

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

Dissertação de Mestrado
**“Blendas de Poli(cloreto de vinila) e do elastômero
termoplástico
poli[estireno-*g*-(etileno-*co*-propileno-*co*-dieno)-*g*-
acrilonitrila]”**

Elaine Cristina Faria
Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti

Campinas – SP
Março de 2008.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP

F225b Faria, Elaine Cristina.
Blendas de poli(cloreto de vinila) e do elastômero termoplástico poli[estireno-g-(etileno-co-propileno-co-dieno)-g-acrilonitrila] / Elaine Cristina Faria. -- Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Blendas. 2. PVC. AES. 3. Miscibilidade. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Blends of poly(vinyl chloride) and the thermoplastic elastomer poly[styrene-g-(ethylene-co-propylene-co-diene)-g-acrylonitrile]

Palavras-chaves em inglês: Blends, PVC, AES, Miscibility

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Maria Isabel Felisberti (orientadora), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP), Gislaine Aparecida da Silva (SECTES-MG)

Data de defesa: 06/06/2008

“Um coração tem razões que a própria razão desconhece. É o coração e não a razão que sente a Deus. Há verdades que são sentidas e verdades que são provadas, porque conhecemos a verdade não só pela razão, mas pela convicção intuitiva a que se pode chamar coração. As verdades primárias não são demonstráveis, e não obstante nosso conhecimento delas não é menos correto. A verdade pode estar acima da razão e não ser contrária a ela.”

(Blaise Pascal)

Respeito e força, busco em minha mãe. De meu pai, herdei o que alguns chamam de teimosia e outros de perseverança. Graças a dedicação dos dois em transmitir estes e outros ensinamentos a meus irmãos e a mim, pude chegar até aqui. Dedico essa dissertação a toda minha família, que faz da minha vida uma verdadeira conquista.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo meu maior bem: minha vida.

À Bel, por acreditar e investir em mim, por ser precisa e paciente nos momentos de dúvida, por ser mãe nos momentos de fraqueza e quando os “puxões de orelha” eram necessários e por ser orientadora: sempre.

Aos amigos do laboratório pelo companheirismo e pelos ensinamentos. Para alguns devo especial agradecimento: Renato, Ciça, Juliana, Fabby, Emerson, Cassy, Eduardo, Caio, Daniel, Valdir pois há um pedacinho de cada um no meu trabalho, seja na sugestão feita em uma apresentação de grupo até a realização de um ensaio completo de microscopia, além, é claro de levar o meu trabalho a um Congresso em que não poderei estar presente.

Aos técnicos: Léa, Diva, Fabiana e Daniel pela grande ajuda na execução das análises e pela simpatia sempre.

Aos amigos da 3M que me apoiaram sempre. Aos amigos do Laboratório na Solvay: Felipe, Diogo e Mauro, por toda a ajuda no processamento das blendas e realização dos ensaios mecânicos.

À amizade incondicional das minhas amigas irmãs: Rê, Elem, Grazi, Gua, Lilica, Sil e Vê, que sempre estiveram do meu lado, mesmo diante de mau humor e rabugice.

Aos meus irmãos amigos: Teresinha, Sérgio e Marcos por estarem sempre presentes na minha vida.

Aos irmãos que ganhei com os irmãos: Walter, Sandra e Andréa que completam a família e aos frutos dessas uniões, que me fazem querer sempre continuar: Juninho, Paula, Thiago, Vanessa, Guilherme, Juliana, Isabela, Johnny e Giovanni.

À minha mãe: fonte de força e digna de toda a minha admiração.

Ao Rodrigo, apoiar sempre, incentivar o tempo todo e, é claro, pela imensa paciência.

À FAPESP e CNPq pelo apoio financeiro.

À 3M por dar suporte ao meu aprimoramento científico.

À Solvay Indupa pela disponibilização de matéria-prima, equipamentos, laboratório e suporte técnico no preparo das blendas.

RESUMO

Neste trabalho, foram preparadas blendas de poli(cloreto de vinila), PVC, com elastômero termoplástico poli[estireno-*g*(etileno-*co*-propileno-*co*-dieno)-*g*-acrilonitrila), AES. O AES é uma mistura complexa de poli(estireno-*co*-acrilonitrila), SAN, poli(etileno-*co*-propileno-*co*-dieno), EPDM e do copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN. As blendas com 10, 20 e 30% de AES foram obtidas em extrusora dupla-rosca cônica.

As blendas PVC/AES são heterogêneas, apresentando uma fina dispersão da fase EPDM na matriz da blenda. Análise dinâmico-mecânica e calorimetria diferencial de varredura mostraram fortes indícios de que há um certo grau de miscibilidade da fase SAN do AES e o PVC. Mais especificamente, foram observadas duas transições vítreas para as blendas; a da fase EPDM, deslocada para temperaturas menores em relação à fase EPDM do AES; a da matriz, deslocada para temperaturas intermediárias entre as transições do do PVC e do SAN.

Esta miscibilidade entre a fase SAN do AES e o PVC, que resultou em uma boa adesão entre a fase PVC e a fase EPDM da blenda, levando a uma melhora significativa nas propriedades de resistência ao impacto e alongamento do PVC. As blendas de 10, 20 e 30% de AES apresentaram um aumento de 240, 460 e 160% respectivamente, no alongamento do PVC e as blendas de 20 e 30% de AES apresentaram respectivamente um aumento da resistência ao impacto de 2000 e 2700% se comparadas ao PVC original.

ABSTRACT

In this work blends of polyvinyl chloride, PVC and the thermoplastic elastomer poly[acrylonitrile-g-(ethylene-co-propylene-co-diene)-g-styrene] were prepared. AES is a complex mixture of poly[stiren-co-acrylonitrile), SAN, and poly (ethylen-co-propylene-co-diene), EPDM and the graft copolymer EPDM-g-SAN. These blends were prepared ina twin-screw conic extruder in the following compositions: 10, 20 and 30% wt of AES.

The blends are heteroneneos, presenting a thin phase dispersion of EPDM in the matrix. Dinamic-mechanical analysis (DMA) and Differential Electronic Calorimetry (DSC) showed miscibility between PVC and SAN phase of AES. Two glass transitions were observed for blends: one related to EPDM phase, shifted to lower temperatures in comparison to EPDM in the neat AES and another to matrix, intermediate to PVC and SAN glass transition temperatures.

The miscibility between SAN phase and PVC, which promotes a good adhesion between PVC and EPDM significantly improved the impact resistance and elongation. The blends of 10, 20 and 30% of AES present an increase in elongation values in 240, 460 and 160% respectively and the blends of 20 and 30% of AES present an improvement of impact resistance of 2000 and 2700% respectively comparing to the original PVC.

CURRICULUM VITAE

IDENTIFICAÇÃO

Elaine Cristina Faria
Rua Jasmim, 28 Bloco B aptº 104
Chácara primavera
Campinas-SP
Cel: (19) 9176-5891
Data de Nascimento: 09/08/1979.

CEP: 13087-508
Fone: (19) 3386-8489

ESCOLARIDADE

Bacharel em Química Tecnológica

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP – SP em 2003

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

3M do Brasil Ltda.

Química de Desenvolvimento
Início em 11/2002.

3M do Brasil Ltda.

Estagiária de Desenvolvimento
De 01/2001 a 11/2002.

Laboratório de Biologia Molecular – UNICAMP

Estagiária
De 01/2000 a 01/2001.

FUNCAMP – Laboratório de Transfusão Sanguínea (HEMOCENTRO)

Técnica de Laboratório
De 01/1998 a 11/1999.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

24th PPS - Polymer Processing Society

Título do trabalho: “BLENDS OF POLYVINYL CHLORIDE AND THERMOPLASTIC ELASTOMER BASED ON POLY(STYRENE-CO-ACRYLONITRILE)-G-(ETHYLENE-CO-PROPYLENE-CO-DIENE)”

ÍNDICE

Índice de Figuras	xii
Índice de Tabelas	xv
1. Introdução	1
1.1. Blendas Poliméricas	1
1.1.1. Miscibilidade e Compatibilidade	4
1.1.2. Tenacificação	6
1.1.3. Mecanismos de Tenacificação	9
1.1.3.1. Tenacificação por Microfibrilação	9
1.1.3.2. Tenacificação por Cisalhamento	12
1.2. Sistema de Estudo	13
1.2.1. O PVC	13
1.2.2. O AES	16
1.2.3. Blendas de PVC e outros polímeros	17
1.2.4. Blendas de AES e outros polímeros	20
2. Objetivo	22
Estratégia	22
3. Procedimento Experimental	23
3.1. Materiais Utilizados	23
3.2. Preparo das Blendas de PVC/AES	24
3.2.1. Blendas Obtidas na Extrusora Dupla-rosca	24
3.2.2. Preparo dos Corpos de prova	25
3.3. Caracterização dos Materiais de Partida e das blendas de PVC/AES	25
3.3.1. Análise Térmica	25
3.3.1.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	25
3.3.1.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	26
3.3.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	26
3.3.2. Técnicas de Microscopia	26
3.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	26
3.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão	26
3.3.3. Ensaio Mecânicos	27
3.3.3.1. Ensaio de Resistência ao Impacto Izod	27
3.3.3.2. Ensaio de Tração	27

3.3.3.3.	Ensaio de Flexão de 3 pontos	27
3.3.3.4.	Ensaio de Dureza – Shore D	27
4.	Resultados e Discussão.....	28
4.2.	Caracterização dos Materiais de Partida.....	28
4.2.1.	Análise Térmica	28
4.3.	Caracterização das Blendas.....	31
4.3.1.	Análise Térmica	31
4.3.2.	Análises Morfológicas.....	46
4.3.3.	Propriedades Mecânicas	54
	Modificador	56
5.	Conclusões	61
6.	Referências Bibliográficas.....	62

Índice de Figuras

Figura 1: A - Propriedade de blendas miscíveis. [5]; B - Propriedade de blendas imiscíveis. [5] __	2
Figura 2: Representação esquemática do efeito de borracha (A) e carga rígida (B) durante a aplicação de esforço mecânico em polímero frágil [17]. _____	11
Figura 3: Representação Esquemática de uma deformação por cisalhamento simples até larga. __	12
Figura 4: Reação de formação do policloreto de vinila a partir do monômero cloreto de vinila.[1]	14
Figura 5: Estruturas dos polímeros: A) SAN e B) EPDM. _____	16
Figura 6: Perfil da rosca usada no preparo das blendas contendo quatro estágios diferentes: A) Alimentação; B) Elemento de mistura – passo curto; C) Elemento de Alto Cisalhamento – região de mistura; D) Região Terminal. _____	25
Figura 7: Curvas de DSC obtidas a taxa de aquecimento de 20°C/min para o PVC (-■-) e o AES (-□-).	28
Figura 8: Curva termogravimétrica para o AES (-□-) e o PVC (-■-) em atmosfera de argônio. Taxa de aquecimento de 10°C/min. _____	29
Figura 9: Curva termogravimétrica diferencial para o AES (-□-) e o PVC (-■-) em atmosfera de argônio. Taxa de aquecimento de 10°C/min. _____	29
Figura 10: Reação de degradação térmica do PVC [1]. _____	31
Figura 11: Curvas Calorimétricas dos polímeros puros e das blendas obtidas após extrusão e injeção. Taxa de aquecimento 20°C/ min. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-). _____	32
Figura 12: Variação da capacidade calorífica referente à transição vítrea da matriz em função da porcentagem de PVC na matriz.(Teórico -■-; experimental -□-) _____	34
Figura 13: Curva termogravimétrica para PVC, AES e suas blendas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-) _____	35
Figura 14: Derivada da Curva termogravimétrica para PVC, AES e suas blenda. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10% (-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-). _____	35
Figura 15: Reação de deidrocloração do PVC ativado por polarização. _____	36
Figura 16: Módulo de perda em função da temperatura para os polímeros puros e para as blendas obtidas na extrusora e posteriormente injetadas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-). _____	38
Figura 17: Curvas E'' x T simuladas(-■-) e experimentais(-□-) para as blendas contendo: A)10; B)20 e C)30% de AES. _____	40
Figura 18: Ampliação da curva de E'' x T na região próxima à temperatura de transição vítrea da fase EPDM. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-). _____	41

Figura 19: Modelo de comportamento térmico de uma fase elastomérica dispersa em uma matriz vítrea. O volume da matriz, da fase elastomérica e da blenda é mostrado nas temperaturas $T=T_g$ da Matriz e $T<T_g$ da Matriz. As diferenças no encolhimento térmico entre matriz e elastômero é a origem da dilatação do volume na fase dispersa.	42
Figura 20: Modulo de armazenamento em função da temperatura para os polímeros puros e blendas preparadas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10% (-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-); PVC-AES 30% (-○-).	43
Figura 21: Fator de perda em função da temperatura para os polímeros puros e blendas preparadas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-).	44
Figura 22: $\tan \delta$ x temperatura simuladas (-■-) e experimentais (-□-) para as blendas de A) 10; B) 20 e C)30% de AES.	45
Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura da fratura criogênica das blendas de PVC com 10% de AES depois da extração com hexano.	46
Figura 24: Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica das blendas de PVC com 20% de AES depois da extração com hexano.	47
Figura 25: Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica das blendas de PVC com 30% de AES depois da extração com hexano.	47
Figura 26: Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica de AES puro depois da extração com hexano.	48
Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica de PVC puro.	48
Figura 28: Box plot – análise estatística dos tamanhos e distribuição de tamanhos de partícula das blendas de PVC-AES, feita a partir da análise das imagens obtidas por MEV.	49
Figura 29: Micrografia eletrônica de transmissão de corte da blenda de PVC-AES 10%.	50
Figura 30: Micrografia eletrônica de transmissão de corte da blenda de PVC-AES 20%.	51
Figura 31: Micrografia eletrônica de transmissão de corte da blenda de PVC-AES 30%.	51
Figura 32: Gráfico de caixa – análise estatística dos tamanhos e distribuição de tamanhos de partícula das blendas de PVC-AES, feita a partir da análise das imagens obtidas por MET.	52
Figura 33: Gráfico de caixa (box plot) – análise estatística da razão de aspecto das partículas de elastômero das blendas de PVC-AES, feita a partir da análise das imagens obtidas por MET.	53
Figura 34: Resistência ao impacto Izod em função do teor de AES na blenda.	55
Figura 35: Curvas médias de Tensão x Deformação para PVC, AES e suas blendas. (-)AES; (-)PVC; (-)PVC-AES10%; (-)PVC-AES20%; (-)PVC-AES30%.	57
Figura 36: A)Alongamento na ruptura; B) Resistência à tração; C) Módulo Elástico em função do	

teor de AES na blenda.	58
Figura 37: A) Tensão Máxima e B) Módulo de Flexão em função do teor de AES na blenda.	59
Figura 38: Dureza das blendas em função da composição	60

Índice de Tabelas

Tabela 1: Propriedade de PS típico e HIPS (métodos de teste ASTM D 638-61 T, D 256-56 e D 648-56) [13]. _____	7
Tabela 2: Características dos Materiais de Partida. _____	23
Tabela 3: Aditivos presentes na formulação do PVC e suas respectivas funções. _____	24
Tabela 4: Dados obtidos das curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais para o PVC e o AES puros. _____	30
Tabela 5: Temperatura de transição vítrea, T_g , largura de transição, ΔL , e variação da capacidade calorífica, ΔC_p , para a transição vítrea da fase rígida das blendas e materiais puros _____	33
Tabela 6: Dados obtidos das curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas diferenciais para o PVC e o AES puros. _____	36
Tabela 7: Temperaturas de Transição Vítrea (T_g) obtidas das curvas de $E'' \times T$ para AES puro e suas blendas. _____	39
Tabela 8: Análise estatística das medidas de tamanho de partícula obtidas por MEV. _____	49
Tabela 9: Análise estatística das medidas de tamanho de partícula obtidas por MET. _____	52
Tabela 10: Resistência ao Impacto Izod em função do teor de AES na blenda. _____	54
Tabela 11: Energia de Impacto Izod em PVC e blendas de PVC com diferentes modificadores de impacto. _____	56
Tabela 12: Resumo das Propriedades mecânicas analisadas pelo ensaio de tração. _____	57
Tabela 13: Resumo das Propriedades mecânicas analisadas pelo ensaio de flexão. _____	59
Tabela 14: Valores médios de dureza para os polímeros puros e suas blendas em diferentes proporções. _____	60

1. Introdução

1.1. Blendas Poliméricas

O desenvolvimento de novos materiais plásticos nem sempre requer a síntese de novos polímeros para satisfazer a demanda de propriedades desejadas [1]. A síntese de novos polímeros é economicamente viável apenas em casos em que as propriedades desejadas são extremamente específicas e não podem ser obtidas através da modificação total ou parcial de materiais poliméricos convencionais [2].

Nas últimas décadas, a necessidade de novos materiais obrigou os pesquisadores na academia e na indústria a considerar as blendas poliméricas, o que é ainda hoje um dos principais tópicos de pesquisa internacional. Um grande número de razões fez com que pesquisadores voltassem suas atenções para blendas quando, por exemplo, perceberam que lacunas na tecnologia de termoplásticos poderiam ser preenchidas pela cuidadosa combinação de polímeros disponíveis, ou seja, o uso de misturas no lugar de síntese. As misturas permitem a combinação de aspectos atrativos de diversos materiais em um único, minimizando deficiências de um polímero em particular e reduzindo o preço do produto final [3].

Blendas poliméricas são materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros sem que exista um elevado grau de reação química entre eles [3].

O objetivo da obtenção de blendas é a melhora de uma ou mais propriedades que os componentes isolados não atingem, sem perdas consideráveis nas demais [3]. O aumento da resistência ao impacto, a melhora na processabilidade e o aumento da rigidez são exemplos de razões para se buscar uma blenda polimérica [2]. Como exemplo tem-se o uso de elastômeros como modificadores de impacto de determinados plásticos, tais como o PVC e o poliestireno. Neste caso, a fase elastomérica atua como concentradora de tensão e dissipadora de energia, tanto através do mecanismo de microfibrilação, quanto do mecanismo por cisalhamento [2, 4].

O uso de blendas de dois polímeros elimina problemas como a migração de componentes da mistura, uma vez que o segundo polímero é um aditivo com alta massa molar, ou seja, alta viscosidade. Tais blendas podem, em princípio, oferecer uma ampla variedade de morfologias e propriedades através do ajuste da natureza e da quantidade de polímeros na mistura [4].

As propriedades da blenda polimérica são determinadas pela miscibilidade de seus componentes. Em geral, as propriedades de blendas miscíveis são intermediárias à de seus componentes puros, embora possa haver desvios positivos ou negativos em relação ao comportamento linear. A Figura 1A ilustra estas possibilidades. Para propriedades como o módulo,

a viscosidade, a resistência à tração e a densidade, um desvio positivo indica a existência de interações fortes entre os diferentes polímeros, comparativamente às interações intermoleculares para os polímeros isolados. Para as mesmas propriedades, um desvio negativo sugere o maior volume livre da mistura em comparação à simples soma das contribuições de volume livre dos diferentes polímeros [5].

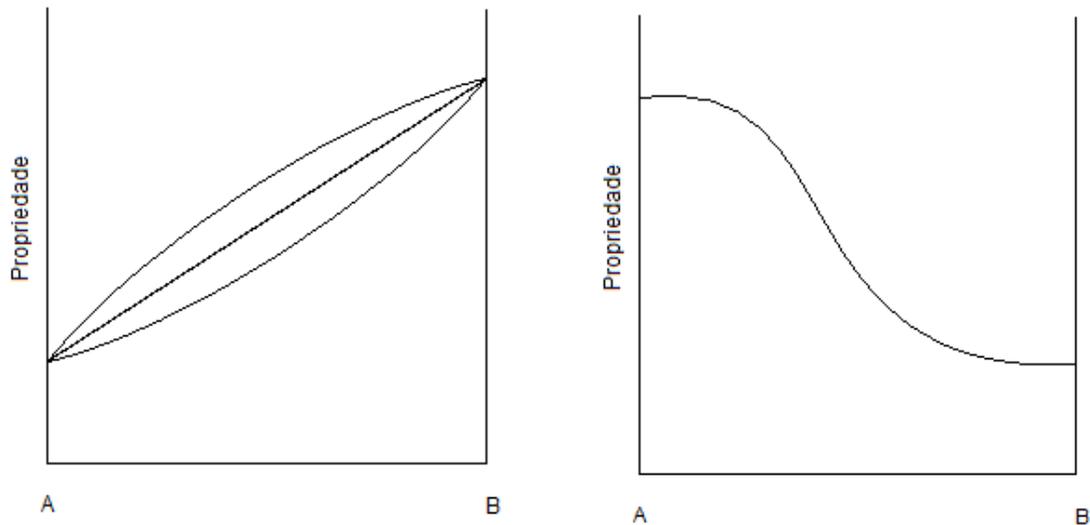


Figura 1: A - Propriedade de blendas miscíveis. [5]; B - Propriedade de blendas imiscíveis. [5]

Sistemas imiscíveis ou parcialmente miscíveis geralmente refletem a propriedade do componente em maior porcentagem (Figura 1B). Nestes sistemas, o polímero em menor proporção é frequentemente adicionado para melhorar uma propriedade em particular, sem comprometer significativamente as demais propriedades da matriz. Este é o caso, por exemplo, de polímeros rígidos aos quais se adiciona um elastômero para melhorar a resistência ao impacto [5].

Devido ao fato da maioria das blendas serem imiscíveis, os componentes da blenda normalmente se separam em fases distintas e, no caso de não haver adesão interfacial adequada, as misturas apresentam propriedades mecânicas inferiores aos de seus componentes puros, particularmente no que se refere à ductibilidade [6].

Historicamente, as blendas poliméricas foram desenvolvidas para melhorar a resistência ao impacto de polímeros rígidos [3]. O campo de blendas poliméricas ou ligas tem experimentado um enorme crescimento e sofisticação nas últimas décadas em termos científicos, tecnológicos e comerciais [7].

Mais recentemente, blendas poliméricas também foram empregadas para permitir a reutilização de reciclados industriais e/ou resíduos públicos de plásticos [3].

Por causa de suas propriedades reprodutíveis e custo baixo, muitos materiais tradicionais já foram substituídos com sucesso por blendas [7].

Além de sistemas binários, blendas ternárias estão ganhando importância [4]. Hsu e colaboradores estudaram o comportamento da blenda ternária de poli(metacrilato de metila) atático, aPMMA, poli(acetato de vinila), PVAc, e poli(fenol vinílico), PVPh. De acordo com os autores, os dois primeiros componentes são imiscíveis, porém estes mesmos dois componentes são miscíveis com o PVPh e a blenda ternária também foi considerada miscível. A justificativa encontrada para tal miscibilidade é o fato das interações entre o PVAc e o PVPh serem similares às existentes entre o aPMMA e o PVPh [8].

Lee e Chen [9] analisaram as propriedades das blendas binárias de poli(cloreto de vinila), (PVC) e o polietileno clorado, (CPE) e de PVC e o terpolímero etileno-*co*-propileno-*co*-dieno (EPDM). No mesmo artigo, Lee e Chen estudaram o comportamento da blenda ternária de PVC/CPE/EPDM. Os autores propuseram um mecanismo de distribuição tricomponente para explicar o comportamento das blendas, nas quais o EPDM encontrava-se disperso na matriz de PVC e o CPE envolvia os domínios de EPDM ou simplesmente encontrava-se disperso na matriz. Os autores concluíram que o CPE melhorou a resistência ao impacto do PVC à temperatura ambiente nas blendas binárias de PVC/CPE, mas em baixas temperaturas, o CPE, por tornar-se um material vítreo, deixou de ser um modificador de impacto eficiente. O melhor resultado encontrado foi com o CPE contendo 36% de Cloro. Nas blendas ternárias, os domínios de EPDM encapsulados pelo CPE tornaram o material tenaz a temperatura baixa ao mesmo tempo em que o CPE atuou como um compatibilizante entre o PVC e o EPDM. Os melhores resultados foram obtidos para as blendas tricomponentes com 15% de CPE e 8% de EPDM. Nas blendas com 8% de CPE e 8% de EPDM foi observada a diminuição da resistência ao impacto, possivelmente causada pela presença de EPDM não encapsulado, onde havia a interface entre o PVC e EPDM, região sujeita a descolamento quando exposta a tensão, por apresentar baixa adesão entre as fases [9].

De acordo com Olabisi [10], numerosos estudos experimentais do comportamento de fases baseados em propriedades macroscópicas, tais como transição vítrea, demonstraram que as blendas poliméricas podem ser homogêneas (uma única fase) ou heterogêneas (apresentando pelo menos duas fases). Com respeito a misturas heterogêneas, dois comportamentos podem ser considerados:

1. Estruturas de duas fases, as quais contêm concentrações diferentes e finitas de cada componente, como revelado pelos valores de temperatura de transição vítrea alterados significativamente dos valores dos componentes puros. Esse comportamento é análogo ao encontrado em misturas de baixas massas molares;
2. Multifase ou interfase, para o qual a transição vítrea é mais larga do que comumente

observada em um sistema de fase única.

A formação de sistemas de duas fases não é necessariamente um evento desfavorável, uma vez que muitas propriedades úteis, características de uma fase única, podem ser preservadas na blenda, enquanto outras propriedades podem ser equilibradas de acordo com a composição da blenda. O controle da morfologia da blenda e a boa adesão entre as fases são requisitos importantes para se gerar blendas com boas propriedades mecânicas. Por exemplo, as propriedades de resistência ao impacto de blendas imiscíveis, freqüentemente dependem da dimensão da fase dispersa e do grau de adesão interfacial entre as fases. Estes fatores são fortemente controlados pelas condições de processamento no estado fundido e pela afinidade termodinâmica dos componentes da blenda polimérica [3, 4, 11].

De acordo com Olabisi [10], as interações intermoleculares em misturas de polímeros podem ser: dipolo induzido-dipolo induzido, dipolo-dipolo induzido, dipolo-dipolo, íon-dipolo, ligação de hidrogênio, ácido-base e transferência de carga.

A grande maioria dos pares de polímeros resulta em blendas heterogêneas, como pode ser presumido a partir da baixa entropia de mistura de macromoléculas. Estas blendas são, na maioria dos casos, caracterizadas pela opacidade, presença de transições térmicas distintas e propriedades mecânicas inferiores a de seus componentes puros. Entretanto, precauções especiais na preparação de blendas imiscíveis, como por exemplo, fazendo-se uso de aditivos compatibilizantes, torna possível a obtenção de blendas poliméricas com propriedades mecânicas superiores. Estes materiais desempenham um papel importante na indústria de polímeros.

1.1.1. Miscibilidade e Compatibilidade

Miscibilidade é o mesmo que solubilidade, isto é, dois polímeros são miscíveis se a energia livre de mistura (ΔG_{mix}) for negativa. Assim, esta é uma função de microestrutura de polímeros (massa molar, polidispersidade, taticidade, presença de co-mônômero) e variáveis termodinâmicas como a temperatura, a pressão e a composição da blenda. Dois polímeros que são imiscíveis numa razão 95/5 podem ser miscíveis numa razão 50/50 sob as mesmas condições [3].

De acordo com Olabisi [10], o termo miscibilidade descreve uma única fase em misturas polímero-polímero. Alguns trabalhos usam o termo “compatibilidade” para descrever comportamento de fase única. Entretanto, “compatibilidade” tem sido usado por muitos outros autores para descrever boa adesão entre os constituintes, transparência, propriedades mecânicas intermediárias ou superiores às propriedades dos polímeros puros, resistência química e à degradação [10].

Enquanto miscibilidade tem um significado estritamente termodinâmico, compatibilidade é definida em termos operacionais. Uma blenda pode ser mais ou menos compatível, estando próxima ou longe da miscibilidade [3].

A compatibilidade de dois polímeros em uma blenda está relacionada a uma determinada propriedade de interesse. O grau de compatibilidade de uma blenda é frequentemente medido ou determinado em termos do potencial de aplicação do material [3].

De acordo com Feldman [3], as estratégias para a compatibilização de polímeros permitem classificar as blendas poliméricas em:

- Blendas completamente miscíveis;
- Blendas parcialmente miscíveis;
- Blendas imiscíveis.

Em blendas miscíveis, para as quais $\Delta H_{mix} < 0$, é observada a homogeneidade.

No segundo grupo, parte de um componente é dissolvida no outro e a blenda exibe uma fina dispersão de um polímero em outro e propriedades satisfatórias. Ambas as fases (uma rica no polímero A e a outra no polímero B) são homogêneas e tem características próprias, como temperatura de transição vítrea deslocada em relação às temperaturas dos componentes puros. Como exemplo de blenda parcialmente miscível tem-se a constituída de policarbonato, PC, e o terpolímero acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno, ABS [3].

As blendas imiscíveis, em geral, apresentam uma dispersão grosseira de um polímero em outro e pobre adesão entre as fases. Na maioria das vezes, estas blendas só encontram aplicações após a compatibilização [3].

Os métodos de compatibilização de blendas imiscíveis mais comuns são [12]:

- Adição de copolímeros em bloco ou de enxertia;
- Adição de polímeros contendo grupos reativos;
- Adição de um terceiro componente parcialmente miscível.

Outros possíveis métodos de compatibilização incluem as transreações; a reticulação dos componentes das blendas; a funcionalização dos polímeros com grupos químicos capazes de formar ligações de hidrogênio, íon-dipolo e a adição de ionômeros [12].

O método mais comum para analisar a miscibilidade em misturas polímero-polímero é através da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g). Uma blenda polimérica miscível exibe uma única transição vítrea, a temperatura entre as T_g s dos componentes puros. Nos casos de miscibilidade parcial são observadas duas transições deslocadas em relação à T_g dos constituintes da blenda. Em misturas em que ocorrem fortes interações entre os polímeros, resultando em misturas miscíveis, a T_g varia com a composição, sendo possível observar em alguns casos, a T_g

superior à dos componentes puros. Os métodos da determinação da transição vítrea para apurar a miscibilidade polímero-polímero não se aplica a blendas de polímeros que têm Tgs iguais ou similares ($< 20^{\circ}\text{C}$ de diferença), devido ao limite de resolução da técnica utilizada para determinar a Tg [10].

1.1.2. Tenacificação

Tenacidade é a capacidade de absorção deformacional ou de impacto por um determinado material sem que haja colapso. Tal propriedade depende da ductibilidade intrínseca da matriz e da morfologia, no caso de uma blenda [6] e, freqüentemente, é um fator decisivo na seleção de materiais. O problema enfrentado por fabricantes de matérias-primas não é simplesmente o aumento da tenacidade: a melhora na resistência à fratura deve ser atingida sem o prejuízo indevido de outras propriedades e o custo não pode ser negligenciado. Para muitas aplicações, é requerido um polímero com preço moderado, que possa ser moldado facilmente, que exiba adequada dureza e tenacidade em uma ampla faixa de temperatura. Os maiores produtores de plásticos têm devotado uma significativa parte das suas pesquisas e esforços no desenvolvimento, buscando materiais com tais características [13].

Existem duas soluções básicas para se alcançar a tenacidade desejada: uma é produzir polímeros completamente novos, baseados em novos monômeros, a outra é modificar polímeros existentes, os quais já possuem muitas das propriedades desejadas, mas com ausência de tenacidade, dureza e alguns outros atributos. Esta última alternativa é exemplificada por uma ampla variedade de materiais compósitos, incluindo plásticos reforçados com fibras, copolímeros em bloco, espumas estruturais e plásticos tenacificados com borracha [13].

Um dos mais bem sucedidos métodos desenvolvidos para a modificação de propriedades de polímeros é o processo de tenacificação por borracha. Neste processo, uma menor proporção de borracha, tipicamente entre 5 e 20% é incorporada como fase dispersa em uma matriz rígida [7, 11, 13, 14, 15]. O material resultante tem um significativo aumento de resistência à fratura em relação ao polímero de origem, assim como da resistência ao impacto e do alongamento na ruptura. Entretanto, há uma inevitável redução no módulo, na tensão à tração, na transparência e aumento na viscosidade do fundido. O polímero tenacificado por borracha tem um melhor balanço de propriedades se comparado ao polímero de origem e, desta forma, torna-se um produto comercialmente bem sucedido apesar de seu preço mais alto [13].

Alguns dos efeitos da borracha sobre as propriedades mecânicas e outras propriedades são apresentados na Tabela 1, para o poliestireno (PS) e para o poliestireno de alto impacto (HIPS), um polímero tenacificado com borracha. A tabela mostra claramente como o balanço entre dureza e

resistência à fratura é alterada pela adição da borracha [13].

Tabela 1: Propriedade de PS típico e HIPS (métodos de teste ASTM D 638-61 T, D 256-56 e D 648-56) [13].

Propriedade	Unidade	PS	HIPS
Módulo de Tensão	GPa	3 - 5	1 - 6
Tensão na ruptura	MPa	54	21
Alongamento	%	2,1	40
Impacto Izod	J/cm	1,0	4,5
Transmissão de luz	-	Transparente	Opaco

A história de plásticos tenacificados com borracha pode ser traçada a partir de 1927, com o registro de Ostromislensky de um processo de polimerização de estireno em presença de borracha. Tal processo passou por muitas revisões e melhorias nos anos subseqüentes e em 1948, a Companhia Dow Chemical montou um programa de pesquisa que levou ao anúncio de uma nova categoria de poliestireno resistente ao impacto [13].

A Dow continuou seu programa de pesquisa com o objetivo de redução dos custos de produção e melhora da aparência da superfície do poliestireno tenacificado. Em 1952, a companhia introduziu um processo novo e contínuo desenvolvido por Amos e colaboradores. O aspecto essencial do processo é que a solução de borracha em monômero de estireno é agitada no seu estágio inicial de polimerização, assim a borracha forma partículas discretas na matriz de poliestireno ao invés de uma rede contínua. Desta forma, o estágio de mastigação foi eliminado, os custos de manufatura foram reduzidos e o brilho superficial foi melhorado. Até hoje, a maioria do HIPS comercial é produzido por polimerização contínua com agitação no estágio inicial [13].

Essa série de invenções levou ao surgimento de um novo e substancial setor na indústria do plástico. A produção de poliestireno tenacificado não só tem crescido continuamente como também alavancou a aplicação do mesmo princípio de tenacificação a outros plásticos, desde polipropileno até resinas epoxidadas [13].

Embora existam numerosos desenvolvimentos na produção de HIPS desde 1952, estes foram mais com o intuito de promover modificações e otimizações do que alterações do processo em si. Talvez o mais significativo desenvolvimento tenha ocorrido na década de 60, quando o polibutadieno substituiu o SBR como borracha de tenacificação padrão. Esta mudança, resultado de avanços na tecnologia de polimerização, levou a melhora na resistência à fratura do polímero HIPS em uma ampla faixa de temperatura. Outros desenvolvimentos incluíram a introdução de

retardantes de chama, auxiliares de fluxo, entre outros. Mais importante que qualquer um destes avanços foi, entretanto, a extensão do princípio de tenacificação para outros polímeros [13].

O segundo plástico tenacificado por borracha a ser manufaturado e comercializado foi o polímero poli(acrilonitrila-*co*-butadieno-*co*-estireno) (ABS), que foi lançado no mercado em 1952 pela Companhia US Rubber. O primeiro ABS foi feito pela mistura fundida do poli(estireno-*co*-acrilonitrila), (SAN) com o copolímero elastomérico poli(acrilonitrila-*co*-butadieno), (NBR). O processo de enxertia por emulsão, primeiramente introduzidos em 1956, tornou-se a mais importante rota para obtenção do ABS [13].

Os polímeros ABS mais modernos são baseados em polibutadieno, embora outras borrachas insaturadas tenham sido usadas. Borrachas insaturadas não são inteiramente satisfatórias como agentes tenacificantes. Como elas são facilmente oxidadas, especialmente sob exposição à luz do Sol, como resultado o ABS se torna frágil. Existem ainda consideráveis esforços de pesquisa na busca por substituição dos polímeros com dienos por borrachas saturadas. Esta busca resultou no desenvolvimento dos polímeros poli(acrilonitrila-*co*-estireno-*co*-acrilato), (ASA) e do poli(acrilonitrila-*co*-polietileno clorado-*co*-estireno) (ACS), ambos apresentando uma matriz do SAN poli(estireno-*co*-acrilonitrila) e partículas dispersas do elastômero saturado [13].

AES é um outro material que surgiu dessa busca. Trata-se de copolímero de enxertia de poli(estireno-*co*-acrilonitrila), SAN, em poli(etileno-*co*-propileno-*co*-diene), EPDM. Esse processo resulta em uma mistura complexa compreendida por uma fração de SAN e de EPDM livres, além do copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN. A microestrutura do AES é constituída de uma matriz elastomérica (EPDM), com uma fase dispersa rica em SAN. Geralmente é utilizado como modificador de impacto em blendas de policarbonato, blendas de poliéster/policarbonato, poli(cloreto de vinila), SAN, etc [16].

O AES apresenta propriedades mecânicas similares às do elastômero termoplástico ABS, de mesmo teor de elastômero, porém, com vantagens como a maior resistência térmica durante o processamento, maior resistência a intempéries, a oxigênio e a ozônio, devido ao menor teor de insaturação do elastômero EPDM em relação ao polibutadieno [16].

Poli(cloreto de vinila) (PVC) não plastificado é um polímero mais dúctil que o PS e o SAN. Entretanto, ele exhibe uma fratura frágil, especialmente sob impacto. Por esta razão, houve grande interesse na melhora de sua tenacidade através da adição de elastômeros, gerando blendas comerciais a partir de 1957. Destes desenvolvimentos surgiram as blendas de SAN-NBR e em seguida de as PVC-NBR preparadas através de mistura mecânica no estado fundido ou plastificado. Blendas preparadas no estado fundido permaneceram, então, como um importante processo para a obtenção de PVC tenacificado para comercialização. A demanda por polímeros enxertados com uma

morfologia bem controlada levou ao desenvolvimento de ABS e do terpolímero poli(metacrilato de metila-*co*-butadieno-*co*-estireno), (MBS), contendo alto teor de borracha enxertada e dispersa em uma matriz vítrea, compatível com o PVC. A prática usual é adicionar cerca de 5% de ABS ou de MBS ao PVC. A matriz da blenda, entretanto, contém ambos PVC e uma pequena quantidade de SAN do copolímero acrílico [13].

1.1.3. Mecanismos de Tenacificação

Um material dúctil é capaz de sofrer alta deformação antes da fratura [15].

Em geral, um polímero vítreo ou semicristalino apresenta baixa resistência ao impacto devido à baixa mobilidade molecular, dificultando os mecanismos de deformação, que são os responsáveis pela dissipação da energia aplicada durante uma sollicitação mecânica. A presença de falhas internas, como vazios ou inclusões, fragiliza mecanicamente o material, pois a tensão aplicada a este se concentra nestas falhas, resultando em trincas que se propagam rapidamente até a ruptura. Com a adição de modificadores de impacto são criados mecanismos de deformação capazes de dissipar a energia aplicada que seria, de outra forma, utilizada para estender falhas ou trincas existentes [15].

Acredita-se que as partículas de borracha absorvam apenas 10% da energia mecânica total absorvida pelo material tenacificado. A presença de borracha, de fato, possibilita a ocorrência de deformação, cujas principais formas são:

- Microfibrilamento (*crazing*);
- Escoamento por cisalhamento (*shear banding*) [15].
-

1.1.3.1. Tenacificação por Microfibrilação

Quando uma tensão é aplicada a um polímero vítreo, pequenas fendas se formam em um plano perpendicular ao da tensão, produzindo uma fissura incipiente. Entretanto, ao invés do coalescimento das fendas formar uma fissura verdadeira, como acontece em metais, as fendas são estabilizadas por fibras de material polimérico orientado, o qual preenche o vão e previne que a fenda se torne maior. As regiões de escoamento resultantes consistem de uma rede interpenetrante de vazios e fibras de polímero, a qual é conhecida como microfibrilação ou *craze* [13, 15]. As microfissuras (ou estrias) que surgem a partir de defeitos internos ou de superfície, durante a deformação de polímeros vítreos são constituídas por 50% de polímero altamente orientado e 50%

de vazios. A presença de vazios difrata a luz gerando opacidade – o que é chamado de embranquecimento por tensão (*stress whitening*) [15].

A distinção entre fissura e microfibrilação foi feita em 1949, por Sauer e colaboradores, que demonstraram que corpos de prova de poliestireno eram capazes de sustentar tensões de 20MPa mesmo quando os corpos de prova pareciam conter fissuras em toda a espessura. Através de estudos de difração de raios-X, eles concluíram que as “fissuras” continham moléculas de polímero orientado, as quais eram responsáveis pela força observada. A significância deste trabalho não foi apreciada até muitos anos depois, quando estudos independentes por Bessenov e colaboradores na Rússia e Spurr e Niegisch nos Estados Unidos revelaram a microestrutura da microfibrilação. O assunto foi finalmente suportado em bases firmes por Kambour, quem caracterizou a estrutura e propriedades das microfibrilações em uma série clássica de artigos [13].

Acredita-se que o mecanismo de formação das microfibrilações envolva três etapas: (1) Deformação plástica por cisalhamento na vizinhança do defeito concentrador de tensão, levando a um aumento nas tensões nas cadeias que envolvem o defeito; (2) Nucleação de vazios, aliviando as tensões tri-axiais; (3) crescimento do vazio e orientação das cadeias poliméricas nas vizinhanças do vazio. A formação das *crazes* parece estar relacionada com a massa molar do polímero, de forma que abaixo de uma determinada massa molar crítica, microfibrilações estáveis não são formadas [15].

As microfibrilações contribuem para a energia de fratura do material por vários fatores: (i) trabalho plástico de formação da microfibrilação; (ii) trabalho viscoelástico de sua extensão; (iii) energia superficial envolvida na formação das microfibrilações; (iv) quebra das ligações químicas e de fibrilas. Este processo de deformação é dilatacional, devido à presença de vazios na estrutura e pode ser o mecanismo predominante em alguns polímeros frágeis como o poliestireno. Macroscopicamente, as *crazes* têm a forma de riscos finos e se propagam em um plano perpendicular ao da tensão aplicada. O mecanismo de deformação por microfibrilamento em polímeros vítreos, entretanto, não contribui de modo suficiente para uma alta tenacidade destes materiais, uma vez que a concentração das tensões na região das *crazes* provoca ruptura das fibrilas e daí a formação rápida de trincas (isto é, cavidades sem polímero orientado) que fragilizam o produto.

Com a adição de partículas de borracha a um polímero frágil como o poliestireno, pode-se induzir o mecanismo de microfibrilamento na região equatorial das partículas presentes. A vantagem deste mecanismo é que se tem uma distribuição de tensões (e não a concentração de tensões como no caso de defeitos isolados) e, portanto, possibilita-se uma dissipação significativa da energia aplicada antes da geração das trincas catastróficas. Além disso, o crescimento da fissura

é interrompido e reiniciado quando encontra outra partícula de borracha. A presença das microfibrilações implica em uma menor resistência tênsil e menor módulo elástico.

De acordo com o mecanismo de microfibrilação, a presença de partículas dispersas é uma condição essencial para se tenacificar os polímeros. Outra condição é que haja uma boa adesão entre as fases, pois caso contrário, formam-se trincas com mais facilidade.

Além da concentração, o tamanho das partículas de borracha também é fator importante. Com a diminuição no tamanho das partículas tem-se uma melhor distribuição de tensões e, como conseqüência, um aumento na área superficial das fissuras, representando um aspecto positivo na tenacificação. Por outro lado, partículas menores significam uma menor distância entre as microfibrilações, o que pode levar a formação de trincas com mais facilidade. Existe, portanto, um tamanho de partícula ideal para se obter um máximo efeito de tenacificação pelo mecanismo de microfibrilamento, situando-se geralmente na faixa de 0,1 a 1 μm . Este tamanho não depende da concentração do modificador, mas varia com o tipo de matriz. O tamanho de partículas de borracha obtido depende das condições de mistura e da adesão interfacial entre os componentes. A presença de agentes de compatibilização, portanto, reduz o tamanho das partículas de modificador [15].

A tenacificação de polímeros frágeis por microfibrilamento também pode ocorrer na presença de partículas rígidas como cargas, mas o efeito é proporcionalmente muito menor do que na tenacificação por borrachas. O módulo elástico da carga é maior do que o da matriz e, portanto, para uma mesma tensão a carga se deforma menos, formando-se também vazios na interface matriz-carga que contribuem para a fragilização da mistura, como ilustrado na Figura 2. No caso de borrachas, a interface matriz-partícula é mantida na região meridional e tem-se apenas a formação de microfibrilações na região equatorial [17].

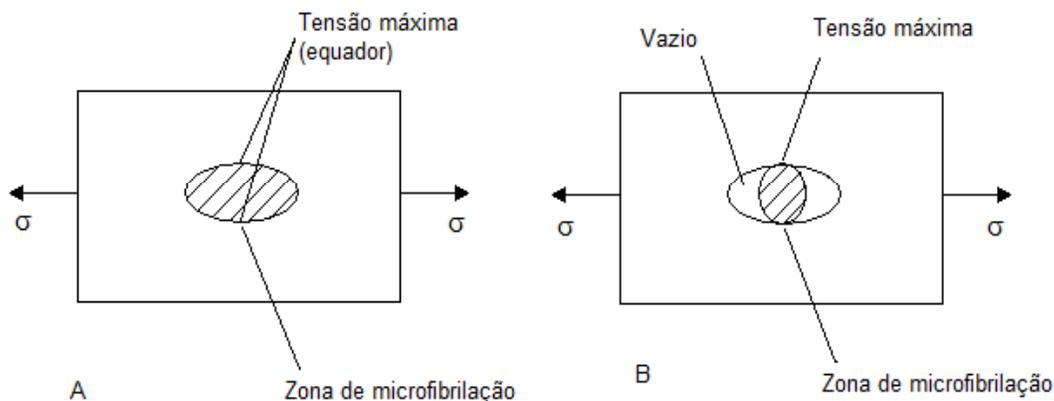


Figura 2: Representação esquemática do efeito de borracha (A) e carga rígida (B) durante a aplicação de esforço mecânico em polímero frágil [17].

1.1.3.2. Tenacificação por Cisalhamento

Em alguns tipos de polímeros, o microfibrilamento não é o mecanismo dominante de deformação, como é o caso do PVC e poliamidas. Tais polímeros se deformam pelo mecanismo de cisalhamento, com a formação de bandas a cerca de 45° da direção de tensão aplicada. Estes processos de deformação possibilitam a dissipação de tensão por meio de fluxo localizado, evitando a formação de trincas. Ao contrário do microfibrilamento, o escoamento por cisalhamento não é dilatacional, não ocorrendo variação de densidade durante a deformação. A deformação por cisalhamento ocorre nos casos em que a tensão para deformação das microfibrilações é mais alta do que a tensão de escoamento do material. Se o valor destas duas tensões for semelhante, então o polímero se deforma por ambos os mecanismos [15]. As bandas de cisalhamento foram observadas pela primeira vez por Whitney em experimentos de compressão de poliestireno. A ferramenta de compressão gera concentrações de tensão na superfície do material o qual aumenta o empacotamento de microbandas paralelas que se propagam ao longo do corpo de prova em um ângulo de aproximadamente 45° na direção da compressão. Experimentos posteriores mostraram que as bandas de cisalhamento se formam tanto no material submetido à tração como a compressão e são produzidas em uma ampla faixa de polímeros vítreos, incluindo PMMA, PVC, resina epoxi e poli(tereftalato de etileno) amorfo [13].

Bandas de cisalhamento são altamente birrefringentes e são claramente observadas em luz polarizada transmitida. Microscopia óptica indica uma espessura de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$ para cada banda, mas seções de microscopia eletrônica revelam grupos de linhas irregulares a cada aproximadamente $0,1\ \mu\text{m}$ de espessura, indicando que a estrutura básica é muito fina [13].

Os deslocamentos envolvidos na busca de uma deformação por cisalhamento altamente homogênea são mostrados esquematicamente na figura 3. Um processo simples de cisalhamento é o deslocamento das superfícies paralelas de um espécime em direções contrárias. O círculo desenhado dentro do espécime irá, desta forma, deformar para uma elipse como indicado na Figura 3 [13].

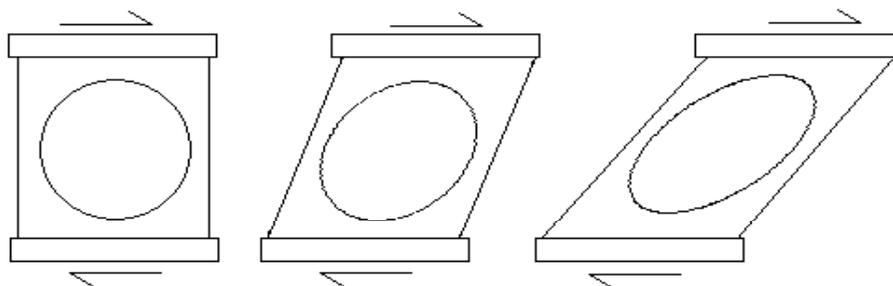


Figura 3: Representação Esquemática de uma deformação por cisalhamento simples até larga.

A adição de modificadores de impacto a materiais que sofrem deformação por cisalhamento induz um maior número de zonas de escoamento, aumentando a energia de fratura em comparação com o material não aditivado. Este mecanismo de tenacificação dissipa a energia aplicada sem provocar fissuras, sendo, portanto, menos danoso para o material do que o microfibrilamento no caso do produto sofrer outras solicitações de serviço. Frequentemente se observa o embranquecimento em polímeros que se deformam por cisalhamento, e isto tem sido atribuído à cavitação (ou descolagem) das partículas de borracha, criando-se vazios imediatamente antes do escoamento por cisalhamento. Embora a cavitação da borracha seja um meio secundário de absorção de energia, sua ocorrência é fator essencial na subsequente deformação por cisalhamento [15]. Assim como na deformação por microfibrilamento, na tenacificação por cisalhamento, o tamanho de partícula afeta diretamente a tenacidade obtida. Existe um tamanho crítico de partícula acima do qual o material apresenta comportamento frágil. Este tamanho crítico depende da concentração e da combinação polímero-modificador [15].

Muitas vezes, o material se deforma por uma combinação destes dois tipos de mecanismos. Nestes casos, as bandas de cisalhamento representam barreiras para a propagação das microfibrilações e formação das trincas catastróficas, com a consequente redução na velocidade de propagação das microfissuras. Pode também ocorrer interação entre uma microfibrilação e uma banda de cisalhamento pré-existente, podendo a microfibrilação continuar o seu crescimento no interior da banda de cisalhamento ou retornar à matriz não deformada. Na ocorrência dos dois mecanismos, portanto, o efeito é sinérgico, obtendo-se uma elevada tenacidade. O mecanismo predominante de tenacificação dependerá do mecanismo de deformação do polímero-base e de variáveis como tamanho de partícula, dispersão e condições do ensaio [15].

1.2. Sistema de Estudo

1.2.1. O PVC

O PVC é o segundo termoplástico mais consumido em todo o mundo, com uma demanda mundial superior a 35 milhões de toneladas no ano de 2005, sendo a capacidade mundial de produção de PVC estimada em cerca de 36 milhões de toneladas ao ano [1].

A melhora no processo de plastificação de polímeros termoplásticos é um objetivo constante na indústria de plásticos. Tal importância se deve ao constante interesse em altas taxas de produção, produtos com características controláveis, previsíveis e reprodutíveis, facilidade de limpeza de equipamento. Certos polímeros são mais desafiadores que outros nesse quesito e um dos termoplásticos que mais recebeu atenção no quesito processamento foi o PVC. Suas características físicas inerentes são atrativas, mas a sua

transformação em produtos úteis não se mostrou muito fácil, devido à sua tendência à degradação térmica por deidrocloração e descoloração a temperaturas de processamento [1].

Devido à necessidade de ser formulado mediante a incorporação de aditivos, o PVC pode ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades em função da aplicação final, variando desde o rígido ao extremamente flexível, passando por aplicações que vão desde tubos e perfis rígidos para uso na construção civil, até brinquedos e laminados flexíveis para o acondicionamento de sangue e plasma. Essa versatilidade também está ligada, em parte, à sua adequação aos mais variados processos de transformação como moldagem, injeção, extrusão, calandragem, espalmagem entre outros [1].

As aplicações diretamente ligadas à construção civil (tubos e conexões, perfis e fios e cabos principalmente) somam aproximadamente 62% da demanda total de PVC no Brasil [1].

O PVC é um polímero preparado a partir do monômero cloreto de vinila, de acordo com a reação apresentada na Figura 4.

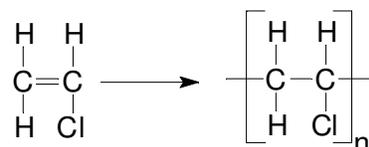


Figura 4: Reação de formação do policloreto de vinila a partir do monômero cloreto de vinila.[1]

onde o grau de polimerização “n” do PVC comercial está na faixa de 700 a 1500. O poli(cloreto de vinila) é o nome genérico dado a esse polímero. Na indústria, o valor K e a viscosidade são usados para representar a massa molar e os fornecedores freqüentemente utilizam tais parâmetros nos códigos dos produtos para diferencia-los [1, 17].

O parâmetro K foi inicialmente introduzido por H. Fikentscher como um índice de massa molar de polímeros celulósicos. É fortemente dependente da natureza do solvente, mas é também influenciado pela concentração e temperatura do teste. O valor K relaciona-se com a viscosidade relativa e a concentração da solução avaliada segundo a expressão definida na equação 1:

$$K = 1000 \frac{1,5 \log \eta_{rel} - 1 + \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1,5 \log \eta_{rel} \right) \times 1,5 \log \eta_{rel}}}{150 + 300c} \quad \text{(Equação 1)}$$

onde η_{rel} é a viscosidade relativa e c é a concentração da solução expressa em g/L. Os métodos ISO 174, DIN 53726 e NBR 13610 (baseados no método Fikentscher) especificam a determinação do valor K em ciclohexanona, na concentração de 0,5g de PVC para 100 mL de

solvente, na temperatura de 25°C [1].

O PVC com valor K entre 66 e 68 é recomendado em formulações para tubos e perfis, enquanto o de valor K entre 65 e 71 é indicado para formulações de PVC flexível, como pisos e papéis de parede. O PVC com valor K entre 55 e 60 é usado para formulações para moldagem por injeção [1, 17].

Entre os materiais poliméricos produzidos atualmente, o PVC representa um polímero de características únicas associadas à natureza fortemente polar do átomo de cloro presente em suas cadeias e um limitado nível de cristalinidade [17]. É considerado um polímero amorfo ou de baixa cristalinidade, sendo que essa varia de acordo com as condições de polimerização. Polímeros comerciais possuem cristalinidade da ordem de 8 a 10%, mas, em condições especiais, é possível aumentar significativamente esse valor. Polímeros obtidos a 5°C apresentam cristalinidade da ordem de 15%, ao passo que, se a polimerização for realizada a -75°C essa propriedade é cerca de 30% [1].

Uma experiência realizada por White em 1960, consistindo na polimerização do monômero cloreto de vinila a -78°C no estado sólido na presença de complexos de uréia, produziu um polímero altamente sindiotático e de cristalinidade da ordem de 65%. Esse polímero mostrou-se insolúvel em todos os solventes, mesmo ciclohexanona aquecida (um tradicional solvente do PVC), além de não apresentar fusão abaixo dos 400°C [1].

Os polímeros de PVC comerciais apresentam baixo grau de sindiotaticidade, o que mantém o grau de cristalinidade em níveis baixos, permitindo assim que o material seja passível de processamento [1].

O grau de cristalinidade do PVC determina o seu comportamento com temperatura e taxa de cisalhamento. O PVC tem uma temperatura de transição vítrea próxima a 87°C e uma temperatura de fusão que pode variar de acordo com a configuração do polímero de 190 a 210°C. Entre estas temperaturas o PVC degrada rapidamente [18]. A adição de plastificantes permitiu que este polímero fosse processado com uma degradação mínima e dessa forma surgiram diversos produtos flexíveis. A criação de auxiliares de processo que são aditivos poliméricos de alta massa molar, além de estabilizantes térmicos e lubrificantes permitiu a superação da deficiência de degradação, permitindo o desenvolvimento de produtos que permitissem alta rigidez [7]. Por esta razão, na maior parte das aplicações de PVC são preparadas composições que utilizam aditivos como estabilizantes térmicos, auxiliares de fluxo, lubrificantes e plastificantes, numa combinação que permita o processamento do PVC sem, no entanto, comprometer significativamente as propriedades dos produtos.

O PVC tem sido amplamente utilizado na preparação de blendas poliméricas [10]. Há

relatos da obtenção de blendas miscíveis de PVC com diversos polímeros [6,19,20,28,29]. A capacidade de interações específicas fracas é possível com o PVC. O Hidrogênio α do PVC é capaz de fazer ligações de hidrogênio, particularmente com polímeros que têm propriedades básicas (por exemplo, poliamidas e poliésteres). A possibilidade de interações de transferência de carga com o PVC também foi proposta, envolvendo oxigênio de éster e o Cloro pendente para uma blenda miscível de PVC e poli(ϵ -caprolactona) [10].

1.2.2. O AES

O elastômero termoplástico ABS, é um dos plásticos de engenharia mais utilizados, principalmente na indústria automobilística, pois apresenta alta resistência ao impacto e rigidez e, além disso, é de fácil obtenção e processabilidade [16, 21, 22]. No entanto, torna-se amarelado e perde as propriedades mecânicas quando exposto a intempéries, o que limita a sua utilização em várias aplicações [16, 23, 26]. Essa baixa resistência à intempéries é atribuída ao alto teor de insaturações da fase polibutadieno, a fase dispersa do ABS [23, 24, 26]. Como proposta para a solução dessa questão o polibutadieno foi substituído por um elastômero com menor teor de insaturação [16, 21, 22, 24]. O elastômero escolhido para essa função foi o terpolímero poli(etileno-*co*-propileno-*co*-dieno), EPDM, que apresenta maior resistência à temperatura, à oxidação, à luz, ao oxigênio, ao ozônio e à radiação ultravioleta em comparação com o polibutadieno [16, 25]. Esta substituição gerou o AES, que pode ser obtido por copolimerização radicalar de estireno e acrilonitrila em presença de poli(etileno-*co*-propileno-*co*-dieno), EPDM. Neste processo, ocorre a copolimerização do estireno e da acrilonitrila, formando o SAN. O AES é um elastômero composto por uma mistura complexa de SAN livre, EPDM livre e polímero de enxertia EPDM-*g*-SAN [16, 25]. Na Figura 5 encontram-se as estruturas do SAN e do EPDM.

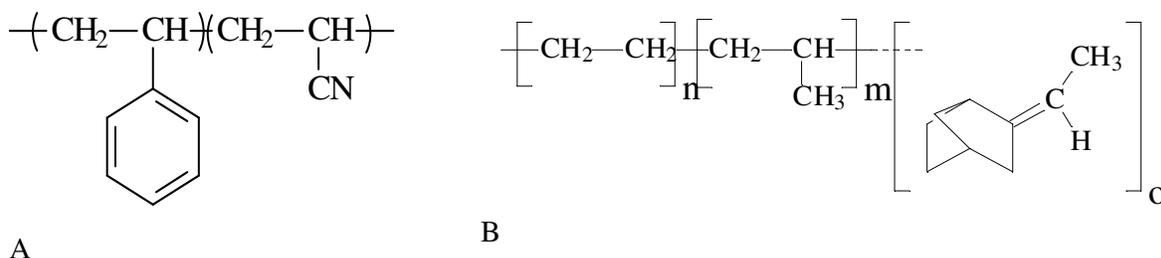


Figura 5: Estruturas dos polímeros: A) SAN e B) EPDM.

O AES utilizado neste trabalho, Royaltuf372P20, apresenta 13% em massa de EPDM livre, 22% de SAN livre e aproximadamente 65 % de EPDM-*g*-SAN. O SAN contém 27% em massa de acrilonitrila (AN). A composição global do AES é 50% de EPDM e 50% de SAN. O EPDM

presente no AES contém 68,9% em massa de etileno, 36,5% de polipropileno e 4,6% de 2-etilideno-5-norboneno (ENB) como dieno [16].

Neste sistema, o copolímero de enxertia atua como um compatibilizante entre as fases imiscíveis de EPDM e SAN. Suas estruturas e propriedades variam com as razões molares de estireno/acrilonitrila do SAN, etileno/propileno no EPDM e SAN/EPDM no AES.

O AES é utilizado na compatibilização de blendas de SAN/EPDM e na tenacificação de polímeros como o poli(tereftalato de butileno), o SAN, a poliamida 6 e o poli(metacrilato de metila) [16, 24, 26].

Turchet preparou blendas de PMMA/AES por mistura mecânica e obteve uma blenda tenacificada com 30% em massa de AES. Essa blenda apresentou um aumento de 990% na resistência ao impacto em comparação ao PMMA puro, devido ao efeito de compatibilização do SAN, melhorando a adesão e a dispersão das partículas de EPDM na matriz de PMMA [25].

1.2.3. Blendas de PVC e outros polímeros

Misturas de PVC envolvendo o copolímero SAN têm considerável importância tecnológica assim como importância acadêmica. Foi reportado que o PVC com massa molar média numérica de 99000 g/mol (M_n) e massa molar média ponderal (M_w) de 213000 g/mol é miscível com SAN com uma porcentagem em massa de acrilonitrila de 11,5 a 26%. Para avaliar a miscibilidade, foram usados SAN com massa molar média numérica variando entre 61000 e 87700 g/mol e massa molar média ponderal de 122000 a 212000 g/mol [27, 28].

O PVC é conhecido pela sua miscibilidade com diversos polímeros de baixa e alta massa molar, os quais atuam como plastificantes. Dentre as blendas miscíveis de PVC incluem as blendas com borracha de poli(acrilonitrila-*co*-butadieno), NBR, polietileno clorado (CPE) e borracha natural epoxidada (ENR). A blenda PVC/NBR é talvez a mais antiga blenda comercial, tendo sido introduzida pela Advanced Solvents and Chemical Corporation há mais de sessenta anos [29]. Historicamente, esta blenda representa a observação inicial que a miscibilidade em misturas de polímeros é possível [10]. O PVC é miscível com NBR com composição compreendida entre 23 a 45% em acrilonitrila. Nas blendas de PVC/NBR, o NBR atua como um plastificante permanente para o PVC em aplicações tais como fios e cabos isolantes, embalagens de alimentos, etc. Simultaneamente, o PVC melhora a resistência química e ao ozônio, assim como a degradação térmica do NBR em aplicações como invólucros de mangueiras de combustível, recobrimento de esteiras de transporte, recobrimento de rolos de impressão, etc [29].

Também há exemplos de blendas com outros polímeros com temperaturas de transição

vítrea inferiores à do PVC como, por exemplo, a poli(ϵ -caprolactona), o terpolímero poli(etileno-*co*-acetato de vinila-*co*-dióxido de enxofre). Em todos esses casos os polímeros adicionados atuaram como plastificantes para o PVC, reduzindo a sua Tg [10].

Há diversos exemplos de blendas miscíveis com polímeros de Tg superiores à do próprio PVC, como por exemplo, com o poli(metacrilato de metila), PMMA [19, 20]. Aouachria e colaboradores [19] investigaram a miscibilidade entre PVC e PMMA por meio de Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os autores concluíram que as blendas são miscíveis até 60% de PMMA [19]. Kim e colaboradores [27] investigaram a miscibilidade do PVC com o copolímero SAN, para tanto, utilizaram PVC com massa molar $M_n=99000\text{gMol}^{-1}$ e $M_w=213000\text{gMol}^{-1}$ e SAN com composição variando de 5,7 a 40% em massa de acrilonitrila e massa molar M_n compreendida entre 61000 e 88000 gMol^{-1} . Os autores concluíram que há uma janela de miscibilidade para estes dois polímeros, quando a porcentagem em massa de acrilonitrila (AN) presente no SAN está entre 11,5 e 26%. Entretanto, os autores não separaram os efeitos de massa molar e composição do SAN sobre a miscibilidade entre o PVC e SAN [27]. Kim e colaboradores [28] também investigaram a janela de miscibilidade do PVC com os copolímeros poli(α -metil estireno-*co*-acrilonitrila), (α -SAN) e poli(α -metil estireno-*co*-metacrilonitrila), (MSMAN). A janela de miscibilidade mais ampla foi a de PVC/ α -SAN, mostrando miscibilidade entre os dois componentes quando o α -SAN apresentava porcentagem em massa de acrilonitrila de 18 a 51%. Para a blenda PVC/MSMAN, a janela de miscibilidade encontrada foi com o teor de metacrilonitrila (MAN) do MSMAN entre 31 e 43% [29].

Diversos autores avaliaram a influência da mistura de elastômeros na melhoria das propriedades de resistência ao impacto do PVC [18, 20, 30, 31, 32, 33]. Tseng e colaboradores [18] estudaram a influência da massa molar do PVC e da concentração de modificadores de impacto em blendas de PVC para aplicações externas. Foram testados PVC com três diferentes massas molares, 50.000, 61.000 e 69.000 gMol^{-1} , e o teor de modificador de impacto adicionado variou entre 2 a 14 phr. Para o PVC de massa molar 50.000 gMol^{-1} , o melhor resultado de resistência ao impacto foi obtido com a adição de 14 phr de modificador de impacto acrílico, que representaram 11,4% em massa. A resistência obtida neste caso foi de 848,2 J/m. Para o PVC de massa molar 61.000 gMol^{-1} , a melhor resistência ao impacto obtida foi de 1024 J/m e foi obtida com a da mistura com 10 e 12 phr de modificador de impacto acrílico (entre 8,4 e 10% em massa). E finalmente, com cerca de 8,4% de modificador de impacto, o PVC com 69.000 gMol^{-1} de massa molar teve a melhor resistência em 1302,4 J/m. Os autores concluíram que a resistência ao impacto aumenta com o aumento da massa molar do PVC e também com o aumento da concentração de modificador de

impacto. O objetivo do trabalho foi determinar a melhor composição, levando-se em conta o custo e requisitos mínimos para a aplicação externa do produto. De acordo com os autores, a melhor combinação foi a da mistura do PVC de massa molar 61.000 gMol^{-1} e a proporção de 6 partes de modificador de impacto (5,2%). Tal formulação apresentou uma resistência ao impacto Izod de $213,5 \text{ J/m}$ [18].

Arayaprane e colaboradores [30] investigaram o comportamento de resistência ao impacto de blendas de PVC e borracha natural (NR) modificada com o copolímero poli(estireno-co-metacrilato de metila). De acordo com este trabalho, foram preparadas blendas de PVC com massa molar de 55.000 gMol^{-1} com borracha natural (poli-*cis*-isopreno) modificada por enxertia de metacrilato de metila (MMA) e estireno (ST). As blendas apresentaram um aumento de cerca de 15% da resistência ao impacto com teores de elastômero superiores a 10% e as propriedades dinâmico-mecânicas mostraram que o homopolímero de PVC é miscível com o copolímero de enxertia de poli(*cis*-isopreno) e poli(metacrilato de metila-co-estireno). Os autores concluíram que o elastômero modificado é eficiente como agente tenacificante para o PVC [30].

Belhaneche-Bemsera e colaboradores [20] estudaram blendas de PVC e PMMA e constataram miscibilidade até 60% em massa de PMMA, sendo a miscibilidade atribuída a interações do tipo ligação de hidrogênio entre o grupo carbonila do PMMA e o carbono do grupo CHCl do PVC. As variações das propriedades mecânicas foram avaliadas por ensaios de tensão, dureza e resistência ao impacto, mostrando que uma ampla faixa de propriedades pode ser gerada em diferentes composições da blenda [20].

Lee e Chen [9] investigaram as blendas bicomponentes de PVC/CPE e PVC/EPDM e também a blenda tricomponente de PVC/CPE/EPDM. De acordo com os autores, a blenda PVC/EPDM teve suas propriedades mecânicas pioradas conforme o teor de elastômero foi aumentado, enquanto a blenda de PVC/CPE mostrou melhora no desempenho, de acordo com o aumento do teor de elastômero. Os autores associaram a perda de propriedades à pobre adesão entre o EPDM e o PVC. Por outro lado, a presença de átomos de cloro no CPE, de acordo com os autores, foi responsável pela boa compatibilidade entre os dois componentes na blenda PVC/CPE. Embora seja compatível, a blenda PVC/CPE não apresenta boa resistência ao impacto em temperaturas muito baixas, pois as transições vítreas das três amostras de CPE utilizadas são entre -15 e -24°C , enquanto a transição do EPDM usado ocorre a -56°C . Através da análise da morfologia da blenda tricomponente, os autores sugeriram um modelo de morfologia, onde existem domínios de EPDM dispersos pela matriz de PVC; domínios de CPE disperso pela matriz e também recobrando domínios de EPDM, formando uma cápsula. Os autores concluíram que o CPE é um agente tenacificante para o PVC à temperatura ambiente e também que o CPE age como um agente

compatibilizante entre o PVC e o EPDM. O melhor resultado de resistência ao impacto foi obtido com a blenda tricomponente com 15% de CPE e 8% de EPDM [9].

1.2.4. Blendas de AES e outros polímeros

Larocca e colaboradores [23] investigaram a blenda de AES com o poli(tereftalato de butileno), PBT, variando o teor de AES de 0 a 50% em massa. Os autores observaram uma supertenacificação do PBT à temperatura ambiente com a adição de pelo menos 30% de AES sem a necessidade do uso de agentes compatibilizantes. Os autores também observaram uma tendência de aumento no tamanho de partícula de acordo com o aumento do teor de AES na blenda associado a coalescência e no caso das blendas PBT/AES 50/50 foi observada uma morfologia de fase co-contínua. Os dados de módulo de perda obtidos por análise dinâmico-mecânica (DMA), indicam imiscibilidade entre o PBT e a fase SAN do AES uma vez que as curvas não mostram alteração das temperaturas em que as relaxações dos polímeros ocorrem [23].

Bassani e colaboradores [26] avaliaram as propriedades mecânicas de blendas de poliamida-6/AES compatibilizadas com o copolímero acrílico reativo poli(metacrilato de metila-*co*-anidrido maléico), (MMA-MA). Nas blendas preparadas sem a adição do agente compatibilizante, não há melhora nas propriedades mecânicas, se comparadas com as dos polímeros puros. Os autores concluíram que há uma melhora significativa da propriedade das blendas com a adição do agente compatibilizante. O excelente desempenho mecânico observado nas blendas compatibilizadas com MMA-MA foi relacionado à ocorrência de reações químicas entre os grupos finais de cadeia da poliamida e os grupos anidrido maleico do copolímero [26].

Bassani e colaboradores [34] também investigaram a evolução da morfologia de blendas de poliamida-6/AES (compatibilizadas e não compatibilizadas) durante a extrusão através da coleta de amostras em diferentes pontos ao longo do canhão da extrusora. Também foi investigada a morfologia de corpos de prova injetados e sua relação com os resultados de propriedades mecânicas sob impacto e tração. Os copolímeros utilizados como agentes compatibilizantes neste trabalho foram: poli(metacrilato de metila-*co*-anidrido maleico), (MMA-MA) e poli(metacrilato de metila-*co*-metacrilato de glicidila), (MMA-GMA). As blendas PA6/AES não foram consideradas compatíveis, pois não houve melhora das propriedades mecânicas em comparação com a PA6 pura. A adição do compatibilizante foi realizada com a expectativa de que os grupos anidrido maleico (MA) do copolímero MMA-MA e os grupos epóxi (GMA) do copolímero MMA-GMA pudessem reagir durante o processamento com os grupos finais da poliamida-6 e os segmentos de cadeia do metacrilato de metila (MMA) destes copolímeros apresentassem miscibilidade com a fase SAN do

AES. Entretanto, com a adição do copolímero MMA-GMA houve piora das propriedades mecânicas do sistema. A adição do copolímero MMA-MA, por outro lado, apresentou um efeito positivo sobre a resistência ao impacto e propriedades de tração [34].

Turchet [25] investigou a blenda de PMMA/AES e constatou que a fase SAN do AES é miscível com o PMMA. Tal miscibilidade permitiu uma boa adesão do EPDM à matriz, melhorando as propriedades mecânicas do PMMA. O alongamento na ruptura teve um aumento de mais de 300% e a melhora na resistência ao impacto foi superior a 800% para a blenda com 30% de AES. O autor também observou que a miscibilidade e as propriedades das blendas são afetadas pelo método de mistura utilizado [25].

Lourenço e Felisberti [35] prepararam blendas de Poliestireno (PS) e AES. As blendas foram preparadas por polimerização *in situ* do estireno na presença de AES. As blendas obtidas são imiscíveis e apresentam uma fase elastomérica dispersa (EPDM) em uma matriz rígida. As blendas também apresentaram uma melhor estabilidade térmica que o homopolímero PS devido ao efeito de estabilização promovido pela incorporação do EPDM. O comportamento de fase e as propriedades mecânicas foram influenciados pela temperatura de polimerização e pela composição. A blenda com 13% de AES preparada a 60°C apresentou uma melhora de 60% na resistência ao impacto, enquanto as blendas preparadas a 80°C não apresentaram variação significativa na resistência ao impacto, com exceção da blenda com 17% de AES, que apresentou resistência ao impacto de 32 ± 6 J/m, enquanto o PS polimerizado a 80°C apresentou resistência de 20 J/m. Os autores concluíram que o método de polimerização *in situ* do PS com a presença do AES pode ser um método eficiente da incorporação de elastômeros, atingindo propriedades similares às blendas obtidas por mistura mecânica, porém com concentrações inferiores de elastômero [35].

2. Objetivo

Avaliação da influência da fase poli(estireno-*co*-acrilonitrila), SAN do poli[estireno-*g*-(etileno-*co*-propileno-*co*-diene)-*g*-acrilonitrila], AES na compatibilização e nas propriedades térmicas e mecânicas de blendas PVC/AES.

O AES usado no preparo das blendas contém SAN livre, SAN enxertado no EPDM e EPDM livre. O SAN contém 31% em massa de acrilonitrila, teor acima do limite superior da janela de miscibilidade entre o PVC e o SAN proposta por Kim e colaboradores [21, 22]. Entretanto, a miscibilidade parcial entre a fase SAN do AES e o PVC pode levar à compatibilização das blendas, tal como o observado para blendas de poli(metacrilato de metila) e AES [28].

Estratégia

1. Preparação de blendas de PVC/AES contendo até 30% em massa do elastômero por mistura mecânica no estado fundido em extrusora, seguida da injeção de corpos de prova;
2. Avaliação das propriedades mecânicas, através de ensaios de tração, flexão e resistência ao impacto, da morfologia (por microscopia eletrônica de transmissão e varredura) e do comportamento de fases por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA).

3. Procedimento Experimental

3.1. Materiais Utilizados

Os materiais utilizados nesse trabalho são apresentados na Tabela 2, assim como algumas de suas características.

Tabela 2: Características dos Materiais de Partida.

Polímero	PVC	AES	
Fabricante	Solvay	Uniroyal Chemical	
Nome Comercial	Solvin 258 RG a)	Royaltuf 372P2	
Razão Etileno/ Propileno	-	70/30	
Densidade (g/cm ³)	0,600 ^{b)}	0,98	
Tg (°C)	70	-42 (fase EPDM)	113 (fase SAN)
\bar{M}_w (g/mol)	93000 ^{c)}	2650000 ^{d)}	
\bar{M}_n (g/mol)	69000 ^{c)}	448000 ^{d)}	
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,3	5,9	

a) O PVC não foi utilizado tal como é comercializado. Foi feita uma preparação cuja composição é descrita na tabela 3;

b) Densidade aparente do Solvin 258 RG;

c) Obtido por GPC

d) Dados obtidos por Turchet [28] utilizando GPC.

A densidade aparente de uma resina de PVC é influenciada por parâmetros morfológicos tais como tamanho e distribuição de tamanho de partículas, porosidade, formato e rugosidade superficial das partículas. A densidade aparente de resinas comerciais de PVC varia na faixa entre 0,45 (resinas porosas para a utilização em aplicações flexíveis) e 0,60 g/cm³ (resinas para aplicações em produtos rígidos transformados diretamente a partir do pó). A densidade aparente de compostos rígidos pode ser aumentada por meio do processo de preparação dos compostos em misturadores intensivos, como foi realizado nesse trabalho. O aumento na densidade aparente não se dá pela fragmentação das partículas, mas sim pelo melhor aproveitamento dos espaços vazios e pelo arredondamento superficial dos grânulos [17].

Neste trabalho, utilizou-se PVC contendo aditivos necessários para permitir seu processamento em extrusora e injetora. A Tabela 3 apresenta a composição do PVC.

Tabela 3: Aditivos presentes na formulação do PVC e suas respectivas funções.

Material	Função	Quantidade (% em massa)
Resina de PVC	-	94,65
Óleo de mamona	Lubrificante Interno	0,379
Ácido esteárico	Lubrificante Externo	0,189
poli (acrilato de etila-co-metacrilato de metila - P(EA-co-MMA)) Paraloid K-120N	Agente de Fluxo	1,420
Estabilizante Térmico a base de cálcio e zinco	Impedir degradação do PVC no interior dos equipamentos, utilizado para permitir o processamento do polímero em extrusora/ injetora.	3,313
Corante azul orgânico	Adicionado para facilitar a identificação das amostras das blendas com o AES em diferentes proporções.	0,048

3.2. Preparo das Blendas de PVC/AES.

3.2.1. Blendas Obtidas na Extrusora Dupla-rosca

As blendas de PVC com 10, 20 e 30 % de AES, denominadas AES10, AES20 e AES30 respectivamente, foram preparadas em uma extrusora Krauss Maffei dupla-rosca contra-rotacional cônica não penetrante de 50mm com razão L/D = 22. O canhão da extrusora é cônico, acompanhando o formato da rosca. O preparo do material foi realizado na empresa Solvay Indupa em Santo André - SP. As condições de extrusão foram:

- Temperaturas das Zonas: 155°C (alimentação); 151°C, 156°C (mistura), 146°C, 140°C (matriz);
- Degasagem aberta.

Na Figura 6 é apresentado o perfil da rosca.

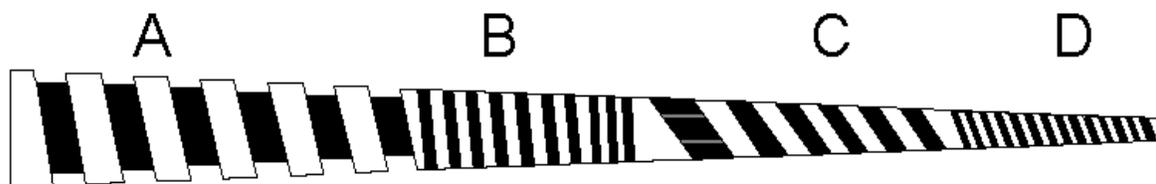


Figura 6: Perfil da rosca usada no preparo das blendas contendo quatro estágios diferentes: A) Alimentação; B) Elemento de mistura – passo curto; C) Elemento de Alto Cisalhamento – região de mistura; D) Região Terminal.

3.2.2. Preparo dos Corpos de prova

Os corpos de prova para os ensaios de tração, de flexão e de resistência ao impacto foram obtidos segundo as especificações das normas NBR7447, ASTM D790 e ASTM256, respectivamente, na Injetora Battenfeld 1450/400 na empresa Solvay Indupa em Santo André – SP, nas seguintes condições:

- Temperaturas das zonas: 175°C, 165°C, 160°C, 150°C
- Temperatura do Molde: Temperatura Ambiente (sem refrigeração)
- Tempo de Resfriamento: 30 s
- Pressão de Injeção: 1º estágio: 60 bar com vazão de $35\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
2º estágio: 60 bar com vazão de $40\text{cm}^3.\text{s}^{-1}$
- Pressão de Recalque: 1º estágio: 40 bar durante 10 s.

3.3. Caracterização dos Materiais de Partida e das blendas de PVC/AES

3.3.1. Análise Térmica

3.3.1.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O PVC, o AES e suas blendas com diferentes composições foram analisados utilizando o equipamento MDSC-2910 da TA Instruments. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio (fluxo de $50\text{cm}^3/\text{min}$), segundo o seguinte programa de análise:

1. Temperatura inicial: Ambiente
2. Rampa de aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 180°C
3. Rampa de resfriamento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até -80°C
4. Isoterma: 5 minutos
5. Rampa de Aquecimento: $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até 180°C

O primeiro aquecimento teve como objetivo eliminar a história térmica do material. Para fins analíticos, utilizou-se somente o segundo aquecimento. As curvas de DSC apresentadas foram normalizadas com respeito à massa de amostra.

3.3.1.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A caracterização do PVC, do AES e de suas blendas foi realizada no equipamento DMTA V da Rheometric Scientific, na faixa de Temperatura de -100°C a 180°C , utilizando uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 0,03 %. As dimensões das amostras foram cerca de 12mm x 40mm x 3mm.

3.3.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do PVC e do AES foi verificada no equipamento TGA 2950 TA Instruments, utilizando atmosfera de argônio à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ com fluxo de gás de $100\text{dm}^3/\text{min}$.

3.3.2. Técnicas de Microscopia

3.3.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia do PVC, do AES e de suas blendas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, no microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, JEOL JSM - 6360 LV. As amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido e a fratura foi recoberta com ouro e carbono. O AES foi analisado antes e após extração do EPDM. A extração do EPDM foi feita mergulhando-se a amostra fraturada em hexano a 45°C por 50 minutos. As imagens obtidas foram analisadas através do *software* Image Pro Plus®.

3.3.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia das blendas também foi analisada utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902 operando a 80 keV. Seções ultrafinas das amostras injetadas foram cortados com uma faca de diamante na direção perpendicular ao fluxo de injeção, utilizando-se o ultramicrotomo Leica UC6 sob condições criogênicas (-140°C). Estas seções foram expostas a

vapores de OsO₄ durante um período de 4h. As imagens obtidas foram analisadas através do *software* Image Pro Plus®.

3.3.3. Ensaios Mecânicos

Em todos os ensaios foram usados no mínimo 5 corpos de prova de cada composição.

3.3.3.1. Ensaio de Resistência ao Impacto Izod

Utilizou-se o equipamento EMIC AIC-1 para ensaiar amostras previamente entalhadas no equipamento Tinius Olsen 899, atendendo às especificações da norma ASTM 256. Para a realização do ensaio foi utilizado o martelo de 10,8 J, a 25°C.

3.3.3.2. Ensaio de Tração

Utilizou-se a máquina de Ensaios Universal EMIC DL2000 com célula de carga de 5000N à taxa de 5 mm/min, seguindo as especificações da norma NBR7447.

3.3.3.3. Ensaio de Flexão de 3 pontos

Utilizou-se a máquina de Ensaios Universal EMIC DL2000 com célula de carga de 5000N no ensaio de flexão de 3 pontos. Neste ensaio a amostra é deformada à taxa de 5,3 mm/min, segundo as especificações da norma D790.

3.3.3.4. Ensaio de Dureza – Shore D

Utilizou-se Durômetro Zurick Postfach 4350 D-7900 Ulm no ensaio de dureza, seguindo as especificações da norma ASTM D 2240.

4. Resultados e Discussão

4.2. Caracterização dos Materiais de Partida

4.2.1. Análise Térmica

A Figura 7 mostra as curvas de DSC para o PVC e para o AES, normalizadas com relação à massa.

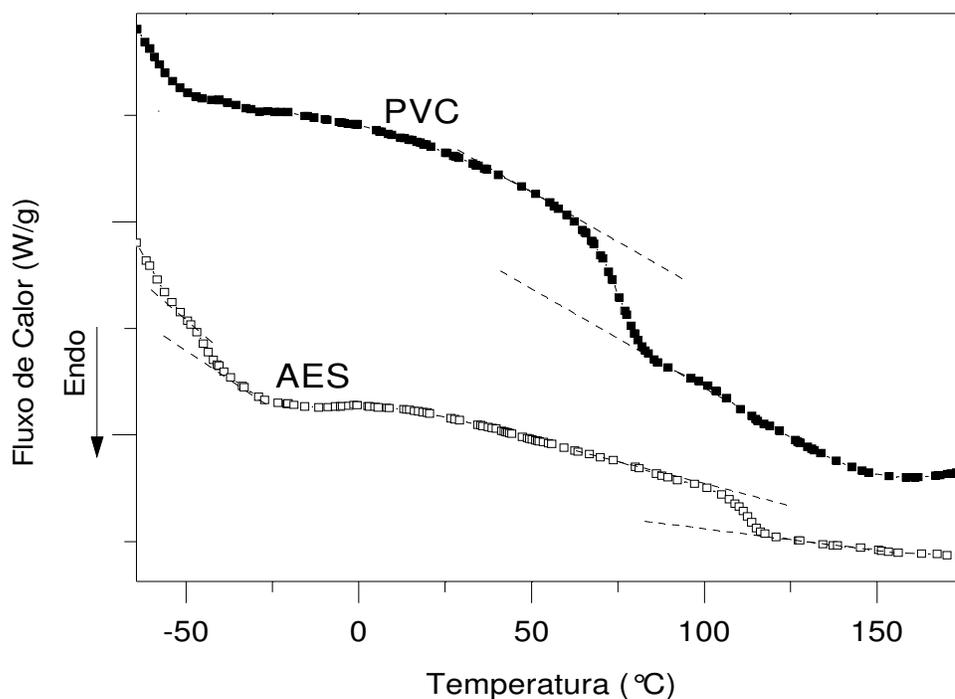


Figura 7: Curvas de DSC obtidas a taxa de aquecimento de 20°C/min para o PVC (-■-) e o AES (-□-).

A curva de DSC do PVC puro apresenta uma transição vítrea, por volta de 75°C. Para o AES são verificadas duas transições vítreas. A transição por volta de -40°C é atribuída à fase EPDM e a outra, por volta de 120°C é atribuída à fase SAN, evidenciando a heterogeneidade do AES.

A estabilidade térmica do PVC e do AES foi determinada por análise termogravimétrica, TGA. As curvas gravimétrica e termogravimétrica diferencial são apresentadas nas figuras 8 e 9.

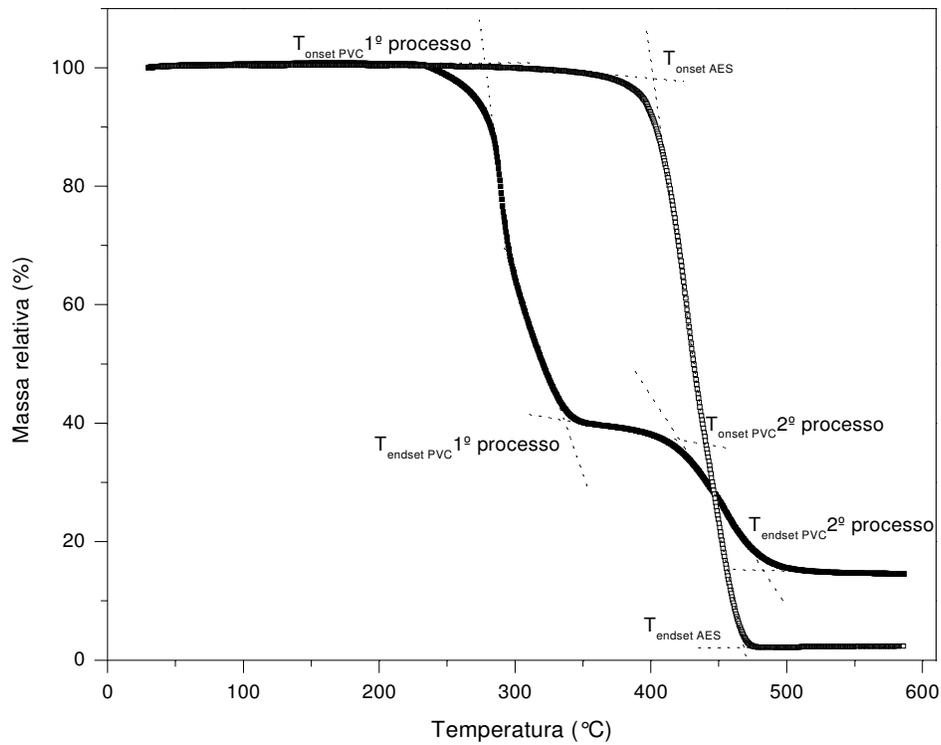


Figura 8: Curva termogravimétrica para o AES (-□-) e o PVC (-■-) em atmosfera de argônio. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

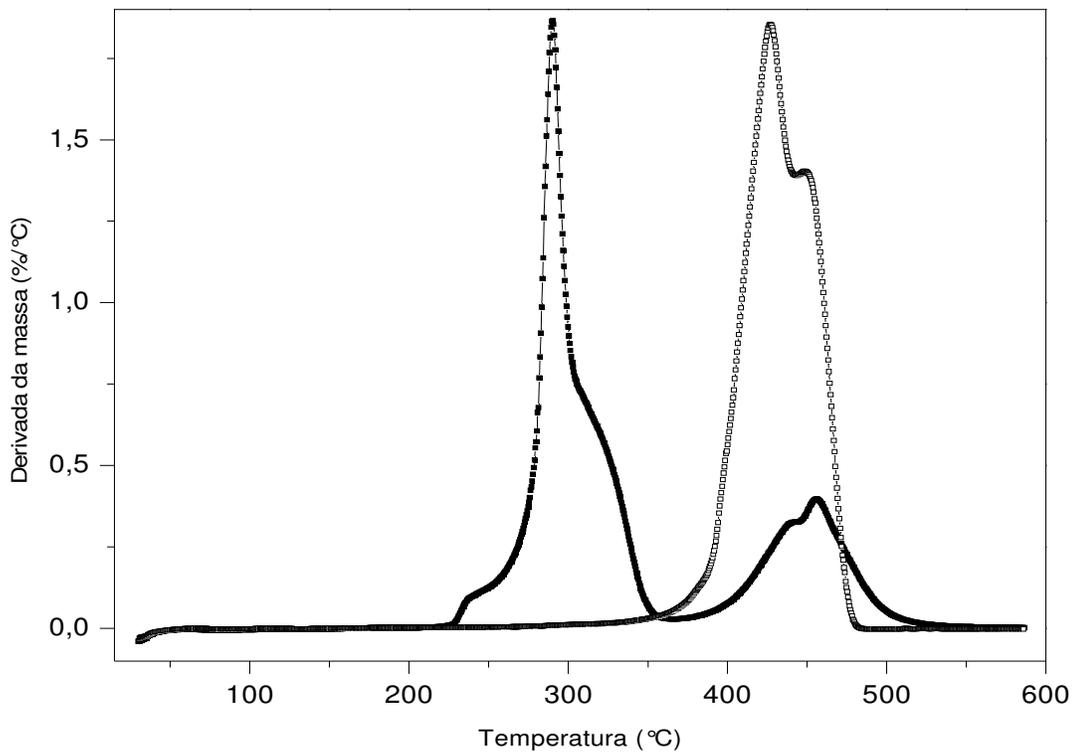


Figura 9: Curva termogravimétrica diferencial para o AES (-□-) e o PVC (-■-) em atmosfera de argônio. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Na Tabela 4 são apresentadas algumas informações obtidas das curvas de TGA, tais como: temperatura correspondente ao início de perda de massa de cada processo, denominada $T_{inicial}$, e temperatura correspondente à máxima perda de massa, $T_{(dm/dt) Max}$, tomada como a temperatura correspondente ao máximo do pico da curva termogravimétrica diferencial (Figura 9) e porcentagem de massa perdida em cada processo. A $T_{inicial}$ de cada processo foi tomada como sendo a temperatura *onset* ($T_{inicial} = T_{onset}$), definida pela intersecção das tangentes da curva termogravimétrica imediatamente antes do início da degradação e após o seu início, tal como indicado pelas linhas tracejadas na Figura 8. A porcentagem de massa considerada para cada processo foi aquela compreendida entre T_{onset} e T_{endset} (vide Figura 8).

Tabela 4: *Dados obtidos das curvas termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais para o PVC e o AES puros.*

		PVC	AES
1º Processo	$T_{inicial}$ (°C)	276	383
	$T_{(dm/dt) Max}$ (°C)	290	427
	% massa	60	98
2º Processo	$T_{inicial}$ (°C)	419	-
	$T_{(dm/dt) Max}$ (°C)	456	-
	% massa	85	-

Os resultados mostram que o AES apresenta maior estabilidade térmica que o PVC.

A exposição do PVC sem a adição de estabilizantes ao calor, radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode causar a liberação de cloreto de hidrogênio, acompanhado da formação de sequências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para amarelo, até o marrom escuro. O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo. Esse processo é conhecido como deidrocloração ou desidrocloração e a Figura 10 mostra suas etapas [1, 36, 37].

A possibilidade de formação de ligações cruzadas na cadeia do polímero (reticulação) após a perda de cloreto de hidrogênio e a quebra das ligações duplas é considerada responsável pelo alto resíduo observado na Figura 8 (cerca de 15% de massa relativa).

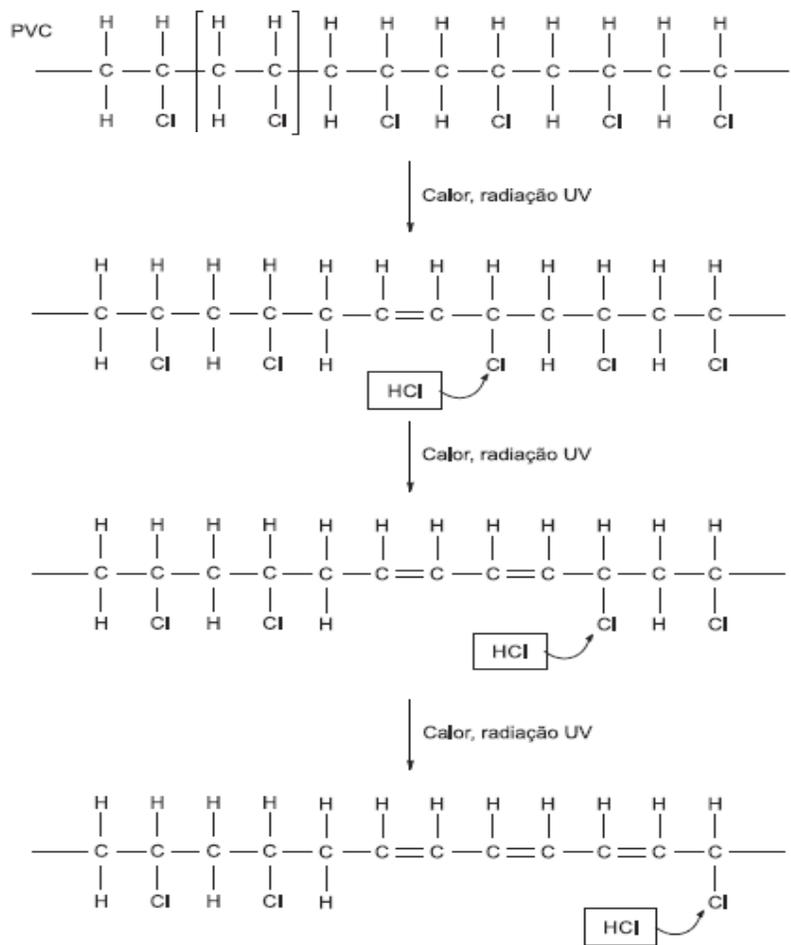


Figura 10: Reação de degradação térmica do PVC [1].

Para que o processo de degradação se inicie é necessária a presença de sítios de estabilidade reduzida na cadeia do PVC, que podem ser considerados defeitos ou irregularidades estruturais. Os defeitos estruturais mais importantes podem ser decorrentes da reação de polimerização do monômero, incluindo-se ramificações, ligações duplas e finais de cadeia ou grupos contendo oxigênio resultante de reações oxidativas durante a reação de polimerização. A presença de cloro ligado a carbono terciário ou adjacente à ligações duplas é um ponto da cadeia polimérica susceptível à ativação do processo de degradação térmica [1].

4.3. Caracterização das Blendas

4.3.1. Análise Térmica

As curvas de DSC para as blendas PVC/ AES (Figura 11) mostram uma transição vítrea nítida próxima a transição do PVC, porém deslocada para temperaturas maiores. A transição da fase SAN, assim como da fase EPDM do AES não são detectáveis para as blendas contendo até 20% de

AES, provavelmente devido ao limite de detecção da técnica de DSC. Para a blenda contendo 30% de AES observa-se um ligeiro desvio da linha de base em torno de -40°C (transição vítrea do EPDM) e alguma alteração na linha de base na faixa de temperatura da transição vítrea do SAN. Entretanto, nesta última faixa de temperatura, a curva de DSC do PVC também apresenta alteração na linha de base.

A miscibilidade entre o PVC e a fase SAN do AES pode ser avaliada pela variação da capacidade calorífica, ΔC_p , na região da transição vítrea em torno de 80°C , obtida a partir das curvas de DSC.

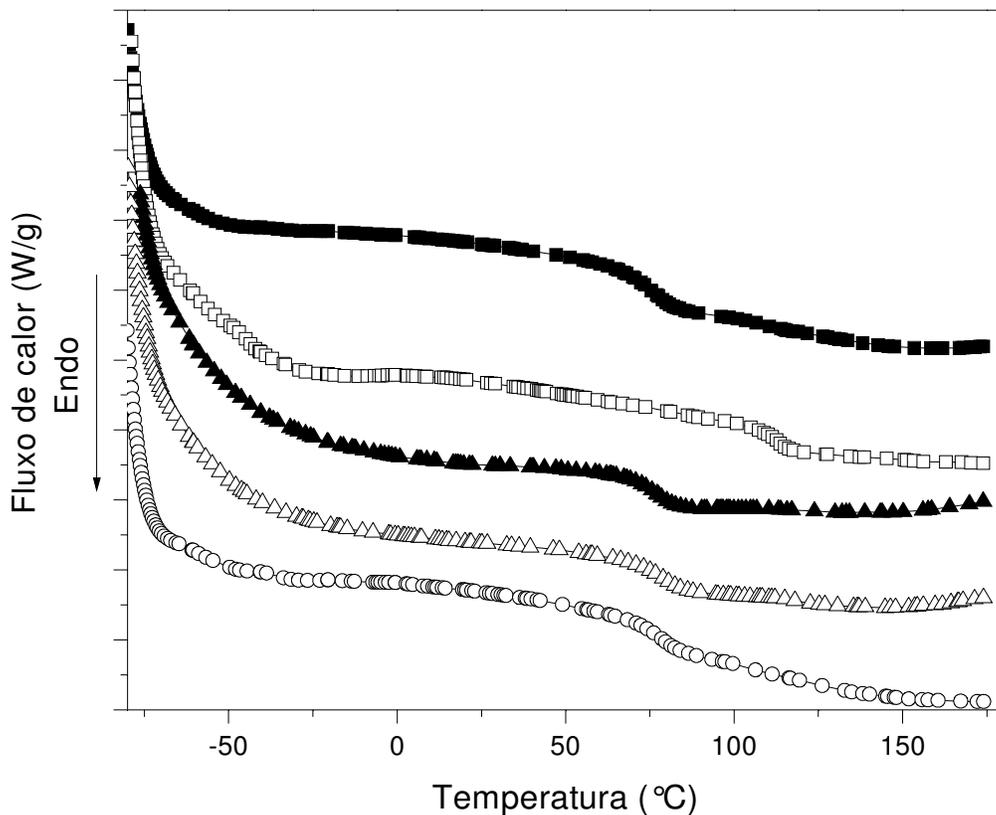


Figura 11: Curvas Calorimétricas dos polímeros puros e das blends obtidas após extrusão e injeção. Taxa de aquecimento $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-).

A Tabela 5 apresenta a temperatura de transição vítrea, a largura de transição (ΔT) e a variação da capacidade calorífica ΔC_p associada à transição vítrea da matriz para os polímeros puros e para as blends.

Tabela 5: Temperatura de transição vítrea, T_g , largura de transição, ΔL , e variação da capacidade calorífica, ΔC_p , para a transição vítrea da fase rígida das blendas e materiais puros

Material	% em massa de PVC na blenda	$T_g^{(a)}$ (°C)	ΔT (°C)	ΔC_p (matriz) (J/g°C)	ΔC_p (teórico) (J/g°C)
PVC	100	75	27	0,42	0,42
PVC-AES10%	90	77	27	0,30	0,38 ^(b)
PVC-AES20%	80	77	25	0,32	0,34 ^(b)
PVC-AES30%	70	77	27	0,34	0,29 ^(b)
AES	0	-45 (EPDM)	5	-	-
		113 (SAN)	15	0,27 ^(b)	0,54 ^(c)

(a) Determinada através da meia largura de transição

(b) Relativo à porcentagem de PVC na blenda

(c) Relativo à fase SAN do AES

As variações da temperatura e de largura de transição vítrea não foram significativas o suficiente para serem utilizadas como critério para definir a miscibilidade das blendas.

Como o AES é composto por EPDM e SAN na razão de 1:1, é possível calcular o valor de ΔC_p referente à transição vítrea da fase SAN, descontando-se a massa de EPDM no cálculo do ΔC_p determinado experimentalmente. O ΔC_p teórico calculado para as blendas considerou a quantidade de PVC. Por exemplo, na blenda com 90% de PVC, o valor previsto seria 90% do valor de ΔC_p encontrado para o PVC. Essa aproximação considera que a mistura é completamente imiscível e que a capacidade calorífica da blenda será reduzida de forma linear, quando a quantidade do PVC for reduzida.

A Figura 12 apresenta a variação da capacidade calorífica referente à transição vítrea da matriz e função da porcentagem de PVC nas blendas obtidas. São apresentados os valores obtidos experimentalmente e também os valores calculados.

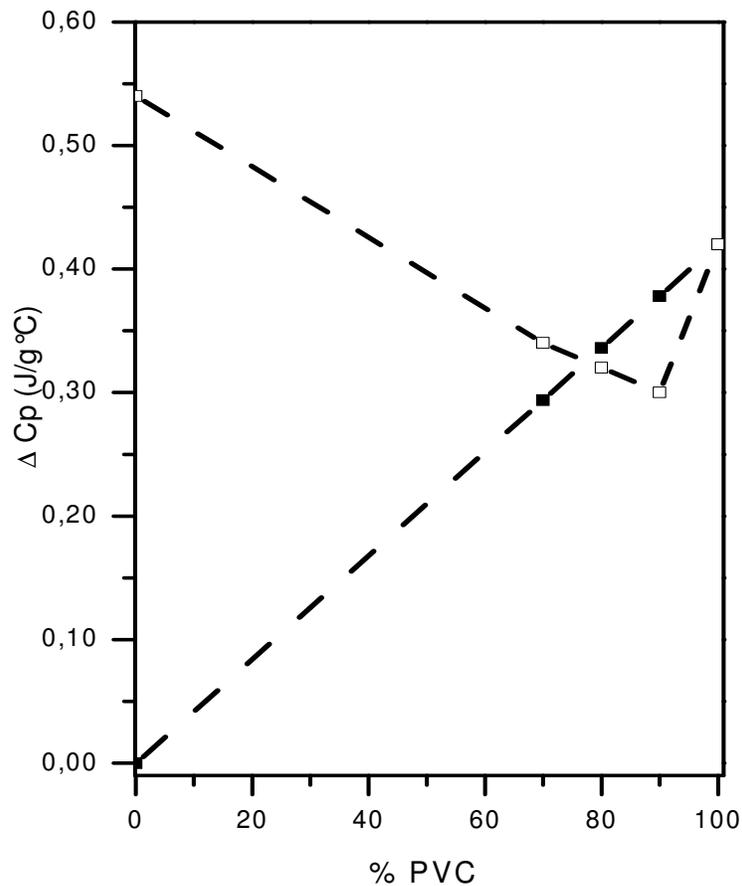


Figura 12: Variação da capacidade calorífica referente à transição vítrea da matriz em função da porcentagem de PVC na matriz. (Teórico -■-; experimental -□-)

O valor considerado para a curva experimental das blendas com 0% de PVC foi o valor teórico para a fase SAN.

O ΔC_p calculado para a fase PVC da blenda diminui linearmente com a queda da concentração deste polímero na blenda. Entretanto, o ΔC_p experimental inicialmente diminuiu para a blenda com 10% de AES e com subseqüentes aumentos da concentração do AES, o ΔC_p volta a aumentar.

As curvas termogravimétricas e derivadas da curva termogravimétrica do PVC, AES e suas blendas estão apresentadas nas figuras 13 e 14.

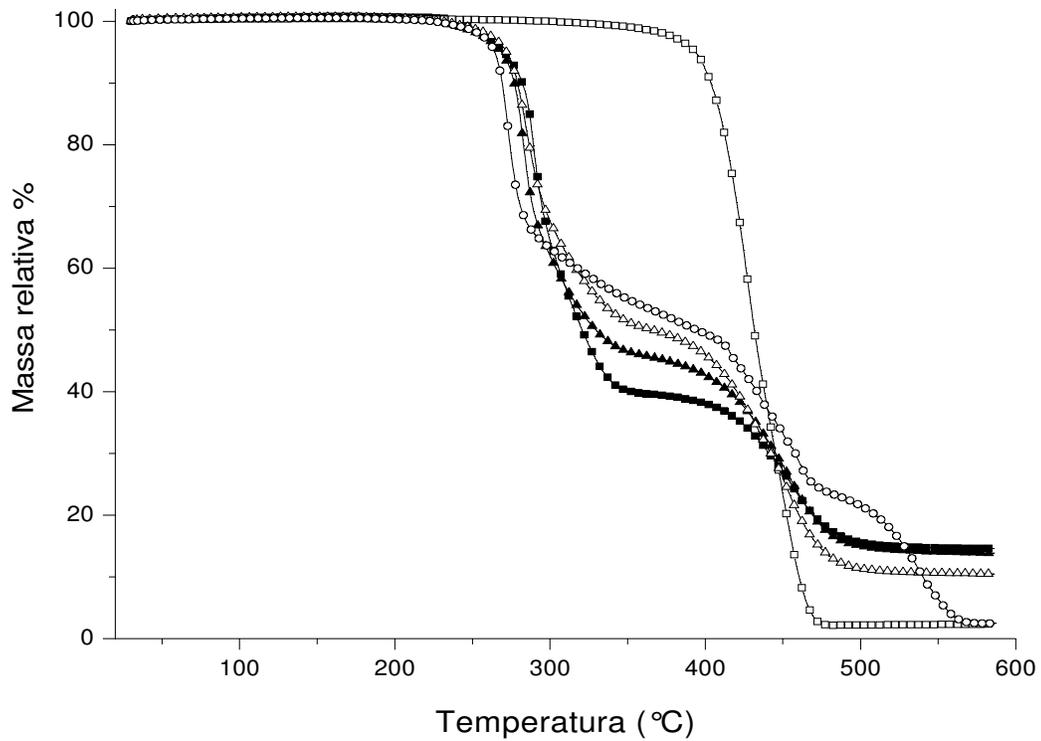


Figura 13: Curva termogravimétrica para PVC, AES e suas blendas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-)

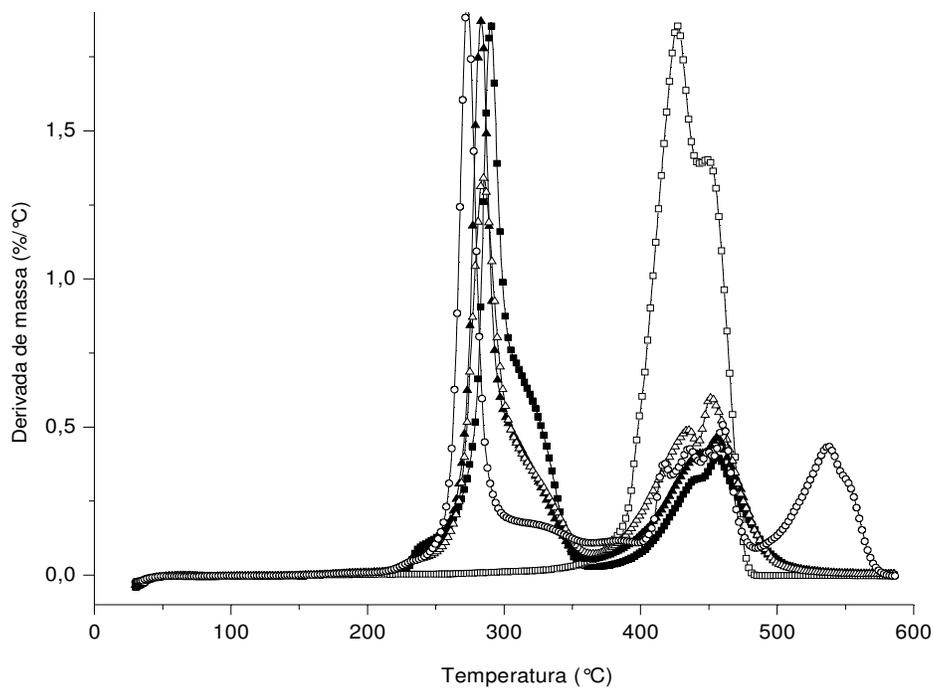


Figura 14: Derivada da Curva termogravimétrica para PVC, AES e suas blenda. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10% (-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-);PVC-AES 30% (-○-).

O resumo dos resultados obtidos na análise termogravimétrica é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Dados obtidos das curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas diferenciais para o PVC e o AES puros.

		PVC	PVC-AES 10%	PVC-AES 20%	PVC-AES 30%	AES
1º Processo	T _{inicial} (°C)	276	278	275	271	383
	T _{(dm/dt) Max}	290	283	284	283	427
	% massa	60	53	48	43	98
2º Processo	T _{inicial} (°C)	419	412	401	401	-
	T _{(dm/dt) Max}	456	454	453	453	-
	% massa	85	85	89	89	-

A adição do AES ao PVC diminuiu ligeiramente a T_{inicial} e T_{(dm/dT)_{max}} referente à primeira etapa de degradação térmica. Entretanto, para a segunda etapa de perda de massa, somente T_{inicial} se desloca para temperaturas mais baixas com a adição de AES.

Kuzelova e colaboradores [38] investigaram a influência da presença do copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila) na estabilização térmica do PVC em blendas de PVC/SAN. Os autores observaram que blendas de PVC/SAN sem o estabilizante térmico líquido a base de organo-estanho (di-n-butilestanho-2-etilexiltioglicolato) apresentam taxa de liberação de HCl durante o processo de degradação superior à do PVC puro sem estabilizante, sugerindo que o SAN atua como um acelerador do processo de deidrocloração nas blendas. Os autores sugerem que tal aceleração pode estar relacionada à formação do complexo –CN.HCl.

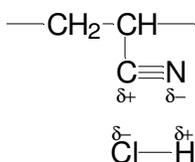


Figura 15: Reação de deidrocloração do PVC ativado por polarização.

Os autores também observaram que para as blendas imiscíveis de 50/50 a quantidade de estabilizante é de fundamental importância para a preservação da blenda submetida a temperaturas elevadas. Kuzelova e colaboradores também verificaram que o uso de estabilizantes térmicos a base de organo-estanho foi eficiente e que existe diferença na estabilidade térmica das blendas se o estabilizante for adicionado ao PVC puro ou na mistura do PVC com o copolímero SAN [38].

Chiantore e colaboradores [39] investigaram a degradação termo oxidativa do AES e de seus componentes. De acordo com os autores, a degradação é iniciada no EPDM através de um

mecanismo típico de oxidação hidrocarbônica. Para investigar os efeitos das interações entre as moléculas de EPDM e SAN na degradação em ar, o comportamento de perda de massa do EPDM-g-SAN foi comparado com o obtido de uma mistura física equivalente dos dois componentes. Os autores também compararam os resultados obtidos para blendas com a curva termogravimétrica simulada a partir de curvas termogravimétricas para o EPDM e o AES puros, assumindo um comportamento aditivo. Compostos voláteis começam a se formar em temperaturas ao redor de 300°C, tanto no caso do polímero enxertado, quanto no caso da mistura e a degradação ocorre em dois ou três diferentes estágios de decomposição. No copolímero enxertado, o principal processo de decomposição atinge a taxa máxima próximo a 420°C, mais de 30°C acima da temperatura observada para mistura. Essa diferença é provavelmente causada pela taxa de volatilização consideravelmente reduzida no copolímero enxertado [39].

O estágio final que ocorre a temperaturas superiores a 450°C concentra uma pequena parte de resíduos que devem ser altamente reticulados e dessa forma, se decompõem a taxas baixas. Essa fração final aproxima-se de 10% na mistura e 16 a 18% no copolímero enxertado [39].

Na comparação da mistura e copolímero enxertado com as amostras de EPDM e SAN puros tratados sob as mesmas condições, foi assumido que o início da perda de massa envolve principalmente as cadeias de SAN, as quais são as primeiras a sofrer cisão homolítica.

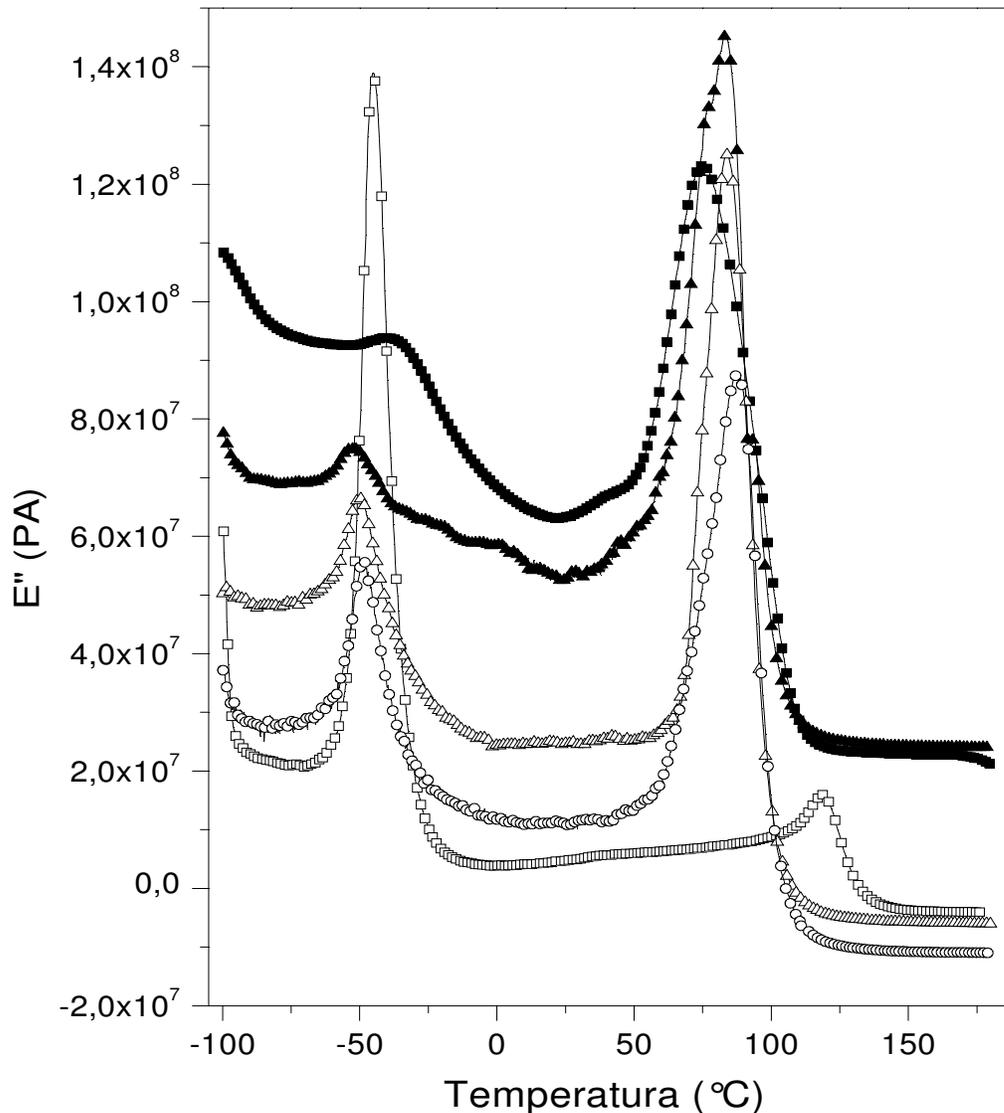
Neste trabalho foi feita a estabilização do PVC puro (antes da sua mistura com o AES) com estabilizante térmico a base de cálcio e zinco, o que provavelmente interfere no processo de termodegradação da blenda, impossibilitando conclusões precisas sobre a influência do AES na degradação térmica do PVC. As curvas termogravimétricas dos polímeros puros e de suas blendas, apresentadas na figura 13 mostram que não houve variação na temperatura de início de degradação térmica, logo a presença do AES não diminuiu nem aumentou a temperatura de início de degradação, talvez como consequência da ação do estabilizante térmico utilizado.

Para o primeiro processo de degradação, a variação de massa é a esperada para a reação de deidrocloração do PVC nas blendas. Isto significa que o PVC está sofrendo degradação sem a interferência do AES.

A miscibilidade do PVC com a fase SAN do AES foi avaliada também através de análise dinâmico-mecânicas, DMA. A temperatura de transição vítrea, T_g é determinada a partir das curvas de $E'' \times T$, tomando-se como sendo igual à temperatura correspondente ao máximo do pico.

Na Figura 16 são apresentadas as curvas de módulo de perda ($E'' \times T$) em função da temperatura para as blendas obtidas na extrusora e posteriormente injetadas e também do PVC e do AES puros injetados. Na curva referente ao AES puro, verifica-se um pico com máximo à -45°C, que corresponde à transição vítrea da fase EPDM e um outro pico com máximo em 119°C, que corresponde à transição vítrea da fase

SAN. O PVC puro apresentou um pico com máximo em 79°C e uma sutil variação do módulo a cerca de -30°C, referente à relaxação β deste polímero [40, 41]. As blendas são heterogêneas, uma vez que apresentam pelo menos duas transições vítreas, uma para a fase EPDM (~ -50°C) e outra relativa à mistura PVC/SAN



(80°C/129°C), que ocorrem numa temperatura intermediária à região de transição vítrea do PVC (80°C) e do SAN (129°C).

Figura 16: Módulo de perda em função da temperatura para os polímeros puros e para as blendas obtidas na extrusora e posteriormente injetadas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20%(-Δ-);PVC-AES 30%(-○-).

O comportamento das blendas pode refletir a miscibilidade do PVC com o SAN ou a somatória das relaxações de ambas as fases no caso de uma mistura imiscível. As blendas com diferentes proporções de PVC e AES apresentaram um pico principal na região de transição vítrea do PVC, ligeiramente deslocado para temperaturas maiores de acordo com o aumento da fração

AES da blenda, sugerindo que o PVC e o SAN apresentam algum grau de mistura.

Na Tabela 7 é apresentado o resumo dos resultados referentes à análise das curvas de DMA.

Tabela 7: Temperaturas de Transição Vítrea (T_g) obtidas das curvas de E'' x T para AES puro e suas blendas.

Curva	Temperatura da 1ª Transição (°C)	Temperatura da 2ª Transição (°C)
AES	- 45	118
PVC	-	80
PVC + AES 10%	- 51	82
PVC + AES 20%	- 49	85
PVC + AES 30%	- 48	86

Para confirmar a miscibilidade entre o PVC e a fase do SAN do AES, foi simulado o comportamento do módulo de perda a partir das curvas experimentais para o PVC e para o AES, considerando-se as composições das blendas e assumindo-se completa imiscibilidade das blendas.

Em outras palavras, a curva simulada representa a média ponderada dos comportamentos do AES e do PVC. Por exemplo: $E''_{\text{simulado}}(\text{blenda PVC-AES } 30\%) = [0,3 * E''_{\text{exp}}(\text{AES})] + [0,7 * E''_{\text{exp}}(\text{PVC})]$, para a blenda com 30% de AES.

As curvas E'' x T simuladas e experimentais são apresentadas na Figura 17.

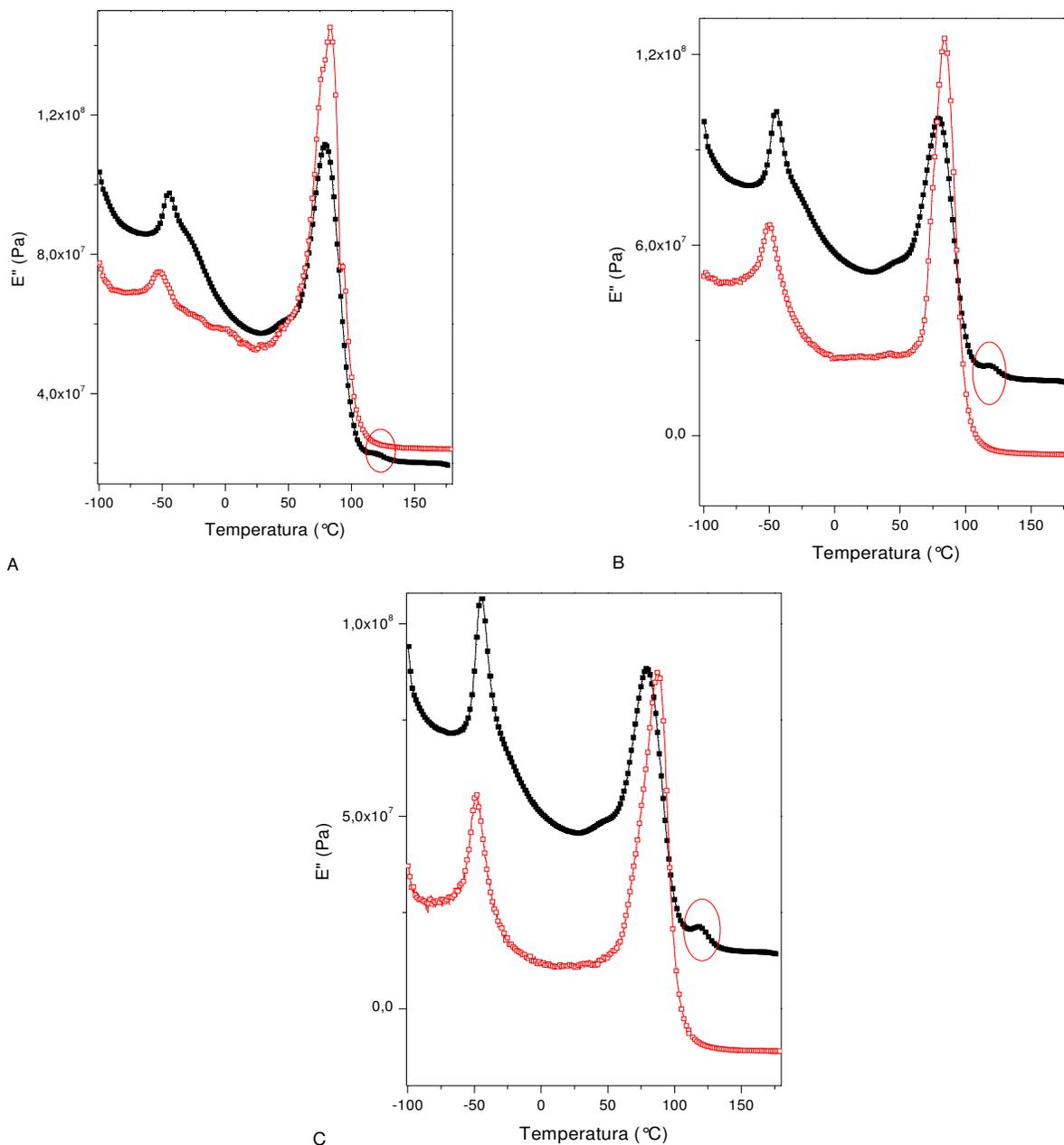


Figura 17: Curvas $E'' \times T$ simuladas(-■-) e experimentais(-□-) para as blendas contendo: A)10; B)20 e C)30% de AES.

O pico na curva $E'' \times T$ simulada em torno de 100°C está localizado a temperaturas ligeiramente inferiores em relação ao mesmo pico na respectiva curva experimental. Além disso, um pico de baixa intensidade referente à transição vítrea do SAN ($\sim 120^{\circ}\text{C}$) pode ser visto na curva simulada e não na experimental. Estes resultados sugerem que o PVC e a fase SAN do AES apresentam um certo grau de mistura.

Para as blendas de PVC/AES, observa-se também um deslocamento da temperatura de transição da fase EPDM para temperaturas inferiores à temperatura observada na curva do AES

puro. Para analisar melhor esta região, uma ampliação da imagem é apresentada na Figura 18.

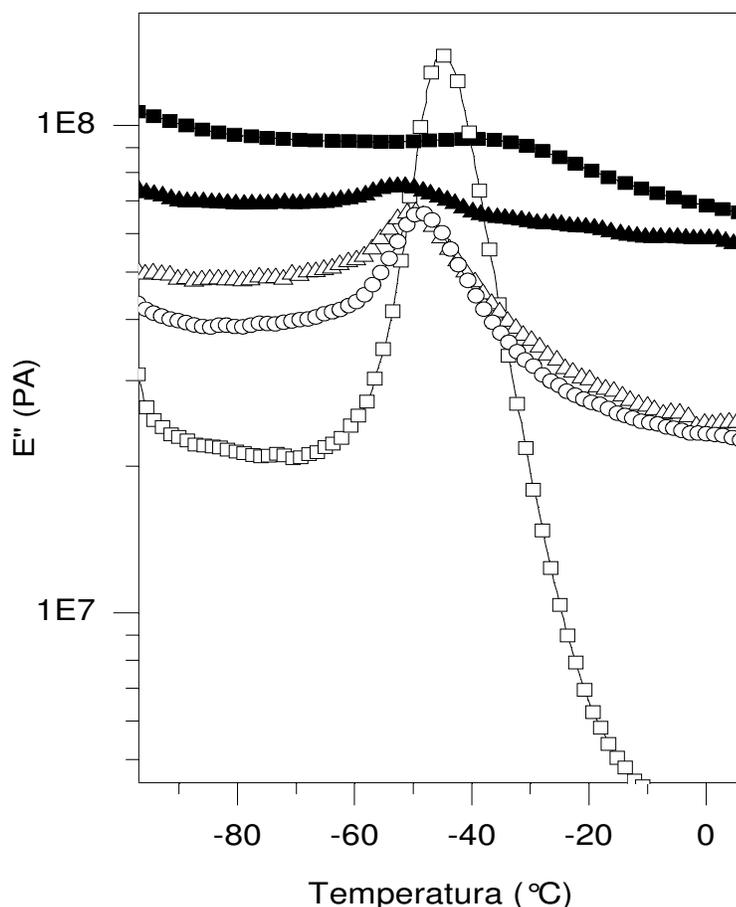


Figura 18: Ampliação da curva de $E'' \times T$ na região próxima à temperatura de transição vítrea da fase EPDM. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10%(-▲-); PVC-AES 20% (-△-);PVC-AES 30% (-○-).

O AES puro apresenta um pico com máximo à -45°C e as blendas com 10, 20 e 30% de AES apresentam seus picos com máximo à -52°C , -50°C e -48°C , respectivamente. Todas as blendas apresentaram uma sutil redução nas temperaturas de transição vítrea referente à fase EPDM.

Em geral, pouca atenção é dada às propriedades térmicas do elastômero disperso. Pode-se assumir que a tensão térmica gerada pela diferença no coeficiente de contração dos dois materiais influencia a mobilidade do polímero e conseqüentemente sua Tg. Na faixa de temperatura entre a Tg da matriz e a Tg do elastômero a contração da matriz é significativamente menor que a da fase elastomérica, ainda no estado líquido viscoso. Se a interação entre as partículas dispersas e a matriz é forte o suficiente para prevenir o descolamento, uma tensão termicamente induzida se desenvolve na partícula, isto é, ocorre uma dilatação das partículas de elastômero. Desta forma, a diminuição da Tg do elastômero oferece evidência macroscópica para uma tensão microscópica induzida termicamente [42].

Baseado no modelo de Mäder e colaboradores [42] é apresentado um modelo de comportamento térmico de um elastômero disperso em uma matriz que justifica essa diminuição da temperatura de transição vítrea para elastômeros dispersos em polímeros vítreos. Tal modelo pode ser observado na Figura 19.

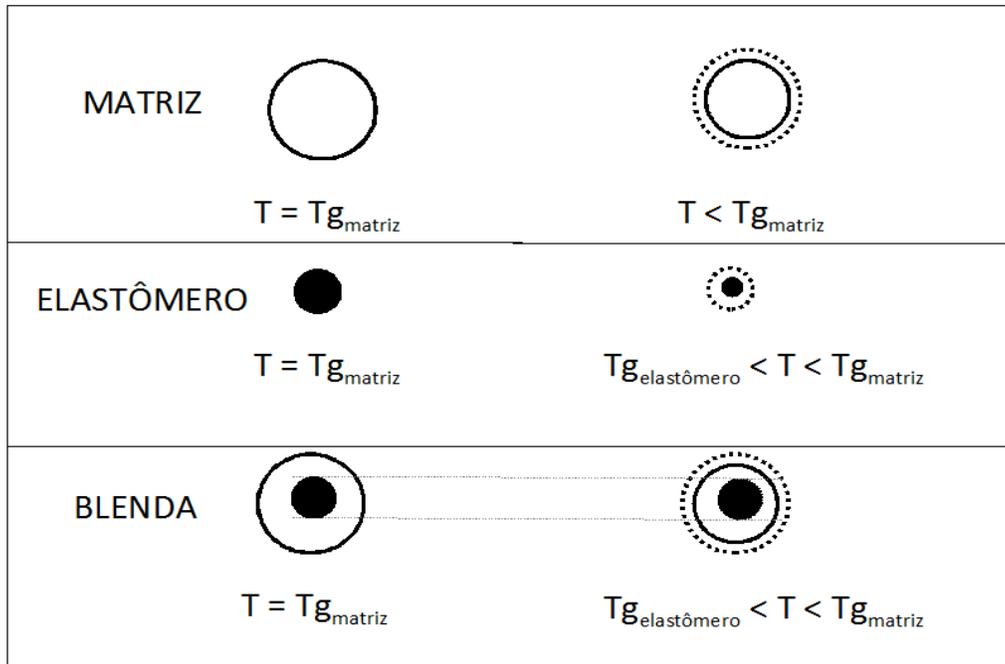


Figura 19: Modelo de comportamento térmico de uma fase elastomérica dispersa em uma matriz vítrea. O volume da matriz, da fase elastomérica e da blendagem é mostrado nas temperaturas $T = T_g$ da Matriz e $T < T_g$ da Matriz. As diferenças no encolhimento térmico entre matriz e elastômero é a origem da dilatação do volume na fase dispersa.

Dessa forma, pode-se também concluir através da observação do deslocamento dos picos de máximo próximo à temperatura de -45°C (referentes à fase EPDM) para temperaturas inferiores à temperatura observada para a mesma fase do AES puro é um indicativo de que o material apresenta uma boa adesão interfacial entre a matriz e a fase elastomérica. A miscibilidade parcial entre o PVC e a fase SAN do AES pode ser responsável por essa boa adesão.

Na Figura 20 são apresentadas as curva de módulo de armazenamento em função da temperatura para os polímeros puros e para as blendas de PVC e AES obtidas através de extrusão e posterior injeção.

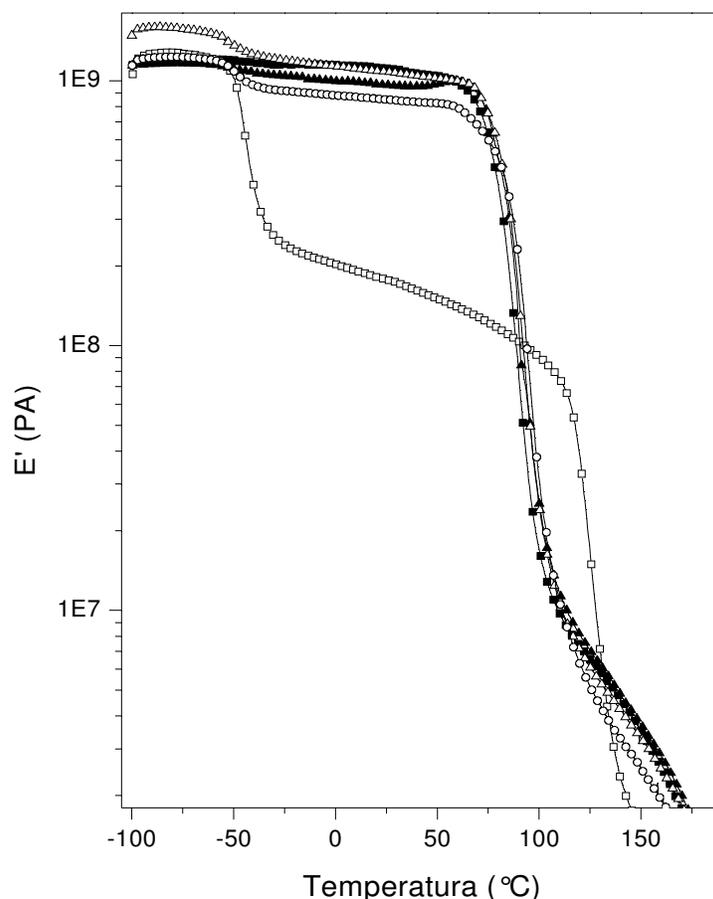


Figura 20: Módulo de armazenamento em função da temperatura para os polímeros puros e blendas preparadas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10% (-▲-); PVC-AES 20% (-△-); PVC-AES 30% (-○-).

A curva de $E' \times T$ para o PVC mostra uma queda principal em torno de 75°C , referente à transição vítrea do PVC. Para o AES observa-se uma queda do módulo de cerca de uma ordem de grandeza em torno de -40°C , referente à transição vítrea da fase EPDM, e uma outra queda de cerca de duas ordens de grandeza em torno de 120°C , referente à transição vítrea do SAN. As blendas apresentam uma sutil queda no módulo E' na região de transição vítrea do EPDM, cuja intensidade aumenta com o aumento da proporção de AES na blenda, e uma queda de mais de duas ordens de grandeza na região de transição vítrea do PVC. Este comportamento reflete a morfologia das blendas que é de domínios elastoméricos dispersos em uma matriz rígida.

As curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os polímeros puros e para as blendas de PVC e AES são apresentadas na Figura 21. A curva $\tan \delta \times T$ mostra um pico referente à transição vítrea para o PVC e dois picos nítidos para o AES, referente às transições vítreas das fases EPDM ($\sim -42^{\circ}\text{C}$) e SAN ($\sim 120^{\circ}\text{C}$). As blendas mostram uma variação muito sutil na linha de base, na região próxima à temperatura de transição da fase EPDM, sugerindo um deslocamento da temperatura do pico para valores inferiores a -42°C . Para a região próxima à temperatura de

transição vítrea da fase SAN e PVC, as blendas apresentam picos com máximos em temperaturas próximas à temperatura de transição vítrea do PVC puro, e com ligeiro deslocamento na direção da transição vítrea do SAN, conforme aumenta o teor de AES na blenda.

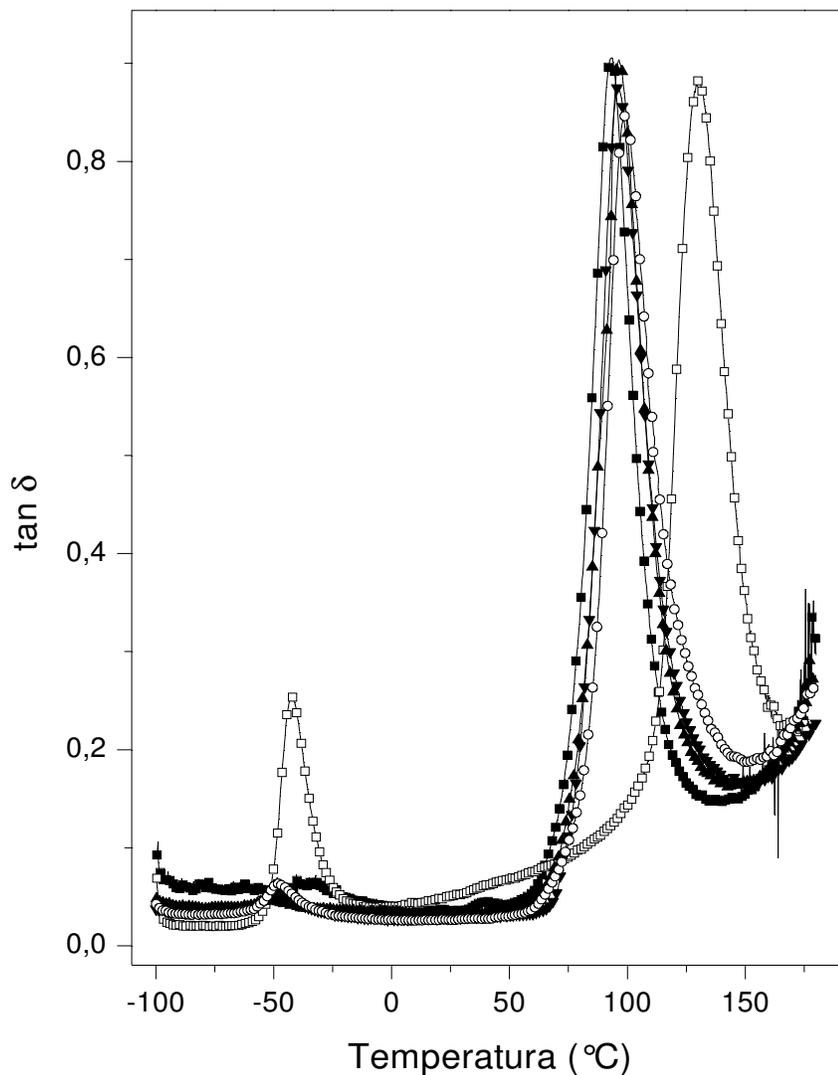


Figura 21: Fator de perda em função da temperatura para os polímeros puros e blendas preparadas. PVC (-■-); AES (-□-); PVC-AES 10% (-▲-); PVC-AES 20% (-Δ-); PVC-AES 30% (-○-).

Assim como para o módulo de armazenamento, foram traçadas as curvas simuladas para a tangente de δ para as blendas e comparadas com os resultados experimentais. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 22.

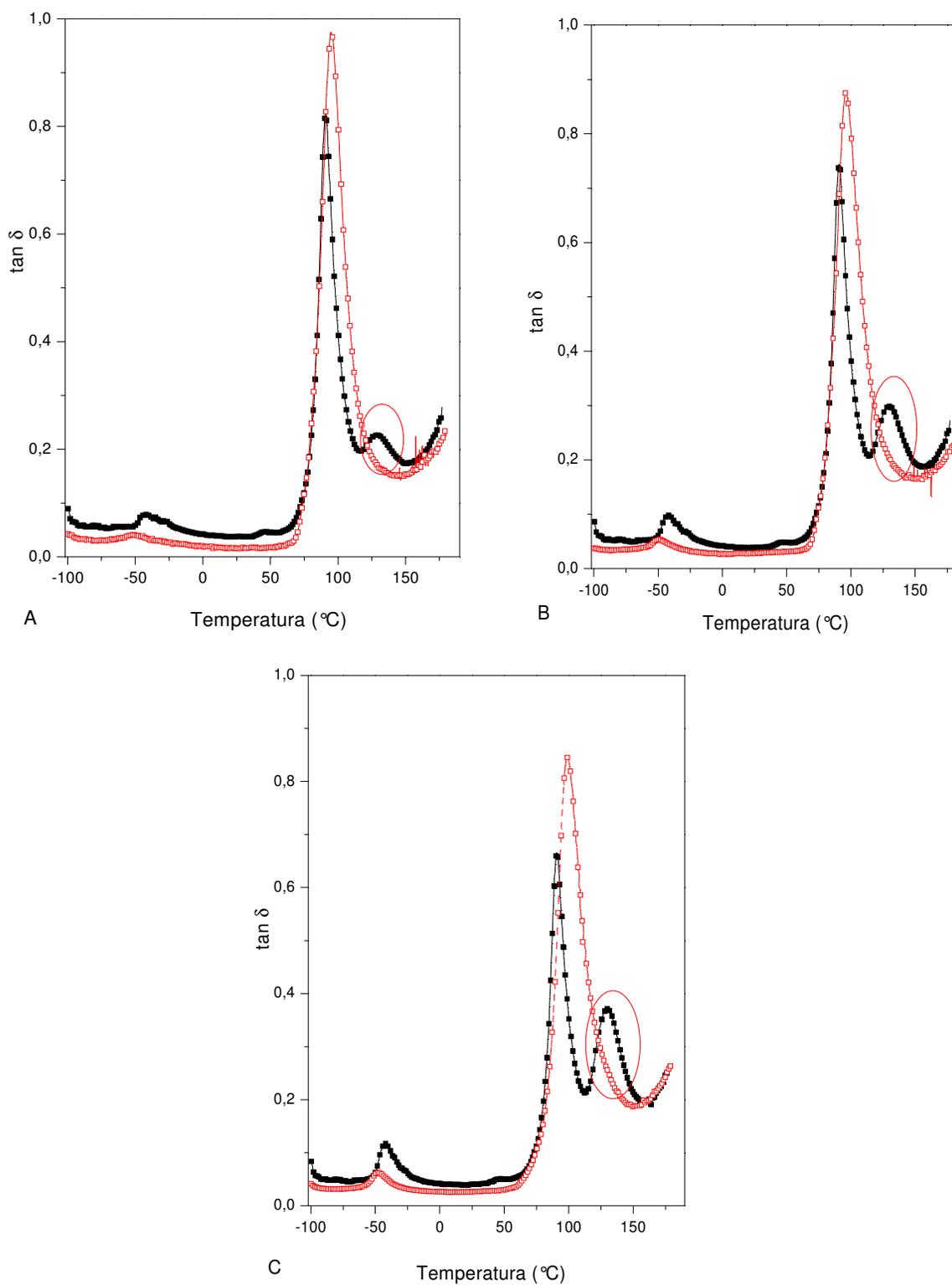


Figura 22: $\tan \delta$ x temperatura simuladas (-■-) e experimentais (-□-) para as blendas de A) 10; B) 20 e C) 30% de AES.

Nas curvas simuladas, a existência de um pico referente à transição vítrea do SAN, é evidente nas três composições de blendas preparadas. As curvas experimentais de $\tan \delta$ das blendas nitidamente

não apresentam relaxação nesta faixa de temperatura. Além disso, é possível observar o deslocamento do pico para temperaturas superiores às de transição vítrea do PVC, evidenciando, mais uma vez, que há uma miscibilidade entre o PVC e a fase SAN do AES.

4.3.2. Análises Morfológicas

As figuras 23, 24 e 25 mostram as micrografias das blendas de PVC com 10%, 20% e 30% de AES, respectivamente e as figuras 26 e 27 mostram a micrografia do AES e do PVC puros, todas obtidas através de microscopia eletrônica de varredura. Com exceção da amostra de PVC, para todas as outras amostras são apresentadas micrografias da fratura após o processo de extração do EPDM com hexano. O objetivo da extração foi verificar a forma como o EPDM está disperso na matriz rígida de PVC e SAN. Os orifícios observados nas figuras 23 a 25 são atribuídos ao espaço ocupado pela fase elastomérica. Estes orifícios sugerem que a fase dispersa encontra-se na forma próxima à de uma esfera. É possível observar que há um aumento no número de orifícios com o aumento da proporção de AES na blenda, porém o tamanho destes orifícios não varia significativamente para as diferentes blendas. Devido à composição complexa do AES e também ao método de extração adotado, não se pode garantir que os orifícios, no que diz respeito à forma e tamanho, reproduzem as características da fase EPDM. Assim, estas informações devem ser consideradas de forma relativa.

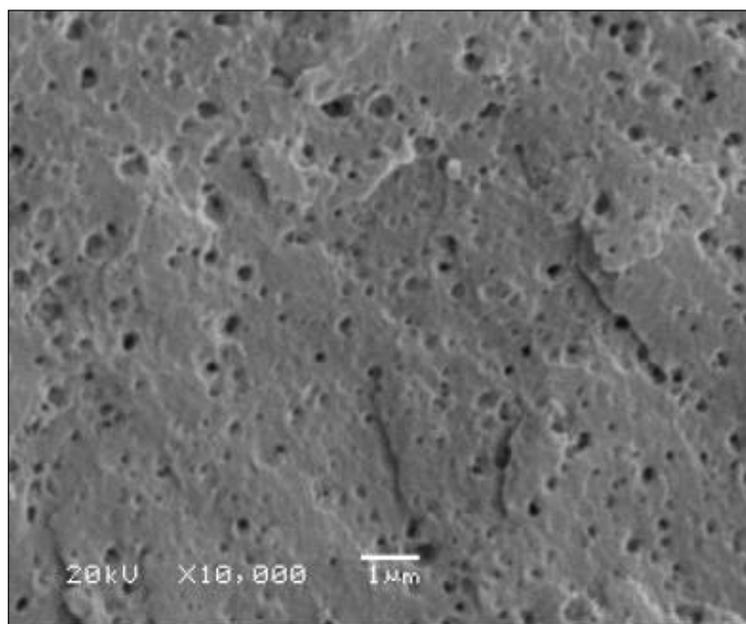


Figura 23: Micrografia eletrônica de varredura da fratura criogênica das blendas de PVC com 10% de AES depois da extração com hexano.

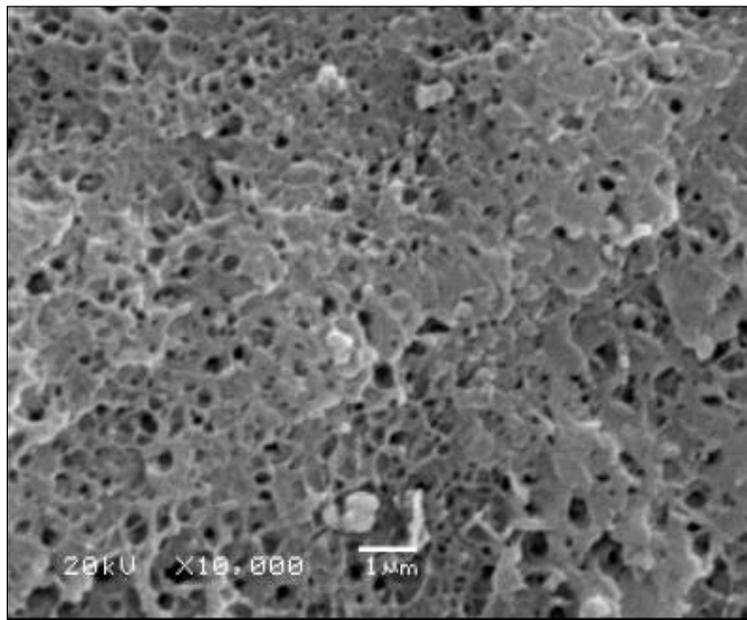


Figura 24: *Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica das blendas de PVC com 20% de AES depois da extração com hexano.*

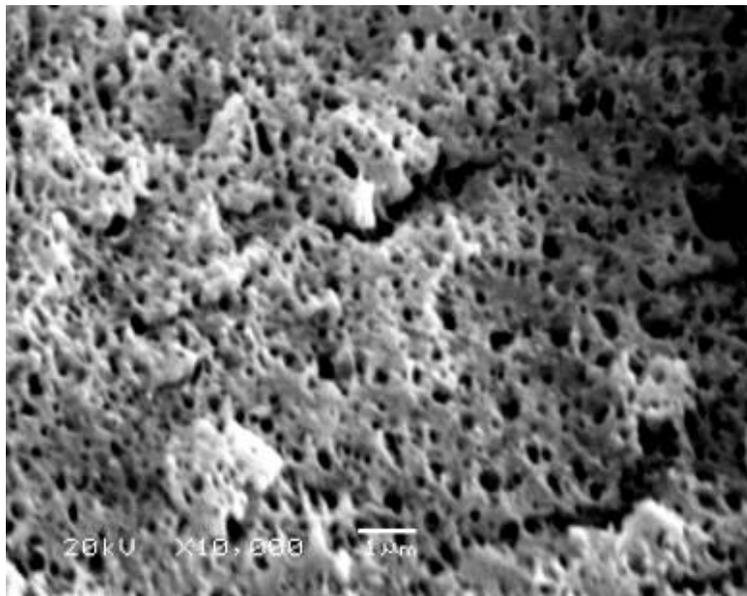


Figura 25: *Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica das blendas de PVC com 30% de AES depois da extração com hexano.*

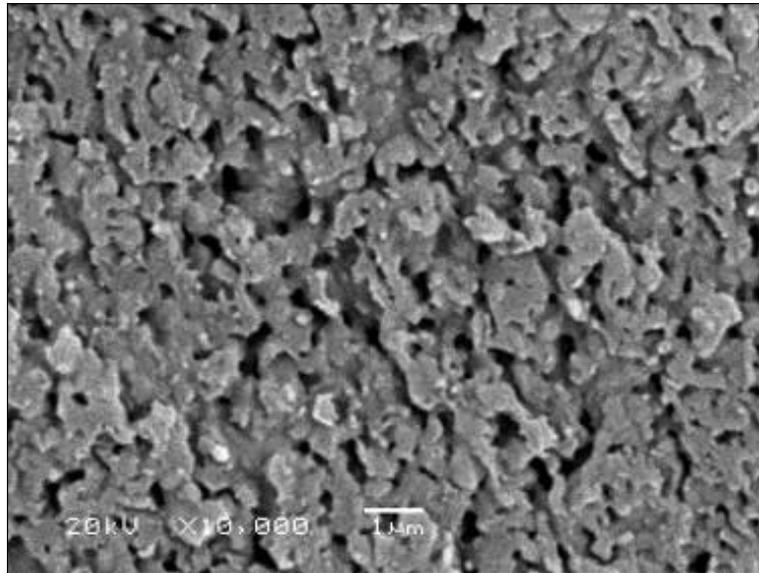


Figura 26: Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica de AES puro depois da extração com hexano.

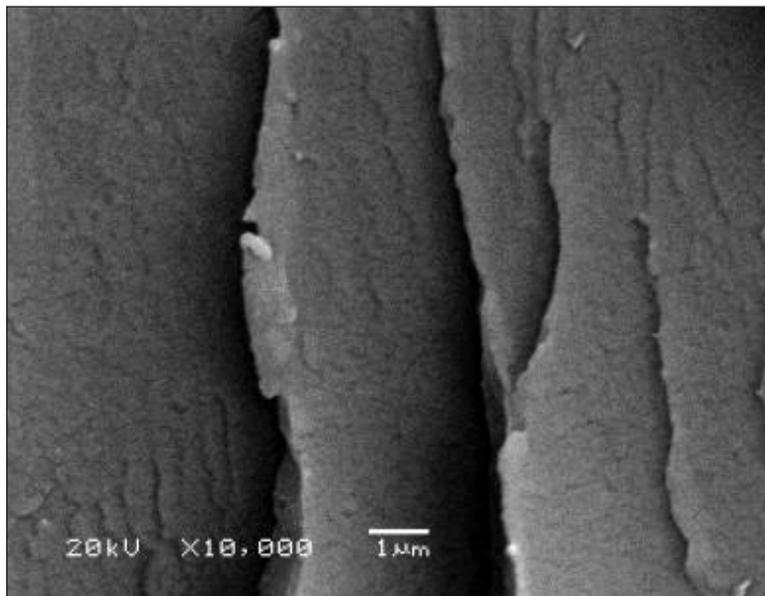


Figura 27: Micrografia eletrônica de varredura de fratura criogênica de PVC puro.

Para a determinação dos tamanhos de partícula através da análise das imagens das micrografias foram medidos os diâmetros de 400 a 600 partículas. A análise estatística do diâmetro das partículas de elastômero disperso na matriz dos resultados é apresentada na forma de gráfico de caixa na Figura 28.

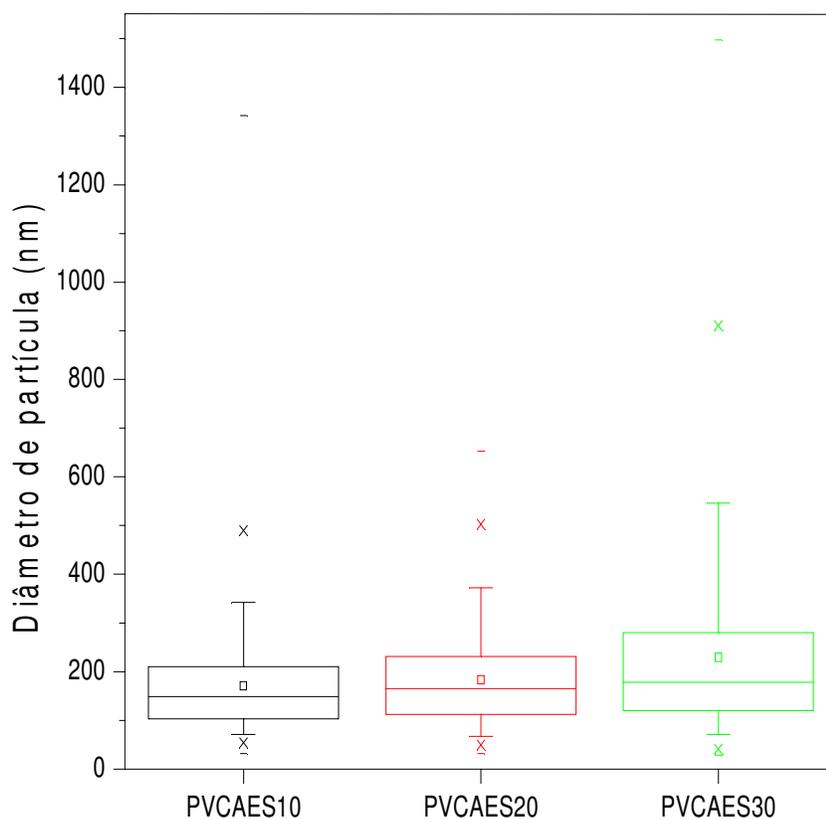


Figura 28: Box plot – análise estatística dos tamanhos e distribuição de tamanhos de partícula das blendas de PVC-AES, feita a partir da análise das imagens obtidas por MEV.

O resumo das informações de tamanho de partícula e a distribuição de tamanhos é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Análise estatística das medidas de tamanho de partícula obtidas por MEV.

Blenda	Média de tamanho de partícula (nm)	Mediana de tamanho de partícula (nm)	Valores entre a 25 ^a e 75 ^a posições (nm)	Valores entre a 5 ^a e 95 ^a posições (nm)
PVC-AES 10%	170	148	102 - 212	70 - 345
PVC-AES 20%	182	164	110 - 234	67 - 367
PVC-AES 30%	232	183	125 - 280	70 - 545

Os resultados mostram sempre valores de tamanho de partícula dentro da faixa indicada pela literatura como sendo a ideal para obter-se o máximo efeito de tenacificação pelo mecanismo de microfibrilamento: entre 0,1 e 1 μ m. Como é possível observar, não há uma variação muito significativa entre os diâmetros médios de partículas nas blendas com 10 e 20% de AES, enquanto a blenda com 30% de AES apresenta um aumento mais representativo do tamanho de partícula. As medianas aumentam de acordo com o aumento do teor de elastômero na blenda. A principal

diferença observada é na distribuição do tamanho de partícula, a qual aumenta com o aumento do teor de AES na blenda, principalmente na blenda com 30% de AES. Tal aumento pode ser devido a uma tendência à coalescência das partículas elastoméricas. Entretanto, a análise da morfologia feita a partir das amostras submetidas ao processo de extração da fase EPDM com hexano requer algumas considerações. Como já mencionado anteriormente, o AES é um material complexo composto por uma fração de SAN livre, uma fração de EPDM livre e uma fração do copolímero de enxertia EPDM-g-SAN. De acordo com a análise feita por Turchet e Felisberti [35], que fizeram a caracterização composicional do AES, a fração do copolímero de enxertia não é solúvel em hexano, logo, no processo de extração, somente a fase EPDM foi arrastada, mas não é possível fazer nenhuma afirmação sobre a forma como o EPDM-g-SAN está distribuído pela matriz.

Com o objetivo de entender melhor a distribuição das partículas de elastômero e do copolímero de enxertia pela matriz vítrea foram feitas micrografias das blendas através de microscopia eletrônica de transmissão. A fase EPDM da blenda foi corada por exposição a vapor de tetróxido de ósmio. As figuras 29, 30 e 31 mostram os resultados obtidos para as blendas de 10, 20 e 30% de AES, respectivamente.

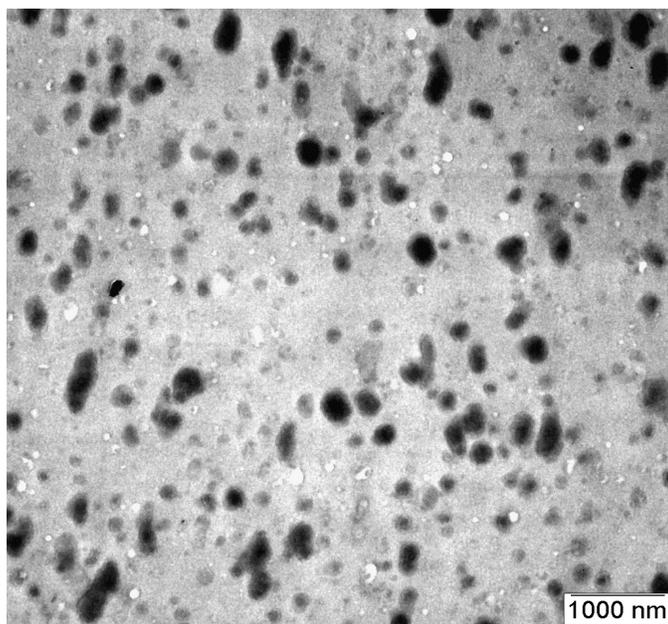


Figura 29: Micrografia eletrônica de transmissão de corte da blenda de PVC-AES 10%.

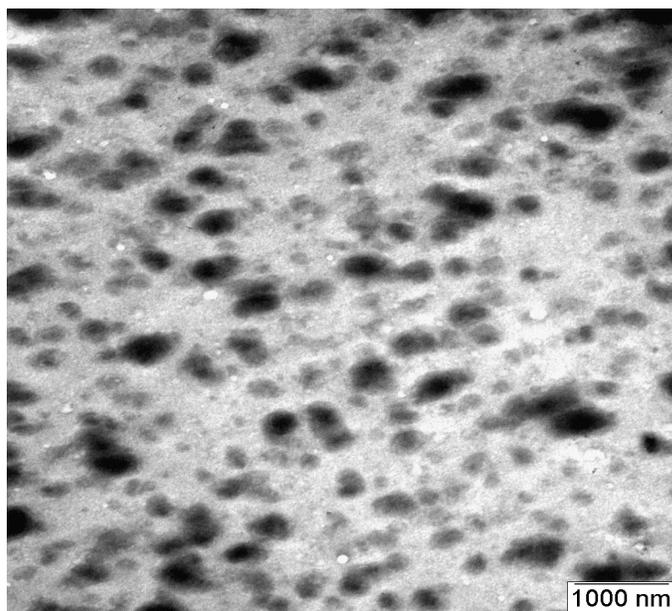


Figura 30: *Micrografia eletrônica de transmissão de corte da blenda de PVC-AES 20%.*

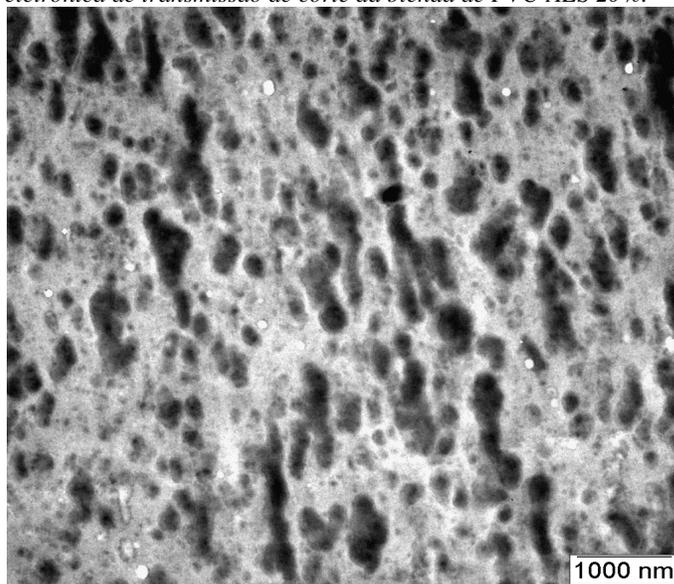


Figura 31: *Micrografia eletrônica de transmissão de corte da blenda de PVC-AES 30%.*

O tetróxido de ósmio cora componentes que apresentam duplas ligações C=C em sua composição. A fase EPDM do AES e EPDM-g-SAN apresentam esta insaturação, logo, foram coradas e podem ser observadas como regiões mais escuras nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). É possível observar que na blenda com 10% de AES (Figura 29) a distribuição da fase dispersa é predominantemente esférica. Conforme aumenta o teor de AES na blenda, o domínio começa a apresentar uma forma mais alongada e na blenda com 30% de AES pode-se dizer que há uma série de esferas unidas, formando uma estrutura de formato alongado, sugerindo a coalescência da fase dispersa. Outra evidência de miscibilidade entre a matriz e a fase SAN do AES é a interface difusa observada em todas as micrografias.

Assim como para as imagens obtidas por MEV, as micrografias obtidas por MET também foram analisadas através do *software* analisador de imagem e os resultados estatísticos desta análise são apresentados na Figura 32. Para a determinação dos tamanhos de partícula através da análise das imagens das micrografias foram medidos os diâmetros de 230 a 300 partículas.

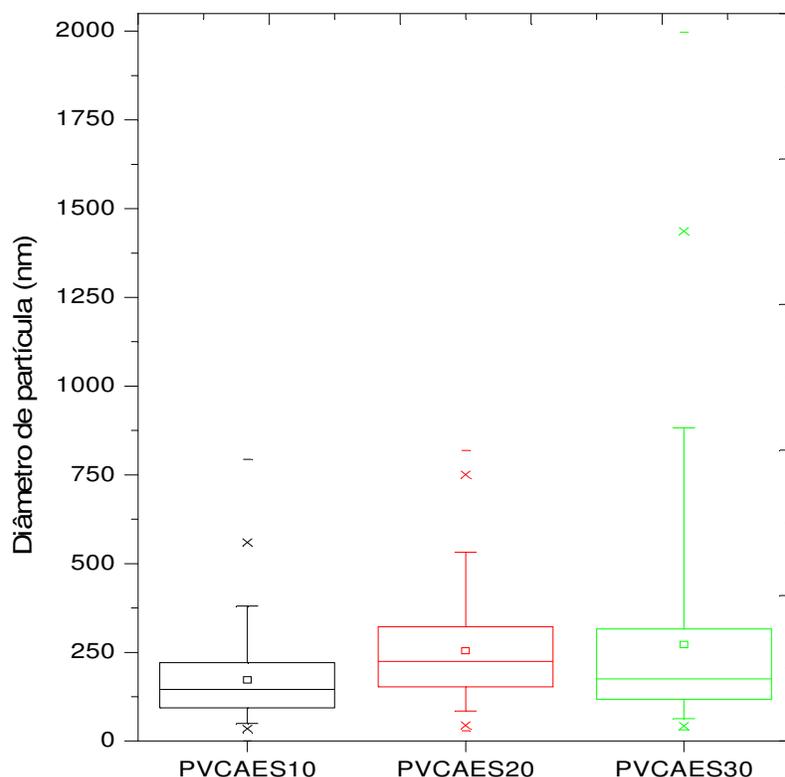


Figura 32: Gráfico de caixa – análise estatística dos tamanhos e distribuição de tamanhos de partícula das blendas de PVC-AES, feita a partir da análise das imagens obtidas por MET.

O resumo das informações obtidas está apresentado na Tabela 9.

Tabela 9: Análise estatística das medidas de tamanho de partícula obtidas por MET.

Blenda	Média de tamanho de partícula (nm)	Mediana de tamanho de partícula (nm)	Valores entre a 25 ^a e 75 ^a posições (nm)	Valores entre a 5 ^a e 95 ^a posições (nm)
PVC-AES 10%	175	147	94 - 227	49 - 384
PVC-AES 20%	240	222	152 - 320	82 - 530
PVC-AES 30%	269	171	119 - 320	66 - 890

A média dos tamanhos de partícula não apresenta uma variação significativa entre as blendas de 20 e 30% de AES, mas a média do tamanho das partículas da blenda de 10% é menor. Novamente, o parâmetro que mais varia é a distribuição do tamanho de partícula conforme aumenta o teor de AES na blenda, reforçando a hipótese de coalescência, já levantada na análise das imagens

obtidas por MEV.

A razão entre o comprimento e a largura das partículas é conhecida como razão de aspecto. Para poder calculá-la, é necessário fazer a razão entre o comprimento e a largura de cada partícula e analisar estatisticamente a distribuição da razão de aspecto. Foram medidas as larguras e comprimentos das partículas, respectivamente para as blendas com 10, 20 e 30% de AES. O resultado da análise está apresentado na figura 33.

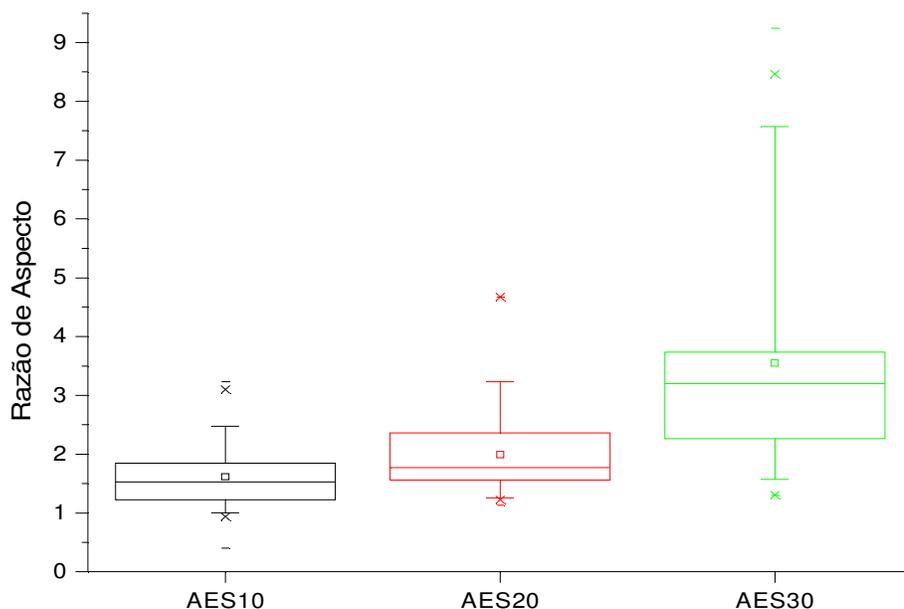


Figura 33: Gráfico de caixa (box plot) – análise estatística da razão de aspecto das partículas de elastômero das blendas de PVC-AES, feita a partir da análise das imagens obtidas por MET.

As médias de razão de aspecto das blendas de 10, 20 e 30% de AES são 1,6, 2,0 e 3,6 respectivamente. É claramente observável um aumento da razão de aspecto conforme aumenta o teor de AES na blenda, confirmando o alongamento das partículas conforme aumenta o teor de AES.

Comparando os resultados obtidos pelas duas técnicas microscópicas, é possível observar que as partículas encontradas apresentam uma sutil diferença de tamanho, sendo ligeiramente maiores para a microscopia de transmissão. Possivelmente, a diferença observada refere-se à fração EPDM-g-SAN, que é contrastada pelo corante no preparo da amostra para a técnica de transmissão, mas não é arrastada pelo processo de extração realizado durante o preparo da amostra para o MEV. A microscopia eletrônica de transmissão permite conclusões mais apuradas sobre as imagens pois permite a visualização das fases presentes na blenda, enquanto a técnica de fratura e extração por solvente pela qual a mostra é submetida antes da microscopia de varredura pode introduzir distorções no material alterando a morfologia.

Para que um material apresente boas propriedades mecânicas, o elastômero deve estar distribuído uniformemente pela matriz, ter uma boa adesão a ela e um tamanho de partícula adequado para a máxima cavitação do elastômero e, conseqüentemente maior absorção da energia de impacto. As análises de DSC e DMA sugeriram certo grau de mistura do PVC com o SAN e essa miscibilidade parcial deve permitir que as partículas de AES fiquem aderidas à matriz de PVC. Além disso, a análise morfológica sugere uma dispersão do EPDM pela matriz. Desta forma, há uma expectativa da melhora das propriedades mecânicas das blendas de PVC/AES em relação ao PVC puro.

É bem conhecido que copolímeros em bloco e enxertados contendo segmentos com a mesma estrutura química que as heterofases em uma blenda binária incompatível, são capazes de compatibilizar tais misturas. Quando localizadas na interface entre os polímeros imiscíveis, os copolímeros em bloco diminuem a tensão interfacial, dispersando desta forma a blenda polimérica em pequenos domínios devido à redução da coalescência das partículas estabilizadas. Conseqüentemente, as blendas podem mostrar ductibilidade melhorada por causa da melhora na transferência de forças das diferentes fases [6].

Segundo Scott e colaboradores [43], a morfologia que se desenvolve desde a forma de pó ou “pellet” (grânulos) até gotas submicrométricas, influencia de forma decisiva as propriedades físicas do produto final. De acordo com o autor, o conhecimento do mecanismo de desenvolvimento da morfologia seria útil para o desenho de equipamentos com melhora das capacidades de mistura para cada sistema de dois ou mais componentes [43]. As partículas de elastômero poderiam ter suas dimensões uniformizadas através da melhora da capacidade de mistura do sistema. Entretanto, a otimização dos resultados não é o objetivo do trabalho, somente a avaliação do potencial do AES como agente tenacificante para o PVC, que poderá ser comprovada a seguir, com os resultados dos ensaios de resistência ao impacto.

4.3.3. Propriedades Mecânicas

Na Tabela 10 e na Figura 34 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod para os polímeros puros e para as blendas.

Tabela 10: Resistência ao Impacto Izod em função do teor de AES na blenda.

% AES na Blenda PVC/AES	Resistência ao Impacto Izod (J/m)
0	9 ± 2
10	21 ± 4
20	188 ± 27
30	245 ± 11
100	125 ± 6

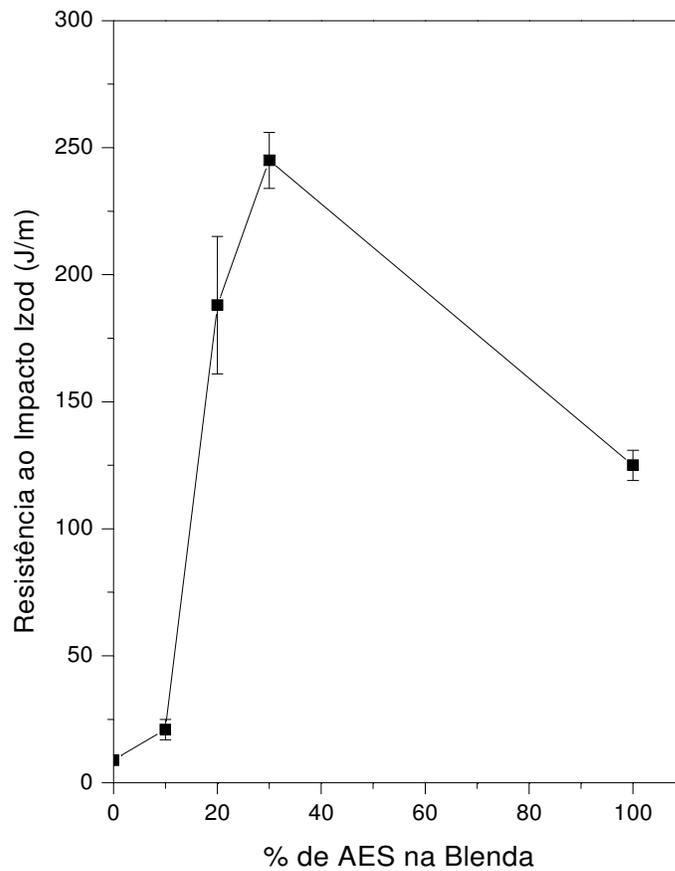


Figura 34: Resistência ao impacto Izod em função do teor de AES na blenda.

A blenda com 10% de AES apresentou um aumento de pouco mais de duas vezes a energia de impacto do PVC puro. Entretanto as blendas de 20 e 30% de AES apresentaram um aumento de 20 e 26 vezes, respectivamente, mostrando que o AES é um agente de tenacificação eficiente para o PVC.

Alguns valores de resistência ao impacto verificados para o PVC puro e para blendas com EPDM e CPE, obtidos por Lee e Chen [9] estão listados Tabela 1.

Tabela 11: Energia de Impacto Izod em PVC e blendas de PVC com diferentes modificadores de impacto.

Modificador	Energia de Impact Izod (J/m)
PVC puro	4
PVC + 5phr EPDM (não compatibilizado)	3
PVC + 10phr EPDM (não compatibilizado)	3
PVC + 15phr EPDM (não compatibilizado)	3
PVC + 20phr EPDM (não compatibilizado)	3
PVC + 5phr CPE (42% CI)	6
PVC + 10phr CPE (42% CI)	8
PVC + 15phr CPE (42% CI)	13
PVC + 20phr CPE (42% CI)	80
PVC + 10phr CPE (25% CI) + 10phr EPDM	30
PVC + 20phr CPE (25% CI) + 10phr EPDM	65

De acordo com Lee e Chen [9], a blenda binária de PVC/EPDM além de imiscível é incompatível e os autores conseguiram algum grau de compatibilização entre o PVC e o EPDM, fazendo a mistura a partir de uma blenda de PVC/CPE, compatível.

Entretanto, pelos valores de energia de impacto obtidos à temperatura ambiente por Lee e Chen [9], listados na Tabela 11, as blendas de PVC e AES obtidas neste trabalho com teor de EPDM de 10 e 15% (respectivamente, as blendas PVC-AES 20% e PVC-AES 30%) apresentam valores de resistência ao impacto superiores ao da blenda de PVC/CPE e também da blenda ternária de PVC/CPE/EPDM.

Considerando o trabalho de Tseng [18], pode-se dizer que a blenda de PVC com 30% de AES supera os valores de resistência considerados adequados para aplicações exteriores (213,5 J/m) e que foram atingidas com a adição de 5,2% de modificador de impacto.

Também foram feitos os ensaios mecânicos de tração dos corpos de prova preparados com os polímeros puros e com as blendas.

Os resultados dos ensaios de resistência mecânica sob tração, flexão e compressão são obtidos como curvas de tensão *versus* deformação. Os ensaios são realizados através da aplicação de uma sollicitação ao material sob condições controladas, geralmente deformação a velocidade constante, até a ruptura do material ou até que a tensão ou deformação alcance um valor pré-estabelecido. Na figura 35 são apresentadas as médias das curvas de 5 corpos de prova para cada uma das blendas preparadas e também para o PVC e o AES puros.

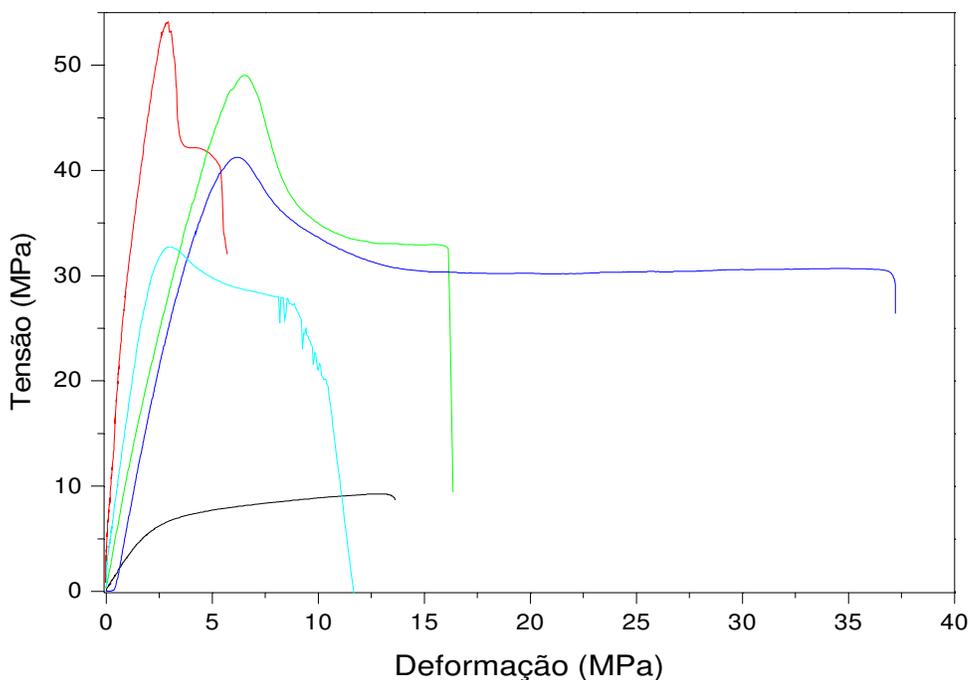


Figura 35: Curvas médias de Tensão x Deformação para PVC, AES e suas blendas. (-)AES; (-)PVC; (-)PVC-AES10%; (-)PVC-AES20%; (-)PVC-AES30%.

Na Tabela 12 são apresentados os resultados na forma de média e desvio padrão de pelo menos 5 corpos de prova dos polímeros puros e de cada uma das blendas.

Tabela 12: Resumo das Propriedades mecânicas analisadas pelo ensaio de tração.

% de AES nas Blendas	0	10	20	30	100
Alongamento (%)	5±2	12±3	23±2	8±2	8±2
Resistência à tração (MPa)	55±3	51,7±0,4	43,7±0,2	36±0,14	9±0,6
Módulo Elástico	3943±927	1979±175	1918±75	1701±66	524±80

Na Figura 36 são apresentados os resultados de alongamento na ruptura, resistência à tração e módulo elástico dos materiais analisados.

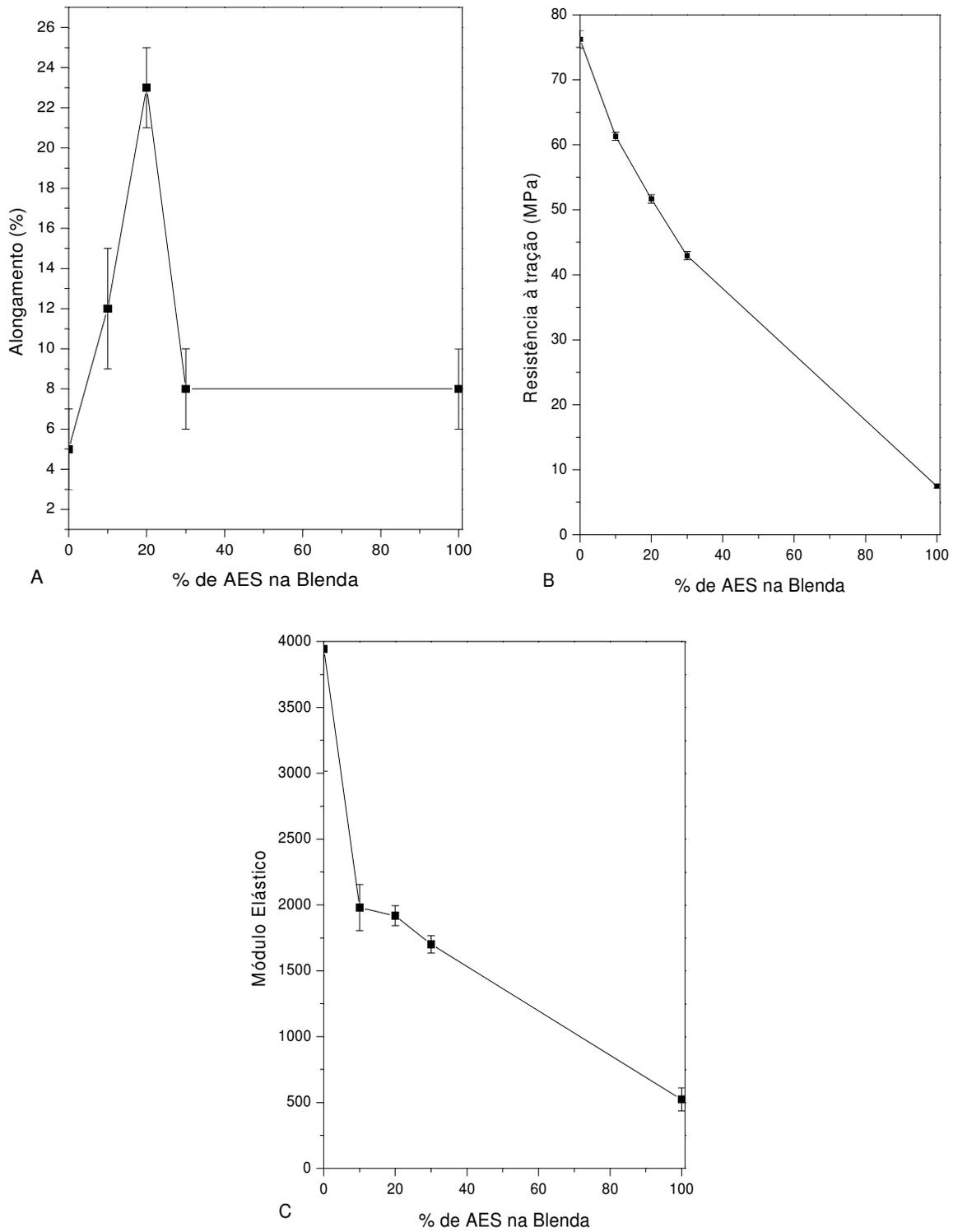


Figura 36: A) Alongamento na ruptura; B) Resistência à tração; C) Módulo Elástico em função do teor de AES na blenda.

Com exceção da blenda de 30%, o alongamento na ruptura para as blendas é superior ao dos

componentes puros e aumenta com o aumento do teor de AES.

Na figura 36B é possível observar que as blendas de 10, 20 e 30% de AES apresentam valores de Tensão Máxima intermediários aos valores de resistência à tração dos polímeros puros.

E finalmente, o módulo elástico das blendas de PVC e AES também apresentam valores intermediários aos valores de módulo dos polímeros puros, como pode ser observado na figura 36C.

Também foram feitos os Ensaio de Flexão de 3 pontos, cujos resultados estão na Tabela 13.

Tabela 13: *Resumo das Propriedades mecânicas analisadas pelo ensaio de flexão.*

% de AES nas Blendas	0	10	20	30	100
Força Máxima (N)	71±2	57,7±0,5	48,3±0,6	40,0±0,7	7,0±0,3
Resistência à flexão (MPa)	76±1	61,3±0,6	51,7±0,7	42,9±0,6	7,5±0,3
Módulo de Flexão	3118±48	2663±38	2302±77	2044±34	446±248

A figura 37 apresenta os gráficos de resistência à flexão e módulo de flexão para os ensaios de flexão realizados.

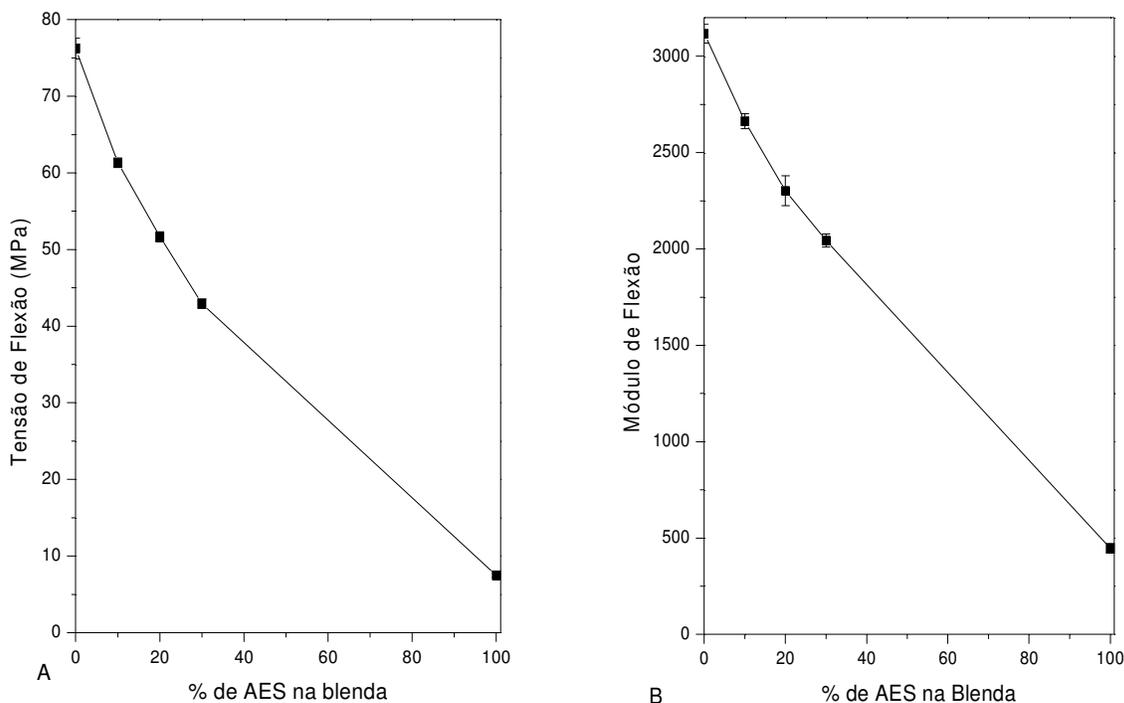


Figura 37: A) Tensão Máxima e B) Módulo de Flexão em função do teor de AES na blenda.

Os resultados de ensaio de flexão mostram uma queda contínua de resistência à flexão e módulo de flexão em função do aumento do teor de AES na Blenda.

O ensaio de dureza é um teste aplicado com bastante frequência por produtores de compostos rígidos de PVC. Ele é frequentemente associado à resistência à queda de embalagens e

também resistência interna de tubos e conexões. A incorporação de borracha em uma matriz rígida interfere significativamente nos valores de dureza de um material. Na tabela 14 é possível observar a influência da mistura do AES ao PVC nos valores de dureza Shore D.

Tabela 14: Valores médios de dureza para os polímeros puros e suas blendas em diferentes proporções.

% PVC	% AES	Dureza média (Shore D)
100	0	81,2±0,2
90	10	79,5±0,3
80	20	75,70±0,01
70	30	73,7±0,4
0	100	43,3±0,3

Na Figura 38 é possível observar a variação na dureza conferida pela presença de uma fase elastomérica.

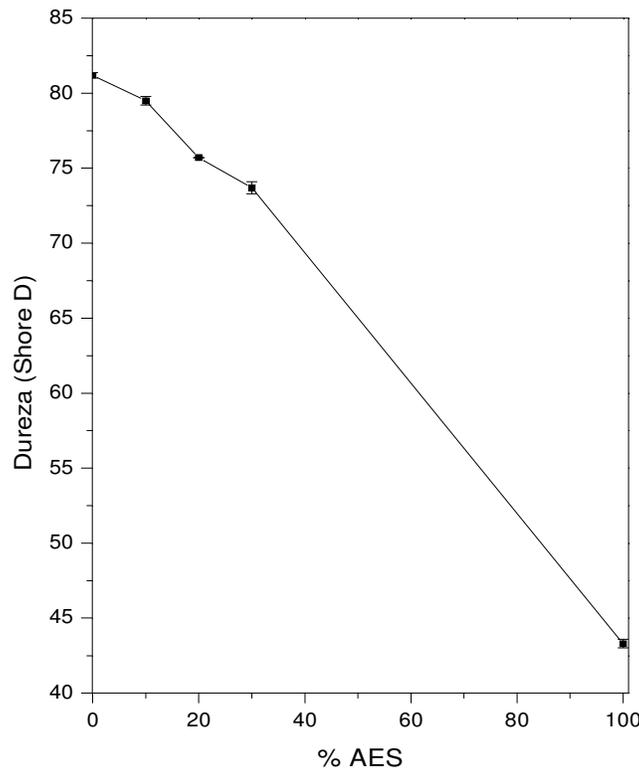


Figura 38: Dureza das blendas em função da composição

As blendas sugerem uma diminuição linear nos valores de dureza conforme aumenta o teor de AES.

5. Conclusões

Baseados nas análises de resultados de Análise Térmica, tanto através da Calorimetria Diferencial de Varredura, quanto para a Análise Dinâmico-Mecânica, foi possível concluir que o polímero de PVC apresenta miscibilidade, ainda que parcial com a fase SAN do polímero AES. Como consequência, a fase EPDM do AES encontra-se ancorada e aderida à matriz da blenda, sendo isto responsável pelo aumento significativo na energia de impacto das blendas que atingiram 20 e 26 vezes a energia de impacto do PVC puro, respectivamente para as blendas de 20 e 30% de AES. A eficiência da adesão entre as fases também é evidenciada pela redução da temperatura de transição vítrea da fase EPDM para as blendas se comparada à temperatura de transição vítrea do AES puro.

De forma geral, as propriedades mecânicas de resistência ao impacto e alongamento na ruptura das blendas superam as propriedades de polímeros puros, indicando um sinergismo, o qual é consequência de uma boa adesão interfacial promovida pela miscibilidade, ainda que parcial entre o PVC e a fase SAN do AES.

Também se pode dizer que, através do uso do AES em blendas com PVC, tem-se uma maneira alternativa para a compatibilização do PVC e do EPDM.

6. Referências Bibliográficas

- [1] Rodolfo Jr., A., Nunes, L.R., Ormanji, W.; “Tecnologia do PVC”; 2ª Edição; Pro Editores; São Paulo, 2006
- [2] Utracki, L.A.; “Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology”, 1st; Hansen Publishers; N.Y.; 1990
- [3] Feldman, D.; Polyblend Compatibilization *J. of Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chemistry* **42** (2005), 587-605.
- [4] Peng, J., Wei, G., Zhang, Y.; Studies on mechanical and rheological properties of poly(vinyl chloride) modified with elastomers and rigid organic particles *J. of Appl. Polym. Sci.* **88** (2003), 2478-2483.
- [5] Burke, D. M. Ambient mechanical properties of impact-modified polyvinyl chloride and methyl methacrylate copolymer blends *J. of Vinyl and Addit. Technol.* **2**, N°3 (1996), 202 --206.
- [6] Kroeze, E., Brinke, G. and Hadziioannou, G. Compatibilization of blends of low density polyethylene and poly(vinyl chloride) by segmented EB(SAN-block-EB)_n block copolymer *Polymer* **38** N°2 (1996), 379-389.
- [7] Paul, D.R.; Bucknall, C.B.; “Polymer Blends”, Vol. 1 and 2; John Wiley & Sons, Inc, N.Y. 2000.
- [8] Hsu, W. P.; Phase Behavior of ternary polymer blends with hydrogen bonding *J. of Appl. Polym. Sci.* **92** (2004), 2797-2802.
- [9] Lee, Y. D.; Chen C. M.; Properties of PVC/CPE/EPDM polyblends *J. Appl. Polym. Sci.* **33** (1987), 1231-1240.
- [10] Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T.; “Polymer-Polymer miscibility”, Academic Press, Inc; N.Y. 1979.
- [11] Zhou, L.; Wang, X.; Lin, Y.; Yang, J.; Wu, Q. Comparison of the toughening mechanisms of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene and poly(vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer blends *J. of Appl. Polym. Sci.* **90** (2003), 916-924.
- [12] Koning, C; Duin, M.; Van. Pagnouille, C. Strategies for compatibilization of polymer blends *Prog Polym. Sci.* **23** (1998), 707-757.
- [13] Bucknall, C.B.; “Toughened Plastics”, Applied Science Publisher, London 1977.
- [14] Mano, E.B.; “Polímeros como Materiais de Engenharia”; 1ª Edição; editora Edgard Blücher; São Paulo 1991.
- [15] Rabello, M.; “Aditivação de Polímeros”; 1ª Edição; Artliber Editora; São Paulo 2000.
- [16] Turchette, R., Felisberti, M.I., Caracterização composicional do AES – um copolímero de enxertia de poli(estireno-co-acrilonitrila) em poli(etileno-co-propileno-co-dieno) *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **16**, N°2 (2006), 158-164.

- [17] Allsopp, M.W., Vianello, G., Poly(vinyl chloride) in "Ulman's Technical Enciclopedia"; Wiley; 2005.
- [18] Tseng, A.A., Borrosky, M.A., O'Connor, S.M. Knotts, J.J.; Impact behavior of modified PVC for outdoor applications *Adv.in Polym. Tech.***10** N°3 (1990), 205-218.
- [19] Aouachria, K.; Belhaneche-Bensemra, N. Miscibility of PVC/PMMA blends by vicat softening temperature, viscometry, DSC and FTIR analysis *Polymer Testing* **25** (2006), 1101-1108.
- [20] Belhaneche-Bensemra, N., Bedda, A., Analyse de la Relation structure-proprietes des melanges PVC-PMMA *Ann. Chim. Sci. Mat.* **26** N°3 (2001), 79-90.
- [21] Park, D.J.; Ha, C.S.; Cho, W.J. Synthesis and properties of vinyltrimethoxysilane-EPDM-styrene graft terpolymer *J. Appl. Polym. Sci.* **67** (1998), 1345-1352.
- [22] Park, D.J.; Ha, C.S.; Cho, W.J. Synthesis and properties of methyl methacrylate-EPDM-styrene graft terpolymer *J. Appl. Polym. Sci.* **54** (1994), 763-770.
- [23] Larocca, N.M.; Hage, E.Jr.; Pesan, L.A. Toughening of poly(butylene terephthalate) by AES terpolymer *Polymer* **45** (2004), 5265-5277.
- [24] Chiantore, O.; Lazzari, M.; Ravanetti, G.P.; Nocci, R. Thermal Characterization of ethylene-propylene-diene rubber grafted with styrene-acrylonitrile copolymers *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **51** (1992), 249-262.
- [25] Turchette, R., Blendas de PMMA e AES: morfologia e propriedades mecânicas, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP, 2002
- [26] Bassani, A.; Pessan, L.A.; Hage, E.Jr. Propriedades mecânicas de blendas de nylon-6/acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) compatibilizadas com o copolímero acrílico reativo (MMA-MA) *Polímeros* **12** N°2 (2002), 102-108.
- [27] Kim, J.H.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. Miscibility of poly(vinyl chloride) with styrene/acrylonitrile copolymers *J. of Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **27** (1989), 2211-2227.
- [28] Kim, C.H.; Park, J.K. and Hwang, T.S. Effect of intramolecular interactions on the miscibility windows of PVC blends with modified SAN copolymers *Polym. Eng. and Sci.***36** (1996), 535-540.
- [29] Perera, M.C.S.; Ishiaku U.S.; Ishak Z.A.M. Characterisation of PVC/NBR and PVC/ENR50 binary blends and PVC/ENR50/NBR ternary blends by DMA and solid state NMR *Euro. Polym. J.* **37** (2000), 167-178.
- [30] Arayaprane, W., Prasassarakich, P., Rempel, G.L., Blends of poly(vinyl chloride) (PVC)/Natural rubber-g-(styrene-co-methyl methacrylate) for improved impact resistance of PVC *J.of Appl.Polym.Sci.* **93** (2004), 1666-1672.
- [31] Effler, L.J., Berard, M.T., Enhanced impact modifier for rigid PVC formulations *J. of Vinyl & Addit. Tech.* **9** N°1 (2003), 19-25.

- [32] Liu, Z.H., Zhang, X.D., Zhu, X.G., Li, R.K.Y., Qi, Z.N., Wang, F.S., Choy, C.L., Effect of morphology on the brittle ductile transition of polymer blends: 4. Influence of the rubber particle spatial distribution in poly(vinyl chloride)/nitrile rubber blends *Polymer* **39** N°21 (1998), 5035-5045.
- [33] Petrich, R.P., Impact reinforcement of poly(vinyl chloride) *Polym. Eng. and Sci.* **13** N°4 (1973), 248-254.
- [34] Bassani, A.; Hage Jr., E.; Pessan, L.A. Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção *Polímeros* **15** N°3 (2005), 176-185.
- [35] Lourenço, E., Felisberti, M.I.; Thermal and mechanical properties of polystyrene/poly(acrylonitrile-*g*-(ethylene-*co*-propylene-*co*-diene)-*g*-styrene) (AES) blends prepared by the *in situ* polymerization of styrene *J. Appl. Polym. Sci.* **105** (2007), 986-996.
- [36] Starnes, W.H.Jr. Structural and mechanical aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride) *Prog. in Polym. Sci.* **27** (2002), 2133-2170.
- [37] Chakrabarti, R.; Das, M.; Chakraborty, D. Physical, mechanical and thermal properties of PVC/PMMA blends in relation to their morphologies *J. of Appl. Polym. Sci.* **93** (2004), 2721-2730.
- [38] Kuzelova, K.; Vymazal, Z. Contribution to the study of the thermal stabilization of PVC/SAN blends *Euro.Polym. J.* **35** (1999), 361-364.
- [39] Chiantore, O.; Guaita, M.; Lazzari, M. Thermal oxidative degradation of AES *Polym. Degrad. and Stab.* **47** (1995), 141-148.
- [40] Pezzin, G. Dynamic-mechanical study of the secondary transition of poly(vinyl chloride) *J. of Appl. Polym. Sci.* **11** (1967), 2553-2566.
- [41] Val, J.J.; Colmenero, Compansation laws and β -relaxation in poly(vinyl chloride) *J. Polymer Bulletin* **17** (1987), 489-495.
- [42] Mäder, D., Bruch, M., Maier, R.D., Stricker, F., Mülhaupt, R.; Glass transition temperature depression of elastomers blended with poly(propene)s of different stereoregularities *Macromol.* **32** (1999), 1252-1259.
- [43] Scott, C.E., Makosco, C.W.; Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending *Polymer* **36** N°3 (1995), 461-470.