

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

VINÍCIUS LUIZ DE CARVALHO

BLENDAS TERNÁRIAS DE PEAD E PP COM PS VIA COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA
POR FRIEDEL-CRAFTS

PONTA GROSSA

2015

VINICIUS LUIZ DE CARVALHO

BLENDAS TERNÁRIAS DE PEAD E PP COM PS VIA COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA
POR FRIEDEL-CRAFTS

Dissertação apresentada como requisito principal para obtenção de título de mestre na área de desenvolvimento e caracterização de materiais do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador:
Dr. Luís Antonio Pinheiro

Coorientadora:
Dra. Nicole Raymonde Demarquette

PONTA GROSSA
2015

C331 Carvalho, Vinicius Luiz de
Blenda ternária de PEAD e PP com PS via compatibilização
reativa por Friedel-Crafts/ Vinicius Luiz de Carvalho. Ponta Grossa,
2015.
142 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais –
Área de concentração – Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Luis Pinheiro

Coorientadora: Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette

1. Blenda ternária. 2. Compatibilização. 3. Friedel-Crafts.
4. Interface. 5. Morfologia. I. Pinheiro, Luis. II. Demarquette,
Nicole Raymonde. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa
- Mestrado em Engenharia de Materiais. IV. T.

CDD : 668.9

VINICIUS LUIZ DE CARVALHO

**BLENDAS TERNÁRIAS DE PEAD E PP COM PS VIA COMPATIBILIZAÇÃO
REATIVA POR FRIEDEL-CRAFTS**

Dissertação apresentada como requisito principal para obtenção de título de mestre na área de desenvolvimento e caracterização de materiais do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ponta Grossa, 31 de agosto de 2015.



Prof. Dr. Luis Antonio Pinheiro
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Juliana Regina Kloss Weber
Doutora em Química Orgânica
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



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

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, e esta pelas oportunidades ofertadas em poder fazer o bem sempre.

Aos meus pais pela educação primária de formação de caráter e à família pela contribuição de paciência na elaboração do tempo de trabalho.

Ao Professor Luis Antonio Pinheiro pela palavra, pela paciência e pelas mãos amigas que me guiaram por caminhos desconhecidos.

À generosa e cativante participação da Professora Nicole R. Demarquette que gentilmente ajudou a edificar conceitos teóricos nesse neófito polimerista.

Ao Departamento de Materiais da UFSCAR, pelo suporte no processamento das blendas, na figura do Técnico Osvaldo José Correa e do Professor Sebastião Vicente Canevarolo.

Ao apoio técnico da Universidade Positivo na figura do solícito Professor Marco Aurélio da Silva Carvalho Filho

Ao Professor Raphael Prestes Salem pela ajuda na tradução de trechos de artigo publicado em periódico japonês.

À agilidade da Indústria Química Harima do Brasil, Ponta Grossa/PR, pela doação de reagente químico necessário à síntese do compatibilizante.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para o início dessa empreitada científica.

A perseverança nos ideias superiores da vida é dos mais difíceis desafios para o homem de bem.

(Joanna de Ângelis/Divaldo Pereira Franco)

RESUMO

A compatibilização reativa de Friedel-Crafts é aplicada a blendas de poliolefinas e poliestireno visando à reutilização de polímeros pós-consumo. A rota, pouco abordada na literatura, é aplicada somente a pares poliméricos. Neste trabalho, a alquilação de Friedel-Crafts, catalisada com cloreto de alumínio, foi utilizada pela primeira vez como rota química de compatibilização *in situ* para uma blenda ternária de polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) com poliestireno (PS). Duas composições – 50/30/20 e 40/40/20 – foram estudadas em eco às frações plásticas encontradas nas usinas de reciclagem. O enxerto de grupos alquila no anel aromático do PS foi verificado por uma combinação das técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN). Na primeira a compatibilização reativa foi indiretamente aferida através dos índices de absorbância das ligações no anel benzênico. Na segunda, a p-substituição foi detectada diretamente e quantificada. As alterações causadas no arranjo morfológico foram observadas via microscopia eletrônica por emissão de campo (FEG) junto da análise do tamanho de partículas (software ImageJ). A caracterização térmica por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e termogravimétrica (TGA) mais as propriedades mecânicas extraídas do ensaio de tração corroboraram os efeitos do agente compatibilizante em comparação às blendas não reativas. A extração Soxhlet permitiu uma relação mássica da quantidade de compatibilizante formado. Após a fase PS ter sido extraída por solvente das blendas físicas e reativas, os índices de absorbância detectaram a presença de mais anéis aromáticos nas amostras reativas do que nas físicas. Os espectros de RMN captaram sinais da p-substituição mais os picos das espécies resultantes da compatibilização. Com o aumento na concentração de catalisador a quantidade de compatibilizante aumentou, seguido pela maior degradação de PS e PP. A morfologia imposta pela síntese reativa deslocou os domínios dispersos de PS da fase PP para a fase PEAD indicando a preferência do copolímero PEAD-g-PS em relação ao PP-g-PS. Todavia, o FTIR e DSC do material residual da extração Soxhlet indicaram que o compatibilizante tem em sua estrutura química mais segmentos PP do que de PEAD, o que não pôde ser comprovado via RMN. Houve redução de 80% dos domínios PS após a compatibilização reativa na menor quantidade de catalisador utilizado, 0,3% em massa. O DSC indicou a migração de cadeias de PEAD e PP para os agentes copolimerizados. As melhoras nos parâmetros térmicos revelaram um atraso no deslizamento das interfaces provocado pelo efeito de ancoragem do compatibilizante. As variáveis mecânicas constataram um ponto ótimo, 0,3% de catalisador, onde houve melhoras para elongação na ruptura, tenacidade, resistência à tração e módulo elástico. A investigação comprovou a viabilidade da reação de Friedel-Crafts na compatibilização da blenda ternária, tendo o RMN como melhor técnica de investigação.

Palavras-chaves: Blenda ternária, Compatibilização, Friedel-Crafts, Interface, Morfologia.

ABSTRACT

The reactive compatibilization of Friedel-Crafts has been applied in binary blends of polyolefins and polystyrene aiming reuse of post consumer polymers. The chemical route is solely applied at pairs polymeric. In this work, the Friedel-Crafts alkylation reaction, catalyzed with aluminum chloride, was employed by the first time as chemical route in the in situ compatibilization for a ternary blend of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) with polystyrene (PS). Two compositions – 50/30/20 and 40/40/20 – with pure homopolymers were studied in echo to fraction of local plastics post-consumer. The graft of alkyl groups in benzene ring of PS was accessed by a combination of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). At first, the reactive compatibilization was indirectly determined through the absorbance indices in the linkages of aromatic ring. In the second group of spectrums the benzene ring p-substitution is directly detected and quantified. The changes caused in morphological structure were observed by electronic microscopic (FEG) together with the analyses on particle size (ImageJ software). The thermal characterization via differential scanning calorimetry (DSC) and gravimetric analysis (TGA), more the mechanic properties extracted by tensile test corroborate the effects of a compatibilized agent in comparison to physical blends. The Soxhlet extraction allowed quantify a mass ratio on the compatibilized agent formed. After the phase of PS had extracted by solvent of physical and reactive blends, the absorbance indices detected the presence of the aromatic ring in the reactive samples more than in the physical ones. NMR spectrums identified the signs of the p-substitution plus the signs of specimens arising from of reactive compatibilization. With the increase on the concentration of catalyst the amount of compatibilizer increased followed by a larger degradation in the chains of PS and PP. The morphology imposed by the reactive synthesis shifts the PS domains on the PP phase to HDPE phases, implying preference of HDPE-g-PS copolymer in relationship at the PP-g-PS. Nevertheless, the FTIR and DSC of the residual of soxhlet extraction revealed that the compatibilizer had in your chemical structure more PP segments than HDPE, what could not be proved by the NMR. There was an 80% of reduction in PS domain after the reactive compatibilization in 0,3 % at mass of catalyst amount. The DSC showed migration of PEAD and PP polymer chains to the copolymerized agents. Improves in the thermal parameters indicated a delay at sliding of the interfaces caused through anchoring effects of the compatibilizer. The mechanical variables proved the relationship between the amount of catalyst and the emulsion curve obtained by quantitative analyses on ImageJ software. With 0,3% of catalyst there was improves for elongation at break, tensile strength, toughness and elastic modulus. The investigation proved the availability of the Friedel-Crafts reaction in compatibilization of ternary blends, having the NMR as the best technique to characterization of the material.

Key-words: Compatibility, Friedel-Crafts, Interface, Morphology, Ternary blend.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 - Relação de taticidade em polímeros vinílicos.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 2 - Efeito potencial nas propriedades de blendas com variação da composição.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 3 - Energia livre de mistura numa temperatura abaixo da temperatura crítica.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 4 - Diagrama de fase para mistura de líquidos com LCST e UCST</i>	<i>31</i>
<i>Figura 5 - Dependência da temperatura com variáveis que afetam o parâmetro de interação binário.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 6 - Modelo de rede Huggins-Flory para mistura de polímero e solvente.</i>	<i>34</i>
<i>Figura 7 - Diagrama ilustrando três possíveis estruturas de fase para blenda ternária em equilíbrio</i>	<i>45</i>
<i>Figura 8 - Equilíbrio morfológico para sistema polimérico ternário com duas fases majoritárias</i>	<i>46</i>
<i>Figura 9 - Balanço entre as tensões na interface de três líquidos e o triângulo de Neumann</i>	<i>47</i>
<i>Figura 10 - Ocorrências morfológicas em sistema ternário avaliado no triângulo de Neumann</i>	<i>50</i>
<i>Figura 11 - Tipos diferentes de copolímeros enxertados</i>	<i>63</i>
<i>Figura 12 - Reações gerais: (a) substituição eletrofílica e (b) substituição eletrofílica de Friedel-Crafts</i>	<i>69</i>
<i>Figura 13 - Reação de Friedel-Crafts</i>	<i>70</i>
<i>Figura 14 - Reação geral de síntese do copolímero com PEAD e PP</i>	<i>71</i>
<i>Figura 15 - Vias catiônicas para a degradação do PS em reação com o catalisador.</i>	<i>72</i>
<i>Figura 16 - Clivagem beta</i>	<i>73</i>
<i>Figura 17 - Mecanismo detalhado para a síntese dos copolímeros enxertados</i>	<i>75</i>
<i>Figura 18 - Fluxograma do procedimento experimental</i>	<i>79</i>
<i>Figura 19 - DSC - Histórico térmico</i>	<i>83</i>
<i>Figura 20 - Reometria de torque para blenda SET1 (50/30/20)</i>	<i>84</i>
<i>Figura 21 - Reometria de torque para blenda SET7</i>	<i>85</i>

Figura 22 - Reometria de torque para blenda SET6	86
Figura 23 - Espectros FTIR: amostras S1-00 (com/sem extração de PS), S1-03 (PS extraído), PS e PP.	88
Figura 24 - Dependência da quantidade de $AlCl_3$ nos picos $A_{[757]}/A_{[2017]}$ e $A_{[1600]}/A_{[2017]}$ no espectro FTIR da blenda SET1 após extração com solvente.	89
Figura 25 - Dependência da quantidade de $AlCl_3$ nos picos $A_{[757]} / A_{[1170]}$ e $A_{[1600]} / A_{[1170]}$ no espectro FTIR da blenda SET2 após extração com solvente.	90
Figura 26 - Visualização dos domínios na blenda física. a) S1-00 e b) S2-00.....	92
Figura 27 - Comportamento morfológico blendas SET1 (50/30/20). a) S1-00, b) S1-03, c) S1-05 e d) S1-07.	93
Figura 28 - Comportamento morfológico blendas SET 2 (40/40/20). a) S2-00, b) S2-03, c) S2-05 e d) S2-07.	94
Figura 29 - Efeito morfológico causado pelo copolímero PE-g-PS.....	95
Figura 30 - Curva do efeito de emulsão vs concentração de catalisador a partir da reação de compatibilização	96
Figura 31 - Afinidade da fase PS sendo alterada pela reação de compatibilização. a) S5-00, b) S5-03, c) S6-00, d) S6-03, e) S7-00 e f) S7-03.....	97
Figura 32 - Morfologia final para as blendas SET 1 e SET 2 processadas em dois estágios. Ambas com 0,5% de catalisador. Aumento de 3000x.	99
Figura 33 - Espectro ^1H RMN para blenda física S2-00 com homopolímeros em destaque. S (solvente deuterado) e TMS (referência).	100
Figura 34 - Espectros de ^1H RMN com aumento de catalisador. (a) setor aromático. (b) setor alquila.....	101
Figura 35 - Identificação dos picos utilizados na análise quantitativa. Blenda S2-05.	103
Figura 36 - Espectro ^{13}C RMN para blenda física S2-00 com homopolímeros em destaque. S (solvente deuterado) e TMS (referência).	104
Figura 37 - Espectros de ^{13}C RMN, conjunto SET2, com aumento de catalisador. (a) setor aromático. (b) setor alquila	105
Figura 38 – FTIR com a identificação dos homopolímeros na blenda reativa após extração.....	107
Figura 39 - Fusão dos homopolímeros na blenda S2-03, antes e depois da extração SOXHLET.....	108

<i>Figura 40 – Detalhe da interface PEAD/PP com a presença ou não de PS. a) S2-00 (blenda física) e b) S2-03 (blenda reativa).....</i>	<i>109</i>
<i>Figura 41 - Picos de fusão (PEAD e PP) no DSC para SET1.</i>	<i>110</i>
<i>Figura 42 - Picos de fusão (PEAD e PP) no DSC para SET2.</i>	<i>111</i>
<i>Figura 43 - Picos de fusão no DSC dos homopolímeros puros</i>	<i>111</i>
<i>Figura 44 - Curva TGA para blendas S1-00 e S1-03.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 45 - Curva TGA para as blendas S2-00 e S2-03.....</i>	<i>114</i>
<i>Figura 46 - Retas da relação de Arrhenius na região de decomposição das blendas S1-00 e S1-03.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 47 - Retas da relação de Arrhenius na região de decomposição das blendas S2-00 e S2-03.</i>	<i>116</i>
<i>Figura 48 - Curva tensão-deformação para blendas SET1.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 49 - Curva tensão-deformação para blendas SET2.</i>	<i>118</i>
<i>Figura 50 - Blenda SET1. Propriedades mecânicas em função da concentração de catalisador.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 51 - Blenda SET2. Propriedades mecânicas em função da concentração de catalisador.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 52 - Curva comparativa tensão-deformação. Blendas reativas e homopolímeros.....</i>	<i>122</i>

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 - Propriedades dos homopolímeros.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 2 - Composição experimental das amostras.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabela 3 - Comparativo dos dados de redução do tamanho de partícula, [µm].</i>	<i>95</i>
<i>Tabela 4 - Resultado quantitativo para a reação de enxerto no anel benzênico. ..</i>	<i>103</i>
<i>Tabela 5 - Grau de enxerto copolímero. SET2</i>	<i>106</i>
<i>Tabela 6 - Dados médios de fusão para o conjunto SET1.</i>	<i>112</i>
<i>Tabela 7- Dados médios de fusão para o conjunto SET2.</i>	<i>113</i>
<i>Tabela 8 - Resultados das análises de TGA para blendas analisadas.....</i>	<i>115</i>
<i>Tabela 9 - Grau de cristalinidade das fases homopoliméricas, PEAD e PP.....</i>	<i>121</i>

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AMIPP - Centro de materiais avançados via processamento de polímeros imiscíveis

CEMPRE - Compromisso empresarial para reciclagem

CSDF - Função de distribuição de cisão de cadeia (*Chain Scission Distribution Function*)

DSC – *Differential scanning calorimetry*

ERE – elétrons retroespalhados

ES – elétrons secundários

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

GPC – cromatografia de permeação em gel

HMDS - hexametildisiloxano

LCST – *Low Critical Solution Temperature*

MEV – microscopia eletrônica de varredura

PEAD - Polietileno de alta densidade

PMMA – Poli (metacrilato de metila)

PP - Polipropileno

PS – Poliestireno

RMN – Ressonância magnética nuclear

TMS – Tetrametilsilano

UCST – *Upper Critical Solution Temperature*

%COP_m – porcentagem molar de agente compatibilizante enxertado

PMMA – Poli(metacrilato de metila)

S – solvente toluene (d8) deuterado

A_i – área interfacial

a – área ocupada pelo copolímero

B - densidade de energia da interação binária

b – parâmetro de rede

C_{ij} - interação coesiva

E – energia

G – energia livre

G' – módulo de armazenamento

G'' – módulo de perda

ΔG_m ou ΔG_{mix} - variação de energia de Gibbs de mistura

ΔH_m ou ΔH_{mix} - variação de entalpia de mistura

ΔH_f^{obs} - entalpia da fase cristalina observado

ΔH_f^o – entalpia da fase padrão

k - constante de Boltzmann

k_{ij} - parâmetro de correção de Hildebrand

K – constante de viscosidade

m – consistência (constante de velocidade)

MM - massa molar

$\bar{M}_n$ - massa molar numérica média

$\bar{M}_w$ - massa molar ponderal média

N - nitrogênio

N_a – número de Avogadro

O - oxigênio

$\langle r^2 \rangle$ – distância do quadrado entre as pontas da cadeia do copolímero

n_2 moléculas de polímeros em uma rede com N posições.

p – índice de pseudoplasticidade

$\bar{P}$ - pressão reduzida

ΔP - variação de pressão

ΔP^* - variação na densidade de energia de interação

ΔH_f^{obs} - entalpia de fusão observada

R - grupo alquil

R_i – raio primário da curvatura na interface do componente i

$\bar{R}$ - raio fibrilar médio

S - enxofre

ΔS_{mix} - variação de entropia de mistura

T_c – temperatura de cristalização

T_g - temperatura de transição vítrea

T_m - temperatura de fusão e T_m^o – ponto de equilíbrio na temperatura fusão

$\bar{T}$ - temperatura reduzida

X – número de ondas

X_{ij} - parâmetro de interação

X_c – grau de cristalinidade

LISTA DE SÍMBOLOS

- a – amplitude da distorção
- a_c – área ocupada pelo copolímero
- a' – distorção inicial relativa
- β - fator de escorregamento
- ϕ_i - fração volumétrica do componente i (ou da fase dispersa)
- Φ – ponto de percolação
- Ω - número total de possibilidades de arranjar n_1 moléculas de solventes e n_2 moléculas de polímeros em uma rede com N posições
- n_i - número de moles ou número de partículas (definida no texto)
- n_0 - quantidades de vazios
- $\bar{v}$ - volume reduzido
- v_0 - volume livre inicial
- v^* - volume livre de incompressíveis
- $\bar{\rho}$ - densidade reduzida
- ρ - densidade
- x_i - fração molar do componente i
- ψ_k - fração volumétrica do polímero k
- δ - parâmetro de solubilidade
- η – viscosidade
- Λ_{ij} – coeficiente de espalhamento
- λ – coeficiente de tensão superficial
- γ – coeficiente de tensão interfacial
- $\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento
- μ – potencial químico
- σ - tensão interfacial
- Δl_∞ - espessura da interface
- w_{cr} – quantidade de copolímero para saturar a interface
- V_i - volume dos componentes i
- V^* - volume total incompressível
- V^* - densidade de energia coesiva
- $\tilde{V}_i$ - volume molar do componente i

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	GERAL	19
2.2	ESPECÍFICOS	19
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1	HOMOPOLÍMEROS	20
3.1.1	<i>Polietileno de alta densidade</i>	20
3.1.2	<i>Polipropileno</i>	21
3.1.3	<i>Poliestireno</i>	23
3.2	BLENDAS	25
3.2.1	<i>Conceitos de mistura - termodinâmica</i>	28
3.2.1.1	Separação de fases	31
3.2.1.2	Teoria de rede	33
3.2.1.3	Teoria “off-lattice”	37
3.2.1.4	O conceito parâmetro de solubilidade	39
3.2.2	<i>Morfologia</i>	40
3.2.2.1	Morfologia em blendas ternárias	43
3.2.3	<i>Associação da cristalização na morfologia</i>	50
3.2.3.1	Matriz cristalizável com fase dispersa amorfa	52
3.2.3.2	Duetos cristalinos	56
3.2.4	<i>Compatibilização</i>	59
3.2.5	<i>Compatibilização reativa</i>	60
3.2.5.1	Formação de copolímero enxertado	62
3.3	MECANISMO DE OBTENÇÃO – BLENDAS TERNÁRIAS	63
3.3.1	<i>A reação de alquilação de Friedel-Crafts</i>	69
3.3.2	<i>Reação de síntese do(s) copolímero(s) enxertado</i>	71
4	MATERIAIS E MÉTODOS	77
4.1	MATERIAIS	77
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	77

4.3	CARACTERIZAÇÃO	79
4.3.1	<i>Extração por solvente a quente</i>	79
4.3.2	<i>Observação morfológica - FEG</i>	80
4.3.2.1	Tamanho de partícula.....	80
4.3.3	<i>Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR</i>	81
4.3.4	<i>Análise por ressonância magnética nuclear - RMN</i>	82
4.3.5	<i>Propriedades mecânicas - Tração</i>	82
4.3.6	<i>Calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor - DSC</i>	82
4.3.7	<i>Análise termogravimétrica - TGA</i>	83
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	84
5.1	CARACTERÍSTICA DE PROCESSAMENTO	84
5.2	ASPECTOS DA REAÇÃO DE COMPATIBILIZAÇÃO VIA FTIR	86
5.3	COMPORTAMENTO MORFOLÓGICO	91
5.4	REAÇÃO DE ENXERTO DETERMINADA VIA RMN DE ^1H E ^{13}C	99
5.5	EXTRAÇÃO POR SOLVENTE A QUENTE	105
5.6	COMPORTAMENTO TÉRMICO – DSC E TGA	110
5.6.1	<i>DSC</i>	110
5.6.2	<i>TGA</i>	113
5.7	COMPORTAMENTO MECÂNICO	117
6	CONCLUSÃO	124
7	SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....	126
7.1	PROCESSO CONTÍNUO	126
7.2	PESQUISA CIENTÍFICA IDIOSINCRÁTICA.....	126
8	REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos poliméricos oriundos do pós-consumo encontrados nas centrais de reciclagem, e considerados *commodities*, são alvos das mais variadas formas de estudos, que vão desde a sua degradação à produção de blendas/compósitos, para reutilização e reinserção na cadeia produtiva dos materiais plásticos. Os motivos para tamanha multiplicidade de estudos residem desde os custos de obtenção da matéria-prima para fabricação de plásticos novos, passando pelas políticas de sustentabilidade e chegando aos benefícios sociais que afetam os trabalhadores do último elo da cadeia – os recicladores.

Dos 5.564 municípios brasileiros avaliados no Plano Nacional de Saneamento Básico em 2008 pelo IBGE somente 994 apresentaram existência de coleta seletiva. O montante de material sólido recolhido por estes equivale a um valor médio de 3.122 toneladas/dia, proveniente das centrais de triagem (1). No ano de 2012, a fração de materiais poliméricos que constituem os resíduos sólidos reciclados girou em torno de 16% (análise em peso), de acordo com pesquisa encomendada pelo CEMPRE – Compromisso Empresarial para Reciclagem. Do material polimérico coletado como reciclado 33% é composto por polietileno de alta densidade (PEAD) e polipropileno (PP) e 3% de poliestireno (PS) (2). Dentre a classificação empírica da valorização dos materiais poliméricos reciclados, os chamados plásticos rígidos – constituídos de 86% de PEAD e PP (3) – são os com menor valor agregado, (4). Portanto, há um montante, estimado por base, de aproximadamente 180 toneladas/dia de matéria-prima para a blenda polimérica proposta. A pergunta que fomenta este trabalho, aqui pode ser levantada: Porque não usar essa fração menos valorizada para a produção de artefatos poliméricos de alto valor agregado?

O processo de reciclagem mecânica dos polímeros não é suficiente para os deixarem competitivos em nível de desempenho industrial em relação aos seus correspondentes, ditos virgens, ou a demais materiais correlatos à utilização (5). Outros impedimentos são: os custos referentes ao processo de separação dos resíduos pós-consumo, as correções quanto às degradações sofridas por tais e a redução dos contaminantes.

O principal motivo para as insatisfatórias propriedades físico-mecânicas das misturas de resíduos poliméricos reside no fato da incompatibilidade entre as fases dos componentes. As poliolefinas, polietileno e polipropileno, apresentam baixa miscibilidade e tensão interfacial corroborada pela similaridade entre as cadeias carbônicas e a proximidade dos parâmetros de solubilidades. Um motivo secundário reside na degradação sofrida durante o ciclo logístico dos materiais poliméricos pós-consumo – degradação causada pela absorção de radiação solar e térmica – e pela reprocessabilidade mecânica dos polímeros – degradação termoxidativa (6) (7).

Na resolução, em parte, desses problemas, busca-se a mistura de polímeros, na forma de blenda. Estas seriam reestabilizadas pela reformulação de uma morfologia adequada e por uma adesão entre fases melhorada.

A compatibilização é o processo responsável pela alteração das características interfaciais de polímeros imiscíveis em busca da formação de blendas poliméricas, onde haja certo grau de interação interfacial entre os constituintes, com propriedades mecânicas melhoradas. O processo é atingido por duas vias: a adição de um agente compatibilizante, produzido numa pré-etapa, e a produção desse agente durante o processo de mistura, *in-situ*. A segunda é a escolhida como rota de compatibilização na presente dissertação pela simplicidade operacional e por razões econômicas, visando o possível beneficiamento polimérico em larga escala (8).

Há diversos trabalhos científicos onde são relatados a mistura de poliolefinas com poliestireno através de rotas químicas de compatibilização reativa (9)- (10). Os fatos relevantes comuns entre eles são: a utilização de somente uma poliolefina em mistura com poliestireno e a rota química de compatibilização reativa. Estes trabalhos são a base de edificação para uma blenda ternária onde poliolefinas – PEAD e PP – são misturadas ao poliestireno via compatibilização reativa. A substituição eletrofílica de um próton do anel aromático por um alceno halogenado ou uma espécie olefínica alterada pode ser realizada na presença de um ácido forte de Lewis; caminho conhecido como alquilação de Friedel-Crafts (F-C) (9), método utilizado para acoplar grupos alquila no anel aromático (11).

A produção de uma blenda ternária formada por PEAD, PP e PS, compatibilizada pela reação de Friedel-Crafts realizado numa só etapa ainda não foi relatada na bibliografia científica, nem por processo em batelada (misturador

interno) nem por processo contínuo (extrusão). Diaz (12) afirma que na ocorrência de duas ou mais poliolefinas em mistura com poliestireno seria necessário a adição dos respectivos copolímeros, PE-g-PS e PP-g-PS, para compatibilizá-la, isto é, produzir previamente os agentes compatibilizantes para adicioná-los posteriormente à mistura polimérica. O processo ficaria com mais etapas, encarecendo-o e aumentando sua complexidade. Comprovando a existência do copolímero em quantidades suficientes para a compatibilização, em somente um estágio, abre-se porta para uma série de estudos onde tanto, otimização dos parâmetros quanto propriedades físicas podem ser investigados com foco no desenvolvimento prático.

Das características da blenda ternária a morfologia ganha destaque. Há diversas formas para o arranjo morfológico onde as fases PEAD e PP formam uma matriz cocontinua tendo os domínios de PS dispersos nesta. As formas são a mescla de duas principais morfologias: do tipo encapsulada e com fases separadas. Na primeira, há o encapsulamento do domínio disperso por uma das fases cocontínuas. Com a redução das tensões interfaciais provocada pela reação de compatibilização há a formação do segundo tipo, onde as fases são formadas separadamente e há interações entre os três constituintes, favorecendo as propriedades mecânicas. O equilíbrio entre estes dois arranjos é dependente dos agentes copolimerizados formados na compatibilização reativa proposta (13) (14).

As propriedades de sistemas poliméricos multicomponentes são controladas pela estrutura morfológica que por sua vez é influenciada pela natureza química da interface interativa entre os polímeros e por algumas propriedades reológicas dos constituintes (15)- (16). Conhecer e controlar tais parâmetros torna-se importante na antecipação morfológica da blenda. Os modelos fenomenológicos para descrever a morfologia de blendas ternárias com base nas tensões interfaciais são perscrutados no trabalho como via de análise qualitativa para os parâmetros que os constituem e para as estruturas morfológicas.

Este trabalho parte de homopolímeros puros com o intuito de comprovar a rota reativa de Friedel-Crafts como meio de compatibilização *in situ* para uma blenda ternária. A investigação da ocorrência de espécies copolimerizadas é compreendida pelo conjunto de técnicas espectrométricas seguida pela observação mecânica e térmica dos efeitos do compatibilizante na estrutura e no comportamento da blenda.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

- Compatibilizar as poliolefinas polietileno de alta densidade e polipropileno com poliestireno via reação química de Friedel-Crafts em uma única etapa.

2.2 ESPECÍFICOS

- Caracterizar qualitativamente via FTIR e RMN o copolímero formado em *in situ*.
- Estimar possível rota para a síntese química do copolímero.
- Levantar comportamento mecânico da blenda reativa pelo ensaio de tração.
- Utilizar as técnicas TGA e DSC para observar os resultados da compatibilização reativa.
- Observar a alteração da estrutura morfológica causada pela compatibilização.
- Analisar a estrutura do agente compatibilizante obtido pela reação *in situ*.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 HOMOPOLÍMEROS

3.1.1 Polietileno de alta densidade

O polímero é basicamente formado por uma cadeia longa de hidrocarbonetos alifáticos, onde a cadeia principal é formada por ligações C-C, em uma sequência de grupos metilenos com hidrogênio completando a valência do átomo de carbono. O polímero contendo baixo teor de ramificações na cadeia principal (menos de uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono) torna-se altamente cristalino (acima de 90% de cristalinidade). A massa molar média é da ordem de 50.000-250.000 g/mol e sua densidade fica entre 0,95 e 0,97 g/cm³; este último definido pelas ramificações ao longo da cadeia principal, que quanto menor forem, há melhor empacotamento contribuindo para a cristalinidade elevada (17).

A alta flexibilidade das ligações C-C proporciona o valor da temperatura de transição vítrea, T_g , ser baixo. A T_g é associada à movimentação de segmentos relativamente grandes da cadeia no estado amorfo, desde que o polímero cristalino apresente um baixo número desse tipo de segmento no estado amorfo, a T_g tem baixa significância física. Apesar da grande variedade de valores para T_g encontrada na literatura, o valor mais provável fica em torno do intervalo -140 a -70°C. Muito mais importante é a temperatura de fusão, T_m , usualmente num intervalo de 125 a 135°C para polímeros comerciais (18)- (17).

A cinética de cristalização, o grau de cristalinidade e a morfologia dos polietilenos de alta densidade são fortemente influenciados pelo comprimento da cadeia polimérica, isto é, a massa molar. O PEAD típico comercial pode ser encontrado na faixa de 80.000 a 1.200.000 g/mol. Para valores baixos o polímero é frágil e quebradiço sob-baixas deformações. Com a elevação dos valores o termoplástico torna-se mais resistente ao impacto e dúctil, com valores significativamente altos (17). As principais vantagens do PEAD são a alta resistência à abrasão e ao impacto, boa resistência à fratura sobtensão e alta deformação (18). A orientação das cadeias, de acordo com Doak, também exerce forte efeito nas propriedades mecânicas do polímero. Materiais fabricados com PEAD altamente orientado são aproximadamente dez vezes mais resistentes do

que os fabricados a partir do polímero não orientado, reação causada pelo maior empacotamento das cadeias, que aumenta a rigidez do polímero (19).

O PEAD é considerado praticamente insolúvel a qualquer solvente em temperatura ambiente, característica originária de seu grau de cristalização e da falta de interação específica com os líquidos, o que confere ao polietileno um baixo valor de densidade de energia coesiva (coesão entre as cadeias). O parâmetro de solubilidade do polietileno é de aproximadamente $8 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, o que o torna resistente a líquidos com parâmetro de solubilidade maiores que $9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (18). Como a termodinâmica de solubilização se torna mais favorável com o aumento de temperatura, hidrocarbonetos similares em estrutura tornam-se solventes para o polietileno aumentando a temperatura.

O PEAD reciclado vem sendo, desde o final da década de 80, extensamente estudado, utilizado e aprovado por normas americanas como matéria-prima na constituição de blendas poliméricas ou compósitos orgânicos para a estruturação de perfis e artefatos que possam substituir seus análogos em madeira ou aço (20). Um exemplo bem sucedido é o material desenvolvido pelo Centro de Materiais Avançados via Processamento de Polímeros Imiscíveis (AMIPP) da Universidade de Rutgers, New Jersey/EUA, onde a mistura de PEAD e PS, ambos de origem reciclada, combinando a alta resistência do primeiro com a dureza do segundo, resultou numa blenda com conjunto de propriedades mecânicas melhores que seus polímeros de origem, graças à morfologia resultante. Além da variedade de testes feitos à blenda pelo AMIPP, a empresa Polywood licenciou o produto e iniciou a fabricação de dormentes plásticos para linha férrea em 1999 (21).

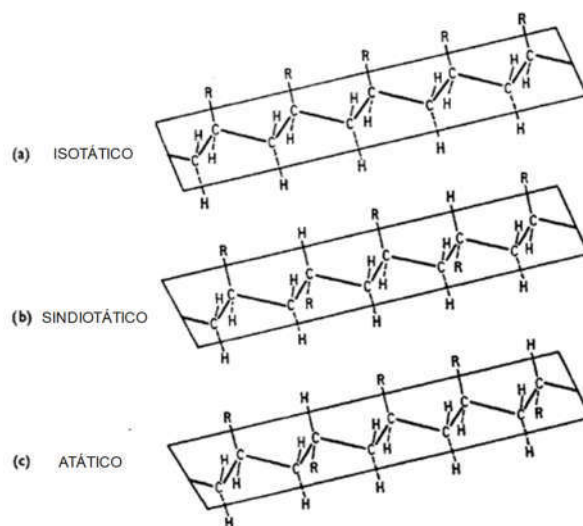
3.1.2 Polipropileno

Polímero hidrocarboneto linear contendo poucas insaturações e alguns casos nenhuma. Apesar de similaridades com o polietileno— comportamento em solução, inchaço e propriedades elétricas – a presença de um grupo metila ligado a átomos de carbono alternados na cadeia principal altera as propriedades do polímero. A mobilidade da cadeia é alterada pela simetria desta. A limitação de mobilidade da cadeia causa um aumento na temperatura de fusão cristalina, da ordem de 50°C em relação ao polietileno. Outra consequência da presença do grupo lateral metila, é uma maior temperatura de transição vítrea (T_g) em relação ao PEAD, uma variação de 110°C , o que o torna quebradiço próximo dessa, com

isso sua microestrutura torna-se mais susceptível à propagação de falhas, mesmo à temperatura ambiente. A degradação é outro comportamento alterado pela presença dos grupos metila na cadeia principal. A ligação do H no carbono terciário, mais fraca (ponto reativo), tem sua energia superada com facilidade iniciando o processo oxidativo que resulta na quebra da cadeia com consequente redução da massa molar. Sob tratamento térmico o PP sofre cisão da cadeia com redução na massa molar, comportamento diferente do observado no polietileno que tem sua massa molar aumentada através da formação de ligações cruzadas. (18).

No entanto, o maior efeito causado pelas metilas está na configuração das cadeias que resulta em diferentes taticidades (regularidades na localização do grupo metil). A Figura 1 mostra onde a cadeia principal define um plano e os grupos alquil (R) junto com os hidrogênios são dispostos, ou seja, estão acima e abaixo deste, respeitando a restrição de ângulo da ligação do carbono.

Figura 1 - Relação de taticidade em polímeros vinílicos



FONTE: Adaptado de Billmeyer (22)

As estruturas isotática (a) e sindiotática (b) são passíveis de cristalização, o que não ocorre com a forma atática (c). A primeira, mais regular, com os grupos dispostos todos do mesmo lado forma o PP comercialmente utilizado, com 90-95% da sua composição nessa configuração (18). A cristalização da estrutura isotática não é linear como a do polietileno, consequência do impedimento estérico causado pelo grupo metila. Assim, uma estrutura em hélice é o resultado quando o polímero

passa do estado fundido para o sólido, o que é responsável pela menor densidade do PP quando comparado aos demais termoplásticos, em torno de $0,9 \text{ g/cm}^3$ (22).

A massa molar do PP comercial fica entre 220.000-700.000 g/mol. A MM afeta o comportamento do PP de maneira diferente que o PEAD. Grandes massas molares impedem a cristalização do polímero, reduzindo a elasticidade, a rigidez, a temperatura de fusão e a fluidez; enquanto que a resistência ao impacto aumenta (18). São estas observações que tornam o PP problemático no processo térmico de reciclagem quando destinado à confecção de materiais que necessitam de boa resistência.

A definição da estrutura morfológica do PP é complexa, uma vez que esta é composta por mais de um tipo de esferulito. O tipo da estrutura cristalina formada e o seu tamanho – dependentes da taxa de nucleação e taxa de crescimento dos cristais – definirão o conjunto de propriedades físicas do polímero. A razão entre as taxas (nucleação/crescimento de cristais) pode ser controlada variando a velocidade de resfriamento e pela incorporação de agentes nucleantes. De maneira geral, estrutura cristalina menor resulta aumento na resistência à flexão e na transparência e redução na rigidez e na resistência térmica (18).

Além de uma maior temperatura de processamento, da redução mais lenta da viscosidade com aumento do cisalhamento, o PP difere principalmente do PEAD em: maior temperatura de uso, maior resistência à quebra sob tensão, ponto frágil maior, e mais suscetível à oxidação (18).

3.1.3 Poliestireno

Polímero linear com um anel aromático atado na cadeia principal. Segue os mesmos princípios de regularidade espacial – taticidade – descrito pela Figura 1, sendo R agora o grupamento aromático. Devido a sua natureza amorfa, o polímero comercial foi considerado por muito tempo atático, porém, trabalhos mais recentes com poli (metacrilato de metila) (PMMA) tem demonstrado que segmentos sindiotáticos são mais frequentes na cadeia do que os atáticos. No entanto, a posição do anel benzênico é suficientemente aleatória para inibir a cristalização. Assim, este confere um efeito de rigidez à cadeia, fazendo com que a T_g dos materiais comerciais fique em torno de 100°C . O resultado desse valor, além da natureza amorfa do polímero, é um material duro e transparente a temperatura ambiente (18).

A forma isotática do poliestireno oferece pouca vantagem em propriedades, exceto pela temperatura de transição vítrea (80°C) e pela temperatura de amolecimento (240°C). Não é um polímero de interesse comercial devido à alta fragilidade e dificuldade de processamento frente à forma atática (22).

Quatro formas distintas do PS estão disponíveis no mercado como homopolímero, excluindo uma especial conhecida como poliestireno de alto impacto, onde o monômero butadieno é incorporado ao termoplástico durante a polimerização ou misturado mecanicamente, dando origem a um copolímero ou uma blenda (22).

Na primeira delas, a de uso em propósitos gerais, há um balanço entre as propriedades físicas; boa resistência térmica, temperatura suficientemente alta de uso, bom fluxo e resistência ao impacto razoável. O PS com massa molar maior tem pouca resistência se sua massa molar está abaixo de 50.000 g/mol , porém aumenta substancialmente para valores acima de 100.000 g/mol . No entanto, valores altos dificultam a fluidez do polímero. O terceiro tipo, resistente ao calor, apresenta ponto de amolecimento 7°C maior que o primeiro tipo, efeito atingido pela redução na quantidade de material volátil (monômero estireno). Último tipo, de fluxo fácil, leva a adição de lubrificantes internos. As propriedades físicas não sofrem alteração significativa pela presença do agente, assim utilizando tipos com menor massa molar e o agente lubrificante pode-se ter o polímero com ótimas características para moldagem com paredes finas e transparentes, com redução de 10°C na temperatura de amolecimento (18).

O PS tem afinidade a uma grande variedade de solventes hidrocarbonetos com estrutura análoga ao polímero, incluindo agente de limpeza a seco, característica legada pelo seu parâmetro de solubilidade, $9,1\text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Tem baixa estabilidade ao ambiente externo tornando-se amarelo e apresentando pequenas fissuras quando exposto, processo de oxidação. Suas limitações estão na fragilidade (quebradiço), na baixa estabilidade térmica, (artigos de PS não podem ser esterilizados) e na baixa resistência a óleos (22).

As propriedades mecânicas do poliestireno dependem fortemente de sua massa molar e da temperatura de serviço, além das particularidades do processo de operação. De maneira geral, o polímero é duro, cristalino, não emite odor nem cheiro e tem densidade específica levemente maior que a água, $1,054\text{ g/cm}^3$; a temperatura ambiente. É muito utilizado na moldagem por injeção por ser barato,

ter baixa absorção de umidade, boa estabilidade dimensional e razoável resistência química (18).

O comportamento do PS quando amolecido é análogo aos demais termoplásticos, exibindo uma curva pseudoplástica. A razão da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento é quase constante em tensões de cisalhamento abaixo de $60/M_w$ MPa (onde M_w é a massa molar média) e o fluxo fundido é Newtoniano. Valores acima dessa tensão o fluxo não-newtoniano toma parte (18).

O anel benzênico presente na cadeia tornar-se-á sítio reativo para reações características do grupo fenila, fazendo do PS um centro de reatividade em relação ao PEAD e PP. A reação de Friedel-Crafts proposta como rota para a compatibilização dos termoplásticos utiliza como ponto de partida a reatividade do anel benzênico. Um viés desse atributo são as reações de degradação sofrida pelo PS quando este passa pelo processo reativo.

3.2 BLENDA

Há boas razões pela qual o estudo de misturas poliméricas merece atenção, dentre elas o preenchimento de lacunas tecnológicas dos termoplásticos que podem ser resolvidas pela combinação cuidadosa dos polímeros disponíveis, o fornecimento de materiais com novos conjuntos de propriedades a preços mais baixos em relação ao estudo e desenvolvimento de novos materiais poliméricos, o melhoramento de propriedades específicas e a possibilidade do reuso de resíduos plásticos industriais e de origem pós-consumo municipal, atendendo uma demanda socioambiental. O processo permite a combinação das características individuais de muitos polímeros em somente um produto, aprimorando propriedades deficientes de um constituinte em particular (23) e (6).

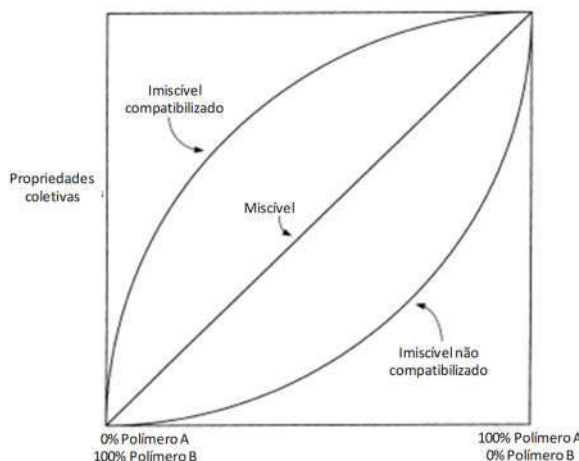
Utracki (6) afirma que para ser considerada blenda a mistura deve conter pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímeros, e que suas quantidades devem ser de mínimo 2% em peso. Não há menção quanto a interfaces ou interfases. Mais adiante o autor define ligas poliméricas como sendo blendas poliméricas imiscíveis ($\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$) compatibilizadas com morfologia e interface modificada. Ainda define compatibilização como “processo de modificação das propriedades interfacial em blendas poliméricas imiscíveis,

resultando em redução do coeficiente de tensão interfacial e estabilização da morfologia desejada”, conduzindo assim a criação de uma liga polimérica (8). Uma blenda polimérica pode então ser caracterizada pelo baixo grau de interação química entre seus componentes e uma liga polimérica se definiria pela evolução das interações entre estes constituintes.

O nível de interação entre os constituintes de uma blenda define o grau com que os polímeros são aceitos um pelo outro na mistura polimérica, definindo assim o conceito de miscibilidade. Dois extremos poderiam se supor encontrar quando se misturam diferentes polímeros: separação de fases grosseiras ou homogeneidade a nível molecular. A verdade é bem mais complexa, e diversas situações intermediárias são passíveis de ocorrer: separação somente a nível molecular, formação de morfologia cocontínua, morfologia de fases heterogêneas com graus diferentes de dispersão (23).

O objetivo de combinar dois ou mais polímeros é alcançar com êxito na blenda a combinação das propriedades favoráveis de cada um dos polímeros constituintes. A Figura 2 apresenta as propriedades idealizadas esperadas da combinação de dois polímeros que são miscíveis (linha central), imiscíveis e incompatíveis (linha inferior) ou imiscíveis e compatíveis (linha superior).

Figura 2 - Efeito potencial nas propriedades de blends com variação da composição.



Fonte: Adaptado de Brown (11).

No caso de polímeros miscíveis, em todas as proporções, só se pode esperar obter em sua mistura uma média das propriedades físicas dependendo da

proporção de cada polímero presente. Num exemplo comum, a T_g da blenda irá variar linearmente a partir da T_g mais baixa entre os polímeros até a T_g mais alta dentre os componentes. Quando dois polímeros imiscíveis são misturados sem compatibilização, obtêm-se em geral uma mistura com propriedades piores que aquelas dos polímeros individuais. Esta blenda, frequentemente, apresentará pobre integridade estrutural e pouca estabilidade térmica desde que não haja mecanismo para estabilizar a fase dispersa na matriz. Em escala macroscópica a blenda se mostra heterogênea, e em casos extremos separadas em camadas “delaminada”. Porém, quando dois polímeros estão misturados na presença de mecanismos de compatibilização pode-se esperar uma combinação sinérgica das propriedades de cada um. Um exemplo comum é a mistura de termoplásticos (que fornecem boa estabilidade térmica) com um imiscível modificador de impacto elástico (que fornece resistência ao impacto) (11).

O desempenho mecânico de uma blenda é controlado pela morfologia e pelo grau de adesão entre as fases, o primeiro fortemente dependente da razão entre as viscosidades dos polímeros constituintes. No caso de blends imiscíveis, cujos componentes formam fases distintas, características como a natureza química dos constituintes, a composição da blenda, a morfologia de fase (tamanho e forma), o grau de cristalização e as interações interfaciais afetam as propriedades de resistência. Estas características são amplamente controladas pelas condições de processo do fundido e pela afinidade termodinâmica dos componentes (16) e (23).

Kallel et. al. (24) no estudo de blends binárias de poliolefinas (PE e PP) com poliestireno, relata que a deterioração das propriedades causadas pela incompatibilidade de componentes é um dos principais problemas no processamento de misturas de resíduos plásticos. O aumento do número de componentes, n , aumenta o número de interfaces na proporção $n = n.(n - 1)/2$. No intuito de favorecer as interações os autores lançam mão de agentes compatibilizantes elastoméricos e avaliam a eficiência por três meios de processamento; misturador interno, extrusora mono e dupla rosca. Os resultados são significativos na resistência ao impacto e no efeito compatibilizador (dispersante). As rotas de processamento são exploradas quanto ao tamanho de domínio.

3.2.1 Conceitos de mistura - termodinâmica

Independente da rota pelo qual a blenda será preparada, pela solubilização em solvente comum ou mistura mecânica (extrusão ou misturador interno), uma questão fundamental deve ser levantada sobre o sistema de interesse, os componentes são miscíveis ou não? Uma mistura de polímeros, quimicamente diferentes, pode ser dividida em critérios de miscibilidade dos seus constituintes, sendo imiscível, parcialmente miscível ou totalmente miscível (16).

Polímeros dificilmente misturam-se entre si devido a combinação entrópica (razões termodinâmicas) ser consideravelmente baixa. O critério de miscibilidade depende, principalmente, da interação polímero-polímero, algumas vezes leves diferenças na conformação das cadeias afeta esse processo (25). O conceito chave para estabelecer miscibilidade está na escolha de polímeros com estruturas químicas capazes de formar interações específicas conduzindo a calores de mistura exotérmicos (16).

Feldman (23) em ressonância com Utracki (6) avalia a miscibilidade como solubilidade termodinâmica, isto é, polímeros são miscíveis entre eles se a energia livre de mistura ($\Delta G_{mix} \leq 0$) for negativa. O conceito é mais profundo e carrega implicações quanto ao estado de equilíbrio das fases formadas quando da combinação de espécies químicas. Smith, Van Ness e Abbott (26) relatam em relação a equilíbrio de fases que “o estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado no qual a energia de Gibbs total é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças na temperatura e pressão especificadas”.

Em relação ao critério de miscibilidade entre os polímeros, blendas miscíveis, que respeitam o axioma termodinâmico ($\Delta G_{mix} \leq 0$) devido a interações específicas, apresentam homogeneidade pelo menos em escala nanométrica, se não a nível molecular. A miscibilidade tem definição precisa que permite ser mensurada pela determinação de um diagrama de fase do sistema. No grupo parcialmente miscível, parte dos componentes está dissolvida no outro e a blenda exibe uma fina morfologia de fase, neste caso, ambas as fases (rica nos respectivos polímeros de origem) são homogêneas e têm sua própria T_g . Nas blendas imiscíveis a morfologia de fase se apresenta grosseira, a adesão entre as fases é pobre (23) e (6).

Conforme já relatado, a formação de blendas poliméricas miscíveis requer que a energia livre de mistura seja negativa (Equação (1)). Os termos ΔH_{mix} e ΔS_{mix} são variação de entalpia e variação de entropia, respectivamente.

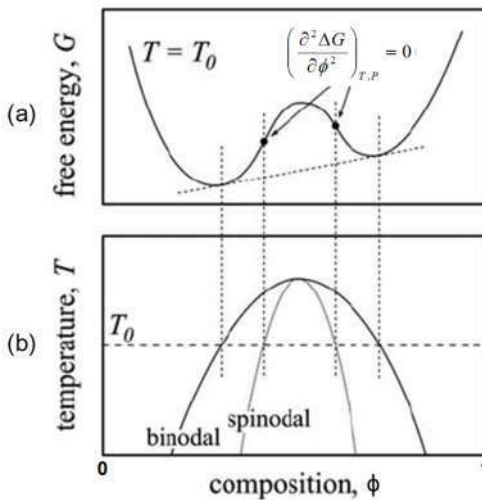
$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (1)$$

No entanto, é necessário levar em consideração a estabilidade do sistema homogêneo incompressível formado; isto é, avaliar a menor energia livre disponível para o sistema (Equação (2)), onde Φ é a fração volumétrica dos componentes. A condição de equilíbrio estabelece que o potencial químico para um determinado componente seja o mesmo em todas as fases presentes. Assim, o sistema fica estável contra flutuações de concentração e a janela de miscibilidade maior em relação à concentração quando (27):

$$\frac{\delta^2 \Delta G_{mix}}{\delta \phi_i^2} > 0 \quad (2)$$

A Figura 3 representa, esquematicamente, a relação do parâmetro termodinâmico analisado com a composição para uma mistura binária polimérica, onde a separação de fase é termicamente induzida.

Figura 3 - Energia livre de mistura numa temperatura abaixo da temperatura crítica.



FONTE: Adaptado de Sanchez (27).

Quando um sistema binário apresenta separação de fases, a condição de equilíbrio se reduz a uma reta tangente entre os pontos de menor energia (Figura 3(a)). Os pontos que satisfazem o equilíbrio definem a curva coexistência (duas fases líquidas) – binodal – no plano composição/temperatura. Os pontos de inflexão na curva energia livre definem a curva espinodal no plano composição/temperatura. Haverá um ponto crítico onde as fases serão iguais e as curvas coexistirão. Nota-se que $\Delta G_{mix} < 0$ para todas as composições, porém a mistura irá se separar entre os pontos apontados. Apesar da energia entre essas composições ser negativa, ela não representa a menor energia livre disponível para o sistema. A distância vertical entre a curva da energia livre e a linha tangente é a quantidade adicional de energia que mantém o sistema em fase separada (27).

As teorias que contemplam misturas de líquidos poliméricos são convenientemente divididas em soluções poliméricas (contendo um líquido de baixa massa molar) onde a solubilidade é influenciada principalmente por efeitos entrópicos e blendas, contendo apenas espécies macromoleculares, com atenção voltada para efeitos entálpicos, uma vez que a entropia de mistura para moléculas de alta massa molar é bastante pequeno (6). O segundo tópico é abordado neste trabalho.

A massa molar dos polímeros relaciona-se com a entropia e entalpia de forma diferente. A primeira é inversamente proporcional, a medida que a massa molar aumenta (atingindo o grau de polimerização dos polímeros comerciais) a entropia de mistura reduz rapidamente a zero, tem-se baixa imprevisibilidade no sistema. Essa relação deriva da formulação de Boltzmann para a entropia abordada no item seguinte. A entalpia de mistura, por outro lado, depende muito menos da massa molar e muito mais da variação de energia associada ao contato entre as moléculas durante o processo de mistura (28).

Aborda-se primeiro um maior nível de detalhes quanto à separação de fases. Na sequência são apresentadas as teorias termodinâmicas para blendas segundo a divisão de Utracki (6): teorias de rede “*lattice theories*” e fora da rede “*off-lattice theories*”; ambas desenvolvidas a partir de modelos simples de solução, isto é, a solubilidade entre moléculas de baixa massa molar, e evoluídas para modelos onde a solubilidade é analisada para moléculas de alta MM. O comportamento do parâmetro de solubilidade encerra a análise termodinâmica para sistemas poliméricos.

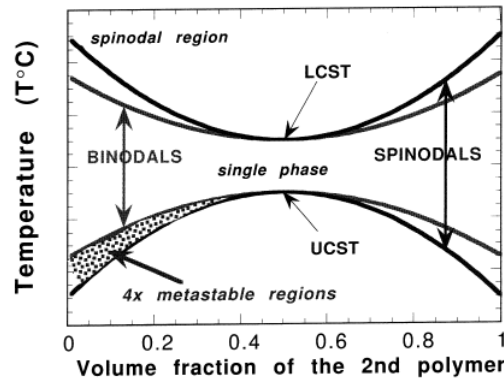
3.2.1.1 Separação de fases

As condições termodinâmicas para a separação de fases são dadas pela derivação sucessiva da equação de energia da mistura, o conjunto de equações (3) fornecidas por Utracki ilustra a sistemática (6). O conceito é ilustrado sob o ponto de vista de misturas binárias, mas pode ser expandido para blends ternários com auxílio de gráficos triangulares, onde uma fase é mantida sob concentração constante.

$$\begin{aligned}
 \text{binodal: } & \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial \phi_i} \right)_{P,T,n_i}^{fase\ 1} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial \phi_i} \right)_{P,T,n_i}^{fase\ 2} \\
 \text{espinodal: } & \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^2} \right)_{P,T} = 0 \\
 \text{ponto crítico: } & \left(\frac{\partial^3 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^3} \right)_{P,T} = 0 \\
 \text{condição de estabilidade: } & \left(\frac{\partial^4 \Delta G_{mix}}{\partial \phi_2^4} \right)_{P,T} > 0
 \end{aligned} \tag{3}$$

São três as regiões diferenciadas pelo grau de miscibilidade: 1. Região de fase única, entre binodais (curvas de coexistência). 2. Regiões fragmentadas, meta estáveis, entre binodais e spinodais. 3. Região de fases separadas (zona espinodal de imiscibilidade). A Figura 4 descreve as curvas com duas temperaturas distintas, LCST (*Low Critical Solution Temperature*) que ocorre em altas temperaturas e UCST (*Upper Critical Solution Temperature*) que ocorre em baixas temperaturas.

Figura 4 - Diagrama de fase para mistura de líquidos com LCST e UCST

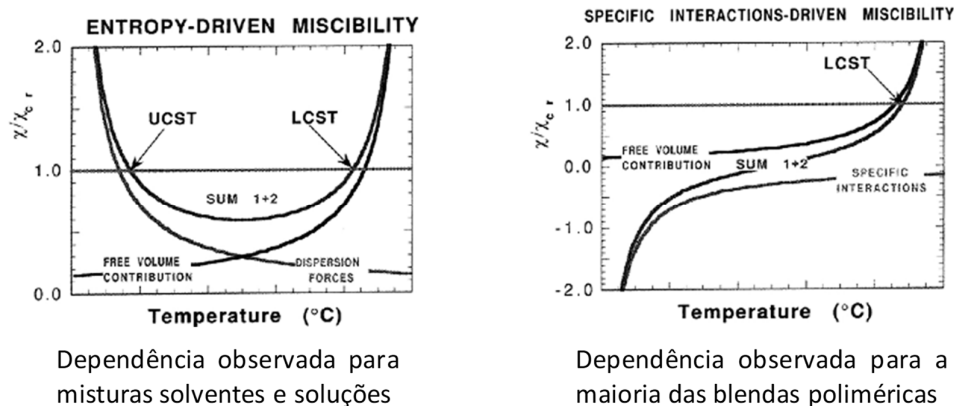


FONTE: Utracki (6).

Estas são regras de comportamento para misturas de baixa massa molar. Para polímeros, elas ocorrem de maneira independente, e para blendas a LCST aparece nos diagramas de fases na grande maioria das vezes (6).

O ponto crítico tem origem nos efeitos da temperatura na miscibilidade. Paterson, (29) observou que as principais contribuições para o parâmetro de interação binário são as forças dispersivas, o volume livre e interações específicas. A temperatura afeta cada uma das variáveis de forma diferente (Figura 5). Sistemas com baixa massa molar sofrem mais a influência da dispersão e do volume livre produzindo uma soma de valores em forma de U e interceptando o valor crítico do parâmetro de interação em dois pontos. Blendas poliméricas derivam sua miscibilidade, na grande maioria das vezes, de interações específicas, caracterizado por um grande valor negativo do parâmetro de interação com o aumento da temperatura. O sistema também sofre influência do volume livre, com inexpressiva contribuição das forças dispersas. A soma das interações corta o valor crítico somente em uma temperatura (6).

Figura 5 - Dependência da temperatura com variáveis que afetam o parâmetro de interação binário.



FONTE: Adaptado de Utracki (6).

A separação de fase ocorre quando um sistema de fase única é submetido há uma mudança tanto de composição quanto de P ou T que o força para dentro de uma região meta estável ou spinodal. Os mecanismos são diferentes em cada um dos casos. No primeiro, de uma região de fase única para uma meta estável, a separação de domínios ocorre por mecanismo semelhante à cristalização - nucleação lenta seguida por crescimento dos domínios de fase; conhecido como

nucleação e crescimento. Quando o sistema é forçado entre a fronteira spinodal, de uma região de fase única para uma região fases imiscíveis, a separação ocorre espontaneamente. O processo inicia-se com espontânea segmentação da densidade de flutuação e progride em amplitude com comprimento de onda.

Ambas as estruturas morfológicas são transientes, seguem um 'engrossamento' progressivo até que em último estágio os mecanismos amadurecem similarmente conduzindo ao equilíbrio morfológico. Duas distinções são feitas: sem e com compatibilizante. No primeiro caso, as fases podem ser totalmente separadas em camadas. No segundo, há efeito similar de agentes surfactantes em emulsões, diminuindo as tensões superficiais, reduzindo e estabilizando a fase dispersa após fluxo; além de prevenir contra coalescência, preserva o grau de dispersão (mas não há orientação) gerada durante o fluxo (30).

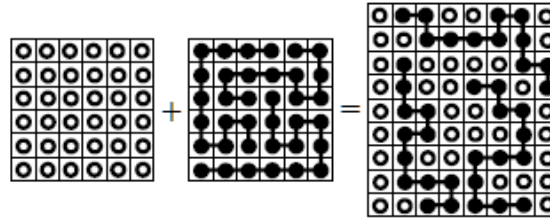
3.2.1.2 Teoria de rede

Trabalhando independentemente Paul Flory e Maurice Huggins derivaram na metade do século passado uma teoria sobre um modelo de rede simples (modelo clássico) que poderia ser usado para entender o comportamento de soluções poliméricas (31). A entropia aumenta quando da mistura de um polímero com um solvente, no entanto, por causa do número de cadeias poliméricas ser pequeno, a maior contribuição para a entropia de mistura deriva do aumento na quantidade de conformações disponíveis para as cadeias - individuais e flexíveis – assumirem quando estas estão cercadas por pequenas moléculas de solventes, assim como também por segmentos de outros polímeros (32). Neste modelo assume-se a distribuição aleatória dos monômeros apesar das conectividades e do fato que o monômero ou o solvente poder ocupar uma das posições da rede (Figura 6).

A entropia de mistura do sistema representado pela Figura 6 pode ser expressa pela relação da Equação (4), onde k é a constante de Boltzmann e Ω o número total de possibilidade de arranjar n_1 moléculas de solventes e n_2 moléculas de polímeros em uma rede com N posições.

$$\Delta S_{mix} = k \cdot \ln \Omega \quad (4)$$

Figura 6 - Modelo de rede Huggins-Flory para mistura de polímero e solvente.



Fonte: Santos (32)

Por consequência a entropia de mistura pode também ser expressa como função das frações volumétricas, Φ , das espécies constituintes, Equação (5).

$$\Delta S_{mix} = -k. (n_1. \ln \phi_1 + n_2. \ln \phi_2) \quad (5)$$

O modelo mais simples para descrição de misturas polímero-polímero é uma extensão dos resultados originais desenvolvidos por Huggins e Flory, que assume somente contribuições combinatórias iniciais para o termo entrópico (33). Assim, a Equação (5) pode ser bem aproximada pela Equação (6), onde é possível identificar a origem do baixo valor atribuído ao termo entrópico quando lida-se com mistura de polímeros, pois $\tilde{V}$ (volume molar das espécies) que também pode ser representado pela massa molar dividida pela densidade. Polímeros tendo grandes valores para a massa molar tornam a entropia na Equação (6) bem reduzida. Os termos V_1 e V_2 são referentes ao volume dos componentes na mistura polimérica.

$$\Delta S_{mix} = -k. (V_1 + V_2). \left(\frac{\phi_1. \ln \phi_1}{\tilde{V}_1} + \frac{\phi_2. \ln \phi_2}{\tilde{V}_2} \right) \quad (6)$$

$$\Delta S_{mix} = -k. V. \sum \frac{\phi_i}{\tilde{V}_i}. \ln \phi_i$$

Para completar o modelo é preciso definir o termo de relevância para blendas, o entálpico. A teoria de Huggins-Flory assume o calor de mistura baseado na expressão de Van Laar, isto é, a energia associada à formação do contato entre os componentes da solução polimérica (33). Na Equação (7), B representa a densidade de energia da interação binária, sendo definida pela Equação 8.

$$\Delta H_{mix} = (V_1 + V_2).B.\phi_1.\phi_2 \quad (7)$$

$$\frac{B}{k.T} = \frac{x_1}{\tilde{V}_1} = \frac{x_2}{\tilde{V}_2} = X_{12} \quad (8)$$

Enquanto o sinal da entropia combinatória (Equação (6)) for negativo, haverá favorecimento à mistura, no entanto é claro que a magnitude é reduzida drasticamente com o aumento da massa molar. Portanto, para espécies de alta massa molar, a miscibilidade somente é satisfeita por parâmetros de interação negativos, conduzindo à conclusão que misturas exotérmicas são necessárias para a miscibilidade de blendas poliméricas (33). A Equação (9), já estendida para multicomponentes, utilizada em conjunto com a Equação (1), resume esse critério de miscibilidade. Na notação excluem-se os termos com $i=j$, mas dobra a contagem dos termos $i \neq j$.

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V} = k.T. \sum_{i>j} X_{ij}.\phi_i.\phi_j \quad (9)$$

Paul e Barlow (33) atestam que o modelo clássico é restrito à medida que confina o parâmetro de interação apenas na dependência de efeitos entálpicos. Segundo Utracki (6), na verdade são precisos 9 parâmetros para descrever o comportamento de X_{ij} em função da concentração e temperatura mantendo a pressão constante. Outro fator simplificador da teoria é a suposição inicial de que todos os sítios da rede estão preenchidos, eliminando o conceito de volumes excluídos da cadeia polimérica, estes podendo sofrer variações quando da variação de pressão.

A razão entre as viscosidades das cadeias poliméricas pertencentes à blenda deve ficar entre 1 a 4, limitação derivada da idealidade da lei de mistura entrópica (27). Sanchez afirma ainda que, o sistema é completamente aleatório o que satisfaz o conceito de fraca interação entre as moléculas. Fortes interações induzem ordem com alcances curtos e reduzem a entropia de mistura.

As teorias de estados são as responsáveis por resolver a maior limitação termodinâmica derivada da teoria clássica – a incompressibilidade da mistura, assim acrescenta-se às relações entrópicas e entálpicas (energéticas) a

contribuição do conceito de volume livre das cadeias poliméricas. Sanchez (34), autor de uma dentre outras tantas equações de estado, declara que para tais sistemas a diferença da densidade de energia de interação, ΔP^* , tem sido considerada uma medida da interação binária entre segmentos poliméricos proporcionais ao parâmetro de interação, X_{12} ou à densidade de energia B.

Iniciando pelo termo entrópico tem-se, segundo Sanchez (27), a Equação (6) acrescida do termo “vazio”. Na Equação (10), n_0 representa a quantidade de vazios e V_0/V a fração volumétrica desses na mistura.

$$\Delta S_{mix} = -k \left[n_0 \cdot \ln \left(\frac{V_0}{V} \right) + \sum n_i \cdot \ln \frac{V_i}{V} \right] \quad (10)$$

Com a utilização de variáveis reduzidas para descrever o comportamento do termo “vazio” ou volume livre e aproximando a densidade à fração mássica dos componentes líquidos a Equação (10) é reescrita na Equação (11), onde V^* é o volume total incompressível (das espécies presentes), $\bar{v}$ (V/V^*) e $\bar{\rho}$ ($1/\bar{v}$) são o volume e densidade reduzidos, respectivamente e v_0 e v^* termos referentes aos volumes livres.

$$\frac{\Delta S_{mix}}{k} = -\bar{v} \cdot \left[\frac{(1 - \bar{\rho}) \cdot \ln(1 - \bar{\rho})}{v_0} - \frac{\bar{\rho} \cdot \ln \bar{\rho}}{v^*} \right] - \sum \frac{\phi_i}{\bar{V}_i} \cdot \ln \phi_i \quad (11)$$

Os termos dependentes do volume na Equação (11) é a contribuição positiva da entropia de mistura quando há a expansão de V^* para V . Rearranja-se a Equação (11) de forma prática para mistura de líquidos poliméricos com exclusão dos termos não físicos v_0 e v^* pela adoção da razão entre os volumes ($r \approx v^*/v_0$) na Equação (12).

$$\Delta S_{mix} = \frac{-k}{\rho} \cdot ((1 - \bar{\rho}) \cdot \ln(1 - \bar{\rho}) - \bar{\rho} \cdot \ln \bar{\rho}) - \sum \frac{\phi_i}{\bar{V}_i} \cdot \ln \phi_i \quad (12)$$

Definindo o termo entálpico com a correção para a densidade de energia, proposta por Sanchez, tem-se que $\Delta H_{mix} = -\bar{\rho} \cdot P^* + P \cdot \bar{v}$, onde P^* é definido pela Equação (13). O termo P_i^* refere-se a densidade de energia coesiva.

$$P^* = \left[\sum_i \phi_i \cdot P_i^* - k \cdot T \cdot \sum_{i < j} \phi_i \cdot \phi_j \cdot X_{ij} \right] \quad (13)$$

Substituindo os novos termos entrópicos e entálpicos na Equação (1) e derivando-a em função do volume reduzido e igualando a zero, condição de equilíbrio; a Equação (14) é a equação de estado desenvolvida por Sanchez (27).

$$\bar{\rho}^2 - \bar{P} + \bar{T} \cdot \left[\ln(1 - \bar{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \cdot \bar{\rho} \right] = 0 \quad (14)$$

Ganhos na entropia (Equação (11)) devido ao aumento no volume de V^* indo para V tornam-se menores à medida que v^* (ou r) aumenta. O potencial de energia é dependente do v^* . Portanto, para líquidos mais densos (menor densidade de vazios) r tende ao infinito, e a equação de estado fica definida para blendas como:

$$\bar{\rho}^2 - \bar{P} + \bar{T} \cdot [\ln(1 - \bar{\rho}) + \bar{\rho}] = 0 \quad (15)$$

3.2.1.3 Teoria “off-lattice”

As teorias de estados trabalham com o conceito do parâmetro de interação binário e, portanto, com a conclusão de que para um sistema de componentes de alta massa molar ser imiscível, há a necessidade de o parâmetro ser negativo e desde que a equação de estado não favoreça a estabilidade (33).

Quando a entropia configuracional de uma blenda polimérica for extremamente pequena, os efeitos entálpicos dominam (Equação (16)), assim é possível prever a miscibilidade polímero-polímero com um calorímetro adiabático (6).

$$\Delta G_{mix} \approx \Delta H_{mix} = B \cdot \phi_1 \phi_2; B \equiv X_{12} \cdot R \cdot T \cdot \left(\frac{V}{V_1} \right) \quad (16)$$

A validade da ideia foi confirmada experimentalmente e desenvolvida, principalmente, por Paul e Barlow para explicar o fenômeno de janela de miscibilidade. Os conceitos de miscibilidade desenvolvidos pelos autores

introduzem observações quanto ao sinal e a magnitude do parâmetro de interação, a questão final de decisão quanto à miscibilidade ou não de blendas.

Para um sistema multicomponente a Equação (16) é generalizada. Na Equação (17) o termo Ψ representa a fração volumétrica do polímero k.

$$\frac{\Delta G_{mix}}{V} \approx \frac{\Delta H_{mix}}{V} = \sum_i \sum_{i \neq j} B_{ij} \cdot \phi_i \phi_j - \sum_k \psi_k \sum_i \sum_{i \neq j} B_{ij} \cdot \phi_i^k \phi_j^k$$

$$\sum_i \phi_i \equiv 1; \sum_i \phi_i^k \equiv 1$$
(17)

Paul e Barlow (33) verificaram que o sinal e amplitude do parâmetro, B, permite uma explicação dos fenômenos baseados nas considerações da interação intramolecular em adição somente às interações intermoleculares. A teoria torna-se robusta para prescrever a solubilidade entre copolímeros e não inviabiliza o modelo para descrever a solubilidade em sistemas compostos por compatibilizantes multissegmentos.

O estudo feito pelos autores é simples e de uma abrangência espantosa. Se B_{ij} caracteriza a entalpia e a entropia não configuracional da interação entre os segmentos i e j, então se pode tabular estes parâmetros e usá-los para prever a miscibilidade em sistemas arbitrários, compostos de polímeros e/ou copolímeros construídos destes segmentos. Uma extensa tabela com dados calculados para os valores dos parâmetros de interação, X_{ij} , e B, para polímeros e segmentos de cadeia (para o caso de copolímeros) é apresentado por Utracki (6). Com isso a regularidade no comportamento miscível de uma série de polímeros pode ser mais bem compreendida considerando que os polímeros são compostos por grupos individuais interagindo entre eles (6).

A abordagem do calor de mistura e a derivação desta com os parâmetros de interação binária segmentares podem ser usadas como um método útil para uma grande gama de misturas poliméricas, respeitando os limites simplificadoros do método. O valor numérico do parâmetro varia dependendo do método de avaliação, o sistema selecionado, a concentração e a temperatura. No entanto, a abordagem fornece uma ferramenta para avaliar o comportamento de blendas em altas concentrações, composições em torno de valores igualitários, quando os parâmetros de interação são relativamente insensíveis à variabilidade da

concentração. Sob tais condições os parâmetros de interação binária segmentares são usados para descrever:

- Miscibilidade em sistemas com fortes interações
- Comportamento de blendas de um homopolímero com copolímeros
- Miscibilidade de polímeros quimicamente similares
- Janela de miscibilidade de dois ou mais componentes

Paul e Barlow (33) observaram na conclusão do método que um calor de mistura exotérmico, indicando miscibilidade, pode existir mesmo quando nenhum dos parâmetros de interação entre as unidades individuais é negativo, significando que interações específicas entre polímeros não é só critério de miscibilidade; o que leva à suposição que uma aparente miscibilidade pode ocorrer mesmo na ausência dos mecanismos de fortes interações.

3.2.1.4 O conceito parâmetro de solubilidade

O conceito para estimar o parâmetro de solubilidade é derivado do trabalho de Hildebrand com entalpias de soluções regulares. De acordo com o estudo a interação molecular deveria ser não específica, sem isomerismos, sem associações (efeitos de grupos) ou orientação, portanto sem interações do tipo polar (pontes de hidrogênio). Outra suposição fundamental seria que as interações intermoleculares, 1-2, são geométricas, significando interações intramoleculares, 1-1 e 2-2, onde 1 e 2 representam segmentos poliméricos (6).

A utilização do conceito de solubilidade é aplicado para definir o parâmetro de interação binário, B (Equação (18)), onde os termos C_{ii} e C_{jj} são conhecidos como densidade de energia coesiva dos homopolímeros puros e C_{ij} é a interação coesiva entre as unidades contrárias (33).

$$B_{ii} = C_{ii} - 2.C_{ij} + C_{jj} \quad (18)$$

Na relação de trabalho de Hildebrand tem-se que, $\delta_i = \sqrt{C_{ii}}$. Para polímeros com estrutura conhecida, o jeito fácil de determinar δ é pela Equação (19):

$$\delta = \frac{\rho \cdot \sum E}{MM} \quad (19)$$

Onde: MM é a massa molar do polímero, ρ , a densidade, E (valores energéticos para meros e/ou grupos ligantes) são constantes de atração molar definidas por Hoy (22) e δ o parâmetro de solubilidade.

Para moléculas não polares a interação coesiva mais simples (somente forças dispersivas) é assumida sendo $C_{ij} = \sqrt{C_{ii} \cdot C_{jj}}$. A substituição desta mais o parâmetro de solubilidade na Equação (18) remete à conhecida Equação (20).

$$B_{ii} = (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (20)$$

Diversos autores fazem a correção no parâmetro de solubilidade, consequentemente corrigindo o parâmetro de interação binário, pela incorporação de termos entrópicos e/ou que acomodem as interações específicas. Adota-se aqui a proposta de um parâmetro k_{ij} apresentando por Hildebrand e Scott (35).

$$C_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{C_{ii} \cdot C_{jj}} \quad (21)$$

A correção na Equação (18) com o novo termo resulta em parâmetros de interação binário de mais amplo uso:

$$B_{ii} = (\delta_i - \delta_j)^2 + 2 \cdot k_{ij} \cdot \delta_i \delta_j \quad (22)$$

3.2.2 Morfologia

A condição termodinâmica requerida para a cristalização de um polímero é preenchida quando do resfriamento deste, entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de equilíbrio na fusão (16). Para Cor et al (36) a forma, o tamanho e a distribuição espacial das fases em uma blenda são resultados de uma complexa ação recíproca entre viscosidade (e elasticidade) das fases, propriedades interfaciais, composição e condições de processo.

Kamal e Utracki (30) asseveram a morfologia com referencia à forma da estrutura física do material, comumente descrita como uma fase dispersa (partículas ou domínios), lamelas cocontínuas, fibrilas ou esferulitos. Além disso,

consideram a orientação e distribuição das fases, a área interfacial e o volume interfases.

A concentração dos componentes desempenha papel fundamental. Em baixa concentração de qualquer um dos componentes, a fase dispersa encontra-se na forma aproximada de esferas (gotículas), aumentando a carga, a forma passa para cilindros, depois fibras (fibrilas) e finalmente, camadas são formadas. Assim, classifica-se a morfologia em dispersa para ambos extremos na escala de concentração, e cocontínua no meio da escala. A máxima cocontinuidade ocorre até a concentração de inversão de fase, ϕ_i (ou ponto de percolação), onde a distinção entre a fase dispersa e a fase matriz desaparece. Na concentração de percolação, maiores teores do componente em menor concentração são incorporados à estrutura em percolação até o momento em que os componentes façam parte da mesma estrutura – cocontínua. A concentração da inversão e a estabilidade estrutural da fase cocontínua dependem da tensão imposta na deformação e do histórico térmico (37) (38).

A morfologia cocontínua é um dos aspectos da morfologia de blendas não compatibilizadas e contribui para o sinergismo das propriedades individuais dos constituintes. Por exemplo, combinando vantajosamente um alto módulo com alta resistência ao impacto em blendas comerciais (30).

A formação de um sistema interpenetrante pela inversão de fase, descrita resumidamente acima, e deduzida a partir das teorias da percolação de líquidos e de emulsões, foi formulada e explicada por diversos autores que resumiram a observação do fenômeno em uma simples relação entre a concentração para inversão, ϕ_i , e a razão das viscosidades dos constituintes. Dentre os citados estão Paul e Barlow, com a descrição generalizada dos experimentos da razão de torque dos polímeros, seguidos por Metelkin e Blekht, que descrevem a concentração de inversão a partir da instabilidade do filamento fibrilar. De maneira geral, os modelos prescrevem a concentração de inversão de fase para sistemas com polímeros de viscosidades próximas e em baixas deformações. À medida que a razão entre as viscosidades aumenta, a concentração de inversão é muito rápida. Um terceiro modelo com representações melhores aos dados experimentais é baseado nas deduções de Krieger e Dougherty, e desenvolvido por Utracki, com a introdução da viscosidade relativa e da máxima concentração de inversão (39) (40).

A descrição matemática dos modelos que prescrevem a morfologia cocontínua foge ao escopo do trabalho, pois é preciso visualizar a estrutura de fases num sistema ternário. Kamal e Utracki (30) apresentam uma relação gráfica prática da razão de viscosidade e concentração de inversão para blendas binárias de termoplásticos. O conceito é a mudança da morfologia de gotas para cocontínua e em que concentração do segundo componente o fenômeno ocorre. A variação abrupta do pico da concentração de inversão de fase depende muito da distribuição de tensões dentro do equipamento de mistura, tanto quanto da magnitude da viscosidade do polímero - quanto mais ampla distribuição de tensões e/ou maior a viscosidade, mais amplo o intervalo de concentração onde a inversão de fase ocorre. Em blendas poliméricas binárias a observação fornece um intervalo de concentração onde a fase cocontínua existe.

A morfologia é então controlada pelo equilíbrio ou não-equilíbrio termodinâmico (estabilidade das condições que mantém a miscibilidade ou não), tanto como pela imposição de fluxo à mistura. Em geral, em equilíbrio e dentro da região de baixa concentração volumétrica do segundo componente, $\phi_2 = \phi_{\text{percolação}} < 0,16$ (fração volumétrica do componente 2 menor que a concentração teórica de percolação para blendas imiscíveis), partículas são esperadas, enquanto que para, $\phi = \phi_{\text{percolação}} > 0,16$, fase cocontínua (fibras ou lamelas) são usualmente encontradas.

Por outro lado, na condição de não equilíbrio a morfologia depende da intensidade do nível de tempo para o resfriamento. Resfriamento lento passando pela região meta estável (entre curvas binodais e espinodais) resulta nucleação das gotas dispersas, seguido de crescimento (mecanismo nucleação e crescimento); ao passo que resfriamento rápido passando por uma região spinodal resulta no mecanismo de decomposição spinodal, havendo uma geração instantânea de estruturas espaciais regulares cocontínuas, aumentando progressivamente de acordo com a concentração dos componentes. A escala da região cocontínua varia de alguns nanômetros até algumas centenas de micrômetros (30).

3.2.2.1 Morfologia em blendas ternárias

O arranjo morfológico ternário é encontrado em blendas altamente imiscíveis, onde as fases isoladas dos polímeros poderão coexistir, sendo dominante na determinação da microestrutura as forças interfaciais, as propriedades viscoelásticas e a composição (41). No entanto, têm-se demonstrado na literatura que a morfologia de fase é, principalmente, determinada por forças interfaciais de equilíbrio, como descrito pela teoria do coeficiente de espalhamento (42)- (43).

Demarquette et al (15), aplicando os modelos de mínima energia livre e coeficiente de espalhamento, observaram resultados em sistemas ternários que são compreendidos através da consideração dos coeficientes de espalhamento de Harkins. As deduções de Hobbs et al (44) derivam o modelo de mínima energia livre, onde a termodinâmica da interface é avaliada no equilíbrio. As correlações generalizadas de Favis (41), quando há dois componentes majoritários na blenda, expandem as possibilidades das estruturas morfológicas existentes no sistema ternário. Um conceito similar para especificar os coeficientes de espalhamento - triângulo de Neumann – foi estudado por Nakamura e Inoue (45) e também, é responsável por predeterminar a morfologia de sistemas ternários, assim como quantificar os coeficientes de espalhamento.

Valera et al (46) avaliaram qualitativa e quantitativamente os dois primeiros modelos para a blenda ternária PMMA/PP/PS. O trabalho é pioneiro, pois confronta os modelos a partir de valores dos coeficientes de espalhamento determinados experimentalmente para os pares poliméricos envolvidos na mistura. É relatado divergência entre os métodos teóricos usados para prescrever a estrutura morfológica e o observado experimentalmente.

Guo et al. (42) observaram que para sistemas com três constituintes imiscíveis, onde o de maior concentração é a matriz, o de menor concentração é encapsulado por camadas pelo terceiro (morfologia tipo encapsulada), ao passo que, em outros sistemas os dois componentes de menor concentração formaram fases distintas (morfologia tipo separação de fases). As propriedades mecânicas destas blendas ternárias são fortemente dependentes da morfologia de suas fases.

De acordo com Harkins (43) o coeficiente de espalhamento Δ_{ij} de um líquido (componente i) em um sólido (componente j) é dado pela Equação (23), onde λ_j , λ_i

e λ_{ij} são os coeficientes de tensão superficiais do líquido e do sólido e da interface sólido/líquido, respectivamente. O espalhamento somente ocorre quando $\Lambda_{ij} > 0$.

$$\Lambda_{ij} = \lambda_j - \lambda_i - \lambda_{ji} \quad (23)$$

Usando o conceito de espalhamento se interpretou as observações da morfologia de fases em diferentes blendas. Um sistema ternário com A como fase contínua e B e C como fases dispersas, tem um coeficiente de espalhamento, Λ_{BC} , da fase B na fase C dada pela Equação (24) (42).

$$\Lambda_{BC} = \lambda_{AC} - \lambda_{AB} - \lambda_{BC} \quad (24)$$

Se Λ_{BC} é positivo, a fase B irá encapsular a fase C. Similar ao tratamento dado à fase C encapsulando a fase B.

$$\Lambda_{CB} = \lambda_{AB} - \lambda_{AC} - \lambda_{BC} \quad (25)$$

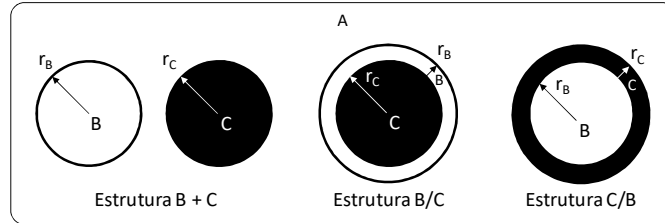
Novamente, um valor positivo de Λ_{CB} irá conduzir ao encapsulamento de B por C. Se ambos os valores Λ_{BC} e Λ_{CB} forem negativos as fases B e C permanecerão separadas.

Guo et al. (42) tornou o modelo acima mais robusto afirmando que a estrutura morfológica no equilíbrio de um sistema ternário não é determinado apenas pelas tensões interfaciais, mas também pela energia livre interfacial, que representa a combinação da tensão interfacial e áreas interfaciais. Eles predisseram a estrutura morfológica da blenda de PEAD como matriz com PP e PS como fases dispersas; alterando o comportamento das fases pela mudança nas tensões interfaciais. O modelo baseia-se na obtenção da menor energia livre para determinar a morfologia de um sistema polimérico multicomponente.

$$G = \sum_i n_i \mu_i + \sum_{i \neq j} A_i \lambda_{ij} \quad (26)$$

Na Equação (26), n_i representa o número de moles, μ_i o potencial químico das espécies e A_i a área interfacial. Para um sistema de 3 componentes a Figura 7 ilustra as possíveis combinações morfológicas entre as interfaces.

Figura 7 - Diagrama ilustrando três possíveis estruturas de fase para blenda ternária em equilíbrio



Fonte: Adaptado de Guo et al (42).

O desenvolvimento da Equação (26), levando em conta que o primeiro termo é idêntico para as três estruturas na Figura 7, fornece o grupo de equações (27), onde x é V_B/V_C , e η_i número de partículas das fases B e C.

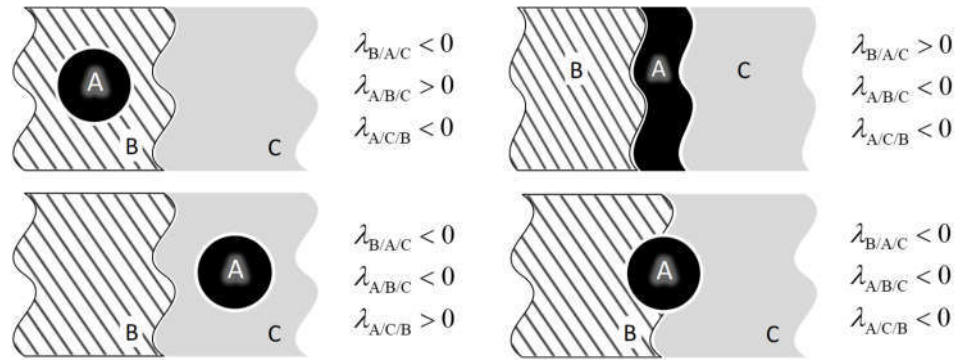
$$\begin{aligned}
 G_{B+C} &= \left(\sum A_i \lambda_{ij} \right)_{B+C} = (4\pi)^{\frac{1}{3}} \left[\eta_B^{\frac{1}{3}} \cdot x^{\frac{2}{3}} \lambda_{AB} + \eta_C^{\frac{1}{3}} \cdot \lambda_{AC} \right] \cdot (3 \cdot V_C)^{\frac{2}{3}} \\
 G_{B/C} &= (4\pi)^{\frac{1}{3}} \left[\eta_B^{\frac{1}{3}} \cdot (1+x)^{\frac{2}{3}} \cdot \lambda_{AB} + \eta_C^{\frac{1}{3}} \cdot \lambda_{BC} \right] \cdot (3 \cdot V_C)^{\frac{2}{3}} \\
 G_{C/B} &= (4\pi)^{\frac{1}{3}} \left[\eta_B^{\frac{1}{3}} \cdot x^{\frac{2}{3}} \lambda_{BC} + \eta_C^{\frac{1}{3}} \cdot (1+x)^{\frac{2}{3}} \cdot \lambda_{AC} \right] \cdot (3 \cdot V_C)^{\frac{2}{3}}
 \end{aligned} \tag{27}$$

O valor das três equações é comparado, e então, no equilíbrio a estrutura de fase pode ser predita. Uma particularidade do estudo encontra-se em assumir, sem detrimento dos resultados experimentais, para simplicidade dos cálculos que $\eta_A = \eta_B$ (mesma quantidade de partículas). Não seria uma verdade na prática, porém em consonância com os resultados pode-se assumi-la devido à área superficial total da fase dispersa depender da raiz cúbica do número de partículas e, portanto a energia relativa interfacial das estruturas não ser muito sensível ao número de partículas da fase dispersa (42).

A partir dos coeficientes de espalhamento, Favis (41) e (47) avaliou sistemas onde duas fases são majoritárias perante uma terceira. Conclui o autor que quatro níveis hierárquicos de fases são possíveis (Figura 8). Estes estados

morfológicos são descritos, em ressonância à teoria do espalhamento, como: interfaces completamente ou parcialmente molhadas; termos análogos para fases encapsuladas ou separadas. Para o caso das interfaces serem parcialmente molhadas, a linha de contato da terceira fase existe entre os três polímeros e a menor fase divide sua área interfacial com ambos componentes.

Figura 8 - Equilíbrio morfológico para sistema polimérico ternário com duas fases majoritárias



Fonte: Adaptado de Favis (41)

Dos coeficientes de espalhamento (Equação (28)), na notação generalizada de Favis e Correller (41), a morfologia de equilíbrio pode ser então predita. O parâmetro coeficiente de espalhamento (por exemplo, $\Lambda_{B/A/C}$) representa a vontade termodinâmica da fase B se espalhar sobre as fases A e C. Se $\Lambda_{A/B/C}$ é positivo e os demais negativos a fase B forma uma fase contínua entre A e C, portanto a morfologia completamente molhada é observada. Caso análogo ocorre nas três primeiras ilustrações da Figura 8. Quando todos os coeficientes são negativos, uma fase parcialmente molhada pelas demais, onde nenhuma das fases se localiza completamente em outra, assume o controle morfológico da blenda.

$$\begin{aligned}
 \Lambda_{B/A/C} &= \lambda_{BC} - \lambda_{BA} - \lambda_{AC} \\
 \Lambda_{A/B/C} &= \lambda_{AC} - \lambda_{AB} - \lambda_{BC} \\
 \Lambda_{A/C/B} &= \lambda_{AB} - \lambda_{AC} - \lambda_{BC}
 \end{aligned} \tag{28}$$

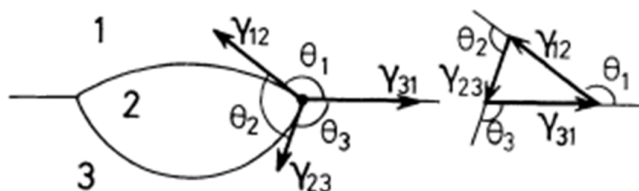
Na literatura recente, a morfologia encapsulada tem sido observada em concordância com a teoria dos coeficientes de espalhamento (48) - (49). A morfologia encapsulada é esperada para sistemas PS/PMMA/PC de acordo com o

modelo; no entanto, Reignier e Favis (50) estudando a relação de viscosidade entre as fases PS e PMMA observaram uma inversão de encapsulamento quando o componente menos viscoso encapsula o de maior viscosidade. Favis e Correler (41) também analisam o efeito da viscosidade de dois tipos diferentes de polietilenos na morfologia final das blendas ternárias PE/PP/PS e PE/PP/PC. O aumento da viscosidade desloca os domínios encapsulados para as interfaces devido a um aumento de cisalhamento entre as fases majoritárias.

A morfologia parcialmente molhada (ou fases separadas), onde o valor dominante do coeficiente de espalhamento é muito próximo de valor nulo, é observada em combinação com as demais. A fase minoritária é deslocada para interface por efeitos da dinâmica de mistura ou é mantida aprisionada por interferência de compatibilizantes (41) (14). Virgilio et al (14) demonstraram que a adição de copolímeros em blocos permite o controle sobre a localização da fase minoritária na interface de ambas as outras, induzindo a migração para a fase com maior afinidade a partir de um aumento na quantidade de agente compatibilizante.

Outra teoria que pode predefinir as estruturas morfológicas de blendas ternárias e, além disso, fornecer dados quantitativos da tensão interfacial em blendas imiscíveis é o triângulo de Neumann (51) - (52). A teoria baseia-se na análise geométrica do ponto de contato para as fases imiscíveis quando estão separadas, havendo uma linha de contato em comum (Figura 9).

Figura 9 - Balanço entre as tensões na interface de três líquidos e o triângulo de Neumann



Fonte: Nakamura e Inoue (45)

Nesta situação os três coeficientes de espalhamento das fases imiscíveis são negativos. Quando o efeito da linha tensão é negado, o vetor soma das três tensões interfaciais, γ_{ij} , age num plano perpendicular à linha igual a zero (14):

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{31} + \vec{\gamma}_{23} = \vec{0} \quad (29)$$

As três tensões definem ângulos de contato. Usando os ângulos é possível calcular as razões das tensões interfaciais (53):

$$\begin{aligned}\Gamma_1 &= \frac{\gamma_{13}}{\gamma_{12}} = \frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_3} \\ \Gamma_2 &= \frac{\gamma_{23}}{\gamma_{12}} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_3} \\ \Gamma_3 &= \frac{\gamma_{23}}{\gamma_{13}} = \frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2}\end{aligned}\tag{30}$$

O triângulo de Neumann fornece valores relativos para as tensões interfaciais, porém é possível calcular valores absolutos por deduções matemáticas se a magnitude de pelo menos um deles for conhecida (14) (45).

O $\cos\theta_2$ é função dos coeficientes de tensão interfacial, γ_{ij} :

$$\cos\theta_2 = \frac{(\gamma_{31}^2 - \gamma_{12}^2 - \gamma_{23}^2)}{(2 \cdot \gamma_{12} \cdot \gamma_{23})}\tag{31}$$

Dependendo do valor de $\cos\theta_2$, a forma da fase 2, na Figura 9, varia juntamente com sua posição, isto é, no caso de $-1 < \cos\theta_2 < 1$ e pelo fato de estar na forma do triângulo de Neumann, a fase 2 adquire a forma de lente entre a fase 1 e a fase 3. À medida que o valor de $\cos\theta_2$ se aproxima de 1, a forma em lente vai adquirindo uma forma levemente espalhada. Ao contrário, à medida que o valor de $\cos\theta_2$ se aproxima de -1, a lente (fase 2) vai se aproximando à forma esférica. No caso de $\cos\theta_2 \geq 1$ (notação trigonométrica hiperbólica), a fase 2 vai se espalhando infinitamente, e o intervalo entre as fases 1 e 3 desaparece. No caso de $\cos\theta_2 \leq -1$, a fase 2 vai se afastando da interface e se torna uma esfera. Neste caso, igualando-se à Equação (31), o $\cos\theta_1$ ou o $\cos\theta_3$ vai se tornar maior que 1, e quando $\cos\theta_1 \geq 1$, a fase 2 se dispersa como uma partícula esférica na fase 1. Da mesma forma, quando $\cos\theta_3 \geq 1$, a fase 2 se dispersa como uma partícula esférica na fase 3 (45).

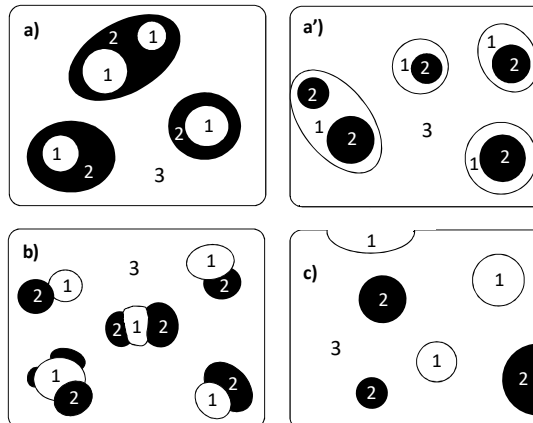
Pode-se utilizar essa forma de pensar o triângulo de Neumann para blendas poliméricas. Considerando as fases 1 e 2 como dispersas, pensa-se uma estrutura

morfológica de blenda polimérica ternária onde a fase 3 é a matriz. No caso de $\cos\theta_2 \geq 1$, como a fase 2 se espalha infinitamente entre as fases 1 e 3, a fase 2 envolverá os arredores da fase 1 como uma partícula híbrida na forma de cápsula (fase 2 encapsula a fase 1 formando uma partícula híbrida), Figura 10a. Em seguida, no caso de $-1 \leq \cos\theta_2 \leq 1$, a fase 2 fica na interface entre as fases 1 e 3, mas como não se espalha infinitamente, poderá tornar-se uma partícula híbrida adsorvida das fases 1 e 2, Figura 10b. Para o caso de $\cos\theta_2 \leq -1$, podem-se considerar as duas estruturas, e no caso de $\cos\theta_1 \geq 1$ a fase 2 se dispersa na fase 1, formando uma partícula híbrida na forma de cápsula, Figura 10a', e no caso de $\cos\theta_3 \geq 1$, como a fase 2 se dispersa na fase 3, pode-se formar uma partícula dispersa na fase 1 e na fase 2 separadamente, Figura 10c. Assim, na blenda ternária as estruturas morfológicas podem ser assumidas nas quatro formas descritas acima (45).

Extrapolando o raciocínio do triângulo de Neumann para sistemas multifásicos, pode-se discutir de forma detalhada blendas poliméricas polifásicas (54) (55). Contrapondo-se aos estudos de Hobbs et al. (44), em que não se podiam distinguir as partículas híbridas adsorvidas e as partículas dispersas separadamente, destaca-se assim o fato de que mais morfologias tornaram-se possíveis (45).

Os ângulos do triângulo de Neumann podem ser calculados através da técnica experimental *droplet sandwich*. Na técnica, pequenos pedaços do polímero C são dispostos entre duas camadas de polímeros A e B, então aquecidas até a fusão. Após o resfriamento a seção transversal do sanduíche é observada em microscópio. A partir do valor do $\cos\theta$, do triângulo de Neumann, uma das estruturas da Figura 10 é assumida (56).

Figura 10 - Ocorrências morfológicas em sistema ternário avaliado no triângulo de Neumann



Fonte: Adaptado de Nakamura e Inoue (45)

3.2.3 Associação da cristalização na morfologia

Artefatos produzidos por blendas imiscíveis, têm suas propriedades finais reguladas pela morfologia criada como resultado da interdependência das condições de processos e das características dos polímeros, incluindo cristalinidade. Assim, o comportamento da cristalização de blendas imiscíveis é relevante para um efetivo controle e manipulação das propriedades pela composição e processabilidade dessas blendas (16).

O conhecimento prévio sobre o distinto comportamento do fundido da mistura de polímeros imiscíveis é limitado e quando 3 diferentes polímeros são alimentados num misturador interno ou extrusora diferentes processos ocorrem quando da cristalização desses. Em particular, a blenda ternária PEAD/PP/PS inquire sobre o comportamento de dois sistemas: cristalino/amorfo (PEAD/PS e PP/PS) e cristalino/cristalino (PEAD/PP). São as implicações sobre esses que devem ser analisadas, incluindo comportamento de nucleação, crescimento do esferulito e cinética global de cristalização.

Do anexo A, dados térmicos de blendas imiscíveis dos duetos cristalinos/amorfos e cristalinos/cristalinos, se obtêm ajuda para elucidar parte do comportamento de uma mistura ternária. Assim é possível visualizar para a blenda ternária sugerida que as fases cristalinas (PEAD e PP) irão cristalizar-se na presença de uma fase amorfa em estado fundido, e que de maneira oposta o PS se solidificará numa matriz já sólida. Outra suposição dos dados térmicos experimentais é que, devido a um pequeno intervalo de temperatura de

cristalização, o PEAD solidificará após o PP. Tal arranjo torna complexo o estudo das variáveis de cristalização.

Groeninckx, Vanneste e Everaert (16) consideram que a discussão do comportamento da cristalização de polímeros puros poderia ser estendida para blendas poliméricas imiscíveis, uma vez que o fenômeno ocorre dentro de domínios separados de cada componente. No entanto, apesar das fases estarem fisicamente separadas, estas sofrem profundas influências dos vizinhos, alterando a cinética de cristalização, a taxa de crescimento dos esferulitos e a morfologia cristalina. Os fatores principais de perturbação são: estrutura molecular e massa molar dos componentes, composição da blenda, interação entre as fases, condições físicas da cristalização (cercado por material em estado sólido ou fundido) e tipo de dispersão das fases no estado fundido. Estes fatores influenciam o desenvolvimento da morfologia cristalina, alterando parâmetros de cristalização como: densidade de nucleação, taxa de crescimento dos esferulitos, grau de cristalinidade, forma, tamanho e textura dos esferulitos.

A compatibilização exerce papel preponderante na natureza dos fenômenos aqui discutidos uma vez que impõem mudanças na morfologia cristalina devido aos efeitos do agente compatibilizante na interface. A presença do copolímero na interface e a dispersão destes na fase matriz reduziram o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão do PEAD na blenda com PS, 80/20 em peso, compatibilizada com copolímeros em blocos (57).

Thomas et al (58) observaram para blenda binária PP/PEAD que a cristalinidade não é alterada quando da morfologia matriz/fase dispersa, independente do polímero cristalino que forme a fase matriz. No entanto, quando há cocontinuidade de fases a cristalinidade é, consideravelmente, alterada pelo segundo polímero. Podendo afirmar que o tipo do arranjo morfológico influencia o comportamento cristalino de uma blenda, principalmente pela quantidade de interfaces.

Assim, as propriedades finais de blendas contendo polímeros cristalinos é função da relação da morfologia tanto quanto da cristalinidade, e estes estão intimamente relacionados. Aborda-se o caso ternário, considerando primeiro as implicações da cristalização de uma matriz cristalizável na presença de uma fase dispersa amorfa em estado fundido, o que ocorre na maioria dos casos de blendas

poliméricas e posteriormente as suposições da literatura são feitas para o dueto cristalino da matriz.

3.2.3.1 *Matriz cristalizável com fase dispersa amorfa*

Neste arranjo, ambos os comportamentos, de nucleação e taxa de crescimento dos esferulitos da matriz podem ser afetados. A nucleação da matriz sempre permanece heterogênea, no entanto, a quantidade de núcleos pode ser alterada devido a migração de heterogeneidades durante a mistura e pela atividade de nucleação nas interfaces. O processo de mistura também influencia a taxa de crescimento dos esferulitos da matriz. Durante o crescimento os cristais precisam rejeitar, absorver ou deformar as partículas dispersas. O principal efeito é a mudança no tamanho do esferulito e a morfologia cristalina da fase matriz (16).

As fases estarão separadas quando a mistura polimérica alcançar o estado fundido, antes da cristalização da matriz começar, em blendas poliméricas imiscíveis compatibilizadas ou não. Quando o componente cristalizável forma a fase matriz da blenda, a nucleação tende a ocorrer via nucleação heterogênea, por heterogeneidades, similar ao modo do polímero puro; essas podendo ser: resíduos catalíticos, impurezas, resíduos cristalinos, etc. Cada tipo de heterogeneidade possui sua própria energia de ativação para a formação dos “núcleos ativos de tamanho crítico” correspondendo a certo grau de sub-resfriamento ($T_m - T_c$). Quando a $T_{c,1}$, que é a temperatura de cristalização das heterogeneidades do tipo 1, é atingida durante o resfriamento, essas heterogeneidades são ativadas e a nucleação da fase cristalizável é induzida. Uma vez iniciada a cristalização pela nucleação primária, o processo se espalha pela ativação das sucessivas temperaturas de ativação das demais heterogeneidades (16).

Uma das implicações do processo acima é que quando este ocorre em baixas variações de temperaturas (podendo se considerado como cristalização isotérmica) a energia de ativação para nucleação de diversas heterogeneidades é superada, produzindo mais núcleos ativos e conduzindo à formação de grande número de pequenos esferulitos. Outro efeito é o da temperatura de fusão, que influencia na T_c da blenda durante resfriamento. Quanto maior a temperatura em que a blenda é mantida na temperatura do fundido antes de cristalizar, menos resíduos cristalinos permanecem no meio. Como resultado, menor será a

quantidade de núcleos disponíveis para nucleação, produzindo menos esferulitos, porém maiores (16).

Pode-se assumir que numa blenda imiscível – fases separadas – as mesmas heterogeneidades que nucleiam o homopolímero à temperatura de cristalização desses, pode nuclear a matriz cristalizável. Como resultado a temperatura de cristalização da blenda durante o resfriamento não iria sofrer grandes mudanças em relação à T_c do componente puro.

Apesar dos princípios fundamentais que mexem com a cristalização de homopolímeros permanecerem válidos para blendas com matriz cristalizável, o comportamento de cristalização é alterado por dois fenômenos inerentemente relacionados a sistemas com fases imiscíveis: migração de impurezas heterogêneas e atividade de nucleação das interfaces.

Impurezas heterogêneas são capazes de migrar entre as interfases durante o processo de mistura. A força motriz responsável pelo fenômeno é a energia livre interfacial da impureza em uma das fases do fundido. Se essa energia livre é maior que a correspondente energética de uma segunda fase, é favorável energeticamente que a impureza migre para a segunda fase, assim que ela tenha a possibilidade de cruzar a interface (59).

O tráfego de heterogeneidades somente ocorre quando elas estão perto o suficiente da interface. Portanto, quanto mais longa a mistura ou mais intenso o processo, maior a probabilidade dos núcleos se encontrarem na interface com chances de migrarem. A ausência de mistura mecânica inviabiliza o fenômeno. Além disso, a possibilidade da impureza estar localizada próxima o bastante da interface está ligada diretamente com a morfologia gerada durante a mistura do fundido. O papel da morfologia aqui está ligado à quantidade de interface presente, aumentando os domínios da fase dispersa (em direção à cocontinuidade) menos área disponível para a migração de impurezas (60).

Bartczak et al (60) no estudo da blenda iPP/PS encontrou aumento na quantidade de núcleos ativos para a cristalização derivada dos fenômenos de migração de heterogeneidades e da atividade de nucleação na interface. O grau de nucleação é dependente da temperatura. Quando há aumento na temperatura de cristalização, a eficiência da atividade de nucleação na interface é maior. Porém, a interface induz limitado número de eventos de nucleação, sendo assim um agente nucleante fraco.

Outro fator é o grau de miscibilidade, a energia livre interfacial entre as fases. Fases fortemente imiscíveis apresentam interface mais espessa, dificultando o caminho para as impurezas; o contrário, íntimo contato entre as fases provocado por uma alta energia livre interfacial, e, portanto interface estreita, facilita e acelera o tráfego das heterogeneidades (16).

Wenig, Fiedel e Scholl (61) demonstraram que com o aumento da quantidade de PS na blenda com PP, a nucleação tem o comportamento alterado, de preferencialmente térmica, onde o fenômeno é atribuído ao grau de sub-resfriamento, para uma nucleação onde o efeito da temperatura é menos significativo. A explicação está no efeito da nucleação heterogênea da superfície na interface do PS.

Wei-Berk, apud Groeninckx (16) reportou que a nucleação na interface devido a uma dispersão mais fina da fase amorfa, causou um deslocamento positivo de 10°C na temperatura de cristalização. O autor encontrou um aumento de 6°C na temperatura de cristalização da blenda binária PP/PS com o aumento da quantidade da fase amorfa de 4% para 40%. Outra derivação constatada devido ao aumento de fase PS foi uma redução na temperatura de fusão, T_m , entre 2 a 3°C, fenômeno causado pela ação das atividades de nucleação na interface.

No entanto, nem toda interface pode produzir centros adicionais de nucleação. Em polímeros altamente imiscíveis e incompatíveis que tenham alta energia interfacial, o fenômeno raramente induz formação de novos núcleos. Somente interfaces com boa “molhabilidade” com a matriz – assim uma cadeia cristalina pode se depositar ali – pode causar nucleação heterogênea (16).

O estado físico dos demais componentes também influencia a nucleação da matriz. O modelo de nucleação na presença de domínios sólidos de outros componentes é heterogêneo e a taxa de nucleação deve ser maior que do componente puro. O efeito de mistura no comportamento de nucleação é mais sutil e complexo na presença de componentes em estado fundido. Os fenômenos que envolvem a mistura (miscibilidade, viscosidade relativa do meio, etc) exercem ingerência na formação dos núcleos de tamanho crítico (16).

Os principais fatores que determinam a morfologia cristalina em blendas são a composição, a diferença de viscosidade entre as fases e a tensão interfacial. Portanto, o efeito da nucleação no comportamento da cristalização deve ser mais

pronunciado em blendas contendo maior quantidade de fase dispersa ou em blendas contendo componentes de viscosidades próximas.

Avaliou-se como a densidade de nucleação pode afetar a morfologia cristalina final da blenda, levando em consideração um primeiro aspecto: matriz cristalina/fase dispersa amorfa. Porém, há um parâmetro que necessita de explanação antes de se analisar o segundo aspecto (duetos cristalinos) – a taxa de crescimento dos esferulitos.

Antes da cristalização o componente amorfo existe na forma de domínios em forma de gotículas, que na temperatura de cristalização podem estar fundidos ou em estado vítreo. Quando do crescimento dos esferulitos da matriz (cristalizável) pequenos domínios ou todos estes podem ser rejeitados (não absorvidos) pela frente de crescimento esferulítica para a zona amorfa interesferulítica, ou há uma distância parcial. Além do mais, domínios um pouco maiores podem ser retidos pelo crescimento das pilhas de lamelas após eles serem deformados. Na maioria dos casos, a combinação dos processos é observada; pequenos domínios são rejeitados em certas distâncias, coagulados na frente de crescimento e absorvidos e/ou deformados em seguida pelo empilhamento das lamelas (16).

A existência dos domínios esféricos ao longo do caminho da frente de cristalização altera bastante o crescimento do esferulito. O processo delineado pela frente de crescimento para executar o trabalho contra as interfaces consome energia. Tal energia constitui novas barreiras no controle do crescimento esferulítico de blendas imiscíveis. Alguns fatores determinam a quantidade de energia requerida pela frente de crescimento para ultrapassar a barreira e permitir à matriz cristalizável formar esferulitos.

Dois fatores podem ser destacados, a temperatura de cristalização e a composição da blenda. O primeiro, mais importante, reduz o crescimento do esferulito à medida que se eleva acima da temperatura máxima de cristalização, além de implicar em viscosidade menor da blenda. Em tal situação, pequenos domínios amorfos serão rejeitados facilmente, consumindo menos energia. Este fenômeno se reflete na taxa de crescimento do esferulito, quase independente do total de pequenos domínios amorfos que serão rejeitados, enquanto que em baixa T_c , a taxa de cristalização é bastante afetada pela quantidade de finos domínios. Em segundo lugar a composição, quanto mais fina a fase dispersa for, mais

domínios necessitam ser rejeitados. Esse processo de consumo alto de energia reduz a taxa de crescimento (16).

Em resumo, quando a taxa de crescimento é baixa, há uma grande probabilidade de todas as partículas dispersas poderem se difundir rápido o suficiente para longe da frente de crescimento e serem empurradas até completa cristalização. O componente da segunda fase seria encontrado principalmente entre a região interesferulítica. Quando a taxa de crescimento é alta, mesmo pequenas partículas não irão mais serem rejeitadas. Assim, as partículas homogeneamente distribuídas serão engolidas de tal forma, que formarão limites novos junto das partículas absorvidas, e eventualmente deformadas. O resultado seria uma distribuição radial das partículas dentro dos esferulitos. E finalmente, uma taxa de crescimento intermediária é adotada, onde as partículas dispersas primeiramente seriam empurradas ao longo da frente, mas devido ao aumento da quantidade de gotículas em solidificação na frente, elas coalesceriam e posteriormente seriam absorvidas. Isto resulta em um centro esferulítico constituído de componente cristalino e uma camada externa em que partículas dispersas são retidas (16).

3.2.3.2 *Duetos cristalinos*

As fases PEAD e PP, como descrito, cristalizarão na presença de uma fase dispersa fundida, sofrendo as ingerências citadas. No entanto, será preciso analisar quais fundamentos norteiam o comportamento morfológico cristalino entre as fases cristalinas em processo.

Em geral, ambas as fases cristalizáveis cristalizam separadamente em torno de suas características de T_c (o que não valeria se uma das duas estivesse disperso finamente no outro). O valor de T_c pode sofrer alteração devido aos fenômenos de migração de heterogeneidades de uma fase para outra ou devido à atividade de nucleação de uma fase cristalina cristalizando na interface da outra. No entanto, mudanças na densidade de nucleação de ambas as fases será refletida mais claramente no tamanho do esferulito de cada componente com relação ao homopolímero, o que tem importantes consequências nas propriedades mecânicas finais da blenda (62).

Thomas et al (58) avaliando blendas de iPP/PEAD descrevem a não alteração da temperatura de fusão cristalina para as fases individuais em variadas composições, o que denota o caráter imiscível da blenda. A temperatura de cristalização das blendas é a mesma nas diversas composições, ficando entre a temperatura de cristalização do iPP puro e do PEAD puro. A porcentagem cristalina das fases iPP e PEAD é alterada de acordo com a morfologia; à medida em que se acrescenta iPP na matriz PEAD, este tem sua porção cristalina reduzida ao passo que aquele aumenta a fase cristalina. Esse comportamento tem seu ápice na cocontinuidade morfológica. Assim, quando há fase dispersa, de ambos os polímeros, não nota-se uma variação brusca na cristalinidade dos polímeros. Bartczak e Galeski (63) creditam este comportamento a uma alteração na viscosidade da interface. A variação na densidade (quando o polímero passa de fundido para sólido) causa uma deformação na interface que influencia o crescimento do esferulito.

Os fenômenos ligados à densidade de nucleação – migração de heterogeneidades e atividade de nucleação interfacial – serão balanceadas na blenda ternária, de acordo com o mecanismo de cada um visto anteriormente. O primeiro tende a ser mais pronunciado entre as poliolefinas, enquanto o segundo se destaca entre os componentes cristalinos e a fase amorfa.

É preciso uma distinção – o estado do segundo componente cristalino quando um deles iniciar a cristalização. Das características de blendas binárias (anexo A) sabe-se que entre PEAD e PP, o segundo com estrutura cristalina em hélice inicia o trabalho de cristalização seguido de perto pelo polietileno. Não olvidando que este forma a matriz da blenda em foco. É preciso estar ciente de que os domínios já cristalinos no meio podem agir como agentes de nucleação.

O comportamento da cristalização de uma fase continua pode ser comparada àquela encontrada em blenda com componentes cristalino/amorfo onde no sistema a fase amorfa dispersa está no estado fundido (16). Assumem-se as mesmas implicações no comportamento para o dueto cristalino que foram propostos no item passado. Bartczak, et al. (64) estudando a nucleação esferulítica de blendas PP-PEAD, em diferentes temperatura de cristalização e composições, encontrou que para o intervalo de T_c entre 127 e 135°C há a cristalização do PP enquanto o PEAD permanece no estado fundido, condição esta alterada quando a T_c fica abaixo de 127°C, ocorrendo cristalização simultânea. A taxa de cristalização

global do PP é fortemente reduzida pela adição de PEAD, os autores reportaram a alteração do comportamento à redução na densidade de nucleação devido à diminuição na migração de núcleos heterogêneos durante o processo. Foi constatado que na cristalização acima de 127°C dois fenômenos distintos são observados. O primeiro deles é que todos os núcleos heterogêneos da fase PP migram para a fase fundida do PEAD e o segundo é o aumento da densidade de nucleação da fase PP devido à atividade de interface. O que resulta em fase PEAD rica em núcleos heterogêneos que influenciarão mais tarde a nucleação interfacial da fase PP. Como a cristalização da blenda ocorre, em situações práticas, bem abaixo de 127°C, haverá um aumento do número de esferulitos e consequentemente, uma redução no tamanho destes. A taxa de crescimento dos cristais não é afetada pela composição, nem por alterações de mistura, considerando uma redução gradual na temperatura (64).

Sob o ponto de vista da matriz – PEAD – cristalizando na presença de domínios sólidos tem-se o processo de nucleação heterogênea. Desde que a taxa de nucleação heterogênea é superior à taxa da nucleação homogênea e que a nucleação primária é o passo responsável pela velocidade de cristalização no polímero, espera-se que a cristalização seja mais rápida em tais blendas do que nos respectivos homopolímeros (16).

Martuscelli et al. (65) investigaram mais extensivamente o comportamento da cristalização da blenda PEAD/PP a partir da cristalização isotérmica em diversas temperaturas. Os autores relataram que a taxa de cristalização da matriz PEAD reduz, notavelmente, com a adição de pequenas quantidades de PP (10% em peso) devido ao fenômeno, excluindo a cocrystalização das fases, do aumento da viscosidade do meio causado pela presença de domínios solidificados de PP. O fenômeno é identificado para domínios finamente dispersos na matriz; o que é reduzido fortemente no caso da morfologia cocontinua. Certo grau de afinidade, entre as fases, deve estar presente no estado fundido.

Plesek e Malac, 1986 apud Groeninckx (16), também investigando a blenda PEAD/PP, sem compatibilizante, calcularam a partir das tensões superficiais dos homopolímeros na T_c , que a cristalização do PP não acarretará a nucleação da fase PEAD, enquanto que o inverso, os cristais de PEAD induzirão a nucleação de PP. Processo similar ao encontrado por Bartczak et al (64) na explicação da densidade de nucleação do PP.

De modo geral, o comportamento da cristalização e do fundido de fases dispersas é muito mais sensível em relação aos fenômenos citados acima, do que para fases contínuas que podem apresentar características diferentes (16).

3.2.4 Compatibilização

Brown (11) define compatibilização como um processo de modificação das propriedades interfaciais de uma blenda polimérica imiscível conduzindo à criação de uma liga polimérica. O autor afirma que, liga polimérica é uma mistura de polímeros imiscíveis contendo a interface e/ou a morfologia modificada, ao passo que blenda polimérica é simplesmente a mistura de pelo menos dois polímeros e/ou copolímeros. Assim, toda a liga polimérica é uma blenda, mas nem toda blenda pode ser considerada uma liga.

É raro poder misturar dois ou mais polímeros e criar uma blenda com propriedades úteis. Como alternativa é necessário programar uma estratégia específica para compatibilizar a blenda e fornecer ótimo desempenho físico e estabilidade em longo prazo. Fato comum a toda rota de compatibilização é a promoção da estabilização morfológica, e esta deve fornecer suficiente adesão interfacial e/ou reduzir a tensão interfacial entre os componentes. Tais condições são melhores preenchidas quando o agente compatibilizante migra para a interface, entre as fases matriz e dispersa, atuando como um agente emulsificante. Sem estabilização, uma fase dispersa pode coalescer durante subsequente ação de forças mecânicas tensionais e/ou deformacionais. O fenômeno resulta em segregação grosseira de fase e delaminação em escala macroscópica tornando o material quebradiço (11).

A compatibilização melhora a dispersão, reduz o tamanho de fase dispersa, aumentando o volume aparente desta, enrijecendo a interface e ampliando as interações não somente entre as fases, mas também entre as partículas dispersas. As mudanças frequentemente incrementam a viscosidade, elasticidade e a tensão de escoamento da blenda. O comportamento das funções reológicas da blenda é alterado após o processo de compatibilização (66).

O aumento do número de componentes, n , eleva o número de interfaces na proporção: $N = n.(n - 1)/2$. Para sistemas assim é necessário usar agentes compatibilizantes com grupos reativos, capazes de interação com os diferentes componentes poliméricos – um copolímero multicomponente. Uma alternativa é

misturar separadamente um polímero em outro e depois esta pré-blanda na liga final, reduzindo o número de interfaces que deverá ser controlada no processo (6).

Enquanto a redução do coeficiente de tensão interfacial, λ , é relativamente fácil pela introdução de agentes emulsificantes, a estabilização da morfologia e melhoramento da adesão interfacial no estado sólido, pode não ser. Pode-se usar um único compatibilizante para atingir as três tarefas ou uma combinação de agentes, cada qual com seu papel.

As estratégias para compatibilizar duas fases poliméricas em uma blenda e buscar a resolução para os objetivos da compatibilização podem ser divididas em pelo menos três categorias. A primeira delas a cocrystalização de duas fases. Limitada aos casos em que na blenda imiscível haja polímeros semicristalinos que possam cocrystalizar. A cocrystalização pode também ocorrer como um processo secundário em um processo íntimo de mistura de uma blenda contendo um copolímero com efeitos concomitantes nas propriedades da blenda. A segunda categoria abrange os processos de imobilização 'in situ' de uma fase – vulcanização dinâmica. Nestes casos a fase dispersa de uma borracha, capaz de produzir ligações cruzadas, é vulcanizada na presença de uma matriz imiscível e não vulcanizada durante o tempo de residência do processo. E, a terceira via, a adição de um terceiro material como agente compatibilizante (11).

Dentre as duas formas distintas que compõem o terceiro método de compatibilização (adição de agente compatibilizante diferentes dos componentes da blenda e adição/formação de agentes a partir dos constituintes da blenda) aborda-se a via reativa.

3.2.5 Compatibilização reativa

Do ponto de vista econômico tanto quanto da eficácia, a compatibilização reativa é o caminho mais interessante. O processo deve abarcar: 1) suficiente mistura dispersiva e distributiva para determinar renovação necessária da interface, 2) a presença de funcionalidades reativas, capazes de reagir ao longo da interface, 3) taxa de reação suficiente, tornando possível a produção de quantidades adequadas de compatibilizante copolímero dentro do tempo de residência da unidade de processo, e 4) ligações estáveis aos processos subsequentes. O método deve conduzir há um particular espessamento da interface, encerrando boa estabilidade morfológica (6).

Ajji e Utracki (67) afirmam que a compatibilização reativa é uma integração da química polimérica com o processamento polimérico, combinando a cinética química com o fluxo e as propriedades térmicas dos ingredientes e produtos da reação.

Uma das vantagens da estratégia de compatibilizar reativamente é que o copolímero é produzido somente quando necessário e não há obrigatoriedade de etapas anteriores de desenvolvimento do compatibilizante. Outra utilidade, é que o copolímero é formado diretamente na interface, onde ele atua como compatibilizante sem a necessidade de precisar difundir-se no meio, sendo independente de tempos de residência longos. A compatibilização reativa envolve uma reação heterogênea ao longo da fronteira de fase. Tal reação é limitada pelo volume interfacial disponível nessa fronteira. Uma terceira vantagem é o copolímero ser formado por segmentos poliméricos similares em massa molar à fase em que este deve se dissolver, o que deve promover ótima interação entre copolímero e fase polimérica e facilitar o processo de mistura de polímeros com massas molares diferentes (11).

O ponto negativo de produzir o copolímero “*in situ*” é o processo geralmente requerer que cada polímero imiscível carregue uma apropriada funcionalidade química para que a reação possa ocorrer no estado fundido.

Um copolímero *in situ* forma-se por dois caminhos: processo direto e adição de uma espécie reativa promotora da reação. No primeiro, grupos funcionais presentes nas cadeias poliméricas reagem entre si na fronteira interfacial ao longo do fundido. Geralmente são sítios terminais nucleofílicos como aminas ou carboxilatos reagindo com sítios eletrofílicos (ácidos carboxílicos, anidridos cíclicos, epóxidos, oxazolinas, isocianatos e carbodiimidas) resultando na formação do copolímero. A concentração de grupos reativos e/ou massa molar reduzida são quesitos chaves para a reação, pois neste caso a probabilidade dos grupos terminais reagirem no tempo de residência do processo é baixa (67). No segundo, uma espécie reativa (catalisadores/agentes de ligação) adicionada requer capacidade de reagir durante o tempo de residência do processo com os polímeros. Se o agente de ligação é preferencialmente solúvel em uma das fases, pode-se levar à reação predominantemente homogênea ao invés de promover a reação heterogênea nas interfaces no estado fundido (11).

Há cinco processos básicos para alcançar a formação do copolímero intercadeias entre dois polímeros durante a compatibilização reativa. A tabela no anexo B apresenta um resumo destes partindo de homopolímeros “A” com estrutura AAAAA e “B” com estrutura BBBBB. Cada processo produz um tipo específico de agente compatibilizante copolímero por um tipo distinto de reação química. Abordar-se-á em detalhe a formação do copolímero enxertado (11).

3.2.5.1 Formação de copolímero enxertado

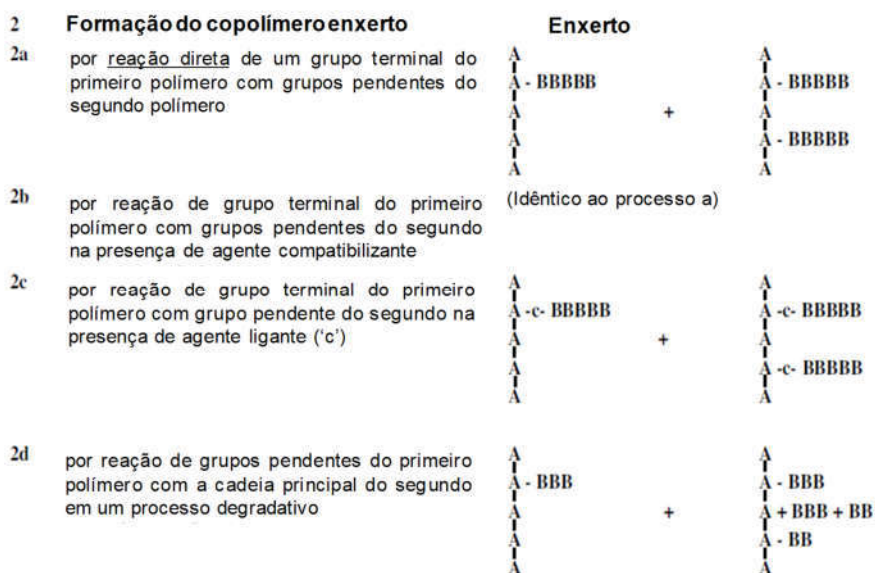
É o método mais usado para formar compatibilizantes copolímeros entre dois polímeros imiscíveis durante um processo reativo. O processo direto envolve a reação de um polímero contendo sítios ativos ao longo da cadeia com sítios ativos terminais do segundo polímero. Dependendo da estequiometria e da concentração dos grupos funcionais, a estrutura do copolímero gerado é do tipo 2a e 2b mostrados na Figura 11. Nestas a massa molar média do copolímero formado é simplesmente a soma da massa molar média das espécies reagentes. Uma pequena quantidade de copolímero com ligação cruzada pode ser formada quando o polímero apresenta grupos funcionais nas duas pontas da cadeia (11).

Uma segunda alternativa menos frequente de formação do copolímero enxertado é mostrado na Figura 11 como tipo 2d. No processo múltiplos sítios pendentes e reativos na cadeia polimérica podem ser atacados e acoplados pela outra espécie polimérica. A reação cria um copolímero com massa molar média menor que a soma dos reagentes iniciais. Este é um método degradativo para formação de compatibilizantes copolímeros. A reação de transesterificação entre o 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano (bisfenol A), uma resina fenólica, com poliéster é um exemplo do processo degradativo. Os grupos hidróxidos pendentes na resina fenólica sofrem transesterificação com os grupamentos ésteres da cadeia do poliéster, resultando na formação de copolímero enxertado acompanhado pela redução da massa molar dos fragmentos do poliéster, isto ocorre porque a massa molar da espécie enxertada é menor do que da espécie homopolímera que deu origem ao copolímero. Os segmentos enxertados podem ter uma massa molar abaixo do necessário, que produzam reduzida afinidade química, para o eficiente travamento das cadeias na interface das espécies homopoliméricas, reduzindo as propriedades físicas finais (11).

A formação do copolímero enxertado entre dois polímeros, com o mesmo tipo de funcionalidade, pode ser obtida através do uso de um agente de acoplamento que liga os dois grupos (um exemplo, A-ácido + B-ácido, agente-epóxido). A reação é ineficiente se o agente ligante segrega em uma das fases ao invés de permanecer concentrado na interface. O agente aparece incorporado no copolímero final como um grupo ligante, na Figura 11 o tipo 2c ilustra o processo.

Do universo das categorias de blendas compatibilizadas pela formação de copolímero enxertado, (que envolve principalmente poliamidas e poliésteres com poliolefinas) o foco do trabalho reside na formação de um copolímero enxertado por um método específico – a compatibilização degradativa catalisada pela reação de Friedel-Crafts.

Figura 11 - Tipos diferentes de copolímeros enxertados



Fonte: Adaptado de Brown (11)

3.3 MECANISMO DE OBTENÇÃO – BLENDA TERNÁRIA

Entre os homopolímeros processados via reação de F-C na literatura, poliolefinas (PE e PP) e o PS assumem destaque. Os primeiros por formarem grupos alquila e o segundo por possuir anéis aromáticos. No entanto, nem poliolefinas nem poliestireno possuem grupos funcionais em suas estruturas, que permitam combiná-los diretamente para formar copolímeros. Uma possibilidade é

ativar macrorradicais nas poliolefinas e no PS, funcionalizando-os, através de agentes ligantes para fazê-los reagir entre si. Para o par PE/PS, Simmons e Baker (68) produziram polietileno de baixa densidade funcionalizado via enxerto de dimetilamina etil metacrilato (DMAEMA) no estado fundido, usando um iniciador peróxido. Um produto estável termicamente e fácil de processar, contendo em torno de 3% de enxerto foi obtido, apesar do efeito da compatibilização não ter sido avaliado posteriormente.

Baker e Saleem (69) estudaram a mistura em estado fundido de PS reativo com PE reativo, funcionalizados com oxazolina e ácido carboxílico. Reportaram boa adesão entre as fases (observado via microscopia eletrônica de varredura), porém pobres propriedades mecânicas. O enxerto de anidrido maleico também foi estudado por Liu, Baker e Russell (70) que obtiveram sucesso no enxerto em PEBD, porém houve presença de reações cruzadas em todos os casos. Os autores afirmaram que tais reações ocorrem rápido demais e são benéficas no efeito de compatibilização entre PE/PS.

Embora a compatibilização reativa da blenda PE/PS para formar copolímeros enxertados seja abordada na literatura, mesmo em processos onde seja necessária a funcionalização de um dos homopolímeros, há um déficit referente ao segundo par polimérico (PP/PS) quando este é compatibilizado por copolímero enxertado (12).

D'Orazio et al (71) avaliaram a morfologia e cristalização da blenda iPP/aPS (80/20) compatibilizada com um copolímero enxertado de polipropileno insaturado com estireno (iPP-g-PS), produzido separadamente. Os autores relataram distribuição e redução mais uniforme das partículas, assim como espessura lamelar cristalina e espessura da camada amorfa maiores com o aumento da concentração de copolímero. O resultado vai de encontro com uma melhora no grau de compatibilização.

Mustafa et al (72) investigaram o uso de um copolímero (monômero vinil aromático)-g-PP como possível agente compatibilizante para blenda PP/PS. A etapa produtora do copolímero em separado é via mecanismo radicalar (peróxido como iniciador) a 180°C em misturador interno por 10 minutos. O mecanismo consiste no enxerto do monômero vinílico aromático (estireno) em um dos carbonos primários da cadeia do PP. A comprovação do efeito compatibilizante

ficou evidenciada via propriedades mecânicas e morfológicas em diversas concentrações do copolímero.

Uma possibilidade pouco abordada para a compatibilização dos pares poliolefinas/PS *in situ* é usar o anel benzênico do PS como sítio para a reação. Uma substituição eletrofílica de um próton do anel aromático por um alcano halogenado ou uma olefina pode ser realizada na presença de um ácido forte de Lewis; caminho da alquilação de F-C (9). A reação é o método mais utilizado para acoplar grupos alquila no anel aromático. O processo prossegue pela reação entre um precursor catiônico alquil e um componente aromático, na presença de um catalisador ácido de Lewis (11).

Carrick (73) foi o primeiro a utilizar a reação de alquilação de F-C com o propósito de adicionar grupos alquilas no anel aromático do PS. Trabalhando com PEBD e PS em uma solução de ciclohexano ($T_{\text{ebul}} = 81^{\circ}\text{C}$) com cloreto de alumínio, o autor observou a formação do copolímero antes do processo de degradação começar. Cerca de 20% do homopolímero, PS, inicial surgiu como copolímero enxertado (74). Replicando o método, Heikens e Barentsen (75) (76) obtiveram o copolímero enxertado e compatibilizaram a blenda PE/PS no estado fundido obtendo melhoras nas propriedades mecânicas e na morfologia, relatando o efeito emulsificante do agente pela redução das partículas.

O desenvolvimento da reação de F-C para a formação de copolímeros é atribuído a Sun e Baker (9) e (77) que utilizaram blendas 80-20 (partes em peso) de PELBD com 20-80 (partes em peso) de PS e 0,3 partes de cloreto de alumínio, onde um produto foi obtido. O mecanismo proposto envolveu a formação de um cátion de PE através da degradação catalítica pelo ácido de Lewis, seguida pelo acoplamento do cátion aos anéis aromáticos do PS. As blendas foram preparadas tanto em misturador interno, como em extrusora monorroscas, na mesma temperatura. As blendas compatibilizadas tiveram melhoras nas propriedades mecânicas, em especial no alongamento na ruptura. Para o caso da extrusão, menor tempo de residência e processo em dois estágios, onde um *master batch* foi produzido com posterior adição aos homopolímeros puros, apresentaram otimização nos quesitos avaliados. Os produtos foram caracterizados quanto a avaliação da massa molar (cromatografia de permeação em gel), pela morfologia observada (microscopia eletrônica de varredura), quantidade do enxerto

(espectrometria no infravermelho) e propriedades mecânicas. O efeito da adição do monômero de estireno também foi avaliado pelos colaboradores de Sun (11).

Diaz, Barbosa e Capiati (74) encontraram maior facilidade para que cadeias de PE com massa molar reduzida sejam acopladas ao anel aromático do PS na blenda binária PE/PS. Confirmando os postulados da teoria de Helfand e Tagami (78) de que espécies com menor massa molar tendem a se localizar nas interfaces. As reações entre os constituintes da blenda provavelmente ocorreriam também nesta região. O trabalho evidencia a ausência de ligações cruzadas do PS e a não degradação do PE. No trabalho posterior Diaz, Barbosa e Capiati (79) analisaram o comportamento mecânico da blenda reativa PE/PS em função da variação da massa molar dos copolímeros formados. Copolímeros com maior massa molar agiram como agentes emulsificantes melhores devido a um efeito de enrosco maior dos ramos enxertados na matriz PE. A quantidade de copolímero formado *in situ* é novamente maior para as frações de menor massa molar entre os polietilenos testados, assim como é proporcional à concentração de catalisador usado. A avaliação das propriedades mecânicas, principalmente ductilidade e resistência ao escoamento, colaboraram na afirmação de melhoras na adesão interfacial e redução do tamanho de partículas.

Observa-se um *trade-off* no estudo: cadeias menores de polietilenos são favoráveis para a formação do copolímero enxertado, porém são as de maior massa molar que apresentam os melhores resultados como agentes compatibilizantes (quando comparados com as respectivas blends físicas), mesmo para concentrações baixas de catalisador.

Shahbazi et al (10) conseguiu em torno de 17% de enxerto utilizando PEAD e PS usando a mesma rota química de Friedel-Crafts, sendo os primeiros a estenderem a rota reativa para polietileno de alta massa molar, contrariando um dos postulados assumidos por Diaz, Barbosa e Capiati (74) de que a taxa de enxerto seria diretamente proporcional à redução da massa molar do PE. No trabalho os autores corroboram com os achados de Diaz (74) e (80) em relação à redução da massa molar das cadeias de PS devido à degradação química, porém utilizaram técnicas de caracterização diferentes, baseadas nas propriedades reológicas da blenda, o que aumenta a veracidade da evidência.

Diaz, Barbosa e Capiati estenderam a síntese de Friedel-Crafts, aplicando-a para a blenda PP/PS (12) (81) (82). Foi constatado o efeito desejado do agente

compatibilizante (PP-g-PS) formado *in situ* ou produzido em pré-etapa com posterior adição (*tailor-made*): redução do tamanho da partícula, melhora na adesão interfacial e estabilização da morfologia. Para o copolímero enxertado formado *in situ* a concentração micelar crítica (saturação da interface com copolímero) é atingida com 0,7% (em peso) de catalisador e 15% do PS inicial é enxertado por cadeias de PP nessa condição. As propriedades mecânicas (ductilidade e resistência) que atestam a melhora na adesão interfacial em comparação com as blendas físicas apresentam ponto ótimo na concentração micelar crítica. Há ocorrência da redução da massa molar para ambos os polímeros em paralelo a síntese do copolímero, atribuído pelo ataque de espécies eletrófilas aos carbonos terciários de PP e PS. Degradações térmicas e mecânicas foram descartadas pelo trabalho. Para o caso de usar copolímeros *tailor-made* e adicioná-los, posteriormente, à blenda física se nota um tempo maior para que sejam atingidos os efeitos desejados; adesão interfacial e melhora nas propriedades mecânicas.

O comportamento reológico da blenda PP/PS (80/20) compatibilizada *in situ* pela reação de F-C foi estudada por Li, Ma e Sheng (83) (84) com ênfase nas razões de viscosidade dos polímeros e nas características viscoelásticas lineares da blenda. A evolução morfológica da blenda é dependente da razão entre as viscosidades dos polímeros (viscosidades estas calculadas na taxa de cisalhamento do processo de mistura para os homopolímeros reativos, PP/ AlCl_3 e PS/ AlCl_3) e varia também com relação à quantidade de catalisador fornecido para a síntese. Assim, para baixas concentrações de catalisador 0,05% (em peso) a razão de viscosidade é acentuada positivamente, resultando numa distribuição de fase dispersa mais grosseira. Quando a concentração de catalisador aumenta, mas fica abaixo de 0,15%, há uma redução na razão de viscosidade e a fase PS torna-se mais finamente distribuída devido ao efeito de compatibilização interfacial provocado pelo PP-g-PS. Em concentrações acima de 0,15% a razão de viscosidade tende a diminuir e acentuar o desvio de 1 resultando novamente em fase PS grosseira. No segundo artigo os autores relataram que as propriedades viscoelásticas lineares da blenda reativa são controladas pelo efeito redutor de tensão interfacial do compatibilizador e pelas propriedades reológicas da matriz, principalmente em baixas concentrações de catalisador. A propriedade viscoelástica passível de parâmetro de controle para o processo reativo (efeito

compatibilizante interfacial) é o módulo de armazenamento, que se mostrou mais sensível.

O processo reativo de formação do copolímero via reação de F-C é degradativo (80). Dois motivos atestam o fato: segmentos de PE enxertados na cadeia de PS têm massa molar menor que os da fase PE a partir da qual ela foi derivada e PP e PS sofre redução na massa molar (12). A degradação sofrida pelo primeiro caso é pequena, Diaz, Barbosa e Capiati (74) observaram a baixa cisão de cadeia e a não formação de ligação cruzada para o PE. Apesar do copolímero formado inicialmente ser enxertado, os segmentos de PE podem ser capazes de reagir com o catalisador, formando uma espécie catiônica e acoplando-se a uma cadeia diferente de PS, resultando em um copolímero cruzado (11) (detalhes no item 3.3.2). Esta hipótese foi descartada pelo trabalho de Diaz, Barbosa e Capiati (74) que usando PELBD como homopolímero, e partindo do mesmo mecanismo de reação produziu somente copolímeros enxertados. Os resultados foram comprovados pelas curvas cromatográficas de permeação em gel realizado nos homopolímeros (PELDB e PS) puros e nos homopolímeros na presença dos catalisadores (cloreto de alumínio anidro e estireno) sem a adição da fase polimérica.

O PP sofre degradação termo-oxidativa e mecânica com relevância em relação aos demais componentes graças às particularidades de sua cadeia carbônica, tais reduções na massa molar média do polipropileno à medida que se aumenta a utilização de catalisadores e com o aumento do tempo de processo é alvo de investigações detalhadas no mecanismo da reação química (80) (12). A degradação do PP, com cisão das cadeias, preferencialmente, longas em múltiplos processos com cisalhamento alerta para o fato de manter controle sob os parâmetros de degradação (85).

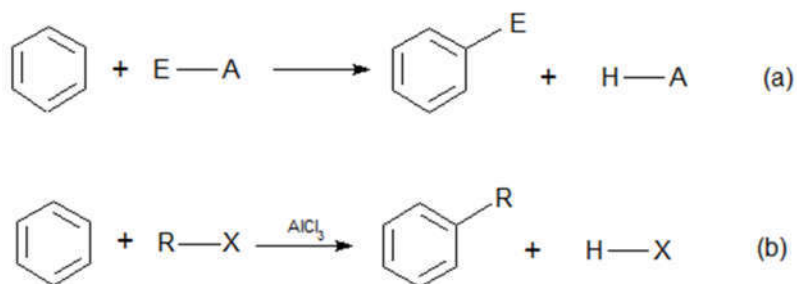
A compreensão da rota química na obtenção do copolímero enxertado passa pela análise da reação de Friedel-Crafts, onde se identifica a adição de um agrupamento catiônico no anel aromático; a orientação química para a adição '*para*' e não '*orto*' ou '*meta*' dirigida, favorecida pelo efeito liberador de elétrons dos grupos alquila ligados no anel e a ligeira vantagem de carbocátion terciário em vez de secundários, o que, teoricamente, induz a uma possível taxa de enxerto maior do PP em relação ao PE na cadeia do PS.

3.3.1 A reação de alquilação de Friedel-Crafts

A reação mais comum de compostos aromáticos é a substituição eletrofílica, isto é, um eletrófilo (E^+ , espécie que pode receber pares de elétrons) reage com o anel aromático (graças à exposição de elétrons das estruturas de ressonância formada pelos elétrons das ligações Pi (π)) e substitui um dos átomos de hidrogênio do anel. Vários substituintes podem ser introduzidos no anel por meio das reações de substituição eletrofílica dependendo da escolha dos reagentes. Quando um dos reagentes é um haleto de alquila ou grupos alquilas com insaturações a reação se torna uma alquilação de Friedel-Crafts (F-C). A Figura 12 ilustra a reação geral proposta, em 1877, pelo químico francês Charles Friedel e seu colaborador americano, James M. Crafts (86).

Na reação de alquilação de F-C o eletrófilo é um carbocátion, R^+ . O cloreto de alumínio catalisa a reação auxiliando na dissociação do haleto de alquila (exemplo comum de reagente na adição de grupo alquila). O mecanismo (Figura 13) ocorre em três etapas. (1) formação do carbocátion (etapa lenta); um complexo se forma pela reação do haleto de alquila com o ácido forte de Lewis (reação ácido-base), o complexo se dissocia para formação do carbocátion. Carbocátions mais estáveis são preferenciais, assim, há rearranjo intramolecular sempre que possível para estruturas mais estáveis (estabilização da falta de elétrons pelo efeito doador dos vizinhos). (2) o carbocátion agindo como eletrófilo busca elétrons disponíveis no anel para formar o íon arênio, este também se estabiliza em uma série de estruturas de ressonância. (3) um próton é substituído no íon arênio para formar o novo agrupamento alquilbenzeno; há a regeneração do cloreto de alumínio com a eliminação de ácido clorídrico (86).

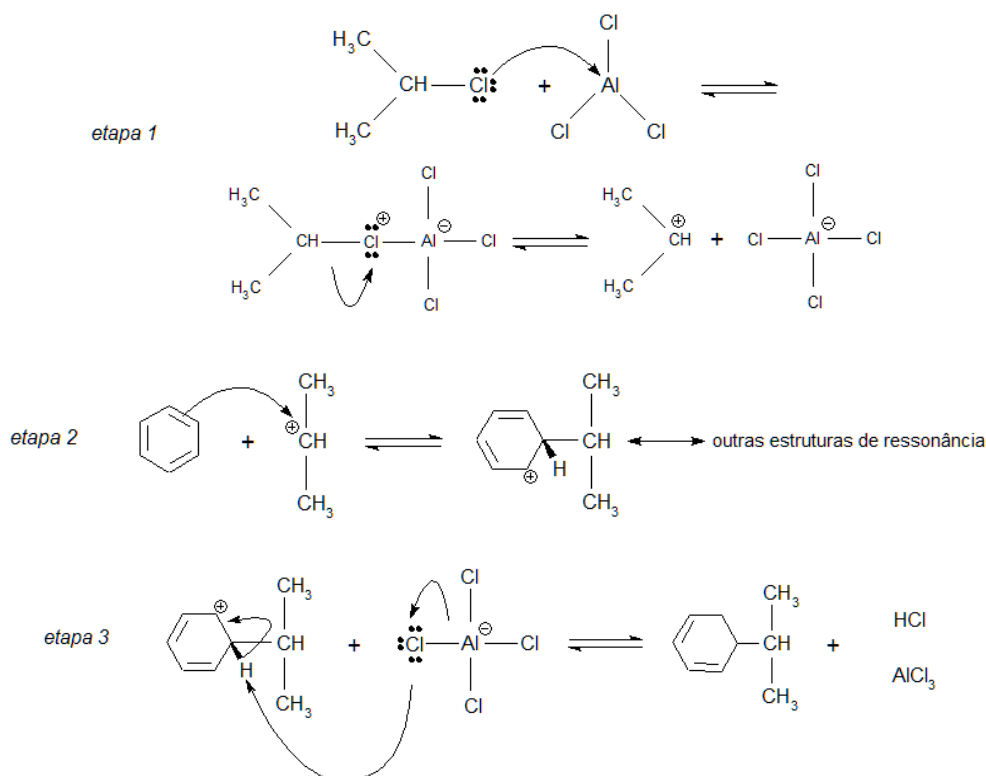
Figura 12 - Reações gerais: (a) substituição eletrofílica e (b) substituição eletrofílica de Friedel-Crafts



Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle (86)

É através da reação de F-C que é possível adicionar um grupo catiônico ao anel aromático. Em uma análise extrapolada do mecanismo de reação, agora aplicado quando da utilização de polímeros, destacam-se propostas que são reais na reação de Friedel-Crafts: a ativação do anel pela cadeia carbônica do poliestireno agindo como macro grupo alquila e orientando todos os acoplamentos na orientação para; a preferência por carbocátion (eletrófilo) mais estável, o que provavelmente impossibilitará a introdução no anel de cadeias carbônicas pela ponta (carbocátion primário); e a alta reatividade do cloreto de alumínio, o que conduz com facilidade e rapidez a diss substituição do anel, não parando na adição de somente um grupo alquil (113). Na primeira possibilidade é possível identificar o anel para-substituído (posição 1,4 no anel aromático) por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); a segunda hipótese prediz que, no caso de usar PP e/ou PEAD, o primeiro forneceria espécies eletrófilas mais estáveis e, portanto, maior quantidade de enxerto no anel; e a última implicaria em mais enxertos caso não houvesse impedimento estérico (113).

Figura 13 - Reação de Friedel-Crafts

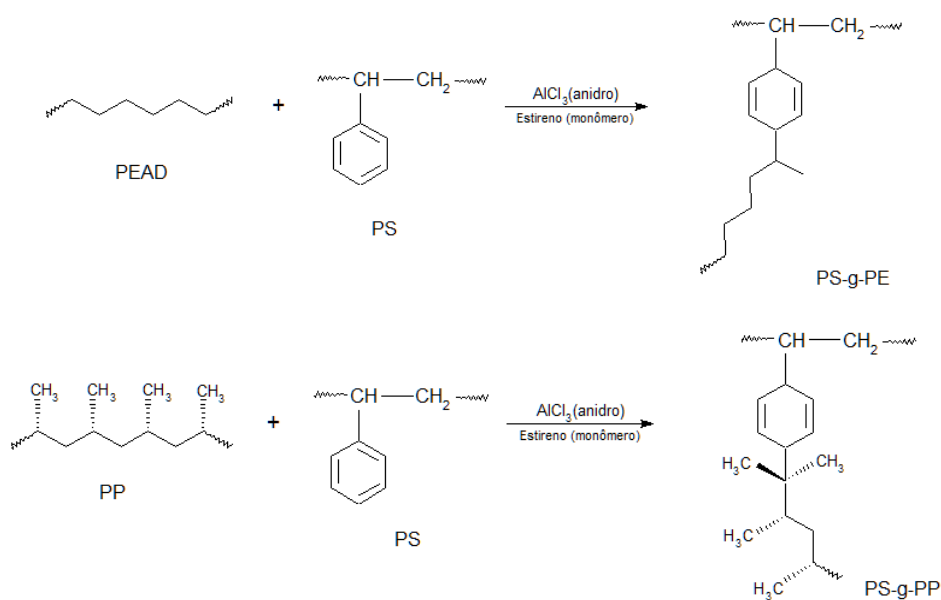


Fonte: Adaptado de Solomons e Fryhle (86)

3.3.2 Reação de síntese do(s) copolímero(s) enxertado

Sun e Baker (9) sugerem, com base nos estudos preliminares de Carrick (73) o mecanismo geral para a síntese do copolímero enxertado (Figura 14); mecanismo explicado em maiores detalhes e adotado por Diaz (74), (12) e (80). De maneira geral um carbocátion de baixa massa molar, derivado do complexo iônico, é formado entre o catalisador e impureza (moléculas de água presentes). O carbocátion ataca as cadeias das poliolefinas (nos pontos com elétrons disponíveis e/ou ligações fracas com hidrogênio) produzindo um macrorradical poliolefinico. Este produz por ataque eletrofílico ao anel benzênico do poliestireno um copolímero enxertado.

Figura 14 - Reação geral de síntese do copolímero com PEAD e PP



Fonte: Adaptado de Sun e Baker (9)

Ácidos de Lewis são caracterizados por um átomo central ligado a vários átomos fortemente eletronegativos (halogênios) ou grupos (alcóxidos) que produzem um arranjo eletrônico incompleto em comunhão com o átomo central. O catalisador AlCl_3 (cloreto de alumínio) é um exemplo, com camadas eletrônicas incompletas na hibridização. Portanto, o complexo aceita imediatamente pares de elétrons disponíveis em seu vazio eletrônico. A presença de impurezas - água - é suficiente para que ele se acople (80). O complexo intermediário contém dois átomos de hidrogênio ligados ao halogênio, que está acoplado ao alumínio por

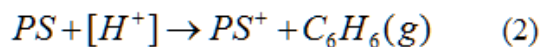
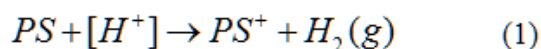
uma ligação covalente dativa (Figura 17-(1)). A força de atração exercida nos elétrons das ligações dos hidrogênios é tamanha que a ligação entre o oxigênio e o hidrogênio se torna fraca, resultando na ruptura e originando uma espécie ácida e um iniciador catiônico (86).

Catalisador e cocatalisador desempenham papéis importantes na reação. Sun e Baker (9) testaram diversos ácidos de Lewis capazes de receber elétrons, e na ausência do cocatalisador o cloreto de alumínio anidro foi o que produziu maior quantidade de PS enxertado, em torno de 15%. O sal na sua forma hidratada não é satisfatório, produzindo em torno de 4% de enxerto, provavelmente devido ao menor caráter ácido do complexo hidratado.

Uma especificidade do catalisador na síntese é a redução na massa molar do PS e do PP durante o processo, acentuada com o aumento da concentração do catalisador (12). Diaz, Barbosa e Capiati (80) (79) concluíram que esta perda de massa não é derivada de degradação termomecânica nem termo-oxidativa dos homopolímeros, mas sim causada pelo mecanismo da reação – degradação catiônica.

De acordo com Diaz, Barbosa e Capiati (80) há na literatura duas rotas para a degradação do PS em reação com o catalisador. As rotas são divergentes quanto ao mecanismo de degradação, levando a produtos diferentes, porém convergem para a redução da massa molar do PS e para a natureza catiônica do processo, Figura 15, onde a espécie eletrófila é decorrente do passo (1) na Figura 17. Outra constatação dos autores é a ausência de ligações cruzadas no PS.

Figura 15 - Vias catiônicas para a degradação do PS em reação com o catalisador.



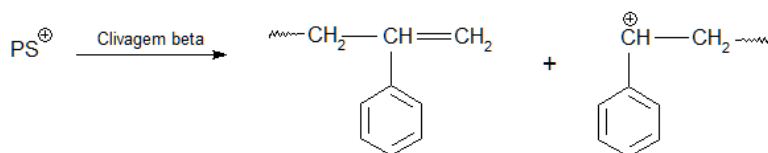
Fonte: Adaptado de Diaz, Barbosa e Capiati (80)

Do fato de o catalisador provocar a degradação catiônica do PS nasce a necessidade do uso de um cocatalisador. Testado inicialmente por Sun e Baker (9) no intuito de gerar carbocátions mais estáveis para o ataque às cadeias poliméricas, o monômero do estireno foi a escolha eficaz dentre outros possíveis

agentes. Dentre estes há o 1-cloropentano que fornece o mesmo rendimento, porém é responsável pela formação de ácido clorídrico durante o processo. Diaz, Barbosa e Capiati (80) estabeleceram uma relação para estancar a degradação catiônica do PS a partir da adição de seu monômero (estireno).

A presença do estireno pode dar origem a reações que aumentam a massa molar do PS, competindo com a clivagem beta (Figura 16). Este aumento da massa molar não é devido à ocorrência de ligações cruzadas, hipótese assumida pela análise da solubilidade de diferentes quantidades de catalisador reagidos com o homopolímero PS (80).

Figura 16 - Clivagem beta



Fonte: Adaptado de Diaz, Barbosa e Capiati (80)

O PS reagiria instantaneamente com o AlCl_3 sem a presença do estireno. Quando o monômero atinge o meio reativo ele encontra macrocarbocátions (PS^+) e espécies insaturadas (tanto do PEAD como da degradação beta do PP causada pelo catalisador) já formadas. A molécula do estireno tem um grupo altamente reativo que pode polimerizar pela ação da temperatura (via radicais livres). Hipótese descartada por Diaz, Barbosa e Capiati (79) devido a não observação do aumento na massa molar do PS para baixas concentrações de catalisador (onde o efeito do AlCl_3 pode ser negligenciado, assim evitando flutuações na massa molar do PS). Mesmo aumentando a quantidade de estireno não houve variação na massa molar do PS. No entanto o monômero pode se acoplar nos macrocarbocátions (PS^+) para gerar espécies de alta massa molar via polimerização catiônica e/ou copolimerização. Um processo análogo é encontrado durante a produção de PS via polimerização. Um catalisador Friedel-Crafts é alimentado no reator para promover a conversão do monômero. Este catalisador é ativado termicamente (em torno de 200°C) convertendo o estireno residual em carbocátion feniletila (passo (2) da Figura 17). Este carbocátion pode tanto iniciar a

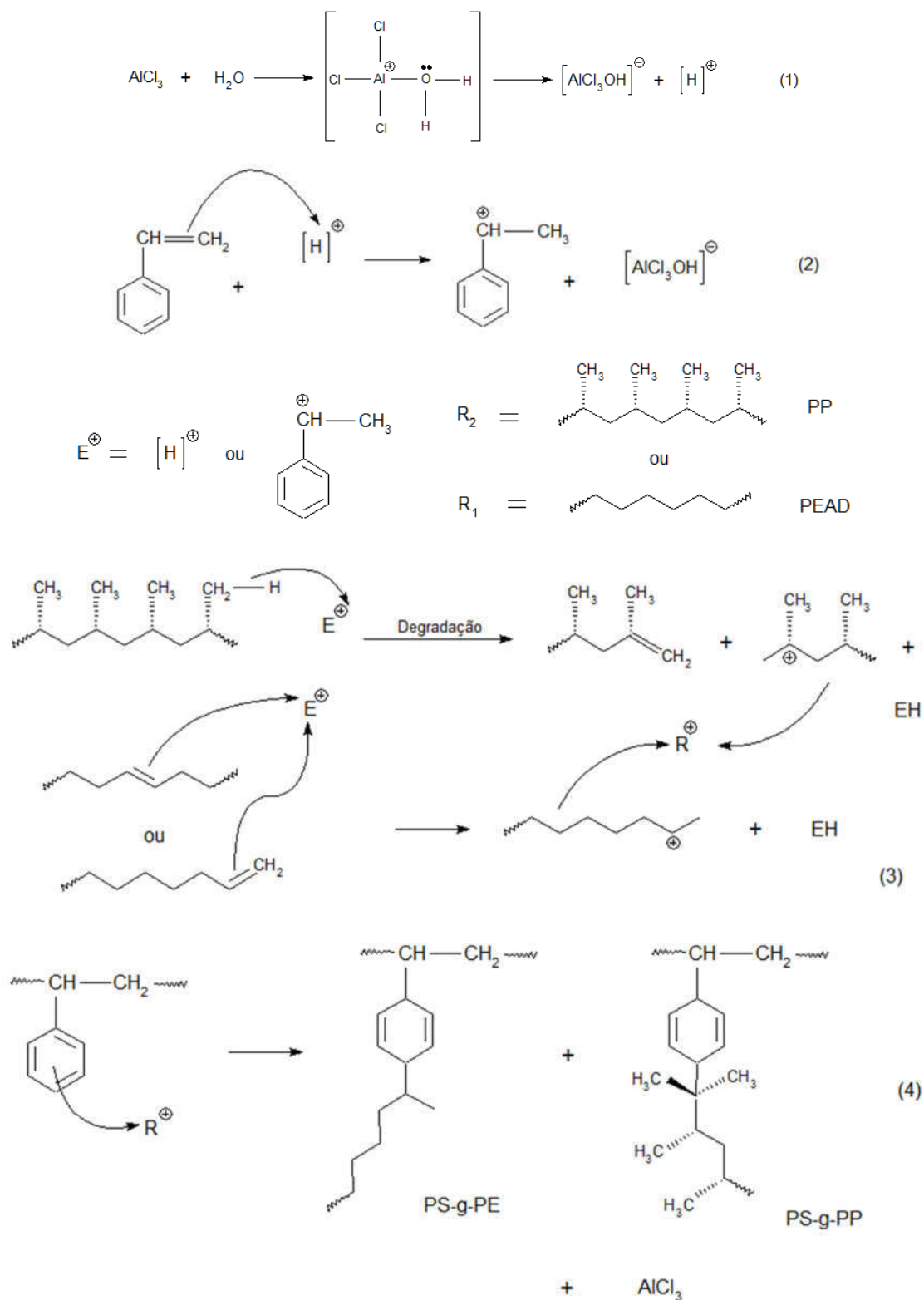
polimerização catiônica do PS^+ como alquilar o anel benzênico do PS produzindo copolímeros enxertados de grupos fenilas (mais difícil devido ao tamanho do grupo benzênico) (80).

A síntese do copolímero, com o enxerto de macrocarbocátions PEAD e PP, ocorre em condições favoráveis para que as hipóteses acima sejam validas no reestabelecimento da massa molar do PS degradado. Havendo assim durante o decorrer da reação uma competição entre a cisão da cadeia de PS promovida pelo ataque do eletrófilo de baixa massa molar e a reestruturação da cadeia pela polimerização catiônica. É importante ressaltar que com a presença do estireno na reação o eletrófilo residual H^+ terá preferência pelo monômero e não pelo PS.

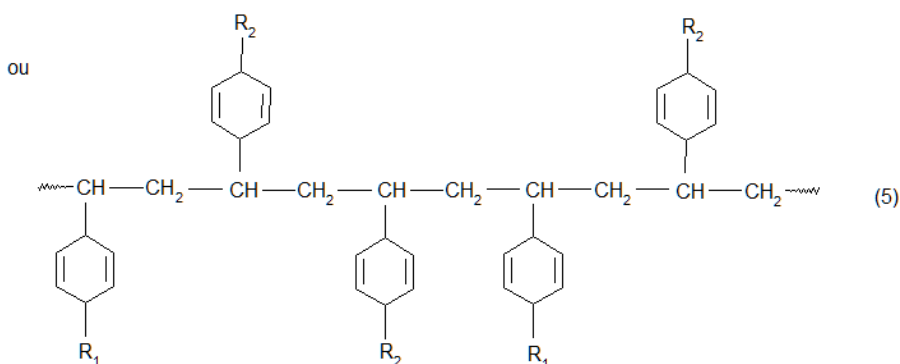
O mecanismo detalhado com a rota estimada pela literatura ainda é um desafio, porém com ajuda dos autores e axiomas químicos o que pode ser levantado está descrito na Figura 17.

Os eletrófilos formados, sendo eles derivados do complexo inicial ou do ataque deste com o monômero, vão buscar elétrons ora nas insaturações remanescentes da longa cadeia do PEAD ou na fraca ligação carbono-hidrogênio nos grupos laterais da cadeia do PP. A busca por elétrons no anel do PS ocorrerão, porém em quantidades bem abaixo das demais. Os ataques que produzem macrocarbocátions poliméricos prevalecerão, como prediz a reação de Friedel-Crafts, pela busca da estabilidade dessas espécies. Na Figura 17-(3), há a regeneração do monômero pronto para sofrer novo ataque do catalisador e promover a reestruturação de mais cadeias PS degradado. Enquanto houver condições de temperatura a reação ocorre. Os R^+ buscarão sua estabilidade química pela abstração de elétrons do anel do PS, fracos energeticamente perante um eletrófilo muito forte. Para a blenda ternária haverá a formação dos copolímeros enxertados separadamente (Figura 17-(4)) e/ou a adição aleatória dos grupos R^+ na cadeia do PS, dando origem a um terpolímero (Figura 17-(5)). O que determinará a predominância de R_1 ou R_2 no PS será a facilidade com que esses macrocarbocátions se difundem no meio fundido (tamanho dos segmentos de cadeia) e a estabilidade química no meio.

Figura 17 - Mecanismo detalhado para a síntese dos copolímeros enxertados



Fonte: Adaptado de Sun e Baker (9), (72) e Diaz, Barbosa e Capiati (80)



Fonte: o autor

Os eletrófilos formados, sendo eles derivados do complexo inicial ou do ataque deste com o monômero, vão buscar elétrons ora nas insaturações remanescentes da longa cadeia do PEAD ou na fraca ligação carbono-hidrogênio nos grupos laterais da cadeia do PP. A busca por elétrons no anel do PS ocorrerão, porém em quantidades bem abaixo das demais. Os ataques que produzem macrocarbocátions poliméricos prevalecerão, como prediz a reação de Friedel-Crafts, pela busca da estabilidade dessas espécies. Na Figura 17-(3), há a regeneração do monômero pronto para sofrer novo ataque do catalisador e promover a reestruturação de mais cadeias PS degradado. Enquanto houver condições de temperatura a reação ocorre. Os R^+ buscarão sua estabilidade química pela abstração de elétrons do anel do PS, fracos energeticamente perante um eletrófilo muito forte. Para a blenda ternária haverá a formação dos copolímeros enxertados separadamente (Figura 17-(4)) e/ou a adição aleatória dos grupos R^+ na cadeia do PS, dando origem a um terpolímero (Figura 17-(5)). O que determinará a predominância de R_1 ou R_2 no PS será a facilidade com que esses macrocarbocátions se difundem no meio fundido (tamanho dos segmentos de cadeia) e a estabilidade química no meio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Polietileno de alta densidade (PEAD) comercial fornecido pela Braskem. Há presença de antioxidantes e estabilizadores contra luz. O polipropileno (PP) comercial, também fornecido pela Braskem, possui pacote básico de aditivos, constituído de antioxidantes e estabilizadores UV. O terceiro termoplástico, PS (atático) fornecido pela Innova não conta com a presença de estabilizadores e/ou aditivos. A característica de cada um é detalhada na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades dos homopolímeros

Polímeros	Densidade, ρ (g/cm ³)	Índice de fluidez (g/10min)
PEAD - IE59U3	0,96	05
PP - H301	0,90	10
PS - N1841	1,05	11

O catalisador cloreto de alumínio anidro, com grau de pureza de 99%, foi adquirido da Meta Química (Vetec Química Fina). O monômero estireno usado como cocatalisador foi adquirido por doação da empresa Harima do Brasil Indústria Química com grau de pureza de 99% e na quantidade de 1,5 litros. O monômero da marca Brisco do Brasil possui estabilizador para evitar autopolimerização e perdas por volatilização.

O monômero foi mantido refrigerado à 5°C para prolongamento da vida útil. O transporte também foi realizado com refrigeração. A temperatura do estireno, usado durante a síntese, foi em torno de 15°C.

4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As blendas, com composições na Tabela 2, foram preparadas num misturador interno de laboratório tipo Haake a 200°C e com velocidade de rotor de 100 rpm. O volume interno da câmara é de 69 cm³, com fator de preenchimento usado de 83%, precavendo inchaço dos polímeros e liberação de voláteis. A massa dos constituintes foi medida baseada nas porcentagens em peso das

blendas e na densidade dos homopolímeros e dos catalisadores. Para os conjuntos foram mantidos a mesma quantidade de cocatalisador estireno, 0,6% em peso da blenda.

Tabela 2 - Composição experimental das amostras

CONJUNTOS (PEAD/PP/PS)		BLENDA FISICA	BLENDA REATIVA (%catalisador / 0,6% cocatalisador)				
			0,0%	0,3%	0,5%	0,7%	2 estágios (0,5% catalisador)
							A B
SET 1	50/30/20	S1-00	S1-03	S1-05	S1-07	S1-2EA	S1-2EB
SET 2	40/40/20	S2-00	S2-03	S2-05	S2-07	S2-2EA	S2-2EB
SET 3	32,5/32,5/35	S3-00	-	S3-05	-	-	-
SET 4	25/25/50	S4-00	-	S4-05	-	-	-
SET 5	80/10/10	S5-00	S5-03	S5-05	-	-	-
SET 6	80/15/05	S6-00	S6-03	S6-05	-	-	-
SET 7	80/05/15	S7-00	S7-03	S7-05	-	-	-

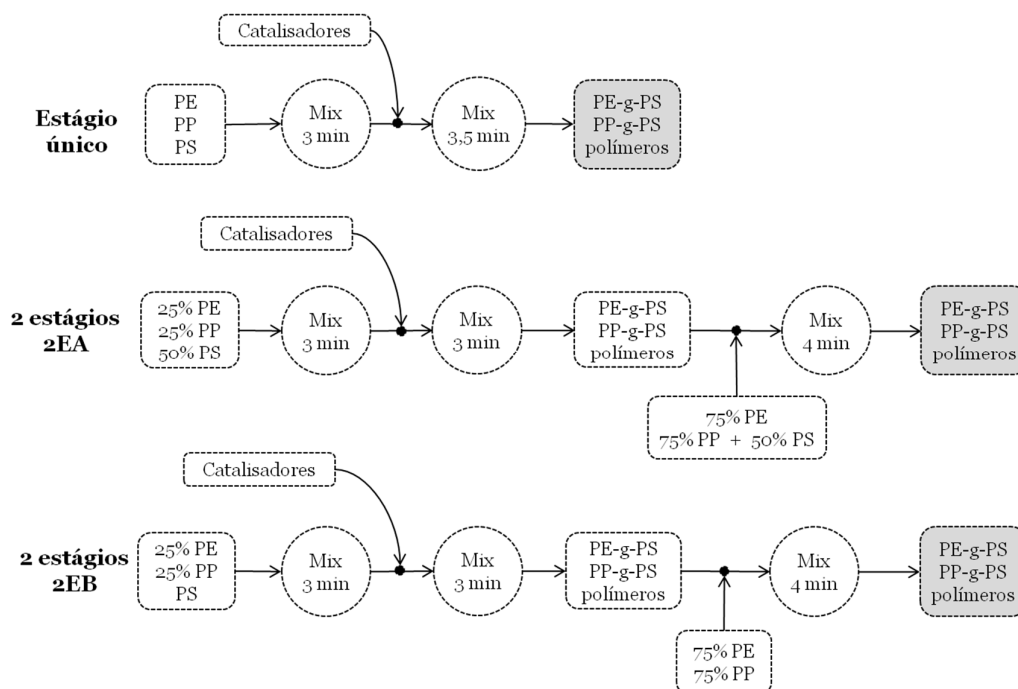
Os conjuntos foram preparados, com exceção dos SET1 e SET2 dois estágios, na ordem: adição dos homopolímeros – tempo para fundir (3 minutos) – adição dos catalisadores – 3,5 minutos de processo (estabilização da curva de torque). No processo dois estágio (2E) houve a separação em A e B. No 2EA, 50% de todo o PS foi adicionado no primeiro estágio, na seguinte ordem: adição de 25% de cada poliolefina mais 50% de PS – tempo para fundir (3 minutos) – adição dos catalisadores – 3 minutos de processo. O segundo estágio compreende a adição do restante das poliolefinas (75%) mais o restante do PS (50%) após a produção do masterbatch do primeiro estágio. O tempo de processo do segundo estágio manteve-se em 4 minutos (estabilização da curva de torque). No 2EB, 100% do PS foram adicionados no primeiro estágio, na ordem: adição de 25% de cada poliolefina mais 100% de PS – tempo para fundir (3 minutos) – adição dos catalisadores – 3 minutos de processo. O segundo estágio compreende a adição do restante das poliolefinas (75%) após a produção do masterbatch do primeiro estágio. O tempo do processo 2EB também ficou em 4 minutos. A Figura 18 ilustra o processo de obtenção das blendas através de um fluxograma referente ao procedimento experimental.

Os processos em dois estágios possuem a finalidade de comparação morfológica, propriedades mecânicas e quantidade de agente compatibilizante

formado em relação aos processos de estágio único. Eles fazem parte da avaliação da afirmação de Diaz (12) de que haverá necessidade da adição dos pares de copolímeros poliolefinas-g-PS quando uma blenda ternária for objetivada.

Os homopolímeros puros foram processados da mesma forma que as blendas, porém sem a incorporação dos agentes catalisadores, que servirão de base nas análises térmica e mecânica.

Figura 18 - Fluxograma do procedimento experimental



Fonte: o autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Extração por solvente a quente

Para determinar a fração mássica de agente compatibilizante enxertado as amostras foram fatiadas manualmente e submetidas à extração contínua SOXHLET por 76 horas. A técnica foi empregada no conjunto SET 2. Um porta amostra confeccionado em rede de alumínio (com tampa) foi o responsável por acomodar a amostra dentro do extrator. Devido à impossibilidade da realização de extração seletiva por fase polimérica, isto é, extrair o PEAD e PP separadamente

da blenda, as três fases homopoliméricas foram solubilizadas concomitantemente. O solvente escolhido, após testes de solubilidade, foi o xileno (temperatura de ebulição média de 140°C). A cada nova extração o solvente foi trocado para a amostra seguinte. A massa inicial (amostra) fixou-se em torno de 3,5 gramas. O material restante do processo foi seco a 40°C, durante 24 horas, e caracterizado via FTIR e DSC na forma de filme prensado a 190°C.

4.3.2 Observação morfológica - FEG

O arranjo morfológico da blenda ternária foi estudado via microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo. A observação transcorreu em superfícies fraturadas e recobertas por ouro. As fraturas foram realizadas após 1h20min em nitrogênio líquido. Em seguida, as amostras fraturadas ficaram 1 hora no clorofórmio sob agitação para extração da fase PS, antes de serem revestidas pelo metal. As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico Tescan Mira 3 com cobertura metálica, sob vácuo, num Quorum SC 7620.

4.3.2.1 Tamanho de partícula

A adição de copolímeros a blendas imiscíveis reduzem o coeficiente de tensão interfacial de maneira similar a adição de surfactantes a emulsões. Esses compatibilizantes devem ter merores idênticos aos homopolímeros das fases constituintes da mistura polimérica. Assim, a ideia de concentração micelar crítica e limite de valor para os coeficientes de tensão podem ser correlacionados (67). Um agente compatibilizante age então como um modificador da interface, reduzindo a tensão interfacial que é proporcional à diminuição do tamanho de partícula; a eficiência da reação de compatibilização é avaliada pelo efeito emulsificante.

O efeito emulsificante da reação de compatibilização foi estudado quantitativamente pela redução no tamanho de partícula da fase dispersa, PS. O software Image J foi usado para determinar os dados estatísticos do tamanho de partícula nos conjuntos SET 1 e SET 2. No primeiro, duas imagens microscópicas de aumento diferentes foram analisadas para cada variação na quantidade de catalisador. No segundo conjunto – SET 2 – três imagens também de aumentos diferentes foram usadas para cada quantidade de catalisador. A fase PS foi

repassada a mão da imagem microscópica imprimida (desenhada) para papel vegetal. Na sequência o desenho foi transferido digitalmente para o software. A escala se ajustou a partir da escala original da micrografia mantida no papel vegetal e deste repassada ao software. A quantidade e qualidade dos domínios dispersos foram assim mantidas sem perdas consideradas caso o software tratasse diretamente as imagens. As variáveis analisadas pelo programa foram diâmetro Ferret e razão de aspecto com seus desvios padrões.

4.3.3 Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

Técnica inicial usada para investigação da ocorrência do agente copolímero. A evidência está na ligação p-substituída (posição 1,4) no anel; faixa de absorção entre 860-800 $[\text{cm}^{-1}]$. Determinar também por estimativa qualitativa (índices de absorção) um maior aprisionamento do grupo benzênico após extração por solvente da fase PS. Teoricamente, o PS restante se apresentaria na forma de copolímeros. Os picos observados foram 1600 e 755 $[\text{cm}^{-1}]$, ambos referentes ao PS. O primeiro menciona as ligações, C-C e C=C, do esqueleto aromático, enquanto o segundo aduz às deformações angulares fora do plano C-H. Os picos foram normalizados para PE e PP a 2017 $[\text{cm}^{-1}]$ e 1170 $[\text{cm}^{-1}]$, respectivamente.

As amostras foram prensadas a 200°C com espaçador, tendo sua espessura de 200 μm . A fase PS foi extraída dos filmes plásticos com clorofórmio durante uma hora a temperatura ambiente e sob agitação. A eficiência do solvente na extração foi controlada pela completa dissolução do PS puro a temperatura ambiente, com agitação num período de 15 minutos. Após extração os filmes foram secos em estufa a 35°C por 48 horas para completa remoção do solvente, que apresenta pico característico próximo ao pico 755 $[\text{cm}^{-1}]$. Os espectros foram obtidos num Espectrômetro FTIR Shimadzu Prestige 21, intervalo entre 400 e 4000 $[\text{cm}^{-1}]$, resolução de 2 $[\text{cm}^{-1}]$ e 40 varredura por amostra. Na obtenção dos valores picos de absorbância, os espectros das amostras tiveram a mesma correção de linha de base para eliminação de interferências.

As medidas, que compõem os índices de absorção, são referentes à média de 4 amostras e a normalização para o conjunto SET1 (50/30/20) é referente ao pico do PE (2017 cm^{-1}) – fase predominante – e no conjunto SET2 (40/40/20), a normalização é referente ao pico PP (1170 cm^{-1}) - pico representativo em relação ao PE.

4.3.4 Análise por ressonância magnética nuclear - RMN

Técnica usada para determinação direta da reação de compatibilização, pela captura da ligação p-substituída no anel aromático da cadeia de PS. A análise foi realizada nas amostras S2-00, S203 e S2-05 e o espectro capturado para próton ^1H e ^{13}C . As amostras foram solubilizadas diretamente no capilar (porta amostra do equipamento) no tolueno deuterado em banho de glicerina. As amostras foram mantidas por 2 horas a 95°C e 30 minutos a 106°C sob agitação para completa solubilização. O ponto de evaporação do TMS é de 99°C . O tubo foi mantido fechado por toda a etapa de solubilização para evitar a perda do deutério. As amostras foram levadas imediatamente ao RMN. O porta-amostra do equipamento foi mantido a 95°C e as leituras (com acumulação de 24 scans) se iniciaram após 15 minutos de estabilização.

Os espectros de RMN foram determinados em um Bruker 400 no modo de transformada de Fourier. A substância referência foi o TMS já contido no tolueno deuterado, adquirido da Sigma-Aldrich.

4.3.5 Propriedades mecânicas - Tração

O comportamento mecânico da blenda pode ser avaliado pela contribuição de cada componente, bem como pela morfologia e adesão interfacial. Com a finalidade de correlacionar a mudança morfológica e adesão interfacial à propriedades mecânicas, as amostras foram submetidas a um ensaio de tração com velocidade de 50 mm/min a temperatura ambiente. Os corpos de prova foram preparados na forma de filmes plásticos prensados a 200°C com espessador de $200\mu\text{m}$, estes seguiram as dimensões da norma ASTM-D882/02. As variáveis do ensaio: Energia absorvida na ruptura (tenacidade), módulo elástico, tensão de escoamento, tensão máxima (resistência à tensão), elongação na ruptura e máxima deformação foram calculados para uma média de 10 amostras a partir da curva tensão-deformação. O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaio universal Shimadzu Autograph AGS - 10 kN.

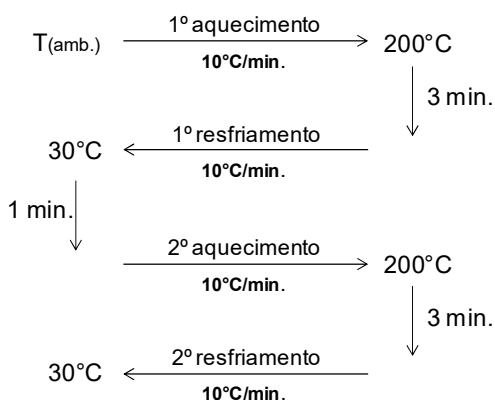
4.3.6 Calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor - DSC

As mudanças energéticas correlacionadas aos novos agentes formados ou não pela reação de compatibilização e ainda, a implicação destes na estabilidade morfológica da blenda, foram estudadas pela análise DSC. O ciclo térmico com o

histórico de aquecimento é mostrado na Figura 19. As medidas relevantes para a análise foram as da segunda etapa, enquanto que a primeira teve por objetivo eliminar o histórico térmico das amostras.

As amostras analisadas estavam na forma de filmes plásticos prensados a 200°C, com massa entre 5 a 8mg. O tipo de capsula empregado foi a prensada com constituição em alumínio. A atmosfera da análise foi inerte, N₂. As medidas foram realizadas nas blendas físicas, blendas reativas e nos homopolímeros puros, que passaram pela rotina termomecânica de processamento das amostras. Estes foram usados para referência quanto ao deslocamento dos picos. Para o PS puro o valor do patamar superior exploratório de temperatura foi de 270°C. Todas as amostras foram feitas em duplicatas para avaliar a confiabilidade estatística. O equipamento utilizado foi um Shimadzu DSC 60.

Figura 19 - DSC - Histórico térmico



4.3.7 Análise termogravimétrica - TGA

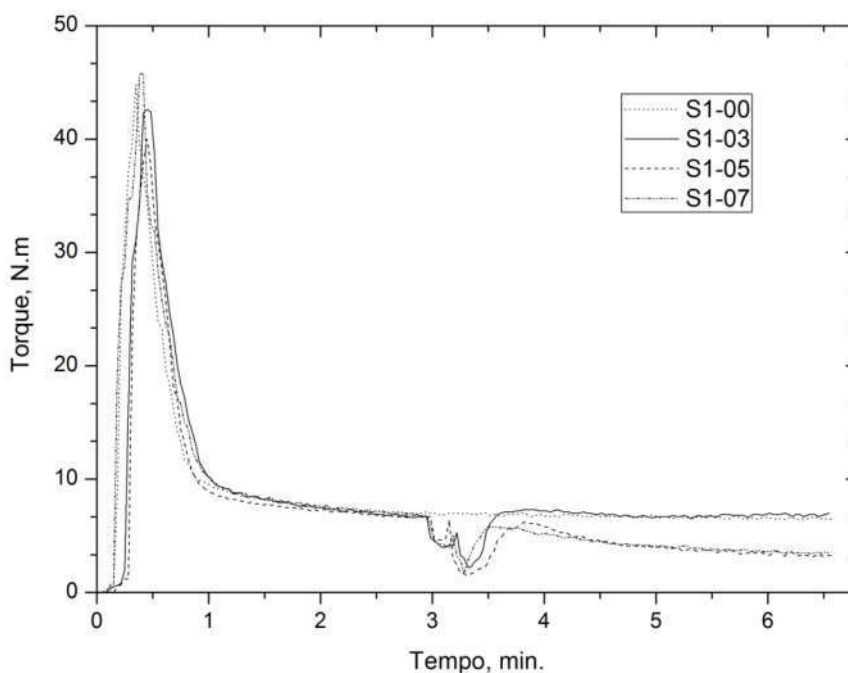
O estudo da degradação térmica com intuito de inferir na reação de compatibilização, pelo melhoramento da adesão interfacial, foi realizado no sistema Shimadzu TG 60 na presença de atmosfera ambiente. O intervalo de temperatura ficou entre 40-600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e massa das amostras de 10mg. As amostras foram fracionadas para estabilizar o início da curva de perda de massa, uma vez que a absorção de água estava crítica nessa região.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERÍSTICA DE PROCESSAMENTO

Avaliou-se o torque de mistura do misturador interno versus o tempo de obtenção das blendas para o conjunto SET1, Figura 20. A depressão observada aos 3 minutos, após estabilização das curvas, refere-se à adição dos catalisadores. É sabido que a adição do catalisador $AlCl_3$ tem efeito direto na degradação do PS à medida que favorece a reação de enxerto descrita no mecanismo da reação, Figura 17, (87) e (80). Diaz (12) também observou o efeito de degradação do PP, este devido à reação química e ao processo termomecânico. Estes efeitos podem ser indiretamente constatados através das curvas de torque. O PEAD não sofre cisão de sua cadeia devido à reação de síntese (74) e (10).

Figura 20 - Reometria de torque para blenda SET1 (50/30/20)



A blenda S1-03 revela um leve aumento no torque, mantido após a ocorrência da reação química, oferecendo maior resistência ao sistema, torque e viscosidade elevados. Esse comportamento não é observado para o conjunto

SET2 (40/40/20). No entanto é verificado com maior solidez na Figura 21 para o conjunto SET7 (80/05/15), onde a adição de catalisador é responsável pela produção de uma resistência ao sistema. Visualizando as curvas do conjunto SET6 (80/10/10) (Figura 22), que mantém a mesma quantidade de PEAD que o SET7, mas varia a composição de PP e PS, é possível afirmar o efeito de degradação destes últimos pelo catalisador. Há o aumento no torque nas blendas com 0,3% catalisador, porém o ganho não se estabiliza à medida que há mais catalisador no sistema. As blendas reativas com 0,7% de catalisador foram eliminadas por apresentar efeito mais acentuado na degradação.

A falta de resposta positiva para o torque do conjunto SET2 reside na redução da quantidade de PEAD na composição das blendas. Notou-se que com o aumento desse homopolímero há disposição maior em formar agentes copolimerizados. Duvidas surgem, como: As cadeias de PEAD enxertadas no PS são as de grande massa molar, ao ponto de serem captadas pelo reômetro? E o PP, realmente sofre degradação, ou cadeias pequenas destes conseguem ligar-se no PS? As respostas surgem à medida em que as amostras são exploradas detalhadamente.

Figura 21 - Reometria de torque para blenda SET7

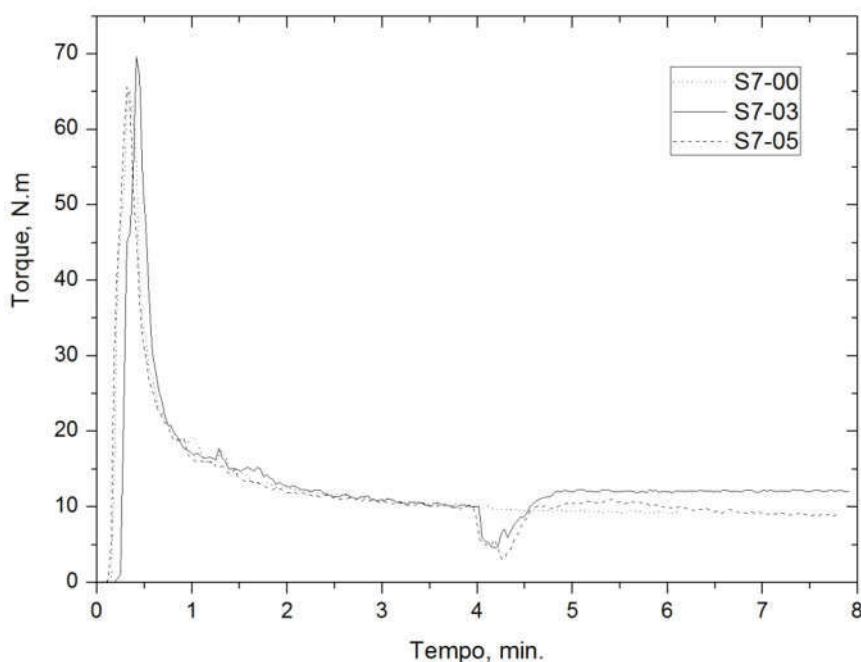
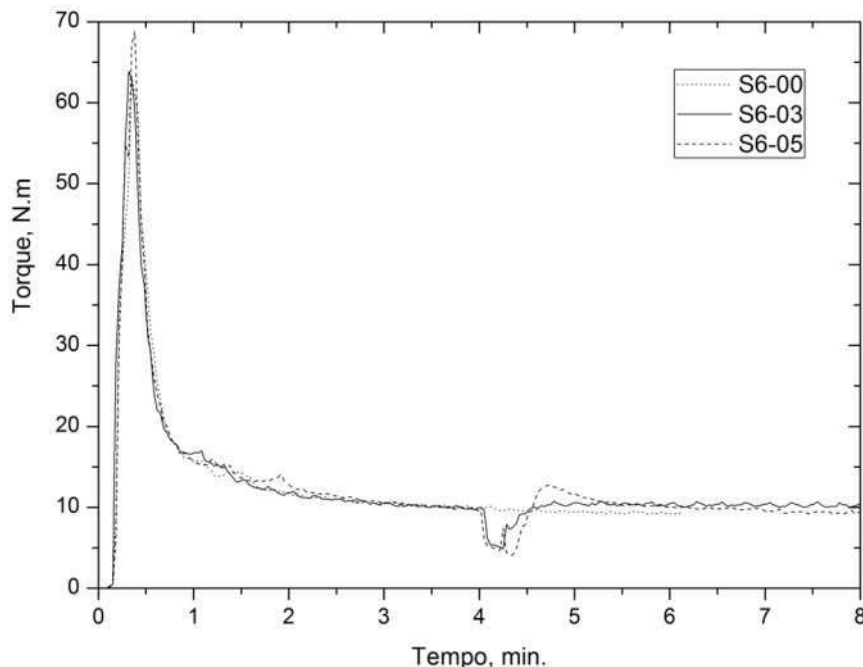


Figura 22 - Reometria de torque para blenda SET6



Todavia, foi um indício da possibilidade de ter a formação de uma gente com alta massa molar no meio reacional. Uma vez que ligações cruzadas são descartas da síntese (74), o(s) copolímero(s) formado(s) pode aumentar a massa molar e reduzir a tensão interfacial aumentando consequentemente a viscosidade do fundido e, portanto o torque. O comportamento apresentado pelas curvas de torque está de acordo com o estudo de Shahbazi et al (10) e corroboram o restante dos resultados testemunhados nesse trabalho.

5.2 ASPECTOS DA REAÇÃO DE COMPATIBILIZAÇÃO VIA FTIR

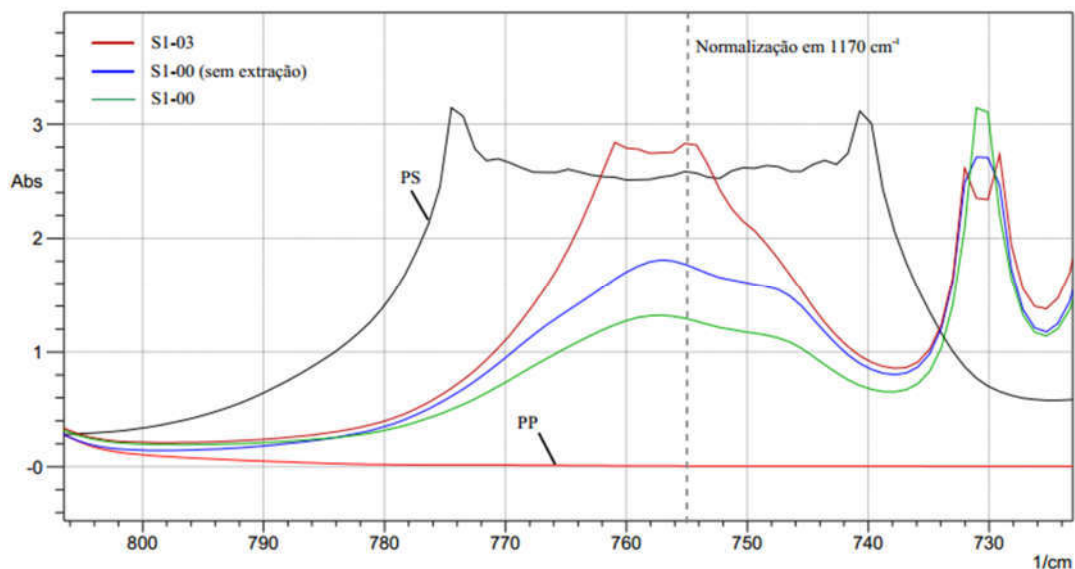
Os espectros de infravermelho das blendas físicas e reativas foram comparados na busca de bandas de absorção que pudessem indicar a presença dos produtos da reação de compatibilização. A procura era por bandas na região entre $665 - 910 \text{ cm}^{-1}$, onde as substituições no anel aromático são caracterizadas pelo posicionamento e número de átomos hidrogênios adjacentes. Dois átomos de hidrogênios adjacentes absorvem entre $860 - 800 \text{ cm}^{-1}$, sinalizando a p-substituição do anel benzênico (73). Os copolímeros PE-g-PS e/ou PP-g-PS

apresentam a diss substituição no anel aromático e eram esperados picos na região citada.

Nenhum dos espectros de infravermelho analisados detectou a banda de absorção de referência, resultado análogo a de Diaz, Barbosa e Capiatti (74). Estes, afirmando que a ausência de picos é devido à baixa concentração de compatibilizante formado e à fraca sensibilidade da técnica. O problema foi abordado pelos índices de absorção ao invés de um balanço de massa como os autores fizeram. Li, Ma e Sheng (83) usaram a relação qualitativa dos índices de absorção para inferir na ocorrência da reação de compatibilização.

O raciocínio partiu do princípio de que se houvessem grupos p-substituídos nas amostras reativas após a extração da fase PS, estes estariam na forma 'aprisionada', ou seja, bandas características do anel aromático seriam detectadas devido ao anel estar na forma copolimerizada. Para isso ser verdade o PS deveria apresentar 100% de solubilidade no solvente (clorofórmio). Testes preliminares provaram a solubilidade do PS puro no solvente a temperatura ambiente, sob agitação durante 15 minutos. No entanto, a Figura 23 para o conjunto SET1, demonstra a solubilidade incompleta do PS na blenda física – linha verde. É possível observar, na região responsável pela absorção das deformações angulares fora do plano das ligações C-H do anel aromático, que há PS residual; constatado pela diferença entre as blends físicas (S1-00) extraída e sua correspondente não extraída.

Figura 23 - Espectros FTIR: amostras S1-00 (com/sem extração de PS), S1-03 (PS extraído), PS e PP.

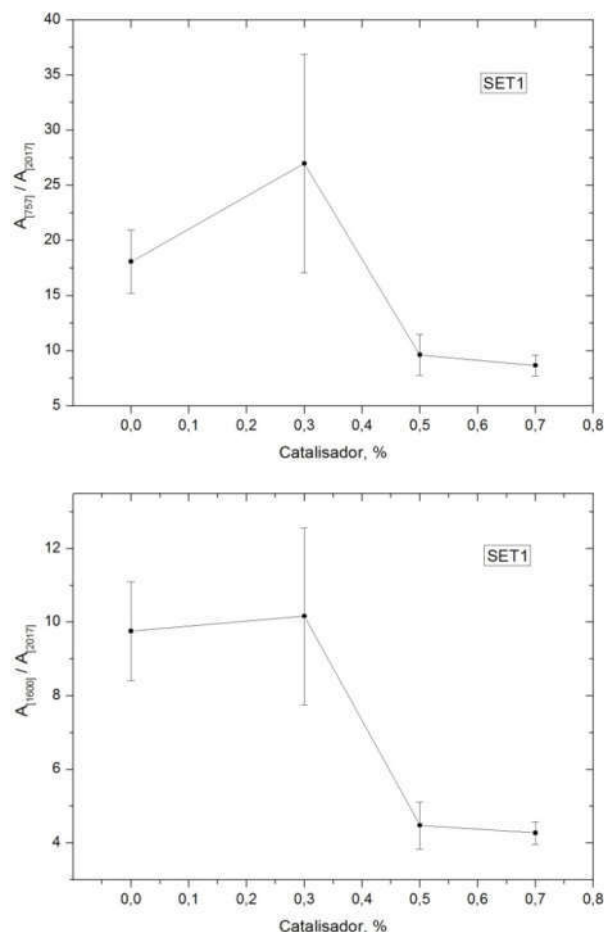


A região espectral 1600 cm^{-1} , também do anel aromático, segue o mesmo padrão da Figura 23; padrão esse detectado no conjunto SET2 em ambas regiões.

O PS constatado na blenda física após extração pode ter duas explicações: a não acessibilidade do solvente à fase devido à espessura do filme plástico ou a mudança morfológica proposta pela reação de compatibilização. A discussão da análise morfológica esclarece melhor o ponto de vista da segunda explicação.

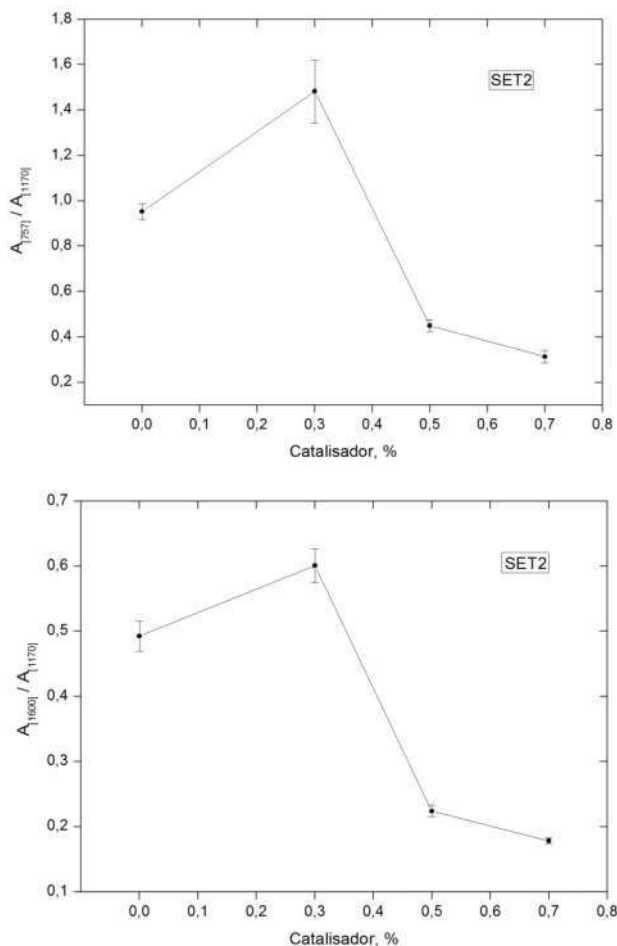
A Figura 24 contempla os índices de absorções para o conjunto SET1 nos picos estudados. O aumento nos índices, para a concentração de 0,3% do catalisador, seguido de uma rápida redução na medida em que a quantidade deste é aumentada, esbarra na falta de confiabilidade estatística. O que não ocorre para as amostras do conjunto SET2, Figura 25. A redução é provocada pelo efeito degradativo do catalisador na fase PS em competição com a reação de enxerto (80). As cadeias degradadas do PS são facilmente removidas pelo solvente.

Figura 24 - Dependência da quantidade de AlCl_3 nos picos A_{757}/A_{2017} e A_{1600}/A_{2017} no espectro FTIR da blenda SET1 após extração com solvente.



Li, Ma e Sheng (83) (84) atrelam os índices (pico 754 cm^{-1}) à formação de agentes compatibilizantes, corroborando estes com o efeito de emulsificação (redução das tensões interfaciais) provocado pela reação de síntese. Guo, Tong e Fang (88) afirmam a ocorrência da reação de Friedel-Crafts na blenda POE/PS pelo índice de absorção no pico 1600 cm^{-1} em ressonância a valores obtidos junto às propriedades dinâmicas viscoelásticas. Houve aumento nos módulos de armazenamento e de perda (G' e G'') em baixa frequência, indicando uma redução do deslizamento nas interfaces como resultado do efeito de um compatibilizante.

Figura 25 - Dependência da quantidade de AlCl_3 nos picos $A_{[757]} / A_{[1170]}$ e $A_{[1600]} / A_{[1170]}$ no espectro FTIR da blenda SET2 após extração com solvente.



Qualitativamente a afirmação de que para 0,3% de catalisador há maior aprisionamento do PS na forma enxertada, sendo um indício da ocorrência da reação de Friedel-Crafts, é dependente direta da mudança morfológica. Para as composições das fases S1-00 e S2-00, onde as fases poliolefínicas são majoritárias em relação à fase PS, ocorrerá uma morfologia em equilíbrio de dois tipos: encapsulada e parcialmente molhada. Morfologias comprovadas pelos estudos de blendas análogas de Favis et al (14) e Guo et al (42). No primeiro, a morfologia encapsulada é predominante para uma blenda PEAD/PP/PS (45/45/10) (41), onde as partículas de PS apresentam pouca afinidade, e portanto, reduzida permanência na interface PEAD/PP. Para o segundo há uma mescla entre encapsular e parcialmente encapsular a partícula de PS na blenda PEAD/PP/PS (70/20/10) (42).

Uma vez aprisionado o PS é pouco acessível ao solvente, explicando a não completa solubilidade daquele. Assim, a parte solúvel seria aquela que permanece fora do encapsulamento ou na interface PEAD/PP.

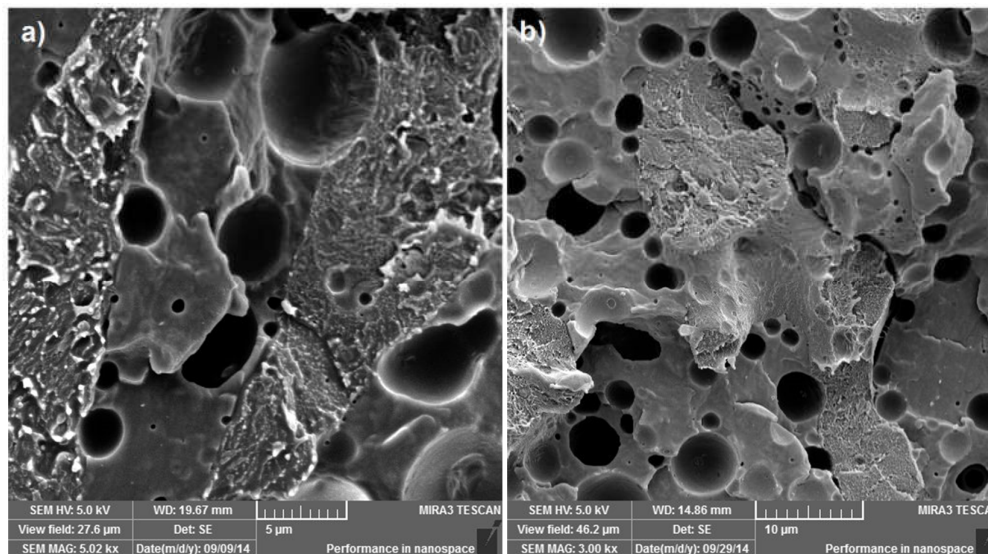
Com a ocorrência da reação houve uma significativa redução de domínio (validada pela análise estatística de tamanho de partícula, item 5.5) e a afinidade da fase PS é agora pela fase continua PEAD, ocorrendo também maior predominância de PS na interface. Há, então, uma maior disponibilidade de PS para o solvente. Nessa explicação os índices deveriam ser menores para 0,3%, e, no entanto há o comportamento oposto, isto é, uma quantidade de PS sendo aprisionada na forma de agente compatibilizante.

5.3 COMPORTAMENTO MORFOLÓGICO

Mantendo as composições das fases poliolefinicas próximas à concentração 50-50%, onde elas teriam alto grau de cocontinuidade, o que ocorre nos conjuntos SET1 e SET2, e fixando a fase PS, podemos analisar o comportamento morfológico da blenda pelo aspecto da reação de Friedel-Crafts. Antes, Favis (41) e (14) nos fornece ideia da morfologia ternária e do comportamento das gotas de PS presas aos domínios de PP na blenda física, Figura 26.

A morfologia aqui é um equilíbrio entre encapsulada e parcialmente molhada. No primeiro caso, a vontade termodinâmica do PS é se espalhar sobre a fase PP ($\Lambda_{PS/PP/PEAD} > 0$) e no segundo, todos os coeficientes são negativos, sendo $\Lambda_{PS/PEAD/PP} < \Lambda_{PS/PP/PEAD} < 0$. As gotas de PS são completamente excluídas da fase PEAD. A distinção entre PEAD e PP é devido ao relevo cristalino e a forma dos cristais do primeiro em relação ao segundo (88).

Figura 26 - Visualização dos domínios na blenda física. a) S1-00 e b) S2-00



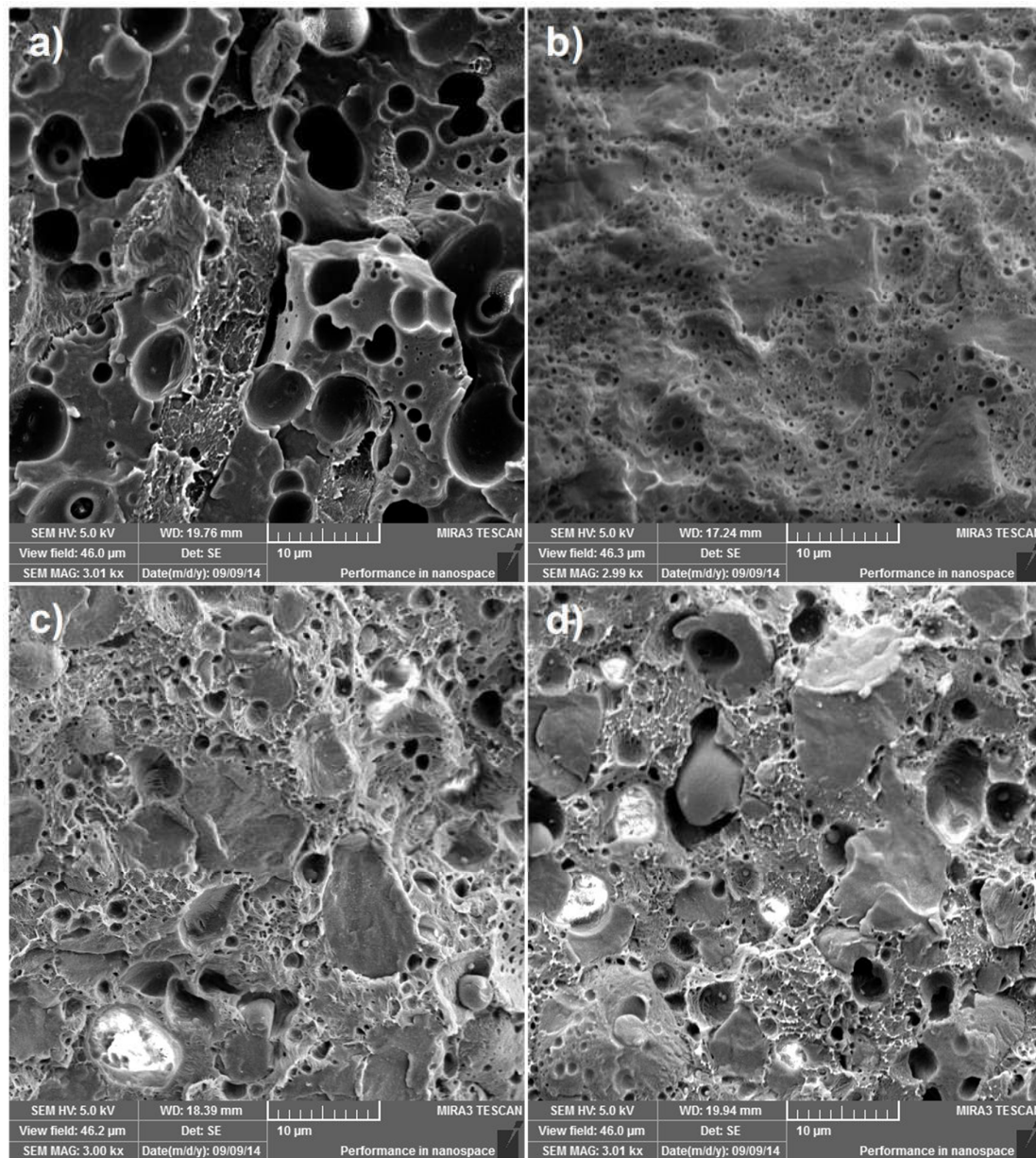
Analisando as mudanças morfológicas a partir da reação de compatibilização proposta, tem-se uma migração dos domínios dispersos para a fase PEAD, Figura 27. A migração é creditada à redução da tensão interfacial entre PEAD e PS, de tal modo que a maioria dos domínios dispersos deste é deslocada para aquele. O fenômeno é o resultado da ação de um agente compatibilizante criado *in situ*.

Na proposta do mecanismo de reação, havia-se suposto copolímeros enxertados, PE-g-PS e PP-g-PS, como resultado da síntese. Pode-se influir qualitativamente que majoritariamente o primeiro é formado; não há predominância de fase dispersa na interface. A tensão interfacial entre as fases PP-PS parece não sofrer alteração. Este comportamento não se altera à medida que aumenta a quantidade de catalisador, ao passo que os efeitos de redução do tamanho da fase dispersa e dispersão desta são alteradas pela quantidade de catalisador.

O aumento do volume aparente da fase dispersa, maior redução de tamanho de partícula, é máximo com 0,3% de cloreto de alumínio, Figura 27 (b). Aumentando o catalisador ocorre a inversão do comportamento. Em Diaz (12) e (79) notam-se efeitos diferentes quando da compatibilização de F-C para blendas binárias PP-PS e PE-PS. Há um efeito de redução de tamanho de partícula decrescente até atingir uma concentração micelar crítica. Uma explicação para a divergência é que o copolímero formado na blenda ternária (a partir de PEAD ao invés do PEBD usado por Diaz) pode atrapalhar a dispersão das gotas e favorecer

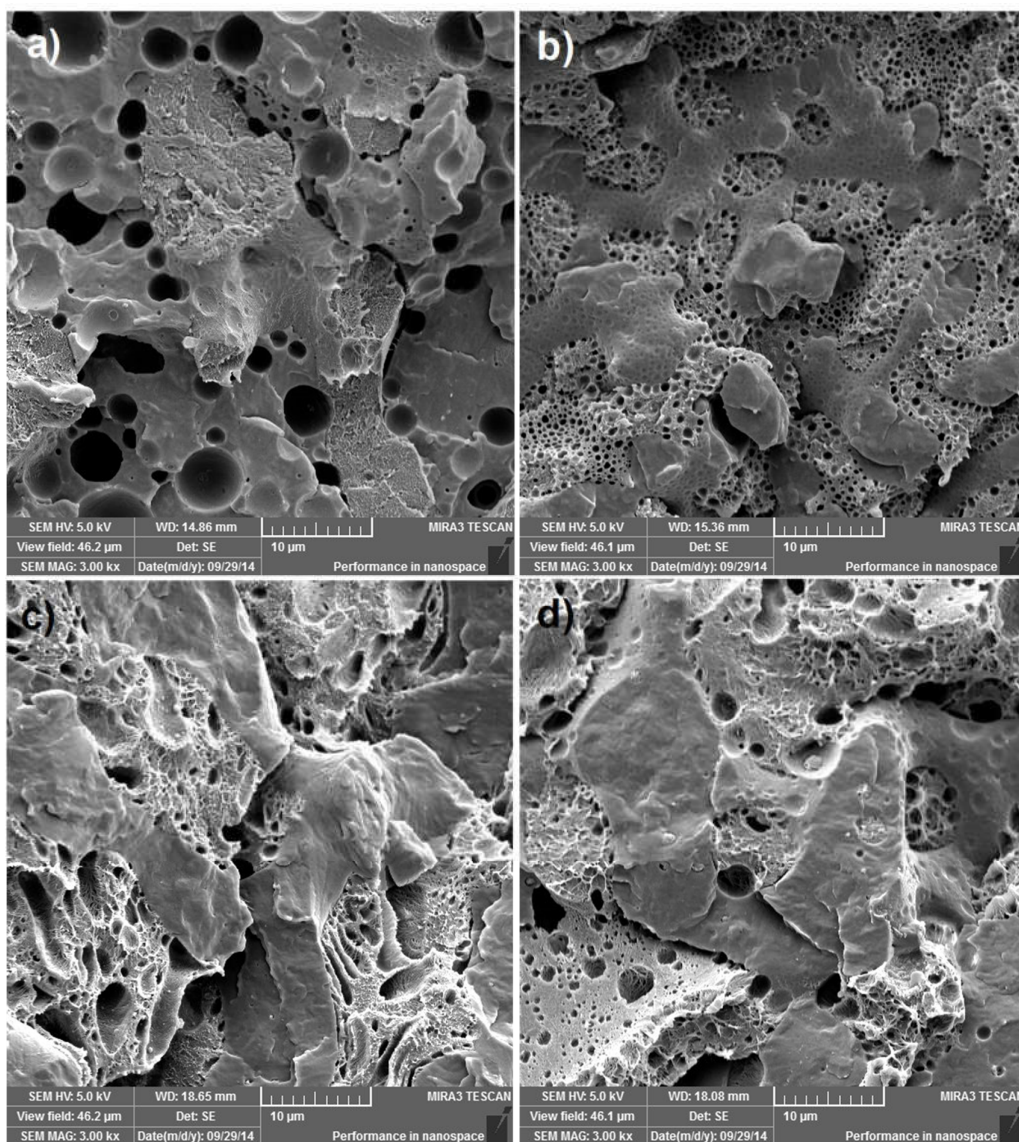
a coalescência das partículas de PS quando formado em excesso. O copolímero enxertado com PEAD terá massa molar e representante poliolefínico maior, assim o excesso de compatibilizante poderá expulsar moléculas de PS do seu entorno devido à perda de afinidade deste em relação à afinidade com a fase PEAD.

Figura 27 - Comportamento morfológico blendas SET1 (50/30/20). a) S1-00, b) S1-03, c) S1-05 e d) S1-07.



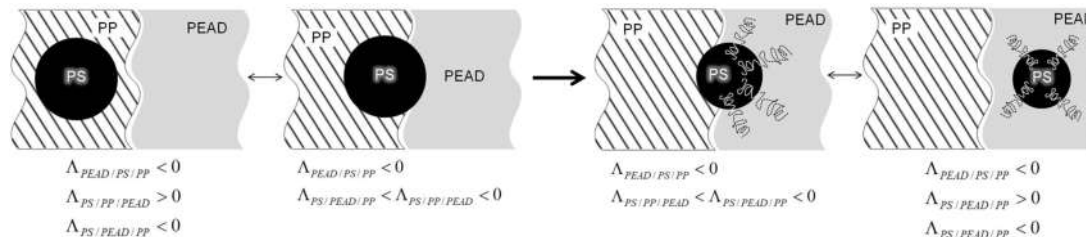
A Figura 28 retrata os resultados acima descritos para a blenda SET 2, onde a cocontinuidade das fases poliolefínicas é maior.

Figura 28 - Comportamento morfológico blends SET 2 (40/40/20). a) S2-00, b) S2-03, c) S2-05 e d) S2-07.



A Figura 29 pode ilustrar o comportamento das gotículas de PS pela presença do copolímero, influenciando na mudança morfológica pela redução da tensão interfacial PEAD/PS com impacto no coeficiente de espalhamento.

Figura 29 - Efeito morfológico causado pelo copolímero PE-g-PS.



Fonte: Adaptação de Favis (14)

A análise quantitativa das micrografias da blenda SET1 e SET2, atestando o efeito emulsificante do compatibilizante, são resumidas na Tabela 3 e na Figura 30. Os dados estatísticos corroboram o aspecto visual. Avaliando a coluna do diâmetro ferret médio para cada conjunto observa-se uma curva em U com vale para 0,3% de catalisador. Tem-se a menor redução de tamanho de partícula numa concentração pequena de catalisador. Quanto mais próximo da unidade for o valor da razão de aspecto mais esférica e menos disforme é a partícula de PS. As gotas sofrem pouca influência de tensões mantendo sua forma esférica. A correlação entre razão de aspecto, reforço e área superficial fica difícil por não haver variabilidade suficiente.

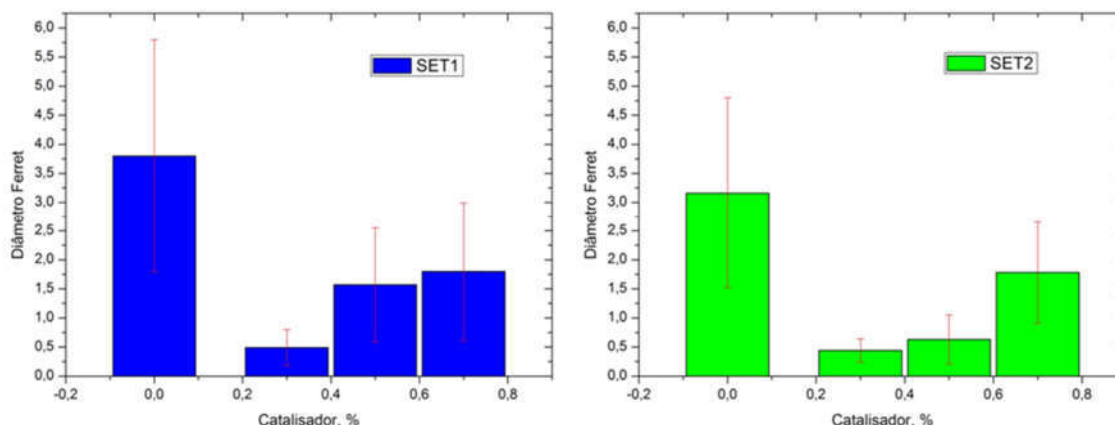
Tabela 3 - Comparativo dos dados de redução do tamanho de partícula, [μm].

Blenda/composição		Diâmetro Ferret, (D_F)	$D_F (\sigma)$	Razão de aspecto, AR	$AR(\sigma)$	Partículas
SET 1	S1-00	3,8	2	1,33	0,22	518
	S1-03	0,49	0,31	1,24	0,16	573
	S1-05	1,57	0,98	1,25	0,16	557
	S1-07	1,8	1,19	1,26	0,17	549
	S2-00	3,16	1,64	1,2	0,14	365
SET 2	S2-03	0,44	0,2	1,23	0,16	2151
	S2-05	0,63	0,42	1,3	0,21	306
	S2-07	1,78	0,87	1,24	0,16	594

Em ambas as blendas pode-se afiançar a afinidade da fase PS com relação à fase PEAD através das micrografias dos conjuntos SET 5, 6 e 7, Figura 31, após a compatibilização reativa. Mantendo a fase PEAD na blenda ternária alta (80%), e, portanto matriz, e variando a composição das fases dispersas, duas morfologias são distinguíveis: a encapsulada (completamente molhada) e parcialmente

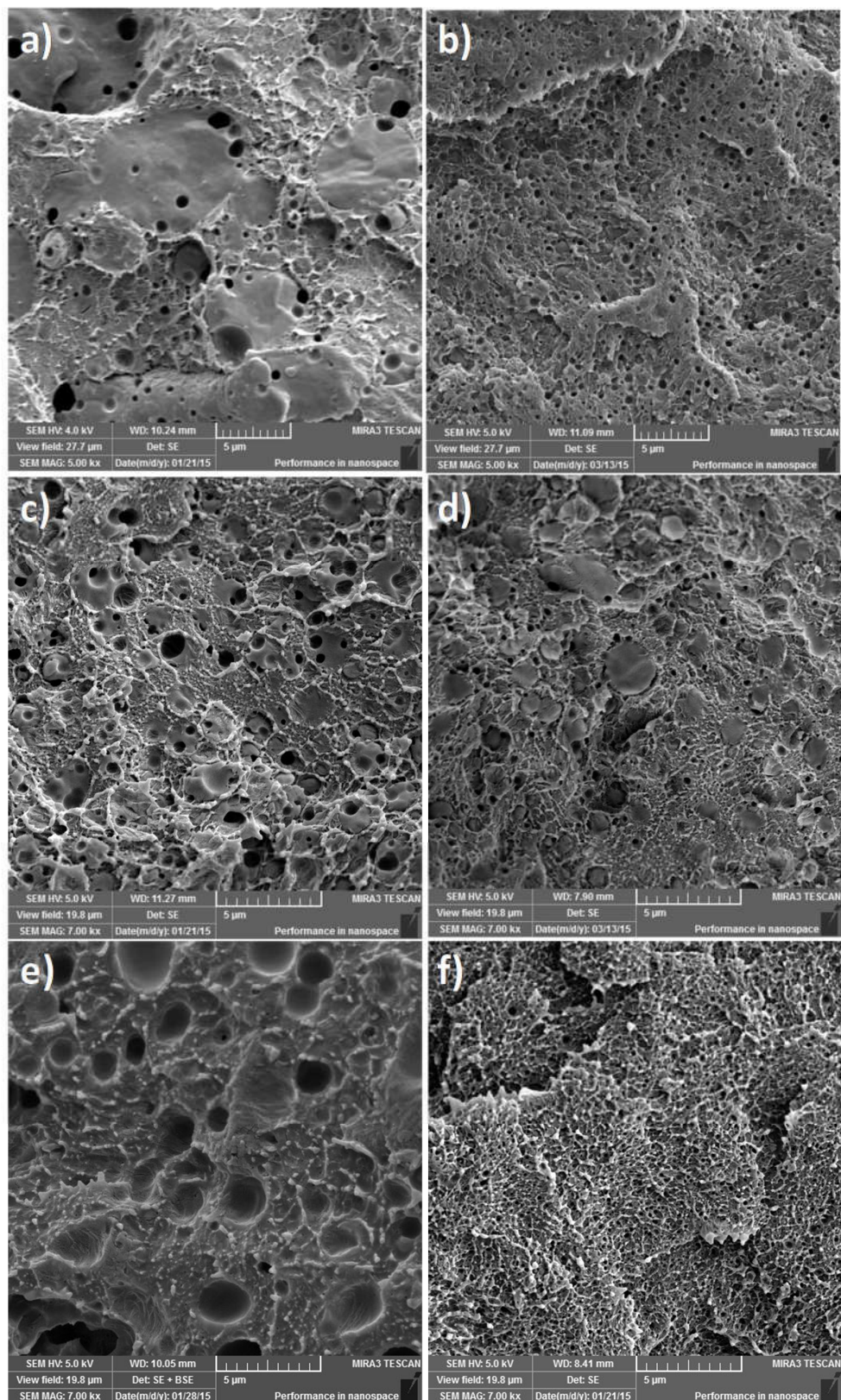
molhada (com fases dispersas separadas). A primeira com todos os 3 coeficientes de espalhamento positivos, a segunda com pelo menos um deles negativos.

Figura 30 - Curva do efeito de emulsão vs concentração de catalisador a partir da reação de compatibilização



A mudança morfológica pela vontade termodinâmica das fases dispersas de se espalharem ou não pela matriz após a reação de síntese pode ser verificada Figura 31. O que se avalia é uma redução no coeficiente de espalhamento entre PP/PS causado por um agente que diminui a tensão superficial entre PEAD e PS. Nota-se nas micrografias que a partir da compatibilização reativa as fases dispersas se separam; morfologia completamente molhada (47). Na composição SET5 (PP e PS equivalentes na blenda) as gotas fogem dos domínios PP com a compatibilização e dispersam-se na blenda. O aumento de PP (SET6) encapsula partículas individuais de PS, porém, após a síntese as gotas permanecem próximas à interface da poliolefina. Presença de interação entre PP/PS. Na Figura 31(e), fase PP de 5% em massa, a gota de PS é revestida por uma casca de PP na cavidade extraída por solvente. Na sua correspondente compatibilizada é difícil identificar o PP, a redução de PS dispersa muito a fase PP.

Figura 31 - Afinidade da fase PS sendo alterada pela reação de compatibilização. a) S5-00, b) S5-03, c) S6-00, d) S6-03, e) S7-00 e f) S7-03

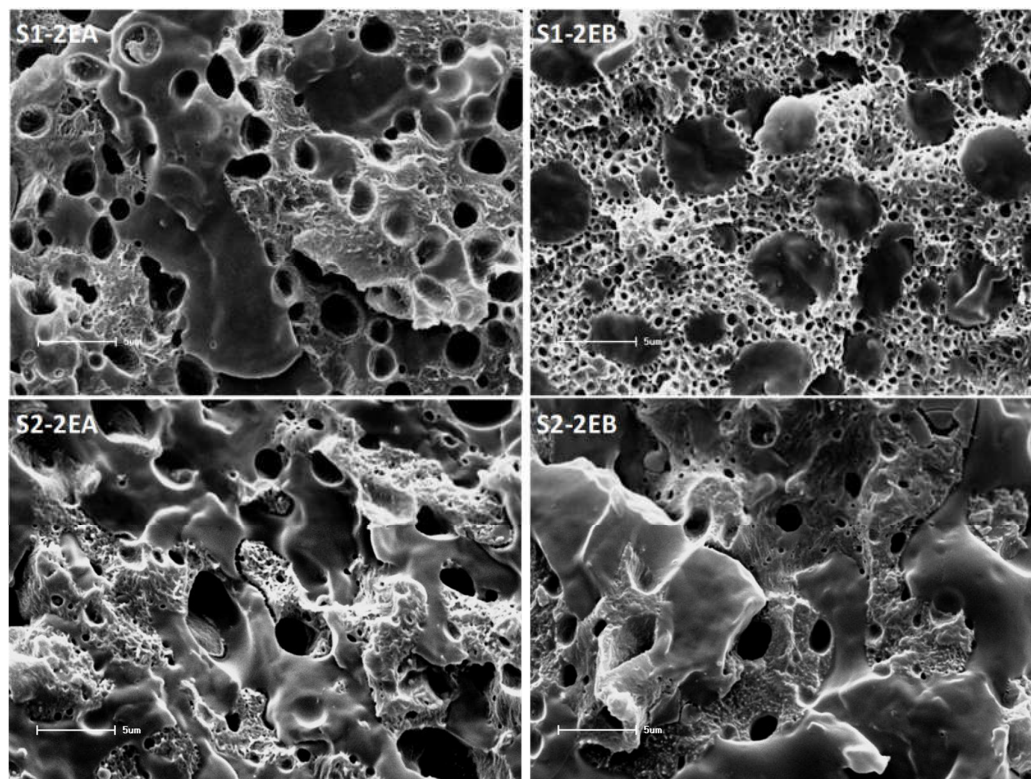


Finalizando a análise morfológica, analisa-se o comportamento da blenda quando se produz um *master batch* e adiciona este à blenda física. A Figura 32 analisa as blends reativas dos conjuntos SET 1 e 2 em dois estágios podendo ser comparada à mistura física da Figura 26. A concentração de catalisador é fixa em 0,5%. Percebe-se em dois estágios A (2EA), onde há menos PS disponível para formação de copolímeros, a presença de grandes domínios de PS e irregulares quanto ao tamanho. Isto pode ser devido a baixa formação de agente compatibilizante, uma vez que o tempo necessário para estabilização da reação foi o mesmo em ambos conjuntos. Outra hipótese é a dificuldade encontrada pelo compatibilizante em atingir a interface dos polímeros quando a segunda fase é promovida no agitador. É importante salientar que mantidas as condições do processo (temperatura e catalisador), a reação de F-C no meio reacional deveria continuar.

Com adição de mais PS na segunda etapa, deveria haver mais copolímero sendo formado. O que as micrografias negam numa análise visual. Quando todo o PS é disponibilizado no primeiro estágio, a produção do *master batch*, o comportamento final morfológico se assemelha à forma de processo abordada num só estágio. Com destaque para a composição SET1, onde o resultado esperado para um copolímero é melhor.

A constatação deste comportamento é divergente com a afirmação de Diaz, Barbosa e Capiati (12) onde segundo autores seria necessária a adição de pares copoliméricos, isto é, adicionar PEAD-g-PS e PP-g-PS, para um efeito similar à compatibilização de uma blenda ternária desses constituintes.

Figura 32 - Morfologia final para as blendas SET 1 e SET 2 processadas em dois estágios. Ambas com 0,5% de catalisador. Aumento de 3000x.



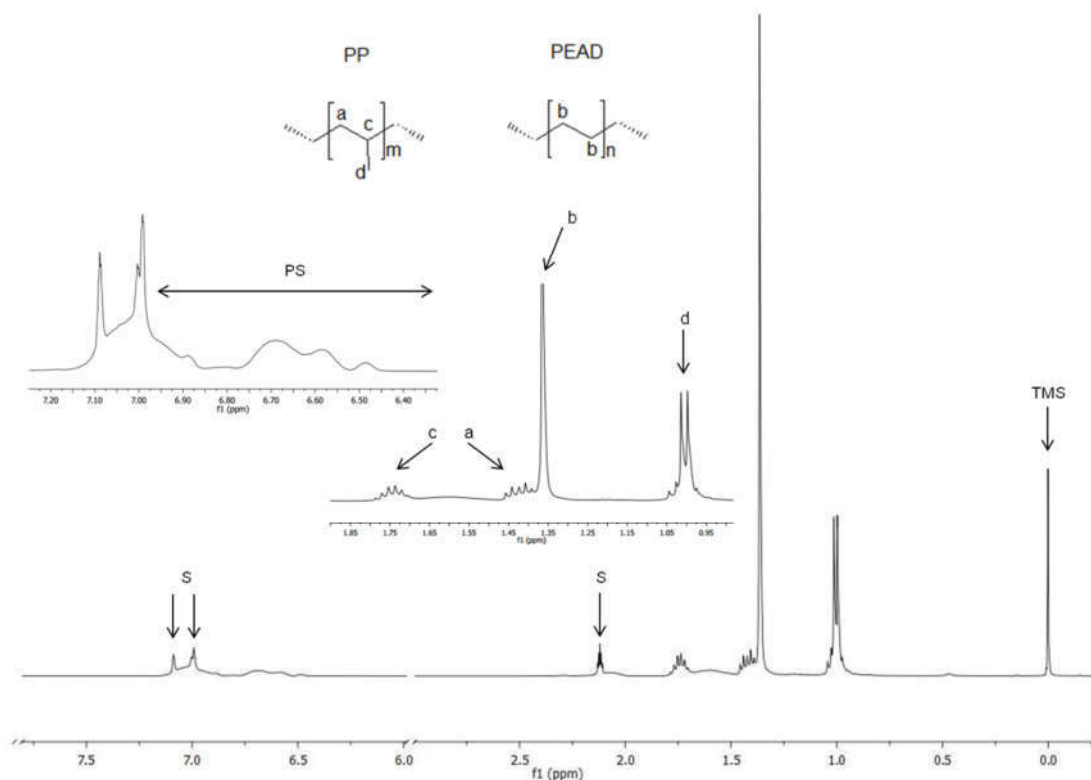
5.4 REAÇÃO DE ENXERTO DETERMINADA VIA RMN DE ^1H E ^{13}C

Os espectros RMN de ^1H comprovam diretamente aspectos da reação de enxerto. É reportado na Figura 33 o espectro RMN ^1H da blenda física S2-00 com indicação dos sinais referentes ao tolueno deuterado (89) e referência TMS. Os sinais relativos aos hidrogênios pertencentes aos polímeros ficam em destaque. As poliolefinas produzem sinais de acordo com as blendas físicas estudadas por Pozzi e Marini (90), que solubilizaram blendas PE/PP com tolueno deuterado e a partir do espectro de RMN quantificam molarmente cada poliolefina. Os sinais relativos ao PP são: grupo alquila R-CH_3 entre 0,8 – 1,0 ppm; alquila secundária $\text{R-CH}_2\text{-R}$ entre 1,2 – 1,4 e alquila terciária $\text{R}_3\text{C-H}$ entre 1,4 – 1,7, (91). Como a área do pico é proporcional ao número de prótons que origina o sinal, dentre a faixa das alquilas secundárias distinguem-se o PEAD e o PP. Bevington e Huckerby (92) e Takeichi et al. (93) ajudam a identificar os sinais característicos do PS. No entanto, parte do

sinal deste identificado na Figura 33 está sobreposto pelo sinal do solvente deuterado.

A Figura 34 revela mudanças nos sinais do espectro no conjunto SET2 à medida que a concentração de catalisador aumenta. Com a ocorrência da reação de compatibilização *in situ* dois detalhes são notados: o surgimento do sinal da p-substituição do anel benzênico e o aumento do sinal das alquilas secundárias no PP. Os prótons do cocatalisador – estireno – não são identificados (94).

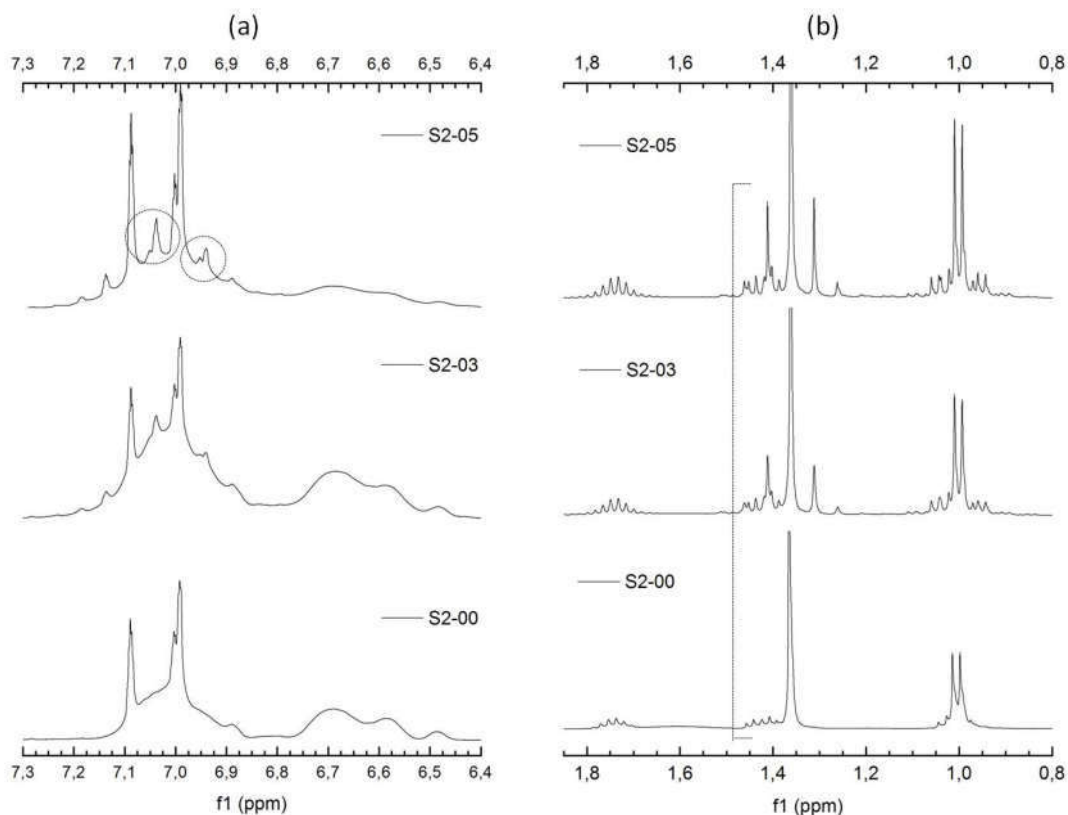
Figura 33 - Espectro ^1H RMN para blenda física S2-00 com homopolímeros em destaque. S (solvente deuterado) e TMS (referência).



Na Figura 34(a), com o incremento do catalisador o sinal da p-substituição para grupos alquila (resultado da compatibilização de Friedel-Crafts) torna-se mais forte ao passo que o sinal do PS mais fraco, decorrente da degradação. O sinal (duplete) assumido para a p-substituição, 6,94 e 7,04 são os mesmos encontrados no p-xileno (grupos metila na posição 1, 4) (94). Na Figura 34(b) há o aspecto interessante de que os grupos $\text{R-CH}_2\text{-R}$ pertencentes ao PP aumentam e novos picos aparecem no espectro na região 1,2 – 1,4 após a compatibilização. Isto leva

a crer que grupos oriundos da degradação catalítica do PP estão presentes; outra suposição é que os sinais são oriundos das cadeias enxertadas no anel benzênico do PS. Quanto ao sinal do PP, a degradação (grupo terminal de cadeias $R=CH_2$) é o responsável pelo sinal, comprovando o estudo de Diaz (12). O aumento nessa região poderia também ser um indicativo do acoplamento dos macrocarbocátions do PP pelo hidrogênio dos carbonos das alquilas primárias, hipótese pouco provável pela fraca estabilidade química de um intermediário primário no meio reativo. No entanto, já observado por Mustafa et al (72) quando o monômero estireno participa da reação de enxerto. A seção 5.5 trata análises complementares quando se caracteriza somente as blendas extraídas pela técnica Soxhlet, exibindo mais detalhes dos segmentos poliméricos enxertados.

Figura 34 - Espectros de ^1H RMN com aumento de catalisador. (a) setor aromático. (b) setor alquila

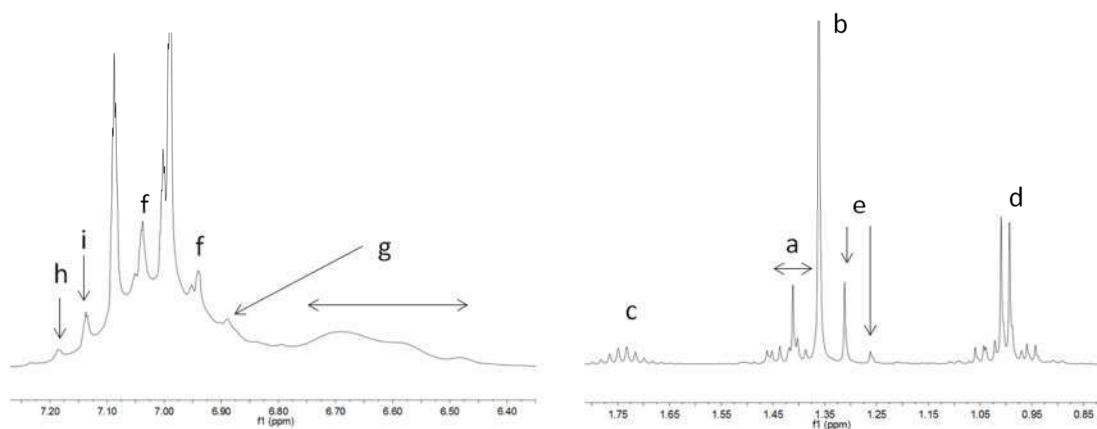


A amostra S2-07 foi excluída da análise, pois seu espectro mostrou-se idêntico ao da blenda física. A ocorrência originou da incompleta solubilidade da amostra no tolueno- d_8 que inviabiliza a técnica. Visualmente foi possível constatar

material sólido não solubilizado no interior do tubo após 3 horas no solvente a quente.

A análise quantitativa do agente compatibilizante é expressa em relação molar levando em conta os picos observados no RMN. A Figura 35 identifica e exemplifica os agentes responsáveis pela dinâmica quantitativa para a amostra S2-05. Os picos a, b, c, d e g já foram identificados como polímeros puros, com exceção a um pico em destaque na região a; pertencentes à $R=CH_2$ das cadeias de PP degradado. Em i encontra-se benzeno ou estireno originários da degradação catalítica (94) e h é um pico, também presente na blenda física, sem identificação. Esse sinal em i é a prova de que o mecanismo de degradação catalítica do PS devido a presença do ácido de Lewis conduz à formação de benzeno, (Figura 15 (2)); confirmando os estudos de Nambu et al (95). O copolímero, caracterizado pela p-substituição é mostrado em f. Os picos em e pertencem às cadeias ligadas ao anel na posição para, uma vez que estes grupos alquila secundários não se relacionam com nenhum outro componente. A estimativa da porcentagem molar pode então ser calculada pela Equação (32), representando a quantidade de prótons pertencentes ao compatibilizante divididos pela concentração total de prótons encontrada. Uma linha de base foi necessária na região aromática. A dinâmica de cálculo segue a estimativa utilizada por Pozzi e Marini (90) na quantificação da blenda PE/PP por RMN. Os resultados quantitativos para o grupo SET2, referentes à reação de enxerto é resumido na Tabela 4, onde a tendência de aumento na formação de copolímero com o incremento de catalisador é constatada, corroborando com os resultados até aqui discutidos.

Figura 35 - Identificação dos picos utilizados na análise quantitativa. Blenda S2-05.



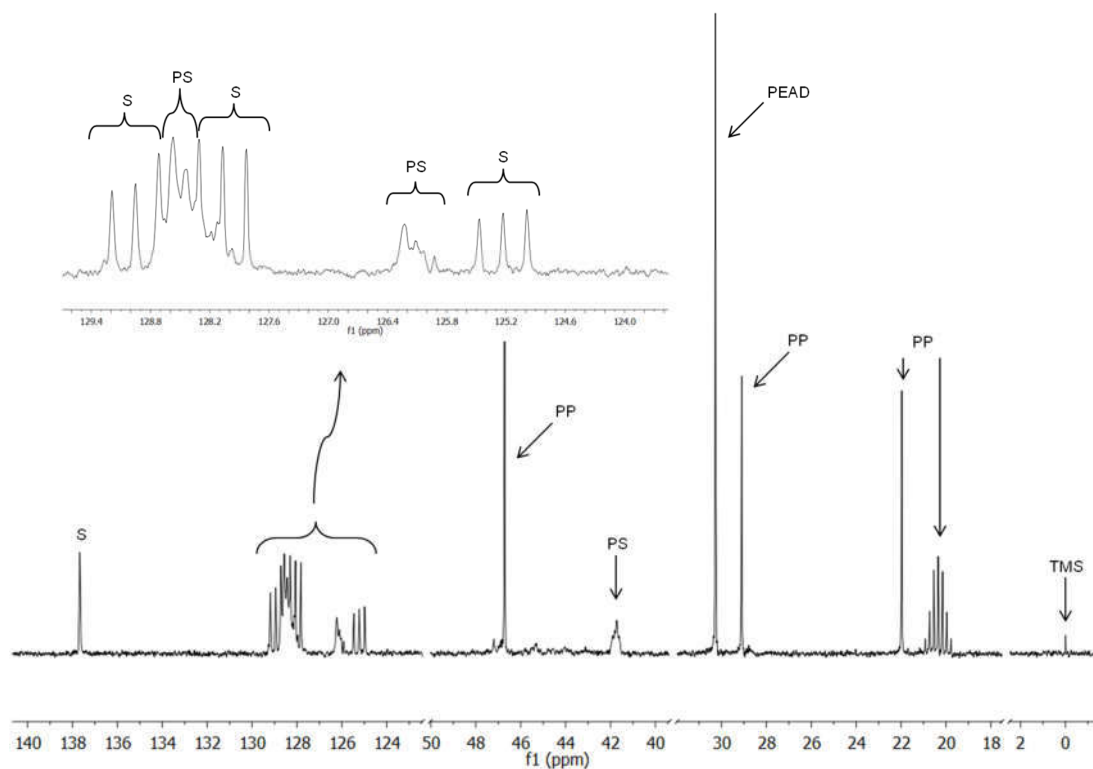
$$\%COP_m = \left(\frac{Int\ f + Int\ e}{\sum Int\ a - i} \right) \cdot 100 \quad (32)$$

Tabela 4 - Resultado quantitativo para a reação de enxerto no anel benzênico.

Amostra	S2-03	S2-05	S2-07
%COP _m	6,5	8,22	-

O espectro de ^{13}C da blenda física é apresentado na Figura 36. Os sinais referentes ao solvente, homopolímeros e substância referência são identificados em analogia aos estudos de Pozzi e Marini (90) e Toshima e Kawamura (96). Os sinais relativos ao PP são: grupo alquila R-CH_3 entre 19 - 22 ppm; alquila secundária $\text{R-CH}_2\text{-R}$, 46 e alquila terciária $\text{R}_3\text{C-H}$, 28,5 ppm. O grupamento alquila secundário do PEAD é detectado em 29,6 ppm. Em detalhe na Figura 36 há os sinais do anel aromático do PS.

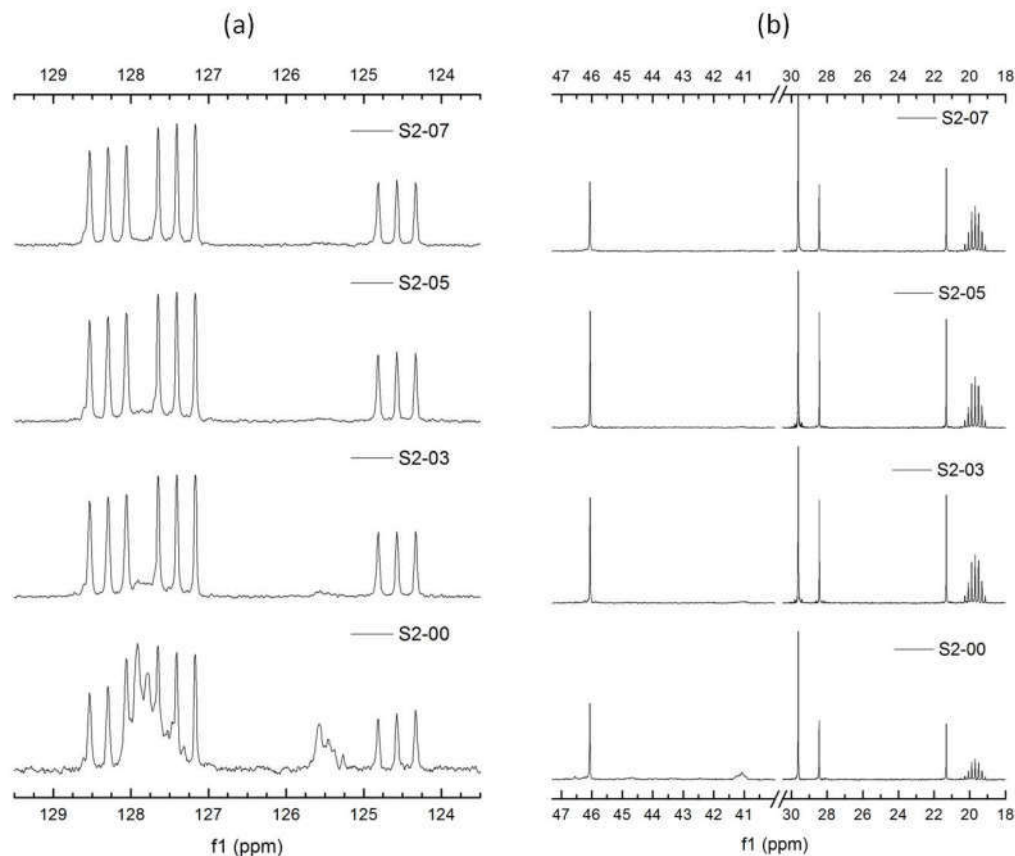
Figura 36 - Espectro ^{13}C RMN para blenda física S2-00 com homopolímeros em destaque. S (solvente deuterado) e TMS (referência).



A Figura 37 revelam mudanças nos sinais do espectro de ^{13}C nas regiões de interesse do conjunto SET2. Todavia, não se observa alteração à medida que a concentração de catalisador aumenta. A degradação do PS pode ser captada nos intervalos 125 – 126 e 127,5 – 128 ppm e no sinal em 41 ppm, porém novos sinais não aparecem. Os espectros referentes às blendas reativas perdem os sinais $\text{R-}^{13}\text{C-H}_3$, $\text{R}_2\text{-}^{13}\text{C-H}_2$, $\text{R}_3\text{-}^{13}\text{C-H}$ ou $\text{R}_4\text{-}^{13}\text{C}$ (onde R – grupo alquila) que deveriam ser encontrados na região aromática 120-150 ppm para caracterizar a p-substituição.

Uma explicação para o fenômeno divergente entre os espectros é a sensibilidade do RMN de ^1H ser mais significativa e ter maior abundância de próton que o RMN de ^{13}C . A dificuldade em solubilizar as blendas reativas também impede uma análise mais coerente.

Figura 37 - Espectros de ^{13}C RMN, conjunto SET2, com aumento de catalisador. (a) setor aromático. (b) setor alquila



5.5 EXTRAÇÃO POR SOLVENTE A QUENTE

As blendas, do conjunto SET2, tanto as físicas quanto as reativas passaram por diferentes solventes a quente. Elas não solubilizaram em n-heptano. Nenhuma fase poliolefínicas foi solubilizada após 7 dias de extração contínua. O alto nível de empacotamento das cadeias do PEAD e a pouca afinidade química impediram a ação das moléculas do solvente. Para tolueno as blendas apresentaram completa solubilidade; evidenciando a não formação de ligações cruzadas. O xileno solubilizou as blendas físicas, fora do extrator Soxhlet (banho quente de glicerina a 120°C sob agitação). Nesse caso a completa solubilidade se concretizou em 30 minutos. No extrator, a blenda física (S2-00) foi solubilizada 99% pelo xileno a quente, servindo de controle para a determinação do grau de enxerto na reação de compatibilização. A Tabela 5 fornece informação do grau quantitativo, em massa,

referente ao material copolimerizado – quantidade de copolímero enxertado – pela técnica da extração contínua. Os dados mássicos são obtidos via peso total (porta amostra mais amostra). Na extração contínua SOXHLET as amostras comportaram-se do mesmo modo: nas primeiras 36 horas o material passa pelo primeiro estágio de solubilidade, incha, na sequência ocorre a solubilização possível dos homopolímeros - estabilização da massa polimérica; ou seja, das 48 horas até o término da extração não se percebe redução significativa do material restante no porta amostra dentro do extrator.

Tabela 5 - Grau de enxerto copolímero. SET2

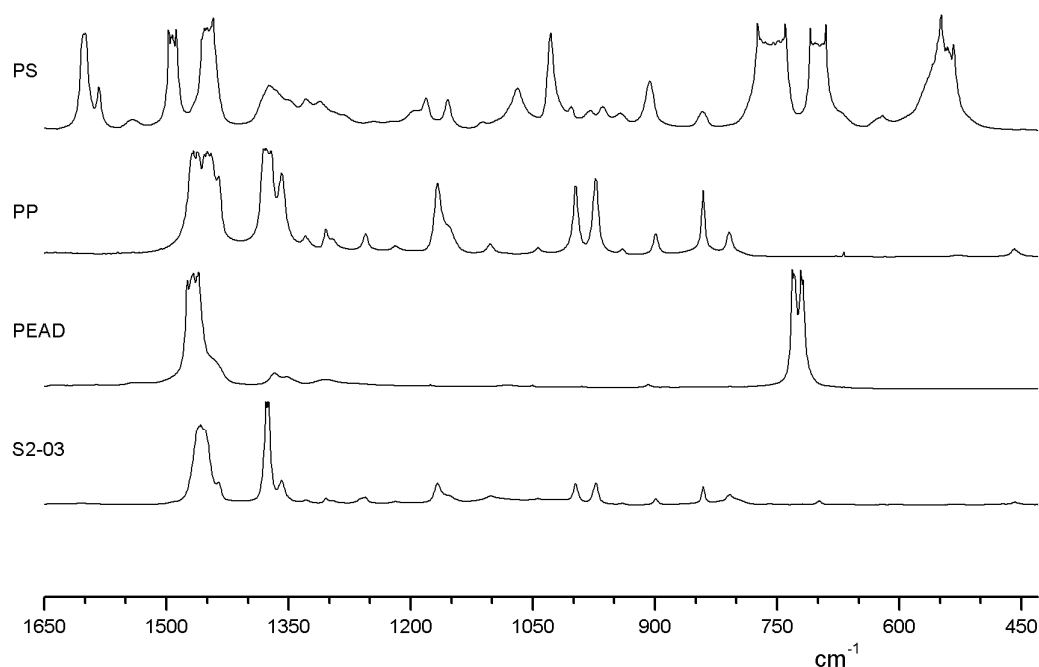
		Grau quantitativo de enxerto, gramas.					
		S2-00	S2-03	S2-05	S2-07	S2-2EA	S2-2EB
Massa (amostra)	Inicial	3,371	3,5	3,538	3,532	3,915	3,78
	Final	0,034	0,141	0,179	0,139	0,148	0,167
	% residual	1	4,03	5,06	3,94	3,78	4,42
	% enxerto	-	3,03	4,06	2,94	2,78	3,42

Os conjuntos em dois estágios apresentaram quantidades de material enxertado similares aos produzidos num único estágio, no entanto, quando se avalia suas propriedades mecânicas (item 5.7) são verificados valores menores nas variáveis mecânicas que a respectiva blenda reativa S2-03, Figura 49. Os copolímeros formados nas blendas em dois estágios levam mais tempo para tempo para atingir a interface (simulam o processo de compatibilização por adição), assim a quantidade de enxertos pode ser insuficiente para fazer frente ao processo reativo ‘direto’. A diferença nas quantidades de material compatibilizado (S2-2EA e S2-2EB) refere-se à fase PS disponível para sofrer reação; a blenda S2-2EB tem 100% do PS no primeiro estágio podendo ser enxertado. No entanto, isto permite afirmar que a diferença nas curvas tensão-deformação das blendas 2E é devida à degradação do PS. Ou seja, à medida que mais PS está disponível para ser atacado pelo catalisador (formando mais compatibilizante) maior também será a degradação das cadeias de poliestireno. Comportamento análogo para as blendas num único estágio à medida que se aumenta a fração de catalisador.

O espectro de infravermelho do material restante da extração não revela bandas de absorção entre 800 – 860 cm^{-1} onde deveria constar a p-substituição no anel aromático. O espectro da amostra S2-03 extraída continuamente (agente copolimerizado) apresentado junto aos espectros dos homopolímeros puros é

comparado na Figura 38. Observam-se sinais similaridade ao PP e pouca referência com PS e PEAD. A banda 2017 cm^{-1} do último não está presente no copolímero. As bandas de absorção $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$, características dos alcanos se mantêm no copolímero. O espectro da blenda reativa destaca as bandas abaixo do duplete típico do PS (1600 cm^{-1}). A similaridade com PP é constatada na presença da banda 1375 cm^{-1} , do carbono terciário, e da 1170 cm^{-1} . O anel aromático do PS no copolímero é constatado na banda $710\text{-}690\text{ cm}^{-1}$.

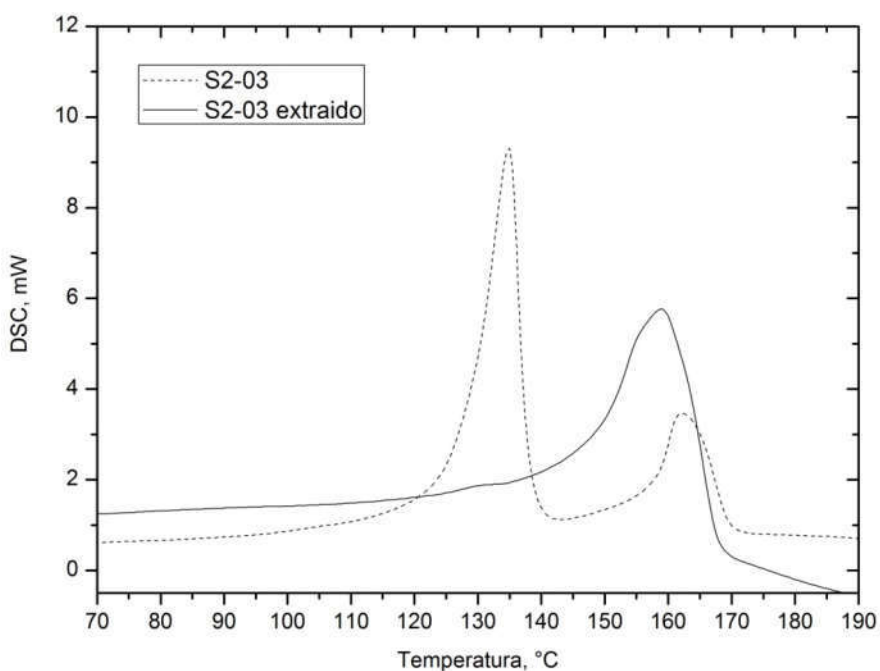
Figura 38 – FTIR com a identificação dos homopolímeros na blenda reativa após extração.



O DSC do material extraído é mais confiável quanto ao que encontramos. A Figura 39 mostra os picos de fusão para a blenda reativa S2-03 antes e depois da extração SOXHLET, no segundo ciclo de aquecimento. A blenda S2-03 apresenta os picos característicos dos homopolímeros puros. O pico do PEAD na blenda reativa extraída é quase imperceptível em comparação ao do PP; porém é constatado pelo software do equipamento e tem maior ocorrência no primeiro ciclo de aquecimento. A corrida de DSC com 4 ciclos térmicos (análogos ao da Figura 19) para esta blenda reativa extraída (Soxhlet) é estável, ou seja, não varia os picos de fusão nem entalpia. As demais blends reativas que passaram pelo

processo de extração apresentaram o mesmo modo de atuação nos picos de fusão. A curva revela mais particularidades dos homopolímeros enxertados na cadeia de PS. Os segmentos de PEAD e PP no compatibilizante podem estar cristalizando. O DSC corrobora o observado pelo infravermelho – que o agente compatibilizante tem mais PP do que PEAD enxertado. Essa observação é condizente com o mecanismo da reação de F-C; que prediz a permanência do intermediário carbocátion mais estável no meio reacional, no caso, o macrocarbocátion do PP. Isso é contraditório com o resultado morfológico, onde as micrografias informaram como tendência majoritária a permanência dos grupos alquila oriundos do PEAD no anel aromático do poliestireno. Nestas o copolímero PE-g-PS parece exercer maior influência na redução da tensão interfacial que o PP-g-PS.

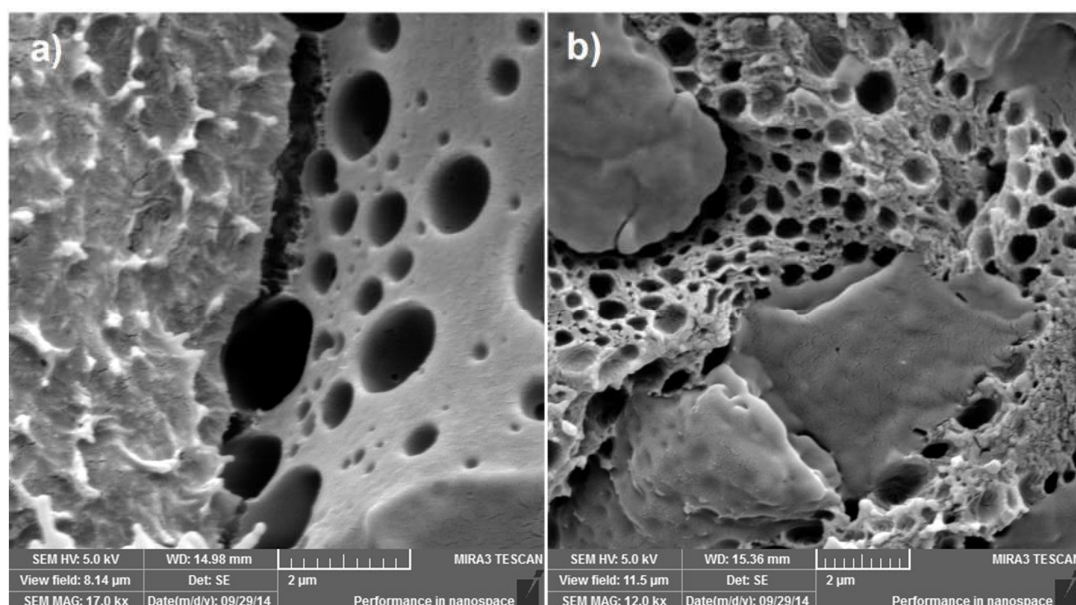
Figura 39 - Fusão dos homopolímeros na blenda S2-03, antes e depois da extração SOXHLET.



Os resultados indicam a presença de cadeias de PP junto dos copolímeros enxertados, dificultando a análise. Descontar a fração mássica da parte não extraída da blenda física das blendas reativas é uma forma coerente de influir na quantidade de enxerto.

A ciência de que a presença do copolímero PP-g-PS é maior do que o esperado ajuda a explicar a presença das partículas de PS na interface PEAD/PP e não somente encapsulada pela fase PEAD. A Figura 40 elucida um exemplo do que está ocorrendo na interface. A interface PEAD/PP é comparada entre as blendas S2-00 (blenda física) e S2-03 (blenda reativa). Na blenda física não há interação entre as fases poliolefínicas (somente vazios), portanto, no PS da interface há descontinuidades. Na blenda reativa ocorre uma simultaneidade: hora com a presença de PS (interface estreita) hora sem PS (interface espessa). Confirmando a presença de um agente compatibilizante. O copolímero com cadeias de PEAD atuam no seio da fase PEAD, enquanto o copolímero com partes de segmentos de PP atuam na interface PEAD/PP. Há a possibilidade de um termopolímero atuar entre PEAD/PP. Até aqui as evidências, na caracterização do material, relatam que os segmentos de PEAD enxertados são em maior quantidade, provavelmente possuem cadeias poliméricas grandes, em comparação aos segmentos enxertados de PP. As curvas de torque são um vestígio disso. As cadeias maiores do PEAD aumentam a viscosidade, mesmo que pouco enxertado, e as de PP mais estáveis (como macrocarbocátions) são em maior número enxertadas e detectadas. Uma análise das massas molares poderia avaliar essa tendência fornecendo mais evidências para a pesquisa.

Figura 40 – Detalhe da interface PEAD/PP com a presença ou não de PS. a) S2-00 (blenda física) e b) S2-03 (blenda reativa).



5.6 COMPORTAMENTO TÉRMICO – DSC E TGA

A estabilidade térmica da blenda reativa compatibilizada via F-C foi avaliada quanto à energia necessária para fundir a amostra (DSC) e pela perda de massa em função da temperatura (TGA).

5.6.1 DSC

As Figuras Figura 41 e Figura 42 apresentam os picos de fusão das fases cristalinas (PEAD e PP) para os conjuntos SET1 e 2. As curvas são referentes ao segundo ciclo térmico e são representativas das medidas realizadas. Os picos de cristalização foram omitidos uma vez que há sobreposição das fases poliolefinicas, dificultando o uso desse dado para extrair informações pertinentes ao processo de compatibilização. Os picos de fusão nas blends são confirmados pelo DSC dos homopolímeros Figura 43. O DSC do PS apresentou-se como esperado, sem picos fusão/cristalização. Os dados apresentados na Tabela 6 e Tabela 7 são médios para duas corridas da mesma amostra.

Figura 41 - Picos de fusão (PEAD e PP) no DSC para SET1.

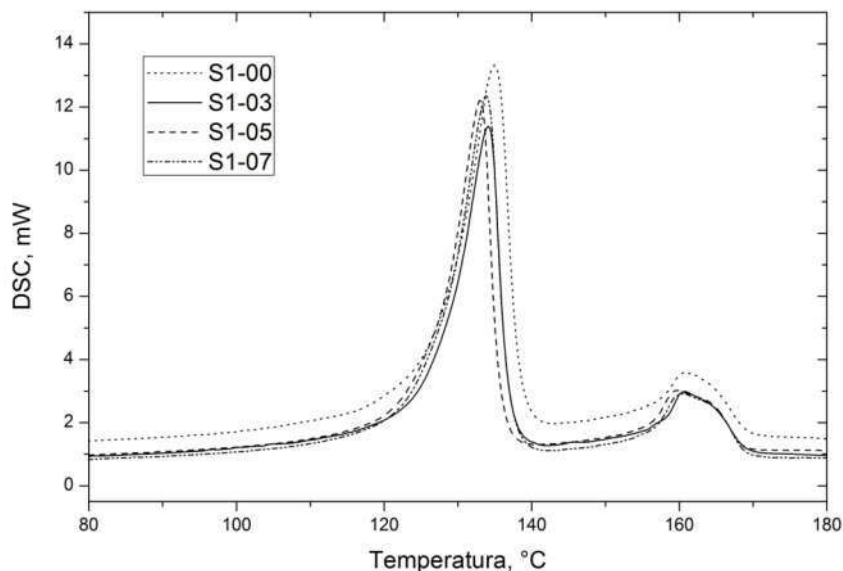


Figura 42 - Picos de fusão (PEAD e PP) no DSC para SET2.

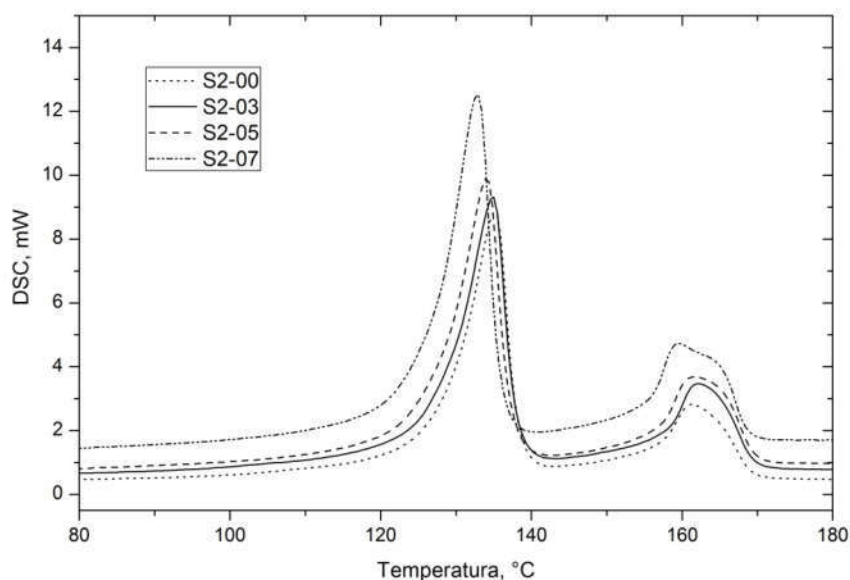
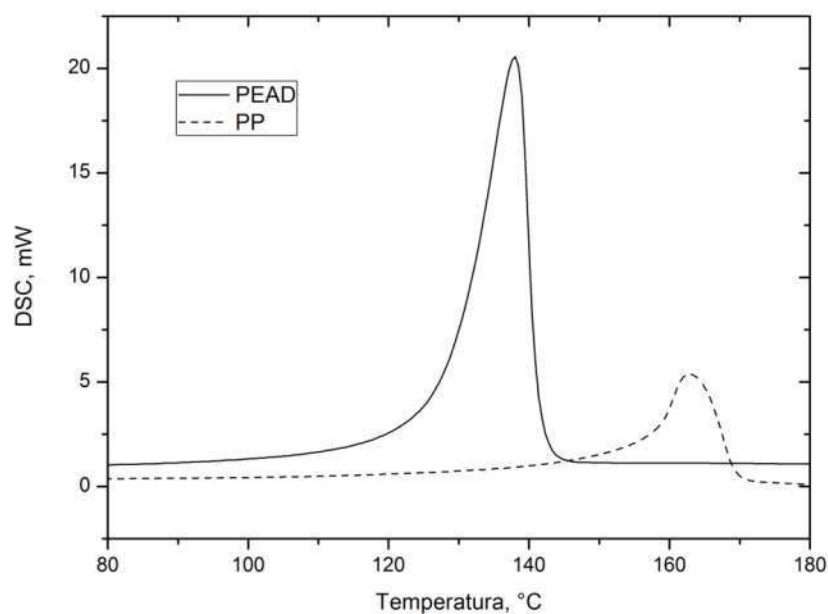


Figura 43 - Picos de fusão no DSC dos homopolímeros puros



Os parâmetros de fusão (temperatura de pico, T_{pico} (°C) e inicial, T_0 (°C)) poderiam ajudar a determinar o comportamento da densidade de nucleação seja este causado por migrações de impurezas heterogêneas ou atividade de nucleação nas interfaces. Aspecto inerente em blendas imiscíveis. No entanto, dos dados de DSC podemos aproveitar os entálpicos, uma vez que os parâmetros de fusão, para ambas as composições SET1 e 2, inviabiliza a confiança estatística da

análise. Ou seja, a variação destes (Tabela 6 e Tabela 7) está fora do desvio padrão dos grupos das amostras avaliadas. Por exemplo, as temperaturas de pico para o PEAD no segundo ciclo (SET1 e 2), para todas composições de catalisador, não trazem alterações significativas; as variações em torno das médias são pequenas.

É verificado um padrão de um ciclo térmico para outro em relação à temperatura de pico: aumentam para PEAD e reduzem para o PP. O padrão é repetido em ambos os conjuntos, indicando maior estabilidade do PEAD (maior acomodação das moléculas) e menor para PP. Pode ser indício da orientação polimérica causada pela indução de tensões no preparo das amostras. Valor corroborado pela tendência similar na entalpia. Do primeiro para o segundo ciclo há um aumento entálpico na fase PEAD e uma redução nos valores de PP – tanto SET1 quanto SET2. As condições termodinâmicas no segundo ciclo favorece a relaxação das moléculas poliméricas, melhorando os aspectos de cristalização. Porque então o PP não melhora em termos energéticos? A resposta pode estar na presença do catalisador. Uma vez que a temperatura de ativação deste é em torno de 200°C, três minutos nesse patamar seria possível ativar a reação química. Assim, a degradação das cadeias de PP tornar-se-ia evidência para a resposta de nossa pergunta. No entanto, refazendo o DSC com 4 ciclos térmicos, não há mudança significativa nas temperaturas de fusão nos ciclos subsequentes ao segundo. Aferindo que a reação química não é ativada nas ocorrências térmicas subsequentes ao processamento.

Tabela 6 - Dados médios de fusão para o conjunto SET1.

Dados do ensaio de DSC						
		Fusão	S1-00	S1-03	S1-05	S1-07
PEAD	1º Ciclo	T _{pico} (°C)	133,97	132,74	132	131,96
		T ₀ (°C)	125,98	125,18	124,9	124,7
		Entalpia (J/g)	92,74	85,95	94,73	99,34
PP		T _{pico} (°C)	163,6	164,64	164,27	164,08
		T ₀ (°C)	152,65	152,13	151,26	153,1
		Entalpia (J/g)	22,72	19,71	21,57	21,12
PEAD	2º Ciclo	T _{pico} (°C)	134,84	134,79	133,63	133,65
		T ₀ (°C)	126,96	126,48	125,98	125,67
		Entalpia (J/g)	96,22	89,5	98,95	99,94
PP		T _{pico} (°C)	160,61	161,25	160,3	160,28
		T ₀ (°C)	154,88	156,04	155,28	155,52
		Entalpia (J/g)	19,33	18,59	20,57	21,25

Tabela 7- Dados médios de fusão para o conjunto SET2.

Dados do ensaio de DSC						
		Fusão	S2-00	S2-03	S2-05	S2-07
PEAD	1º	T _{pico} (°C)	132,62	132,54	131,56	131,55
		T ₀ (°C)	126	125,8	124,75	124,92
		Entalpia (J/g)	61,61	61,48	61,45	73,21
PP	Ciclo	T _{pico} (°C)	164,12	164,57	164,67	164,51
		T ₀ (°C)	152,3	153,4	152,24	151,3
		Entalpia (J/g)	25,2	25,3	26,46	30,16
PEAD	2º	T _{pico} (°C)	135,13	134,7	133,47	133
		T ₀ (°C)	127,87	127	126,4	125,6
		Entalpia (J/g)	65,3	66,55	66,2	74,14
PP	Ciclo	T _{pico} (°C)	161,05	162	157,8	159,6
		T ₀ (°C)	155,27	156,9	155,9	154,6
		Entalpia (J/g)	23,4	24,3	25,6	29,2

Avaliando a variação para os parâmetros do ensaio, nos conjuntos SET1, observa-se uma tendência na variável entálpica compatível aos demais resultados. Na concentração de 0,3% de cloreto de alumínio há uma redução significativa na quantidade de calor necessária para fundir as fases cristalinas. Isso implica que menos homopolímeros cristalinos estão disponíveis para a fusão, permitindo afirmar que o restante está copolimerizado, levando em comparativo com blenda física. A diferença nos valores entálpicos, maior para o PEAD do que para PP, reforça a tese de que mais PEAD é enxertado nas cadeias de PS.

No conjunto SET2 a dinâmica na análise das entalpias é bem diferente. Não há como assumir um comportamento. Pode-se inferir que a composição está agregando mais variáveis à conduta da blenda. Uma hipótese é a redução das temperaturas de pico e início de fusão das fases cristalinas. Levando em conta a não compatibilização dessa interface PEAD-PP, assumir que a redução das interfaces devido à cocontinuidade pode interferir na migração de heterogeneidades é uma hipótese fraca perante a pouca alteração nas temperaturas de início de fusão (58). Assim, são necessários mais parâmetros para inferir positivamente no comportamento da blenda SET2, e dela obter avaliação mais conclusivas.

5.6.2 TGA

A curva de perda de massa em função da temperatura refletiu a estabilidade e degradação térmica da blenda. A perda de massa da blenda polimérica devido à degradação térmica é um processo irreversível e está majoritariamente ligado ao

ataque às ligações químicas na molécula polimérica pelo oxigênio - oxidação. Os termogramas das blendas analisadas são mostrados nas Figuras Figura 44 e Figura 45.

Figura 44 - Curva TGA para blendas S1-00 e S1-03.

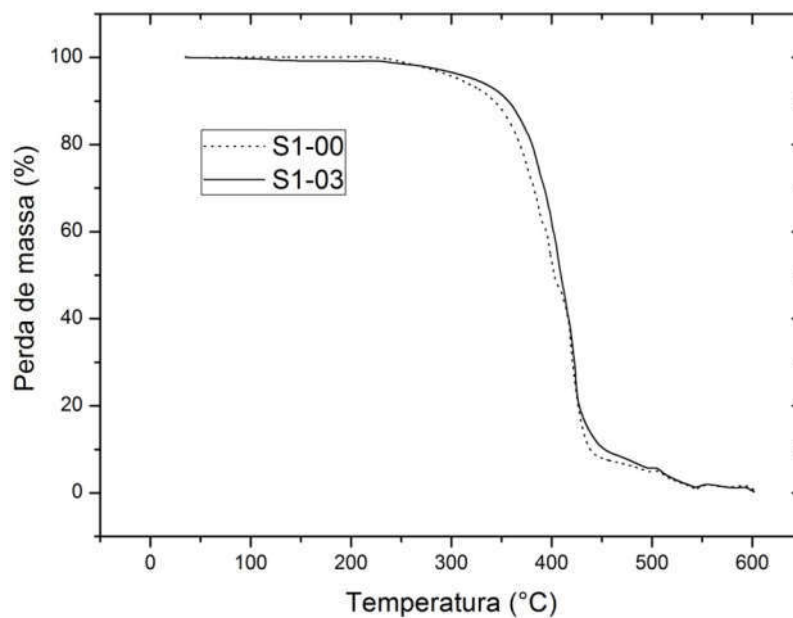
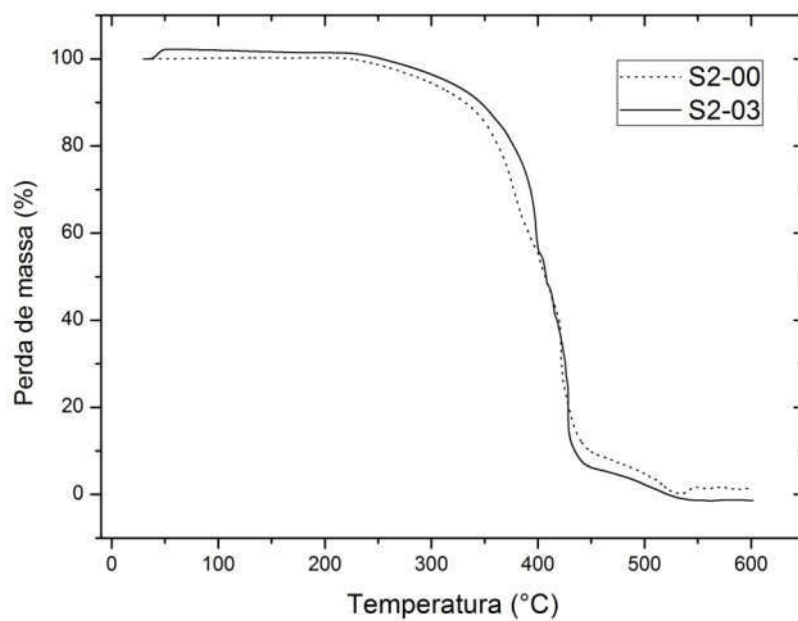


Figura 45 - Curva TGA para as blendas S2-00 e S2-03.



A compatibilização *in situ* melhora as propriedades térmicas da blenda. As blendas reativas retardam o início da degradação, indicando maior estabilidade. O ganho é devido aos copolímeros que melhoram a interação entre as moléculas dos polímeros, ancorando as fases e retardando a movimentação das cadeias com o acréscimo de temperatura.

Os resultados são similares aos encontrados por Guo et al (88), onde observa-se que a interface reforçada atua como uma camada protetora responsável pela melhora da estabilidade térmica. Na blenda em análise tem-se duas interfaces com reforço, PEAD/PS e PP/PS, onde os copolímeros enxertados atuam. A redução das partículas, observadas na morfologia das blendas reativas, é favorável para aumentar a estabilidade térmica. O aumento na área disponível para troca térmica atuará como resistências ao fluxo de calor, resultando num fluxo maior de calor para iniciar a decomposição.

Os parâmetros cinéticos, temperatura inicial de decomposição ($T_{\text{início}}$), temperatura na taxa máxima de degradação ($T_{\text{máx}}$) e energia de ativação para degradação (E_d^a) obtidos do ensaio TGA são usados para avaliar as propriedades térmicas das blendas (98). Os dados são resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados das análises de TGA para blendas analisadas.

Amostra	$T_{\text{início}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{máx}} (^{\circ}\text{C})$	$E_d^a \text{ (KJ/mol)}$
S1-00	346	419	120
S1-03	367	425	140
S2-00	334	422	102
S2-03	365	429	126

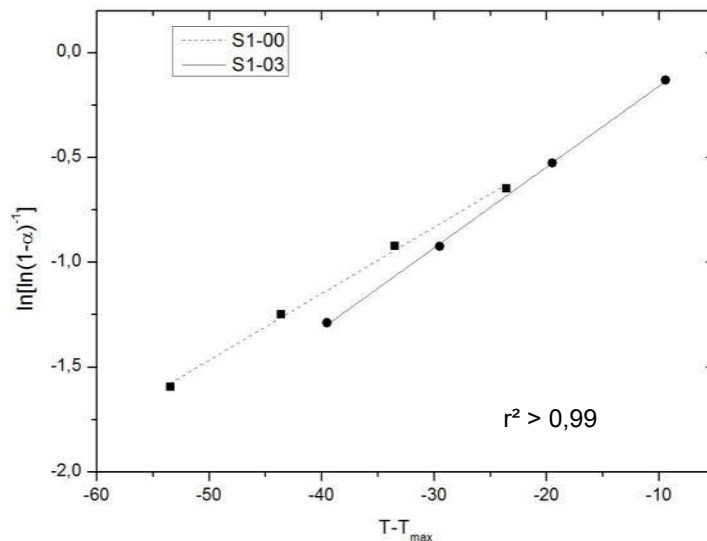
A energia de ativação para a degradação foi calculada a partir das curvas TGA pelo método integral de Horowitz e Metzger, de acordo com:

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E_d^a \cdot \Delta T}{R \cdot T_{\text{máx}}^2} \quad (33)$$

Onde α é a fração decomposta e $\Delta T = T - T_{\text{máx}}$. As temperaturas (T) escolhidas para a dinâmica dos cálculos são menores que a $T_{\text{máx}}$ e são distanciadas uma das outras num intervalo constante. Os gráficos $\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}]$ vs ΔT são mostrados nas Figura 46 e Figura 47. A energia de ativação para a

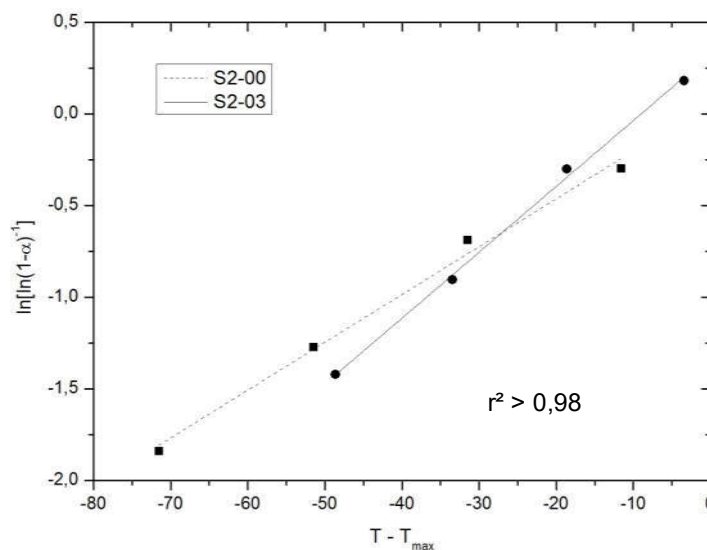
decomposição das blendas analisadas é calculada a partir dos coeficientes angulares, usando a Equação (33).

Figura 46 - Retas da relação de Arrhenius na região de decomposição das blendas S1-00 e S1-03.



Os parâmetros cinéticos atestam o ganho na estabilidade térmica das blendas reativas. O ganho quantitativo é similar nas composições SET1 e 2; assim como as propriedades mecânicas avaliadas.

Figura 47 - Retas da relação de Arrhenius na região de decomposição das blendas S2-00 e S2-03.



5.7 COMPORTAMENTO MECÂNICO

As curvas tensão-deformação extraídas dos ensaios de tração aplicados às blendas físicas e reativas foram utilizadas para avaliar qualitativamente os efeitos da reação de compatibilização. Elongação na ruptura e tenacidade são correlacionadas à adesão interfacial e fornecem informações sobre a resistência entre as fases compatibilizadas. Resistência à tração e tensão de escoamento estão relacionados à morfologia e tamanho de domínio da fase dispersa. Sem alterar a composição da blenda, é esperado que com a redução de partículas as propriedades de tração sejam elevadas (99). Nas Figuras Figura 48 e Figura 49 visualizam-se as curvas tensão-deformação médias para os conjuntos SET1 e 2, respectivamente. Percebe-se um aumento nas variáveis do comportamento mecânico na curva média para 0,3% catalisador em ressonância aos resultados obtidos nos itens anteriores na mesma concentração. Independentemente, os conjuntos SET1 e SET2 apresentam o mesmo comportamento. Apesar de todas as blendas fraturarem sem formar pescoço, as reativas demonstram mais ductilidade que as físicas. Quando se analisa somente as blendas físicas (S1-00 e S2-00) tem-se uma melhora para a composição com mais PEAD, confirmando o caráter mais dúctil deste em relação ao PP. Não desprezando que o polipropileno sofre degradação pela reação de compatibilização. Essa vantagem parcial na composição desaparece quando da comparação das blendas reativas S1-03 e S2-03. O efeito do compatibilizante suplanta a desvantagem de uma fase homopolimérica.

O comportamento das curvas para blendas em dois estágios – 2EA e 2EB – evidência a degradação da fase PS. Este contribui para maior rigidez do material. Percebe-se perda no módulo e na resistência à tensão quando todo o PS é disponível no primeiro estágio (blendas 2EB), estando sujeito a mais tempo de reação junto do catalisador. Porém, há um ganho residual nas propriedades que avaliam a interação interfacial – máxima deformação, por exemplo – trazendo evidência da contribuição de um agente compatibilizante. Esta dualidade entre degradação e contribuição pela reação de compatibilização é ponderada pela análise da porcentagem em peso de catalisador nas blendas SET1 e 2.

Figura 48 - Curva tensão-deformação para blendas SET1.

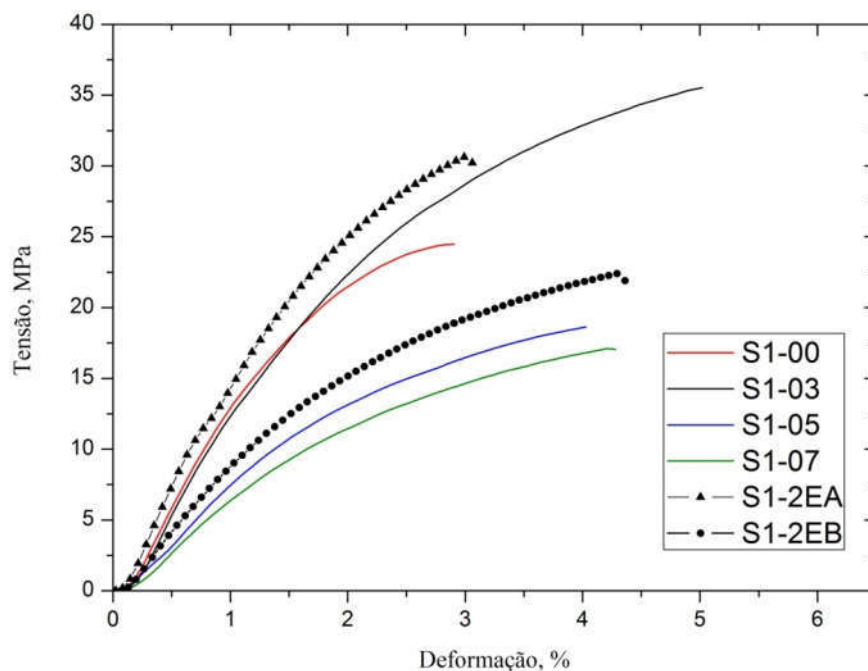
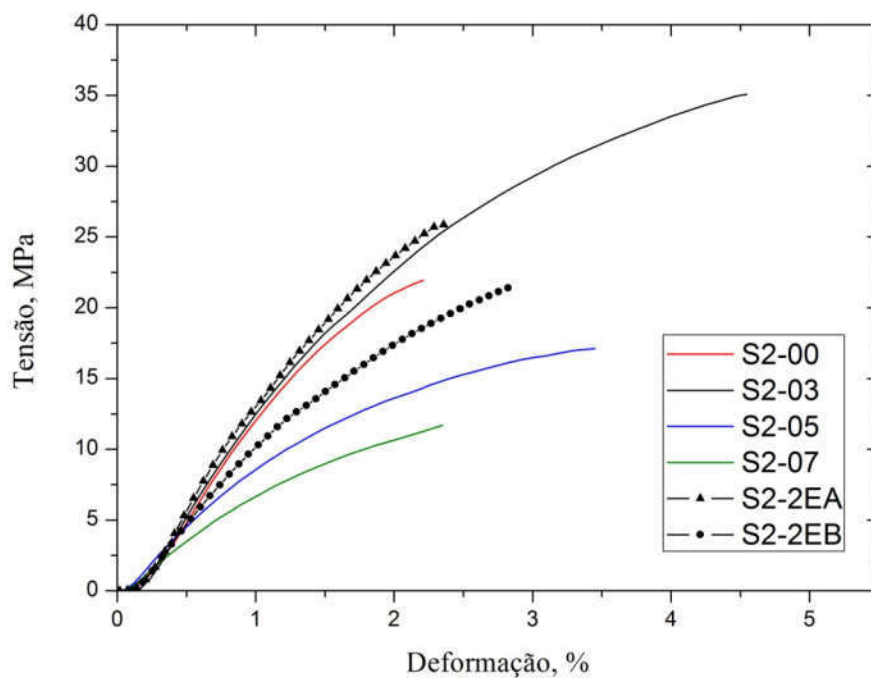


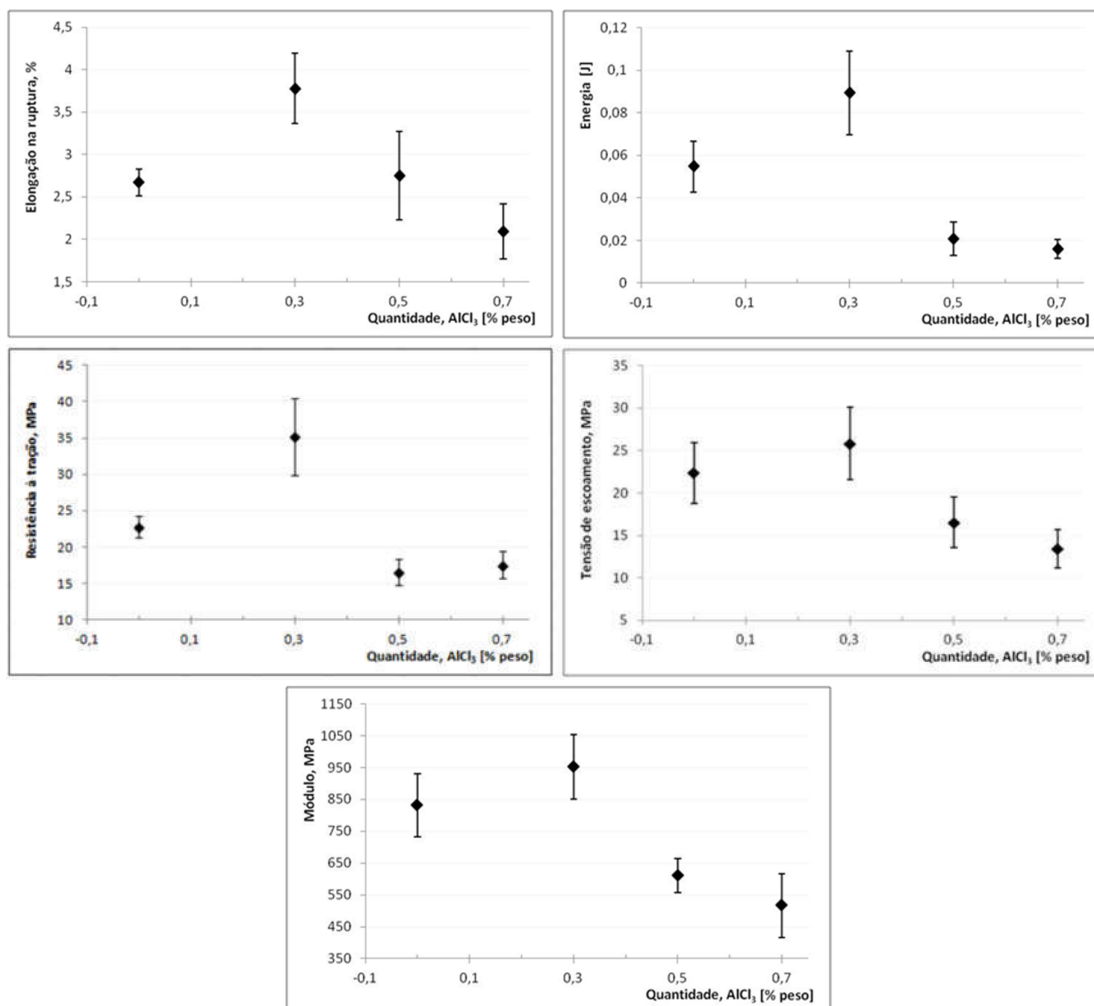
Figura 49 - Curva tensão-deformação para blendas SET2.



As Figuras Figura 50 e Figura 51 avaliam quantitativamente as variáveis do comportamento mecânico dos conjuntos SET1 e SET2, respectivamente, juntamente com o desvio padrão para as dez amostras analisadas, quanto da

quantidade de catalisador. Há um ganho otimizado nas variáveis mecânicas para uma baixa quantidade de catalisador tanto no fortalecimento da interface compatibilizada quanto referente a suportar mais carga, melhora na morfologia.

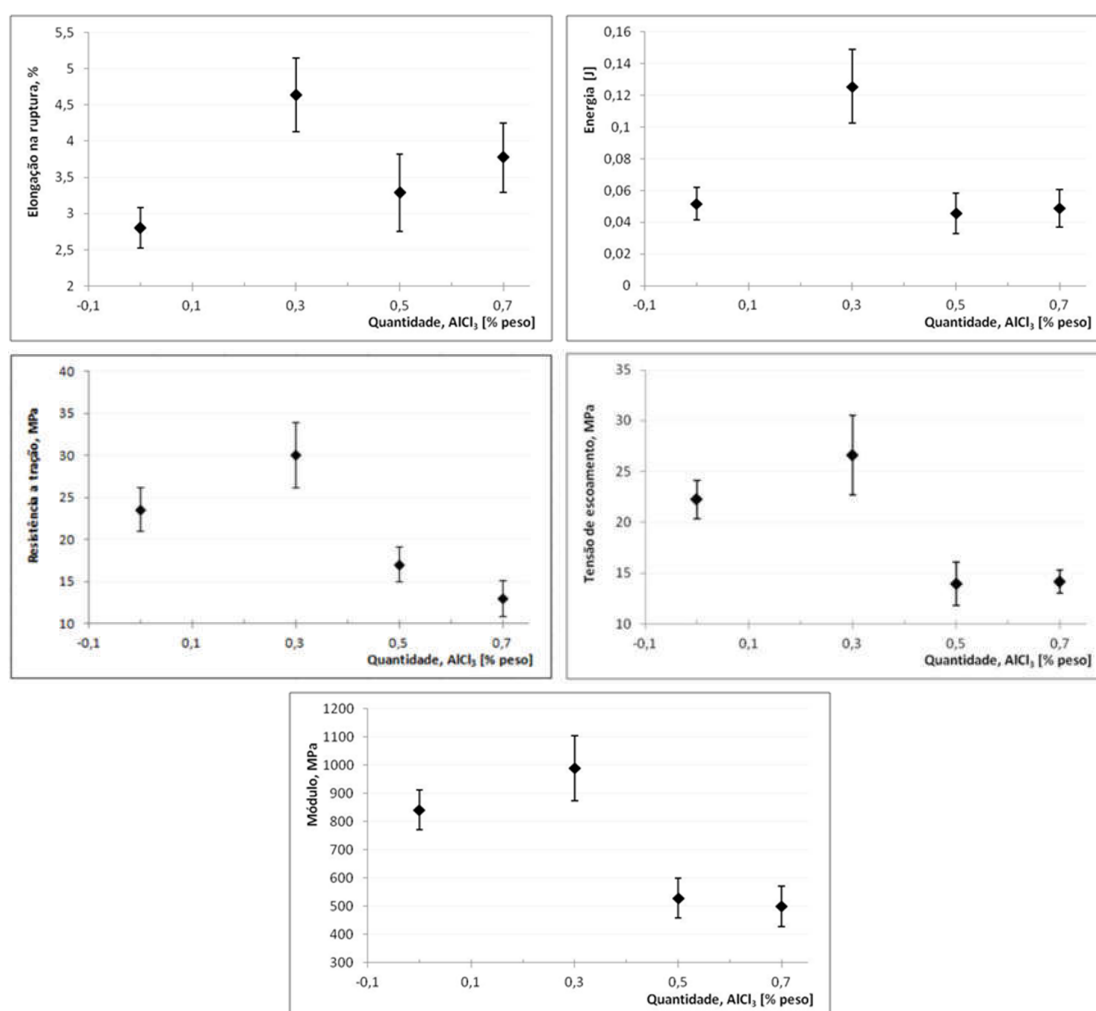
Figura 50 - Blenda SET1. Propriedades mecânicas em função da concentração de catalisador.



Há um incremento de 50% da elongação na ruptura quando 0,3% de catalisador é usado, em comparação com a blenda física, com perda progressiva à medida que se aumenta a porcentagem do cloreto de alumínio. Não há continuidade, ou afinidade, entre PEAD e PS na blenda física, o que indica o baixo valor nas propriedades. A redução com aumento de catalisador indica que o efeito do copolímero é suplantado pelo efeito de degradação da síntese reativa. O resultado é análogo ao de Diaz (82) para a blenda binária PP-PS e contrário, também ao trabalho de Diaz (79) para blenda binária PE-PS. Na blenda ternária,

há compatibilização entre PEAD-PS, com seus respectivos efeitos nas propriedades mecânicas, ao mesmo tempo em que as fases PP e PS estão sendo degradadas. Apesar da interface PP-PS, também estar compatibilizada, as fases sofrem os efeitos da degradação catalítica à medida em mais catalisador é usado na síntese. Assim, a blenda demonstra o efeito competitivo entre a formação do agente compatibilizante e a reação de degradação catalítica. Este ultimo agravado pelo aumento do catalisador.

Figura 51 - Blenda SET2. Propriedades mecânicas em função da concentração de catalisador.



A energia necessária para romper os filmes é duas vezes maior nas blendas reativas (0,3% catalisador) em comparação com suas respectivas blendas físicas. Indicando melhora significativa na tenacidade. O valor é proporcionalmente maior na S1-03 devido à composição, maior quantidade de PEAD. O resultado é

sintomático ao efeito de uma agente compatibilizante. O decaimento da variável com o aumento de catalisador é semelhante também a Diaz (82).

As resistências à tração, com ganhos de 50% (SET1) e 30% (SET2) e tensões de escoamento, ganhos de 25% (ambas os conjuntos), evidenciam a melhora na distribuição e redução dos domínios de PS como fase dispersa. São assim mais favoráveis à distribuição de carga que recebem, tendo maior área superficial para suportar tensões. Efeito este refletido pela morfologia nas Figura 27 e Figura 28.

Constatando a proximidade dos valores, tanto nas propriedades quanto na composição, é possível afirmar que o efeito da reação de compatibilização é maior no conjunto SET1, que com maior quantidade de PEAD, melhores são os efeitos do copolímero formado majoritariamente.

O módulo elástico deve ser mais sensível à composição da blenda do que aos efeitos de compatibilização, uma vez que a variável é avaliada em pequena deformação. Além disso, o processo de compatibilização não deve alterar significativamente a cristalização da blenda. O que não se confirmou na blenda ternária. Avaliando a comportamento cristalino da matriz cocontinua verifica-se uma redução no grau de cristalinidade para esta (Tabela 9), calculado pelas entalpias de fusão das fases cristalinas, Equação (34). O que vale a dizer que cristalinidade é afetada pela reação de compatibilização.

Tabela 9 - Grau de cristalinidade das fases homopoliméricas, PEAD e PP.

Grau de cristalinidade, %				
	S1-00	S1-03	S1-05	S1-07
PEAD	66,35	61,73	68,24	68,92
PP	33,91	32,62	36,09	37,28
	S2-00	S2-03	S2-05	S2-07
PEAD	58,28	57,37	57,06	63,91
PP	30,76	31,98	33,7	38,38

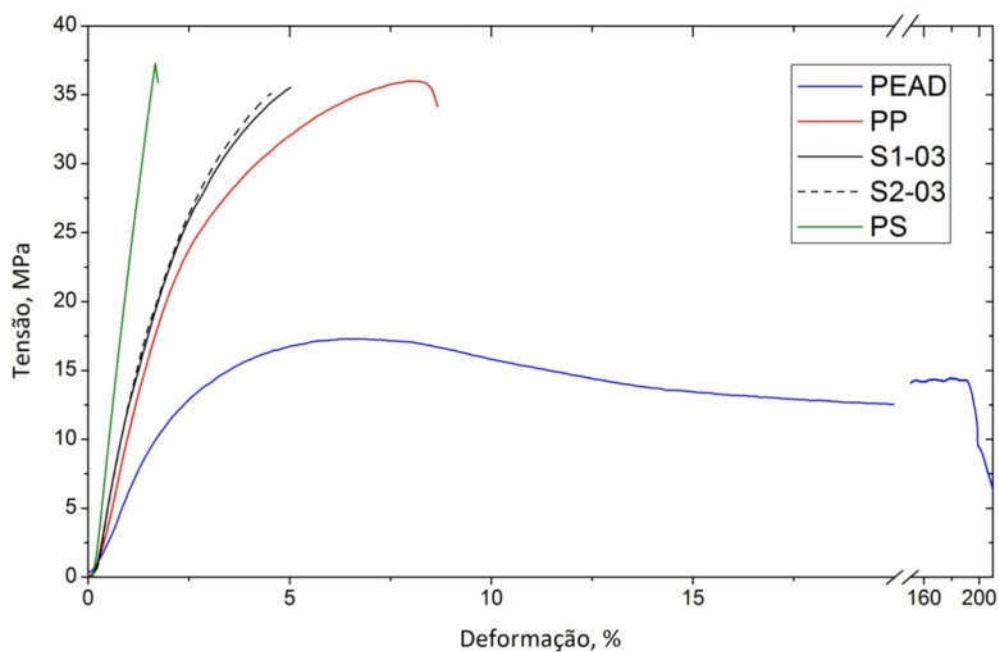
$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f^{obs}}{\phi \cdot \Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (34)$$

O módulo elástico, para 0,3% de catalisador, deveria reduzir pela perda da cristalinidade, no entanto, é o melhor resultado. A estrutura do copolímero atrapalha a cristalização das fases. As porções de PEAD e PP do agente

compatibilizante introduzem-se nas fases homopoliméricas impedindo o empacotamento (100). A perda de cristalinidade parece não afetar o desempenho proposto pelo efeito do compatibilizante. Esse resultado é visto com cuidado uma vez que as curvas de DSC não são estatisticamente significativas quanto a mudanças nas variáveis de fusão.

Os homopolímeros puros PEAD e PP são comparados às blendas com melhores resultados, S1 e S2 com 0,3% de catalisador, na Figura 52. A curva média dos polímeros é o resultado de 10 corpos de provas ensaiados nas mesmas especificações que as blendas. O comportamento mecânico das blendas reativas assemelha-se ao PP puro, perdendo a ductilidade do PEAD e adquirindo o módulo elástico do PP. Levando em conta as blendas físicas, (Figura 48), pode-se constatar que há a manutenção do ganho pela fase PP; indicando que a degradação desta não é grande. Quando a fase PS é dispersa na fase PEAD da blenda, consequência da compatibilização reativa ocorre descontinuidades no PEAD, resultando na perda de suas propriedades. A tensão de escoamento nas blendas reativas é maior que nos homopolímeros puros e o módulo elástico é similar ao PP. O módulo médio das blendas S1-03 e S2-03 é 989 e 952 N/mm², com desvio padrão de 115 e 102, respectivamente. O PP tem módulo médio de 934 N/mm² com desvio padrão de 93,6.

Figura 52 - Curva comparativa tensão-deformação. Blendas reativas e homopolímeros.



Os resultados do ensaio de tração testemunham e complementam as evidências de que houve a formação de copolímero pela reação de compatibilização via Friedel-Crafts. Também revela que a participação do copolímero PP-g-PS não pode ser menosprezada. A caracterização do material compatibilizado sinaliza a participação de mais do que um agente compatibilizante. O que é patente na avaliação da reação da síntese química. Quando há possibilidade de formar outros segmentos alquila intermediários, estes podem concorrer no enxertia do anel aromático do poliestireno. O resultado são copolímeros diferentes ou terpolímeros com múltiplos enxertos. Revelando características novas para uma blenda ternária compatibilizada pela reação de Friedel-Crafts.

6 CONCLUSÃO

Há fundamentos para afirmar que a compatibilização reativa de Friedel-Crafts aplicada à blenda ternária PEAD/PP/PS produz copolímeros capazes de melhorar a adesão interfacial, reduzir os domínios dispersos e tensões interfaciais e estabilizar a morfologia.

- Os espectros FTIR e RMN combinados evidenciam a compatibilização reativa de F-C pela captura da p-substituição no anel aromático do PS. Os primeiros mostram o aprisionamento dos grupos aromáticos, após extração de PS, e apresentam o efeito do catalisador nesse processo. Os espectros de RMN são sensíveis em captura o enxerto no PS.
- As blendas testadas, físicas ou reativas, confirmam um equilíbrio entre morfologia encapsulada e parcialmente molhada com a migração da fase dispersa de uma para outra poliolefina devido ao efeito da compatibilização. O arranjo morfológico final, nas blendas reativas, mostra a afinidade da fase dispersa PS pelo domínio cocontínuo de PEAD em todas as composições testadas.
- O efeito emulsificante provocado pela reação *in situ* foi observado e quantificado em todas as concentrações de catalisador, com ponto ótimo em 0,3% do ácido de Lewis. O indício de obter melhores propriedades com baixa concentração de catalisador foi testemunhado nas variáveis mecânicas e nos parâmetros térmicos.
- Houve melhoras da ordem de 50% para elongação na ruptura e tenacidade nas blendas reativas (S1-03 e S2-03) frente às físicas. A resistência à tração duplicou para S1-03 e subiu cerca 30% na S2-03. Em avaliação com os homopolímeros puros, as blendas reativas com 0,3% de catalisador exibiram módulos elásticos similares ao PP puro.
- A estabilidade térmica da blenda compatibilizada, também no ponto ótimo, intensifica a interação interfacial provocada pelo compatibilizante. O agente copolimerizado retardou a movimentação das fases por provocar pontos de ancoragem nestas. O ganho nos três parâmetros térmicos analisados foram próximos para as blendas reativas S1-03 e S2-03.

- A perda menos acentuada constatado nos parâmetros mecânicos das blendas reativas se deve à ação competitiva do catalisador em degradar os domínios de PS ao mesmo tempo em que induz o enxerto. A degradação do PP melhorou em comparação com previa da literatura. No(s) copolímero(s) formado (extração Soxhlet S2-03), observou-se mais a presença de segmentos de PP do que de PEAD. O comportamento da curva (Tensão-deformação) média (S2-03) também modela o comportamento do PP.
- Infere-se, assim, que durante a rota de compatibilização é provável que segmentos menores de PP são enxertados mais facilmente que grandes segmentos de PEAD. Estes, porém, sendo mais representativos pela alta massa molar.
- Observou-se na interface PEAD-PP, quando da presença de PS, um contato de duplo comportamento. Encontramos a interface poliolefínica hora estreita, hora espessa. Denunciando ali a presença ou não de compatibilizante.

Do ponto de vista prático, a constatação da melhora nas propriedades mecânicas e térmicas de uma blenda ternária, com potencial comercial de utilização a baixo custo, abre caminho interessante de testes num processo futuro de extrusão. No viés científico, a rota pouco utilizada de Friedel-Crafts carece de maiores investigações quanto do mecanismo químico de formação dos copolímeros, da definição destes quantitativamente e do comportamento morfológico a partir dos coeficientes de espelhamento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

Há duas oportunidades abertas com o trabalho sugerido: a sondagem do comportamento da blenda ternária num processo continua de produção e a pesquisa no rumo das especificações quantitativas dos *players* da reação de Friedel-Crafts aplicadas a blenda ternária poliolefinas/PS.

7.1 PROCESSO CONTÍNUO

- Desenvolver meios de compatibilizar a blenda ternária *in situ* numa extrusora monorroscas.
- Além das caracterizações termomecânicas, determinar parâmetros de processos, como: tempo de residência, crítico nessa síntese reativa.
- Uma segunda etapa essencial: utilização de matéria-prima degradada, no intuito de prescrever a utilização de polímeros pós-consumo.

7.2 PESQUISA CIENTÍFICA IDIOSINCRÁTICA

- Produzir blendas binárias (PEAD/PP; PEAD/PS e PP/PS) compatibilizadas via Friedel-Crafts e caracterizá-las reologicamente.
- Definir as tensões interfaciais e coeficientes de espalhamentos a partir dos dados reológicos.
- Aprofundar a técnica de extração Soxhlet para especificar a massa molar das poliolefinas.
- Trabalhar mais com o RMN a quente para quantificar e especificar a estrutura dos copolímeros formados.

8 REFERÊNCIAS

- 1 IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Basico**. Rio de Janeiro. 2008.
- 2 FORNARI, M. Está chegando a hora das soluções. **SANEAMENTO AMBIENTAL**, n. 167, p. 10, Fevereiro 2013.
- 3 MANRICH, S. Degradation and stabilization of polyolefins from municipal plastic waste during multiple extrusions under different reprocessing conditions. **Polymer degradation and Stability**, 77, 2002. 441-447.
- 4 NALINI, J. E. **Mercado de reciclagem no Brasil: entraves ao desenvolvimento**, São Paulo, SP, 2008. Dissertação apresentada no mestrado em economia política pela Pontifícia Universidade Católica de São Paulo.
- 5 POSPISIL, J.; SITEK, F.; PFAENDNER, R. Upgrading of recycled plastics by restabilization - an overview. **Polymer degradation and stability**, n. 48, 1995. 351-358.
- 6 UTRACKI, L. A. Thermodynamics of Polymer Blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. [S.I.]: Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2002. Cap. 2.
- 7 FORTELNY, L.; MICHALKOVA, D.; KRULIS, Z. An efficient method of material recycling of municipal plastic waste. **Polymer degradation and stability**, n. 85, 2004. 975-979.
- 8 UTRACKI, L. A. Introduction to polymer blends and thermodynamics of polymer blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. [S.I.]: Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2002. Cap. 1, p. 12-13.
- 9 SUN, Y.-J.; BAKER, W. E. Polyolefin/polystyrene in situ compatibilization using Friedel-Crafts alkylation. **Journal Applying Polymer Science**, 1997. 1385-1393.
- 10 SHAHBAZI, K. et al. Rheology, morphology and tensile properties of reactive compatibilized polyethylene/polystyrene blends via Friedel-Crafts alkylation reaction. **Polymer Bulletin**, n. 69, 2012. 241-259.
- 11 BROWN, S. B. Reactive compatibilization of polymer blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. London: Kluwer academic publishers, v. 1, 2002. Cap. 5.

12 DIAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Polypropylene/polystyrene blends: in situ compatibilization by Friedel-Crafts alkylation reaction. **Journal Polymer Science Part B: Polymer Physical**, n. 42, 2004. 452-462.

13 PACKIRISAMY, S. et al. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1.Ternary systems. **Polymer**, n. 38, 1997. 785-794.

14 VIRGILIO, N. et al. Modified interfacial tensions measured in situ ternary polymer blends demonstrating partial wetting. **Polymer**, 51, 2010. 1472-1484.

15 DEMARQUETTE, N. R. et al. Morphology of compatibilized ternary blends. **Macromolecular Symposia**, 2007. 260-270.

16 GROENINCKX, G.; VANNESTE, M.; EVERAERT, V. Crystallization. Morphological structure and melting of polymer blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. [S.l.]: [s.n.], Cap. 3. Catholic University of Leuven.

17 COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, 13, 2003. 1-13.

18 BRYDSON, J. Polyethylene. In: BRYDSON, J. **Plastics Materials**. 7. ed. London: Butterworth Heinemann, 1999.

19 DOAK, K. W. Ethylene Polymers. In: MARK, H. M.; BIKALES, N. M.; OVERBERG, C. G. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: John-Wiley & Sons, v. 6, 1986.

20 PARENTE, R. A.; PINHEIRO, L. M. Plásticos reciclados para elementos estruturais. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, São Carlos, v. 38, n. 47, p. 75-95, 2008.

21 GUTERMAN, L. One world: Plastics - a group of researchers defies wisdom with polymer blends. **The Chronicle of High Education**, v. 49, n. 25, fevereiro 2003.

22 BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.

23 FELDMAN, D. Polyblend compatibilization. **Journal of macromolecular Science, Part A: Pure and applied chemistry**, 2005. 587-605.

24 KALLEL, T. et al. Compatibilization of PE/PS and PE/PP blends. I. Effect of processing conditions and formulation. **Journal of applied polymer science**, 90, 2003. 2475-2484.

25 YOSHIDA, H. et al. Compatibility of polymer blends evaluated by crystallization dynamics. Simultaneous DSC-FTIR method.. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , 2001. 577-583.

26 SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. 5. ed. [S.I.]: LTC, 2000. 454 p.

27 SANCHEZ, I. C. Polymer Phase Separation. In: _____ **Encyclopedia of Physical Science and technology**. New York: Academic Press, v. 13, 1992. p. 153-170.

28 RODRIGUEZ, F. et al. **Principles of polymer systems**. 5. ed. New York: Taylor and Francis, 2003. 29-30 p.

29 PATTERSON, D. D. Polymer compatibility with and without a solvent. **Polymer Engineering & Science**, 22, 1982. 64-73.

30 UTRACKI, L. A.; KAMAL, M. R. The rheology of polymer alloys and blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. [S.I.]: Kluwer Academic Publishers, 2002. Cap. 7.

31 SCOTT, K.; TAAMA, W.; CRUICKSHANK, J. Performance of a direct methanol fuel cell. **Journal applied electrochemistry**, 28, 1998. 289-2927.

32 SANTOS, S. **Associative polymer-polymer and polymer-surfactant systems: Phase behaviour and the influence of chemical reactions**, Uppsala, Suécia, 2010. Tese de doutorado, Lund University.

33 PAUL, D. R.; BARLOW, J. W. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. **Polymer**, 25, 1984. 487-494.

34 SANCHEZ, I. C. Relationships between polymer interaction parameters. **Polymer**, 30, 1989. 471-475.

35 HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. Regular and Related Solutions. In: _____ **Van Nostrand Reinhold**. New York: [s.n.], 1970.

36 KONING, C. et al. Progress in Polymer Science. **Strategies for compatibilization of polymer blends**, 23, 1998. 707-757.

37 UTRACKI, L. A. Introduction to polymer blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. [S.I.]: Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2002. Cap. 1.

38 MOREIRA, A. C.; JÚNIOR, F. C.; SOARES, B. G. Morfologia co-contínua na mistura poliestireno/copolímero de etileno-acetato de vinila. **Polímero: Ciência e tecnologia**, 12, 2002. 136-146.

39 UTRACKI, L. A. On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends. **Journal of rheology**, v. 35, p. 1615-1637, 1991. ISSN 8.

40 JORGENSEN, J. L. et al. Flow induced deformation of dual-phase continuity in polymer blends and alloys. Part I. **Polymer engineering and science**, v. 39, n. 6, p. 1060-1071, 1999.

41 FAVIS, B. D.; CORRELLER, P. L. Effect of viscosity in ternary polymer blends displaying partial wetting phenomena. **Polymer**, 52, 2011. 3827-3834.

42 GUO, H. F. et al. Prediction and manipulation of the phase morphologies of multiphase polymer blends: 1. Ternary systems. **Polymer**, v. 38, p. 785-794, 1997. ISSN 4.

43 HARKINS, W. D.; FELDMAN, A. Films. The spreading of liquids and the spreading coefficient. **Journal of American Chemical Society**, 1922. 2669-2685.

44 HOBBS, S. Y.; DEKKERS, E. J.; WATKINS, V. H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. **Polymer**, 1988. 1598-1602.

45 NAKAMURA, G.-I.; INOUE, T. Morphology development in ternary polymer blends and the Neumann's triangle. **Kobunshi Ronbunshu**, v. 47, p. 409-414, 1990. ISSN 5.

46 VALERA, T. S.; MORITA, A. T.; DEMARQUETTE, N. R. Study of morphologies of PMMA/PP/PS ternary blends. **Macromolecules**, 39, 2006. 2663-2675.

47 FAVIS, B. D.; SEPEHR, R. Morphological states for a ternary polymer blend demonstrating complete wetting. **Polymer**, 2010. 4547-4561.

48 FAVIS, B.; REIGNIER, J.; HEUZEY, M.-C. Factors influencing encapsulation behavior in composite droplet-type polymer blends. **Polymer**, 44, 2003. 49-59.

49 HEMMATI, M.; NAZOKDAST, H.; SHARIAT PANAHI, H. Study on morphology of ternary polymer blends. I. Effects of melt viscosity and interfacial interaction. **Journal of Applied Polymer Science**, 82, 2001. 1129-1137.

50 REIGNIER, J.; FAVIS, B. D. Core-Shell structure and Segregation Effects in composite droplet polymer blends. **AIChE Journal**, 49, 2003. 1014-1023.

51 INOUE, T. Morphology of polymer Blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. [S.I.]: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, v. 1, 2002. Cap. 8. Yamagata University.

52 TORZA, S.; MASON, S. G. Three-Phase interactions in shear and electrical fields. **Journal of Colloid and Interface**, 33, 1970. 67-83.

53 LI, D.; NEUMANN, A. W. Phase rule for capillary systems. **Advances in colloid and interface science**, 49, 1994. 147-195.

54 CHEN, P.; GAYDOS, J.; NEUMANN, A. W. Contact line quadrilateral relation. Generalization of the Neumann triangle relation to include line tension. **Langmuir**, 12, 1996. 5956-5962.

55 SHADNAM, M. R.; AMIRFAZLI, A. Generalized mechanical equilibrium condition for multiphase contact lines and multiphase contact points. **Langmuir**, 19, 2003. 4658-4665.

56 INOUE, T. Morphology of polymer Blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. [S.I.]: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, v. 1, 2002. Cap. 8. Yamagata University.

57 CHEN, B. et al. Compatibilization effects of block copolymers in high density polyethylene/syndiotactic polystyrene blends. **Polymer**, 43, 2002. 953-961.

58 JOSE, S. et al. Phase morphology. crystallisation behaviour and mechanical properties of iPP/HDPE blends. **European polymer journal**, 40, 2004. 2105-2115.

59 GALESKI, A.; BARTCZAK, Z.; PRACELLA, M. Spherulite nucleation in PP blends with LDPE. **Polymer**, 25, 1984. 1323-1326.

60 BARTCZAK, Z.; GALESKI, A.; KRASNIKOVA, N. P. Primary nucleation and spherulite growth rate in iPP/PS. **Polymer**, 28, 1987. 1627-1634.

61 WENIG, W.; FIEDEL, H. -W.; SCHOLL, A. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene blended with atactic polystyrene. **Colloid and polymer Science**, 268, 1990. 528-535.

62 FRIEDRICH, K. Strength and fracture of crystalline iPP and the effect of molecular and morphological parameters. **Progress in colloid and polymer science**, 66, 1979. 299-309.

63 BARTCZAK, Z.; GALESKI, A. Changes in interface shape during crystallization in two-component polymer systems. **Polymer**, 1986. 544-548.

64 BARTCZAK, Z.; GALESKI, A.; PRACELLA, M. Spherulite nucleation in blends of iPP with HDPE. **Polymer**, v. 27, 1986. ISSN 4.

65 MARTUSCELLI, E. et al. Properties of polyethylene-polypropylene blends: Crystallization behavior. **Macromolecular chemistry and Physics**, 1980. 957-967.

66 PUYVELDE, P. V.; MOLDENAERS, P. Rheology and morphology development in immiscible polymer blends. **Rheology reviews**, 2005. 101-105.

67 AJJI, A.; UTRACKI, L. A. Interphase and compatibilization of polymer blends. **Polymer engineering and science**, v. 36, p. 1574-1585, 1996. ISSN 12.

68 SIMMONS, A.; BAKER, W. E. Basic functionalization of polyethylene in the melt. **Polymer Engineering and Science**, 29, 1989. 1117-1123.

69 BAKER, W. E.; SALEEM, M. Polystyrene-polyethylene melt blends obtained through reactive mixing. **Polymer Engineering and Science**, 27, 1987. 1634-1641.

70 LIU, N. C.; BAKER, W. E.; RUSSELL, K. E. Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blending. **Journal of Applied Polymer Science**, 41, 1990. 2285-2300.

71 D'ORAZIO, L. et al. Morphology, Crystallization, and Thermal Behavior of iPP-PS blends: Effects of addition of a graft copolymer of propylene with styrene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 72, p. 1429-1442, 1999.

72 SYED MUSTAFA, S. J. et al. PP/PS Blends: Preliminary studies for compatibilization by aromatic-grafted-polypropylene. **Journal Applied polymer science**, v. 82, p. 428-234, 2001. ISSN 2.

73 CARRICK, W. L. Reactions of polyolefins with strong lewis acids. **Journal of Polymer Science, PartA-1: Polymer Chemistry**, 8, 1970. 215-223.

74 DIAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Polyethylene-polystyrene grafting reaction: effects of polyethylene molecular weight. **Polymer**, n. 43, 2002. 4851-4858.

75 BARENTSEN, W. M.; HEIKENS, D. Mechanical properties of polystyrene/low density polyethylene blends. **Polymer**, 14, 1973. 579-583.

76 BARENTSEN, W. M.; HEIKENS, D. Particle dimensions in PS/PE blends as function of their melt viscosity and of the concentration of added graft copolymer. **Polymer**, 18, 1977. 69-72.

77 SUN, Y.-J. et al. In situ compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel-Crafts alkylation through reactive extrusion. **Polymer**, 39, 1998. 2201-2208.

78 HELFAND, E.; TAGAMI, Y. Theory of the interface between immiscible polymers. **Journal of Chemical Physics**, 57, 1972. 1812.

79 DIAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Reative compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain lenght on interfacial adhesion and mechanical behavior. **Polymer**, n. 48, 2007. 1058-1065.

80 DÍAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Effect of styrene addition on PS molecular degradation by Lewis acids. **Journal Applied Polymer Science**, 2009. 3081-3086.

81 DIAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Addition compatibilization of PP/PS blends by Tailor-Made copolymers. **Polymer Engineering and Science**, 46, 2006. 329-336.

82 DIAZ, M. F.; BARBOSA, S. E.; CAPIATI, N. J. Improvement of mechanical properties for PP/PS blends by in situ compatibilization. **Polymer**, n. 46, 2005. 6096-6101.

83 LI, J.; MA, G.; SHENG, J. Morphological aspects on in-situ compatibilized binary polymer blends with variable viscosity ratios of components. **Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics**, 48, 2009. 471-486.

84 LI, J.; MA, G.; SHENG, J. Linear Viscoelastic Characteristics of In Situ Compatibilized Binary Polymer Blends With Viscoelastic Properties of Componentes Variable. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, 48, 2010. 1349-1362.

85 CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Correlação entre o Índice de Fluxo à Fusão e a Função da Distribuição de Cisão de Cadeia durante a degradação termo-mecânica do polipropileno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 16, 2006. 294-298.

86 SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7. ed. [S.I.]: LTC, v. 1, 2000.

87 PUKANSZKY, B. et al. Cationic reactions in the melt. **Polymer Bulletin**, 5, 1981. 469-476.

88 GUO, Z.; TONG, L.; FANG, Z. In situ compatibilization of PS/POE elastomer blends by the Friedel-Crftas alkylation reaction. **Polymer international**. 1647-1652.

89 HTTP://WWW.ISOTOPE.COM. Disponível em:
 <<http://www.isotope.com/sales-technical-support/resource-note-library.cfm#>>.

Acesso em: 10 jul. 2015.

90 POZZI, P.; MARINI, M. Quantitative analysis of recycled polyolefines by means of high temperature liquid state ^1H and ^{13}C NMR. **Polymer Testing**, 2008. 161-163.

91 CHENG, H. N.; LEE, G. H. Analysis. Two-dimensional NMR studies of PP tacticity. **Polymer Bulletin**, 1985. 13.

92 BEVINGTON, J. C.; HUCKERBY, T. N. Studies of end-groups in PS using ^1H NMR. **European Polymer Journal**, 2006. 1433-1436.

93 TAKEICHI, T.; THONGPRADITH, S.; KAWAUCHI, T. Copolymers of vinyl-containing benzoxazine with vinyl monomers as precursors for high performance thermosets. **Molecules**, 2015. 6488-6503.

94 SHAPIRO, B. L.; MOHRMANN, L. E. NMR spectral data: A compilation of aromatic proton chemical Shifts in mono- and di-substituted benzenes. **Journal of Physical and chemical reference data**, 1977. 919-989.

95 NAMBU, H. et al. Catalytic degradation of polystyrene in the presence of aluminum chloride catalyst. **Polymer Degradation and Stability**, 19, 1987. 61-76.

96 KAWAMURA, T.; TOSHIMA, N. Comparison of ^{13}C NMR spectra of polystyrene having various tacticities and assignment of the spectra. **Macromolecular Rapid Communications**, 1994. 479-486.

97 ZAHRAN, R. et al. Development of isotropic compatible HDPE/PP blends for structural applications. **Journal of Applied Polymer Science**, 115, 2010. 1407-1418.

98 PARK, S.-J.; JIN, F.-L. Thermal stabilities and dynamic mechanical properties of sulfone-containing epoxy resin cured with anhydride. **Polymer degradation and Stability**, 86, 2004. 515-520.

99 XAVIER, S. F. Properties and performance of polymer blends. In: UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, v. 1, 2002. Cap. 12.

100 PEREZ, I. S. B.; MANRICH, S.; MANRICH, S. Efeito da adição de diferentes copolímeros em blendas HDPE/HIPS pós-consumo: Morfologia de fases e propriedades térmicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 18, 2008. 207-214.

- 101 CANEVAROLO, S. V. **Ciências dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- 102 BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: Editora da UFSCar, 2000.
- 103 CRAWFORD, R. J. **Plastics Engineering**. 3. ed. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1998. cap. 1.
- 104 ELMENDORP, J. J. A study on polymer blending microrheology. **Polymer engineering and Science** , v. 26, p. 418-426, 1986. ISSN 5.
- 105 ZKIEK, A. et al. Transient stress and interfacial area generated during breakup of a Newtonian thread immersed in a Newtonian medium. **Rheologica Acta**, v. 43, p. 333-341, 2004. ISSN 4.
- 106 BILLMEYER, F. W. The Science of Large Molecules. In: BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984. Cap. 1.
- 107 CANEVAROLO, S. V. Cromatografia de exclusão por tamanho. In: CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. [S.l.]: Artliber, 2004. Cap. 6, p. 117.
- 108 KONING, C. et al. Progress in Polymer Science. **Strategies for compatibilization of polymer blends**, 23, 1998. 707-757.
- 109 KONING, C. et al. Progress in Polymer Science. **Strategies for compatibilization of polymer blends**, 23, 1998. 707-757.
- 110 NEMIROVSKI, N.; SIEGMANN, A.; NARKINS, M. Morphology of ternary immiscible polymer blends. **Journal of macromolecular science. Part B**, 1995. 459-475.
- 111 LUZINOV, I.; PAGNOULLE, C.; JÉRÔME, R. Ternary polymer blend with core-shell dispersed phase: effect of the core-forming on phase morphology and mechanical properties. **Polymer**, 41, 2000. 7099-7109.
- 112 IZA, M.; BOUSMINA, M.; JÉRÔME, R. Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends. **Rheol Acta**, 40, 2001. 10-22.
- 113 MACAÚBAS, P. H. P.; DEMARQUETTE, N. R.; DEALY, M. J. Nonlinear viscoelastic of PP/PS/SEBS blends. **Rheol Acta**, 44, 2005. 295-312.
- 114 VELANKAR, S. et al. Steady-shear rheological properties of model compatibilized blends. **J Rheol**, 48, 2004. 725-744.
- 115 VAN HEMELRIJCK, E. et al. Interfacial elasticity and coalescence suppression in compatibilized polymer blends. **J Rheol**, 48, 2004. 143-159.

116 LEE, H. M.; PARK, O. O. Rheology and dynamics of immiscible polymer blends. **J Rheol**, 38, 1994. 1405-1425.

117 GRAMESPACHER, H.; MEISSNER, J. Interfacial tension between polymer melts measured by shear oscillations of their blends. **J Rheol**, 36, 1992. 1127-1141.

118 PALIERNE, J. F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. **Rheol Acta**, 29, 1990. 204-214.

119 JACOBS, U. et al. Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties. **J Rheol**, 43, 1999. 1495-1509.

120 LEGROS, A. et al. Morphology modification by interfacial chemical reaction in a polyester/ethylene vinyl acetate/polyethylene blend. **Polymer**, 38, 1997. 5085-5089.

121 JANSSEN, J. M. H.; MEIJER, H. E. H. Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient disperion. **Journal of Rheology**, v. 37, p. 597-608, 1993. ISSN 4.

122 GAUTHIER, F.; GOLDSMITH, H. L.; MASON, S. G. Particle motions in non-Newtonian media. **Rheologica Acta**, 10, 1971. 344-364.

123 DE BRUIJN, R. A. **Deformation and breakup of drops in simple shear flows**. [S.l.]: [s.n.], 1989. Tese de Ph.D, Eindhoven University of Technology.

124 WU, S. Chain entanglement and melt viscosity of compatible polymer blends: Poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-acrylonitrile). **Polymer**, 28, 1987. 1144-1148.

125 VANOENE, H. Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow. **Journal of colloid and interface science**, 40, 1972. 448-467.

126 DAE HAN, C.; FUNATSU, K. An experimental study of droplet deformation and breakup in pressure-driven flows through converging and uniform channels. **Journal of rheology**, 22, 1978. 113.

127 LYNGBAE-JORGENSEN, J.; UTRACKI, L. A. Dual phase continuity in polymer blends. **Macromolecular Symposia**, 48-49, 1991. 189.

ANEXOS

ANEXO A – Dados térmicos de blendas imiscíveis (matriz/dispersa)

Table 3.14. Thermal data on immiscible crystalline/amorphous blends (after Nadkarni and Jog [1991])

Comp. A (cryst.)	Comp. B (amorph.)	T _{g,A} (°C)	T _{g,B} (°C)	T _{c,pure A} (10°C/min)	T _{m,pure A}	Physical state of the amorph. comp. at T _c	References
LDPE	PS	-123	103	101	115-123	± solidified	[Baïltoul <i>et al.</i> , 1981]
LDPE	PMMA	-123	100-123	101	115-123	solidified	
LDPE	PC	-123	147	101	115-123	solidified	
LLDPE	PS	-123	103	102-110	125	viscous melt/±solid	[Müller <i>et al.</i> , 1995], [Morales <i>et al.</i> , 1995]
HDPE	PS	-123	103	118	132-140	melt	[Aref-Azar <i>et al.</i> , 1980]
HDPE	PC	-123	147	118	132-140	solidified	[Kunori and Geil, 1980]
PP	EPDM ^{a) e)}	-10	100	121	165	melt	[Martuscelli, 1984], [Bartczak <i>et al.</i> , 1984], [Martuscelli, 1985], [Martuscelli <i>et al.</i> , 1983], [Karger-Kocsis <i>et al.</i> , 1979], [Greco <i>et al.</i> , 1987]
PP	EPR ^{a) e)}	-10	±45	121	165	melt	[Martuscelli <i>et al.</i> , 1982], [Coppola <i>et al.</i> , 1987], [Bartczak <i>et al.</i> , 1984], [Kalfoglou, 1985], [Karger-Kocsis <i>et al.</i> , 1979], [Martuscelli, 1985]
PP	PIB ^e	-10	---	121	165	melt	[Martuscelli, 1984], [Bartczak <i>et al.</i> , 1984], [Martuscelli, 1985], [Martuscelli <i>et al.</i> , 1982], [Martuscelli <i>et al.</i> , 1983], [Bianchi <i>et al.</i> , 1985],
PP	PS	-10	103	121	165	melt	[Bartczak <i>et al.</i> , 1987], [Wenig <i>et al.</i> , 1990], [Wei-Berk, 1993], [Santana and Müller, 1994], [Han <i>et al.</i> , 1977], [Hlavatá and Horák, 1994]
PP	PC	-10	147	121	165	solidified	
PP	TR (SBS)	-10	---	121	165	melt	[Ghijsels <i>et al.</i> , 1982], [Karger-Kocsis <i>et al.</i> , 1979]
PET	PMMA	70	100-123	150	257	melt	[Nadkarni and Jog, 1987]
PET	PS	70	103	150	257	melt	[Quirk <i>et al.</i> , 1989]
PET	PPE	70	215	150	257	solidified	[Quirk <i>et al.</i> , 1989], [Liang and Pan, 1994]
PVDF	PVME	-45		140	172		

^a EPR and EPDM are amorphous only if they are random copolymers

^b Studies were done on liquid/liquid phase separated triblock copolymer PEG-PI-PEG

^c sPS/PVME is immiscible as long as the PVME-content is higher than 10%

^d Studies have been done on block copolymers of either PEG-PS-PEG or PEG-PS

^e Small and defective PP molecules or amorphous PP chains are partially soluble in the elastomer phase; this can lead to a slightly deviating behavior [Martuscelli *et al.*, 1983], [Kalfoglou, 1985]

Table 3.15. Thermal data on immiscible crystalline/crystalline blends (after Nadkarni and Jog [1991])

Comp.A (matrix)	Comp. B (minor)	T _{gA}	T _{gB}	T _{cA}	T _{cB}	T _{mA}	T _{mB}	Physical condition for cryst. of A/B	References
LLDPE	PP	-123	-10	102-110	121	125	165	solid	[Zhou and Hay, 1993], [Long <i>et al.</i> , 1991], [Müller <i>et al.</i> , 1995], [Morales <i>et al.</i> , 1995] [Teh, 1983]
LDPE	PP	-123	-10	101	121	115-123	165	solid	[Teh, 1983]
HDPE	EPR ^c	-123	-40	118	121	132-140		viscous melt	[Greco <i>et al.</i> , 1987a]
HDPE	PA-6	-123	52	118	199	132-140	225	solid	[Chen <i>et al.</i> , 1988]
HDPE	PP	-123	-10	118	121	132-140	165	solid	[Bartczak and Galeski, 1986], [Martuscelli <i>et al.</i> , 1980], [Rybníkář, 1988]
HDPE	POM	-123	-80	101	143	115-123	170	solid	[Frensch <i>et al.</i> , 1989], [Klemmer and Jungnickel, 1984]
HDPE	PPS	-123	80	118	256	132-140	280	solid	[Nadkarni <i>et al.</i> , 1987], [Nadkarni and Jog, 1986], [Chen and Su, 1993]
PE	PA-11	-123	47	100-120		115-140	180	solid	[Chen <i>et al.</i> , 1988]
PP	LLDPE	-10	-123	121	102-110	165	125	melt	[Long <i>et al.</i> , 1991], [Flaris <i>et al.</i> , 1993], [Zhou and Hay, 1993], [Plawky and Wenig, 1994], [Müller <i>et al.</i> , 1995]
PP	HDPE	-10	-123	121	118	165	132-140	supercooled melt	[Bartczak <i>et al.</i> , 1986], [Noel and Carley, 1984], [Teh <i>et al.</i> , 1994a], [Loving and Williams, 1980], [Wenig and Meyer, 1980], [Teh <i>et al.</i> , 1994b], [Gupta <i>et al.</i> , 1982], [Martuscelli <i>et al.</i> , 1980], [Rybníkář, 1988]
PP	LDPE	-10	-123	121	101	165	115-123	solid	[Bartczak <i>et al.</i> , 1984], [Martuscelli, 1985], [Galeski <i>et al.</i> , 1984], [Teh, 1983], [Teh <i>et al.</i> , 1994a]
PP	EPR ^c	-123	-30	121		165	+125	solid	[Greco <i>et al.</i> , 1987b], [Martuscelli, 1984]
PP	PA-6	-10	52	121	199	165	210	melt	[Liang <i>et al.</i> , 1983] ^a , [Rkaka <i>et al.</i> , 1993], [Moon <i>et al.</i> , 1994], [Park <i>et al.</i> , 1990], [Grof <i>et al.</i> , 1989] ^a , [Ide and Hasegawa, 1974]
PP	PA-12	-10		121	154	165	171-179	solid	[Tang <i>et al.</i> , 1994]
PP	PEG	-10	-60	121	38	165	65	melt	[Bartczak and Galeski, 1986], [Tang and Huang, 1994b]
PP	PVDF	-10	-45	121	140	165	172	solid	[Shingankuli <i>et al.</i> , 1988]
PET	HDPE	70	-123	150	118	257	132-140	solid	[Wilfong <i>et al.</i> , 1986]
PET	LLDPE	70	-123	150	102-110	257	125	solid	[Wilfong <i>et al.</i> , 1986]
PET	PP	70	-10	150	121	257	165	solid	[Wilfong <i>et al.</i> , 1986]
PET	PPS	70	80	150	256	257	280	melt ^b	[Shingankuli <i>et al.</i> , 1988]
PPS	HDPE	80	-123	256	118	280	132-140	superheated melt	[Nadkarni <i>et al.</i> , 1987], [Nadkarni and Jog, 1986], [Jog <i>et al.</i> , 1993]

ANEXO B – Processos de formação de copolímero

Table 5.4. Copolymer formation processes in extruder reactors [adapted from Brown, 1992]

Type	Process	Type of Copolymer Obtained
1	Redistribution (“Transreaction”)	Block + Random
1a	by reactive end-groups of one polymer attacking main chain of second polymer	AAAAABBBBB + ABBBBBAAA + AABBAABBB, etc.
1b	by chain cleavage/recombination involving each polymer	(same as from process a)

Characteristics:

- In theory, all chains of each polymer participate in the redistribution reaction. The reacting polymers can be diluted with different, non-reactive polymers. In process 1a the extent of reaction depends on concentration of reactive end-groups.
- In processes 1a and 1b the initial reaction product is a block copolymer, which often is an effective compatibilizer. Further reaction leads to random copolymer with loss of phase separation and loss of properties associated with uniform sequence distribution of each polymer (*e.g.*, crystallinity).
- The reaction may be catalyzed. Preferably, the catalyst may be easily quenched or thermally degraded before a significant amount of the random copolymer is formed.

2	Graft Copolymer Formation	Graft
2a	by <u>direct reaction</u> of end-group of the 1st polymer with pendent groups of the 2nd polymer	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$ + $\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \end{array}$ etc
2b	by reaction of end-group of the 1st polymer with pendent group of the 2nd polymer in the presence of a condensing agent	(same as from process a)
2c	by reaction of end-group of the 1st polymer with pendent group of the 2nd polymer in the presence of a coupling agent (“c”)	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$ + $\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{c} - \text{BBBBB} \\ \\ \text{A} \end{array}$
2d	by reaction of pendent groups of the 1st polymer with main chain of the 2nd polymer in a degradative process	$\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBB} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \\ \\ \text{A} \end{array}$ + $\begin{array}{c} \text{A} \\ \\ \text{A} - \text{BBB} \\ \\ \text{A} + \text{BBB} + \text{BB} \\ \\ \text{A} - \text{BB} \\ \\ \text{A} \end{array}$ etc

Characteristics:

- Only chains bearing reactive functionality participate in the copolymer-forming reactions. A small amount of crosslinked copolymer may be formed when the end-group functionalized polymer has functional groups at both ends
- Graft copolymer formation between two polymers, each with different functionality, may occur either by direct reaction (*e.g.*, A-acid end-group + B-pendent epoxy group), or by addition of a condensing agent that activates functionality of one polymer for reaction with functionality of the second polymer (*e.g.*, A-acid + B-alcohol + triaryl phosphite).
- Graft copolymer formation between two polymers, each with the same type of functionality, may be obtained using a coupling agent that links the two groups (*e.g.*, A-acid + B-acid + di-epoxide). The reaction may be inefficient if the coupling agent segregates into one phase, instead of concentrating at the interface. Most examples in this class have appeared in the patent literature. The coupling agent is incorporated into the final copolymer as a linking group.
- Graft copolymer formation may occur by a degradative process through reaction between a pendent functionality on one polymer and main chain linkages on the second polymer. Small amounts of crosslinked copolymer may be formed if degradable segments of the graft copolymer react further.

Table 5.4. Continued

Type	Process	Type of Copolymer Obtained
3	Block Copolymer Formation	Block
3a	by direct reaction of end-group of the 1st polymer with end-group of the 2nd polymer	AAAAA-BBBBB
3b	by reaction of end-group of the 1st polymer with end-group of the 2nd polymer in the presence of a condensing agent	(same as from process a)
3c	by reaction of end-group of the 1st polymer with end-group of the 2nd polymer in the presence of a coupling agent ("c")	AAAAA-c-BBBBB
3d	by reaction of end-group of the 1st polymer with main chain of the 2nd polymer in a degradative process	AAAAA-BBB + BB
Characteristics:		
- Only chains that bear reactive functionality participate in the copolymer-forming reaction. A-B-A block copolymer may result from the reaction if at least one polymer is functional at both ends. - Block copolymer formation between two polymers, <u>each with different functionality</u>, may occur either by <u>direct reaction</u> (e.g., A-acid end-group + B-epoxy end-group), or by addition of a <u>condensing agent</u> that activates functionality on one polymer for efficient reaction with functionality on the second polymer (e.g., A-acid + B-alcohol + triaryl phosphite). - Block copolymer formation between two polymers, <u>each with the same type of functionality</u>, may occur by adding a <u>coupling agent</u> capable of linking the two end-groups (e.g., A-acid + B-acid + di-epoxide). The method may be inefficient if the coupling agent segregates to one phase instead of concentrating at the interface. The coupling agent is incorporated into the final copolymer as a linking group. - Block copolymer formation may occur by a <u>degradative process</u> through reaction between end-group functionality on one polymer and main chain linkages in the second polymer.		
4	Crosslinked Copolymer Formation	Crosslinked
4a	covalent crosslinking by direct reaction of pendent functionality of 1st polymer with pendent functionality of 2nd polymer	$ \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{B} \\ \quad \\ \text{A} - - \text{B} \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \\ \quad \\ \text{A} - - \text{B} \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \end{array} \quad \text{or} \quad \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{B} \quad \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} - - \text{B} - - \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \quad \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} - - \text{B} - - \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \quad \text{A} \end{array} $
4b	covalent crosslinking by reaction of a pendent functionality of the 1st polymer with pendent functionality of the 2nd polymer in the presence of a condensing agent	(same as from process a)
4c	main chain of the 1st polymer reacts with main chain of the 2nd polymer in the presence of a radical initiator	(same as from process a)
4d	covalent crosslinking by reaction of pendent functionality of the 1st polymer with pendent functionality of the 2nd polymer in the presence of a coupling agent ("c")	$ \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{B} \\ \quad \\ \text{A} - \text{c} - \text{B} \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \\ \quad \\ \text{A} - \text{c} - \text{B} \\ \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \end{array} \quad \text{or} \quad \begin{array}{c} \text{A} \quad \text{B} \quad \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} - \text{c} - \text{B} - \text{c} - \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \quad \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} - \text{c} - \text{B} - \text{c} - \text{A} \\ \quad \quad \\ \text{A} \quad \text{B} \quad \text{A} \end{array} $
Characteristics:		
- Only chains bearing reactive functionality participate in copolymer-forming reactions. - Crosslinked copolymer formation between two polymers, <u>each with different functionality</u>, may occur either by <u>direct reaction</u> (e.g., A-pendent acid + B-pendent epoxide), or by addition of a <u>condensing agent</u> that activates functionality on one polymer for efficient reaction with functionality on the second polymer (e.g., A-pendent acid + B-pendent alcohol + triaryl phosphite) (Process 4a and 4b).		

Table 5.4. Continued

- Crosslinked copolymer formation may also occur via direct reaction of mechano-chemically-generated free radicals of each polymer in the absence of added radical initiator, or through radical trapping by a reactive site, such as olefin or acetylene groups in the second polymer (Process 4a). Alternatively, a radical initiator may be added to generate radical sites on one or both polymers (Process 4c). A crosslinked copolymer will be formed if the involved polymers are not degraded.
- Crosslinked copolymer formation between two polymers, each with the same type of functionality, may occur by adding a coupling agent capable of linking the two pendent-groups (*e.g.*, A-pendent acid + B-pendent acid + di-epoxide) (Process 4d). The method may be inefficient if the coupling agent segregates to one phase instead of concentrating at the interface. The coupling agent is incorporated into the final copolymer as a linking group.
- In all the above cases the initial copolymer formed is a graft copolymer but this product may react further to form crosslinked copolymer as additional functionalities of one or both of the two segments of the copolymer react.

Type	Process	Type of Copolymer Obtained
5	Ionic Bond Formation	Block, Graft or Crosslinked
5a	ion-ion association mediated by metal cations as linking agents ("c")	$\begin{array}{c} A \\ \\ A - c - B \\ \\ A \\ \\ A - c - B \\ \\ A \end{array}$ or $\begin{array}{c} A \\ \\ A - c - B \\ \\ A \\ \\ A - c - B \\ \\ A \end{array}$
5b	ion-neutral donor group association mediated by metal cations	(similar to structure from process 5a)
5c	ion-ion association mediated by interchain protonation of a basic polymer by an acidic polymer	$\begin{array}{c} A \\ \\ A - - B \\ \\ A \\ \\ A - - B \\ \\ A \end{array}$ or $\begin{array}{c} A \\ \\ A - - B \\ \\ A \\ \\ A - - B \\ \\ A \end{array}$

Characteristics:

- Only chains bearing reactive functionality participate in copolymer-forming reactions.
- In theory, it is possible to form block, graft, or crosslinked copolymers by ionic associations. However, in practice, telechelic polymers with ionic functionality at the chain ends are uncommon. Therefore, the majority of reported examples involve crosslinked copolymer formation between two immiscible polymers bearing pendent ionic groups.
- Ionic groups include carboxylic, sulfonic, and (less frequently) phosphonic acid groups. The acidic groups may be at least partially neutralized with either monovalent, divalent, or trivalent metal cations, *e.g.*, Na^{+1} , Zn^{+2} , Al^{+3} . Ionic crosslinking of immiscible polymers bearing acidic groups may be mediated by such metal cations or by low molecular weight di-basic molecules such as diamines. Both these agents may link ions of different polymers.
- Masked ionomeric groups may also be used. They generate ions during melt processing. Examples include phosphonate esters that form phosphonic acid salt in the melt by transesterification with a salt, *e.g.*, zinc stearate.