

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS  
MESTRADO

EDUARDO DO NASCIMENTO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA E OXIDATIVA DA  
BLENDÁ POLIMÉRICA PEAD/PS

PONTA GROSSA  
2011

EDUARDO DO NASCIMENTO

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA E OXIDATIVA DA  
BLENDÁ POLIMÉRICA PEAD/PS

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção de título de mestre, pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Dr. Luís Antonio Pinheiro

Coorientadora: Dra. Adriane Bassani Soweck

Ponta Grossa

2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

N244e Nascimento, Eduardo do  
Estudo da degradação termomecânica e oxidativa da Blenda Polimérica PEAD/PS / Eduardo do Nascimento. Ponta Grossa, 2011.  
80f.

Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais ), Universidade Estadual de Ponta Grossa -PR.

Orientador: Profº. Drº. Luís Antonio Pinheiro

Coorientadora : Profa. Dra. Adriane Bassani Soweck

1. Blendas. 2. PEAD. 3. PS . 4. FTIR. 5. DSC.  
6. Morfologia. 7. Reologia. 8. Degradação termomecânica.  
9. Oxidação. 10. Extrusão dupla-rosca. I. Pinheiro, Luís Antonio. II. Soweck, Adriane Bassani. III. T.

CDD: 620.192

EDUARDO DO NASCIMENTO

MESTRADO

Dissertação apresentada para a obtenção de título de mestre na Universidade Estadual de Ponta Grossa, área de ciências de materiais.

Ponta Grossa, 11 de fevereiro de 2011.



---

Orientador: Luis Antonio Pinheiro  
Doutor em Engenharia de Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Benjamim de Melo Carvalho  
Doutor em Engenharia de Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Carlos Alberto Cáceres Coaquira  
Doutor em Engenharia de Materiais  
Universidade Federal de São Carlos

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro pela contribuição com seus conhecimentos, sugestões, amizade e confiança na orientação desta dissertação.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais pela possibilidade de realização deste trabalho.

A todos os técnicos laboratoriais e funcionários da Universidade Estadual de Ponta Grossa pelo apoio nas atividades.

A CAPES pelo suporte financeiro.

Ao NRPP da Universidade Federal de São Carlos pela concessão dos seus laboratórios.

À Braskem e Innova pelo material doado.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desta pesquisa.

## RESUMO

A degradação de blendas poliméricas tem sido alvo de poucos trabalhos científicos. Estudos mais aprofundados são de grande importância para o entendimento dos mecanismos de degradação em misturas de polímeros. A degradação da blenda PEAD/PS foi estudada em função da sua composição, temperatura de processamento e número de processamentos. O material foi extrudado numa extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrantes nas temperaturas de 200, 240 e 280 °C, reprocessada cinco vezes nas composições de 25/75, 50/50 e 75/25 % (g/g) PEAD/PS, além dos materiais puros. Uma estimativa da curva de distribuição de massa molar foi feita através de dados de reometria de placas paralelas e os grupos característicos da degradação foram analisados por espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier*. Os resultados revelam duas regiões de comportamentos distintos em relação à degradação da blenda. Uma com domínio do mecanismo de degradação do PS, no qual ocorre cisão aleatória das cadeias sem a variação da polidispersão, estendendo-se do PS puro até a blenda 50 % PEAD/ 50% PS. Nesta região o comportamento fica mais próximo à aditividade dos efeitos entre os materiais puros, tendendo para o domínio do mecanismo do PS e maior equilíbrio entre os mecanismos na medida em que é aumentada a concentração de PEAD. Infere-se que este comportamento siga até cerca de 40 % de PS, aproximadamente onde ocorre a cocontinuidade entre as fases. Outra região é vista a partir da blenda 75 % PEAD. 25 % PS até o PEAD puro, onde o mecanismo dominante é o do PEAD, apresentando preponderante ramificação de cadeia e aumento da polidispersão em menores temperaturas, neste caso 200 °C, e elevado aumento da cisão de cadeia em temperaturas maiores, 280 °C. Nesta região encontra-se um efeito sinérgico no sentido do mecanismo do PEAD, ou seja, a adição de 25 % de PS mostra conduzir a um comportamento muito próximo ao de PEAD puro, distinguindo-se do efeito da aditividade. Há uma maior resistência à oxidação, efeito sinérgico, principalmente na composição 75 % PEAD. 25 % PS atribuído à morfologia dispersa da blenda nessa composição.

*Palavras-chave:* Blendas; PEAD; PS; FTIR; DSC, morfologia, reologia, degradação termomecânica; oxidação; extrusão dupla-rosca.

## ABSTRACT

The degradation of polymer blends has been the subject of few scientific studies. Further studies are of great importance for understanding the degradation mechanisms in polymer blends. The degradation of the blend of HDPE / PS was studied as a function of their composition, processing temperature and number of processes. The material was extruded in a twin screw extruder co-rotational interpenetrating at temperatures of 200, 240 and 280 ° C, reprocessed five times in the compositions of 25/75, 50/50 and 75/25 % (*w.t*) HDPE / PS, in addition to pure materials. An estimate of the distribution curve of molecular weight was made using data from parallel plate rheometry and degradation characteristics of the groups were analyzed by infrared spectroscopy with Fourier transformants. The results reveal two distinct regions of behavior in relation to the degradation of the blend. A domain with the mechanism of degradation of PS in which random chain scission occurs without the change in polydispersity, extending from pure PS to blend 50% HDPE / 50% PS. In this region the behavior is closer to the additivity of effects between the pure materials, tending to the field of mechanism of PS and greater balance between the mechanisms in that it increased the concentration of HDPE. It is inferred that this behavior go to about 40% of PS, where nearly co-continuity occurs between the phases. Another region is seen from the 75% HDPE blend. 25% PS to the pure HDPE, where the dominant mechanism is HDPE, with predominant chain branching and polydispersity increased at lower temperatures, in this case 200 ° C, and high rise of chain scission at higher temperatures, 280 ° C. In this region there is a synergistic effect towards the mechanism of HDPE, i.e. the addition of 25% of BP leads to a show very similar behavior to that of pure HDPE, distinguishing the effect of additivity. There is greater resistance to oxidation, synergistic effect, especially in the composition of 75% HDPE/PS 25% attributed to the dispersed morphology of the blends in this composition.

*Key-words:* Blends; HDPE; PS; FTIR; DSC, morphology, rheology, thermo-mechanical degradation; oxidation; twin-screw extrusion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Extrusora dupla rosca mostrando os elementos de barril e de rosca [15]. .....	12
Figura 2.2 – Grupo metila no final da cadeia do PS.....	19
Figura 2.3 – Diagrama de fases para misturas: (a) Temperatura de solubilidade crítica superior (UCST); (b) Temperatura de solubilidade crítica inferior (LCST); (c) dependência da energia livre da mistura em função da composição (escala arbitrária) para temperaturas acima e abaixo de um valor crítico [9].....	28
Figura 2.4 – Desenvolvimento da morfologia da blenda [56]. ....	31
Figura 2.5 – Evolução detalhada da morfologia em termos de tamanho médio dos domínios e distribuição em diferentes posições ao longo da rosca [57].....	32
Figura 2.6 – Geometria dos reômetros, a) placas paralelas e b) cone e placa [58]. .	34
Figura 2.7 – Curvas de $G'$ e $G''$ para um dado polímero indicando como o ponto de cruzamento se desloca com a variação de massa molar e distribuição de massa molar [59]. ....	36
Figura 2.8 – Variação da resistência ao impacto contra a concentração de PEAD na blenda PEAD/PS [87]. ....	38
Figura 3.1 – Perfil de rosca utilizado no processamento.....	41
Figura 4.1 – Curvas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) nas condições de processamento analisadas e material virgem para o poliestireno.....	45
Figura 4.2 – Ampliação da região onde ocorre o cruzamento entre $G'$ e $G''$ para o poliestireno sinalizados por uma cruz.....	45
Figura 4.3 – Curvas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) nas condições de processamento analisadas e material virgem para o polietileno de alta densidade.....	46
Figura 4.4 – Ampliação da região onde ocorre o cruzamento entre $G'$ e $G''$ para o polietileno de alta densidade sinalizados por uma cruz.....	47
Figura 4.5 – Cruzamentos entre os módulos de perda e armazenamento em cisalhamento para o PEAD e PS virgens e processados.....	47
Figura 4.6 – Logaritmo da frequência no ponto de cruzamento ( $A^*$ ) das diversas condições analisadas contra a composição do material.....	48
Figura 4.7 – Logaritmo da tensão no ponto de cruzamento ( $B^*$ ) das diversas condições analisadas contra a composição do material.....	49
Figura 4.8 – Coeficientes de deslocamento de massa molar contra condições de processamento e composição.....	53
Figura 4.9 – Coeficientes de deslocamento de distribuição de massa molar contra condições de processamento e composição.....	53
Figura 4.10 – Simulação Gaussiana da curva de distribuição de massa molar do PEAD processado em relação ao material virgem.....	55
Figura 4.11 – Simulação Gaussiana da curva de distribuição de massa molar do PS processado em relação ao material virgem.....	56
Figura 4.12 – Simulação das curvas de distribuição de massa molar para a blenda PEAD/PS e materiais puros de acordo com os coeficientes de deslocamento A e B: composições a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) 25/75 e e) 0/100.....	58
Figura 4.13 – Espectrogramas dos materiais analisados indicando os picos utilizados na análise da degradação para a) PEAD virgem, b) PEAD extrudado 3 vezes em 280 °C, c) PS virgem, d) PS extrudado 3 vezes em 280 °C e e) blenda 50 % PEAD/ 50 % PS extrudada 1 vez em 280°C.....	59



Figura 4.14 – Índices normalizados para o grupo vinil nas condições de processamento versus composição.....	61
Figura 4.15 – Índices normalizados para o grupo vinilideno nas condições de processamento versus composição.....	63
Figura 4.16 – Índices normalizados para o grupo transvinileno nas condições de processamento versus composição.....	63
Figura 4.17 – Índices normalizados para o grupo carbonila nas condições de processamento versus composição.....	65
Figura 4.18 – Morfologia dispersa da blenda 75 % PEAD/25 % PS, nas temperaturas de processamento: a) 200 °C, b) 240 °C e c) 280 °C.....	66
Figura 4.19 – Morfologia da blenda 75/25 nas condições: a) 200 °C e 1º processamento, b) 200 °C e 5º processamento, c) 240 °C e 1º processamento, d) 240 °C e 5º processamento, e) 280 °C e 1º processamento e f) 280 °C e 5º processamento.....	68
Figura 4.20 – Termograma para a blenda 50 % PEAD/50 % PS processada em 200 °C e 1ª extrusão.....	69
Figura 4.21 – Entalpia de fusão do PEAD na blenda PEAD/PS nas condições de processamento analisadas.....	70
Figura 4.22 – Entalpia de cristalização do PEAD na blenda PEAD/PS nas condições de processamento analisadas.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Coeficientes de deslocamento dos cruzamentos entre os módulos de armazenamento e perda em relação aos materiais virgens.....	51
---	----

## LISTA DE SIGLAS

DMM – Distribuição de massa molar	PPO – Polipropileno óxido
DSC – Calorimetria exploratória diferencial	PS – poliestireno
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	PVA – Acetato de polivinila
LCST – Temperatura de solubilização crítica inferior	PVC – Policloreto de vinila
MEV – Microscopia eletrônica de varredura	SEBS – Copolímero Estireno-Etileno-Butadieno
MM – Massa molar	SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho
PE – Polietileno	T <sub>g</sub> – Temperatura de transição vítrea
PEAD – Polietileno de alta densidade	T <sub>f</sub> – Temperatura de fusão
PET – Politereftalato de etileno	T <sub>c</sub> – Temperatura de cristalização
PIB – Poli-isobutadieno	UCST – Temperatura de solubilização crítica superior
PP – Polipropileno	

## SUMÁRIO

1	Introdução .....	8
2	Fundamentação teórica.....	11
2.1	Extrusão dupla rosca .....	11
2.2	Processo de degradação do Polietileno de Alta Densidade .....	13
2.3	Processo de degradação do Poliestireno .....	17
2.4	Mecanismos de estabilização .....	22
2.5	Blendas Poliméricas .....	23
2.6	Degradação de blendas.....	25
2.6	Termodinâmica de blendas poliméricas.....	26
2.7	Microrreologia .....	29
2.8	Compatibilização .....	33
2.9	Reometria .....	34
2.10	Blenda polimérica PEAD/PS.....	36
3	Experimental .....	40
3.1	Materiais .....	40
3.2	Processamento.....	40
3.3	Caracterização.....	41
3.3.1	<i>Reologia</i> .....	41
3.3.2	<i>Espectroscopia de infravermelho</i> .....	42
3.3.3	<i>Morfologia</i> .....	42
3.3.4	<i>Análise térmica</i> .....	43
4	Resultados e discussão .....	44
4.1	Reologia.....	44
4.2	Espectroscopia de Infravermelho .....	59
4.3	Morfologia .....	66
4.4	Análise térmica .....	69
5	Conclusão .....	72
6	Sugestões para trabalhos futuros.....	73
	REFERÊNCIAS.....	74

## 1 Introdução

Existem muitos polímeros disponíveis e diferenciados por sua massa molar, distribuição de massa molar, composição do monômero, ramificações e grupos finais na cadeia polimérica. Durante a polimerização todos estes parâmetros são controlados para produzir materiais com determinadas propriedades [1,2]. Entretanto, frequentemente estes polímeros são expostos a tensões, calor, ar, umidade ou radiação, iniciando desta forma reações químicas e, conseqüentemente, mudanças em sua composição química e massa molar. Na prática, isto deve resultar numa indesejada alteração na aparência e propriedades deste polímero, isto é, ele é degradado [1,2].

A taxa de degradação é altamente dependente dos parâmetros moleculares (estrutura química, presença de defeitos estruturais, impurezas como, resíduos catalíticos da polimerização, além da utilização de agentes estabilizadores), bem como, do ambiente em que o polímero se encontra [3]. Na maior parte dos processamentos de termoplásticos há exposição do material a ambientes mais severos, onde as temperaturas são altas para estes e, em muitos casos, atuam elevadas tensões cisalhantes [1-3]. Embora a maioria dos equipamentos seja fechada, o oxigênio também pode ter um importante papel, devido à sua solubilidade nos polímeros, sendo introduzido no processo juntamente com o material, conduzindo a reações químicas de oxidação, as quais geram fundamentalmente, a taxa de degradação [3]. Todos os efeitos da degradação são de grande importância para as propriedades finais do material.

Apesar da existência de uma grande diversidade de termoplásticos, apenas cinco deles (PE, PP, PS, PET e PVC) representam cerca de 90% do consumo nacional [4]. Por este motivo é de grande importância sua reciclagem. Os termoplásticos podem ser reprocessados, comumente fazendo das propriedades dos polímeros reciclados heterogênea, ou seja, existe grande variação em suas características físicas e químicas. Esta variação das propriedades do produto final está relacionada diretamente com a degradação sofrida pelo polímero na manufatura e uso. O estado de degradação que o material pode suportar sem perder suas propriedades determina a viabilidade para a sua reciclagem [5,6]. Para isto são necessários alguns procedimentos, que incluem as seguintes etapas: separação do

resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem, reprocessamento e, finalmente, a transformação do polímero em produto acabado, sendo que, o processo de extrusão é muito utilizado para na etapa de reprocessamento [7].

Com a finalidade de adquirir materiais que possam oferecer elevada resistência à degradação podendo ser reprocessados diversas vezes, e manter suas propriedades originais, as blendas poliméricas podem ser uma alternativa interessante, sendo implementadas mais rapidamente, fornecendo propriedades intermediárias em relação às características dos materiais que a compõem, e proporcionando uma alternativa mais barata que o desenvolvimento de novos polímeros, o que envolveria a síntese de monômeros e de tecnologias de polimerização [8,9]. Além disso, blendas de materiais virgens e de polímeros reciclados é um promissor campo para ecologia e economia, explorando o desperdício de plásticos [6]. Este tipo de material mostra aumento na sua comercialização, um dos mais proeminentes aspectos e de mais rápido crescimento na indústria contemporânea de polímeros [4].

Porém, na maioria dos casos, cada componente polimérico que forma uma mistura, contribui de uma maneira específica para as propriedades finais. Pode haver combinações de propriedades úteis dos componentes da blenda, superiores àquelas dos polímeros singulares, proporcionando um tipo de sinergismo nas propriedades do material obtido. Ou então, este ajuste também pode levar a relação de deleteriedade, onde existiria um decréscimo das propriedades em relação à combinação dos materiais puros. O comportamento sinérgico ou deletério pode ser atribuído à coreatividade entre as fases na mistura [8-10]. Deste modo a compatibilização entre tais, tem uma enorme influência no que concerne à coreação nas suas interfaces [11-13]. Assim sendo, mútuas influências dos componentes poliméricos, refletidas na mudança das propriedades da blenda, devem ser analisadas e não devem ser pressupostas.

O conhecimento dos mecanismos de degradação dos polímeros puros que formam a blenda é útil apenas em alguma extensão na elucidação da degradação destas. Por conseguinte, os componentes individuais de uma mistura podem comportar-se de maneira diferente do seu comportamento como um polímero isolado. Desta forma, a resistência à degradação da blenda tem influência positiva

ou negativa, conseqüentemente, o comportamento da degradação é dificilmente previsto sem realização de experimentos [8-10]. O caráter heterogêneo da reação do sistema, no volume do material e nas interfaces, e o envolvimento das macromoléculas e dos produtos de baixa massa molar da degradação, aumentam a complexidade das reações na blenda. Mudanças estruturais somam-se para o envelhecimento do produto e o efeito associado em várias propriedades físicas [8-10].

A blenda PEAD/PS tem uma significativa importância devido aos materiais envolvidos nesta mistura. Tanto PEAD, como PS são polímeros grandemente empregados na indústria de plásticos. A mistura destes dois materiais oferece um forte apelo para a reciclagem, visto a frequente utilização dos materiais virgens. Destarte, as propriedades desta blenda são de elevada importância, a fim de obter-se um material de baixo custo aliado ao reprocessamento. Especificamente, a degradação de blendas poliméricas tem sido alvo de poucos trabalhos científicos. Os dados da literatura são restritos a poucos materiais, logo, há grande importância no estudo aprofundado da degradação de misturas como PEAD/PS. Neste contexto encontra-se a contribuição do presente trabalho, contribuindo para a elucidação do mecanismo de degradação de blendas.

Este trabalho tem por objetivo estudar a degradação termomecânica e oxidativa para a blenda PEAD/PS com a variação da composição, temperatura de processamento e número de processamento por espectroscopia de infravermelho e reometria.

## 2 Fundamentação teórica

### 2.1 Extrusão dupla rosca

A extrusora dupla rosca tem uma sólida colocação na indústria de processamento polimérico. A extrusão de perfis e, especialmente, operações de processamento polimérico como mistura, devolatilização e reações químicas são as principais áreas de aplicação destes equipamentos [7]. Estas máquinas oferecem diversas vantagens em comparação com as extrusoras simples. Permitem melhor alimentação e condução consentindo o processamento de materiais de difícil alimentação, como por exemplo, pós. Admitem curtos intervalos de tempo de residência e uma estreita curva de distribuição de tempo de residência. Podem operar em velocidades de rosca relativamente baixas. Possuem melhor capacidade de mistura e mais ampla área de transferência de calor, permitindo um bom controle da temperatura do barril [7].

Em contrapartida, possuem difícil compreensão de seu comportamento, criando uma desvantagem. A teoria sobre a extrusora dupla rosca não é claramente bem desenvolvida quanto, a teoria da extrusora simples. Por esta razão, é difícil prever suas performances, baseado na geometria da máquina, propriedades do polímero e condições de processamento. Por outro lado, estas dificuldades de equacionar para prever a peculiar geometria da extrusora, quando determinado desempenho é exigido numa particular aplicação, têm levado as extrusoras para um arranjo modular. Estas máquinas possuem roscas removíveis e elementos de rosca e de barril. O arranjo do equipamento pode ser alterado pela mudança da sequência dos elementos de rosca ao longo da haste. Desta forma um número grande de geometrias de extrusão pode ser obtido. O arranjo modular, portanto, cria tendências flexíveis e permite cuidadosa otimização da rosca e da geometria do barril para cada aplicação em particular (Figura 2.1) [7,14].

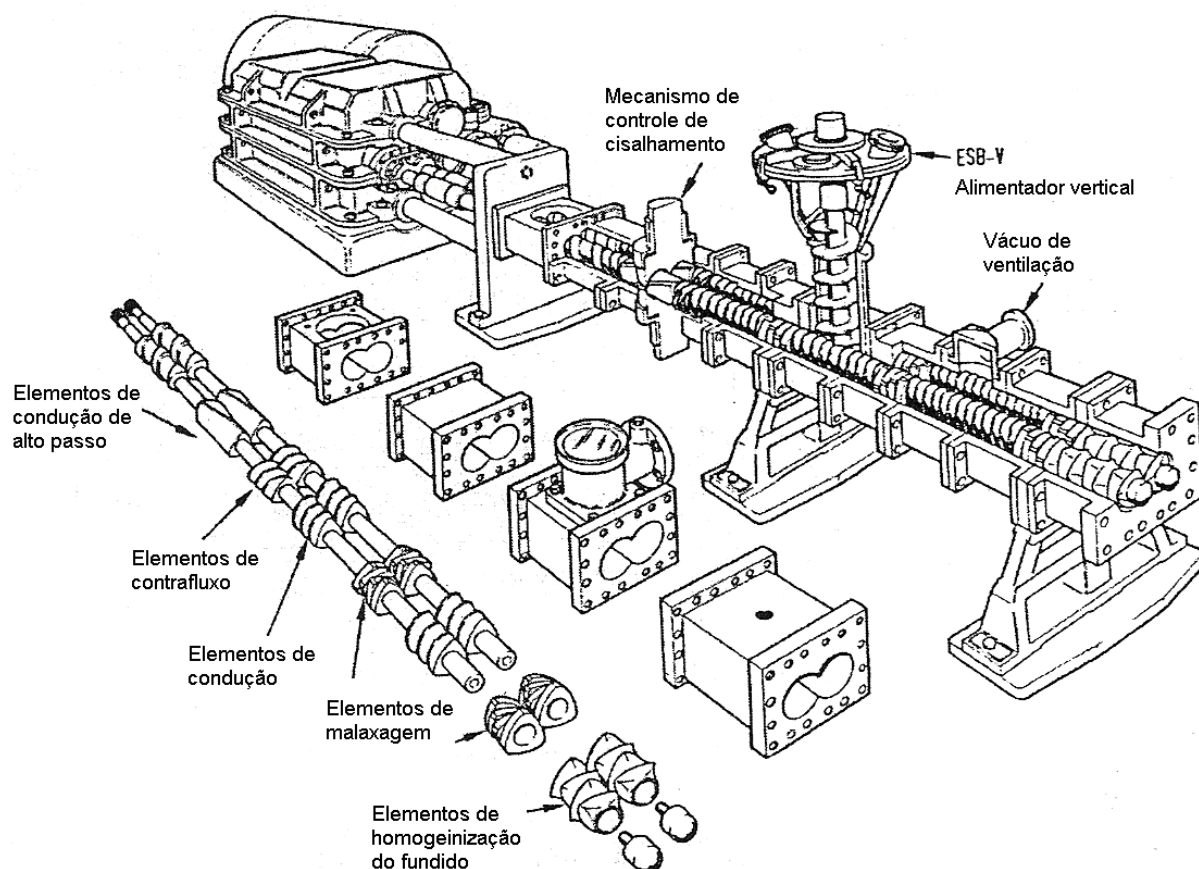


Figura 2.1 – Extrusora dupla rosca mostrando os elementos de barril e de rosca [15].

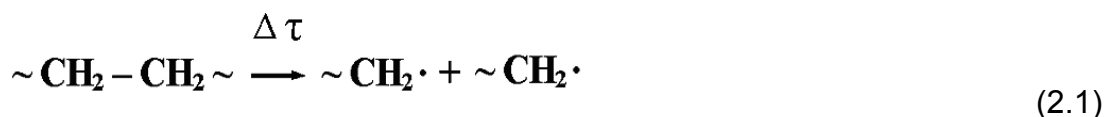
Uma extrusora dupla rosca do tipo modular permite uma configuração de rosca com vários tipos de agressividade. A mais branda configuração incluiria apenas elementos de condução. Esta configuração não aplica níveis de cisalhamento necessários para produzir misturas, por isso, é raramente utilizada comercialmente. A adição de blocos misturadores ou elementos de malaxagem aumenta o grau de cisalhamento e ajuda a aumentar a dispersão de uma segunda fase. Vários tipos de blocos misturadores estão disponíveis [6,16,17]. Importunamente este aumento da agressividade das roscas leva a um alto nível de degradação do polímero. Os elementos de condução têm várias características que influenciam o tipo de fluxo tal como ângulo de condução, passo número de filamento por unidade de comprimento [14].

Existem dois mecanismos de tensão primários na extrusão dupla rosca, fluxo de cisalhamento e fluxo elongacional. O fluxo de cisalhamento descreve a resposta do polímero para uma força cisalhante imposta. O fluxo elongacional é a resposta do polímero a um estiramento imposto [14]. Stade [18] estudou a tendência em projetos de roscas de extrusão, argumentando sobre a importância da geometria dos

elementos de rosca nas propriedades distributivas e dispersivas. Os perfis de rosca têm de ser configurados para atender características particulares de cada caso, estando diretamente relacionados com o número e sequência dos elementos distribuídos ao longo da rosca, devendo apresentar cuidadosa e harmoniosa disposição [14,18]. A combinação de altas temperaturas e elevadas taxas de cisalhamento durante o processamento por extrusão, pode levar à consideráveis mudanças na estrutura molecular do polímero devido à degradação termomecânica e oxidativa, deste modo afetando as propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais. As condições utilizadas para a extrusão têm um significativo efeito nas características reológicas do polímero e elevado impacto na oxidação do material [14,16].

## 2.2 Processo de degradação do Polietileno de Alta Densidade

As poliolefinas são geralmente processadas acima de seu ponto de fusão e facilidades nas condições de degradação incentivam o processamento em temperaturas mais elevadas. Os fatores de processamento dos polímeros, ou seja, altas temperaturas, tensões cisalhantes, presença de oxigênio causam a ocorrência de reações químicas, como na Equação 2.1 para o polietileno. Mesmo uma pequena extensão da reação tem um efeito nas propriedades físicas do polímero [18-21].

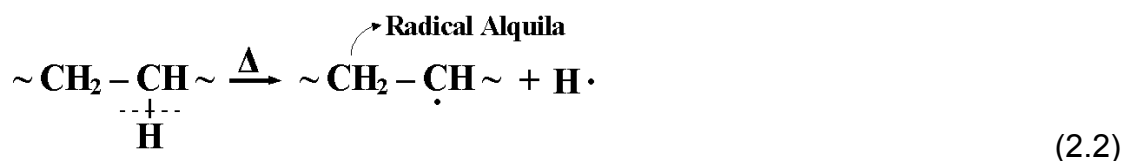


Métodos industriais para produção de polietileno de alta densidade influenciam consideravelmente na estabilidade termomecânica e termo-oxidativa, sob processamento. Diferentes meios de polimerização dão origem a diferenças, no tipo e na concentração de grupos insaturados, principalmente grupos vinil, transvinileno e vinilidieno [19-22]. Estas variações interferem no mecanismo de degradação que para PEAD são principalmente a cisão e ramificação de cadeia, seguidos pela formação de ligações cruzadas [22]. El'darov et al [23] argumentam

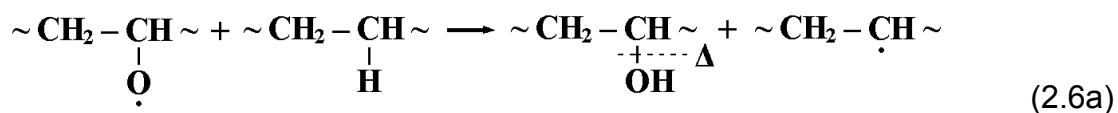
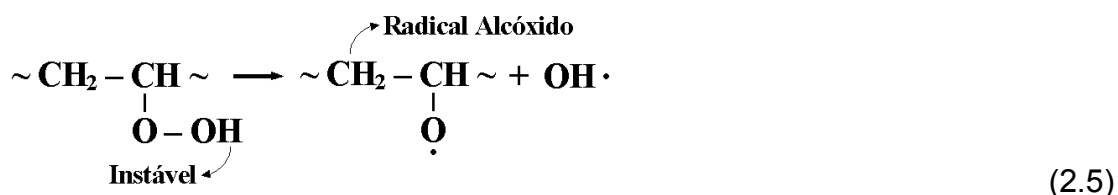
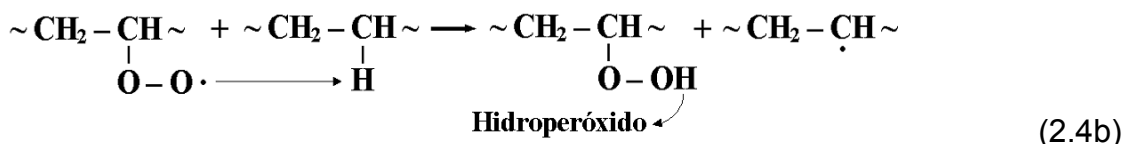
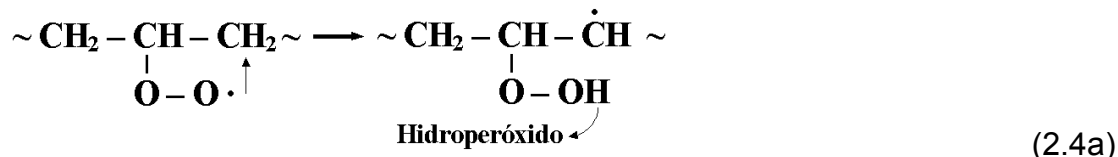
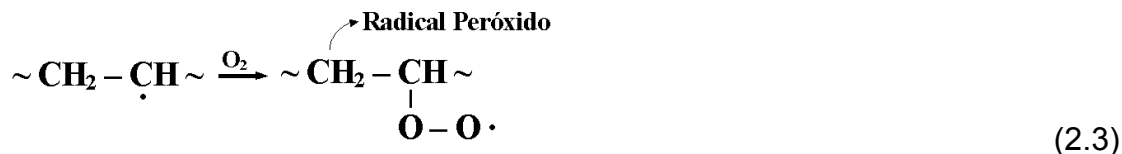


que estes mecanismos são influenciados pela taxa de cisalhamento e temperatura, não atuando separadamente, mas sim, simultaneamente. De acordo com Pinheiro et al [24] o processo de degradação do PEAD Phillips é caracterizado pela ramificação da cadeia e o PEAD Ziegler-Natta sofre preferencialmente cisão de cadeia. Esta diferença foi atribuída a menor concentração de insaturações vinílicas no PEAD polimerizado pelo processo Ziegler-Natta. Justamente, o processo de ramificação é mais preponderante do que a cisão de cadeia no PEAD do tipo Phillips devido à elevada concentração de grupos vinil provenientes da polimerização, enquanto que, no PEAD Ziegler-Natta, a cisão de cadeia torna-se mais efetiva do que a ramificação, os mecanismos ocorrem simultaneamente. Porém, estes mecanismos de cisão e ramificação dependem das condições de processamento ao qual o material é submetido.

O início da degradação ocorre pela formação de radicais alquila ( $R\cdot$ ) devido à ação de tensões cisalhantes e temperatura (Equação 2.2).

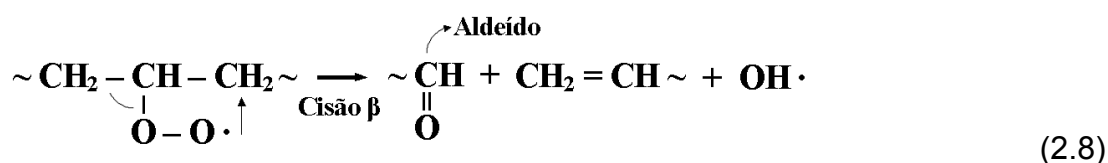
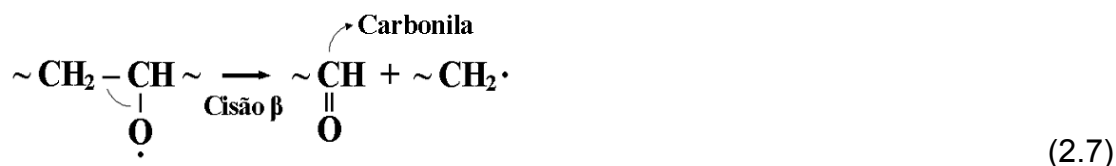


Se o oxigênio está presente em abundância, ele reagirá facilmente com os macrorradicais, resultando na propagação da degradação através da produção de radicais do tipo peróxido ( $\text{ROO}\cdot$ ) (Equação 2.3), alcóxido ( $\text{RO}\cdot$ ) (Equação 2.5), hidroxila ( $\text{HO}\cdot$ ) (Equação 2.6 a e b) e produtos instáveis, como o hidroperóxido ( $\text{ROOH}$ ) (Equação 2.4 a e b). Estes componentes, altamente instáveis e reativos atacam a cadeia, abstraindo outros átomos da cadeia carbônica principal do polímero, propagando as reações de degradação.



Num estudo realizado por Epacher et al [25] demonstrou-se que o PEAD pode absorver 20 a 25 ppm de oxigênio na superfície do polímero, enquanto aproximadamente a mesma quantidade ou mais é dissolvida no volume do polímero. Para o polietileno a quantidade total estimada de oxigênio que pode ser introduzida no polímero numa extrusora de atmosfera controlada é de 40 a 70 ppm. Embora esta quantidade seja muito menor que a quantidade de oxigênio num ambiente aberto, ainda assim haverá uma extensa oxidação do material.

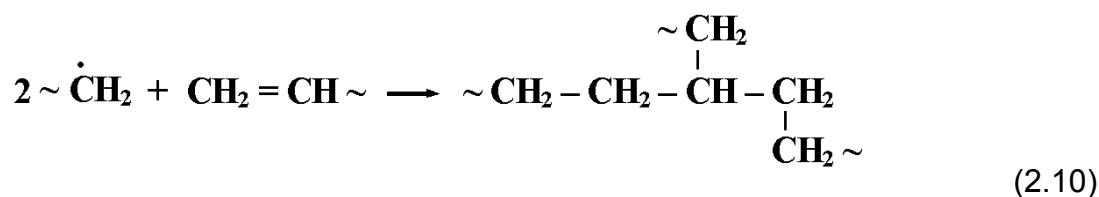
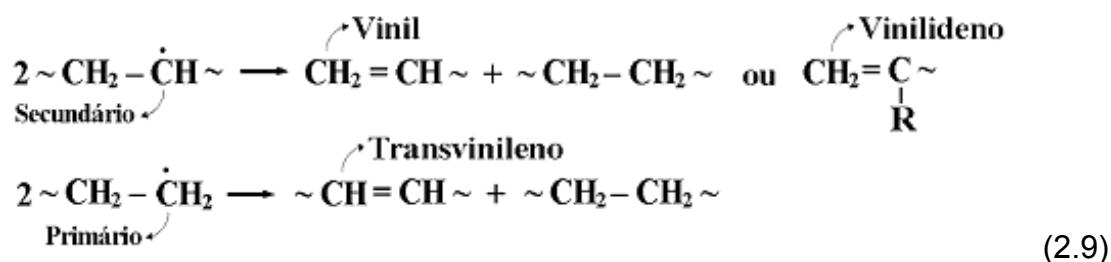
Por causa da sua reatividade extremamente alta, os radicais alcóxidos reagem com um hidrogênio da cadeia principal do polímero, motivando a cisão na mesma. Este mecanismo é chamado de cisão  $\beta$ , e é responsável pela formação de grupos carbonílicos e diminuição da massa molar do polímero (Equação 2.7). Grupos peróxido também interagem pelo mesmo mecanismo (Equação 2.8) [19-25].



O aumento na temperatura de processamento pode causar a aceleração da degradação, influenciando não somente a taxa de degradação, mas o mecanismo de degradação. Mudanças no mecanismo com a temperatura de processamento são bem conhecidas para o polietileno. Em condições deficientes de oxigênio e temperatura elevadas encontra-se predominantemente cisão de cadeia, enquanto em temperaturas menores a ramificação de cadeia é o mecanismo principal. Isto ocorre porque a temperaturas maiores os radicais alquila secundários proporcionam principalmente a cisão  $\beta$ . Em temperaturas inferiores estes radicais reagem principalmente com insaturações no final da cadeia levando a ramificação e finalmente ligações cruzadas entre as macromoléculas. A mudança de mecanismo depende de outros fatores como quantidade de oxigênio, efetividade dos estabilizadores e presença de metais de transição, mas, na maioria dos casos esta troca de mecanismo está entre 250 e 350 °C [22].

A recombinação de dois macrorradicais é um processo de terminação das reações de degradação e pode formar insaturações vinílicas e transvinilênicas, se o radical estiver em um carbono primário e secundário, respectivamente (Equação 2.9). Pode ocorrer a adição de radicais  $R\cdot$  numa dessas ligações insaturadas, por ser um processo energeticamente favorável, pela formação de uma ligação  $\sigma$  com a quebra de uma ligação  $\pi$ . Esta reação leva à ramificação de cadeia ou formação de ligações cruzadas e está relacionada ao aumento da massa molar do polímero, como observado na Equação 2.10 [20,21].

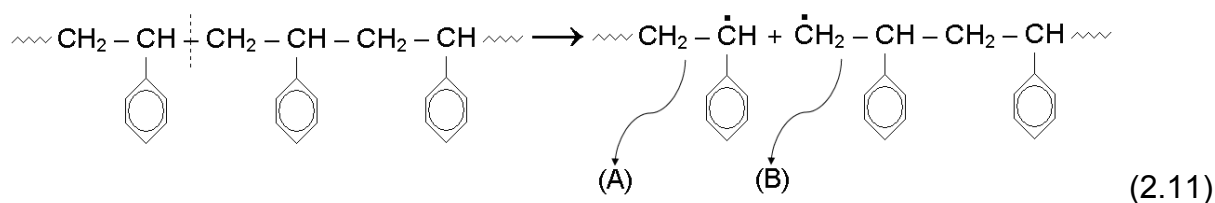
## Desproporcionamento

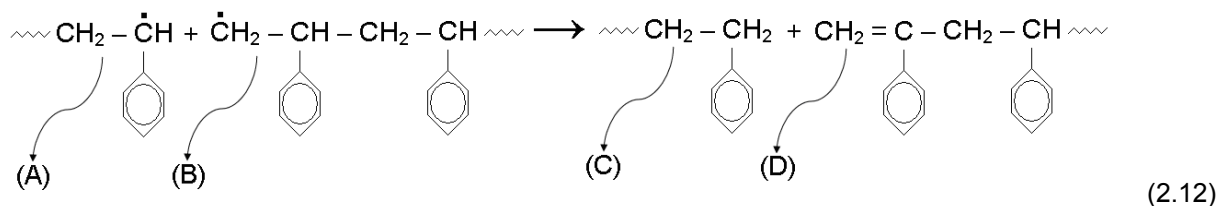


### 2.3 Processo de degradação do Poliestireno

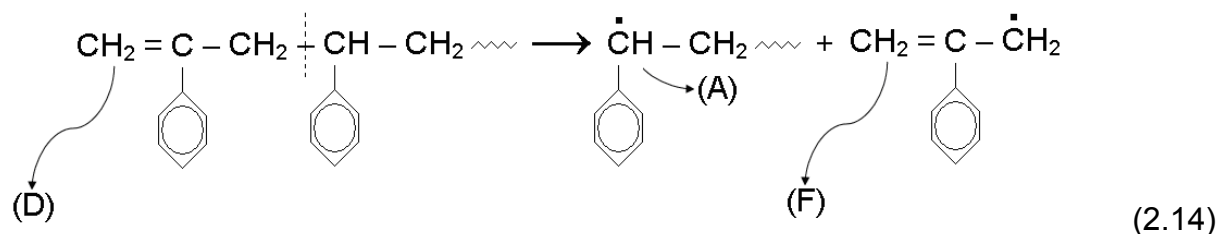
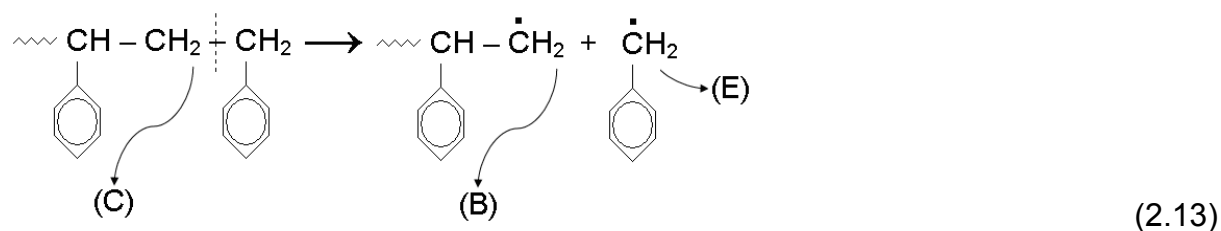
O processamento do poliestireno leva a um decréscimo da massa molar, mesmo se houver apenas uma limitada quantidade de oxigênio presente [26,27]. Entre 200 e 300 °C, a massa molar do PS diminui, mas produtos voláteis não estão envolvidos. Chiantore et al [28] mostram o padrão de decaimento na massa molar como uma função do tempo para o PS, indicando cisão aleatória da cadeia principal.

O início da degradação do PS, resulta da cisão aleatória (Equação 2.11), seguido da desproporcionalização dos macrorradicais formados (Equação 2.12) [29].

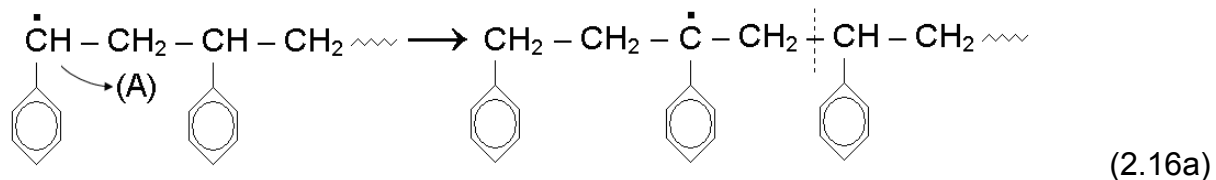
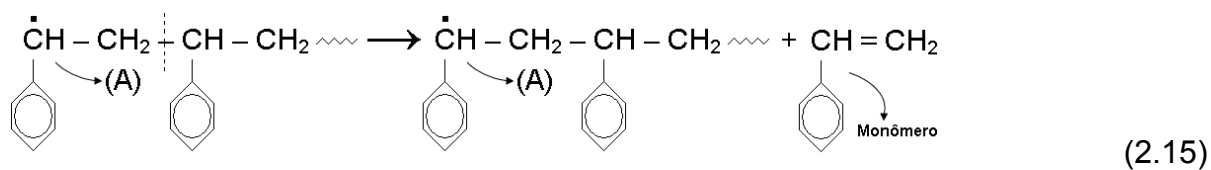


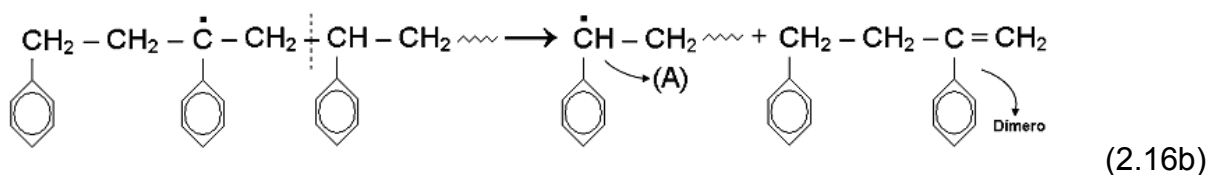


A degradação continua através da homólise aleatória das espécies químicas C e D, mostrada na Equação 2.13 e Equação 2.14 [29].

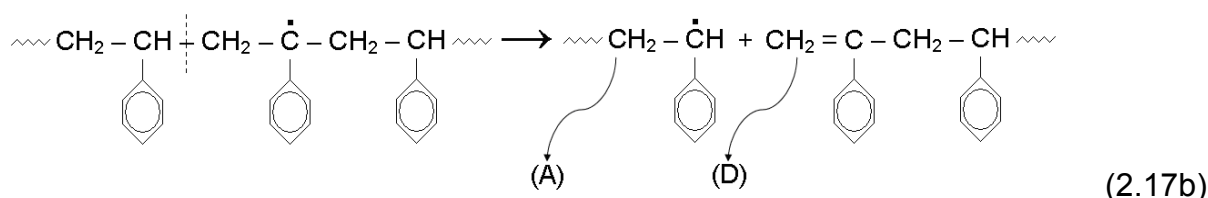
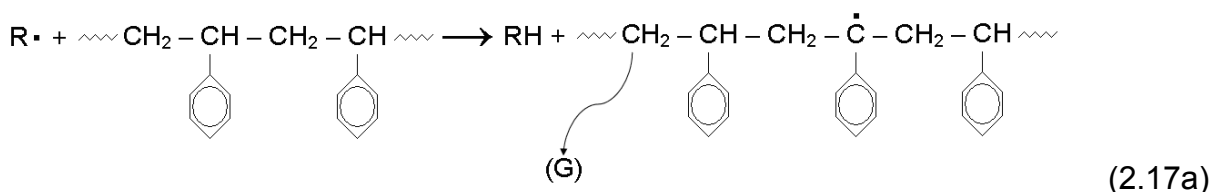


Acredita-se que a despropagação (Equação 2.15 e Equação 2.16 a e b) envolva apenas macrorradicais do tipo A [30-32]. Alguns radicais também estão envolvidos competindo contrariamente com a reação de transferência intermolecular, que conduzem para formação de moléculas de baixa massa molar como monômeros, dímeros e trímeros [29].





A queda da massa molar é devido à cisão aleatória ou transferência intermolecular. Esta última é ilustrada na Equação 2.17 a e b [29].



Cada radical *A*, *B*, *E* e *F* poderia participar como radical alquila no processo de abstração de um hidrogênio da cadeia principal. O macrorradical *G*, assim produzido, sofre cisão, fornecendo o macrorradical *A* e o grupo vinilideno no final da cadeia *D*. Quando o radical *B* reage por este caminho, resulta em um grupo metila no final da cadeia *H*, Figura 2.2. Entretanto se o radical final *A* participar neste caminho um grupo benzílico no final da cadeia *C* é formado [29].

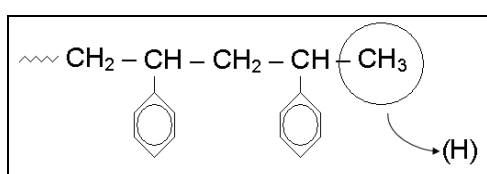
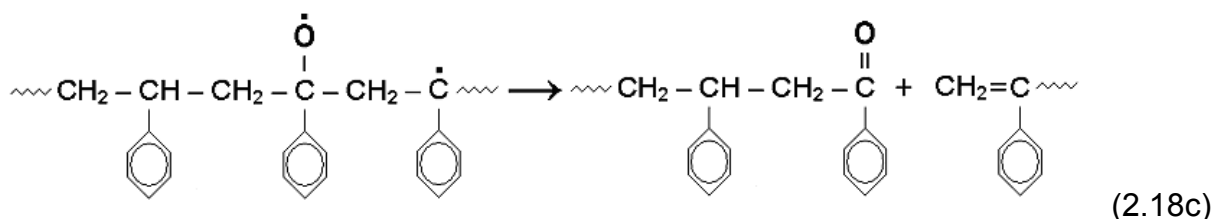
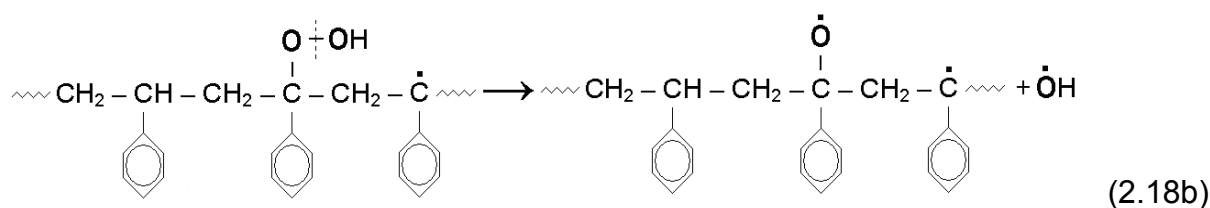
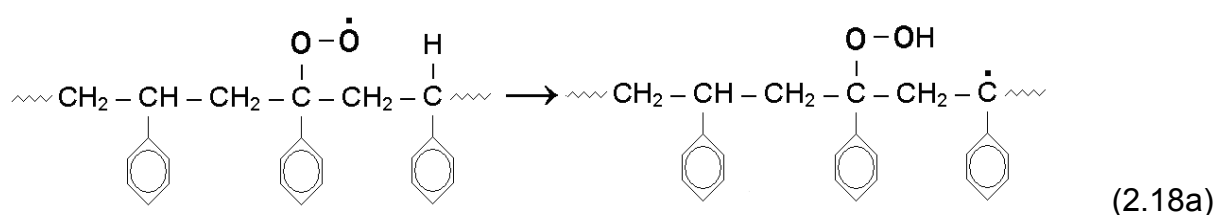


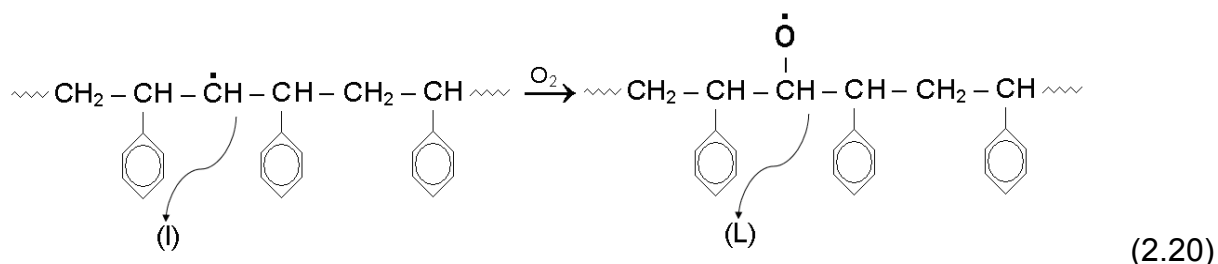
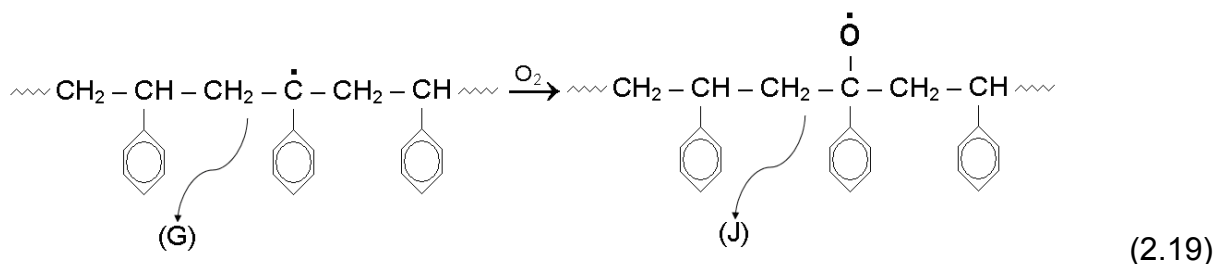
Figura 2.2 – Grupo metila no final da cadeia do PS.

Existem vários modelos para formar produtos da degradação. A cadeia insaturada *D* tem sido, através de diversos trabalhos [29-32], considerada um sítio na qual a despolimerização é iniciada pela formação do macrorradical *A* na Equação 2.14. Esta sugestão foi questionada por Costa et al [33] que propõem que a formação do radical *A* é dada pela cisão aleatória e especialmente seguida da transferência intermolecular. O grupo benzílico no final da cadeia *C* tem sido identificado com um sítio de iniciação da despolimerização [29].

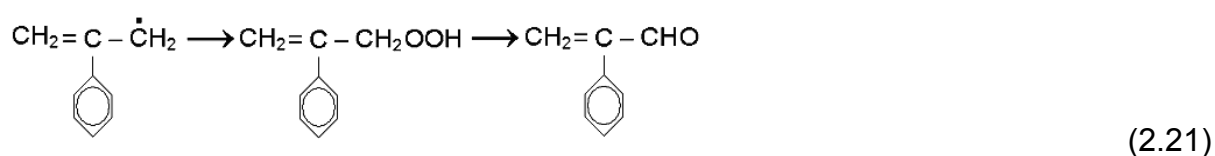
A mais simples situação de oxidação é realizada quando há uma alta concentração de oxigênio resultando numa rápida conversão dos radicais alquila ( $R\cdot$ ) em radicais peróxidos ( $RO_2\cdot$ ). A participação dos radicais alquila na terminação e na propagação é então diminuta [34]. Os hidrogênios  $\alpha$  da cadeia principal são atacados preferencialmente e os produtos iniciais são hidroperóxidos. Uma reação intramolecular de propagação é sugerida. A decomposição dos hidroperóxidos leva a uma estrutura de carboníla aromática, similar à acetofenona, como um produto primário da degradação (Equação 2.18 a, b e c) [35-38].



Produtos voláteis formados pela decomposição dos grupos hidroperóxido são fenóis, benzoaldeídos e acetofenonas [35-38]. A termo-oxidação do poliestireno promove a cisão de cadeia, a qual resulta na reação de cisão  $\beta$  dos radicais alcóxido. De acordo com McNeil et al [34] acetofenonas e benzoaldeídos aparecem como os principais produtos da termo-oxidação por serem derivados dos radicais alcóxido  $J$  e  $L$ , resultantes dos radicais  $G$  e  $I$ , respectivamente, vistos na Equação 2.19 e Equação 2.20, após sofrerem a decomposição dos hidroperóxidos.



A cisão de *J* fornece uma cetona no final da cadeia e a cisão de *L* fornece um aldeído no final da cadeia. Outro produto é um macrorradical com um elétron desemparelhado no final da cadeia, que é despolimerizado conseqüentemente. O radical *J* é o mais apropriado para participar da abstração do hidrogênio da cadeia principal do polímero. Além disso, a cisão próxima a carbonila na extremidade da cadeia pode levar aos produtos principais da oxidação e ao fenolacetaldéido, produto minoritário. Traços de propiofenona também têm sido observados. A formação deste requer alguns rearranjos. Propõe-se que o 2-fenolpropenal deve ser produzido pela hidroperoxidação do radical *F*, seguida pela decomposição da Equação 2.21 [34].





## 2.4 Mecanismos de estabilização

Pode-se dizer que todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja quando da síntese, durante o processamento ou em etapa anterior (etapa de mistura). Os mais comumente utilizados são: plastificantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, cargas, estabilizantes, entre outros. Os tipos de aditivos utilizados dependem do tipo de polímero em si, do processo de transformação a ser utilizado e da aplicação a que se destina o produto [39].

Existem basicamente duas razões para se introduzir aditivos na massa polimérica, a primeira é que, os aditivos são algumas vezes necessários para alterar as propriedades do material, tornando-o mais rígido, por exemplo, ou mais flexível, ou até mesmo mais barato. O segundo aspecto é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o serviço e/ou durante o processamento. Em vista disso, pode-se então classificar os aditivos em duas categorias gerais, aditivos protetores e modificadores. Uma classificação, mais abrangente, trata de quatro categorias de aditivos, que são os auxiliares de polimerização, auxiliares de processamento, estabilizantes e aditivos modificadores de propriedades [39].

As propriedades dos materiais plásticos se modificam no decorrer do tempo como resultado de algumas modificações estruturais, tais como, cisão de cadeia, reações de reticulação, alterações na estrutura química, levando a alteração de suas propriedades e degradação. Essas mudanças são consequência dos vários tipos de ataques físicos e/ou químicos a que o material está sujeito durante o processamento ou uso final dos artigos. Para reduzir estes efeitos, isto é, conferir mais vida útil ao produto é comum a utilização dos chamados estabilizantes, aditivos que por vários mecanismos de atuação, reduzem a velocidade de degradação dos polímeros. Como são considerados “obrigatórios”, a incorporação geralmente é feita durante ou logo após a polimerização, conferindo estabilidade também durante armazenamento e mistura do material. Antes do processamento, entretanto, pode-se aumentar a dosagem de estabilizantes em função da severidade do processamento, da vida útil desejável do produto e da aplicação [39].

A degradação pode ocorrer por vários aspectos, termodegradação, efeito da temperatura, degradação mecânica, efeito dos fluxos ao qual material possa sofrer no decorrer do processamento, fotodegradação, efeito da exposição à radiação ultravioleta, degradação oxidativa, efeito da oxidação do polímero pela exposição ao oxigênio, ou ainda, a combinação entre eles. Dentre os métodos para se retardar ou evitar a degradação dos polímeros, a adição de estabilizantes é indiscutivelmente o método mais comum e versátil de estabilização. Os estabilizantes são talvez os aditivos mais importantes para os polímeros, onde são incorporados quase que obrigatoriamente para a maior parte dos polímeros comerciais [39].

As formas de atuação dos estabilizantes podem ser resumidas como, de prevenção, desativadores de metais, absorvedores de ultravioleta e antiozonantes; de redução de velocidade de iniciação, desativadores de estados excitados; de reação com os radicais livres, antioxidantes primários; e de desativação de hidroperóxidos, antioxidantes secundários. É bastante comum a combinação de dois ou mais tipos de estabilizantes a fim de se obter efeitos sinérgicos [39].

## 2.5 Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas físicas de diferentes polímeros disponíveis e não apresentam elevado nível de ligações covalentes entre seus componentes. Podem ser formadas por mistura no estado fundido ou em solução. Na maioria dos casos, cada componente polimérico contribui de uma maneira específica para a total propriedade da blenda. O material final é na maior parte das vezes, caracterizado por combinações de propriedades dos componentes da blenda. Entretanto, mútuas influências dos componentes poliméricos, refletidas nas mudanças das propriedades da blenda, devem ser estudadas e não podem ser pressupostas [8,9,40].

Existem várias razões para o desenvolvimento de misturas poliméricas, entre elas o desenvolvimento de novos materiais com desejadas propriedades, não envolvendo tecnologia de polimerização. A composição de blendas oferece uma oportunidade para desenvolver materiais aperfeiçoados que podem mostrar um grau de sinergismo. Pela variação da composição da blenda, espera obter-se um gradiente nas propriedades que devem ser interligadas para específicas aplicações. Se um dos componentes é um *commodity*, pode-se reduzir o custo do material, ou equivalentemente, aumentar a margem de lucro com produtos mais baratos [8,9,40].

Embora seja possível formar blendas de dois polímeros pela mistura no estado fundido numa extrusora ou dissolvê-los num solvente comum e remover o solvente, os procedimentos não garantem que os dois polímeros irão misturar-se num nível microscópico. Poderá haver, por exemplo, duas diferentes temperaturas de transição vítrea, as quais são representativas dos dois constituintes da blenda [40]. Não obstante, um exemplo específico no qual a imiscibilidade é benéfica é a modificação de impacto do poliestireno pela borracha. A energia de absorção resulta do microfibrilamento da matriz de PS na região entre as partículas de borracha [41]. Por outro lado, miscibilidade é importante em aplicações onde segregação de constituintes poderia levar a diminuição das propriedades mecânicas, tal como, numa linha de solda na moldagem por injeção. Além disso, a adição de um componente com menor temperatura de transição vítrea pode abrir uma janela de processamento que depende da proporção do material adicionado. Um exemplo para isto é a blenda comercial de PS e PPO. Esta blenda miscível de dois materiais possui um valor intermediário de  $T_g$ , o que sugere que o PPO pode ser processado em temperaturas menores do que seria possível de outras maneiras [41].

A morfologia da blenda e o caráter da interface influenciam na coreatividade na degradação das blendas. Isto inclui mais frequentemente, uma dispersão de um polímero na matriz de outro ou uma morfologia cocontinua das duas fases [42]. Consequentemente, a termodinâmica e a microrreologia de polímeros são muito importantes para o aprimoramento da seleção para componentes de blendas poliméricas.

## 2.6 Degradação de blendas

A degradação de blendas poliméricas é influenciada pelas condições de processamento, estruturas dos componentes da blenda e potencial coreatividade entre os componentes poliméricos ou seus produtos da degradação, os quais devem levar a uma nova espécie química (copolímeros enxertados) e/ou influência positiva (sinergismo) ou negativa (deleteriedade) na estabilidade da blenda. Na termodegradação mecanicamente induzida, interações entre macromoléculas e macrorradicais para os componentes poliméricos são predominantes. Reações no volume das fases são mais prováveis que interações nas interfaces [43].

A aditividade de efeitos predomina nas blendas de poliolefinas. O efeito de aditividade foi relatado para a blenda PE/PP. Recombinações cruzadas em tal blenda imiscível são improváveis sem a utilização de um eficiente radical livre iniciador, conduzindo a copolímeros enxertados nas blendas de poliolefinas. Isto deve ser aumentado provavelmente apenas na presença de iniciadores peróxido e um coaditivo insaturado [44,45]. PP degrada via cisão de cadeia, enquanto que, PEAD sofre majoritariamente ramificação e ligações cruzadas nas moléculas. Isso aumenta a viscosidade da fase de PE, enquanto que, a viscosidade do PP decai. Em uma particular composição da blenda PE/PP ambos os efeitos são compensados em alguma extensão e ocorre um aparente efeito de não degradação observado por medidas viscosimétricas. Para blendas com uma quantidade maior que 20 % de PP a cisão de cadeia predomina sobre a formação de ligações cruzadas no PEAD mesmo em composições ricas em PEAD [44].

Medidas reológicas e mecânicas de blendas PIB/PS refletem diferentes respostas nos componentes poliméricos [46]. Cisão de cadeia é característica da termodegradação do PS apresentando um rápido aumento do índice de fluidez. Contudo, na elucidação da degradação termomecânica da blenda PIB/PS o índice de fluidez aumenta apenas moderadamente mesmo em composições ricas em PS, visto que, a degradação da blenda segue às custas do componente PIB. Reações interfaciais entre macrorradicais livres devem conduzir a um efeito de compatibilização que pode ser observado por microscopia eletrônica na dispersão e no formato de pequenas partículas de fase dispersa [46]. Blendas de PS com PVC e

PVA indicam a coreatividade entre os seus macrorradicais, mostrando um efeito sinérgico para os produtos da degradação do PVC e PVA [47]. Componentes termoestáveis que não possuem uma tendência para reagir com PS ou macrorradicais do PS e apresentam uma termólise em menores temperaturas na blenda, comparados aos polímeros puros. Isto foi observado para as blendas PS/PE e PS/PP. Devido à transferência de cadeia dos radicais livres do PS associada com o aumento da formação de radicais baseado nas poliolefinas há mais fácil reação de formação dos macrorradicais. Componentes poliméricos que degradam mais rápido que o PS deve induzir a maior formação de macrorradicais acelerando a cisão de cadeia do PS [48].

Reações entre macromoléculas ou macrorradicais com pequenas moléculas e pequenos radicais difundidos através das interfaces das fases, são característica da degradação térmica de blendas poliméricas numa atmosfera inerte. Dependendo da reatividade das macromoléculas e fragmentos de moléculas de baixa massa molar, a resistências dos componentes poliméricos é aumentada ou reduzida comparando com os polímeros fora da mistura [10,48].

## 2.6 Termodinâmica de blendas poliméricas

Como em substâncias de baixa massa molar, a solubilidade de um polímero depende da temperatura e pressão do sistema, todavia, também dependem da massa molar. Um polímero se dissolve num solvente se, a temperatura e pressão constantes a energia livre total de Gibbs (Equação 2.22) diminuir. Portanto, é necessário que  $\Delta G_M$  seja menor que zero.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \cdot \Delta S_M \quad (2.22)$$

Para a maioria dos polímeros a mudança de entalpia  $\Delta H_M$  numa mistura é positiva. Disto há necessidade de que a mudança na entropia  $\Delta S_M$  seja suficientemente positiva para que haja mistura. É possível, depois de tudo, encarar um estado de equilíbrio no qual a energia livre é ainda menor do que o

correspondente para uma solução de uma única fase homogênea [49-52]. Assim, simplesmente notamos que a condição da equação de Gibbs é apenas uma condição necessária para solubilidade e não uma condição suficiente. Ainda, uma condição adicional deve ser satisfeita (Equação 2.23) na qual a estabilidade é assegurada contra a segregação de fase. No qual a fração volumétrica  $\phi$  de um componente  $i$  é empregada em determinadas temperatura  $T$  e pressão  $P$  [53].

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.23)$$

A Figura 2.3c mostra a dependência da energia livre da mistura na composição em três temperaturas. Em  $T_1$ , as duas equações acima são completamente satisfeitas, são miscíveis e a mistura é de fase única, ocorrendo para todas as composições. Em  $T_2$ , a Equação 2.23 não é satisfeita em todas as composições e a mistura entre os pontos  $B$  e  $B'$  estão separadas em duas fases com estas composições. A curva para uma temperatura intermediária  $T_c$  é vista em uma condição crítica. Na Figura 2.3a  $T_1 > T_2$ , e  $T_c$  é a temperatura de solubilidade crítica superior (UCST), enquanto que, na Figura 2.3b  $T_2 > T_1$ , e  $T_c$  é a temperatura de solubilidade crítica inferior (LCST). Diagramas mais complexos, incluindo ambas a temperaturas críticas, UCST e LCST, são possíveis. A área que divide a região de fase única e a região de duas fases, isto é, o lóculo entre os pontos  $B$  e  $B'$ , é chamada de curva binodal. Os pontos de inflexão  $S$  e  $S'$  na curva de energia livre para  $T_2$  definem a curva espinodal, mostrada pela linha pontilhada. O ponto crítico onde as curvas binodal e espinodal se encontram não deve existir sempre no limite extremo do binodal. A região binodal define o comportamento de equilíbrio entre as fases, porquanto, a região espinodal é significativa com respeito ao mecanismo e cinética do processo de separação de fases [53].

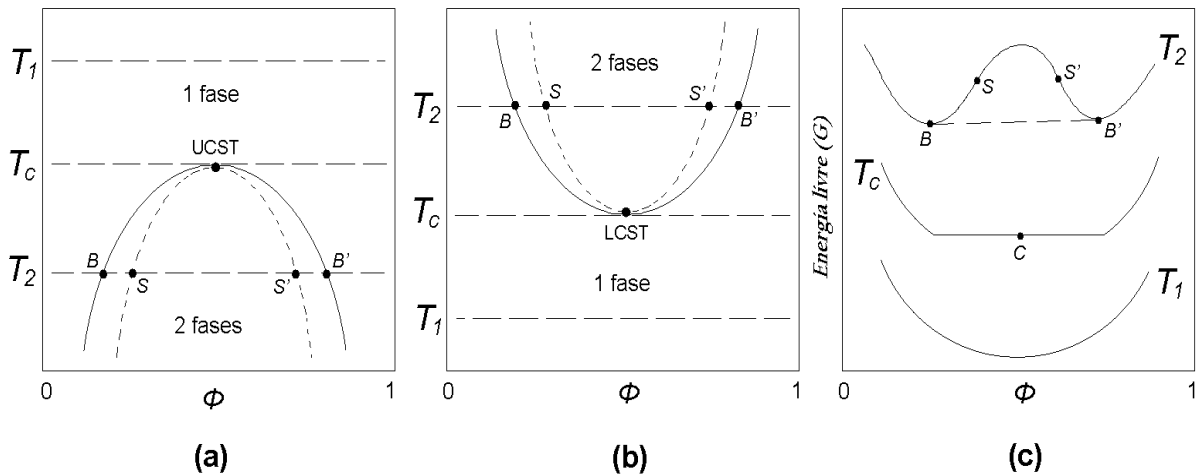


Figura 2.3 – Diagrama de fases para misturas: (a) Temperatura de solubilidade crítica superior (UCST); (b) Temperatura de solubilidade crítica inferior (LCST); (c) dependência da energia livre da mistura em função da composição (escala arbitrária) para temperaturas acima e abaixo de um valor crítico [9].

Estas mudanças na entropia e entalpia podem ser calculadas utilizando modelos simples. A teoria clássica ou Flory-Huggins (Equação 2.24, Equação 2.25 e Equação 2.26) para calcular a entalpia e entropia de misturas poliméricas pressupõe que não há variação do volume na mistura, o sistema é incompressível e a razão entre o tamanho das moléculas é de 1 a 4 vezes.

$$\Delta S_M = -R(V_1 + V_2) \left[ \frac{\phi_1}{\tilde{V}_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{\tilde{V}_2} \ln \phi_2 \right] \quad (2.24)$$

$$\Delta H_M = (V_1 + V_2) B \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (2.25)$$

$$\frac{B}{R \cdot T} = \frac{\chi_1}{\tilde{V}_1} = \frac{\chi_2}{\tilde{V}_2} = \tilde{\chi}_{12} \quad (2.26)$$

Onde  $\Delta S_M$  é a variação de entropia para a mistura;  $\Delta H_M$  é a variação de entalpia para a mistura;  $T$  é a temperatura;  $R$  é a constante universal dos gases;  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2 na mistura;  $V_1$  e  $V_2$  são os volumes dos componentes na mistura;  $\tilde{V}_1$  e  $\tilde{V}_2$  são os volumes molares;  $B$  é a densidade de energia de interação e  $\tilde{\chi}_{12}$  é o parâmetro de interação para as substâncias da mistura [9,53].

Esta teoria explica com sucesso a maioria das observações relativas ao comportamento de sistemas polímero/solvente (baixa massa molar). Para uma mistura binária, esta teoria inclui a predição de duas fases líquidas e o deslocamento do ponto crítico para menores concentrações com o aumento da massa molar. Porém, embora exista algum quantitativo desacordo entre o observado e o previsto tamanho da região binodal, a maior falha é a incapacidade para prever a separação de fases acima de uma temperatura crítica conhecida como temperatura de solubilidade crítica inferior. A teoria clássica aplica-se a macromoléculas flexíveis apenas [49-53].

A teoria das equações de estado acrescenta aos cálculos a contribuição do volume livre das cadeias. É aplicada para sistemas compressíveis, relacionando temperatura, pressão e volume. Na condição de equilíbrio um estado de miscibilidade pode ser dita igualando a zero a derivação da variação de energia livre da mistura em relação densidade reduzida, obtendo-se uma previsão mais acertada da miscibilidade entre polímeros [9].

## 2.7 Microrreologia

A morfologia final de uma blenda polimérica imiscível depende das propriedades dos componentes da blenda, bem como das condições de processamento. A morfologia da blenda é determinada pelo tipo de fluxo, pelas tensões interfacial e viscosa, pela composição e viscosidade dos componentes, podendo assim, formarem-se diferentes tipos de morfologia.

$$Ca = \frac{\eta_m \cdot \dot{\gamma} \cdot R^*}{\Gamma} \quad (2.27)$$



O número de capilaridade  $Ca$  (Equação 2.27) é expresso pela razão entre as forças viscosas e forças interfaciais entre matriz e partícula. Onde  $\eta_m$  é a viscosidade da matriz;  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento;  $\Gamma$  é a tensão interfacial e  $R^*$  é o raio da partícula. Se o número de capilaridade é pequeno, as forças interfaciais dominam e é desenvolvida uma partícula de formato estável. Acima de um valor crítico de  $Ca$ , as gotas se tornam instáveis e quebram em partículas menores. Esse valor crítico depende não apenas da razão de viscosidades, mas também da natureza do fluxo. Entretanto, a deformação e quebra das partículas são, de certa forma, um fenômeno transiente que requer um tempo específico que deve ser determinado [54-56].

$$\varphi = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.28)$$

A razão (Equação 2.28) é dada pela razão entre a viscosidade da fase dispersa  $\eta_d$  e a viscosidade da matriz  $\eta_m$ . Sob condições de cisalhamento simples, razões de viscosidade entre 1 e 4 fornecem condições favoráveis para deformação e eventual quebra das partículas. Em altas razões de viscosidade, as forças viscosas, que rompem as partículas, não conseguem superar as forças interfaciais, que tentam estabilizá-las, enquanto em baixíssimas razões de viscosidade, a partícula se torna muito deformada, mas não se rompe. Fluxos elongacionais permitem a deformação numa faixa de razões de viscosidade mais amplas, podendo gerar uma morfologia fibrilar. Quando são analisados fluidos viscoelásticos, as forças normais apresentadas pela fase dispersa tendem a estabilizá-la, a componente elástica do polímero fundido permite que seu formato seja mantido após a deformação [54-56].

O campo de fluxo dentro da extrusora durante a preparação da blenda aplica uma tensão na segunda fase, causando sua deformação. Se essa tensão aplicada for alta o suficiente, poderá eventualmente dispersar as partículas da segunda fase. Estas se dispersarão quando a tensão superficial não puder mais manter seu formato neste campo de fluxo e os filamentos se quebrarão em partículas menores. Os fenômenos de dispersão e distribuição continuam a se repetir até que as tensões do campo de fluxo não possam mais superar as tensões superficiais das novas gotas formadas. A quebra acontece quando o número de capilaridade crítico é

atingido. Devido à competição entre a tensão do campo de fluxo e as forças superficiais, o formato cilíndrico se torna instável e pequenos distúrbios na superfície resultam no crescimento de ondas capilares, chamadas de instabilidades de Rayleigh (Figura 2.4). A coalescência das gotas durante a mistura da blenda ou durante sua fusão para ser processado é governada pela mobilidade interfacial dos polímeros, ou seja, a interface não é rígida como se esperaria para um fluido viscoso [8,9,56].

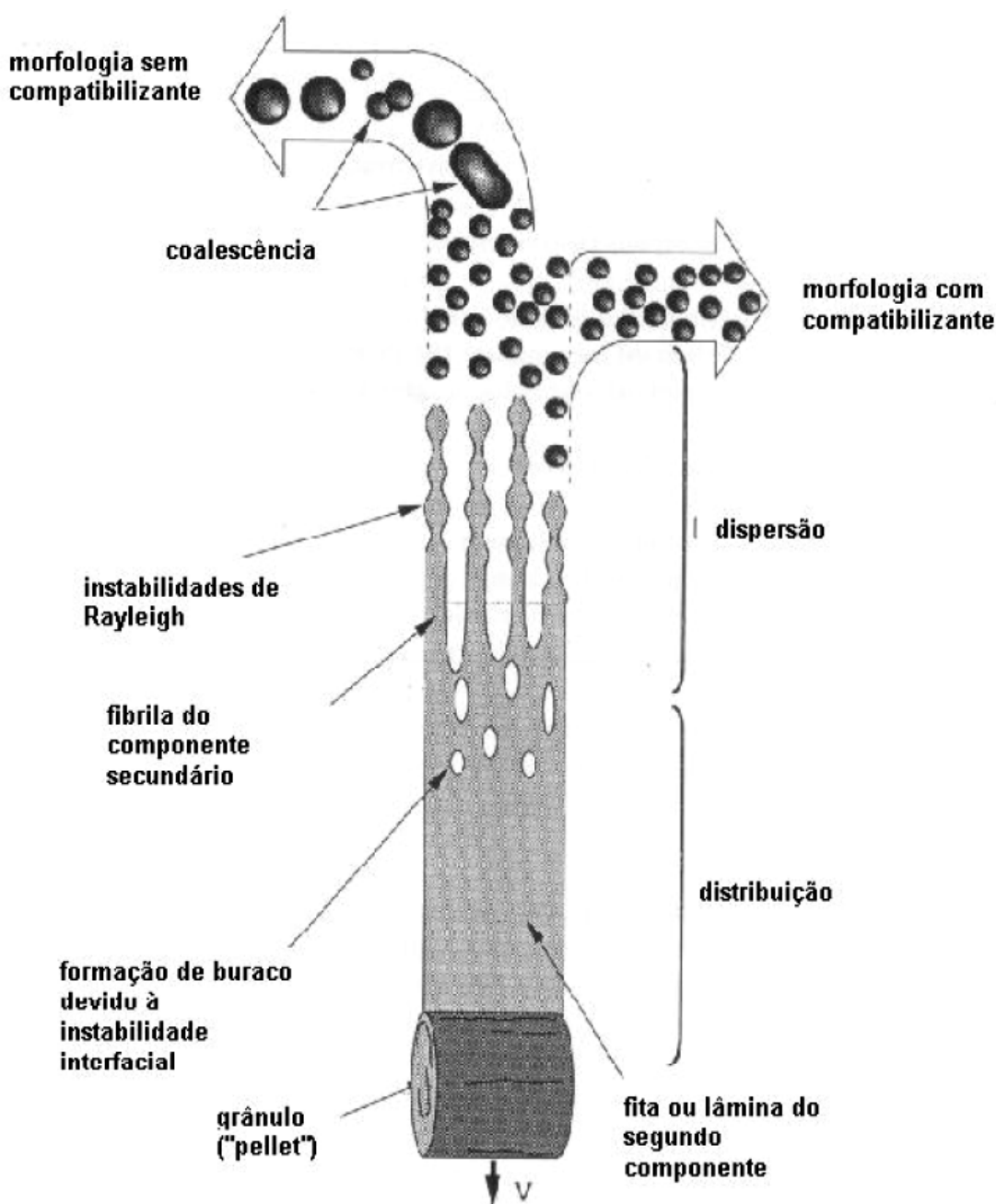


Figura 2.4 – Desenvolvimento da morfologia da blenda [56].

Tyagi e Ghosh [57] também estudaram as mudanças na morfologia em termos de distribuição de tamanho de partículas, sendo que, o grau de deformação da fase minoritária e a fragmentação das camadas deformadas durante a mistura são governados principalmente pelo número de capilaridade, razão de viscosidade entre os componentes, além do tipo de fluxo.

O rompimento das partículas ocorre como um resultado da intensificação na taxa de cisalhamento conduzindo a aplicação de ambos os mecanismos, fluxo de cisalhamento e fluxo de estiramento. Assim, para a extrusora agir como efetivo misturador, reorientações periódicas no fluxo devem ser aplicadas para a taxa de estiramento e fluxo cisalhante. A evolução da morfologia do polímero granulado para fibras alongadas, e depois, transformação em partículas menores segue o modelo representado na Figura 2.5 para uma extrusora simples [57].

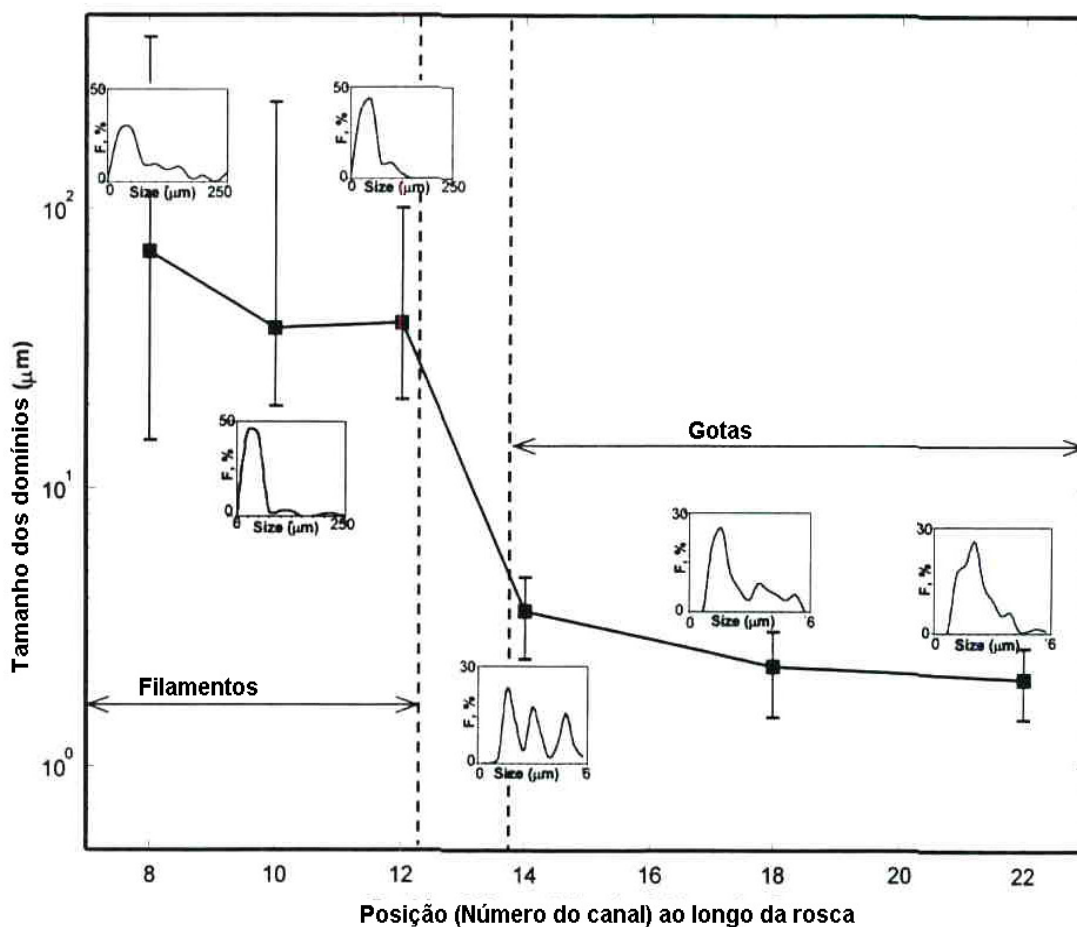


Figura 2.5 – Evolução detalhada da morfologia em termos de tamanho médio dos domínios e distribuição em diferentes posições ao longo da rosca [57].

## 2.8 Compatibilização

A compatibilização entre as fases tem um fundamental efeito nas propriedades de blendas poliméricas imiscíveis. A fraca adesão interfacial pode levar as relações deletérias em algumas propriedades do material. Agentes de compatibilização atuam no sentido de melhorar a adesão interfacial, elevando as propriedades finais obtidas. Existem várias estratégias para compatibilização, usualmente, as cadeias de um compatibilizante têm uma estrutura em blocos, a qual é constituída de um bloco miscível numa das fases e um segundo bloco miscível noutra componente. Estas estruturas em blocos podem ser pré-produzidas e adicionadas na blenda ou então, podem ser geradas *in-situ* durante o processamento da mistura. Ainda, pode haver a modificação de grupos específicos dos polímeros aumentando a adesão interfacial entre as fases. Outro método utilizado é a incorporação de um terceiro componente, como por exemplo, nanocargas, distribuídas na interface, proporcionando assim, um efeito de compatibilização [11-13].

O papel do compatibilizante no processamento de uma blenda é primeiramente retardar a formação das instabilidades de Rayleigh nas fibras geradas, como um resultado do decaimento da tensão interfacial. A maior tensão de deformação excedente à tensão interfacial e o maior estiramento na fibra proporcionará um menor tamanho das partículas no polímero. Comumente, um tamanho de partícula médio, na ordem de sub-micra, pode ser alcançado. Adicionalmente, na presença de compatibilizante as moléculas da interface das menores partículas formadas previnem a coalescência, ocorrida durante um sub-sequente processamento. Compatibilizantes são assim, capazes de gerar e estabilizar uma fina morfologia [11-13].

## 2.9 Reometria de placas paralelas

Na reometria de placas paralelas e cone-placa, a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. Na Figura 2.6 são mostradas essas duas geometrias tradicionais que utilizam esse tipo de fluxo. Pode-se observar que o fluxo de arraste é imposto pela rotação (no caso do fluxo permanente de cisalhamento) ou oscilação (no caso do fluxo oscilatório) de placa superior a uma velocidade angular  $W_0$ ; essa placa pode ser tanto paralela à placa inferior (Figura 2.6a) como possuir forma cônica (Figura 2.6b). Logo, ambas as geometrias são controláveis. A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidades de baixas taxas de cisalhamento (abaixo de  $100 \text{ s}^{-1}$ ), diferenças de tensões normais, propriedades de regime transiente e propriedades em regime oscilatório, entre outras coisas. Assim, essas geometrias permitem realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados com a estrutura molecular desse polímero. Como limitação, pode-se salientar a impossibilidade de medir propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento, características dos processos de transformação industrial de polímeros [58].

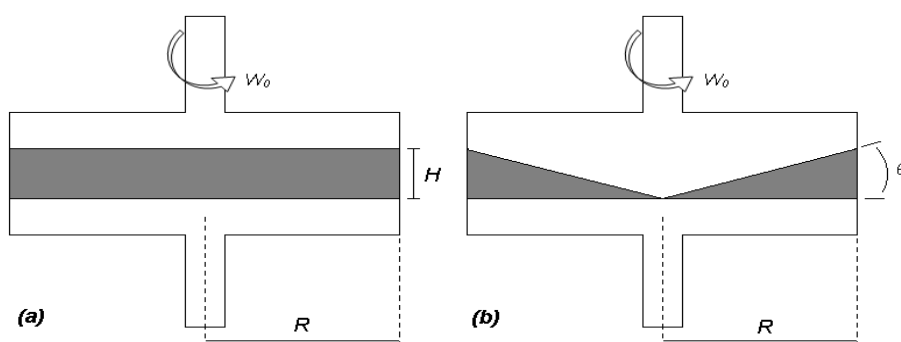


Figura 2.6 – Geometria dos reômetros, a) placas paralelas e b) cone e placa [58].

Se a geometria for de placas paralelas, como mostrado na Figura 2.6a, e o disco superior oscilar senoidalmente, a uma frequência  $\omega$ , com a velocidade dependente do tempo  $W(t)$ , pode-se relacionar a tensão de cisalhamento à tensão de deformação encontrando o módulo complexo de cisalhamento  $G^*$ , o qual pode ser expresso pela Equação 2.29 [58].

$$G^* = G' + iG'' \quad (2.29)$$

Onde  $G'$  é chamado módulo de armazenamento em cisalhamento e está associado à componente em fase com a deformação, ou seja, a contribuição elástica ou armazenamento de energia a cada ciclo, e  $G''$  é o chamado módulo de perda em cisalhamento e está associado à componente fora de fase com a deformação, ou seja, a contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo. Também é possível relacionar a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento. Similarmente ao procedimento usado para relacionar com a tensão de deformação, obtendo-se a chamada viscosidade complexa  $\eta^*$  [58].

Pode-se observar que, no caso da geometria de placas paralelas, a taxa de cisalhamento medida corresponde à taxa de cisalhamento na borda do disco ou placa. Nesta geometria a taxa de cisalhamento varia de acordo com o raio  $R$  do disco. As medidas de baixas taxas de cisalhamento foram feitas para reometria de placas paralelas, com  $R=5,0$  cm e  $H= 1,0$  mm. As medidas de altas taxas de cisalhamento foram feitas para a reometria capilar. Pode-se observar excelente concordância entre ambas as medidas [58].

A amplitude da tensão ou deformação em cisalhamento ocorre em regime oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude, nesse caso, a tensão de cisalhamento aplicada varia com a frequência. A amplitude da tensão ou deformação em cisalhamento deverá ser pequena o suficiente para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear [58].

No caso das propriedades viscoelásticas no estado fundido, pode-se observar que  $G'(\omega)$  e  $G''(\omega)$  variam com a massa molar e com a distribuição de massa molar. Quando o ponto onde  $G'(\omega) = G''(\omega)$  se desloca com o aumento da massa molar e distribuição de massa molar. Essa observação permite dizer para qual direção o ponto em  $G'(\omega) = G''(\omega)$  vai se deslocar em função da variação da curva de distribuição de massa molar (Figura 2.7) [58,59].

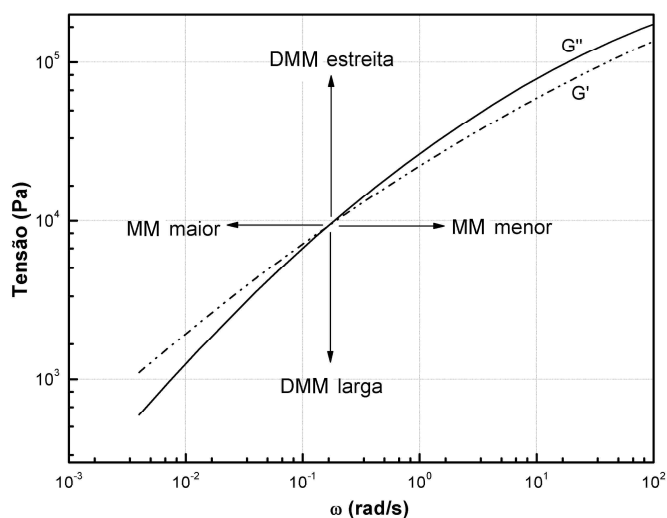


Figura 2.7 – Curvas de  $G'$  e  $G''$  para um dado polímero indicando como o ponto de cruzamento se desloca com a variação de massa molar e distribuição de massa molar [59].

## 2.10 Blenda polimérica PEAD/PS

O PS e o PEAD são polímeros imiscíveis, a simples mistura dos dois componentes conduz a uma blenda com propriedades mecânicas muito pobres [60]. Conseqüentemente, sistemas de compatibilização são a principal maneira de se melhorar as propriedades mecânicas desta blenda. A metodologia mais comum de compatibilização é a aplicação de um terceiro componente no processamento. Copolímeros, tal como, SEBS [61-63], interpolímero de etileno e estireno [65], além da incorporação de materiais de reforço como, por exemplo, carbonato de cálcio, entre outras [66-68] são utilizados para compatibilizar o sistema e aumentar sua tenacidade.

Blendas imiscíveis formam um sistema de duas fases, a forma e a dimensão da fase dispersa geralmente determina as propriedades da blenda. Abundantes dados literários existem para morfologias dispersas [69-72]. Em contrapartida, algumas pesquisas têm focado em blendas de polímeros imiscíveis com uma morfologia cocontínua [73-78]. Cocontinuidade é definida como um estado morfológico que existe quando ambos os componentes são completamente

contínuos através do sistema de mistura [79]. Alguns estudos têm mostrado que a cocontinuidade numa blenda de polímeros imiscíveis ocorre num estreito alcance da composição, o qual é definido pela viscosidade e fração volumétrica dos componentes da blenda [73,80-83]. Contudo, Willemse et al [84] mostraram que estruturas cocontínuas também podem existir sem um limite de composição e são influenciados pela tensão interfacial, viscosidade e taxa de cisalhamento.

A região da composição onde há cocontinuidade entre as fases pode ser estimada por vários métodos. De acordo com Jordhamo [73] esta região segue uma relação entre a razão da fração volumétrica e razão entre viscosidades dos materiais na temperatura de processamento (Equação 2.29). Joshi [74] prevê o início da cocontinuidade entre as fases, pelo método anterior, para uma blenda PEAD/PS entre 37 e 39 % (g/g) de PS. Outros trabalhos verificam comportamento similar na morfologia da blenda PEAD/PS [74,75,78,85].

$$\frac{\eta_A}{\eta_B} \cong \frac{\phi_A}{\phi_B} \quad (2.30)$$

Sendo  $\eta_A$  e  $\eta_B$  as viscosidades dos polímeros na blenda e  $\phi_A$  e  $\phi_B$  as frações volumétricas dos mesmos.

De acordo com Bourry et al [86] a morfologia da blenda PEAD/PS processada numa extrusora dupla rosca, não é determinada durante a fusão ou gradualmente ao longo do barril, mas é alcançada rapidamente no estado fundido mesmo com curtos tempos de residência ou misturando os grânulos no comprimento da extrusora. Essencialmente, o último fluxo experimentado pela blenda é que determina a morfologia final, o que oferece um efeito de extinção do histórico da mistura anterior. Apesar disso, este resultado é determinado pelo tipo de sistema e pela sua estabilidade, de acordo com a utilização de compatibilizantes e condições do processamento. Logo, o resultado observado é específico do sistema e condições estudados.



A morfologia e propriedades mecânicas da blenda extrudada PS/PEAD tem sido estudada por Li et al [76,77]. Observaram um gradiente de distribuição da composição e deste modo, estimaram as propriedades mecânicas em relação à morfologia hierárquica. Wu et al [87], mostram que a blenda PS/PEAD (80/20 % em volume) moldada por injeção apresenta uma morfologia na qual o PEAD está na forma característica de fibra, dispersa numa matriz de PS. Tais partículas foram alargadas, ocorrendo assim, a conversão em fibras durante o processamento. Sendo, o tamanho da fase dispersa uma indicação da compatibilização entre as fases, as longas fibras de PEAD implicam numa baixa compatibilização. Ainda, observam que a superfície das fibras está limpa, não aparecendo sinais de que as ligações entre PS e PEAD sejam fortes.

A simples mistura dos dois componentes produz um impacto negativo nas propriedades da blenda. Por exemplo, o limite de resistência à tração diminui de aproximadamente 20 % quando ¼ em volume de PEAD é adicionado. O módulo elástico e a elongação até a fratura também diminuem em aproximadamente 25 %. A variação da resistência ao impacto versus a concentração de PEAD na blenda (Figura 2.8) expõe-se como um típico perfil para blendas poliméricas incompatíveis e a larga dispersão dos dados indica flutuação da integridade mecânica [87].

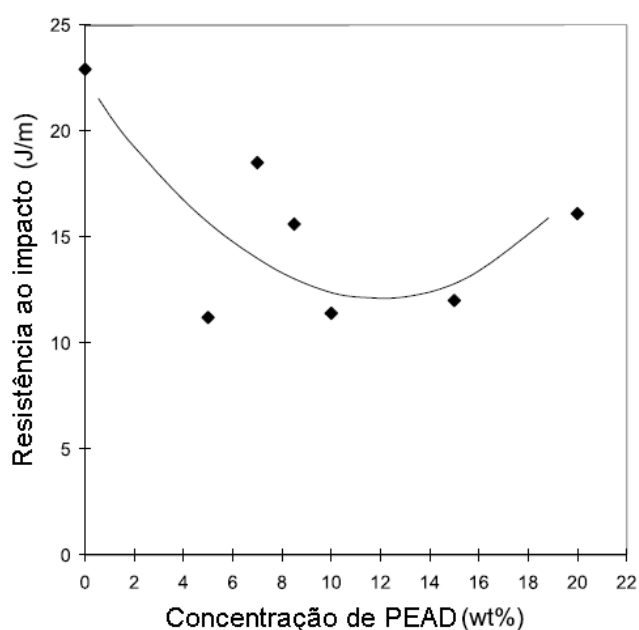


Figura 2.8 – Variação da resistência ao impacto contra a concentração de PEAD na blenda PEAD/PS [87].

Um cuidadoso exame na superfície de fratura da blenda revela que a fase contínua PS fratura em modo frágil com uma deformação muito pequena. As áreas entre as fibras e as vizinhanças são características estruturas de pequenas covas que possuem centros relativamente largos e planos e uma fina borda esbranquiçada. É concebível que as finas fibras correspondam aos buracos que podem ser encontrados na superfície de fratura. Isto confirma que a adesão entre as fibras de PEAD e a matriz é fraca [87].

## 3 Experimental

### 3.1 Materiais

Utilizou-se poliestireno (atático) N1841 Innova com o índice de fluidez de 11 g/10 min (200° C, 5 kg) e polietileno de alta densidade (Phillips) Braskem BT003 com índice de fluidez de 0,54 g/10 min (190° C, 2,16 kg). O PEAD utilizado apresenta uma elevada concentração de grupos vinil decorrente do processo de polimerização Phillips. Por serem materiais de cunho comercial, são previamente estabilizados e aditivados.

### 3.2 Processamento

A blenda foi processada numa extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante Werner & Pfleiderer modelo ZSK-30. Foi utilizada uma velocidade de rosca de 100 rpm, oferecendo desta forma um cisalhamento mais intenso à extrusão e taxa de alimentação total 5 kg/h, ou seja, foram utilizados alimentadores independentes para cada material com taxas de alimentação proporcionais às suas concentrações na blenda, resultando num somatório para os dois polímeros de 5 kg/h. As formulações da blenda foram compostas da seguinte forma: 25 % PEAD/75 % PS, 50 % PEAD/50 % PS e 75 % PEAD/25 % PS assumindo a respectiva nomenclatura textual 25/75, 50/50 e 75/25. Além disso, os materiais puros também foram processados. Os perfis de temperatura de processamento foram 200, 240 e 280 °C para todas as cinco zonas de aquecimento e matriz. Além disso, a blenda (em todas as composições) e os materiais puros foram reprocessados 5 vezes.

A Figura 3.1 apresenta o perfil de rosca utilizado para processamento da blenda. Primeira zona de condução, 6 elementos de condução 42/42, 1 elemento de condução 28/14 e 1 elemento de condução 20/20. Selo de fundido, 2 elementos de malaxagem 45/5/42 e 1 elemento de contrafluxo 20/10, assegurando a fusão de todo material a partir deste ponto e aumentando o tempo de residência do material na

extrusora. Segunda zona de condução, 5 elementos de condução 42/42, 1 elemento de condução 28/28 e 1 elemento de condução 20/20. Zona de cisalhamento, 4 elementos de malaxagem 90/5/28 e 1 elemento de contrafluxo 20/10, colocada para oferecer elevado nível de cisalhamento ao material. Terceira zona de condução, 3 elementos de condução 42/42, 2 elementos de condução 28/28 e 6 elementos de condução 20/20.

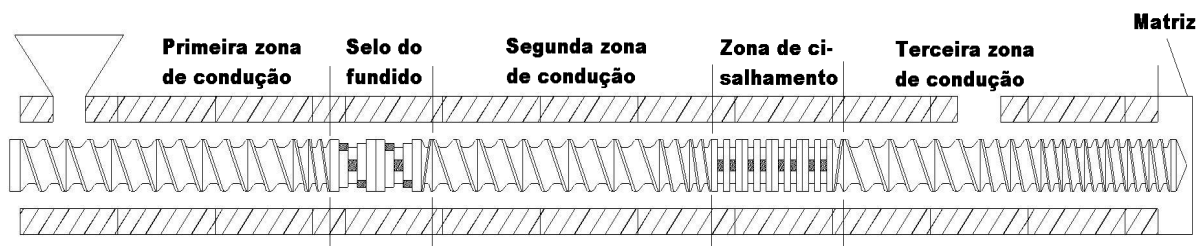


Figura 3.1 – Perfil de rosca utilizado no processamento.

### 3.3 Caracterização

#### 3.3.1 Reologia

O levantamento das curvas de módulo elástico ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) em cisalhamento foi realizado num reômetro rotacional ARES com geometria de placas paralelas de 25 mm, com uma distância entre placas de 1 mm, dentro do regime linear de deformação a 200 °C, em atmosfera de nitrogênio e no regime de baixas taxas de cisalhamento com a frequência entre 0,01 a 100 rad/s, para todas as composições, em 200 e 280 °C no 1º e 5º reprocessamentos.

### 3.3.2 Espectroscopia de infravermelho

Foram obtidos espectros de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR). As amostras foram analisadas em um espectrômetro Thermo Nicolet modelo 4700. Os requisitos utilizados na coleta de espectros de infravermelho foram 40 varreduras entre os comprimentos de onda 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4,0  $\text{cm}^{-1}$ . A cada amostra medida foi realizado um branco, eliminando os efeitos da água e gás carbônico presente na atmosfera. Os picos foram normalizados pela espessura dos filmes eliminando dessa forma, o efeito da variação da espessura do material na absorbância medida. A normalização foi dada de acordo com a Equação 3.1.

$$I_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{l} \quad (3.1)$$

Onde  $I_{\lambda}$  é o índice normalizado de absorbância para o comprimento de onda  $\lambda$ ;  $A_{\lambda}$  é a altura do pico de absorbância de determinado comprimento de onda e  $l$  é a espessura do filme na região de medida da absorbância.

### 3.3.3 Morfologia

As amostras da blenda 75/25 tiveram a extração da fase PS durante 24 horas em clorofórmio, sob agitação. Estas foram resfriadas em nitrogênio líquido por 15 minutos, depois, fraturadas criogenicamente por flexão das suas extremidades. As amostras foram recobertas com ouro num metalizador Shimadzu IC-50 e analisadas num microscópio eletrônico de varredura Shimadzu modelo SSX-550 por elétrons secundários. Para as demais composições não foi possível extrair uma das fases e métodos de tingimento também não foram viáveis neste estudo. Contudo, o enfoque principal deste trabalho é a degradação da blenda, logo, para as composições 50/50 e 25/ 75 (% PEAD/ % PS) tiveram sua morfologia estimada de acordo com a literatura para a blenda destes materiais. Ainda, as imagens foram analisadas com o *software* Image pró-plus 3.1.

### 3.3.4 *Análise térmica*

Os picos de fusão e cristalização foram averiguados num DSC-60 Shimadzu efetuados 3 ciclos em cada corrida de 50 a 200 °C a uma taxa de 7 °C/min e atmosfera de nitrogênio para todas as composições e temperaturas de processamento no 1º e 5º reprocessamento. Cada medida foi replicada desprezando o 1º ciclo de cada medida, devido ao histórico térmico e calculada a média entre os valores medidos. Para obter as entalpias mediu-se a massa das amostras analisadas, mantendo-as entre 3 e 5 mg.

## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Reologia

Uma estimativa da variação de massa molar da blenda foi realizada em função do cruzamento entre as curvas de módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) e módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ). Sabido que o cruzamento  $G'$  vs.  $G''$  muda de acordo com a variação da massa molar e distribuição de massa molar [59,89-91.], os valores fornecem um modelo relativo da curva de distribuição de massa molar para a blenda PEAD/PS.

Muito comumente as medidas de massa molar são realizadas pelo método de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), não obstante, ao tratar-se de uma mistura polimérica esta técnica torna-se complicada. A SEC é feita por esferas padronizadas para cada tipo de polímero, ao realizar esta medida numa blenda, dever-se-ia separar as fases para que a medida fosse possível, contudo, extremo cuidado neste procedimento seria necessário com a finalidade de preservar o equipamento. Uma má separação entre as fases da blenda poderia levar à obstrução da coluna do mesmo. Destarte, inferir-se a massa molar e polidispersividade pelos dados reológicos é uma interessante alternativa à medida de SEC.

A Figura 4.1 mostra as curvas medidas de  $G'$  e  $G''$  para o PS puro. A região onde ocorre o cruzamento entre os módulos é vista na Figura 4.2 Estes dados corroboram com o comportamento descrito na literatura para o PS. Este sofre cisão aleatória das cadeias, diminuindo sua massa molar e mantendo a polidispersão. As curvas representam exatamente esse mecanismo, sendo que o ponto de cruzamento desloca-se para frequências maiores à medida que são aumentadas as condições de processamento, indicando diminuição da massa molar e não apresenta significativo deslocamento no eixo da tensão, o que mostra que a distribuição de massa molar não se altera.

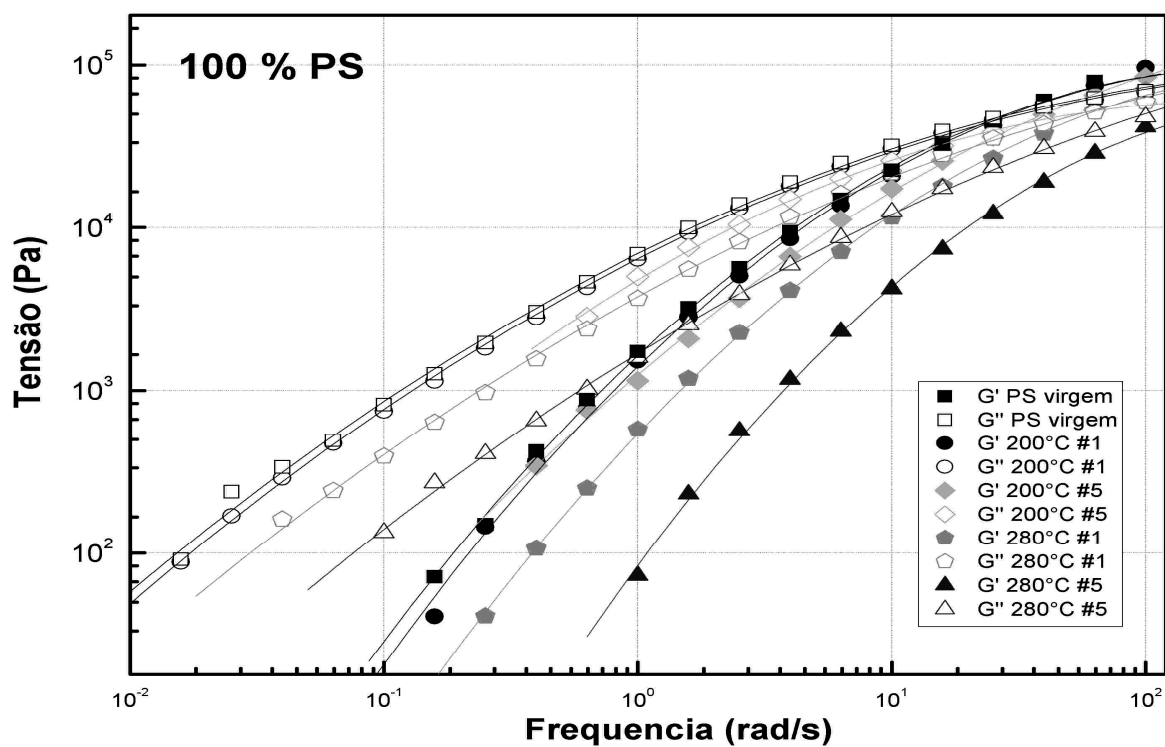


Figura 4.1 – Curvas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) nas condições de processamento analisadas e material virgem para o poliestireno.

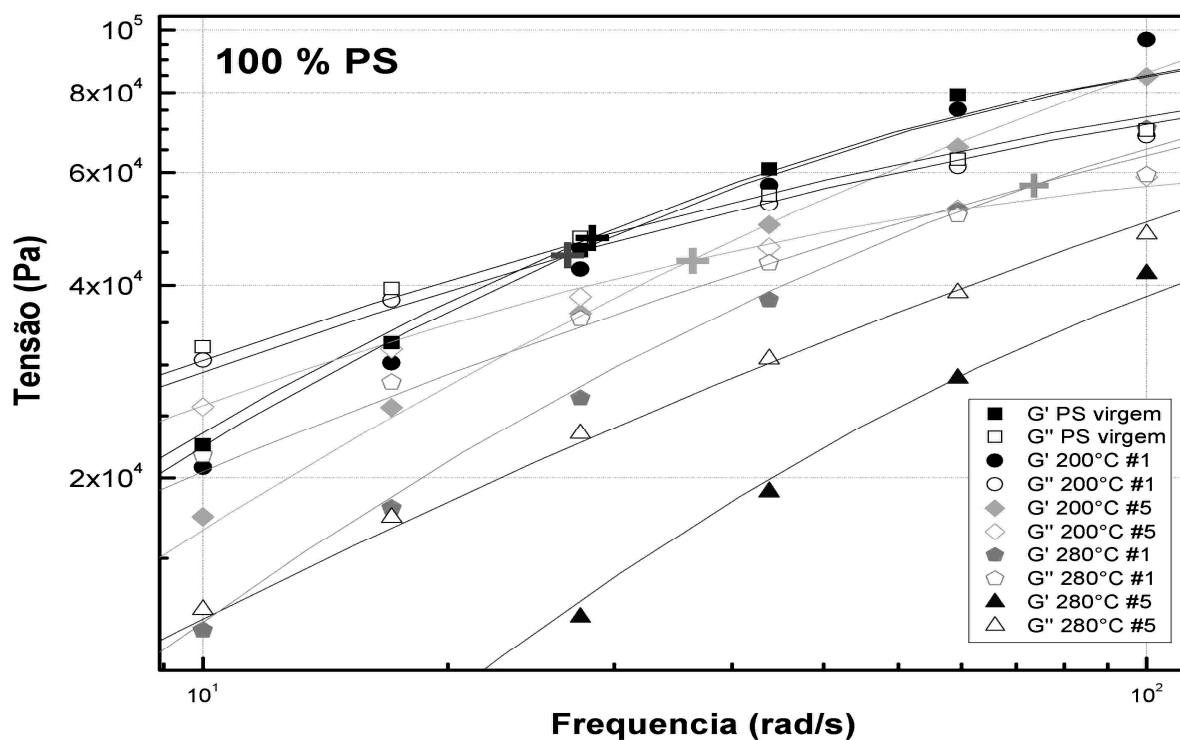


Figura 4.2 – Ampliação da região onde ocorre o cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  para o poliestireno sinalizados por uma cruz.



A Figura 4.3 e Figura 4.4 manifestam o comportamento do cruzamento entre  $G'$  e  $G''$ , agora, para o PEAD virgem e processado. A variação dos pontos também é característica na literatura para o PEAD. Ele sofre ramificação de cadeia em temperaturas mais baixas, ocasionando aumento da massa molar e consequentemente alargamento da DMM, enquanto que, em temperaturas maiores ocorre o aumento da cisão de cadeia no mecanismo de degradação, diminuindo a MM e estreitando a DMM. Isto pode ser observado pelos pontos de cruzamento, onde em 200 °C o ponto de cruzamento desloca-se para frequências e tensões menores mostrando aumento da MM e alargamento da curva de distribuição de massa molar. Em 280 °C a maior preponderância da cisão de cadeia pode ser vista quando relativo às condições em 200 °C, pelo deslocamento do ponto de cruzamento no sentido de maiores frequência e tensão, indicando uma diminuição de MM e estreitamento da DMM. Desta forma, o comportamento reológico fica embasado pela literatura servindo como uma boa estimativa de curva de distribuição de massa molar para a blenda. Apenas os pontos de cruzamento para o PEAD e para o PS podem ser vistos na Figura 4.5 oferecendo uma visão mais nítida da variação destes pontos de acordo com as condições examinadas.

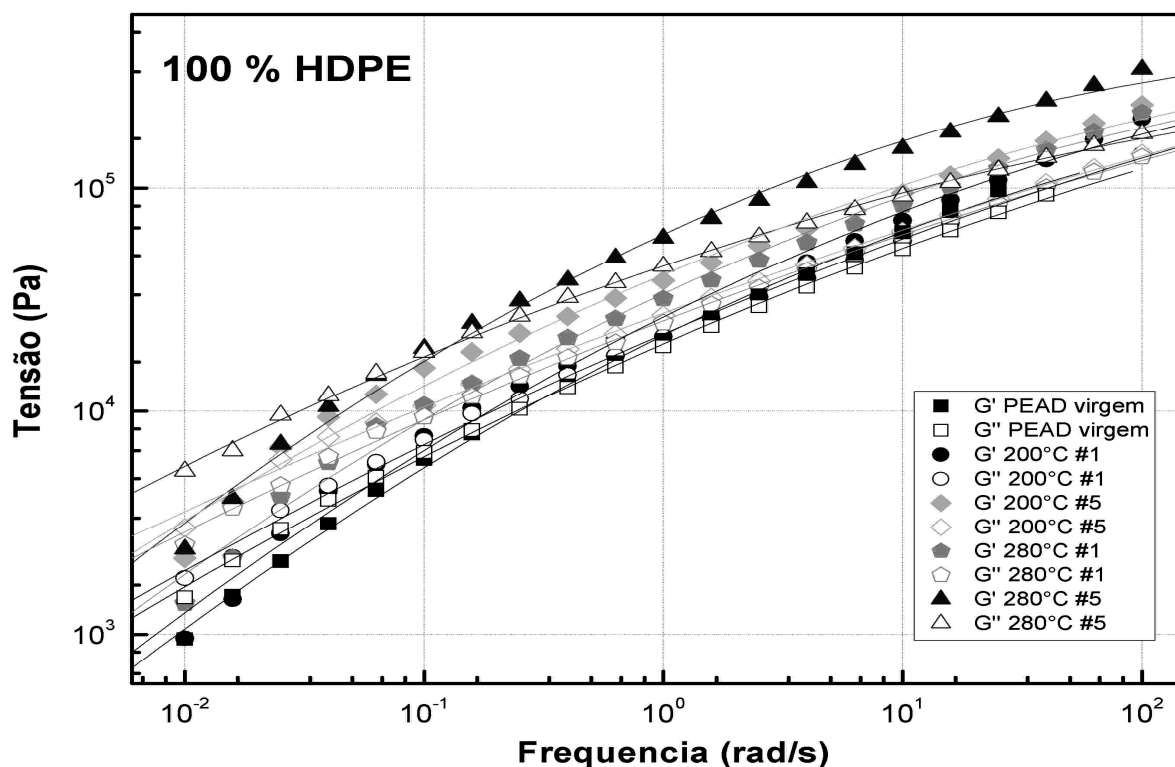


Figura 4.3 – Curvas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ) nas condições de processamento analisadas e material virgem para o polietileno de alta densidade.

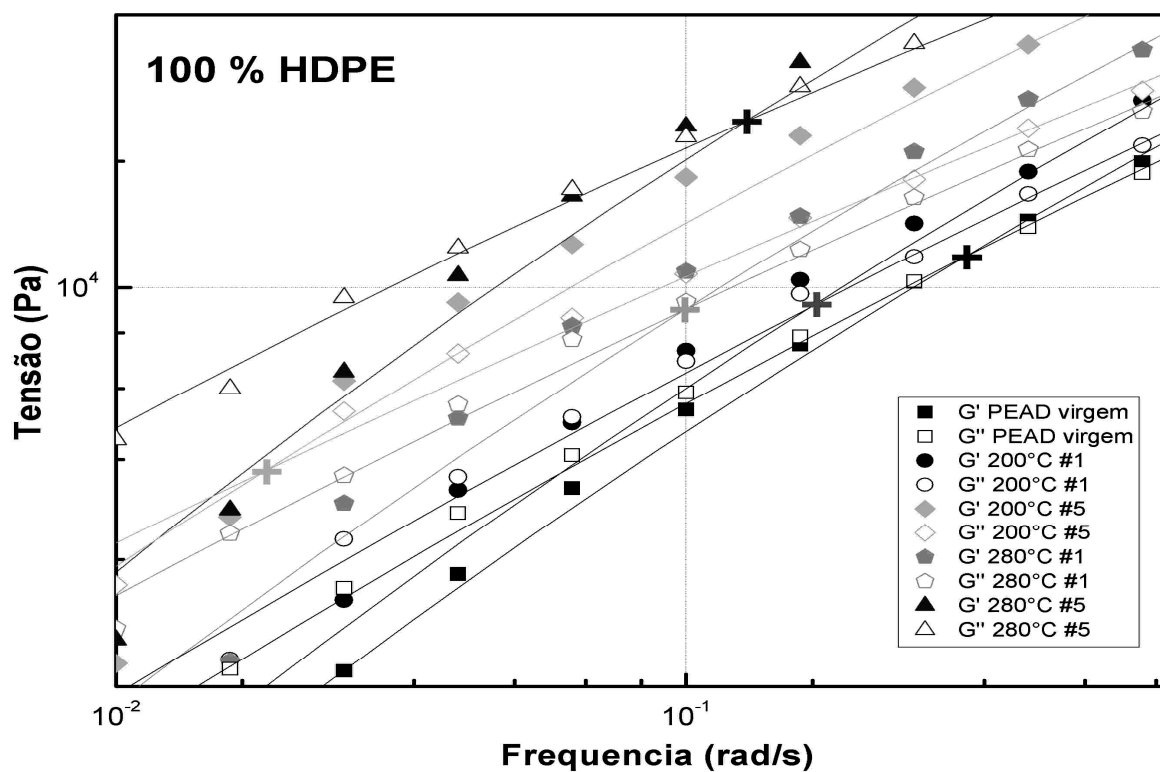


Figura 4.4 – Ampliação da região onde ocorre o cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  para o polietileno de alta densidade sinalizados por uma cruz.

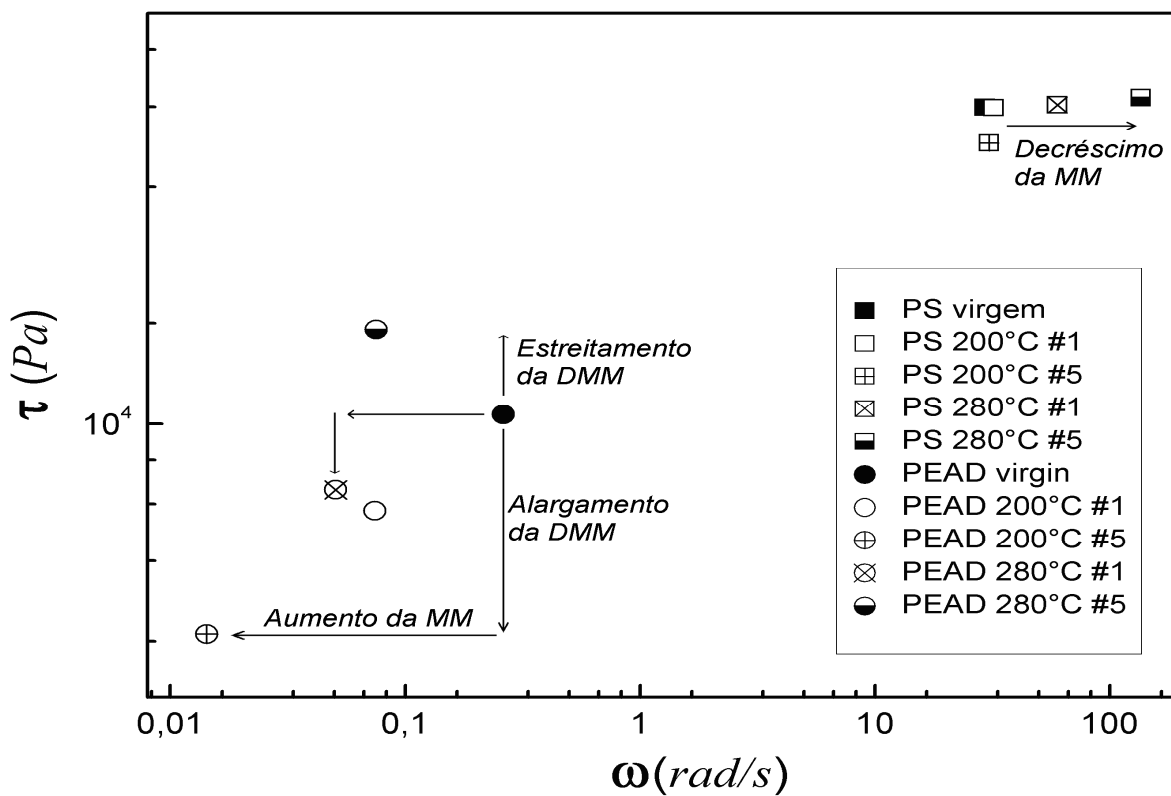


Figura 4.5 – Cruzamentos entre os módulos de perda e armazenamento em cisalhamento para o PEAD e PS virgens e processados.

O logaritmo dos valores absolutos de tensão e frequência no qual ocorre o cruzamento entre  $G'$  e  $G''$  para a blenda e materiais puros, foram desenhados em função da composição. Assumindo como  $A^*$  o logaritmo do valor de frequência para o ponto de cruzamento, representando a variação de massa molar e  $B^*$  o logaritmo do valor de tensão para o ponto de cruzamento, representando a variação da distribuição de massa molar, obtendo o referencial através do ajuste linear entre os pontos de cruzamento dos materiais virgens. A reta referencial mostra o efeito da aditividade no comportamento entre PEAD e PS, podendo ser observado a diferença do comportamento da blenda quanto ao efeito de aditividade teórica. Desta maneira, a referência mostra o limiar entre diminuição de MM ( $A^*$ ) e estreitamento de DMM ( $B^*$ ) acima da reta de referência, e aumento de MM ( $A^*$ ) e alargamento de DMM ( $B^*$ ) abaixo da linha.

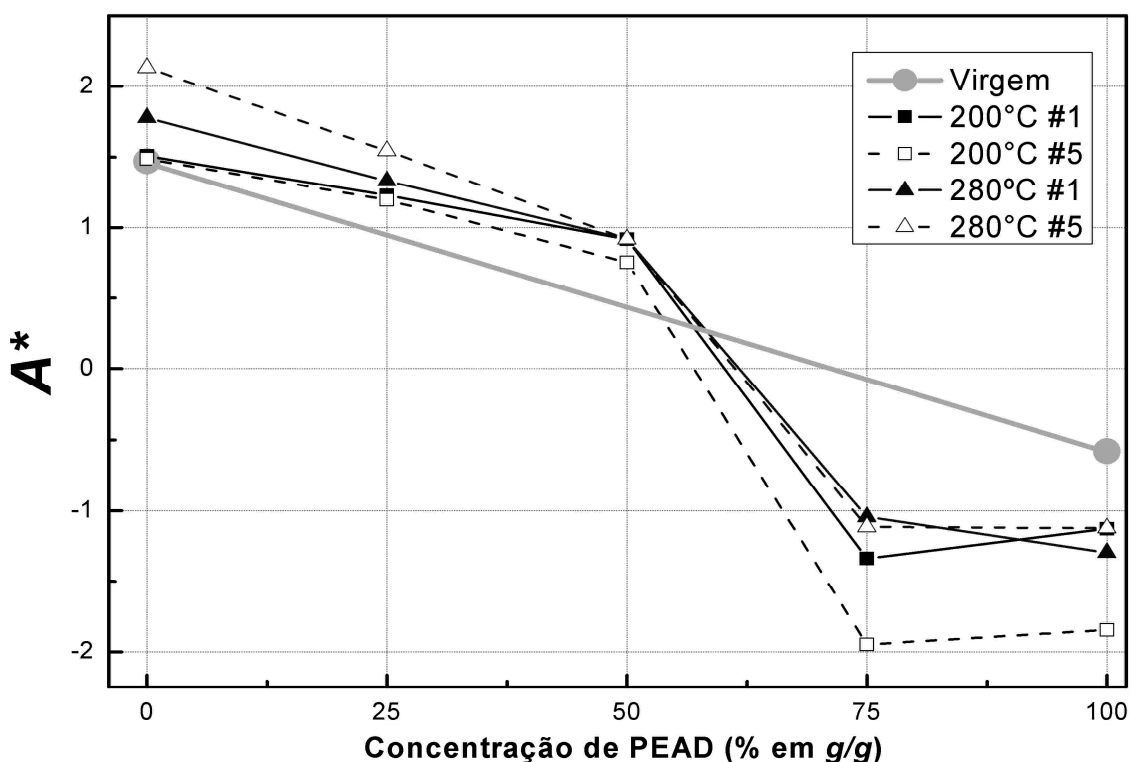


Figura 4.6 – Logaritmo da frequência no ponto de cruzamento ( $A^*$ ) das diversas condições analisadas contra a composição do material.

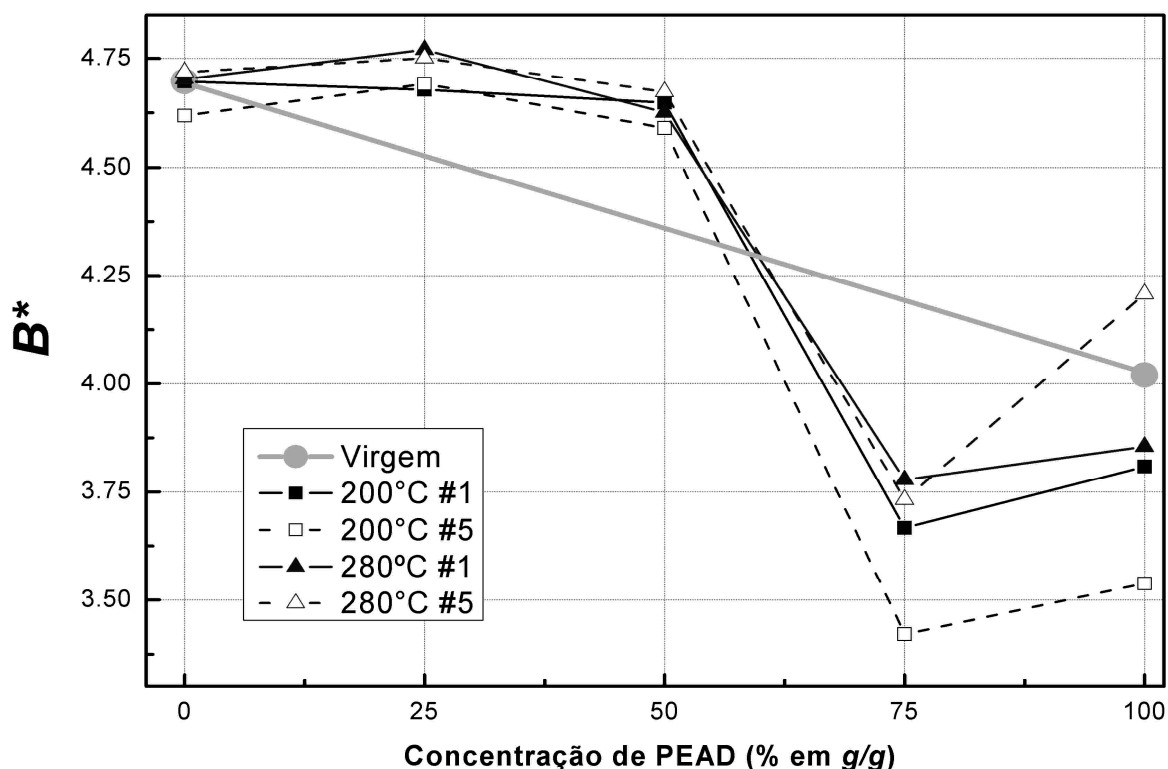


Figura 4.7 – Logaritmo da tensão no ponto de cruzamento ( $B^*$ ) das diversas condições analisadas contra a composição do material.

A Figura 4.6 e Figura 4.7 concebem o comportamento dos coeficientes  $A^*$  e  $B^*$ . Os materiais puros (PEAD e PS) apresentam um comportamento característico, onde o PEAD mostra maior aumento da massa molar em 200 °C e menor aumento da mesma em 280 °C devido à cisão de cadeia cujo material passa a produzir nesta temperatura. Ainda há um significativo alargamento da massa molar. Contudo, o PS tem cisão de cadeia com maior propriedade em 280°C, com uma desprezível mudança na polidispersividade, comportamento característico da cisão aleatória sofrida pelo PS.

De 0/100 até 50/50 a massa molar segue uma tendência linear muito próxima à inclinação da referência, com diminuição da massa molar pelo aumento das condições de processamento. Há uma leve diminuição da inclinação que pode ser expressa pela diferença entre a referência e a condição mais severa (280 °C e 5° reprocessamento), sendo de 0,666 em 0/100 e 0,593 em 50/50. A DMM é mais afetada nesse intervalo, o alargamento da curva é elevado à medida que a concentração de PEAD é aumentada. Este resultado pode ser atribuído ao mecanismo do PEAD, oposto ao PS que tem sua polidispersividade praticamente inalterada. Na composição 25/75 e fundamentalmente 50/50 o mecanismo de

ramificação de cadeia tido para o PEAD fica desfavorecido, logo que, a menor cristalinidade do PEAD nessa composição (ver item 4.4) favorece o mecanismo de degradação de cisão de cadeia. Pois quanto maior a cristalinidade do PEAD o mecanismo de ramificação de cadeia é mais efetivo.

No intervalo entre a blenda 75/25 e 100/0 ocorre a inversão de mecanismos, a partir deste ponto o domínio sobrepujante é do PEAD. Há aumento da massa molar e alargamento da distribuição de massa molar. Pode-se constatar um efeito sinérgico em 75/25, visto que, a distância entre a reta de referência e os pontos para cada condição são maior do que para a mesma situação em 100/0, tanto para MM quanto para polidispersividade. Isto é, o PEAD sofre maior ramificação em 200 °C, porém a 280 °C também há cisão de cadeia envolvida, assim DMM é alargada. Entretanto na blenda 75/25 este efeito da degradação é elevado, ou seja, a blenda 75/25 mostra maior aumento de MM e maior alargamento de DMM do que o PEAD puro. O sinergismo obtido pode estar ligado à morfologia dispersa encontrada na blenda com esta composição. A maior área interfacial entre as fases pode inibir a cisão do PS nas interfaces fazendo com que a somatória dos mecanismos seja acrescida no sentido do polietileno.

Uma melhor quantificação da variação da curva de distribuição de massa molar pelas condições de processamento foi realizada através de coeficientes de deslocamento. O tratamento dos dados foi realizado da seguinte forma, calculou-se os pontos de interseção entre as curvas  $G'$  e  $G''$ , ajustadas aos pontos experimentais. Obtidas as coordenadas da interseção, ou ponto de cruzamento para todas as composições e variáveis medidas, foram atribuídos coeficientes de deslocamento entre os cruzamentos nos eixos de coordenadas  $x$  e  $y$  para cada condição de processamento, de acordo com a Equação 4.1 e Equação 4.2.

$$A^p = \log x_i^p - \log x_f^p \quad (4.1)$$

$$B^p = \log y_i^p - \log y_f^p \quad (4.2)$$

Sendo  $A$  o coeficiente de deslocamento de massa molar para uma condição de processamento  $p$  constante,  $x_i$  e  $x_f$  as coordenadas dos cruzamentos pela variação da condição não constante inicial e final. Ou para o coeficiente  $B$ , analogamente, porém, variando em  $y$ , representando a mudança na distribuição de massa molar. Porquanto,  $B$  é o coeficiente de deslocamento de distribuição de massa molar,  $y_i$  e  $y_f$  são as coordenadas do cruzamento inicial e final da condição não constante. Por exemplo, se a condição constante  $p$  for o número de processamento, 1º ou 5º, tem-se que, a condição inicial e final são respectivamente 200 e 280 °C, salvo que, foram medidos os módulos de armazenamento e perda de todas as composições na 1ª e 5ª extrusão e nas temperaturas de processamento de 200 e 280 °C. Logo, existem quatro coeficientes de deslocamento de massa molar ( $A$ ) e quatro coeficientes de deslocamento de distribuição de massa molar ( $B$ ) para cada composição. O logaritmo das coordenadas foi calculado por causa da escala logarítmica em que foram retirados os pontos de cruzamento, deste modo, a variação entre os pontos torna-se linear. O sinal do coeficiente indica alargamento ou estreitamento da DMM e aumento ou decréscimo da MM, se for positivo ou negativo respectivamente.

Aplicando a mesma metodologia para calcular os coeficientes de deslocamento, porém, agora tomando como posição inicial os materiais puros virgens tem-se o coeficiente  $A$  e  $B$  colocados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Coeficientes de deslocamento dos cruzamentos entre os módulos de armazenamento e perda em relação aos materiais virgens.

	PEAD		PS	
$p$	$A$	$B$	$A$	$B$
200°C #1	0.547	0.212	-0.039	0.001
200°C #5	1.263	0.482	-0.019	0.079
280°C #1	0.714	0.165	-0.309	-0.005
280°C #5	0.542	-0.187	-0.665	-0.021

Sabe-se que o PEAD pode sofrer mais intensa ramificação ou cisão de cadeia, dependendo do tipo de catálise, estrutura molecular e parâmetros de processamento [22,92]. A preponderância entre os mecanismos ocorre entre aproximadamente 250 e 350 °C, isso porque, em menores temperaturas os radicais alquila reagem principalmente com insaturações no final de cadeia, para uma condição de concentração de oxigênio constante, promovendo a ramificação.

Enquanto que, em maiores temperaturas estes radicais conduzem à cisão  $\beta$ , favorecendo a cisão de cadeia [92]. Tomando o trabalho desenvolvido por Johnston [22] o equilíbrio entre os mecanismos predominantes para o PEAD se dá em aproximadamente 275 °C, considerando as energias de ativação dos mecanismos.

Analisando os coeficientes de deslocamento para o PEAD processado em relação ao material virgem, observa-se que em 200 °C com o número de processamentos há um grande aumento da massa molar, acompanhado por um alargamento da curva. Ao verificar os dados em 280 °C com o número de processamentos existe um decréscimo da massa molar e estreitamento da distribuição de massa molar, relativo aos coeficientes na temperatura de 200 °C. Este comportamento corrobora com a literatura, evidenciando a inversão dos mecanismos de degradação apresentados pelo PEAD.

Os coeficientes de deslocamento para o PS revelam uma diminuição progressiva da massa molar com o aumento das condições de processamento, juntamente com uma desprezível variação da distribuição de massa molar. Este comportamento é bem característico na literatura, devido à cisão aleatória sofrida pelo PS [26-31].

Transversalmente pelos coeficientes de deslocamento em função da composição da blenda, nota-se que existe uma competição entre os mecanismos do PS e do PEAD. Novamente evidencia-se o aumento na preponderância da cisão de cadeia no PEAD, o qual em condições constantes menos severas manifesta aumento de massa molar, com um coeficiente de 0,716 e 0,167 para  $p$  em 200 °C e 1º processamento respectivamente, o contrário é encontrado para  $p$  em 280 °C e 5º processamento, coeficientes iguais a -0,172 e -0,721 respectivamente. A Figura 4.8 e Figura 4.9 mostram os coeficientes de deslocamento para a blenda, calculados como descrito anteriormente.

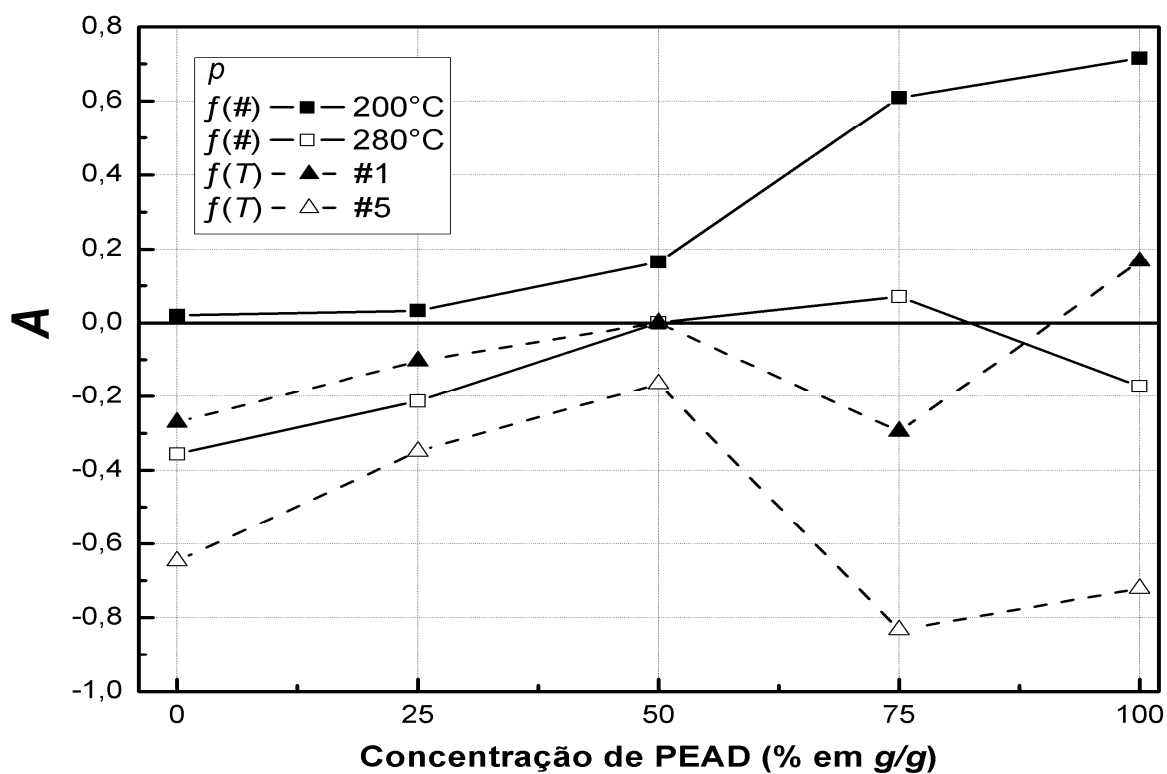


Figura 4.8 – Coeficientes de deslocamento de massa molar contra condições de processamento e composição.

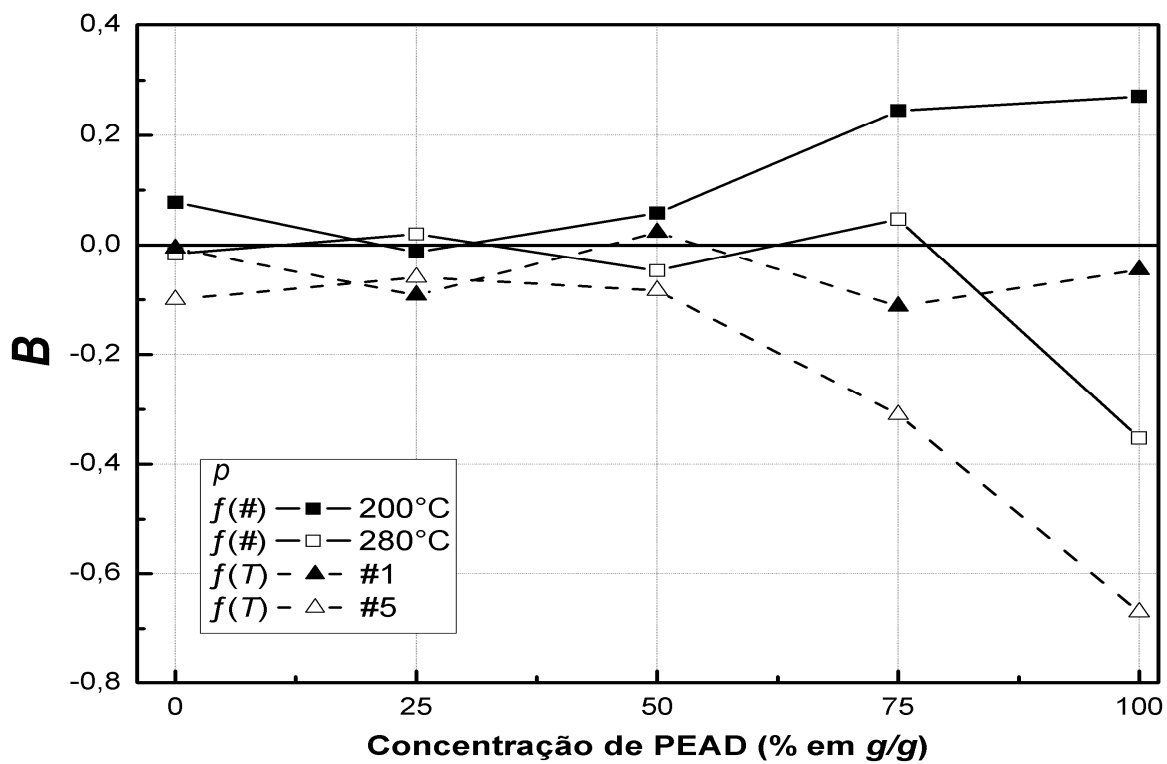


Figura 4.9 – Coeficientes de deslocamento de distribuição de massa molar contra condições de processamento e composição.



O acréscimo de 25 % (g/g) de PS mostra uma suave mudança no proceder, sendo, em função da variação da temperatura há diminuição da MM e em função da variação do número de processamento há aumento de MM. Nesta composição o domínio do PEAD é mais significativo. A variação distribuição de massa molar em 75/25 acompanha o que corre no PEAD puro. Há uma pequena diminuição dos coeficientes, principalmente  $B$ , passando de 0,271 e -0,670 nos extremos para o PEAD, a 0,245 e -0,310 para a blenda 75/25 devido à menor concentração de polietileno.

Na blenda 50/50 o equilíbrio entre os mecanismos é notório, considerada a pequena variação dos coeficientes  $A$  e  $B$  neste ponto. O domínio do mecanismo de degradação do poliestireno começa a manifestar-se majoritariamente, mesmo que, o PEAD deve possuir menor cristalinidade nessa composição por causa da morfologia cocontínua (ver item 4.3), facilitando a cisão de cadeia [22,92]. A condição menos agressiva (200 °C do 1º para 5º processamento) mostra diminuto aumento de MM,  $A= 0,165$  e na condição mais agressiva (5º reprocessamento de 200 para 280 °C) ocorre pequena diminuição de MM,  $A= -0,165$ . A partir desta composição a variação de DMM é praticamente inalterada e muito pequena. Na blenda 25/75 o mecanismo dominante é o de cisão de cadeia, averiguando o domínio do PS, assim como é observado para o PS puro, porém com coeficientes pouco menores conferidos à menor concentração do PS (para  $p$  em 200 °C,  $A= 0,033$  na blenda e 0,020 no PS; para  $p$  na 5ª extrusão,  $A= -0,349$  na blenda e -0,647 no PS).

Um modelo mais próximo da curva de distribuição de massa molar do material obtido através da SEC pode ser calculado com a função de distribuição Gaussiana (Equação 4.3).

$$f(x) = A \cdot e^{-\frac{1}{\sigma^2}(x-x_0)^2} \quad (4.3)$$

A curva de distribuição Gaussiana não representa a uma curva de distribuição de massa molar, porém, pode simular o que ocorre com a curva da blenda, sendo ela normalizada para uma área unitária sob a curva. Assim sendo, foram atribuídos às variáveis da função Gaussiana os coeficientes de deslocamento calculados anteriormente. A variável  $A$  da Equação 4.3 define a área da curva e na simulação

da curva de distribuição de massa molar foi mantido constante igual a 1. Para a normalização e obtenção de uma área unitária da curva, os valores de  $x$  calculados foram divididos pela área da curva, deste modo, a gaussiana resultante tem área igual a 1. O valor de  $x_0$  a posição de máximo, ou seja, o centro da Gaussiana, portanto na simulação calculada é definida pelo coeficiente de deslocamento de massa molar ( $A$ ), representando o valor do deslocamento da massa molar em relação à referência, quando  $x_0 = 0$ . A variável  $\sigma$  representa na curva Gaussiana a sua largura e na curva simulada foi conferida ao coeficiente de deslocamento de distribuição de massa molar ( $B$ ).

As curvas de simulação Gaussiana de distribuição de massa molar para os polímeros puros referentes aos coeficientes de deslocamento relativos aos materiais virgens, valores da Tabela 4.1, estão dispostos na Figura 4.10 e Figura 4.11.

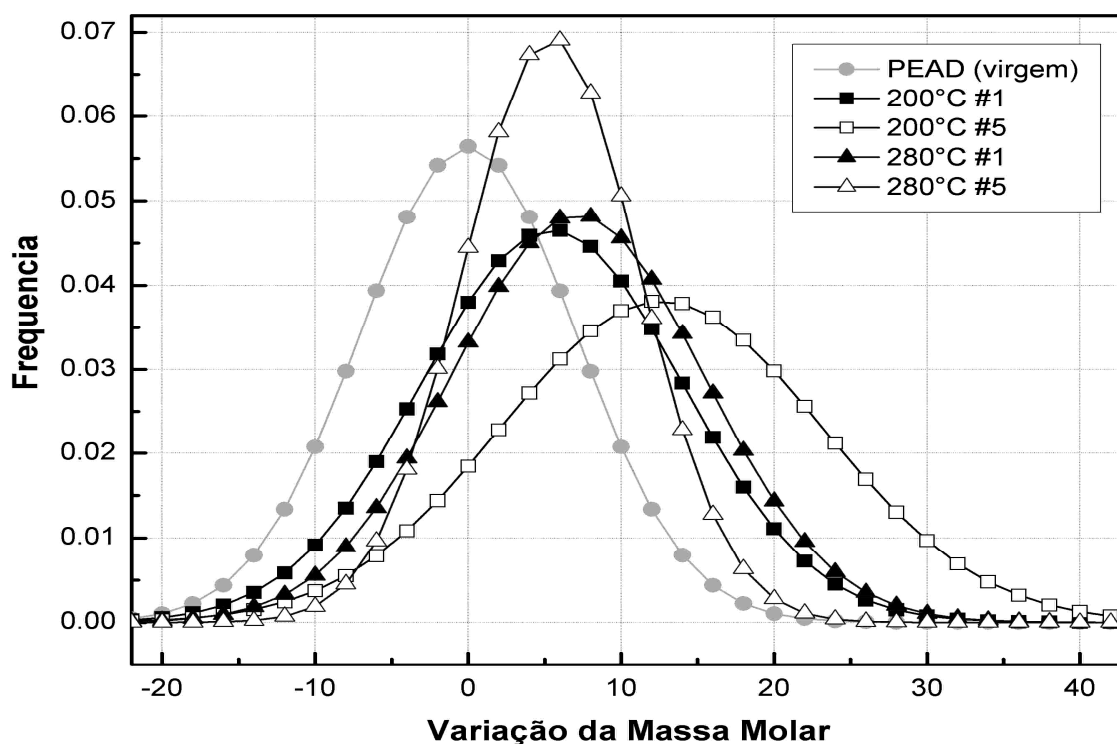


Figura 4.10 – Simulação Gaussiana da curva de distribuição de massa molar do PEAD processado em relação ao material virgem.

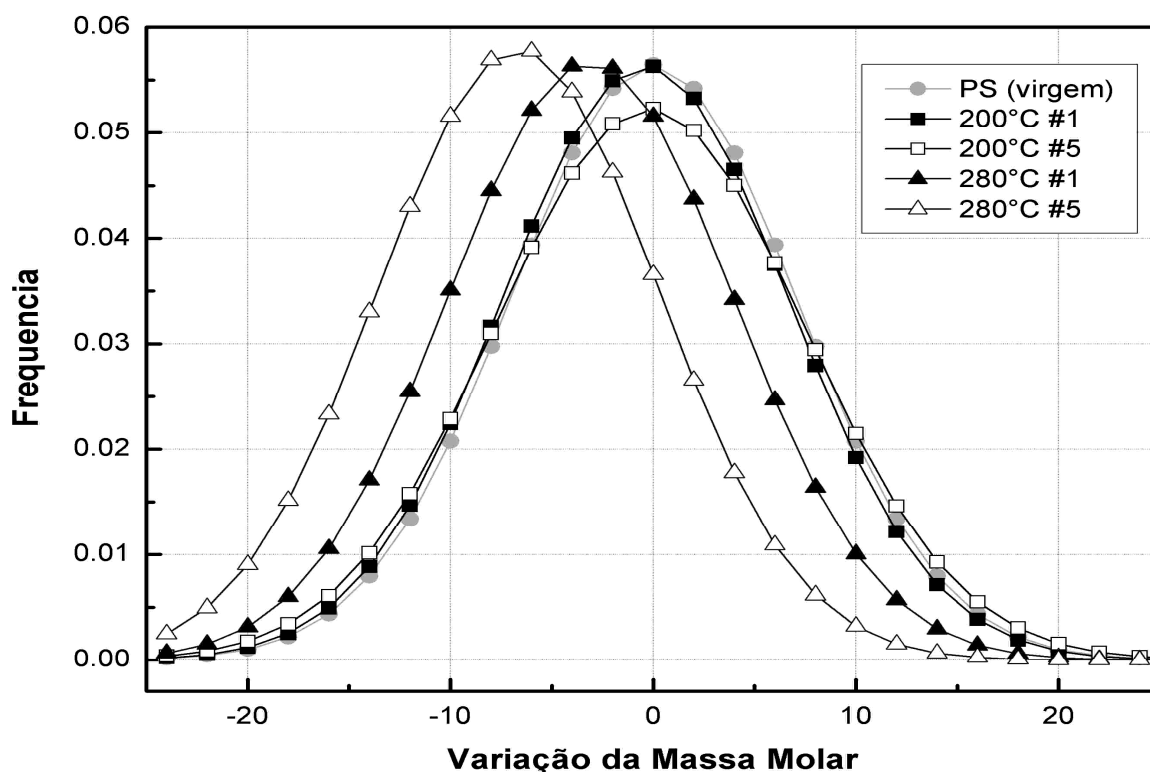


Figura 4.11 – Simulação Gaussiana da curva de distribuição de massa molar do PS processado em relação ao material virgem.

As figuras anteriores mostram com maior clareza o que ocorre com a curva de distribuição de massa molar de acordo com os dados reológicos analisado pelos coeficientes de deslocamento. Como já constatado anteriormente, o comportamento dos materiais puros corrobora com a literatura.

Aplicando a mesma metodologia para simular as curvas da blenda com os coeficientes de deslocamento  $A$  e  $B$ . A Figura 4.12 ilustra a variação da massa molar do material estudado, esclarecendo a influência do mecanismo de degradação do PEAD ( $a$  e  $b$ ), passando por uma situação de maior equilíbrio ( $c$ ), até o domínio do mecanismo de degradação do PS ( $d$  e  $e$ ). Este resultado representa a mudança geral que ocorre na blenda, pois, é representada a variação total da distribuição de massa molar. O PEAD deve manter o seu mecanismo de ramificação na blenda 25/75, no entanto, devido à maior concentração de PS, o mecanismo de cisão aleatória desse acontece em maior concentração, e conseqüentemente, apresentando a propriedade observada nesta composição.

Deve ser considerada a possibilidade de bimodalidade da curva de distribuição de massa molar para a blenda PEAD/PS. A análise simulação é suposta para um material com apenas uma moda na curva, portanto, uma calibração em cima dos dados através de medidas de SEC para os materiais puros, pode fornecer excelente alternativa na simulação da curva de distribuição de massa molar, e quiçá, um modelo de boa representatividade, auxiliando estudos de caracterização de massa molar de blendas poliméricas.

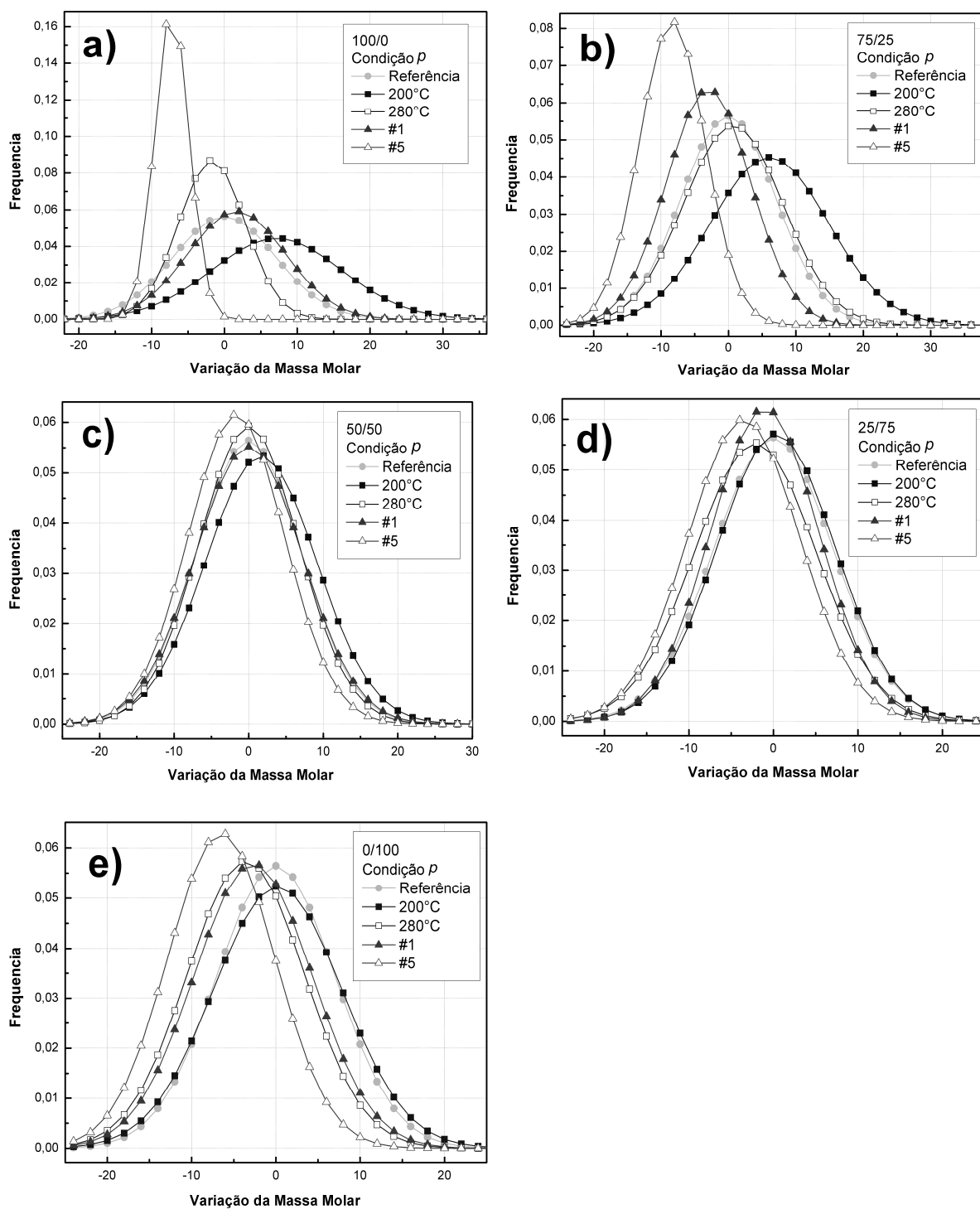


Figura 4.12 – Simulação das curvas de distribuição de massa molar para a blenda PEAD/PS e materiais puros de acordo com os coeficientes de deslocamento  $A$  e  $B$ : composições a) 100/0, b) 75/25, c) 50/50, d) 25/75 e e) 0/100.

## 4.2 Espectroscopia de Infravermelho

Ao proveito de elucidar o processo de degradação termomecânica e oxidativa envolvida na blenda PEAD/PS, os grupos químicos característicos da degradação destes materiais foram medidos por espectroscopia infravermelho com transformada de *Fourier*. Aferiu-se o grupo vinilideno ( $840\text{ cm}^{-1}$ ), vinil ( $910\text{ cm}^{-1}$ ), transvinileno ( $965\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ) como, por exemplo, a Figura 4.13 espectrogramas dos materiais estudados. Os dados de FTIR correspondem a valores médios de cinco medidas distintas. Os resultados foram verificados em termos de erro experimental ou coeficiente de variação, assumindo uma máxima dispersão de 10 %. O coeficiente de variação é dado pelo desvio padrão de  $n$  amostras dividido pela média aritmética das  $n$  amostra e multiplicado por 100, obtendo dessa forma um valor percentual.

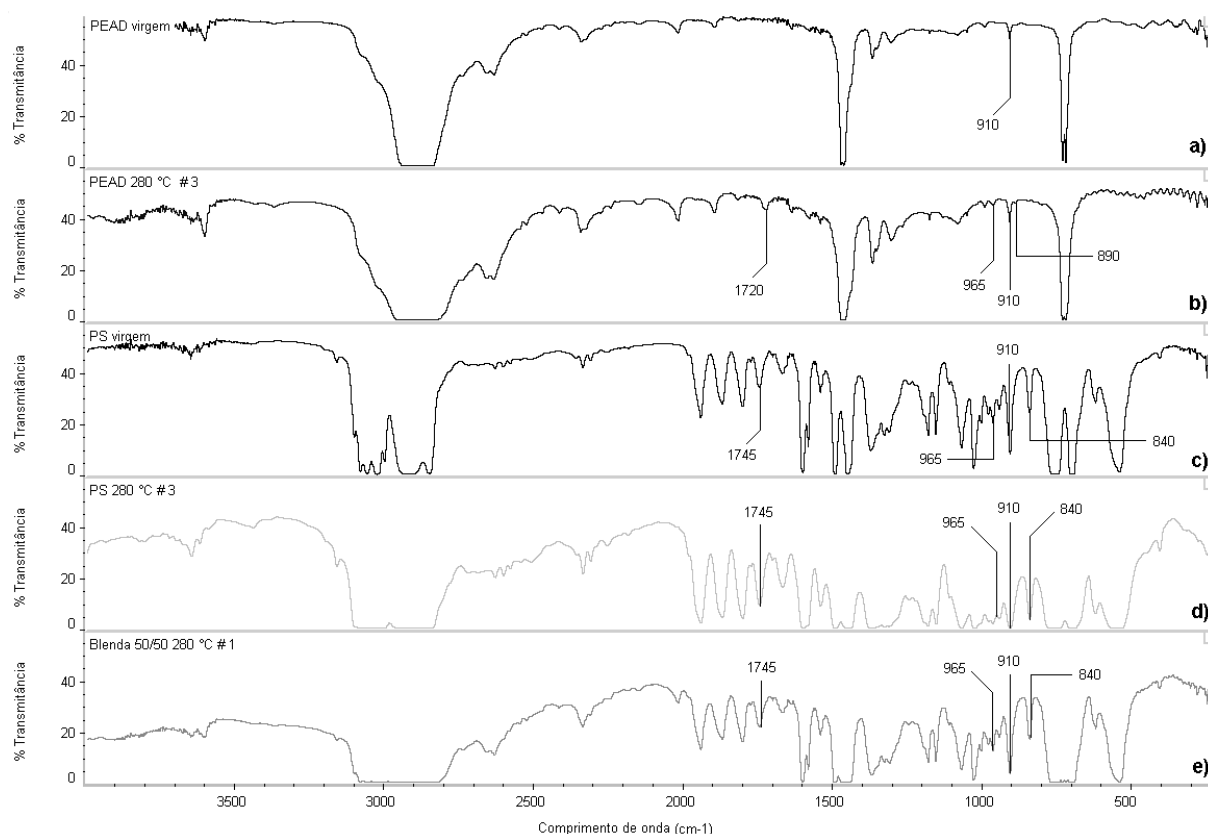


Figura 4.13 – Espectrogramas dos materiais analisados indicando os picos utilizados na análise da degradação para a) PEAD virgem, b) PEAD extrudado 3 vezes em 280 °C, c) PS virgem, d) PS extrudado 3 vezes em 280 °C e e) blenda 50 % PEAD/ 50 % PS extrudada 1 vez em 280°C.

Alguns erros, para o PEAD puro, mostram-se superiores a isto, observados nos grupos vinilideno e transvinileno, exceto em um único ponto para o grupo vinil (5ª extrusão e 200 °C). Estes grupos possuem picos de absorbância muito discretos no PEAD, na ordem de  $10^{-2}$ , logo, os coeficientes de variação superiores a 10 % vistos são aceitáveis, limitados aos ruídos e resolução da medida do espectro de infravermelho, enquanto o erro de 10,45 % encontrado para o grupo vinil é levemente superior ao limite imposto. Destarte, o desvio pode ter sido obtido por alguma diferença na medida da espessura do filme para normalização do pico ou oscilação da medida no equipamento. Apesar disso, foram considerados todos os resultados medidos.

Sabido que o PEAD (Phillips) virgem já contém determinada quantidade de grupos vinil decorrentes da polimerização, e o PS virgem possui naturalmente em seu espectro de infravermelho, picos nos comprimentos de onda utilizados para verificar as insaturações ( $840$ ,  $910$  e  $965\text{ cm}^{-1}$ ) e carbonila ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ), uma média sobre 10 amostras, para cada altura dos picos nos materiais virgens, foi deduzida dos picos estudados no material processado. Na blenda estas subtrações foram calculadas proporcionalmente a composição dos seus componentes. Por isso, tem-se zero como referência, ou seja, índices maiores que zero indicam aumento dos grupos medidos, ao passo que, índices menores que zero revelam o decréscimo dos mesmos em função das condições de processamento.

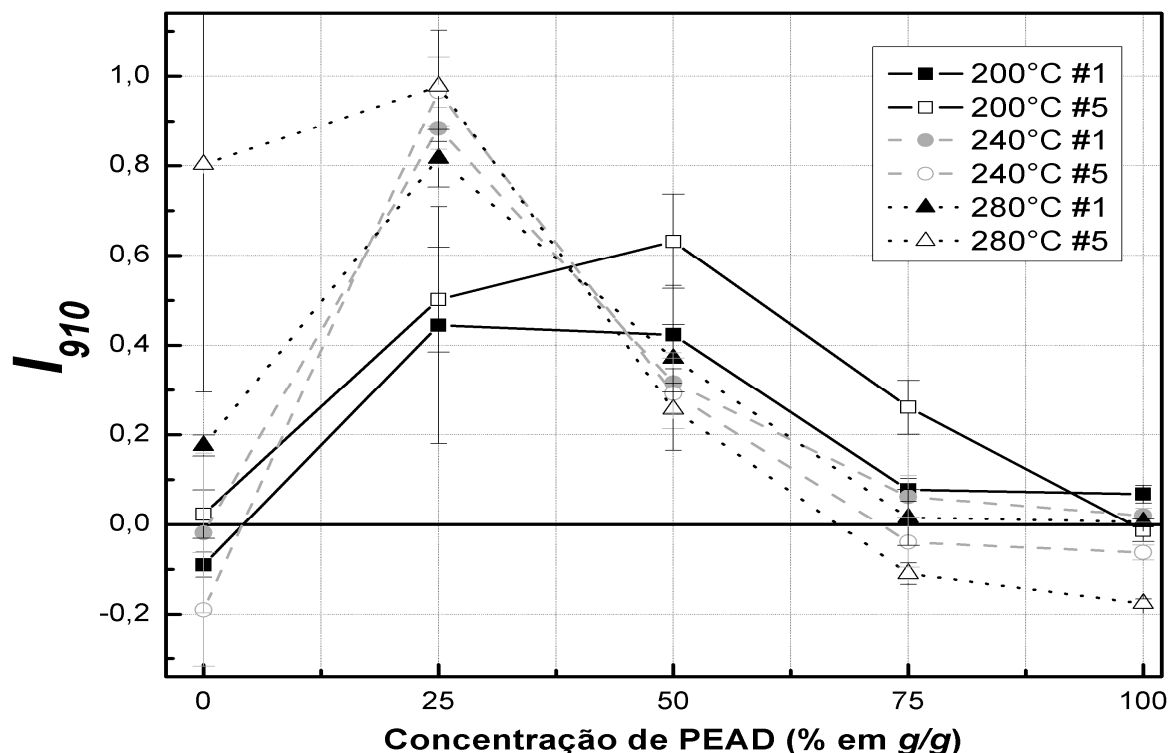


Figura 4.14 – Índices normalizados para o grupo vinil nas condições de processamento versus composição.

A Figura 4.14 expõe um decréscimo de grupos vinil com o aumento da temperatura e número processamento para o PEAD puro. O grupo vinil é a insaturação responsável pelo mecanismo de ramificação do PEAD [20,21]. O consumo de insaturação observado, característico do PEAD, é visto também na blenda 75/25, sendo o PEAD material que domina o mecanismo de degradação nestas composições. No entanto, em algumas condições, por exemplo, em 200 °C e 5° reprocessamento há uma expressiva produção de grupos vinil. O PS pode estar atuando no aumento de insaturações vinílicas, por que, estas são os principais produtos da degradação desse material [27-29]. O resultado corrobora com os dados reológicos.

Na blenda 50/50 ocorre aumento geral na concentração de insaturações comparado ao PEAD e 75/25. Mesmo com o maior equilíbrio entre os mecanismos, apresentado pelos dados reológicos, esta composição exprime um acréscimo na produção de grupos insaturados vinílicos. Este episódio pode ser relacionado à diminuição de cristalinidade do PEAD devido à morfologia apresentada nesta composição, com será relatado nos itens 4.3 e 4.4. Ainda, o pequeno aumento na massa molar observado pelos coeficientes de deslocamento pode estar ligado a



alguma extensão na ramificação de cadeia apresentada pelo PEAD. Outro fato importante é a não linearidade no aumento da insaturação pela composição. A blenda 75/25 mostra maior resistência à produção de grupos vinil, justamente pelo domínio do PEAD o que é mais um indício desta relação.

Tem-se altivo aumento na concentração de insaturações na blenda 25/75 nas temperaturas de 240 e 280 °C. O que revela o domínio do mecanismo do PS e a inibição da ramificação do PEAD, o qual passa a maior cisão de cadeia. Em 200 °C esta elevação não é vista, logo que, o PEAD possui grande ramificação, nesta composição também ocorre aumento na cristalinidade do PEAD o que desfavorece a degradação por cisão de cadeia, principalmente a 200°C. Outro indicativo de que o PEAD tem seu mecanismo de ramificação inibido pela mudança na estrutura e pelo efeito da temperatura, é a menor produção das insaturações pelo PS puro comparado a 25/75, visto que, a concentração vinílica é maior na blenda 25/75 e 50/50, deste modo, o efeito é somado entre PEAD e PS nessas composições. O efeito da temperatura é notado pela inversão a partir da blenda 50/50, mostrando o domínio do PS.

O número de processamentos submetido ao material demonstra uma influência positiva na produção de insaturações, ou seja, o efeito do cisalhamento imposto devido ao reprocessamento influencia a concentração das insaturações no sentido do mecanismo dominante, aumentando o consumo ou produção de grupos funcionais. Os dados de infravermelho do PS puro também corroboram para com a literatura, oferecendo gradativo aumento de insaturações vinílicas com o aumento das condições de processamento, em essência a 280 °C condição de temperatura demasiada alta para o poliestireno.

Uma questão importante a ser abordada diz respeito ao significado dos dados de infravermelho. Estes fornecem a concentração de grupos insaturados e carbonila presente no material após o processamento, destarte, aumento da massa molar pode ser obtido mesmo quando há acréscimo na concentração desses grupos. Um aumento de MM provém de alguma extensão de ramificações pelo consumo de grupos vinil, entretanto, o somatório de insaturações pode apresentar-se positivo nos índices de absorbância pelo seu excesso no material.

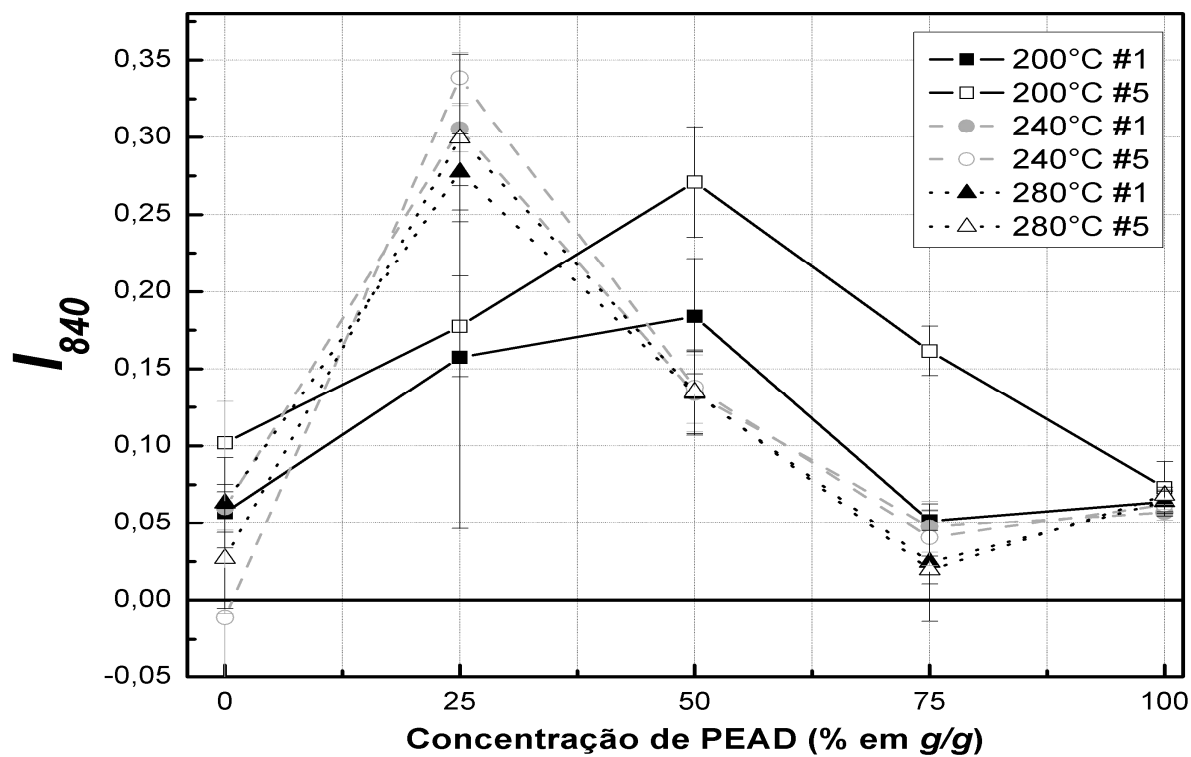


Figura 4.15 – Índices normalizados para o grupo vinilideno nas condições de processamento versus composição.

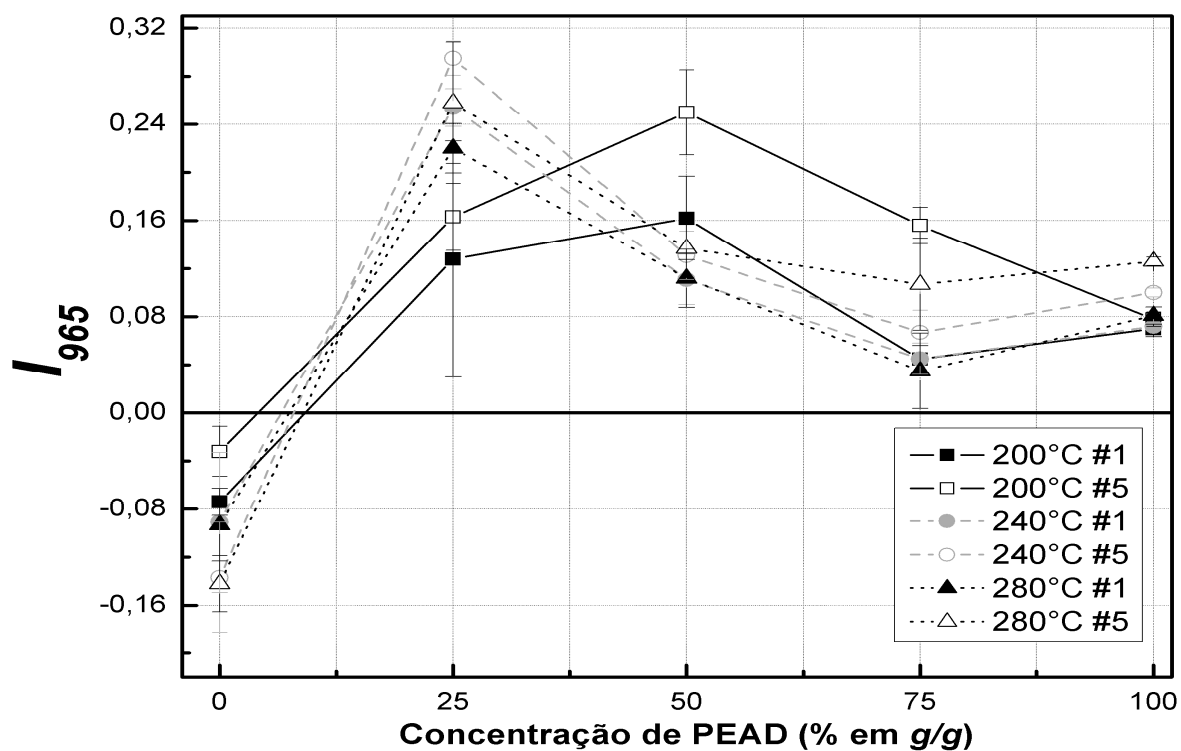


Figura 4.16 – Índices normalizados para o grupo transvinileno nas condições de processamento versus composição.

Os grupos vinilideno e transvinileno são plausíveis apenas para o mecanismo de degradação do PEAD, afirmação inferida através das equações químicas pesquisadas da degradação do PS. Vinilideno é uma insaturação ligada a um carbono terciário, o qual não deve estar presente na molécula linear de PS. Transvinileno também não deve ser encontrado no PS, devido ao impedimento estéreo entre os anéis aromáticos. Os grupos vinilideno e transvinileno são resultantes da reação de desproporcionamento de radicais primários, o mesmo mecanismo gerador de insaturações vinílicas, e de radicais secundários, respectivamente. Por conta disso, o formato da curvas em função da composição, vistas na Figura 4.15 e Figura 4.16 deve estar relacionado ao mecanismo de desproporcionamento que ocorre no PEAD. O aumento na concentração final de vinilideno e transvinileno segue a mesma tendência que para o grupo vinil, todavia, apontando somente acréscimo na concentração das insaturações, inclusive no PEAD e 75/25. O resultado corrobora com a literatura, confirmando o envolvimento apenas de grupos vinil no mecanismo de ramificação. O formato não linear assistido entre a blenda 75/25 e 25/75, formando mais grupos vinilideno e transvinileno à medida que é acrescido o PS na blenda, pode estar ligado à inversão de fase nas condições estudadas, fazendo crescente a produção destes grupos quando o PEAD é fase minoritária, e também, à cocontinuidade entre as fases, já que, estes grupos insaturados são esperados apenas para na fase de PEAD.

Na presença de oxigênio, reações de oxidação ocorrem com uma cinética de reação maior [93], isto é, os radicais alquila reagem preferencialmente com oxigênio conduzindo a reações de oxidação as quais resultam em aldeídos e cetonas, grupos funcionais que apresentam a carbonila (C=O). O polietileno com resíduos catalíticos de cromo (Phillips) é mais susceptível à oxidação em relação aos baseados em titânio, por exemplo [93]. Deste modo, através dos dados de FTIR, analisou-se a formação de carbonila na blenda estudada.

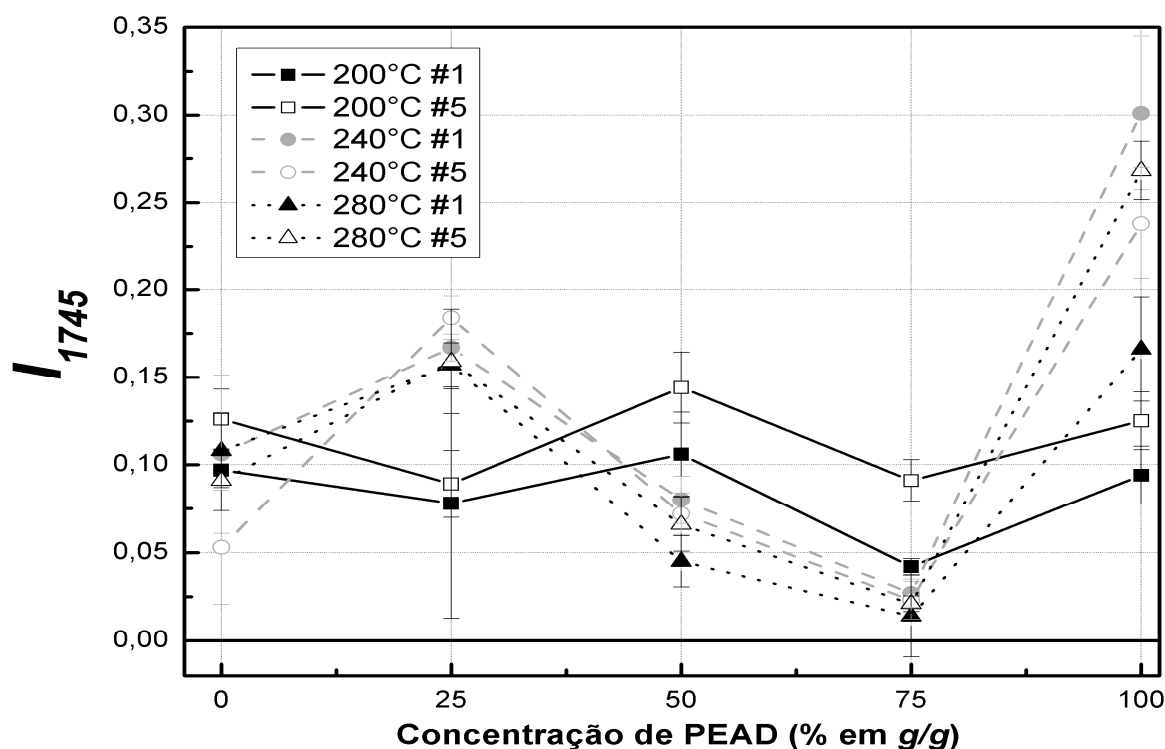


Figura 4.17 – Índices normalizados para o grupo carbonila nas condições de processamento versus composição.

O PEAD tem maior oxidação comparado ao PS, principalmente com o aumento da temperatura e, por conseguinte, maior solubilização de oxigênio. Considerando que o perfil de concentração de oxigênio no polímero, durante o processamento, seja uniforme ao longo da espessura do material, observa-se na Figura 4.17 que a blenda 75/25 tem uma relação sinérgica quanto à formação de carbonila, composto característico da oxidação tanto do PS, quanto do PEAD. Os índices ficam na sua maioria abaixo de 0,05, enquanto que, no PEAD varia da condição mais suave de 0,094, até a mais agressiva de 0,268. Este resultado pode indicar uma maior resistência à oxidação nesta composição sendo imputada à morfologia dispersa. Este tipo de morfologia pode dificultar a oxidação do material devido à maior área superficial entre as fases, sendo a concentração do oxigênio menor do que no volume do material e a coreatividade dificultada nestas regiões.

Na composição 50/50 há aumento da concentração de carbonila, oscilando entre aproximadamente 0,05 a 0,15 até o PS puro. É necessário considerar o pacote de aditivação presente nestes materiais. Os aditivos não são revelados pela indústria fornecedora, porém aditivos primários e secundários além de desativadores de metais no caso do PEAD devem estar presentes. Os resultados encontrados são, portanto, sobressalentes aos mecanismos de estabilização.

### 4.3 Morfologia

A Figura 4.18 mostra a morfologia da blenda 75/25 (PEAD/PS) nas três temperaturas de processamento 200, 240 e 280 °C.

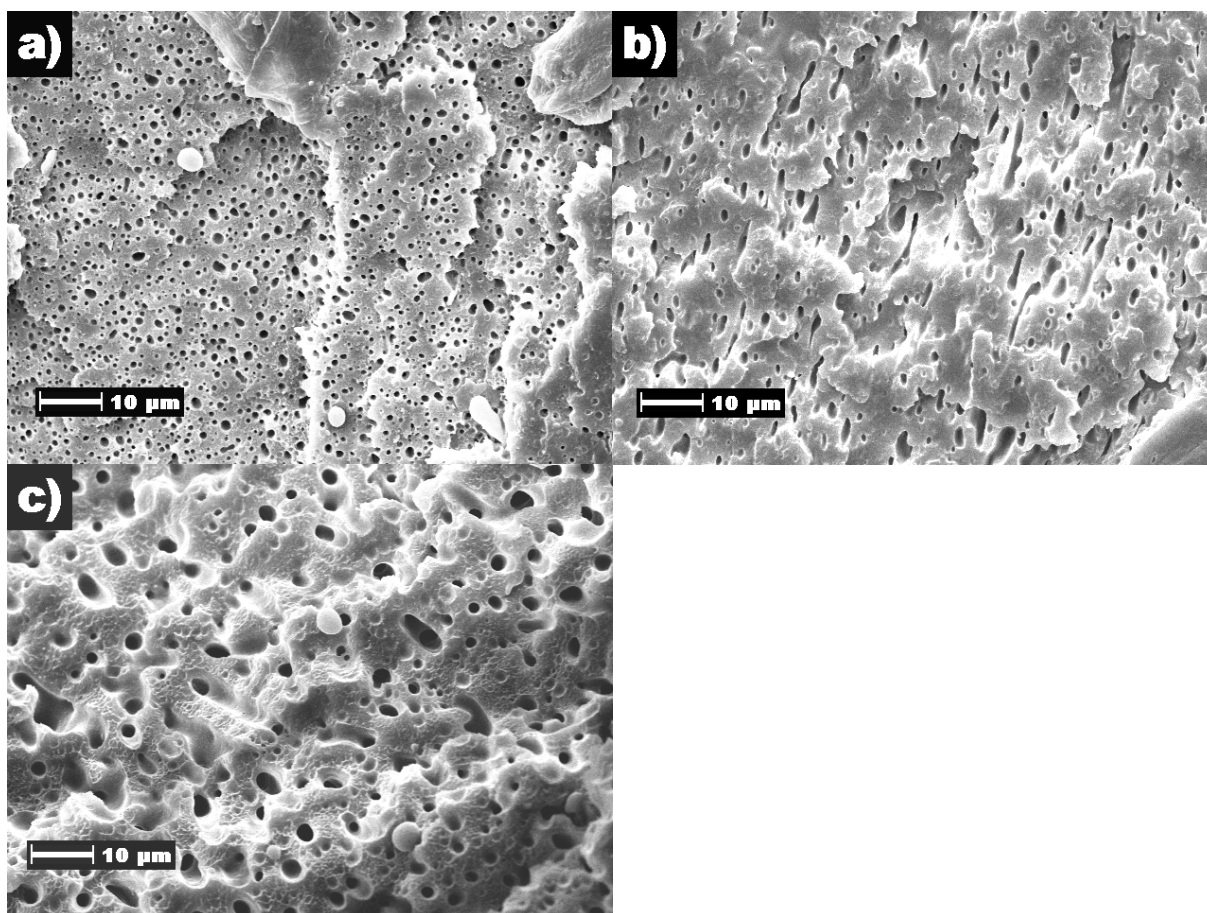


Figura 4.18 – Morfologia dispersa da blenda 75 % PEAD/25 % PS, nas temperaturas de processamento: a) 200 °C, b) 240 °C e c) 280 °C.

A partícula da fase dispersa PS em 200 °C apresenta um diâmetro de aproximadamente 0,7 µm, contra um diâmetro de aproximadamente 1,5 µm em 280°C, calculados pelo programa de análise de imagens Image pró-plus 3.1. Ainda, a 240 °C as partículas estão alongadas. Com o aumento da temperatura de processamento, a razão de viscosidade entre as fases é diminuída, devido ao maior decréscimo da viscosidade do PS pelo efeito da degradação e temperatura, principalmente na temperatura mais elevada (280 °C) e aumento da viscosidade do PEAD principalmente em 200 °C, como visto no item 4.1 através dos dados reológicos. O aumento da razão de viscosidade dificulta a quebra de partícula e favorece a coalescência, constatada através da evolução da morfologia com as temperaturas de processamento.

O número de extrusões não confere mudança significativa na morfologia da blenda, bem como, visto na Figura 4.19. A morfologia vista na 1ª e na 5ª extrusão são parecidas. Um maior nível de processamento deve ser investigado a fim de pesquisar as mudanças correlacionando ao grau de degradação.

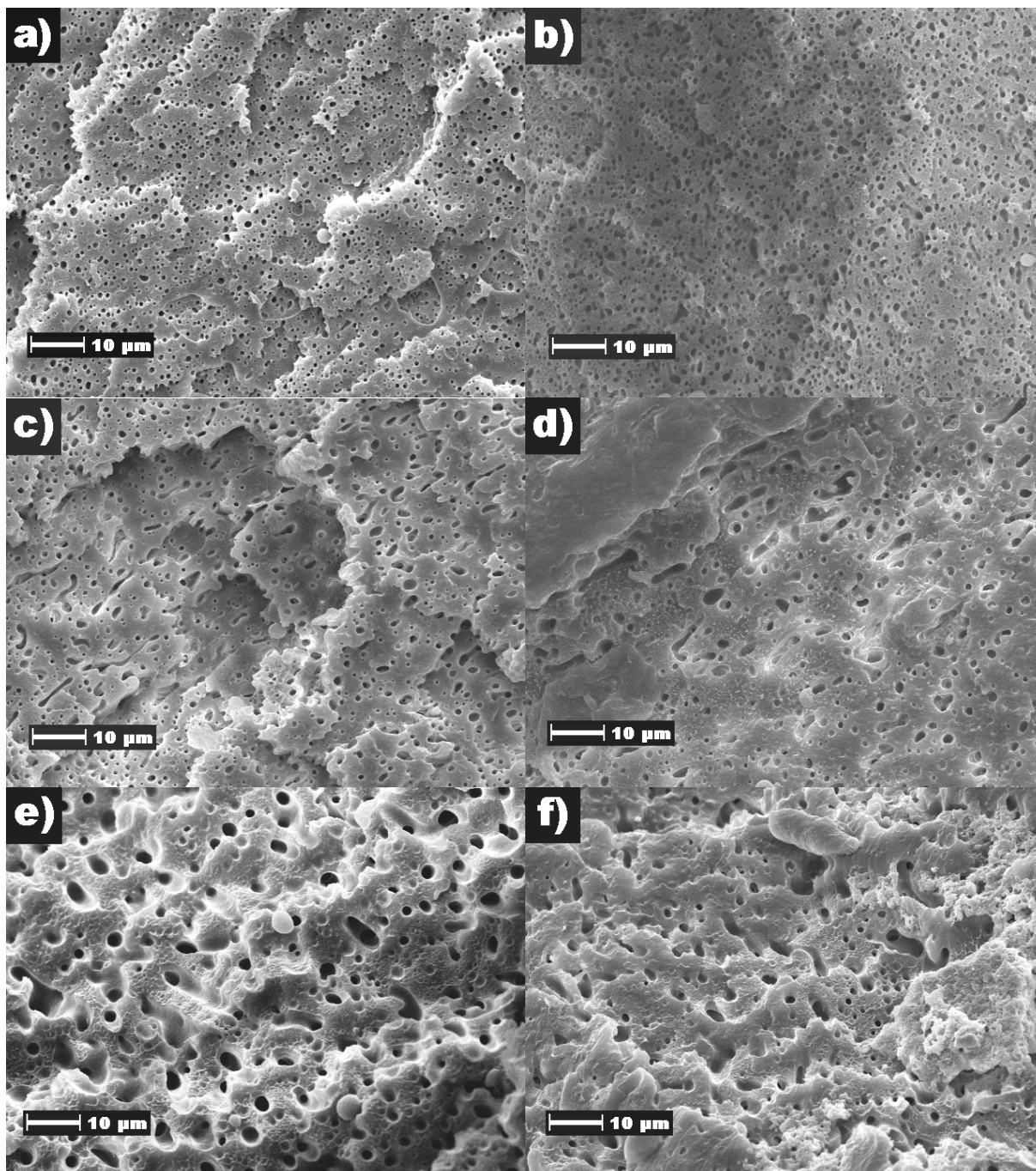


Figura 4.19 – Morfologia da blenda 75/25 nas condições: a) 200 °C e 1º processamento, b) 200 °C e 5º processamento, c) 240 °C e 1º processamento, d) 240 °C e 5º processamento, e) 280 °C e 1º processamento e f) 280 °C e 5º processamento.

Devido às dificuldades na extração de uma das fases nas blends de composição 50/50 e 25/75 suas morfologias foram atribuídas de acordo com a literatura. Joshi [74] prevê a cocontinuidade entre as fases de 37 e 39 % (g/g) de PS, calculado pelo método de Jordhamo, para uma blenda PEAD/PS com razão de viscosidade similar a estudada nesse trabalho. Também verificou a continuidade entre as fases até cerca de 80 % de PS. A região da composição onde ocorre o

início da cocontinuidade tridimensional entre as fases pode ser estimada, de acordo com Jordhamo [73] esta região segue uma relação entre a razão da fração volumétrica e razão entre viscosidades dos materiais na temperatura de processamento (Equação 2.25). Para os materiais utilizados aqui, empregando os valores medidos de viscosidade complexa, prevê-se o início da cocontinuidade em cerca 35 % de PS. Esta relação é prevista em outros trabalhos [75,78,94].

#### 4.4 Análise térmica

Para verificar o efeito da degradação e morfologia na cristalinidade do PEAD foram analisados os picos de fusão e cristalização da blenda, como exemplo na Figura 4.20, termograma para a blenda 50/50 processada em 200 °C e 1ª extrusão. A entalpia de fusão para a blenda 75/25 mantém-se próximo ao do PEAD virgem, o que significa que sua cristalinidade é parecida (Figura 4.21).

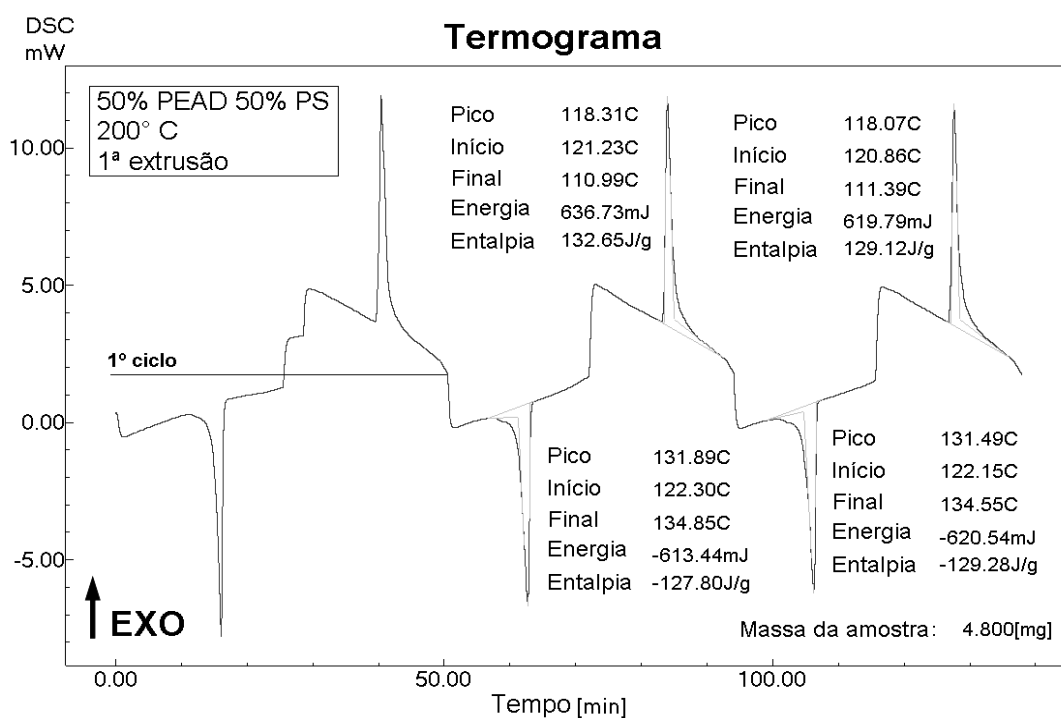


Figura 4.20 – Termograma para a blenda 50 % PEAD/50 % PS processada em 200 °C e 1ª extrusão.



Por outro lado, na blenda 50/50 o calor de fusão decai, logo, a porcentagem cristalina do PEAD na blenda diminui. Para 25/75 há um aumento desta energia, porém, ainda abaixo do valor para o PEAD virgem. Os valores apresentados foram normalizados pela a concentração de PEAD na blenda. Esta redução de cristalinidade é atribuída à mudança de morfologia para uma estrutura cocontínua. Em outros trabalhos [74,75] comportamento similar é visto para blendas com este tipo de estrutura. A energia de cristalização segue o mesmo caminho da fusão (Figura 4.22). A entalpia de fusão pode ser obtida pela integração da área sob o pico de fusão. As variações das energias de fusão e cristalização não apresentam mudança significativa com a temperatura e o número de processamentos, exceto em alguns pontos nos quais é possível observar alteração.

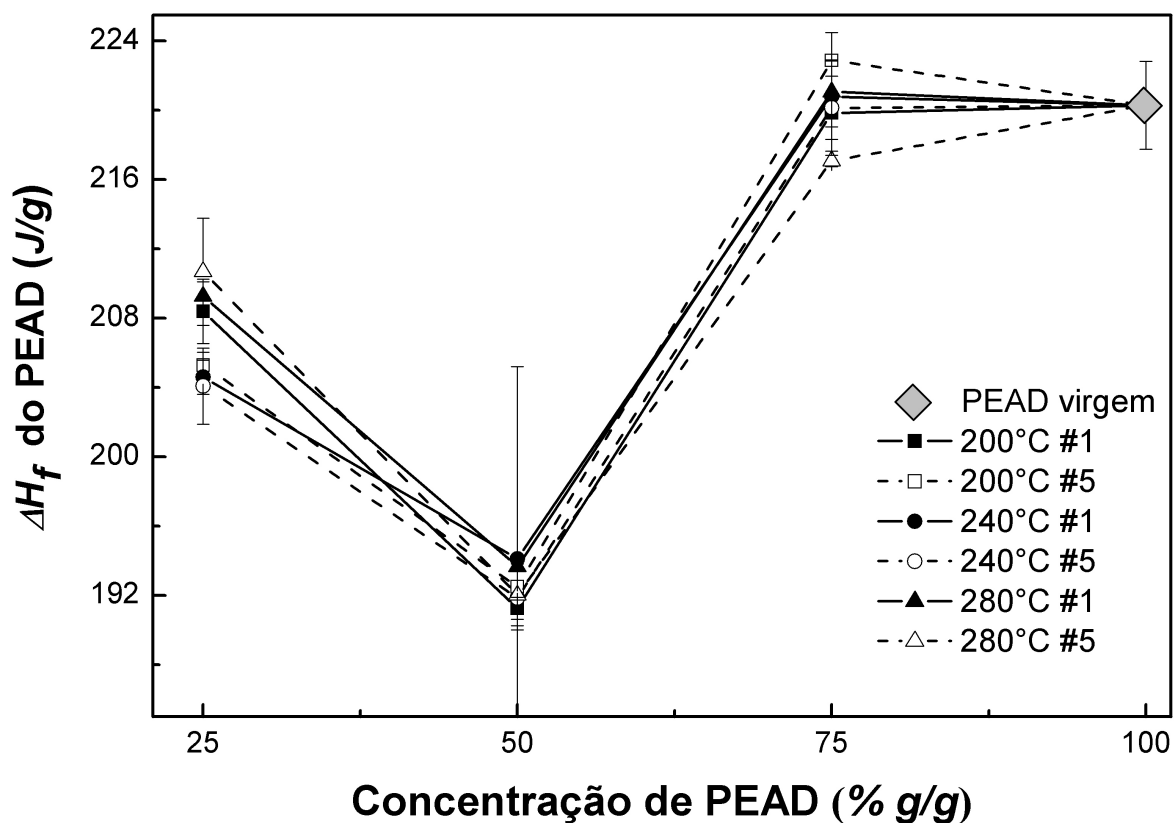


Figura 4.21 – Entalpia de fusão do PEAD na blenda PEAD/PS nas condições de processamento analisadas.

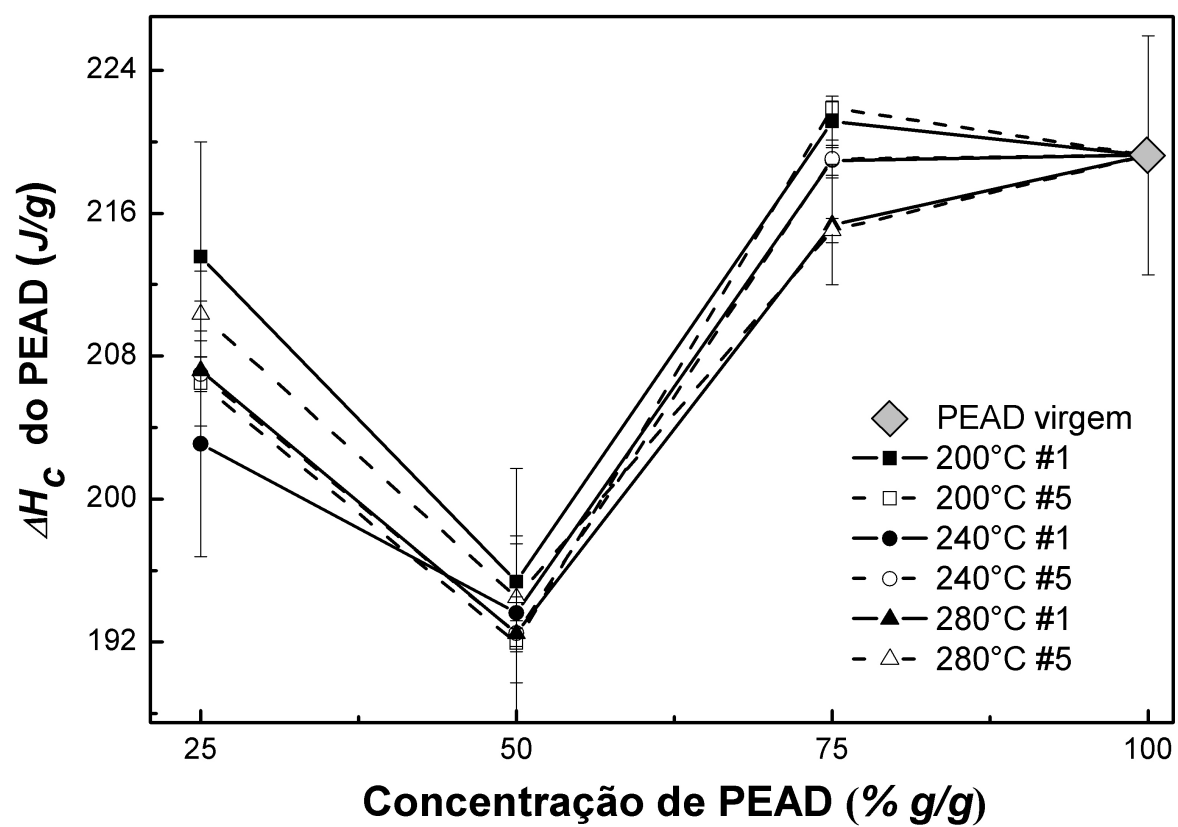


Figura 4.22 – Entalpia de cristalização do PEAD na blenda PEAD/PS nas condições de processamento analisadas.

## 5 Conclusão

A degradação da blenda PEAD/PS verificada principalmente através de dados reológicos e de espectroscopias de infravermelho, revela duas regiões distintas em função de sua composição. A primeira, cujo mecanismo de degradação dominante é o do PS, observada do PS puro até a blenda de composição 50 % PEAD/ 50% PS pelos dados experimentais e inferindo-se que a região estenda-se até cerca de 40% de PS, onde se encontra a ponto aproximado no qual ocorre a cocontinuidade entre as fases. Nesta região de domínio do PS, a blenda possui um comportamento muito próximo ao comportamento de aditividade, sendo deslocado no sentido do mecanismo de cisão aleatória, diminuição de massa molar sem variação na polidispersividade, em função do aumento da temperatura e número de processamento. O comportamento visto para a blenda, nesta região, é diferenciado da aditividade pela variação da polidispersão da curva de distribuição de massa molar. A polidispersão mantém-se aproximadamente invariável na blenda, distinguindo-se da aditividade.

A segunda região relatada entre a blenda 75 % PEAD/ 25 % PS e o PEAD puro pelos dados experimentais e estimada para a região de morfologia dispersa entre as fases. Aqui, o domínio do mecanismo de degradação é o do PEAD, sendo a ramificação de cadeia mais preponderante em 200 °C com alargamento da distribuição de massa molar. Ocorre também, um aumento na cisão de cadeia em temperaturas mais elevadas, 280 °C, verificando-se um decréscimo do aumento na massa molar e na polidispersão. Nesta região pode-se observar um efeito sinérgico, no sentido do mecanismo do PEAD em relação à aditividade. Isto é, na blenda de composição 75 % PEAD/ 25 % PS os dados revelam um comportamento muito próximo ao do PEAD puro, diferindo do comportamento linear. O efeito sinérgico é mais significativo em relação à oxidação quando analisado o agrupamento carbonílico, característico da oxidação. Uma maior resistência à oxidação, efeito sinérgico, é observado para a blenda 75/25.

## 6 Sugestões para trabalhos futuros

- Verificar composições intermediárias às estudadas neste trabalho.
- Examinar outras temperaturas de processamento e um maior número de processamentos.
- Correlacionar os dados da degradação a medidas de propriedades, como por exemplo, resistência à tração ou impacto.
- Estudar condições de envelhecimento a propósito de verificar o perfil de difusão de oxigênio e mecanismos de oxidação.
- Pesquisar os mecanismos de estabilização inseridos nestes materiais subtraindo-os das condições estudadas.
- Utilizar outros métodos de caracterização, corroborando aos dados apresentados.
- Ampliar a matriz de dados aplicando análises estatísticas, como regressão linear múltipla, obtendo-se modelos estatísticos.
- Verificar o diagrama de fases PEAD/PS relacionando resultados à binodal.
- Calibração dos dados reológicos para obtenção de curvas simuladas quantitativas de distribuição de massa molar e possível bimodalidade.

## REFERÊNCIAS

1. GIJSMAN; P. Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service. **e-Polymer**, n. 65, 2008.
2. DOMININGHAUS, H. **Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications**. 4ª ed. Munich: Hanser Publishers, 1993.
3. EPACHER, E; et al. Processing stability of high density polyethylene: effect of adsorbed and dissolved oxygen. **Polymer**, v. 41, n. 23, p. 8401 – 8408, 2000.
4. Sítio: [www.abiplast.org.br](http://www.abiplast.org.br), acesso em dez. 2010.
5. LIN, C. C. Recycling technology of poly(ethylene terephthalate) materials. **Macromolecular Symposia**, v. 135, p.129 – 135, 1998.
6. ZHAVICH, A; et al. The effect of multiple extrusion passes during recycling of high density polyethylene. **Advances in Polymer Technology**, v. 16, n. 1, p. 11 – 24, 1997.
7. RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**. 2ª ed. Munich: Hanser Publishers, p. 458 – 460, 1990.
8. FOLKES, M. J; HOPE, P. S. **Polymer blends and alloys**. London: Chapman and Hall, 1993.
9. UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. Toronto: Chemistry-Technology Publisher, 1997.
10. POSPÍŠIL, J; et al. Degradation and aging of polymer blends I: thermo-mechanical and thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 3, p. 405 – 414, 1999.
11. CHEN, C. C; WHITE, J. L. Compatibilization agents in polymer blends: interfacial tension, phase morphology and mechanical proprieties. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, n. 14, p. 923 – 993, 1993.
12. SUNDARARAJ, U; MACOSKO, C. W. Drop break-up and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647 – 2657, 1995.
13. KONING, C; et al. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Program Polymer Science**, v. 23, n. 4, p. 707 – 757, 1998.
14. CANEVAROLO, S. V; BABETTO, A. C. Effect of screw element type in degradation of polypropylene. **Advanced in Polymer Technology**, v. 21, n. 4, p. 243 – 249, 2002.
15. MIDDLEMAN, S. **Fundamentals of polymer processing**. New York: Mcgraw-Hill Book, 1977.

16. WHITE, J. L; CHEN, Z. Simulation of non-isothermal flow in modular co-rotating twin screw extrusion. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n. 3, p. 229 – 237, 1994.
17. CHENG, H; MANAS-ZLOCZOWER, I. Study of mixing efficiency in kneading discs of co-rotating twin-screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n. 6, p. 1082 – 1090, 1997.
18. STADE, K. H. Advances in the developments of twin-screw extruders with intermeshing co-rotating screws. **Kunststoffe-German Plastics**, v. 73, n. 6, p. 287 – 290, 1983.
19. DONTULA, N; CAMPBELL, G. A; CONNELLY, R. A study of degradation of high polyethylene in a corotating intermeshing twin screw extruder. **Polymer Engineering & Science**, v. 33, n. 5, p. 271 – 278, 1993.
20. HINSKEN, H; et al. Degradation of polyolefins during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 34, n. 1-3, p. 279 – 293, 1991.
21. MOSS, S; ZWEIFEL, H. Degradation and Stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, n. 2-4, p. 217 – 245, 1989.
22. JOHNSTON, R. T; MORRISON, E. J. Thermal scission and cross-linking during polyethylene melt processing. **Polymer Durability**, v. 249, p. 651 – 682, 1996.
23. EL'DAROV, E. G; et al. A kinetic model of polymer degradation during extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, n. 3, p. 271 – 279, 1996.
24. PINHEIRO, L. A; CHINELATTO, M. A; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 445 – 453, 2004.
25. EPACHER, E; KROHNKE, C; PUKANSZKY, B. Effect of catalyst residues on the chain structure and properties of a Phillips type polyethylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 6, p. 1458 – 1468, 2000.
26. CÁCERES, C. A; CANEVAROLO, S. V. Chain Scission in the thermo mechanical degradation of polystyrene under multiple extrusions. **Polímeros, Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 348 – 352, 2008.
27. COSTA, L; et al. The role of chains ends in the thermal-degradation of anionic polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 4, n. 4, p. 245 – 260, 1982.
28. CHIANTORE, O; CAMINO, G; COSTA, L. Weak links in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 3, n. 3, p. 209 – 211, 1981.

29. MCNEILL, I. C; ZULFIQAR, M; KOUSAR, T. A detail investigation the products the thermal degradation of polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 28, n. 2, p. 131 – 151, 1990.
30. CAMERON, G. G; MEYER, J. M; MCWALTER, I. T. Thermal degradation of polystyrene 3: reappraisal. **Macromolecules**, v. 11, n. 4, p. 696 – 700, 1978.
31. CHIANTORE, O; GUAITA, M; GRASSIE, N. Evidence of random chain scissions at low-temperature in the thermal-degradation in the anionic polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 12, n. 2, p. 141 – 148, 1985.
32. GUAITA, M; CHIANTORE, O; COSTA, L. Changes in degree of polymerization in the thermal-degradation of polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 12, n. 4, p. 315 – 332, 1985.
33. COSTA, L; et al. The effect of the chemical structure of chain ends on the thermal degradation of polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 14, n. 1, p. 85 – 93, 1986.
34. MCNEILL, I. C; et al. The thermo-oxidative degradation of polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 45, n. 1, p. 47 – 55, 1994.
35. BEACHELL, H. C; NEMPHOS, S. P. The oxidative degradation of deuteropolystyrenes. **Journal of Polymer Science**, v. 25, n. 109, p. 173 – 187, 1957.
36. TRYON, M; WALL, L. A. Oxidative degradation of a series of the deuterated styrene polymers. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, n.6, p. 697 – 700, 1958.
37. DULOG, L; DAVID, K. H. Autoxidation of polystyrene. **Makromolekulare Chemie**, v. 145, p. 67, 1971.
38. BEACHELL, H. C; SMILEY, L. H. Oxidative degradation of polystyrene. **Journal of Polymer Science Part A-1-Polymer Chemistry**, v. 5, n. 7PA1, p. 1635, 1967.
39. RABELLO, M. S. **Aditivaco de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, p. 18 – 61, 2000.
40. KUMAR, A; GUPTA, R. K. **Funtamentals of polymer engineering**. 2<sup>a</sup> ed. New York: Marcel Dekker, p. 374 – 403, 2003.
41. CHANG, G. W; et al. Physical aging in the mechanical properties of miscible polymer blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 4, p.483 – 496, 1997.
42. WILLEMSE, R. C; et al. Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions. **Polymer**, v. 40, n. 24, p. 6651 – 6659, 1999.

43. LAMANTIA, F. P; VALENZA, A. Thermomechanical degradation of polymer blends. **Angewandte Makromolekulare Chemie**, v. 216, p. 45 – 65, 1994.
44. LAMANTIA, F. P; VALENZA, A; ACIERNO, D. Thermomechanical degradation of polymer blends of isotactic polypropylene and high-density polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 13, n. 1, p. 1 – 9, 1985.
45. HUSSEIN, I. A; HO, K; GOYAL, S. K; et al. Thermomechanical degradation in the preparation of polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, n. 3, p. 381 – 392, 2000.
46. LAMANTIA, F. P; NOCILLA, M. A. Thermomechanical degradation of polyisobutylene polystyrene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 17, n. 4, p. 279 – 286, 1987.
47. MCNEILL, I. C; et al. The thermal degradation of blends of PVC and other polymers. **Journal of Macromolecular Science-Chemistry**, v. A12, n. 4, p. 503 – 529, 1978.
48. LAMANTIA, F. P; **Handbook of polymer degradation**. New York: M. Dekker, p. 95 – 126, 1992.
49. FLORY, P. J. Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules. **Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences**, v. 234, n. 1196, p. 60 – 73, 1956.
50. FLORY, P. J. Thermodynamics of polymer solutions. **Discussion of the Faraday Society**, n. 9, p. 7, 1970.
51. HUGGINS, M. L. Thermodynamic properties of liquids, including solutions: 2. Polymer solutions considered as ditonic systems. **Polymer**, v. 12, n. 6, p. 389, 1971.
52. HUGGINS, M. L. Revised theory of high polymer solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 17, p. 3535, 1964.
53. PAUL, D. R; BARLOW, J. W. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. **Polymer**, v. 25, p. 487– 494, abr. 1984.
54. DEYRAIL, Y; FUKCHIRON, R; CASSAGNAU, P. Morphology in immiscible polymer blends during solidification of an amorphous dispersed phase under shearing. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, n. 6, p. 1017 – 1027, 2002.
55. DEYRAIL, Y; FUKCHIRON, R; CASSAGNAU, P. Morphology development in immiscible polymer blends during crystallization of the dispersed phase under shear flow. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3311 – 3321, 2002.
56. OSSWALD, T. A; MENGES, G. **Materials Science of Polymers of Engineers**. London: Hanser Publishers, 1995.



57. TYAGI, S; GHOSH, A. K. Morphology development during blending of immiscible polymers in screw extruders. **Polymer Engineering and Science**, v. 42, n. 6, p. 1309 – 1321, 2002.
58. BRETAS, R. E. S; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUFSCar, 2005.
59. FLEISSNER, M. Characterization of polymer molecular mass distribution from rheological measurements. **Makromolekulare chemie-macromolecular symposia**, v. 61, p. 334 – 341, 1992.
60. WANG, Z; et al. Compatibilization of polystyrene and low density polyethylene blends by a two-step crosslinking process. **Polymer**, v. 39, n. 26, p. 6801 – 6806, dez. 1998.
61. BUREAU, M. N; et al. Mechanical behavior of injection-molded polystyrene/polyethylene blends: fracture toughness vs. fatigue crack propagation. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, n. 6, p. 1119 – 1129, jun. 1999.
62. XU, S. A; TJONG, S. C. Effect of compatibilizer content on the tensile properties and fracture toughness of high density polyethylene/polystyrene blends. **Polymer Journal**, v. 32, n. 3, p. 208 – 214, 2000.
63. XU, S. A; CHAN, C-M. Polystyrene high density polyethylene blends compatibilized by a tri-block copolymer I. Properties and morphology. **Polymer Journal**, v. 30, n. 7, p. 552 – 558, 1998.
64. KALLEL, T; et al. Compatibilization of PE/PS and PE/PP Blends: I. Effect of processing conditions and formulation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, n. 9, p. 2475 – 2484, 2003.
65. TANG, J; et al. Mechanical behaviors of ethylene/styrene interpolymer compatibilized polystyrene/polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 6, p. 4001 – 4007, 2007.
66. XU, B; SIMONSEN, JOHN; ROCHEFORT, W. E. Creep resistance of wood-filled polystyrene/high-density polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 3, p. 418 – 425, 2001.
67. KARRAD, S; LOPEZ-CUESTA J. M.; CRESPIY, A. Influence of a fine talc on the properties of composites with high density polyethylene and polyethylene/polystyrene blends. **Journal of Materials Science**, v. 33, n. 2, p. 453 – 461, 1998.
68. SAHNOUNE, F; LOPEZ-CUESTA J. M; CRESPIY, A. Improvement of the mechanical properties of an HDPE/PS blend by compatibilization and incorporation of CaCO<sub>3</sub>. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, n. 3, p. 647 – 660, mar. 2003.
69. UTRACKI, L. A; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in twin-screw extruder: I. Droplet dispersion and coalescence –

a review. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1824 – 1833, dec. 1992.

70. LEE, J. K.; HAN, C. D. Evolution of a dispersed morphology from a co-continuous morphology immiscible polymer blends. **Polymer**, v. 40, n. 10, p. 2521 – 2536, mai 1999.

71. PADILLA-LOPEZ, H; et al. Influence of post-extrusion parameters on the final morphology of polystyrene/high density polyethylene blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 43, n. 10, p. 1646 – 1656, out. 2003.

72. GUERRERO, C; et al. Properties and morphology of poly(ethylene terephthalate) and high-density polyethylene blends. **Journal Applied Polymer Science**, v. 82, n. 6, p. 1382 – 1390, nov. 2001.

73. JORDHAMO, G. M; MANSON, J. A; SPERLING, L. H. Phase continuity and inversion in polymer blends and simultaneous interpenetrating networks. **Polymer Engineering and Science**, v. 26, n. 8, p. 517 – 524, 1986.

74. JOSHI, J; LEHMAN, R; HALL, G. S. Insight into the molecular arrangement of high density polyethylene polymer chains in blends of polystyrene/high density polyethylene from differential scanning calorimetry and raman techniques. **Applied Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 483 – 489, 2006.

75. JOSHI, J; LEHMAN, R; NOSKER, T. Selected physical characteristics of polystyrene/high density polyethylene composites prepared from virgin and recycled materials. **Journal Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2044 – 2051, 2006.

76. LI, T; et al. Blend structure of commingled plastic from recycled polyethylene and polystyrene. **Journal Applied Polymer Science**, v. 52, n. 2, p. 301 – 314, abr. 1994.

77. LI, T; et al. Mechanical-properties of commingled plastic from recycled polyethylene and polystyrene. **Journal Applied Polymer Science**, v. 52, n. 2, p. 315 – 327, abr. 1994.

78. XU, B; SIMONSEN, JOHN; ROCHEFORT, W. E. Mechanical properties and creep resistance in polystyrene/polyethylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, n. 3, p. 418 – 425, 2001.

79. FAVIS, B. D. **Polymer Blends: Formulation**. John Wiley & Sons: New York, cap. 16, 2000.

80. BOURRY, D.; FAVIS, B. D. Cocontinuity and phase inversion in HDPE/PS blends: Influence of interfacial modification and elasticity. **Journal Polymer Science B Polymer Physics**, v. 36, n. 11, p. 1889 – 1899, ago. 1998.

81. POTSCHEKE, P; PAUL, D. R. Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends **Journal of Macromolecules Science – Polymer Reviews**, v. C43, n. 1, p. 87 – 141, 2003.

82. PAUL, D. R; BARLOW, J. W. Polymer Blends (or Alloys). **Journal of Macromolecules Science – Reviews in macromolecular chemistry and physics**, v. C18, n. 1, p. 109 – 168, 1980.
83. MILES, I. S; ZUREK, A. Preparation, structure, and properties of co-continuous polymer blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 28, n. 12, p. 796 – 805, jun. 1988.
84. WILLEMSE, R. C; et al. Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model. **Polymer**, v. 39, n. 24, p. 5879 – 5887, nov. 1998.
85. CHERIAN, Z; LEHMAN, R; VANNESS, K. Investigation into the morphology and mechanical properties of melt-drawn filaments from uncompatibilized blends of polystyrene and high-density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, n. 3, p. 1616 – 1625, 2007.
86. BOURRY, D.; FAVIS, B. D. Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion **Polymer** v. 39, n. 10, p. 1851 – 1856, 1998.
87. WU, J; et al. Synergistic toughening effect of SBS and HDPE on the fracture PS/HDPE/SBS blends. **Polymer**, v. 42. n. 21, p. 8857 – 8865, out. 2001.
88. BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of Polymer Science**, New York: Wiley, 1984.
89. VINCKIER, I; MOLDENAERS, P; MEWIS, J. Relationship between rheology and morphology of model blends in steady shear flow. **Journal of Rheology**, v. 40, n. 4, p. 613 – 631, 1996.
90. TUCKER, C. L; MOLDENAERS, P. Microstructural evolution in polymer blends. **Annual Review in Fluid Mechanisms**, v. 34, p. 177 – 210, 2002.
91. MINALE, M; MOLDENAERS, P; MEWIS, J. Effect of shear history on the morphology of immiscible polymer blends. **Macromolecules**, v. 30, n. 18, p. 5070 – 5475, 1997.
92. PINHEIRO, L. A; CHINELATTO, M. A; CANEVAROLO, S. V. Evaluation of Philips and Ziegler-Natta high density polyethylene degradation during processing in an internal mixer using the chain scission and branching distributing function analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 10, p. 2324 – 2332, 2006.
93. PETERSON, J. D; VYAZOVKIN, S; WIGHT, C. A. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n. 6, p. 775 – 784, 2001.
94. XU, S-A; CHAN, C-M. Polystyrene/High Density Polyethylene blends compatibilized by a tri-block copolymer: I. Properties and morphology. **Polymer Journal**, v. 30, n. 7, p. 552 – 558, 1998.