

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

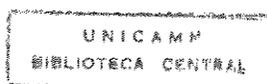
DEGRADAÇÃO TÉRMICA E MECÂNICA DE  
POLIPROPILENO ISOTÁTICO (PPI), POLIETILENO  
DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) E BLENDAS 1:1 EM  
MASSA DE PPI E PEBD

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientador: Marco-Aurélio De Paoli

Aluno: Walter Ruggeri Waldman

-1996-



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	T/Unicamp
	W146d
V.	Ea
T.º MIO BC	29.295
PROC.	667/96
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	12/12/96
N.º CPD	C.M.00095270-0

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

W146d Waldman, Walter Ruggeri  
Degradação térmica e mecânica de polipropileno iso-  
tático (PPi), polietileno de baixa densidade (PEBD) e  
blenda 1:1 em massa de PPi e PEBD / Walter Ruggeri  
Waldman -- Campinas, [SP : s.n.], 1996.

Orientador: Marco-Aurélio De Paoli

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química.

1. Degradação. 2. Blendas. 3. Cinética. I. De  
Paoli, Marco-Aurélio. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Dedico esta tese à minha nonna,  
Léa Del Corso Ruggeri, por ser  
sempre exemplo de luta e  
perseverança em mais de oitenta  
anos de vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente e principalmente ao Marco-Aurélio pela paciência, dedicação e dicas de ciclismo nestes dois anos e meio de trabalho.

Agradeço à Bel pela ajuda ao meu trabalho.

Agradeço ao meu pai pelo apoio e por ser inspiração no meu projeto de vida acadêmica.

Agradeço à minha mãe pelo amor, carinho e comida que vem me dando ao longo da minha vida.

Agradeço aos colegas de trabalho que me aturaram nestes dois anos e meio, à paciente Roselena, aos irmãos siâmeses Guinho, Sérgio, Mongo e Charles, à dupla caipira Carla e Silmara, aos recicladores Milene, Astor e Fernando Miquelino, ao são-paulino Daltamir, ao cantor de moda caipira Emerson, às distantes e loiras Ana Maria e Milena, à nervos..., ops! quer dizer, tranquila e prestativa Márcia, ao italiano, ex-gordo e atual esbelto Toy, ao roqueiro Aidan, ao tranquiilo Márcio, à novata Ana Flávia, à italiliana Liliana e à polianilínica Patrícia.

Agradeço em especial aos "grilos falantes" Toy, Márcia, Patrícia e Ulf.

Agradeço ao meu tio Osvaldo (especialmente por se preocupar com carinho por todos na família), minha Tia Rosa e meus primos Giovanni, Rodolpho e Daniela por me apoiarem e serem sempre família.

Agradeço ao meu irmão Jankiel por me ensinar a ter personalidade, à minha irmã Carla por ser companheira e à minha sobrinha Maiara por ser bonitinha.

Agradeço à Mazé pela paciência e pelos bolos feitos em muito tempo de convivência.

Agradeço à tia Sara, ao tio Jacó, ao tio Isaac e às tias Helenas por me mostrarem a tradição e a beleza da vida judaica.

Agradeço às amigas que me incentivaram e me acompanharam nas esporádicas fugas da vida acadêmica rumo ao tão almejado e raro lazer: Rita, Claudinha e Raquel.

Agradeço aos amigos de graduação que se fazem presentes até hoje: Sílvio e esposa, Gentil, Massami, Leandro e Leonardo, Carlinha, Zé Arnaldo, Cláudio, e ao que se fez distante porém sempre presente Alberto.

Agradeço também ao amigo de sempre, "Zóio" pela sincera amizade em tantos anos de convivência.

Agradeço à Renata e à Cássia pela paciência e ajuda na parte experimental.

Agradeço ao Diego e Cia., ao Diego pela valiosa ajuda na parte experimental e à Cia. pela companhia nos enduros a pé.

Agradeço ao pessoal que trabalha com o Ulf e ao próprio pela agradável convivência em boa parte da minha extensa vida como pesquisador.

Agradeço aos amigos Denise, Graziela, Zé Fernando, Rosiley, Soró, Roberta, Patrícia, Renata, e Cleuza por serem sempre amigos.

Agradeço à OPP Petroquímicas S.A. pelo fornecimento de material para pesquisa.

Agradeço à Capes pela bolsa de mestrado.

## LISTA DE ABREVIACÕES

Ar	argônio
ar sint.	ar sintético
d	densidade
deg.	degradado
FT-IR	espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IC	índice de carbonila
IC <sub>d</sub>	índice de carbonila de material degradado
IC <sub>v</sub>	índice de carbonila de material virgem
IH	índice de hidroxila
IH <sub>d</sub>	índice de hidroxila de material degradado
IH <sub>v</sub>	índice de hidroxila de material virgem
min	minutos
P.O.	propriedades ópticas
PEAD	polietileno de alta densidade
PEBD	polietileno de baixa densidade
PP <sub>a</sub>	polipropileno atático
PP <sub>i</sub>	polipropileno isotático
PP <sub>s</sub>	polipropileno sindiotático
rpm	rotações por minuto
s	segundos
T <sub>f</sub>	Temperatura de fusão
ton	toneladas
X <sub>c</sub>	grau de cristalinidade

## **RESUMO**

Este trabalho tem por objetivo estudar e quantificar a degradação térmica e mecânica do polietileno de baixa densidade (PEBD) e do polipropileno isotático (PPi) e as influências das degradações específicas dos dois materiais na blenda 1:1 em massa de PPi e PEBD. Foram utilizadas as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), análise termogravimétrica (TGA) e análise reológica. Através do FT-IR, foi calculado o índice de carbonila e de hidroxila dos materiais virgens e degradados para verificar se o PPi e o PEBD tem diferenças significativas na formação quantitativa de hidroxilas e carbonilas. Determinou-se a estabilidade térmica do PPi e do PEBD por análise termogravimétrica em atmosfera oxidativa e inerte. Comparou-se a média aritmética da análise termogravimétrica do PPi e PEBD com a análise termogravimétrica da blenda. Foi verificada a variação do valor de energia de ativação calculada de acordo com as regiões da curva termogravimétrica usada. Foi desenvolvido um método para a determinação da região ótima para o cálculo cinético. A análise reológica acompanhou a variação de torque do PPi, do PEBD e da blenda com o tempo de processamento, comparando os diferentes comportamentos observados.

## **ABSTRACTS**

This work aims the study of the thermal and mechanical degradation of low density polyethylene and isotactic polypropylene and the effect of the specific degradations from the two polymers in the 1:1 in weight blend of low density polyethylene and isotactic polypropylene. We used spectroscopy in the infrared region (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA) and rheological analysis. The hydroxyl and carbonyl indexes were calculated from the FT-IR spectra of virgin and degraded polymers to verify if polypropylene and polyethylene have some significative difference in the quantitative hydroxyl and carbonyl formation. The thermogravimetric analysis determined the thermal stabilities for polypropylene, polyethylene and the blend in oxidative and inert atmospheres and were compared with the arithmetic average from the polypropylene and polyethylene TG curves. The activation energy was calculated for different regions of the TG curve, and a method was developed to determine the best region for the calculus. The rheological analysis verified the torque variation of polypropylene, polyethylene and the blend with the processing time, comparing the different behaviors observed.

# ÍNDICE

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>3</b>
1.1 Blendas	3
1.1.1 Definições	3
1.1.2 Histórico e fatores econômicos	4
1.2 Propriedades do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)	6
1.3 Propriedades do Polipropileno isotático (PPi)	9
1.4 Estabilidade térmica	13
1.4.1 Grau de Cristalinidade	13
1.4.2 Reticulação	13
1.4.3 Ramificação	13
1.4.4 Irregularidades lábeis	14
1.4.5 Massa molar	14
1.4.6 Fatores não estruturais	14
1.5 Estabilidade oxidativa	14
1.5.1 Grau de Cristalinidade	14
1.5.2 Ligações insaturadas	16
1.5.3 Efeito de metais	16
1.6 Degradação de poliolefinas	17
<b>2 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>23</b>
2.1 Material usado	23
2.2 Degradação	23
2.3 Análise termogravimétrica	23
2.4 Espectroscopia no infravermelho	24
2.5 Análise reológica	24
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>26</b>
3.1 Espectroscopia no infravermelho	26
3.2 Análise termogravimétrica	33
3.2.1 Diferenças entre homopolímeros e blenda	33
3.2.2 Diferenças entre polímeros degradados e virgens	36
3.3 Cálculos cinéticos a partir de Análise termogravimétrica	41
3.4 Análise reológica	54

4 CONCLUSÃO	57
5 BIBLIOGRAFIA	59

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 BLENDA

### 1.1.1 DEFINIÇÕES

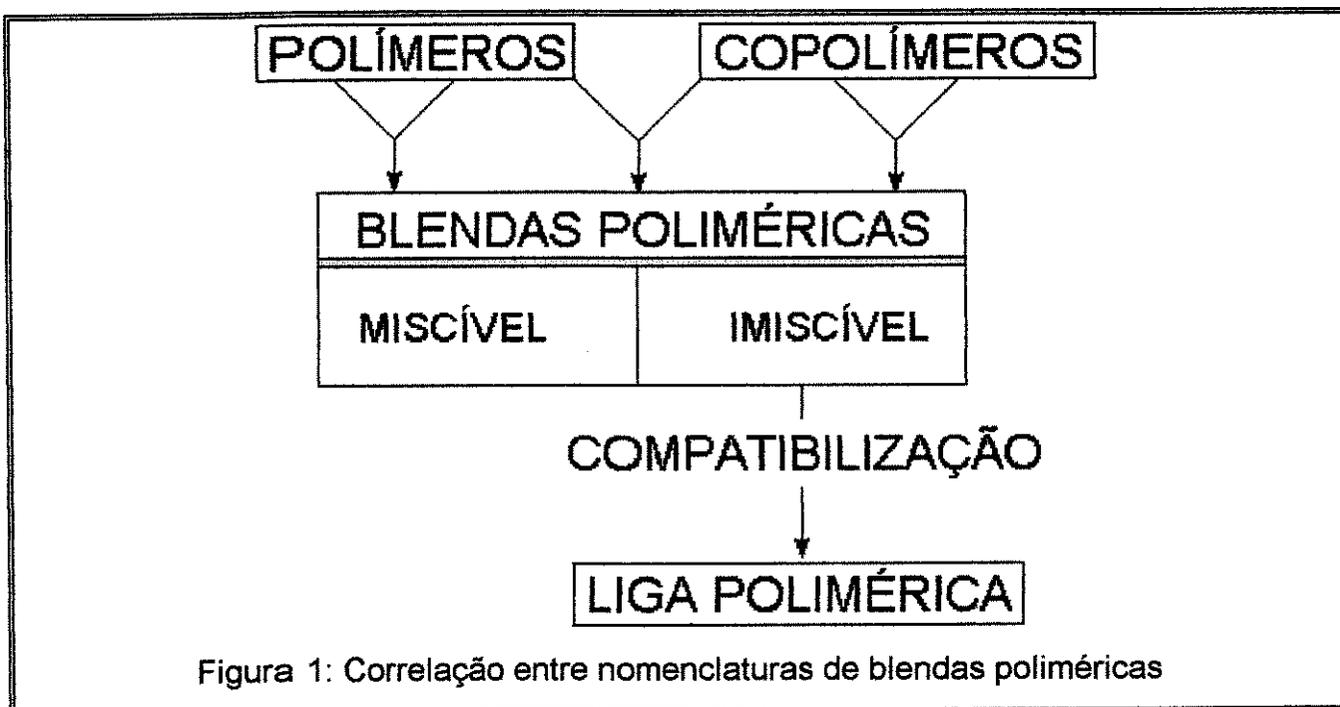
Segundo Utraki<sup>(1)</sup> algumas definições devem ser adotadas no estudo de blendas (figura 1).

**Blendas Poliméricas:** são sistemas, miscíveis ou não, compostos de dois ou mais polímeros ou copolímeros intimamente misturados mas sem ligação covalente entre si.

**Blendas de polímeros homólogos:** são sistemas compostos de dois ou mais polímeros ou copolímeros homólogos (geralmente frações de peso molecular distintos do mesmo polímero) intimamente misturados entre si mas sem ligação covalente.

**Liga polimérica:** é um sistema que contém uma blenda polimérica cuja interface e/ou morfologia foram modificados.

**Compatibilização:** processo de modificação das propriedades interfaciais de uma blenda polimérica imiscível levando à criação de uma liga polimérica.



Existem vários modos de se preparar uma blenda, sendo que a escolha do método depende da aplicação, da quantidade de material que se planeja obter, e do fator econômico. Entre os métodos mais empregados estão<sup>(1)</sup>:

- Mistura mecânica do polímeros fundidos.
- Dissolução em co-solvente e posterior evaporação do solvente ("casting").
- Uso de monômeros como solvente do outro componente da blenda e posterior polimerização deste monômero.

### 1.1.2 HISTÓRICO E FATORES ECONÔMICOS

A primeira blenda descoberta em 1846, feita de borracha natural e gutta percha, era usada em roupas de mergulho<sup>(1)</sup>. Apesar da descoberta das blendas se dar aproximadamente 80 anos antes da comercialização do primeiro polímero sintético (policloreto de vinila em 1927), só observou-se um crescimento considerável na produção e consumo de blendas a partir da década de 80. Em 1987, estima-se que 60 a 70 % das poliolefinas vendidas e 23 % de outros polímeros foram vendidos na forma de blendas (sem ser necessariamente identificadas como tal)<sup>(1)</sup>.

No gráfico da figura 2 pode-se observar um aumento da ordem de 400% no número de publicações sobre blendas nos últimos 15 anos segundo o Science Citation Index. Os trabalhos sobre degradação de blendas tem produção mais modesta, porém também com um aumento significativo. Apesar disto, o estudo da degradação de blendas e suas aplicações ainda é muito pequeno, atingindo na nossa década a média de uma dezena por ano. A pesquisa nesta área tende a aumentar devido à importância destes materiais associado a dois fatores: a maior utilização da técnica de mistura para a obtenção de novos materiais e a necessidade da reciclagem de materiais misturados formando blendas.

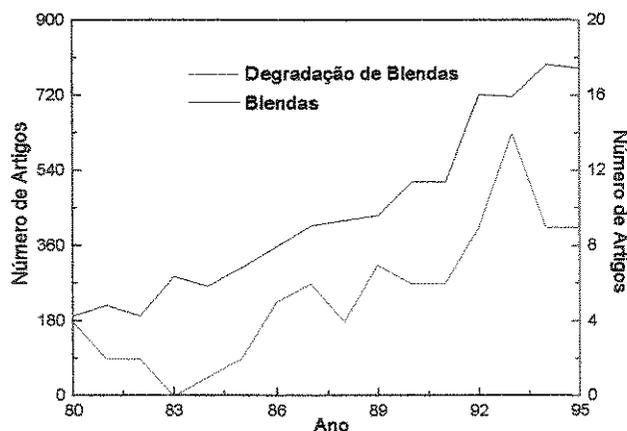


Figura 2: Aumento da pesquisa em blendas e em degradação de blendas

O principal interesse na mistura de polímeros é econômico e entre os motivos pelos quais a blenda é imprescindível dentro deste ponto de vista estão<sup>(1)</sup>:

- Melhora da relação custo/benefício de resinas de engenharia pela diluição com polímeros de baixo custo.
- Desenvolvimento de materiais com amplo espectro de propriedades desejadas.
- Possibilidade de ajuste de composição da blenda conforme especificações de custo.
- Reciclagem industrial.

Os vários tipos de degradação que podem ocorrer em materiais poliméricos influenciam em algumas propriedades de blendas, por exemplo, a compatibilidade é influenciada pela presença de carbonilas resultantes da degradação. Em alguns casos, as carbonilas favorecem a compatibilização das blendas, pois os grupos polares provocam uma aproximação entre os diferentes domínios. Esta propriedade é importante no estudo da reciclagem das blendas do PEBD reciclado com poliamidas<sup>(30)</sup> pois há interação entre os grupos carbonílicos do PEBD degradado e os grupos amida do nylon 6, interação esta que atua como agente interfacial entre as duas fases imiscíveis.

Para se viabilizar economicamente a reciclagem de blendas, deve ser feita a avaliação de alguns parâmetros. Entre os mais importantes estão o nível de degradação sofrido pelos componentes da blenda, pois a degradação não deve estar em um estágio onde as propriedades desejadas sejam muito afetadas e a relação entre os tipos diferenciados de degradação a que são submetidos os homopolímeros em separado (por exemplo, uma blenda de poliamida/poliolefina submetida a um ambiente quente e úmido

vai sofrer degradação térmica e hidrolítica no domínio da poliamida e degradação térmica no domínio da poliolefina; havendo a migração dos produtos da degradação de um domínio para o outro).

### 1.2 PROPRIEDADES DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um sólido semicristalino (50 a 60%) com fusão entre 100-115°C e densidade na faixa de 0.91-0.94 g/cm<sup>3</sup>. O grau de cristalinidade e a temperatura de fusão do PEBD dependem, acima de tudo, do número de ramificações da cadeia. Um maior número de ramificações laterais provoca maior impedimento estérico prejudicando o empacotamento das moléculas. Em outras palavras, durante o crescimento dos cristais, a sequência de empacotamento será interrompida na região da ramificação e parte da cadeia será rejeitada para o domínio amorfo. As ramificações, portanto, reduzem o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão do polímero devido à imperfeição dos cristais. Conseqüentemente, ocorre a redução na densidade do polímero (tabela 1).

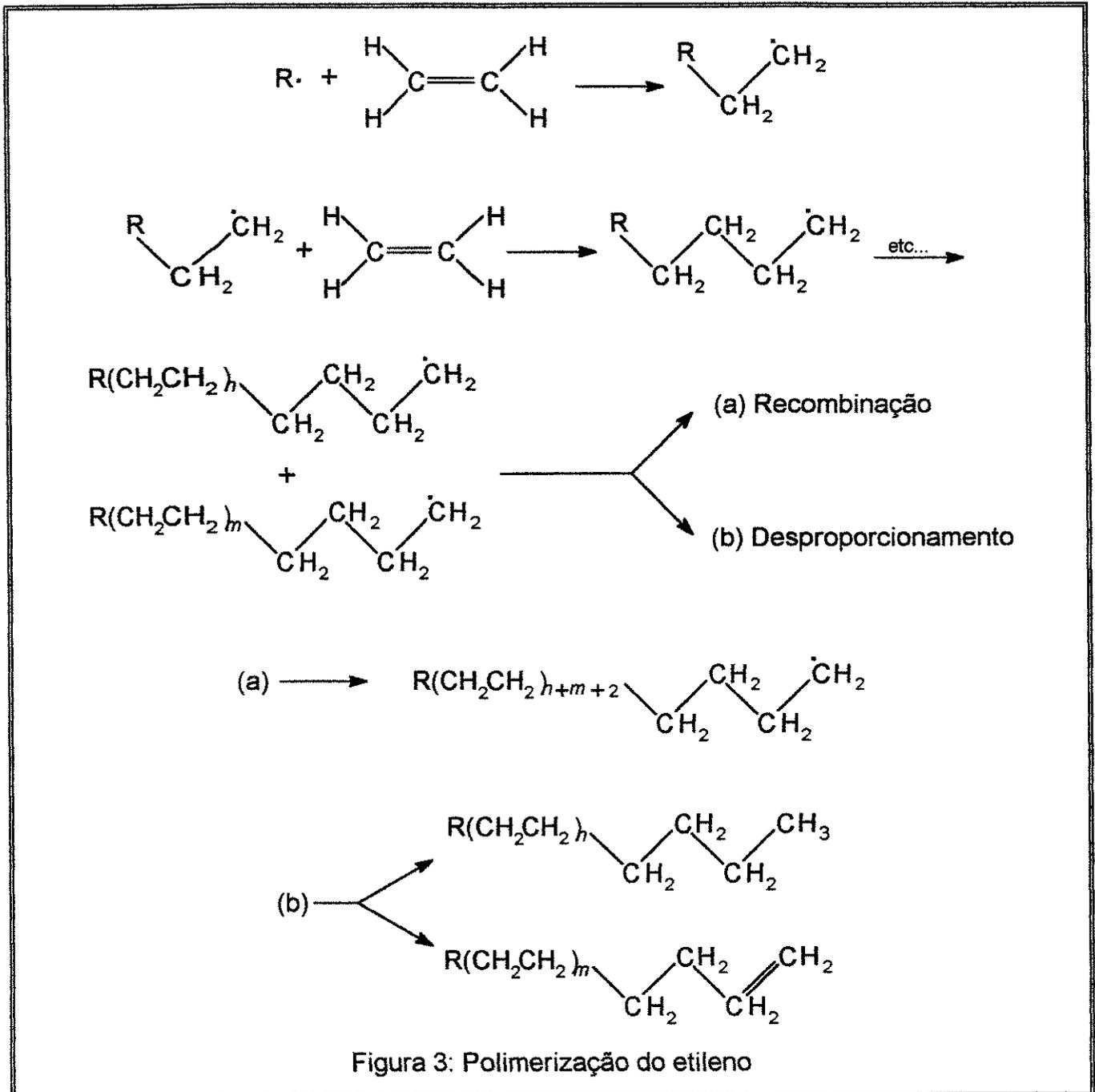
O PEBD é inerte quimicamente. Não dissolve em nenhum solvente à temperatura ambiente, mas é solúvel em solventes clorados e aromáticos (como por exemplo o triclorobenzeno) à altas temperaturas. Tem boa resistência a álcalis e a ácidos, não sofrendo modificação em exposição a ácido sulfúrico e clorídrico a 100°C por 24 h. O PEBD é frequentemente usado em recipientes para ácidos, inclusive ácido fluorídrico.

Mais algumas comparações entre o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de alta densidade (PEAD) para exemplificar a diferença de propriedades entre um polietileno altamente ramificado (PEBD) e um polietileno linear (PEAD) estão descritas na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do PEBD e do PEAD<sup>(2)</sup>

Propriedades	PEBD	PEAD
Índice de fluidez (g/10min)	0,2-70,0	0,01-80,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	<0,940	>0,940
Ramificação curta (ramificações/1000C)	10-30	<10
Comprimento da ramificação	C1-C4	C2-C4
Ramificação longa (ramificações/mol)	~30	0
Ponto de fusão (°C)	108,0	130,0

As ramificações do PEBD são geradas durante a sua síntese, que é realizada via radicalar a alta pressão. A terminação da cadeia do PEBD é regulada por desproporcionamento ou recombinação (figura 3). Quando ocorre uma reação de desproporcionamento há a formação de uma ligação dupla terminal. As ligações duplas, como explicado na seção 1.5.2 da introdução, são fatores que contribuem para a degradação termooxidativa.



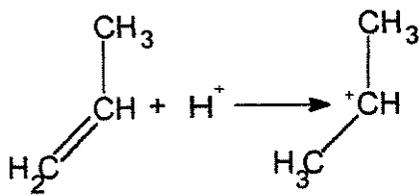


### 1.3 PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO (PPi)

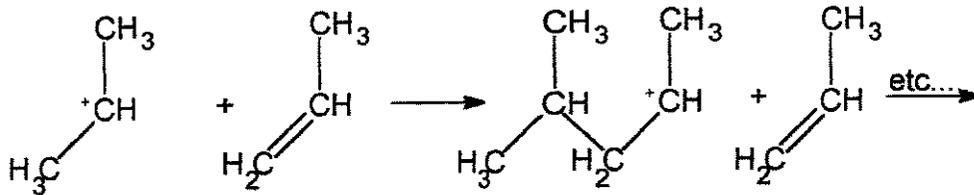
O PPI é um sólido altamente cristalino com temperatura de fusão de 160-170°C e densidade de 0,92-0,94g/cm<sup>3</sup>. A cristalinidade do PPI é devida ao grupo metila de cada unidade monomérica, permitindo a cristalização em forma de espiral com as moléculas adjacentes formando uma estrutura cristalina estável. Porém, com o impedimento estérico causado pelos grupos metila, a distância média entre as moléculas aumenta e sua densidade diminui. Como há um aumento da energia necessária para permitir a rotação da ligação ao longo da cadeia, a temperatura de fusão aumenta.

A polimerização do PPI é realizada *via* iniciação catiônica a temperaturas entre -100 e 80°C. Hidrocarbonetos clorados são comumente usados como solventes<sup>(3)</sup>. A polimerização catiônica do propeno ocorre de acordo com o mecanismo<sup>(3)</sup> apresentado na figura 5.

## INICIAÇÃO



## PROPAGAÇÃO



## TRANSFERÊNCIA DE RADICAL

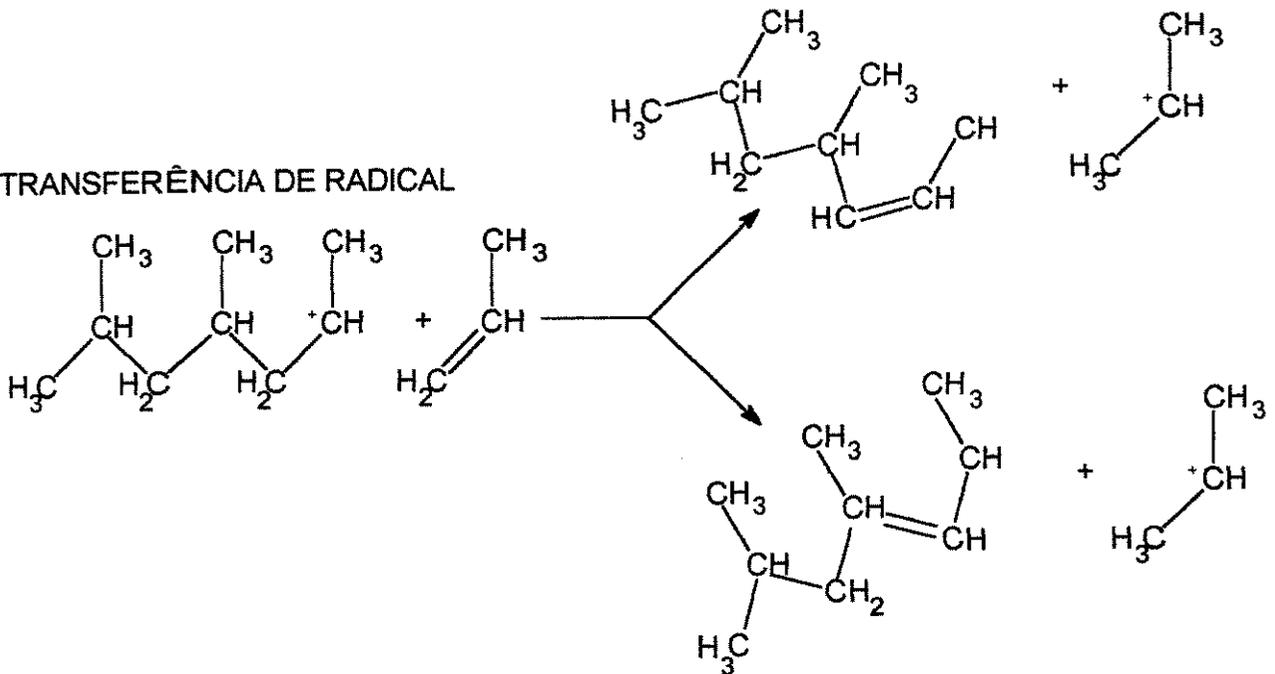


Figura 5: Polimerização catiônica do propeno

Como todas as outras  $\alpha$ -olefinas, o propeno não pode ser polimerizado *via* rota aniônica. O mesmo se aplica à polimerização *via* radical livre.

Em polimerização com catalisador Ziegler-Natta (principal método de polimerização do PPI com halogenetos de titânio / tri-alkil alumínio), o propeno é inserido na cadeia polimérica com alta seletividade na configuração cabeça-cauda (figura 6) onde cada grupo  $\text{CH}_2$  (cauda) é seguido por um grupo  $\text{CH}(\text{R})$  (cabeça).

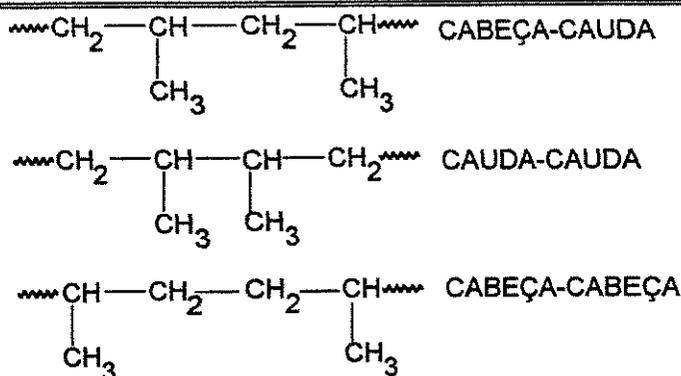


Figura 6: Configurações cabeça-cauda, cauda-cauda e cabeça-cabeça.

A configuração cabeça-cauda é predominante na estrutura estereorregular da molécula de PPI. Os arranjos cabeça-cabeça e cauda-cauda (figura 6) também podem ocorrer. A ligação cabeça-cauda é necessária mas não é a condição suficiente para a estereorregularidade. Outra condição necessária é a orientação estérica dos grupos metila pendentes (ou demais grupos alquila) com respeito à cadeia carbônica principal. Podem haver três formas diferentes de estereoregularidade que estão representadas na figura 7.

Na configuração isotática todos os grupos metila estão localizados em um lado do plano da cadeia principal (Figura 7, estrutura B). Na configuração sindiotática os grupos metila pendentes são alternados acima e abaixo da cadeia principal (Figura 7, estrutura A). Na configuração atática os grupos pendentes estão aleatoriamente dispostos acima e abaixo do plano (Figura 7, estrutura C).

Algumas propriedades dos polipropileno isotático (PPI), sindiotático (PPs) e atático (PPa) são dadas na tabela 2. O PPs tem mais interesse científico que comercial, pois é difícil de sintetizar, sendo assim substituído por outros materiais de propriedades semelhantes e de custo mais baixo.

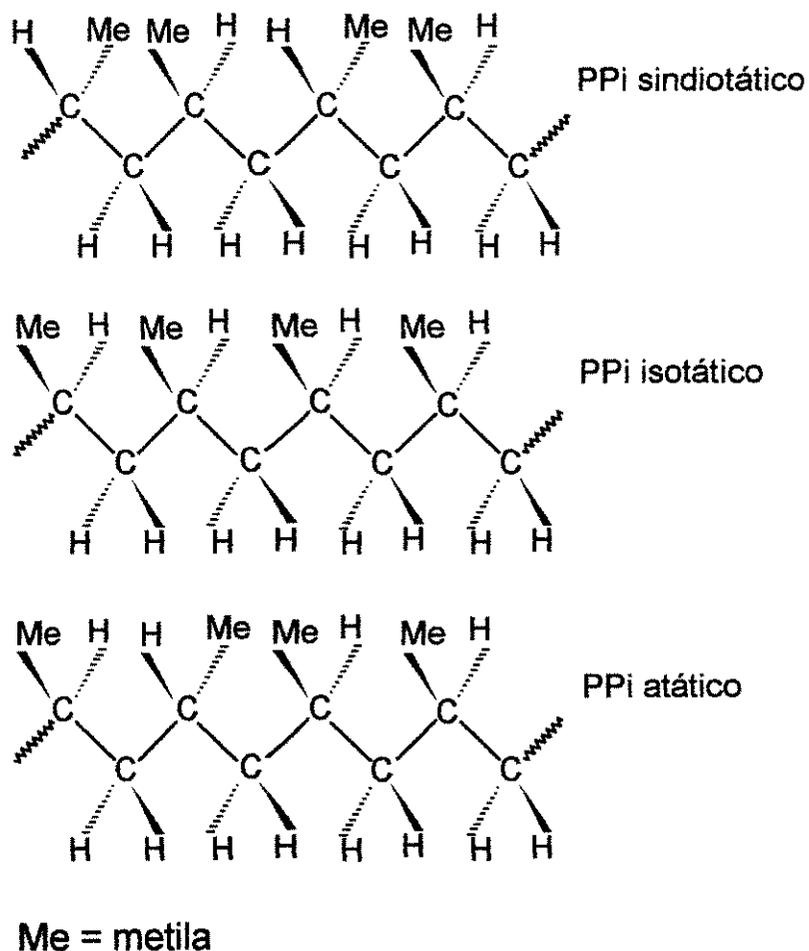


Figura 7: Estrutura das formas sindiotática, isotática e atática de poliolefinas

Tabela 2: Propriedades do PPi, PPs e PPa<sup>(3)</sup>

Propriedade	Isotático	Sindiotático	Atático
Temperatura de fusão (°C)	160-171	130-160	-
densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0.92-0.94	0.89-0.91	0.85-0.90
solubilidade em hidrocarbonetos a 20°C	nenhuma	média	muito alta
Cristalinidade (%)	55-65	50-75	0
Resistência à tração (kP/cm <sup>2</sup> )	320-350	-	0

## 1.4 ESTABILIDADE TÉRMICA<sup>(2)</sup>

Em geral, a estabilidade térmica é particularmente dependente da força das ligações químicas na estrutura da cadeia polimérica. A força das ligações químicas, por sua vez, varia com a natureza dos átomos que compõem a estrutura e as forças intermoleculares que a ela estão associadas. Em última análise, a degradação polimérica ocorre por ruptura de ligações que produzem cadeias de menor massa molar ou reticulação. Outros fatores, relacionados com as propriedades estruturais do polímero podem ser associados à estabilidade térmica. São eles:

### 1.4.1 Grau de cristalinidade

Polímeros que sofrem degradação térmica geralmente fundem antes da decomposição. Como as fases cristalinas têm temperatura de fusão, ao contrário das fases amorfas, uma maior cristalinidade implica em um maior fornecimento de energia para a fusão e conseqüentemente, para a degradação. As fases amorfas, que já estão fundidas, necessitam de um menor fornecimento de energia para a decomposição. Portanto uma maior cristalinidade implica em maior estabilidade térmica.

A cristalinidade depende, entre outros fatores, da regularidade estrutural, da rigidez da cadeia, da natureza química e da orientação da cadeia (que pode frequentemente ser obtida sob estiramento mecânico do polímero).

### 1.4.2 Reticulação

Reticulação confere ao polímero uma menor flexibilidade (aumento de rigidez). Isto resulta em uma maior temperatura de amolecimento de poliolefinas reticuladas e conseqüente melhoramento da estabilidade térmica. O aumento da rigidez na estrutura é função da densidade de reticulação (número de reticulações por unidade de massa ou volume) e da natureza da reticulação, isto é, reticulações curtas entre as cadeias tem maior rigidez comparado a reticulações mais longas.

### 1.4.3 Ramificação

O aumento da ramificação em poliolefinas provoca aumento da taxa de degradação térmica. Isto pode ser atribuído a fatores estéricos que tendem a enfraquecer as forças intra e intermoleculares. Além disto, a ramificação interfere no "empacotamento" (em inglês "packing") que é o processo da formação cristalina. Os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos terciários formados em conseqüência da ramificação possuem

energia de ligação menor que os átomos de hidrogênio ligados a carbonos secundários ou primários (Tabela 3).

#### 1.4.4 Irregularidades lábeis na cadeia polimérica

A presença de irregularidades estruturais em polímeros pode ter como consequência algumas regiões de ligações mais enfraquecidas que as unidades repetitivas normais. Elas geralmente são geradas durante a síntese do polímero e podem ser arranjos cabeça-cabeça, ramificações, fragmentos do iniciador ou catalisador, traços de contaminantes ou alguma insaturação na cadeia ou nos terminais (Tabela 3).

#### 1.4.5 Massa molar

A massa molar para polímeros pode ou não influenciar a taxa de degradação térmica, dependendo do mecanismo de degradação envolvido. Quando o mecanismo envolve iniciação de fim de cadeia, depropagação e terminação bimolecular, a degradação é dependente da massa molar. Entretanto, se a iniciação for aleatória a degradação é independente do peso molecular.

#### 1.4.6 Fatores não estruturais

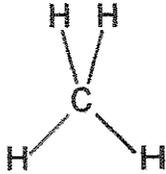
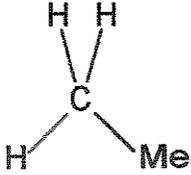
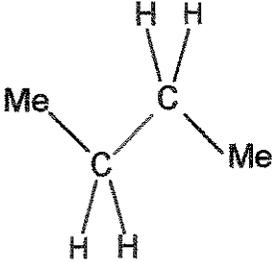
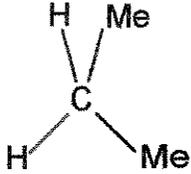
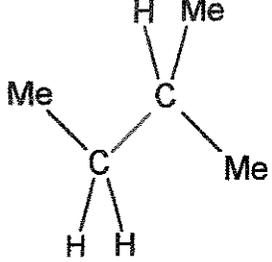
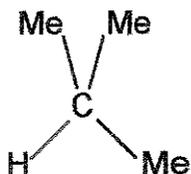
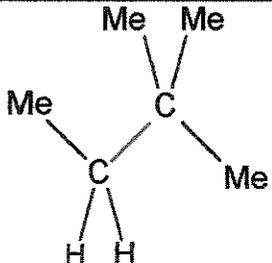
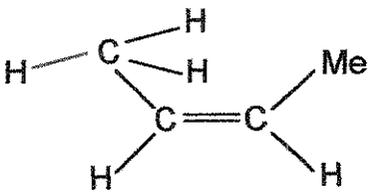
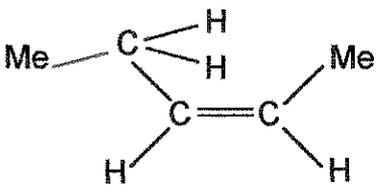
Impurezas na amostra, quantidades e forma da amostra (filme, pó, granulos, etc...) podem afetar a taxa de degradação. Barreiras térmicas (gradientes de temperatura), efeitos de transferência de calor e difusão de produtos voláteis são afetados pela quantidade e forma da amostra. A extensão da difusão é também fortemente influenciada pela morfologia da amostra.

### 1.5 ESTABILIDADE OXIDATIVA<sup>(2)</sup>

#### 1.5.1 Grau de cristalinidade

O coeficiente de difusão do oxigênio em polímeros diminui com o aumento do grau de cristalinidade. Devido a isto, a região amorfa é mais suscetível ao ataque do oxigênio. Em alguns casos, a cristalinidade pode variar com o decorrer da degradação polimérica. Isto se deve à "quimicristalização" que é a aproximação das cadeias de diferentes domínios devido à presença de grupos polares como carbonila (C=O), álcool (COH) e hidroperóxidos (COOH) formados no decorrer da degradação termooxidativa.

Tabela 3: Energias de ligação de vários tipos de ligação (ligações em vermelho).

Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ/mol)	Tipo de ligação	Energia de ligação (kJ/mol)
	$438,4 \pm 1,0^{(4)}$	—	—
	$419,5 \pm 4,0^{(4)}$		$341,1^{(2)}$
	$401,3 \pm 2,0^{(4)}$		$335,2^{(2)}$
	$390,2 \pm 2,0^{(4)}$		$321,4^{(2)}$
	$358,2 \pm 6,3^{(4)}$		$305,0 \pm 3,3^{(4)}$

Para alguns polímeros, esta regra não se aplica. Por exemplo, o poli(3-metil-2-buteno) e o poli(4-metil-1-penteno) são prontamente oxidados junto com as regiões amorfas. No caso do poli(4-metil-1-penteno) a forma isotática (mais cristalina) oxida mais rapidamente que a forma atática (menos cristalina), pois o oxigênio reage com as dobras de cadeia da região cristalina que são pontos de maior concentração de tensão devido à configuração. Esta concentração de tensão reduz a energia de ativação desta região para a reação com o oxigênio, o que possibilita o início das reações termooxidativas pela região cristalina<sup>(2)</sup>.

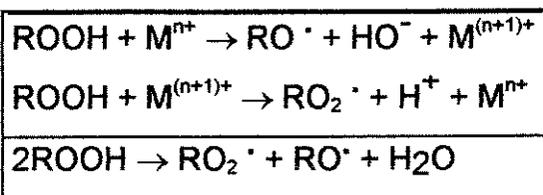
Há evidências em outros materiais poliméricos mais comuns de que as dobras de cadeia das regiões cristalinas são sítios específicos para reações químicas, como por exemplo o polietileno que é atacado nas dobras de cadeia da região cristalina pelo ácido nítrico fumegante<sup>(2)</sup>.

### 1.5.2 Ligações insaturadas

É muito difícil eliminar algumas ligações insaturadas em poliolefinas durante a sua preparação. Apesar da concentração de insaturações frequentemente ser muito pequena, a sua presença pode afetar a taxa de oxidação. Em PEBD a insaturação pode ser do tipo terminal ( $RCH=CH_2$ ), do tipo interno ( $RCH=CHR$ ) ou do tipo de cadeia lateral ( $R_2C=CH_2$ ), dependendo do processo de separação. O local mais provável para o ataque do oxigênio atmosférico seria o hidrogênio  $\alpha$ -metilênico. As ligações insaturadas podem também promover a reticulação com a simultânea cisão de cadeia. O processo dominante no PEBD é a reticulação e no PPI é a cisão de cadeia<sup>(2)</sup>.

### 1.5.3 Efeito de metais

Os metais ou sais metálicos presentes em poliolefinas são impurezas que geralmente tem alto poder catalítico. Vários íons de metais que tem dois ou mais estados de valência com um considerável potencial de oxi-redução entre eles, por exemplo, cobalto, ferro e cobre podem reagir com hidroperóxidos para produzir radicais peroxílico e alcoílico iniciadores de oxidação<sup>(2, 5, 31)</sup>, segundo a reação abaixo.



M = metal

## 1.6 DEGRADAÇÃO DE POLIOLEFINAS

A formação de produtos carbonílicos com a degradação pode ser explicada pelo mecanismo clássico de propagação radicalar para poliolefinas<sup>(2, 5, 7)</sup> em geral apresentado na figura 8.

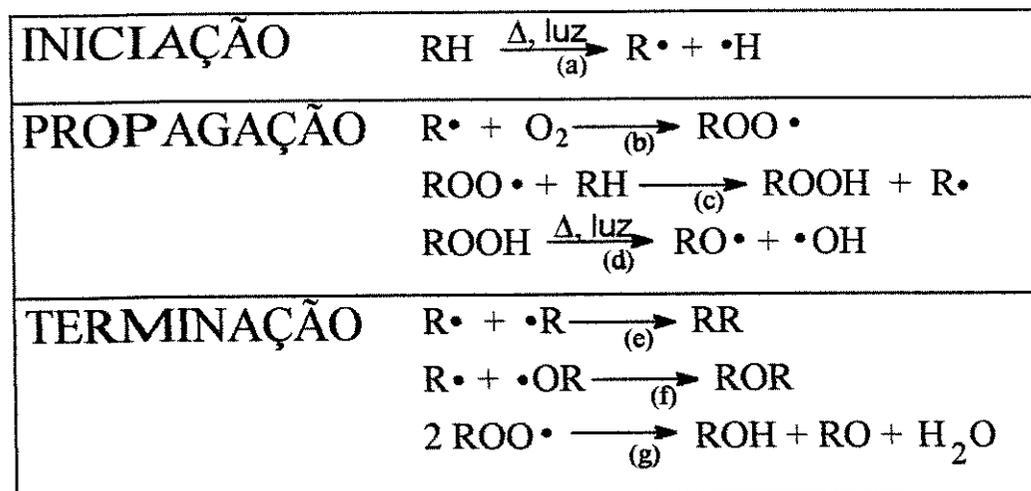


Figura 8: Mecanismo geral de degradação termooxidativa de poliolefinas

Entretanto, a natureza química das diversas poliolefinas pode provocar uma diferenciação na quantidade dos produtos formados e na cinética da degradação. Por exemplo, na figura 8 a etapa g ocorre aproximadamente 30 vezes mais rapidamente para hidroperóxidos secundários que para hidroperóxidos terciários<sup>(2)</sup>, afetando a cinética de degradação e provocando uma velocidade de terminação do mecanismo de degradação radicalar maior para o PEBD que para o PPI. A etapa b acontece 20% mais rapidamente com átomos de carbono terciários que com átomos de carbono secundários, e a etapa c ocorre cerca de 6 vezes mais rápido para um carbono terciário que para um carbono secundário<sup>(2)</sup>. A etapa c é particularmente facilitada para o PPI pois a abstração do hidrogênio pode acontecer com o carbono  $\beta$  em relação ao carbono que possui o radical peróxi (figura 9)<sup>(2, 12, 13)</sup>. O impedimento estérico entre os hidroperóxidos vicinais formados favorece a reação de decomposição dos hidroperóxidos a radicais livres, aumentando assim a velocidade de reação<sup>(2, 9)</sup> devido a formação de radicais (figura 9). Estas etapas aumentam a velocidade de degradação para o PPI pois tem como produto a formação de radicais.

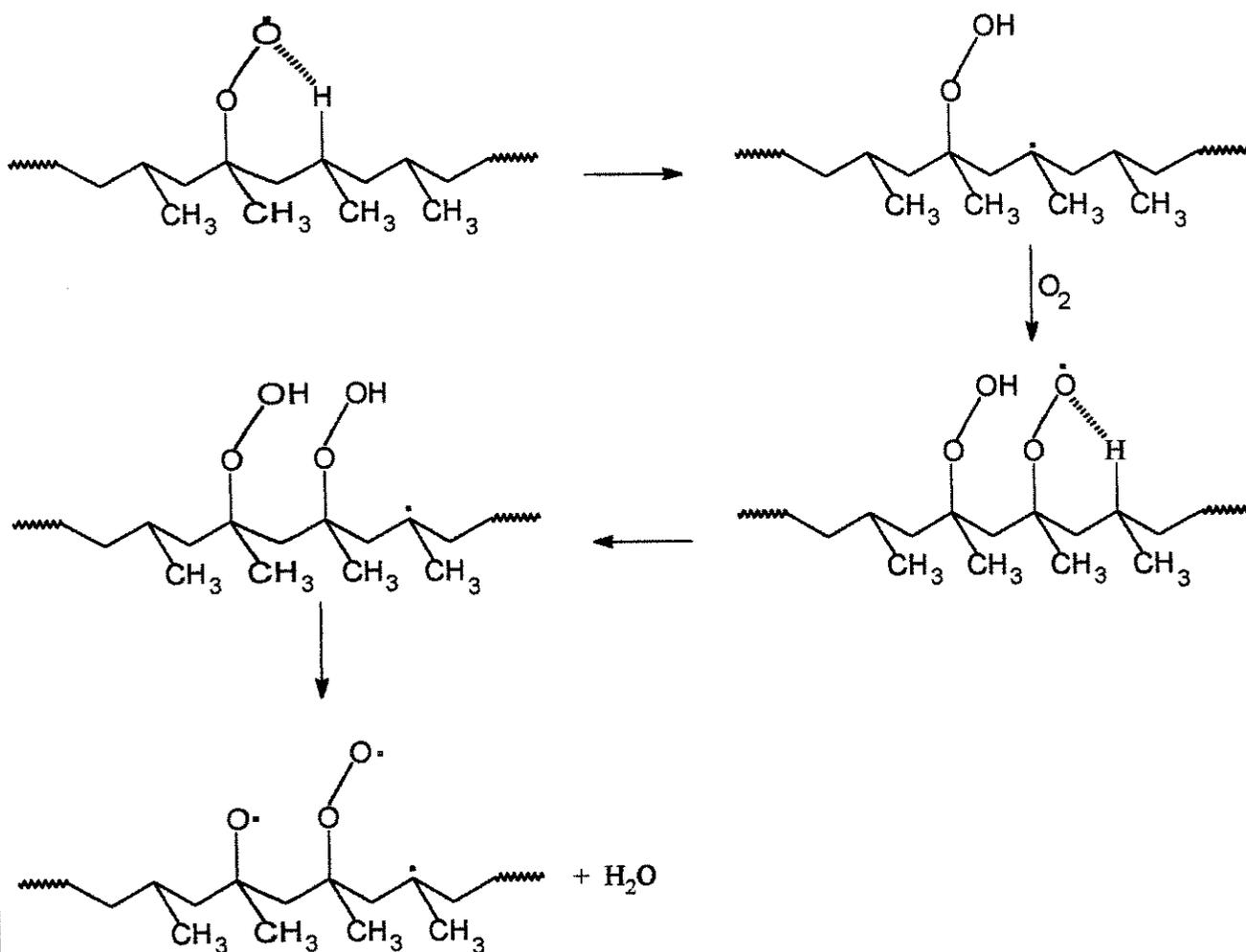


Figura 9: Formação e decomposição intramolecular de hidroperóxidos em PPI.

Na figura 10 está esquematizado o mecanismo de degradação termooxidativa do PPI e do PEBD. Na etapa 1 há a formação de radical proveniente da cisão homolítica da ligação C-H com a absorção de luz ou calor<sup>(10)</sup>. Há também a possibilidade de quebra de ligação C-C. Para ambos os casos há a possibilidade de reação de terminação bimolecular dos radicais formados. A ligação C-C (335,2 kJ/mol) que possui energia de ligação menor que a ligação C-H (390,2 kJ/mol) deveria ser a principal reação de iniciação da degradação, porém, devido à menor mobilidade dos radicais formados na cisão C-C, a reação de terminação bimolecular acaba ocorrendo com maior frequência para a ligação C-C, sendo, portanto a cisão C-H a maior responsável pela reação de iniciação da degradação. É esta a cisão representada na figura 10.

Na etapa 2<sup>(10)</sup>, o radical formado reage com o oxigênio atmosférico formando radical hidroperoxílico. Este radical formado reage com outra cadeia polimérica (etapa 3) abstraindo um hidrogênio e criando mais um radical alquílico e um hidroperóxido<sup>(10)</sup>. Este hidroperóxido tem uma ligação O-O fraca (190 kJ/mol) que com sua cisão homolítica (etapa 5)<sup>(20, 10)</sup> forma um radical hidroxílico e um radical alcoxílico.

O radical alcoxílico gerado na etapa 5 passa por duas reações principais (etapas 6 e 7). Na etapa 6, o radical alcoxílico abstrai um H de outra cadeia polimérica ou de outra região de sua própria cadeia e forma um álcool e um outro radical. Este radical formado na etapa 6 forma um outro radical hidroperoxílico através de reação com o oxigênio do ar (etapa 8)<sup>(5, 13)</sup>. Na etapa 7, o radical alcoxílico formado na etapa 5 passa por uma reação de terminação bimolecular formando um produto reticulado (éter)<sup>(21, 10)</sup>.

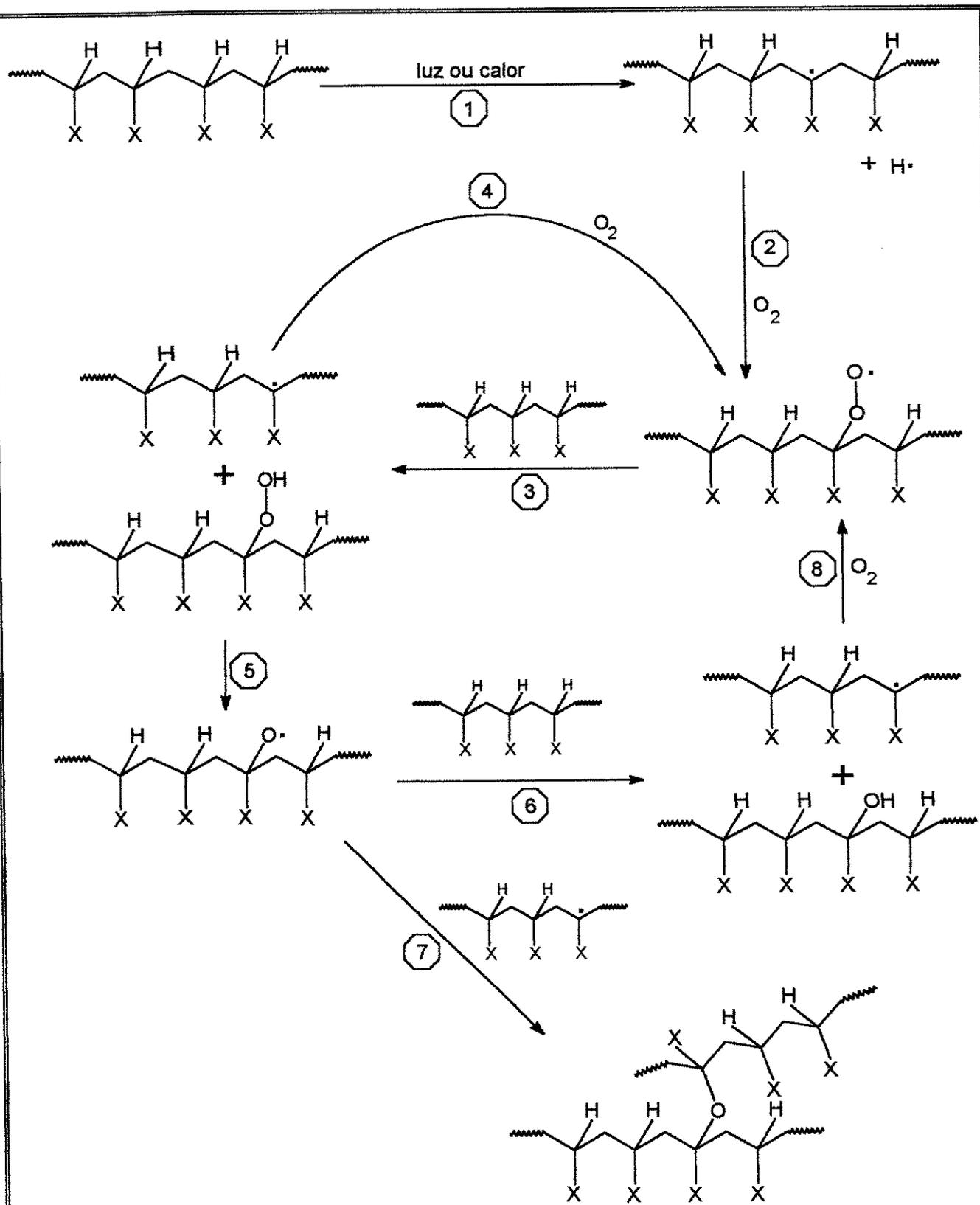


Figura 10: Esquema de degradação termooxidativa do PPI (X=CH<sub>3</sub>) e PEBD (X=H).

Uma diferenciação entre a degradação do PEBD e do PPI está na decomposição pela qual passa o radical alcoílico formado na etapa 5 da figura 10. No caso de radical alcoílico ligado a carbono terciário há a ocorrência de uma cisão  $\beta$  que provoca quebra da cadeia, diminuição da massa molar e formação de carbonila. No caso de radical alcoílico ligado a carbono secundário não há ocorrência de cisão  $\beta$  e portanto só a formação de carbonila cetônica (figura 11).

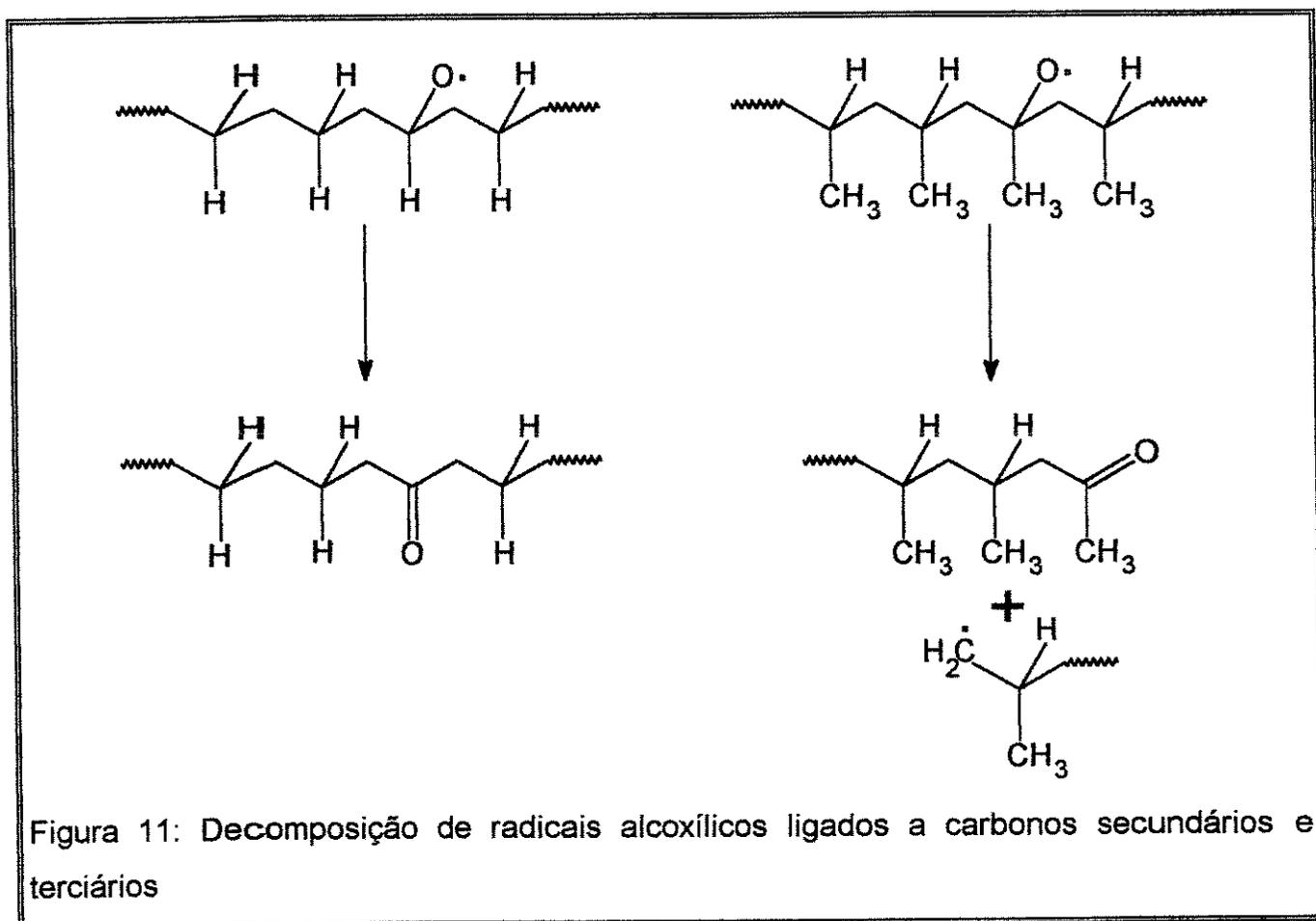


Figura 11: Decomposição de radicais alcoílicos ligados a carbonos secundários e terciários

A reação de dois radicais hidroperoxílicos ligados a carbonos secundários formados nas etapas 2, 4 e 9 da figura 10, forma um álcool, uma cetona e uma molécula de oxigênio<sup>(5, 9, 11)</sup> (figura 12).

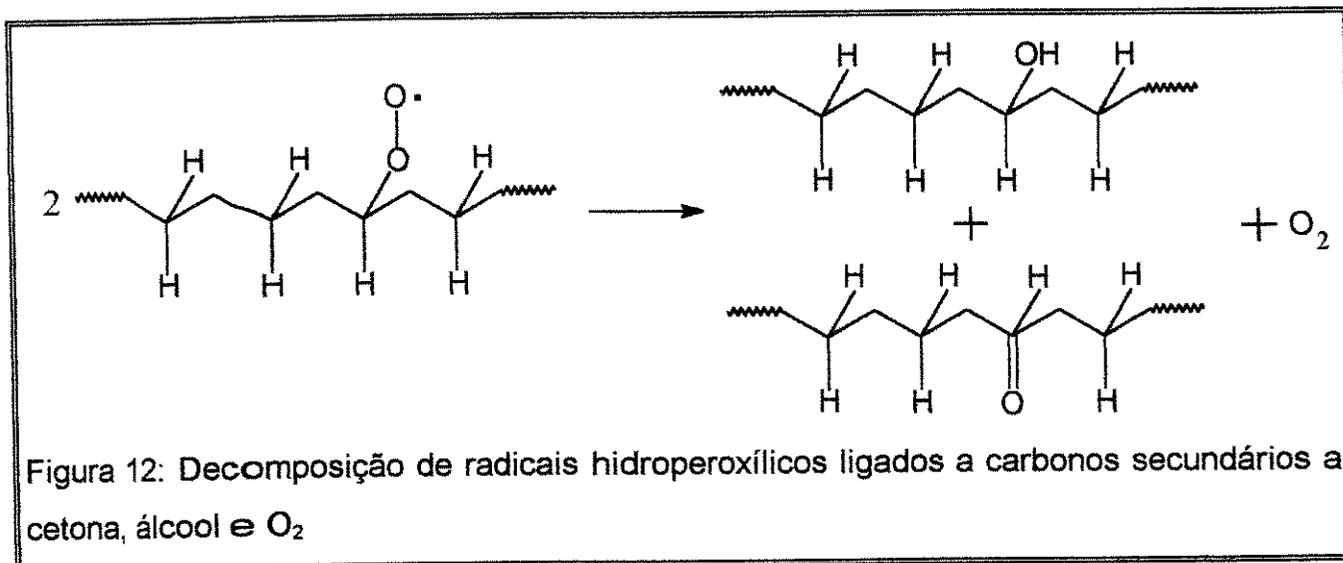


Figura 12: Decomposição de radicais hidroperoxílicos ligados a carbonos secundários a cetona, álcool e O<sub>2</sub>

No caso de hidroperoxídeos terciários (PPI), há a conversão dos mesmos a radicais alcoílicos e oxigênio através de um intermediário tetróxido<sup>(5, 13)</sup> (figura 13).

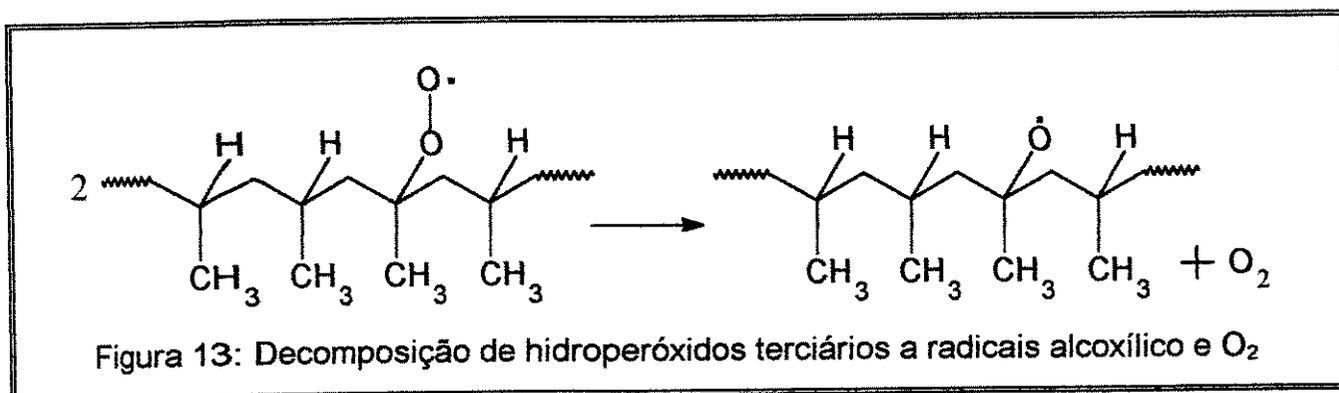


Figura 13: Decomposição de hidroperoxídeos terciários a radicais alcoílicos e O<sub>2</sub>

### 2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As varreduras foram realizadas na faixa de 25 a 800°C com taxa de aquecimento de 5°C/min (para melhor separação dos processos na blenda) com massa de amostra variando entre 7,5 e 9 mg. O equipamento usado foi o 951 Thermogravimetric Analyser da DuPont Instruments.

Foram feitas análises termogravimétricas em ar sintético e argônio do PPI e do PEBD, virgens e degradados (de acordo com o item 2.2), da blenda PPI/PEBD feita de acordo com o item 2.2.

### 2.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Os filmes foram feitos por prensagem (6 ton.) a quente (190°C para PPI e blenda e 140°C para o PEBD) com tempo de prensagem de 5 min. Usou-se o acessório de aquecimento JASCO modelo HP-3.

Os espectros de transmitância foram obtidos no espectrofotômetro FTIR modelo 1600 da Perkin-Elmer. Foram feitas 24 varreduras na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para os filmes de PPI virgem e degradado, de PEBD virgem e degradado e da blenda PPI/PEBD.

### 2.5 ANÁLISE REOLÓGICA

Foram utilizadas 48g (equivalente a 75% do volume livre da câmara de processamento do misturador) de PPI, PEBD e da blenda PPI/PEBD no reômetro de torque Rheocord 90 da Haake (figura 14), conforme descrição do item 2.2. O tempo de residência foi de 100 minutos, temperatura de 230°C e rotação de 20 rpm para obter as curvas de torque em função do tempo. O tempo de 100 min foi definido visando uma melhor visualização dos fenômenos.

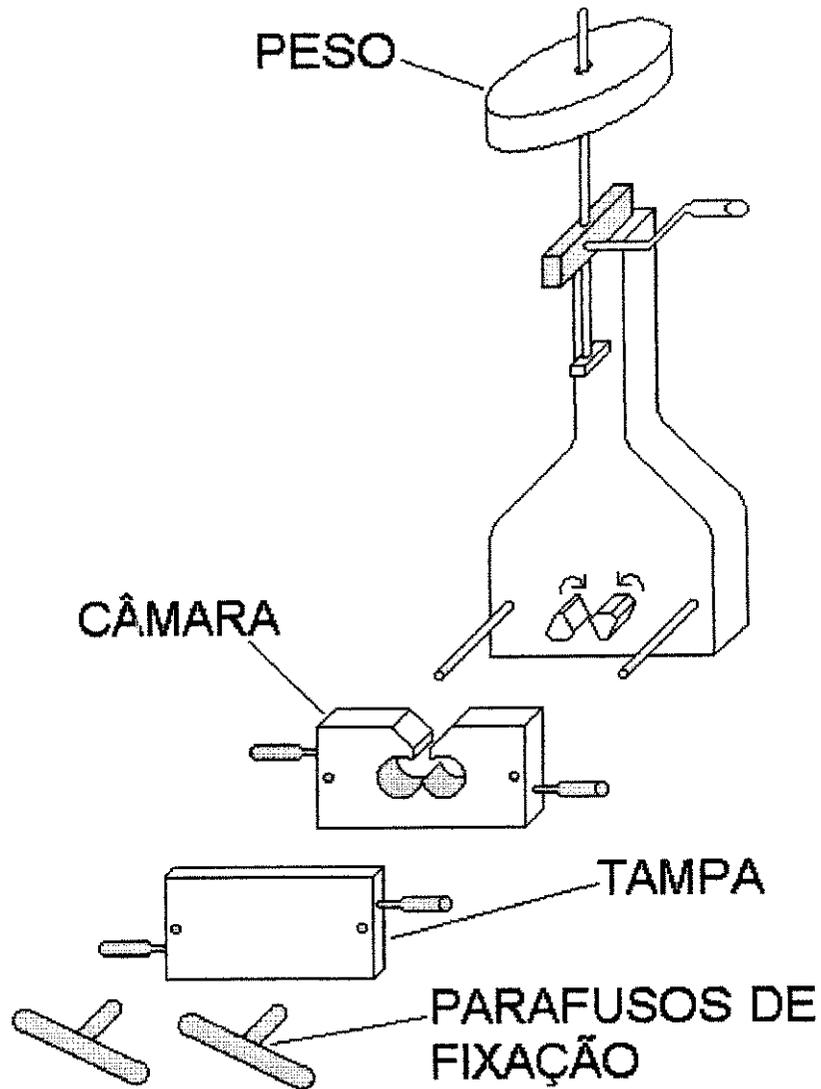


Figura 14: Visão explodida do acessório mixer conrotatório do reômetro de torque

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A degradação polimérica dos materiais estudados foi realizada conforme item 2.2 da parte experimental. Apesar da temperatura de fusão do PEBD ser aproximadamente 60°C mais baixa que a do PPI, a temperatura de degradação foi a mesma para ambos pois serão processados à mesma temperatura na preparação da blenda. Estas condições são portanto muito mais severas para o PEBD que para o PPI.

Na figura 15 pode-se observar os espectros de FTIR do PPI, do PEBD e da blenda PPI/PEBD na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Pode-se observar que, embora existam bandas de absorção distintas para o PPI e PEBD (principalmente na região de 1500 a 500  $\text{cm}^{-1}$  (figura 16)) no espectro da blenda estas bandas coexistem em igual intensidade. A razão entre a área das bandas em 998/972  $\text{cm}^{-1}$ , característica de PPI e 720  $\text{cm}^{-1}$ , característica de PEBD foi de  $0,90 \pm 0,03$  mostrando que a dispersão dos homopolímeros na blenda foi realizada de modo efetivo pelo misturador do reômetro de torque.

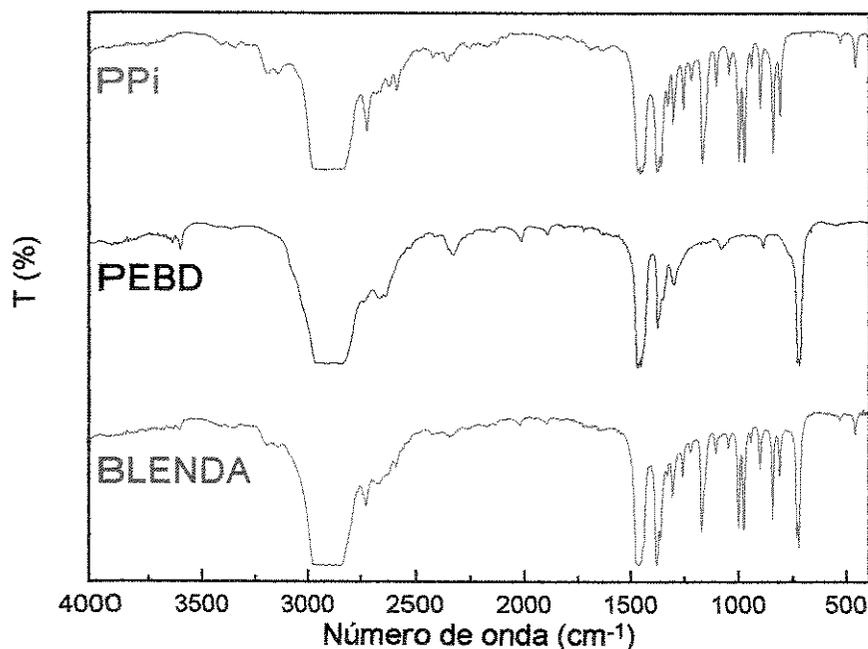


Figura 15: Espectros de FT-IR de filmes de PPI, PEBD e blenda PPI/PEBD

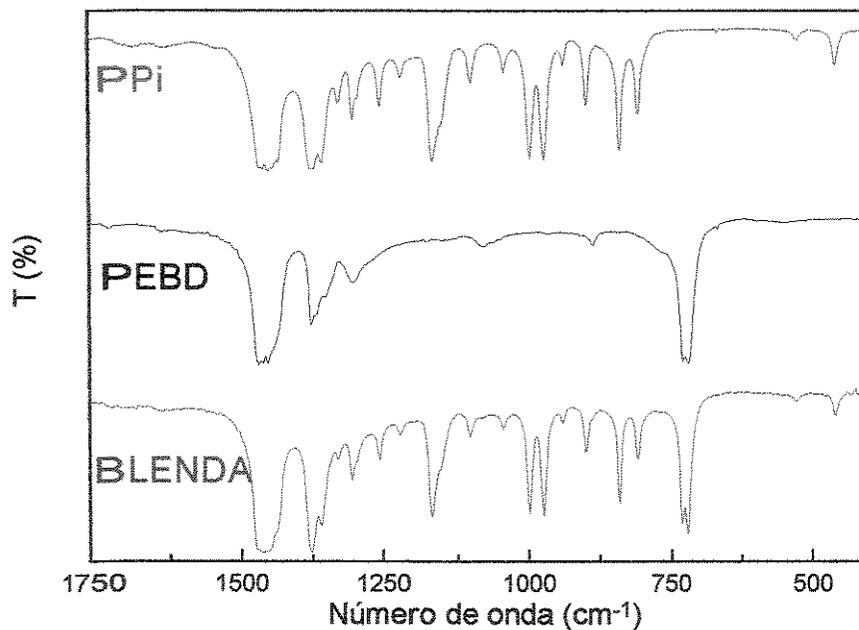


Figura 16: Espectros de FT-IR ampliados na região entre 1750 e 500  $\text{cm}^{-1}$  de filmes de PPI, PEBD e blenda PPI/PEBD.

Um modo de avaliar a degradação ocorrida na matriz polimérica é a quantificação da carbonila formada na degradação através do índice de carbonila (IC)<sup>(6)</sup>, procedimento muito usado para o acompanhamento da formação de carbonilas<sup>(8, 25, 32-34)</sup>, calculado para os materiais virgens e degradados. Outro indicativo de degradação é o índice de hidroxila, que acusa a formação de álcoois, hidroperóxidos e ácidos carboxílicos, mas é menos usado que o índice de carbonila visto que a hidroxila possui uma alargamento da absorção devido às pontes de hidrogênio<sup>(10)</sup>. Isto diminui a sensibilidade do método, que é baseado na área da absorbância.

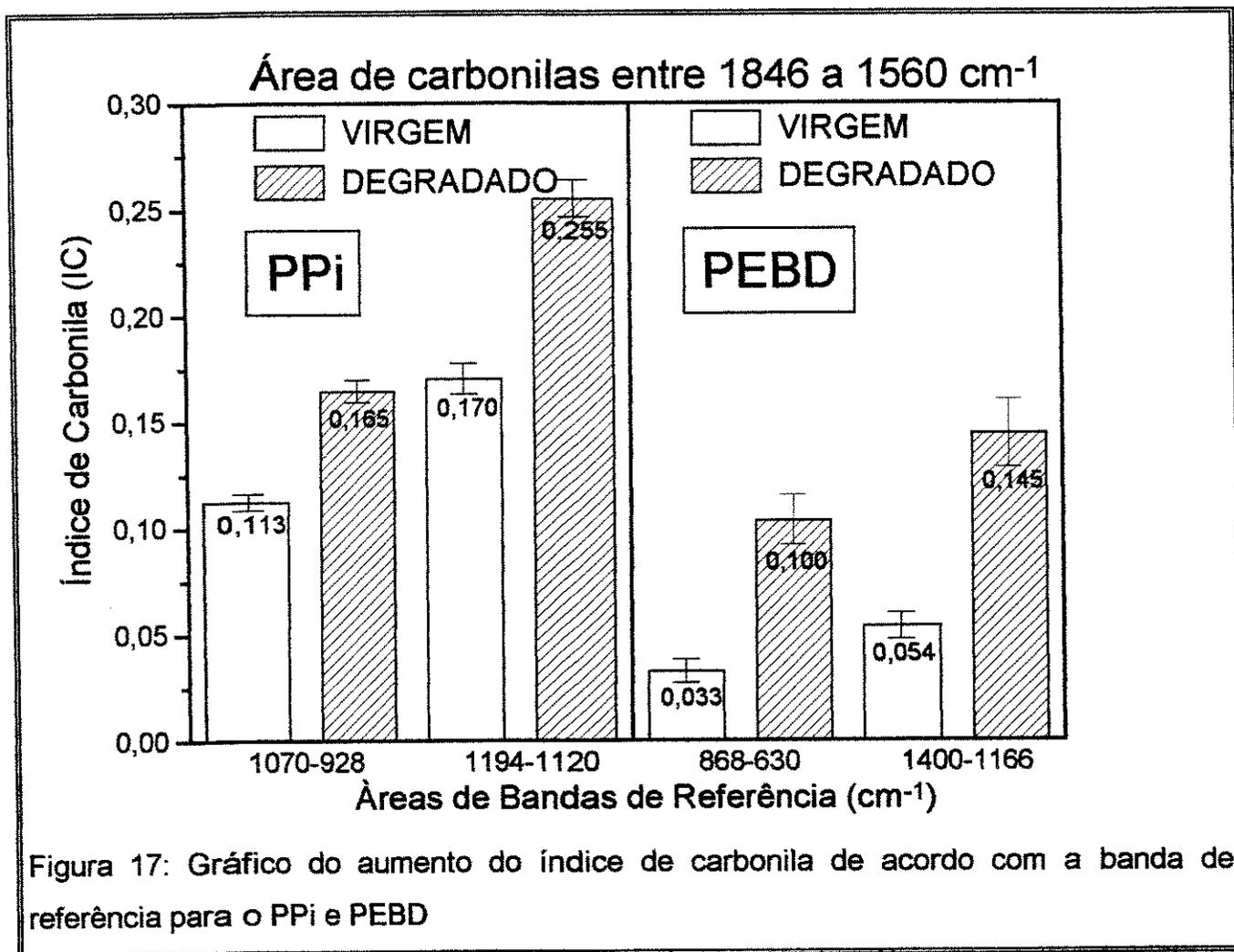
Determinou-se o IC para o PPI e o PEBD antes e depois da degradação no misturador do reômetro de torque. O IC é calculado como a razão entre a área das bandas de  $\nu_{\text{C=O}}$  e a área de uma banda de referência. Para o PPI as bandas de referência são em 998/972  $\text{cm}^{-1}$  (duas bandas geminadas da ligação C-C da cadeia carbônica característico da conformação isotática e modo vibracional do  $\text{CH}_3$ , respectivamente), e 1168  $\text{cm}^{-1}$  (modo vibracional do  $\text{CH}_3$ ). Para o PEBD, as bandas de referência são em 720  $\text{cm}^{-1}$  (modo vibracional "rocking" do  $\text{CH}_2$ ) e 1378  $\text{cm}^{-1}$  (modo vibracional "bending" simétrico do  $\text{CH}_3$ ).

Os valores obtidos de IC são apresentados na tabela 4 e na figura 17. Observa-se um aumento de índice de carbonila muito maior para o PEBD degradado em relação ao PEBD virgem que para o PPI degradado com relação ao PPI virgem. Pode-se verificar na figura 11 que tanto para o PEBD como para o PPI há a formação de carbonila. Um dos motivos para a diferença na formação de carbonilas no PPI e PEBD pode ser a diferença no tipo de decomposição que os radicais hidroperoxílicos sofrem em cada polímero. Nas figuras 12 e 13, vemos que a decomposição de radicais hidroperoxílicos ligados a carbonos secundários (PEBD) resulta em carbonila e hidroxila enquanto que para radicais hidroperoxílicos ligados a carbonos terciários (PPI), a degradação resulta em radicais alcoxílicos. Um outro motivo pode ser o fato de que a degradação é mais severa ao PEBD que possui temperatura de processamento mais baixa que o PPI em aproximadamente 60°C.

Tabela 4: Valores de IC para filmes de PPI e PEBD virgens e processados. Todos os valores foram obtidos pela média de 4 espectros de diferentes regiões de um mesmo filme.

	PEBD			
	VIRGEM	DEG.	AUMENTO	$IC_d/IC_v$
IC(1378cm <sup>-1</sup> )	0,054 ± 0,006	0,15 ± 0,01	168%	2,7 ± 0,5
IC(720cm <sup>-1</sup> )	0,033 ± 0,006	0,100 ± 0,003	203%	3,0 ± 0,3
	PPI			
	VIRGEM	DEG.	AUMENTO	$IC_d/IC_v$
IC(1168cm <sup>-1</sup> )	0,170 ± 0,007	0,255 ± 0,009	50%	1,5 ± 0,1
IC(998cm <sup>-1</sup> )	0,113 ± 0,005	0,165 ± 0,005	46%	1,5 ± 0,1

$IC_d$  = índice de carbonila do polímero degradado,  $IC_v$  = índice de carbonila do polímero virgem,  $IC_d/IC_v$  = razão entre os valores de  $IC_d$  e  $IC_v$ .



Na razão  $IC_d/IC_v$  (tabela 4) podemos confirmar que os valores se mantêm significativamente constantes para as diferentes bandas de referência do PPI e do PEBD mostrando que as bandas de referência não variam com a degradação.

Na região acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , característica de hidroxilas, determinou-se o índice de hidroxila (IH) para o PPI e o PEBD antes e depois da degradação no misturador do reômetro de torque. O IH é a razão entre a absorbância da hidroxila e a absorbância de uma banda de referência que não varia com a degradação.

Na figura 18 está a ampliação da região acima de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  para o PPI, PEBD e blenda PPI/PEBD, as regiões coloridas são as regiões escolhidas para o cálculo do IH. O espectro da blenda nesta figura mostra que também nesta região pode-se observar a presença de bandas distintas de PPI e PEBD na blenda como já foi dito sobre as figuras 15 e 16.

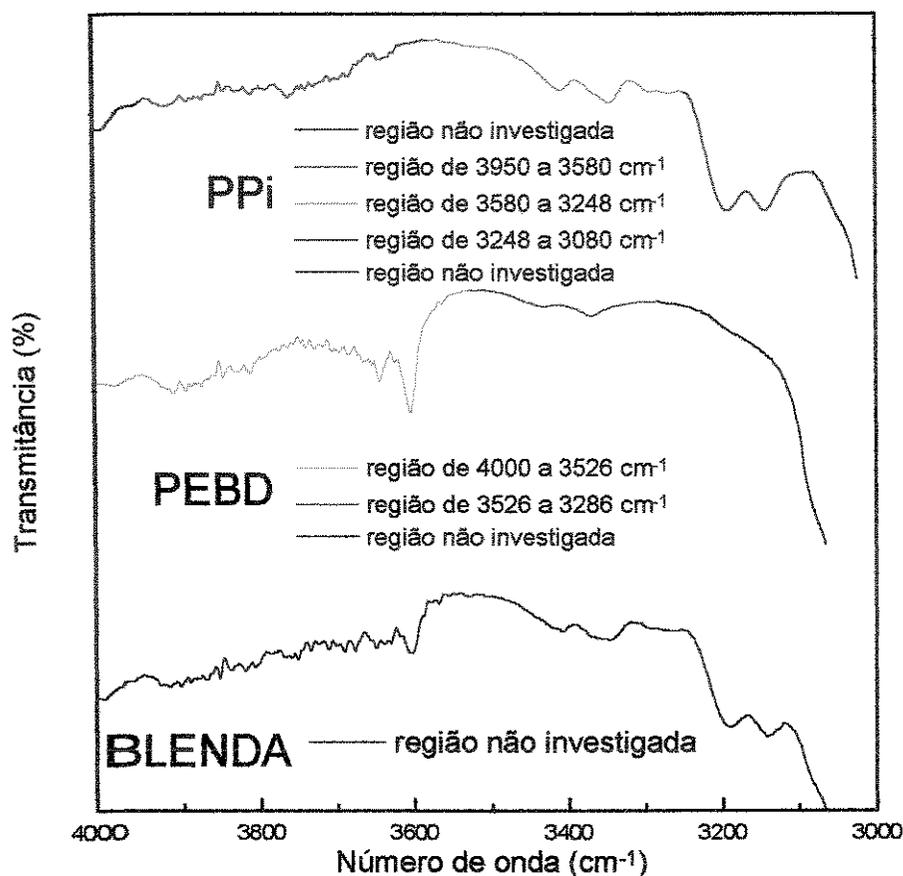


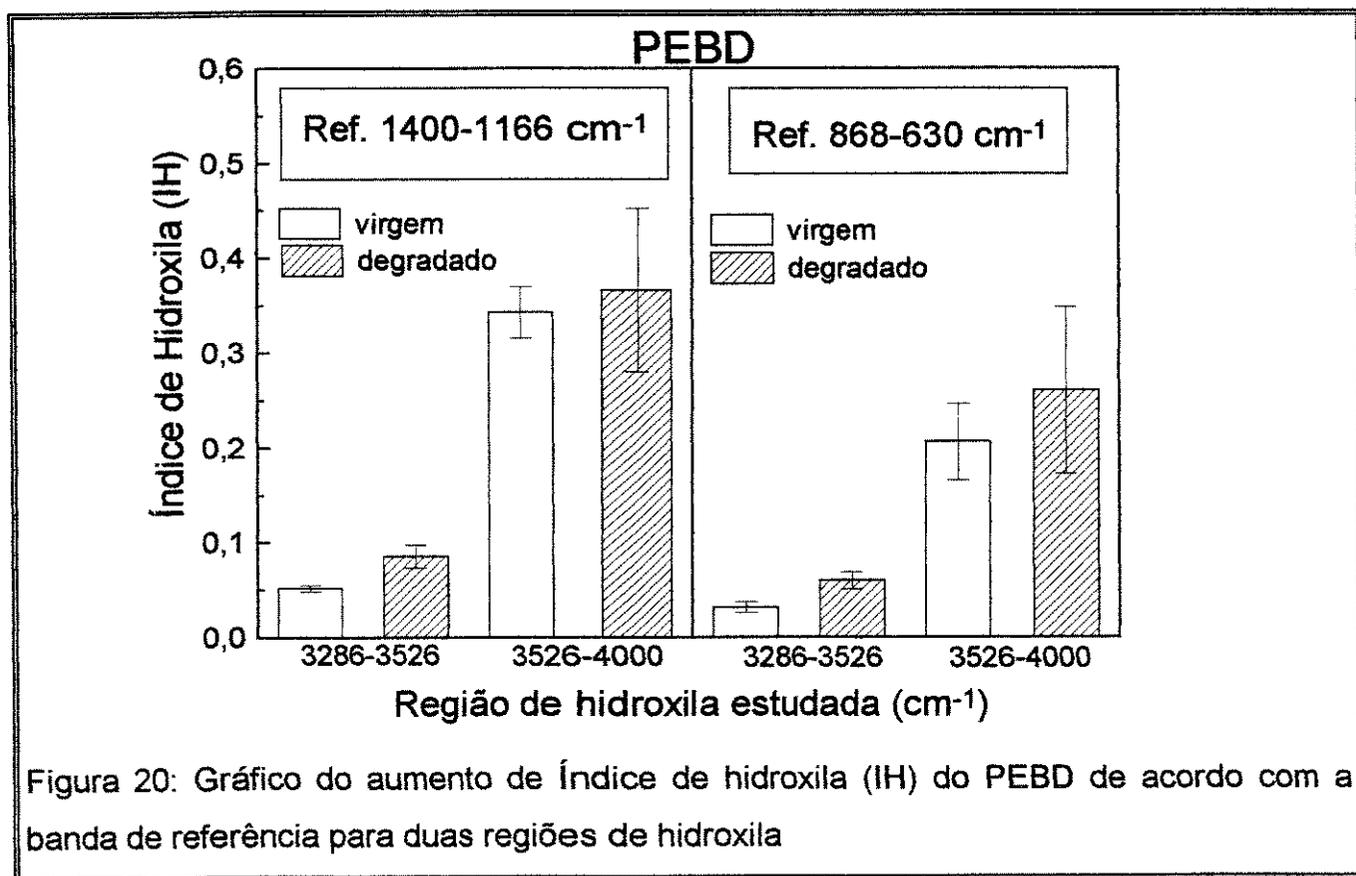
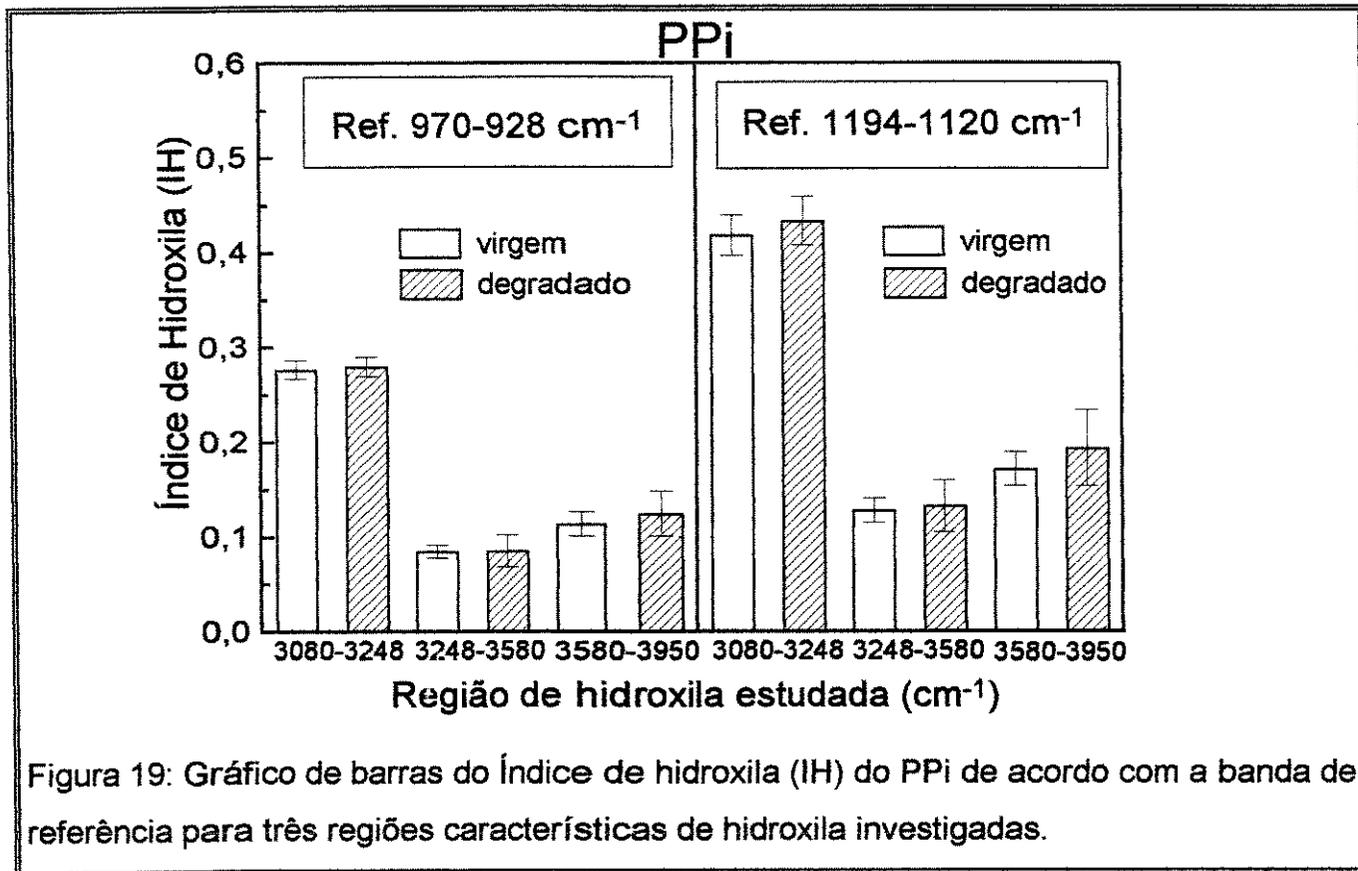
Figura 18: Espectro de infra-vermelho da região de 4000 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  do PPI, do PEBD e da blenda 1:1 de PPI e PEBD.

Para os valores de IH (figuras 19 e 20) obteve-se somente uma região de aumento significativo, no PEBD de 3286 a 3526  $\text{cm}^{-1}$  (figura 20 e tabela 5). Nas demais regiões o desvio padrão é maior que a diferença entre os índices de hidroxila calculados. Para o PPI e PEBD, os valores de  $I_{H_d}/I_{H_v}$  em bandas de referência distintas são bem próximos, o que indica que as bandas de referência não se alteraram com a degradação durante o processamento no reômetro de torque, como já foi observado no cálculo de IC.

A ausência de absorção significativa de hidroxilas na degradação do PPI pode ser devido a formação de vários tipos de compostos hidroxílicos com absorção em diferentes regiões no espectro que, devido à sua dispersão, não produziram variações significativas no cálculo de IH, visto que é feito a partir da área de absorção.

Tabela 5: Valores de IH para filmes de PPi e PEBD virgens e processados. Todos os valores foram obtidos pela média de 4 espectros.

PPi			
Região	Referência a 998/972 cm <sup>-1</sup>		
investigada	IH <sub>v</sub>	IH <sub>d</sub>	IH <sub>d</sub> /IH <sub>v</sub>
3080-3248	0,277 ± 0,005	0,280 ± 0,005	1,04 ± 0,06
3248-3580	0,085 ± 0,003	0,086 ± 0,008	1,0 ± 0,1
3580-3950	0,114 ± 0,006	0,13 ± 0,01	1,1 ± 0,2
Região	Referência a 1168 cm <sup>-1</sup>		
investigada	IH <sub>v</sub>	IH <sub>d</sub>	IH <sub>d</sub> /IH <sub>v</sub>
3080-3248	0,42 ± 0,01	0,43 ± 0,01	1,04 ± 0,06
3248-3580	0,128 ± 0,006	0,13 ± 0,01	1,0 ± 0,2
3580-3950	0,172 ± 0,009	0,194 ± 0,02	1,1 ± 0,2
PEBD			
Região	Referência a 720 cm <sup>-1</sup>		
investigada	IH <sub>v</sub>	IH <sub>d</sub>	IH <sub>d</sub> /IH <sub>v</sub>
3286-3526	0,031 ± 0,003	0,059 ± 0,005	1,9 ± 0,3
3526-4000	0,21 ± 0,02	0,26 ± 0,04	1,3 ± 0,3
Região	Referência a 1378 cm <sup>-1</sup>		
investigada	IH <sub>v</sub>	IH <sub>d</sub>	IH <sub>d</sub> /IH <sub>v</sub>
3286-3526	0,051 ± 0,002	0,085 ± 0,006	1,7 ± 0,2
3526-4000	0,34 ± 0,01	0,37 ± 0,04	1,1 ± 0,2



### 3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

#### 3.2.1 DIFERENÇAS ENTRE HOMOPOLÍMEROS E BLENDAS

Foram feitas duplicatas para todas as amostras e foi observada a reprodução dos fenômenos e valores calculados em todas as medidas. Há uma diferença de estabilidade térmica entre o PPI e o PEBD que é apresentada nas curvas termogravimétricas em atmosferas oxidativas e inertes (ar sintético e argônio, respectivamente) de PEBD e PPI virgens da figura 21. As curvas termogravimétricas foram ampliadas para as regiões de interesse (do início de perda de massa até perda total de massa) em todas as figuras desta seção para melhor visualização.

O PPI é menos estável nas duas atmosferas (ar sintético e argônio) devido à presença de carbonos terciários em cada unidade monomérica, enquanto que para o PEBD o carbono terciário existe somente nas ramificações. No carbono terciário as ligações C-H e C-C são mais fracas que no carbono secundário (tabela 3), portanto a formação de radicais, que é a primeira etapa do processo auto-catalítico de degradação de poliolefinas, vai acontecer com maior frequência no PPI que no PEBD. Conseqüentemente, a degradação do PPI será mais acelerada que a degradação do PEBD, como vemos na figura 21.

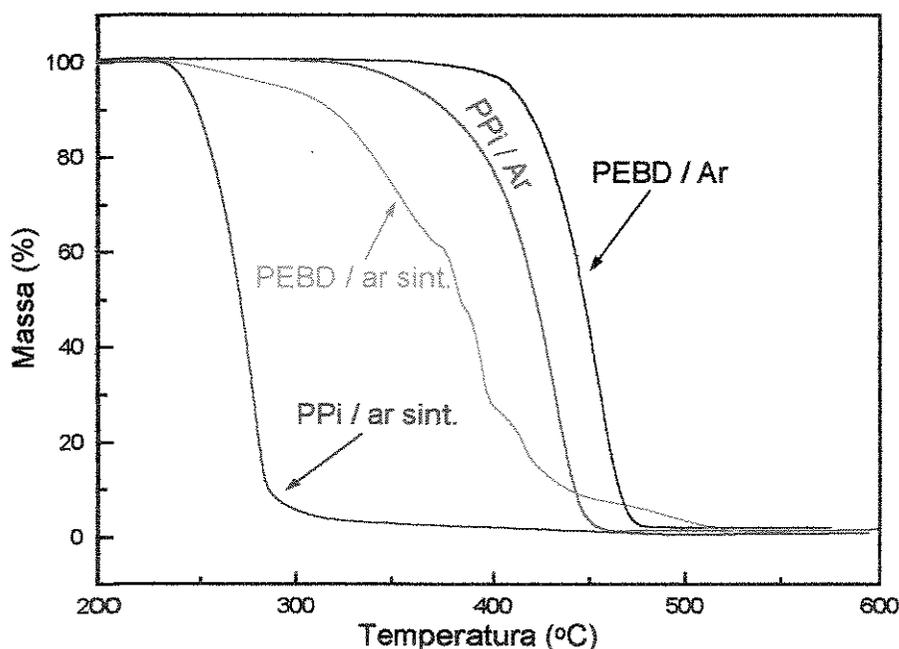


Figura 21: Curvas termogravimétricas em ar sintético e argônio de PPI e PEBD.

O início de perda de massa para o PPI e PEBD em ar sintético ocorrem aproximadamente na mesma temperatura, 235 e 245°C (Tabela 6), respectivamente, porém com mecanismos diferenciados, sendo que o PPI possui apenas um processo aparente de perda de massa com cinética acelerada enquanto que o PEBD possui vários processos termooxidativos diferenciados, como pode ser visto na figura 21 e nos gráficos B e D da figura 22.

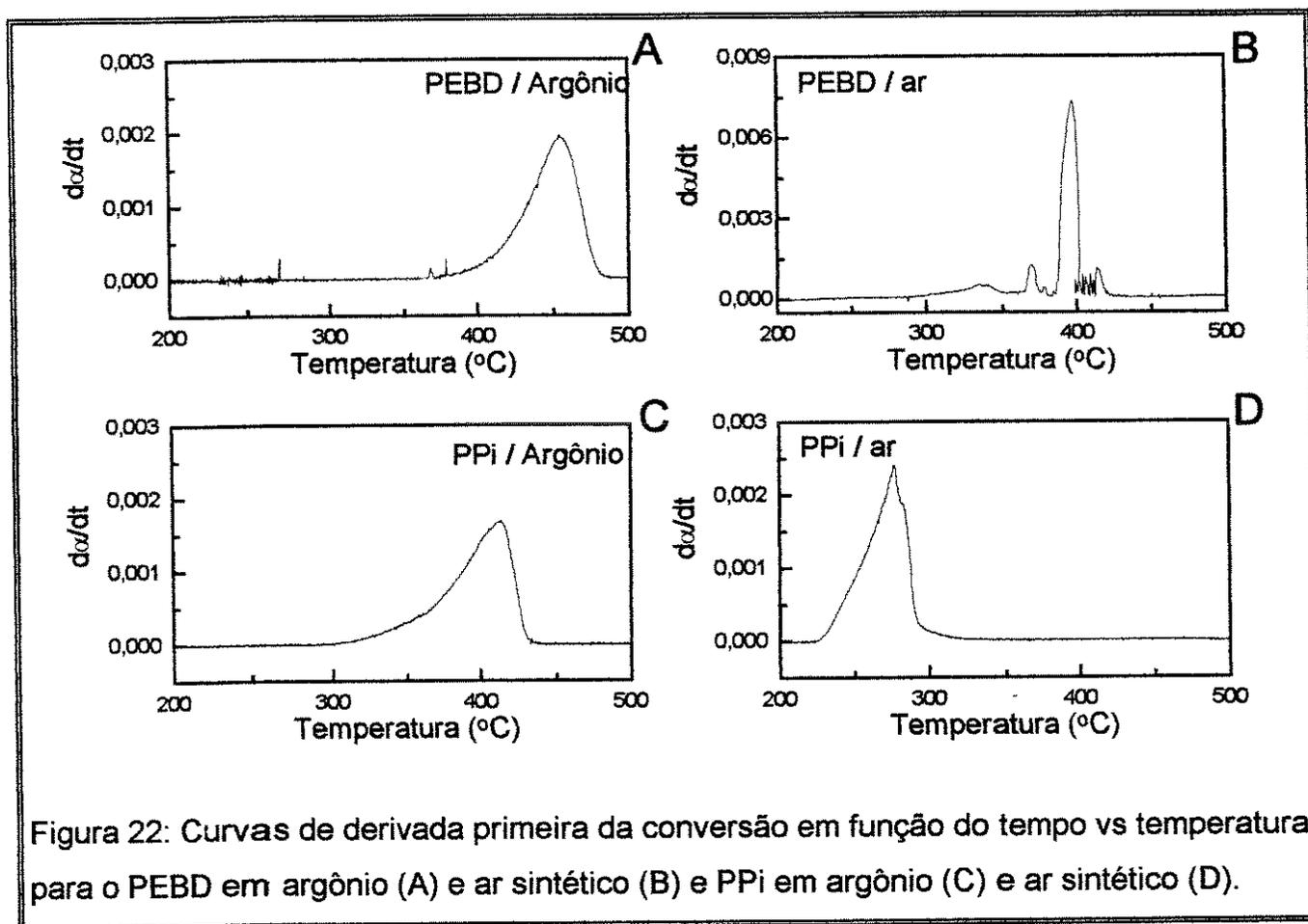


Figura 22: Curvas de derivada primeira da conversão em função do tempo vs temperatura para o PEBD em argônio (A) e ar sintético (B) e PPI em argônio (C) e ar sintético (D).

Em argônio o PEBD e o PPI apresentam apenas um processo de perda de massa. O PPI apresenta uma perda de massa inicial em menor temperatura que o PEBD, respectivamente, 325 e 375°C (figura 21 e tabela 6). Porém a cinética de perda de massa do PPI é mais lenta (figura 22, curvas A e C).

Na figura 23 estão representadas as curvas termogravimétricas em ar sintético de PPI, PEBD, da blenda PPI/PEBD e a média aritmética simples das curvas termogravimétricas de PPI e PEBD. Observa-se um efeito de estabilização térmica da blenda com relação à média aritmética simples das curvas termogravimétricas de PPI e

PEBD que seria o comportamento esperado caso não houvesse interação ou sinergia alguma entre os homopolímeros. Uma explicação para esta estabilização seria o fato do PEBD atuar como um retardante na propagação auto-catalítica da degradação pois os pró-degradantes radicalares provenientes dos domínios do PPI ou teriam uma cinética mais lenta de reação com carbonos secundários ou teriam que difundir por mais tempo para reagir com átomos cujas energias de ligação são enfraquecidas pelos carbonos terciários.

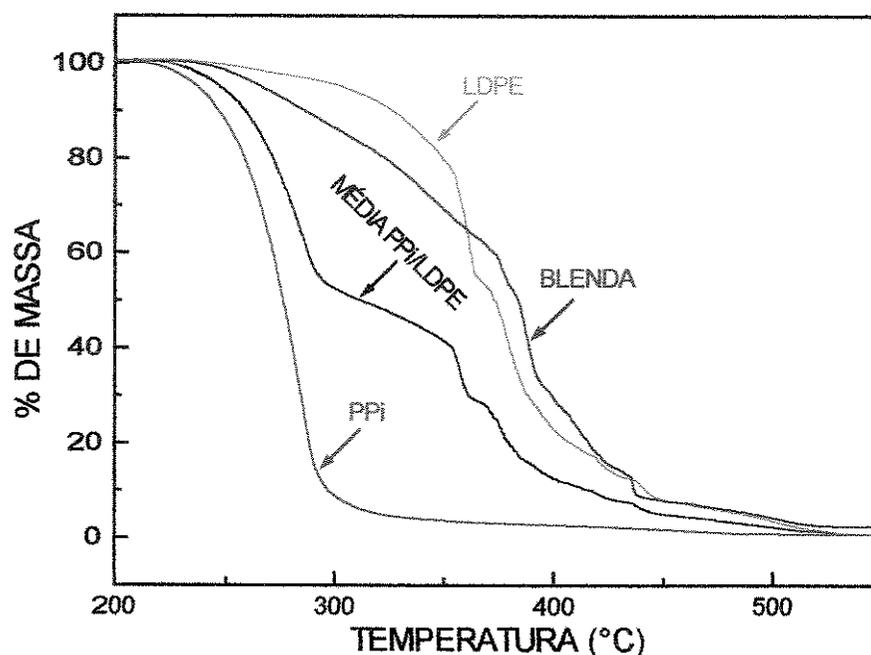


Figura 23: Curvas termogravimétricas em ar sintético de PPI, PEBD e blenda PPI/PEBD e média aritmética simples das curvas termogravimétricas de PPI e PEBD.

Na figura 24 estão representadas as curvas termogravimétricas em argônio de PPI, PEBD, da blenda PPI/PEBD e a média aritmética simples das curvas termogravimétricas de PPI e PEBD. Observa-se também um efeito de estabilização da blenda com relação à média aritmética simples das curvas termogravimétricas de PPI e PEBD. Em atmosfera inerte, devido à ausência de oxigênio, a cinética de perda de massa não envolve majoritariamente intermediários radicalares peroxílicos, somente os gerados durante a síntese ou processamento, portanto é mais lenta e a estabilização é menos acentuada que em atmosfera de ar sintético. O efeito de estabilização possui a mesma explicação da estabilização em atmosfera oxidativa.

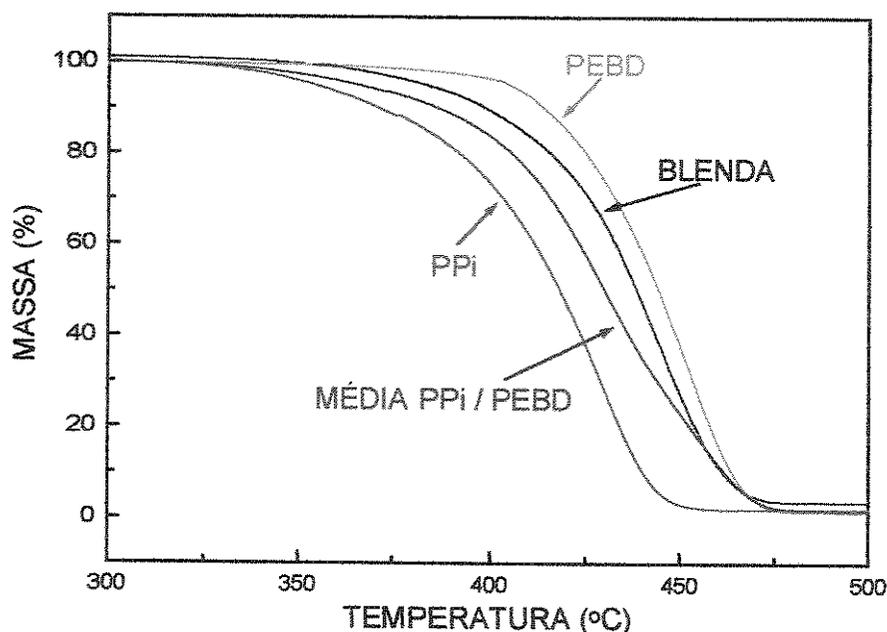


Figura 24: Curvas termogravimétricas em argônio de PPI, PEBD e blenda PPI/PEBD 1:1 em massa e média aritmética simples entre as curvas termogravimétricas de PPI e PEBD.

### 3.2.2 DIFERENÇAS ENTRE POLÍMEROS DEGRADADOS E VIRGENS

**POLIPROPILENO ISOTÁTICO (PPI):** Como podemos observar nas curvas termogravimétricas em ar sintético da figura 25, o PPI degradado tem uma menor estabilidade térmica com relação ao PPI virgem, devido aos radicais formados durante o processamento. A diferença na temperatura de início de perda de massa é de aproximadamente 40°C (tabela 6). Há um cruzamento entre as curvas termogravimétricas de PPI virgem e degradado no decorrer do processo de perda de massa que é indicação de formação de material reticulado, ou durante o processamento no misturador do reômetro de torque ou durante o decorrer da análise termogravimétrica.

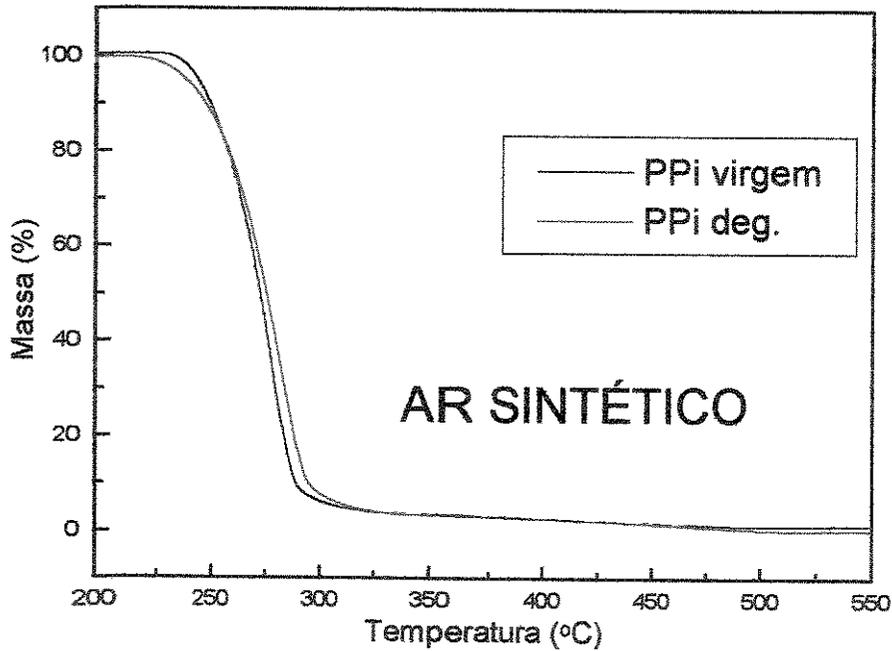


Figura 25: Curvas termogravimétricas em ar sintético de PEBD virgem e degradado.

Tabela 6: Temperaturas de início de perda de massa para o PPI e PEBD em ambas as atmosferas

Estado / Atmosfera	T de início de perda de massa / duplicatas (°C)			
	PPI		PEBD	
Virgem / Argônio	325	326	376	374
Degradado / Argônio	303	306	363	360
Virgem / Ar sintético	234	236	246	248
Degradado / Ar sintético	196	193	249	246

obs: Neste trabalho a temperatura de início de perda de massa é considerada o ponto onde houve perda de 1% em massa.

Em atmosfera de argônio (figura 26), a estabilidade térmica é aproximadamente 20°C menor para o PPI degradado em relação ao PPI virgem (Tabela 6), devido à formação de radicais durante o processamento.

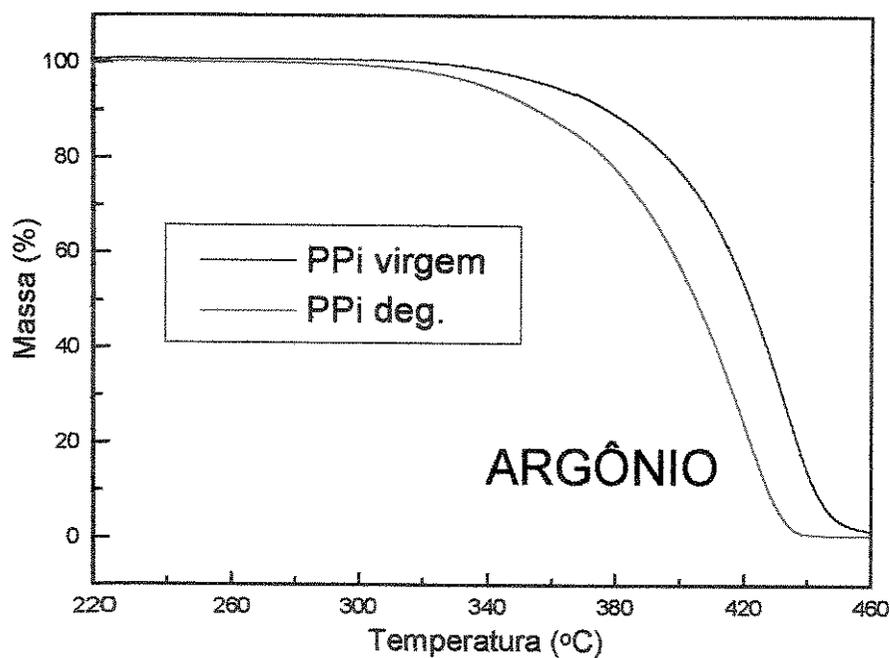


Figura 26: Curva termogravimétrica em argônio de PPI virgem e degradado.

**POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD):** Na curva termogravimétrica da figura 27 pode haver a falsa impressão de que o material degradado é mais estável que o material virgem pois a curva termogravimétrica do PEBD degradado se situa acima da curva termogravimétrica do PEBD virgem nos processos iniciais de perda de massa. Pode-se observar, porém, na ampliação em destaque da curva termogravimétrica da figura 27, que o PEBD degradado adquire mais massa antes do primeiro processo de perda de massa devido a reações com o oxigênio. Este maior aumento de massa é indício de maior concentração de radicais no material degradado e portanto maior incorporação de massa por reações de radicais com  $O_2$ .

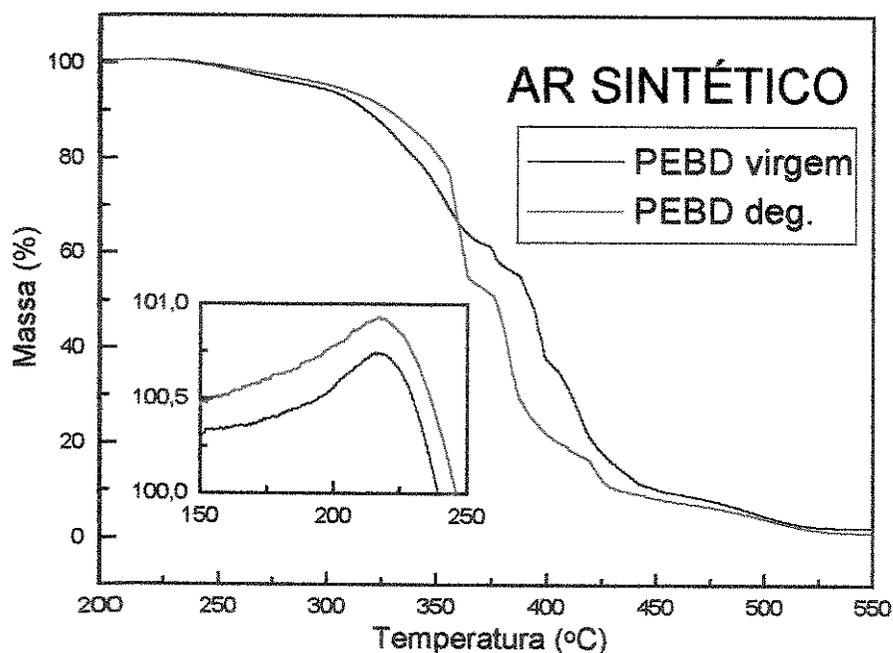


Figura 27: Curvas termogravimétricas em ar sintético de PEBD virgem e degradado.

Nas curvas termogravimétricas em argônio do PEBD virgem e degradado (figura 28) há uma menor estabilidade térmica por parte do PEBD degradado. Após a perda inicial de massa, também há um cruzamento das curvas (como nas curvas termogravimétricas em ar sintético de PPI) indicando a formação de estruturas reticuladas no PEBD degradado. A ressalva para esta observação seria a pequena diferença entre as curvas termogravimétricas do PEBD virgem e degradado após o cruzamento.

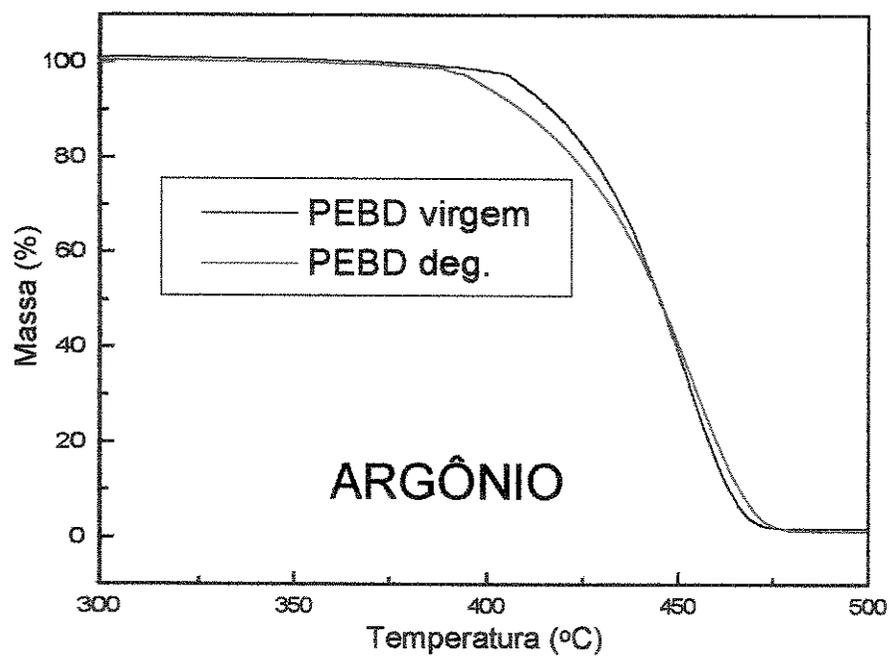


Figura 28: Curvas termogravimétricas em argônio de PEBD virgem e degradado.

### 3.3 CÁLCULOS CINÉTICOS A PARTIR DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Modelos cinéticos existem para tentar descrever a dependência das mudanças macroscópicas com a temperatura e o tempo e são ferramentas preciosas no estudo da reatividade de polímeros.

Nesta dissertação usou-se o método de Daniels e Borchardt<sup>(15, 16)</sup> para o cálculo de parâmetros cinéticos a partir de uma única medida não isotérmica. O método tem uma aplicabilidade ampla<sup>(17)</sup>.

O desenvolvimento do método de Daniels e Borchardt trabalha com valores de conversão ( $\alpha$  - equação 1).

$$\alpha = \frac{(m_i - m_t)}{m_i} \quad \text{Eq. 1}$$

$m_t$  é a massa total no instante  $t$

$m_i$  é a massa inicial

Este método assume que a reação segue uma cinética de ordem  $n$ :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad \text{Eq. 2}$$

$d\alpha/dt$  é a taxa de reação ( $s^{-1}$ )

$\alpha$  é a conversão (adimensional)

$k$  é a constante específica de velocidade a temperatura  $T$  ( $s^{-1}$ )

$n$  é a ordem de reação (adimensional)

O método também assume que a dependência da constante de velocidade,  $k$ , com a temperatura segue a equação de Arrhenius:

$$k = Z \cdot e^{(-E/RT)} \quad \text{Eq. 3}$$

$Z$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência de Arrhenius ( $s^{-1}$ )

$E_a$  é a energia de ativação ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$R$  é a constante dos gases ( $8,314 J \cdot mol^{-1}$ )

$T$  é a temperatura absoluta (K)

Substituindo a equação 3 na equação 2 obtêm-se:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot e^{(-E/RT)} \cdot (1 - \alpha)^n \quad \text{Eq. 4}$$

Aplicando o logaritmo neperiano na equação 4 obtêm-se:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln Z - \frac{E}{RT} + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad \text{Eq. 5}$$

A equação 5 pode ser resolvida com auxílio de uma regressão linear múltipla de forma geral  $z = a + bx + cy$ , que visa calcular o plano definido pela curva mostrada no gráfico 3D da figura 29. Em curvas termogravimétricas com mais de um processo aparente de perda de massa há dificuldades no cálculo da regressão linear múltipla devido à influências do processo anterior no cálculo do plano como pode ser visto na figura 30 de gráfico 3D do PEBD e PPI em ar sintético.

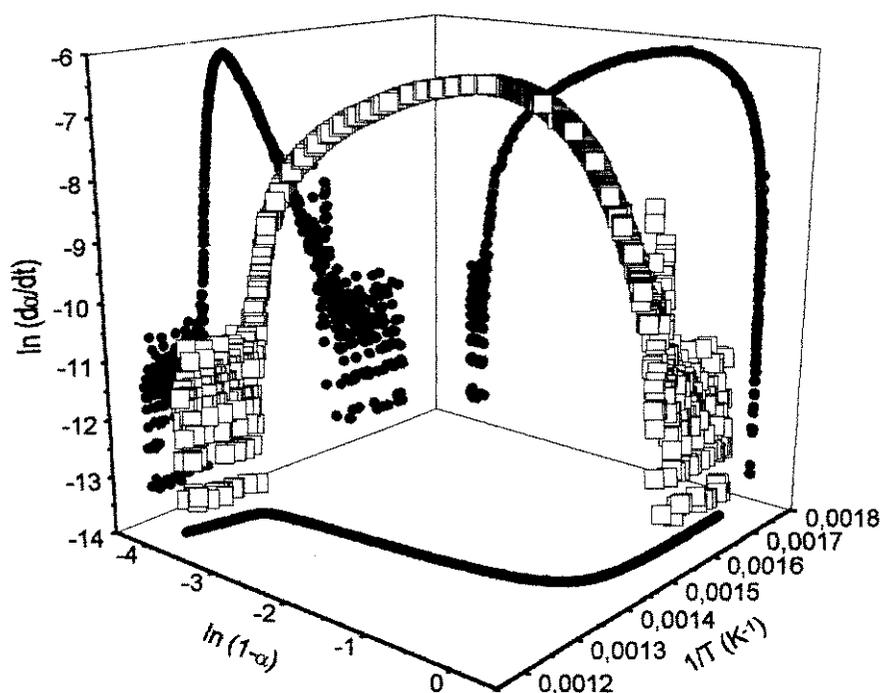


Figura 29: Gráfico em três dimensões de PEBD em argônio do plano a ser calculado por regressão linear múltipla pelo método de Daniels e Borchardt.

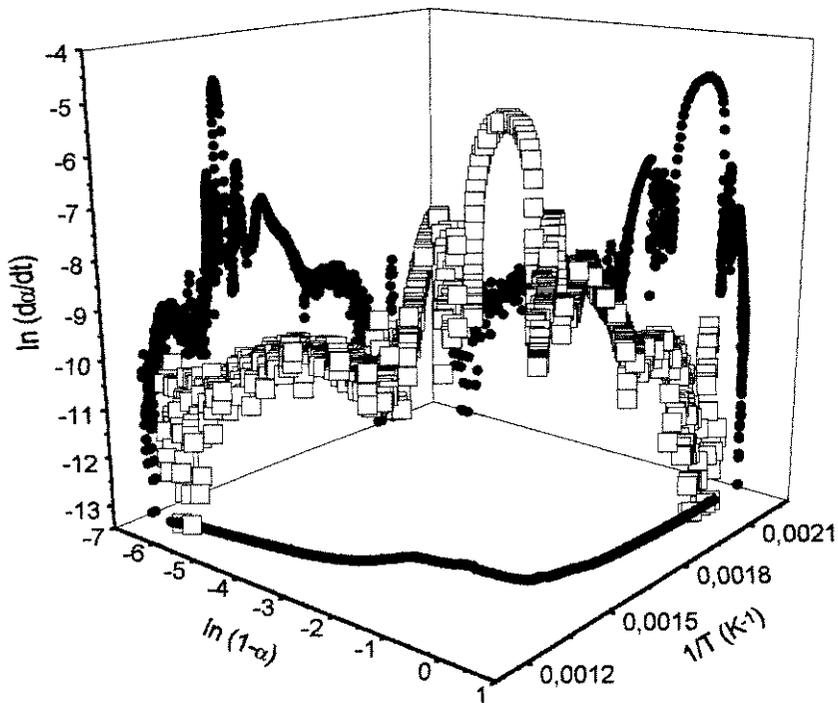
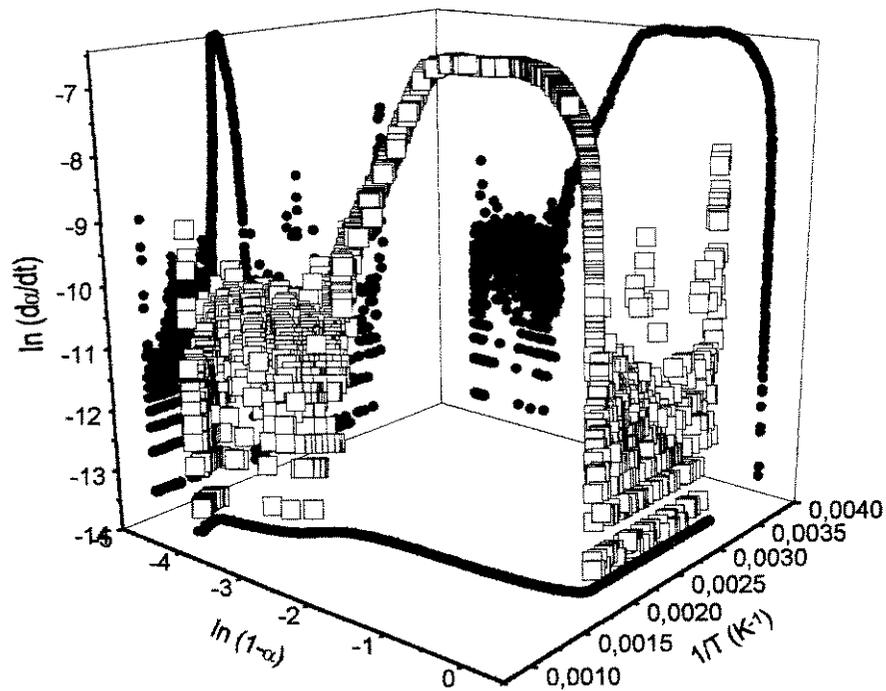


Figura 30: Gráfico em três dimensões de PPI (acima) e PEBD (abaixo) em ar sintético do plano a ser calculado por regressão linear múltipla pelo método de Daniels e Borchardt.

Para se realizar o cálculo de Daniels e Borchardt e obter a energia de ativação aparente do processo degradativo na análise termogravimétrica, deve-se estabelecer a faixa de conversão da curva termogravimétrica que vai ser usado para os cálculos. Esta preocupação se dá devido à dependência da energia de ativação com a conversão. A dependência é resultado de influência de erros da parte experimental tais como balanço do recipiente de amostra ou variação de fluxo gasoso. Este estudo visa determinar uma faixa da curva termogravimétrica que possua uma cinética acelerada que minimize o efeito de erros experimentais e possa fornecer um bom coeficiente de correlação a partir da regressão linear múltipla.

Nesta tese foram desenvolvidos três métodos para a escolha da faixa a ser utilizada. O método A (figura 31) consiste na divisão da curva de perda de massa em regiões de igual diferença do ponto central (50% em massa). Por exemplo: 100-0%; 90-10%; 80-20%; 70-30% e 60-40%.

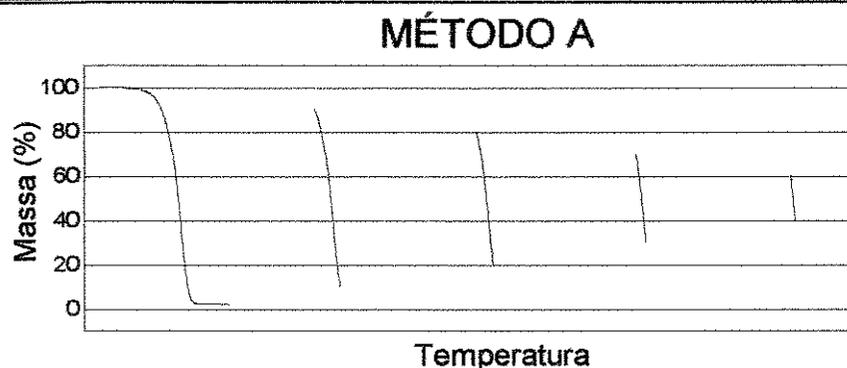


Figura 31: Visualização do método A de escolha de faixa de conversão para o cálculo de Daniels e Borchardt

O método B (figura 32) consiste na fixação de uma faixa percentual definida e variação do início da região estudada no decorrer da curva de perda de massa. Por exemplo: 100-50%; 90-40%; 80-30%; 70-20%; 60-10% e 50-0%.

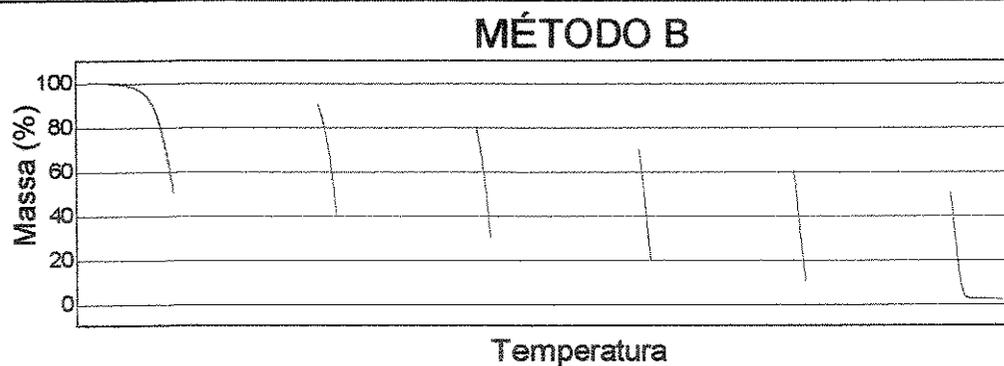


Figura 32: Visualização do método A de escolha de faixa de conversão para o cálculo de Daniels e Borchardt

O método C (figura 33) é em função da derivada primeira da massa com relação ao tempo. Considera-se o pico máximo como 100% e obtém-se regiões através de “cortes” em porcentagens definidas.

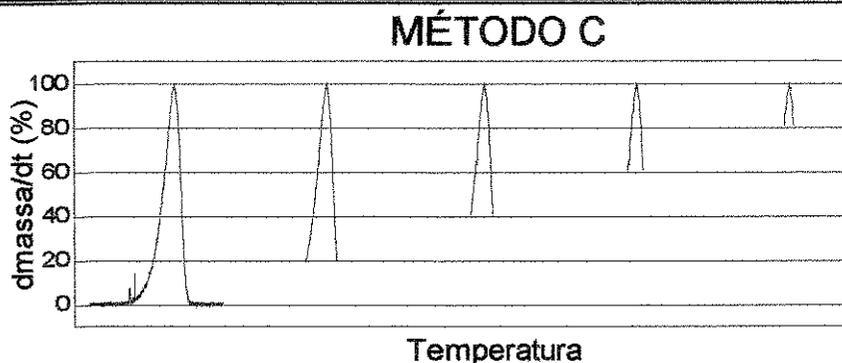


Figura 33: Visualização do método C de escolha de faixa de conversão para o cálculo de Daniels e Borchardt

Foram estudadas as curvas termogravimétricas em argônio de PPI e PEBD virgens e degradados, segundo os três métodos. Um modo de se avaliar a precisão dos valores calculados para uma mesma medida é a variação média entre os valores de  $E_a$  calculado. São ignorados para o cálculo desta variação média os valores obtidos para regiões com 100 ou 0% de porcentagem da curva termogravimétrica para o método A e B e corte em 0% para o método C. Estas são regiões onde a inclinação inicial ou final do processo de perda de massa influenciam negativamente no cálculo da regressão linear múltipla (figuras 29 e 30), e também para a região de 55 a 45 % para o método A e corte

em 90% para o método C pois possuem muito poucos pontos diminuindo assim a exatidão do cálculo da regressão linear múltipla.

A escolha das faixas de conversão para o cálculo de Daniels e Borchardt é função da proximidade dos valores nas duplicatas, evidência de cinética acelerada que minimizaria os efeitos dos erros experimentais.

### POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD)

Para o PEBD pelo método A (figura 34), as melhores faixas de conversão para o cálculo são entre 70 e 30% e entre 65 e 35%, onde os valores de  $E_a$  calculados para as amostras virgens e degradadas apresentam maior concordância entre si. A diferença entre os valores de  $E_a$  do PEBD virgem e degradado é de aproximadamente 60 kJ/mol.

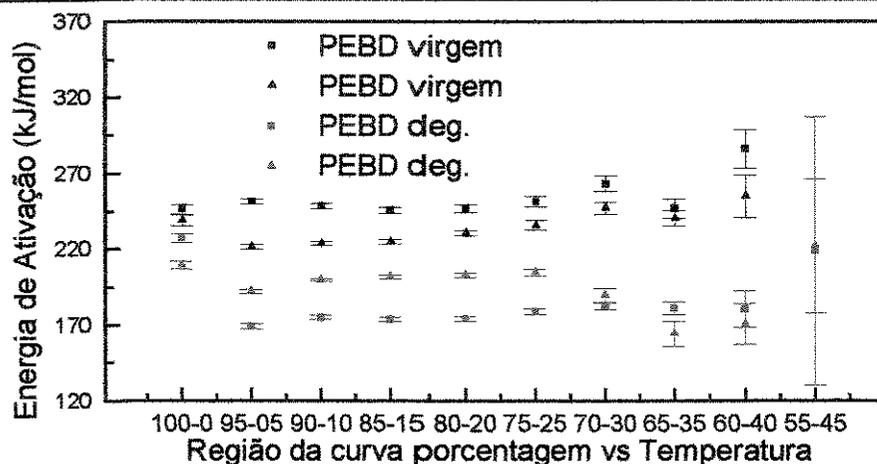


Figura 34: Valores de energia de ativação calculadas para o PEBD (argônio) em função de intervalos obtidos pelo método A

Tabela 7: Valores de  $E_a$  calculados pelo método de Daniels e Borchardt obtidos pelo método A

Faixa	Ea virgem / duplicatas (kJ/mol)		Ea deg. / duplicatas (kJ/mol)	
100-0	246 ± 3	239 ± 4	228 ± 3	210 ± 2
95-05	252 ± 2	222 ± 2	170 ± 2	193 ± 1
90-10	249 ± 2	220 ± 1	176 ± 1	200 ± 1
85-15	246 ± 2	225 ± 1	174 ± 1	202 ± 1
80-20	247 ± 3	231 ± 2	175 ± 1	204 ± 2
75-25	252 ± 4	236 ± 3	179 ± 2	205 ± 2
70-30	263 ± 5	247 ± 4	183 ± 2	190 ± 4
65-35	247 ± 6	240 ± 5	182 ± 4	165 ± 8
60-40	290 ± 10	255 ± 10	181 ± 10	171 ± 14
55-45	—*	—*	219 ± 90	223 ± 44
Variação média	256 ± 15	235 ± 12	178 ± 5	191 ± 15

\*: valores sem sentido físico (valores negativos de  $E_a$ ).

Pelo método B (figura 35) não há uma faixa específica onde os valores de  $E_a$  do PEBD virgem e degradado possuam valores próximos entre si nas mesmas regiões. Somente nas regiões de 85 a 35% e 80 a 30% as medidas do PEBD virgem concordam bem entre si. Para o PEBD degradado as regiões onde as medidas são mais precisas são de 70 a 20%, 65 a 15 % e 60 a 10%. Como no PEBD virgem as regiões para o cálculo de Daniels e Borchardt não são as mesmas que para o PEBD degradado, não é possível fazer comparações.

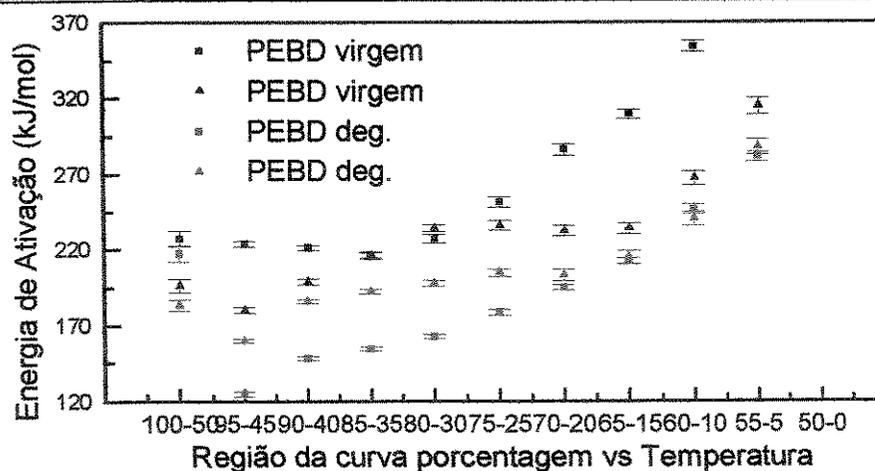


Figura 35: Valores de energia de ativação calculadas para o PEBD (argônio) em função de intervalos obtidos pelo método B.

Tabela 8: Valores de  $E_a$  calculados pelo método de Daniels e Borchardt obtidos pelo método B

Faixa	$E_a$ virgem / duplicatas (kJ/mol)		$E_a$ deg. / duplicatas (kJ/mol)	
100-50	$227 \pm 5$	$196 \pm 5$	$218 \pm 5$	$184 \pm 4$
95-45	$224 \pm 2$	$180 \pm 2$	$125 \pm 2$	$161 \pm 2$
90-40	$221 \pm 1$	$199 \pm 2$	$149 \pm 1$	$186 \pm 1$
85-35	$216 \pm 2$	$216 \pm 2$	$155 \pm 1$	$193 \pm 1$
80-30	$227 \pm 3$	$234 \pm 2$	$163 \pm 2$	$199 \pm 2$
75-25	$252 \pm 4$	$236 \pm 3$	$179 \pm 2$	$205 \pm 2$
70-20	$286 \pm 4$	$232 \pm 4$	$196 \pm 2$	$204 \pm 4$
65-15	$310 \pm 3$	$234 \pm 4$	$213 \pm 2$	$216 \pm 4$
60-10	$354 \pm 4$	$267 \pm 5$	$247 \pm 3$	$241 \pm 5$
55-05	$465 \pm 11$	$315 \pm 6$	$282 \pm 3$	$288 \pm 5$
50-0	----*	$462 \pm 140$	$611 \pm 56$	$661 \pm 75$
Varição média	$283 \pm 83$	$235 \pm 39$	$190 \pm 50$	$210 \pm 36$

\*: valores sem sentido físico (valores negativos de  $E_a$ ).

Para o PEBD degradado pelo método C (figura 36), os cortes em 60, 70 e 80% da curva de derivada da massa em função do tempo são concordantes entre as duplicatas. Porém não há para os valores do PEBD virgem nenhuma região onde os valores de  $E_a$

estejam concordantes, portanto também para o método C não é possível fazer comparações entre PEBD virgem e degradado.

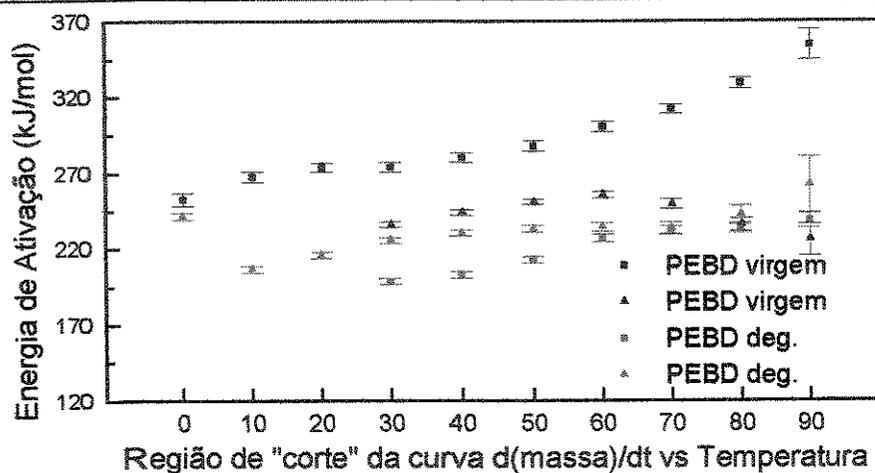


Figura 36: Valores de energia de ativação calculadas para o PEBD (argônio) em função de intervalos obtidos pelo método C

Tabela 9: Valores de  $E_a$  calculados pelo método de Daniels e Borchardt obtidos pelo método C

"Corte"	$E_a$ virgem / duplicatas (kJ/mol)	$E_a$ deg. / duplicatas (kJ/mol)	$E_a$ deg. / duplicatas (kJ/mol)	$E_a$ deg. / duplicatas (kJ/mol)
0	$253 \pm 4$	----*	----*	$242 \pm 2$
10	$268 \pm 3$	----*	----*	$207 \pm 2$
20	$274 \pm 3$	----*	----*	$217 \pm 2$
30	$274 \pm 3$	$236 \pm 2$	$199 \pm 2$	$227 \pm 2$
40	$280 \pm 3$	$244 \pm 2$	$204 \pm 2$	$231 \pm 2$
50	$288 \pm 3$	$251 \pm 2$	$214 \pm 2$	$234 \pm 2$
60	$301 \pm 3$	$256 \pm 2$	$228 \pm 2$	$235 \pm 3$
70	$312 \pm 3$	$250 \pm 3$	$233 \pm 3$	$234 \pm 4$
80	$329 \pm 4$	$236 \pm 4$	$234 \pm 3$	$243 \pm 6$
90	$355 \pm 10$	$226 \pm 10$	$239 \pm 5$	$263 \pm 20$
Variação média	$298 \pm 29$	$243 \pm 11$	$222 \pm 16$	$232 \pm 16$

\*: valores sem sentido físico (valores negativos de  $E_a$ ).

Tabela 10: Variação média de valores de  $E_a$  para cada método para o PEBD

MÉTODO	VIRGEM (kJ/mol)	DEGRADADO (kJ/mol)
A	$256 \pm 15$	$178 \pm 5$
	$235 \pm 12$	$191 \pm 15$
B	$283 \pm 83$	$190 \pm 50$
	$235 \pm 39$	$210 \pm 36$
C	$298 \pm 29$	$156 \pm 15$
	$243 \pm 11$	$232 \pm 16$

POLIPROPILENO ISOTÁTICO (PPI): Para o cálculo da  $E_a$  do PPI pelo método A (figura 37) as faixas de conversão do PEBD virgem e degradado são de 90 a 10% e de 85 a 15%. A diferença entre os valores de  $E_a$  é de aproximadamente 22kJ/mol.

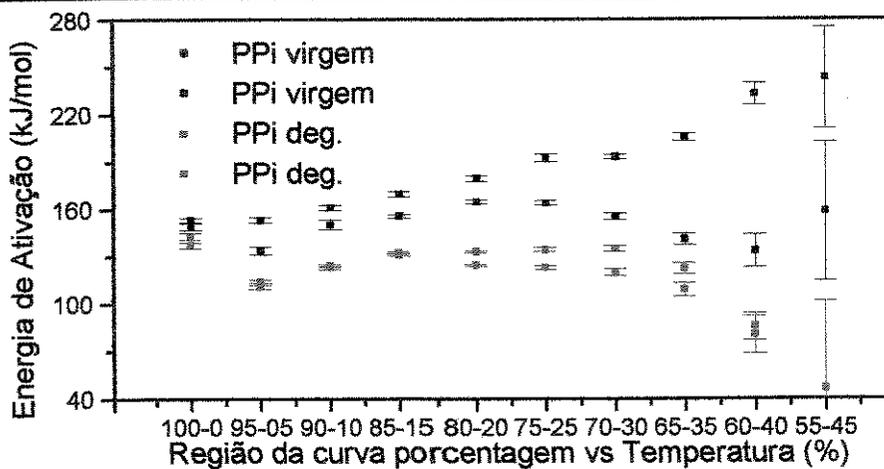


Figura 37: Valores de energia de ativação calculadas para o PPI (argônio) em função de intervalos obtidos pelo método A

Tabela 11: Valores de  $E_a$  calculados pelo método de Daniels e Borchardt obtidos pelo método A

Faixa	$E_a$ virgem / duplicatas (kJ/mol)		$E_a$ deg. / duplicatas (kJ/mol)	
100-0	$153 \pm 2$	$149 \pm 2$	$143 \pm 2$	$138 \pm 2$
95-05	$153 \pm 2$	$134 \pm 2$	$115 \pm 1$	$112 \pm 1$
90-10	$161 \pm 2$	$150 \pm 3$	$125 \pm 1$	$123 \pm 1$
85-15	$170 \pm 2$	$155 \pm 1$	$131 \pm 1$	$133 \pm 1$
80-20	$180 \pm 2$	$165 \pm 1$	$125 \pm 1$	$134 \pm 1$
75-25	$193 \pm 3$	$164 \pm 1$	$124 \pm 1$	$135 \pm 1$
70-30	$193 \pm 2$	$155 \pm 2$	$120 \pm 2$	$135 \pm 2$
65-35	$206 \pm 3$	$141 \pm 4$	$110 \pm 4$	$123 \pm 4$
60-40	$233 \pm 7$	$134 \pm 10$	$81 \pm 12$	$86 \pm 9$
55-45	$243 \pm 32$	$156 \pm 44$	$47 \pm 56$	----*
Variação média	$186 \pm 26$	$150 \pm 12$	$116 \pm 16$	$123 \pm 17$

\*: valores sem sentido físico (valores negativos de  $E_a$ ).

Para o cálculo da  $E_a$  do PPI pelo método B (figura 38) as regiões onde os valores de  $E_a$  mais concordam entre si são de 90 a 40% e de 85 a 35%. A diferença entre a  $E_a$  do PPI virgem para o degradado é de aproximadamente 10kJ/mol.

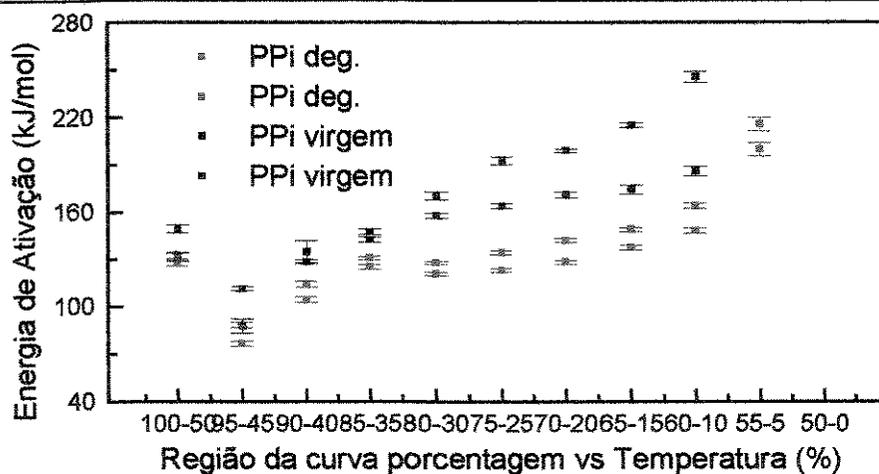


Figura 38: Valores de energia de ativação calculadas para o PPI (argônio) em função de intervalos obtidos pelo método B

Tabela 12: Valores de  $E_a$  calculados pelo método de Daniels e Borchardt obtidos pelo método B

Faixa	$E_a$ virgem / duplicatas (kJ/mol)		$E_a$ deg. / duplicatas (kJ/mol)	
100-50	$150 \pm 2$	$132 \pm 3$	$133 \pm 2$	$128 \pm 2$
95-45	$112 \pm 1$	$88 \pm 4$	$89 \pm 2$	$77 \pm 2$
90-40	$129 \pm 1$	$135 \pm 7$	$115 \pm 2$	$105 \pm 2$
85-35	$148 \pm 2$	$143 \pm 2$	$132 \pm 1$	$126 \pm 1$
80-30	$171 \pm 2$	$158 \pm 2$	$121 \pm 1$	$128 \pm 1$
75-25	$193 \pm 3$	$164 \pm 1$	$124 \pm 1$	$135 \pm 1$
70-20	$199 \pm 1$	$171 \pm 2$	$129 \pm 1$	$143 \pm 1$
65-15	$215 \pm 1$	$174 \pm 3$	$138 \pm 1$	$150 \pm 1$
60-10	$246 \pm 3$	$186 \pm 3$	$149 \pm 1$	$165 \pm 2$
55-05	$342 \pm 9$	$303 \pm 12$	$200 \pm 4$	$216 \pm 4$
50-0	$628 \pm 50$	$360 \pm 100$	$453 \pm 84$	$413 \pm 86$
Variação média	$195 \pm 70$	$169 \pm 58$	$133 \pm 30$	$138 \pm 39$

Para o cálculo da  $E_a$  do PPI pelo método C (figura 39) o "corte" onde os valores de  $E_a$  das duplicatas virgens e degradadas mais concordam entre si é em 20%.

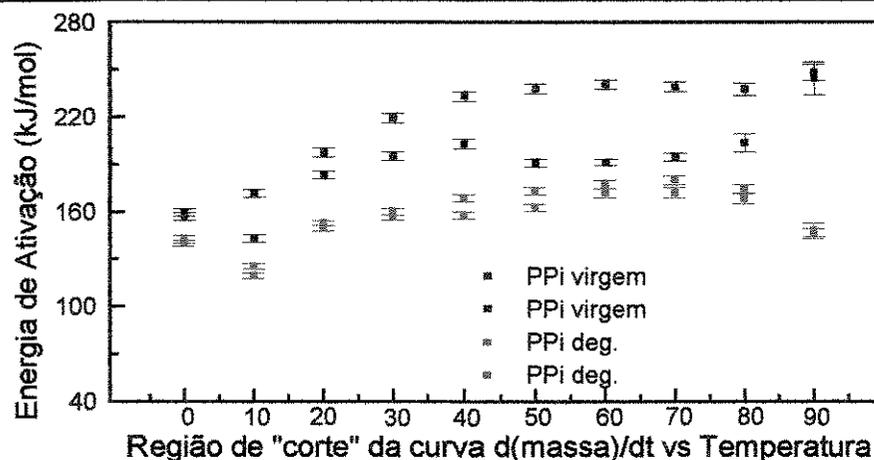


Figura 39: Valores de energia de ativação calculadas para o PPI (argônio) em função de intervalos obtidos pelo método C

Tabela 13: Valores de  $E_a$  calculados pelo método de Daniels e Borchardt obtidos pelo método C

"Corte"	Ea virgem / duplicatas (kJ/mol)		Ea deg. / duplicatas (kJ/mol)	
0	157 ± 2	160 ± 2	140 ± 2	143 ± 3
10	172 ± 3	143 ± 2	126 ± 2	120 ± 2
20	198 ± 3	183 ± 2	154 ± 1	150 ± 2
30	219 ± 3	195 ± 3	157 ± 2	161 ± 2
40	233 ± 3	202 ± 3	158 ± 2	169 ± 2
50	238 ± 3	191 ± 2	163 ± 2	174 ± 2
60	241 ± 3	192 ± 2	172 ± 3	178 ± 3
70	239 ± 3	195 ± 3	173 ± 3	181 ± 3
80	238 ± 4	204 ± 6	169 ± 3	175 ± 3
90	248 ± 5	245 ± 10	149 ± 4	147 ± 3
Varição média	225 ± 25	194 ± 26	158 ± 15	162 ± 20

Para o PPI, todos os métodos apresentaram alguma faixa de conversão satisfatória para o cálculo de Daniels e Borchardt. A escolha da faixa a ser utilizada é decidida pela variação média dos valores de  $E_a$  calculados. O método que apresentou a melhor variação média e conseqüentemente a menor influência de erros experimentais na curva termogravimétrica foi o método A (Tabela 14).

Tabela 14: Variação média de valores de  $E_a$  para cada método para o PPI

MÉTODO	VIRGEM	DEGRADADO
A	186 ± 26	116 ± 16
	150 ± 12	123 ± 17
B	238 ± 151	165 ± 105
	188 ± 81	166 ± 94
C	218 ± 31	156 ± 15
	191 ± 27	160 ± 19

### 3.4 ANÁLISE REOLÓGICA

Os resultados obtidos no reômetro de torque Rheocord 90 da Haake são apresentados na forma de gráficos de torque em função do tempo (figura 40). O pico de torque logo no início do gráfico é chamado "pico de carregamento". Este pico é referente ao torque necessário para a manutenção da velocidade de rotação programada no reômetro enquanto o material está fundindo durante a sua entrada no sistema de processamento do misturador. Na parte superior da figura 40 é mostrada uma curva da variação de temperatura da câmara de processamento em função do tempo. Durante o carregamento, esta curva mostra uma diminuição da temperatura devido à troca de calor entre o misturador e o material ainda no estado sólido. Após a sua fusão há um retorno à temperatura programada.

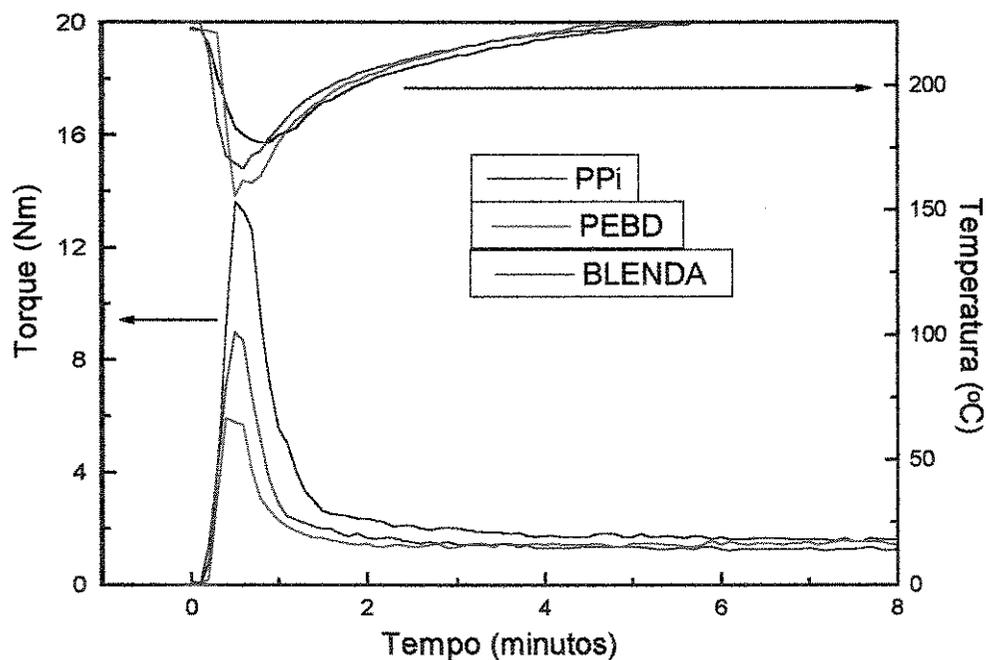


Figura 40: Curva de torque em função do tempo para o PPI, PEBD, e a blenda 1:1 de ambos.

A ampliação dos gráficos de torque em função do tempo do PPI, do PEBD e da blenda 1:1 após o carregamento (figura 41) mostram comportamentos diferenciados entre si no decorrer do processamento. No caso do PPI há diminuição do torque de acordo com

o tempo de processamento. A diminuição do torque significa que o material está oferecendo menor resistência para a manutenção da velocidade de rotação programada. Baseado neste fato conclui-se que o material passou por um processo de diminuição de massa molar, aumentando assim sua fluidez.

Para o PEBD observa-se um aumento do torque com o decorrer do tempo de processamento. Conclui-se com isto, que o PEBD passou por processos de aumento de massa molar (reticulação) durante o processamento, passando a oferecer maior resistência ao reômetro.

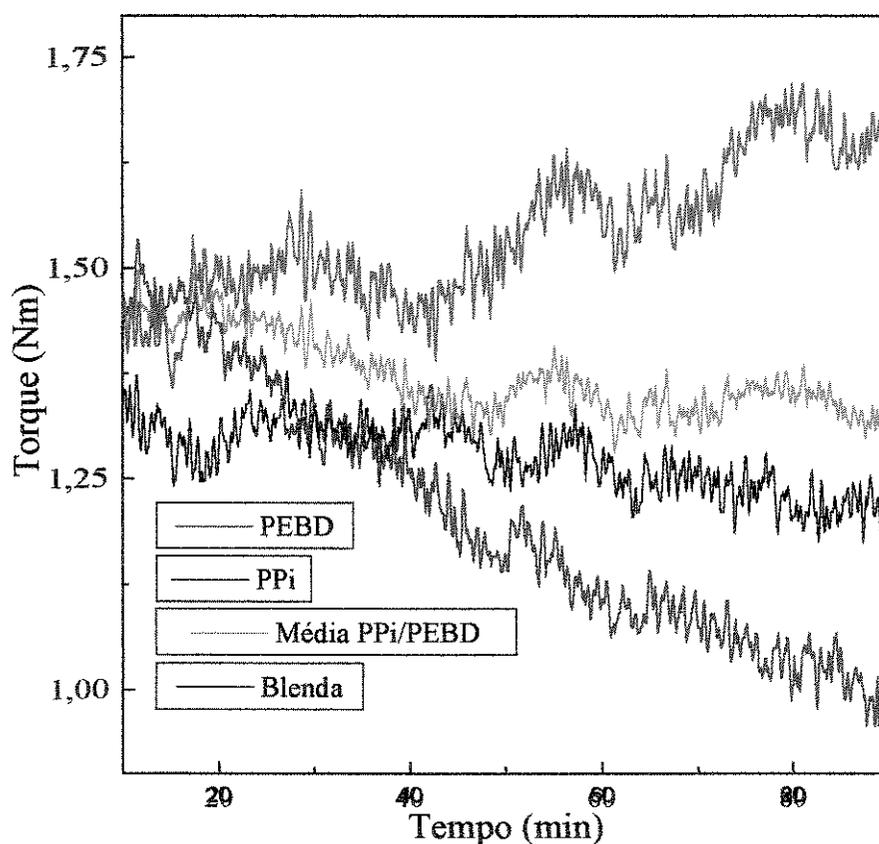
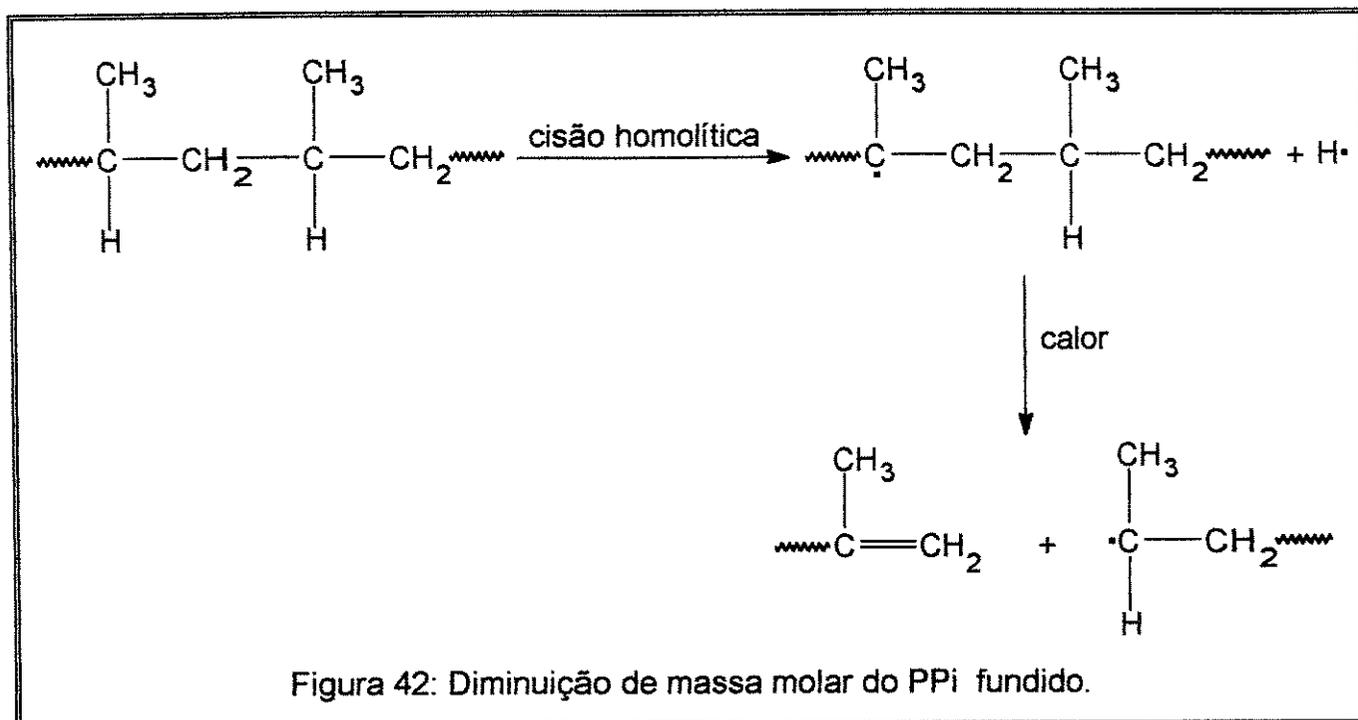


Figura 41: Curva de torque em função de tempo de processamento no reômetro de torque.

Segundo a referência 31 o PPI sofre diminuição de massa molar em processos oxidativos ou em sistemas com deficiência de oxigênio através de rearranjos radiculares como na figura 42. O PEBD é reticulado também em ambientes com deficiência de oxigênio, com adição deliberada de peróxidos, por irradiação  $\gamma$  ou por cisalhamento.



A blenda 1:1 processada apresenta um comportamento intermediário entre seus dois homopolímeros e o mesmo comportamento que a média aritmética simples do torque do PPi e PEBD no decorrer do processamento. Este resultado indica que não há efeito sinérgico entre os dois processos de degradação, ou seja, os produtos da degradação do PPi no estado fundido não aceleram a degradação no estado fundido da fase PEBD.

Estas informações são importantes na análise reológica de uma blenda. Como já foi dito na introdução, hoje uma grande porcentagem dos materiais poliméricos existentes no mercado são blends, apesar de não serem identificados como tal. Se este experimento fosse realizado com uma blenda comercial sem o conhecimento prévio do comportamento reológico de seus homopolímeros, poderia se chegar à falsa conclusão de que a blenda apresenta uma boa estabilidade nas condições do experimento sendo que o que houve foi o mascaramento de um processo degradativo por outro.

## 4. CONCLUSÃO

Com base nos valores de IC conclui-se que o PEBD forma de 3 a 4 vezes mais carbonilas que o PPI nas condições de preparação da blenda. Baseado no IH observa-se que somente o PEBD apresenta formação significativa de hidroxila.

A coexistência no espectro na região do infravermelho das bandas características dos dois homopolímeros na blenda estudada mostra que houve mistura efetiva no reômetro de torque do PEBD com o PPI.

Nos estudos termogravimétricos observou-se que a blendagem estabiliza tanto o PPI como o PEBD em temperaturas acima do ponto de fusão devido talvez a diluição dos carbonos terciários do PPI no domínio do PEBD.

As medidas termogravimétricas se mostraram reproduzíveis e com diferenças significativas entre polímeros virgens e degradados.

Com base na variação de valores de energia de ativação em função da faixa de conversão utilizada para o cálculo de Daniels e Borchardt, optou-se por desenvolver um método de determinação da faixa de conversão ótima para o método de Daniels e Borchardt. Concluiu-se que o método A é o mais recomendado ao cálculo de parâmetros cinéticos segundo o método de Daniels e Borchardt tanto para o PEBD como para o PPI. O método de definição da faixa da curva termogravimétrica utilizada para o cálculo de Daniels e Borchardt pode ajudar na viabilização da construção de "curvas de calibração" que serviriam para uma avaliação, embora que grosseira, do nível de degradação atingido por materiais recolhidos para reciclagem de modo a poder indicar o nível de aditivção necessário para a obtenção de materiais de boa qualidade e maior durabilidade. Submetendo-se os materiais a degradação controlada e calculando-se a energia de ativação pelo método de Daniels/Borchardt pode-se ter uma idéia da degradação global sofrida pelo material de origem desconhecida.

Com base nos resultados obtidos no estudo do comportamento reológico dos materiais envolvidos, conclui-se que o estudo de uma blenda sem o prévio conhecimento do comportamento dos homopolímeros não é válido quando os homopolímeros apresentam mecanismos diferenciados de degradação. O estudo somente da blenda pode levar à falsa conclusão de que, como no caso estudado por esta dissertação, a blenda apresentaria pouca degradação do ponto de vista da sua fluidez quando, na

verdade, o que ocorreu foi a soma dos efeitos da degradação do PEBD (reticulação) e do PPI (diminuição de massa molar).

No caso da blenda de PPI com PEBD na proporção de 1:1 em massa não observou-se variação significativa entre a medida da blenda e a média das medidas do PPI e PEBD em separado, não havendo portanto no estudo reológico, o efeito sinérgico presente nas análises termogravimétricas.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- (1)-Utracki, L.A.; "Polymer Alloys and Blends"; Hanser Publishers; Munich; 1989; 1-29
- (2)-Allen, N.S.; "Degradation and Stabilisation of Polyolefins"; Applied Science Publishers; London; 1983; 84
- (3)-Kricheldorf, H.R.; "Handbook of Polymer Synthesis-Part A"; Marcel Dekker, Inc.; New York; 1992; 3-4, 26-28
- (4)-Weast, R.C.; Lick, R.D.; "Handbook of Chemistry and Physics"; CRC Press; New York; 1990; F206-209
- (5)-Peter P. Klemchuk; "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"; Vol.A3; Würzburg; 1985; 92
- (6)-Haslam, J; "Identification and Analysis of Plastics"; Iliffe Books; London; 1972
- (7)-Gijssman, P.; Hennekens, J.; Polym. Deg. Stab. **42**, 95-105 (1993)
- (8)-Baumhardt-N.; R.; De Paoli, M.A.; Polym. Deg. Stab. **40**, 59-64 (1993)
- (9)-Maecker, N.L.; Priddy, D.B.; J. Appl. Polym. Sci., Vol. 42, 21-33 (1991)
- (10)-Wilhelm, C.; Gardette, J.L.; J. Appl. Polym. Sci., Vol. 51, 1411-1420 (1994)
- (11)-Getlichermann, M.; Daro, A.; David, C.; Polym. Deg. Stab. **43**, 343-352(1994)
- (12)-Kelen, T.; "Polymer Degradation"; V. N. Reinhold Company; New York; 1983; p 99-101
- (13)-Schnabel, W.; "Polymer Degradation"; Hanser International; New York; 1981; pp17-18
- (14)-Vollmert, B.; "Polymer Chemistry"; Springer-Verlag; New York; 1973; pp307-311
- (15)-Borchardt, H.J.; Daniels, F.J.; Am. Chem. Soc.; **79**, 41 (1956)
- (16)-Swarin, S.J.; Wins, A.M.; Anal. Calorim.; **4**, 155 (1976)
- (17)-Jang, W.; "A Review of DSC Kinetic Methods"; DuPont
- (18)-Rizzo, G.; Spadaro, G.; Eur. Polym. J.; **24**, 4, 303-306 (1988)
- (19)-Spadaro, G.; Rizzo, G.; Eur. Polym. J.; **25**, 11, 1189-1192 (1989)
- (20)-Severini, F.; Gallo, R.; Ipsale, S.; Polym. Deg. Stab. **22**, 185-194 (1988)
- (21)-Hinsken, H.; Moss, S.; Panquet, J.R.; Zweifel, H.; Polym. Deg. Stab. **34**, 279-293 (1991)
- (22)-Gijssman, P.; Kroon, M.; Oorschot, M.; Polym. Deg. Stab. **51**, 3-13 (1996)
- (23)-Barr-Kumarakulasinghe, S.A.; Polymer, **35**, 5, 995-1003 (1994)
- (24)-Reich, L.; Stivala, S.S.; Termochimica Acta; **24**, 9-16 (1978)

- (25)-Baumhardt-N.; R.; De Paoli, M.A.; *Polym. Deg. Stab.* **40**, 53-58 (1993)
- (26)-Ma, S.; Huang, G.; Hill, J.O.; *Thermochim. Acta*; **184**, 233-241 (1991)
- (27)-Vachuska, J.; Voboril, M.; *Thermochim. Acta*; **2**, 379-392 (1971)
- (28)-Carrasco, F.; *Thermochim. Acta*; **213**, 115-134 (1993)
- (29)-Beg, M.A.A.; Qaiser, M.A.; *Thermochim. Acta*; **173**, 281-287 (1990)
- (30)-LaMantia, F.P.; Curto, D.; *Polym. Deg. Stab.*; **36**, 131-135 (1992)
- (31)-Carlsson, D.J.; Wiles, D.M.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; Vol.4; John Wiley & Sons; New York; 630-696
- (32)-Giesse, R.; De Paoli, M.A.; *Polym. Deg. Stab.* **23**, 201-207 (1989)
- (33)-Giesse, R.; De Paoli, M.A.; *Polym. Deg. Stab.* **21**, 181-187 (1988)
- (34)-Furlan, L.T.; De Paoli, M.A.; *Polym. Deg. Stab.* **13**, 129-138 (1985)