ou $T > T_{cfB} > T_{cfA}$ inicialmente se formará uma morfologia de duas fases com o componente B disperso na fase contínua (matriz) do componente A. Se nesta temperatura a viscosidade do componente B for menor que a do componente A (isto é, $\eta_B < \eta_A$) e/ou o componente B estiver em maior quantidade pode ocorrer a inversão de fases, onde o componente B formará a fase contínua e o componente A a fase dispersa. Quando ocorre a inversão de fases, a blenda apresenta um estado morfológico transitório, que é a formação de fases co-contínuas. A morfologia de fases co-contínuas pode ser transformada em uma morfologia de fase dispersa se o tempo de mistura for suficientemente longo. Se o tempo de mistura for curto, a morfologia da blenda pode não corresponder a morfologia final real do sistema.

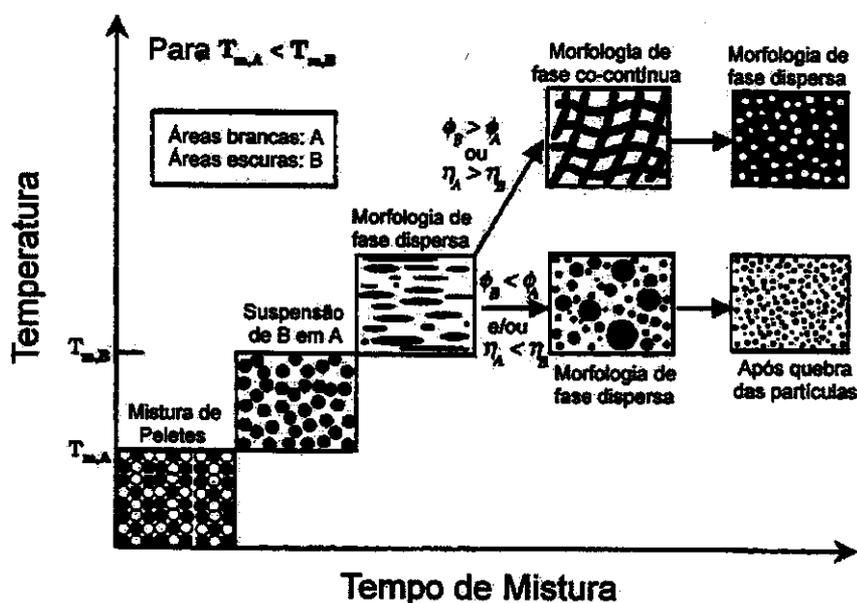


Figura 5. Descrição esquemática da evolução da morfologia de uma blenda imiscível durante o processamento em um misturador descontínuo, onde a temperatura de fusão do polímero A é menor que a temperatura de fusão do polímero B⁹².

1.3.2.3 Adesão entre a Matriz e a Partícula Elastomérica

Para que exista uma transferência eficiente de tensão da matriz, sujeita a solicitações, para as partículas elastoméricas impedindo a iniciação de trincas na interface, é fundamental que haja uma boa adesão interfacial. A total miscibilidade neste caso não é desejada, pois esta serve apenas para plastificar a matriz. O ideal é que o sistema seja imiscível, mas compatível, pois a total imiscibilidade, além de dificultar a dispersão dos componentes também leva a uma fraca adesão interfacial causando falhas mecânicas prematuras. Eis aí, novamente, a importância da compatibilização reativa no processo de tenacificação.

Embora a estrutura do PP e dos elastômeros convencionais, à base de olefinas, sejam similares, as blendas PP/elastômero são imiscíveis com uma adesão interfacial fraca entre o elastômero e a matriz de PP. Isto limita as propriedades mecânicas destas misturas. Um método de melhorar a interação

interfacial é aumentar a polaridade do PP. Isto é geralmente feito pela enxertia de grupos anidrido ao PP. Uma outra possibilidade é o uso da compatibilização reativa, onde o PP e o elastômero são modificados, de tal forma que um copolímero de enxertia possa ser originado.

Visando uma melhoria na adesão interfacial entre o PP e o elastômero de EPDM, ambos modificados com anidrido maleico (PP-AM/EPDM-AM), PHAN e colaboradores obtiveram estas blendas na presença de um terceiro polímero reativo, a polioxipropilenediamina (PEA), cuja função é de atuar como agente de acoplamento entre o PP e o EPDM⁹³. A reação entre os grupos anidrido e amino foi comprovada por espectroscopia de infravermelho através da diminuição significativa das bandas em 1859 e 1781 cm^{-1} , referentes aos grupos anidrido e pelo surgimento das bandas em 1703 e 1774 cm^{-1} , correspondentes ao estiramento carbonila da imida. A ligação imida pode ocorrer entre as cadeias PP-AM/PP-AM, PP-AM/EPDM-AM e EPDM-AM/EPDM-AM. A formação da ligação imida depende da difusão dos reagentes, que está relacionada com a massa molar e a mobilidade, da concentração e da distribuição dos grupos anidrido ao longo das cadeias de PP-AM e de EPDM-AM. A reação entre PP-AM/PP-AM e PP-AM/EPDM-AM é favorecida pois o PP-AM e o PEA possuem a menor massa molar e o conteúdo de anidrido no PP-AM é maior que no EPDM-AM. Os ensaios dinâmico-mecânicos mostraram um aumento na magnitude da tangente delta nas blendas, evidenciando um aumento na fração de volume da região amorfa do PP devido a um aumento na densidade de reticulação. A adição de EPDM-AM ao PP-AM aumenta a resistência ao impacto da matriz de 10 para 40 J/m e, a adição de 3% de PEA à blenda EPDM-AM/PP-AM de 40 para 120 J/m. Já a adição de 6% de PEA gera uma diminuição na resistência ao impacto. Estes resultados são explicados com base na morfologia das blendas. A blenda não compatibilizada apresenta domínios da ordem de 2 à 5 μm . A adição de 1,6% de PEA gera uma redução para 0,5 μm e uma distribuição de tamanhos de partículas mais estreita. À medida que a concentração de PEA é aumentada para

3% ocorre o alargamento da distribuição de tamanhos de partículas, com tamanhos de partículas entre 1 à 5 μm . A adição de 6% de PEA gera partículas da ordem de 10 μm , indicando que mais reticulações ocorrem, porque mais PEA está disponível para reagir. Os módulos de tensão e de flexão das blendas diminuem à medida que o teor de PEA é aumentado até 3% e após adições superiores, permanecem constantes. A redução na rigidez em função do PEA foi atribuído à presença de reticulações entre o elastômero e o PP-AM. Na presença de altos teores de PEA (> 3%) a reticulação aumenta, mas por outro lado a cristalinidade é reduzida. É do balanço destes dois efeitos que dependem os módulos de tensão e de flexão. A elongação na ruptura aumenta com o teor de PEA atingindo um máximo em 3% (que corresponde a uma razão molar de (0,5 NH_2 :1 AM) e após diminui. Estas propriedades são fortemente influenciadas pelo grau de adesão interfacial entre o elastômero e a matriz, indicando que na mistura contendo 3% de PEA ocorre o maior grau de compatibilização e, conseqüentemente, a melhor adesão interfacial.

DHARMARAJAN e colaboradores¹⁰ em seu trabalho obtiveram um copolímero de enxertia *in situ* pela reação de PP modificado com uma amina (PP-amino) e estireno copolimerizado com anidrido maleico (SMA). Na blenda PP/SMA, na proporção 70/30 (PP/SMA), a dispersão de SMA na matriz de PP é ruim e suas partículas são elipticamente orientadas sendo o tamanho da partícula maior que 10 μm de comprimento. A adição de PP-amino à blenda PP/SMA (PP/SMA/PP-amino: 73/21/6) leva a uma melhor dispersão da fase de SMA, as partículas são esféricas e, o tamanho é reduzido para a faixa de 0,5-1,5 μm . Os autores verificaram também que estas blendas apresentam ótimas propriedades de impacto. A incorporação do SMA ao PP amplia as propriedades do PP não modificado, fornecendo atributos especiais como aderência a pintura e adesão a termoplásticos polares de engenharia, como o ABS.

A *tenacificação* da poliamida é muito relatada na literatura. OSHINSKI e colaboradores fizeram um estudo da *tenacificação* da poliamida 6 com o elastômero de SEBS utilizando o SEBS modificado com anidrido maleico (SEBS-

AM) como compatibilizante⁹⁴. Os grupos anidrido do elastômero reagem com os grupos amino da poliamida 6, gerando desta forma um copolímero de enxertia *in situ*. Com relação à propriedade de resistência ao impacto foi observado que as blendas nylon 6/SEBS não apresentam melhora significativa comparativamente a poliamida 6 pura. Por outro lado, um aumento significativo foi observado nas blendas poliamida 6/SEBS-AM. Já as blendas ternárias de poliamida 6/SEBS/SEBS-AM apresentam-se altamente tenazes quando a razão SEBS/SEBS-AM está em torno de 1,0 à 4,3 ou quando o conteúdo de anidrido na fase elastomérica é igual a 0,35. O comportamento de resistência ao impacto dessas blendas pode ser explicado com base na morfologia. Nas blendas binárias de poliamida 6 /SEBS, as partículas de SEBS são grandes e alongadas ($> 5 \mu\text{m}$), grandes demais para promover a *tenacificação* da poliamida 6. A adição de SEBS-AM a poliamida 6 provoca uma drástica redução no tamanho das partículas ($0,05 \mu\text{m}$), em virtude da formação do copolímero de enxertia, e estas tornam-se progressivamente mais esféricas. Estas partículas, por sua vez, são pequenas demais para promover uma *tenacificação* eficiente. As blendas ternárias constituídas por poliamida 6/SEBS/SEBS-AM apresentam tamanhos de partículas intermediários aos extremos acima apresentados ($0,05\text{-}5 \mu\text{m}$). Partículas de SEBS/SEBS-AM com tamanhos intermediários ao intervalo aproximado de $0,2\text{-}1 \mu\text{m}$ proporcionam aumentos efetivos na tenacidade da poliamida 6. Estes resultados mostram que a formação de um copolímero de enxertia é uma condição necessária, porém não suficiente para promover uma *tenacificação* eficiente. É necessário conhecer a extensão da reação de enxertia.

WILLIS e colaboradores estudaram a relação entre a morfologia e a resistência ao impacto de blendas constituídas por PS copolimerizado com anidrido maleico (SMA) e o elastômero bromobutílico, compatibilizadas com uma hidroxiamina⁸⁹. A hidroxiamina age como agente de acoplamento entre o SMA e o elastômero, reagindo com a função AM do SMA, enquanto que o grupo amina reage com o bromo do elastômero, gerando um copolímero de enxertia. O tamanho da fase dispersa, a polidispersidade e a distância interpartículas

diminuem à medida que a extensão da modificação aumenta até um valor limite de compatibilizante de 2%. Acima desta concentração estes fatores são constantes embora a resistência ao impacto aumente até 3 vezes. Este fato ilustra a importância de se ter uma interface saturada do agente compatibilizante, quando é visado uma melhoria na resistência ao impacto. O diâmetro médio para as blendas não compatibilizadas aumenta à medida que a concentração do elastômero aumenta de 10 à 40% em massa. Quando a interface é modificada quimicamente pela adição do compatibilizante o diâmetro médio torna-se independente da composição. Este efeito foi explicado em termos da redução na mobilidade da interface.

1.3.2.4 Características da Matriz

As características da matriz, como a massa molar e a cristalinidade, podem afetar o processo de *tenacificação*.

O efeito da massa molar da matriz sobre as propriedades mecânicas de blendas PP com o copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) foi avaliado por STRICKER e colaboradores⁸². Blendas de PP isotático (PP-i) com 0 à 20% de SEBS foram preparadas a partir de PP e SEBS com diferentes massas molares, uma faixa de 189.000 à 395.000 g/mol para o PP e massas molares de 90.000 e 272.000 g/mol para o SEBS. O módulo de Young e a tensão de escoamento para o PP puro aumentam com o aumento da sua massa molar, enquanto que a elongação na ruptura diminui. Estes efeitos são causados pelo entrelaçamento das cadeias do PP, o qual se acentua com o aumento da massa molar. Quando o SEBS é adicionado ao PP ocorre uma diminuição no módulo e na tensão de escoamento comparativamente ao PP puro. O efeito da massa molar do PP sobre as propriedades mecânicas nas blendas PP/SEBS é similar ao do PP puro. Ou seja, há um aumento no módulo e na tensão de escoamento para as blendas à medida que a massa molar do PP aumenta. Isto indica que a dependência do módulo de Young e da tensão de escoamento com a massa molar do PP para as blendas está relacionada diretamente com as propriedades

da matriz. À medida que a massa molar do PP aumenta, o tamanho das partículas de SEBS diminui, em virtude da diminuição da razão de viscosidades. Para uma mesma massa molar de PP a tensão no ponto de escoamento diminui com o aumento da massa molar do SEBS. Isto ocorre devido a interdifusão na interface, a qual é favorecida para a menor massa molar de SEBS. A resistência ao impacto do PP puro praticamente independe da massa molar (varia de 2,1 à 3,1 KJm⁻² no intervalo de massa molar estudado), enquanto que a resistência ao impacto para as blendas aumenta significativamente com o aumento da massa molar do PP. Este fato reflete basicamente as diferenças de viscosidade no estado fundido, que determina a morfologia, o tamanho e a distribuição de tamanhos dos domínios de SEBS. De um modo geral, as blendas PP/SEBS apresentam comportamento tenaz quando a razão de viscosidades é menor que 3,2.

JANCAR e colaboradores estudaram o efeito da natureza da matriz na *tenacificação* com o elastômero de EPR como modificador de impacto para o PP, para o copolímero de PP contendo 6% de etileno e para o PP modificado com grupos anídrido (PP-AM)⁷⁴. Foi observado uma diminuição no módulo em todas as blendas (PP/EPR, PP-AM/EPR e PP copolímero/EPR) com o aumento do conteúdo de EPR. A adição do elastômero afeta o tamanho do esferulito do PP homopolímero. Com a adição de 10% de EPR o tamanho do esferulito do PP é reduzido de 100 para 40 µm. A elongação na ruptura, que depende da natureza da matriz e da fração de elastômero, diminui com o aumento do teor de EPR nas blendas PP/EPR. Este comportamento foi atribuído à geração de orifícios ao redor das partículas elastoméricas. Assim o crescimento de microtrincas não pode ser evitado e como consequência, fendas catastróficas se desenvolvem rapidamente levando a uma diminuição na deformação de ruptura das blendas comparativamente ao PP homopolímero. Já as blendas PP copolímero/EPR contendo baixos teores de EPR apresentam valores de elongação superiores ao PP puro. Neste caso, o surgimento de múltiplas bandas de cisalhamento ao redor das partículas de EPR torna-se o processo mais importante de absorção de

energia. Estas bandas de cisalhamento tendem a inibir o crescimento de microtrincas e prevenir efetivamente que uma trinca individual se torne grande o suficiente para formar uma trinca instável. Este mecanismo aumenta a ductibilidade em baixas concentrações de EPR, quando as interações entre as bandas são mínimas. Nas blendas com maiores conteúdos de EPR as bandas de cisalhamento interagem, microtrincas se desenvolvem e conseqüentemente a elongação diminui. As blendas PP-AM/EPR apresentam um aumento na elongação comparativamente ao PP-AM puro. Neste caso, o EPR possui um efeito menos significativo sobre a estrutura cristalina do PP-AM comparativamente ao PP homopolímero. Ou seja, o tamanho do esferulito do PP-AM, que é uma ordem de grandeza menor que o do PP puro, não é afetado pela adição do EPR.

1.3.2.5 Densidade de Ligações Cruzadas no Elastômero

Partículas elastoméricas que exibem um grau moderado de ligações cruzadas podem suportar altas tensões por períodos longos.

SAROOP e colaboradores fizeram um estudo comparativo das propriedades de impacto e de tensão entre as blendas PP/SBS não reticuladas e reticuladas⁸². As blendas foram preparadas em um misturador Haake, a 180°C por 10 minutos com teores de SBS de 10 a 40% em massa. Às blendas reticuladas foram adicionados 10% em massa de um agente de cura (resina resólica modificada) e 1% de um acelerador (óxido de zinco), decorridos 5 minutos após o início do processamento no misturador. Tanto as blendas reticuladas quanto as não reticuladas apresentaram uma diminuição na tensão de escoamento, na resistência à tração e no módulo de tensão e um aumento na elongação na ruptura e na área sob a curva tensão-deformação comparativamente ao PP puro. Entretanto, as blendas reticuladas apresentaram valores maiores de tensão de escoamento comparativamente às não-reticuladas devido à estrutura do retículo e ao maior entrelaçamento das cadeias. Estas blendas apresentaram também maior elongação na ruptura uma vez que as microfibrilações são estabilizadas pelos entrelaçamentos moleculares e assim podem suportar altas tensões por

períodos longos. Apesar de haver uma deterioração nas propriedades de tensão, a resistência ao impacto das blendas PP/SBS é maior que a do PP puro e aumenta com o aumento do conteúdo de SBS. Quanto a resistência ao impacto, as blendas reticuladas apresentam valores superiores às correspondentes não reticuladas, chegando a aumentar 50 vezes nas misturas contendo teores de SBS de 30 à 40%. Isto pode ser explicado pela maior densidade de domínios de SBS, que fornecem um maior número de sítios iniciadores de microfibrilamentos. As blendas PP/SBS não reticuladas, contendo baixas concentrações de SBS (10-30%) formam uma morfologia bifásica, com discretas partículas esféricas de SBS dispersas na matriz de PP e, uma morfologia de fase interconectada em altas concentrações de SBS (40%).

1.3.2.6 Condições Experimentais dos Ensaio Mecânicos

O comportamento de fratura do PP tenacificado com elastômeros depende das condições de realização dos ensaios, tais como a temperatura e a taxa de deformação. Com o aumento da temperatura e com a diminuição da taxa de deformação, a fratura muda de frágil para dúctil. Estes comportamentos estão diretamente ligados às características de relaxação da matriz, que influenciam nas condições de deformações localizadas. Assim, altas temperaturas fornecem energia extra, facilitando escoamentos e altas absorções de energia deformacional. Por outro lado, altas taxas de deformação não permitem o acomodamento de escoamentos localizados pela matriz, facilitando a fratura frágil. O comportamento de fratura depende também da morfologia da blenda, conforme descrito anteriormente. O efeito do tamanho das partículas da fase elastomérica na temperatura de transição frágil-dúctil depende da taxa de deformação. A baixas taxas de deformação, a temperatura de transição frágil-dúctil diminui levemente com o aumento do tamanho da partícula elastomérica, enquanto que a altas taxas de deformação a temperatura de transição frágil-dúctil aumenta fortemente com o aumento do tamanho da partícula^{65-67,69}.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O objetivo deste trabalho é a modificação do polipropileno isotático (PP) com o copolímero poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) visando uma melhoria nas propriedades mecânicas do polipropileno.

O trabalho foi dividido em três etapas:

1. *Modificação química do copolímero poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) com anidrido maleico no estado fundido.*

O copolímero poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) constitui uma importante classe de elastômeros termoplásticos. Comporta-se como elastômero reticulado a temperatura ambiente e ainda pode ser processado como termoplástico em temperaturas elevadas. Esta última, sem dúvida, é uma importante propriedade, que possibilita o seu processamento juntamente com termoplásticos na obtenção de blendas. Já o seu caráter elastomérico pode ser utilizado em aplicações em que se deseja melhorar a resistência ao impacto. Apesar destas vantajosas características do SBS, a sua compatibilidade com matrizes termoplásticas pode ser prejudicada pela sua hidrofobicidade. Sendo um copolímero obtido por polimerização aniônica a incorporação de monômeros contendo grupos polares durante a polimerização torna-se inviável. Desta forma, a única possibilidade de modificar a polaridade ou mesmo introduzir grupos funcionais é pós-síntese. Por exemplo, a epoxidação do SBS é bastante citada na literatura⁹⁵⁻⁹⁷. Neste trabalho é realizada a modificação do SBS com o anidrido maleico objetivando a sua utilização em compatibilização reativa via processamento reativo com o PP. ZHIXIONG e colaboradores descreveram a enxertia de AM no elastômero de SBS, em solução⁹⁸. O grau de enxertia mostrou-se dependente do tempo de reação, da temperatura e da razão molar

AM/SBS. Nada é relatado na literatura quanto à modificação do SBS com AM no estado fundido.

2. Compatibilização de blendas de polipropileno (PP) com o poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS) via processamento reativo.

A *tenacificação* do PP através da adição de elastômeros é um método que tem mostrado bons resultados na literatura. O primeiro objetivo desta etapa do trabalho é buscar a *tenacificação* do PP através da adição do elastômero SBS. Segundo dados da literatura, as blendas PP/SBS são imiscíveis, desta forma, melhores resultados no processo de *tenacificação* podem ser obtidos através da estabilização da morfologia dessas blendas que pode ser alcançada através da compatibilização, que é o segundo objetivo. Para que a compatibilização possa ser feita através do processamento reativo é necessário a presença de grupos reativos no PP e no elastômero.

A compatibilização reativa proposta neste trabalho consiste na reação entre o PP modificado com grupos anidrido (PP-AM) e o elastômero de SBS também modificado com grupos anidrido (SBS-AM) através de um agente de acoplamento, no caso uma diamina, via processamento reativo. Desta forma, um copolímero de enxertia pode ser gerado in situ, o qual pode melhorar a adesão entre a matriz (PP) e a fase dispersa (SBS).

3. Avaliação do processo de compatibilização sobre a morfologia, as propriedades dinâmico-mecânicas e mecânicas de blendas PP/SBS.

Em geral, a formação de um copolímero de enxertia em blendas compatibilizadas afeta diretamente a morfologia e as propriedades mecânicas destas blendas. Nesta etapa, é avaliado o efeito da compatibilização reativa sobre a morfologia e sobre as propriedades dinâmico-mecânicas e mecânicas das blendas PP/SBS.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

A relação dos materiais usados, com suas respectivas características, está mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Materiais usados e respectivas características.

	Butadieno ⁽¹⁾ (%)	I. F. ⁽²⁾ (g/10min)	M _w ⁽³⁾ (g/mol)	Anidrido ⁽⁴⁾ (%)	Origem
SBS	66	4,4	105000	0	COPERBO
PP-isotático	0	3,5±0,4	-	0	OPP S.A.
PP-AM	0	-	-	0,56	UNIROYAL Química

⁽¹⁾ Determinado por RMN de ¹H e de ¹³C

⁽²⁾ Dados fornecidos pelo fabricante

⁽³⁾ Determinado por GPC

⁽⁴⁾ Determinado por titulação

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Modificação Química do SBS com Anidrido Maleico no Estado Fundido

O SBS foi modificado com anidrido maleico (AM) no estado fundido, em um reômetro de torque Haake equipado com uma câmara de mistura do tipo "Banbury". Inicialmente foi avaliado a influência do peróxido de benzoíla (POB) na eficiência da reação de enxertia do AM no SBS. Para tanto, foram processadas diversas misturas de SBS e AM com e sem adição de POB. A concentração de AM e de POB, a temperatura e o tempo de mistura foram variados conforme mostra a Tabela 2. O SBS, o AM e o POB foram rapidamente misturados a seco e introduzidos no misturador pré-aquecido e processados a 55 rpm. O torque necessário para processar as misturas foi registrado em função do tempo de mistura.

Tabela 2. Concentrações de anidrido maleico (AM), de peróxido de benzoíla (POB), temperatura e tempo de mistura empregados na obtenção do SBS-AM no estado fundido, em um reômetro de torque Haake.

AM (%) ^a	POB (%) ^b	Temperatura (°C)	Tempo (min)
6, 8 e 10	-	130	5
6	-	130	10 e 20
10	0,5	130	10 e 20
4, 6 e 12	0,1	130	20
10, 12, 15 e 20	0,2	130	20
12	0,3	130	20
8, 13, 15 e 25	0,2	150	20
10	0,2	170	20

^a Percentual calculado em relação a massa do SBS

^b Percentual calculado em relação a massa total de mistura

3.2.1.1 Caracterização do SBS e do SBS Modificado com AM (SBS-AM)

Inicialmente o SBS foi caracterizado por ressonância nuclear magnética de próton (RMN ¹H) e de carbono-13 (RMN ¹³C). Os espectros de ressonância nuclear magnética de próton e de carbono-13 foram obtidos à temperatura ambiente em um aparelho Bruker modelo AC 300 MHz. Cerca de 45 e 100 mg de SBS-AM purificado foram dissolvidos em tetracloreto de carbono (CCl₄) e submetidos a análise de RMN de ¹H e ¹³C, respectivamente, em tubos de 5mm de diâmetro. A estes tubos foi adicionado um capilar contendo água deuterada que foi usada como padrão de referência. Para as análises de RMN de ¹³C usou-se a técnica "inverse gated", a qual suprime o efeito nuclear Overhauser (NOE). As condições de análise foram: tempo de espera de 8 seg, tempo de aquisição de 0,99 seg, número de repetições de 13933, pulso 40,2° e com frequência de relaxamento do ¹³C de 75,4522 MHz. O percentual de estireno e butadieno foi determinado a partir da área dos picos conforme descrito por CANEVAROLO⁹⁹.

O efeito do processamento sobre a massa molar do SBS foi avaliado por cromatografia por exclusão de tamanho (GPC). O aparelho usado foi o Waters 150 CV - Gel Permeation Chromatograph, nas seguintes condições: três colunas lineares com faixa de massa molar de 500 à 10^4 g/mol, Ultrastyrigel linear 7 μ , 7,8 x 300 mm da Waters; detetor de índice de refração modelo 410; volume de injeção 100 μ L; com 40°C de temperatura na coluna e no detector; padrões de poliestireno com massa molar variando de $2,63 \times 10^3$ à $2,89 \times 10^6$ g/mol e como fase móvel o tetrahidrofurano (THF).

A reação de enxertia do AM no SBS foi acompanhada por espectroscopia no infravermelho. Para tanto, as misturas foram submetidas a um tratamento térmico em estufa a vácuo para a remoção do AM livre, a 120°C por 20 horas. A eficiência do tratamento térmico foi comprovada através da análise das misturas, antes e após o tratamento térmico, em um analisador termogravimétrico (TGA). O equipamento utilizado foi o Du Pont 9900 - Modulo 951 Thermogravimetric Analyser nas condições: rampa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de argônio constante e faixa de temperatura de 25 à 900°C.

O SBS-AM isento de AM livre foi analisado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier utilizando a técnica de reflectância atenuada total (FTIR-ATR, Perkin Elmer 1600 series FTIR). Os espectros de FTIR-ATR com reflectância interna múltipla foram obtidos a partir de filmes prensados a 190°C, por 3 minutos com 2 MPa de pressão. Para a realização das medidas foram utilizados um cristal de seleneto de zinco e uma cela com ângulo de incidência de 45°. Utilizou-se uma faixa de transmissão de 400 a 4000 cm^{-1} , 128 varreduras e uma resolução de 4 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos sob fluxo constante de nitrogênio.

O teor de anidrido enxertado foi determinado a partir da titulação dos grupos ácidos derivados da função anidrido, conforme metodologia descrita por SCLAVONS e colaboradores¹⁰⁰. Após dissolução de cerca de 1 g de SBS-AM em 100 ml de tolueno em ebulição, 200 μ l de água foram adicionados para hidrolizar o anidrido. A ebulição foi mantida por 1 hora. A concentração de ácido

carboxílico foi determinada diretamente pela titulação com hidróxido de potássio 0,025 N em metanol/álcool benzílico 1/9 (v/v). Como indicador foi usado uma solução de fenolftaleína 1% em metanol. Paralelamente, um branco foi feito.

Foi determinado também a fração de insolúveis das misturas SBS-AM através de ensaios de intumescimento. Frações dos filmes prensados foram previamente pesados e intumescidos em tolueno, a temperatura ambiente, até a massa intumescida permanecer constante. A variação da massa sofrida pelas amostras foi determinada gravimetricamente em função do tempo. Nas primeiras 8 horas o solvente foi trocado em intervalos de 2 em 2 horas. O tempo total do experimento foi de 32 horas. Ao término do ensaio de intumescimento as frações insolúveis foram lavadas com metanol, para remover o tolueno e, secas em estufa a vácuo para posterior pesagem.

3.2.2 Modificação Química do SBS com AM na Presença de uma Diamina

A modificação do SBS com AM no estado fundido também foi realizada na presença de 4,4'-diaminodifenilmetano, para minimizar a reticulação do elastômero. Primeiramente o SBS foi introduzido no misturador Haake e após, aproximadamente 4 minutos do início do processamento, foi adicionada uma mistura contendo AM (12%), POB (0,2%) e 4,4'-diaminodifenilmetano em diferentes concentrações. Em alguns experimentos, após 13 minutos de mistura foi acrescentado mais diamina. Todos estes experimentos foram realizados à temperatura de 150°C, 55 rpm por 20 minutos. As concentrações de diamina adicionadas, expressas em mol% com base no teor de anidrido, estão mostradas na Tabela 3. Os experimentos de modificação do SBS com AM realizados na presença da diamina, serão denominados ao longo do texto de 12SB_n, onde "n" representa o número do experimento e 12 a concentração de AM expressa em percentagem.

Tabela 3. Concentração de diamina adicionada à mistura de SBS, AM (12%) e POB (0,2%), processada a temperatura de 150°C, 55 rpm por 20 minutos.

EXPERIMENTO	MOL DIAMINA/MOL ANIDRIDO	
	~ 4 min de mistura	~ 12 min de mistura
12SB ₁	0,41	0,85
12SB ₂	0,18	0,85
12SB ₃	0,09	0,18
12SB ₄	0,08	-
12SB ₅	0,04	-

3.2.2.1 Caracterização do SBS-AM Obtido na Presença da Diamina

Para a análise das amostras de SBS enxertadas com AM em presença da diamina por espectroscopia no infravermelho, as misturas 12SB_n foram previamente purificadas, visando a remoção do AM e da diamina livres. Para a purificação utilizou-se a metodologia de solubilização em diclorometano, seguida de precipitação em metanol. Este procedimento foi repetido 3 vezes. O precipitado final foi seco a temperatura ambiente por 24 horas e em estufa a vácuo, a 45°C por 6 horas. A técnica da espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de transmitância (FTIR) foi usada para verificar a eficiência da reação de enxertia. O equipamento utilizado foi o Bomem, Hartman & Braun - Michelson, MB serie. Os espectros de transmitância foram obtidos de filmes depositados sobre janelas de KBr, a partir de soluções em diclorometano ou de filmes obtidos por prensagem a 190°C, por 2 minutos com 2MPa de pressão, no caso do SBS-AM apresentar solubilidade limitada. Utilizou-se uma faixa de transmissão de 400 a 4000 cm⁻¹, 16 varreduras e uma resolução de 2 cm⁻¹. O teor de anidrido enxertado no SBS previamente purificado foi determinado por titulação¹⁰⁰ (conforme metodologia descrita no item 3.2.1.1).

A massa molar de algumas amostras 12SB_n foi determinada por cromatografia por exclusão de tamanho (GPC), nas condições descritas no item 3.2.1.1.

O teor de AM livre na mistura 12SB₄ foi determinado por análise termogravimétrica (TGA), de acordo com a metodologia descrita no item 3.2.1.1.

A análise dinâmico-mecânica da mistura 12SB₄ foi realizada em um aparelho TA Instruments – DMA 938 Dynamic Mechanical Analyser, a uma frequência constante de 1Hz e a uma deformação senoidal com amplitude de 0,2 mm, na faixa de temperatura de -145^oC a 70^oC. A taxa de aquecimento foi de 2^oC/min para todas as amostras. As dimensões aproximadas das amostras foram 5,3 x 0,16 x 5,5 mm. As curvas dos módulos de perda e de armazenamento foram normalizadas através da divisão de cada valor da ordenada pela somatória de todos os pontos da ordenada para as curvas do módulo de perda e, através da divisão pelo valor máximo para as curvas do módulo de armazenamento. Esta metodologia foi adotada com o objetivo de minimizar erros inerentes à técnica e ao equipamento.

3.2.3 Obtenção de Blendas de PP com SBS

No preparo das blendas, os componentes foram misturados a seco juntamente com 0,3% de antioxidante (Irganox 1010, Ciba Geiger) e introduzidos em um misturador de torque Haake, sendo processados à temperatura de 170^oC, a 55 rpm por 10 minutos. O torque requerido para processar as misturas foi registrado em função do tempo de mistura.

O efeito da adição do SBS e do SBS-AM sobre as propriedades do PP foi avaliado preparando-se **blendas binárias** de PP/SBS e PP/SBS-AM onde o teor de PP foi variado entre 75 e 95% em massa. Também foram preparadas blendas ternárias de PP/PP-AM/SBS (denominadas de blendas **ternárias não reativas**) onde o teor de PP foi fixo em 70% e a proporção de PP-AM/SBS foi variada, perfazendo um total de 30%.

3.2.4 Compatibilização Reativa de Blendas PP com SBS via Processamento Reativo

Visando a compatibilização das blendas PP/SBS foram obtidas blendas **ternárias reativas**, também no misturador Haake, nas mesmas proporções e condições das blendas ternárias não reativas, porém nestas o SBS foi substituído pelo SBS-AM obtido na presença da diamina (amostra 12SB₄, Tabela 3), sem prévia purificação. A diamina pode atuar como agente de acoplamento entre o SBS-AM e o PP-AM, gerando um copolímero de enxertia. Foram preparados dois conjuntos de blendas ternárias reativas, ambos contendo 70% de PP e 30% de PP-AM/SBS-AM: o primeiro foi obtido sem adicionar mais diamina, denominado de blendas **ternárias reativas I** e o segundo foi obtido com a adição de mais diamina (2% em massa), denominado de blendas **ternárias reativas II**. No preparo das blendas ternárias reativas II, adicionou-se a diamina após aproximadamente 5 minutos de mistura. A diferença entre as blendas ternárias reativas I e II é a quantidade de diamina presente nas misturas ou ainda, a razão molar dos grupos amino/anidrido (NH₂/AM) existentes nas misturas, conforme mostra a Tabela 4. O cálculo da razão molar dos grupos NH₂/AM foi feito em função do teor total de AM enxertado no SBS-AM e no PP-AM.

Tabela 4. Razão molar de grupos NH₂/AM para as blendas ternárias reativas.

PP/PP-AM/SBS-AM	Blendas reativas I	Blendas reativas II	Blendas reativas III
70/25/05	0,3/1	6,9/1	
70/20/10	0,7/1	8,0/1	
70/15/15	1,2/1	9,2/1	0,5/1
70/10/20	1,8/1	10,6/1	0,5/1
70/05/25	2,5/1	12,6/1	0,5/1

As blendas ternárias reativas I e II apresentam um excesso de diamina. Assim, foram preparadas blendas ternárias reativas onde a razão dos grupos NH₂/AM foi rigorosamente mantida em 0,5/1, denominadas de **blendas**

ternárias reativas III. Para tanto, nestas blendas foi usado o SBS-AM (amostra 12SB₄, Tabela 3) previamente purificado, ou seja, isento de diamina e anidrido livres, nas proporções de 15, 20 e 25% em massa. Após, aproximadamente, 5 minutos do início do processamento das misturas, a diamina foi adicionada em quantidade equivalente para manter uma razão de grupos amino/anidrido de 0,5/1.

Um outro conjunto de blendas foi obtido a partir da extração de amina e anidrido residuais das blendas reativas I e II, na proporção 70/15/15, com acetona à temperatura ambiente, por 7 dias. Estas blendas são denominadas de **blendas extraídas**.

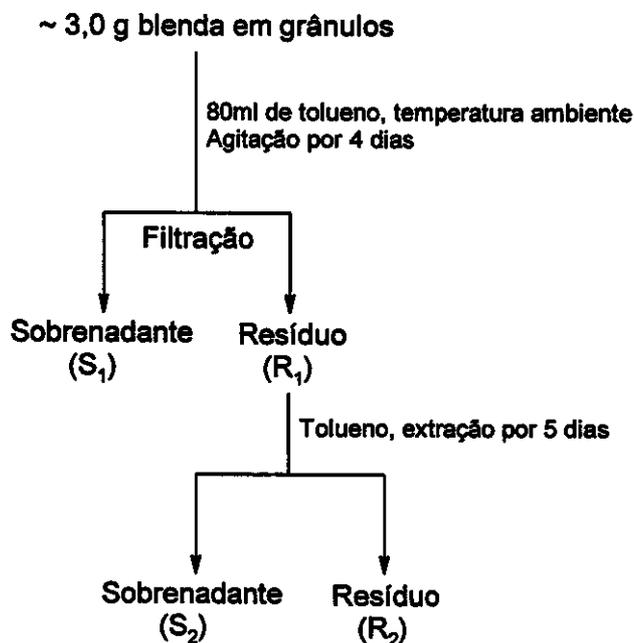
Para avaliar a formação do copolímero de enxertia entre o PP-AM e o SBS-AM através do agente de acoplamento, 4,4'-diaminodifenilmetano, pelo monitoramento do torque e por espectroscopia no infravermelho, foram obtidas **blendas binárias reativas I e II** com uma alta concentração de grupos reativos. Estas blendas binárias, constituídas pelo PP-AM e o SBS-AM, foram obtidas nas proporções 50/50 e 85/15. No preparo das blendas binárias reativas II, adicionou-se 2% de diamina após 5 minutos do início do processamento. Para efeito comparativo também foram preparadas blendas binárias não reativas, onde o SBS-AM foi substituído pelo SBS (PP-AM/SBS), nas mesmas proporções das blendas binárias reativas.

No apêndice I encontra-se o fluxograma de preparo das diversas blendas.

3.2.4.1 Avaliação da Reação de Enxertia por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Visando a caracterização do copolímero de enxertia por espectroscopia no infravermelho, fez-se a extração da fase elastomérica das blendas binárias reativas I e II e não-reativa na proporção 50/50. A extração foi feita com tolueno, que a temperatura ambiente é um bom solvente para o elastômero e um mau solvente para o PP-AM. O processo de extração está esquematizado no fluxograma I.

Fluxograma I: Extração da fase elastomérica para as blendas binárias não reativas (PP-AM/SBS) e reativas I e II, na proporção 50/50.



O resíduo final (R₂) foi pesado após ter sido seco à temperatura ambiente por 24 horas e em estufa a vácuo à 65⁰C por 9 horas. Obteve-se um filme fino deste material, por prensagem à quente, que foi analisado por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Os sobrenadantes S₁ e S₂ foram misturados e precipitados em metanol, sob forte agitação. O precipitado foi lavado com metanol; seco à temperatura ambiente por 24 horas e em estufa a vácuo a 65⁰C por 9 horas e após, pesado. Obteve-se um filme fino deste precipitado, por prensagem à quente, que também foi analisado por FTIR.

3.2.5 Caracterização das Blendas

Todas as blendas foram caracterizadas por ensaios de tração, ensaios de resistência ao impacto, ensaios dinâmico-mecânicos (DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e

difratometria de raio-X, com exceção das blendas PP-AM/SBS que não foram submetidas aos ensaios mecânicos.

3.2.5.1 Obtenção de Corpos de Prova

Os corpos de prova usados nas análises morfológicas, dinâmico-mecânicas, difratometria de raio-X e nos ensaios de tração foram obtidos por moldagem à quente. Inicialmente as blendas e os componentes puros (obtidos nas mesmas condições das blendas) foram moídos em um moinho de facas de aço do tipo Croton, modelo MA 580, da Marconi Equipamentos e, em seguida prensados em um molde pré aquecido, a 190°C, com uma pressão de 2,10 MPa, por 2 minutos. Após a prensagem o molde foi imediatamente mergulhado em água gelada até total resfriamento. A espessura média dos filmes assim obtidos foi de aproximadamente 1,10 mm.

Os corpos de prova usados nos ensaios de resistência ao impacto foram obtidos em uma mini injetora Mini Max Molder modelo LMM – 2017. As misturas foram injetadas a 190°C, enquanto o molde se encontrava a temperatura ambiente. As dimensões dos corpos de prova correspondem a 37,75 mm de comprimento, 3,1 mm de espessura e 3,0 mm de largura. Os corpos de prova foram entalhados em uma entalhadeira EMIC, em um ângulo de 45°C.

3.2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das blendas foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura, (JEOL T-300), operando a 20kV, usando-se os detectores de elétrons secundários e de retroespalhados. Para obter um contraste de fases as amostras foram submetidas a dois tratamentos distintos: coramento e extração.

As amostras submetidas a extração foram primeiramente fraturadas em nitrogênio líquido e após, a fase elastomérica foi extraída com tolueno, à temperatura ambiente, por 30 dias. Após a secagem, as amostras foram metalizadas com ouro e analisadas no MEV.

As amostras submetidas ao coramento químico foram primeiramente crioultramicrotomadas a -110°C , utilizando-se um Ultramicrotomo Leica e facas de vidro. Estas amostras foram coradas por exposição aos vapores de OsO_4 durante 20 horas seguido de metalização com ouro e análise no MEV usando-se o detector de elétrons retroespalhados.

As imagens assim obtidas foram submetidas ao tratamento de imagens, utilizando o *software Image Pro Plus*. Este *software* fornece, entre outros parâmetros, o diâmetro médio da partícula da fase dispersa (\bar{d}). A partir deste diâmetro foi determinado o diâmetro médio ponderado (\bar{d}_w) e numérico (\bar{d}_n), através das equações 9 e 10, respectivamente, e a polidispersidade, através da razão \bar{d}_w / \bar{d}_n :

$$\bar{d}_w = \frac{\sum n_i \bar{d}_i^2}{\sum n_i \bar{d}_i} \quad (9) \quad \bar{d}_n = \frac{\sum n_i \bar{d}_i}{\sum n_i} \quad (10)$$

onde n_i é o número de partículas elastoméricas com diâmetro médio no intervalo i e \bar{d}_i o diâmetro médio da partícula.

3.2.5.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um aparelho TA Instruments – DMA 988 Dynamic Mechanical Analyser, a uma frequência constante de 1 Hz e a uma deformação senoidal com amplitude de 0,2 mm, na faixa de temperatura de -145°C a 170°C . A taxa de aquecimento foi de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para todas as amostras. As dimensões aproximadas das amostras foram 6,0 x 1,0 x 4,4 mm. As curvas do módulo de perda e de armazenamento foram normalizadas tal como descrito no item 3.2.2.1.

3.2.5.4 Difractometria de Raio-X

Os difratogramas de raio-X foram obtidos de filmes moldados em um difratômetro Shimadzu XD-3^a, com fonte de $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 35 kV e corrente de 25 mA. A intensidade da radiação difratada (I) foi registrada em função do ângulo de difração (2θ) na faixa de 5 a 50° .

3.2.5.5 Ensaio Mecânicos de Tração

As propriedades de tração foram determinadas em um equipamento EMIC MEM 500 interfaciado a um microcomputador. Foram realizados de 6 a 10 ensaios para cada mistura. A velocidade de afastamento e a distância entre as garras foram ajustadas, dentro das especificações da norma ASTM-D1708, em 10 mm/min e aproximadamente 22,9 mm, respectivamente.

3.2.5.6 Ensaio Mecânicos de Resistência ao Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados à temperatura ambiente em um equipamento EMIC modelo AIC-1, de acordo com a norma ASTM-256, usando-se um martelo de 2,7 Joules.

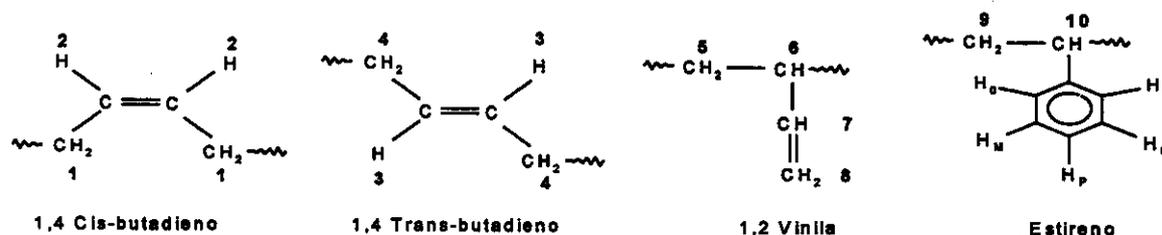
3.2.5.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O grau de cristalinidade do PP e do PP-AM nas blendas foi determinado através de análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Cerca de 20 mg das amostras moldadas foram pesados em porta amostras de alumínio. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 50 à 200°C , sob fluxo constante de argônio utilizando uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

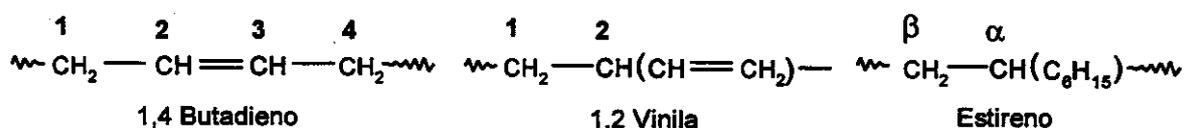
4.1 Caracterização do SBS por Ressonância Nuclear Magnética de ^1H e de ^{13}C

A Figura 6 ilustra o espectro de RMN de ^1H do SBS (não processado no reômetro de torque Haake) juntamente com a atribuição dos picos. A atribuição dos picos foi feita considerando-se a seguinte numeração dos átomos de hidrogênio:



A partir da área dos picos e do número de prótons referentes a cada pico calculou-se o percentual de estireno e butadieno no copolímero de SBS que corresponde a 33,30 e 66,70%, respectivamente.

Nas Figuras 7 e 8 é mostrado o espectro de RMN de ^{13}C do SBS. A região de sinais de carbonos alifáticos (de 20 a 50ppm), ou seja, carbonos 1 e 4 do polibutadieno e α e β do poliestireno é mostrada na Figura 7. Na Figura 8 é mostrada a região de carbonos olefínicos (de 110 a 150ppm) do isômero vinila e aromáticos do poliestireno. A atribuição dos sinais encontra-se na Tabela 5, sendo a numeração dos átomos de carbono da seguinte forma:



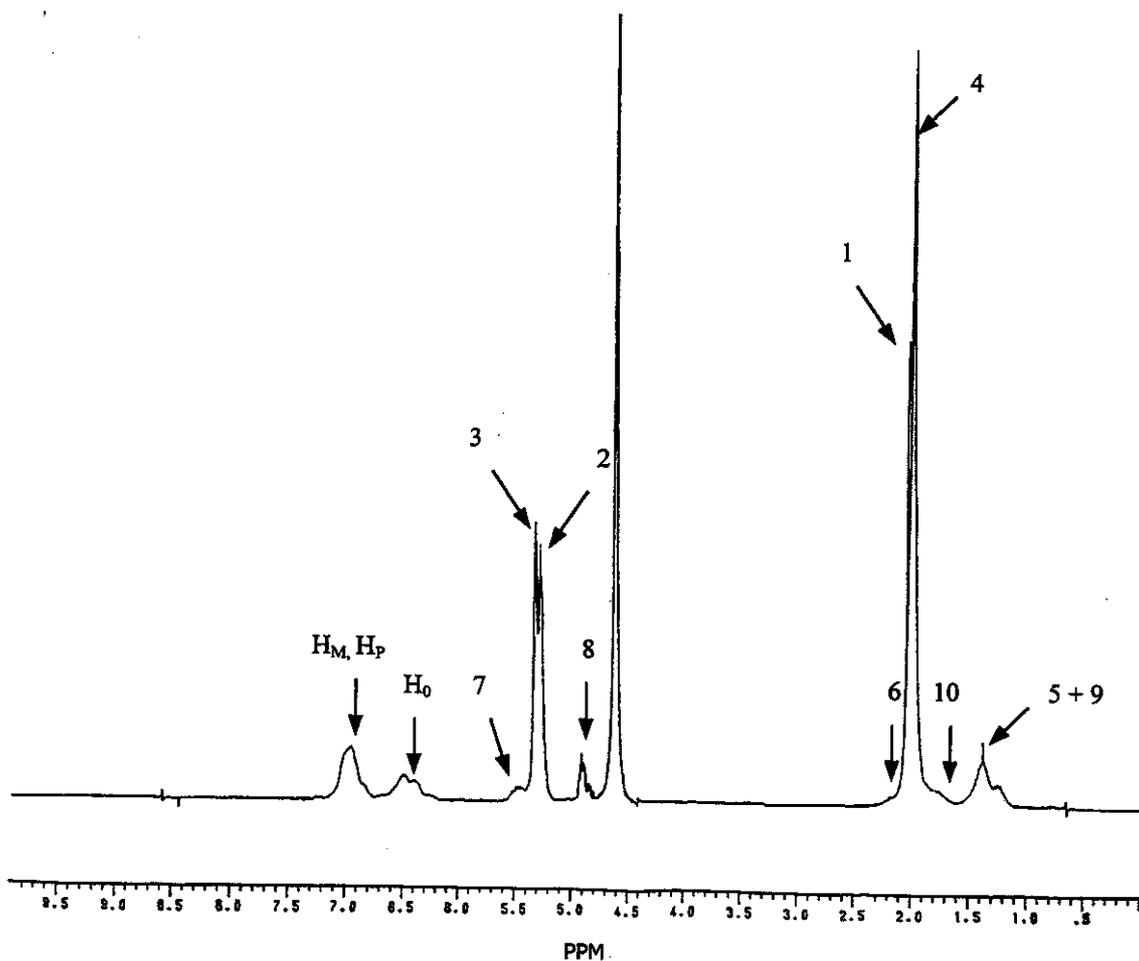


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H do SBS em CCl_4 .

A identificação dos sinais e a sua integração individualizada possibilitou a realização de uma análise quantitativa da concentração das espécies presentes no copolímero⁹⁹. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.

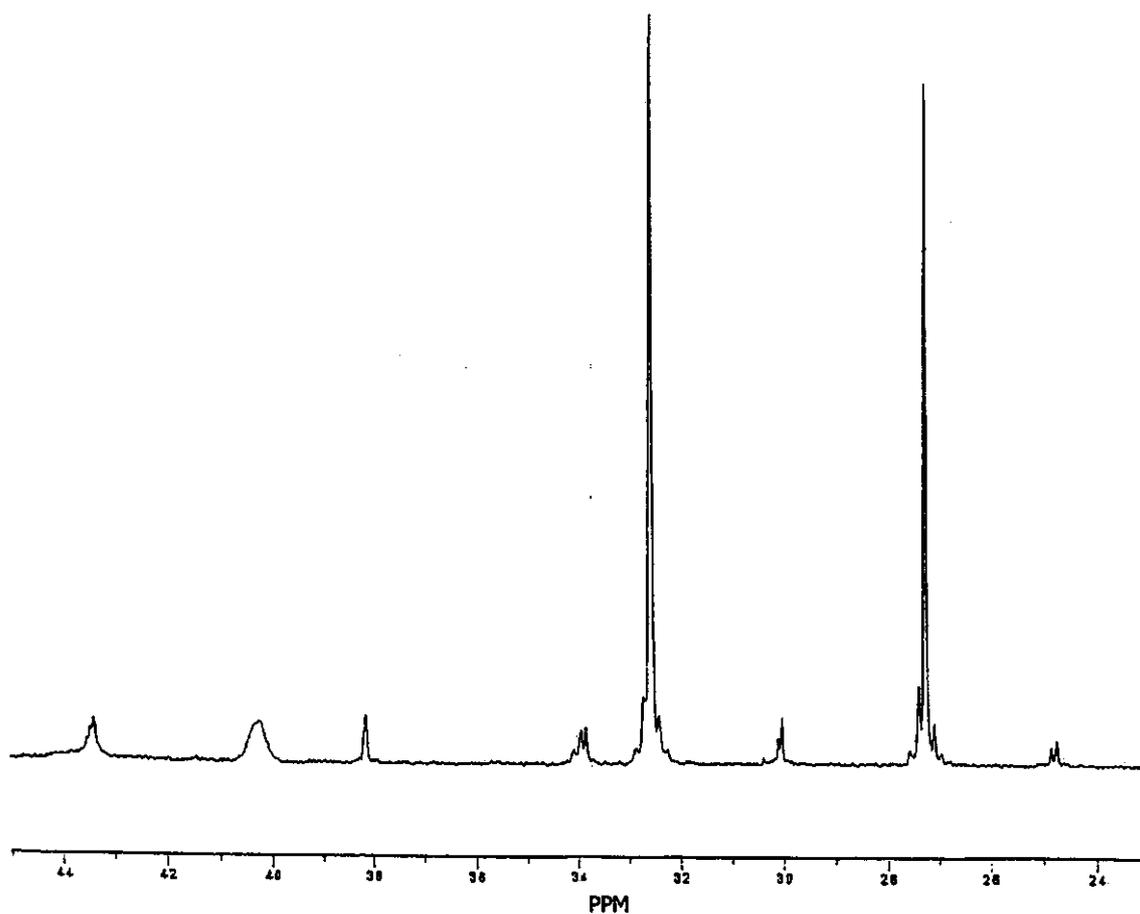


Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C do SBS em CCl_4 , de 20 à 45ppm .

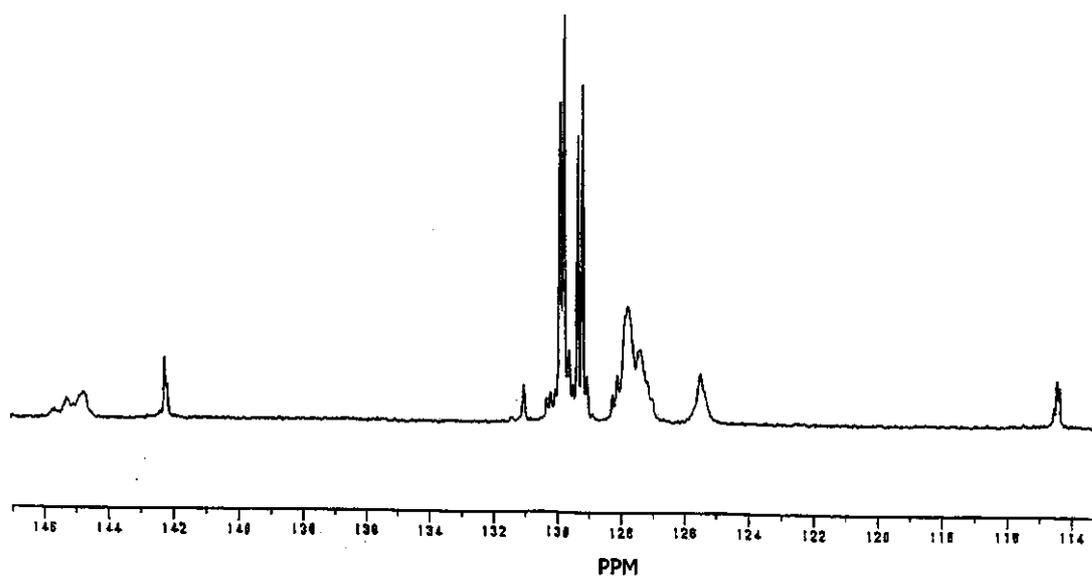


Figura 8. Espectro de RMN de ^{13}C do SBS em CCl_4 , de 113 à 147ppm .

Tabela 5. Atribuição dos sinais obtidos na análise de RMN de ^{13}C do copolímero de SBS¹⁰².

Sinal	δ (ppm) ^a	Atribuição
1	24,70	C ₄ do isômero cis ligado ao vinila
2	27,05 - 27,35	Soma das emissões dos C ₁ e C ₄ do isômero cis
3	29,98 - 30,05	C ₄ do isômero trans ligado ao vinila
4	32,38 - 32,67	Soma das emissões dos C ₁ e C ₄ do isômero trans
5	33,80 - 33,89	C ₁ do isômero vinila
6	38,11	C ₁ do isômero trans ligado ao vinila
7	40,22	C _{α} do estireno
8	43,44 - 43,38	C ₂ do isômero vinila
9	114,32 - 114,48	C ₄ do isômero vinila
10	125,4	Carbono <i>para</i> do anel de ressonância do estireno
11	127,34 - 128,19	Carbonos <i>orto</i> e <i>meta</i> do anel de ressonância do estireno
12	129,14 - 120,29	C ₃ do isômero cis subdividido a 129,14 e 129,29 ppm quando ligado a um isômero trans ou cis, respectivamente.
13	129,72 - 129,84	C ₃ do isômero trans subdividido a 129,84 ppm, quando ligado ao isômero cis e trans e 129,72 ppm quando ligado ao isômero vinila
14	142,20	C ₃ do isômero vinila
15	145,52 - 144,72	Carbono ternário do anel benzênico

^a Deslocamento químico

Tabela 6. Análise microestrutural do SBS a partir do espectro de RMN de ^{13}C .

Copolímero SBS	Quantidade (%)
Estireno	34
Butadieno	66
Cis	36
Trans	53
Vinílico	11

4.2 Modificação Química do SBS com Anidrido Maleico

O SBS foi modificado quimicamente com anidrido maleico no estado fundido em um reômetro de torque Haake. Primeiramente foram processadas no reômetro misturas de SBS com diferentes teores de AM, de 6 à 10% em massa, para avaliar a possibilidade de ocorrer a reação de cicloadição do AM às duplas ligações do SBS. Analisando estas misturas por espectroscopia no infravermelho, após purificação, foi verificado que a reação de cicloadição não ocorre nas condições experimentais utilizadas. A partir disto, as misturas de SBS e AM foram processadas na presença de um iniciador de radicais livres (peróxido de benzoíla, POB). Com o objetivo de se compreender e otimizar a reação de enxertia do AM no SBS, foram variados os teores de POB e AM, a temperatura e o tempo de mistura.

Na Figura 9 estão mostrados os gráficos de torque em função do tempo para as misturas de SBS contendo 0,2% em massa de POB e diferentes concentrações de AM, processadas a 150°C .

O torque, após estabilização, fornece informações sobre a viscosidade do fluido na temperatura de processamento. Quanto maior o torque, maior a viscosidade do fluido. Na Figura 9 observa-se que o torque para o SBS processado na presença de POB diminui gradativamente com o tempo, enquanto que o torque do SBS processado na ausência de POB apenas diminui levemente após 15 minutos do início do processamento. Isto mostra que o POB e o

cisalhamento ao qual o SBS é submetido no misturador geram algum grau de degradação no elastômero. Este fato foi comprovado por cromatografia por exclusão de tamanho, onde foi observado um aumento na polidispersidade de 1,1 para o SBS não processado para 1,3 e 1,7 para o SBS processado na ausência e presença de POB, respectivamente.

Resultados semelhantes foram obtidos a 130 e 170°C e nas misturas contendo 0,1 e 0,3% de POB.

Em todos os experimentos de modificação química do SBS com AM realizados na presença de POB, independente da concentração de POB e da temperatura de processamento, houve uma acentuada oscilação do torque desde o início do processamento (Figura 9).

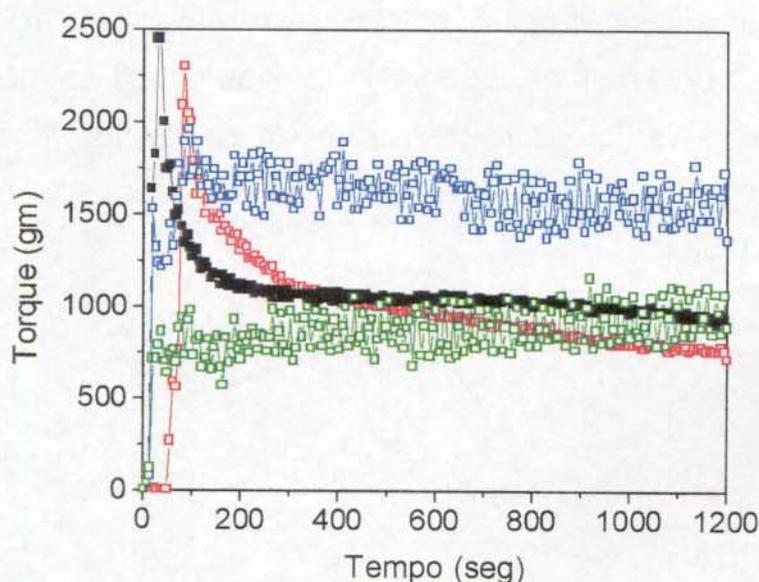


Figura 9. Torque em função do tempo, a 150°C, para o SBS puro (■), SBS com 0,2% POB (□) e misturas de SBS contendo 13% AM e 0,2% POB (□) e 25% AM e 0,2% POB (□).

A mistura contendo 13% de AM apresenta um torque superior ao do SBS, enquanto que a mistura contendo 25% de AM apresenta torque inferior, conforme pode ser visto na Figura 9. O aumento do torque comparativamente ao SBS puro, para o primeiro caso, sugere a ocorrência de reticulações e de reação

de enxertia, enquanto que a diminuição, no segundo caso, reflete uma possível plastificação do SBS pelo AM ou a degradação do SBS. Entretanto, o torque tende a aumentar ligeiramente com o tempo para a amostra com 25% de AM, enquanto que para a amostra com 13% de AM há uma aparente tendência de diminuição de torque com o tempo. Este comportamento complexo deve refletir a extensão da reticulação, da enxertia e da plastificação.

Na Figura 10 é apresentada a dependência do torque após estabilização (em torno de 400 segundos) com a concentração de anidrido. Aparentemente, para concentrações de AM inferiores a 15% predominam os efeitos de reticulação e talvez enxertia, enquanto que para concentrações iguais ou acima de 15% predomina a plastificação.

Os espectros de FTIR-ATR para as misturas obtidas na presença de POB, após remoção do AM livre por tratamento térmico, apresentam bandas em 1784 cm^{-1} e 1860 cm^{-1} inexistentes no SBS puro, processado nas mesmas condições (Figura 11). Estas bandas podem ser atribuídas às deformações simétrica e assimétrica, respectivamente, da carbonila do anidrido enxertado¹⁰¹.

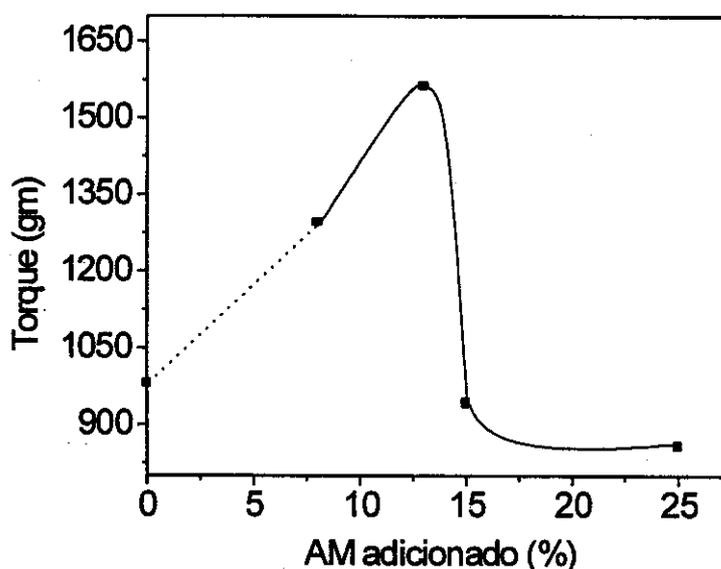


Figura 10. Torque para as misturas de SBS com AM e 0,2% de POB (processadas a 150°C , 20 min, 55 rpm) em função do teor de AM adicionado.

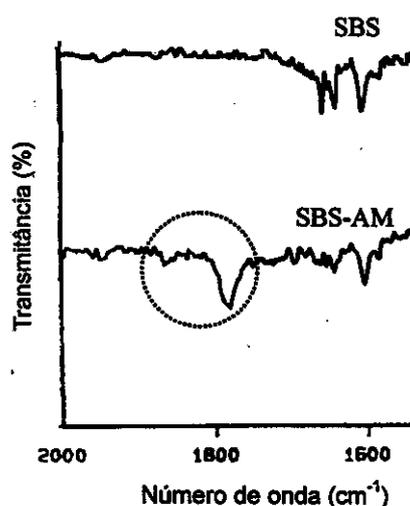


Figura 11. Espectros de FTIR-ATR para o SBS puro e o SBS-AM purificado, obtido pela mistura com 13% de AM. Ambos processados a 150°C, 55 rpm, por 20 minutos e na presença de 0,2% de POB.

O teor de AM enxertado em função do teor de AM adicionado ao SBS está mostrado na Figura 12. Quanto maior o teor de AM adicionado menor é o teor enxertado. O teor de AM enxertado é expresso em % em massa (m/m) de SBS. Em contrapartida, quanto maior o teor de anidrido enxertado, maior a fração de SBS insolúvel ou reticulado (Figura 13). Este comportamento pode ser explicado em termos da concentração de moléculas excitadas de AM geradas no meio reacional. Quanto maior a razão POB/AM, para uma mesma temperatura, maior o número de moléculas de AM excitadas, as quais acentuam a geração de macrorradicais, podendo conduzir também à homopolimerização do AM. Quando grandes quantidades de AM são adicionadas ocorre a supressão destas moléculas excitadas pelo aumento no número de moléculas de AM no estado fundamental^{22,34,36}, conseqüentemente a eficiência da reação de enxertia e a fração de insolúveis diminuem (Figuras 14 e 15). A maior incorporação de anidrido foi obtida a 150°C e para a razão de POB/AM maior ou igual a 0,015, o equivalente a 12% de AM, quando a concentração de POB é 0,2% (Figura 14).

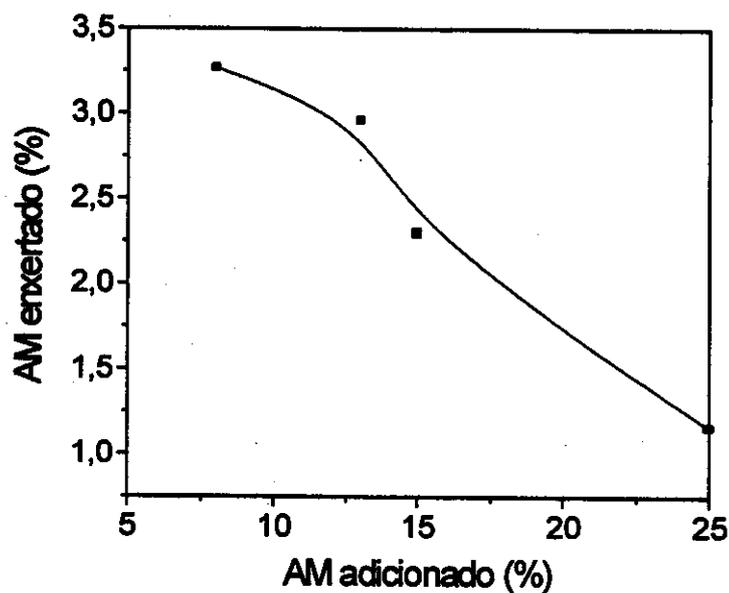


Figura 12. Teor de AM enxertado em função do teor de AM adicionado ao SBS, processado a 150°C, com 0,2% de POB.

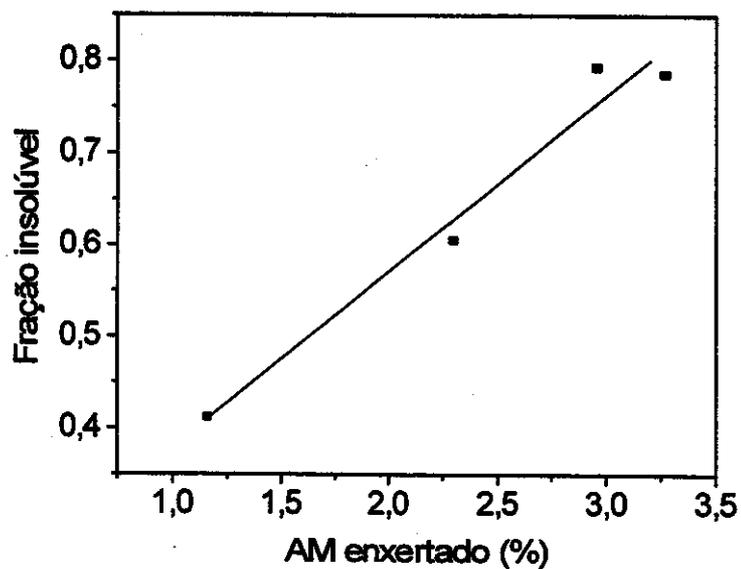


Figura 13. Fração de SBS insolúvel em função da concentração de AM enxertado para as misturas processadas a 150°C.

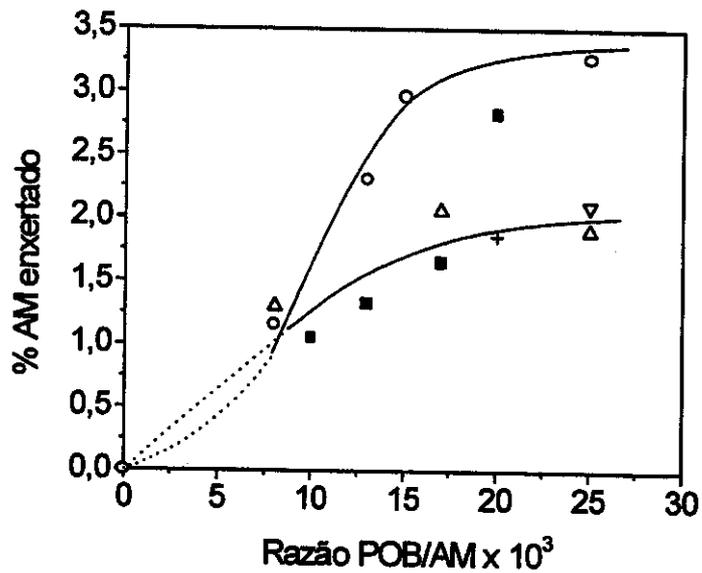


Figura 14. Teor de AM enxertado em função da razão POB/AM para as misturas de SBS com 12% AM, processadas a: 130°C com 0,1% de POB (Δ); 130°C com 0,2% de POB (\blacksquare), 130°C com 0,3% de POB (∇), 150°C com 0,2% de POB (o) e 170°C com 0,2% de POB (+).

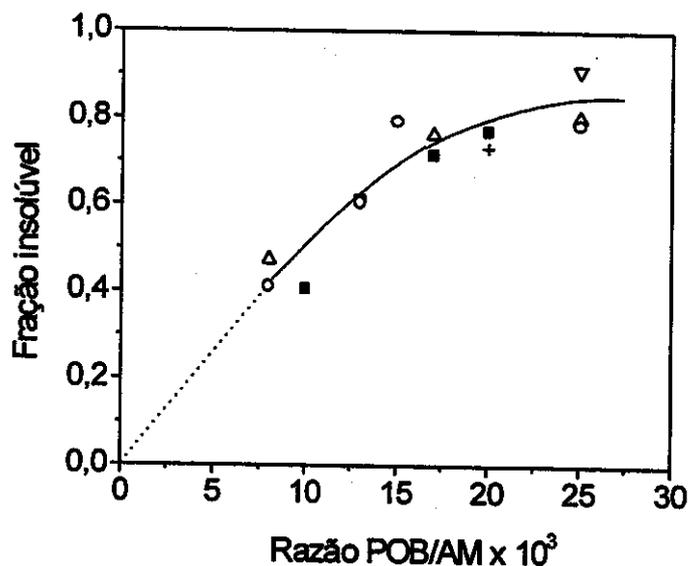


Figura 15. Fração insolúvel em função da razão POB/AM para as misturas de SBS com 12% AM, obtidas a: 130°C com 0,1% de POB (Δ); 130°C com 0,2% de POB (\blacksquare), 130°C com 0,3% de POB (∇), 150°C com 0,2% de POB (o) e 170°C com 0,2% de POB (+).

A adição de 8 a 25% de AM ao SBS resulta em um grau de enxertia máximo de aproximadamente 3,25% em massa. O restante do AM, que não foi enxertado, encontra-se como AM livre. Entretanto análises termogravimétricas mostram que a quantidade de AM livre é muito inferior ao esperado, indicando que uma grande quantidade de AM sublima durante o processamento da mistura (Figura 16). Estes dados mostram que o reômetro de torque Haake não é um reator totalmente fechado, podendo ocorrer perdas do monômero durante a reação de modificação.

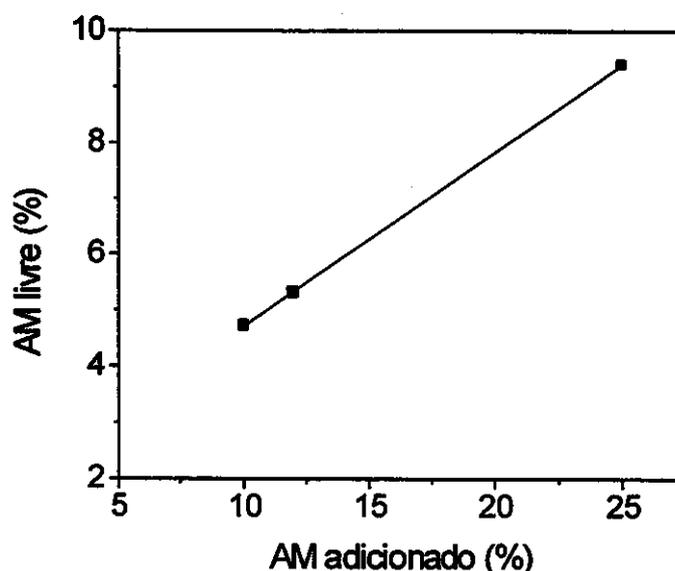


Figura 16. Teor de AM livre em função do teor de AM adicionado, após processamento no reômetro de torque Haake, à 150°C, por 20 minutos e 55rpm.

Tem sido descrito na literatura a utilização de aminas ou amidas para a redução da reticulação de poliolefinas e do elastômero de EPR modificados com AM^{22,23,26,33,34}. Baseado nisto, os experimentos de modificação química do SBS com AM foram conduzidos na presença de uma diamina, a 4,4'-diaminodifenilmetano. Este sistema torna-se muito interessante, pois a diamina além de reduzir a fração de insolúveis pode reagir com o anidrido do SBS-AM, gerando uma amida e posteriormente uma imida, e ainda ter o outro grupo

amina disponível para posterior reação com os grupos anidrido maleico do PP-AM. Dessa forma, um copolímero de enxertia entre o PP-AM e o SBS-AM pode ser gerado, podendo compatibilizar as blendas PP/SBS.

O torque em função do tempo para as misturas processadas na presença de diamina está ilustrado na Figura 17. Nestes experimentos as concentrações de AM e POB foram fixadas em 12 e 0,2%, respectivamente, e a concentração da diamina foi variada. O AM, o POB e a diamina foram adicionados após a estabilização do torque do SBS, aproximadamente em 300 segundos. A mistura 12SB₅ que contém o menor teor de diamina, apresenta torque constante e levemente superior ao do SBS, enquanto que as demais misturas, onde concentrações maiores de diamina foram adicionadas, apresentam torques menores, evidenciando o efeito plastificante da diamina. As misturas 12SB₁ e 12SB₂ apresentam súbitos aumentos no torque após adição de mais diamina em aproximadamente 780 segundos de mistura. O aumento no torque pode ser atribuído a reticulação induzida pela reação entre os grupos amino e anidrido, cuja probabilidade de ocorrer é maior quando altas concentrações de diamina são adicionadas.

As misturas 12SB₁ e 12SB₂ não dissolveram e nem intumesceram em vários solventes evidenciando que o aumento acentuado no torque deve-se principalmente ao alto grau de reticulação. As misturas 12SB₃, 12SB₄ e 12SB₅, obtidas na presença de baixas concentrações de diamina apresentaram uma pequena fração de microgéis termoirreversíveis. Estes resultados mostram que dependendo da quantidade de diamina adicionada pode ocorrer tanto um aumento na reticulação do SBS (como aconteceu nas misturas 12SB₁ e 12SB₂) como uma diminuição (misturas 12SB₃, 12SB₄ e 12SB₅).

A presença da diamina no meio reacional, além de reduzir a fração de insolúveis, refletiu também sobre as características moleculares do SBS. Os dados de GPC das amostras 12SB₃, 12SB₄ e 12SB₅ e do SBS puro estão mostrados na Tabela 7. A adição da diamina à mistura reacional inibe o aumento da polidispersidade, causado tanto por cisão de cadeia, por depolimerização quanto

por reticulação. A mistura 12SB₄ apresentou as características de massa molar mais próximas do SBS puro.

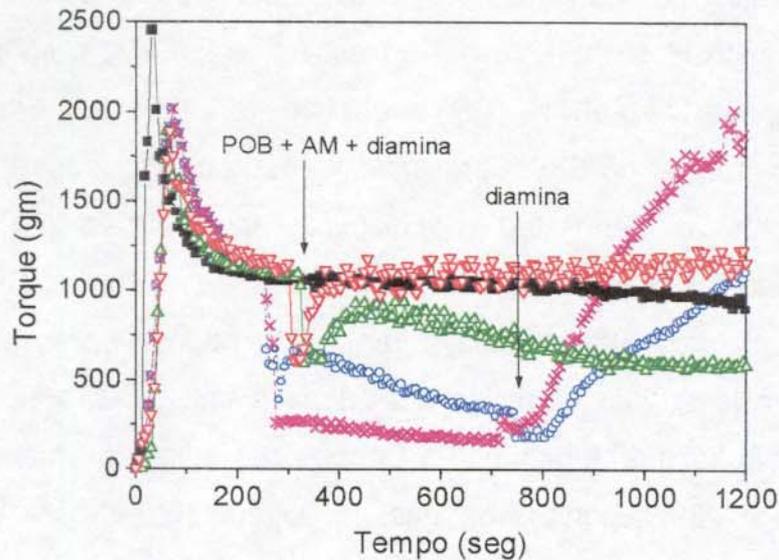


Figura 17. Torque em função do tempo para as misturas processadas a 150°C, 55 rpm, na presença de 0,2% de POB, 12% de AM e diferentes concentrações de diamina: SBS (■), 12SB₁ (x), 12SB₂ (o), 12SB₄ (Δ) e 12SB₅ (▽).

Tabela 7. Massa molar média e sua distribuição para o SBS e misturas 12SB_n.

Amostra	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n
SBS não processado	105.000	95.000	1,1
SBS processado sem POB*	97.000	75.000	1,3
SBS processado com POB*	127.000	76.000	1,7
12SB ₃	121.000	100.000	1,2
12SB ₄	107.000	94.000	1,1
12SB ₅	119.000	98.000	1,2

* A temperatura de processamento no reômetro Haake foi de 150°C.

Os espectros de FTIR para as misturas purificadas de 12SB₃, 12SB₄ e 12SB₅ são semelhantes, apresentando uma nova banda em 1789 cm⁻¹, como no espectro da Figura 11, podendo ser atribuída a deformação simétrica da carbonila do grupo anidrido maleico¹⁰¹. Entretanto, a banda em 1860 cm⁻¹ não pode ser observada em virtude da baixa concentração de AM enxertado. O teor de AM enxertado, determinado por titulação, nas amostras 12SB₃, 12SB₄ e 12SB₅ corresponde a 0,26, 0,33 e 0,20% em massa, respectivamente. Os resultados apresentados mostram que é viável modificar o SBS com AM no estado fundido. A caracterização destas amostras purificadas, por RMN de ¹H e de ¹³C não foi possível devido ao baixo grau de enxertia.

A amostra 12SB₄ foi adotada para ser usada na compatibilização reativa das blendas PP/SBS. Esta amostra apresenta um grau de enxertia de 0,33% em massa e um teor de AM livre igual a 5,3%. Na Figura 18 é apresentada a curva termogravimétrica para esta amostra. Há uma perda de 5,3% em massa iniciando em aproximadamente 124°C atribuída ao AM livre.

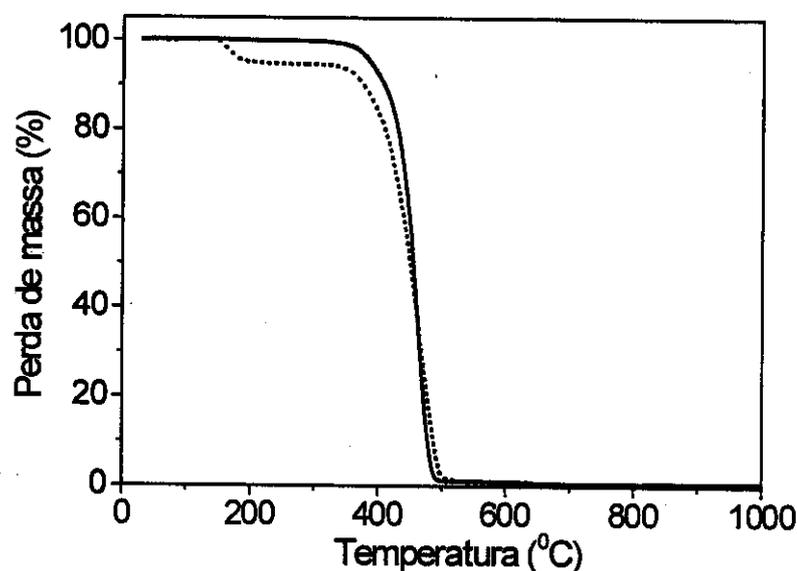


Figura 18. Curva termogravimétrica para o SBS puro (—) e para a amostra 12SB₄ sem prévia purificação (---).

4. 3. Blendas Reativas de PP/SBS

4.3.1 Caracterização do Copolímero de Enxertia por Reometria de Torque e por Espectroscopia no Infravermelho

A avaliação da possibilidade de formação de um copolímero de enxertia entre o PP-AM e o SBS-AM através do agente de acoplamento, 4,4'-diaminodifenilmetano, foi o primeiro objetivo desta etapa do trabalho. Para tanto foram analisadas as blendas binárias de PP-AM/SBS-AM, que contém uma alta concentração de grupos reativos, por reometria de torque e por FTIR. As curvas de torque para os componentes puros estão mostradas na Figura 19. O PP-AM possui o menor torque, portanto, a menor viscosidade, devido a sua provável baixa massa molar. O SBS, o SBS-AM e o PP, após 400 segundos de processamento, apresentam torques próximos nas condições de processamento de 170⁰C e 55 rpm. Como o SBS e o SBS-AM apresentam viscosidades próximas é possível comparar as misturas reativas, constituídas pelo SBS-AM, com as não reativas, constituídas pelo SBS, comparação esta que é constantemente feita ao longo do texto.

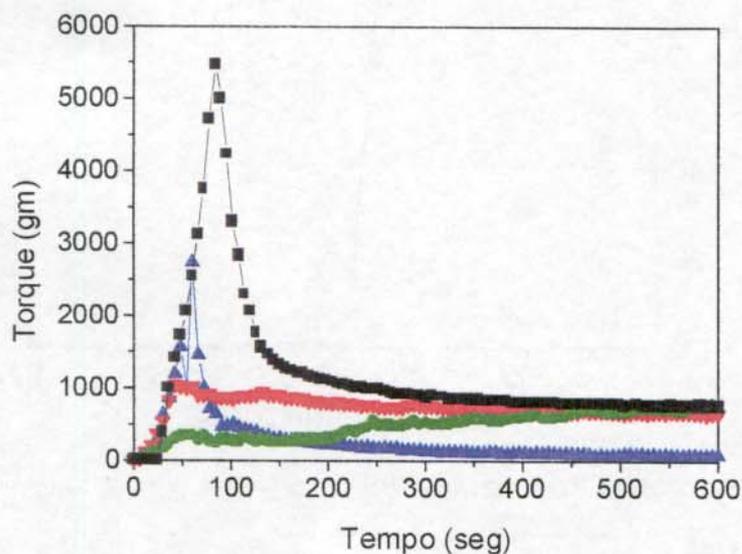


Figura 19. Curvas de torque em função do tempo para os componentes puros: PP (■), SBS (▼), SBS-AM (●) e PP-AM (▲). Condições de processamento: 170⁰C e 55 rpm.

Na Figura 20 encontram-se as curvas de torque para as blendas binárias reativas e não reativas. A blenda binária reativa II (PP-AM/SBS-AM, 85/15) apresenta um aumento considerável no torque após adição da diamina em aproximadamente 400 segundos de mistura, comparativamente com as demais blendas. Este aumento na viscosidade reflete um aumento de massa molar causado pela formação de um copolímero de enxertia ou pela ocorrência de reticulações. Esta última possibilidade foi avaliada através de ensaios de solubilidade em que foi verificada a solubilidade da blenda em o-xileno à quente, indicando que o aumento no torque é devido, predominantemente, à formação de um copolímero de enxertia. A blenda binária reativa I apresenta uma viscosidade semelhante à da blenda não reativa. Em princípio, pode-se dizer que não há formação de um copolímero de enxertia em concentração suficiente para afetar a viscosidade nessa mistura.

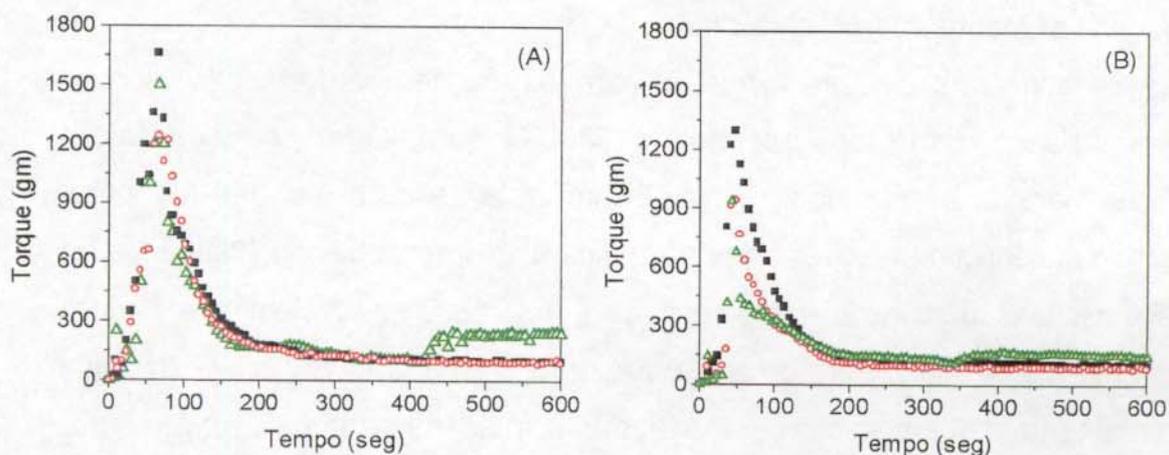


Figura 20. Curvas de torque em função do tempo para as blendas PP-AM/SBS-AM, nas proporções 85/15 (A) e 50/50 (B): não-reativa (■), reativas I (○) e II (△). Condições de processamento: 170°C e 55 rpm.

É interessante observar que o aumento de torque para a blenda reativa II é mais significativo quando o PP-AM está em maior proporção (85%). Isto indica que o grau de enxertia é maior na blenda com maior teor de PP-AM. Este

resultado concorda com as observações de PHAN e colaboradores⁹³ de que cadeias menores tem maior probabilidade de difundir e, portanto, reagir.

Visando o isolamento do copolímero de enxertia e sua posterior caracterização por FTIR, fez-se a extração das blendas binárias não reativa (PP-AM/SBS), reativas I e II, na proporção 50/50, em tolueno a temperatura ambiente. A extração de um dos componentes em processos de compatibilização reativa, onde ocorrem reações químicas entre os grupos co-reativos, pode levar ao aparecimento de uma solução turva devido a formação do copolímero de enxertia, cujos segmentos solúveis atuam como surfactante dos segmentos insolúveis¹⁰². Foi obtido uma solução turva, correspondente ao material extraído, para as blendas reativas e límpida para a blenda não reativa. Isto é um indício de formação do copolímero de enxertia. Após filtração, gerou-se um sobrenadante límpido e uma fração insolúvel. O teor da fração insolúvel em tolueno foi de 50, 52 e 61% em massa para as blendas não reativa, reativas I e II, respectivamente, evidenciando que o copolímero de enxertia se encontra predominantemente na fração insolúvel.

Os espectros de infravermelho para as frações solúveis das blendas mostraram-se similares ao espectro do SBS-AM puro. O espectro da fração insolúvel para a blenda não reativa é similar ao espectro do PP-AM puro, indicando ausência de reações entre os componentes nesta blenda (Figura 21). A fração insolúvel para as blendas reativas I e II apresenta, além das bandas características do AM enxertado no PP-AM, uma banda em 1717 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da carbonila do grupo funcional imida, formado pela reação entre os grupos anidrido e amino; bandas em 1641 e 1602 cm^{-1} , atribuídas a deformação da ligação $\text{C}=\text{C}$ do copolímero de SBS-AM, entre outras^{102,103}. Estas bandas indicam a formação de um copolímero de enxertia entre o PP-AM e o SBS-AM ou ainda a reticulação do SBS-AM e do PP-AM. Entretanto, a fração insolúvel em tolueno é solúvel em o-xileno à quente quase em sua totalidade, reforçando a hipótese de formação do copolímero de enxertia. A intensidade da banda em 1780 cm^{-1} diminui da blenda reativa I para a reativa II, enquanto que

a intensidade da banda em 1717cm^{-1} aumenta, indicando que mais grupos imidas estão sendo formados.

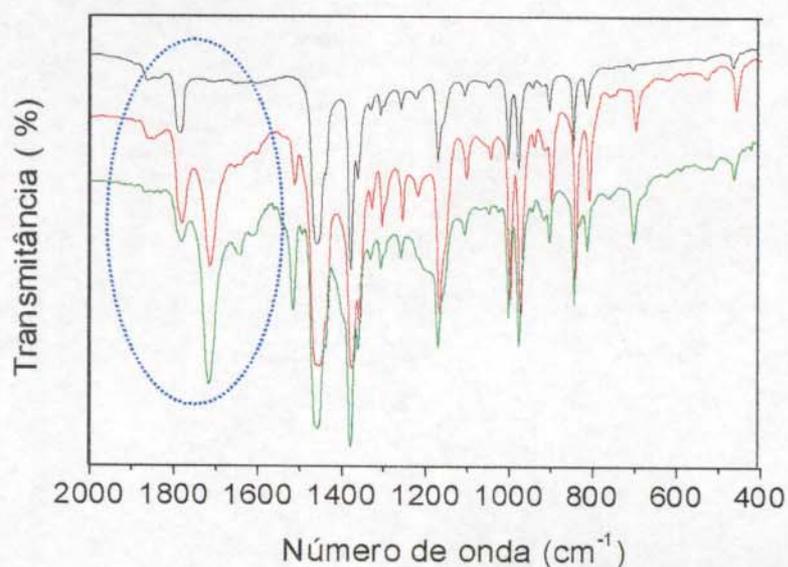
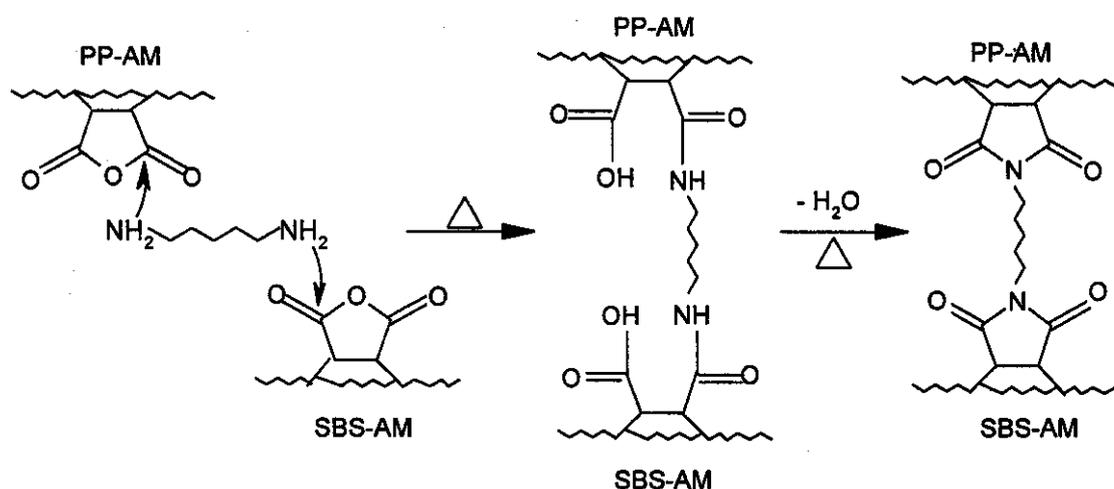


Figura 21. Espectros de FTIR dos resíduos das blendas PP-AM/SBS não-reativa (—), reativa I (—) e reativa II (—), após extração com tolueno a temperatura ambiente, na proporção 50/50.

Apesar da blenda reativa I não apresentar um aumento de torque após a adição da diamina os resultados obtidos por extração e por FTIR mostram que há formação de um copolímero de enxertia nesta blenda. Estes dados mostram que a detecção de reações em pequena extensão em sistemas reativos nem sempre é possível por reometria de torque, fazendo-se necessário a utilização de uma técnica complementar mais sensível, como por exemplo a espectroscopia no infravermelho. Esta última, por sua vez, requer o isolamento ou a concentração das espécies a serem analisadas.

A partir dos resultados de FTIR é proposto o mecanismo de formação do copolímero de enxertia entre o PP-AM e o SBS-AM, na presença da diamina.

Mecanismo da reação de imidação entre o PP-AM e o SBS-AM na presença da diamina.



4.3.2 Caracterização das Blendas

4.3.2.1 Reometria de Torque

Os valores de torque após estabilização para as blendas PP/SBS, PP/PP-AM/SBS e PP/SBS-AM em função do teor de elastômero se encontram na Figura 22A. A adição do SBS ao PP não produz alteração significativa na viscosidade das misturas, o que é atribuído ao fato da viscosidade do SBS puro ser semelhante a do PP puro (Figura 19). Entretanto, a adição do PP-AM ao PP/SBS promove uma diminuição considerável na viscosidade das misturas. Este comportamento é devido a baixa viscosidade do PP-AM, conforme mostrado na Figura 19.

Embora o torque do SBS seja semelhante ao do SBS-AM (Figura 19), há uma diferença entre os valores de torque para as blendas PP/SBS-AM e para as blendas PP/SBS (Figura 22A). Quando o teor de SBS-AM nas blendas PP/SBS-AM é menor ou igual a 15%, o torque é menor do que para as correspondentes blendas PP/SBS, sugerindo uma diminuição na massa molar, podendo ser devido a degradação do PP, do SBS-AM, ou ainda ao efeito plastificante da diamina,

usada no preparo do SBS-AM. Quando o teor de SBS-AM é maior que 15%, o torque é maior comparativamente ao das blendas PP/SBS devido, provavelmente, à reticulação do SBS-AM ou à reação de enxertia do SBS-AM no PP. Os ensaios de solubilidade e a análise por FTIR permitiram demonstrar a existência de reação entre o SBS-AM e o PP, cujos resultados serão apresentados juntamente com a análise dos resultados de DMA, item 4.3.2.5.

As blendas ternárias reativas I apresentam valores de torque superiores aos das blendas ternárias não reativas para teores de PP-AM inferiores a 15%, enquanto que as blendas ternárias reativas II apresentam valores superiores em todas as composições analisadas (Figura 22B). O torque para as blendas ternárias reativas III é praticamente igual ao torque das correspondentes reativas II. O aumento no torque para as blendas reativas comparativamente com as não reativas está relacionado com a formação de um copolímero de enxertia e com a ocorrência de reticulação.

De um modo geral, o aumento da razão amino/anidrido acarreta no aumento do torque das blendas reativas, independentemente do teor de elastômero, o que pode ser uma consequência do aumento da concentração de copolímero de enxertia e do aumento de reticulação (Figura 23).

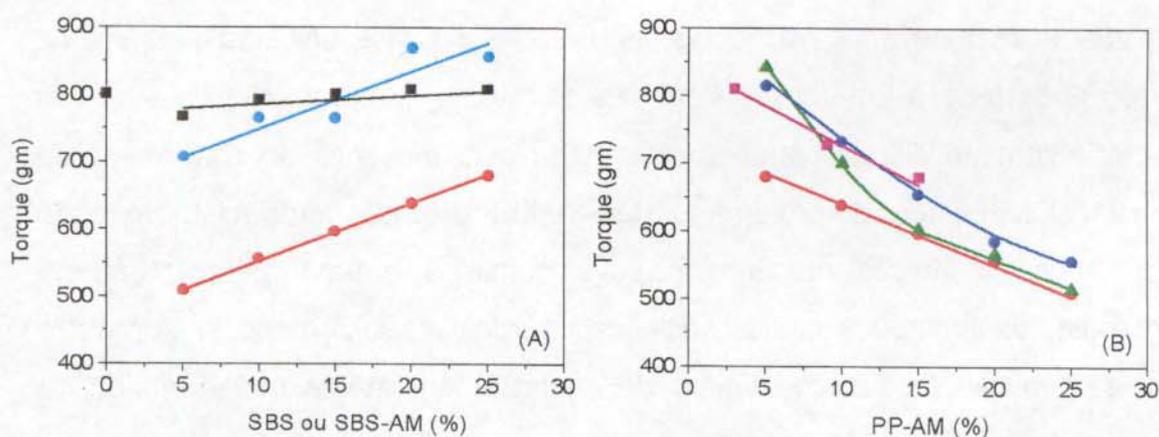


Figura 22. Torque após estabilização para as blendas (A): PP/SBS (■), PP/SBS-AM (●) e PP/PP-AM/SBS (●); (B): PP/PP-AM/SBS (●); ternárias reativas I (▲), II (●) e III (■). Condições de processamento: 170°C, 55 rpm, 10 min.

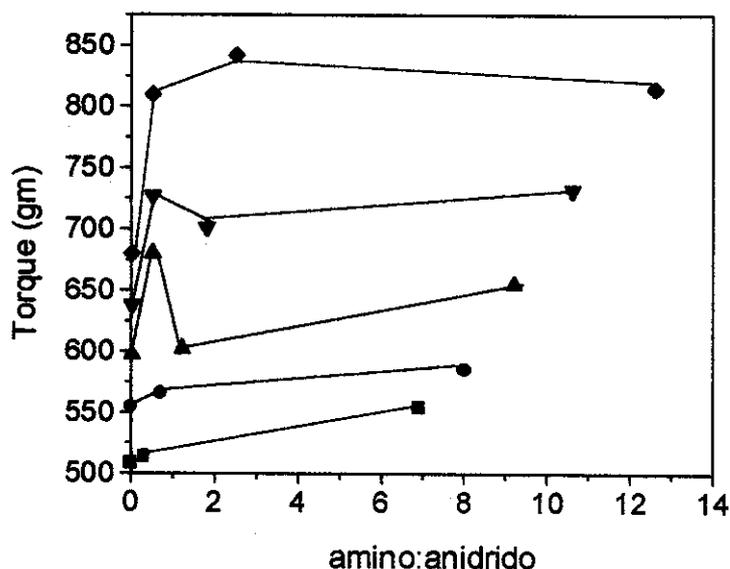


Figura 23. Torque no equilíbrio em função da razão amino/anidrido para as blends ternárias reativas I, II e III contendo: 5 (■), 10 (●), 15 (▲), 20 (▼) e 25% de elastômero (◆). Condições de processamento: 170°C, 55 rpm, 10 min.

4.3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A influência do copolímero de enxertia sobre a morfologia das blends foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Em geral, o tamanho das partículas da fase dispersa depende da concentração da fase dispersa, da viscosidade da matriz, da razão de viscosidades da fase dispersa pela matriz (η_d/η_m) e da tensão interfacial. Além destes fatores, a morfologia de sistemas imiscíveis compatibilizados também é afetada pela presença do copolímero de enxertia. O copolímero de enxertia tende a reduzir a tensão interfacial, provendo assim, uma diminuição no tamanho dos domínios e uma estabilização na morfologia, diminuindo a coalescência das partículas elastoméricas. Por outro lado, a formação de um copolímero de enxertia com massa molar muito alta pode resultar em aumento de viscosidade o que dificulta a dispersão.

Na Figura 24 estão mostradas as micrografias para as blends binárias PP-AM/SBS, 85/15, coradas com OsO₄. As blends apresentam uma morfologia de duas fases com domínios de elastômero (regiões claras) dispersos na matriz de

PP-AM. O tamanho dos domínios diminui da mistura não reativa para a reativa II, enquanto que a polidispersidade de domínios aumenta (Tabela 8).

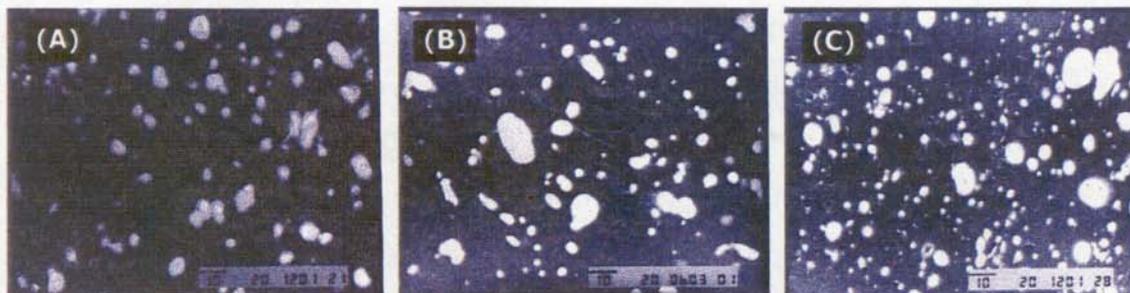


Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas binárias, PP-AM/SBS, 85/15, após coramento com OsO_4 (detector: elétrons retroespalhados): não reativa (A), reativa I (B) e reativa II (C). (Aumento: 750 vezes).

Tabela 8. Diâmetro médio ponderado (d_w), numérico (d_n) e polidispersidade dos domínios da fase dispersa para as blendas binárias PP-AM/SBS, não reativa, reativa I e II, na proporção 85/15.

	Não reativa	Reativa I	Reativa II
d_w (μm)	5,3	4,8	3,7
d_n (μm)	4,2	3,2	2,3
polidispersidade	1,2	1,4	1,6

A Figura 25 ilustra a dependência do tamanho dos domínios com o torque e com a razão amino/anidrido nas misturas binárias. As blendas binárias não reativa e reativa I apresentam o mesmo torque (Figura 20), ou seja apresentam viscosidades similares, porém tamanhos de domínios diferentes (Tabela 8). Esta diferença é devido a presença do copolímero de enxertia nas blendas reativas I, que atua no sentido de minimizar a energia interfacial, diminuindo o tamanho dos domínios e estabilizando a morfologia. A blenda reativa II possui os menores tamanhos de domínios, indicando que a reação de enxertia ocorre em uma

extensão maior, o que está de acordo com os dados de reometria de torque, os ensaios de extração e de espectroscopia de FTIR, discutidos anteriormente. Quanto maior a razão NH_2/AM nas misturas (correspondendo a 0,3/1 e 2,3/1 para as blendas binárias reativas I e II, respectivamente), menores são os domínios da fase elastomérica (Figura 25B). Estes dados mostram que o copolímero de enxertia afeta a morfologia das blendas e que o aumento em sua concentração acarreta na diminuição do tamanho dos domínios da fase dispersa. Não foi avaliado o efeito da formação do copolímero de enxertia sobre o tamanho das partículas para as blendas 50/50 por estas apresentarem uma morfologia de fases co-contínuas.

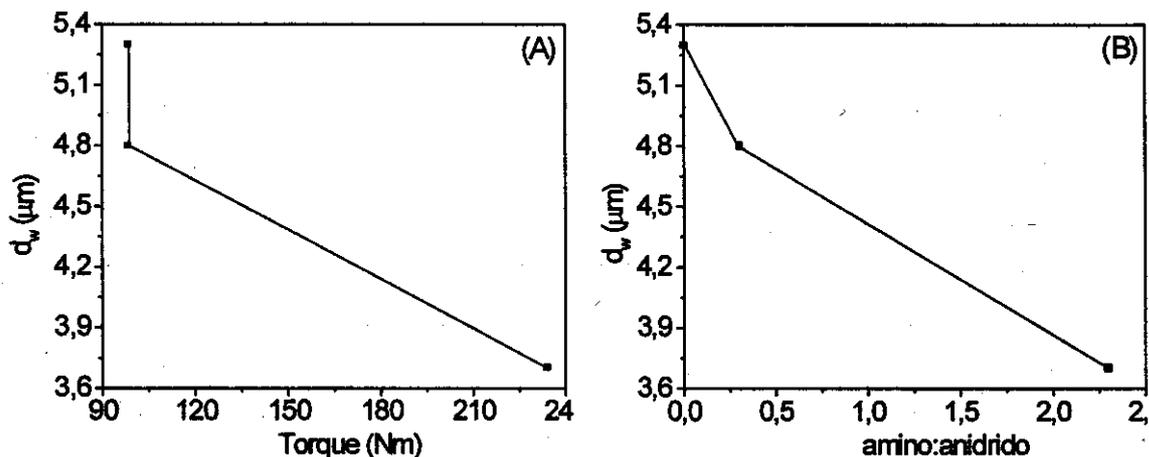


Figura 25. Diâmetro médio ponderado (d_w) para as blendas binárias não reativa, reativa I e II, na proporção 85/15, em função do torque (A) e da razão amino/anidrido (B).

Nas Figuras 26 e 27 encontram-se as fotomicrografias para as blendas PP/SBS e PP/PP-AM/SBS, respectivamente. As regiões escuras correspondem a fase elastomérica extraída com tolueno. Em todas as blendas observa-se uma dispersão homogênea dos domínios de SBS na matriz.

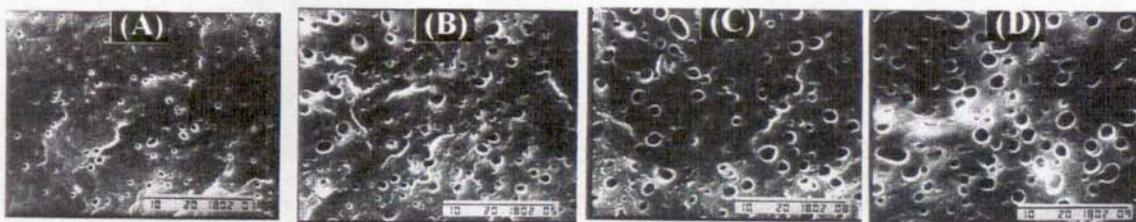


Figura 26. Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas PP/SBS, após extração da fase elastomérica, nas proporções: 95/05 (A), 85/15 (B), 80/20 (C) e 75/25 (D) (aumento: 3500 vezes).

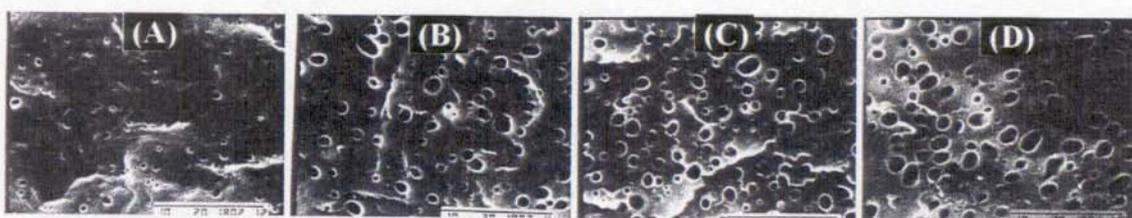


Figura 27. Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias não reativas, PP/PP-AM/SBS, após extração da fase elastomérica, nas proporções: 70/25/05 (A), 70/15/15 (B), 70/10/20 (C) e 70/05/25 (D) (aumento: 3500 vezes).

Na Figura 28A encontram-se os valores do diâmetro médio ponderado obtidos a partir da análise das micrografias das Figuras 26 e 27, em função do teor de SBS para as blendas PP/SBS e PP/PP-AM/SBS. Tanto para as blendas PP/SBS quanto para as blendas PP/PP-AM/SBS o diâmetro médio ponderado aumenta com a concentração de SBS nas misturas.

As blendas ternárias não reativas (PP/PP-AM/SBS) com teores de SBS menores ou iguais a 10% apresentam tamanhos de partículas de SBS praticamente iguais aos das correspondentes PP/SBS e tamanhos maiores quando o teor de SBS é maior que 10% (Figura 28A). Conforme já mencionado, o tamanho das partículas da fase dispersa depende da viscosidade da matriz, da razão de viscosidades e da tensão interfacial. As blendas PP/PP-AM/SBS apresentam matrizes com viscosidade inferior em relação às blendas PP/SBS e, portanto, maior razão de viscosidade (η_d/η_m) ou de torque, conforme mostrado na Figura 28B. Contudo, as blendas ternárias possuem tamanhos de partículas

iguais aos das blendas PP/SBS quando o teor de SBS é menor ou igual a 10% (Figura 28A). Isto indica que, neste caso, a viscosidade relativa das fases não é o fator determinante na dispersão de tamanhos dos domínios de SBS, mas provavelmente a tensão interfacial. Quando a concentração de SBS é maior que 10% a viscosidade da matriz, a razão de viscosidades e a tensão interfacial devem contribuir para o aumento das partículas nas blendas PP/PP-AM/SBS em relação às blendas PP/SBS.

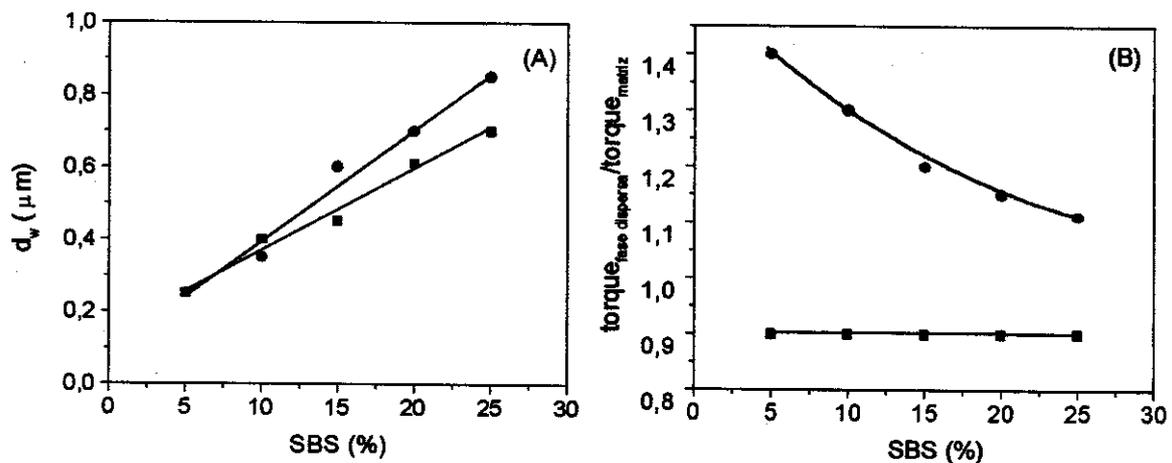


Figura 28. Tamanho da partícula (A) e razão de torques (B) em função do teor de SBS para as blendas PP/SBS (■) e ternárias não reativas, PP/PP-AM/SBS (●).

Para as blendas PP/SBS-AM a distribuição dos domínios de SBS-AM na matriz de PP não é homogênea, os domínios são mais irregulares e aparentemente, em menor quantidade comparativamente com as blendas PP/SBS e PP/PP-AM/SBS (Figura 29). A forma das partículas de SBS-AM pode ser decorrente da própria natureza do elastômero, da reticulação, da reação de enxertia do SBS-AM no PP ou do próprio processo de moldagem, que pode orientar as partículas em uma determinada direção. Os ensaios de solubilidade e a análise por FTIR permitiram a avaliação de algumas destas possibilidades, cujos resultados serão apresentados na análise dos resultados de DMA.

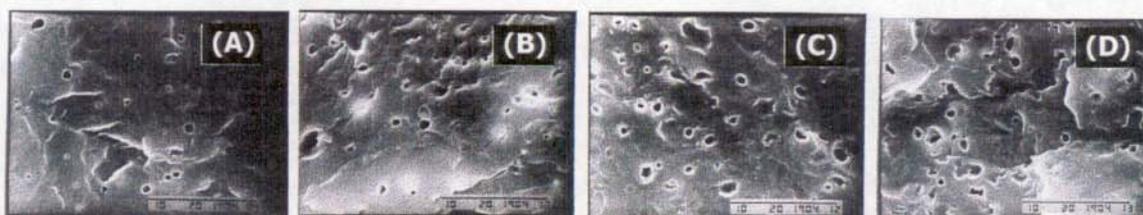


Figura 29. Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas PP/SBS-AM, após a extração da fase elastomérica, nas proporções: 95/05 (A), 85/15 (B), 80/20 (C) e 75/25 (D) (aumento: 3500 vezes).

Nas Figuras 30 e 31 estão mostradas as micrografias para as blendas ternárias reativas I e II. O diâmetro médio ponderado e a polidispersidade para as blendas ternárias reativas I e II, obtido a partir das micrografias encontram-se na Tabela 9. O diâmetro das partículas para as blendas ternárias reativas I é independente do teor de elastômero e é ligeiramente menor em relação às blendas ternárias não reativas para amostras contendo de 15 a 25% de elastômero. Este fato é atribuído à formação do copolímero de enxertia entre o SBS-AM e o PP-AM através do agente de acoplamento (4,4'-diaminodifenilmetano). O copolímero de enxertia estabiliza as partículas de SBS-AM frente à coalescência. O tamanho dos domínios para as blendas ternárias reativas II é maior em relação às blendas ternárias não reativas, contendo SBS-AM em teores inferiores a 15%. Em geral, as blendas ternárias reativas II apresentam tamanhos de partículas maiores que as correspondentes reativas I em todas as composições analisadas. Este aumento de partícula pode ser devido a ocorrência de reticulações envolvendo o SBS-AM/SBS-AM ou PP-AM/PP-AM ou à formação de alta concentração de copolímero de enxertia, o que acarreta em grande aumento de viscosidade, dificultando a dispersão do SBS-AM na matriz. Na Figura 22B foi mostrado que de fato as blendas reativas II apresentam maior torque e, portanto, maior viscosidade que as demais.

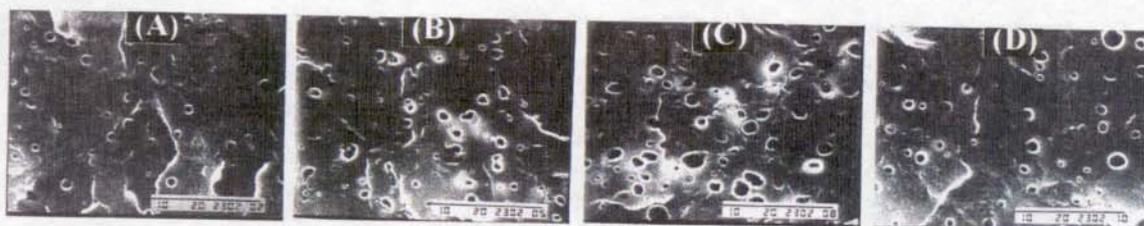


Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias reativas I após a extração da fase elastomérica, nas proporções: 70/25/05 (A), 70/15/15 (B), 70/10/20 (C) e 70/05/25 (D) (aumento: 3500 vezes).

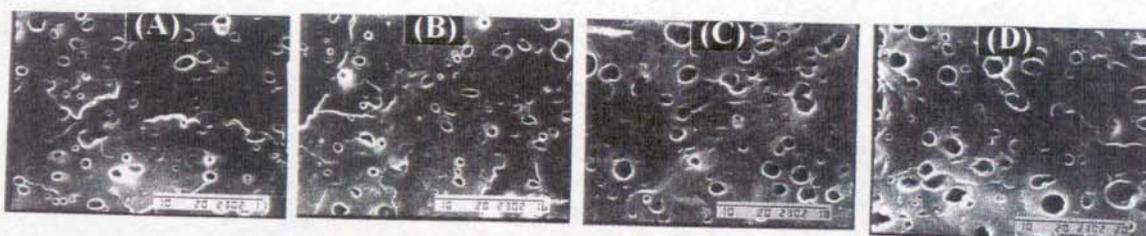


Figura 31. Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias reativas II após a extração da fase elastomérica, nas proporções: (A) 70/25/05, (B) 70/15/15, (C) 70/10/20 e (D) 70/05/25 (aumento: 3500 vezes).

Tabela 9. Diâmetro médio ponderado e polidispersidade para as blendas ternárias não reativas (PP/PP-AM/SBS), reativas I, reativas II e reativas III.

SBS (%) ou SBS-AM	Diâmetro médio ponderado (μm)							
	Não reativas		Reativas I		Reativas II		Reativas III	
	d_w	d_w/d_n	d_w	d_w/d_n	d_w	d_w/d_n	d_w	d_w/d_n
05	0,25	1,2	0,40	1,3	0,45	1,4		
10	0,35	1,3	0,40	1,4	0,60	1,5		
15	0,60	1,4	0,40	1,4	0,40	1,4	0,70	1,3
20	0,70	1,5	0,50	1,6	0,70	1,4	0,70	1,3
25	0,85	1,4	0,45	1,4	0,60	1,7	0,65	1,3

As blendas ternárias reativas III (com a razão de grupos NH_2/AM igual a 0,5/1) apresentam, em geral, uma morfologia muito semelhante à das blendas PP/SBS-AM (Figura 32). As blendas 70/10/20 e 70/05/25 caracterizam-se pelos

domínios menos esféricos em relação às demais blendas ternárias com composições similares. Isto pode ser melhor avaliado através da razão de aspecto.

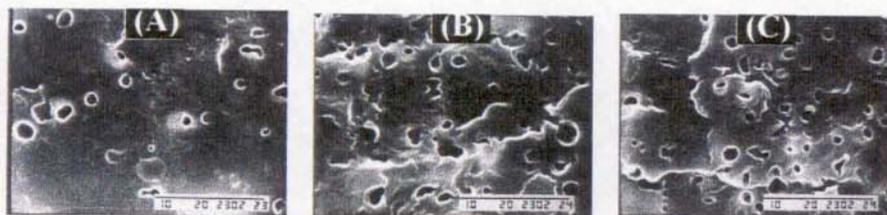


Figura 32. Micrografias eletrônicas de varredura para as blendas ternárias reativas III após a extração da fase elastomérica, nas proporções: 70/15/15 (A), 70/10/20 (B), 70/05/25 (C) (aumento: 3500 vezes).

A caracterização da forma das partículas pode ser avaliada através da razão de aspecto, que é a razão média entre o tamanho do maior eixo pelo menor eixo de cada partícula. Quanto mais próxima de 1 for a razão de aspecto, mais a forma da partícula se aproxima da forma esférica. O afastamento da razão de aspecto de 1 pode refletir ainda a irregularidade de forma. A razão de aspecto para as blendas está mostrada na Figura 33.

De um modo geral, com exceção das blendas PP/SBS-AM, a razão de aspecto é independente do teor de elastômero. Para um mesmo teor de elastômero, a razão de aspecto tende a aumentar da blenda ternária não reativa para a reativa I, para a reativa II e então para a reativa III. O torque ou a viscosidade no estado fundido tem comportamento similar, ou seja aumenta na mesma ordem que a razão de aspecto (Figura 22B). O aumento de viscosidade é atribuído à formação do copolímero de enxertia e a uma possível reticulação, devendo estes serem responsáveis também pela formação de domínios irregulares. Por outro lado, o aumento do teor de copolímero de enxertia, ao passar da blenda ternária não reativa para a reativa I, II e III deveria causar a diminuição do tamanho dos domínios, o que ocorre em algumas composições e em outras não, conforme observado na Tabela 9. Ensaio de solubilidade em o-

xileno à quente mostraram uma maior fração de insolúveis para as blendas reativas II comparativamente com as reativas I, à medida que a fração elastomérica aumenta. Estes resultados demonstram que a morfologia destas blendas é governada pela tensão interfacial e pela viscosidade, ambas variáveis dependentes do teor de copolímero de enxertia e da densidade de reticulação.

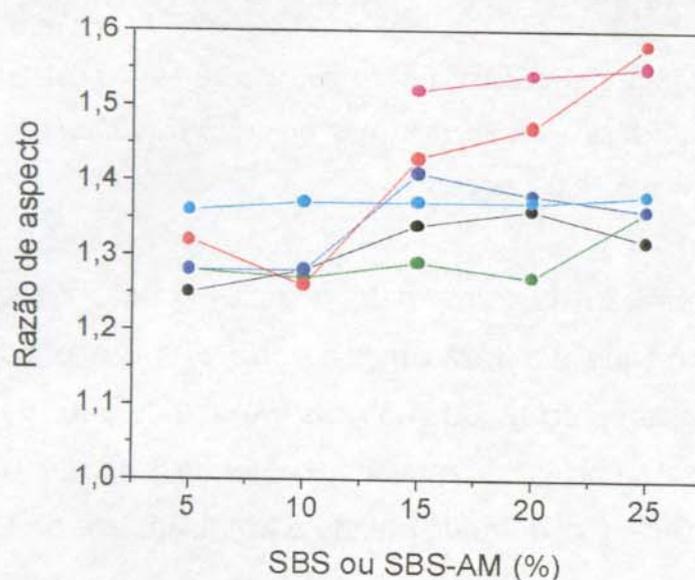


Figura 33. Razão de aspecto em função do teor de elastômero para as blendas PP/SBS (●), PP/SBS-AM (●), PP/PP-AM/SBS (●), ternárias reativas I (●), ternárias reativas II (●) e ternárias reativas III (●).

Fixando-se a concentração de elastômero em todas as blendas ternárias pode ser avaliado o comportamento do tamanho das partículas da fase dispersa em função da razão de grupos amino/anidrido nas blendas (Figura 34). Observa-se que para cada teor de elastômero, o tamanho mínimo de domínio é atingido em diferentes razões de grupos amino/anidrido. Assim, a blenda reativa contendo 25% de SBS-AM apresenta menores domínios quando a proporção entre os grupos reativos amino/anidrido é 2,5/1 (blenda reativa I). Para as blendas contendo 20% de SBS-AM o diâmetro médio ponderado mínimo é deslocado para 1,8/1 (blenda reativa I) e para as blendas contendo 15% de SBS-AM o diâmetro médio ponderado é mínimo para a razão 1,2/1 (blenda reativa I).

Para as demais composições não se observa um mínimo para o diâmetro das partículas. Estes resultados tem algumas implicações:

1. O copolímero de enxertia não deve ser formado em maior extensão quando os grupos funcionais reativos estão em condições estequiométricas.
2. O aumento na concentração de SBS-AM requer um aumento na concentração de diamina para a minimização do tamanho de partículas, ou seja, requer um aumento da concentração de copolímero de enxertia.
3. Acima da razão ótima de grupos amina e anidrido para a minimização do tamanho de domínios, devem ocorrer reações paralelas, tais como a reticulação do PP-AM e do SBS-AM, o que dificulta a dispersão do elastômero.

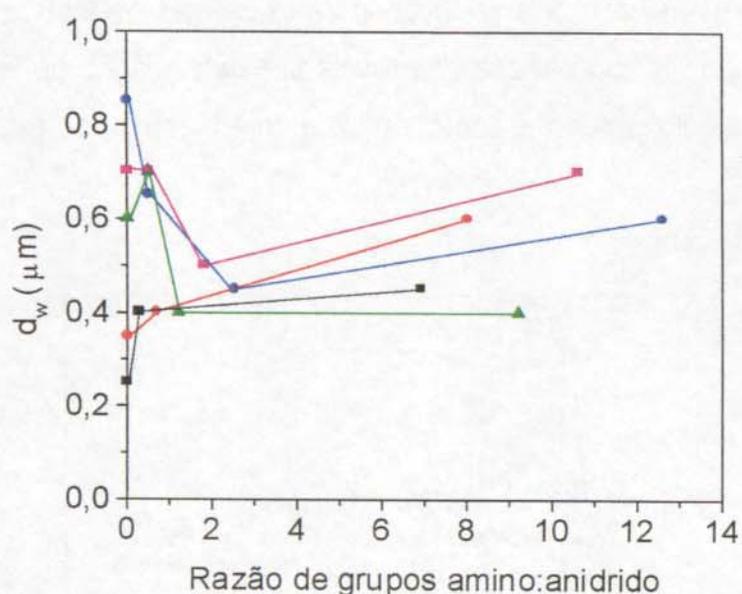


Figura 34. Diâmetro médio ponderado dos domínios em função da razão amina/anidrido para as blendas ternárias reativas I, II e III contendo 5 (■), 10 (●), 15 (▲), 20 (■) e 25% de elastômero (●).

4.3.2.3 Difratometria de Raio-X

Os difratogramas de raio-X para o PP antes e após processamento e para o PP-AM processado estão mostrados na Figura 35. O padrão de difração do PP e do PP-AM exibe vários picos dos quais os 5 principais ocorrem em valores de 2θ iguais a 14,0; 16,8; 18,6; 21,0 e 21,8°, correspondendo aos picos de difração de (110), (040), (130), (111) e (131), característicos da forma cristalográfica α , de estrutura de célula unitária monoclinica. Após processamento do PP no reômetro ocorre uma diminuição do pico a hkl (110) e um aumento em (040) indicando que o crescimento dos cristais ocorre de forma mais pronunciada na direção do plano perpendicular a (040) do que na direção perpendicular ao plano (110)⁷⁵. Algumas possíveis causas para a variação da intensidade podem ser a variação no tamanho do esferulito ou em sua distribuição, a deformação na vizinhança do esferulito causada pelo processamento ou pela moldagem, por exemplo, entre outras.

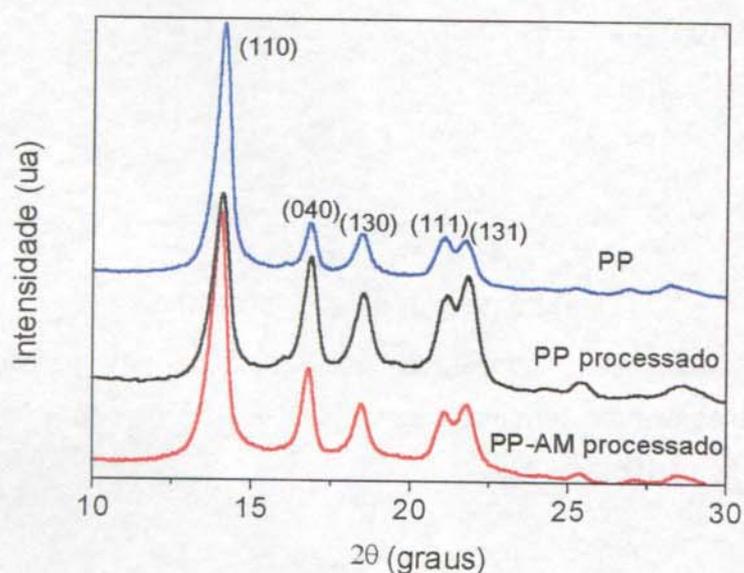


Figura 35. Difratogramas de raio-X para o PP antes (—) e após (—) processamento e para o PP-AM processado (—).

A adição de 5 a 20% de SBS ao PP não produz alterações significativas nos difratogramas de raio-X para as blendas PP/SBS (Figura 36). A blenda contendo 25% de SBS apresenta além dos picos característicos da forma α do PP, um pico adicional em 2θ igual a $15,93^\circ$. O aparecimento deste pico sugere a ocorrência de outra forma cristalina além da forma α . O PP isotático pode cristalizar, além da forma α , nas formas β hexagonal e γ triclínica. A reflexão em 2θ igual a $15,93^\circ$ tem sido relacionada na literatura com a forma β ¹⁰⁴. O aparecimento da forma β no PP pode ser devido às condições de moldagem e ao processo de nucleação dos cristais. Ryu e colaboradores atribuíram à formação de cristais na forma β no PP ao rápido resfriamento do material fundido, ou seja, com o rápido aumento na viscosidade na faixa de temperatura de cristalização¹⁰⁴. O aparecimento da forma β na blenda PP/SBS, 75/25, sugere a perturbação da cinética e do mecanismo de cristalização do PP em decorrência da fase elastomérica.

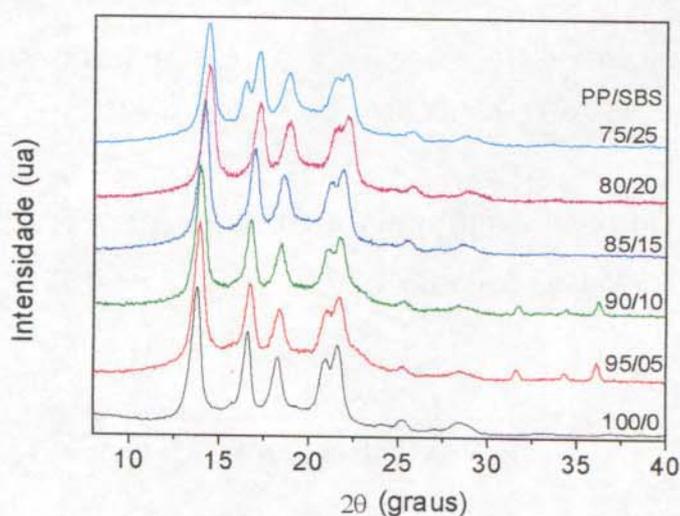


Figura 36. Difratogramas de raio-X para o PP e para as blendas PP/SBS: 100/0 (—), 95/05 (—), 90/10 (—), 85/15 (—), 80/20 (—) e 75/25 (—).

As blendas ternárias reativas I e II mostraram padrões de difração semelhantes ao PP puro com exceção das blendas reativas I contendo 15 e 20% de SBS-AM e da blenda reativa II contendo 15% que apresentam o pico

característico da forma β (Figura 37). A proporção entre estas duas formas geralmente depende das condições de moldagem e do processo de nucleação, conforme já mencionado anteriormente. Entretanto, as condições de moldagem foram as mesmas para todas as amostras.

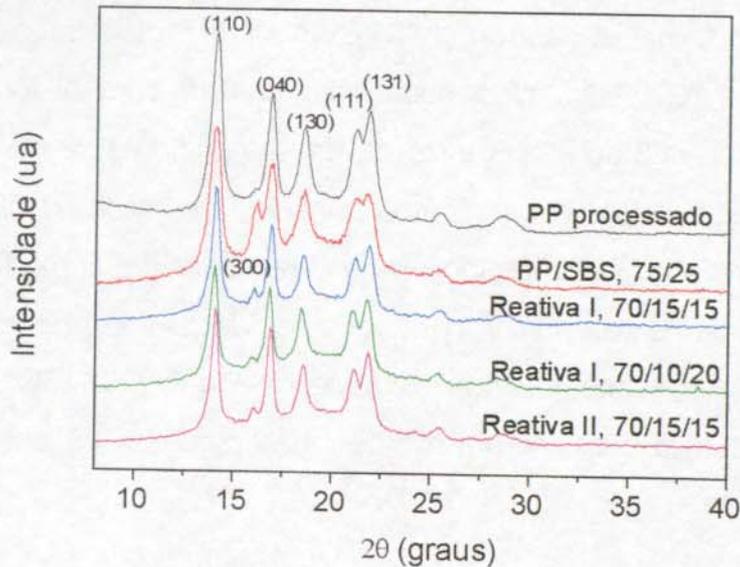


Figura 37. Difratogramas de raio-X para o PP (—) e para as blendas PP/SBS, 75/25, (—), reativa I, 70/15/15 (—) e 70/10/20 (—) e reativa II, 70/15/15 (—).

A quantidade relativa da forma β é usualmente descrita em termos do valor K , que é definido pela equação 11¹⁰⁵:

$$K = \frac{H(300)}{H(300) + H(110) + H(040) + H(130)} \quad (11)$$

onde $H(110)$, $H(040)$ e $H(130)$ são as alturas dos 3 picos da forma α e o $H(300)$ a altura do pico da forma β . A partir desta equação foram obtidos valores de K iguais a 15, 8, 3 e 4% para as blendas PP/SBS, 75/25, reativas I, com 15 e 20% SBS, e reativas II, com 15% SBS, respectivamente. A proporção entre as fases monoclinica e hexagonal na matriz é afetada pela fração e natureza da borracha e pela presença e extensão do copolímero de enxertia.

4.3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A partir das curvas de DSC (apêndice II) foi determinado o grau de cristalinidade para o PP, para o PP-AM e para as respectivas blendas. O grau de cristalinidade corresponde a 63 e 62% para o PP e PP-AM processados, respectivamente. A cristalinidade do PP (63%) não é alterada significativamente nem pela incorporação da fase dispersa e nem pela adição do PP-AM (Tabela 10).

Tabela 10. Grau de Cristalinidade para as blendas binárias e ternárias determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Elastômero (%)	PP/SBS (%)	PP/SBS-AM (%)	Ternária Não Reativa (%)	Ternária Reativa I (%)	Ternária Reativa II (%)	Ternária Reativa III (%)
05	61	61	64	61	60	
10	63	57	65	62	62	
15	61	58	62	64	61	63
20	61	62	59	65	62	64
25	61	63	61	64	63	65

4.3.2.5 Ensaio Dinâmico-Mecânico (DMA)

Ensaio dinâmico-mecânico (DMA) foram realizados para verificar a extensão com que a reação de enxertia altera as características da matriz semicristalina de PP, de PP-AM e da fase elastomérica dispersa. As curvas normalizadas do módulo de perda em função da temperatura, $E'' \times T$, para os componentes puros são mostradas na Figura 38. Os picos nas curvas $E'' \times T$ são atribuídos à transições ou relaxações, sendo a temperatura correspondente aos máximos tomada como a temperatura de transição. O PP e o PP-AM possuem, além da transição vítrea, T_g , (à 4 e 7°C, respectivamente), duas relaxações secundárias largas, uma que se estende de -115 até -25°C e a outra de 39 até 150°C. A primeira, é atribuída à relaxações dos grupos metila e a segunda à

relaxações envolvendo a fase cristalina. A fusão da fase cristalina do PP não pode ser verificada nas condições experimentais utilizadas. O SBS, o SBS-AM e o SBS-AM purificado apresentam apenas uma transição na faixa de temperatura analisada, relativa a transição vítrea, em -91 , -93 e -85°C , respectivamente (Figura 38). A transição relativa a transição vítrea do bloco do poliestireno no SBS não pode ser observada em virtude do limite de sensibilidade do aparelho usado para obter as medidas.

As blendas apresentam duas relaxações principais relativas às transições vítreas da fase dispersa e da matriz (Figura 39). A temperatura de transição vítrea da matriz nas blendas não sofre deslocamentos significativos, enquanto que pequenos deslocamentos podem ser observados para a temperatura de transição vítrea da fase dispersa, principalmente para as blendas reativas II, em virtude do efeito plastificante da diamina. Algumas blendas PP/SBS-AM, reativa I e reativa II apresentam um ombro na transição vítrea da fase elastomérica.

A área da curva do módulo de perda em função da temperatura é proporcional à energia mecânica dissipada pelo sistema por ciclo, que por sua vez é proporcional à concentração de espécies, grupos ou segmentos que sofrem relaxações nesta faixa de temperatura. A área para o pico, das curvas normalizadas de $E'' \times T$, relativo à transição vítrea do SBS ou SBS-AM foi determinada no intervalo de temperatura de -124°C à -66°C e para o pico relativo

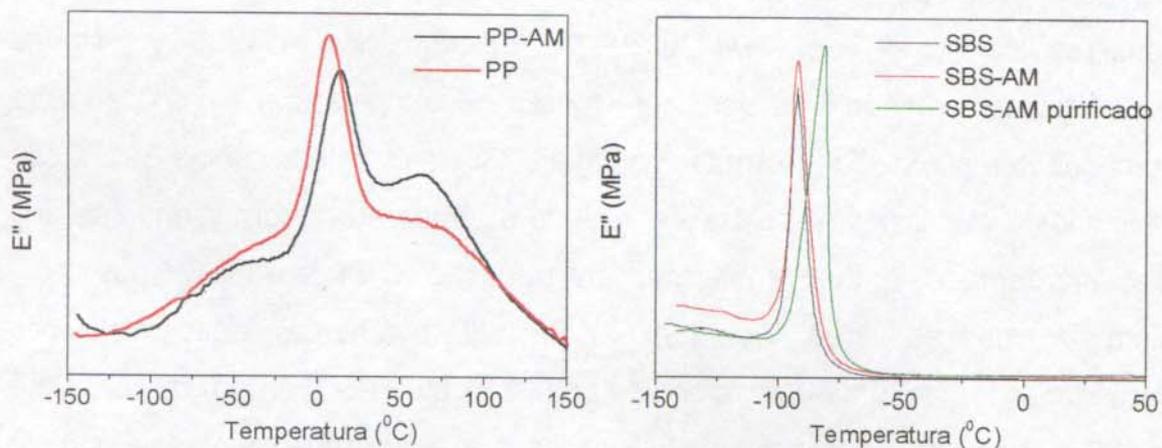


Figura 38. Curvas normalizadas de $E'' \times T$ para os componentes puros.

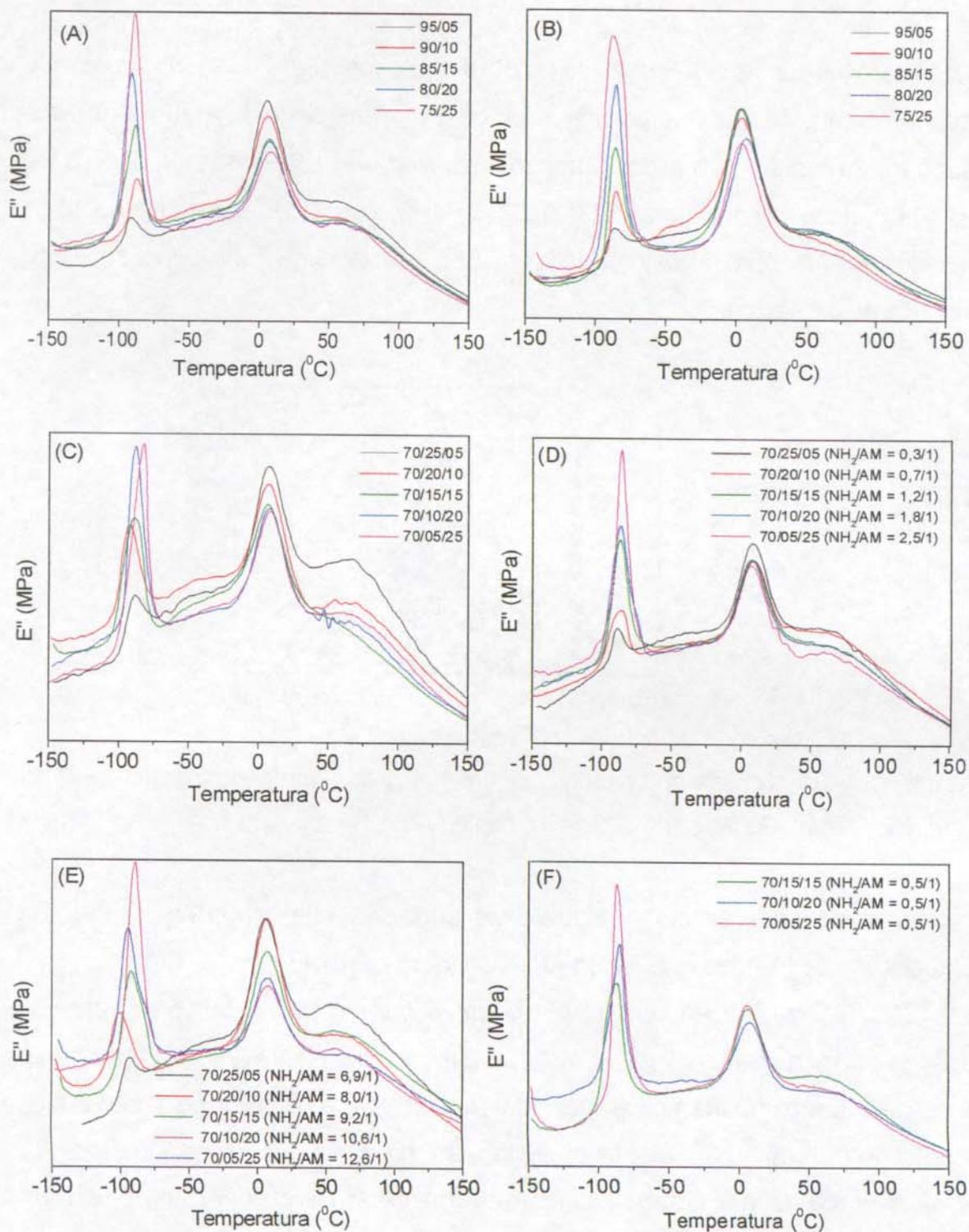


Figura 39. Curvas normalizadas de $E'' \times T$ para as blends PP/SBS (A), PP/SBS-AM (B), PP/PP-AM/SBS (C), ternárias reativas I (D), II (E) e III (F).

à transição vítrea do PP ou PP-AM no intervalo de -66°C à -46°C , conforme mostra a Figura 40, para os polímeros puros e para as blendas. A área dos picos relativos à transição vítrea dos componentes puros PP, PP-AM, SBS, SBS-AM e SBS-AM purificado equivale a 0,23; 0,22; 0,24; 0,31 e 0,31, respectivamente. A área do SBS-AM puro é maior que a do SBS, provavelmente, devido ao efeito plastificante da diamina.

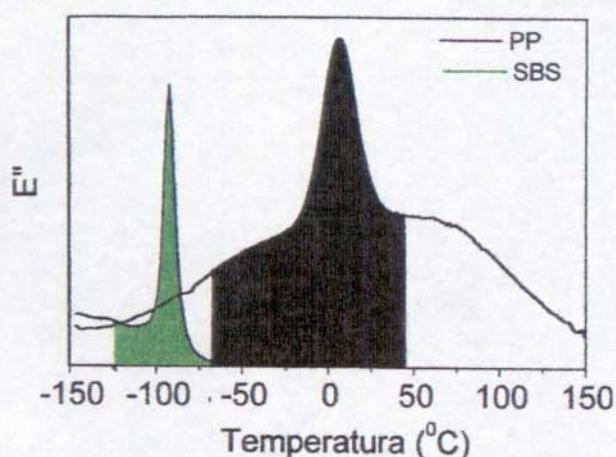


Figura 40. Área hachurada corresponde a área integrada para o pico, das curvas $E'' \times T$, relativo à transição vítrea do SBS (—) e do PP (—).

A área para os picos relativos às principais relaxações em função da composição das blendas está mostrada nas Figuras 41 e 43.

Na Figura 41A encontram-se as áreas para o pico relativo à transição vítrea da fase dispersa ($\text{Área}_{\text{ Fase dispersa}}$) para as blendas PP/SBS. Observa-se, neste caso, um comportamento linear da área em função do teor de SBS. Para as blendas PP/SBS-AM há uma leve diminuição na área dos picos referentes à transição vítrea da fase dispersa comparativamente às blendas PP/SBS, porém há um claro desvio da linearidade em relação à composição. Este comportamento não era esperado pois a área relativa ao SBS-AM puro é maior que a relativa ao SBS. Esta diminuição na área para as blendas PP/SBS-AM reflete uma diminuição na flexibilidade das cadeias da fase dispersa decorrente, provavelmente, da ocorrência de reação de reticulação e talvez de uma reação de enxertia ao PP.

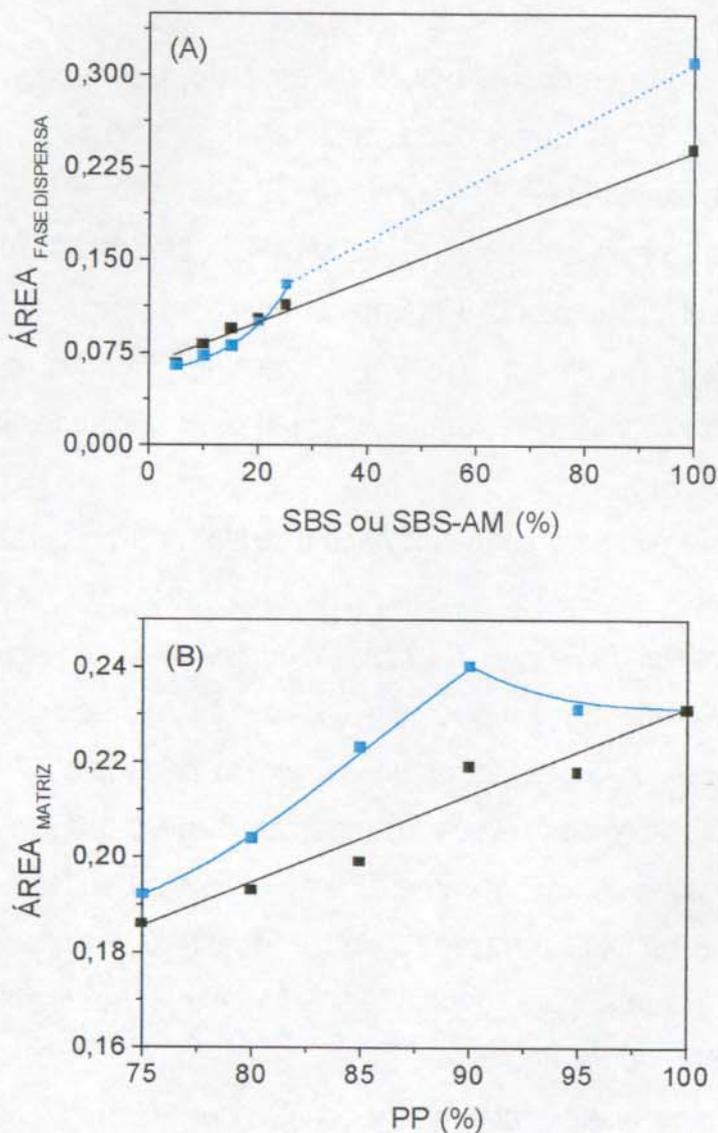


Figura 41. Área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa (A) e à transição vítrea da matriz (B) para as blendas PP/SBS (■) e PP/SBS-AM (■).

Com relação à influência do SBS e do SBS-AM nas relaxações da matriz, observa-se que a área do pico E'' referente à transição vítrea da matriz para as blendas PP/SBS e PP/SBS-AM diminui à medida que o teor de elastômero aumenta. As blendas PP/SBS-AM apresentam um aumento na área comparativamente às blendas PP/SBS, com composição similar, evidenciando um aumento de flexibilidade na matriz (Figura 41B). Este aumento pode refletir a

plastificação da matriz pela diamina, a ocorrência de reações entre a matriz e a fase dispersa ou ainda a degradação da matriz.

A hipótese de que ocorre reação de enxertia nas blendas PP/SBS-AM foi comprovada por FTIR através da análise das frações provenientes da solubilização das blendas PP/SBS-AM, 90/10 e 75/25, em o-xileno à quente, que é um bom solvente para o PP e para o SBS-AM. A blenda 90/10 apresentou-se totalmente solúvel em o-xileno à quente enquanto que a blenda 75/25 gerou 14,4% de resíduo insolúvel, R_1 . Em ambas as blendas o sobrenadante apresentou aspecto turvo. O resíduo R_1 da blenda 75/25 é constituído por 3,6% de PP e 96,4% de SBS-AM.

A fração de polímero solúvel no sobrenadante foi precipitada pela adição de acetona, filtrada, seca e redissolvida em clorofórmio. Esta última etapa gerou uma fração insolúvel (R_2), que foi isolada e analisada por espectroscopia de infravermelho, e uma fração solúvel (S_1) que após precipitação e secagem também foi analisada. Os espectros encontram-se na Figura 42. O espectro da fração R_2 das duas blendas mostra bandas características do PP e do SBS-AM, sugerindo a formação de um copolímero de enxertia. As bandas relativas ao SBS-AM são mais intensas para a fração R_2 da blenda 90/10. É possível que parte do copolímero de enxertia para a blenda 75/25 esteja na forma reticulada e, conseqüentemente, no resíduo R_1 .

Também por análise dinâmico-mecânica, observou-se que a diferença entre as áreas do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz para as blendas PP/SBS-AM e PP/SBS diminui com o aumento da concentração de SBS-AM (Figura 41B). Isto significa que o aumento na concentração de SBS-AM implica em menor extensão de enxertia, ou seja, menor consumo de SBS-AM e de PP. Os dados de morfologia mostraram que os domínios do elastômero são menores quando a fase dispersa está em menor proporção, tem-se então, uma área superficial relativa de contato maior com a matriz, o que favorece a ocorrência de reação com a mesma. Com o aumento do teor da fase dispersa há um aumento no tamanho dos domínios, logo a área de contato relativa torna-se

menor e a reação deve ocorrer em menor extensão. Quanto ao aspecto dos domínios da fase dispersa pode-se dizer que a razão de aspecto para as blendas PP/SBS-AM aumenta com a concentração do elastômero (Figura 33) devido ao aumento no grau de reticulações, uma vez que a blenda 90/10 é totalmente solúvel e a 75/25 apresenta uma fração de insolúveis.

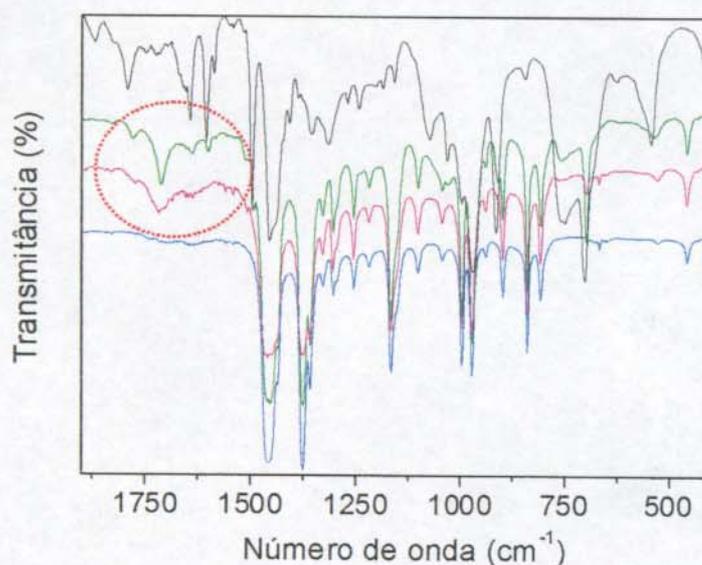


Figura 42. Espectros de infravermelho para o SBS-AM puro (—), PP puro (—) e para a fração insolúvel R₂, da blenda PP/SBS-AM: 90/10 (—) e 75/25 (—).

Na Figura 43A encontra-se a área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa para as blendas ternárias. Novamente, como a área do SBS-AM puro é maior que a do SBS esperava-se que a área das blendas ternárias reativas fosse maior comparativamente às não reativas. Contudo, as blendas reativas apresentam áreas semelhantes às não reativas. Isto indica uma diminuição na mobilidade do elastômero devido à formação do copolímero de enxertia e à ocorrência de reticulações.

Com relação às relaxações da matriz será analisado, primeiramente, a influência da adição de PP-AM no comportamento dinâmico-mecânico das blendas ternárias (Figura 43B).

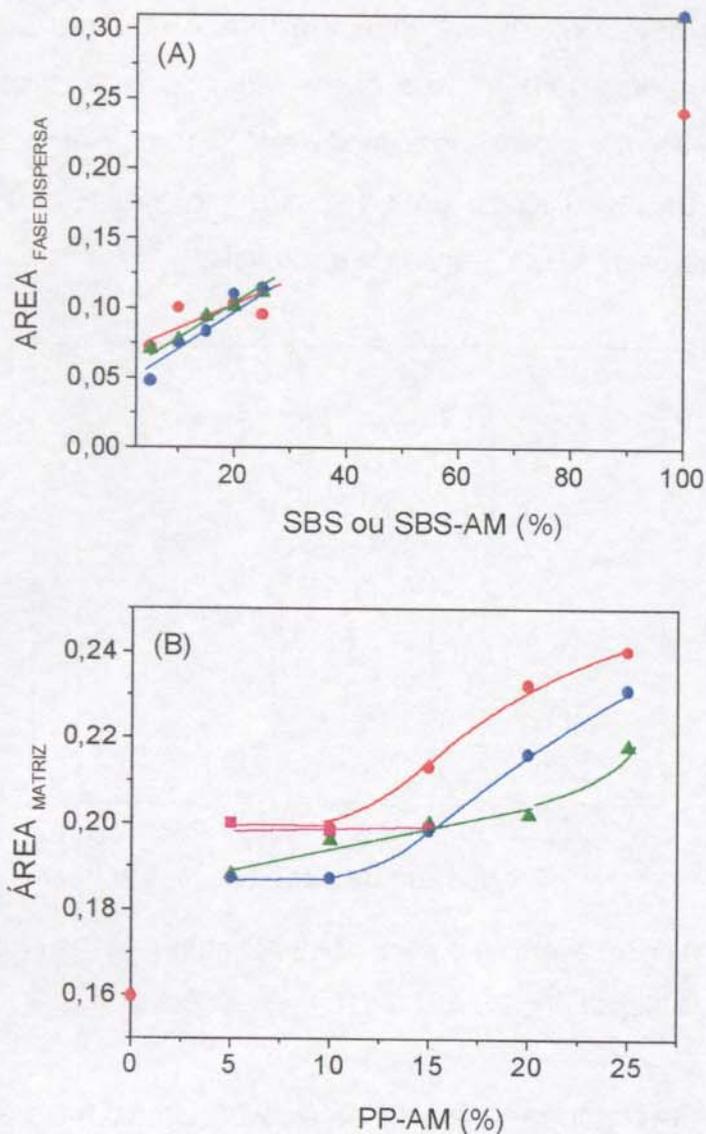


Figura 43. Área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa (A) e à transição vítrea da matriz (B) para as blendas ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

Na Figura 43B é possível visualizar o aumento da área do pico E'' referente à transição vítrea da matriz para as blendas ternárias não reativas com o teor de PP-AM, bem como a sua dependência não linear. A contribuição do PP-AM para as relaxações da matriz é superior à simples aditividade. Uma possível causa para este fato pode ser a plastificação do PP pelo PP-AM. A diminuição do grau de cristalinidade seria outra hipótese, mas não há diferença significativa nesta

propriedade, conforme determinado por DSC (item 4.3.2.4), portanto, a primeira hipótese parece mais provável. No caso das blendas ternárias reativas, as contribuições para as relaxações da matriz podem ser:

1. O possível efeito de plastificação do PP-AM.
2. A presença de amina residual do SBS-AM, que pode migrar para a fase do PP, plastificando-a.

Desta forma, as relaxações da matriz irão representar as contribuições devido ao PP-AM, à amina livre e ainda à copolimerização.

As blendas ternárias reativas, ao contrário das binárias PP/SBS-AM (Figura 41B), apresentam áreas relativas à transição vítrea da matriz menores do que as correspondentes blendas não reativas (Figura 43B). Esta diminuição sugere que o PP-AM, antes solubilizado na matriz, está concentrado na interface e comprometido com a reação de enxertia com o SBS-AM ou ainda com a sua própria reticulação.

Quando pequenas quantidades de PP-AM estão presentes (menores que 15%), ou seja, altos teores de SBS-AM, o que implica em um maior teor de diamina e em um aumento no tamanho das partículas de SBS-AM, o comportamento para as blendas reativas I se aproxima do comportamento das não reativas. Isto ocorre porque uma fração menor da diamina é consumida na reação entre PP-AM/SBS-AM (uma vez que a probabilidade da reação de enxertia entre o SBS-AM e o PP-AM ocorrer diminui com o aumento do tamanho dos domínios), PP-AM/PP-AM ou SBS-AM/SBS-AM. O restante da diamina plastifica a matriz. As blendas reativas II apresentam um excesso maior de diamina comparativamente às reativas I, o que favorece a ocorrência de enxertia ou reticulação, ou seja, há um consumo maior de diamina e de PP-AM, por isso a área das blendas reativas II é menor do que a das correspondentes reativas I. Por outro lado, na presença de altos teores de PP-AM (maiores que 15%), o que implica em menores teores de SBS-AM e de diamina e em menores tamanhos de partículas de SBS-AM, a diamina nas blendas reativas I é consumida, em sua maioria, na reação entre PP-AM/SBS-AM, PP-AM/PP-AM ou SBS-AM/SBS-AM. O

efeito plastificante é minimizado e, como consequência, a área se afasta mais das blendas não reativas. Nestas condições, a área para as blendas reativas II é maior que a área para as blendas reativas I devido ao menor consumo de diamina e PP-AM nas reações. Isto mostra claramente que a extensão de formação do copolímero de enxertia e da reticulação depende da composição e do teor de diamina livre.

Para as blendas reativas III o valor da área relativa à transição vítrea da matriz é independente da composição (Figura 43B) e os valores são iguais aos das blendas não reativas, com exceção da blenda reativa III na proporção 70/15/15. Isto mostra que o PP-AM, nesta blenda, não está atuando como plastificante para o PP devido ao seu total comprometimento com a reação de enxertia e que a reação de enxertia deve ocorrer em maior extensão nesta blenda comparativamente às blendas 70/10/20 e 70/05/25. Estes dados mostram também que o excesso de diamina realmente plastifica a matriz.

Na Figura 44 é mostrada a área do pico E" relativo à transição vítrea da matriz em função da razão molar de grupos amino e anidrido. De um modo geral, o aumento da razão amino/anidrido causa uma diminuição na área. Uma possível explicação para esta observação pode ser o consumo de PP-AM, seja na forma de copolímero de enxertia ou na reticulação. Como há diminuição de área, ou seja, diminuição de mobilidade de cadeia, é provável que a reticulação seja significativa.

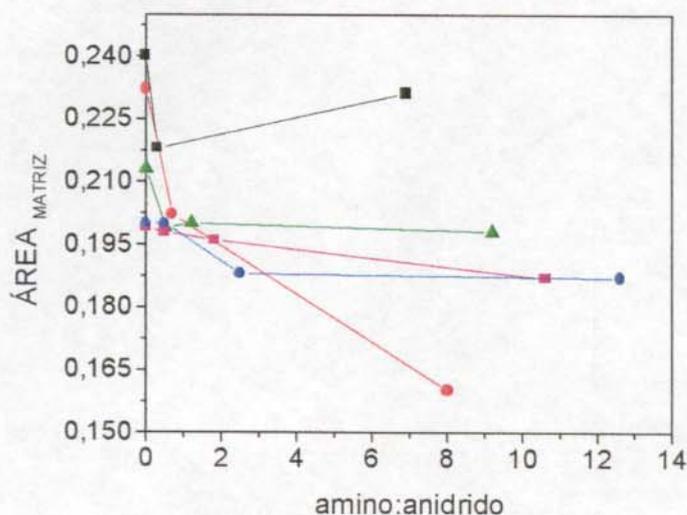


Figura 44. Área do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias reativas I, II e III contendo: 5 (■), 10 (●), 15 (▲), 20 (■) e 25% de elastômero (●).

Na Figura 45 é mostrado a dependência da área do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz com o diâmetro médio de partícula (d_w). Para as blendas PP/SBS e PP/PP-AM/SBS a área da matriz diminui linearmente com o aumento do d_w (Figura 45A). Isto ocorre porque o diâmetro médio aumenta com o aumento do teor de elastômero. As blendas PP/SBS-AM apresentam um máximo na área do pico relativo à transição vítrea da matriz quando o d_w é igual a $1,25\mu\text{m}$ que corresponde a um teor de SBS-AM de 10%. Neste ponto a matriz está mais flexibilizada, devido ao maior grau de enxertia com o elastômero.

Para as blendas ternárias reativas a relação da área do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz com o d_w é mais complexa (Figura 45B), refletindo todos os possíveis efeitos que ocorrem na mistura reativa: copolimerização, reticulação e plastificação.

Na Figura 46 encontram-se as curvas normalizadas do módulo de armazenamento em função da temperatura, $E' \times T$, para os componentes puros. A curva de E' em função da temperatura referente ao PP puro apresenta uma queda no valor do módulo de E' em torno de 4°C , relacionada à transição vítrea,

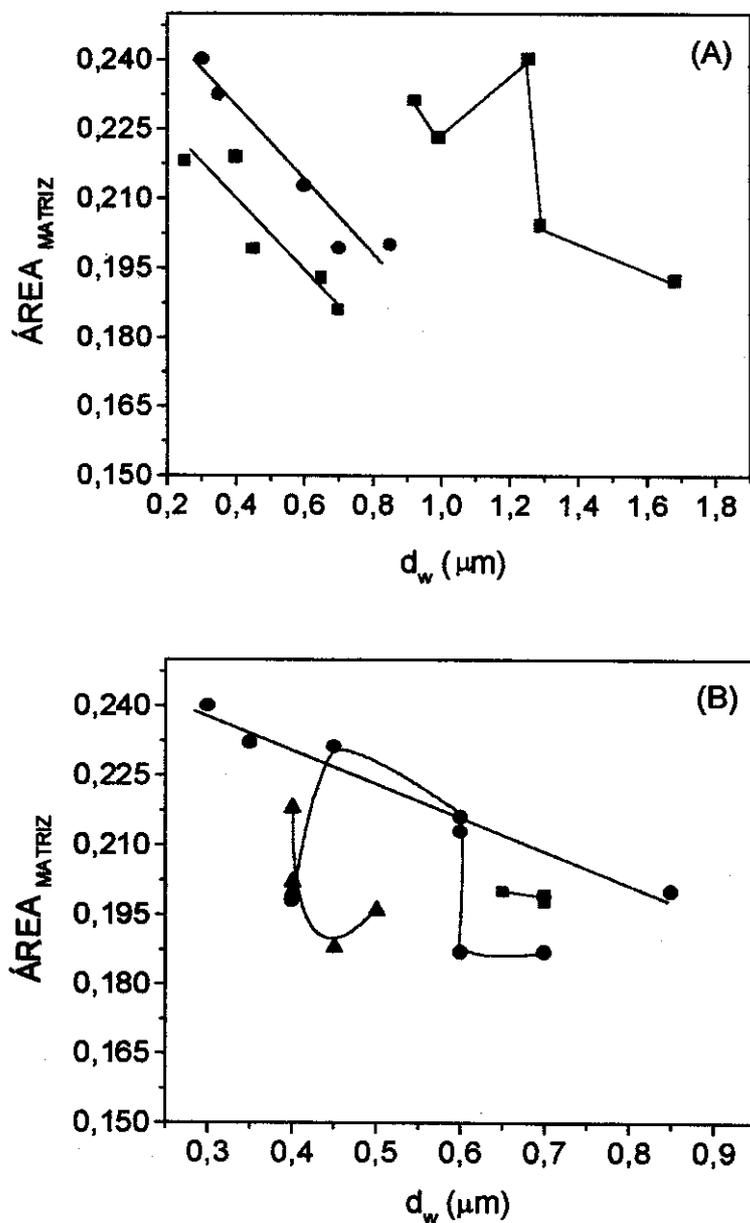


Figura 45. Área do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz em função do diâmetro médio de partícula (d_w) para as blendas (A): PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■) e ternárias não reativas (●); (B): ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

seguida por duas quedas, uma em aproximadamente 80°C , devido à fusão da fase cristalina e a outra em torno de 50°C . O perfil da curva de E' para o PP-AM é semelhante ao do PP. A relaxação intermediária em torno de 50°C pode ser

atribuída às relaxações da fase cristalina envolvendo transições da fase amorfa próximo à interfase¹⁰⁶.

A curva $E' \times T$ para o SBS puro apresenta uma queda em torno de -92°C devido à transição vítrea do bloco de polibutadieno. Na região vítrea o valor do módulo para o SBS e o SBS-AM é comparável porém na região elástica o módulo do SBS-AM é maior evidenciando um aumento na força elástica, possivelmente em função da reticulação. Quando o SBS-AM é reprocessado a 170°C (condição de processamento das blendas) o módulo na região elástica equipara-se ao módulo do SBS-AM obtido a 150°C indicando que o grau de reticulação não é alterado significativamente. A T_g para o SBS-AM processado a 170°C é deslocada para temperaturas maiores devido provavelmente a maior enxertia de segmentos rígidos de anidrido maleico ao SBS nestas condições.

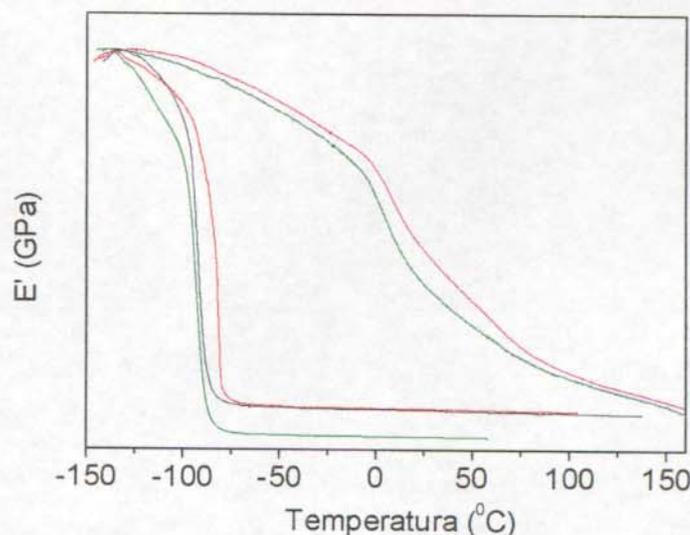


Figura 46. Curvas normalizadas de $E' \times T$ para o SBS processado a 150°C (—), SBS-AM, processado a 150°C (—), SBS-AM reprocessado a 170°C (—), PP processado a 170°C (—) e PP-AM, processado a 170°C (—).

Na Figura 47 são mostradas as curvas normalizadas do módulo de armazenamento em função da temperatura, $E' \times T$, para os 5 tipos de blendas. De uma forma geral, pode se observar que a adição do elastômero à matriz promove uma queda sistemática no módulo do PP entre a transição vítrea do

elastômero e do PP e também na faixa de temperatura em que os ensaios mecânicos foram realizados ($\sim 25^{\circ}\text{C}$).

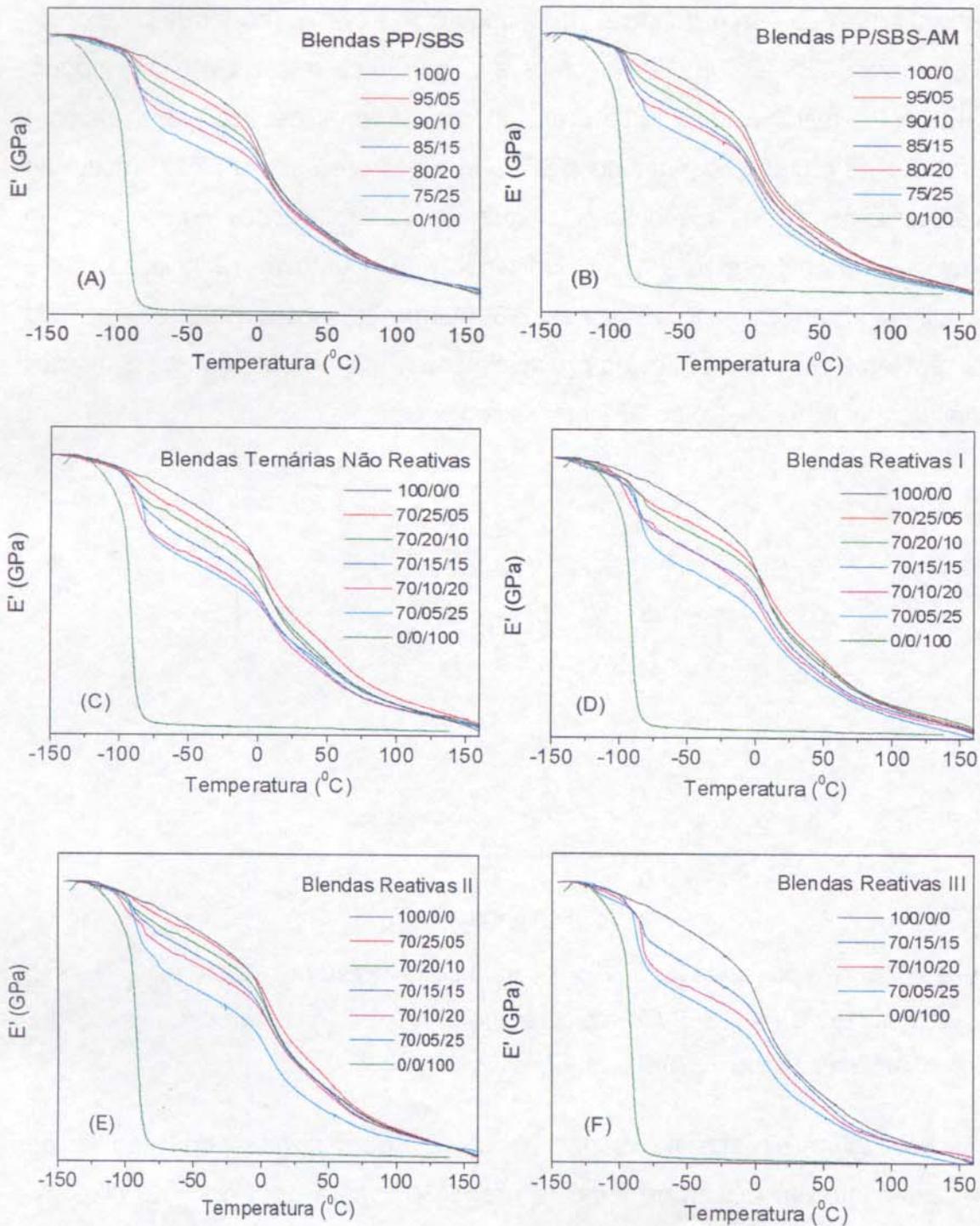


Figura 47. Curvas normalizadas de $E' \times T$ para as blendas PP/SBS (A), PP/SBS-AM (B), ternárias não reativas (C), reativas I (D), reativas II (E) e reativas III (F).

4.3.2.6 Ensaios Mecânicos de Tração

O efeito da adição do elastômero, do PP-AM e da natureza do elastômero sobre o módulo de Young do PP está mostrado nas Figuras 48 à 50. A adição do SBS, do SBS-AM e do PP-AM ao PP gera uma diminuição linear no módulo de Young tanto para as blendas binárias (PP/SBS e PP/SBS-AM), quanto para as ternárias. Esta diminuição do módulo pode ser devido ao baixo módulo do SBS e do SBS-AM incorporados à matriz de PP ou a diminuição da cristalinidade do PP. Entretanto, conforme já visto anteriormente, a cristalinidade do PP não varia nas blendas (Tabela 10).

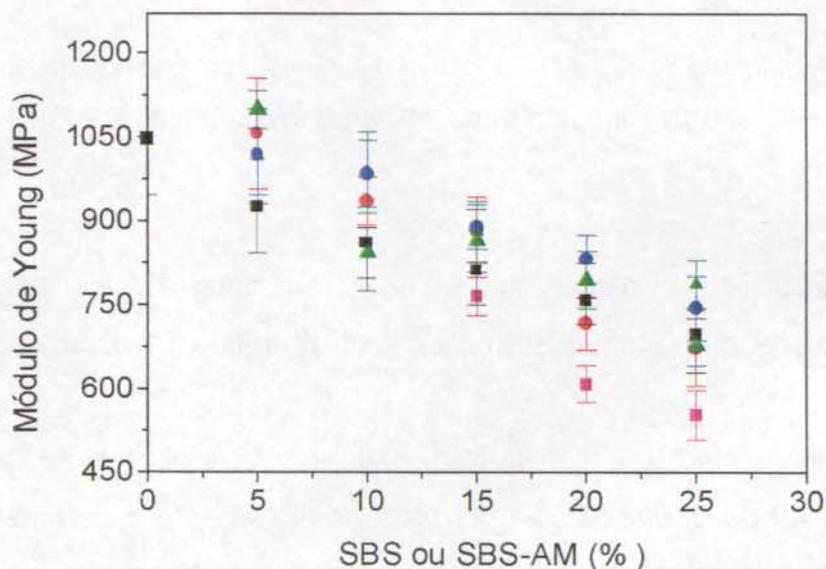


Figura 48. Módulo de Young em função do conteúdo de elastômero para as blendas PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■), ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

Há uma diminuição considerável no módulo de elasticidade das blendas quando a razão NH_2/AM é igual a 0,5/1 (Figura 49), mesmo sendo o grau de cristalinidade destas blendas equivalente ao das demais blendas, em torno de 61% (Tabela 10). Essa diminuição do módulo pode evidenciar uma interação maior entre a matriz e a fase dispersa. Entretanto, os dados sobre a morfologia mostraram que o copolímero de enxertia não é formado em maior extensão nestas condições.

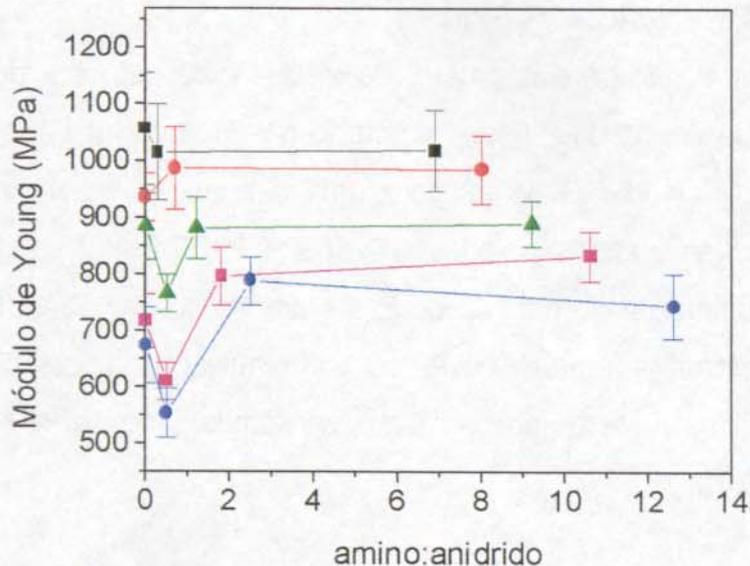


Figura 49. Módulo de Young em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias reativas I, II e III contendo 5 (■), 10 (●), 15 (▲), 20 (■) e 25% de elastômero (●).

Pode-se dizer que o módulo de Young, em geral, diminui para todas as blendas à medida que diminui a área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa (Figura 50).

As blendas PP/SBS apresentam valores de deformação na ruptura superiores ao PP puro, Figura 51A. As blendas PP/SBS-AM apresentam valores de deformação próximos aos das blendas PP/SBS quando o teor de SBS-AM é menor ou igual a 15%, e valores inferiores quando o teor de SBS-AM é maior que 15%, indicando que, de alguma forma, a incorporação do SBS-AM e do SBS ao PP afeta diferentemente as propriedades da matriz. As blendas ternárias não reativas (PP/PP-AM/SBS) e reativas I e II apresentam valores de deformação muito inferiores aos das blendas PP/SBS (Figura 51B). A deterioração nas propriedades de tração para as blendas que possuem PP-AM em sua constituição deve-se à sua baixa massa molar. A deterioração nas propriedades mecânicas de tração para as blendas reativas frente as não reativas é atribuído ao efeito plastificante ou degradativo do excesso de diamina.

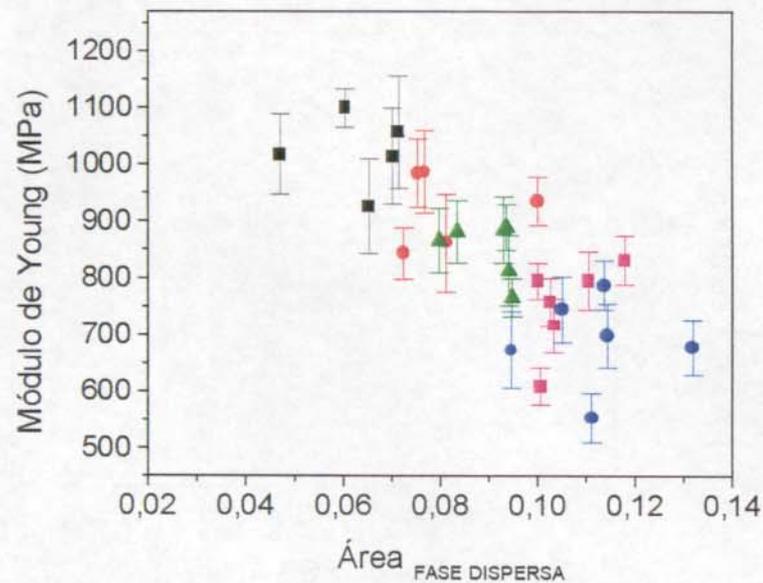


Figura 50. Módulo de Young em função da área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa para as blendas PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■), ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

Para avaliar esta possibilidade fez-se a extração do excesso de diamina nas blendas reativas I e II na proporção 70/15/15. As propriedades de tensão para as blendas reativas extraídas estão mostradas na Tabela 11. As blendas extraídas apresentam propriedades de tensão semelhantes entre si. Frente às respectivas blendas não extraídas houve uma melhora significativa na deformação de ruptura das blendas extraídas, principalmente na blenda reativa I onde o aumento chega a 1520%. As blendas extraídas apresentam também uma melhora na deformação de ruptura quando comparadas com a blenda ternária não reativa. Isto mostra que o excesso de diamina realmente afeta as propriedades de tensão da matriz. Entretanto, a deformação na ruptura para as blendas ternárias extraídas ainda é inferior que a observada para a blenda binária PP/SBS com o mesmo teor de SBS, 15%.

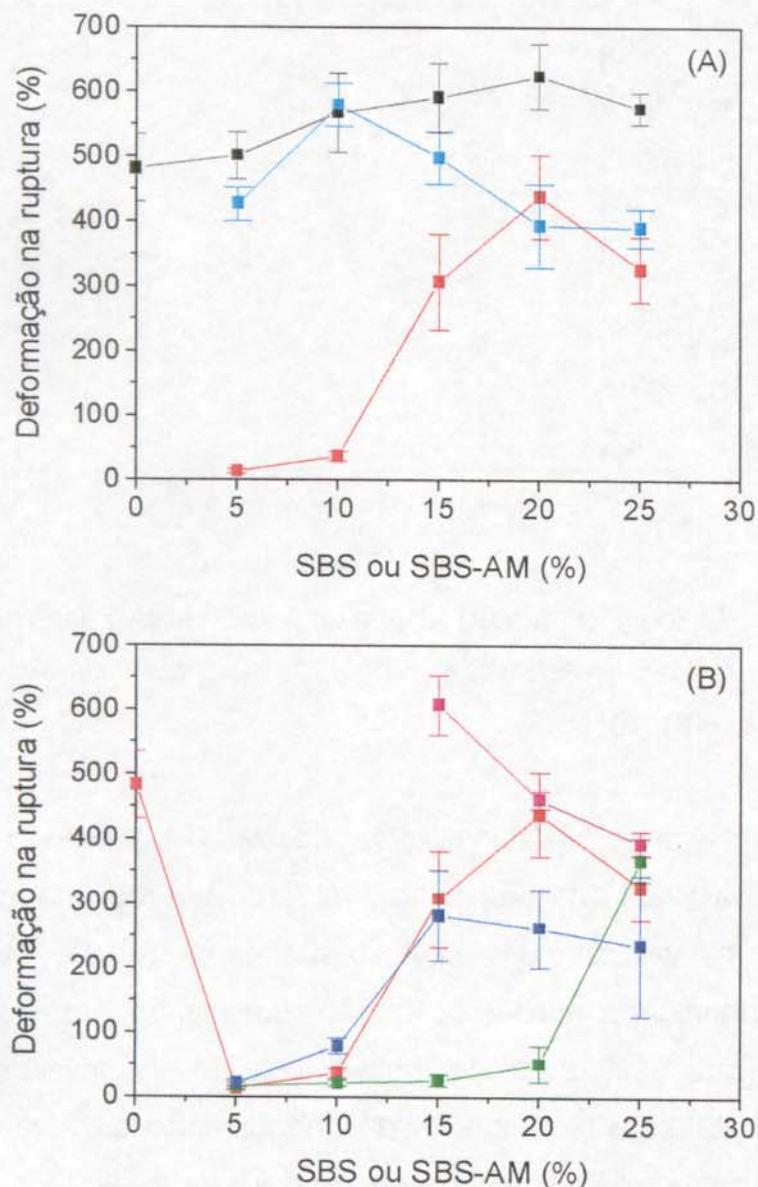


Figura 51. Deformação na ruptura em função do conteúdo de elastômero para as blendas (A): PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■) e PP/PP-AM/SBS (●); (B): PP/PP-AM/SBS (●), ternárias reativas I (▲), II (●) e III (■).

Para as blendas ternárias não reativas o máximo de deformação na ruptura ocorre para um teor de elastômero igual a 20% e para as blendas reativas I e III o máximo ocorre a 25 e 15% de elastômero, respectivamente. As blendas ternárias reativas II não apresentam um máximo.

Tabela 11. Propriedades de tensão para as blendas ternárias não reativa, reativas I e II, reativas I e II extraídas, ambos na proporção 70/15/15 e para a blenda PP/SBS (85/15).

Blendas Ternárias 70/15/15	Deformação na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
Reativa I, antes da extração	25	880
Reativa I, após a extração	380	820
Reativa II, antes da extração	281	889
Reativa II, após a extração	392	824
Não reativa	306	884
PP/SBS, 85/15	590	812

Relacionando os dados de deformação na ruptura com a razão amino/anidrido para as blendas ternárias (Figura 52), nota-se que existe um máximo na deformação para as blendas contendo 15, 20 e 25% de elastômero quando a razão amino/anidrido corresponde a 0,5/1 (condição estequiométrica). Para as misturas contendo 15 e 20% de elastômero também há um mínimo na deformação, coincidente com o mínimo observado para o diâmetro médio ponderado (Figura 34). Isto mostra que a minimização do diâmetro médio ponderado nem sempre é a condição ótima para a propriedade deformação na ruptura.

Relacionando a deformação na ruptura com o diâmetro médio da partícula da fase dispersa (Figura 53) obtém-se um perfil semelhante para as blendas PP/SBS, PP/SBS-AM e PP/PP-AM/SBS ao da Figura 51, que relaciona a deformação na ruptura com o teor de elastômero. Para as blendas ternárias reativas I há um máximo de deformação quando o diâmetro médio de partícula é igual a 0,45 μm .

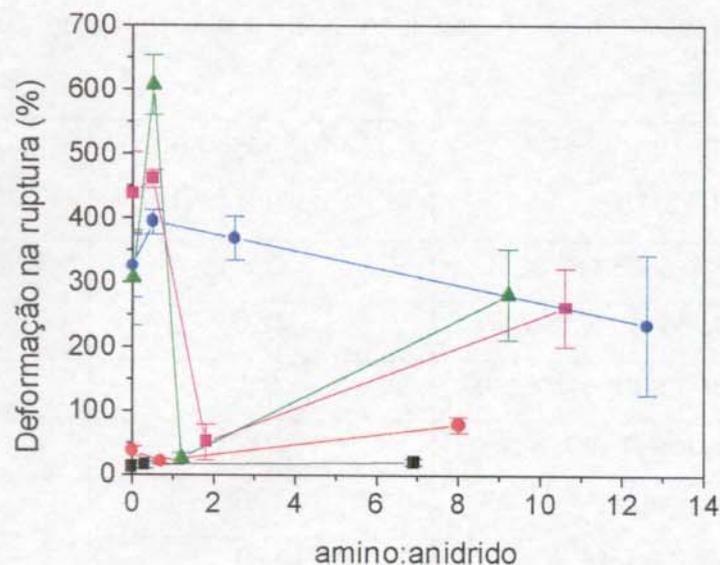


Figura 52. Deformação na ruptura em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias reativas I, II e III contendo 5 (■), 10 (●), 15 (▲), 20 (■) e 25% de elastômero (●).

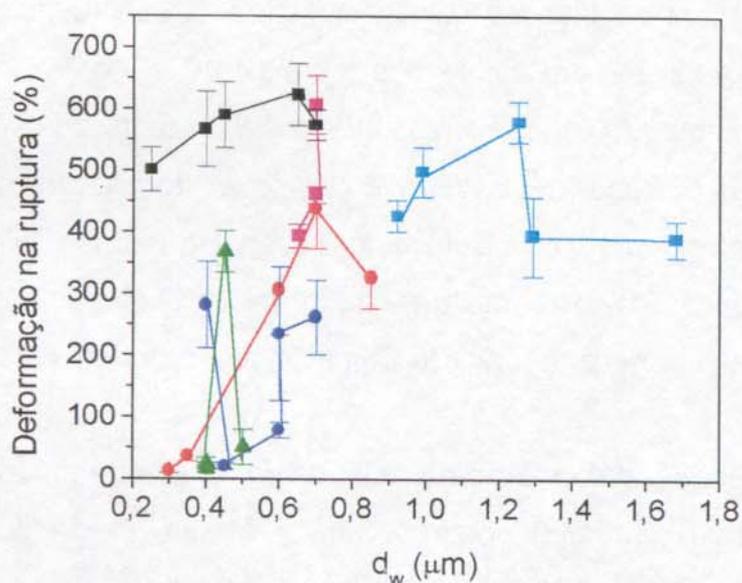


Figura 53. Deformação na ruptura em função do diâmetro médio de partícula para as blendas: PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■), ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

A deformação na ruptura em função da área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa está mostrada na Figura 54A e em função da

área do pico E'' relativo à transição vítrea da matriz na Figura 54B. No primeiro caso, o comportamento é semelhante ao da Figura 51. No segundo caso, o comportamento é o inverso. Ou seja, a deformação na ruptura aumenta com o aumento do teor de elastômero nas blendas ternárias reativas.

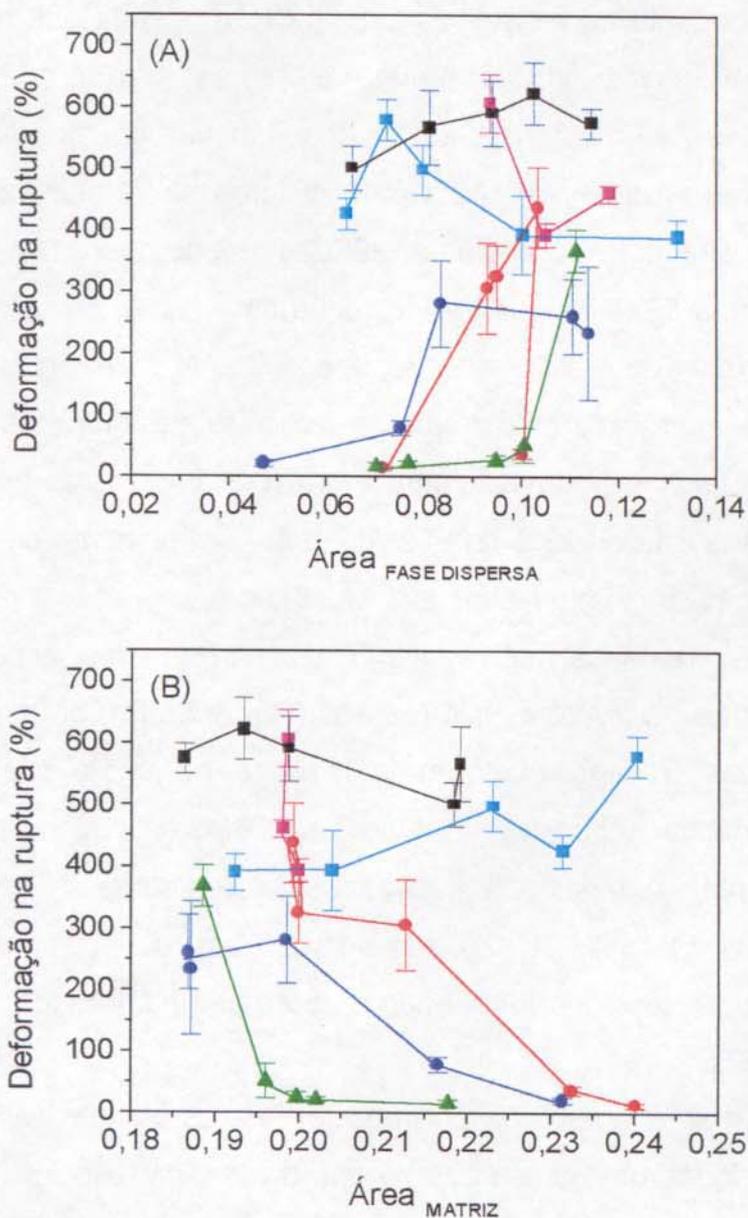


Figura 54. Deformação na ruptura em função da área do pico E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa (A) e da matriz (B) para as blendas: PP/SBS (■), PP/SBS-AM (□), ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

4.3.2.7 Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto

O PP possui uma baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas. O PP usado neste trabalho apresenta, à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), uma resistência ao impacto de 26 J/m. Após processamento no reômetro de torque Haake, a 170°C , por 55 rpm e 10 minutos, a resistência ao impacto permanece praticamente inalterada, equivalente a 25 J/m. A adição do SBS ao PP promove um aumento crescente na resistência ao impacto à medida que o teor de SBS aumenta (Figura 55A). Quando o PP-AM é adicionado à mistura PP/SBS ocorre uma ligeira perda na resistência ao impacto em virtude, provavelmente, da baixa massa molar do PP-AM. Aumentos maiores na resistência ao impacto foram obtidos quando o elastômero SBS-AM é adicionado ao PP (blendas PP/SBS-AM, Figura 55A). Nestas blendas deve haver uma melhor adesão entre as fases, decorrente da reação de enxertia do SBS-AM no PP, o que favorece a transferência de energia da matriz para as partículas elastoméricas. Estes dados mostram que a natureza do elastômero é um fator importante no processo de tenacificação. A adição de 25% de SBS-AM gerou um aumento de 5,7 vezes na resistência ao impacto comparativamente ao PP puro.

As blendas ternárias reativas I e II não apresentaram uma melhora na resistência ao impacto frente às não reativas (Figura 55B). Contudo, as blendas ternárias reativas III apresentam uma melhora na resistência ao impacto chegando a aumentar 6,5 vezes em relação ao PP puro e 1,2 vezes em relação as correspondentes ternárias não reativas. Os valores de resistência ao impacto para as blendas reativas III são semelhantes aos das blendas PP/SBS-AM indicando que a presença do PP-AM não é necessária para melhorar a interface entre o PP e o SBS.

Relacionando a resistência ao impacto para as blendas ternárias com a razão amino/anidrido observa-se que há um máximo na resistência ao impacto quando a razão amino/anidrido é igual a 0,5/1 (Figura 56). Após, a resistência ao impacto diminui e permanece inalterada em razões maiores de amino/anidrido.

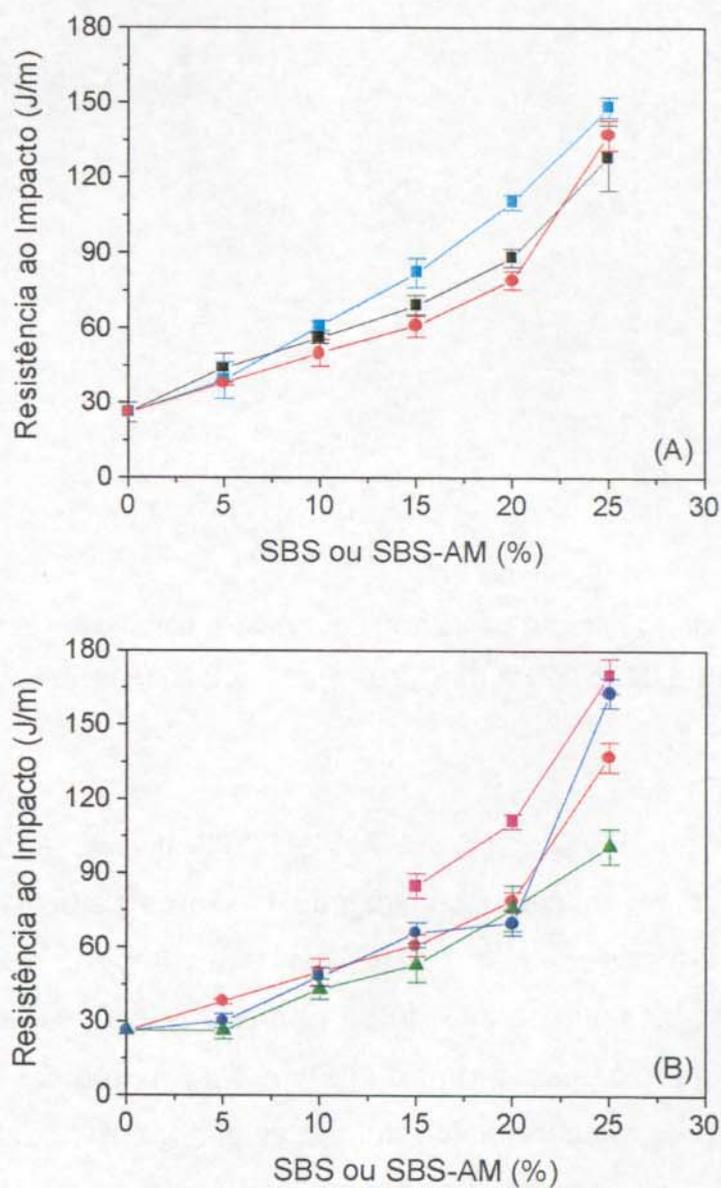


Figura 55. Resistência ao impacto em função do conteúdo de elastômero para as blendas (A): PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■) e PP/PP-AM/SBS (●); (B): ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

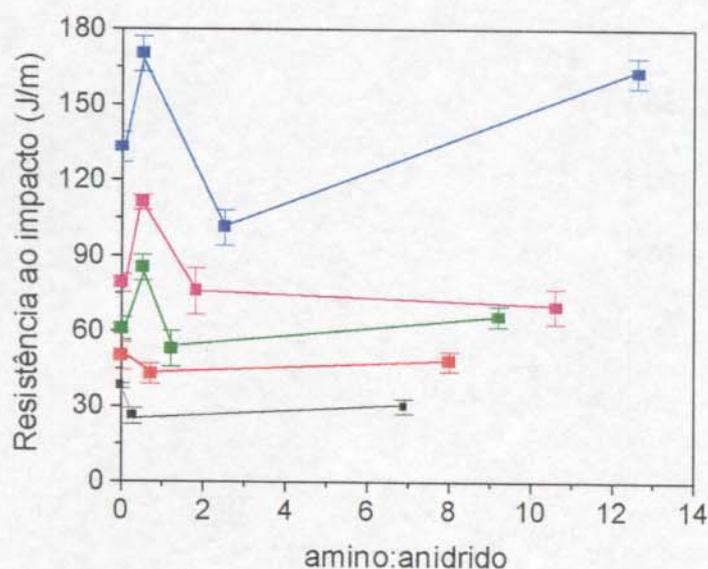


Figura 56. Resistência ao impacto em função da razão amino/anidrido para as blendas ternárias reativas I, II e III contendo 5 (■), 10 (●), 15 (▲), 20 (■) e 25% de elastômero (●).

Para as blendas PP/SBS, PP/SBS-AM e PP/PP-AM/SBS a resistência ao impacto aumenta com o aumento do diâmetro médio de partícula (Figura 57). Para as blendas ternárias reativas I a resistência ao impacto aumenta até o diâmetro médio de $0,45 \mu\text{m}$, acima deste diâmetro a resistência ao impacto diminui. Neste diâmetro a resistência ao impacto para as blendas reativas II é mínima. Este mesmo comportamento foi observado para a deformação na ruptura (Figura 53). Em diâmetros maiores que $0,65 \mu\text{m}$ a resistência ao impacto para as blendas reativas III diminui.

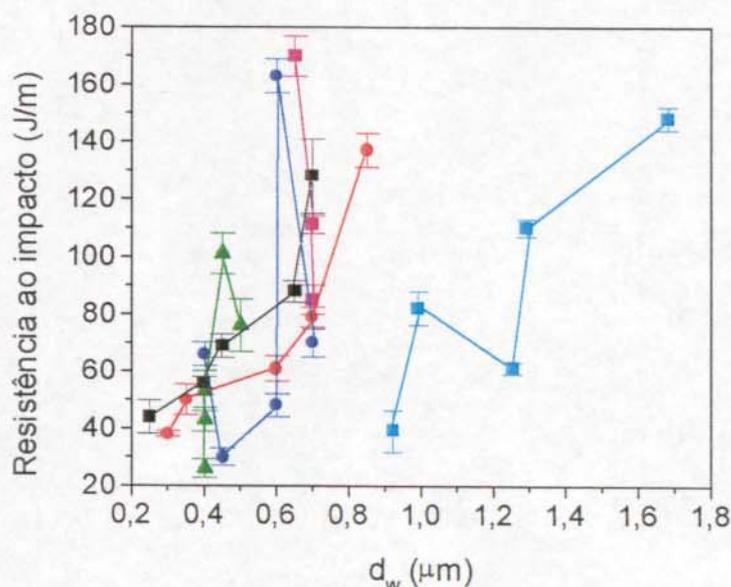


Figura 57. Resistência ao impacto em função do diâmetro médio de partícula (d_w) para as blendas: PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■), ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

Quando a resistência ao impacto é analisada em função da área do pico de E'' relativo à transição vítrea da fase dispersa, observa-se uma tendência geral de aumento dessa propriedade com o aumento da área do pico (Figura 58A). Um comportamento inverso pode ser observado quando a resistência ao impacto é analisada em função da área do pico de E'' relativo à transição vítrea da matriz (Figura 58B).

As blendas que apresentam a maior resistência ao impacto não apresentam, necessariamente, a maior deformação na ruptura (Figura 59). Isto mostra que as propriedades que governam a resistência ao impacto não devem ser as mesmas que governam a deformação na ruptura.

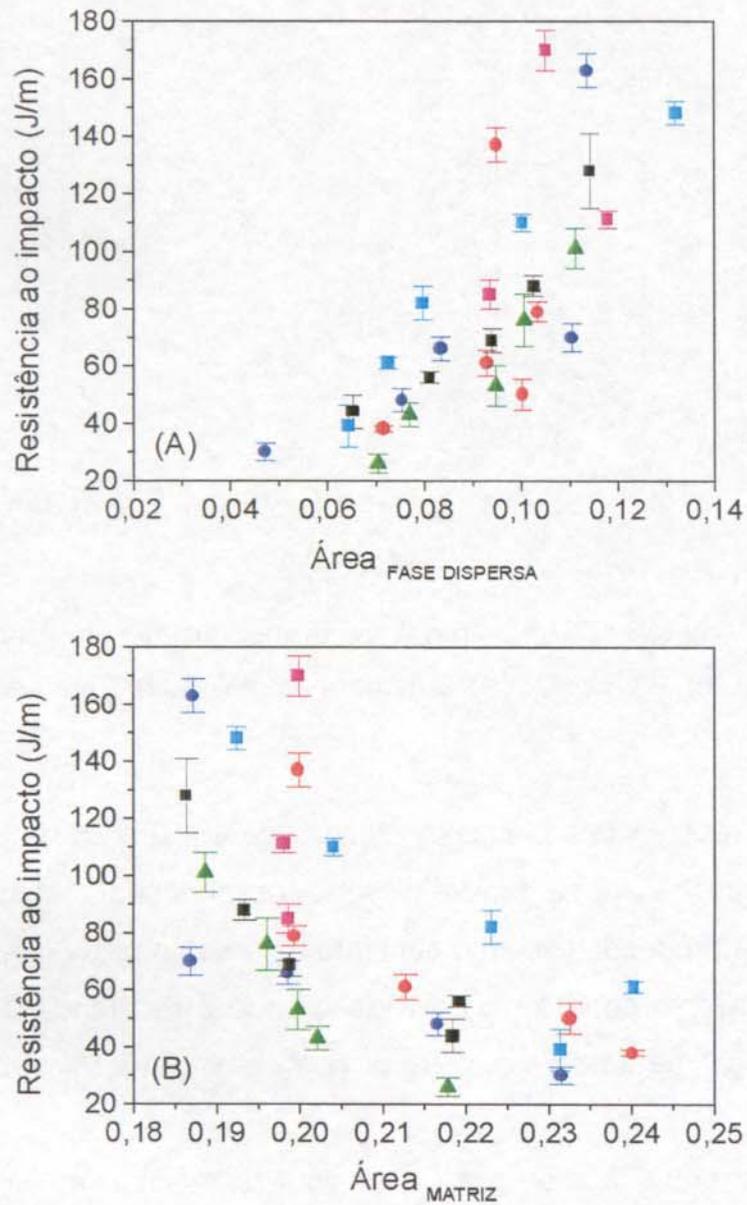


Figura 58. Resistência ao impacto em função da área do pico E'' relativo a transição vítrea da fase dispersa (A) e da matriz (B) para as blendas: PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■), ternárias não reativas (●), reativas I (▲), II (●) e III (■).

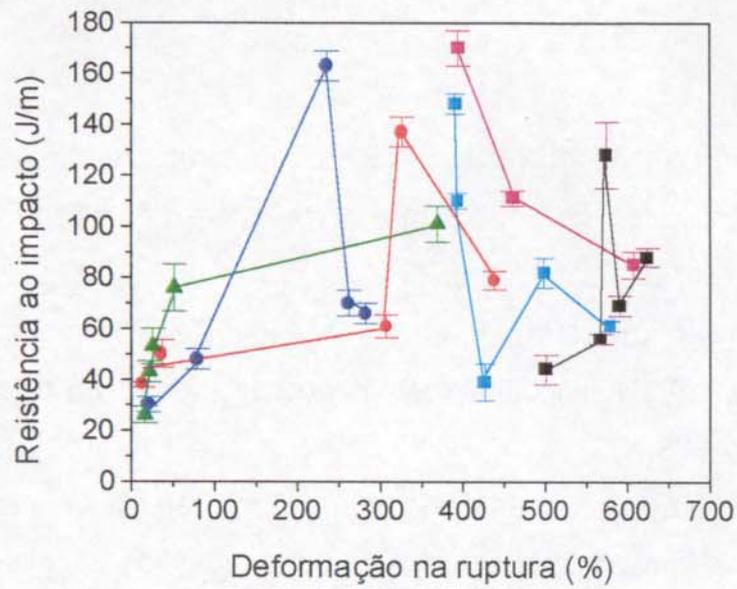


Figura 59. Resistência ao impacto em função da deformação na ruptura para todas as blendas: PP/SBS (■), PP/SBS-AM (■), PP/PP-AM/SBS (●), ternárias reativas I (▲), II (●) e III (■).

5. CONCLUSÕES

5.1 CONCLUSÕES

A enxertia do anidrido maleico no SBS no estado fundido é viável, sendo que a sua eficiência depende do balanço entre o teor de iniciador, de anidrido e de diamina (inibidor de reticulação).

Na mistura mecânica do PP, do PP-AM e do SBS-AM, no estado fundido, e em presença de 4,4'-diaminodifenilmetano ocorre a formação de um copolímero de enxertia PP-g-SBS.

O copolímero de enxertia gerado *in situ* afeta as propriedades de processamento e, conseqüentemente, as propriedades morfológicas e mecânicas das blendas. Com relação à morfologia das blendas, o tamanho e a forma dos domínios da fase dispersa dependem do teor e da natureza do elastômero. O aumento do teor de elastômero resulta no aumento do tamanho dos domínios, o que já era esperado. Entretanto, os domínios em blendas contendo SBS-AM são irregulares e distribuídos de maneira não uniforme, o que é atribuído à presença do copolímero de enxertia, que afeta não só a viscosidades das misturas, mas também a tensão interfacial e a ocorrência de reticulações.

Além disso, o copolímero de enxertia nas blendas ternárias reativas afeta o comportamento dinâmico-mecânico da fase elastomérica dispersa e da matriz, sendo que a capacidade de realização de trabalho destas fases é governada pelo grau de enxertia e pelo efeito plastificante do agente de acoplamento e do PP-AM.

A adição dos elastômeros de SBS e de SBS-AM ao PP proporcionam uma melhora no comportamento mecânico de tração e de resistência ao impacto comparativamente ao PP puro. Entretanto, a adição do PP-AM à matriz de PP gera uma deterioração nas propriedades mecânicas de tração comparativamente ao PP puro devido a sua baixa massa molar. A deterioração nas propriedades mecânicas introduzida pelo PP-AM pode ser compensada pela formação do

copolímero de enxertia em condições onde os grupos funcionais reativos estejam em proporções estequiométricas.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir serão enumeradas algumas sugestões para trabalhos futuros inerentes ao sistema estudado:

1. Obtenção de blendas ternárias a partir de PP-AM de maior massa molar, para evitar a deterioração nas propriedades mecânicas do PP.
2. Utilização de SBS-AM previamente purificado nas blendas, para um controle e uma avaliação mais precisos da razão molar entre os grupos NH_2/AM sobre as propriedades das blendas.
3. Realização de ensaios de resistência ao impacto a baixas temperaturas.
4. Obtenção e compatibilização das blendas PP/SBS por extrusão e moldagem por injeção.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Tirrel, D. A. "Copolimerization" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Mark, H. P., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds), 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, **vol. 4** (1988), 192-233.
2. Lambla, M. *Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros*, S. P. (1991), 474-481.
3. Brown, S. B. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **21** (1991), 409-435.
4. Brown, S. B., Orlando, C. M. "Reactive Extrusion" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Mark, H. P., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds), 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, **vol. 14** (1988), 169-189.
5. Tzoganakis, C. *Adv. Polym. Technol.* **9** (1989), 321-330.
6. Singh, R. P. *Prog. Polym. Sci.* **17** (1992), 251-281.
7. Jo, W. H., Park, C. D., Lee, M. S., *Polymer* **37** (1996), 1709-1714.
8. Sathe, S. N., Devi, S., Rao, S., Rao, K. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996), 17-107.
9. Wang, S-M., Tsiang, R. C. C. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **34** (1996), 1483-1491.
10. Dharmarajan, N., Datta, S., Strate, G. V., Ban, L. *Polymer* **36** (1995), 3849-3861.
11. Kim, K. J., Ok, Y. S., Kim, B. K. *Eur. Polym. J.* **28** (1992), 1487-1491.
12. Agnelli, J. A.M., Chinelatto, M. A. *Polímeros: Ciência e Tecnologia jul/set* (1992), 27-31.
13. Liu, N. C., Baker, W. E. *Adv. Polym. Technol.* **11** (1992), 249-262.
14. Mehta, I. K., Kumar, S., Chauhan, G. S., Misra, B. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **41** (1990), 1171-1180.
15. Mielcarek, D. F., Werner & Pfeleiderer Corp. *Chem. Eng. Prog.* (1987), 59-67.

16. Schwaiger, R., Herbst, H., Freudenthaler, G. *Kunststoffe* **88** (1998), 332-338.
17. Mukherjee, A. K., Gupta, B. D. *J. Macromol. Sci. - Chem.* **A19** (1983), 1069-1099.
18. Culbertson, B. M. "Maleic and Fumaric Polymers" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Mark, H. P., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds), 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, **vol. 9** (1988), , 225-294.
19. Liu, N. C., Baker, W. E., Russel, K. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **41** (1990), 2285-2300.
20. Sathe, S. N., Rao, G. S. S., Devi, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **53** (1994), 239-245.
21. Martínez, J. M^a. G^a., Taranco, J., Laguna, O., Collar, E. P. *Intern. Polym. Proces.* **IX** (1994), 246-251.
22. Gaylord, N. G., Mehta, R., Mohan, D. R., Kumar, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **44** (1992), 1941-1949.
23. Gaylord, N. G., Mishra, M. K. *J. Polym. Letters Edition* **21** (1983), 23-30.
24. Roover, B. De., Sclavons, M., Carlier, V., Devaux, J., Legras, R., Momtaz, A. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **33** (1995), 829-842.
25. Martínez, J. M. G., Taranco, J., Laguna, O., Collar, E. P. *Intern. Polym. Proces.* **IX** (1994), 346-349.
26. Gaylord, N. G., Mehta, R. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **26** (1988), 1189-1198.
27. Rengarajan, R., Vicic, M., Lee, S. *Polymer* **30** (1989), 933-935.
28. Gaylord, N. G., Mehta, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **33** (1987), 2549-2558.
29. Montiel-González, A., Keskkula, H., Paul, D. R. *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **33** (1995), 1751-1767.
30. Rösch, J., Mülhaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **56** (1995), 1599-1605.
31. Li, H., Chiba, T., Higashida, N., Yang, Y., Inoue, T. *Polymer* **38** (1997), 3921-3925.
32. Ho, R. M., Su, A.C ., Wu, C. H., Chen, S. I. *Polymer* **34** (1993), 3264-3269.

33. Gaylord, N. G., Mehta, R. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **26** (1988), 1903-1909.
34. Gaylord, N. G., Mehta, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **33** (1987), 2549-2558.
35. Oostenbrink, A. J., Gaymans, R. J. *Polymer* **33** (1992), 3086-3088.
36. Coutinho, F. M. B., Ferreira, M. I. P. *Eur. Polym. J.* **30** (1994), 911-918.
37. Fischer, M., Hellmann, G. P. *Polymer* **37** (1996), 4547-4554.
38. Rao, G. S-S., Choudhary, M. S., Naqvi, M. K., Rao, K. V. *Eur. Polym. J.* **32** (1996), 695-700.
39. Vainio, T., Hu, G-H, Lambla, M., Seppällä, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996), 843-852.
40. Vainio, T., Hu, G-H., Lambla, M., Kotlar, H. K. *Polymer* **37** (1996), 883-894.
41. Sun, Y-J., Hu, O-H., Lambla, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **57** (1995), 1043-1054.
42. Cartier, H., Hu, G-H. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **36** (1998), 1053-1063.
43. Ultracki, L. A. *Polymers Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, 1nd, Hanser Publishers, N. Y., 1990.
44. Xanthos, M. *Anais do Congresso Brasileiro de Polímeros*, S. P. (1991), 633-634.
45. Kim, J. K., Lee, H., *Polymer*. **37** (1996), 305-311.
46. Xanthos, M., Dagli, S. S. *Polym. Eng. Sci.* **31**, (1991), 929-935.
47. Favis, B. D. *Can. J. Chem. Eng.* **69** (1991), 297-315.
48. Fox, D. W., Allen, R. B. "Compatibility" in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Mark, H. P., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds), 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, **vol. 3** (1988), 758-775.
49. Xu, G., Lin, S. *Polymer* **37** (1996), 421-427.
50. González-Montiel, A., Keskkula, H., Paul, D. R. *Polymer* **36** (1995), 4605-4620.
51. Abbate, V., Di, Liello, E., Martuscelli, Musto, P., Ragosta, G., Scarinzi, G. *Polymer* **33** (1992), 2940-2948.

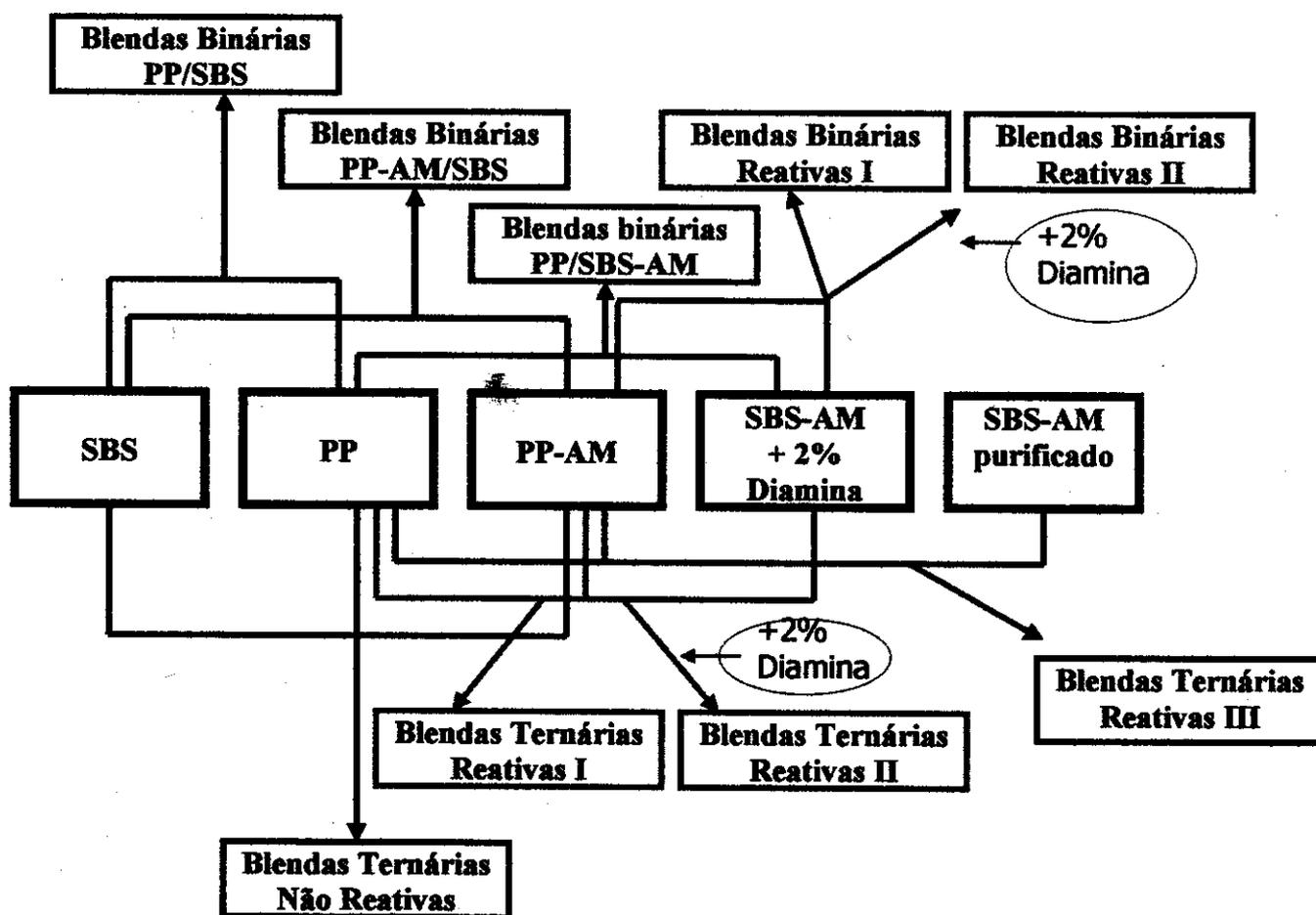
52. Duvall, J., Selletti, C., Neyers, G., Hiltner, A., Baer, E. *J. Appl. Polym. Sci.* **52** (1994), 207- 215.
53. Cho, K., Li, F., Choi, J. *Polymer* **40** (1999), 1719-1729.
54. Zhang, X., Gang, L., Wang, D., Yin, Z., Yin, J., Jingshu, L. *Polymer* **39** (1998), 15-22.
55. Serpe, G., Dawans, F. *Polym. Eng. Sci.* **30** (1990), 553-565.
56. Hu, G-H., Sun, Y-J., Lambla, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **61** (1996), 1039-1047.
57. Sun, Y-J., Hu, G-H., Lambla, M., Kotlar, H. K. *Polymer* **37** (1996), 4119-4127.
58. Stevens, M. P. *J. Chem. Education* **70** (1993), 444-448.
59. Paul, N. R., Newman, S. *Polymer Blends*. New York: Academic Press, **vol 2** (1978).
60. Michler, G. H., Halle, Merseburg. *Kunststoffe* **81** (1991), 449-454.
61. Michler, G. H., Halle, Merseburg. *Kunststoffe* **81** (1991), 548-550.
62. Scott, C. E., Macosko, C. W. *Polymer* **36** (1995), 461-470.
63. Ishikawa, M., Sugimoto, M., Inoune, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (1996), 1495-1502.
64. Choudhary, V., Varma, H. S., Varma, I. K. *Polymer* **32** (1991), 2534-2540.
65. Van der Wal, A., Nijhof, R., Gaymans, R. J. *Polymer* **40** (1999), 6031-6044.
66. Van der Wal, A., Nijhof, R., Gaymans, R. J. *Polymer* **40** (1999), 6045-6055.
67. Van der Wal, A., Nijhof, R., Gaymans, R. J. *Polymer* **40** (1999), 6067-6075.
68. Oranzio'D, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Cecchin, G., Corrieri, R. *Polymer* **40** (1999), 2745-2757.
69. Van der Wal, A., Nijhof, R., Gaymans, R. J. *Polymer* **40** (1999), 6057-6065.
70. Greco, R., Mancarella, C., Martuscelli, E., Ragosta, G. *Polymer* **28** (1987), 1929-1936.
71. Orazio'D, L., Mancarella, C., Martuscelli, Sticotti, G., Massari, P. *Polymer* **34** (1993), 3671-3681.
72. Orazio'D, L., Mancarella, C., Martuscelli, E., Polato, F. *Polymer* **32** (1991), 1186-1194.
73. Yokoyama, Y., Ricco, T., *Polymer* **39** (1998), 3675-3681.

74. Jancar, J., DiAnselmo, A., DiBenedetto, A. T., Kucera, J. *Polymer* **34** (1993), 1684-1694.
75. Gupta, A. K., Ratman, B. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (1991), 297-315.
76. George, S., Joseph, R., Thomas, S., Varughese, K. T. *Polymer* **36** (1995), 4405-4416.
77. Liu, N. C., Baker, W. E. *Polymer* **35** (1994), 988-994.
78. Gupta, A. K., Purwar, S. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984), 3513-3531.
79. Gupta, A. K., Purwar, S. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984), 1595-1609.
80. Setz, S., Stricker, F., Kressler, J., Duschek, T., Mülhaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, (1996), 1117-1128.
81. Stricker, F., Thomann, Y., Mülhaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **68** (1998), 1891-1901.
82. Sarrop, M., Mathur, G. N. *J. Appl. Polym. Sci.* **65** (1997), 2691-2701.
83. Chiu, D. S., Zhang, Z., Siu, G. G. *J. Reinforced Plastics and Composites* **15** (1996), 74-85.
84. Sundararaj, V., Macoscko, C. W. *Macromolecules* (1995), 2647-2657.
85. Wu, S. *Polym. Eng. Sci.* **27** (1987), 335-343.
86. Tokita, N. *Rubber Chem. Technol.* **50** (1977), 292-300.
87. Wu, S. *Polymer* **26** (1985), 1855-1863.
88. Zhang, Z., Chiu, D. S., Siu, G. G. *J. Reinforced Plastics and Composites* **15** (1997), 603-617.
89. Willis, J. M., Favis, B. D., Lunt, J. *Polym. Eng. Sci.* **30** (1990), 1073-1084.
90. Liu, N. C., Baker, W. E. *Polym. Eng. Sci.* **32** (1992), 1695-1702.
91. Zhang, Z., Chiu, D. S., Siu, G. G. *J. Reinforced Plastics and Composites* **15** (1996), 452-466.
92. Lee, J. K., Han, C. D. *Polymer* **40** (1999), 6277-6296.
93. Phan, T. T. M., Denicola Jr. A.J., Schadler, L. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **68** (1998), 1451-1472.
94. Oshinski, A. J., Keskkula, H., Paul, D. R., *Polymer* **33** (1992), 268-283.

95. Huang, W-K., Hsiue, G. H., Hou, W-H. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **26** (1988), 1867-1883.
96. Hsiue, G-H., Yang, J-M., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **28** (1990), 3761-3773.
97. Jian, X. J., Hay, A. S. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **29** (1991), 1183-1189.
98. Zhixiong, Z., Fandi, Z., Xiaohong, T., Shengdu, Z. *Zhanjie* **17** (1996), 10-13.
99. Canevarolo, S. V. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **Abr/Jun** (1996), 56-61.
100. Sclavons, M., Carlier, V., Roover, B., Franquinet, P., Devaus, J., Legras, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (1996), 1205-1210.
101. Bellamy, L. J. *"The Infrared Spectra of Complex Molecules"*, **vol. I e II**, Chapman and Hall, London, (1980).
102. Molau, G. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **A-3** (1965), 4235-4242.
103. Song, Z., Baker, W. E. *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* **30** (1992), 1589-1600.
104. Ryu, S. H., Gogos, C. G., Xanthos, M. *Polymer* **32** (1991), 2449-2455.
105. Li, J. X., Cheung, W. L. *Polymer* **39** (1998), 6935-6940.
106. Roberts, G. E., White, E. F. T. "Relaxation Processes in Amorphous Polymers", *em The Physics of Glassy Polymers*, Haward, R. N. (ed.), Applied Science Publishers Ltda., London, (1973), 153-218.

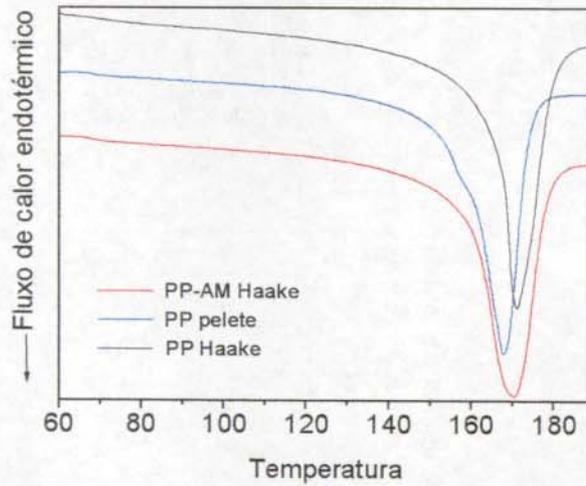
Apêndice I

FLUXOGRAMA DE OBTENÇÃO DAS DIFERENTES BLENIDAS

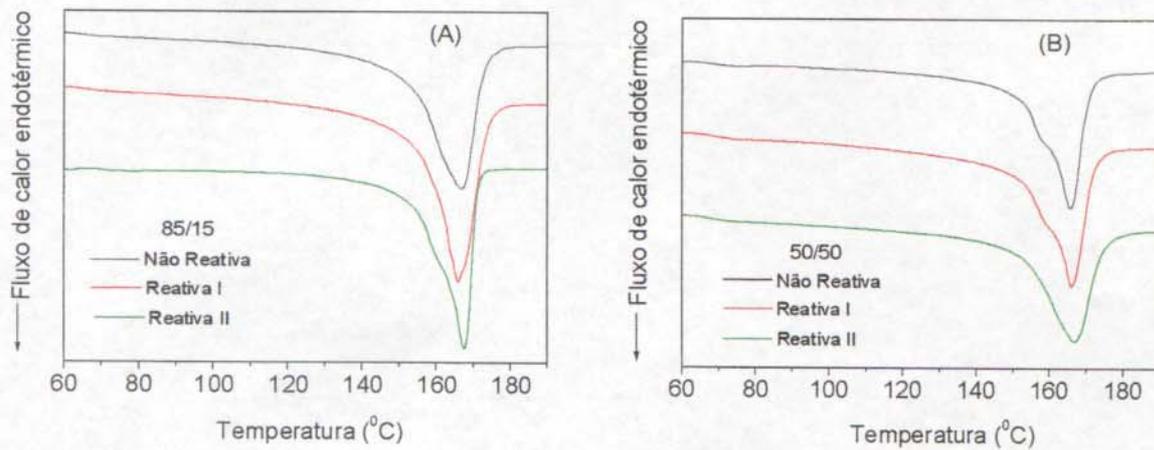


Apêndice II

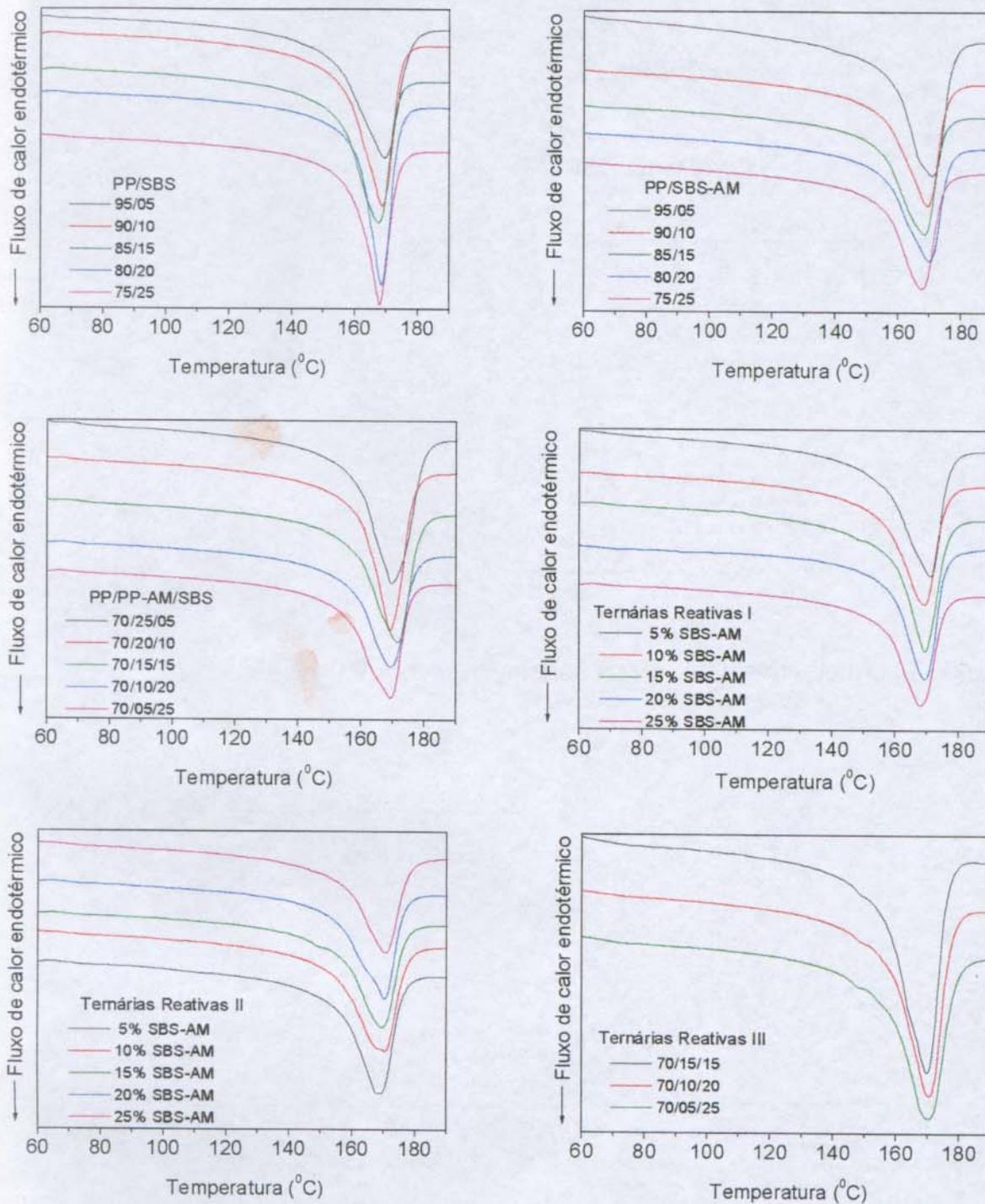
CURVAS DE DSC



II.1. Curvas de DSC normalizadas para os componentes puros: PP e PP-AM.



II.2. Curvas de DSC normalizadas para as blendas binárias (PP-AM/SBS), nas proporções 85/15 (A) e 50/50 (B).



II.3. Curvas de DSC normalizadas para as blendas PP/SBS, PP/SBS-AM, ternárias não reativas, ternarias reativas I, II e II.