

**Universidade Estadual de Campinas**

**UNICAMP**

**Instituto de Química**

**“BLENDAS DE POLIESTIRENO E POLIURETANAS:  
COMPATIBILIZAÇÃO *IN SITU* E CARACTERIZAÇÃO”**

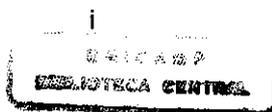
**Silvana Navarro Cassu**

**Tese de Doutorado**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Isabel Felisberti**

**Campinas**

**2000**



*“Minha mãe achava estudo a coisa mais fina do mundo. Não é. A coisa mais fina do mundo é o sentimento. Aquele dia de noite, o pai fazendo serão, ela falou comigo: “Coitado, até essa hora no serviço pesado”. Arrumou pão e café, deixou tacho no fogo com água quente. Não me falou em amor. Essa palavra de luxo”*

(Ensinamento, Adélia Prado)

Aos meus pais, Lídia e Amadeu, que além de me mostrarem os valores do estudo me mostraram os valores da vida.

À minha irmã, Renata, sempre me mostrando um novo caminho.

**Ao Nando, sempre me incentivando em meu trabalho, e tomando minha vida mais  
feliz e divertida.**

**“A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu estado original”**

**Albert Einstein**

**(1879-1955)**

## **Agradecimentos**

“... E tu para que queres um barco, foi o que finalmente o rei perguntou quando se deu por instalado ... Para ir à procura da ilha desconhecida, respondeu o homem, ... Disparate já não há ilhas desconhecidas, Quem foi que te disse rei, que já não há ilhas desconhecidas, Estão todas no mapa, Nos mapas só estão as ilhas conhecidas ...”

(O conto da Ilha Desconhecida, José Saramago)

À Bel, que mesmo quando a “ilha desconhecida” parecia inexistente, nunca deixou de acreditar que a acharia, e me ensinou a procurá-la.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Valéria Pagoto Yoshida, pela utilização do laboratório e equipamentos, e pelo auxílio em nossas dúvidas sobre o trabalho.

Ao Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo, que mais uma vez, me auxiliou na interpretação dos espectros de IV.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Eliana Resende Duek (FEM – UNICAMP), pelo empréstimo do equipamento Minimax.

Ao Prof. Fernando Galembeck, pela empréstimo do moinho de facas.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo Gonçalves, pela empréstimo do laboratório, e do microscópio eletrônico de varredura.

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini pela utilização do programa Image Pro-Plus.

À Valdiva, pelo auxílio no laboratório.

À Renata, que não apenas fez as medidas de DMA, mas também as repetiu todas as vezes que nós achamos necessário.

À Cassia, pelo auxílio no laboratório de análise térmica.

À Andréa, técnica do laboratório de polímeros, pela realização dos ensaios de flexão e pelo auxílio no Haake.

À Lúcia, técnica do SEM, pelas micrografias.

Ao pessoal da biblioteca: Nelson, Toninho, Lúcia, Ledenice, Neuza e Rose, sempre prontos a encontrar as referências mais remotas.

À Paula e a D. Yara, não apenas pelas cópias da tese, mas por tantas outras.

Ao Mário, que além de conseguir entender os desenhos das peças que eu inventava, sempre conseguiu fazê-las com perfeição.

Ao pessoal do desenho e das oficinas.

Ao pessoal da CPG, em especial ao André e a Bel, sempre muito atenciosos.

À CBE, pela doação do poliestireno.

À Uniroyal Química, pela doação das poliuretanas.

À Betina, que com muito bom humor, me ensinou a usar o Minimax, e se disponibilizou a me acompanhar todas as vezes que fosse necessário.

Aos alunos do laboratório I-102 (campanheiros de laboratório e almoço): Sandra, Valéria, Cleide, Marco, Simone, Nádia, André, Fernando, Sílvia, Lillian, Antonio,

Luís Eduardo, Clodoaldo, Cristiana, Bete, Ralf, Renato, Larissa, Regina, Patrícia, Adriana e Vinicius. pela boa companhia e amizade.

À Roseli, que mesmo não estando mais no lab. sempre esta presente (através do e-mail) enviando uma mensagem legal.

Ao Eduardo Rado, à Lucila, à Cristina (Macê) e ao Luís que além de companheiros de almoço também me ajudaram a concluir meu trabalho. O Eduardo, que prontamente, fez as últimas micrografias do trabalho. A Luci, sempre deixando suas atividades para nos ajudar na sala de micros, mesmo quando tudo parecia perdido, ela ainda resgatava nossos arquivos. A Macê, que corrigiu o abstracts. O Luís, que sempre alegre e divertido, discutiu minhas dúvidas teóricas, e muito me esclareceu.

À Helena, não apenas pela companhia do almoço, mas também pelas nossas discussões, quase brigas, que muito me ajudaram à dar rumo ao meu trabalho, me mostrando caminhos alternativos aos que eu tinha em mente.

Ao Maurício, pela amizade de todos esses anos.

Aos alunos do laboratório I-114: Gislaine, Denise, Rita, Jair, Maurício, Edmir, Grasielle, e Almir.

À todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

## **RESUMO**

A modificação de polímeros rígidos e quebradiços pela adição de um elastômero é uma prática usual na obtenção de materiais com potencial de aplicação, sendo bem descrita na literatura. Um dos exemplos mais conhecidos de termoplástico modificado com elastômero é o poliestireno de alto impacto (HIPS). Para que o material final apresente boas propriedades mecânicas é necessário que haja boa aderência entre as diferentes fases, e uma morfologia adequada. Estas condições nem sempre são alcançadas em misturas poliméricas imiscíveis contendo duas ou mais fases, o que torna necessário a utilização de um compatibilizante que atue na interface do sistema, reduzindo o tamanho dos domínios e garantindo uma distribuição homogênea destes através da matriz, bem como uma boa adesão entre as diferentes fases. Dentro deste contexto, neste trabalho foram preparadas blendas de poliestireno (PS), e elastômeros de poliuretanas termoplásticas (PU), por meio de mistura no estado fundido, utilizando como compatibilizante o copolímero de estireno e anidrido maleico, contendo 7% em massa de anidrido maleico (SMA). A compatibilização ocorre pela formação de um copolímero de enxertia através da reação entre o grupo anidrido do SMA e as poliuretanas (SMA-g-PU). As blendas com diferentes composições foram obtidas variando-se o teor de anidrido maleico, através da quantidade de SMA adicionado à blenda. Foram utilizadas poliuretanas contendo segmentos flexíveis éster (PU-es) ou éter (PU-et). Com a finalidade de melhorar as propriedades elásticas das poliuretanas, peróxido de dicumila ou enxofre, foram utilizados como agentes reticulantes. Os teores de elastômero utilizados foram de 5, 10 e 20% em massa. A formação do copolímero de enxertia durante o processamento das blendas foi avaliada através do torque durante a mistura, de ensaios de solubilidade seletiva, e de cromatografia por permeação em gel (GPC). Os resultados dessas análises indicaram que a formação do copolímero de enxertia é dependente do agente reticulante utilizado, sendo que o peróxido de dicumila parece conduzir à formação de maior quantidade do copolímero de enxertia. Foi proposto um mecanismo radicalar para a formação deste copolímero, que deve apresentar uma estrutura de rede. A

extensão da formação do copolímero, bem como a sua densidade de reticulação são governadas pelo teor de anidrido nas blendas. As blendas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), a partir da qual foi possível a determinação do diâmetro médio das partículas de elastômero nas blendas. Observou-se que há uma redução no diâmetro médio das partículas quando aumenta-se o teor de anidrido, sendo que a 3% em massa de anidrido há uma queda acentuada do tamanho das partículas, que a partir deste ponto se mantêm aproximadamente constante. Este resultado sugere que a concentração de copolímero de enxertia, SMA-g-PU, atinge o valor de concentração miscelar crítica. A análise dinâmico-mecânica (DMA) das blendas revelou que estas são imiscíveis, uma vez que, são observadas duas transições vítrea, ocorrendo nas mesmas temperaturas observadas para os polímeros puros. A partir das curvas de módulo de perda,  $E''$ , e de  $\tan \delta$ , em função da temperatura, calculou-se a área,  $A_1$ , sob o pico relativo à transição vítrea da fase elastomérica. As áreas obtidas a partir do módulo de perda ou do  $\tan \delta$ , em função do teor de elastômero, em blendas não reativas, PS/PUs, e blendas reativas, SMA/PUs, apresentaram o mesmo comportamento. O efeito do teor de anidrido sobre a área  $A_1$  também foi estudado, e relacionado à morfologia e às propriedades mecânicas de resistência ao impacto e de flexão. Observou-se que há correlação entre a área  $A_1$  e resistência ao impacto, tensão de flexão máxima e deflexão na ruptura em função do teor de anidrido maleico em algumas composições. As blendas contendo 20% em massa do elastômero PU-et reticuladas com peróxido de dicumila apresentaram os maiores valores de deformação na ruptura, enquanto que estas mesmas blendas reticuladas com enxofre apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto. Observou-se uma queda nas propriedades mecânicas das blendas quando o tamanho dos domínios foi reduzido de forma muito acentuada, ou seja, com o aumento do teor de anidrido. A queda do tamanho dos domínios, por sua vez, está associada à menor área  $A_1$  e, portanto, à menor capacidade do sistema em realizar trabalho.

## **ABSTRACTS**

Toughening of brittle polymers have been done by incorporating rubber material. An example of this is the high impact polystyrene (HIPS). Rubber particle size and matrix adhesion are important factors determining the mechanical properties of rubber toughened polymers. There are imiscible systems where these conditions are not attained, therefore, it is necessary the compatibilizer addition. This compatibilizer acts in the interface reducing the interfacial tension, consequently decreasing the rubber particle size, as well as increasing the interfacial adhesion. In this context, the aim of this work was to prepare blends of polystyrene (PS) and thermoplastic polyurethane elastomer (PU) by melting mixing. Poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA), containing 7 wt % of maleic anhydride, was used as compatibilizer. A graft copolymer (SMA-g-PU) was generated during the blending due to the reaction between SMA anhydride groups and polyurethanes. The concentration of anhydride in blends was varied by the addition of different contents of SMA. Polyurethanes containing either ester (PU-es) or ether (PU-et) flexible segments were used. In order to improve the PU elastics properties, dicumyl peroxide or sulfur were used as crosslinking agent. Blends with 5, 10 and 20 wt % of PU were prepared. The graft copolymer was analyzed by torque during melt mixing, solubility test and gel permeation chromatography (GPC). Results suggested that in the blends graft copolymer generation is dependent on crosslinking agent, and the dicumyl peroxide seems to be more effective than sulfur. It was proposed that a radical reaction occurs forming a network structure. The graft copolymer concentration in the blends as well as its crosslinking density, should be determined by anhydride concentration. The blends were characterized by scanning electronic microscopy (SEM). From the micrographys of the blends the rubber average diameter was determined. The rubber size decreased when anhydride concentration was increased. At 3 wt % of anhydride the rubber size was abruptly reduced, and above this concentration it became approximately constant. This result suggests that the graft copolymer concentration attained the critical miscellar concentration. Dynamical-mechanical analysis (DMA) showed that

this system is immiscible, as two glass transition were observed in the same temperature of the individual polymers. From the loss modulus ( $E''$ ) and  $\tan \delta$  vs. temperature curves, the area  $A_1$  was calculated from the peak related to elastomer glass transition. These areas were plotted in function of PU concentration in the blends. Curves obtained from  $E''$  or  $\tan \delta$ . area vs PU concentration showed the same behavior to non reactive blends, PS/PU, and reactive blends, SMA/PU. The effect of anhydride concentration in area  $A_1$  was also studied and correlated to impact strength, morphology and flexural properties. There was correlation among these parameters in some blends composition. In general way, the blends mechanical properties decreased when the rubber size decreased drastically, i. e., when the anhydride concentration is increased. The reduction of the rubber size is related to the reduction of the area  $A_1$ , therefore, to the lower ability of the system does work.

## **Curriculum Vitae**

### **FORMAÇÃO**

#### **GRADUAÇÃO:**

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - Bacharelado Pleno em Química, 1992.

### **PÓS - GRADUAÇÃO**

#### **MESTRADO:**

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Área de Concentração: Físico - Química de Polímeros.

Título: "Blendas de Poli(Álcool Vinílico) e Poli(Vinil Pirrolidona): Análise das Propriedades Dinâmico-Mecânica e Térmicas do Sistema"

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Conclusão em agosto de 1995.

#### **DOUTORADO:**

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Área de Concentração: Físico - Química de Polímeros.

Título: "Blendas de Poliestireno e Poliuretana e Poliuretana: Compatibilização *in situ* e Caracterização"

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Conclusão em fevereiro de 2000.

### **PUBLICAÇÕES**

- 1) Cassu, S. N. e Felisberti, M. I. "Poly (vinyl alcohol) and poly (vinyl pyrrolidone) blends: miscibility, microheterogeneity and free volume change" em: *Polymer* 38 (1997) 3907-3911.

- 2) Cassu, S. N. e Felisberti, M. I. "Poly(vinyl alcohol) and poly (vinyl pyrrolidone) blends: 2. Study of relaxations by dynamic mechanical analysis" em: Polymer 40 (1999) 4845-4851.
- 3) Cassu, S. N. e Felisberti, M. I. "In Situ Compatibilization of Polystyrene and Polyurethane Blends by using of the poly(styrene-co-maleic anhydride) as Reactive Compatibilizer" submetido ao Journal Applied Polymer Science.
- 4) Cassu, S. N. e Felisberti, M. I. "Polystyrene and Polyester Polyurethane elastomer blends compatibilized by SMA: Morphology and Mechanical Properties" submetido ao Journal Applied Polymer Science .
- 5) Cassu, S. N. e Felisberti, M. I. "Polystyrene and Polyether Polyurethane elastomer blends compatibilized by SMA: Morphology and Mechanical Properties" submetido ao Journal Applied Polymer Science.

#### **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

- 1) "17ª Reunião Anual da SBQ" – 1994 – Caxambu - MG.  
"Blendas de Poli( Álcool Vinílico ) e Poli( Vinil Pirrolidona )"
- 2) "2º Simpósio Íbero - Americano de Polímeros / 4º Simpósio Latino - Americano de Polímeros / VI International macromolecular Colloquium" – 1994 – Gramado - RS.  
"Poly( Vinyl Alcohol ) and Poly( Vinyl Pyrrolidone ) Blends: Dynamic Mechanical Properties".
- 3) "18ª Reunião Anual da SBQ" – 1995 – Caxambu - MG.  
"Blendas de Poli( Álcool Vinílico ) e Poli( Vinil Pirrolidona ): Estudo da dependência da Tg com a composição"
- 4) "3º Congresso Brasileiro de Polímeros" – 1995 – Rio de Janeiro - RJ  
"Relaxações em Blendas de Poli(Álcool Vinílico) e Poli(Vinil Pirrolidona)"
- 5) "Simpósio Argentino de Polímeros 1995 – Mar Del Plata - Argentina"

**“Blendas de Poli(Álcool Vinílico) e Poli(Vinil Pirrolidona): Caracterização por IV”**

**6) “VI Simpósio Latino Americano de Polímeros / IV Congresso Ibero Americano de Polímeros / IV Simpósio Chileno de Química e Físico-Química de Polímeros – 1998 – Viña Del Mar – Chile.”**

**6.a) “Caracterização de Blendas de Poli(álcool Vinílico) e Poli(Vinil Pirrolidona) por DSC Modulado”.**

**6.b) “Modificação de Poliestireno Através da Incorporação de Poliuretana Termoplástica.”**

**7) “13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 1998 – Curitiba – PR.”**

**“Compatibilização de Misturas de Poliestireno e Poliuretana Obtidas Através de Mistura Reativa”**

**8) “5<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros – 1999 – Águas de Lindóia – SP.”**

**“Blendas Reativas de Poliestireno e Poliuretana: Efeito do Agente Reticulante nas Propriedades Mecânicas”**

## ÍNDICE

<b>I-INTRODUÇÃO</b>	1
I.1 - Copolímeros	1
I.2- Blendas Poliméricas	3
I.3- Polímeros Funcionalizados	7
I.4 - Misturas Contendo Polímeros Funcionalizados	8
I.5 - Reologia	9
I.6 - Sistema em Estudo	17
I.6.1- Poliestireno	18
I.6.2 - Elastômeros de Poliuretanas Termoplásticas (PU)	19
I.6.3 Poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA)	22
I.7 – Blendas de Poliestireno e Poliuretanas: Revisão Bibliográfica	22
I.7.1 Blendas Contendo PU como Fase Dispersa	22
I.7.2 – Blendas Contendo PU como Matriz	28
I.8 - Técnicas Normalmente Utilizadas para a Caracterização de Blendas	29
I.8.1- Ensaios de Solubilidade Seletiva	29
I.8.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	31
I.8.3- Ensaios Mecânicos	32
I.8.4- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	33
<b>II - OBJETIVOS</b>	37
<b>III - EXPERIMENTAL</b>	39
III.1 - Materiais Utilizados	39
III.2 - Caracterização dos Materiais Utilizados	41
III.2.1.1 - Hidrólise da PU-es	42
III.2.1.2 – Caracterização das PUs	42
III.2.1.2.1 - Espectroscopia na Região IV	42
III.2.1.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN <sup>1</sup> H)	43
III.3 - Preparo das Blendas	43
III.3.1- Caracterização das Blendas	44
III.3.1.1- Ensaios de Solubilidade Seletiva	44
III.3.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	45
III.3.1.3- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	46
III.3.1.4- Ensaios Mecânicos	46
<b>RESULTADOS</b>	47
<b>CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS ELASTÔMEROS POLIURETANAS</b>	47
I- Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN <sup>1</sup> H)	47
II - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	58
<b>CAPÍTULO 2 – FORMAÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTIA DURANTE O PROCESSAMENTO DAS BLENDS PS/SMA/PU.</b>	60
I – Análise do Comportamento das Blendas Durante o Processamento	60
II – Ensaios de Solubilidade Seletiva	67
III. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)	71
IV – Copolímero de Enxertia: Possíveis Estruturas	74
<b>CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS</b>	78
I – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	78
I.1 Diâmetro Médio Ponderado ( $\bar{d}_w$ )	82
II. Propriedade Mecânicas	86
II.1 Ensaios de Flexão	86
Blendas Contendo a PU-es	88
Blendas Contendo a PU-et	94
Comparação do efeito causado nas propriedades mecânicas de flexão pela adição dos diferentes elastômeros à matriz	100
II.2 Ensaios de Resistência ao Impacto	103
Blendas contendo a PU-es	103

<b>Blendas contendo a PU-et</b>	<b>106</b>
<b>Comparação da resistência ao impacto obtidas em blendas contendo os diferentes elastômeros</b>	<b>109</b>
<b>III. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)</b>	<b>111</b>
<b>IV. Análise Dinâmico-Mecânica vs. Propriedades Mecânicas</b>	<b>125</b>
<b>IV.1 – Comportamento dinâmico-mecânico</b>	<b>125</b>
<b>IV.2 – Influência do teor de anidrido sobre o comportamento dinâmico-mecânico</b>	<b>133</b>
<b>Blendas contendo a PU-es</b>	<b>133</b>
<b>Blendas contendo a PU-et</b>	<b>141</b>
<b>V – CONCLUSÕES</b>	<b>148</b>
<b>VI-REFERÊNCIAS</b>	<b>149</b>

## INTRODUÇÃO

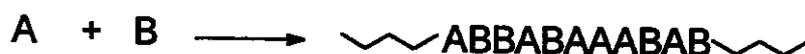
A modificação de polímeros já existentes no mercado tem sido uma das principais áreas de estudo nas últimas décadas, uma vez que, o tempo e o custo envolvidos nesse processo são menores que aqueles necessários para a obtenção de novos polímeros<sup>[1]</sup>.

Materiais poliméricos podem ser modificados através de copolimerização de diferentes monômeros, mistura física de dois ou mais polímeros em solução ou no estado fundido, ou ainda pela obtenção de IPNs. Neste capítulo serão enfatizados os métodos de copolimerização e mistura física de polímeros, pela qual são obtidas blendas.

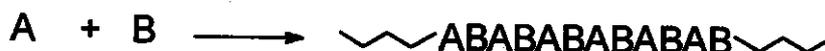
### 1.1 - Copolímeros

Uma descrição de um copolímero requer a especificação de sua composição, isto é, as quantidades relativas dos comonômeros A e B, a sua distribuição seqüencial, ou seja, a ordem de incorporação de A e B na cadeia, e a linearidade. Os copolímeros são classificados geralmente de acordo com as duas últimas características:

- Copolímeros estatísticos ou aleatórios, são aqueles nos quais os comonômeros são dispostos em seqüências aleatórias não específicas ao longo da cadeia<sup>[2]</sup>,



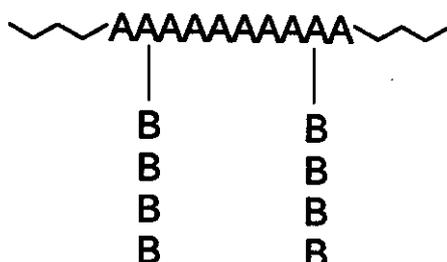
- Copolímeros alternados, onde os comonômeros ocorrem alternadamente,



Copolímeros em bloco, caracterizados pela existência de dois ou mais polímeros estruturalmente diferentes em uma única molécula de polímero linear <sup>[2]</sup>,



- Copolímeros enxertados, neste caso a cadeia de um dos componentes é ligada à cadeia principal como esquematizado <sup>[2]</sup>,



A copolimerização é um dos caminhos mais utilizados para a obtenção de novos materiais poliméricos. É amplamente usada na produção de polímeros comerciais e em investigações das relações estrutura-propriedades. A copolimerização modifica a simetria da cadeia polimérica e altera as forças inter e intramoleculares, causando ainda variações em propriedades tais como, ponto de fusão ( $T_m$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), grau de cristalinidade, solubilidade, elasticidade, permeabilidade e reatividade química <sup>[2]</sup>.

A utilização da copolimerização como meio de obtenção de novos materiais pode ser exemplificada pelos copolímeros comerciais de estireno, tais como os copolímeros em bloco, poli(estireno-co-butadieno) (SB) e poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) (SBS), e pelo copolímero, poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA). Dependendo da composição o SMA apresenta-se na forma alternada ou aleatória <sup>[3,4]</sup>.

A segunda forma muito utilizada de modificação polimérica é através da mistura física de diferentes polímeros, sendo que o material obtido por meio deste processo é conhecido como blenda polimérica.

## **1.2- Blendas Poliméricas**

Uma blenda é definida como uma mistura física de pelo menos dois polímeros ou copolímeros <sup>[5, 6]</sup>. Com o desenvolvimento de tecnologias para o preparo de blendas surgiram as blendas reativas obtidas por processamento reativo. Neste caso, há reação química entre os diferentes polímeros, gerando um copolímero de enxertia durante a mistura mecânica no estado fundido, o qual deve se localizar preferencialmente na interface do sistema imiscível. Apesar de haver ligação química envolvendo poucas cadeias dos diferentes polímeros, a mistura resultante ainda pode ser considerada uma blenda, neste caso ternária, em analogia a uma blenda onde um compatibilizante é adicionado à mistura ao invés de ser gerado durante a mistura. Entretanto, as fases imiscíveis não estão ligadas quimicamente, o que caracteriza este sistema como uma blenda.

Uma das principais vantagens das blendas, é a obtenção de materiais com propriedades completamente diferentes daquelas apresentadas pelos homopolímeros e copolímeros que as constituem. Um exemplo é o poliestireno de alto impacto (HIPS), que é obtido pela polimerização de estireno na presença do copolímero estireno-butadieno (SBR) ou do polibutadieno <sup>[7]</sup>. O poliestireno é um material quebradiço, enquanto que o copolímero SBR é flexível a temperatura ambiente, O HIPS é também um material rígido, apresentando alto valor de módulo, mas alta resistência ao impacto em relação ao PS, como consequência da alta capacidade de absorção de energia mecânica pela fase elastomérica (SBR) dispersa na matriz de poliestireno <sup>[7, 8]</sup>. Outras blendas comerciais similares são o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) de alto impacto <sup>[9]</sup>. No caso das blendas contendo o PVC são utilizadas borrachas enxertadas em um material compatível com este, como por exemplo, poli(estireno-co-acrilonitrila) ou poli(metacrilato de metila) <sup>[9]</sup>.

A mistura de polímeros pode resultar em alteração de propriedades tais como: a estabilidade térmica, a processabilidade, as propriedades ópticas e a estabilidade à degradação <sup>[6, 9]</sup>.

As blendas poliméricas podem ser obtidas através de mistura mecânica sob fusão; pela dissolução dos polímeros em um co-solvente, e posterior evaporação

deste; através de polimerização *in situ*, onde um monômero é polimerizado na presença de um polímero; ou ainda pela mistura de látex <sup>[6, 9]</sup>.

Um aspecto importante e determinante das propriedades de blendas é a miscibilidade. Existem diferentes critérios para se estabelecer a definição de miscibilidade em blendas poliméricas. Segundo Ultracki <sup>[6]</sup>, as blendas são definidas em duas classes distintas: blendas miscíveis, quando apresentam homogeneidade a nível molecular, associada à valores negativos de energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ); blendas imiscíveis, quando o material final apresenta duas ou mais fases, apresentando valores positivos de  $\Delta G_m$ .

Olabisi <sup>[3]</sup> e Takayanagi e cols. <sup>[10]</sup> classificam os diferentes tipos de blendas em quatro casos, segundo o critério de transição vítrea e tempos de relaxações. Esses autores consideram além dos casos descritos acima, a situação onde existem estruturas com duas fases ou mais, sendo cada uma delas constituída de uma mistura miscível com concentração distinta e finita de cada componente. Este tipo de mistura é classificada como parcialmente miscível. E um quarto tipo de estrutura multifásica, em que se observa somente uma transição vítrea, porém ocorrendo a uma faixa de temperatura mais ampla que aquelas observadas em sistemas de uma única fase <sup>[3, 10]</sup>. Este comportamento é atribuído à presença de microheterogeneidades, ou seja, à presença de diferentes microambientes com dimensões da ordem de poucos segmentos de cadeia.

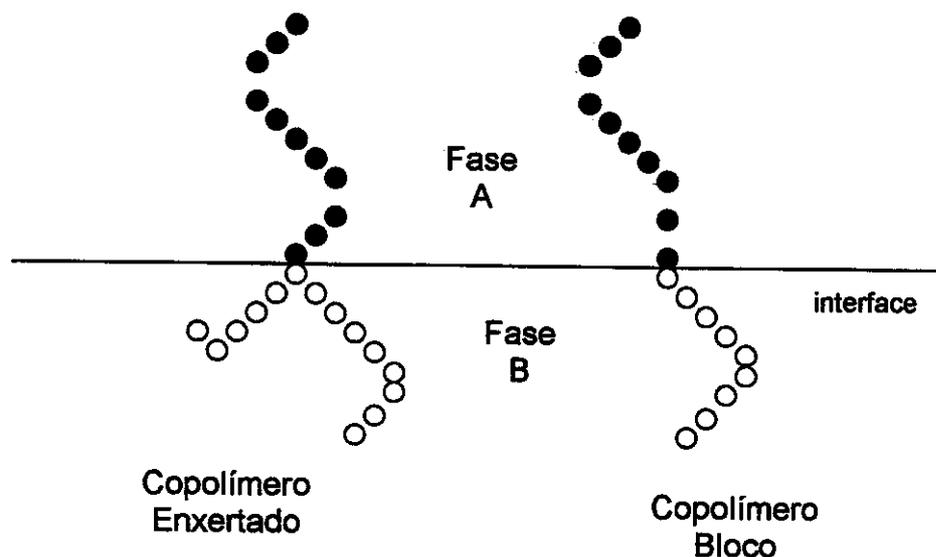
Devido à baixa entropia em misturas de macromoléculas, a maior parte das blendas é imiscível <sup>[3, 6, 11]</sup> sendo que a miscibilidade nesses sistemas é atribuída à interações específicas entre os componentes que as constituem, que geralmente conferem um valor negativo a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ). Os tipos mais freqüentes de interações são: ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças eletrostáticas <sup>[12]</sup>.

Blendas compatibilizadas são blendas compatíveis caracterizadas pela presença de uma fase finamente dispersa, boa adesão entre as diferentes fases, estabilidade quanto à coalescência, e apresentam propriedades tecnológicas desejáveis.

Blendas incompatíveis apresentam propriedades físicas inferiores às aquelas apresentadas pelos componentes puros devido à alta tensão interfacial quando no estado fundido, o que dificulta a formação de uma fase dispersa na outra durante o processamento, resultando em coalescência das fases. Isto também leva à pobre adesão interfacial no estado sólido, tornando o material quebradiço quando submetido à tensão. Segundo esta descrição, blendas incompatíveis apresentam pouco interesse quanto à melhora das propriedades com relação aos homopolímeros. Porém, misturas de polímeros incompatíveis resultam em materiais com boas propriedades quando são utilizados agentes que atuam na interface, reduzindo a tensão interfacial. Estes agentes são classificados como agentes compatibilizantes <sup>[11]</sup>. Dessa forma, a compatibilidade e a adesão das fases é promovida pela adição de um compatibilizante adequado, em geral um copolímero em bloco ou de enxertia, que atua na interface, podendo reagir ou não com os componentes da mistura. Este copolímero pode, em princípio, ser obtido separadamente e, então, adicionado à blenda polimérica <sup>[11]</sup>. Na figura 1.2.1 é mostrado como um compatibilizante do tipo copolímero em bloco e de enxertia pode atuar na interface polimérica.

No exemplo apresentado na Figura 1.2.1, assume-se que o segmento de cadeia representado pelos círculos cheios é miscível com a fase A, enquanto o segmento representado pelos círculos vazios é miscível com a fase B. A redução da energia interfacial entre as fases resulta em domínios menores e uniformemente dispersos. Em adição, a adesão interfacial é melhorada, uma vez que, as diferentes cadeias do compatibilizante que se situam na interface são ligadas covalentemente <sup>[13]</sup>.

A massa molar dos copolímeros em bloco e de enxertia influencia fortemente a eficiência da compatibilização. Se a massa molar do segmento compatibilizante é baixa, a profundidade de penetração nos domínios pelo compatibilizante também será baixa, resultando em pobre adesão interfacial. Se a massa molar do segmento compatibilizante é muito alta, a penetração deve ser alta, embora o volume da molécula de compatibilizante dificulte a penetração no domínio <sup>[13]</sup>.



**Figura I.2.1:** Penetração do copolímero compatibilizante nas fases poliméricas A e B.

Em blendas de poliestireno-poliolefinas, copolímeros em bloco ou de enxertia tem sido adicionados como compatibilizantes, sendo os copolímeros de estireno e olefinas muito eficientes em promover a compatibilização nesses sistemas. Neste exemplo, os segmentos poliméricos compatibilizantes são idênticos em composição química aos componentes da blenda polimérica [13]. Porém, devido a falta de rotas economicamente viáveis para a síntese de copolímeros adequados para a compatibilização de importantes sistemas, esta solução não tem sido utilizada na prática com a mesma potencialidade que teoricamente esperado. Uma alternativa para este problema é gerar este copolímero *in situ* durante a preparação da blenda através de reações de enxertia utilizando-se polímeros funcionalizados [11]. Este método é conhecido como mistura reativa e o processo, processamento reativo. Por exemplo, após a enxertia de cerca de 1% de anidrido maleico em PE, este passa a ser compatível com poliamidas tais como a poliamida-6 e a poliamida-6,6 [13].

### 1.3- Polímeros Funcionalizados

Um grupo funcional ou reativo pode ser incorporado a um polímero: a) como grupo lateral ou no final da cadeia, como um resultado natural da polimerização; b) através da copolimerização de monômeros contendo os grupos reativos desejados; e c) através da modificação química do polímero por meio de uma série de reações químicas. A modificação química de polímeros pode ser feita em solução, no estado fundido, ou mesmo no estado sólido. A modificação realizada em solução apresenta como principal vantagem a homogeneidade do material final. Porém, suas principais desvantagens com relação à produção industrial são: alto custo dos solventes e não solventes utilizados na reação e na separação do produto final da reação, e secagem. A modificação de polímeros durante o processamento no estado fundido apresenta algumas vantagens às demais e vem crescendo rapidamente. A reação em solução é eliminada, reduzindo-se além dos problemas mencionados acima a perda de material no processo de recuperação do produto final. Além disso, a utilização de uma extrusora para a modificação do polímero traz vantagens adicionais tais como, processo contínuo, controle da temperatura e eficiente bombeamento em ampla faixa de viscosidade <sup>[11]</sup>. A principal desvantagem deste método é o alto tempo de mistura em altas temperaturas, necessário para obter-se a homogeneidade do sistema, o que muitas vezes pode levar a degradação do material <sup>[9]</sup>.

Há uma variedade de reações químicas que podem ser utilizadas na modificação de polímeros. As mais utilizadas para a preparação de polímeros reativos destinados à aplicação em misturas poliméricas incluem os métodos:

- Reação por adição. Exemplos deste tipo de reação são: enxertia de anidrido maleico (MAN) em polietileno (PE) iniciado por radicais livres; adição de MAN à duplas ligações, como ocorre com a borracha produzida industrialmente.
- Reação de substituição. Como exemplos de reação de substituição podem ser citadas: sulfonação e bromação de poliestireno (PS) e outros polímeros contendo grupo fenila; hidrólise de poli(acetato de vinila) (PVAc) resultando em poli(álcool vinílico) (PVA); abertura de anéis presentes na cadeia como grupos

laterais ou finais; substituição do grupo terminal em polímeros obtidos por condensação <sup>[11]</sup>.

#### **1.4 - Misturas Contendo Polímeros Funcionalizados**

Uma variedade de polímeros funcionalizados vem sendo utilizada para promover a compatibilização de blendas poliméricas. Estes polímeros podem ser classificados em seis classes principais, sendo que cada classe contém um tipo de grupo funcional, tal como: anidrido maleico, ácido carboxílico, derivados de ácido carboxílico, aminas primárias e secundárias, grupos epóxido e hidroxila, e grupos capazes de interações iônicas <sup>[11]</sup>.

Misturas de polímeros contendo grupos funcionais podem gerar blendas miscíveis, quando esses grupos permitem que as cadeias poliméricas interajam através de, por exemplo, ligações de hidrogênio, interações ou dipolo-dipolo. Porém, quando ocorrem reações entre os grupos funcionais presentes nos diferentes polímeros, a mistura destes gera na realidade um copolímero. Este tipo de comportamento é mais comum em polímeros obtidos por policondensação tal como policarbonato (PC) e poliésteres, ou em polímeros que contêm grupos finais ou pendentos reativos, tais como copolímeros contendo grupos anidridos, poliamidas ou polímeros carboxilados <sup>[13]</sup>. Um exemplo da formação de um copolímero em bloco durante o processamento reativo é o caso da mistura de policarbonato (PC) com um poliéster, tal como o poli(tereftalato de etileno) (PET). A análise do material obtido nos estágios iniciais da mistura revela tratar-se de um material heterogêneo, exibindo duas transições vítreas. Após alguns minutos, a mistura passa a apresentar uma única transição vítrea, ocorrendo a temperatura intermediária às transições dos homopolímeros. Análises dessa mistura revelaram a ocorrência de reação de transesterificação entre os homopolímeros gerando um copolímero aleatório <sup>[13-15]</sup>.

O anidrido maleico (MAN) vem sendo utilizado como um modificador de polímeros, principalmente poliolefinas, visando a melhoria na adesão à outros polímeros ou outra superfície de interesse, tal como à pinturas. Alguns exemplos de polímeros funcionalizados com MAN por enxertia são: poli(etileno-co-

propileno), copolímero de etileno-propileno (EPR), copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), polietileno (PE), polipropileno (PP), copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e copolímero tribloco estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) <sup>[11]</sup>.

Misturas poliméricas, nas quais um dos componentes contem grupos reativos, apresentam propriedades morfológicas e mecânicas interessantes, uma vez que esses grupos atuam na interface como um compatibilizante, minimizando as tensões interfaciais. Copolímeros de estireno contendo grupos ácidos, anidridos, aminas e epóxidos, entre outros, vem sendo amplamente empregados com a finalidade de promover interações ou mesmo ligações entre pares poliméricos <sup>[16]</sup>.

### **1.5 - Reologia**

A morfologia é um dos fatores determinantes das propriedades físicas e mecânicas em blendas poliméricas. Esta, por sua vez, é determinada pelas características intrínsecas dos componentes e pelas condições de mistura. Especificamente na mistura mecânica no estado fundido, o comportamento reológico dos componentes individuais e as condições de mistura, tais como, temperatura e taxa de cisalhamento, são fatores que influenciam fortemente a morfologia.

Do ponto de vista reológico uma blenda polimérica pode ser considerada como uma dispersão contendo partículas deformáveis, onde o comportamento reológico é governado pelo estado da dispersão e pela forma e orientação da fase dispersa, bem como pela interação do sistema <sup>[5,6]</sup>.

A reologia de dispersões pode ser dividida em duas partes: a macroreologia, a qual envolve medidas das propriedades reológicas da própria dispersão, tal como viscosidade, e a microreologia, que se concentra nos movimentos das partículas individuais no sistema. Em teoria, deve ser possível prever as propriedades macroreológicas a partir do comportamento microreológico. A morfologia, a orientação e a distribuição da fase dispersa são

essencialmente estabelecidas por processos microreológicos e refletem as forças hidrodinâmicas atuando sobre um elemento fluido [5].

Quando uma suspensão de gotículas de um fluido é submetida à um fluxo, a tensão produzida tende a deformar e orientar as gotículas. Para uma gotícula líquida, cuja interface é isenta de contaminantes ou tenso-ativos, a tensão de cisalhamento no fluxo é contínua através da interface, estabelecendo, assim, um gradiente de velocidade dentro da gotícula, que estabelecerá um modelo de circulação interna. A tensão normal à interface é descontínua e determina a forma da gotícula de acordo com a equação de Laplace:

$$\Delta p = \gamma [b_{(1)}^{-1} + b_{(2)}^{-1}] \quad (1)$$

onde,  $\Delta p$  é a descontinuidade na pressão através da interface,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $b_{(1)}$  e  $b_{(2)}$  são as tensões interfaciais determinadas pelos principais raios de curvatura da interface.

A presença de um tenso-ativo deve inibir a circulação interna, considerando-se que a camada interfacial possa suportar uma tensão de cisalhamento, então esta atuará como uma membrana sólida e reologicamente, as gotículas líquidas se comportarão como esferas rígidas. Como consequência, a viscosidade aumentará [5].

Taylor, conforme citado na literatura [5], calculou a velocidade dentro e fora de uma gotícula fluida em um sistema Newtoniano sob tensão de cisalhamento contínua, mostrando que a diferença de pressão na interface é dada por:

$$\Delta p = 4G\eta_0[(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)\sin 2\phi_1] \quad (2)$$

onde,  $\eta_0$  é a viscosidade da matriz,  $\eta_1$  é a viscosidade da gotícula,  $\lambda$  é a razão de viscosidade dada por  $\eta_1/\eta_0$ ,  $G$  é a taxa de cisalhamento e  $\phi_1$  é a orientação da partícula com relação à direção do fluxo.

Para que a condição de variação de pressão dada pela equação (2) seja válida, a gotícula deverá assumir uma configuração elíptica. A baixas taxas de deformação, a deformação crítica na gotícula,  $D$ , será dada por:

$$D = (Gb\eta_0/\gamma)[((19\lambda + 16)/(16\lambda + 16))] \quad (3)$$

Onde,  $b$  é o raio da gotícula não deformada e  $\gamma$  é a tensão interfacial.

Quando a magnitude de pressão exceder à tensão superficial, então

$$4G\eta_0[(19\lambda + 16)/(16\lambda + 16)\text{sen}2\phi_1] > 2\gamma/b \quad (4)$$

e nesta condição a gotícula se rompe <sup>[5]</sup>.

A equação (3) indica que a razão de viscosidade, a taxa de cisalhamento, o diâmetro da gotícula, e a tensão superficial são variáveis críticas no controle da deformação e quebra de gotículas fluidas em meio Newtoniano.

Taylor, segundo a literatura <sup>[17]</sup>, estudou dois tipos de fluxo, cisalhamento uniforme e cisalhamento elongacional uniaxial, e observou que o fluxo elongacional é mais eficiente na quebra de gotículas quando comparado ao fluxo de cisalhamento uniforme, mesmo a alta razão de viscosidade ( $\lambda = 20$ ). Favis, B. D. <sup>[17]</sup> cita os trabalhos de Karam e cols. e Tavgaç, nos quais estudou-se a quebra de gotículas Newtonianas em matriz Newtoniana em uma ampla faixa de viscosidade sob fluxo de cisalhamento uniforme. Os resultados encontrados descrevem uma dependência da quebra das gotículas com a razão de viscosidade que indica que há limites, superior e inferior, de razão de viscosidade além dos quais a quebra da gotícula não deverá ocorrer. Karam e Bellinger, citados na literatura <sup>[17]</sup> encontraram que sob fluxo de cisalhamento uniforme a quebra das gotículas deve ocorrer na faixa de razão de viscosidade entre 0,005 e 3,0. Tavgaç encontrou uma faixa de razão de viscosidade de 0,0033 a 3,7, para as mesmas condições de fluxo cisalhante. Esse limite de razão de viscosidade, inferior e superior no qual ocorre a quebra das gotículas pode ser entendido da seguinte

forma: a altas razões de viscosidade as forças que atuam no sentido de romper as gotículas não podem se sobrepor à tensão interfacial que as mantém juntas, enquanto as razões de viscosidade muito baixas as gotículas são altamente deformadas mas não se rompem.

Em geral, razões de viscosidade altas dão origem à materiais onde há uma dispersão grosseira da fase em menor fração de volume. Enquanto, materiais apresentando razões de viscosidade próximas a 1, resultam em domínios finamente dispersos na matriz <sup>[17]</sup>. Karger-Kocsis e cols., segundo a literatura <sup>[17]</sup> observaram que há uma relação linear entre o diâmetro médio da fase de menor fração de volume e a razão de viscosidade em blendas de polipropileno (PP) e poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM), sendo o EPDM a fase de menor fração de volume. O tamanho das partículas aumentou quando a razão de viscosidade foi aumentada. Eles observaram que a utilização de EPDM de baixa massa molar, contendo baixo teor de etileno, bem como razões de viscosidade próximas a unidade resultavam em uma fase finamente dispersa na matriz de PP.

Entretanto, há estudos <sup>[17]</sup> que mostram que as razões de viscosidade para a obtenção de blendas contendo uma fase finamente dispersa em uma matriz polimérica podem ser bem mais amplas que o descrito pela teoria de Taylor. Favis, B. D. <sup>[17]</sup>, cita o trabalho de Wu, que mostrou que em blendas de borracha e poliamida a fase dispersa, constituída pela borracha, pode romper durante o processo de extrusão em rosca dupla mesmo quando a razão de viscosidade é superior a 4. Porém, devido ao campo de fluxo complexo, é impossível se atribuir este fato à natureza viscosa da fase dispersa ou à presença de um campo de fluxo extensional. Wu sugere que quando a viscosidade aumenta ou diminui além da unidade, as partículas da fase dispersa tornam-se maiores. Favis e Chalifoux mostraram que em blendas de policarbonato (PC) e polipropileno (PP) a razão de viscosidade tem um efeito pronunciado na morfologia da fase dispersa, sendo que o tamanho dos domínios aumentou por um fator de 3 ou 4 vezes, quando a razão de viscosidade variou de 2 a 13. Favis e Therrien, compararam a quebra de partículas da fase dispersa em blendas de PC/PP obtidas em misturador mecânico, com a obtida em extrusora (dupla rosca), observando que no último

caso a quebra das partículas é muito mais eficiente. A dependência da razão de viscosidade e tamanho da fase obtida no processo de extrusão pode ser comparada à obtida em fluidos Newtonianos submetidos à campo de fluxo de cisalhamento elongacional. Enquanto que esta mesma dependência em blendas obtidas em misturador mecânico, pode ser comparada à dispersões Newtonianos obtidos em fluxo de cisalhamento simples.

Outro fator a ser considerado na determinação do tamanho e da forma da fase dispersa em blendas poliméricas é a razão de elasticidade <sup>[17]</sup>. Polímeros são considerados materiais viscoelásticos, pois quando uma carga é aplicada, parte da deformação ocorre de modo instantâneo (deformação elástica) e parte desta é dependente do tempo (deformação viscosa). Este comportamento pode ser entendido considerando-se que materiais poliméricos apresentam fracas interações moleculares e alta flexibilidade de cadeias <sup>[18]</sup>. Um dos estudos clássicos nesta área foi realizado por Van Oene, conforme citado na literatura <sup>[5]</sup>, onde é mostrado que em fluxo capilar há duas formas distintas de dispersão: gotículas e filamentos ou estratificação, o que dependerá do tamanho das partículas, da tensão interfacial e das propriedades viscoelásticas das diferentes fases que compõe a mistura <sup>[17]</sup>. A morfologia onde a fase dispersa encontra-se na forma de filamentos é possível apenas quando o material é submetido a um fluxo. Quando blendas contendo esta morfologia são submetidas à processos de moldagem a quente, por exemplo, esta morfologia se reverte a dispersão de gotículas, devido à tensão interfacial <sup>[5]</sup>. O efeito da viscosidade e da massa molar sobre o modo de dispersão foi estudado em blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e PS, variando-se a massa molar da fase PMMA. Quando a massa molar e a viscosidade da fase PMMA são menores que aquelas presentes no PS, a estratificação é observada em blendas obtidas por extrusão. Quando a massa molar do PMMA é aproximadamente igual ou maior que a massa molar do PS, uma dispersão de gotículas é observada <sup>[5]</sup>.

Em um sistema polimérico de duas fases, a teoria de Van Oene <sup>[5]</sup> prediz que quando este é submetido a uma tensão de cisalhamento, o material sofrerá uma deformação elástica, sendo que a fase que apresentar a maior força elástica

se dispersará na fase de menor força elástica. Esta força elástica é associada a uma energia livre elástica de deformação. Se esta energia livre elástica for convertida em energia livre superficial, associada à formação de novas superfícies, as gotículas se romperão <sup>[5]</sup>.

A taxa de cisalhamento empregada na obtenção de blendas poliméricas imiscíveis a partir de misturas no estado fundido é outro fator a ser considerado na dispersão da fase de menor fração de volume. Quando baixas taxas de cisalhamento são utilizadas, a fase de menor fração de volume se dispersa em domínios esféricos, os quais são mantidos devido à alta viscosidade. A altas taxas de cisalhamento, as partículas se deformarão devido à ação de forças elásticas e viscosas, e como consequência, se rompem e coalescem até que se atinja um equilíbrio e uma nova morfologia mais estável seja formada <sup>[6]</sup>.

Ainda deve ser considerado o efeito da composição sobre o tamanho da fase dispersa <sup>[17]</sup>. Em blendas de PC disperso em matriz de PP, sendo a razão de viscosidade de 2, o tamanho da fase dispersa aumentou de 1,2 para 5,8  $\mu\text{m}$  quando o teor de PC foi variado de 10 a 40%. Variando-se o teor de PC a co-continuidade de fases foi observada <sup>[17]</sup>. Favis, B. D. <sup>[17]</sup> cita o trabalho de Jordhamo e cols., que observaram que a região de co-continuidade em blendas de polibutadieno e poliestireno obedecia a equação:

$$(\eta_1/\eta_2) (\phi_2/\phi_1) \cong 1 \quad (5)$$

onde os índices 1 e 2 são relativos às fases 1 e 2, e  $\phi$  é a fração de volume.

Neste caso, quando a viscosidade da fase 1 em relação à fase 2 era maior que 1, a fase 2 era a fase contínua, caso contrário, a fase 1 era a fase contínua. A habilidade de um componente de baixa viscosidade encapsular o material de maior viscosidade deve estar relacionado a sua fácil deformabilidade, que permite a este formar corpos altamente estendidos <sup>[17]</sup>.

Tokita, segundo a literatura <sup>[17]</sup> derivou uma expressão para analisar o tamanho da partícula da fase dispersa em blendas poliméricas onde há variação de composição. Essa teoria considera que em blendas poliméricas sob fluxo de

cisalhamento ocorre a contínua quebra e coalescência da fase dispersa. A teoria prediz que o tamanho da partícula no equilíbrio se tornará menor quando o campo de cisalhamento aumentar, e a tensão interfacial e a fração de volume da fase dispersa se tornarem menores. Esta teoria está de acordo com os primeiros trabalhos desenvolvidos por Taylor. Porém, em geral, os dados obtidos experimentalmente não se ajustam bem aos preditos por esta teoria. Esta falta de correlação entre os dados experimentais e teóricos sugere que a influência da tensão de cisalhamento sobre a quebra das partículas esteja superestimada pela teoria.

A equação de Taylor (equação 3) indica que o tamanho da fase dispersa e a tensão de cisalhamento são diretamente dependentes. Wu, citado na literatura <sup>[17]</sup> mostrou em blendas de poliamida e borracha que uma mudança na tensão de cisalhamento resulta em mudança morfológica. Outros autores <sup>[17]</sup> sugerem que uma variação na tensão de cisalhamento por um fator de 2 a 3 aparentemente não causa efeito sobre a morfologia. Em outro trabalho <sup>[17]</sup> foi observado em blendas de PE/PS, que o tamanho da fase dispersa era dependente da tensão de cisalhamento, obtendo-se domínios menores a altas tensões de cisalhamento. Neste caso, a morfologia não mostrou dependência com a temperatura de processamento (180 a 240°C) e nem com a massa molar do PE, ainda que se esperasse que estas variações influenciassem a razão de viscosidade.

A tensão interfacial é um importante fator na determinação da morfologia de uma blenda polimérica. A tensão interfacial em misturas poliméricas imiscíveis pode ser modificada pela introdução de um compatibilizante <sup>[17]</sup>. Favis, B. D. <sup>[17]</sup> cita o trabalho de Wu, onde foi observado que em blendas de poliamida e borracha o tamanho das partículas era diretamente proporcional à tensão interfacial. A tensão interfacial para a blenda não compatibilizada foi de  $9,7 \times 10^{-3}$  N/m, com um tamanho médio de partícula de 4,2  $\mu\text{m}$ , sendo esta reduzida para  $0,25 \times 10^{-3}$  N/m, com tamanho médio de domínio de 0,08  $\mu\text{m}$  na blenda contendo borracha funcionalizada.

A boa adesão na interface também contribui para a minimização da coalescência. A modificação interfacial parece ser o parâmetro dominante no

controle do tamanho da fase dispersa. Quando a tensão interfacial é reduzida há a minimização tanto da influência da composição como do efeito da razão de viscosidade, tipo ou taxa de cisalhamento sobre a dispersão e distribuição das partículas. Este comportamento pode ser entendido a partir da teoria de Taylor, que diz que é mais difícil deformar e romper uma pequena gotícula, quando comparada à gotículas maiores.

De um modo geral, é difícil formular regras gerais capazes de prever a morfologia em blendas poliméricas, uma vez que, esta dependerá da história do processamento, das características individuais dos componentes, e tensão interfacial em cada caso.

Há vários estudos na literatura sobre a influência dos processos mecânicos utilizados na obtenção de misturas sobre as propriedades microreológicas <sup>[19-22]</sup>.

Liu, N. C. e Baker, W. E. <sup>[23]</sup> estudaram a influência das condições de processamento, bem como o efeito da adesão interfacial, em tenacificação de polímeros frágeis em sistemas reativos e não reativos. As blendas de poliestireno (PS) e borracha nitrílica (NBR) contendo 20% em massa de NBR funcionalizada com 7% de grupos ácido carboxílico, foram preparadas em um misturador mecânico Haake. As condições de preparo foram estabelecidas determinando-se inicialmente as condições de torque estacionário para os componentes puros. Isto foi feito processando-se os materiais puros nas mesmas condições que seriam utilizadas para a obtenção das blendas, e obtendo-se a razão entre o torque estacionário da borracha e da matriz. A razão de torque estacionário foi então determinada para cada condição de processamento utilizado. Um segundo fator que influencia o tamanho da partícula obtida durante o processamento é a energia específica, a qual é obtida multiplicando-se a integral sob a curva de torque das blendas como uma função do tempo pela velocidade de mistura por unidade de material. A partir da razão entre a energia específica e a razão do torque obtem-se o parâmetro de processamento, que foi utilizado no controle do tamanho das partículas das blendas.

A influência da adesão entre as fases na determinação do tamanho dos domínios foi obtida variando-se o grau de adesão interfacial nas blendas, através

da incorporação de diferentes teores de copolímero de estireno-viniloxazolina na fase PS. Durante o processo de mistura no estado fundido as moléculas de borracha são enxertadas na matriz de PS, através da reação entre os grupos ácido carboxílico e viniloxazolina.

Os autores observaram que a razão de torque entre a fase elastomérica e a matriz, bem como, a presença de ligações químicas entre as diferentes fases tem grande efeito na morfologia dessas blendas. Variando-se as condições de processamento ou os teores de viniloxazolina, foi possível a obtenção de blendas, nas quais os domínios de borracha apresentam tamanhos similares, tanto em misturas reativas como em misturas não reativas. O tamanho das partículas de borracha pôde ser efetivamente controlado pela variação nas condições do processo ou pela quantidade de reações químicas interfaciais. Entretanto, o tamanho dos domínios não é o único fator a determinar as propriedades mecânicas do material. Por exemplo, constatou-se que blendas contendo ligações químicas em sua interface apresentaram valores de energia de impacto 4 a 10 vezes superiores àquelas onde as ligações químicas interfaciais não estavam presentes, mantendo-se um mesmo tamanho de domínio nos dois casos. O tamanho ótimo de partícula para a tenacificação do PS é, então, influenciado pela adesão interfacial. Sistemas contendo maiores quantidades de ligações interfaciais, apresentaram tamanhos ótimos de partículas menores.

Assim, para a obtenção de melhores propriedades mecânicas em um determinado sistema, é essencial que as propriedades reológicas e interfaciais sejam adequadamente ajustadas. A avaliação dessas propriedades pode ser feita através da análise de propriedades tais como a solubilidade, morfologia e propriedades mecânicas desse sistema.

### ***1.6 - Sistema em Estudo***

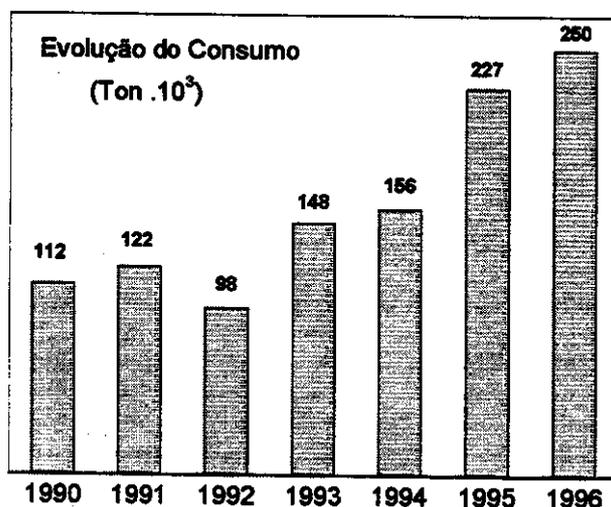
Neste trabalho foram estudadas as blendas de poliestireno e elastômeros poliuretanas termoplásticas, contendo grupos flexíveis éster e éter, nas quais utilizou-se o poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA) como compatibilizante

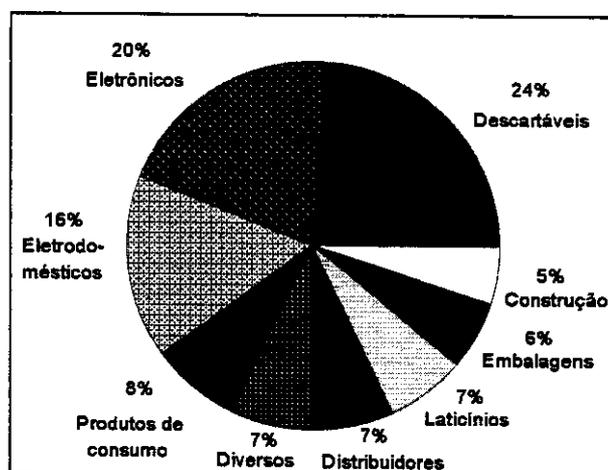
### 1.6.1- Poliestireno

O poliestireno (PS) começou a ser comercializado nos Estados Unidos em 1938, a partir da polimerização do monômero de estireno, e deu origem a uma grande indústria, produtora de PS e de seus derivados, tais como, o poliestireno de alto impacto (HIPS), o poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), e o poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) [4].

A descoberta do monômero estireno é creditada à Newman, que em 1786 foi o primeiro a isolar este componente a partir da destilação da resina de uma árvore nativa da Califórnia. A primeira polimerização do estireno é atribuída à Simon em 1839 [4].

Dados de 1997 apontam o poliestireno, juntamente com o polietileno, como principais produtos da indústria mundial de *commodities*. No gráfico mostrado na Figura 1.6.1.1, encontra-se o consumo de PS no Brasil na década de 90, bem como suas aplicações na mercado brasileiro [24].





**Figura I.6.1.1:** Consumo de PS no Brasil na década de 90.

O poliestireno é um termoplástico com grande aplicação industrial, tendo como principais qualidades seu baixo custo e boa processabilidade, porém, apresenta como desvantagens para muitas utilizações a sua fragilidade e baixa resistência à solventes <sup>[25]</sup>.

### ***1.6.2 - Elastômeros de Poliuretanas Termoplásticas (PU)***

O primeiro elastômero poliuretana termoplástica foi desenvolvido por Bayer e cols. <sup>[26]</sup>, no final da década de 1930, e foi obtido a partir do 1,5-diisocianato naftaleno e de um poliéster linear com terminação hidroxila (2000 g/mol), obtido pela reação de ácido adípico com etileno glicol. Esta poliuretana ainda é produzida pela Bayer com o nome comercial de Vulkollan. Porém, a maior parte das poliuretanas comerciais são baseadas em isocianatos TDI (diisocianato tolueno) ou MDI (diisocianato 4,4'-difenilmetano) <sup>[26]</sup>. O TDI comercial é uma mistura de isômeros contendo, 80% do 2,4-diisocianato tolueno e 20% do 2,6-diisocianato tolueno.

As poliuretanas baseadas em MDI e em polióis poliésteres lineares na razão de 1:1 de grupos NCO e grupos OH, contendo glicóis como extensores de cadeia, possuem excelentes propriedades elastoméricas e podem ser processadas como termoplásticos. Inicialmente o comportamento dessas poliuretanas, com características de elastômero e termoplástico, foi atribuído à formação de ligações alofanato ( $\text{NH}_2\text{CONHCO}_2\text{R}$ ) a partir de reações de um pequeno excesso de grupos isocianato. Acreditava-se que estas ligações alofanato se quebravam durante o processo de moldagem por injeção devido ao calor e se restabeleciam sob resfriamento. Porém, mesmo com um pequeno excesso de grupos OH na formulação, as propriedades das poliuretanas livres de grupos alofanatos são ainda muito boas, indicando que ligações de hidrogênio do segmento rígido da poliuretana devem ser suficientes para conferir as propriedades elastoméricas. Finalmente, mostrou-se em modelos de poliuretanas N-substituídas que a cristalinidade dos segmentos rígidos é suficiente para garantir boas propriedades elastoméricas. Contudo, o excesso de grupos NCO melhora o processamento de PUs em processo de injeção em molde. Enquanto que, no caso de PUs aplicadas a partir de solução, um pequeno excesso de grupos hidroxila auxilia a sua utilização, como por exemplo em formulações para adesivos, conferindo boa solubilidade em solventes fortes como a dimetilformamida <sup>[26]</sup>.

A maior parte das PUs possuem temperaturas de transição vítrea abaixo de  $0^\circ\text{C}$  <sup>[27]</sup>.

Uma classe especial de elastômeros poliuretanas termoplásticas são os chamados "milleable gums". Essas poliuretanas possuem viscosidade semelhante à encontrada na borracha natural, adequando-as às condições de processamento já utilizadas para esses materiais <sup>[26]</sup>. Enquanto as PUs convencionais são produzidas com quantidades praticamente estequiométricas de grupos NCO e OH, este tipo de elastômero geralmente é produzido a partir de um grande excesso de componentes contendo grupos hidroxila e pequena quantidade de extensor de cadeia. Sua massa molar, em geral, é menor que aquela encontrada em PUs <sup>[26]</sup>.

Alguns desses elastômeros podem ser reticulados ou vulcanizados com enxofre, desde que moléculas contendo insaturações sejam incorporadas à cadeia principal. A concentração dos grupos insaturados é geralmente baixa, pois estes causam uma redução das propriedades elásticas do material após a vulcanização completa. Os componentes insaturados mais frequentemente utilizados são o trimetilpropanol monoalil éter e o glicerol monoalil éter <sup>[27]</sup>, e dessa forma a insaturação é incorporada como grupo pendente da cadeia principal <sup>[28]</sup>. Essas poliuretanas também podem ser reticuladas por peróxidos. A vantagem em se utilizar o peróxido está em se causar reticulação em poliuretanas que não possuem grupos insaturados. No caso de poliuretanas contendo o grupo MDI há a formação inicial do radical no grupo metilino central. Os peróxidos mais utilizados são o peróxido de dicumila e o peróxido de cumil-t-butila <sup>[27]</sup>.

Esses elastômeros apresentam as mais diversas aplicações, o que garantiu um consumo de 112 mil toneladas em 1985 <sup>[28]</sup>.

Os elastômeros poliuretanas utilizados neste trabalho são da classe poliuretanas "millable", apresentando como principais propriedades após a cura, alta resistência à abrasão, flexibilidade a temperaturas inferiores a  $-10^{\circ}\text{C}$ , resistência ao intumescimento em óleos e solventes, resistência à degradação causada por ozônio ou água <sup>[29]</sup>.

As PUs, de um modo geral, tem aplicações bem diversificadas, sendo utilizadas na indústria automobilística, em rolamentos, vedações contra entrada de poeira, para o amortecimento de vibrações e choques, em suspensões pneumáticas, como barreira flexível entre o gás nitrogênio e o óleo hidráulico. As PUs são utilizadas como substitutas de algumas borrachas por apresentarem módulo elástico superior à borrachas de igual dureza. Revestimentos de pistas de atletismo são feitos com PU, que além de ser um material resistente à abrasão e ao intemperismo e possuir longo tempo de vida também reduz as lesões dos atletas. As PUs são ainda utilizadas na indústria têxtil em revestimento de roupas, revestimento de colchões de hospitais, entre outros. Em revestimento de mangueiras de incêndio e irrigação devido às melhores propriedades mecânicas quando comparada à outras borrachas <sup>[27]</sup>.

Devido às suas características únicas os elastômeros poliuretanas vem sendo incorporados à misturas poliméricas com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas principalmente em polímeros vítreos.

### **1.6.3 Poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA)**

Entre os copolímeros de estireno contendo grupos reativos mais utilizados encontra-se o poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA), que apresenta boa compatibilidade com um grande número de polímeros e vem sendo utilizado em blendas comerciais, tais como, SMA/PC e SMA/ABS. Em blendas de poliamida com poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), o SMA atua reduzindo o tamanho da fase dispersa <sup>[30]</sup>. Neste caso, o grupo anidrido do SMA reage com os grupos amina terminais da poliamida, formando um copolímero de enxertia. Existem ainda blendas de SMA com poliolefinas funcionalizadas, tais como o poli(etileno-co-propileno) (EP) <sup>[31]</sup> e o polipropileno (PP) <sup>[32]</sup> ambos funcionalizados com grupos amina. Dependendo da composição do SMA, ele pode até se tornar miscível com outros polímeros. Por exemplo, os copolímeros SMA contendo entre 8 e 33% em massa de MAN são miscíveis com poli(metacrilato de metila) (PMMA) <sup>[33]</sup>. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do SMA está diretamente associada ao teor de anidrido maleico (MAN), sendo que maiores teores de MAN conferem maiores valores de  $T_g$ . Os valores de  $T_g$  do SMA aumentam cerca de 2°C com um aumento de 1% em massa de MAN <sup>[4]</sup>.

## **1.7 – Blendas de Poliestireno e Poliuretanas: Revisão Bibliográfica**

### **1.7.1 Blendas Contendo PU como Fase Dispersa**

Haponiuk, J. T. <sup>[34]</sup> estudou através de análise dinâmico-mecânica, as relaxações em blendas de poliamida-6 e poliuretanas termoplásticas, contendo grupos flexíveis poliéter e poliéster, em várias composições, as quais foram obtidas por mistura mecânica no estado fundido. As poliuretanas foram

preparadas a partir de prepolímeros, polioxitetrametilenodiol, no caso da poliuretana poliéter e, poli(adipato de etileno-co-adipato de butileno), no caso da poliuretana poliéster. Utilizaram-se o diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI) e o 1,4-butanodiol como extensor de cadeia, em ambos os casos. O conteúdo de segmentos rígidos nestas poliuretanas foi estimado em 40% em massa. O autor analisou os perfis das curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura, na região de transição  $\beta$  da poliamida-6, na faixa de temperatura de  $-30$  a  $-20^{\circ}\text{C}$  para ambos os conjuntos de blendas. Foi observado no caso das blendas contendo poliamida-6 e poliuretana poliéster uma dependência dos máximos das curvas de  $\tan \delta$  com a composição, os quais ocorreram a temperaturas superiores à observada para a poliamida-6 pura, observando-se ainda um alargamento dessa relaxação. Este efeito foi atribuído à presença de interações do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos amida da poliamida-6 e os grupos da poliuretana poliéster. Este efeito não foi observado em blendas contendo poliuretana poliéter, o que levou o autor a sugerir que os deslocamentos dos máximos das curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura observados no caso das blendas contendo poliuretana poliéster, ocorrem devido à interações entre os grupos amida da poliamida-6 e poliéster da poliuretana. A temperatura de transição vítrea das blendas, relativa à fase poliamida-6, não apresentou dependência com a composição, porém, não foi possível distinguir a transição vítrea dos segmentos flexíveis da poliuretana, o que levou o autor a sugerir que o sistema seja multifásico, onde os segmentos flexíveis da poliuretana encontram-se dispersos na fase contínua de poliamida-6.

Em outro trabalho, Chang, F-C. e cols <sup>[35]</sup>, prepararam blendas de poliacetal e um elastômero de poliuretana termoplástica (PU), através de mistura mecânica, em extrusora. A alongação obtida através de ensaios de tração que foi de 55,0% para o poliacetal puro; passou a 409,6% ao ser adicionado 30% em massa da PU. Blendas contendo 10 e 20% em massa de PU apresentaram valores de alongação de 64,5 e 85,0%, respectivamente, indicando que a tenacificação do poliacetal ocorre quando utiliza-se 30% em massa da PU. Os autores atribuem a tenacificação à boa aderência das partículas de PU à matriz do poliacetal, que é favorecida pela miscibilidade parcial entre os componentes do sistema, devido à

interações do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos da PU e os grupos éter do poliacetal.

Blendas de poliestireno e poliuretanas termoplásticas foram estudados por Theocaris, P. S. e Kefalas, V. <sup>[36]</sup>. Utilizou-se um PS com massa molar de 180.000 g/mol. As poliuretanas constituídas por grupos rígidos diisocianato 4,4'-difenílmetano (MDI), grupos flexíveis poliéster, poli(adipato de etileno) com massa molar de 2000 g/mol e, extensor de cadeia 1,4-butanodiol (BDO), foram preparadas nas proporções de 4 :3 :1, MDI : BDO : PE, em mol/L. As blendas foram obtidas por mistura mecânica no estado fundido, a 180°C e 120 rpm por 4 minutos. Resultados de ensaios de impacto Izod mostraram valores de resistência ao impacto de  $0,9 \times 10^3 \text{ J/mm}^2$  para o poliestireno puro e  $27 \times 10^3 \text{ J/mm}^2$  para as blendas contendo 10% em massa de poliuretana. Blendas contendo 5, 20 e 30% em massa de poliuretana não apresentaram melhora significativa na resistência ao impacto com relação ao PS puro. Foram também realizados ensaios de DSC para este sistema, os quais mostraram que há um deslocamento na temperatura de transição vítrea na região de transição vítrea do PS para maiores valores quando o teor de PU é aumentado. Os autores atribuem este deslocamento da  $T_g$  a uma possível interação do tipo elétrons  $\pi$  entre os anéis aromáticos dos segmentos rígidos da PU, que apresentam  $T_g$  a 150°C, e os anéis aromáticos presentes no PS. Este tipo de interação e a morfologia resultante durante a mistura mecânica, seriam responsáveis pela melhora de resistência ao impacto das blendas com relação ao PS.

Blendas de PS contendo grupos sulfonato (SPS) e poliuretanas contendo amina terciária (NPU), foram obtidas em solução de THF e DMSO 9:1 (v/v), nas proporções de 20, 30, 50, 70 e 80% em massa de SPS. Estas blendas foram analisadas por ensaios dinâmico-mecânicos e calorimetria diferencial de varredura, indicando miscibilidade entre os segmentos rígidos da NPU e o SPS na faixa de composição analisada. A miscibilidade foi atribuída à transferência do próton do ácido sulfônico do SPS para a amina terciária da NPU, levando a uma segregação dos segmentos flexíveis da NPU, para os quais observou-se um deslocamento da  $T_g$  para menores temperaturas que a observada na NPU pura.

As propriedades mecânicas destas blendas foram avaliadas em ensaios de tração, observando-se que atingi-se um máximo de resistência à tração em blendas de composição estequiométrica de ácido sulfônico e amina terciária. Em concentrações entre 30 e 50% em massa de SPS, há um escoamento bem definido pelas curvas de tensão-deformação. A concentrações de SPS superiores a 50% em massa observou-se que o material apresentou fratura frágil [37].

Xu, S. e cols. [38] estudaram blendas imiscíveis de poliestireno sindiotático (s-PS), com grau de cristalinidade de 40%, e PU. As blendas com teores de 10 e 30% em massa de PU, contendo grupos rígidos MDI, segmento flexível de poli(óxido de tetrametileno) e 1,4-butanodiol como extensor de cadeia, foram obtidas em THF, utilizando-se como compatibilizante o copolímero em bloco poli(estireno-*b*-4-vinilpiridina) (P(S-*b*-4VPy)). O efeito causado pela adição do P(S-*b*-4VPy) foi avaliado por SEM e DSC. Observou-se uma redução no tamanho dos domínios de PU com o aumento no teor do compatibilizante, bem como um deslocamento nos valores de temperatura de transição vítrea das diferentes fases, uma em direção à outra, com o aumento no teor do P(S-*b*-4VPy), indicando que este promove a penetração dos segmentos de PU na matriz de s-PS, causando uma redução da tensão interfacial e aumento de adesão. Observou-se por DSC, que as blendas contendo o compatibilizante P(S-*b*-4Py) mostraram uma redução na temperatura de fusão da fase cristalina, observando-se ainda que o pico de fusão apresentou-se mais largo com relação ao encontrado no s-PS puro. Os ensaios mecânicos de tração foram realizados apenas em blendas contendo o compatibilizante P(S-4-Py), isto porque as blendas não compatibilizadas apresentaram separação de fases macroscópica, sendo muito quebradiças. Quando o compatibilizante é adicionado às blendas observa-se uma melhora nas propriedades mecânicas de tração quando os teores deste são variados de 2,5 a 9% em massa. Enquanto os valores de resistência à tração variaram de 20 a 50 MPa, os valores de deformação na ruptura aumentaram de 3 para 20%. Porém, os valores do módulo elástico foram levemente reduzidos quando aumentou-se o teor de compatibilizante. Este fato é explicado pelo autor, considerando-se que o copolímero em bloco se distribuirá seletivamente na interface do sistema,

melhorando a adesão deste. A PU possui um valor de módulo muito inferior ao valor encontrado para o s-PS. Assim, quando o compatibilizante está presente, deve haver maior transferência de energia durante o ensaio mecânico através da interface, principalmente para a fase dispersa, causando a redução nos valores de módulo. O valor crítico no teor de compatibilizante neste caso parece ser de 7,4% em massa, acima do qual não se observam melhoras nas propriedades de resistência à tração ou deformação na ruptura. Este fato é atribuído à provável saturação de copolímero bloco na interface.

Os autores avaliaram a miscibilidade dos componentes da blenda com o compatibilizante utilizado através de DSC. O bloco PS presente no P(S-b-4VPy) mostrou-se miscível com a região amorfa das cadeias de s-PS, porém, não causou perda de cristalinidade. A interação do compatibilizante com os segmentos de PU foi avaliada por DSC e FTIR utilizando-se para tal, uma blenda PU/P4VPy. Os dados de DSC mostraram miscibilidade parcial entre as cadeias de PU e P4Py, enquanto através dos espectros de FTIR pode-se observar variações nas bandas relativas aos estiramentos NH e C=O da PU, indicando formação de ligações de hidrogênio entre os grupos da PU e a P4VPy.

Rutkowska, M. e cols. <sup>[39]</sup> enxertaram cadeias de elastômero poliuretano termoplástica em poliestireno contendo grupos sulfonato. Foram enxertados também apenas os grupos rígidos, MDI. Utilizaram-se PUs contendo grupos flexíveis éter, polipropileno glicol, extensor de cadeia 1,4-butanodiol e grupos rígidos MDI, nas proporções de 1/1/4/1. Através de análise dinâmico-mecânica verificou-se que o copolímero de enxertia contendo apenas os grupos rígidos MDI apresentou apenas uma transição vítrea. Quando as cadeias de PU enxertadas continham grupos flexíveis de massa molar de cerca de 1000 g/mol, observou-se o surgimento de uma nova transição vítrea, a aproximadamente  $-38^{\circ}\text{C}$ . Análise de microscopia eletrônica de transmissão dos copolímeros de enxertia contendo as PUs, e das blendas destes copolímeros com a PU (obtidas em solução de DMF), mostraram a existência de domínios de PS e PU nas blendas e nos copolímeros, mesmo naqueles contendo apenas segmentos rígidos. Os domínios observados eram cilíndricos e apresentaram dimensões da ordem de 10-50 nm.

Em estudo sobre a morfologia de blendas de poli(cloreto de vinila) (PVC) e elastômero poliuretano, Xiao, F. e cols. <sup>[40]</sup> utilizaram PUs contendo grupos flexíveis poliéter e poliéster, segmento rígido MDI, e extensor de cadeia 1-4, butanodiol. Os polidióis utilizados foram policaprolactona (PCL) contendo grupos terminais hidroxila e poli(adipato de tetrametileno) (PTMA) no caso das PUs poliésteres, e poli(óxido de tetrametileno) (PTMO) e poli(óxido de propileno) (PPO) no caso das PUs poliéter. As massa molares médias dos segmentos flexíveis foram de cerca de 1000 g/mol. As blendas de PVC e PU foram obtidas em THF, nas proporções de 20, 35, 50 e 80% em massa de PU.

As blendas foram analisadas por DMA e DSC, onde no caso das blendas contendo as PUs poliéster observou-se um deslocamento da  $T_g$  relativa ao grupos flexíveis de  $-20^\circ\text{C}$  no caso das PUs puras para  $60^\circ\text{C}$  nas blendas contendo 80% de PVC. Este resultado indica que há miscibilidade entre as cadeias do PVC e os segmentos flexíveis PCL e PTMA das PUs. Já as blendas contendo as PUs poliéter mostraram comportamento diferenciado com relação a miscibilidade dos segmentos flexíveis e a fase PVC. No caso das blendas contendo a PU-PTMO, observou-se que a adição do PVC à PU causa um deslocamento da transição vítrea relativa aos segmentos flexíveis, porém neste caso são observadas duas transições, sendo a primeira a menor temperatura relativa aos segmentos flexíveis da PU e a segunda relativa a transição vítrea do PVC. Já as blendas contendo a PU-PPO, não apresentaram deslocamento das transições vítreas relativas aos segmentos flexíveis, e nem alargamento desta quando na presença de PVC, mostrando que neste caso o PVC é imiscível com o segmento flexível da PU.

Em outros estudos <sup>[41-44]</sup> foram obtidas blendas em solução de poliestireno modificado com ácido acrílico ou com grupos sulfonato, com a finalidade de se obterem sistemas miscíveis, que possam apresentar diferentes propriedades daquelas encontradas nos componentes puros.

### **1.7.2 – Blendas Contendo PU como Matriz**

A adição de um termoplástico de alto módulo como PVC, SAN ou ABS à matriz elastomérica PU, em geral, resulta em melhora nas propriedades mecânicas de resistência à tração e ao rasgo e aumento de rigidez do material <sup>[45]</sup>.

Demma, G. e cols. <sup>[45]</sup> adicionaram ABS, SAN, PS e poli(acrilonitrila-co-estireno-co-acrilonitrila), ASA, à matriz de PU poliéster, contendo segmentos rígidos MDI, através de mistura mecânica, sendo posteriormente, injetadas, realizando-se um tratamento de pós-cura, por 12 horas a 80°C. As blendas PU/ABS mostraram um aumento no módulo de flexão e na dureza Shore e uma redução na densidade com relação à PU pura, na faixa de composição de 10 a 50% de ABS. Isto permite que se processem peças com maior rigidez, mesmo volume e menor peso com relação à peça produzida com a PU pura. As desvantagens apresentadas pelas blendas PU/ABS foram a redução na deformação e tensão na ruptura. Através de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar que as blendas apresentaram distribuição homogênea dos domínios, indicando que o método de injeção possibilita a obtenção de blendas de PU contendo fase dispersa dos termoplásticos citados com alto grau de dispersão.

Chen, A. T. e cols. <sup>[46]</sup>, obtiveram blendas de poliuretanas termoplásticas e poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS), através de mistura mecânica em extrusora, na composições de 30 e 50% em massa de ABS. Os autores concluíram que este sistema apresenta grande interesse tecnológico, uma vez que, apresenta boa tenacidade a baixas temperaturas (inferiores a -20°C), alto módulo de flexão e boa resistência à solventes e óleos. Além destas propriedades, essas blendas podem ser facilmente processadas e pintadas.

Petra Pötschke e cols. <sup>[47-51]</sup> vem estudando a modificação de PU contendo grupos éster e éter pela adição de poliolefinas contendo ou não grupos reativos. As blendas são obtidas por mistura mecânica, sendo normalmente utilizados copolímeros de polipropileno ou polietileno com anidrido maleico ou ainda polietileno contendo grupos ácidos como compatibilizantes. A introdução de grupos reativos como anidrido maleico nas cadeias das poliolefinas conduziu à

redução do tamanho da fase dispersa, e à maior estabilização quanto à coalescência dos domínios de poliolefina, mesmo após "annealing" por várias horas acima da temperatura de transição vítrea da PU.

Rätzsch, M. e cols. <sup>[52]</sup> estudaram blendas de PU e PBT e PET, obtidas em mistura mecânica. Estes autores consideram a possibilidade de transesterificação da PU com as cadeias de poliéster.

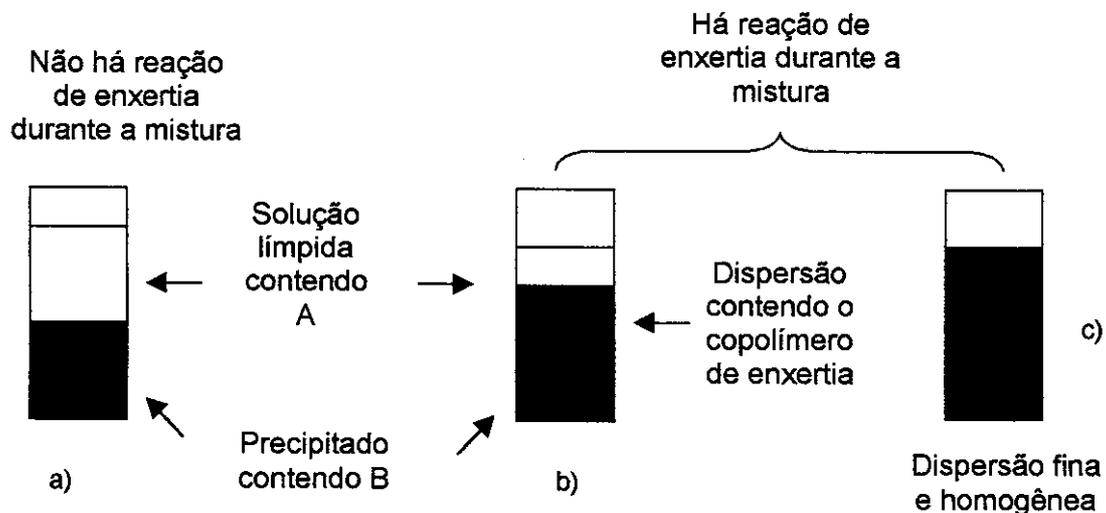
Santra, R. N. e cols. <sup>[53]</sup> utilizaram o poli(etileno-co-acrilato de metila) (EMA), contendo 21,0% de acrilato de metila, como compatibilizante em blendas de PU e polidimetilsiloxano (PDMS), contendo grupo terminal vinílico. O teor de compatibilizante ideal para as blendas PU/PDMS (50:50), segundo resultados de ensaios de tração, foi de 5 % em massa. A PU utilizada continha poliéter como segmento flexível, e grupos rígidos MDI. As blendas foram obtidas em misturador mecânico a 180°C e 100 rpm por 10 minutos. Neste sistema ocorre a enxertia do EMA nas cadeias de PDMS durante o processamento das misturas. Esta reação ocorre através do radical  $\alpha$ -carbono adjacente ao grupo éster do copolímero EMA, formado pela remoção do átomo lábil,  $\alpha$ -H, a altas taxas de cisalhamento e a alta temperatura. Esse radical se liga ao grupo vinílico ligado ao átomo de silício do PDMS. Por outro lado, há a formação de ligações de hidrogênio entre a carbonila do copolímero EMA e o grupo NH do grupo carbamato presente na PU compatibilizando a blenda PU/PDMS. Através de microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar que a introdução de 5 partes por peso de EMA causa uma redução no tamanho dos domínios de PDMS de 16 $\mu$ m para 2 $\mu$ m.

Há ainda muitos trabalhos na literatura onde poliestireno e poliuretana são utilizados na obtenção de IPNs <sup>[54-64]</sup>, onde são analisados, entre outros, a morfologia e as propriedades mecânicas.

## ***1.8 - Técnicas Normalmente Utilizadas para a Caracterização de Blendas***

### ***1.8.1- Ensaios de Solubilidade Seletiva***

O ensaio de solubilidade seletiva aplicado à polímeros foi introduzido por Molau em 1965 <sup>[65]</sup>, para avaliar se houve ou não enxertia durante um determinado processo de mistura. Para a realização destes ensaios utiliza-se um solvente que seja bom solvente para um dos componentes do sistema e não solvente para o outro. Assim, caso não haja reação de enxertia entre as diferentes cadeias poliméricas deve-se obter uma solução límpida, constituída pela fração de polímero solúvel, e um precipitado, formado pela fração insolúvel, como pode ser observado no esquema mostrado na Figura I.8.1.1-a. Caso a reação de enxertia tenha ocorrido, deve-se obter uma dispersão, pois as cadeias enxertadas atuarão na interface polimérica como se fossem um tenso-ativo em mistura água/óleo, dispersando-o (Figura I.8.1.1-c). Há ainda a possibilidade de haver uma segregação do copolímero de enxertia, o qual pode se localizar entre a solução contendo a fração solúvel e a fase precipitada (Figura I.8.1.1-b) <sup>[65]</sup>.



**Figura I.8.1.1.** Representação esquemática dos resultados que podem ser obtidos em ensaios de solubilidade seletiva em misturas poliméricas.

### **1.8.2- Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)**

Uma das técnicas mais amplamente utilizadas no estudo morfológico de materiais poliméricos é a microscopia eletrônica de varredura (SEM). Nesta técnica um feixe de elétrons incide na superfície da amostra, obtendo-se informações sobre a topografia presente na superfície dos materiais <sup>[66]</sup>.

Há basicamente dois modos de formação de imagens nesta técnica: a imagem formada por elétrons retroespalhados, e a imagem obtida por elétrons secundários <sup>[67]</sup>.

Os elétrons retroespalhados são elétrons primários elasticamente espalhados pelos núcleos dos átomos da amostra, que escapam da superfície com alta energia (>50 eV), podendo vir de profundidades de 1  $\mu\text{m}$  ou mais. Estes elétrons partem da superfície de uma área vasta, o que faz com que a resolução neste caso seja baixa. Quando a amostra é composta por elementos com diferentes números atômicos, por exemplo C, O, F ou Cl, a interação do feixe com o núcleo dos átomos da amostra permite a obtenção de imagem com contraste de composição. Para a determinação precisa do tipo de elemento, torna-se necessário o acoplamento de um microanalisador de raios-x ao microscópio eletrônico de varredura. Estas análises podem ser muito úteis em casos onde os constituintes poliméricos das diferentes fases possuem elementos distintos, os quais podem ser mapeados e dar informações morfológicas e de composição das fases <sup>[66]</sup>.

Os elétrons secundários são produzidos pelo feixe primário de elétrons e por elétrons retroespalhados, emitidos com baixa energia (< 50 eV) a partir da amostra, o que faz com esses provenham de profundidades de apenas alguns nanômetros. A emissão de elétrons secundários depende da superfície da amostra. Se o feixe incide sobre uma protuberância, mais elétrons secundários serão emitidos da amostra porque um maior volume de interação está próximo da superfície. Entretanto, se o feixe incide sobre uma cavidade, poucos elétrons atingirão o detector, produzindo uma imagem escura <sup>[67]</sup>.

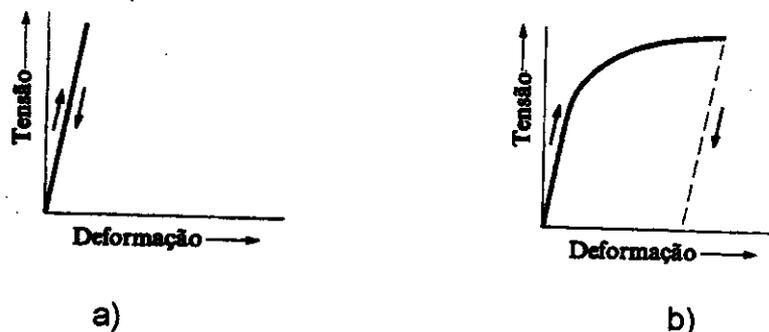
A preparação das amostras para análises de SEM é relativamente simples. Para amostras poliméricas normalmente utiliza-se a técnica de fratura ou fratura criogênica, que consiste em se congelar o material em nitrogênio líquido e, então, fraturá-lo. A fratura ou a superfície de interesse é recoberta com uma fina camada condutora, geralmente ouro, para garantir o deslocamento homogêneo do feixe de elétrons por toda a amostra.

Em blendas poliméricas a análise de fraturas por microscopia eletrônica de varredura, muitas vezes, pode ser dificultada pelo tipo de fratura do material, pela falta de contraste entre as fases, ou ambos. Uma das maneiras de se resolver este problema é extrair uma das fases. No caso de um material que apresenta morfologia de uma fase dispersa em uma matriz, a extração da fase dispersa resultará em orifícios, cavidades na superfície da fratura, que poderão ser detectados por microscopia eletrônica de varredura.

### **1.8.3- Ensaios Mecânicos**

As propriedades mecânicas podem ser obtidas a partir de ensaios do tipo tensão-deformação, onde a amostra é submetida à tensão, cisalhamento, torção, compressão ou flexão. A tensão nominal é a razão da força aplicada pela área inicial da seção transversal da amostra, enquanto que a deformação é a razão entre as dimensões físicas finais da amostra após à aplicação de uma força e as dimensões originais <sup>[68]</sup>. A deformação pode ser elástica ou plástica. A deformação elástica é reversível, desaparecendo quando a tensão é removida e é praticamente proporcional à tensão aplicada como pode ser visto na Figura 1.8.3.1-a. O módulo de elasticidade ou módulo de Young é a razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica resultante. Esse parâmetro relaciona-se à rigidez do material. A deformação plástica é uma deformação permanente provocada por tensões que ultrapassam o limite de elasticidade (Figura 1.8.3.1-b). A deformação plástica é o resultado de um deslocamento permanente das moléculas que constituem o material e, portanto difere da deformação elástica, na qual as moléculas mantêm suas posições relativas. Materiais ditos rígidos não apresentam

deformação plástica antes da ruptura. Um material dúctil tem um limite elástico além do qual ocorre a deformação permanente. A capacidade do material resistir à deformação plástica é medida pela tensão de escoamento, que é determinada pela relação entre a força que inicia a deformação permanente e a área da seção transversal da amostra. O limite de resistência à tração de um material é a razão entre a força máxima suportada por este e a área da seção reta inicial. A tenacidade é a medida da energia necessária para romper o material. Difere do limite de resistência à tração, a qual é uma medida de tensão necessária para romper o material. A tenacidade está relacionada à área sob a curva de tensão-deformação [68]. A tensão pode ser aplicada continuamente ou periodicamente à diferentes taxas para diferentes testes. Os comportamentos característicos de tensão-deformação, fluência, relaxação de tensão, ou impacto são muito importantes na determinação da aplicação e limitação de materiais poliméricos [68].



**Figura 1.8.3.1.** Curvas de tensão-deformação a) deformação elástica, b) deformação plástica.

#### **1.8.4- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

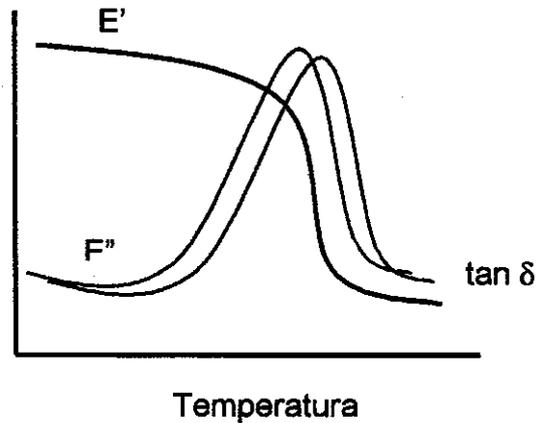
A análise dinâmico-mecânica (DMA) consiste, de um modo geral, em se aplicar uma pequena tensão ou deformação mecânica oscilatória em um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação ou tensão sofrida por este, sob variação de frequência ou de temperatura. Obtém-se através desta técnica uma descrição do comportamento dinâmico-mecânico de um material durante transições

termodinâmicas de primeira ordem, tais como a fusão e a cristalização, bem como transições termodinâmicas de pseudo segunda ordem, como é o caso da transição vítrea e de transições secundárias [69]. Também podem ser avaliados por DMA a extensão da separação de fases, as mudanças morfológicas e estruturais causadas por processamento e adição de aditivos, assim como efeitos de reticulação e a composição de blends e copolímeros, desde que se conheçam os componentes desses sistemas [70].

As medidas dinâmico-mecânicas podem ser obtidas por diferentes modos de solicitação, como cisalhamento, tração ou flexão [70]. O material é normalmente submetido a uma tensão senoidal e no caso de um sólido perfeitamente elástico a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão. Porém, se movimentos moleculares internos das cadeias poliméricas ocorrem na mesma faixa de frequência imposta, o material responde de forma viscoelástica, ou seja, absorve energia mecânica, havendo um atraso na resposta de deformação com relação à tensão aplicada. Dessa forma o módulo é dividido em duas componentes: componente real, a qual está associada ao comportamento puramente elástico, e componente imaginária associada ao comportamento viscoso [69]. A componente real é denominada módulo de armazenamento,  $E'$ , e é uma medida de energia mecânica armazenada como energia potencial. A componente imaginária é o módulo de perda,  $E''$ , e está relacionada à energia dissipada na forma de calor quando o material sofre deformação. A razão entre a energia dissipada por ciclo e o máximo de energia potencial armazenada durante um ciclo é denominada de fator de perda ou "damping", e é conhecida como  $\tan \delta$  [69, 70].

As propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais são estudadas, em geral, em uma ampla faixa de temperatura (-150 a 600°C). Na Figura 1.8.4.1 é mostrado o comportamento dinâmico-mecânico de polímeros em função da temperatura. Na região onde a curva de módulo de armazenamento  $E'$  apresenta uma quebra brusca, da ordem de  $10^3$  Pa para polímeros amorfos, as curvas de  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura, passam por um valor máximo, caracterizando a transição vítrea. Nesta região o material é dito ter um comportamento viscoelástico, onde o valor do módulo de armazenamento,  $E'$ , varia da ordem de

GPa ( $10^9$  N/m<sup>2</sup>) no estado vítreo para MPa ( $10^6$  N/m<sup>2</sup>) no estado elástico, no caso de polímeros amorfos, caso o polímero seja reticulado ou apresente elevada massa molar [70].



**Figura I.8.4.1.** Curvas típicas de DMA para polímeros amorfos.

Na região de transição vítrea o módulo de perda, E'', passa por um valor máximo devido a alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos micro-Brownianos das cadeias moleculares. Os movimentos micro-Brownianos estão relacionados aos movimentos dos segmentos da cadeia principal. Esta relaxação também é chamada de transição primária ou relaxação  $\alpha$ , para polímeros amorfos. Como o  $\tan \delta$  é a razão entre os módulos de perda e armazenamento, este atingirá valores máximos em regiões próximas aos máximos observados para o E'' [70].

## **II - OBJETIVOS**

Este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades morfológicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas de blendas de poliestireno (PS) e elastômeros poliuretanas, contendo segmentos flexíveis poliéster e poliéter. O PS é um material amplamente utilizado comercialmente devido ao seu baixo custo e sua fácil processabilidade, porém apresenta baixa resistência ao impacto, o que limita sua aplicação. Assim, optou-se pela incorporação de um elastômero poliuretana termoplástica (PU) do tipo "millable", em função das suas características elásticas, de processamento e reatividade. Devido à incompatibilidade do PS com as PUs, utilizou-se um copolímero de estireno contendo 7% de anidrido maleico, visando-se a compatibilização desse sistema.

### III - EXPERIMENTAL

#### III.1 - Materiais Utilizados

Para a realização deste trabalho foi utilizado o Poliestireno Lustrex, fornecido pela Companhia Brasileira de Estireno, sendo que suas propriedades são apresentadas na Tabela III.1.1.

**Tabela III.1.1.** Propriedades do poliestireno Lustrex.

Propriedades	Resultados
Índice de Fluidez (g/10 min) <sup>a</sup>	2,72
Temperatura Vicat (°C) <sup>a</sup>	107,5
Deflexão (°C) <sup>a</sup>	98,0
Tg (°C)	112
Monômero residual (%) <sup>a</sup>	0,03
Massa molar média ponderada(g/mol)	293.000
Polidispersidade	1,90
Estabilidade térmica (°C) (atmosfera de N <sub>2</sub> )	400

<sup>a</sup> dados fornecidos pelo fabricante

Utilizou-se o poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA) da Aldrich contendo 7% em massa de anidrido maleico (Tabela III.1.2).

**Tabela III.1.2.** Propriedades do SMA segundo o fabricante.

Propriedades	Resultados
Índice de Fluidez (g/10 min) (ASTM D-1238) <sup>a</sup>	1,7
Tg (°C)	127
Massa molar média (Mw-g/mol)	283.000
Polidispersidade	1,96
Estabilidade térmica (°C) (atmosfera de N <sub>2</sub> )	374

<sup>a</sup> dados fornecidos pelo fabricante

As poliuretanas foram fornecidas pela Uniroyal, e suas propriedades são apresentadas na Tabela III.1.3.

**Tabela III.1.3.** Propriedades das poliuretanas (PUs).

PU	PU-es	PU-et
Segmento rígido	TDI <sup>a</sup>	TDI <sup>a</sup>
Segmento flexível	Poliéster Contendo insaturação	Poliéster insaturado Contendo insaturação
Massa molar média ponderada (g/mol)	107.000	201.000
Polidispersidade	1,91	1,90
Tg (°C) Segmento flexível	-22	-50
Reticulante <sup>b</sup>	Peróxido de dicumila ou enxofre	Peróxido de dicumila ou enxofre
Estabilidade térmica (°C) (atmosfera de N <sub>2</sub> )	261	267

<sup>a</sup> Isômeros: 2,6-diisocianato-tolueno (20%) e 2,4-diisocianato-tolueno (80%)

<sup>b</sup> dados fornecidos pelo fabricante <sup>[29]</sup>

### **III.2 - Caracterização dos Materiais Utilizados**

As massas molares apresentadas foram obtidas por cromatografia de permeação em gel, em um equipamento GPC-Waters, utilizando colunas de poliestireno (ultrastyrigel), THF como fase móvel, e detector de índice de refração Waters - 410.

Os valores de  $T_g$  foram obtidos por medidas de DSC, utilizando-se o MDSC da TA instruments 2910, sendo o resfriamento realizado com o acessório LNCA. O programa utilizado para a análise das amostras foi:

- Temperatura inicial 150°C;
- Rampa de resfriamento a 10°C/min até -120°C
- Rampa de aquecimento a 20°C/min até 250°C.

Os dados sobre estabilidade térmica foram obtidos em um analisador termogravimétrico TA Instruments TGA 2950, utilizando-se taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até 1000°C, em atmosfera inerte. Os valores apresentados nas Tabelas III.1.1 a III.1.3 correspondem ao início do primeiro processo de perda de massa sofrida pelos polímeros.

#### **III.2.1 – PUs**

Para a caracterização estrutural da PU-es foi necessária a sua hidrólise, para que os diferentes componentes pudessem ser isolados e identificados.

### **III.2.1.1 - Hidrólise da PU-es**

A poliuretana poliéster, PU-es, foi hidrolizada em solução aquosa básica de NaOH 4 mols/L, metodologia descrita na literatura [71]. A solução foi mantida sob refluxo a cerca de 100°C durante 24 horas.

Obteve-se uma solução límpida e amarelada, contendo um precipitado branco. A solução foi separada da fração precipitada por filtração. A solução aquosa deveria conter a amina, o glicol e os sais do éster, enquanto o precipitado continha uréias insolúveis, as quais foram descartadas. Foram realizadas extrações da fração aquosa com clorofórmio, para a separação da amina, porém, uma grande fração desta restou na solução aquosa inicial. Ao se aquecer a solução aquosa para a destilação do glicol observou-se que a amina que havia restado se degradava rapidamente originando um precipitado marrom e insolúvel. Desta forma, após a extração de parte da amina, precipitou-se o sal do éster em etanol. Este foi então filtrado, solubilizado em água e acidificado com HCl. Tanto a amina como o ácido isolados foram caracterizados por RMN <sup>1</sup>H.

A PU-et foi analisada integralmente, não sendo hidrolizada. A sua caracterização foi realizada por RMN <sup>1</sup>H.

### **III.2.1.2 – Caracterização das PUs**

#### **III.2.1.2.1 - Espectroscopia na Região IV**

Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bomem – MB - Series, com resolução de 4cm<sup>-1</sup> e 16 varreduras na região entre 450 e 4000 cm<sup>-1</sup>. As amostras foram analisadas na forma filmes finos obtidos sobre pastilha de KBr pela evaporação do solvente (THF).

### III.2.1.2.2 - Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN $^1\text{H}$ )

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram obtidos em um Varian Inova 500 MHz, em solventes deuterados,  $\text{CDCl}_3$  e  $d_6\text{-DMSO}$ .

### III.3 - Preparo das Blendas

Foram preparadas misturas PS/PUs e SMA/PUs, as quais receberam a denominação de blendas binárias não reativa e reativa, respectivamente. A blenda PS/PU não reativa foi obtida com a finalidade de ser utilizada como padrão de comparação com relação às blendas onde espera-se que haja formação de um copolímero de enxertia durante o processamento das misturas.

Com a finalidade de se estudar o efeito do teor de compatibilizante nas propriedades das blendas, foram preparadas blendas PS/SMA/PUs, onde a quantidade de SMA na matriz variou para que fosse possível obter proporções de anidrido maleico de 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 % em massa nas misturas (Tabela III.3.1). Estas misturas foram classificadas como blendas ternárias reativas, já que a matriz é composta por dois componentes, ao invés de um como no caso das blendas binárias.

**Tabela III.3.1.** Quantidades utilizadas de PS e SMA nas matrizes das blendas contendo diferentes teores de MAN.

MAN (% em massa)	0	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
PS/SMA (% em massa)	100/0	93/7	86/14	56/44	28/72	0/100

As misturas reativas, SMA/PU e PS/SMA/PU, e não reativa PS/PU, contendo 5, 10 e 20% em massa dos elastômeros, PU-es e PU-et, foram obtidas através de mistura mecânica no estado fundido, em um misturador Haake Rheomix 600, utilizando-se rotores para processamento de termoplásticos. As misturas foram preparadas utilizando-se 30 rpm de rotação a  $180^\circ\text{C}$ , por 12

minutos. Após 2 minutos de mistura adicionou-se o agente reticulante, peróxido de dicumila, nas proporções de 0,4 e 1,2% em massa, para as misturas contendo a PU-es e a PU-et, respectivamente, conforme recomendação do fabricante [29]. Foram obtidas ainda, misturas contendo 10 e 20% em massa das PUs, utilizando-se 2% em massa de enxofre como agente reticulante [29]. Durante a mistura mecânica foi monitorado o torque em função do tempo para cada amostra. As blendas foram então moídas em um moinho de facas tipo Croton, MA 580 - Marconi, e prensadas a 200°C, sob 4,4 MPa, por 3 min, em uma prensa hidráulica com aquecimento, MA 098 - Marconi, sendo rapidamente resfriadas em água após a prensagem, para evitar a degradação do material. Foram obtidas placas com dimensões de 150 x 150 x 1,35 mm.

As amostras foram analisadas por ensaios de solubilidade seletiva, SEM, DMA, e ensaios mecânicos de flexão e resistência ao impacto. Os corpos de prova para os ensaios de flexão foram obtidos a partir do corte das placas. As amostras utilizadas nos ensaios de resistência ao impacto foram injetadas em um equipamento Mini-Max Atlas - LMM, utilizando-se 5 rpm de rotação, 190°C, e temperatura do molde de 150°C.

Foram processados o PS e o SMA contendo 1,2% de peróxido de dicumila, quantidades estas utilizadas para o processamento de misturas contendo 10% em massa de PU-et, nas mesmas condições utilizadas para a obtenção das misturas, objetivando-se verificar a influência destes reagentes nas matrizes termoplásticas.

### **III.3.1- Caracterização das Blendas**

#### **III.3.1.1- Ensaio de Solubilidade Seletiva**

Cerca de 2,0 g das blendas obtidas foram colocadas em 20 ml de xileno, o qual é bom solvente para o PS e o SMA e não solvente para a PU-es. Estes testes foram realizados para as misturas não reativa (PS/PU) e reativa binária (SMA/PU) contendo 10% em massa da PU-es, obtidas com peróxido de dicumila e enxofre, e sem reticulante.

No caso da PU-et não encontrou-se um solvente que atendesse ao critério de solubilidade desejado, ou seja, solubilizasse apenas uma das fases. Dessa forma, como o xileno solubiliza bem os dois materiais, foi feita uma mistura em solução utilizando-se 10% em massa de PU-et. Obtiveram-se filmes por evaporação desta blenda e das misturas obtidas por mistura mecânica, os quais puderam ser comparados.

Em um segundo teste foram obtidos filmes dessas mesmas misturas, porém em THF.

### ***III.3.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)***

#### ***Imagens Obtidas por Elétrons Secundários***

Para a obtenção de imagens por elétrons secundários, utilizou-se a técnica de fratura em nitrogênio líquido, seguida de extração dos domínios de elastômero em solução de KOH a 0,5 mol/L em etanol, para as misturas contendo a poliuretana poliéster, PU-es. Já para as misturas obtidas com a poliuretana poliéter, PU-et, a extração dos domínios foi realizada em etanol, utilizando-se 5% em volume de ácido fosfórico. As extrações foram realizadas sob refluxo durante 3 horas no caso das misturas contendo a PU-et e 24 horas para as misturas contendo a PU-es.

Após a extração e secagem, as amostras foram metalizadas com ouro.

As micrografias das blendas contendo até 1,0% em massa de MAN foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura Jeol JSMT – 300. As blendas contendo teores de MAN superiores a 1,0% foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura FE-SEM JSM – 6340F.

### **Avaliação do Tamanho e da Distribuição do Tamanho dos Domínios**

Para a avaliação do diâmetro médio dos domínios e de sua distribuição na matriz utilizou-se o programa Image Pro-Plus – The Proven Solution. O número médio de partículas contadas foi de 150.

#### **III.3.1.3- Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

Para a realização destes ensaios utilizou-se um DMA DuPont Instruments, modelo 983. Os ensaios foram realizados na faixa de temperatura de  $-150$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , sendo utilizada uma taxa de aquecimento de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , a frequência de 1 Hz e 0,20 mm de amplitude. As dimensões das amostras foram de cerca de 13,0 x 6,0 x 1,30 mm.

#### **III.3.1.4- Ensaios Mecânicos**

##### **Flexão**

Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D 790, em uma máquina de ensaios universal EMIC 2000, utilizando-se amostras com dimensões de cerca de 58,0 x 12,8 x 1,3 mm e velocidade de ensaio de 1mm/min, em suporte de três pontas.

##### **Resistência ao Impacto**

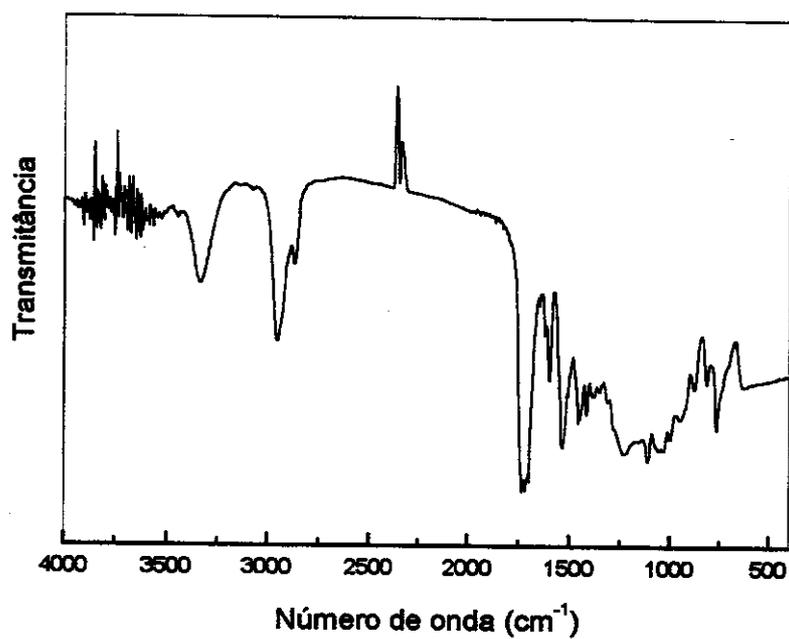
Os ensaios mecânicos de resistência ao impacto (Izod) foram realizados segundo a norma ASTM D 256, utilizando-se amostras entalhadas com dimensões de cerca de 63x12,8x3,7 mm.

## RESULTADOS

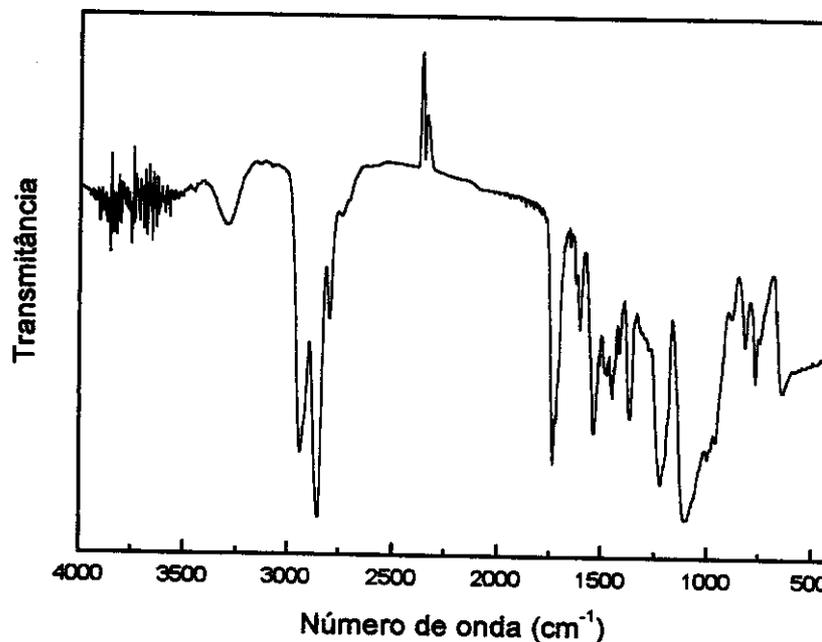
### CAPÍTULO 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS ELASTÔMEROS POLIURETANAS

#### I- Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN $^1H$ )

Os espectros de transmitância obtidos na região de infravermelho para as poliuretanas encontram-se na Figura I.1.



a)



b)

**Figura I.1.** Espectro na região de IV das poliuretanas: a) PU-es e b) PU-et.

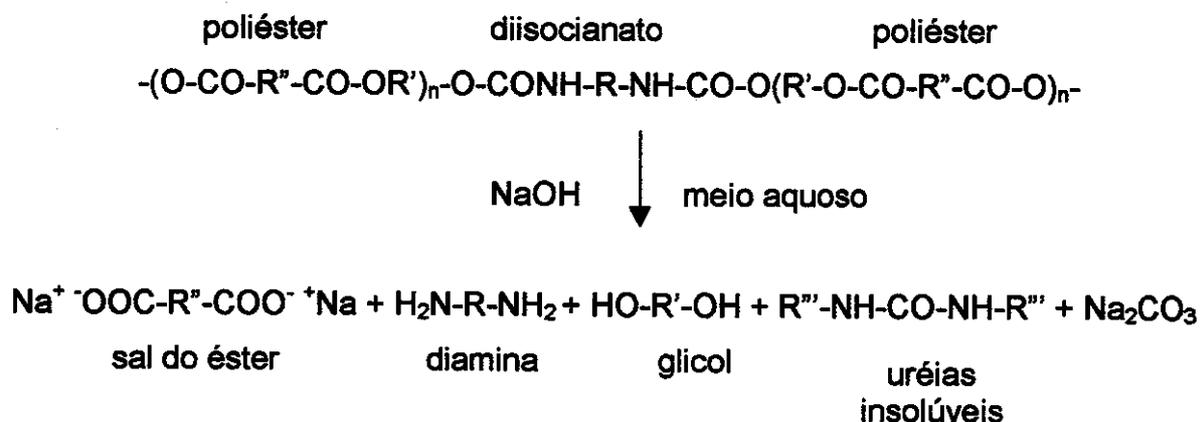
Em análises de absorções características na região de IV, as uretanas podem ser vistas como amidas contendo uma estrutura especial [72]. Assim, apresentam o modo de estiramento N-H, na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , bem como as bandas de amida I, II e III, características de amidas. A banda de amida I é uma absorção forte devido ao estiramento C=O, aparecendo na região de  $1700$  a  $1736\text{ cm}^{-1}$ , no caso de uretanas. A banda de amida II aparece na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , tanto para amidas como para uretanas. Há uma certa confusão com relação à atribuição desta banda, sendo que alguns autores a atribuem ao modo de deformação N-H, ao estiramento C-N e à uma mistura envolvendo esses dois modos vibracionais [72]. No caso de amidas secundárias, a banda de amida II é acompanhada por uma absorção mais fraca, a banda de amida III, que ocorre próxima à  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Neste caso também não há concordância em relação à

atribuição desta banda, a qual tem sido relacionada ao modo de estiramento C-N, por alguns autores [72], bem como ao estiramento assimétrico dos grupos CO-O-C [73]. Na Tabela I.1 encontram-se as principais absorções na região do infra-vermelho observadas para as PU-es e PU-et e suas atribuições.

**Tabela I.1.** Principais absorções para as PUs obtidas na região do infravermelho.

Atribuições	PU-es Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	PU-et Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
v (N-H)	3338	3290
v <sub>a</sub> (CH <sub>2</sub> )	2945	2938
v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	2869	2859
v (CH <sub>2</sub> ) em -CH <sub>2</sub> O- poliéter [74]	-	2785
v (C=O) poliéster	1737	-
Amida I v (C=O) poliuretana	1712	1734
Amida II	1529	1539
v (C-O-C) poliéter	-	1125
Amida III	1227	1222
v (CO-O-C) poliéster	1110, 1050, 1025	-

O espectro de RMN <sup>1</sup>H obtido para a PU-es encontra-se na Figura I.2. A análise deste espectro é bastante complexa, de forma que optou-se pela hidrólise da PU-es, separação e análise dos componentes. A hidrólise alcalina de poliuretanas poliésteres ocorre da seguinte forma [71]:



Os componentes obtidos a partir da hidrólise, com exceção das uréias, são solúveis em água, e foram separados como descrito em *Experimental*, item III.2.1.1.

A amina isolada foi analisada por RMN  $^1\text{H}$  utilizando clorofórmio deuterado como solvente e seu espectro está apresentado na Figura I.3. A análise deste espectro mostra que a amina isolada é uma mistura da 2,4-toluenodiamina e 2,6-toluenodiamina <sup>[75]</sup>, em proporções de aproximadamente 80:20, indicando que a PU-es é constituída pela mistura dos isômeros 2,4 e 2,6-diisocianato-tolueno, TDI, que é a composição normalmente encontrada em poliuretanas comerciais <sup>[26]</sup>.

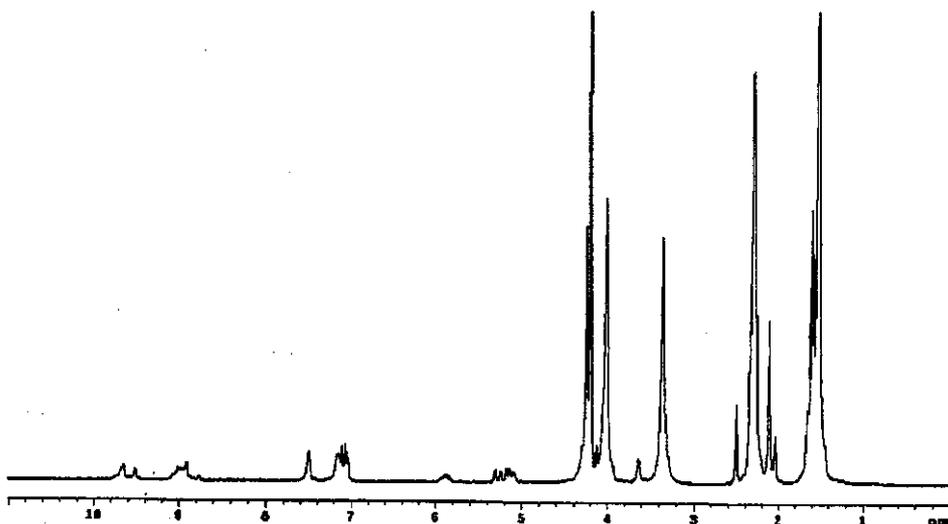
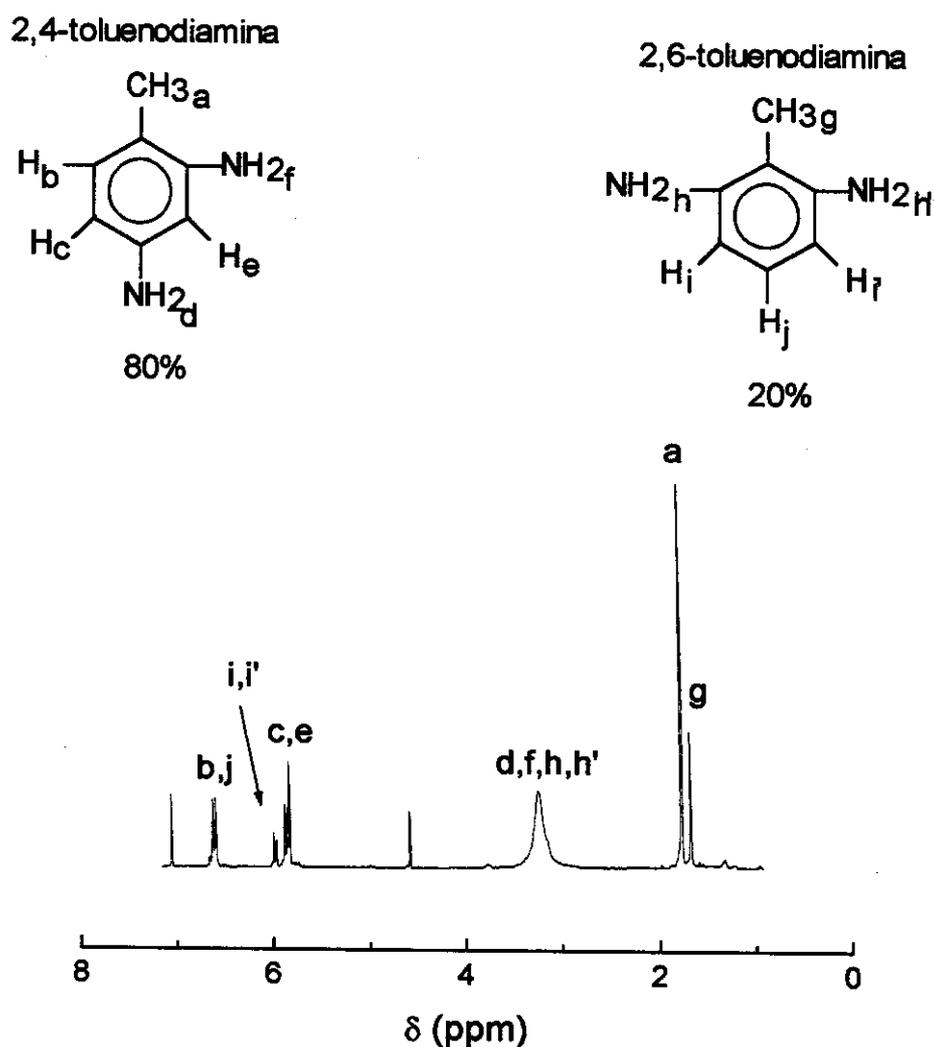


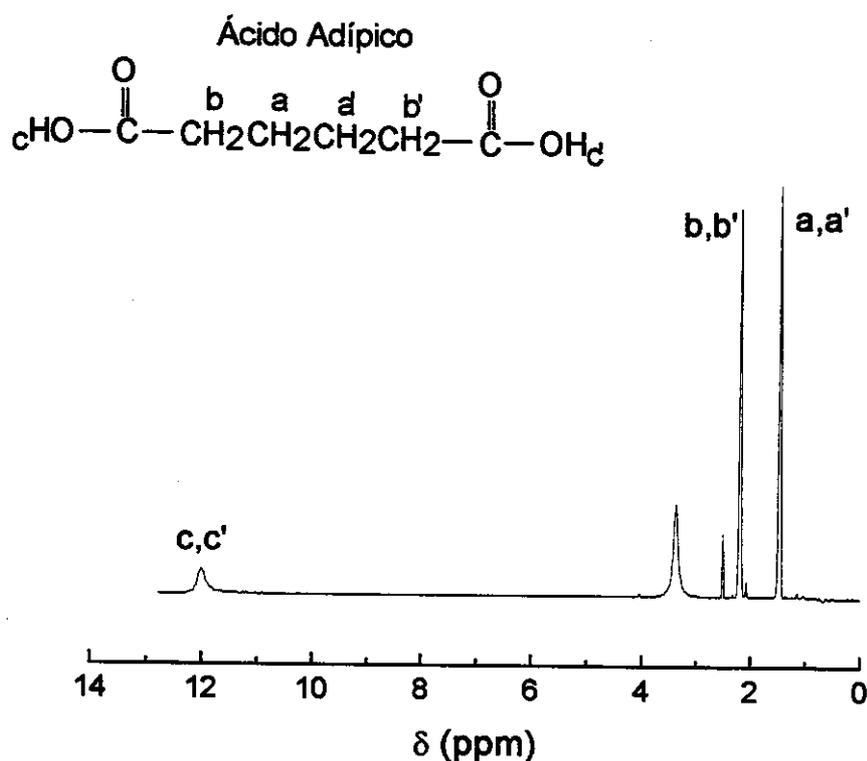
Figura I.2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da PU-es em  $\text{d}_6\text{-DMSO}$ .



**Figura 1.3.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido para a amina isolada através da hidrólise da PU-es.

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  em DMSO deuterado do ácido isolado, mostra dois multipletes em 1,45 e 2,15 ppm nas mesmas proporções, atribuídos à grupos  $-\text{CH}_2-$  e um sinal largo a 12 ppm, característico de próton ligado à grupo ácido carboxílico (Figura 1.4). Os dois primeiros sinais são coincidentes com os sinais do ácido adípico, que ocorrem a 1,6 e 2,3 ppm em tricloreto de arsênio ( $\text{AsCl}_3$ ) [76] e apresentam a mesma área sob os multipletes, estando, portanto nas mesmas proporções, o que confirma a utilização desse ácido na obtenção da PU-es.

Não foi possível isolar o glicol da água através de destilação, uma vez que estes compostos apresentam temperaturas de ebulição muito próximas, e provavelmente formem azeótropos. Porém, através do espectro de RMN  $^1\text{H}$  da PU-es (Figura I.2) observam-se dois picos a 1,62 e 4,05 ppm, em proporções iguais, indicando a presença do 1,4-butanodiol. Há um pico muito intenso em 4,20 ppm, que provavelmente está relacionado à presença do etilenoglicol [76, 77]. Os grupos insaturados que devem estar presentes nesta poliuretana, uma vez que esta é reticulável com enxofre, devem estar em pequenas quantidades, já que não se observam picos característicos à insaturação no espectro de IV deste material, e também não foi possível isolar nenhum composto insaturado a partir da hidrólise.



**Figura I.4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da fração ácida obtida da hidrólise da PU-es ( $\text{d}_6\text{-DMSO}$ ).

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido para a PU-et encontra-se na Figura I.5. Este espectro foi obtido em  $\text{CDCl}_3$  porque sua solubilidade em  $d_6\text{-DMSO}$  é baixa. Comparativamente ao espectro obtido para a PU-es (Figura I.2), este é mais simples. O diisocianato utilizado é o TDI <sup>[29]</sup>, e observa-se que a intensidade do pico relativo aos prótons do anel aromático pertencente à este grupo, em aproximadamente 7 ppm, é bem menor que a observada na PU-es, indicando que a quantidade de diisocianato na PU-et é inferior à utilizada na PU-es. Segundo informações do fabricante <sup>[29]</sup>, o diálcool utilizado é o polipropilenoglicol, o qual deveria apresentar sinais em 1,15 ( $\text{CH}_3$ ), 3,64 ( $\text{CH}_2$ ) e 3,60-3,80 ppm ( $\text{CH}$ ) <sup>[76]</sup>. Entretanto, observa-se apenas um sinal a 3,40 ppm (Figura I.5), indicando que este é utilizado em baixas concentrações. Observa-se, ainda, que os picos a 1,60 e 3,60 ppm apresentam a mesma intensidade, correspondendo à estrutura do tipo  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  <sup>[76]</sup>. Portanto, o segmento de poliéter utilizado nesta poliuretana é predominantemente o poli(óxido de tetrametileno).

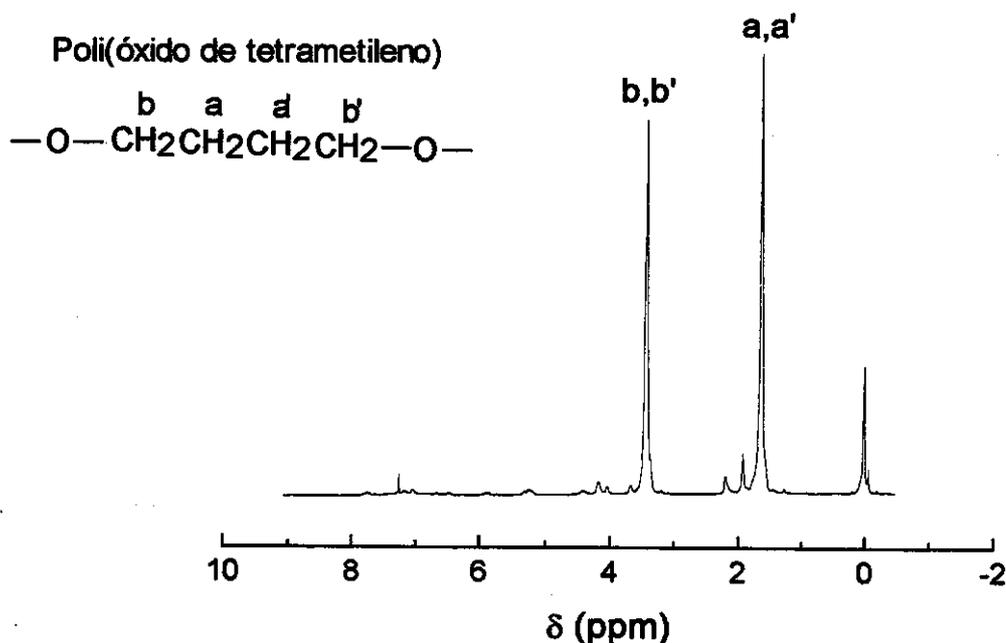
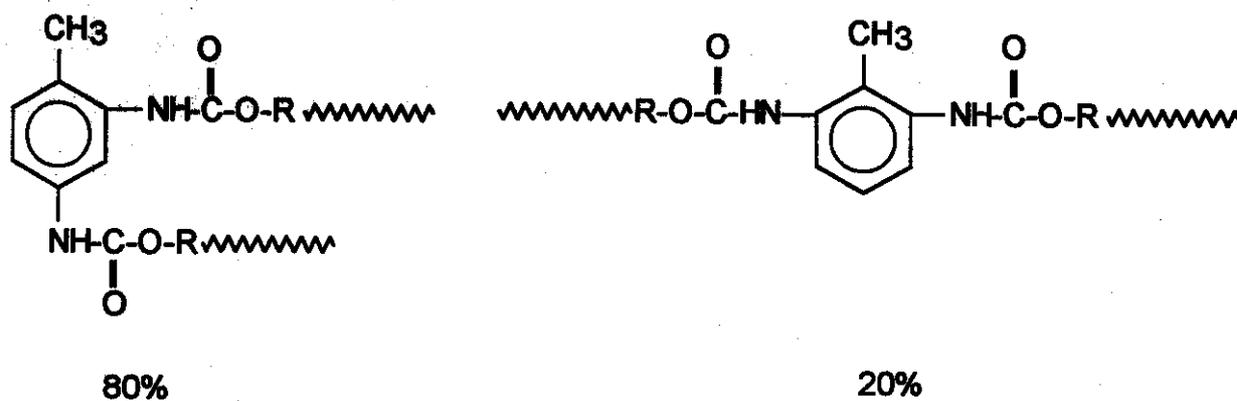
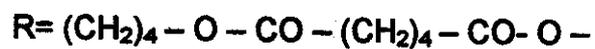


Figura I.5. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  da PU-et em  $\text{CDCl}_3$ .

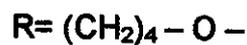
As estruturas propostas para as poliuretanas utilizadas, considerando-se apenas os componentes em maior proporção, são mostradas na Figura I.6.



Para PU-es



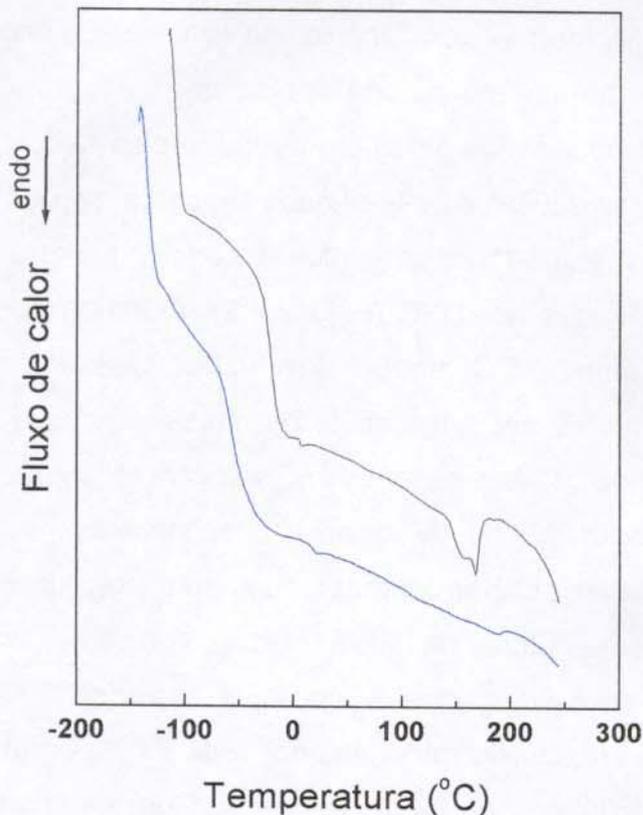
Para a PU-et



**Figura I.6.** Estruturas propostas para as poliuretanas utilizadas.

## II – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os elastômeros foram analisados por DSC, e as curvas obtidas são mostradas na Figura II.1.



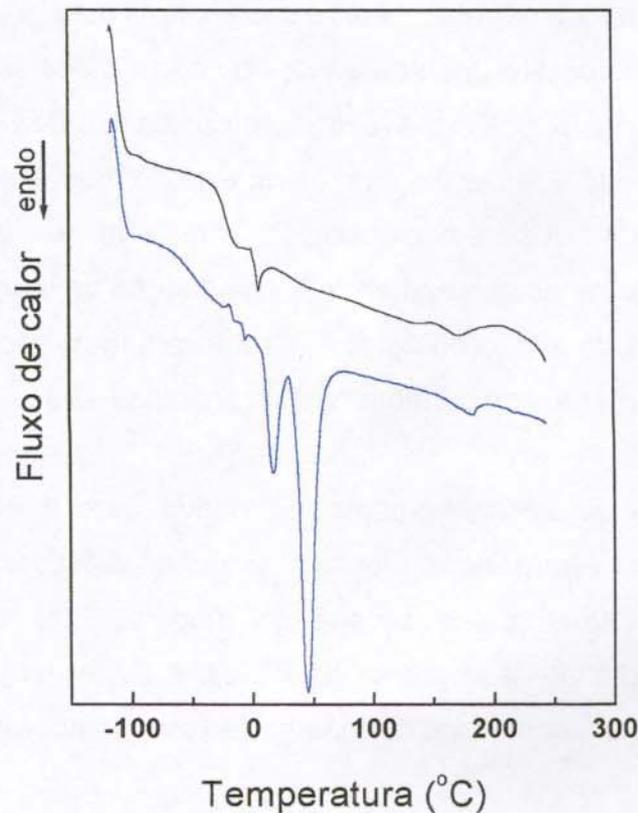
**Figura II.1.** Curvas de DSC obtidas para os elastômeros: – PU-es e – PU-et.

A temperatura de transição vítrea foi determinada a meia altura da transição, ocorrendo a  $-22$  e  $-50^{\circ}\text{C}$  para os elastômeros PU-es e PU-et, respectivamente. Acima de  $150^{\circ}\text{C}$ , temperatura na qual é esperada a fusão dos grupos rígidos [40, 78], observa-se um pico endotérmico nos dois elastômeros, sendo mais evidente na PU-es. Paik Sung, C. S. e Schneider, N. S. [79] estudaram elastômeros poliuretanas contendo apenas o isômero 2,4-TDI ou o isômero 2,6-TDI, e constataram que apenas a TPU contendo grupos 2,6-TDI apresentou fase

cristalina, enquanto a TPU contendo o 2,4-TDI era amorfa mesmo após "annealing". Como o TDI comercialmente utilizado, possui cerca de 20% em mol de 2,6-TDI, os picos observados acima de 150°C podem ser devido à degradação térmica destes elastômeros. Segundo o fabricante, estes materiais quando puros devem ser processados utilizando-se temperaturas em torno de 130°C para se evitar a degradação térmica <sup>[29]</sup>. Deve-se considerar ainda, que a quantidade de grupos rígidos nestes elastômeros está abaixo da quantidade normalmente utilizada, que é de cerca de 50% em mol de grupos rígidos.

Em ambas as curvas observa-se ainda um pequeno pico endotérmico logo após a transição vítrea. Para verificar a possibilidade de cristalização dos grupos flexíveis destes elastômeros, estes foram mantidos isotermicamente a -10°C por uma semana, e então analisados por DSC (Figura II.2). A PU-es apresenta um pico endotérmico com máximo a 6°C, enquanto a PU-et apresenta picos com baixa intensidade a -15 e -5°C, seguidos de picos mais intensos a 17 e 45°C atribuídos à fusão dos segmentos flexíveis das PUs, sob condições de "annealing" a baixa temperatura. Illinger, J. L. e cols. <sup>[80]</sup> observaram este mesmo comportamento em poliuretanas poliéter contendo baixo teor de grupos rígidos. O autor observou que a temperatura de fusão era coincidente com aquela encontrada nos poliéteres puros com massa molar de cerca de 2000 g/mol. A temperatura de fusão do poli(óxido de tetrametileno) é de 57°C, enquanto que a temperatura de fusão do poli(óxido de metileno-co-óxido de tetrametileno) é de 23°C <sup>[81]</sup>. Estes valores são coerentes com os observados, 45 e 17°C, se levarmos em consideração que na PU-et deve haver polipropileno glicol, e sendo assim, possivelmente deve-se ter o poli(óxido de propileno-co-óxido de tetrametileno). A presença de dois carbonos adicionais na estrutura do poliéter deve reduzir a temperatura de fusão da cadeia do poli(óxido de propileno-co-óxido de tetrametileno) em relação à temperatura de fusão observada para as cadeias do poli(óxido de metileno-co-óxido de tetrametileno). Deve-se considerar ainda que a presença dos grupos rígidos pode interferir na cristalização das cadeias do poliéter e causar uma redução na temperatura de fusão. A temperatura de fusão também depende do tamanho da cadeia de poliol.

A diferença no grau de cristalinidade observado para as poliuretanas contendo poliéster e poliéter, deve estar associada à dois fatores: o teor de grupos rígidos e a massa molar dos segmentos flexíveis. Ainda que o teor de grupos rígidos seja baixo nas duas poliuretanas, este é maior na PU-es, e portanto, deve causar um maior impedimento à cristalização dos segmentos flexíveis neste caso. Entretanto, como é observado uma diferença significativa no grau de cristalinidade apresentado pelas diferentes PUs é provável que a PU-et contenha grupos flexíveis de maior massa molar, levando ao maior grau de cristalinidade.



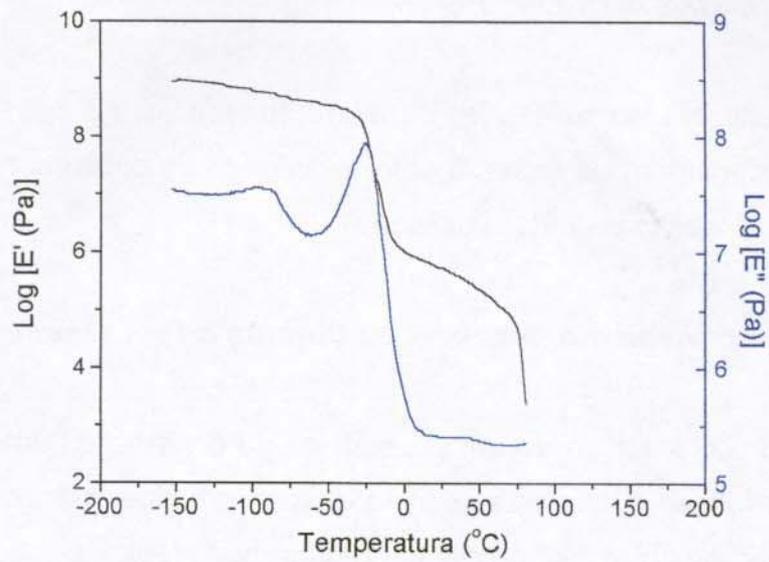
**Figura II.2.** Curvas de DSC dos elastômeros poliuretanas após "annealing" a  $-10^{\circ}\text{C}$  por uma semana: – PU-es e – PU-et.

### **III - Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)**

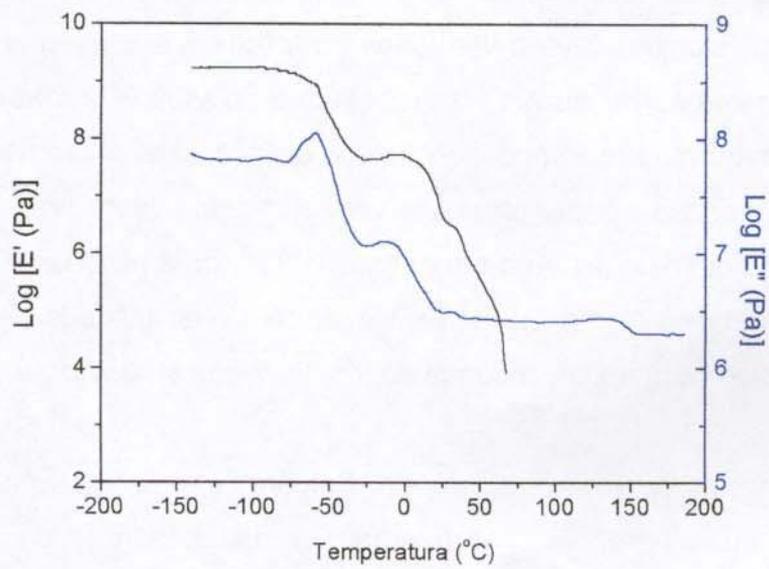
Os elastômeros foram também caracterizados por DMA, e as curvas obtidas são mostradas na Figura III.1. As temperaturas de relaxação determinadas por esta técnica correspondem aos máximos dos picos das curvas do módulo de perda.

Na análise da curva do módulo de perda nota-se que o elastômero PU-es apresenta uma relaxação secundária de menor intensidade com máximo a  $-86^{\circ}\text{C}$ , e a relaxação principal a  $-20^{\circ}\text{C}$ , atribuída à transição vítrea do material. Na curva do módulo de perda da PU-et também se observa uma relaxação secundária com máximo a  $-90^{\circ}\text{C}$ , a relaxação devido à transição vítrea ocorre a  $-59^{\circ}\text{C}$ , porém neste caso observa-se uma relaxação de baixa intensidade a  $-6^{\circ}\text{C}$ , após a transição vítrea, que possivelmente seja devido à fusão dos segmentos flexíveis como observado pelo DSC. Para a realização dos ensaio de DMA as amostras não foram submetidas à "annealing" antes do experimento, e sendo assim, a cristalinidade não foi induzida, não sendo observada no caso da PU-es. A análise da curva do módulo de armazenamento,  $E'$ , em função da temperatura revela que após a primeira queda, em torno de  $-59^{\circ}\text{C}$ , relativa à transição vítrea, o módulo sofre um ligeiro aumento, indicando a cristalização da PU-et durante o experimento (Figura III.1-b).

Pela curvas de armazenamento,  $E'$ , obtida para a PU-es (Figura III.1-a) observa-se que após a transição vítrea há um platô elástico, que se estende até  $75^{\circ}\text{C}$ , seguido de uma queda brusca do módulo. Esta queda deve-se aos movimentos de reptação das cadeias da PU-es. A PU-et também apresenta este processo de reptação, ocorrendo na mesma faixa de temperatura observada para a PU-es (Figura III.1-b).



a)



b)

**Figura III.1.** Curvas de DMA dos elastômeros: a) PU-es e b) PU-et.

## **CAPITULO.2 – FORMAÇÃO DE UM COPOLÍMERO DE ENXERTIA DURANTE O PROCESSAMENTO DAS BLENDA PS/SMA/PU.**

Neste capítulo avaliou-se através de diferentes técnicas a possibilidade de formação de um copolímero de enxertia entre o anidrido do copolímero SMA e os grupos passíveis de reação das PUs utilizadas.

### ***1 – Análise do Comportamento das Blendas Durante o Processamento***

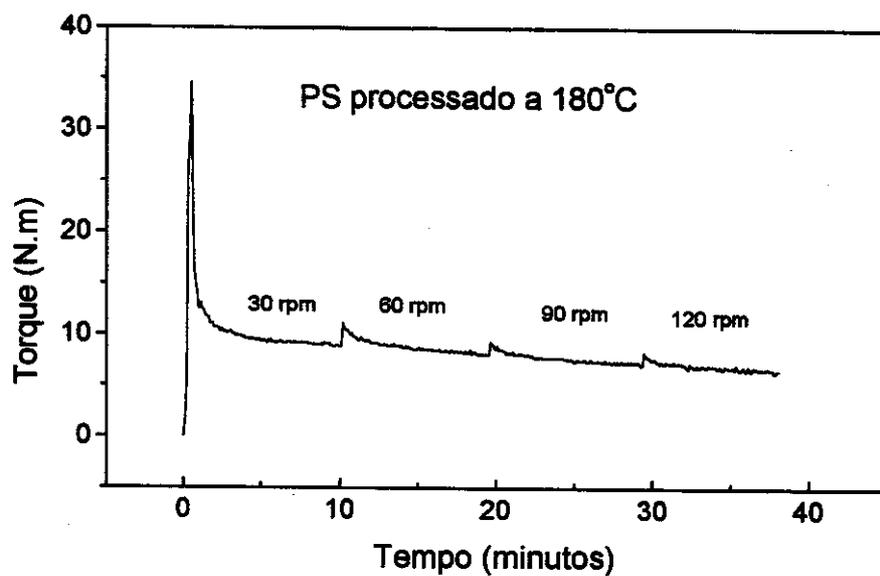
A avaliação da formação de um copolímero de enxertia durante o preparo das blendas foi inicialmente feita pelas curvas de torque obtidas para os polímeros puros e suas respectivas blendas, no reômetro de torque Haake.

As curvas de torque em função do tempo podem ser diretamente relacionadas à viscosidade do material. Assim, materiais mais viscosos apresentarão maiores valores de torque em um determinado tempo de mistura quando comparados à materiais menos viscosos. O torque deve variar quando determinado material é submetido à diferentes velocidades de rotação e temperatura. Outro fator que leva a variações no torque é a presença de reações químicas, que podem ocorrer durante o processo de mistura. Quedas nos valores de torque a um determinado tempo de mistura devem estar associadas à cisão das cadeias poliméricas, enquanto que um aumento deste valor pode ser relacionado à reticulação do sistema em questão <sup>[82, 83]</sup>, ou à reações químicas que conduzam a um aumento de massa molar. Há ainda a possibilidade de se verificar a variação no torque durante o processamento de misturas devido à inversão de fases <sup>[84, 85]</sup>.

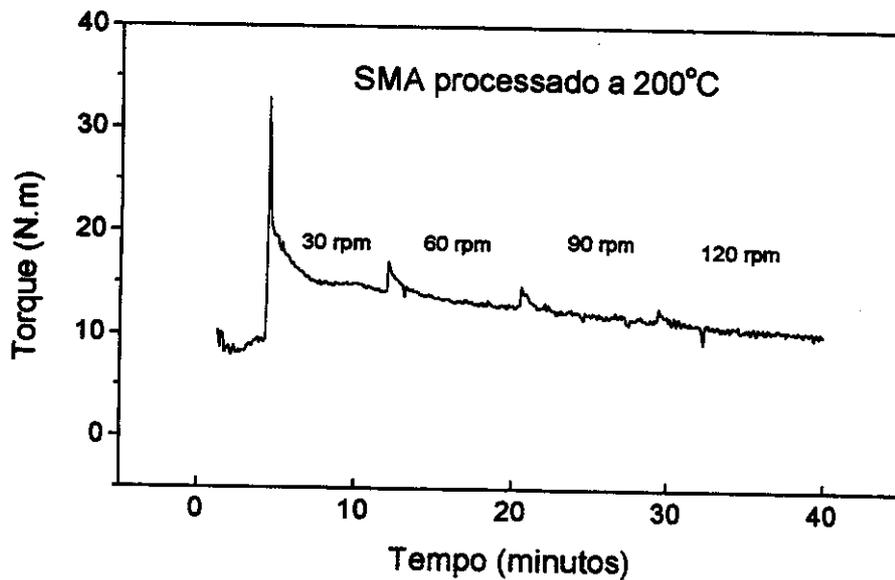
Dessa forma, as curvas de torque em função do tempo de mistura podem indicar se houve ou não reação de enxertia em sistemas reativos, ou se está havendo degradação excessiva da mistura nas condições utilizadas.

Inicialmente, determinaram-se as condições a serem utilizadas no misturador mecânico para a obtenção das misturas PS/PU e SMA/PU. Os polímeros puros que constituem a matriz foram processados a diferentes

velocidades de rotação. A temperatura não foi variada, pois trabalhou-se na menor temperatura que permitisse o movimento dos rotores, visando minimizar a degradação térmica e termooxidativa do material. Esta temperatura foi de 200°C para o SMA e 180°C para o PS e para as diferentes misturas. Este teste foi realizado com a mesma amostra de PS e SMA a várias velocidades, uma vez que a quantidade de SMA disponível era pequena. As curvas de torque em função do tempo, obtidas para os componentes puros são mostradas na Figura I.1.



a)



b)

**Figura I.1.** Torque em função do tempo a diferentes velocidades de rotação: a) PS e b) SMA.

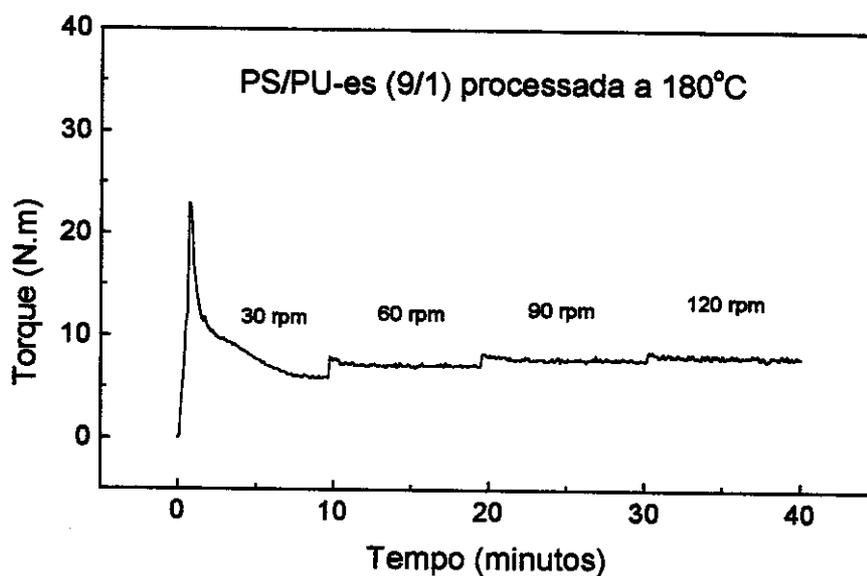
Na Figura I.1 a variação de velocidade de rotação pode ser identificada pelo aparecimento de um pico. Assim, após o primeiro pico, que é relativo ao carregamento da amostra, tem-se velocidade inicial de 30 rpm, após o segundo pico, relativo à mudança de velocidade de rotação, a velocidade passa a ser 60 rpm, e assim sucessivamente, até que se atinja 120 rpm.

Através da Figura I.1, pode-se ver que o torque apresenta uma queda gradativa quando a velocidade de rotação é aumentada, tanto para o PS como para o SMA, indicando uma diminuição na viscosidade destes materiais, devido à degradação. O efeito de degradação também é consequência do tempo de ensaio, sendo que, quando a velocidade de rotação passa a 120 rpm a amostra já está sendo processada há 40 min.

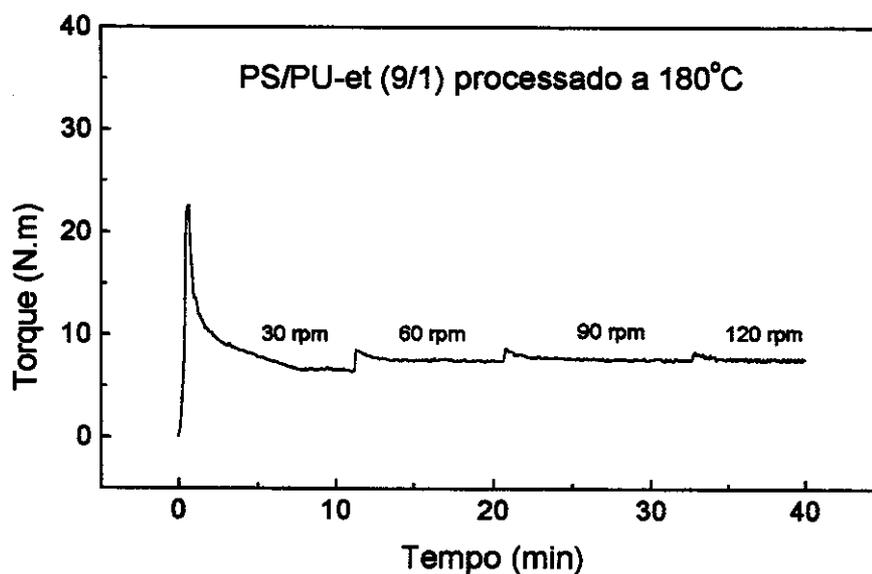
Estes ensaios foram também realizados para as blendas PS/PUs, visando-se com isto avaliar a influência da velocidade de rotação na obtenção das misturas (Figura 1.2). Não se realizaram estes estudos nos sistemas contendo SMA, devido à pequena quantidade disponível deste material.

Ao contrário do que ocorre para os polímeros puros, PS e SMA, há um ligeiro aumento nos valores de torque com o aumento da velocidade de rotação, bem como com o aumento do tempo de mistura (Figura 1.2). Este comportamento pode estar associado a uma possível reticulação das cadeias das poliuretanas, já que neste caso não há grupos reativos no PS.

Para a preparação das blendas optou-se pela menor velocidade de rotação que resultasse em uma mistura macroscopicamente homogênea, 30 rpm, com a finalidade de minimizar os efeitos de degradação causados pelo cisalhamento. Assim, todas as blendas foram processadas a 30 rpm e 180°C, durante 12 minutos.



a)



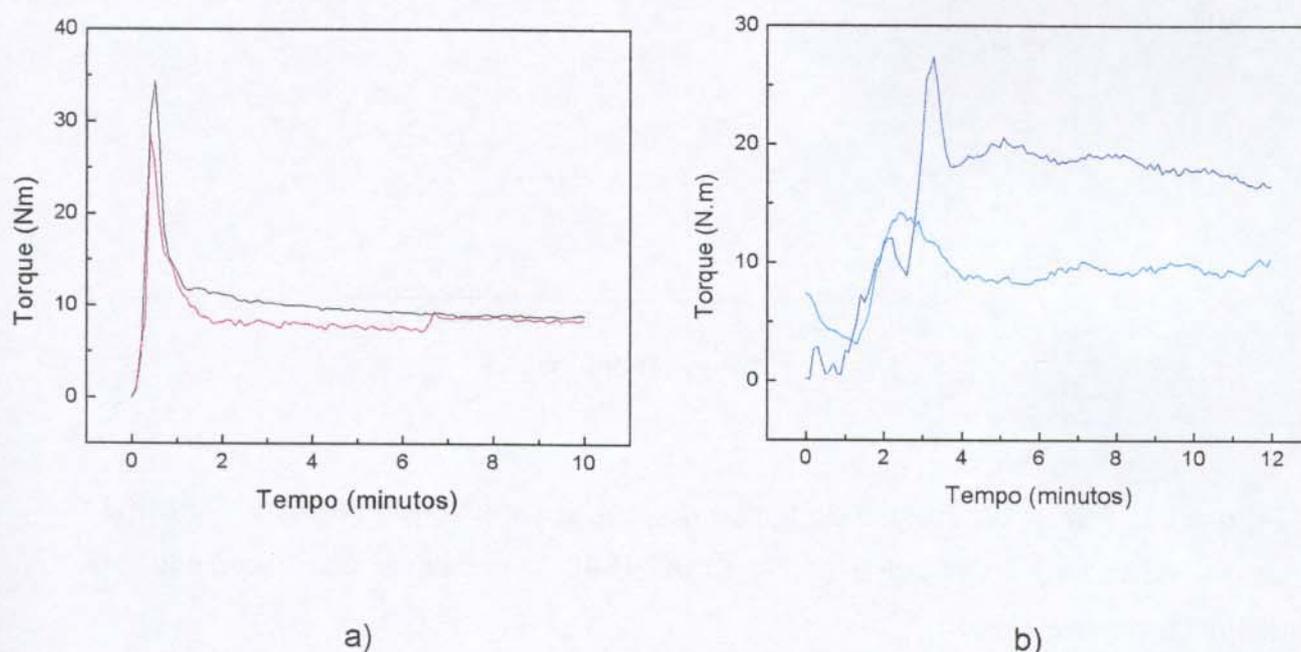
b)

**Figura I.2.** Torque em função do tempo de blendas a diferentes velocidades de rotação para as blendas: a) PS/PU-es (90/10) e b) PS/PU-et (90/10).

Após o ajuste das condições para obtenção das blendas, os polímeros puros foram processados nestas condições para que se pudesse avaliar a viscosidade das diferentes matrizes a serem utilizadas, PS e SMA, bem como das PUs.

As curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros são mostradas na Figura I.3. O PS e o SMA apresentam curvas de torque similares e, portanto, viscosidade muito próxima quando puros (Figura I.3-a). Este fato permitiu que as curvas de torque em função do tempo pudessem ser utilizadas para a avaliação da ocorrência de enxertia na mistura, SMA/PU, com relação à PS/PU. As curvas de torque em função do tempo obtidas para as poliuretanas, Figura I.3-b, mostram um aumento nos valores de torque que se inicia logo após o pico de carregamento, sendo que este aumento se acentua quando adiciona-se o agente

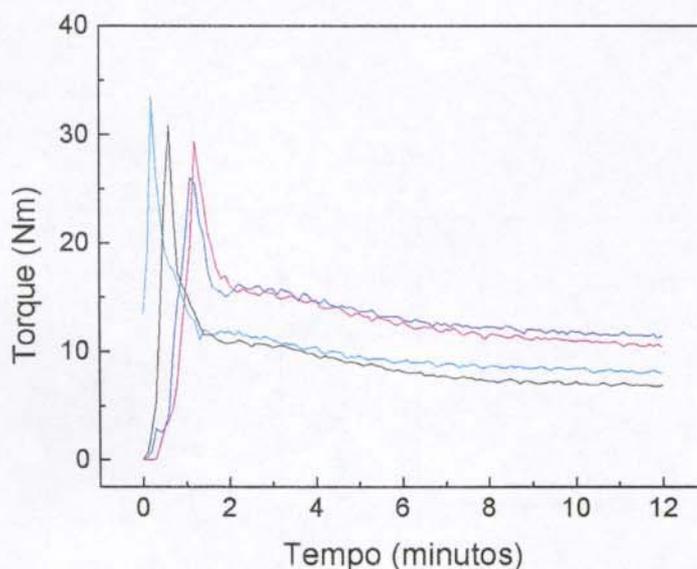
reticulante, no caso o peróxido de dicumila, a 2 minutos de processamento. O aumento no torque que ocorre antes da adição do reticulante indica que nestas condições de processamento as poliuretanas sofrem reticulação mesmo na ausência do reticulante. O peróxido de dicumila foi utilizado com a intenção de reticular as PUs o que, segundo o fabricante <sup>[29]</sup>, causa uma melhora significativa em suas propriedades mecânicas, que deve se refletir nas propriedades mecânicas das blendas.



**Figura 1.3.** Torque em função da temperatura: a) – PS e – SMA; b) – Pu-es e – PU-et. O peróxido de dicumila foi adicionado após 2 minutos de processamento.

As blendas foram obtidas utilizando-se os agentes de reticulação peróxido de dicumila e enxofre. Isto porque espera-se que estes agentes causem diferentes graus de reticulação nas poliuretanas, já que, o peróxido de dicumila deverá reagir aleatoriamente com as cadeias das poliuretanas, enquanto o enxofre reagirá apenas com as insaturações presentes nestas cadeias.

Na Figura I.4 são mostradas as curvas de torque em função do tempo, para as misturas contendo 10% em massa das PUs e peróxido de dicumila como agente reticulante.



**Figura I.4.** Torque em função do tempo de processamento em blendas: – PS/PU-es, – PS/PU-et, – SMA/PU-es, – SMA/PU-et, reticuladas com peróxido de dicumila.

As misturas SMA/PUs apresentam torque superior às PS/PUs, durante o processamento, sendo que tanto as misturas reativas (SMA/PUs) como as não-reativas (PS/PUs) apresentam uma queda gradual do torque em função do tempo de processamento (Figura I.4). Este aumento nos valores de torque observado nas blendas contendo o SMA como matriz é devido a um aumento na viscosidade dessas blendas em relação às blendas PS/PUs, o qual pode estar associado a um aumento de massa molar devido à formação do copolímero de enxertia. Comportamento similar foi observado por Triacca, V. J. e cols. <sup>[86]</sup>, em blendas de poliamida 6 e poli(estireno-co-acrilnitrila) (SAN) contendo 25% em massa de

acrilonitrila, utilizando como compatibilizante o SMA contendo 25% em massa de anidrido maleico. Foram preparadas duas blendas contendo 50% de poliamida 6 e 50% de uma mistura de SAN e SMA nas proporções de 40/10 e 45/5, sendo portanto, o teores de anidrido utilizados nas blendas de 2,5 e 1,25% em massa, respectivamente. Estes autores atribuem o deslocamento na curva de torque desde o início do processamento à rápida reação entre os grupos anidrido e os grupos amina da poliamida 6, gerando um copolímero de enxertia. Esperava-se que este aumento no torque fosse crescente em função do tempo de mistura, porém, observou-se uma ligeira queda nesse valor em função do tempo de mistura, a qual foi atribuída à quebra das cadeias do copolímero formado devido às condições de processamento.

No presente trabalho, a reação de formação do copolímero de enxertia também deve ser bastante rápida causando o deslocamento nas curvas de torque em função do tempo desde o início do processamento das blendas contendo o SMA como matriz em relação às blendas contendo o PS como matriz. Neste caso, há ainda a possibilidade da ocorrência de reticulação, a qual provocaria um aumento de viscosidade e portanto do torque. Para se verificar o tipo de reação que havia ocorrido foram realizados ensaios de solubilidade seletiva, os quais serão apresentados no item II deste capítulo. A queda no torque em função do tempo observado no processamento de todas as blendas deve refletir, principalmente, a cisão das cadeias das matrizes PS ou SMA. As demais blendas contendo diferentes teores das poliuretanas e os agentes reticulantes peróxido ou enxofre apresentaram o mesmo comportamento de torque em função do tempo de processamento observado na Figura I.4.

## **II – Ensaios de Solubilidade Seletiva**

Os experimentos foram inicialmente realizados para as blendas contendo a PU-es obtidas por processamento mecânico, utilizando-se xileno, que é um bom solvente para o PS e o SMA, e não-solvente para a PU-es.

A mistura PS/PU-es (90/10), obtida na presença ou não do peróxido de dicumila ou enxofre, quando colocada em xileno originou uma solução límpida contendo um precipitado, a PU-es. Já a mistura SMA/PU-es (90/10), obtida com ou sem a adição de peróxido de dicumila ou enxofre, originou uma dispersão fina e estável quando solubilizada em xileno. Este comportamento está de acordo com a teoria de Molau <sup>[65]</sup>, e mostra que na mistura SMA/PU-es há um agente dispersante, provavelmente um copolímero de enxertia SMA-g-PU-es, o qual foi gerado durante a mistura no estado fundido.

Após a remoção do solvente por evaporação foram obtidos filmes opacos das blendas SMA/PU-es, completamente uniformes, não apresentando separação de fases macroscópica, Figura II.1.

A melhor dispersão da PU-es na matriz SMA pode também ser resultante de interações específicas entre os componentes da mistura, no caso ligações de hidrogênio entre os grupos carbamato, éster e hidroxilas terminais presentes na PU-es e os grupos anidrido do SMA.

Para verificar esta hipótese, foram preparadas por "casting", blendas SMA/PU-es (90/10) a partir de soluções em diferentes solventes, tetrahydrofurano (THF), dioxano e clorofórmio. Foram utilizados solventes com diferentes parâmetros de solubilidade,  $\delta$ , e poder de formação de ligações de hidrogênio ( $\delta_H$ ), Tabela II.1 <sup>[67]</sup>.

**Tabela II.1.** Parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) e seus componentes.

Solvente	$\delta$ (cal/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Poder de formação de ligação de H	$\delta_d$ (cal/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (cal/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_H$ (cal/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
THF	9,5	Moderado	8,2	2,8	3,9
Dioxano	10,0	Moderado	9,3	0,90	3,6
Clorofórmio	9,2	Fraco	8,7	1,5	2,8
Xileno	8,8	Fraco	8,7	0,50	1,5

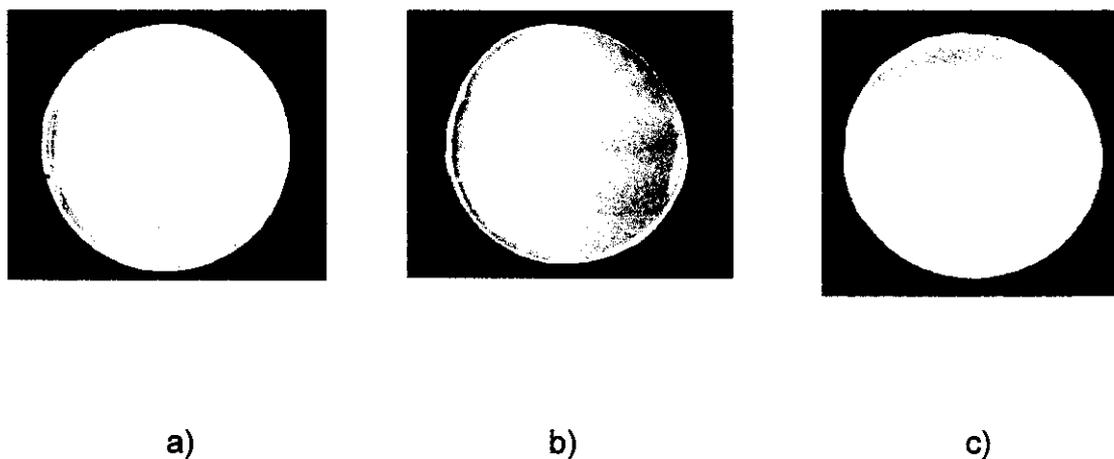
$\delta$ : parâmetro de solubilidade  $\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$

$\delta_d$ : componente devido à forças dispersivas

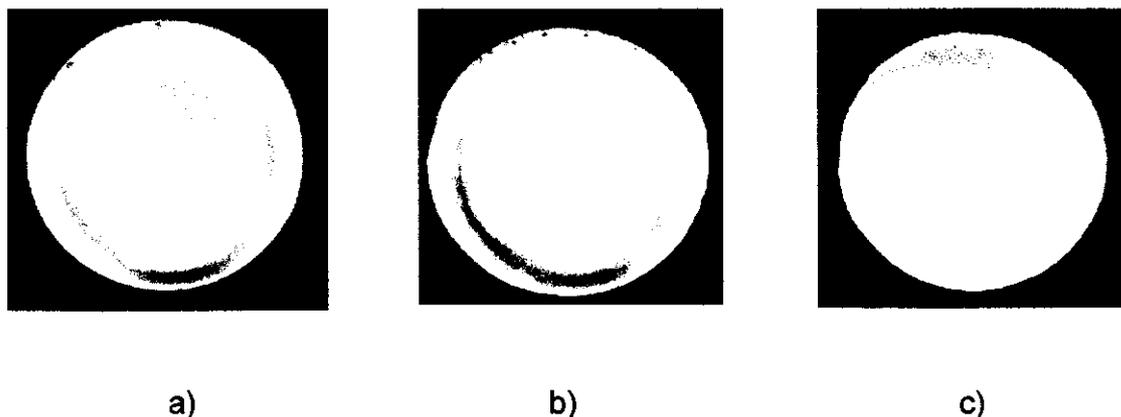
$\delta_p$ : componente devido à forças polares

$\delta_H$ : componente devido à ligações de hidrogênio

Os solventes THF e dioxano, entre os utilizados, apresentam o maior poder de formação de ligações de hidrogênio, podendo competir com os grupos polares presentes nas blendas, influenciando a dispersão. As blendas obtidas em solução em todos os solventes citados apresentaram separação de fases macroscópicas após a evaporação do solvente. Entretanto, as blendas SMA-PU-es obtidas por mistura mecânica apresentaram um comportamento diferente. Estas blendas após a solubilização em THF e evaporação deste, resultaram em filmes homogêneos não apresentando segregação de fases macroscópica (Figura II.2). Estes resultados indicam que a estabilização desta dispersão deve ocorrer devido à presença de um copolímero de enxertia gerado durante o processamento das blendas.

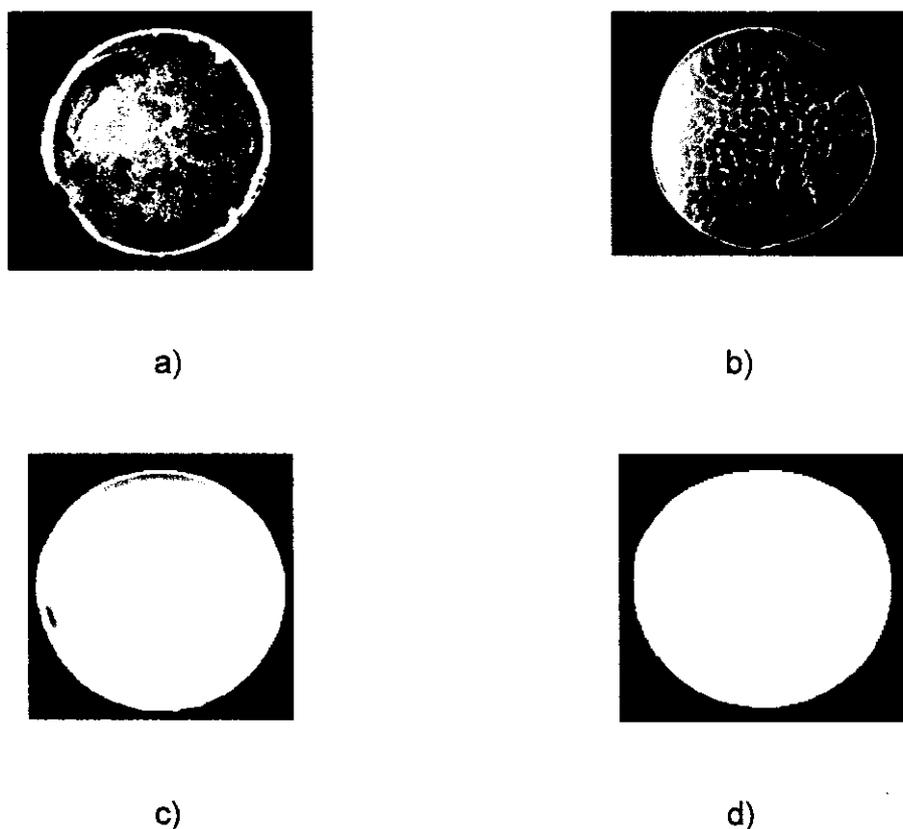


**Figura II.1.** Filmes obtidos por *casting* de soluções em xileno de blendas SMA/PU-es (90/10) obtidas por mistura mecânica: a) sem agente reticulante, b) em presença peróxido de dicumila, c) em presença de enxofre.



**Figura II.2.** Filmes obtidos por *casting* de soluções de THF de blendas SMA/PU-es (90/10) obtidas por mistura mecânica: a) sem agente reticulante, b) em presença de peróxido de dicumila, c) em presença de enxofre.

Como não foi possível encontrar um solvente adequado para o teste de solubilidade seletiva das misturas contendo a PU-et, uma vez que, os bons solventes para o PS e o SMA também solubilizavam a PU-et, uma mistura de PU-et e SMA foi preparada em solução de xileno. Observou-se que as blendas PS/PU-et e SMA/PU-et apresentaram separação de fases macroscópica após a remoção do solvente. Na Figura II.3-a, observa-se nitidamente a fase elastomérica segregada na região central do filme. Já o filme obtido por *casting* da blenda SMA/PU-et preparada através de mistura mecânica na ausência de agente reticulante, apresenta uma estrutura ramificada disposta homogeneamente por todo o filme (Figura II.3-b), a qual provavelmente seja composta pela PU-et. As blendas obtidas por mistura mecânica na presença dos agentes reticulantes, peróxido de dicumila ou enxofre, (Figura II.3-c e II.3-d), não apresentaram separação de fases macroscópica após a remoção do solvente. Estas diferenças com relação a separação de fases macroscópica no caso da blendas obtida na ausência de agente de reticulação deve estar associada ao teor de copolímero de enxertia formado, que provavelmente seja maior na presença do agente de reticulação.



**Figura II.3.** Filmes obtidos por *casting* das soluções de xileno, das blendas SMA/PU-et (90/10): a) blenda obtida em solução de xileno, b) blenda obtida por mistura mecânica sem agente reticulante, c) blenda obtida por mistura mecânica contendo peróxido de dicumila, c) blenda obtida por mistura mecânica contendo enxofre.

Em nenhum dos casos foi possível a determinação do grau de enxertia destes sistemas devido à dificuldade em se isolar o copolímero de enxertia.

### **III. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)**

Ainda com a finalidade de se verificar a ocorrência da formação do copolímero de enxertia utilizou-se a técnica de GPC.

Esta técnica foi utilizada por Pötschke, P. e cols. <sup>[84]</sup>, que estudaram as possíveis reações que ocorrem entre os grupos presentes em poliuretanas

termoplásticas (TPU) e os grupos reativos, anidrido maleico e ácido acrílico enxertados em cadeias de poliestireno. Uma poliuretana poliéter e o poli(estireno-co-anidrido maleico) contendo 14% em massa de anidrido maleico, foram misturados nas proporções de 90/10 % em massa. A blenda resultante foi analisada por GPC em dimetilformamida (DMF). Observou-se que a distribuição de massa molar permaneceu inalterada após os tempos de processamento utilizados, 10, 20 e 30 minutos. Porém, a curva de GPC obtida para a amostra processada durante 30 minutos apresentou um alargamento na região de maior massa molar, o que foi atribuído à formação de copolímero de enxertia. Este resultado é considerado pelo autor como inesperado, já que a enxertia de cadeias deveria causar um deslocamento de toda a curva para maiores valores de massa molar. Assim, a formação preferencial de moléculas com maiores massas molares é consistente apenas com a hipótese de múltiplas adições a uma mesma molécula. Isto significa que a superfície das partículas dispersas permanece aproximadamente inalterada durante o processo de mistura e uma molécula, uma vez reagida, permanece na interface por razões termodinâmicas, tendo assim, maior chance para reações adicionais. A integral da curva de distribuição de massa mostrou que apenas 1 a 2% de copolímero são gerados durante o processamento a 190°C por 30 minutos. Dessa forma, os autores concluíram que em experimentos usuais, onde os tempos de processamento estão próximos a 10 minutos, a quantidade de compatibilizante gerado *in situ* está abaixo de 0,1%, quantidade esta inferior à necessária para a estabilização da blenda. A baixa reatividade encontrada é atribuída à efeitos de segregação interfacial. A TPU é um copolímero em blocos, constituída de segmentos rígidos polares, e segmentos flexíveis de menor polaridade, os quais segregam fase, e a orientação em direção à interface dependerá do meio no qual a TPU está imersa.

Neste trabalho, foram avaliadas misturas SMA/PU obtidas no misturador mecânico contendo 20% em massa das PUs utilizadas, as quais foram comparadas à misturas obtidas em solução de THF, nas mesmas proporções. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela III.1.

**Tabela III.1.** Massa molar obtida por GPC para as blendas reativas SMA/PU contendo 20% em massa das poliuretanas poliéter e poliéster.

Blendas	$\overline{M}_w \cdot 10^3$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_z \cdot 10^3$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_{z+1} \cdot 10^3$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
SMA	293	451	652	1,96
SMA/PU-es (8/2) <sup>a</sup>	233	404	567	2,64
SMA/PU-es (8/2) <sup>b</sup>	255	575	1059	2,92
SMA/PU-et (8/2) <sup>a</sup>	262	428	613	2,47
SMA/PU-et (8/2) <sup>b</sup>	246	432	638	2,03

<sup>a</sup> Blendas obtidas em solução de THF.

<sup>b</sup> Blendas obtidas no misturador mecânico.

Os valores de  $\overline{M}_w$  obtidos para as blendas são inferiores ao encontrado para o SMA puro, o que era esperado já que as PUs possuem valores de massa molar média inferiores ao SMA. As pequenas diferenças observadas entre os valores de  $\overline{M}_w$  obtidos para blendas preparadas pelos diferentes métodos não são significativas, e portanto não podem ser utilizadas como indicio da ocorrência de uma reação entre os grupos anidrido do SMA e as PUs. Entretanto, assim como notado por Pötschke, P. e cols. <sup>[84]</sup>, observa-se que os valores de  $\overline{M}_z$  obtidos para as misturas contendo a PU-es obtidas por mistura mecânica são maiores que aqueles mostrados pelas blendas preparadas em solução. Porém, a maior diferença nos valores de massa molar é observada para o parâmetro  $\overline{M}_{z+1}$  obtido para as misturas SMA/PU-es (8/2) preparadas pelos diferentes métodos, sendo que o valor de  $\overline{M}_{z+1}$  observado para a blenda preparada por mistura mecânica é cerca de 2 vezes superior àquele encontrado para a blenda obtida em solução. Este resultado é mais uma evidência da formação de um copolímero de enxertia.

Guégan, P. e cols. <sup>[88]</sup> estudaram através de GPC, a formação de um copolímero de enxertia do tipo poliéster gerado *in situ* pela reação entre

poliestireno contendo grupos terminais ácido carboxílico e poli(metacrilato de metila) contendo grupos terminais epóxido. Neste caso também é observado o alargamento da curva de GPC na região de alta massa molar.

Os resultados de massa molar obtidos para as blendas contendo a PU-et praticamente não se alteram nas blendas obtidas pelos diferentes métodos. Este resultado está de acordo com os dados obtidos por Pötschke, P. e cols. <sup>[84]</sup>, onde a reação de enxertia em sistemas contendo poliuretana poliéter é observado em tempos de mistura de cerca de 30 minutos, tempo este superior ao utilizado neste trabalho (12 minutos). Também está de acordo com os resultados de solubilidade seletiva, onde filmes completamente homogêneos são obtidos apenas na presença de peróxido de dicumila ou enxofre, o qual deve promover a formação do copolímero de enxertia, uma vez que, a reatividade da poliuretana poliéter na presença do anidrido é menor com relação à encontrada na poliuretana poliéster.

#### IV – Copolímero de Enxertia: Possíveis Estruturas

O anidrido é um dos grupos funcionais mais utilizados em misturas reativas. A reação de polímeros contendo o grupo anidrido com poliamidas é bem descrita na literatura <sup>[20, 22, 82, 83]</sup> e envolve os grupos amida terminais, como é mostrado na Figura IV.1.

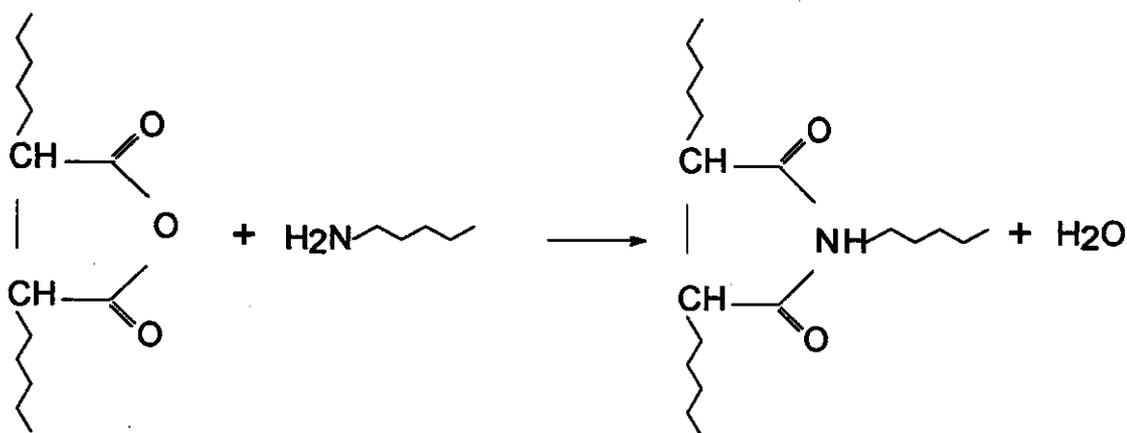
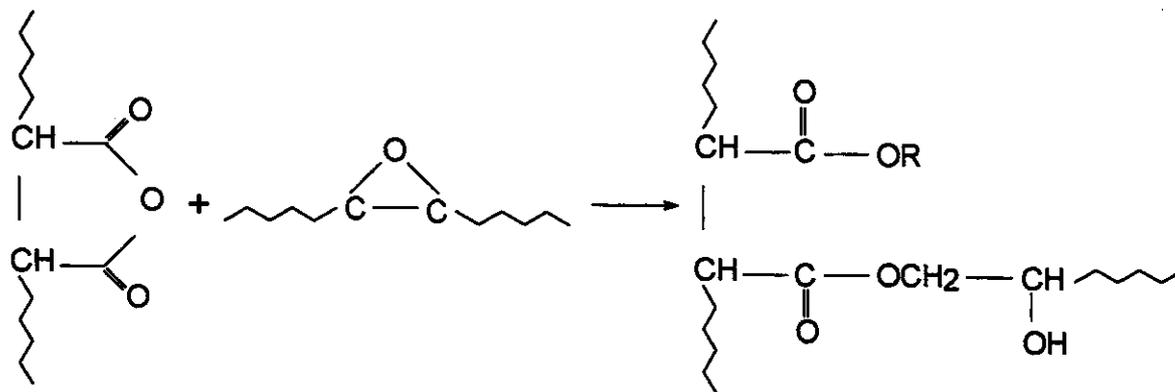


Figura IV.1. Reação entre polímeros funcionalizados com anidrido e amida.

Esta mesma reação é descrita em misturas reativas contendo polímeros funcionalizados com amidas <sup>[31, 32]</sup>.

Xanthos e cols. <sup>[20]</sup> descrevem a reação de MAN com polímeros contendo grupos epóxido, ocorrendo segundo esquema apresentado na Figura IV.2.



**Figura IV.2.** Reação entre polímeros funcionalizados com anidrido maleico e epóxido.

Na literatura <sup>[34, 35, 38, 40, 44, 52, 53]</sup> a compatibilização em sistemas contendo poliuretanas termoplásticas (TPU) é, em muitos casos, atribuída às interações por ligações de hidrogênio, que em geral, envolve o grupo NH da TPU. Há ainda a possibilidade de transesterificação <sup>[52]</sup> no caso em que poliuretanas poliésteres são utilizadas.

No sistema estudado deve-se considerar a interferência causada pela introdução dos agentes reticulante no sistema. Estes foram utilizados apenas com a finalidade de causar a reticulação das PUs, porém, a utilização de compostos que geram radicais livres promove a degradação do PS em sistemas processados a temperaturas em torno de 180°C <sup>[89]</sup>. Os radicais livres gerados pela rápida decomposição do peróxido de dicumila, provocam o surgimento de macroradicaís de PS, os quais são originados pela abstração do hidrogênio do grupo fenila. Esses macroradicaís sofrem desproporcionamento, originando cadeias de PS de menor massa molar. Quando o anidrido maleico está presente também há a geração de macroradicaís de PS, porém o desproporcionamento é limitado pela

formação de radicais PS-MAN•. Assim a extensão de degradação do PS por desproporcionamento é reduzida pela reação competitiva de radicais PS• com MAN<sup>[89]</sup>. Quando na presença das poliuretanas, estes radicais PS-MAN•, mais reativos que os radicais PS•, devem reagir com as cadeias das PUs atacando preferencialmente as insaturações, ou abstraindo prótons dos grupos CH<sub>2</sub> presentes nos segmentos flexíveis gerando, dessa forma, um copolímero de enxertia. Este é o mecanismo proposto para a enxertia de anidrido maleico em cadeias de poliolefinas<sup>[90]</sup>. Um mecanismo similar deve ocorrer quando as blendas contendo MAN são preparadas na presença do peróxido de dicumila.

O mecanismo de reticulação de elastômeros na presença de enxofre ainda não é bem compreendido, sendo propostos mecanismos radicalares e iônicos<sup>[91]</sup>. De qualquer modo, em ambos os casos há a geração de intermediários instáveis, que podem reagir com os grupos MAN, formando macroradiacais capazes de atacar as cadeias das poliuretanas.

Esta hipótese parece bem coerente, principalmente quando considera-se as blendas SMA/PU-et, onde em ensaios de solubilidade seletiva (Capítulo 2, item II) observam-se filmes macroscopicamente homogêneos apenas quando são utilizados peróxido de dicumila ou enxofre. Em blendas obtidas na ausência desses agentes, também deve haver macroradiacais PS-MAN• gerados pela degradação térmica, mas estes devem ocorrer em menor proporção, promovendo uma dispersão parcial da PU-et na matriz SMA, quando comparado à misturas que contem os agentes reticulantes. Além disso, a dispersão da PU-et em blendas obtidas em mistura mecânica sem a utilização de agentes reticulantes é superior à dispersão da fase elastomérica observada em misturas preparadas a partir de solução de xileno.

Em blendas PS/PU, também devem ser formados copolímeros de enxertia. Entretanto, devido à alta estabilidade do radical PS• e a reação preferencial de desproporcionamento da cadeia polimérica, a concentração de copolímero formado não é suficiente para se observar o seu efeito.

Em blendas SMA/PU-es, além das reações envolvendo radicais livres, há a possibilidade de ocorrer a reação de transesterificação envolvendo o grupo

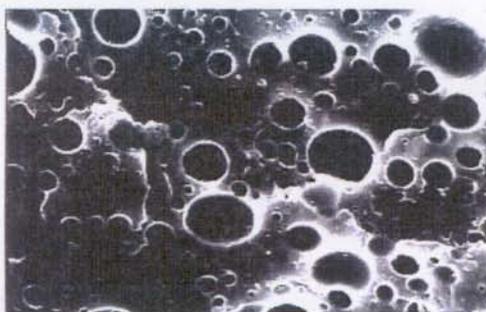
anidrido e o grupo éster, de forma similar ao que ocorre em blendas de policarbonato (PC) e poli(tereftalato de butileno) (PBT) [14, 15]. Há ainda a possibilidade de reação dos grupos anidrido com grupos terminais hidroxila ou ácido carboxílico, presentes nas PUs, que seguiria um mecanismo de reação semelhante ao mostrado na Figura IV.2.

Uma reação envolvendo os grupos carbamato é menos provável, já que este grupo possui uma amina secundária, que apresenta-se mais impedida que aminas primárias para uma reação como a descrita na Figura IV.1.

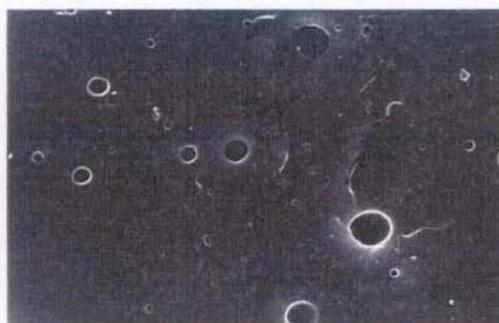
## CAPÍTULO 3: CARACTERIZAÇÃO DAS BLENIDAS

### I – Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

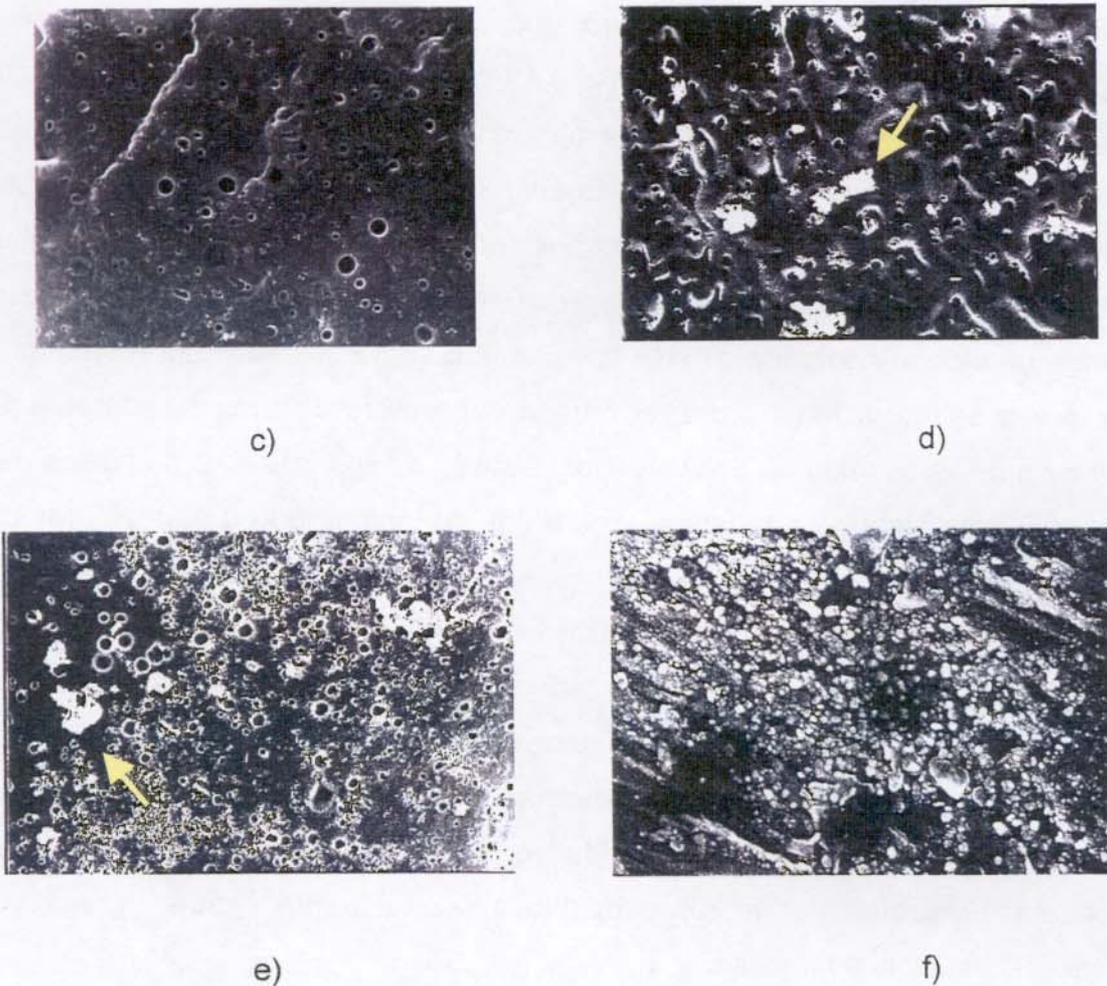
A influência da formação do copolímero de enxertia na morfologia das blendas foi avaliada através de microscopia eletrônica de varredura (SEM). A morfologia apresentada é de uma fase elastomérica dispersa na matriz vítrea. De um modo geral, o diâmetro dos domínios aumenta em função da concentração de elastômero, mas para uma mesma composição, o aumento do teor de MAN causa a redução do tamanho dos domínios. Por exemplo, em micrografias obtidas para as misturas contendo 20% em massa da PU-es com diferentes teores de MAN e reticuladas com peróxido de dicumila (Figura I.1), este comportamento é nitidamente observado. A fase elastomérica foi extraída conforme descrito em *Experimental*, item III.3.1.2.



a)



b)



**Figura I.1.** Micrografias (SEM) das blendas contendo 20% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila, contendo diferentes teores de anidrido: a) 0% (x 1500), b) 0,5% (x 1500), c) 1,0 % (x 1500), d) 3,0% (x 7500), e) 5,0% (x7500) e f) 7,0% (x 30.000).

Como pode ser observado pela seqüência de micrografias mostrada na Figura I.1, o aumento no teor de anidrido nas blendas causa uma redução drástica no tamanho dos domínios da PU-es. Este mesmo comportamento foi observado em blendas contendo 5 e 10% em PU-es reticuladas com peróxido de dicumila, bem como, nas respectivas blendas reticuladas com enxofre. Nota-se ainda, que os domínios são predominantemente esféricos e distribuídos de modo uniforme pela matriz. Nas blendas contendo 3,0% e 5,0% em MAN também são observados

aglomerados de partículas do elastômero, que parecem soltos da matriz (regiões apontadas nas micrografias, Figuras I.1-d e I.1-e) . Porém, como estas amostras foram submetidas à extração da fase elastomérica, a possibilidade de domínios de elastômero soltos sobre a matriz é pequena, estes na realidade, devem estar ligados quimicamente à ela através do copolímero de enxertia, o que não permitiu que fossem removidos durante a extração. Estes aglomerados são ainda mais evidentes na blenda contendo o SMA como matriz (Figura I.1-f). Esta morfologia indica que a estrutura mais provável para o copolímero de enxertia formado é aquela na qual as cadeias de SMA se ligam através de ligações C-C à cadeias da PU-es, seja pelo ataque de radicais livres ao grupo insaturado ou pela abstração de um próton de grupos  $\text{CH}_2$  presentes no segmento flexível (Capítulo 2, item IV). A morfologia mostrada nas Figuras I.1-d a I.1-f, sugere ainda que o aumento do teor de MAN causa um aumento do teor e na densidade de reticulação do copolímero de enxertia formado, que deve se localizar na interface. Assim, a altos teores de MAN, as partículas de poliuretana, parecem estar completamente envolvidas por uma superfície constituída por este copolímero de enxertia, que não pode ser extraído por hidrólise devido à sua estrutura ligada através de ligações C-C estáveis à hidrólise.

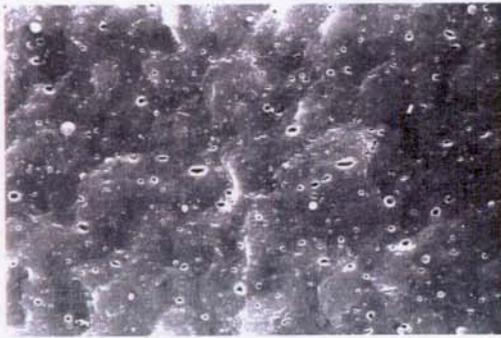
Na Figura I.2 são mostradas as micrografias obtidas para as blends contendo 10% em massa da PU-et, reticuladas com enxofre.



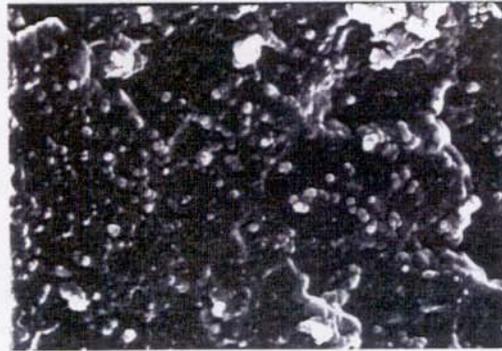
a)



b)



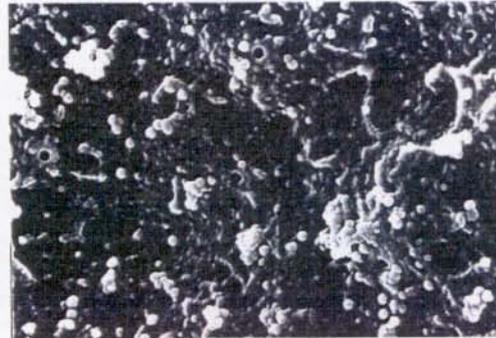
c)



d)



e)



f)

**Figura I.2.** Micrografias (SEM) das blendas contendo 10% da Pu-et, reticuladas com enxofre e contendo diferentes teores de anidrido maleico: a) 0% (x1500), b) 0,5% (x 1500), c) 1,0% (x 1500), d) 3,0% (x15.000), e) 5,0% (x 10.000) e f) 7,0% (x 20.000).

Neste caso também se observa uma drástica redução no tamanho dos domínios com o aumento no teor de anidrido. Os domínios da PU-et são predominantemente esféricos, e assim, como foi observado em blendas contendo a PU-es, estes são quase que completamente extraídos a baixos teores de MAN (Figura I.2-a a I.2-c). Porém, acima de 3,0% em massa de MAN os domínios da PU-et não são extraídos como pode ser visto pelas Figuras I.2-d a I.2-f. Dessa forma, o copolímero de enxertia formado é estável também a condições de

hidrólise em meio ácido, reforçando a hipótese deste copolímero entre o SMA e as poliuretanas conter ligações C-C entre as diferentes cadeias.

### 1.1 Diâmetro Médio Ponderado ( $\bar{d}_w$ )

Utilizando-se as micrografias obtidas por SEM determinou-se o diâmetro médio dos domínios através de um programa analisador de imagens, a partir do qual obtiveram-se os histogramas das diferentes blendas. Através destes resultados, foi possível determinar o diâmetro médio ponderado ( $\bar{d}_w$ ):

$$\bar{d}_w = \frac{\sum n_i^2 \bar{d}_i^2}{\sum n_i \bar{d}_i}$$

onde,  $n_i$  é o número de partículas que possui um determinado diâmetro médio  $\bar{d}_i$ .

Nas Tabelas I.1.1 e I.1.2, a dependência de  $\bar{d}_w$  em função do teor de anidrido é mostrada em blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre. Observa-se que o aumento no teor de anidrido causa uma redução no tamanho dos domínios independentemente do teor de PU-es. Enquanto o diâmetro das partículas de PU-es nas blendas contendo 10% do elastômero reticuladas com peróxido de dicumila é de cerca de 1  $\mu\text{m}$  para as misturas contendo até 1% em MAN, as blendas contendo 5 e 7% em MAN apresentam valores de  $\bar{d}_w$  bem inferiores à estes, sendo de 0,025  $\mu\text{m}$  e 0,0039  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O aumento no teor do elastômero para 20% em massa causa um aumento nos valores de  $\bar{d}_w$ , e neste caso o efeito no aumento do teor de MAN é mais acentuado.

**Tabela I.1.1.** Valores de  $\bar{d}_w$  e  $\bar{d}_i$  mínimo e máximo obtidos para as blendas contendo 10% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.

Reticulante MAN (% em massa)	Peróxido de dicumila			Enxofre		
	$\bar{d}_i$ mínimo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ máximo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_w$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ mínimo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ máximo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_w$ ( $\mu\text{m}$ )
0	0,10	2,90	1,20	0,10	2,2	0,90
0,5	0,10	3,30	1,30	0,10	2,1	0,70
1,0	0,10	2,30	0,71	0,10	3,3	0,90
5,0	-	-	-	0,0022	0,088	0,025
7,0	0,0025	0,025	0,0039	-	-	-

**Tabela I.1.2.** Valores de  $\bar{d}_w$  e  $\bar{d}_i$  mínimo e máximo obtidos para as blendas contendo 20% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.

Reticulante MAN (% em massa)	Peróxido de dicumila			Enxofre		
	$\bar{d}_i$ mínimo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ máximo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_w$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ mínimo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ máximo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_w$ ( $\mu\text{m}$ )
0	0,50	14,5	4,3	0,25	13,8	3,50
0,5	0,50	6,5	2,6	0,25	10,8	2,50
1,0	0,10	3,3	1,3	0,10	6,1	1,70
3,0	0,020	0,36	0,10	0,020	0,13	0,047
5,0	0,020	0,46	0,12	0,030	0,22	0,052
7,0	0,0050	0,12	0,021	-	-	-

Devido ao baixo contraste obtido nas micrografias das blendas contendo a PU-et, foi possível determinar-se  $\bar{d}_w$  apenas para as blendas contendo 10% em massa deste elastômero. A variação em  $\bar{d}_w$  em função do teor de MAN para essas

blendas reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre é mostrada na Tabela I.1.3.

Estas blendas apresentam maiores valores de  $\bar{d}_w$  que as respectivas blendas obtidas com a PU-es. Este fato deve estar associado à maior massa molar deste elastômero quando comparado à PU-es, o que o torna mais viscoso, principalmente após a adição do peróxido de dicumila, como pode ser observado nas curvas de torque (Capítulo 2, item I). As blendas obtidas com a PU-et na presença de peróxido de dicumila possuem domínios pelo menos 2 vezes maiores que aqueles observados em blendas obtidas com enxofre. Este fato pode estar associado ao tipo de reação que ocorre em cada caso. Enquanto o enxofre reage preferencialmente com as insaturações da cadeia de PU-et, o peróxido de dicumila gera radicais livres que podem causar reticulações em outros pontos dessa cadeia, podendo conduzir a uma maior densidade de reticulação. A reticulação atua no sentido de reduzir a capacidade de dispersão do elastômero na matriz termoplástica, chegando até mesmo a inibi-la.

Considerando-se que o tipo e a taxa de cisalhamento utilizados foram os mesmos para a obtenção das blendas, o tamanho da partícula da fase dispersa, segundo a equação de Taylor (equação 3, *Introdução, item 1.5*), será definido pelo balanço entre as forças viscosas, ou razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz, e a tensão interfacial. O aumento na concentração de anidrido, resulta na redução da tensão interfacial, tanto em blendas reticuladas com enxofre, como naquelas reticuladas com peróxido, causando a redução do tamanho dos domínios. Entretanto, o aumento no teor de MAN também causa um aumento da enxertia e reticulação envolvendo cadeias de SMA e PU, devendo conduzir a um aumento da viscosidade. Desta forma, a morfologia das blendas PS/PU compatibilizadas com SMA refletirá o balanço entre a concentração de copolímero de enxertia formado, que determina a tensão interfacial, e da sua densidade de reticulação, que influencia a viscosidade do meio.

**Tabela I.1.3.** Valores de  $\bar{d}_w$  e  $\bar{d}_i$  mínimo e máximo obtidos para as blendas contendo 10% em massa da PU-et, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.

Reticulante MAN (% em massa)	Peróxido de dicumila			Enxofre		
	$\bar{d}_i$ mínimo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ máximo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_w$ ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ mínimo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_i$ máximo ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{d}_w$ ( $\mu\text{m}$ )
0	0,30	6,5	2,6	0,10	2,1	1,4
0,5	0,50	8,5	3,7	0,050	2,1	0,55
1,0	0,25	7,3	2,5	0,50	2,1	0,54
3,0	0,040	0,48	0,16	0,010	0,43	0,073
5,0	0,020	0,35	0,081	0,010	1,29	0,15
7,0	0,020	0,29	0,072	0,010	0,26	0,070

Na literatura <sup>[23]</sup> alguns autores descrevem que para que se atinja a tenacificação de polímeros quebradiços como o PS, é necessário que as partículas de borracha apresentem diâmetro entre 1 e 3 $\mu\text{m}$  possuindo forte adesão interfacial. Há, porém, autores que descrevem tenacificação de PS com partículas possuindo uma distribuição de tamanho não muito estreita, desde que a maior parte delas possua um diâmetro médio inferior a 1 $\mu\text{m}$ . Há ainda trabalhos onde partículas possuindo diâmetro médio inferior à 0,2 $\mu\text{m}$  são eficientes na tenacificação de PS <sup>[23]</sup>. De acordo com estas faixas, as blendas contendo as diferentes poliuretanas que estariam dentro dos limites de diâmetro médio ótimo para a tenacificação do PS seriam aquelas contendo até 1% em massa de anidrido.

## **II. Propriedade Mecânicas**

### **II.1 Ensaios de Flexão**

Nestes ensaios foram obtidos os valores de tensão de flexão máxima ( $T_{fm}$ ), deformação na ruptura ( $D_r$ ) e o módulo de elasticidade ( $E$ ), segundo a norma ASTM D 790 para as diferentes blendas. Neste item serão apresentados os resultados experimentais em função do tipo e concentração do elastômero, do teor de anidrido e do reticulante. No item IV estes resultados serão discutidos juntamente com as propriedades dinâmico-mecânicas.

Em polímeros vítreos como o poliestireno (PS), o mecanismo de fratura é governado pelo aparecimento de microfibrilações (crazes). As microfibrilações são deformações plásticas que ocorrem na direção perpendicular à tensão aplicada, e eventualmente chegam à fratura se submetidas à tensões suficientes. As microfibrilações se diferenciam das trincas (cracks), uma vez que são estabilizadas por uma rede de fibrilas orientadas e intercaladas por vazios, que reduzem a tendência da formação de uma trinca catastrófica. O diâmetro de uma microfibrila pode variar de 5 a 30 nanômetros <sup>[92, 93]</sup>. Ao contrário do estiramento de uma borracha ou de um material dúctil como o cobre, o processo de microfibrilação ocorre sem contração lateral. Como resultado a fração volumétrica do polímero no processo de microfibrilação aumenta, sendo proporcional à razão de estiramento na microfibrilação. A fração volumétrica da microfibrilação depende ainda da temperatura, tempo sob tensão, e grau de intumescimento do agente plastificante. Na realidade o aumento em qualquer um desses fatores leva à formação de estruturas mais espaçadas e fracas, podendo conduzir à evolução das microfibrilações para trincas <sup>[92]</sup>. O início da microfibrilação em polímeros amorfos é atribuído à possíveis defeitos ou impurezas do material <sup>[92]</sup>.

Um dos mecanismos de propagação da microfibrilação está relacionado à diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero causada pelo fornecimento de energia mecânica. A energia concentrada nas extremidades da microfibrilação é suficiente para aumentar a mobilidade das cadeias e, portanto,

reduzir a Tg do material polimérico a temperatura do ensaio, causando o escoamento das cadeias <sup>[92, 94]</sup>.

Em polímeros vítreos tenacificados com borracha, tal como o poliestireno de alto impacto, HIPS, alguns fatores fundamentais devem ser considerados como determinantes das propriedades mecânicas deste. Estes fatores são o tamanho, adesão, dispersão e morfologia da fase elastomérica. As partículas de borracha devem iniciar um grande número de microfibrilações na matriz vítrea, e também devem controlar o crescimento das microfibrilações impedindo que ocorra uma fratura prematura. Bandas de cisalhamento, microfibrilação e cavitação são conhecidos como mecanismos de fratura em polímeros tenacificados <sup>[95]</sup>.

As bandas de cisalhamento são formadas pelo deslizamento de planos específicos. Esta deformação representa uma resposta não elástica do material quando este é submetido à uma tensão, e constitui um importante mecanismo de absorção de energia. Este tipo de deformação é predominante em materiais que apresentam alta densidade de entrelaçamento, sendo que em polímeros onde a densidade de entrelaçamento é baixa, o mecanismo de deformação predominante é o de microfibrilação <sup>[94]</sup>.

A cavitação pode ocorrer na partícula de borracha ou na interface entre as partículas de borracha e a matriz vítrea. Os detalhes sobre estes mecanismos ainda não são bem conhecidos <sup>[96]</sup>. Alguns estudos de microscopia eletrônica de transmissão tem demonstrado que fenômenos como a microfibrilação e escoamento sob tensão estão associados à cavitação de partículas poliméricas. Observações mostram que as partículas de borracha em materiais tenacificados não apenas atuam como concentradores de tensões, mas também que a cavitação destas partículas durante processos de deformação podem aliviar tensões triaxiais, através de extensivos escoamentos ao redor da matriz, precedendo os processos de microfibrilação <sup>[94]</sup>.

**Blendas Contendo a PU-es**

Os diferentes parâmetros obtidos a partir dos ensaios mecânicos de flexão em função do teor de anidrido, obtidos para as blendas contendo diferentes teores de elastômero, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre, encontram-se nas Tabelas II.1.1 a II.1.3.

**Tabela II.1.1.** Tensão de flexão máxima ( $T_{fm}$ ), deformação na ruptura ( $D_r$ ) e módulo elástico (E) para as blendas contendo 5% em massa da PU-es reticuladas com peróxido de dicumila.

MAN (% em massa)	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)
0	$21,8 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,3$
0,5	$18,0 \pm 0,7$	$1,8 \pm 0,1$	$3,1 \pm 0,4$
1,0	$17,0 \pm 1,5$	$1,8 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$
3,0	$16,0 \pm 1,9$	$1,7 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,4$
5,0	$16,4 \pm 1,0$	$1,6 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,3$
7,0	$22,7 \pm 1,4$	$2,3 \pm 0,1$	$3,6 \pm 0,2$
PS	$20,3 \pm 1,4$	$2,2 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,5$

**Tabela II.1.2.** Tensão de flexão máxima ( $T_{fm}$ ), deformação na ruptura ( $D_r$ ) e módulo elástico (E) para as blendas contendo 10% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.

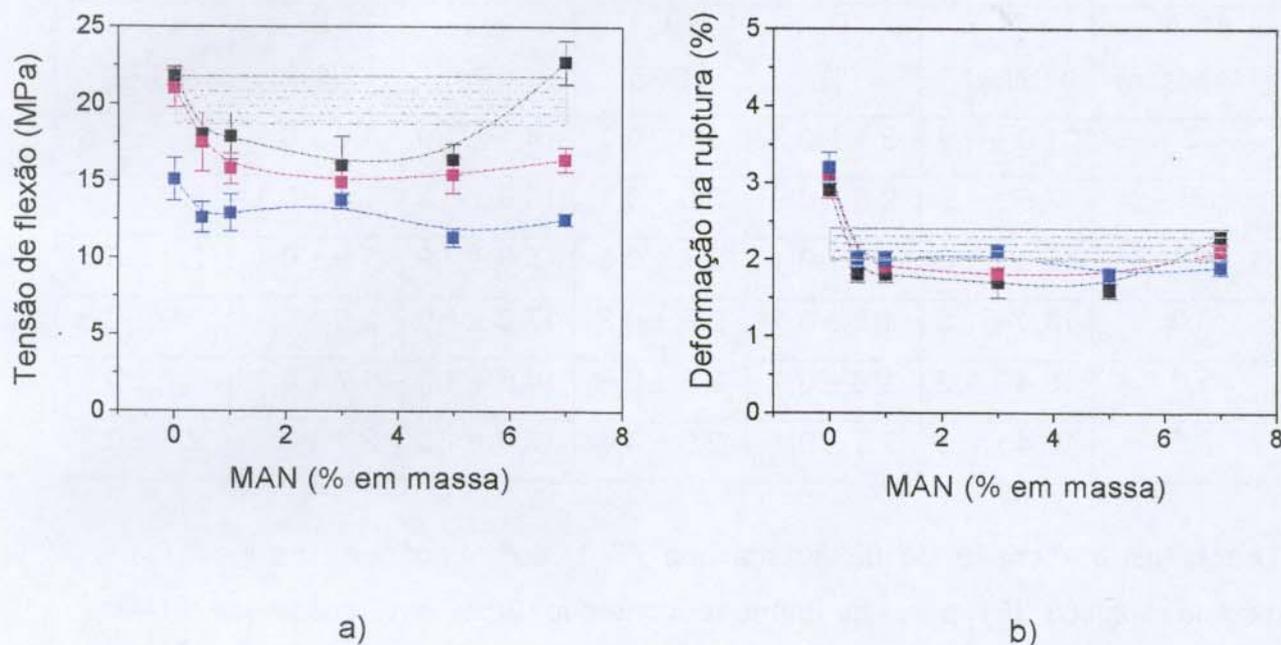
MAN (% massa)	Peróxido de dicumila			Enxofre		
	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)
0	21,0 ± 1,2	3,1 ± 0,3	3,0 ± 0,2	14,1 ± 1,0	1,8 ± 0,1	2,7 ± 0,6
0,5	17,5 ± 1,9	2,0 ± 0,2	3,0 ± 0,1	14,8 ± 0,9	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,2
1,0	15,8 ± 1,0	1,9 ± 0,1	2,7 ± 0,3	15,0 ± 0,9	1,9 ± 0,1	2,9 ± 0,3
3,0	14,9 ± 1,3	1,8 ± 0,1	2,8 ± 0,3	17,0 ± 1,0	2,0 ± 0,1	2,9 ± 0,3
5,0	15,4 ± 1,2	1,8 ± 0,1	2,9 ± 0,3	14,6 ± 1,0	1,7 ± 0,1	2,7 ± 0,1
7,0	16,4 ± 0,8	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,4	17,0 ± 1,3	2,1 ± 0,1	2,8 ± 0,3

**Tabela II.1.3.** Tensão de flexão máxima ( $T_{fm}$ ), deformação na ruptura ( $D_r$ ) e módulo elástico (E) para as blendas contendo 20% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.

MAN (% massa)	Peróxido de dicumila			Enxofre		
	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)
0	15,1 ± 1,4	3,2 ± 0,2	1,8 ± 0,1	15,5 ± 0,9	3,6 ± 0,4	1,9 ± 0,5
0,5	12,6 ± 1,0	2,0 ± 0,1	1,9 ± 0,2	13,3 ± 1,0	3,5 ± 0,1	1,9 ± 0,2
1,0	12,9 ± 1,2	2,0 ± 0,1	2,5 ± 0,4	16,8 ± 0,8	3,4 ± 0,2	1,9 ± 0,1
3,0	13,7 ± 0,5	2,1 ± 0,1	2,4 ± 0,2	12,2 ± 0,2	1,9 ± 0,1	2,1 ± 0,2
5,0	11,6 ± 0,6	1,8 ± 0,1	2,0 ± 0,3	11,6 ± 1,1	2,0 ± 0,2	1,9 ± 0,5
7,0	12,5 ± 0,4	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,3	13,4 ± 1,7	2,0 ± 0,2	2,1 ± 0,6

Na Figura II.1.1 são mostrados os gráficos de tensão de flexão máxima e deformação na ruptura para as blendas contendo 5, 10 e 20% em massa da PU-

es reticuladas com peróxido de dicumila. O valor de resistência ao impacto para o PS, considerando-se seu desvio, também foi incluído nas figuras para a comparação com os demais resultados.

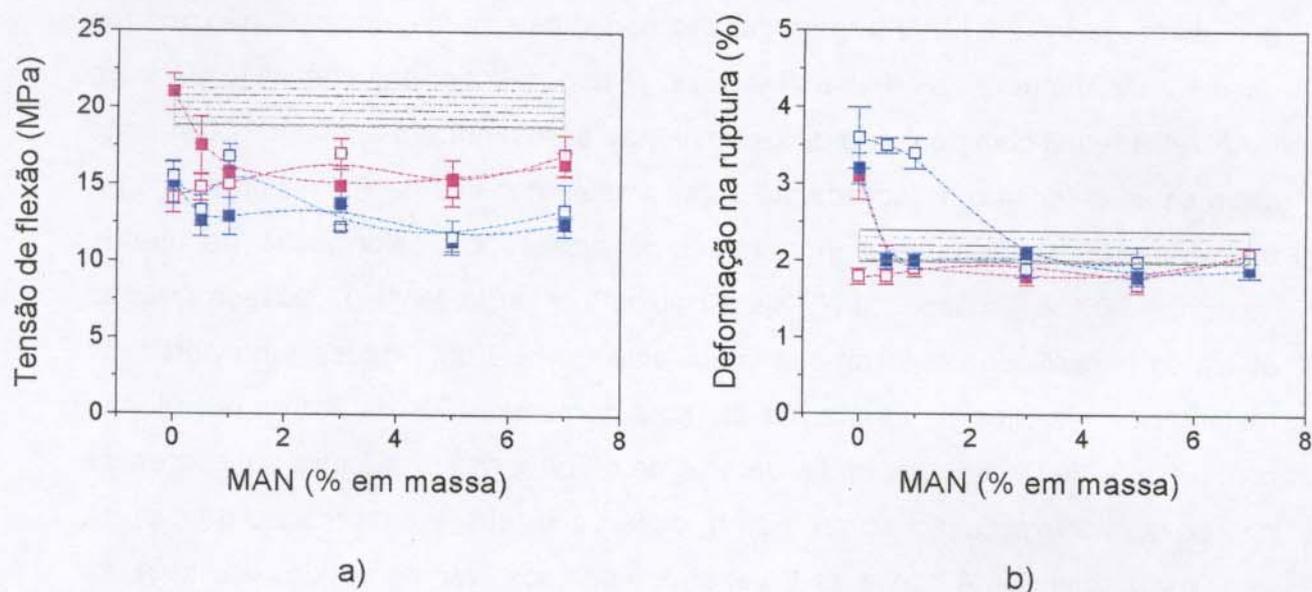


**Figura II.1.1.** Propriedades mecânicas de flexão obtidas para as blendas contendo ■ 5, ■ 10 e ■ 20% em massa de PU-es reticuladas com peróxido de dicumila: a) tensão de flexão máxima e b) deformação na ruptura. As regiões hachuradas correspondem às propriedades de flexão do PS.

Pela Figura II.1.1-a observa-se que a tensão de flexão máxima decai quando o teor de elastômero aumenta, independentemente do teor de MAN, como era esperado, uma vez que, esta propriedade reflete a rigidez da matriz. Com relação à variação no teor de MAN, de um modo geral, observa-se que a tensão de flexão máxima diminui, passando por um mínimo em torno de 1,0% de MAN, e volta a aumentar a maiores teores de anidrido. Este último efeito pode ser entendido considerando-se que o aumento no teor de MAN causa um enrijecimento da matriz. A deformação na ruptura praticamente não se altera

quando se utilizam diferentes teores da PU-es, ou quando o teor de MAN é aumentado, sendo que a deformação nas blendas é próxima a obtida para o PS puro.

Na Figura II.1.2 é mostrada a influência do agente reticulante nas blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es.



**Figura II.1.2.** Influência do reticulante nas propriedades mecânicas de flexão das blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es. Os símbolos cheios são relativos às blendas obtidas em presença de peróxido de dicumila e os símbolos vazios às blendas obtidas em presença de enxofre: a) tensão de flexão máxima e b) deformação na ruptura. As regiões hachuradas correspondem às propriedades de flexão do PS.

As blendas contendo 10% em massa da PU-es reticuladas com peróxido de dicumila contendo até 0,5% em MAN apresentam valores de tensão de flexão máxima ligeiramente superiores aos demais, estando na faixa de tensão do PS puro (Figura II.1.2-a). As demais blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es,

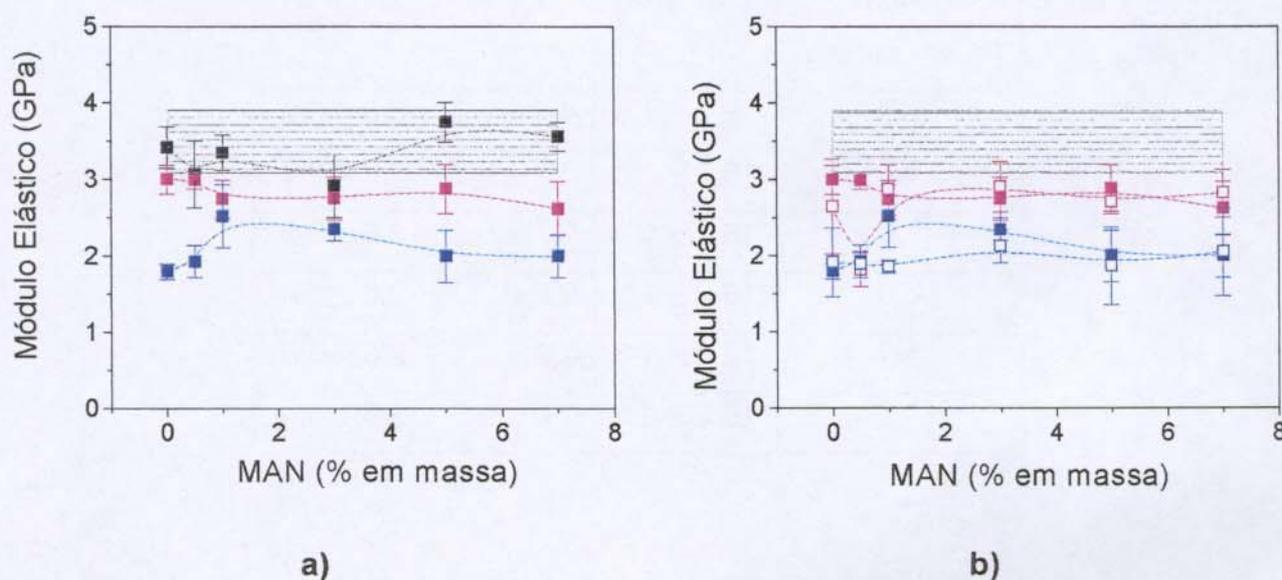
reticuladas com enxofre ou com peróxido de dicumila, mostram valores de tensão de flexão máxima próximos entre si.

Com relação à deformação na ruptura (Figura II.1.2-b), nota-se que as misturas obtidas com 20% em massa da PU-es e reticuladas com enxofre mostram valores de deformação na ruptura superiores aos demais no caso das blendas que contem até 1% em MAN. Esse resultado está de acordo com a faixa de diâmetro médio ótimo previsto para se obter a tenacificação do PS <sup>[23]</sup>, sendo que acima de 1% em MAN o tamanho dos domínios é muito reduzido, não apenas nestas, mas também nas demais blendas. O fato das blendas contendo 20% em MAN reticuladas com peróxido de dicumila não apresentarem este comportamento deve estar associado à degradação sofrida pelas cadeias de PS na presença do peróxido. Dessa forma, o ganho nas propriedades de deformação da blenda contendo 20% em massa da PU-es e baixos teores de MAN é ocultado quando utiliza-se o peróxido como agente reticulante, já que este causa uma perda de resistência mecânica da matriz. As blendas contendo 10% da PU-es reticuladas com enxofre deveriam apresentar valores de deformação na ruptura superiores de acordo com a explicação acima, porém observa-se que a deformação na ruptura para essas blendas é cerca de 2 vezes inferior aos valores obtidos em blendas contendo 20% da PU-es reticuladas com enxofre. Esse resultado pode ser entendido considerando-se principalmente a distância entre as partículas de elastômero na matriz. Na literatura <sup>[95]</sup> é proposto que blendas poliméricas são tenacificadas apenas quando atinge-se uma distância crítica entre as partículas da fase dispersa. Segundo a teoria de Wu, citada por Schneider, M. e cols. <sup>[95]</sup>, esta distância é uma propriedade característica da matriz polimérica para uma determinada taxa e temperatura de deformação. Quando a concentração crítica de partículas é excedida, não é possível a formação de microfibrilas adicionais e, portanto, não há melhora na resistência mecânica da blenda além de um determinado valor, após o qual atinge-se um patamar. Quando a concentração da fase dispersa está abaixo da concentração crítica de partículas, a distância média entre as partículas é grande o suficiente para permitir o crescimento livre das microfibrilações conduzindo à quebra prematura da blenda <sup>[95]</sup>. O comportamento

de deformação na ruptura observado em blendas contendo 10% da PU-es reticuladas com enxofre em relação à blenda contendo 20% de elastômero está de acordo com a concentração de fase dispersa abaixo da concentração crítica para que se possa retardar o crescimento das microfibrilações e dessa forma, impedir a quebra catastrófica do material.

Na Figura II.1.3 são mostrados os gráficos do módulo elástico em função do teor de MAN para as diferentes blendas.

O módulo elástico em função do teor de elastômero e de MAN apresenta um perfil semelhante ao encontrado para a tensão de flexão máxima, em blendas reticuladas com peróxido de dicumila (Figura II.1.3-a). Este parâmetro não é influenciado pelo tipo de agente reticulante utilizado, como pode ser observado pela Figura II.1.3-b.



**Figura II.1.3.** Módulo elástico em função do teor de MAN para as blendas contendo ■ 5, ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-es: a) blendas reticuladas com peróxido de dicumila e b) blendas contendo os diferentes reticulantes, os símbolos cheios se referem às blendas reticuladas com peróxido de dicumila e os símbolos vazios às blendas reticuladas com enxofre. As regiões hachuradas correspondem à faixa de módulo elástico do PS.

**Blendas Contendo a PU-et**

Os valores de tensão de flexão máxima e deformação na ruptura obtidos para as blendas contendo diferentes teores de PU-et e MAN, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre, são apresentados nas Tabelas II.1.4 a II.1.6.

**Tabela II.1.4.** Tensão de flexão máxima ( $T_{fm}$ ), deformação na ruptura ( $D_r$ ) e módulo elástico (E) obtidos para as blendas contendo 5% em massa da PU-et reticuladas com peróxido de dicumila.

MAN (% em massa)	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)
0	$19,3 \pm 1,6$	$4,6 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,2$
0,5	$18,2 \pm 1,4$	$3,4 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$
1,0	$18,1 \pm 1,4$	$2,7 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,5$
3,0	$18,2 \pm 1,5$	$2,6 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,4$
5,0	$17,0 \pm 1,3$	$2,2 \pm 0,1$	$2,8 \pm 0,6$
7,0	$16,2 \pm 0,8$	$2,0 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,4$

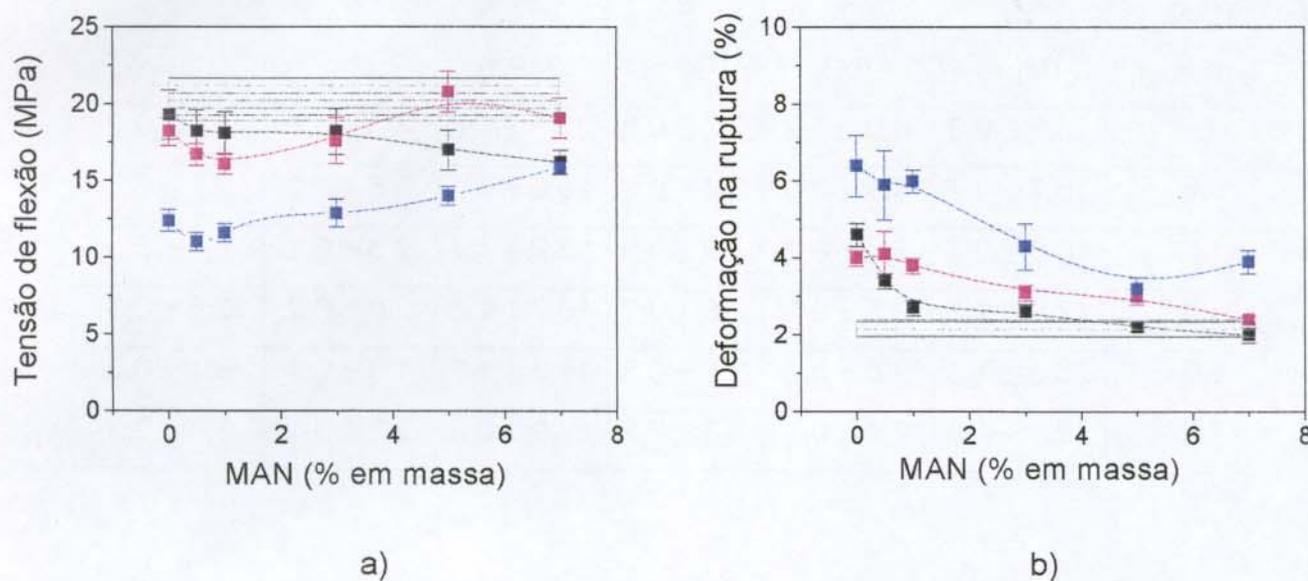
**Tabela II.1.5.** Tensão de flexão máxima ( $T_{fm}$ ), deformação na ruptura ( $D_r$ ) e módulo elástico (E) obtidos para as blendas contendo 10% em massa da PU-et, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.

MAN (% massa)	Peróxido de dicumila			Enxofre		
	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)
0	18,2 ± 0,9	4,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2	22,1 ± 1,8	4,3 ± 0,8	3,1 ± 0,2
0,5	16,7 ± 0,7	4,1 ± 0,6	2,4 ± 0,3	19,0 ± 0,7	2,5 ± 0,2	2,7 ± 0,6
1,0	16,6 ± 0,7	3,8 ± 0,2	2,0 ± 0,5	18,2 ± 1,7	2,3 ± 0,2	2,7 ± 0,5
3,0	17,6 ± 1,5	3,1 ± 0,2	2,5 ± 0,2	16,7 ± 1,8	2,0 ± 0,2	2,6 ± 0,3
5,0	20,8 ± 1,3	3,0 ± 0,2	2,8 ± 0,3	16,3 ± 1,5	1,9 ± 0,1	3,1 ± 0,5
7,0	19,1 ± 1,3	2,4 ± 0,1	2,6 ± 0,2	17,9 ± 0,6	2,2 ± 0,1	3,0 ± 0,3

**Tabela II.1.6.** Tensão de flexão máxima ( $T_{fm}$ ), deformação na ruptura ( $D_r$ ) e módulo elástico (E) obtidos para as blendas contendo 20% em massa da PU-et, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.

MAN (% massa)	Peróxido de dicumila			Enxofre		
	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)	$T_{fm}$ (MPa)	$D_r$ (%)	E (GPa)
0	12,4 ± 0,7	6,4 ± 0,8	1,5 ± 0,3	12,7 ± 0,9	5,2 ± 0,2	1,8 ± 0,2
0,5	11,0 ± 0,6	5,9 ± 0,9	1,7 ± 0,3	11,4 ± 0,7	4,2 ± 0,3	1,7 ± 0,3
1,0	11,6 ± 0,6	6,0 ± 0,3	1,6 ± 0,3	12,3 ± 0,8	2,5 ± 0,2	1,9 ± 0,2
3,0	12,9 ± 0,9	4,3 ± 0,6	1,7 ± 0,2	13,4 ± 0,3	2,7 ± 0,2	1,8 ± 0,4
5,0	14,0 ± 0,6	3,2 ± 0,3	1,9 ± 0,2	13,5 ± 1,4	2,7 ± 0,1	2,0 ± 0,2
7,0	15,9 ± 0,4	3,9 ± 0,3	2,2 ± 0,2	13,1 ± 1,3	3,2 ± 0,3	1,6 ± 0,3

Na Figura II.1.4 são mostrados os valores de tensão de flexão máxima e deformação na ruptura em função do teor de MAN para as blendas contendo 5, 10 e 20% em massa da PU-et reticuladas com peróxido de dicumila.



**Figura II.1.4.** Propriedades mecânicas de flexão obtidas para as blendas contendo ■ 5, ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-et: a) tensão de flexão máxima em função do teor de MAN e b) deformação na ruptura em função do teor de MAN. As regiões hachuradas correspondem às propriedades de flexão do PS.

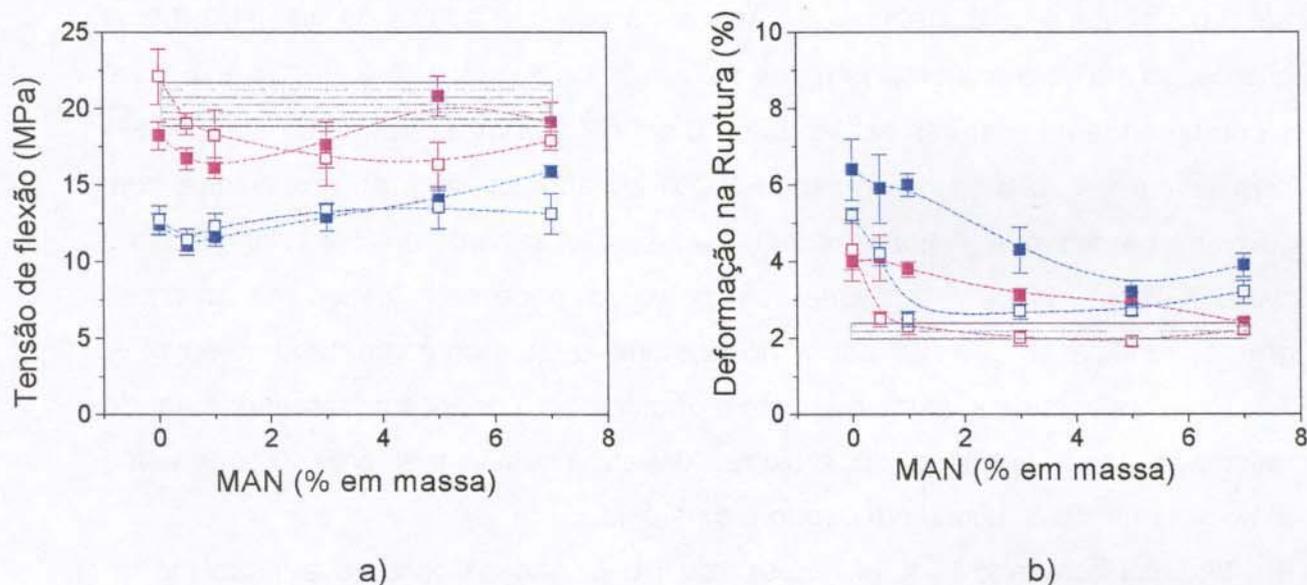
As blendas contendo a PU-et apresentam comportamento de tensão de flexão máxima semelhante ao observado para as respectivas blendas contendo a PU-es (Figura II.1.4-a e II.1.1-a, respectivamente). As blendas contendo 5 e 10% em massa da PU-et apresentam valores de tensão de flexão próximos, enquanto em blendas contendo 20% da PU-et observa-se uma diferença mais acentuada. Mas, a tendência é a queda na tensão de flexão máxima com o aumento no teor de elastômero.

Como observado para as respectivas blendas contendo a PU-es, nota-se uma queda nos valores de tensão de flexão entre 0,5 e 1,0% em MAN, sendo que

a 3,0% em MAN este valor volta a aumentar, independentemente do teor de elastômero.

Com relação ao comportamento de deformação na ruptura em função do teor de elastômero (Figura II.1.4-b), observa-se um aumento no valor deste parâmetro quando a concentração da PU-et é variada de 5 a 20% em massa, notando-se que todas as blendas apresentam valores de deformação superiores ao encontrado para o PS, com exceção das blendas contendo 5% da PU-et e teores de MAN superiores a 3,0%. Os valores de deformação na ruptura diminuem em função do teor de MAN, independentemente do teor de elastômero utilizado.

O efeito da adição de diferentes agentes reticulantes é mostrado na Figura II.1.5.



**Figura II.1.5.** Influência do reticulante nas propriedades mecânicas de flexão das blendas contendo ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-et. Os símbolos cheios são relativos às blendas obtidas com peróxido de dicumila e os símbolos vazios às blendas obtidas com enxofre: a) tensão de flexão máxima e b) deformação na ruptura. As regiões hachuradas correspondem às propriedades de flexão do PS.

Pela Figura II.1.5-a observa-se que as blendas reticuladas com enxofre contendo teor de PU-et de 10% em massa e teores de MAN até 1,0% apresentam valores de tensão de flexão superiores aos encontrados nas respectivas blendas reticuladas com o peróxido de dicumila, sendo estes semelhantes ao valor de tensão do PS. Este resultado deve estar associado à degradação da matriz de PS quando na presença de peróxido, a qual é minimizada quando aumenta-se o teor de MAN <sup>[89]</sup>. Dessa forma, acima de 1,0% em MAN a tensão de flexão nessas blendas é muito próxima, com exceção da blenda contendo 5% em MAN reticulada com peróxido de dicumila.

Este comportamento pode ser atribuído ainda ao diâmetro médio encontrado para os domínios da PU-et nas blendas reticuladas com peróxido de dicumila, que é superior ao encontrado em blendas reticuladas com enxofre a teores de MAN de até 3,0% (Tabela I.1.3, Capítulo 3). Assim, parece que a faixa de diâmetro médio que causa melhora nas propriedades de tensão de flexão está entre 1,4 e 0,2  $\mu\text{m}$ , e compreende as misturas contendo de 0 a 1,0% em massa de MAN, reticuladas com enxofre, e a mistura contendo 3,0% em massa de MAN, reticulada com peróxido de dicumila. A maior tensão de flexão observada em blendas contendo 5,0 e 7,0% em MAN, reticuladas com peróxido, pode estar associada ao maior grau de reticulação que este causa no elastômero, quando comparado ao enxofre. Assim, estes domínios, ainda que sejam praticamente do mesmo tamanho quando reticulados com peróxido ou enxofre, devem possuir melhores propriedades elásticas quando o reticulante usado é o peróxido.

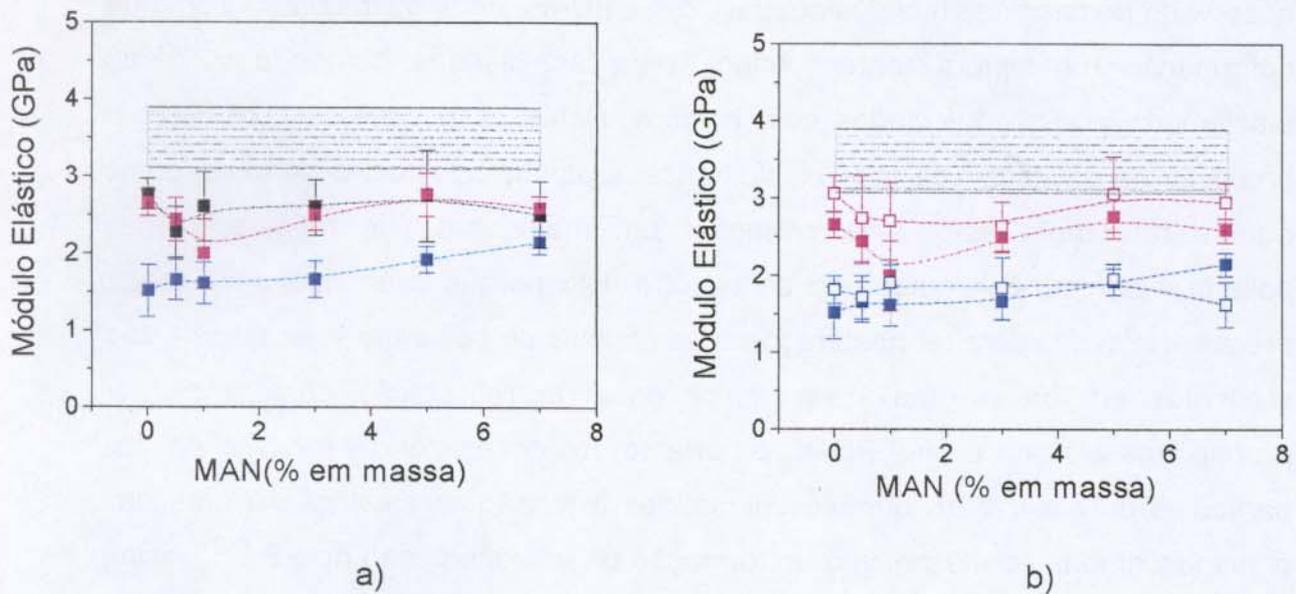
Em blendas contendo 20% em massa de PU-et não se observa a influencia do reticulante sobre a tensão de flexão. Isto deve ser devido à maior quantidade de elastômero utilizada nestas blendas em relação àquelas contendo 10% da PU-et, o que deve se sobrepor ao efeito da degradação da matriz causada pela utilização do peróxido.

Quanto ao comportamento de deformação na ruptura, observa-se que as blendas contendo 20% em massa da PU-et e teores de MAN de até 1% em massa reticuladas com peróxido de dicumila, apresentam os maiores valores de deformação na ruptura, sendo estes cerca de 3 vezes superiores ao valor

encontrado para o PS puro (Figura II.1.5-b). Acima de 1% em MAN há uma queda brusca nos valores de deformação na ruptura. Este resultado é contrário ao observado no caso das blendas obtidas com a PU-es, onde os maiores valores de deformação na ruptura foram obtidos para as blendas contendo 20% do elastômero, porém, reticuladas com enxofre. Neste caso deve-se considerar o processo de cavitação da fase elastomérica. Quando utiliza-se o peróxido como agente reticulante este deve promover um maior grau de reticulação nas poliuretanas, quando comparado ao enxofre, isto porque o enxofre deve reagir preferencialmente com as insaturações das cadeias de poliuretana, as quais estão presentes em baixo grau. Este maior grau de reticulação confere melhor propriedade elástica à fase PU-et, e portanto, maior resistência à cavitação das partículas de elastômero quando submetidas à tensão. A cavitação é uma das principais etapas no mecanismo de formação de microfibrilação no PS<sup>[95]</sup>, assim, um maior grau de reticulação do elastômero deve conduzir a maior resistência à cavitação deste, aumentando a deformação da blenda antes da ruptura, quando comparada à PU-et reticulada com enxofre. A degradação da matriz causada pela utilização do peróxido deve ocorrer da mesma forma que em blendas contendo a PU-es, porém neste caso o ganho de elasticidade da fase poliuretana deve superar a perda de resistência da matriz devido à degradação.

Na Figura II.1.6 é mostrado o módulo elástico para as diferentes blendas contendo a PU-et.

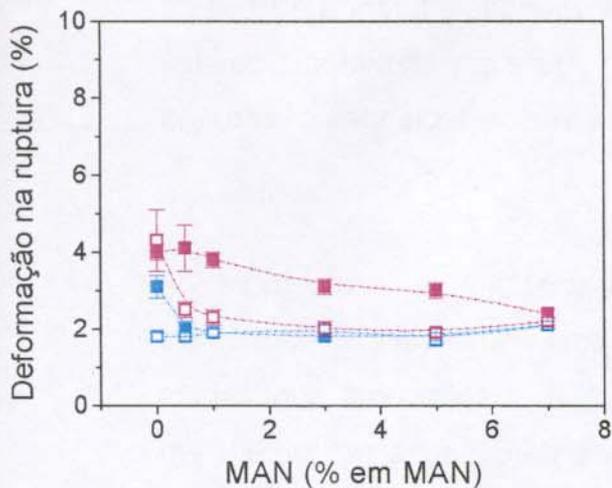
Assim como foi observado para as blendas contendo a PU-es, o módulo elástico apresenta um comportamento similar ao observado para a tensão de flexão, tanto com relação ao teor de elastômero como em relação ao teor de MAN (Figura II.1.6-a).



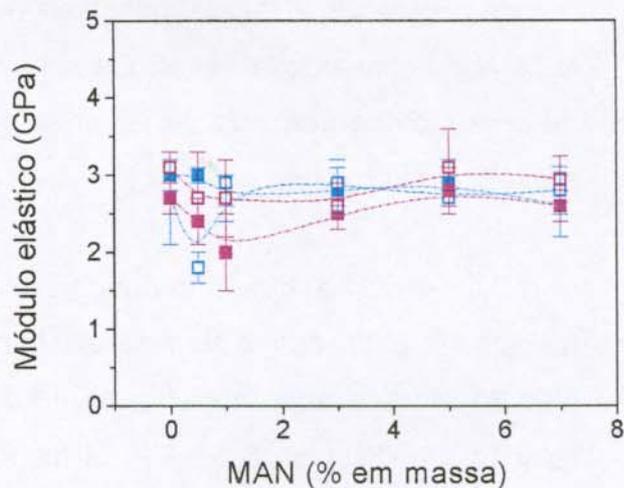
**Figura II.1.6.** Módulo elástico em função do teor de MAN para as blendas contendo ■ 5, ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-et: a) blendas reticuladas com peróxido de dicumila e b) blendas contendo os diferentes reticulante, os símbolos cheios se referem às blendas reticuladas com peróxido de dicumila e os símbolos vazios às blendas reticuladas com enxofre. As regiões hachuradas correspondem ao módulo do PS.

#### ***Comparação do efeito causado nas propriedades mecânicas de flexão pela adição dos diferentes elastômeros à matriz***

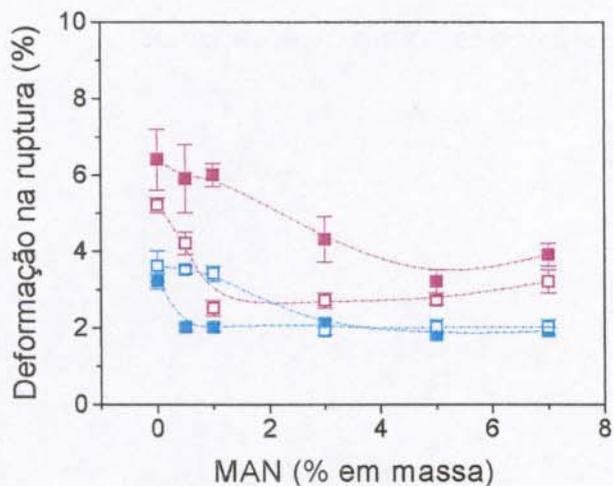
A influência causada pela adição dos diferentes elastômeros à matriz nas propriedades mecânicas de deformação na ruptura e no módulo elástico são mostrados na Figura II.1.7, para as blendas contendo 10 e 20% em massa dos diferentes elastômeros, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.



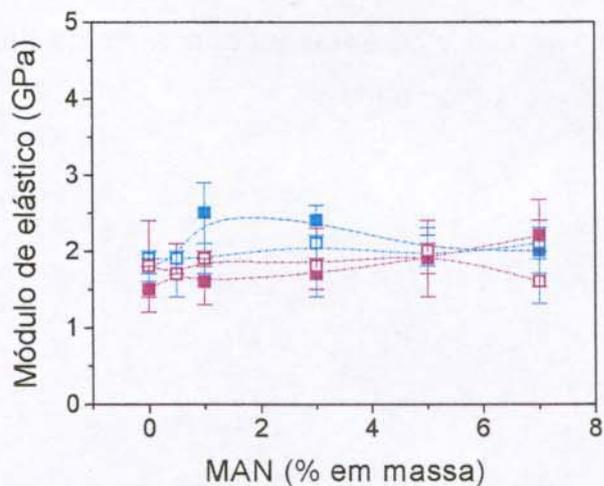
a)



b)



c)



d)

**Figura II.1.7.** Deformação na ruptura e o módulo elástico aparente obtidos para as blendas contendo os diferentes elastômeros. a) deformação na ruptura em blendas contendo 10% em massa de elastômero, b) módulo elástico aparente em

blendas contendo 10% em massa de elastômero, c) deformação na ruptura em blendas contendo 20% em massa de elastômero, d) módulo elástico aparente em blendas contendo 20% em massa de elastômero. ■ Blendas contendo a PU-es e ■ blendas contendo a PU-et. Os símbolos cheios se referem às blendas obtidas na presença de peróxido de dicumila e os símbolos vazios à blendas obtidas na presença de enxofre.

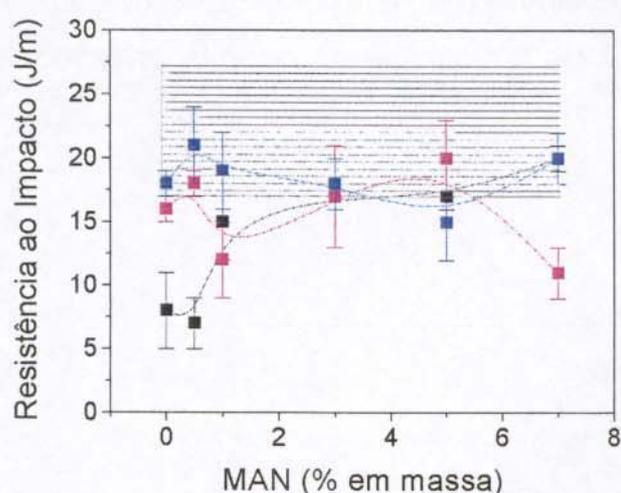
Observa-se que independente do teor de elastômero e do agente de reticulação utilizados, o tipo de elastômero não exerce influência nos valores do módulo elástico aparente (Figura II.1.7-a e II.1.7-c), que sofre uma queda com relação ao PS puro ( $3,4 \pm 0,5$  GPa). Os valores de deformação na ruptura em blendas contendo a PU-et, independente do teor desta, são superiores aos encontrados nas respectivas blendas obtidas com a PU-es. Isto provavelmente esteja relacionado às melhores propriedades elásticas da PU-et quando esta é reticulada.

Dessa forma, fica claro que a adição da PU-et à matriz de PS/SMA, causa uma melhora nas propriedades de deformação das blendas com relação àquelas contendo a PU-es.

## II.2 Ensaios de Resistência ao Impacto

### Blendas contendo a PU-es

Os resultados de resistência ao impacto das blendas contendo diferentes teores de PU-es reticuladas com peróxido de dicumila são mostrados na Figura II.2.1.

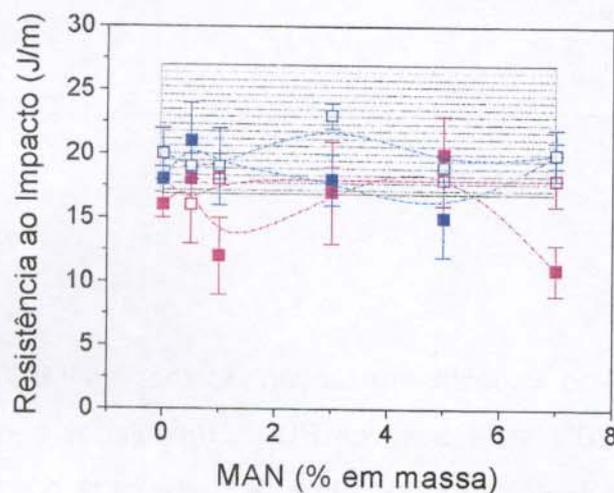


**Figura II.2.1.** Resistência ao impacto em função do teor de MAN das blendas contendo ■ 5, ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-es reticuladas com peróxido de dicumila. A região hachurada corresponde faixa de resistência ao impacto do PS puro.

Nenhuma das blendas modificadas com a PU-es apresentou melhora de resistência ao impacto em relação ao PS puro (Figura II.2.1). As blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto em relação às demais blendas, sendo estes muito próximos. Apesar das blendas que contem 20% em massa da PU-es possuírem valores de diâmetro médio cerca de 2 vezes superiores aos encontrados nas respectivas blendas

contendo 10% em massa da PU-es e teores de MAN inferiores à 3,0%, não se observa uma variação significativa nos valores de resistência ao impacto nestes casos. Mesmo as blendas que contem 5% em massa da PU-es apresentam valores de resistência ao impacto próximos aos obtidos nas demais blendas a teores de MAN superiores a 1,0%. Os baixos valores de resistência ao impacto observados para as blendas contendo 5% da PU-es, e teor de MAN até 0,5%, provavelmente deva-se a degradação da matriz causada pela utilização do peróxido, que é reduzida a maiores teores de anidrido [90].

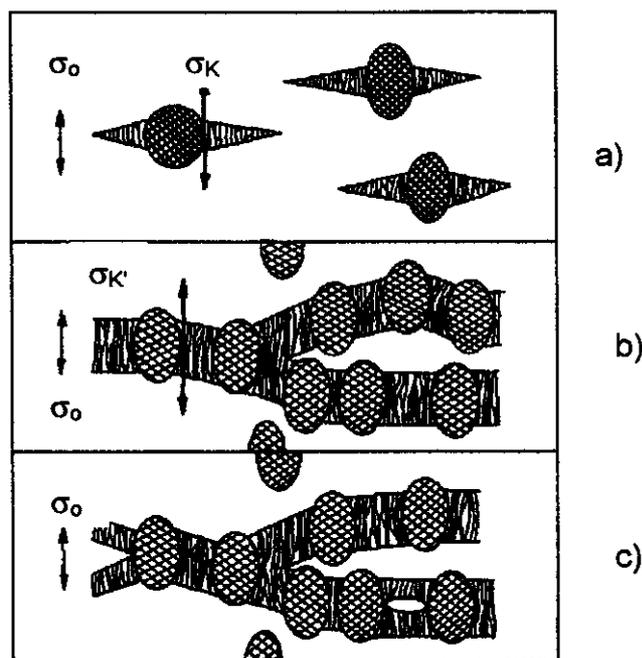
Na Figura II.2.2, é mostrado o efeito da utilização dos diferentes agentes reticulantes sobre a resistência ao impacto de blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es.



**Figura II.2.2.** Resistência ao impacto em blendas contendo ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-es. Os símbolos cheios se referem às blendas reticuladas com peróxido de dicumila e os símbolos vazios às blendas reticuladas com enxofre. A região hachurada corresponde a faixa de resistência ao impacto do PS puro.

Os diferentes agentes de reticulação parecem não interferir nas propriedades de impacto dessas blendas, não se observando diferenças significativas nos diferentes casos.

A PU-es independente do tamanho de domínio e espaçamento entre eles, da adesão entre a fase elastomérica e a matriz, e do grau de reticulação da fase elastomérica não melhora a resistência ao impacto das blendas em relação ao PS. Este resultado pode ser compreendido considerando-se o mecanismo de fratura. As partículas introduzidas na matriz devem atuar iniciando as microfibrilações como mostrado na Figura II.2.3. Porém, sua resistência elástica não deve ser suficiente para retardar o crescimento das microfibrilações, e na realidade essas partículas atuam como se fossem defeitos na matriz, e ao invés de reforçá-la a tornam ainda mais frágil.

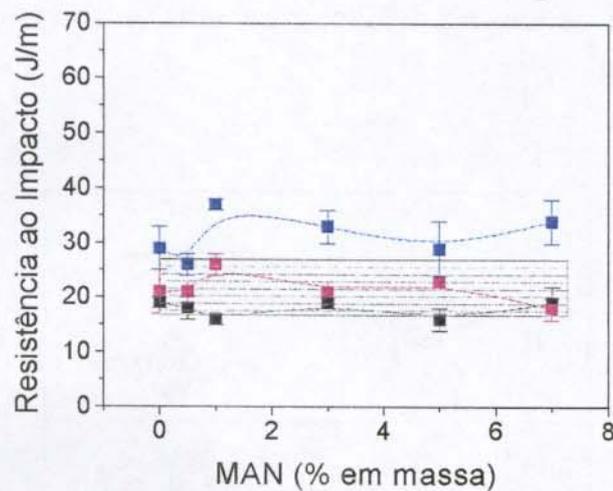


**Figura II.2.3.** Mecanismo de formação de múltiplas microfibrilações em matriz rígida ocorrendo em três estágios: a) concentração de tensão ( $\sigma_\kappa$ ) e início da formação da microfibrilação na interface entre a partícula e a matriz ( $\sigma_{of}$  é a tensão aplicada); b) superposição dos campos de tensão (pequena distância entre

as partículas, portanto, alta fração de volume de elastômero); c) limitação do crescimento da trinca pela presença da partícula de elastômero<sup>[97]</sup>.

### Blendas contendo a PU-et

Os resultados de resistência ao impacto em função do teor de MAN para as blendas contendo diferentes teores da PU-et reticuladas com peróxido de dicumila são mostrados na Figura II.2.4.

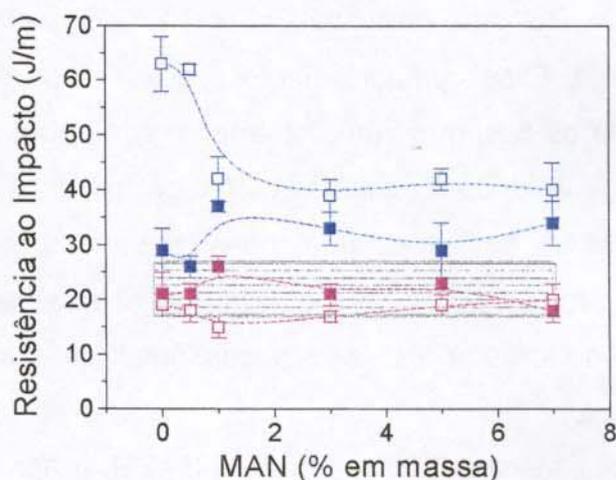


**Figura II.2.4.** Resistência ao impacto para blendas contendo ■ 5, ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-et reticuladas com peróxido de dicumila. A área hachurada corresponde à faixa de resistência ao impacto do PS.

Neste caso a resistência ao impacto mostra maior dependência com o teor de elastômero que o observado em blendas contendo a PU-es (Figura II.2.1). A resistência ao impacto aumenta quando o teor de PU-et é aumentado, apresentando seus maiores valores a 20% em massa desse elastômero, sendo que as blendas que contem teores de MAN superiores a 0,5% apresentam resistência ao impacto superior à apresentada pelo PS. Nota-se também que

estes valores são superiores aos encontrados nas respectivas blendas contendo a PU-es.

Os resultados de resistência ao impacto obtidos para as blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-et contendo os diferentes reticulantes são mostrados na Figura II.2.5.



**Figura II.2.5.** Resistência ao impacto em blendas contendo ■ 10 e ■ 20% em massa da PU-et. Os símbolos cheios se referem às blendas reticuladas com peróxido de dicumila e os símbolos vazios às blendas reticuladas com enxofre. A região hachurada corresponde à faixa de resistência ao impacto do PS.

Avaliando-se inicialmente o comportamento das misturas contendo 10% em massa da PU-et, nota-se que estas não apresentam resistência ao impacto superior à encontrada para o PS, independente do reticulante utilizado. As misturas reticuladas com enxofre apresentam valores de resistência ao impacto ligeiramente inferiores àqueles obtidos nas respectivas blendas reticuladas com peróxido de dicumila. Este fato deve estar associado à diferença nos tamanhos dos domínios da fase elastomérica. É descrito na literatura <sup>[95,97]</sup> que o tamanho das partículas é um dos fatores mais importante na tenacificação de polímeros.

Cálculos teóricos mostram que a concentração de tensão na superfície da partícula é independente do diâmetro das partículas e o tamanho da zona de concentração de tensão correspondente ao raio da partícula. Como já descrito anteriormente, o diâmetro mínimo de partícula estabelecido para causar a tenacificação do PS é 0,040  $\mu\text{m}$ , isto porque a zona de concentração de tensão não deve ser menor que a espessura mínima da microfibrilação. Porém, há trabalhos que descrevem que partículas menores ( $< 1 \mu\text{m}$ ) são menos eficientes na tenacificação do PS que partículas maiores (2-5  $\mu\text{m}$ ) a um conteúdo de elastômero constante. Esse comportamento é observado em blendas contendo 10% da PU-et, onde os diâmetros médios encontrados para as blendas contendo até 1% em massa de anidrido reticuladas com o peróxido de dicumila são maiores (2-4  $\mu\text{m}$ ) que aqueles encontrados nas blendas reticuladas com enxofre (0,5-1  $\mu\text{m}$ ) (Tabela I.1.3, *Capítulo 3, item 1.1*), sugerindo que nestas blendas partículas com diâmetro médio superiores à 2,0 são necessárias para se obter melhora na resistência ao impacto.

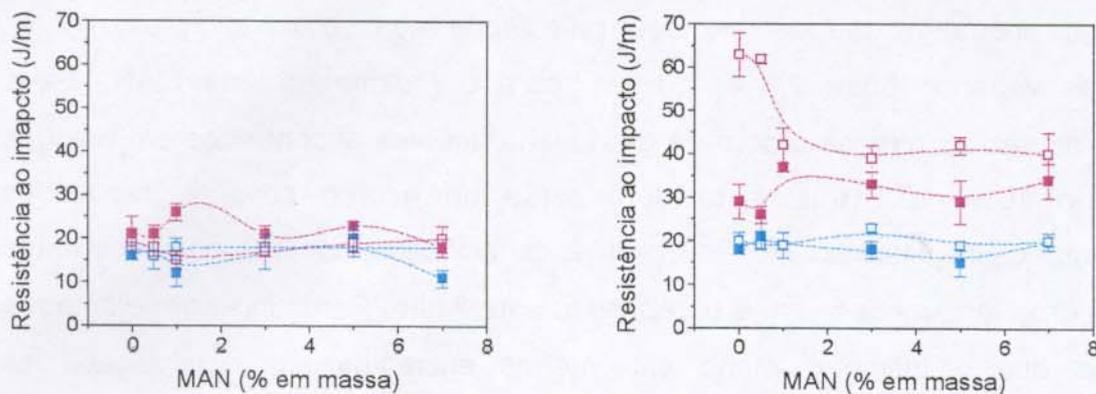
As blendas obtidas com 20% em massa da PU-et apresentaram resistência ao impacto superior à observada para o PS. As blendas reticuladas com enxofre contendo 0 e 0,5% em MAN apresentaram resistência ao impacto de 60 J/m, cerca de 3 vezes superior à resistência ao impacto do PS e metade da resistência ao impacto do HIPS (100-120 J/m<sup>[98]</sup>), enquanto que as blendas contendo teores de MAN superiores a 1% apresentam valores de resistência ao impacto ( $\approx 35$  J/m) cerca de 2 vezes superiores ao PS. As blendas reticuladas com enxofre mostram valores de resistência ao impacto superiores aos observados em blendas reticuladas com peróxido de dicumila a teores de MAN de até 0,5% em massa. Acima desta concentração de anidrido os valores de resistência ao impacto se aproximam em blendas contendo os diferentes reticulantes. Estes resultados podem ser entendidos considerando-se o tamanho da fase dispersa. Ainda que não tenha sido possível a determinação do diâmetro médio das partículas em blendas contendo 20% da PU-et, pode-se considerar que o aumento no tamanho dos domínios seja proporcional ao aumento na fração em massa da PU-et. Dessa forma, se esperaríamos domínios com diâmetro médio entre 5 e 7  $\mu\text{m}$  no caso das

blendas contendo 20% da PU-et e até 1,0% em MAN, reticuladas com peróxido de dicumila, enquanto que as blendas reticuladas com enxofre apresentariam domínios variando entre 2,8 e 1,0  $\mu\text{m}$ , para o mesmo teor de MAN. Estes diâmetros são da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em blendas contendo 10% de PU-et, e também estão de acordo com os resultados apresentados na literatura [23 e 95] para a tenacificação de PS com diferentes elastômeros, enquanto 5  $\mu\text{m}$  já ultrapassou este limite. Partículas com diâmetros maiores que o diâmetro ótimo são menos eficientes na inicialização das microfibrilações. Isto porque, mesmo que a concentração de tensão seja independente do diâmetro da partícula, as dimensões da zona de concentração de tensão ( $D_z$ ) são proporcionais ao raio da partícula. Assim, partículas com diâmetro superior ao ótimo apresentarão uma zona de concentração de tensão muito mais ampla do que a espessura ótima da microfibrilação. Portanto, são iniciadas algumas microfibrilações menores tendo um volume total menor que o volume de uma microfibrilação com espessura igual ao tamanho da zona de concentração de tensão.

### ***Comparação da resistência ao impacto obtidas em blendas contendo os diferentes elastômeros***

A influência dos diferentes elastômeros utilizados na resistência ao impacto é mostrada na Figura II.2.6.

Pela figura II.2.6 fica claro que a utilização de 20% em massa da PU-et é mais eficiente em promover o aumento na resistência ao impacto da matriz de PS, quando comparada à utilização da PU-es, ou de 10% da PU-et.



a)

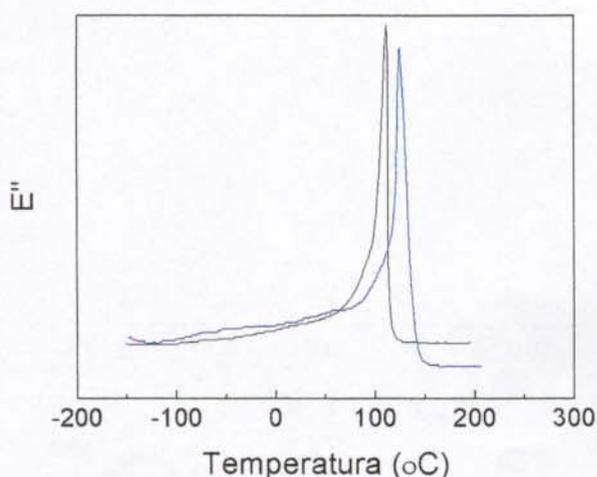
b)

**Figura II.2.6.** Influência dos diferentes elastômeros sobre a resistência ao impacto em blendas contendo: a) 10% em massa de PU, b) 20% em massa de PU. ■ PU-es e ■ PU-et.

Liu e Baker <sup>[23]</sup> estudaram blendas de PS e NBR funcionalizado com grupos ácido carboxílico, compatibilizadas pela incorporação de diferentes teores de copolímero de estireno e viniloxazolina. Esses autores constataram que blendas contendo ligações químicas em sua interface apresentavam valores de impacto de 4 a 10 vezes superiores àquelas onde não haviam ligações químicas presentes, mantendo-se o mesmo tamanho de domínios. O mecanismo de fratura proposto para as blendas onde há adesão entre a matriz e a fase dispersa considera que o crescimento da extremidade da microfibrila será retardado quando esta alcança a superfície da fase borracha, que neste caso devido à adesão não sofrerá delaminação <sup>[23]</sup>. Nas blendas estudadas no presente trabalho o efeito do aumento na adesão entre as partículas e a matriz sobre as propriedades mecânicas não pode ser verificado devido à grande redução no tamanho da fase dispersa quando o teor de compatibilizante foi aumentado.

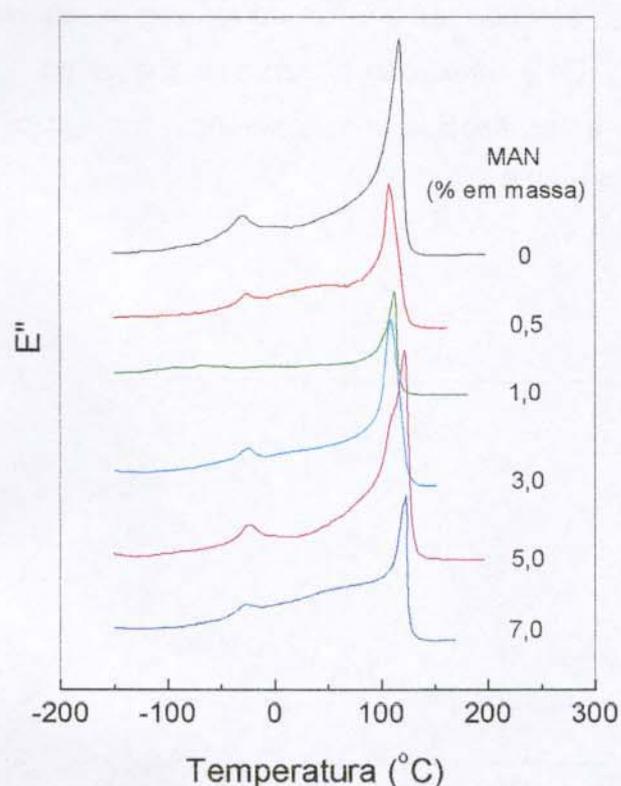
### III. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Inicialmente, obtiveram-se as curvas de DMA dos polímeros puros utilizados como matriz, PS e SMA. As curvas do módulo de perda,  $E''$ , no modo linear são mostradas na Figura III.1. Estas curvas foram normalizadas dividindo-se os valores de  $E''$  pelo máximo do somatório de  $E''$ , para que pudessem ser comparadas com relação à intensidade das relaxações presentes em cada caso. Os valores de temperatura de transição vítrea, bem como das relaxações secundárias foram obtidos a partir do máximo de cada pico correspondendo a uma determinada relaxação. Através da Figura III.1 observa-se que o PS apresenta uma relaxação intensa em  $112^{\circ}\text{C}$ , relativa a transição vítrea. A curva de  $E''$  referente ao SMA, mostra uma relaxação larga e de baixa intensidade, que se inicia em  $-100^{\circ}\text{C}$  e se estende até o início da relaxação relativa à transição vítrea, que ocorre a  $125^{\circ}\text{C}$ . Esta relaxação observada abaixo da  $T_g$ , é uma relaxação secundária e deve estar associada a presença dos grupos anidrido maleico enxertados na cadeia de PS.



**Figura III.1.** Módulo de perda linear e normalizado,  $E''$ , em função da temperatura.  
– PS e – SMA.

Na Figura III.2 são mostradas as curvas de  $E''$  no modo linear e normalizadas para as blendas contendo 5% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila. Em todos os casos, independentemente do teor de MAN utilizado, observa-se uma relaxação a baixa temperatura, que não se desloca em função do teor de MAN, e é relativa à transição vítrea da fase elastomérica, ocorrendo em cerca de  $-24^{\circ}\text{C}$ . A relaxação relativa à matriz ocorre em torno de  $111^{\circ}\text{C}$ . A 5% em massa de MAN observa-se que há um ombro em  $112^{\circ}\text{C}$  que é seguido pela relaxação da matriz a  $125^{\circ}\text{C}$ . Isto indica que nesta composição há separação de fases na matriz entre o PS e o SMA. Este comportamento é observado apenas nesta composição e também ocorre nas demais blendas, independente do teor de elastômero ou do elastômero usado.



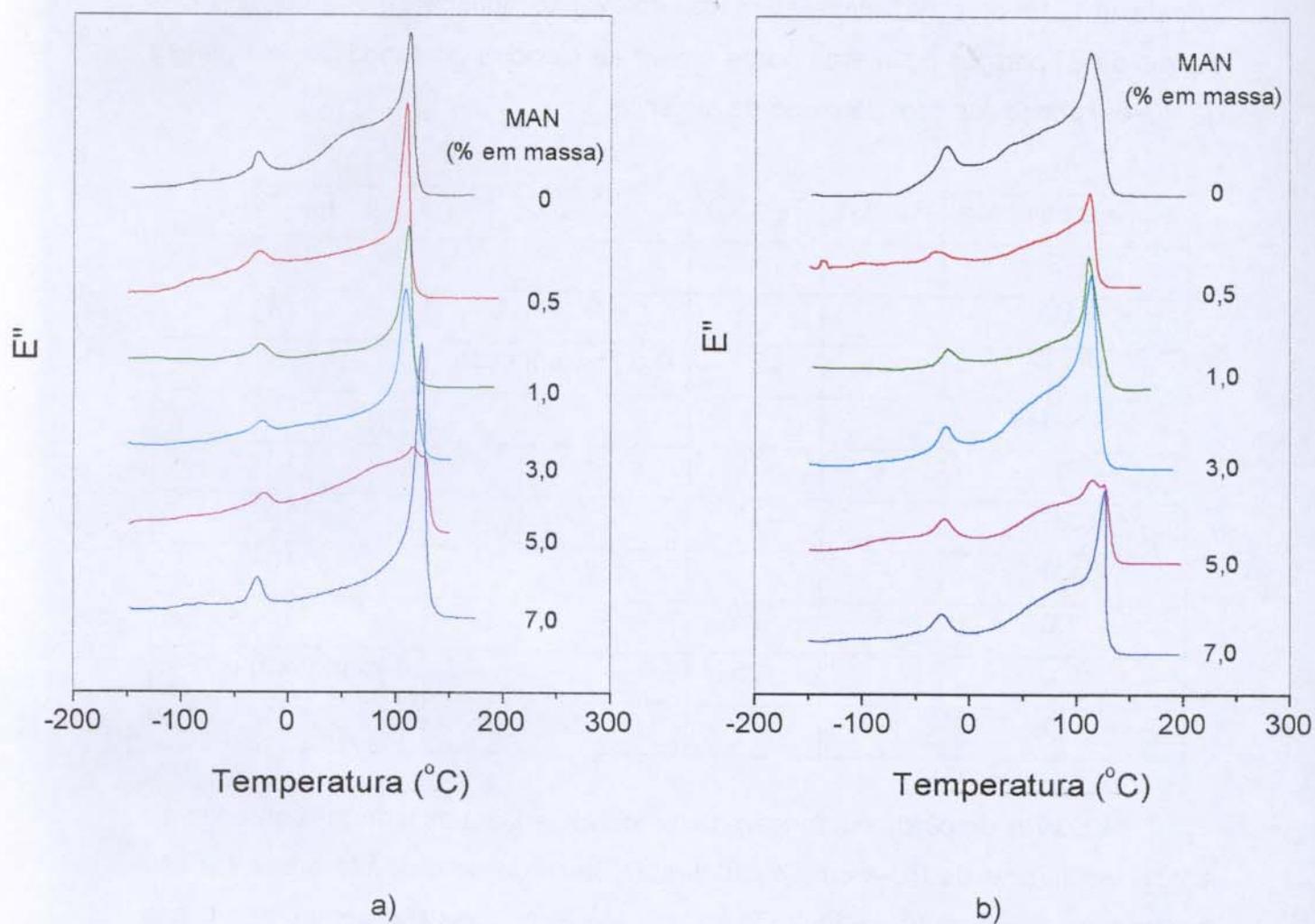
**Figura III.2.** Módulo de perda linear e normalizado,  $E''$ , em função da temperatura obtido para as blendas contendo 5% em massa da PU-es e reticuladas com peróxido de dicumila.

Na Tabela III.1 são mostrados os valores de temperatura encontrados para as diferentes relaxações nos polímeros puros e em blendas contendo 5% da PU-es reticuladas com peróxido de dicumila .

**Tabela III.1.** Valores de temperatura das relaxação obtidas pelos máximos das curvas de  $E''$  para os polímeros puros e para as blendas contendo 5% em massa da PU-es reticuladas com peróxido de dicumila.

Polímeros puros	$T_s$ (°C)	$T_{g1}$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
PS	-	-	-	111
SMA	-	-	-100 a 100	124
PU-es	-85	-22	0 a 75 (repetição)	-
<b>Blendas</b>				
0	-	-29	-	115
0,5	-	-25	-	115
1,0	-	-	-	115
3,0	-	-25	-	115
5,0	-	-25	-	115 (ombro) e 124
7,0	-	-25	-	124

As curvas de perda em função da temperatura para as blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre são mostradas nas Figura III.3 e III.4. Os valores das transições são apresentados nas tabelas III.2 e III.3 para as blendas contendo 10% da PU-es reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre, enquanto esses mesmos valores são apresentados nas Tabelas.III.4 e III.5 para as respectivas blendas contendo 20% em massa da PU-es.



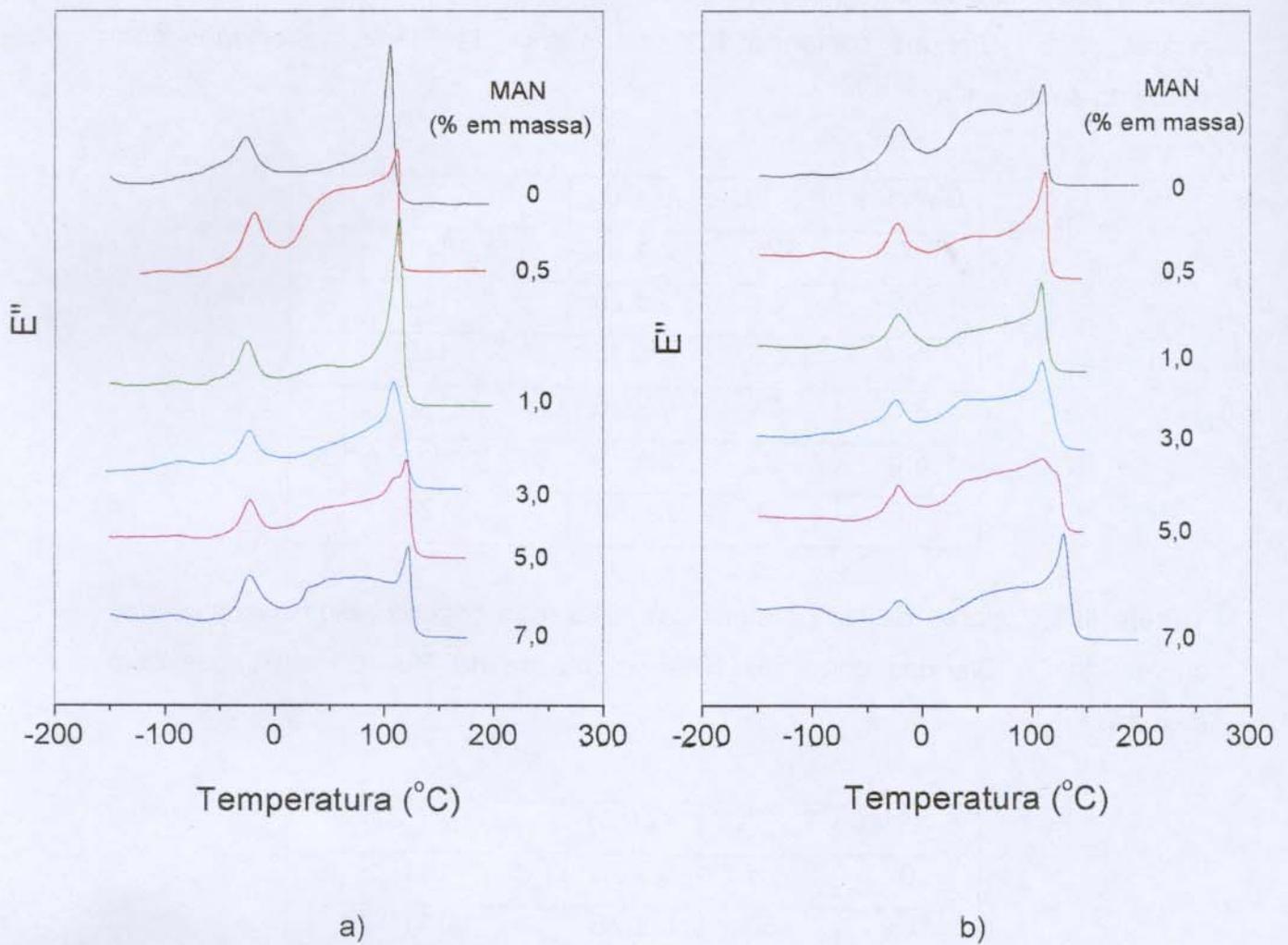
**Figura III.3.** Módulo de perda linear e normalizado,  $E''$ , em função da temperatura obtido para as blendas contendo 10% em massa da PU-es e reticuladas com a) peróxido de dicumila e b) enxofre.

**Tabela III.2.** Valores de temperatura das relaxação obtidas pelos máximos das curvas de E". Blendas contendo 10% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila.

Blendas	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
0	-25	0 a 75	111
0,5	-21	0 a 75	111
1,0	-25	0 a 75	112
3,0	-25	0 a 75	112
5,0	-25	0 a 75	111 (ombro) e 124
7,0	-25	0 a 110	124

**Tabela III.3.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de E". Blendas contendo 10% em massa da PU-es, reticuladas com enxofre.

Blendas	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
0	-25	0 a 75	111
0,5	-30	0 a 75	111
1,0	-22	0 a 75	111
3,0	-22	0 a 75	111
5,0	-25	0 a 75	111 (ombro) e 124
7,0	-25	0 a 110	124



**Figura III.4.** Módulo de perda linear e normalizado,  $E''$ , em função da temperatura obtido para as blendas contendo 20% em massa da PU-es e reticuladas com a) peróxido de dicumila e b) enxofre.

**Tabela III.4.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de  $E''$ . Blendas contendo 20% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila.

Blendas	$T_{g1}$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
0	-25	0 a 75	111
0,5	-20	0 a 75	112
1,0	-25	0 a 75	112
3,0	-25	0 a 75	112
5,0	-25	0 a $T_g$	112 (ombro) e 124
7,0	-25	0 a 110	124

**Tabela III.5.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de  $E''$ . Blendas contendo 20% em massa da PU-es, reticuladas com enxofre.

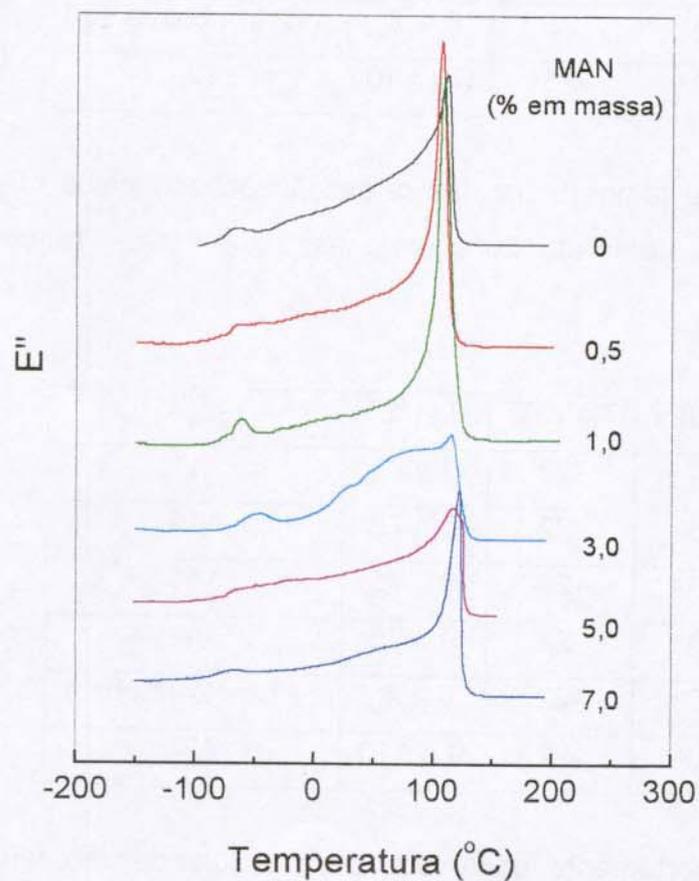
Blendas	$T_{g1}$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
0	-22	0 a 75	111
0,5	-22	0 a 75	111
1,0	-22	0 a 75	111
3,0	-22	0 a 75	111
5,0	-22	0 a $T_g$	111 e 124(ombro)
7,0	-22	0 a 110	124

O mesmo comportamento observado para as blendas contendo 5% em massa da PU-es, é observado em blendas contendo 10 e 20% em massa deste elastômero. Observam-se duas relaxações relativas às fases elastomérica e vítrea, que aparecem nas mesmas temperaturas observadas para os polímeros puros. Porém, em blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-es, observa-se também uma relaxação larga, entre 0 e 75°C, e intensidade variável. Acredita-se que esta relaxação seja devido à uma sobreposição da relaxação secundária das

cadeias de SMA e do processo de repitação das cadeias do elastômero que ocorre nesta mesma faixa de temperatura.

Não são observados deslocamentos significativos nos valores das temperaturas de transição vítrea dos polímeros que constituem a mistura, indicando que estes sistemas são imiscíveis, independente do teor de elastômero ou de MAN utilizados.

As curvas de  $E''$  em função da temperatura obtidas para as blendas contendo 5% em massa da PU-et são mostradas na Figura III.4.



**Figura III.4.** Módulo de perda linear e normalizado,  $E''$ , em função da temperatura obtido para as blendas contendo 5% em massa da PU-et e reticuladas com peróxido de dicumila.

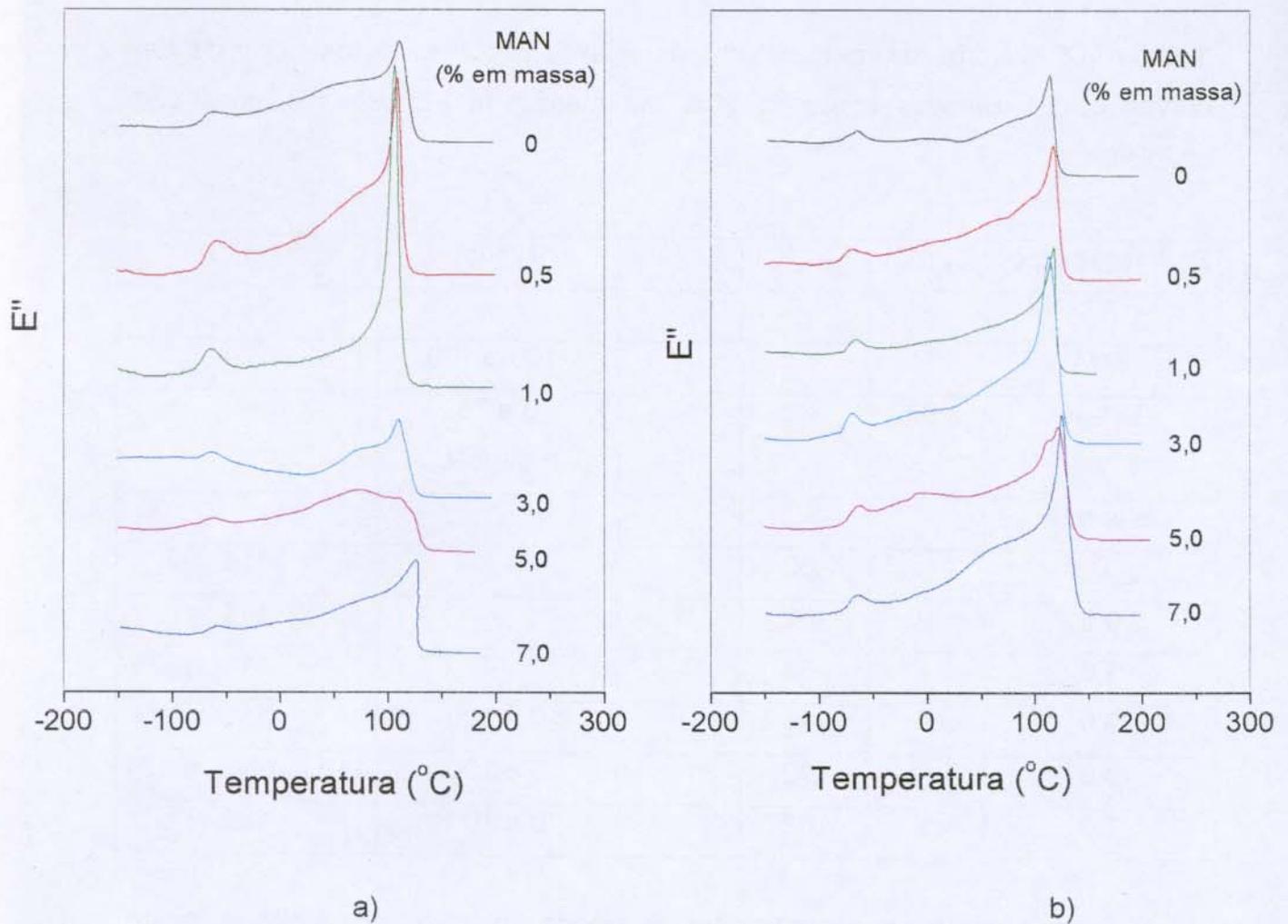
A Tabela III.6 contem os valores das principais relaxações encontradas nos polímeros puros e nas blendas contendo 5% em massa da PU-et.

**Tabela III.6.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de  $E''$ . Blendas contendo 20% em massa da PU-es, reticuladas com enxofre.

Polímeros puros	$T_s$ (°C)	$T_{g1}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
PS	-	-		-	111
SMA	-	-		-100 a 100	124
PU-es	-93	-62	-7	0 a 75 (repitação)	-
Blendas					
0	-	-62	-	-	111
0,5	-	-62	-	-	111
1,0	-	-62	-	-	111
3,0	-	-45		0 a 100	111
5,0	-	-62		0 a 100	115 (ombro) e 124
7,0	-	-62		0 a 100	124

Assim como foi observado para as blendas obtidas com a PU-es, neste caso também as duas temperaturas de transição vítrea relativas às diferentes fases são observadas nas mesmas temperaturas observadas para os polímeros puros, em aproximadamente  $-62^\circ\text{C}$  no caso da fase constituída pela PU-et e  $111^\circ\text{C}$  para a fase vítrea. Neste caso a repitação do elastômero começa a aparecer em blendas contendo acima de 3,0% em massa de MAN.

As Figuras III.4 e III.5 mostram as curvas de  $E''$  em função da temperatura para as blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-et. Os valores das relaxações são mostrados nas Tabelas III.7 a III.10.



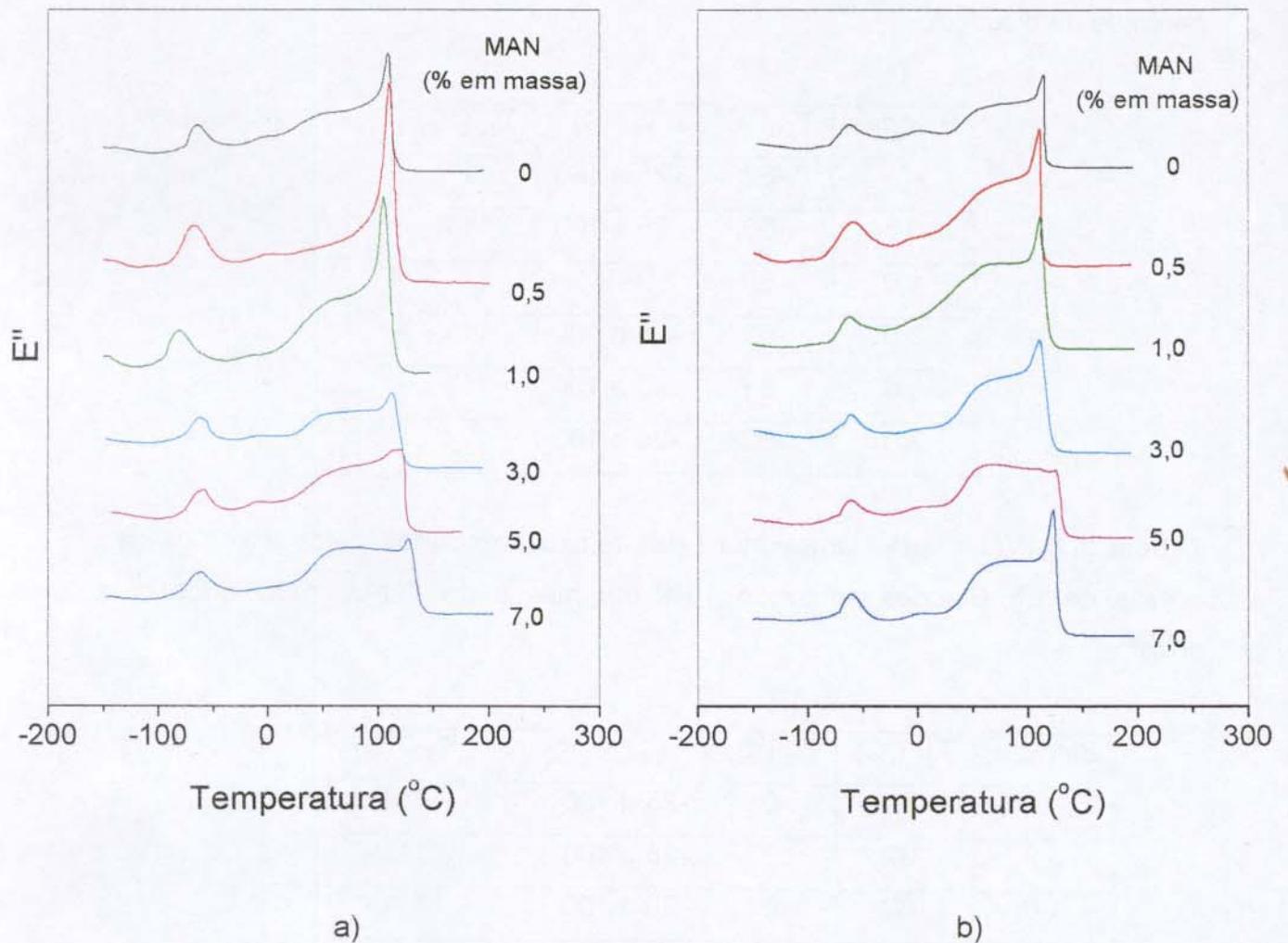
**Figura III.5.** Módulo de perda linear e normalizado,  $E''$ , em função da temperatura obtido para as blendas contendo 10% em massa da PU-et e reticuladas com: a) peróxido de dicumila e b) enxofre.

**Tabela III.7.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de  $E''$ . Blendas contendo 10% em massa da PU-et, reticuladas com peróxido de dicumila.

Blendas	$T_{g1}$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
0	-62	-25 a 100	111
0,5	-60	-25 a 100	111
1,0	-60	-	111
3,0	-62	-25 a 100	111
5,0	-62	-25 a 100	119
7,0	-62	-25 a 100	124

**Tabela III.8.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de  $E''$ . Blendas contendo 10% em massa da PU-et, reticuladas com enxofre.

Blendas	$T_{g1}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
0	-62	0	-25 a 100	111
0,5	-62	0	-25 a 100	111
1,0	-62	0	-25 a 100	111
3,0	-64	-7	-25 a 100	111
5,0	-62	-7	-25 a 100	111 (ombro) e 124
7,0	-62	-7	-25 a 100	124



**Figura III.6.** Módulo de perda linear e normalizado,  $E''$ , em função da temperatura obtido para as blendas contendo 20% em massa da PU-et e reticuladas com: a) peróxido de dicumila e b) enxofre.

**Tabela III.9.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de  $E''$ . Blendas contendo 20% em massa da PU-et, reticuladas com peróxido de dicumila.

Blendas	$T_{g1}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
0	-62	-7	-25 a 100	111
0,5	-65	-7	-25 a 100	111
1,0	-62	-7	0 a 100	111
3,0	-82	-7	-25 a 100	111
5,0	-62	-7	-25 a 100	111 (ombro) e 124
7,0	-62	-7	-25 a 100	124

**Tabela III.10.** Valores de temperatura das relaxação obtidos pelos máximos das curvas de  $E''$ . Blendas contendo 20% em massa da PU-et, reticuladas com enxofre.

Blendas	$T_{g1}$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_s$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
0	-62	-7	-25 a 100	111
0,5	-67	0	-25 a 100	111
1,0	-62	-7	0 a 100	111
3,0	-82	-7	-25 a 100	111
5,0	-62	-7	-25 a 100	111 (ombro) e 124
7,0	-62	-7	-25 a 100	124

As blendas contendo 10 e 20% em massa da PU-et apresentam o mesmo comportamento observado nas demais blendas, apresentando duas relaxações relativas às transições vítreas da fase elastomérica e da fase vítrea, as quais não apresentam variações em temperatura em função do teor de elastômero ou de MAN utilizado (Figuras III.5 e III.6). Observa-se que em blendas contendo 10% em massa da PU-et reticuladas com enxofre, há uma pequena relaxação com máximo em torno de  $-7^{\circ}\text{C}$ . Esta relaxação é coincidente com a fusão da PU-et, e deve

estar relacionada à esta transição também nas blendas. Porém, nas respectivas blendas reticuladas com peróxido de dicumila não foi possível se visualizar esta relaxação. Este fato deve estar associado ao grau de reticulação causado pelos diferentes agentes reticulantes. Sendo o peróxido um gerador de radicais livres deve causar um maior grau de reticulação no elastômero, o que deve impedir a cristalização dos segmentos flexíveis e, portanto, a fusão. Esta relaxação é melhor visualizada em blendas contendo 20% em massa da PU-et. Neste caso, tanto as blendas reticuladas com enxofre, como aquelas reticuladas com peróxido de dicumila, apresentam a relaxação relativa a fusão dos grupos flexíveis do elastômero.

#### **IV. Análise Dinâmico-Mecânica versus Propriedades Mecânicas**

##### **IV.1 – Comportamento dinâmico-mecânico**

Com a finalidade de se avaliar o efeito do teor de elastômero e de MAN no comportamento dinâmico-mecânico, foram calculadas as áreas sob as curvas do módulo de perda e do  $\tan \delta$ , na região da transição vítrea do elastômero.

As propriedades de “damping” de uma blenda polimérica são relacionadas à estrutura morfológica e química de um material. Esta propriedade é relacionada à área sob a curva de  $\tan \delta$  em função da temperatura.

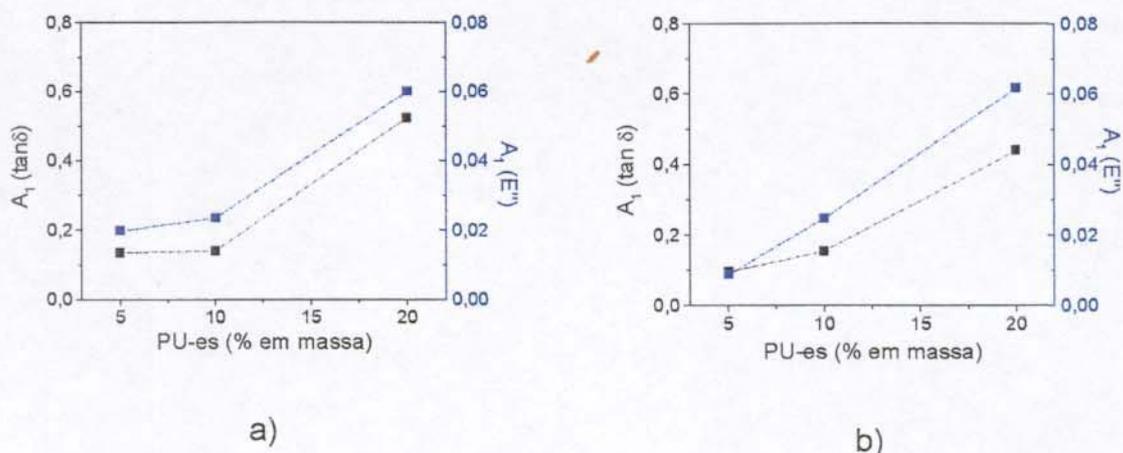
A curva do módulo de perda em função da temperatura, similarmente à espectroscopia na região de infra-vermelho, é uma função da estrutura molecular de um polímero e a área sob esta curva está relacionada à concentração das espécies envolvidas. As relaxações refletem os movimentos das cadeias ou grupos laterais, ou refletem ainda, a presença de microambientes em um sistema polimérico <sup>[64]</sup>.

O trabalho de Hourston e cols. <sup>[64]</sup> exemplifica bem as informações que as áreas sob as curvas de módulo de perda e  $\tan \delta$  fornecem sobre um dado sistema. Os autores determinaram as áreas sob as curvas de  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura para IPNs compostas por poliuretanas termoplásticas e poli(metacrilato de etila) (PEMA), em toda faixa de temperatura. Foi constatado que essas apresentavam dependências diferenciadas em função do teor de PEMA. Enquanto a área sob a curva de  $E''$  aumentou gradualmente com o aumento do teor de PEMA, a área sob a curva de  $\tan \delta$  atingiu valor máximo a 30% em massa de PEMA. A área sob a curva de  $E''$  em função da temperatura obtida para o PEMA é cerca de 3 vezes superior à encontrada na poliuretana termoplástica. Esta diferença foi atribuída às relaxações secundárias do PEMA. Assim, um aumento na quantidade de PEMA na IPN causa um aumento no número de relaxações, que ocorreram com diferentes tempos de relaxação e, portanto, causa um aumento na área sob a curva de  $E''$  em função da temperatura.

O principal objetivo do trabalho de Hourston, D. J. e cols.<sup>[64]</sup> era ampliar a faixa de temperatura na qual ocorrem as relaxações, isto porque desejava-se um material com a propriedade de isolante acústico. Uma década de frequência corresponde a um deslocamento de 6 a 7°C para a maior parte dos polímeros. O espectro acústico para o ouvido humano se estende acima de 3 décadas, o que corresponde a um deslocamento de 50 a 60°C. Assim, um material com esta capacidade deve apresentar uma transição larga que corresponda à este deslocamento de temperatura. Para que esta condição seja satisfeita, deve haver uma maximização do fator de perda ou “damping”,  $\tan \delta$ , que ocorrerá quando a relação  $E''/E'$  for aumentada. Assim, será necessário que o módulo de perda, ou a energia dissipada pelo sistema, seja maior que o módulo de armazenamento, ou energia armazenada, conferindo melhor propriedade de “damping”. Esta condição ocorre na IPN contendo 30% em massa de PEMA, já que esta apresenta a maior área sob a curva de  $\tan \delta$  em função da temperatura, ou o maior deslocamento de temperatura para a transição da IPN, que corresponde à dissipação de energia em uma maior faixa de frequência.

Há varias maneiras de se obter a área sob as curvas de  $\tan \delta$  ou do módulo de perda em função da temperatura. Neste trabalho utilizou-se o método de se traçar uma linha de base, e calcular a área a partir dela. Este método foi avaliado por Fay, J. J. e cols.<sup>[99]</sup>, sendo um dos quais resultou em menor erro.

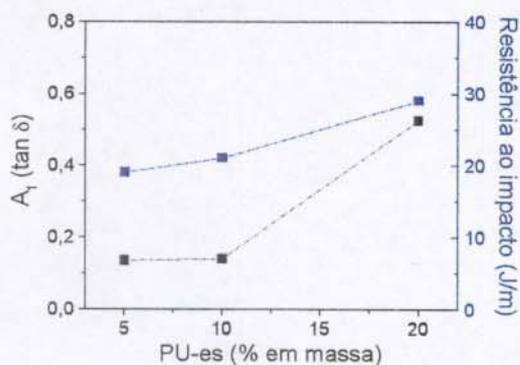
Avaliou-se inicialmente, a influência do teor de elastômero nas matrizes PS e SMA sobre o comportamento do módulo de perda e do  $\tan \delta$ . Na Figura III.1.1 são mostradas as curvas da área do pico relativo à fase elastomérica ( $A_1$ ) em função do teor de PU-es. Estas áreas foram obtidas a partir de curvas de  $E''$  e  $\tan \delta$  em função da temperatura, no intervalo de temperatura de -125 a 0°C.



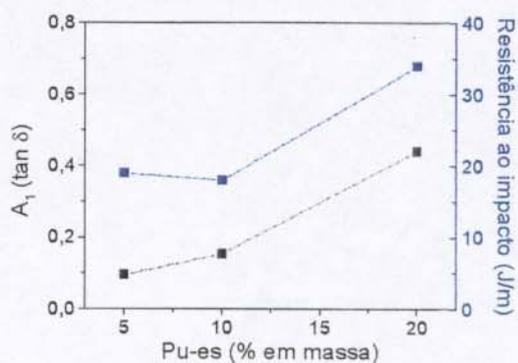
**Figura IV.1.1.** Área relativa ao pico de transição vítrea da fase elastomérica em função do teor de PU-es em diferentes matrizes: a) PS e b) SMA.  $A_1$  (tan  $\delta$ ) calculada a partir das curvas de tan  $\delta$  em função da temperatura e  $A_1$  ( $E''$ ) calculada a partir das curvas do módulo de perda em função da temperatura.

Pela Figura IV.1.1 observa-se que para as blendas analisadas a dependência das áreas com relação ao teor de PU-es é a mesma, sejam estas obtidas a partir das curvas de  $E''$  ou de tan  $\delta$  em função da temperatura. O aumento no teor de elastômero causa um aumento nos valores das áreas relativas à fase elastomérica devido ao aumento de fração de volume deste nas blendas.

A correlação entre os valores de "damping" e as propriedades mecânicas obtidas em ensaios de flexão e resistência ao impacto foram também avaliadas para as blendas contendo as diferentes matrizes, PS e SMA, em função do teor de PU-es. Estes resultados são mostrados nas Figura IV.1.2 e IV.1.3.



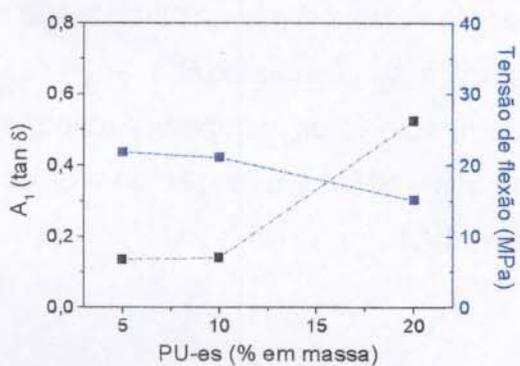
a)



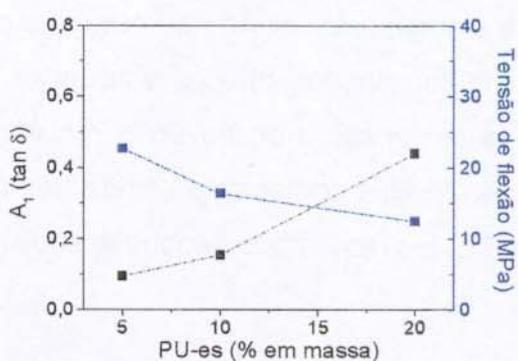
b)

**Figura IV.1.2.**  $A_1$  ( $\tan \delta$ ) relativa ao pico de transição vítrea da PU-es e resistência ao impacto em função do teor de PU-es em matrizes de a) PS e b) SMA.

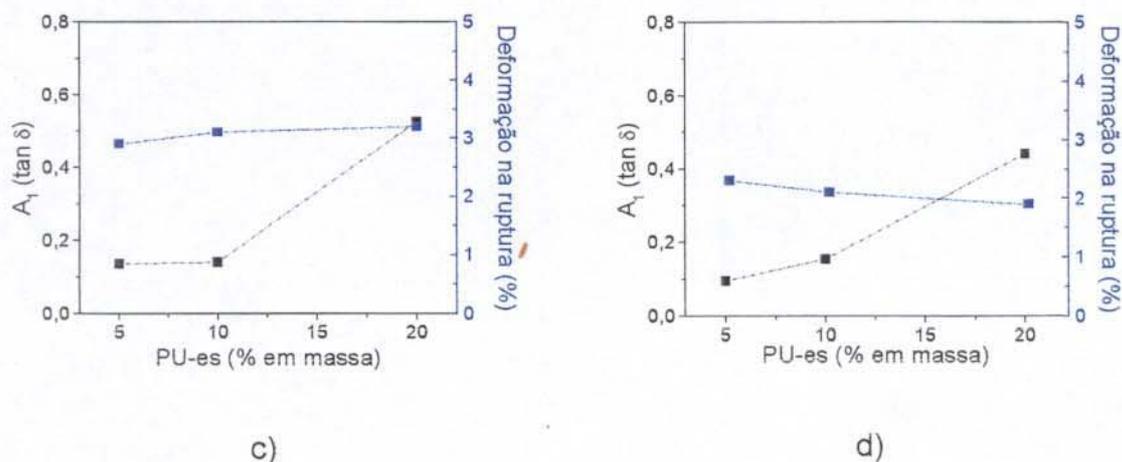
A resistência ao impacto mostra um comportamento similar à  $A_1$  ( $\tan \delta$ ) quando o teor de PU-es é variado (Figura IV.1.2). A resistência ao impacto reflete a capacidade da matriz em absorver energia mecânica, a qual será proporcional ao teor de elastômero presente.



a)



b)

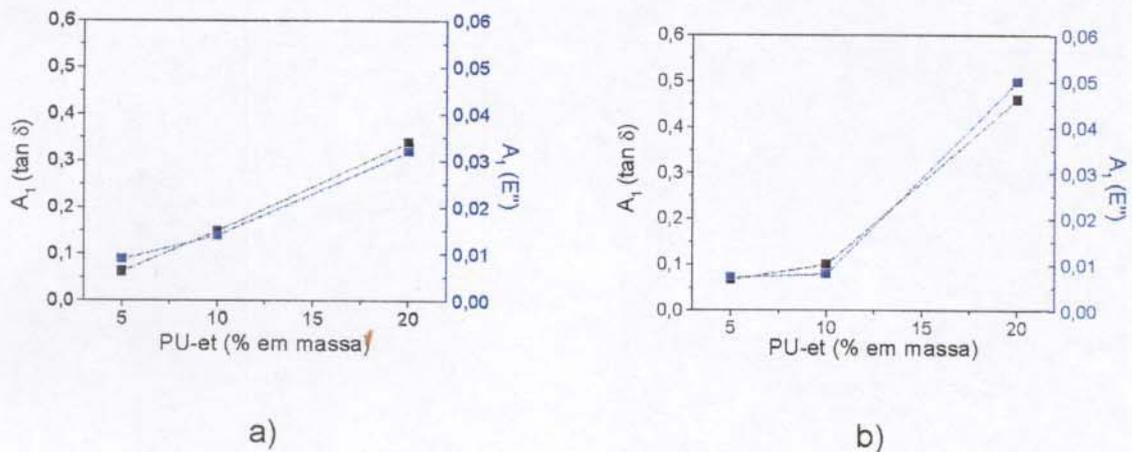


**Figura IV.1.3.**  $A_1$  (tan  $\delta$ ) relativa ao pico de transição vítrea da PU-es, tensão de flexão máxima em função do teor de PU-es em matrizes de a) PS e b) SMA.  $A_1$  vs. deformação na ruptura em função do teor de PU-es: c) PS e d) SMA.

Pela Figura IV.1.3-a e b, observa-se que a tensão de flexão máxima apresenta comportamento contrário à  $A_1$  (tan  $\delta$ ), isto porque a tensão de flexão reflete a rigidez da matriz quando submetida a uma determinada carga. Assim, quanto maior a fração de volume de elastômero utilizado, maior será  $A_1$  (tan  $\delta$ ), e menor será a rigidez da matriz.

A deformação na ruptura praticamente não varia em função do teor de PU-es, não mostrando-se assim, aparentemente relacionada à variação no teor de elastômero e, portanto, à variação em  $A_1$  (tan  $\delta$ ) (Figura IV.1.3-c e IV.1.3-d).

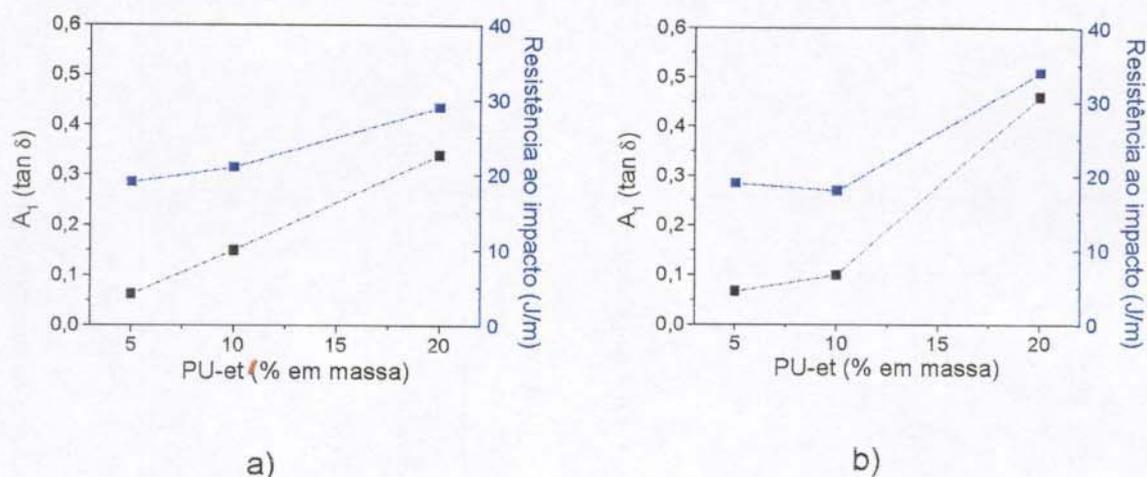
A dependência das áreas calculadas a partir do módulo de perda e do tan  $\delta$  em função da temperatura para as blendas, contendo o PS e o SMA como matrizes, obtidas com diferentes teores da PU-et são mostrados na Figura IV.1.4.



**Figura IV.1.4.** Área do pico relativo à transição vítrea da fase elastomérica em função do teor de PU-et presente nas matrizes: a) PS e b) SMA.  $A_1$  (tan  $\delta$ ) calculada a partir das curvas de tan  $\delta$  em função da temperatura e  $A_1$  ( $E''$ ) calculada a partir das curvas do módulo de perda em função da temperatura.

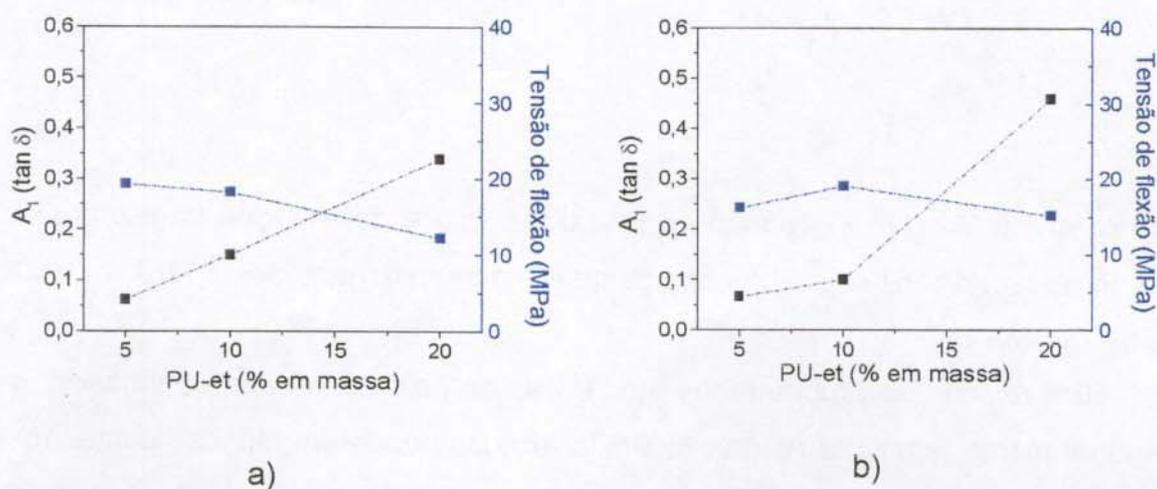
Pela Figura IV.1.4 observa-se que as áreas sob as curvas de  $E''$  e tan  $\delta$  em função do teor de elastômero mostram o mesmo perfil para as diferentes matrizes, como já havia sido observado em blendas contendo a PU-es. Um aumento na fração de volume do elastômero provoca um aumento na área,  $A_1$  (tan  $\delta$ ) e  $A_1$  ( $E''$ ). Neste caso o intervalo de temperatura utilizado para a determinação da área foi de  $-125$  a  $-25^\circ\text{C}$ .

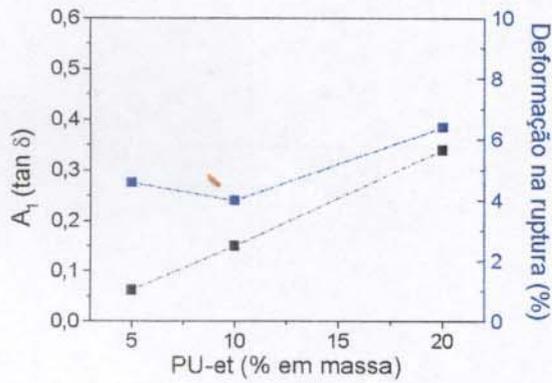
Na figura IV.1.5 é mostradas a variação de  $A_1$  (tan  $\delta$ ), obtida a partir das curvas de tan  $\delta$  vs temperatura, e da resistência ao impacto em função do teor de PU-et em blendas contendo o PS e o SMA como matrizes.



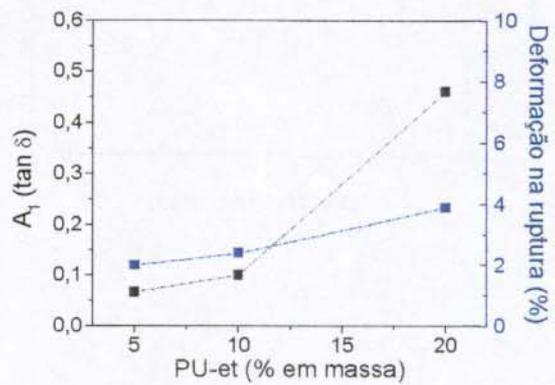
**Figura IV.1.5.**  $A_1$  ( $\tan \delta$ ) e resistência ao impacto em função do teor de PU-et em matrizes de a) PS e b) SMA.

Assim como foi observado no caso das blendas contendo a PU-es, neste caso também ocorre um aumento na resistência ao impacto com o aumento da fração de volume da fase elastomérica e, conseqüentemente, com o aumento de  $A_1$  ( $\tan \delta$ ).

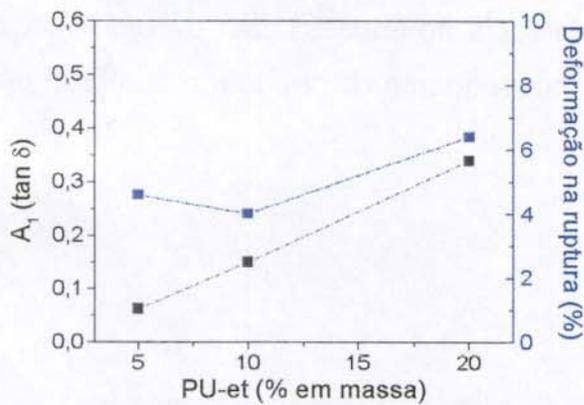




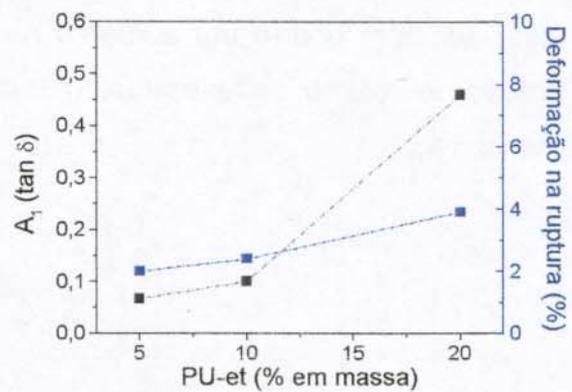
a)



b)



a)



b)

**Figura IV.1.6.**  $A_1$  (tan  $\delta$ ), tensão de flexão máxima e deformação na ruptura em função do teor da PU-et em blendas contendo diferentes matrizes: a) PS, b) SMA, c) PS, d) SMA.

Em relação às propriedades mecânicas de flexão também é verificado um comportamento relativo à  $A_1$  (tan  $\delta$ ) similar ao observado em blendas contendo a PU-es. Há uma redução na tensão de flexão máxima com o aumento do teor da

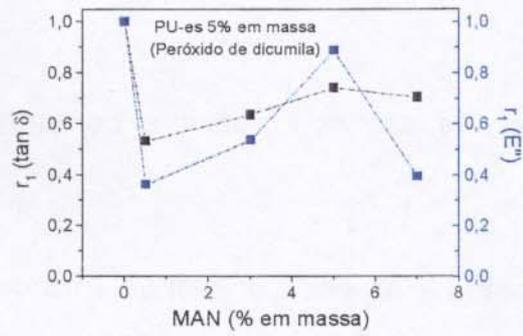
PU-et (Figuras IV.1.6-a e IV.1.6-b). Porém, neste caso a incorporação da PU-et à matriz causa um aumento da deformação na ruptura (Figuras IV.1.6-c e IV.1.6-d), indicando que este elastômero é mais eficiente em causar a tenacificação da matriz rígida quando comparado ao PU-es, como já discutido no *item II, Capítulo 3*.

#### **IV.2 – Influência do teor de anidrido sobre o comportamento dinâmico-mecânico**

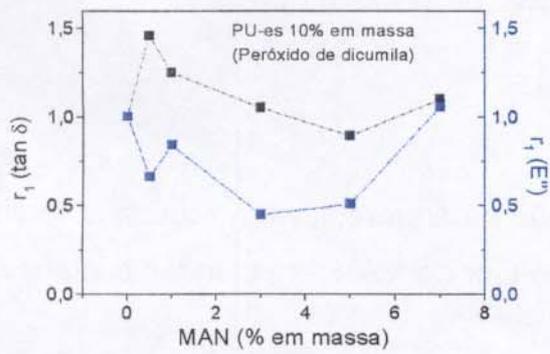
Neste item será avaliada a influência do teor de anidrido maleico na área do pico relativo à transição vítrea da fase elastomérica. O cálculo das áreas foi realizado utilizando-se o mesmo critério discutido anteriormente, ou seja, traçando-se uma linha de base sob a relaxação correspondente à transição vítrea da fase elastomérica. Neste caso, a fração de volume da fase elastomérica é constante, assim, a variação da área relativa deve ser muito menor que a observada anteriormente, onde havia uma variação na fração de volume do elastômero. Dessa forma, optou-se por utilizar a razão  $r_1$  entre a área  $A_1$  do pico relativo à transição vítrea da fase elastomérica em blenda contendo MAN pela área do mesmo pico correspondente à blendas PS/PU-es ou PS/PU-et.

##### **Blendas contendo a PU-es**

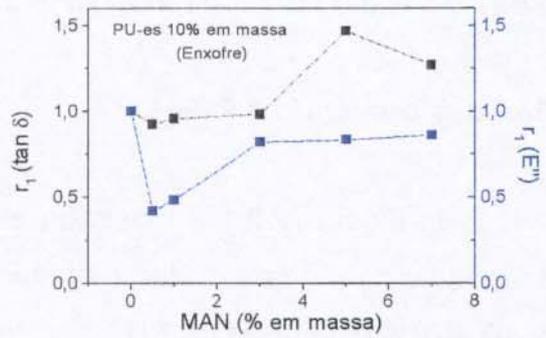
Na Figura IV.2.1 é mostrada a variação da área relativa,  $r_1$ , obtida a partir do módulo de perda e do  $\tan \delta$  em função do teor de MAN, em blendas contendo 5, 10 e 20% em massa da PU-es.



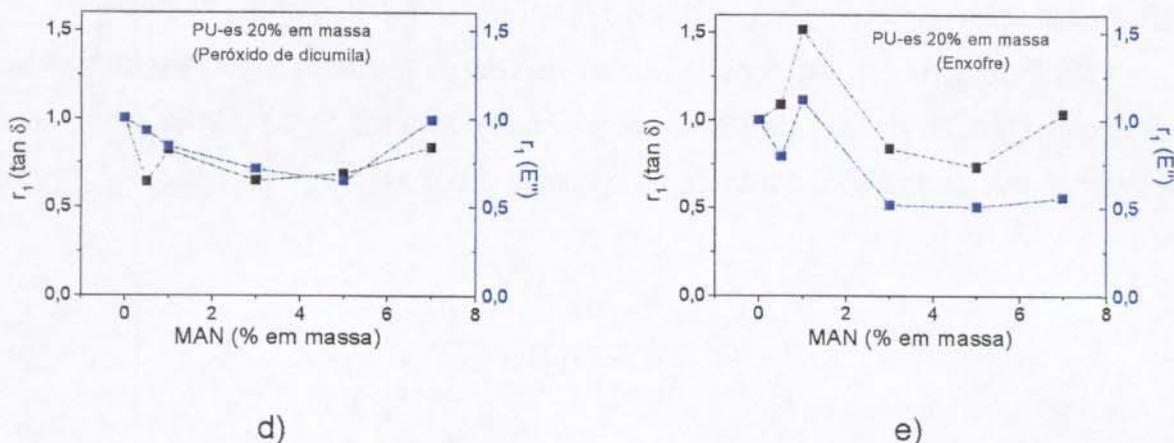
a)



b)



c)

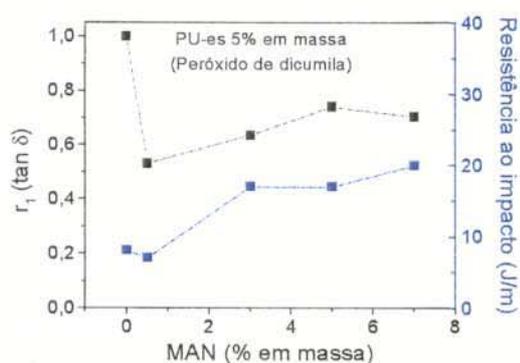


**Figura IV.2.1.** Razão entre as áreas,  $r_1$ , em função do teor de MAN em blendas contendo diferentes teores da PU-es: a) 5% em massa, reticuladas com peróxido de dicumila, b) 10% em massa, reticuladas com peróxido de dicumila, c) 10% em massa, reticuladas com enxofre, d) 20% em massa, reticuladas com peróxido de dicumila, e) 20% em massa, reticuladas com enxofre.

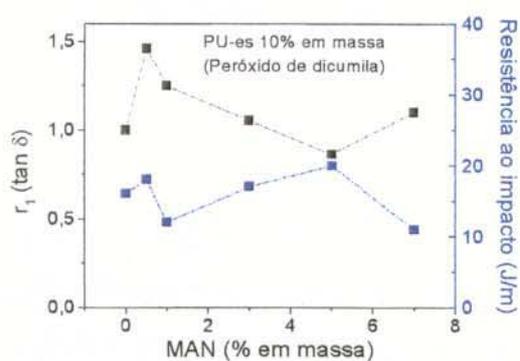
A razão  $r_1$ , obtida a partir das curvas de  $E''$  e de  $\tan \delta$  em função da temperatura, praticamente segue o mesmo comportamento em relação ao teor de MAN, quando a concentração de PU-es é variada, ou mesmo o agente de reticulação. Com exceção das blendas contendo 5% em massa da PU-es reticulada com peróxido e 10% da PU-es reticulada com enxofre, a razão  $r_1$ , diminui com o aumento da concentração de MAN, passando por um mínimo em concentrações entre 3 e 5%, tornando a aumentar. A queda em  $r_1$  pode estar relacionada à ancoragem da partícula de elastômero à matriz, devido à formação do copolímero de enxertia. As relaxações em domínios muito pequenos podem ser afetadas pela matriz rígida, que atua no sentido de restringir o movimento das cadeias de elastômero. Em blendas contendo 5,0 e 7,0% em massa de MAN, a porcentagem de SMA na matriz é de 72 e 100% em massa, respectivamente. Deve-se lembrar que o SMA apresenta uma relaxação secundária que se estende de  $-100$  até a  $T_g$  deste polímero, ou seja, se sobrepõe à transição vítrea da PU-es. Este fato pode ser o responsável pelo aumento em  $r_1$  a altos teores de MAN, uma

vez que, os domínios são ainda mais reduzidos e, provavelmente a extensão de copolimerização e reticulação da PU-es seja maior que nas demais blendas.

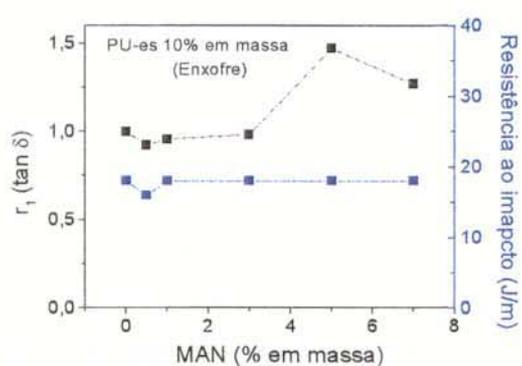
Na Figura IV.2.2 são mostradas as curvas de  $r_1$  ( $\tan \delta$ ) e de resistência ao impacto em função do teor de MAN, em blendas contendo 5, 10 e 20% em massa de PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre.



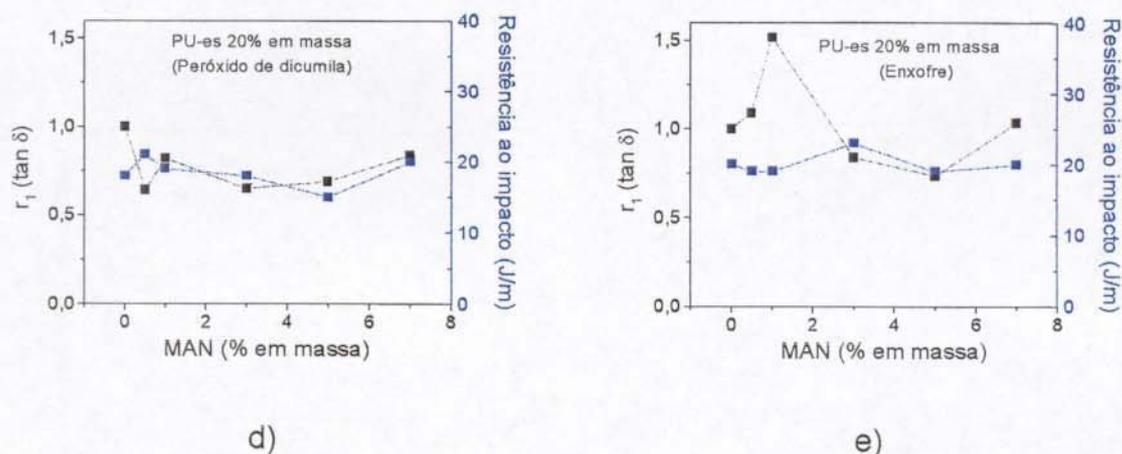
a)



b)



c)

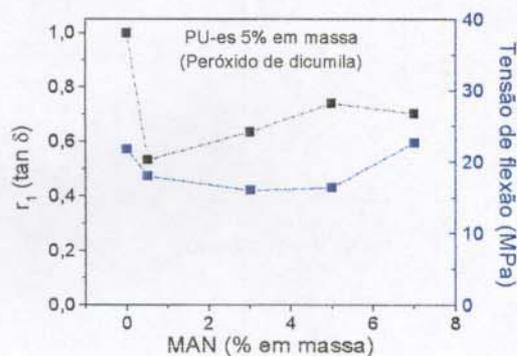


**Figura IV.2.2.**  $r_1$  (tan  $\delta$ ) e resistência ao impacto em função do teor de MAN em blendas contendo diferentes teores da PU-es: a) 5% em massa, reticulada com peróxido de dicumila, b) 10% em massa, reticulada com peróxido de dicumila, c) 10% em massa, reticulada com enxofre, d) 20% em massa, reticulada com peróxido de dicumila, e) 20% em massa, reticulada com enxofre.

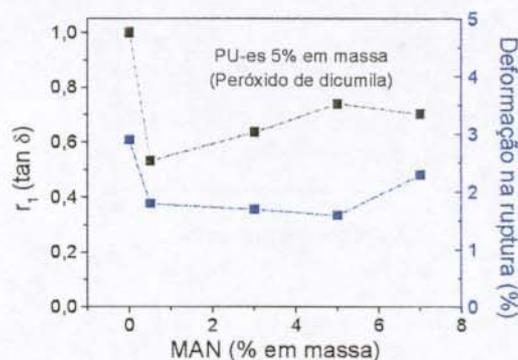
A concentração de MAN tem pouca influência sobre a resistência ao impacto da matriz, entretanto, de um modo geral, as curvas de resistência ao impacto mostram um perfil similar ao observado nas curvas de  $r_1$  em função do teor de MAN para as blendas contendo a PU-es (Figura IV.2.2). Em um sistema reativo, a diminuição da área do pico relativo à transição vítrea pode refletir a extensão de enxertia. No caso das blendas PS/PU compatibilizadas com SMA podem ocorrer várias reações paralelas durante o processamento (*Capítulo 2, item IV*), resultando em um copolímero de enxertia com estrutura do tipo rede. A formação do copolímero de enxertia tem um efeito claro sobre a morfologia, acarretando em uma diminuição dos domínios e em uma provável adesão destes à matriz. Entretanto, a formação do copolímero de enxertia não é condição suficiente para melhorar as propriedades de resistência ao impacto da matriz, possivelmente devido ao reduzido tamanho dos domínios.

As curvas de  $r_1$  (tan  $\delta$ ), tensão de flexão máxima e deformação na ruptura em função do teor de MAN obtidas para as blendas contendo 5, 10 e 20% em

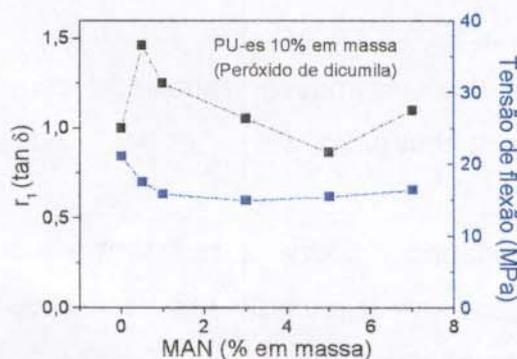
massa das PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila ou enxofre, são apresentadas na Figura IV.2.3.



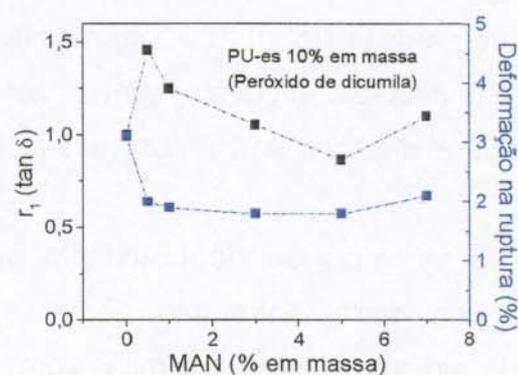
a)



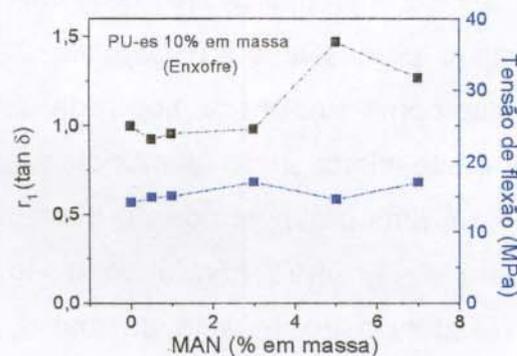
b)



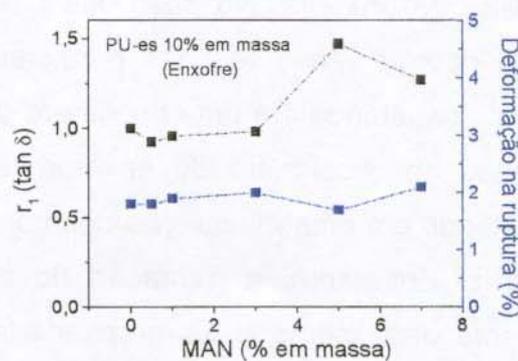
c)



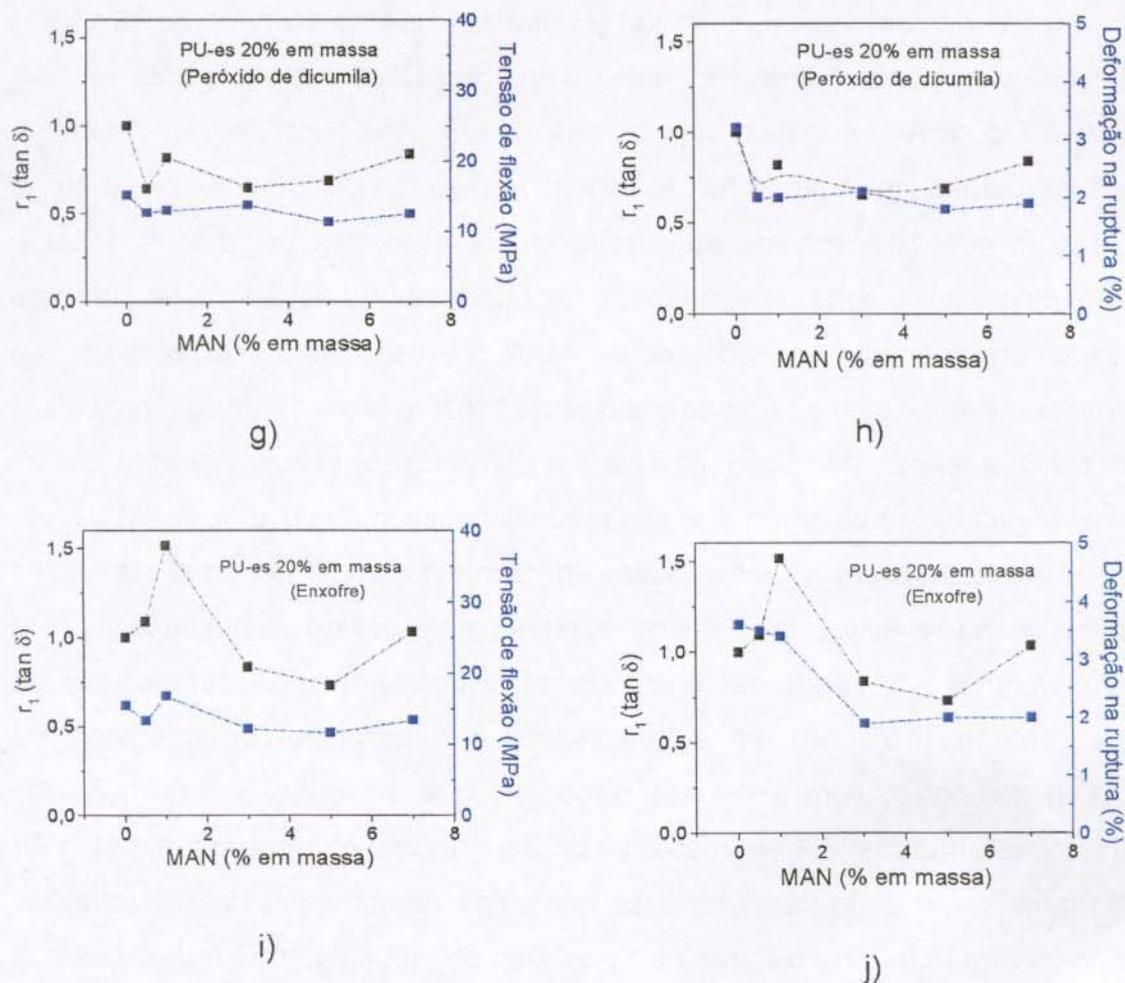
d)



e)



f)



**Figura IV.2.3.**  $r_1$  (tan  $\delta$ ), tensão de flexão máxima e deformação na ruptura em função do teor de MAN em blendas contendo diferentes teores da PU-es: a) e b) 5% em massa, reticulada com peróxido de dicumila, c) e d) 10% em massa, reticulada com peróxido de dicumila, e) e f) 10% em massa, reticulada com enxofre, g) e h) 20% em massa, reticulada com peróxido de dicumila, i) e j) 20% em massa, reticulada com enxofre.

Como já discutido, a queda na área em função do teor de MAN indica que este sistema está melhor compatibilizado com relação à blenda PS/PU-es, onde não há agente de interface, e esta melhor compatibilização deveria conduzir à melhora nas propriedades mecânicas de flexão, o que não é observado. De um

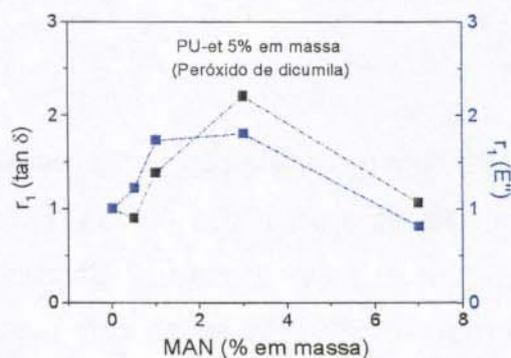
modo geral há uma queda na tensão de flexão máxima, acompanhada de queda na deformação na ruptura, o que indica o enfraquecimento do material quando o teor de MAN é aumentado, independente do teor de PU-es (Figura IV.2.3).

Pela Figura IV.2.3, observa-se que as blendas contendo 5% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila (Figuras IV.2.3-a e IV.2.3-b), e aquelas contendo 10% em massa reticuladas com enxofre (Figuras IV.2.3-e e IV.2.3-f), mostram um comportamento nas propriedades de flexão diferenciado do observado em  $r_1$  em função do teor de MAN. Nestes casos, observa-se que enquanto  $r_1$  aumenta com o aumento no teor de MAN, passando por um máximo a 5% em MAN, a tensão de flexão máxima e a deformação na ruptura, apresentam uma ligeira redução, passando por um mínimo nesse mesmo teor de MAN. As blendas reticuladas com enxofre possuem domínios pelo menos duas vezes menores que as respectivas blendas reticuladas com peróxido de dicumila (Tabela I.1.1, *Capítulo 3*). Utilizando-se os dados de diâmetro médio obtidos para as blendas contendo 10% em massa da PU-es e reticuladas com peróxido de dicumila (*Capítulo 3*, item I.1), e supondo-se que a redução da fração do elastômero pela metade (5% em massa) acarrete em uma redução do tamanho de domínio também pela metade, obtém-se tamanhos de domínios para as blendas contendo 5% em PU-es reticuladas com peróxido de dicumila, muito próximos aos encontrados em blendas contendo 10% em massa da PU-es, reticuladas com enxofre. Assim, o comportamento das propriedades mecânicas, e da área,  $r_1$  em função do teor de MAN, observado nestes casos deve-se provavelmente ao tamanho de domínios da fase dispersa.

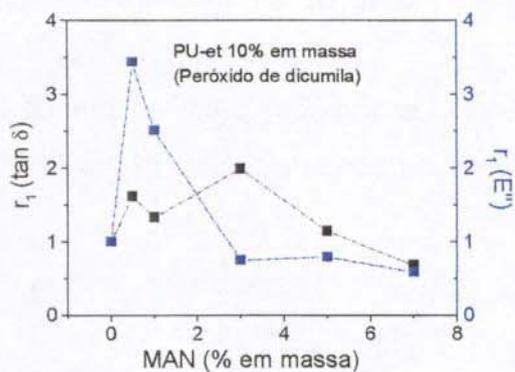
As blendas contendo 10% em massa da PU-es, reticuladas com peróxido de dicumila (Figuras IV.2.3-c e IV.2.3-d) e 20% em massa da PU-es, reticuladas com ambos agentes de reticulação, (Figuras IV.2.3-g a IV.2.3-j), mostram um comportamento semelhante para a área  $r_1$  e para as propriedades mecânicas de flexão em função do teor de MAN. A redução nos valores de  $r_1$ , novamente não conduz à melhoria das propriedades mecânicas, mostrando que a fase elastomérica mesmo estando aderida à matriz, não causa melhora das propriedades mecânicas de flexão dessas blendas como relação ao PS puro.

**Blendas contendo a PU-et**

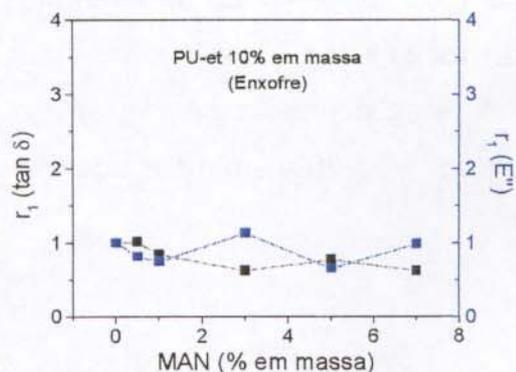
As relações entre as áreas obtidos pelo módulo de perda e pelo  $\tan \delta$  vs. a temperatura para as blendas contendo 5, 10 e 20% em massa da PU-et são apresentadas na Figura IV.2.4.



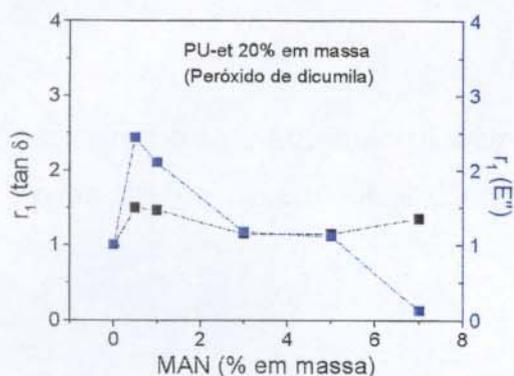
a)



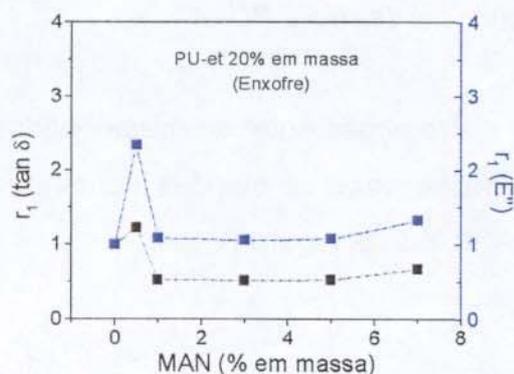
b)



c)



d)

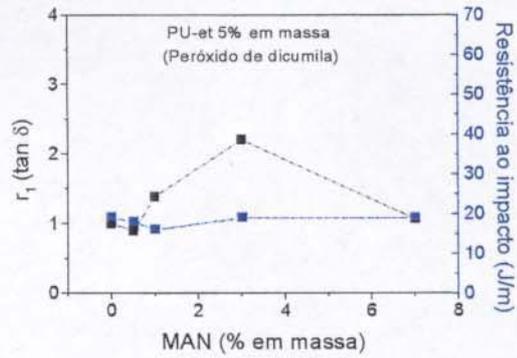


e)

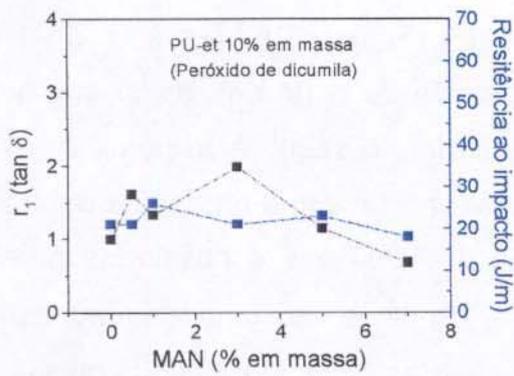
**Figura IV.2.4.** Área do pico relativo à transição vítrea da fase elastomérica em função do teor de MAN, calculadas a partir das curvas de tan  $\delta$ ,  $r_1$  (tan  $\delta$ ), e do módulo de perda,  $r_1$  (E''), em função da temperatura. Blendas contendo diferentes teores da PU-et (% em massa): a) 5%, reticuladas com peróxido de dicumila, b) 10%, reticuladas com peróxido de dicumila, c) 10%, reticuladas com enxofre, d) 20%, reticuladas com peróxido de dicumila e e) 20%, reticuladas com enxofre.

Observa-se que, de um modo geral, a dependência das áreas calculadas a partir de E'' ou tan  $\delta$ , com relação ao teor de MAN é aproximadamente a mesma para as blendas contendo os diferentes teores da PU-et, ou ainda os diferentes agentes reticulantes.

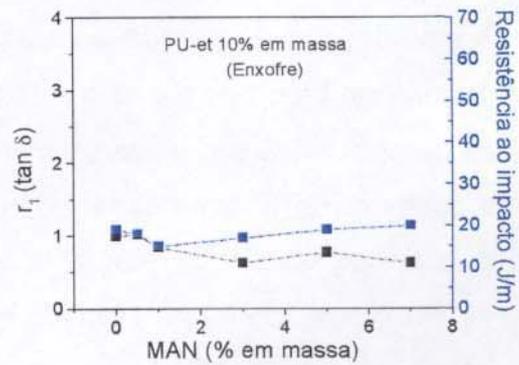
A relação entre a  $r_1$  (tan  $\delta$ ) e a resistência ao impacto para as blendas contendo 5, 10 e 20% em massa da PU-et são apresentados na Figura IV.2.5.



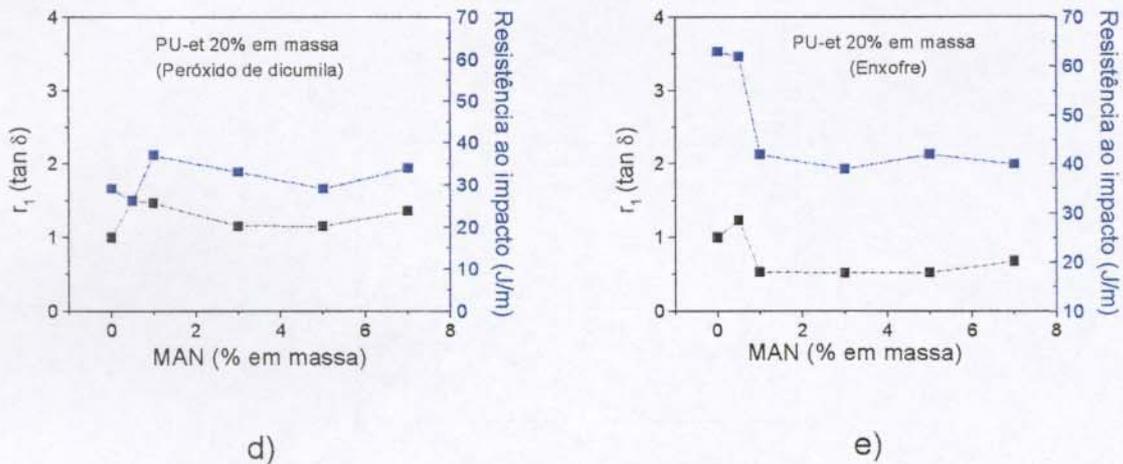
a)



b)



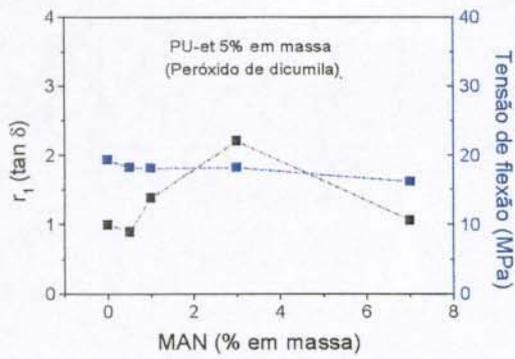
c)



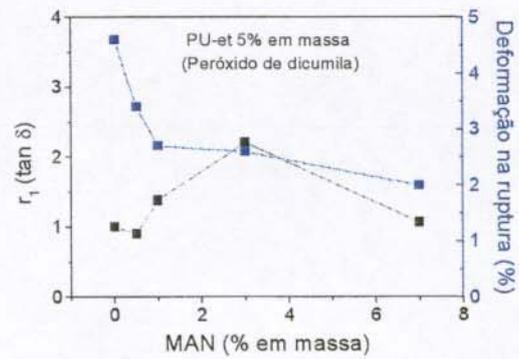
**Figura IV.2.5.**  $r_1$  (tan  $\delta$ ) e resistência ao impacto em função do teor de MAN em blendas contendo diferentes teores da PU-et (% em massa): a) 5%, reticulada com peróxido de dicumila, b) 10%, reticulada com peróxido de dicumila, c) 10%, reticulada com enxofre, d) 20%, reticulada com peróxido de dicumila e e) 20%, reticulada com enxofre.

A resistência ao impacto das blendas contendo 5 e 10% em massa da PU-et, praticamente não é alterada pelo teor de MAN (Figuras IV.2.5-a a IV.2.5-c). Dessa forma, também não seguem o perfil da curva de  $r_1$  (tan  $\delta$ ), ainda que as blendas contendo 10% em massa da PU-et já tendam a seguir este perfil. Já as blendas contendo 20% em massa da PU-et mostram a mesma tendência para a resistência ao impacto com relação a variação de MAN que é observada para  $r_1$  (tan  $\delta$ ) em função de MAN. Pelas curvas de  $r_1$  (tan  $\delta$ ) e resistência ao impacto em função do teor de MAN apresentadas pelas blendas contendo 20% em massa, reticuladas com enxofre (Figura IV.2.5-e), fica claro que a redução no tamanho dos domínios causada pelo aumento no teor de MAN, que se reflete em  $r_1$  (tan  $\delta$ ), é excessiva, não permitindo que estes atuem como reforço da matriz acima de 1,0% em MAN.

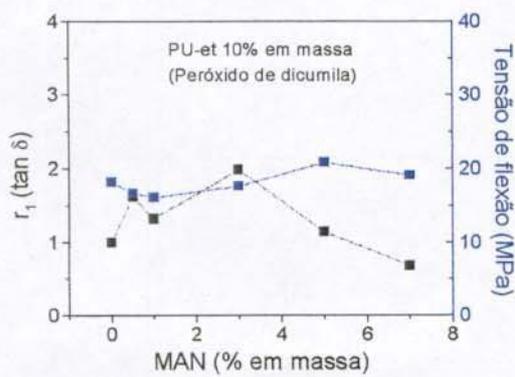
A dependência da área,  $r_1$  ( $\tan \delta$ ) e das propriedades mecânicas de flexão em função do teor de MAN em blendas contendo 5, 10 e 20% em massa da PU-et, reticuladas com peróxido de dicumila e enxofre é mostrada na Figura IV.2.6.



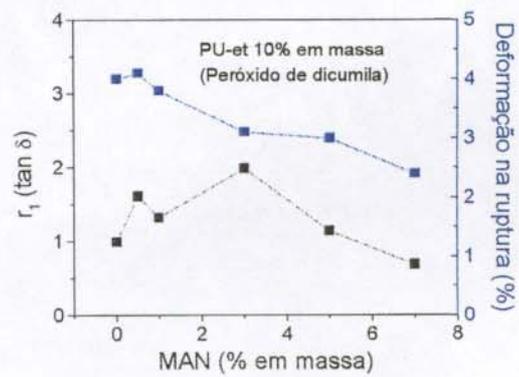
a)



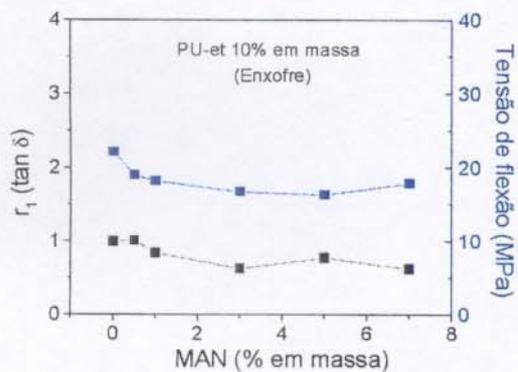
b)



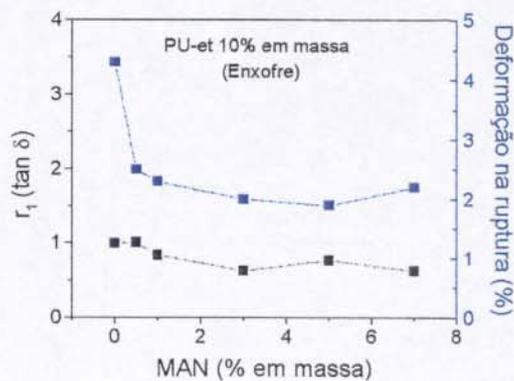
c)



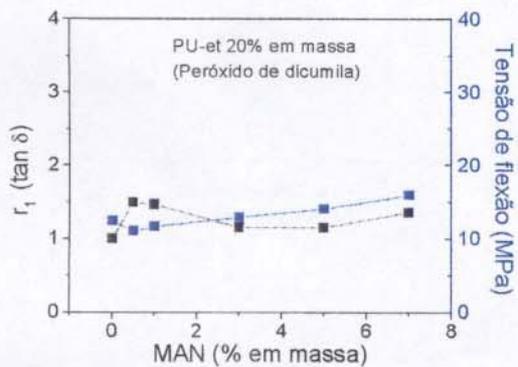
d)



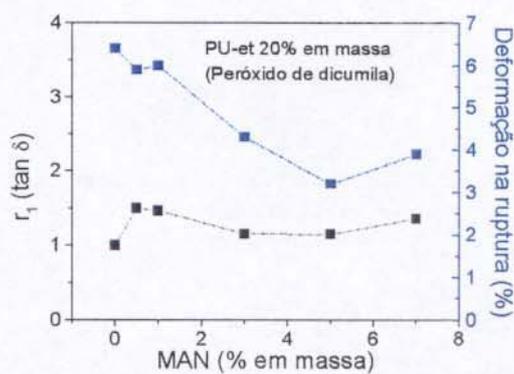
e)



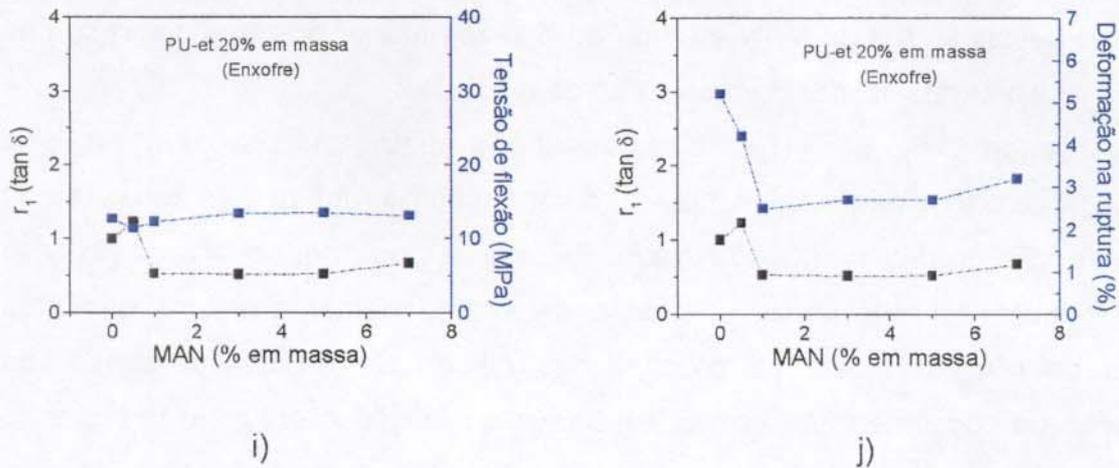
f)



g)



h)



**Figura IV.2.6.**  $r_1$  (tan  $\delta$ ), tensão de flexão máxima e deformação na carga máxima em função do teor de MAN em blendas contendo diferentes teores da PU-et: a) e b) 5%, reticuladas com peróxido de dicumila, c) e d) 10%, reticuladas com peróxido de dicumila, e) e f) 10%, reticuladas com enxofre, g) e h) 20%, reticuladas com peróxido de dicumila, i) e j) 20%, reticuladas com enxofre.

Como foi observado para os resultados de resistência ao impacto a utilização de 5% em massa da PU-et, causa uma redução das propriedades mecânicas, tanto de resistência ao impacto como de flexão, e não segue a tendência da área da fase elastomérica quando o teor de MAN é variado. Já as blendas contendo 10% em massa da PU-et e reticuladas com peróxido de dicumila, mostram um aumento nos valores de tensão de flexão máxima quando os valores de MAN são aumentados, enquanto a deformação na ruptura apresenta uma queda. Este comportamento reflete o enrijecimento das cadeias causado pela introdução do MAN. As blendas contendo 10% em massa da PU-et, reticuladas com enxofre, apresentam pequenas variações nos parâmetros analisados, não se observando modificações significativas nem em  $r_1$ , nem nos valores de tensão de flexão máxima quando o teor de MAN é aumentado. Apenas a deformação na ruptura apresenta uma redução quando o teor de MAN é variado de 0 a 0,5%, e depois disso se mantém aproximadamente constante. Este resultado talvez esteja relacionado a redução no tamanho dos domínios causada pela introdução do

MAN, quando o enxofre é utilizado como agente reticulante, onde o diâmetro médio a baixos teores de MAN é cerca de 5 vezes menor que o encontrado nas respectivas blendas obtidas com peróxido de dicumila.

Quando 20% da PU-et é adicionada à matriz nota-se que há uma correlação entre os perfis das curvas de deformação na ruptura com as curvas de  $r_1$ , em função do teor de MAN utilizado. Entretanto, como foi observado no caso dos resultados de resistência ao impacto, este comportamento mostra, que altos teores de MAN reduzem as propriedades mecânicas de flexão, apesar da formação do copolímero de enxertia, que leva à redução acentuada no tamanho dos domínios a teores de MAN superiores a 1,0%. Os valores de tensão de flexão máxima são bem reduzidos com relação às demais blendas, e não mostram variação em função do teor de MAN.

## **V – CONCLUSÕES**

O comportamento do torque durante o processamento das blendas, juntamente com os resultados de solubilidade seletiva, GPC e microscopia eletrônica de varredura confirmaram a formação de um copolímero de enxertia em blendas PS/SMA/PU, indicando que a quantidade de copolímero formada é dependente do teor de anidrido. A presença dos reticulantes, peróxido de dicumila e enxofre, auxiliou na formação do copolímero de enxertia, indicando que o mecanismo de reação predominante é o radicalar. O copolímero gerado, SMA-g-PU, apresenta uma estrutura do tipo rede, estável a hidrólise, mesmo em blendas contendo a PU-es, o que sugere que a ligação entre o anidrido do SMA e a PU ocorra através de ligações C-C.

O tamanho das partículas de elastômero na matriz rígida mostrou ser governado pelo balanço entre as forças elásticas e a tensão interfacial. A teores de anidrido acima de 3%, a tensão interfacial parece se sobrepôr à força viscosa, observando-se uma redução acentuada no tamanho dos domínios.

As blendas que apresentaram as melhores propriedades mecânicas de flexão e de resistência ao impacto continham 20% em massa da PU-et, e até 1%

em massa de anidrido. A melhora nas propriedades mecânicas alcançada para estas blendas deve estar associada à melhor resistência elástica dessa poliuretana em relação à PU-es. As blendas obtidas com 20% da PU-et, reticuladas com enxofre, contendo até 0,5% em MAN, apresentaram resistência ao impacto 3 vezes superior à encontrada para o PS.

Este sistema imiscível, como observado a partir de dados de análise dinâmico-mecânica, apresenta dependência das propriedades mecânicas com o teor de anidrido, e portanto com o tamanho da fase dispersa. Acima de 3% de anidrido, o tamanho das partículas parece atingir um valor crítico, o que se reflete na área sob a curva do pico relativo à transição vítrea da fase elastomérica, observando-se uma redução desta. Esta redução na área da fase PU, implica em menor capacidade do sistema em realizar trabalho, e portanto, uma diminuição das propriedades mecânicas. Estes resultados indicam que teores de anidrido superiores a 1% não são eficientes em promover a compatibilização dos sistemas em estudo.

## **VI-REFERÊNCIAS**

- [1] Walsh, D. J., *Polymer Blends*, em: "Comprehensive Polymer Science", Allen, G., Bevington, J. C., Booth, C., Price, C. (eds.), 1ªed., Pergamon Press, São Paulo, 1989, vol. 2, p. 135-153.
- [2] Tirrell, D. A. em: *Copolymerization* "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 4, p. 192-233.
- [3] Olabisi, O.; Roberson, L. M. e Shaw, M. T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press Inc., New York, 1979. p.9-10,19-64, 282-283.
- [4] Moore, E. R. e Traugott, T.D. em: *Styrene Polymers* "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 16, p. 1-97.

- [5] Paul, D. R., Newman, S. "Polymer Blends" Academic Press Inc., New York, 1978, vol. 1 e 2.
- [6] Utracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", 1ªed., Hanser Publishers, New York, 1990, p.1-27, 256-299.
- [7] Soderquist, M. E., Dion, R. P., *High Impact Polystyrene*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 12, p. 90-93.
- [8] Klempner, D., Berkowski, L., *Interpenetrating Polymer Networks*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol.8, p. 320.
- [9] Walsh, D. J., Rostami, S., *Advances in Polymer Science* 70 (1985) 121-130.
- [10] Manabe, S., Murakami, R., Takayanagi, M., *Memoirs of Faculty of Engineering Kyushu University*, 28 (1969) 295-312.
- [11] Liu, N. C. e Baker, W. E. *Advances in Polymer Technology* 11 (1992) 249-262.
- [12] Eguiazábal, J. I., Calahorra, E., Cortázar, M., Guzmán, G. M., *Makromol. Chem.* 187 (1986) 2439-2444.
- [13] Fox, D. W. e Allen, R. B. em: *Compatibility* "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 3, p. 758-775.
- [14] Montaudo, G., Puglisi, C., Samperi, F. *Macromolecules* 31 3 (1998) 650-661.
- [15] Wilkinson, A. N., Cole, D., Tattum, S. B. *Polymer Bulletin* 35 (1995) 751-751.
- [16] Gan, P. P. e Paul D. R. *Journal of Applied Polymer Science* 54 (1994) 317-331.
- [17] Favis, B. D. *The Canadian Journal of Chemistry Engineering* 69 (1991) 619-625.
- [18] Paul, D. R., Barlow, J. H. e Keskkula, H. em: *Polymer Blends* "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G.,

- Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup>ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol 12, p. 399-461.
- [19] Tzoganakis, C. *Advances in Polymer Technology* 9 (1989) 321-330.
- [20] Xanthos, M. e Dagli, S. S. *Polymer Engineering and Science* 31 (1991) 929-935.
- [21] Baker W. E. e Sallem, M. *Polymer* 28 (1987) 2057-2062.
- [22] Triacca, V. J., Barlow, J. W., Keskkula H. e Paul, D. R. *Polymer* 32 (1991) 1401-1413.
- [23] Liu, N. C. e Baker, W. E. *Polymer Engineering and Science* 32 (1992) 1695-1702.
- [24] "Crescimento Acentuado Atrai Altas Inversões" *Plástico Moderno* maio (1997) 27.
- [25] Yee, A. F. em: *Impact Resistance* "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup>ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 8, p. 36-68.
- [26] Backus, J. K. e cols. em: *Polyurethanes* "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup>ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 13, p. 243-303.
- [27] Oertel, G. "Polyurethane Handbook" Spangel-Druck GmbH, Nürnberg, 1985, 405-447.
- [28] Cheremisinoff, N. P. "Handbook of Polymer Science and Technology" Marcel Dekker Inc., New York, 1989, 557-598.
- [29] Catálogos Uniroyal Chemical Company, Inc: Vibrathane 5008, Adiprene FM.
- [30] Kim, B. K. e Park, S. J. *Journal of Applied Polymer Science* 43 (1991) 357-363.
- [31] Dharmarajan, N. e Datta, S. *Polymer* 33 (1992) 3848-3857.
- [32] Dharmarajan, N., Datta, S., Ver Strate, G. e Ban, L. *Polymer* 36 (1995) 3849-3861.
- [33] Lu, M., Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* 34 (1993) 1874-1885.
- [34] Haponiuk, J. T. *Journal of Thermal Analysis* 43 (1995) 91-101.

- [35] Chang, F-C. e Yang, M-Y. *Polymer Engineering Science* **30** (1990) 543-552.
- [36] Theocaris, P. S. e Kefalas, V. *Journal of Applied Polymer Science* **42** (1991) 3059-3063.
- [37] Wei, Y., Jiarui, S., Shui-Han, Z., Chi-Ming, C. *Journal of Applied Polymer Science* **67** (1998) 2035-2045.
- [38] Xu, S., Chen, B., Tang, T., Huang, B. *Polymer* **40** (1999) 3399-3406.
- [39] Rutkowska, M., Jastrzebska, M., Janik, H., Kim, J-S. *Composites Science and Technology* **57** (1997) 1155-1158.
- [40] Xiao, F., Shen, D., Zhang, X., Hu, S., Xu, M. *Polymer* **28** (1987) 2335-2345.
- [41] Hsieh, K. M. e Wu, M. I. *Journal of Applied Polymer Science* **37** (1989) 3471-3475.
- [42] Rutkowska, M. e Eisenberg, A. *Journal of Applied Polymer Science* **29** (1984) 755-762.
- [43] Rutkowska, M. , Jastrzebska, M., Kim, J-S. e Eisenberg, A. *Journal of Applied Polymer Science* **48** (1993) 521-527.
- [44] Jiarui, S., Wei, Y., Shuihan, Z. *Polymer preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* **37** (1996) 643-644.
- [45] Demma, G., Martuscelli, E., Zanetti, A., Zorzetto, M. *Journal of Materials Science* **18** (1983) 89-102.
- [46] Chen, A. T., Henton, D. E., Plaver, F. M., MacLaughlin, A., Naeger, D. M. *Elastomerics* **122** (1990) 19-22.
- [47] Pötschke, P., Wallheinke, K., Stutz, H. Polyblends'97: SPE RETEC, International Symposium of Polymer Blends, Alloys and Filled System, Society of Plastics Engineering: Brookfield (1997), 476-508.
- [48] Fischer, W. B., Pötschke, P., Pompe, G., Eichhorn, K-J., Siesler, H. W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **198** (1997) 2057-2072.
- [49] Wallheinke, K., Pötschke, P., Stutz, H. *Journal of Applied Polymer Science* **65** (1997) 2217-2226.
- [50] Pötschke, P., Wallheinke, K., Fritsche, H. Stutz, H. *Journal of Applied Polymer Science* **64** (1997) 749-762.

- [51] Wallheinke, K., Heckmann, W., Pötschke, P., Stutz, H. *Polymer Testing* **17** (1998) 247-255.
- [52] Rätzsch, M., Pionteck, J., Rische, T. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular. Symposia* **50** (1991) 203-214.
- [53] Santra, R. N., Roy, S., Tikku, V. K., Nando, G.B. *Advances in Polymer Technology* **14** (1995) 59-66.
- [54] Rao, Q. e Yao, S. *Journal of Applied Polymer Science* **64** (1997) 2067-2071.
- [55] Hsieh, K. H. Chou, L.M. e Chiang, Y. C. *Polymer Journal* **21** (1989) 1-10.
- [56] Hsieh, K. H. Chou *Journal of Applied Polymer Science* **38** (1989) 645-654.
- [57] Hourston, D. J., Schäfer, F-U. e Bates, J. S. *Journal of Applied Polymer Science* **60** (1996) 2409-2417.
- [58] Xue, S-C., Zhang, Z-P. e Ying, S-K. *Polymer* **30**(1989) 1269-1274.
- [59] Kim, S. K. e Kim, S. C. *Polymer Bulletin* **23** (1990) 141-148.
- [60] Lee, D. S. e Park, T. S. *Journal of Applied Polymer Science* **43** (1991) 481-488.
- [61] Hourston, D. J., Schäfer, F-U. *Polymers for Advanced Technologies* **7** (1996) 273-280.
- [62] Bai, S., Khakhar, D. V., Nadkarni, V. M. *Polymer* **38** (1970) 4319-4323.
- [63] Hourston, D. J., Schäfer, F-U., Walter, N. J., Gradwell, M. H. S. *Journal of Applied Polymer Science* **67** (1998) 1973-1985.
- [64] Hourston, D. J., Schäfer, F-U. *High Performance Polymers* **8** (1996) 19-34.
- [65] Molau, G. E. *Journal of Polymer Science: Part A* **3** (1965) 4235-4242.
- [66] Freeman, W. J. *Characterization of Polymers*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup>ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 3, p.290-327.
- [67] Siqueira, D. F. "Adesão e Morfologia de Pares Poliméricos", Dissertação de Mestrado - UNICAMP, 1990, p.27-40.
- [68] Freeman, W. J. *Characterization of Polymers*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges,

- G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup>ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 3, p.290-327.
- [69] Van Vlack, L. H. "Principio de Ciência dos Materiais", Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1970, p. 2-7.
- [70] Wetton, R. E. Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymer and Related Systems, em: "Developments in Polymer Characterization", Dawkins, J. V. (ed.), Elsevier Applied Sci. Publishers, London, 1986, 179-221.
- [71] Murayama, T. *Dynamic Mechanical Properties*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2<sup>a</sup>ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 5, p. 299- 329.
- [72] Bellamy, L. J. "The Infra-red Spectra of Complex Molecules" 2<sup>a</sup> ed., Methuen & Co Ltd., London, 1966.
- [73] Nakayama, K., Ino, T. e Matsubara, I. *Journal of Macromolecules Science - Chemistry* **A3(5)** (1969) 1005-1020.
- [74] Seymour, R. W., Estes, G. M., Cooper, S. L. *Macromolecules* **3** (1970) 579-583.
- [75] Corish, P. J. *Analytical Chemistry* **31** 8 (1959) 1298-1306.
- [76] Pouchert, C. J. "The Aldrich Library of NMR Spectra" 3<sup>a</sup> ed., Aldrich Chemical Company, Inc., USA, 1981.
- [77] Brame, E. G., Ferguson, R. C., Thomas, G. J. *Analytical Chemistry* **39** (1965) 517-521.
- [78] Siesler, H. W. and Holland-Moritz, K. "Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers" Marcel Dekker, Inc., New York, 1980, p. 162.
- [79] Pompe, G., Pohlers, A., Pötschke, P., Pionteck, J. *Polymer* **39** (1998) 5147-5153.
- [80] Paik Sung, C. S. e Schneider, N. S. *Macromolecules* **10** (1977) 452-458.
- [81] ILLINGER, J. L., Schneider, N. S. e Karasz, F. E. *Polymer Engineering and Science* **12** (1972) 25-29.
- [82] Wunderlich, B., Cheng, S. Z. D. e Loufakis, K. *Thermodynamic Properties*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M.,

Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 16, p. 774.

[83] Oshinski, A. J., Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* 33 (1992) 268-283.

[84] Oshinski, A. J., Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* 33 (1992) 284-293.

[85] Pöttsche, P., Mierau, U. *Macromolecules. Symposium* 112 (1996) 151-158.

[86] Scott, C. E. e Macosko, C. W. *Polymer* 35 (1994) 5422-5433.

[87] Burrell, H. *Solubility Parameter Values* em: "Polymer Handbook", Brandrup, J. e Immergut, E. H. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1975, IV-337.

[88] Guégan, P., Macosko, C. M., Ishizone, T., Hirao, A. e Nakahama, S. *Macromolecules* 27 (1994) 4993-4997.

[89] Gaylord, N. G., Elayaperumal, P. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 21 (1983) 781-784.

[90] Gaylord, N. G. e Mehta, R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 26 (1988) 1189-1198.

[91] Coran, A. Y. *Vulcanization* em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 17, p. 666-698.

[92] Fay, J. J., Thomas, D. A. e Sperling, L. H. *Journal of Applied Polymer Science* 43 (1991) 1617-1623.