LAÉRCIO LIMA FERNANDES

OBTENÇÃO DA BLENDA POLIPROPILENO REPROCESSADO/POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO E SEU COMPORTAMENTO DIANTE A RADIAÇÃO UV

SÃO PAULO
2009

LAÉRCIO LIMA FERNANDES

OBTENÇÃO DA BLENDA POLIPROPILENO REPROCESSADO/POLIESTIRENO DE ALTO IMPACTO E SEU COMPORTAMENTO DIANTE A RADIAÇÃO UV

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de mestre em Engenharia.
Área de Concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS
Orientadora:
Prof[a]. Dr[a]. Nicole Raymonde Demarquette

SÃO PAULO
2009

Fernandes, Laércio Lima
Obtenção da blenda Polipropileno reprocessado/Poliestireno de alto impacto e seu comportamento diante a radiação UV.
São Paulo 2008
L.L. Fernandes. São Paulo 2009. p.112

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
1.Blenda 2. Fotodegradação 3. Polipropileno. 4. Poliestireno de alto impacto
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II.t.

“Desistir é a saída dos fracos
Persistência é a saída dos fortes”

AGRADECIMENTOS

À profª. Drª. Nicole Raymonde Demarquette pela orientação, paciência, pela grande amizade e confiança durante o decorrer deste trabalho. Obrigado professora por estar sempre preocupada comigo e com as minhas lutas.

A CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de mestrado.

Ao Drº. Guilhermino Fechine por me orientar também nesse trabalho; Guilhermino realmente você foi uma pessoa que me ensinou muito e principalmente teve a pachorra com as minhas limitações sobre determinados assuntos. E nunca se negou a me ensinar, muito obrigado mesmo.

Ao Profº. Dr. Luiz Henrique Catalani, do Instituto de Química da USP, que aceitou participar da banca e que além disso contribuiu com suas observações e correções a este trabalho na ocasião do exame de qualificação. Agradeço também ao pessoal do seu laboratório.

Ao Profº. Dr. Douglas Gouvêa, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, pela utilização do equipamento de Espectroscopia de Infravermelho FTIR.

Aos amigos do Laboratório de Análise e Processamento de Polímeros: Roberta (pelas dicas), Cássia (a pessoa que tanto me ajudou tirando duvidas e participando de congressos, valeu!!), Adriana (pela grande ajuda), Ticiane (pela experiência e inteligência que muito me inspirou), Patrícia (pelas conversas), Marcio (sempre disposto a me ajudar e fazer os ensaios reológicos para esse trabalho, valeu amigo), Camila (pelo carinho e ajuda), Leicita (conversas), Douglas (Valeu irmão pelos ensaios de FTIR e pelas nossas conversas e planos, valeu!), Pedro, Caio, Ana, Vivian, Paulo, Jorge, Danilo, Silvelton, Paty (eterna chefinha) e ao pessoal do MEV em particular o Vinicius pela força. Obrigado a todos vocês pela amizade. Aos estagiários do laboratório Kleber e Luan pela amizade e que muito me ajudaram no dia-a-dia.

E, finalmente, a minha família, meus pais (Laércio e Maria) ao (Givanildo “Giva”) aos meus irmãos (Carlos e Vitor). Agradeço também aos meus alunos e amigos da academia que sem dúvidas tornaram-se minha família dentro e fora dos tatames. A TODOS MUITO OBRIGADO.

RESUMO

A utilização da tecnologia de produção de blendas poliméricas sempre está relacionada com a soma das características individuais de cada um dos componentes da blenda. No caso específico da blenda polipropileno - PP e poliestireno de alto impacto - HIPS esta relação está mais especificamente relacionada com a melhoria na propriedade de resistência ao impacto do PP. Contudo, outras propriedades também devem ser avaliadas. Um outro fator bastante importante é como esta blenda se comportará diante situações reais de uso, por exemplo, exposição à radiação UV. Este trabalho apresenta as propriedades mecânicas e morfológicas da blenda PP/HIPS na composição 90/10, 80/20 e 70/30, sendo que na obtenção dessa blenda utilizou-se dois tipos de polipropileno, um previamente termodegradado (PPreprocessado) e outro virgem (PPv). Foram testados na blenda três tipos de compatibilizantes (SBS, SEBS e PP-g-PS) com o intuito de melhorar a adesão entre as fases. Além disso esse trabalho apresenta os efeitos da radiação UV nas blendas e nos componentes que a formam. Os materiais foram expostos a radiação artificial e foram caracterizados quanto as suas modificações químicas, físicas e mecânicas. As superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto foram também analisadas. Por meio dos resultados obtidos pode-se perceber que a mistura PP/HIPS apresenta imiscibilidade entre seus componentes e que a diferença entre os dois tipos de PP resulta em diferentes valores para as propriedades das misturas. Entre os compatibilizantes adicionados o SBS foi o que proporcionou melhores resultados. Ao se analisar a influência da radiação UV nos componentes que formam as blendas PP/HIPS observou se que o PPrep e o PPvir se mostraram sensíveis ao processo degradativo. As propriedades dos materiais diminuíram drasticamente sob efeito da radiação UV. Entretanto quando foram estudados os efeitos da radiação UV nas propriedades das blendas PP/HIPS e o PPrep/HIPS foi observado que as blendas com maiores proporções de HIPS foram mais fotoestáveis, ou seja, as blendas tiveram menores perdas nas propriedades com o tempo de exposição.

ABSTRACT

Polymer blend technology is always related with a synergism between the individual properties of the components of the blend components. In the specific case of the polypropylene (PP) and high impact polystyrene (HIPS) blend, this relation is based on the impact strength improvement of PP. However, other properties should also be evaluated. Another important factor is the blend behavior upon real use conditions, such as UV radiation exposure. The mechanical and morphological properties of PP/HIPS blends are presented in this work. Two types of polypropylene were used during the blend preparation: one previously thermodegraded (reprocessed PP) and another virgin (PPv). In addition, UV radiation effects on the blends and on their components are shown. The materials were exposed to artificial radiation, and this exposure was characterized by means of chemical, physical and mechanical modification, as well as by fracture surface analysis. The results showed that the PP/HIPS blend presents immiscibility between its components. The difference between the two polypropylenes used resulted in differences in the blends properties. Besides that, the blends with higher HIPS content showed greater photostability when exposed to UV radiation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....ix
LISTA DE TABELAS.....xiii
LISTA DE ABREVIAÇÕES.....xiv

CAPÍTULO 1 - Introdução..... 1
1.1 Objetivo Geral..... 2
1.2. Objetivos Específicos 2
1.3. Organização do Trabalho 4
CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica 5
2.1. Misturas poliméricas..... 5
2.1.1. Composição da blenda..... 6
2.1.2. Condições de processamento 6
2.1.3. Propriedades Reológicas..... 6
2.2. Estado da Arte das blendas contendo PP, PS e HIPS 7
2.4. Fotodegradação..... 15
2.5 Estado da Arte de fotodegradação do PP 20
2.6 Estado da Arte de fotodegradação do PS e do HIPS 26
2.7 Estado da Arte de degradação de Blendas 30
CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos 32
3.1. Materiais utilizados 32
3.2. Obtenção das misturas poliméricas..... 32
3.3. Métodos utilizados..... 33
3.3.1 Preparação do PP reprocessado e das blendas 33
3.3.2 Injeção do PP reprocessado e das blendas 34
3.3.3 Ensaio de tração..... 34
3.3.4 Ensaio de Impacto..... 34
3.3.5 Morfologia Eletrônica de Varredura - MEV 34
3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR 35
3.3.7 Medidas de Índice de Fluidez – MFI..... 35
3.3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC..... 35
3.3.9 Fotodegradação..... 36

CAPÍTULO 4 - Resultados obtidos e discussão 37
4.1- Estudo da obtenção das Blendas PP/HIPS 37
4.1.1- Obtenção do Polipropileno Reprocessado (Degradado) 37
4.1.2- Obtenção das Blendas PP/HIPS 39
4.1.3- Influência da adição de compatibilizante na blenda PPrep/HIPS .. 41
4.1.3.1 Avaliação das Propriedades Mecânicas 42
4.3.2 Morfologia das blendas observadas por Eletrônica de Varredura das Blendas Poliméricas 44
4.2 Estudo da Fotodegradação das blendas PP/HIPS 49
4.3- Avaliação dos Componentes Individuais 50
4.3.1 Avaliação das Propriedades Mecânicas 50
4.3.2 Avaliação das Modificações Químicas durante o Processo Fotodegradativo utilizando FTIR 55
4.3.3 Avaliação das propriedades Térmicas através da Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC 58
4.3.4 Avaliação das superfícies de fratura dos corpos-de-prova de impacto expostos à radiação UV através Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV 59
4.5- Avaliação da Blenda PPv/HIPS diante a radiação UV 65
4.6- Influência do compatibilizante SBS na fotodegradação da blenda PPrep/HIPS 79
4.6.1 Avaliação da blenda PPrep/HIPS/SBS 79
4.6.2 Avaliação das Modificações Químicas durante o Processo Fotodegradativo através de FTIR 85
4.4.3 Avaliação das propriedades Térmicas através da Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC 85
4.6.4 Avaliação das superfícies de fratura do corpos-de-prova de impacto expostos à radiação UV através Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV 87
CAPÍTULO 5 - Conclusão 91
CAPÍTULO 6 Referências Bibliográficas 93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Processos de degradação de polímeros. 15
Figura 2.2: Possíveis fenômenos em moléculas excitadas. 16
Figura 2.3: Espectro de absorção de radiação de vários polímeros. 19
Figura 3.1: Espectros das lâmpadas utilizadas na câmara de envelhecimento..... 36
Figura 4.1: Gráfico de Tensão x Deformação do PPrep, PPv e HIPS 40
Figura 4.2: Morfologias das blendas sem compatibilizante PPrep/HIPS não degradadas no aumento de 5000X: (a) PPrep/HIPS 70/30; (b) PPrep/HIPS 80/20; (c) PPrep/HIPS 90/10. 45
Figura 4.3: Morfologias das blendas PP/HIPS com adição de compatibilizante não degradadas no aumento de 2000X: (a) PP/HIPS/PP-g-PS 70/30; (b) PP/HIPS/PP-g-PS 80/20; (c) PP/HIPS/PP-g-PS 90/10; 46
Figura 4.4: Morfologias das blendas sem compatibilizante PP/HIPS não degradadas no aumento de 2000X: (a) PP/HIPS/SBS 70/30; (b) PP/HIPS/SBS 80/20; (c) PP/HIPS/SBS 90/10; 47
Figura 4.5: Morfologias das blendas sem compatibilizante PP/HIPS não degradadas no aumento de 2000X: (a) PP/HIPS/SEBS 70/30; (b) PP/HIPS/SEBS 80/20; (c) PP/HIPS/SEBS 90/10. 48
Figura 4.6: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Módulo de Elasticidade para o HIPS, PPv e PPrep. 51
Figura 4.7**:** Efeito do tempo de exposição nos valores médios da Tensão Máxima para o HIPS, PPv e PPrep. 52
Figura 4.8: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Alongamento na Ruptura para o HIPS, PPv e PPrep. 52
Figura 4.9: Efeito do tempo de exposição nos valores médios de Resistência ao Impacto para o HIPS, PPv e PPrep. 53
Figura 4 10: Efeito do tempo de exposição no MFI do PPv, PPrep e do HIPS. 55
Figura 4.11**:** Espectros de FTIR do PPrep 0 semanas (b) e 15 semanas (c) e do PPv 0 semanas (a) e 15 semanas (d). 56
Figura 4.12**:** Efeito do tempo de exposição no índice de carbonila para o PPrep e para o PPv. 57
Figura 4.13**:** Espectros de FTIR do HIPS não exposto e com um tempo de exposição de 15 semanas. 58

Figura 4.14**:** Efeito do tempo de exposição na cristalinidade do PPv (a) e do PPrep (b) e na temperatura de fusão do PPv (c) e do PPrep (d). 59
Figura 4.15**:** Esquema das regiões analisadas por MEV da secção transversal do corpo-de-prova de impacto. 60
Figura 4.16**:** Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para o PPrep exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 62
Figura 4.17**:** Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para o PPv exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 63
Figura 4.18**:** Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para o HIPS exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i) 64
Figura 4.19: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Módulo Elasticidae (GPa) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 66
Figura 4.20**:** Efeito do tempo de exposição nos valores médios de Tensão Máxima (MPa) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 67
Figura 4.21: Efeito do tempo de exposição nos valores médios no Alongamento na Ruptura (%) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 68
Figura 4.22: Efeito do tempo de exposição nos valores médios de Resistência ao Impacto (J/m) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. . 69
Figura 4 23: Efeito do tempo de exposição no MFI para a blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 71
Figura 4.24: Espectros de FTIR da blenda PPrep/HIPS na composição de 90/10 com o tempo de exposição de até 15 semanas. 72
Figura 4.25:Efeito do tempo de exposição na Cristalinidade e na Temperatura de Fusão das blendas PPrep/HIPS 70/30, 80/20 e 90/10. 74
Figura 4.26: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante 70/30 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 76
Figura 4.27: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante 80/20 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 77
Figura 4.28: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante 90/10 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 78

Figura 4.29: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Módulo de Elasticidade (GPa) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 79
Figura 4.30: Efeito do tempo de exposição nos valores médios da Tensão Máxima (MPa) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 80
Figura 4.31: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Alongamento na Ruptura (%) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 81
Figura 4.32: Efeito do tempo de exposição nos valores médios da Resistência ao Impacto (J/m) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 82
Figura 4.33: Efeito do tempo de exposição no MFI para a blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10. 83
Figura 4.34: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Alongamento na Ruptura (%) para PPrep, HIPS e para as blendas PPrep/HIPS e PPrep/HIPS/SBS na composição 70/30. 84
Figura 4.35: Espectros de FTIR da blenda PPrep/HIPS/SBS na composição 90/10 no tempo de exposição de até 15 semanas. 85
Figura 4.36: Efeito do tempo de exposição na cristalinidade (%) e na temperatura de fusão (^{0}C) para a blenda PPrep/HIPS/SBS. 86
Figura 4 37: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS/SBS 70/30 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 88
Figura 4 38: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS/SBS 80/20 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 89
Figura 4 39: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS/SBS 90/10 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i). 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2 1: Resumos de artigos para misturas de PP com PS 7
Tabela 2 2: misturas de PP com HIPS 9
Tabela 2 3: Tempos de vida dos processos fotofísicos (Rabek (1995)). 16
Tabela 2 4: Resumos dos artigos de degradação do PP 22
Tabela 2 5: Produtos formados pela fotodegradação do PS (Rabek 1995). 28
Tabela 3 1: Propriedades dos materiais utilizados..... 32
Tabela 3 2: Misturas obtidas nesse trabalho..... .33
Tabela 4.1: Comparação das propriedades do PP reprocessado e do PPvgem..... 38
Tabela 4.2:Comparação entre as propriedades das blendas PPv/HIPS e PPrep/HIPS. 41
Tabela 4.3: Resultado de Módulo Elásticidade, Tensão no Escoamento, Alongamento na Ruptura e Resistência ao Impacto da blenda PPrep/HIPS. 43
Tabela 4 4: Resumo dos materiais e dos ensaios utilizados para o estudo de fotodegradação. 50

LISTA DE ABREVIAÇÕES

DSC --------- Calorimetria Diferencial Exploratória

DRX --------- Difração de Raio-X

EPR --------- Borracha de eteno-propeno

FTIR-------- Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier.

HIPS--------- Poliestireno de alto impacto

MFI ---------- Medidas de Índice de Fluidez

MEV --------- Microscopia Eletrônica de Varredura

PPv---------- Polipropileno virgem

PPrep-------- Polipropileno reprocessado

PP-g-PS --- Polipropileno-g-Poliestireno

PP/HIPS ---- Blenda de Polipropile e Poliestireno de alto impacto

PP/PS ------ Blenda de Polipropileno e Poliestireno

PP/PEAD -- Blenda Polipropileno e Polietileno de alta densidade

PPO--------- Poli(óxido de propileno)

SEP --------- Estireno-Eteno-Propeno

SBS --------- Copolímero (estireno-butadieno-estireno)

SEBS ------ Copolímero (estireno-eteno-butadieno-estireno)

TG ---------- Termogravimetria

UV ---------- Ultra-Violeta

CAPÍTULO 1 - Introdução

O interesse no estudo das blendas poliméricas tem aumentado a cada ano. Um dos grandes motivos para esse crescimento se dá pela vantagem 1) tecnológica: as blendas possuem a capacidade de combinar as propriedades de diferentes componentes de modo a obter excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas e 2) financeira: o custo de desenvolvimento de uma blenda é menor que o custo de desenvolvimento de um novo polímero (Utracki 1989).

No entanto, o desenvolvimento das blendas poliméricas necessita que seus componentes tenham um ótimo sinergismo entre si. Para que isso ocorra deve haver uma forte interação entre os grupos funcionais dos polímeros que formam a blenda (Ultracki 1990), entretanto existe uma extrema dificuldade de se obter tal sinergismo, pois, a grande maioria das blendas não atende as condições termodinâmicas necessárias para que ocorra tal fenômeno e são imiscíveis. Uma maneira para superar tal dificuldade e a falta de adesão entre os componentes da blenda consiste da utilização de agentes compatibilizantes, por meio dos quais é possível obter uma melhoria nas propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas da blenda.

Porém o desenvolvimento de um novo material não se restringe apenas a sua obtenção, é preciso também compreender suas características físicas e químicas com o intuito de definir sua aplicação. Assim, para delinear melhor a aplicabilidade do material é necessário entender como a blenda se comportará diante situações reais de uso. Uma das maneiras para avaliar o desempenho desses materiais em situações reais de uso é expô-los à radiação UV.

Sob a ação da radiação solar os polímeros sofrem uma série de reações químicas que os levam a degradação. Em sua maioria a degradação acarreta diminuição nas propriedades mecânicas, alteração de cor e formação de fissuras devido à cisão de cadeia sofrida pelo polímero (Rabello & White 1996). Partindo dessas afirmações, fica claro que o conhecimento da deterioração causada pelo meio ambiente nas propriedades do material é um aspecto fundamental para que se possa projetar componentes adequados para as aplicações específicas. A necessidade de se prever a vida útil de produtos quando expostos à radiação UV tem incentivado muitos estudos de envelhecimento acelerado em laboratório

(Rabello & White 1996, Allen et al 1996, Waldman & De Paoli 2007, Fechine 2001), como é o caso desse trabalho.

1.1 Objetivo Geral

Devido ao grande número de peças de polipropileno produzidas, existe um grande volume desse material descartado em lixões. Este material pode ser uma nova fonte de matéria prima para a produção de novos produtos já que é sabido que o polipropileno é usado em larga variedade de produtos. Porém, esse material quando previamente degradado perde uma grande parte das suas propriedades mecânicas, como uma conseqüência das reações de cisão de cadeia geradas pela degradação. A preparação de uma blenda partindo desse material degradado com um polímero virgem é uma boa saída para recuperação de propriedades e obtenção de um produto final viável para diversas aplicações além da vantagem de diminuir o impacto ambiental. Nesse trabalho foi escolhido o poliestireno de alto impacto (HIPS) como segundo componente da blenda. Alguns trabalhos têm sido direcionados ao estudo de preparação de blendas a partir de resinas virgens destes dois polímeros (Mustafá et al 2001) e (Horak et al 1996). Entretanto o estudo da obtenção dessa blenda utilizando o PP reprocessado (degradado) e o comportamento desta blenda diante da radiação UV ainda não foi alvo de nenhum estudo científico aprofundado. Sendo assim, o objetivo principal desse trabalho é a obtenção de blendas de PP reprocessado com HIPS, avaliando o desempenho dessa blenda frente à radiação UV.

1.2. Objetivos Específicos

Dentre os objetivos específicos tem-se:

- Preparação do PP reprocessado (degradado) através de múltiplas extrusões em extrusora dupla rosca e posterior avaliação dessa degradação utilizando técnicas de espectroscopia no infravermelho, medidas de índice de fluidez e propriedades mecânicas;

- Preparação da blenda PP reprocessado/HIPS em extrusora dupla rosca em diversas proporções (90/10, 80/20 e 70/30);
- Utilização de três tipos de agentes compatibilizantes (SBS, PP-g-PS e SEBS) com o intuito de melhorar a adesão entre as fases, padronizando-se uma proporção de 10% destes em relação a fase dispersa;
- Escolha do melhor compatibilizante e melhor proporção de fases através dos resultados de propriedades mecânicas;
- Avaliação do desempenho de todas as blendas sem compatibilizante e compatibilizada (escolhida pelo item anterior) frente à radiação UV através da evolução das propriedades mecânicas (tração e impacto), modificações químicas (Espectroscopia no Infravermelho – FTIR), propriedades térmicas (Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC), variações em medidas de índice de fluidez (MFI) e mecanismo de fratura (Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV).

1.3. Organização do Trabalho

Esta dissertação está dividida em 7 partes. Após esta introdução, a parte 2, uma breve revisão bibliográfica, apresenta as misturas poliméricas, os fatores que influem nas morfologias poliméricas binárias e o estado da arte sobre blendas de PP/HIPS. Também, nesta parte 2 é apresentada uma breve revisão sobre fotodegradação, os mecanismos de fotodegradação do PP e do HIPS e o estado da arte sobre fotodegradação de blendas. A parte 3 traz os materiais e métodos utilizados. A parte 4 traz os resultados obtidos e discussões. Na parte 5 as conclusões são apresentadas e por fim a parte 6 lista as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica

2.1. Misturas poliméricas

As Blendas poliméricas são definidas como uma mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros (Utracki & Favis,1989).

Normalmente as blendas são classificadas em duas categorias: Blendas formadas de polímeros miscíveis e blendas formadas de polímeros imiscíveis. As misturas poliméricas chamadas miscíveis (formada por misturas de polímeros miscíveis) são aquelas que possuem uma única fase, já as misturas poliméricas imiscíveis (formadas por polímeros imiscíveis) possuem formação de fases distintas, como é o caso da blenda estudada nesse trabalho.

As propriedades de uma blenda polimérica dependem da qualidade da sua morfologia. Uma blenda com morfologia grossa e heterogênea pode, por exemplo, resultar em um material com propriedades mecânicas insatisfatórias. Um método para produzir uma morfologia mais fina e uniforme é o processo de compatibilização. É um método pelo qual adiciona-se um terceiro componente que irá reagir quimicamente e/ou fisicamente com os polímeros formadores da mistura.

Através dessas interações químicas e/ou físicas pode-se obter : 1) uma melhora nas propriedades mecânicas; 2) a redução do tamanho das partículas da fase dispersa (Emulsificação); 3) a melhora da adesão entre as fases; 4) a diminuição da tensão interfacial; 5) a redução da coalescência e 6) a estabilização da morfologia (Demarquette 1999).

Vale salientar que as características da morfologia de blendas poliméricas dependem de outros fatores, como:

→ Composição da blenda;

→ Condições de processamento;

→ Propriedades Reológicas (Demarquette 1994).

A seguir esses itens serão abordados brevemente já que os mesmos são bem conhecidos na literatura (Machbal &Bousmina 2006; Silva 2003; Almeida 1999; Demarquette 1994).

2.1.1. Composição da blenda

A composição desempenha forte influência na morfologia. Para uma blenda polimérica que possui uma razão de viscosidade dos seus componentes igual a 1, o componente com maior quantidade na mistura constitui a fase matriz, já o componente com menor quantidade forma a fase dispersa. A composição, aliado a outros fatores já citados, irá determinar o tamanho e a forma da fase dispersa contida na blenda. (Maiores detalhes Silva 2003).

2.1.2. Condições de processamento

Nesse trabalho utilizou-se extrusora para o processamento das blendas. Esse processo possui fortes influências na morfologia de uma blenda. Levit et al e Sundararaj et al apud Almeida 1999, propuseram um mecanismo de evolução da morfologia no processamento de blendas poliméricas por extrusão. De acordo com os autores a evolução da morfologia é dividida em cinco etapas: 1 - Ocorre à repulsão entre as moléculas da fase matriz e da fase dispersa e a formação de grãos tridimensionais de pequena espessura; 2 - Com o processamento o material sofre tensão de cisalhamento e como conseqüência terá formação de furos (buracos); 3 – Nessa etapa ocorre o crescimento desses buracos; 4 – Esses buracos acabam ocupando um grande espaço até deixar de ser uma superfície continua para formar uma morfologia em forma de fibras; 5 – Por fim dependendo de algumas variáveis tais como, composição, tensão de cisalhamento e razão entre viscosidades irá ocorrer à ruptura das fibras de modo a resultar em um equilíbrio entre a ruptura das fibras e a coalescência de gotas e conseqüentemente formando a morfologia final da blenda.

2.1.3. Propriedades Reológicas

A morfologia depende das propriedades reológicas, dos polímeros que a formam. Um fator preponderante na formação da morfologia da blenda é a razão de viscosidade da fase dispersa η_d e a viscosidade da matriz η_m. Maiores detalhes podem ser encontrados em Yee 2003.

2.2. Estado da Arte das blendas contendo PP, PS e HIPS

Devido a grande utilização do PP, PS e HIPS muitos autores têm estudado blendas formadas por esses polímeros como por exemplo PP/PS e PP/HIPS. Nas Tabelas 2.1 e 2.2 estão resumidos alguns trabalhos envolvendo tais materiais.

Tabela 2 1: Resumos de artigos para misturas de PP com PS

Blenda	Compatibilizante	Referência	Metodologia e Composição	Principais Resultados
PP/PS	SBS	Radonjic et al. (1998)	Tração Impacto MEV MET DRX 90/10 70/30 50/50 2,5;5 e 10% de SBS	• O SBS reduziu o tamanho das partículas da fase dispersa e melhorou a adesão entre as fases; • A adição de compatibilizante resultou numa melhora das propriedades mecânicas das blendas (Alongamento na ruptura e resistência ao impacto). • A adição de SBS resultou na diminuição o módulo de rigidez da blenda.

		Raghu et al. (2002)	Propriedades mecânicas MEV DSC MFI Reologia	• O compatibilizante melhorou as propriedades mecânicas da blenda; • A adição de SBS resultou em uma blenda que possui propriedades similares às propriedades adquiridas quando utiliza-se o agente compatibilizante SIS Ambos apresentam fratura dúctil; • O SBS resultou na diminuição da temperatura de fusão e de cristalização das blendas compatibilizadas; • O SBS reduziu o tamanho das partículas da fase dispersa;
		Wang et al. (2002)	Propriedades mecânicas MEV 90/10, 70/30 50/50, 30/70 20/80 2 e 10% SBS	• As blendas sem compatibilizantes sofreram uma queda nas propriedades mecânicas quanto maior a quantidade de PS; • Quando a quantidade de PS ultrapassou 70% ocorreu inversão de fases;
		Almeida (1999)		• Verificou que SBS resultou na melhora das propriedades mecânicas, porém não atuou como agente compatibilizante;
	SEBS	Nasir & Ismail (2001)	MEV 80/20 50/50 20/80 7% de SEBS	• O SEBS reduziu o tamanho da partícula da fase dispersa e aumentou a adesão entre as fases; • Na proporção 50/50 ocorre coalescência;

		Almeida (1999)	70/30 80/20 90/10 10% de SEBS	• O compatibilizante resultou em uma melhora nas propriedades mecânicas; • Obteve uma melhor adesão interfacial;
	PP-g-PS	Kim & Kwat (2003), Diaz et al. (2003 e 2005) Akim et al. (2000)		• Esses compatibilizantes também são utilizados para compatibilizar a blenda PP/PS porém eles são menos usuais devido aos menores resultados obtidos em suas propriedades quando comparados com o SBS e SEBS.
	SB e SBSBS	Raghu et al. (2002)		
	EVA	Nasir & Ismail (2001)		
	HIPS	Sciamanna et al (2001)		

Tabela 2 2: misturas de PP com HIPS

Blenda	Compatibilizante	Referência	Metodologia e Composição	Principais Resultados
PP/HIPS	SEBS	Melo et al. (2000)	Propriedades mecânicas MEV 70/30/ 2 a 7% de SEBS	• A adição do HIPS resultou em uma diminuição na resistência à tração e no alongamento de ruptura do PP; • A adição de SEBS resultou em um aumento na rigidez, na resistência ao impacto e no alongamento de ruptura da blenda; • Houve uma redução drástica no tamanho da fase dispersa;

		Santana et al. (2002)	Propriedades mecânicas MEV 6:1,6:2 e 6:3 (blenda) 5, 6 e 6,7% (SEBS)	• As blendas PP/HIPS virgem tiveram menores resistências ao impacto que as blendas PP/HIPS recicladas quando utilizou o copolímero; • As blendas recicladas mostraram melhor aderência da fase dispersa na matriz em relação as blendas virgens; • O HIPS virgem obteve melhor resistência ao impacto que o HIPS reciclado;
	SBS e SBSBS	Horák et al. (1994)	Propriedades mecânicas MEV DRX MET 20/80 19/76/5 18/72/10 17/68/15 16/64/20	• Os compatibilizantes melhoraram a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura das blendas; • Ambos os copolímeros atuaram como compatibilizantes eficientes;
		Hlavatá & Horák (1993)	DRX 80/20/5 60/40/5 40/60/5 20/80/5	• A cristalinidade do PP não teve mudanças significativas quando este foi adicionado ao HIPS; • A adição do SBS fez com que diminuísse a cristalinidade do PP;
	SB	Horák et al. (1994)	Propriedades mecânicas MEV DRX MET 20/80 19/76/5 18/72/10 17/68/15 16/64/20	• O SB não atuou como um bom agente compatibilizante • Os autores obteveram resultados inferiores quando comparado aos copolímeros SBS e SBSBS

	SEP	Carvalho et al.	Propriedades mecânicas	• A adição do HIPS diminui a resistência à tração no escoamento e na ruptura do PP; • O copolímero não exerceu nenhuma influencia significativa na blenda

Obs.: Significado das siglas utilizadas nas tabelas 2.1 e 2.2:

PP: Polipropileno, HIPS: Poliestireno de alto impacto, SEBS: Copolímero (estireno-eteno-butadieno-estireno), SBS: Copolímero (estireno-butadieno-estireno), SBSBS: Copolímero (estireno-butadieno-estireno butadieno-estireno), SB: Copolímero (estireno-butadieno),SEP: Copolímero (estireno-eteno-propeno), PP-g-PS: Polipropileno-g-Poliestireno, EPR: Borracha (eteno-propeno), EVA: Poli (etileno-co-acetato de vinila), PS: Poliestireno, MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura, DRX: Difração de Raio-X, MET:Microscopia Eletrônica de Transmissão, MFI: Medidas de Índice de Fluidez.

Pode ser visto nas Tabelas 2.1 e 2.2 que na maioria dos estudos sobre PP/PS e PP/HIPS os autores utilizam algum tipo de compatibilizante com o objetivo de otimizar o sinergismo entre seus componentes e melhorar as propriedades mecânicas das mesmas. Em particular, vários compatibilizantes tais como SBS, SEBS foram utilizados. As conclusões principais em função dos vários compatibilizantes são revistas abaixo.

Nas blendas PP/PS quando se utilizou o SBS como agente compatibilizante percebeu-se que o copolímero reduziu as partículas da fase dispersa, e melhorou a adesão superficial (Randonjic et al 1998). Outros autores também verificaram que a adição do SBS na blenda PP/PS proporcionou uma melhoria nas propriedades mecânicas (Randonjic et al 1998; Wang et al 2002), como por exemplo, no alongamento na ruptura e aumentou a resistência ao impacto em relação às blendas sem compatibilizantes, isso devido não só por causa da atividade interfacial, mas também pela mudança estrutural do PP (tamanho do esferulitos) resultante da presença do compatibilizante. Por outro lado o SBS reduziu o módulo de rigidez (Randonjic et al 1998) da blenda PP/PS. No caso da blenda PP/PS sem nenhum tipo de compatibilizante as propriedades mecânicas, como alongamento na ruptura, tensão máxima e resistência ao impacto sofreram uma queda quanto maior a quantidade de PS. Quando a quantidade de PS ultrapassou 70% da composição da blenda ocorreu inversão de fase (Wang et al 2002), ou seja, a fase matriz tornou-se

a menor fase contínua e a fase dispersa torna-se a maior fase contínua (Sperling 1997).

Outro estudo (Raghu et al 2002) mostrou que a resistência ao impacto da blenda PP/PS/SBS foi similar ao da blenda PP/PS/ estireno–isopreno–estireno (SIS). Neste caso, ambas as blendas, apresentaram fratura dúctil, porém, as blendas com SIS possuíram melhor propriedade no alongamento na ruptura (Raghu et al 2002).

Um compatibilizante também utilizado nas blendas PP/PS é o SEBS. Os estudos conduzidos por vários autores mostraram que o SEBS proporciona na blenda uma melhoria na resistência mecânica, permite uma redução do tamanho da partícula da fase dispersa e aumenta a adesão entre as fases. Porém a fase dispersa da (PS) blenda sem o compatibilizante, sofreu coalescência na proporção 50/50 devido a alta concentração da fase dispersa (Nasir & Ismail 2001).

Embora os dois copolímeros, SBS e SEBS, otimizaram as propriedades mecânicas da blenda PP/PS, o SEBS pode agir como agente compatibilizante e o SBS não. Isso porque além do SEBS promover melhorias nas propriedades mecânicas esse copolímero fez com que as blendas sofrem ruptura somente em altas deformações demonstrando que o SEBS possibilita uma melhor adesão interfacial, e com o SBS a blenda não demonstra o mesmo comportamento (Almeida 1999).

Existem outros tipos de materiais que foram adicionados ao PP/PS com o intuito de compatibilizar e melhorar as propriedades da blenda. Em particular podemos citar o : PP-g-PS, borracha de eteno-propeno (EPR), EVA, estireno-eteno-propeno (SEP), HIPS. Todavia esses materiais são menos usuais nas blendas PP/PS devido aos resultados menos eficientes obtidos em suas propriedades quando comparados ao SBS e ao SEBS. Pode-se citar, por exemplo, a adição do HIPS no PP/PS em que o poliestireno de alto impacto não possibilitou nenhuma melhora na adesão interfacial e nas propriedades mecânicas. O HIPS atuou apenas como um agente tenacificador, ou seja, proporcionou um aumento na resistência ao impacto. Isso ocorreu provavelmente, pela presença do polibutadieno contido no HIPS (Sciamanna et al 2001).

Os compatibilizantes utilizados na blenda PP/HIPS não diferem tanto daqueles utilizados para a blenda PP/PS, já que ambos os materiais possuem algumas similaridades químicas e físicas que possibilitam a utilização dos mesmos compatibilizantes. É conhecido que os valores das propriedades mecânicas da

blenda PP/HIPS sem compatibilizante ficam abaixo aos dos componentes individuais, o que demonstra a incompatibilidade do sistema, e que a adição do HIPS diminui a resistência à tração no alongamento e na ruptura do polipropileno devido à falta de sinergismo entre as fases (Melo et al 2000). Alguns estudos verificaram a influência dos copolímeros SB, SBS e SBSBS como compatibilizantes para essa blenda. As blendas com tribloco (SBS) e pentabloco (SBSBS) tiveram os melhores valores na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura em relação ao dibloco (SB) (Horák et al 1994). A cristalinidade do PP não teve mudanças significativas quando foi adicionado o HIPS, porém quando acrescentou o SB e o SBS na blenda houve uma pequena diminuição na cristalinidade do PP (Hlavatá & Horák, 1993).

O SEBS foi também utilizado como compatibilizante da blenda PP/HIPS. A adição desse copolímero elevou a rigidez, a resistência ao impacto e o alongamento na ruptura da blenda e houve uma redução drástica no tamanho da fase dispersa (Melo et al 2000). No seu estudo Santana et al 2003 também compararam a influência da adição de SEBS em blendas obtidas com polímeros virgens e reciclados oriundos de garrafas de água mineral. Os autores observaram que as blendas recicladas possuem melhor resistência ao impacto do que as blendas virgens. Esse resultado foi atribuído ao fato das blendas recicladas foram obtidas a partir de garrafas de água mineral com diferentes grades de PP virgem (Santana et al 2003).

Existem também outros tipos de compatibilizantes utilizados na blenda PP/HIPS, como por exemplo, o copolímero estireno-eteno-propeno aonde a adição desse compatibilizante não exerceu nenhuma influência na resistência a tração e no alongamento na ruptura, entretanto o copolímero gerou aumentos significativos na resistência ao impacto da blenda (Carvalho et al.)

.

2.3. Degradação de Polímeros

A degradação de polímeros é um processo físico-químico ocasionado por vários fatores externos (ambiente, temperatura, etc) levando a uma diminuição das propriedades do material (Rabello 2000). O processo de degradação normalmente ocorre simultaneamente por mais de um processo (Rabello 2000) e estes processos dependem de 4 fatores (Allen 1995): condições ambientais, tipo de polímero, condições históricas de processamento e estrutura do polímero.

Nos materiais poliméricos a degradação entre outras coisas gera fissuramento, descoloração, diminuição nas propriedades mecânicas e perda de brilho. Essas modificações são conseqüências de algumas reações químicas sofridas pelos polímeros, tais como:

• cisão de cadeia;

• reações de reticulação;

• formação de diferentes grupos químicos devido às reações de oxidação;

• degradação ou eliminação de aditivos presentes.

Análogo a isso os processos de degradação também ocorrem por diversas maneiras e são classificados como (Allen (1995)): fotodegradação, fotooxidação, degradação fototérmica, degradação termooxidativa, fotólise, fotohidrólise além da degradação radioativa e a biodegradação. A Figura 2.1 resume alguns dos principais processos.

A fotodegradação e a fotooxidação são processos que envolvem degradação do material através dos raios ultravioleta em uma atmosfera que contem oxigênio (Allen 1995). A degradação fototérmica ocorre por meio da radiação UV a uma temperatura inferior a temperatura necessária para a degradação puramente térmica (Allen 1995). A degradação termooxidativa é o processo causado pelo oxigênio atmosférico ou outro oxidante iniciado por processos térmicos, normalmente essa degradação ocorre durante o processamento (Rabello (2000)). A fotólise é o processo de degradação que ocorre através da absorção da radiação UV pela cadeia polimérica e não por impurezas ou aditivos presentes na composição. A fotohidrólise é a degradação do polímero hidrolisável submetido à radiação UV e alta umidade, normalmente ocorre em poliésteres (Allen1995). Existe também a biodegradação que é a decomposição do polímero através dos microorganismos tais como: bactérias e fungos. (Rosa & Pântano 2003). A degradação por alta energia é o processo que se dá pelos efeitos dos raios-X, elétrons de alta energia ou raios gama os quais resultam principalmente na formação de reticulação. É válido salientar que apesar de possuir algumas semelhanças a fotodegradação e a degradação de alta energia contém diferenças. A radiação de alta energia possui uma penetração maior e sua absorção pelas moléculas é homogênea, já a absorção da radiação UV não é homogênea porque ela ocorre diferentemente por grupos químicos distintos (Fechine (2001)). A degradação térmica é o processo de ruptura de ligações devido unicamente ao efeito da temperatura com ausência de oxigênio,

a energia térmica causadora da radiação deve ser superior à energia das ligações intramoleculares (Rabello (2000)). A degradação mecânica é o processo pelo qual ocorre quebra de ligações químicas através por esforços mecânicos (Waldman (2006)). A união desses dois processos térmica e mecânica gera a degradação termomecânica. A degradação oxidativa é um processo que se inicia pela ruptura das ligações químicas através de outros fatores (tensão mecânica, fotólise) no qual serão gerados radicais livres que serão capazes de reagir com o oxigênio. A junção do processo térmico com o processo oxidativo gera a degradação termooxidativa.

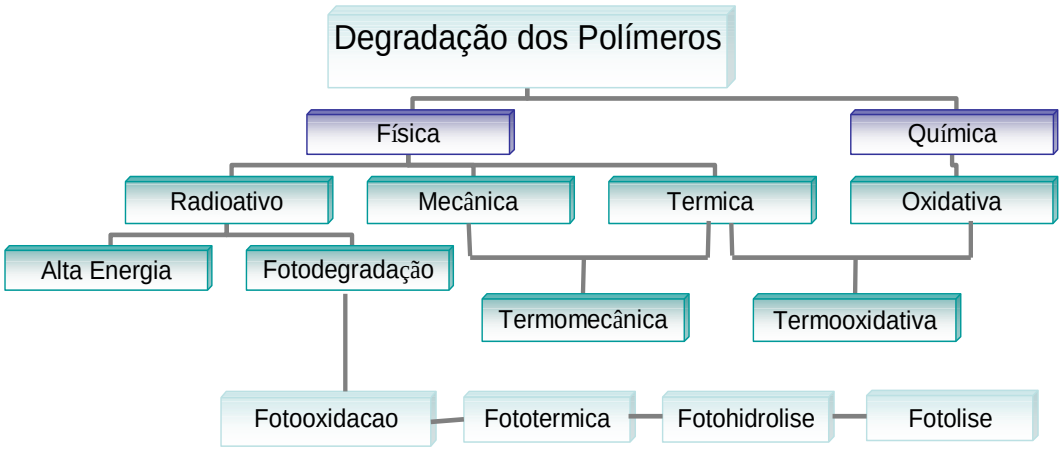


Figura 2.1: Processos de degradação de polímeros.

A seguir será mais bem discutido a processo de Fotodegradação, uma vez que esse é processo de degradação será alvo do estudo dessa dissertação.

2.4. Fotodegradação

A Fotodegradação é um importante processo de degradação, pois, a maiorias dos produtos estão constantemente expostos aos raios ultravioletas. Os comprimentos de onda da radiação que atinge a superfície terrestre são superiores a ~290nm, e a maioria dos polímeros não absorvem a radiação nessa faixa de comprimento de onda, mesmo assim eles sofrem conseqüências da fotodegradação. Isso ocorre devido à absorção da radiação UV (comprimento de 290nm) pelas impurezas denominadas grupos cromóforos, provenientes de resíduos de catalisadores da polimerização e/ou do processamento (Carlsson & Wiles 1976). Na degradação fotoiniciada a energia proveniente da radiação ultravioleta é absorvida

pelos grupos cromóforos. A partir disso, a molécula passará para o estado excitado e é através desse estado a energia da molécula será dissipada pelos seguintes processos:

1 – Radioativo: Luminescência (Fluorescência e Fosforescência);
2 – Não Radioativo: Conversão interna e cruzamento entre sistemas;
3 – Supressão de Energia
4 – Processo de dissociação (clivagem) (Rabek (1995)).

Esses processos podem gerar cisões de ligação química e dar início ao processo de degradação. Na Figura 2.2 está uma representação simples de como é gerado o fenômeno fotofísicos na molécula.

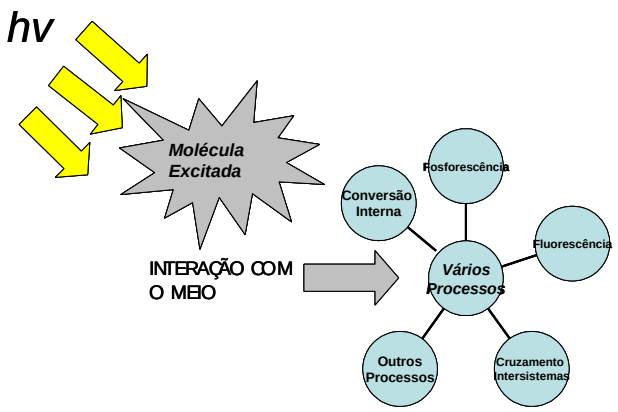


Figura 2.2: Possíveis fenômenos em moléculas excitadas.

Um fator importante que decide qual processo irá ocorrer é o tempo de vida dos estados eletronicamente excitados. Na Tabela 2.3 estão os tempos de vida para os processos fotofísicos citados.

Tabela 2 3: Tempos de vida dos processos fotofísicos (Rabek (1995)).

Etapa	Processo	Tempo de vida (s)
1 Excitação	$S_0 + hv \rightarrow S_1$	10^{-15}
2 Conversão Interna (CI)	$S_1 \rightarrow S_0 + \Delta$	10^{-11} a 10^{-14}
3 Emissão fluorescente (F)	$S_1 \rightarrow S_0 + hvf$	10^{-6} a 10^{-11}
4 Cruzamento Intersistema (CIS)	$S_1 \rightarrow T + \Delta$	10^{-8} a 10^{-11}
5 Cruzamento Intersistema (CIS)	$T_1 \rightarrow T_0 + \Delta$	10^{-11} a 10^{-14}
6 Emissão fosforescente (P)	$T_1 \rightarrow S_0 + hvp$	10^{2} a 10^{3}

Como pode ser visto esses processos possuem diferentes tempos de vida e quanto menor o tempo de vida maior a probabilidade de ocorrer o processo (Rabek(1995)). A degradação do polímero só irá ocorrer quando acontecer o processo de clivagem e conseqüentemente iniciará as reações químicas de degradação.

Os mecanismos de fotodegradação são bem conhecidos (Rabek (1995), Carlsson & Wiles (1975), Allen (1995)). De acordo com esses autores o processo de degradação ocorre em 3 etapas: Iniciação, Propagação e Terminação.

Na iniciação ocorre basicamente a absorção da radiação, reação do radical livre formado com o oxigênio e a formação de novos radicais livres. Os polímeros PH contendo grupos cromóforos formam um macroradical Alquila (P•) resultante da quebra de ligação entre os carbonos (reação 1). Dessa forma o macroradical (P•) reage com o oxigênio gerando o radical Peroxila (POO•), (reação 2)

$$PH \xrightarrow{h\nu, O_2} P^{\bullet} + {}^{\bullet}OOH \quad \text{(Reação 1)}$$

$$P^{\bullet} + O_2 \rightarrow POO^{\bullet} \quad \text{(Reação 2)}$$

A partir do radical peroxila inicia-se a 2ª etapa. O radical Peroxila propaga a reação de degradação reagindo com o hidrogênio da mesma molécula, formando um outro macroradical e um hidroperóxido (reação 3). Em seguida ocorre a decomposição do hidroperóxido, formado na reação 3, em um radical alcoxila (PO•) e um radical hidroxila (HO•) (reação 4). Os hidroperóxidos e seus produtos de decomposição são os principais responsáveis pelas mudanças na estrutura molecular dos polímeros no qual reflete nas mudanças físicas (por exemplo: amarelecimento e perda de transparência) e em perdas nas propriedades mecânicas (tração, alongamento, impacto, etc.) (Martins (1999)).

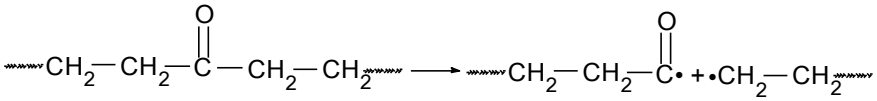
$$POO^{\bullet} + PH \rightarrow P^{\bullet} + POOH \quad \text{(Reação 3)}$$

$$POOH \xrightarrow{h\nu} PO^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \quad \text{(Reação 4)}$$

A partir dessa etapa o polímero poderá formar grupos carbonilas. A formação desses grupos faz ocorrer a fotólise da cetona, já que a mesma absorve radiação

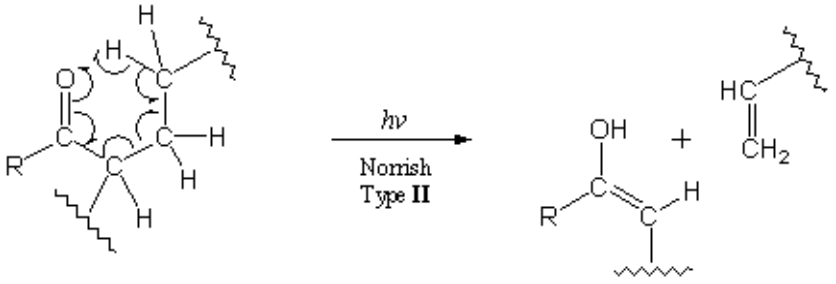
UV. A fotólise da cetona origina-se de 2 reações principais conhecidas como Norrish I (reação 5) e Norrish II (reação 6). Assim a cadeia principal é rompida e conseqüentemente as propriedades físicas do polímero são afetadas gerando uma queda considerável na resistência mecânica do material tornando os frágeis.

Norrish Tipo I



(Reação 5)

Norrish Tipo II



(Reação 6)

Por fim ocorre a última etapa: a Terminação. Devido a grande concentração de radicais contidos no polímero esses radicais podem se recombinar formando grupos não radicalares e interromper o processo degradativo. As reações de terminação podem ocorrer de diversas maneiras (reações 7 a 10) tais como:

$P^{\bullet} + P^{\bullet} \rightarrow$ P-P , na ausência de O_2 (Reação 7)

$P^{\bullet} + PO^{\bullet} \rightarrow$ POP (Reação 8)

$P^{\bullet} + POO^{\bullet} \rightarrow$ POOP (Reação 9)

$PO^{\bullet} + PO^{\bullet} \rightarrow$ POOP (Reação 10)

Vale salientar que a degradação depende do tipo de polímero e principalmente da radiação, na qual, esse polímero está sendo submetido. Apesar do comprimento de onda da radiação UV que incide na terra ser > 290 µm existe um grupo de polímeros que sofrem degradação mesmo não absorvendo esse

comprimento de onda, isso ocorre devido a presença de grupos cromóforos provenientes de resíduos e/ou impurezas de síntese ou gerados durante o processamento (degradação termo-mecânica). Encontram-se nesse grupo as poliolefinas,poliamidas e poliacetais.

Porém, existe outro grupo de polímeros que absorve radiação UV diretamente da luz solar exemplo disso são o PET e os PU's (poliuretanos). A Figura 2.3 (Allen (1995)) mostra a absorbância de alguns polímeros e demonstra o comprimento de onda da radiação na qual esses polímeros absorvem em função da intensidade da luz solar ao meio dia (linha pontilhada). Percebe-se que os polímeros como PP, PVC, PE não absorvem a energia no comprimento de onda acima de 300 nm. Já os polímeros como PET, PU são materiais que absorvem comprimento de onda acima de 300nm (Allen (1995)).

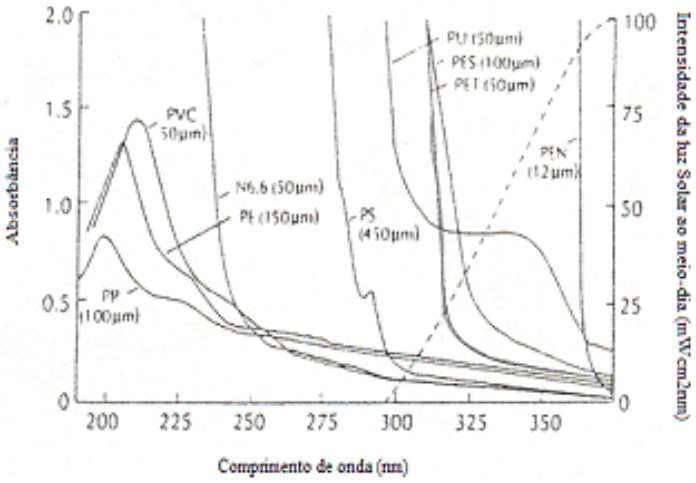
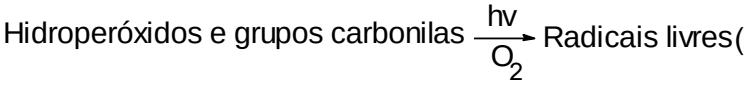


Figura 2.3: Espectro de absorção de radiação de vários polímeros.

Por isso é de extrema importância não só o conhecimento do tipo de polímero e de suas características mas também o conhecimento do tipo de radiação no qual o mesmo está sendo submetido. Sabe-se que as diminuições das propriedades físicas de uma macromolécula são devido à quebra de ligações químicas. Para que isso aconteça é necessário que a radiação tenha energia suficiente para que essas quebras ocorram e conseqüentemente degradar o material.

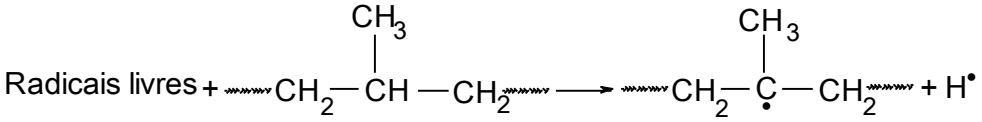
2.5 Estado da Arte de fotodegradação do PP

O mecanismo de degradação do PP é bem conhecido e encontram-se diversas publicações sobre o assunto (Carlsson & Wiles (1976), Rabek (1995), Allen (1995)). Aqui será mostrado de maneira suscita o mecanismo de fotodegradação do polipropileno. A fotodegradação do polipropileno se dá por um conjunto de reações que tem a cisão de cadeia como conseqüência principal. Inicialmente se faz necessário a geração de radicais livres provenientes da absorção da radiação UV por algum grupo cromóforo presente na massa polimérica (Reação 11).

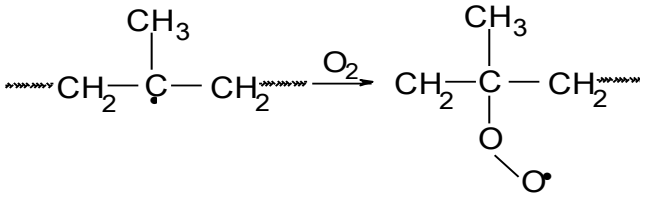


(Reação 11)

Na seqüência esses radicais reagem com o polímero e inicia-se o processo degradativo (reações 12 a 17)

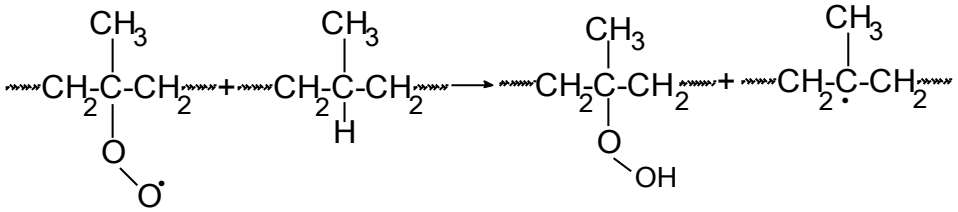


(Reação 12)



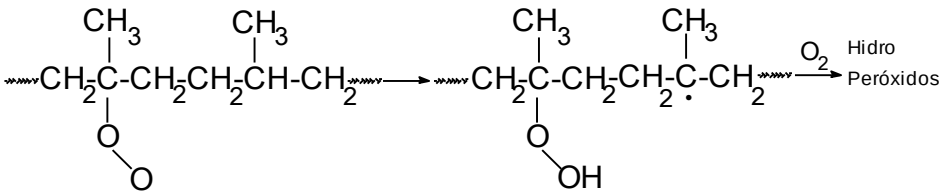
(Reação 13)

Intermolecular



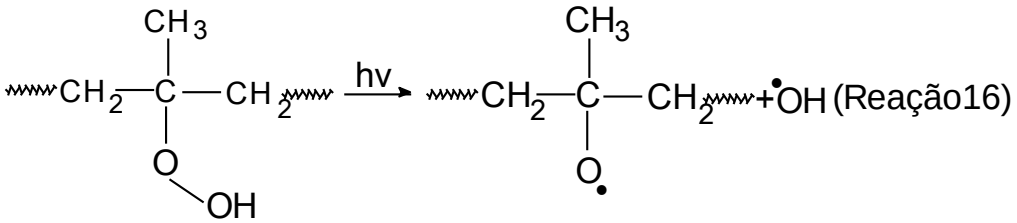
(Reação 14)

Intramolecular

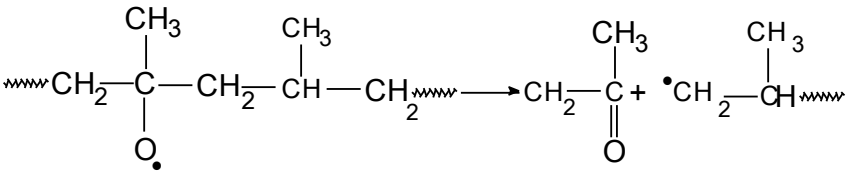


(Reação 15)

Formação de carbonila a partir de hidroperóxido



(Reação16)



(Reação 17)

Esquema 2.1 – Reações de fotooxidação do PP (Carlsson & Wiles (1976) e Allen (1995)).

Na reação 12 ocorre a reação do radical livre gerado pela reação 11 com a cadeia do polímero acarretando quebra homolítica da ligação entre C e H do carbono terciário. Pode-se perceber que na reação 13 ocorre quebra de cadeia através dos radicais PPO devido a autooxidação do PP (Reação 13). As reações 14 e 15 mostram a formação de grupos hidroxila. A partir da formação ocorre quebra de cadeia por meio da fotoclivagem de hidroperóxidos (Reação 16). E por fim ocorre a formação de grupos de carbonila. A Tabela 2.4 são mostrados alguns trabalhos sobre as conseqüências físicas e químicas do PP quando este sofre degradação fotodegradativa e termooxidativa.

Tabela 2 4: Resumos dos artigos de degradação do PP

Material	**Referência**	**Degradação**	**Metodologia**	**Principais Resultados**
PP	Rabello & White 1997	Fotodegradação UVA-340 λ- 290-320nm	DSC DRX GPC FTIR Propriedades Mecânicas	• Perdas das propriedades mecânicas são resultantes de cisão de cadeias atadoras (cadeias que participam de mais de uma lamela cristalina); • Há um aumento na cristalinidade durante a exposição, que provoca a formação de fissuras superficiais; • Corpos de prova feitos por compressão tiveram maiores perdas das propriedades mecânicas, tais como, resistência a tração e impacto); • Devido a ausência de oxigênio no interior das amostras a fotodegradação do PP ocorre preferencialmente na superfície.

		Fotodegradação UVA-340 λ- 290-320nm parte I	DSC DRX GPC FTIR Propriedades Mecânicas MEV	• Houve uma diminuição da massa molar do PP e um aumento no índice de carbonila quando exposto a UV; • O grau de cristalinidade varia com a profundidade de degradação da amostra. Quanto maior a profundidade maior a cristalinidade; • Até 3 semanas de exposição a quimicristalização ocorre apenas na superfície.

	Sánchez et al 1996	Degradação Termomecânica através de uma extrusora	FTIR GPC MFI	• A polidispersidade e o peso molecular foram reduzidos com o aumento dos ciclos de extrusões feito nos materiais; • Observou-se a formação de grupos carbonilas; • A degradação termomecânica causou cisão de cadeia no PP; • A viscosidade diminuiu após varias extrusões.

	Canevarolo & Babetto 2000	Degradação Termomecânica através de uma extrusora	GPC FTIR	• Com o aumento do numero de extrusões houve um crescimento no Índice de Carbonila e Índice de Saturação; • O nível de degradação depende da configuração da rosca; • Dependendo da configuração da rosca há uma diminuição na quantidade de oxigênio disponível para gerar a oxidação do polímero;
	Fechine et al 2006	Fotodegradação λ- 280-350nm	Propriedades Mecânicas DSC, MFI	• Com a fotodegradação a Resistência a Tração e o Alongamento Máximo diminuíram drasticamente independente do tipo de exposição natural ou artificial; Devido as cisões de cadeias o valor do Índice de Fluidez foi aumentado; Com a exposição há um grande aumento no Índice de Carbonila nas amostras de PP.

Com o prolongamento do tempo de exposição à radiação UV o PP sofre perda das propriedades mecânicas, como por exemplo, a diminuição na resistência a tração e no alongamento máximo do material (Fenchine, 2006) isso ocorre devido à cisão de moléculas atadoras no polímero, essas moléculas se encontram entre regiões cristalinas e amorfas dando integridade física e resistência mecânica ao polímero (Rabello & White, 1996). A degradação do polímero resulta também na perda da massa molar e no aumento do numero de grupos carbonilas que é o resultado de subprodutos das reações que ocorrem no PP durante a degradação (Rabelo & White 1996). Outra propriedade do PP que sofre mudanças com a degradação é a cristalinidade. Com a fotodegradação, o PP pode sofrer um aumento no grau de cristalinidade como resultado de cisões nas regiões amorfas do polímero, essas regiões amorfas formam pequenos segmentos que podem se reorganizar, resultando em um aumento na cristalização. Esse processo é denominado quemicristalização.

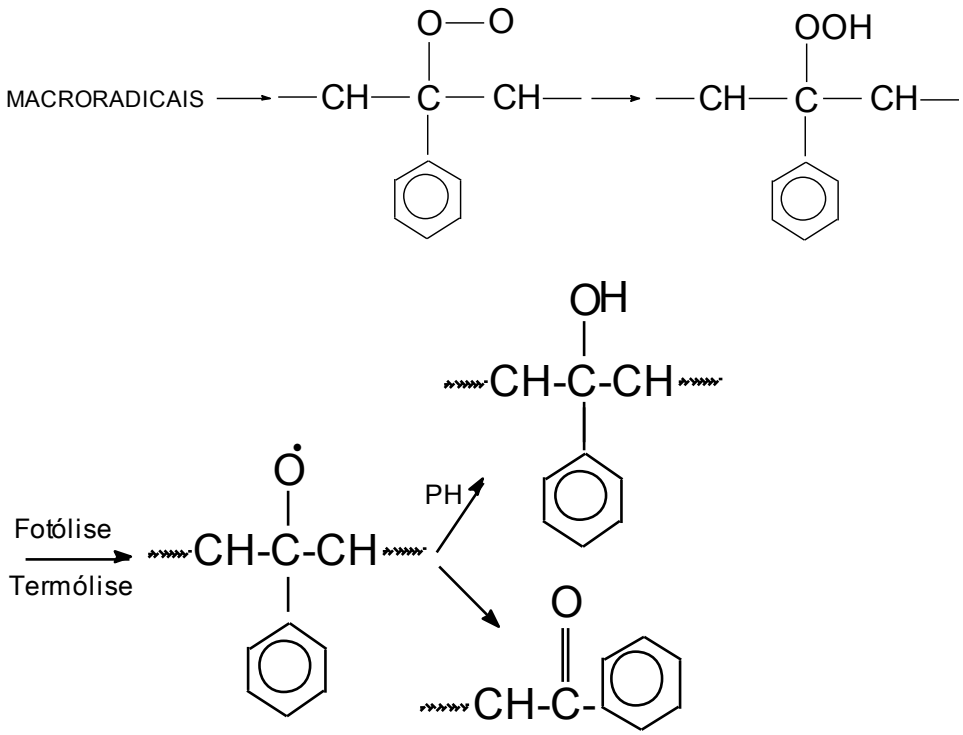
2.6 Estado da Arte de fotodegradação do PS e do HIPS

A degradação do Poliestireno de alto impacto é similar ao Poliestireno, porém, o que os diferenciam é que o HIPS possuiu uma fase borrachosa o que faz com que esse material tenha algumas particularidades no mecanismo de degradação. Por isso será revisado rapidamente o mecanismo de degradação do PS e em seguida será visto o mecanismo do HIPS.

De acordo com Waldman (2006) a degradação fotoquímica do poliestireno é iniciada pela absorção de radiação UV por parte do anel aromático, porém Gardette et al (1996) afirmaram que no comprimento de onda de 254nm a radiação é absorvida por outros grupos cromóforos provenientes de impurezas, por isso é de grande importância o conhecimento da radiação na qual o PS esta sendo submetido, porque dependendo do comprimento de onda os produtos formados poderão ser distintos (Gardette et al 1996). Vale salientar que a fotodegradação do PS pode ocorrer em uma faixa larga de comprimento de onda 254nm-400nm (Rabek, 1995). Mesma a irradiação sendo $\lambda \cong 253$nm ou $\lambda > 300$nm a fotodegradação causará inicialmente macroradicais, tais como, poliestiril e difenilpropano conforme a estrutura *a* e *b* do Esquema 2.2 seguir (Gardette et al, 1995):

Esquema 2.2: Estruturas de produtos formados pela fotodegradação do PS: Poliestiril (a) e Difenilpropano (b), (Gardette et al. 1995).

A partir da reação desses macroradicais com oxigênio são formados os radicais peroxila, que através da abstração do hidrogênio (inter e intramolecular) formam-se os grupos hidroperóxidos (Esquema 2.3). Esses grupos podem sofrer fotólise e termólise e formar os macroradicais alcoxi. Esses macroradicais alcoxi podem reagir de duas formas, uma delas é a formação de grupos hidroxila através de uma abstração de hidrogênio de uma outra molécula. A cisão β do macroradical é outra possibilidade, a qual gera a formação de grupos cetonas e acetofenonas em sua estrutura.



Esquema 2.3: Mecanismos de reação do PS. Formação de hidroperóxidos e a ocorrência de cisão de cadeia.

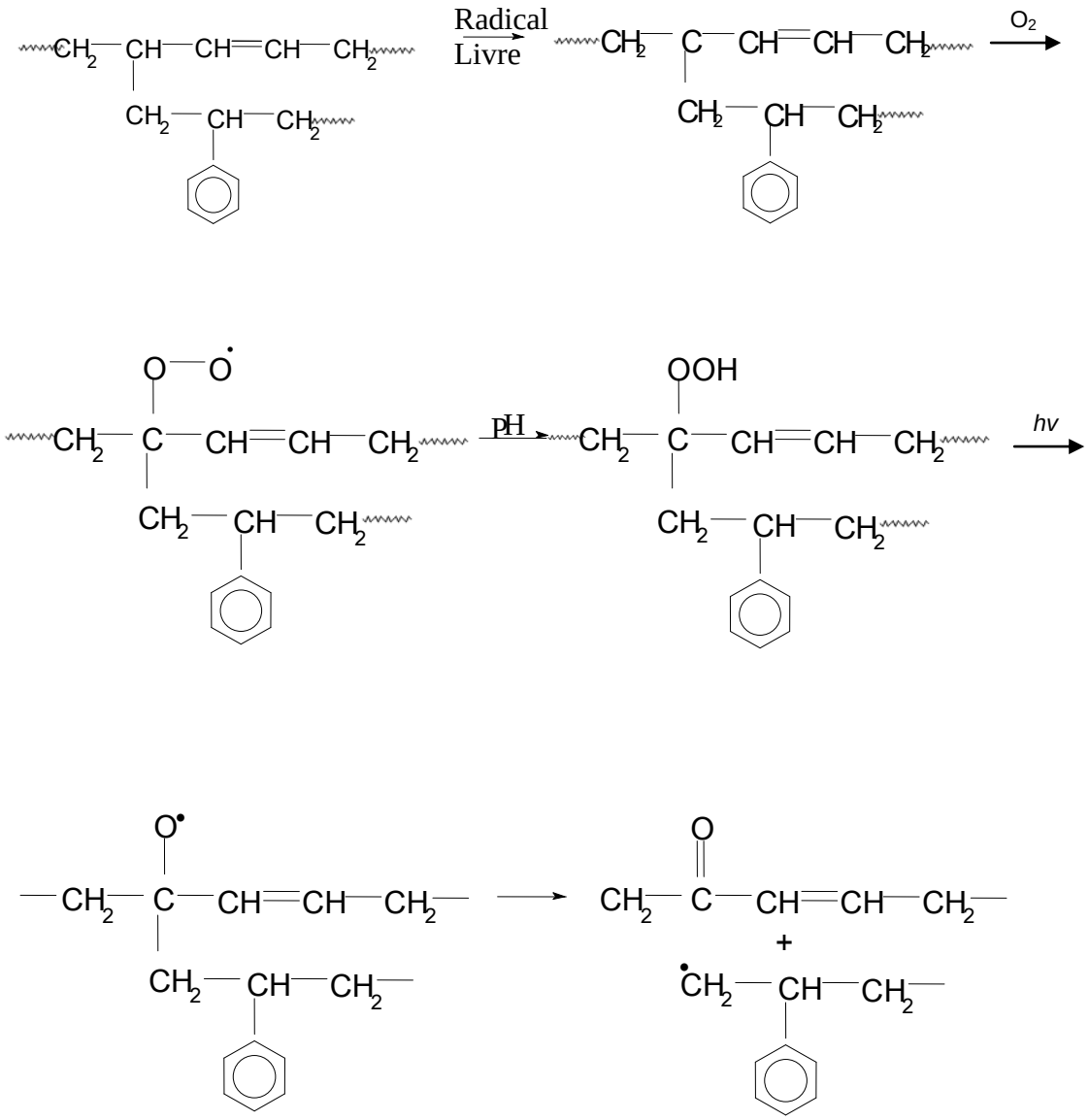
Com a formação das hidroxilas o polímero sofre cisão de cadeia e forma a acetofenona que é um cromóforo com forte absorção de radiação UV. A acetofenona (Esquema 2.4) pode reagir fotoquimicamente e gerar outros tipos de produtos (Gardette et al 1996). A Tabela 2.5 mostra alguns tipos de produtos formados pela fotodegradação do PS e os seus respectivos comprimentos de ondas (Rabek 1995):

Tabela 2 5: Produtos formados pela fotodegradação do PS (Rabek 1995).

Grupo	**Região de Absorção por FTIR**
Cetona Alifática	$1715cm^{-1}$
Acetofenona	$1685cm^{-1}$
Benzil- Acetofenona	$1740cm^{-1}$
Dicarbonila	$1660cm^{-1}$
Aldeído	$1720cm^{-1}$
Ácidos Carboxilicos	$1730cm^{-1}$

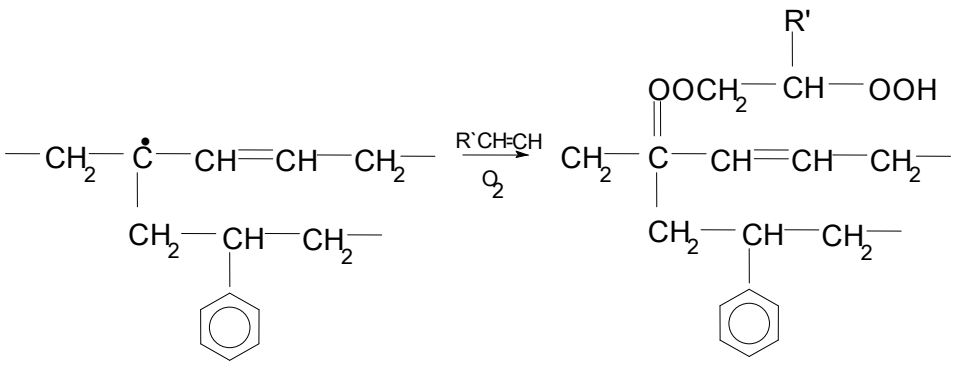
A degradação do PS é acelerada quando é adicionado ao polímero o polibutadieno, como é o caso do HIPS (Rabeck 1995). Isso porque com a incorporação da borracha a massa polimérica apresenta em sua estrutura um carbono terciário, o qual é altamente reativo.

O mecanismo de degradação do HIPS foi proposto por Ghaffar e Scott (1977). Ghaffat e Scott propuseram que ocorre cisão de cadeia conforme o Esquema 2.3. Nesse processo ocorre abstração do hidrogênio formando grupos hidroperóxidos e em seguida ocorre a fotoclivagem desses grupos para a formação de grupos carbonilas.



Esquema 2.4: Mecanismo de Reação do processo de fotodegradação do HIPS. Formação de grupo carbonila (Ghaffar e Scott (1977)).

Além desse mecanismo os mesmo autores propõem que o HIPS também pode sofrer reticulação, isso ocorre na fase borrachosa conforme ilustrado no Esquema 2.6.



Esquema 2.6: Reticulação do HIPS (Ghaffar e Scott (1977)).

2.7 Estado da Arte de degradação de Blendas

O estudo de degradação de blendas poliméricas é uma área de enormes dificuldades devido ao grande número de possíveis interações entre os componentes da blenda. Em uma blenda tem-se a fase matriz que interage com a fase dispersa e ambas as fases interagem com o compatibilizante da blenda. Desse modo a complexidade de interações é aumentada dificultando o entendimento dos processos degradativos que ocorrem no material quando este é submetido ao envelhecimento. Essas fortes interações fazem ocorrer fenômenos como transferência de energia, assim um componente pode atuar como estabilizante ou degradante do outro (Saron et al, 2000). Assim a degradação pode ocorrer em diferentes modos, com os dois homopolímeros degradando independentemente ou com difusão da degradação de um homopolímero ao outro (Waldman & De Paoli, 2007). A influência de um homopolímero sobre o outro pode ser positiva ou negativa. Pospisil et al (1999), estudaram a blenda PP/PEAD e verificaram que com a degradação termomecânica a blenda com maior quantidade de PP irá sofrer uma queda na viscosidade, por outro lado, quando a blenda possui uma quantidade maior de PEAD, a viscosidade do material tende a aumentar. Isso porque o PP sofre cisão de cadeia e o PEAD pode sofrer reticulação. No entanto quando essa blenda possui 50% de cada polímero a viscosidade tende a diminuir (Pospisil et al, 1999).

A miscibilidade e a proporção dos polímeros possuem fortes influências nos processos degradativos das blendas. Na blenda PS/PB a formação de grupos carbonilas era diminuída quando as quantidades de polibutadieno eram pequenas, porém, quando as quantidades de PB são aumentadas ocorre um aumento na formação de carbonilas de modo a potencializar a degradação (Kaminska &

Kaczmarek 1990). Dessa forma os autores mostram como a proporção e a miscibilidade possuem influencia nos processos térmicos de misturas poliméricas.

A exposição á radiação ao UV da blenda PPO/HIPS resulta na diminuição das propriedades da mesma. Nessa blenda quanto maior a quantidade de PPO maior perda em suas propriedades (Saron et al 2000).

Da revisão da literatura percebeu-se que os fenômenos degradativos nas blendas dependem de vários fatores tais como miscibilidade, composição, mecanismo de degradação individual de cada componente, etc. De forma geral, a degradação reflete fortemente nas propriedades físicas e químicas do material.

CAPÍTULO 3 - Materiais e Métodos

3.1. Materiais utilizados

A Tabela 3.1 mostra os polímeros que foram utilizados. Eles foram escolhidos levando-se em conta as considerações a seguir:

- ✓ conhecimento dos pares de polímeros na literatura;
- ✓ possibilidade de avaliar as propriedades entre as diferentes misturas poliméricas;
- ✓ disponibilidade do material.

Tabela 3 1: Propriedades dos materiais utilizados.

Material	Fornecedor	Especificação do Fornecedor	Densidade / (g/cm^3)
PP	*Polibrasil*	*HY 6100*	*0,90 a 23°C*
HIPS*	*Basf*	-	-
SEBS	*Shell Química*	*Kraton G 1652*	-
SBS	*Shell Química*		-
PP-g-PS (55/45)	*Basell Polyolefins*	*P1085H1*	*0,97 a 23°C*

***** De acordo com o fornecedor o HIPS foi obtido por polimerização em massa na qual a borracha foi dispersa em forma de partículas na matriz estirênica em um teor de 8,5 a 9,0%.

3.2. Obtenção das misturas poliméricas

A Tabela 3.2 mostra as misturas poliméricas que foram obtidas nesse trabalho para cada concentração de blendas foram testados 3 compatibilizantes. Portanto foram estudados 12 blendas.

Tabela 3 2: Misturas obtidas nesse trabalho

Mistura Polimérica	Copolímero Adicionado (10%)*
PPrep/HIPS	
	Nenhum
(90/10 - 80/20 - 70/30)	*SBS*
em massa	*SEBS*
	PP-g-PS

** porcentagem em massa relativa a fase dispersa*

3.3. Métodos utilizados

3.3.1 Preparação do PP reprocessado e das blendas

A preparação do PP reprocessado e das blendas poliméricas foi feita em uma extrusora de dupla rosca Haake, modelo Rheomix PTW 16, acoplada a um reômetro de Torque, modelo Haake Polylab 900. Este equipamento faz parte do Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. O PP reprocessado foi obtido através de seguidas extrusões. As condições de processamento utilizadas do PP foram as seguintes: Temperatura da rosca de foi de 190^0C - 200^0C - 220^0C - 220^0C - 220^0C, com uma rotação da rosca de 100rpm. O PP HY-6100 foi submetido a cinco extrusões.

Para a preparação das blendas o perfil de temperaturas utilizadas ao longo da rosca foi180^0C - 200^0C - 200^0C - 200^0C. A rotação da rosca foi de 70rpm. Os materiais foram misturados manualmente antes de serem alimentados na extrusora. As pesagens foram feitas de acordo com as proporções estabelecidas. As blendas compatibilizadas foram obtidas em 2 etapas. Em uma primeira etapa o compatibilizante foi misturado com o HIPS. Os materiais foram depois processados na extrusora seguindo as mesmas condições das blendas sem compatibilizantes. Na segunda etapa foram feitas as misturas da fase matriz (PP) com o material obtido na primeira etapa (HIPS + compatibilizante). Vale salientar que quando foi obtida a blenda sem o compatibilizante a fase dispersa (HIPS) foi processado antes da mistura com a fase matriz. Isso foi feito com objetivo de obter todas as blend as nas mesmas condições de processamento.

3.3.2 Injeção do PP reprocessado e das blendas

A confecção dos corpos de provas de tração e impacto seguiu a norma ASTM D-638 e D-4812 respectivamente. Os corpos-de-prova foram obtidos numa injetora Demag Ergotech localizada no Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A temperatura do molde foi de 45^0C e das zonas da rosca foram de 180^0C – 180^0C – 185^0C – 190 ^{0}C.

3.3.3 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados em duas fases em um equipamento Kratos K10.000MP com célula de carga de 500kgf localizado Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Na primeira fase a velocidade utilizada foi de 1mm/min até o deslocamento 0,4% de deformação para o cálculo de Módulo de Elasticidade. Após o término dessa fase, retornou a deformação de 0%. Na segunda fase a velocidade de ensaio foi de 20mm/min até a ruptura do corpo de prova, à distância inicial entre as garras foi de 100mm. Os ensaios dos materiais não-degradados e degradados foram feitos com 5 corpos-de-prova.

3.3.4 Ensaio de Impacto

Os ensaios de impacto foram realizados em uma máquina Tinus Olsen Model Impact 104, â temperatura ambiente. Para cada amostra foram realizados 6 ensaios com corpos de prova sem entalhe, localizado Laboratório de Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.5 Morfologia Eletrônica de Varredura - MEV

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram efetuadas em um microscópio Philips, modelo XL 30 com voltagem de aceleração de 15 kV e imagens formadas por elétrons secundários. A preparação das amostras foi feita através de

sputtering com ouro, localizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR

As análises de FTIR foram feitas em um Espectrofotômetro NICOLET, Magna 560. As amostras foram feitas em forma de discos em uma prensa hidráulica da marca Carver, modelo 3393. Os discos continham uma quantidade de 2mg de KBr e 1% de polímero. Os equipamentos utilizados estão localizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.3.7 Medidas de Índice de Fluidez – MFI

As Medidas de Índice de Fluidez foram feitas em um plastômetro Ceast Melt Flow – Modular Line usando um peso de 5kg e uma temperatura de 200^0C localizado Centro Químico e de Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN. Como a temperatura do HIPS utilizado para esse tipo de teste é de 200^0C aqui foi proposto que todas as blendas e os seus componentes individuais seguissem essas condições para que fosse possível comparar os resultados obtidos nesse teste.

3.3.8 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

As análises de DSC foram feitas em um *Differential Scanning Calorimetry* localizado no Laboratório de Analises Térmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Devido ás mudanças ocorridas no polímero durante o processo fotodegradativo, as análises foram feitas com as curvas obtidas na primeira corrida de aquecimento. Avaliando-se assim, todas as modificações físicas ocorridas durante o processo degradativo. A taxa de aquecimento foi de 10^oC/min até chegar a uma temperatura 200^oC.

3.3.9 Fotodegradação

Os materiais foram expostos à radiação UV em uma câmara de envelhecimento acelerado QUV da Q-Panel contendo oito lâmpadas fluorescentes UVA de comprimento de onda 340nm e irradiância de 0,89 W/m^2. Os espectros da lâmpada encontram-se na Figura 3.1 (Imagem retirada do catalogo).

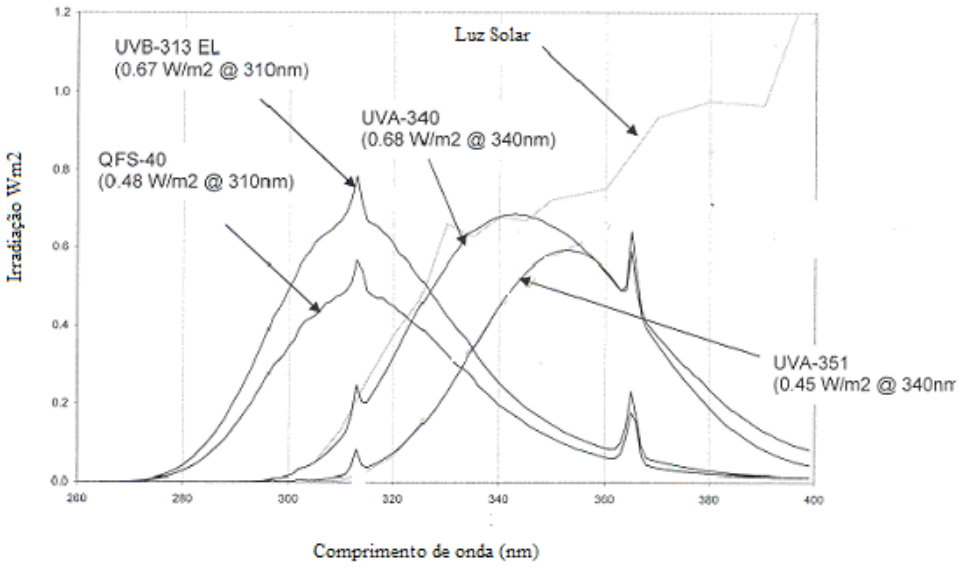


Figura 3.1: Espectros das lâmpadas utilizadas na câmara de envelhecimento.

CAPÍTULO 4 - Resultados obtidos e discussão

Neste capitulo os resultados experimentais obtidos neste trabalho são apresentados. A primeira parte apresenta a caracterização da blenda estudada. Neste trabalho obteve se um polipropileno “degradado” através de vários processamentos. Esse foi misturado ao HIPS e otimizou-se a compatibilização desta blenda binária. O desempenho desta blenda foi comparado ao desempenho da blenda contendo PP virgem. A segunda parte apresenta o desempenho dos diversos materiais (fases puras, PPvirgem, PP degradado, HIPS, blenda PPvirgem/HIPS, blenda PPdeg/HIPS e blneda PPdeg/HIPS compatibilizada) frente a fotodegradação..

4.1- Estudo da obtenção das Blendas PP/HIPS

4.1.1- Obtenção do Polipropileno Reprocessado (Degradado)

Devido ao grande número de peças de polipropileno produzidas, existe um grande volume desse material descartado em lixões. Porém os vários tipos de polipropilenos encontrados nesses lixões não possuem características físicas e químicas homogêneas devido às diversas modificações sofridas para uma determinada aplicação. Dessa forma a dificuldade de se obter um polipropileno homogêneo nesses lixões fez com que fosse obtido um PP “degradado”, para esse trabalho, em uma extrusora. Assim foi possível compreender as mudanças químicas e físicas que ocorrem nesse material quando degradado e compará-lo ao polipropileno virgem e conseqüentemente delinear futuras aplicações para um polipropileno degradado. O Polipropileno virgem foi submetido a diversas extrusões com o intuito de diminuir a sua massa molar e tornar esse similar á polípropilenos degradados após uso.

A Tabela 4.1 mostra as diferenças entre as propriedades do PP virgem e do PP reprocessado cinco vezes. Observando a Tabela 4.1 percebe-se que o PP reprocessado (PPrep) possui valores de índice de fluidez e índice de carbonila maior que o PP virgem, isso demonstra que o material sofreu degradação e conseqüentemente diminuição das suas propriedades. Um outro reflexo desse processo de cisão de cadeia é a diminuição na temperatura de fusão cristalina (T_m). Porém observando os valores das propriedades mecânicas (ensaio de tração), índice de fluidez e índice de carbonila de ambos os PP observa-se que existem

resultados contraditórios, ou seja, o PPrep deveria apresentar diminuição em suas propriedades mecânicas quando comparado ao PPv, porém isso não ocorreu. Uma possível explicação para esse acontecimento é a diferença entre o grau de cristalinidade das duas amostras, o Pprep possui um,grau de cristalinidade mais elevado do que o PP virgem, resultando em propriedades mecânicas melhores. Vale salientar que essas diferenças podem levar significativas mudanças nas propriedades mecânicas das blendas PPv/HIPS e PPrep/HIPS, como também seu comportamento diante a radiação UV.

As observações feitas nesse trabalho estão de acordo com os resultados (Rabello e White (1997), Fechine (2006)) que mostraram que diversas extrusões resultam em degradação que podem resultar em cisão de cadeia. Essa cisão ocorre aleatoriamente acarretando uma diminuição da massa molar, e conseqüentemente um aumento no índice de fluidez. Essa degradação resulta também em um aumento no índice de carbonila que é o produto resultante da degradação do PP (Rabello e White (1997), Rabek (1995)).

Tabela 4.1: Comparação das propriedades do PP reprocessado e do PPvgem.

Propriedades	**PPreprocessado**	**PPvirgem**
Módulo de Elasticidade (GPa)	1,12 ± 0,04	0,96 ± 0,04
Tensão Máxima (MPa)	29,4 ± 0,55	28 ± 1,4
Alongamento na Ruptura (%)	348 ± 35	255 ± 88
Resistência ao Impacto (J/m)	Rompeu parcialmente	não rompeu
Cristalinidade (%)	34,4	29,5
Temperatura de Fusão (^{0}C)	164,5	167,5
Índice de Carbonila*	0,41	0,25
Índice de Fluidez (g/10min)	3,8	1,3

*Índice de Carbonila é o resultado da razão entre pico de carbonila (1720cm^{-1}) e o pico de referência (2720cm^{-1}).

4.1.2- Obtenção das Blendas PP/HIPS

A blenda PP/HIPS já possui uma grande gama de utilização como parachoques de carros, freezers, peças automotivas entre outros. Além disso o estudo e análise das propriedades dessa blenda já são muito bem conhecidos na literatura (Melo et al. (2000), Santana et al. (2002), Horák et al. (1994), Hlavtá & Horák (1993)). Por outro lado à blenda obtida com o polipropileno reprocessado PPrep/HIPS é uma blenda ainda não explorada na literatura e além do mais sua obtenção tem o cunho de reaproveitar o polipropileno descartado no meio ambiente com intuito de diminuir o impacto ambiental.

A Tabela 4.2 mostra as propriedades mecânicas das blendas PPv/HIPS e PPrep/HIPS para as composições 90/10, 80/20 e 70/30. Observa-se, entre as composições da blenda PPrep/HIPS, o módulo de elasticidade e a tensão máxima não sofreram alterações significativas. Esse comportamento também é observado para as blendas PPv/HIPS.

Pode ser visto, na Tabela 4.2 que o alongamento na ruptura para as blendas obtidas com PPrep, diminui com o teor da fase dispersa. Comparando as blendas PPrep/HIPS e PPv/HIPS observa se que a blenda com PPrep na composição 70/30 e 80/20, possui um valor ligeiramente maior do que as blendas obtidas com o PPvir. Os dados sobre resistência ao impacto das blendas sem compatibilizantes mostram que o aumento da concentração de HIPS na blenda leva a um decréscimo nessa propriedade, demonstrando assim, a incompatibilidade dessa blenda, pois, a adição de uma fase borrachosa no PP deveria resultar em um aumento da resistência ao impacto.

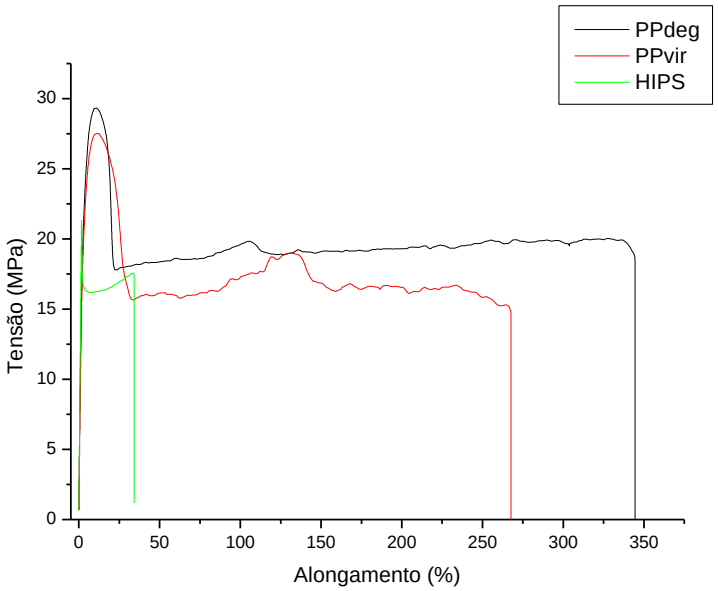


Figura 4.1: Gráfico de Tensão x Deformação do PPrep, PPv e HIPS

Como foi visto no alongamento na ruptura a blenda com PPrep obteve um melhor desempenho para a propriedade de resistência ao impacto. Os resultados aqui obtidos podem indicar um fenômeno de melhor interação entre o PPrep e o HIPS, visto que o material degradado apresenta menor RI. Essa melhor interação pode estar ligada às modificações químicas sofridas pelo PP após múltiplas extrusões.

Tabela 4.2:Comparação entre as propriedades das blendas PPv/HIPS e PPrep/HIPS.

Blendas	Composição	Módulo Elásticidade	Tensão Máxima	Alongamento na Ruptura	Resistência ao Impacto
PPv/HIPS	70/30	1,20 ± 0,03	28 ± 0,05	12 ± 1,4	334 ± 13
	80/20	1,31 ± 0,03	30 ± 0,09	17 ± 1	512 ± 64
	90/10	1,30 ± 0,02	30 ± 0,06	30 ± 3	Rompeu Parcialmente
PPrep/HIPS	70/30	1,1 ± 0,05	25,0 ± 0,40	15,50 ± 0,55	507,0 ± 38
	80/20	1,14 ± 0,02	27,0 ± 0,20	26,0 ± 2,00	681 ± 20
	90/10	1,12 ± 0,03	29,50 ± 0,70	29,50 ± 1,45	957,0 ± 38

4.1.3- Influência da adição de compatibilizante na blenda PPrep/HIPS

Sabe-se que os materiais que formam a blenda PP/HIPS não são compatíveis, e conseqüentemente, isso faz com que a blenda não apresenta propriedades mecânicas satisfatórias. No caso de blendas poliméricas para melhorar essas propriedades, normalmente adiciona-se um compatibilizante. Em função de uma revisão da literatura e da disponibilidade dos materiais foram testados três compatibilizantes: SBS (estireno-butadieno-estireno), SEBS (estireno-eteno-butadieno-estireno) e PPgPS (polipropileno-g-poliestireno).

O compatibilizante que resultou em uma blenda com melhores propriedades mecânica foi escolhido para obter a blenda PPrep/HIPS/compatibilizante e estudar as propriedades dessa blenda frente à radiação UV. O detalhamento desses resultados serão mostrados a seguir.

4.1.3.1 Avaliação das Propriedades Mecânicas

A Tabela 4.3 apresenta os valores do módulo de elasticidade, tensão e alongamento na ruptura, e resistência ao impacto para a blenda PPrep/HIPS (nas concentrações 90/10, 80/20 e 70/30) sem compatibilizante e com os compatibilizantes escolhidos. No caso das blendas não compatibilizadas, a rigidez do material não se alterou significativamente quando a porcentagem da fase matriz foi aumentada como tinha sido mostrado no parágrafo anterior. Quando os compatibilizantes foram introduzidos os valores do módulo de elasticidade também não mudaram de modo significativo.

Em relação a tensão na ruptura a adição dos compatibilizantes resultou em um pequeno decréscimo na proporção 70/30, entretanto, nas composições 80/20 e 90/10 a tensão na ruptura praticamente não se alterou com a introdução dos compatibilizantes. A adição dos compatibilizantes (SBS e SEBS) resultou em uma melhora no alongamento na ruptura das blendas. O maior valor obtido para essa propriedade foi adquirido com a adição do SBS em todas as proporções da blenda. Isso porque a adição de uma fase borrachosa no PP deveria resultar em um aumento nos valores dessa porpriedade.

Tabela 4.3: Resultado de Módulo Elásticidade, Tensão no Escoamento, Alongamento na Ruptura e Resistência ao Impacto da blenda PPrep/HIPS.

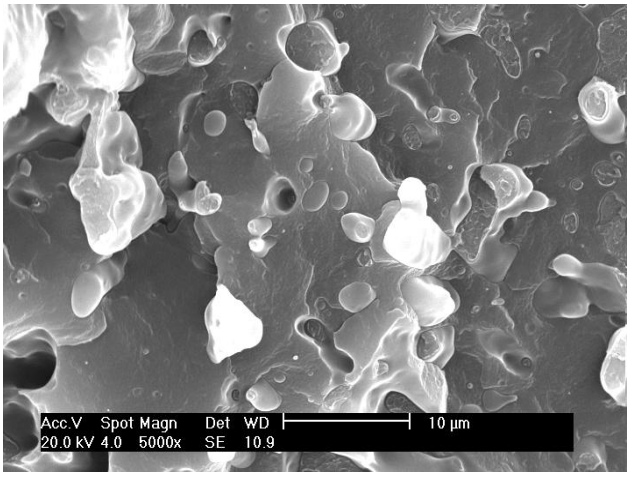
	Composição	**Sem Compatibilizante**	**SBS**	**SEBS**	**PP-g-PS**
Módulo de Elasticidade	70/30	**1,09 ± 0,05**	1,00 ± 0,01	1,07 ± 0,01	1,09 ± 0,05
	80/20	**1,14 ± 0,03**	0,94 ± 0,04	1,00 ± 0,03	1,08 ± 0,07
	90/10	**1,12 ± 0,03**	1,08 ± 0,07	1,01 ± 0,02	1,08 ± 0,05
Tensão ruptura	70/30	**19,9 ± 0,72**	16,8 ± 0,44	16,65 ± 0,34	16,6 ± 0,10
	80/20	**17,60 ± 0,32**	17,12 ± 0,41	17,5 ± 0,32	18,1 ± 0,26
	90/10	**17,22 ± 1,18**	17,7 ± 0,24	17,66 ± 0,28	19,2 ± 0,37
Alongamento na Ruptura	70/30	**15,60 ± 0,54**	32,36 ± 1,16	24,25 ± 2,25	24,2 ± 1,03
	80/20	**25,15 ± 2,91**	34,00 ± 2,25	25,00 ± 1,66	29,6 ± 1,28
	90/10	**28,85 ± 2,67**	37,7 ± 1,87	31,20 ± 1,01	24,8 ± 1,16
Resistência ao mpacto	70/30	**503 ± 37,80**	Parcialmente	835 ± 56,50	627 ± 28,03
	80/20	**680 ± 20,00**	Não rompeu	Rompeu Parcialmente	825 ± 60,10
	90/10	**958 ± 37,00**	Não rompeu	Rompeu Parcialmente	1165 ± 150

Verificou-se que a adição de todos agentes compatibilizantes melhorou os valores de resistência ao impacto dessa blenda em todas proporções,

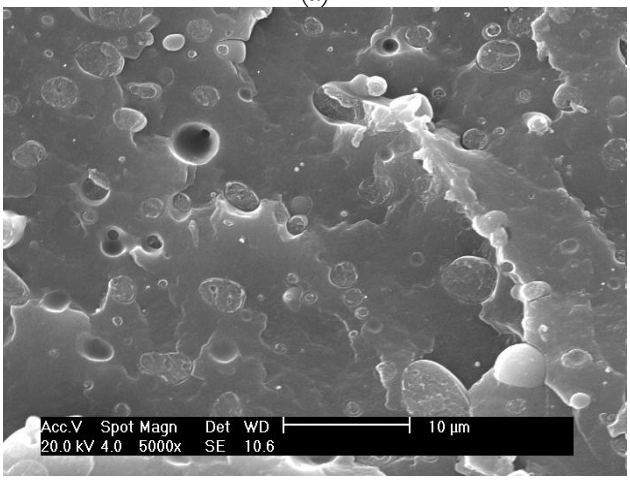
principalmente, quando foi usado o compatibilizante SBS. Este dado é um fator indicador e confirmador da ação compatibilizante dessa molécula na blenda PP/HIPS.

4.3.2 Morfologia das blendas observadas por Eletrônica de Varredura das Blendas Poliméricas

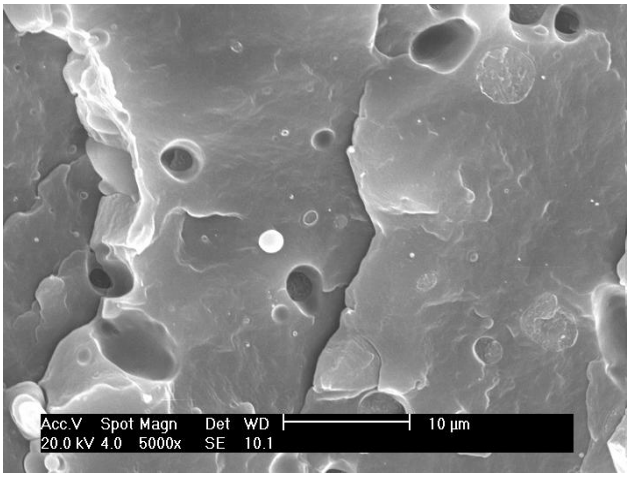
As Figuras 4.2 a 4.5 mostram a morfologia das blendas PPrep/HIPS sem compatibilizantes e com a adição dos diversos compatibilizantes. Na Figura 4.2 pode ser vista uma micrografia da blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante na proporção (90/10, 80/20 e 70/30). Fica difícil de se observar grandes diferenças no tamanho das partículas da fase dispersa entre as blendas. Portanto fica impossível obter maiores conclusões.



(a)



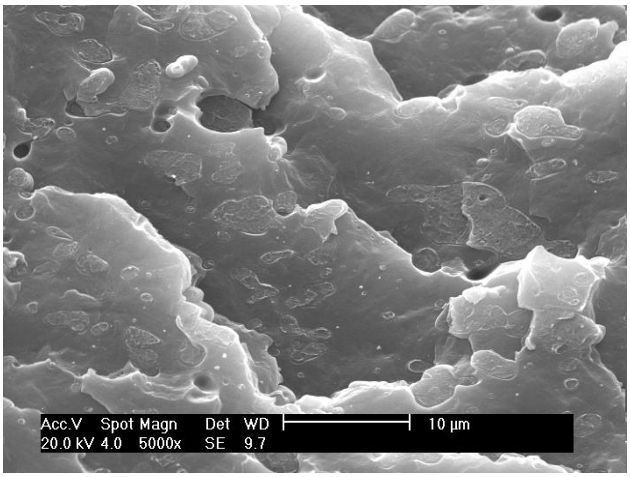
(b)



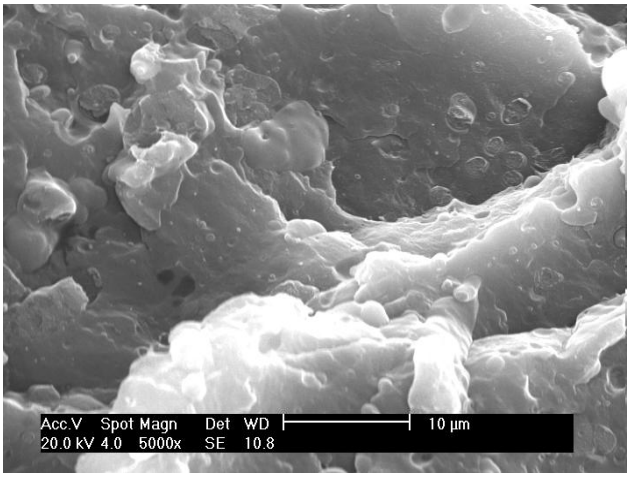
(c)

Figura 4.2: Morfologias das blendas sem compatibilizante PPrep/HIPS não degradadas no aumento de 5000X: (a) PPrep/HIPS 70/30; (b) PPrep/HIPS 80/20; (c) PPrep/HIPS 90/10.

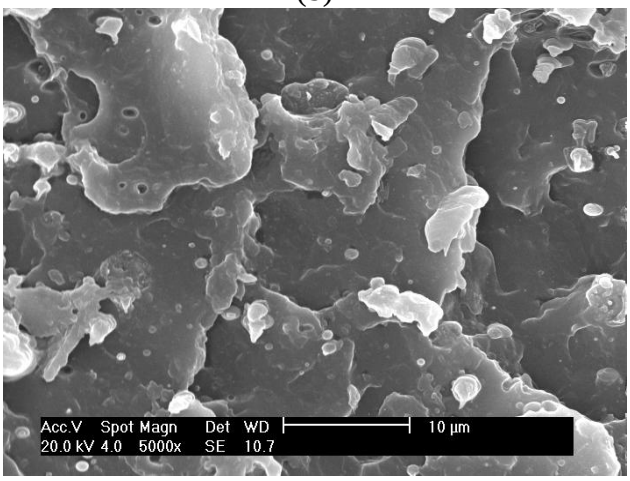
A Figura 4.3 mostra a morfologia das blendas PPrep/HIPS/PP-g-PS. Percebeu-se que o tamanho da fase dispersa não diminuiu com a adição do compatibilizante. Sendo assim não houve uma boa adesão entre as fases.



(a)



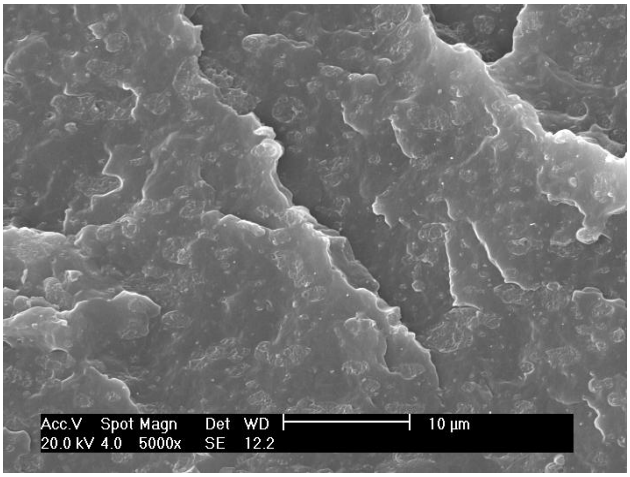
(b)



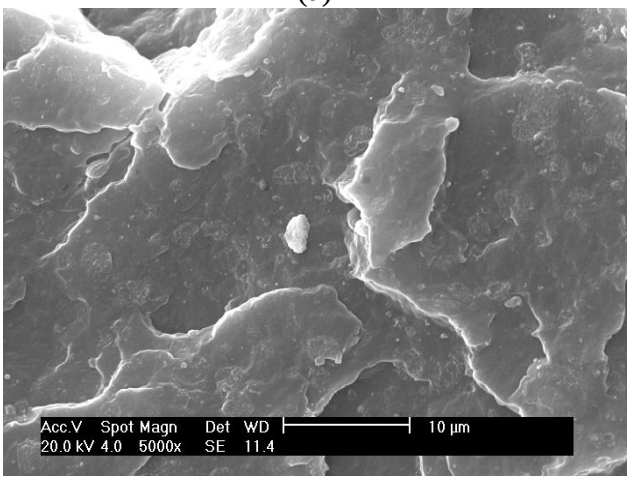
(c)

Figura 4.3: Morfologias das blendas PP/HIPS com adição de compatibilizante não degradadas no aumento de 2000X: (a) PP/HIPS/PP-g-PS 70/30; (b) PP/HIPS/PP-g-PS 80/20; (c) PP/HIPS/PP-g-PS 90/10;

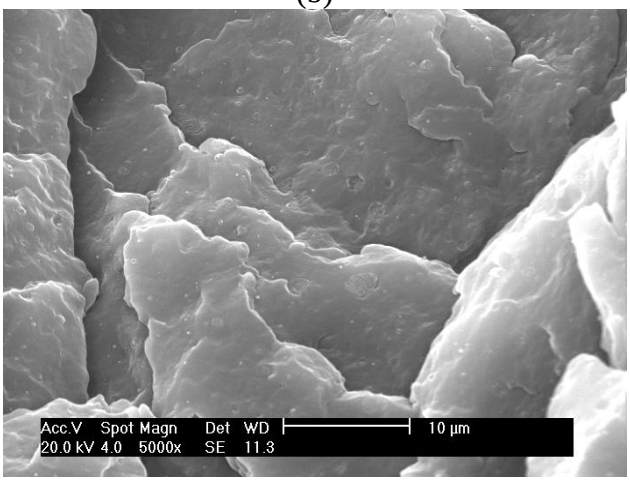
A Figura 4.4 mostra a morfologia das blendas PPrep/HIPS/SBS. Sabe-se que para uma blenda tenha propriedades desejáveis sua morfologia deve possuir uma boa homogeneidade, a fase dispersa bem distribuída, uma morfologia estável e uma menor tensão interfacial. Observou-se que existe uma maior homogeneidade entre as fases em comparação ao PP-g-PS. Nota-se também que ao adicionar o compatibilizante SBS ocorre uma mudança na morfologia da blenda. Essa blenda foi a que obteve os melhores resultados para as propriedades mecânicas em relação as blendas PPrep/HIPS sem compatibilizante e com os outros compatibilizantes, principalmente na resistência ao impacto e ao alongamento na ruptura.



(a)



(b)

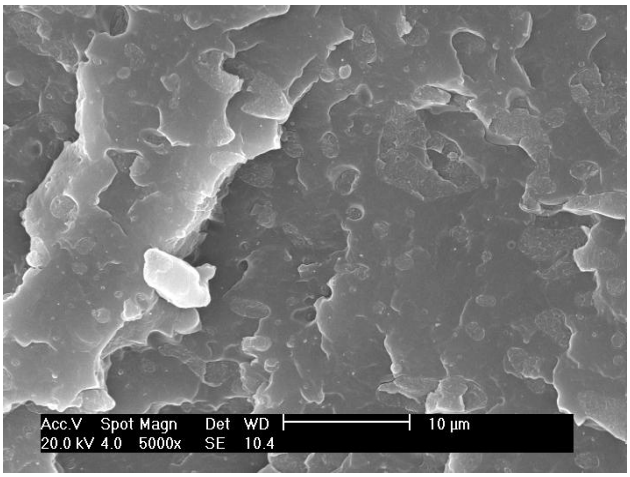


(c)

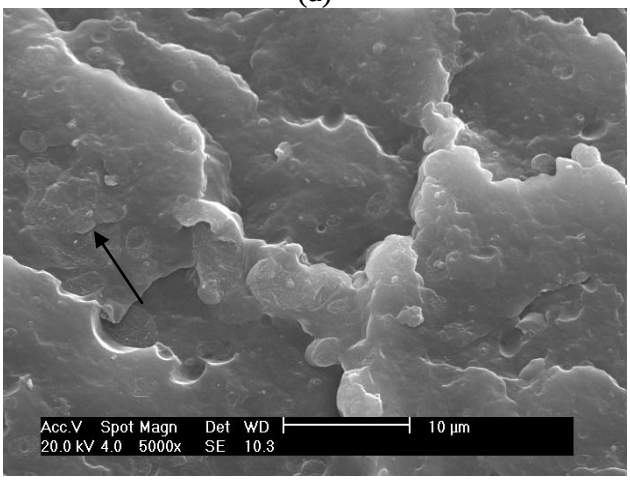
Figura 4.4: Morfologias das blendas sem compatibilizante PP/HIPS não degradadas no aumento de 2000X: (a) PP/HIPS/SBS 70/30; (b) PP/HIPS/SBS 80/20; (c) PP/HIPS/SBS 90/10;

A Figura 4.5 mostra a morfologia das blendas PPrep/HIPS/SEBS. Observa-se que não existem descolamentos entre as fases porém a morfologia não esta homogênea como a blenda que contém o compatibilizante SBS. É possível notar

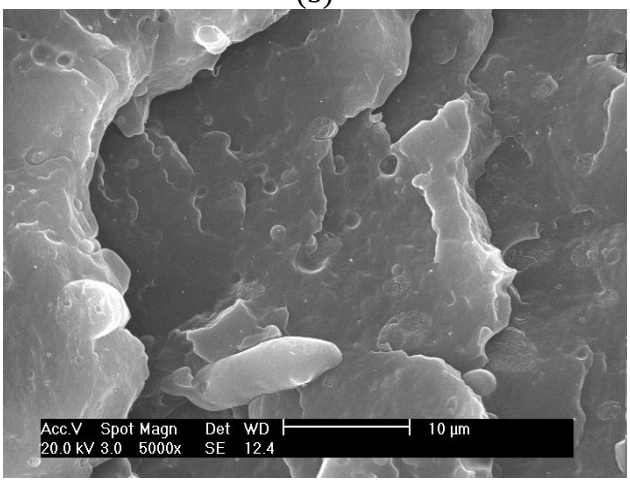
uma maior aproximação das gotas da fase dispersa, com ocorrência de pequenas coalescência. Como indicado na seta.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5: Morfologias das blendas sem compatibilizante PP/HIPS não degradadas no aumento de 2000X: (a) PP/HIPS/SEBS 70/30; (b) PP/HIPS/SEBS 80/20; (c) PP/HIPS/SEBS 90/10.

Dentro do exposto sobre a inserção de compatibilizantes na blenda PPrep/HIPS, conclui-se que o SBS é a opção mais coerente para melhorar as propriedades da blenda, conseqüentemente, avaliar o seu efeito no comportamento da blenda frente à radiação UV.

4.2 Estudo da Fotodegradação das blendas PP/HIPS

Nesse item os comportamentos da blenda PP/HIPS diante da radiação UV são apresentados. Aqui serão comparados dois tipos de blendas poliméricas (blenda PPv/HIPS e a blenda PPrep/HIPS) Dessa forma, será possível entender a influência do tipo do polipropileno na blenda quando exposto a radiação UV. A Tabela 4.4 mostra os materiais que foram utilizados neste estudo. Basicamente foram analisados os componentes que formam a blenda (PPrep, PPv e HIPS), em seguida foram analisadas as blendas PPv/HIPS e PPrep/HIPS nas seguintes composições: 90/10, 80/20 e 70/30. Na mesma tabela estão descritos os ensaios nos quais esses materiais foram submetidos após a fotodegradação.

Tabela 4 4: Resumo dos materiais e dos ensaios utilizados para o estudo de fotodegradação.

Amostras	Objetivo da exposição	Tempo de exposição	Ensaios
PPrep, PPv HIPS e Blendas	Estudo da fotodegradação	3, 6, 9,12 e 15 semanas	Mecânicos, FTIR, MEV e DSC

4.3- Avaliação dos Componentes Individuais

4.3.1 Avaliação das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas analisadas nesse trabalho foram o módulo de elasticidade, tensão e deformação na ruptura, e resistência ao impacto. Os valores aqui reportados representam os valores médios de 5 corpos-de-prova para cada material estudado.

A Figura 4.6 mostra o efeito do tempo de exposição no módulo de elasticidade do PPrep, PPv e o HIPS. Os diferentes símbolos representam os dados para os vários polímeros. As linhas são apenas guias para os olhos, este tipo de representação será utilizado para todas as Figuras. Observa-se que os resultados obtidos para o PPrep e o PPv são característicos de um polímero que sofreu degradação em decorrência de cisão de cadeias com a diminuição dessa propriedade. (Rabello & White 1997, Sanchez et al 1996, Fechine et al 2006) Um fato interessante, que irá se repetir em todas as propriedades mecânicas avaliadas pelo ensaio de tração é que foi impossível fazer o teste com o PP virgem com 15 semanas de exposição, pois a amostra se encontrava num nível de degradação que tornou impossível posicioná-la na garra sem que a mesma se rompesse. Isso ocorreu porque o nível de degradação do PP virgem chegou a um estágio tão alto que não foi possível manuseá-lo.

Já para o HIPS ao contrário dos outros materiais ocorreu um leve aumento no módulo de elasticidade. Isso pode ser devido a reações de reticulação que podem ter ocorrido na fase borrachosa do HIPS (Scott et al 1977).

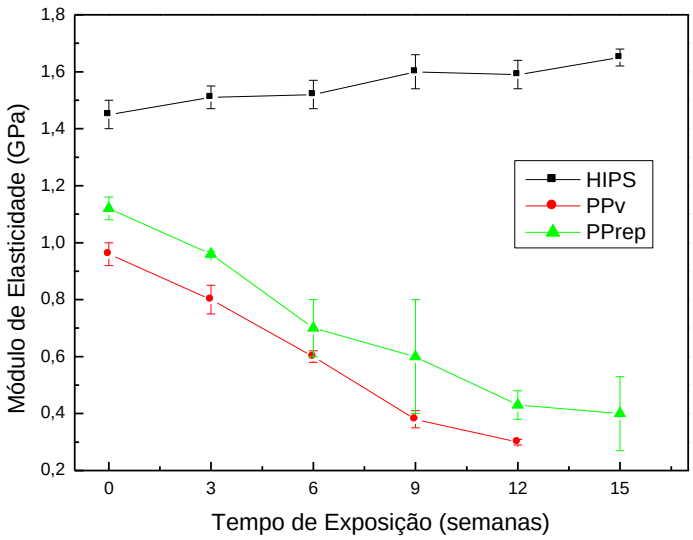


Figura 4.6: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Módulo de Elasticidade para o HIPS, PPv e PPrep.

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram o efeito do tempo de exposição na resistência a tração (RT) e na deformação na ruptura ($\varepsilon_{máx}$), respectivamente, para o HIPS, PPv e PPrep. Observa-se que os valores dessas propriedades diminuem significativamente com o aumento do tempo de exposição. Para o PPrep e para PPv isso ocorreu porque o material sofreu reações oxidativas que acarretaram à cisão de cadeias principalmente na região onde se encontram as moléculas atadoras (região interesferulítica) resultando na queda de valores dessas propriedades. Essas quedas nas propriedades mecânicas já foram observadas por vários autores (Rabello & White 1977; Carlsson & Wiles 1976; Fechine et al 2006), ou seja, os autores confirmam que as quedas nas propriedades ocorrem devido às cisões de cadeia ocorridas na molécula. Para o HIPS também ocorreu a queda nas propriedades mecânicas do material, isso foi devido ao processo de cisão de cadeias sofridas no material. Alguns pesquisadores já propuseram um mecanismo para explicar as reações de fotooxidação do HIPS (Ghaffar et al (1976), Rabek (1995)), onde nesse mecanismo existe a presença de reações de cisão de cadeia, justificando o resultado aqui apresentado.

A diminuição dos valores das propriedades RT e $\varepsilon_{máx}$ com o tempo de exposição podem ser explicadas por meio de medidas de Índice de Fluidez (IF) e

pelo Índice de Carbonila (IC), pois através desses resultados é possível observar indiretamente as reações de cisão de cadeia ocorridas durante o processo degradativo, que levam a diminuição da massa molar do polímero. Os resultados para essas análises serão apresentados posteriormente.

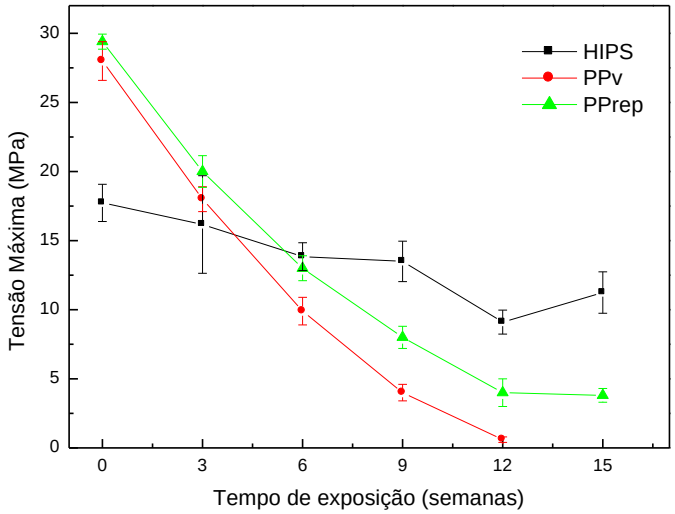


Figura 4.7**:** Efeito do tempo de exposição nos valores médios da Tensão Máxima para o HIPS, PPv e PPrep.

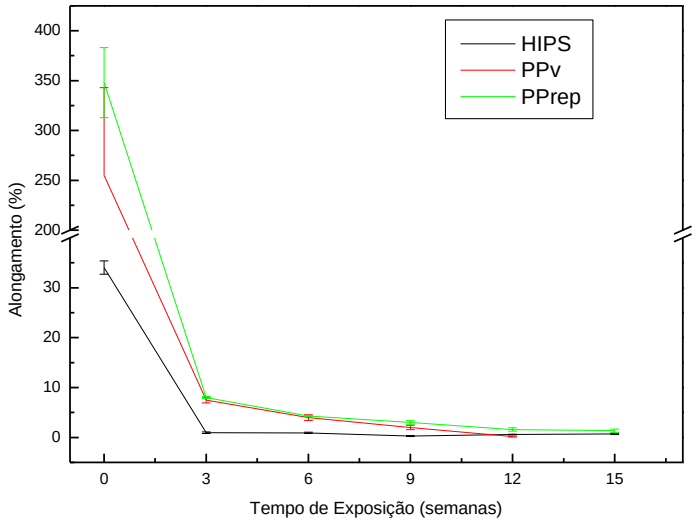


Figura 4.8: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Alongamento na Ruptura para o HIPS, PPv e PPrep.

A Figura 4.9 mostra o efeito do tempo de exposição na resistência ao impacto do PPrep, PPv e do HIPS. Essa propriedade está associada na capacidade do material em dissipar energia quando submetido a uma aplicação de carga. Aqui vale lembrar que os corpos-de-prova não foram entalhados. Todos os materiais não-expostos não romperam após ensaio, portanto não está reportado nenhum dado para o tempo zero de exposição. Para os materiais não-expostos foi usado um pendulo de 22 Joules, isso significa que os corpos-de-prova não romperam mesmo sendo submetidos a 300J/m. Os resultados demonstram que com 3 semanas de exposição o PPrep, PPv e o HIPS tiveram seus corpos-de-prova rompidos completamente. Com o decorrer da exposição o PP virgem foi o material que resultou na maior perda na resistência ao impacto. Já para o HIPS e para o PPrep a perda dessa propriedade foi menos significativa com o tempo de exposição.

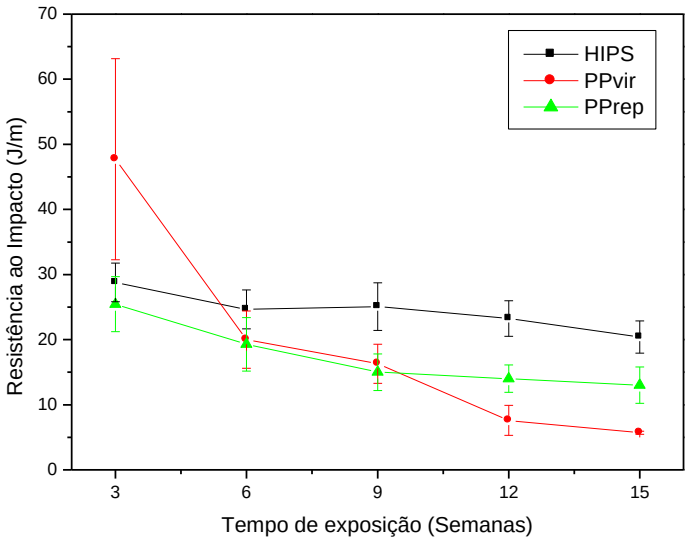


Figura 4.9: Efeito do tempo de exposição nos valores médios de Resistência ao Impacto para o HIPS, PPv e PPrep.

Pode-se perceber que a performance do PP reprocessado (degradado) é diferente do PP virgem, ou seja, o PP virgem obteve uma queda nas propriedades mecânicas com o tempo de exposição superior ao PP reprocessado (degradado). Como por exemplo na propriedade de resistência ao impacto, que no caso do PPv a exposição de 15 semanas resultou em uma diminuição de 88% em relação a 3

semanas de exposição, no caso do PPrep a queda no valor foi de 55%. Esse fato, possivelmente, ocorreu porque o PP reprocessado, por já se apresentar amarelado, apresenta um comportamento completamente diferente do PP virgem, quando se trata de nível de penetração de radiação UV na amostra. Ou seja, a profundidade de penetração da radiação UV pode ser inferior, no PP reprocessado, uma vez que já existem maiores quantidades de grupos cromóforos na superfície do material degradado, que diminui a transmitância da radiação para o interior da amostra, conseqüentemente, menos danos são observados devido à exposição à radiação UV (Waldman (2006)).

Na Figura 4.10 é possível observar a medida de índice de fluidez para o PPv, PPrep e para HIPS. Observa-se que para 0 semanas o HIPS é um material mais fluído e que o PPrep possui um índice de fluidez maior que o do PPv devido degradação termo-mecânica sofrida pelo PPrep. Por outro lado percebeu-se que com o decorrer do tempo de exposição ambos os PP possuem um aumento no índice de fluidez. Não foi possível obter medidas de fluidez para o PPv e para o PPrep após 9 semanas de exposição. Diferente de ensaios que se obtém valores absolutos de massa molar, a medida de índice de fluidez é um dado que pode ser correlacionado com a massa molar. Neste tipo de ensaio, a amostra é submetida a altas temperaturas por um intervalo de tempo razoável, e esse tempo pode ser o suficiente para que possa ocorrer a degradação térmica. Foi o que ocorreu para as amostras com 9 semanas de exposição, ou seja, nas amostras degradadas, a presença de grupos hidroperóxidos e carbonila em altas concentrações, as tornaram mais susceptíveis a esse tipo de degradação durante o ensaio de MFI, conseqüentemente, não foi possível medir a massa que flui em um determinado tempo. Isso ocorreu porque a fluidez do material se tornou muito alta, e nem em tempos de corte muito pequenos se conseguiu obter dados referentes sobre massa do material. Além, da temperatura, o cisalhamento ao qual amostras foram submetidas durante o ensaio acentuou-se o processo termo-degradativo. Em outras palavras, as amostras já degradadas pelo processo de fotodegradação, sofreram uma segunda degradação durante a medida de MFI que resultou na impossibilidade de avaliação dessa propriedade.

Para confirmar essa suposição, pode-se confrontar os dados de MFI e propriedades mecânicas (ver Figuras 4.6 a 4.9). Nota-se que as amostras para as quais não foi possível de se obter dados de MFI apresentam resultados inferiores de

propriedades mecânicas. Ou seja, ocorreu, realmente uma degradação termo-mecânica durante os ensaios de MFI. Sendo assim, os resultados obtidos para os componentes, indicam que para ambos os PP sofreram um processo de degradação muito mais severo que o HIPS, confirmando os dados de propriedades mecânicas anteriormente mostrados. As perdas das propriedades dos componentes que formam as blendas ocorreram devido à perda de massa molar gerada pelo alto número de cisão de cadeias. E de acordo com vários autores (Rabello (1996), Fechine 2006) isso resulta em um aumento nos valores de índice de fluidez.

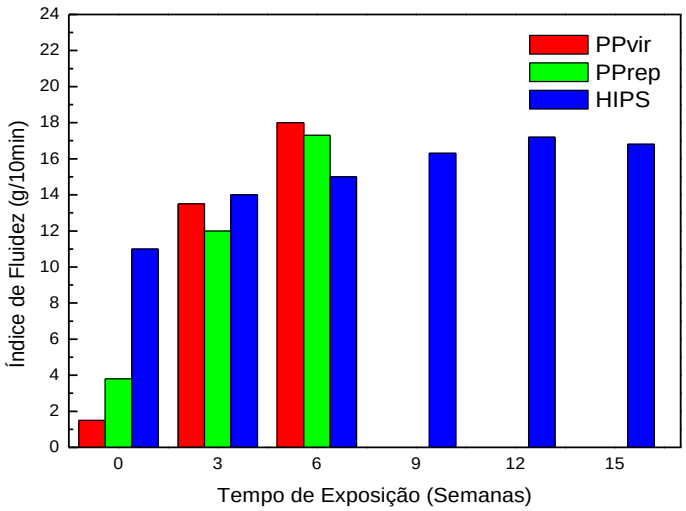


Figura 4 10: Efeito do tempo de exposição no MFI do PPv, PPrep e do HIPS.

4.3.2 Avaliação das Modificações Químicas durante o Processo Fotodegradativo utilizando FTIR

Uma das maneiras para avaliar as modificações químicas durante o processo degradativo do PP é a análise quantitativa do índice de carbonila (IC). Esse índice é dado pela divisão da absorbância do grupo carbonila (1720 cm^{-1}) pela absorbância do pico de referência (2750 cm^{-1}) (Rabek (1995)). A Figura 4.11 apresenta os resultados obtidos de IC para o PPrep e PPv em função do tempo de exposição ao UV. Nesta figura pode-se notar que o PP previamente termodegradado possui maior IC do que o PPv quando esse não foi ainda exposto à radiação UV, isso confirma a degradação prévia sofrida por esse material. Com o aumento do tempo de

exposição, nota-se uma mesma tendência no aumento do IC, porém no final de 15 semanas o índice de carbonila do PPv é superior ao do PPrep. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos com os ensaios mecânicos, ou seja, o aumento no índice de carbonila resulta em queda nas propriedades mecânicas já que a carbonila é o produto resultante da degradação do PP. E isso faz com que ocorra queda nas propriedades mecânicas do material.

A Figura 4.12 mostra os espectros de infravermelho dos dois tipos de PP antes e depois de 15 semanas de exposição no UV. Pode ser visto que ambos os polipropilenos possuem aumento no índice de carbonila com o decorrer o tempo de exposição. Isso confirma a idéia de que o material exposto por 15 semanas sofreu degradação resultando em perdas das propriedades mecânicas.

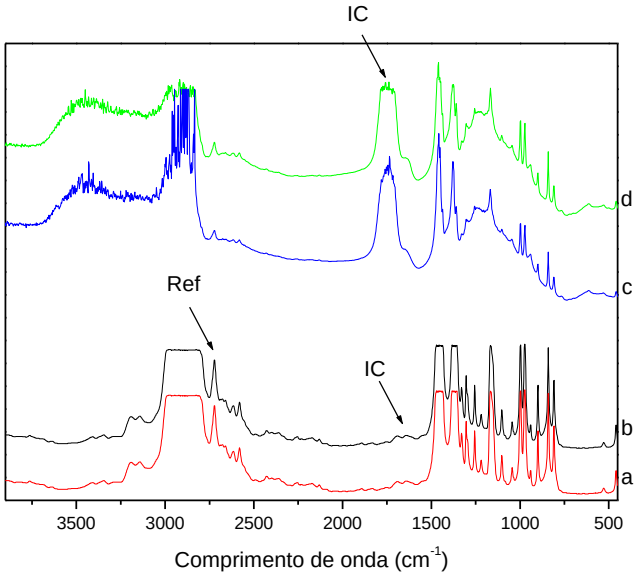


Figura 4.11**:** Espectros de FTIR do PPrep 0 semanas (b) e 15 semanas (c) e do PPv 0 semanas (a) e 15 semanas (d).

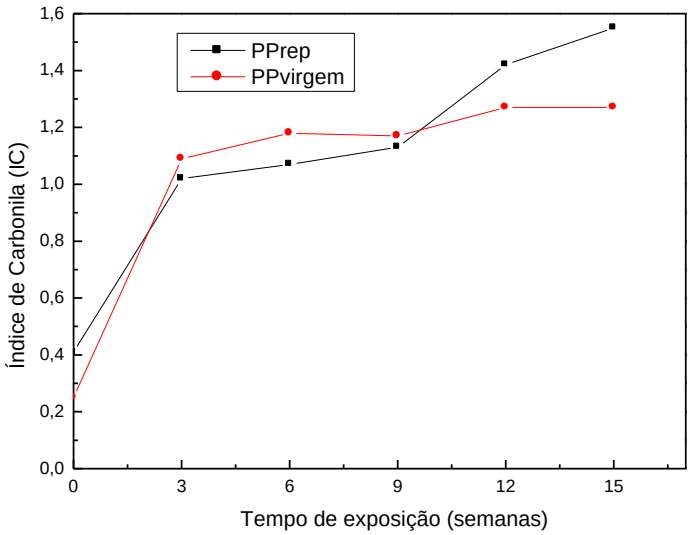


Figura 4.12**:** Efeito do tempo de exposição no índice de carbonila para o PPrep e para o PPv.

A Figura 4.13 mostra os espectros de infravermelho do HIPS. Na Figura estão representados os espectros da amostra não-exposta e exposta por 15 semanas. Pode-se perceber que no comprimento de onda de aproximadamente 1720cm^{-1} existe um grande crescimento nesse pico com o passar das 15 semanas de exposição. Esse pico demonstra a formação de grupos carbonilas, porém essa banda é influenciada por outros grupos resultantes da fotodegradação como: cetona alifática, aldeídos, acetofenona que são grupos formados por meio de reações de fotodegradação do PS (Rabek (1995)).

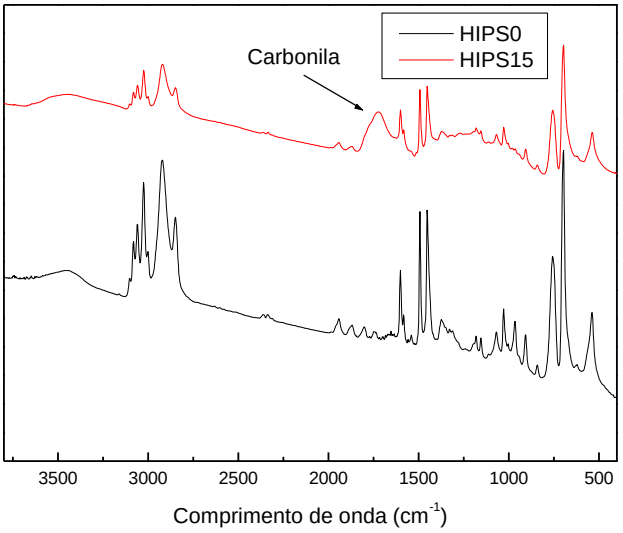


Figura 4.13**:** Espectros de FTIR do HIPS não exposto e com um tempo de exposição de 15 semanas.

4.3.3 Avaliação das propriedades Térmicas através da Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A Figura 4.14 mostra os resultados da temperatura de fusão e da cristalinidade do PPrep e do PPv, quando exposto à radiação sob diferentes tempos de exposição. Pode ser visto que há uma tendência de diminuição dos valores na temperatura de fusão cristalina (T_m) com o tempo de exposição para ambos os PP. Esse fato pode ser explicado devido às cisões de cadeias sofridas pelo material quando exposto à radiação UV. Isto é, nesse caso a degradação não ocorreu na região amorfa e sim na superfície lamelar dos cristais. Dessa forma, ocorreu um aumento de energia livre superficial dos cristais, a qual resultou na diminuição da temperatura de fusão cristalina (Rabello &White (1996)).

Por outro lado à cristalinidade do material tem uma tendência de aumentar com o tempo de exposição. Como já falado anteriormente, esse fenômeno é bem conhecido e chamado de quemicristalização. Esta quemicristalização se traduz por um rearranjo molecular das moléculas amorfas que possui um certo limite, após um certo tempo a cristalização tende a diminuir, devido ao alto teor de degradação. Este fato ocorre com o PPv após 9 semanas, mas não acontece com o PPrep. Novamente, a explicação para este fato está relacionada com a diferença de

profundidade de penetração da radiação UV nas duas amostras. O PPrep, por estar mais amarelado, é atingido menos pronunciadamente pela radiação UV que o PPv, logo, esse material não atinge o estágio de degradação que leva a uma diminuição da cristalinidade mesmo após 15 semanas de exposição.

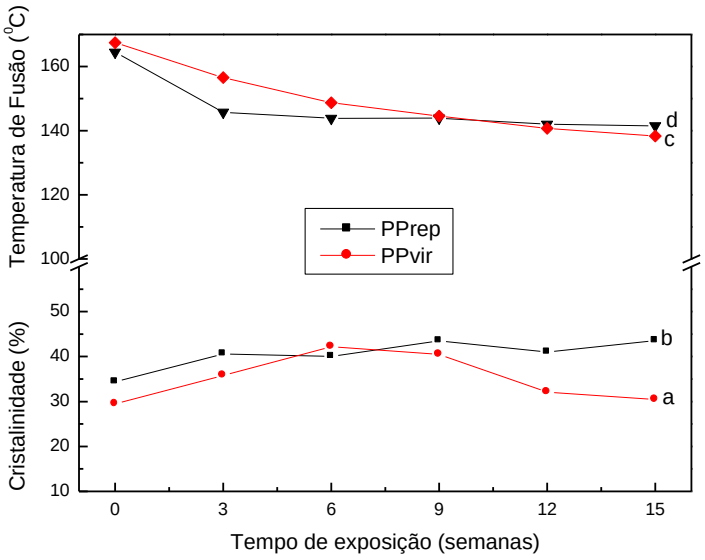


Figura 4.14**:** Efeito do tempo de exposição na cristalinidade do PPv (a) e do PPrep (b) e na temperatura de fusão do PPv (c) e do PPrep (d).

4.3.4 Avaliação das superfícies de fratura dos corpos-de-prova de impacto expostos à radiação UV através Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para melhor compreensão, a secção transversal dos corpos-de-prova foi dividida em três regiões, A, B e C, como mostra a Figura 4.15 a seguir. Sendo a região C, a região mais próxima a solicitação da carga (Pêndulo), e a região A, a região mais distante. A região B é a região intermediária.

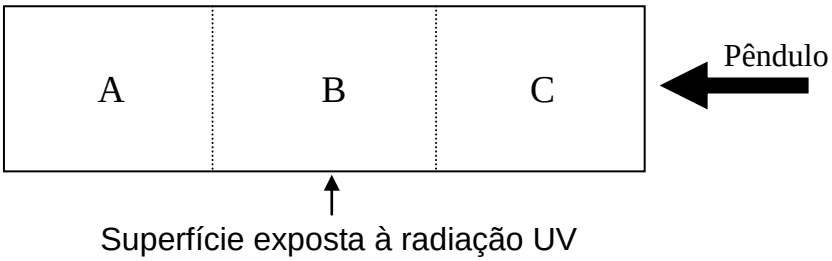


Figura 4.15**:** Esquema das regiões analisadas por MEV da secção transversal do corpo-de-prova de impacto.

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18, mostram as micrografias do PPrep, PPv e do HIPS, expostos por 3, 9 e 15 semanas, respectivamente. Vale lembrar que as amostras não-expostas à radiação UV não romperam durante a análise, e, por isso, não são apresentadas as micrografias para essas amostras. Através das figuras 4.16 e 4.17, observa-se que após 3 semanas a superfície de fraturas das amostras PPrep e PPv possuem similaridades, porém a amostra PPv apresenta uma topografia menos plana, caracterizando um mecanismo de fratura de uma amostra um pouco mais tenaz. Esse dado corrobora com os dados apresentados para resistência ao impacto (Figura 4.9). No caso das amostras PPrep e PPv degradadas por 9 e 15 semanas, observa-se um alto grau de fragilização das amostras em regiões bem próximas a superfície da amostra (Figura 4.16 (e) e Figura 4.17 (e)), tanto no lado diretamente exposto à radiação quanto do lado contrário. Para esses tempos de exposição, verificou-se que a amostra PPv apresenta um grau de deteriorização maior, refletindo em valores menores de resistência ao impacto.

As Figuras 4.18 (a), (b) e (c) apresentam as três diferentes regiões do corpo-de-prova do HIPS exposto à radiação UV por 3 semanas. As micrografias da região (a) apresentam alto grau de variação de topografia. Essas regiões, devido ao corpo-de-prova não ser entalhado, sofreram grandes esforços de compressão, conduzindo a regiões com grandes descontinuidades. Na região central (B) (Figura 4.18 (b) e (e)), pode-se verificar a presença de regiões de franjas, onde as trincas se dividem para aumentar a taxa de dissipação de energia por criação de novas superfícies de fratura, e por isso essa região apresenta-se rugosa. Na região C verificou-se o mesmo tipo de topografia, ou seja, região com grande número de campos de propagação de trincas, característico de matriz frágil tenacificada com partículas de

borracha. Essa tenacificação ocorre através da cavitação da fase borrachosa, porém com pouca distorção. As Figuras de 4.18 (d) a (e) apresentam as micrografias do HIPS exposto por 9 e 15 semanas, nas três diferentes regiões. Conforme os dados apresentados na Figura 4.9, após 9 e 15 semanas de exposição os valores de RI mostraram uma pequena queda quando comparados com os de 3 semanas. A região C das amostras expostas por 9 e 15 semanas mostra um mecanismo de fratura um pouco diferente da amostra exposta por 3 semanas. Fica claro que o mecanismo de fratura do HIPS é modificado durante o processo fotodegradativo, porém os valores de RI não são modificados significativamente.

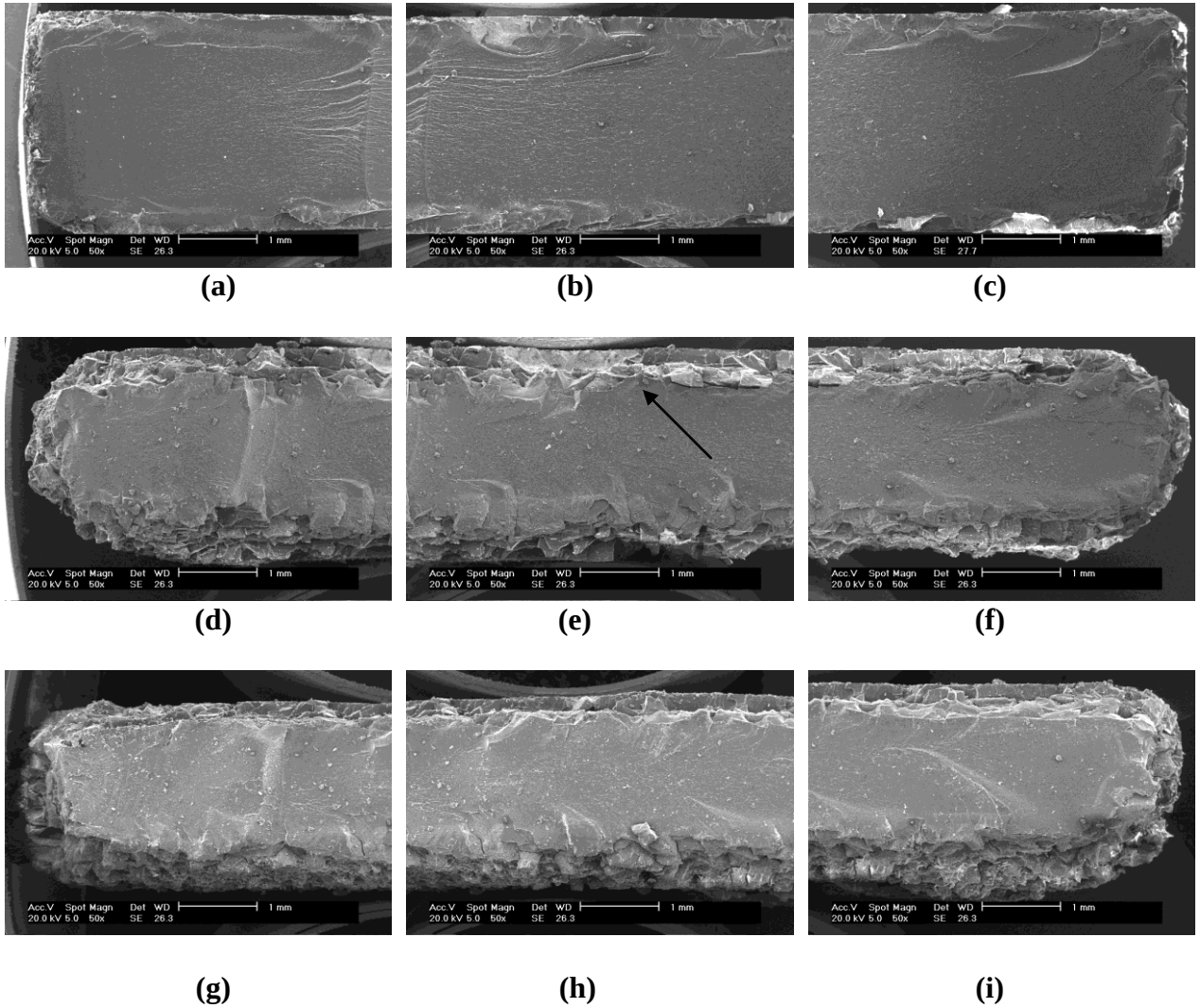


Figura 4.16**:** Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para o PPrep exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

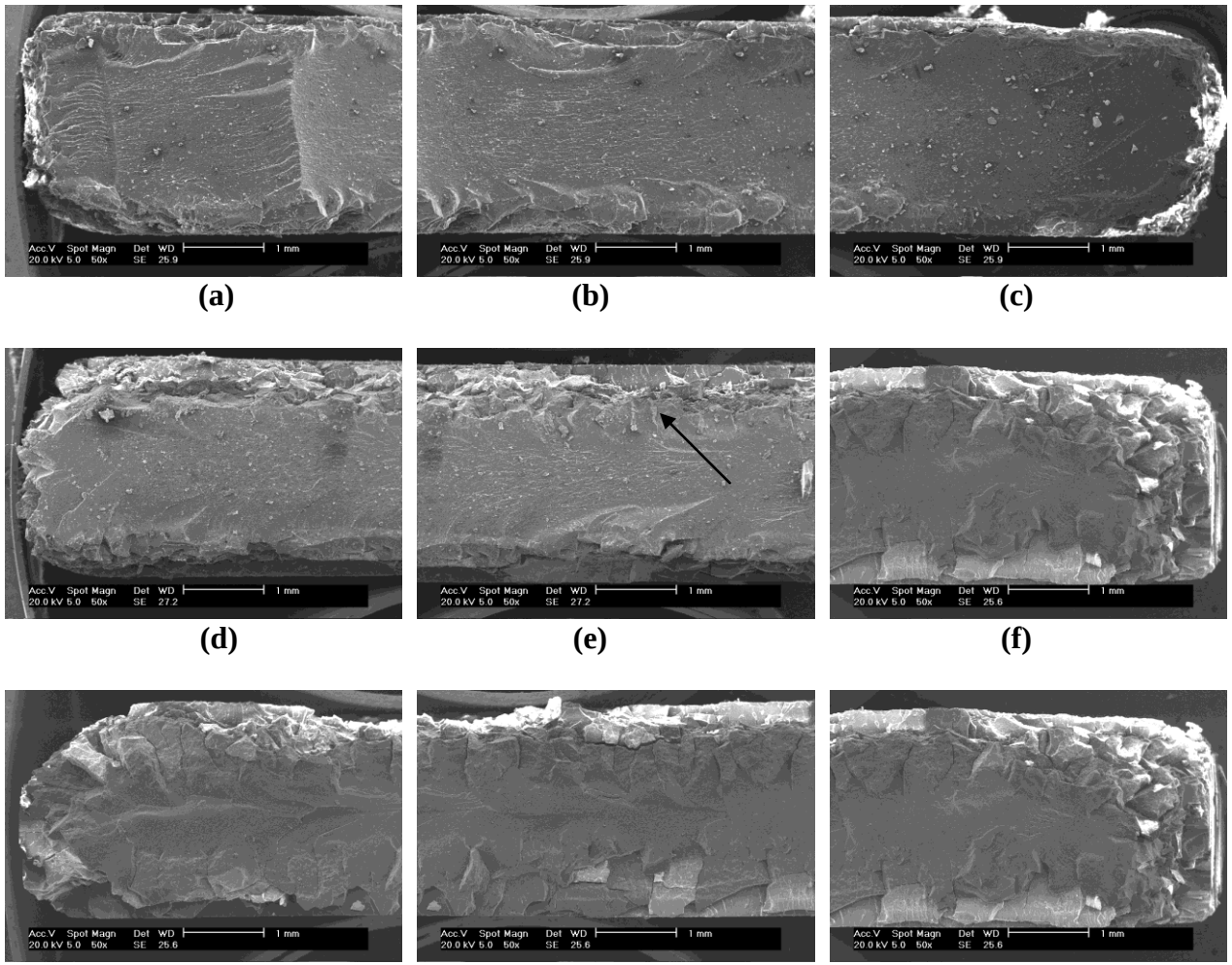


Figura 4.17**:** Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para o PPv exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

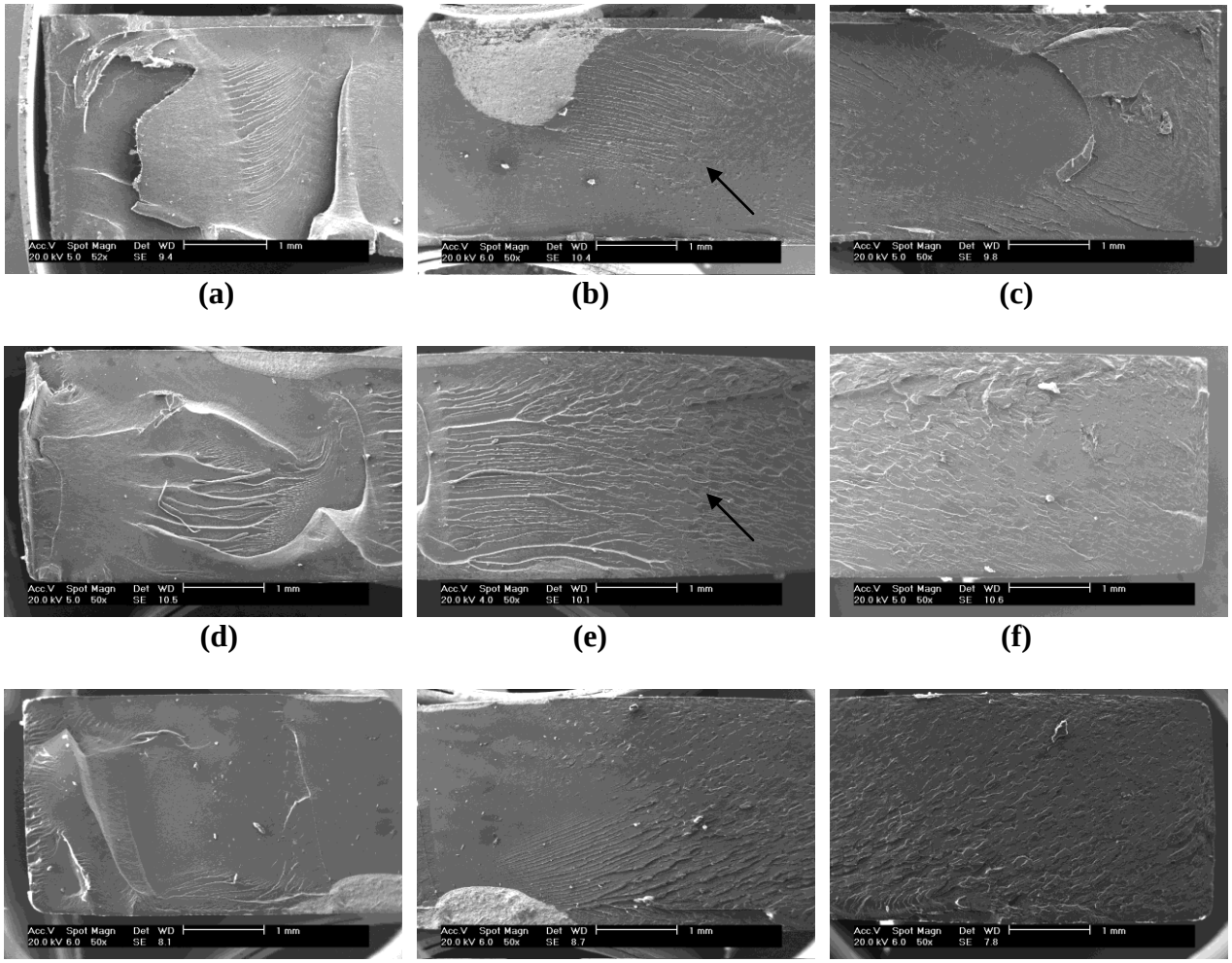


Figura 4.18**:** Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para o HIPS exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i)

4.4- Avaliação da Blenda PPv/HIPS diante a radiação UV

Nesse capítulo não serão detalhados os resultados obtidos para a blenda PPv/HIPS. Isso porque os resultados obtidos foram muito similares ao da blenda PPrep/HIPS. Quando necessário a comparação entre essas blendas serão feitas no item 4.5.

Os resultados obtidos para cada propriedade e seus respectivos gráficos para a blenda PPv/HIPS estão nos Anexos A no final desse documento.

4.5 Avaliação da Blenda PPrep/HIPS diante a Radiação UV

4.5.1 Avaliação da blenda PPrep/HIPS

Nesse item será apresentado o estudo sobre a avaliação da blenda PPrep/HIPS quando exposta a diferentes tempos de exposição à radiação UV. A obtenção e a fotodegradação dessa blenda é um dos principais objetivos desse trabalho. Em seguida os resultados aqui obtidos serão comparados aos da blenda PPv/HIPS.

A Figura 4.19 mostra o efeito do tempo de exposição no módulo de elasticidade para a blenda formada pelo PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10, sem compatibilizante. Pode-se notar que com a variação na quantidade de PPrep nas blendas não expostas os valores de módulo de elasticidade não tiveram diferenças significativas, as médias se mantiveram dentro da faixa de desvio padrão. Na figura 4.19 observou-se que a blenda com maior percentual de PP (blenda 90/10) apresenta um comportamento mais próximo ao do PP puro, ou seja, uma queda mais acentuada no valor do módulo de elasticidade com o aumento do tempo de exposição. A explicação para isso é a mesma para o polímero puro, a ocorrência de cisão de cadeia. No caso das blendas 80/20 e 70/30, onde se tem maior quantidade de HIPS, observou-se que existe um pequeno aumento do módulo até 3 semanas para blenda 80/20 e até 6 semanas para blenda 70/30. Como visto na Figura 4.6 (referente ao módulo do HIPS), o HIPS apresentou um aumento do módulo com o tempo de exposição. Esses pequenos aumentos observados pelas blendas 80/20 e 70/30 são devidos à fase do HIPS, e quanto maior é a quantidade da fase, maior é esse aumento. O resultado obtido para o módulo

de elasticidade da blenda PPv/HIPS foi similar ao descrito para a blenda PPrep/HIPS (ver anexo A-I).

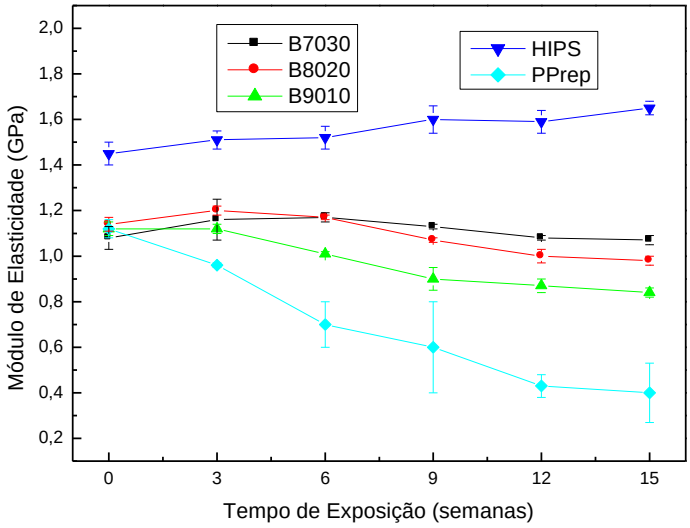


Figura 4.19: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Módulo Elasticidae (GPa) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram o efeito do tempo de exposição ao UV na resistência a tração e na deformação na ruptura da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10, respectivamente. Observou-se que para todas as composições a tensão na ruptura sofre uma diminuição com o aumento do tempo de exposição, porém, essa diminuição é bem mais acentuada para a blenda 90/10. Como citado anteriormente, isto ocorre devido ao maior percentual da fase PP existente, o qual possui uma tendência maior ao processo degradativo ser regido pela cisão de cadeias. Em contrapartida, o aumento no percentual de HIPS na blenda, leva a uma maior estabilidade nessa propriedade. Diferente do módulo de elasticidade, onde as blendas 80/20 e 70/30 apresentaram comportamento próximo ao HIPS, a tensão na ruptura mostrou-se bastante diferente. O HIPS apresentou uma queda brusca logo após 3 semanas de exposição, enquanto que as blendas 80/20 e 70/30 mostraram-se bem mais estáveis.

Já para a propriedade alongamento na ruptura (Figura 4.21), os valores para todas as composições foram diminuídos com o aumento do tempo de exposição. Após 3 semanas de exposição todas as blendas apresentaram uma drástica redução em seus valores e após 3 semanas de exposição os valores de alongamento na ruptura mantiveram-se praticamente constante. No caso dessa propriedade, a tendência de queda sofreu forte influência dos componentes individuais, ou seja, blendas com maior percentual de HIPS mostram-se mais estáveis. Para essas propriedades aqui descritas a blenda PPv/HIPS obteve o mesmo comportamento (ver Anexo A-II e AIII).

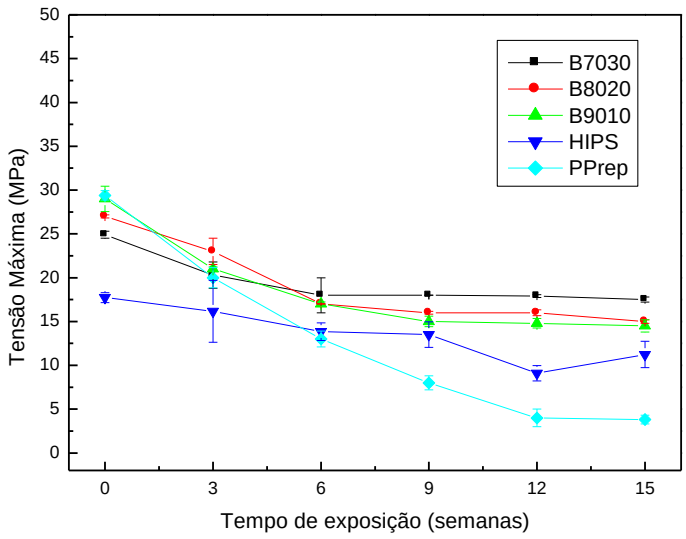


Figura 4.20**:** Efeito do tempo de exposição nos valores médios de Tensão Máxima (MPa) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

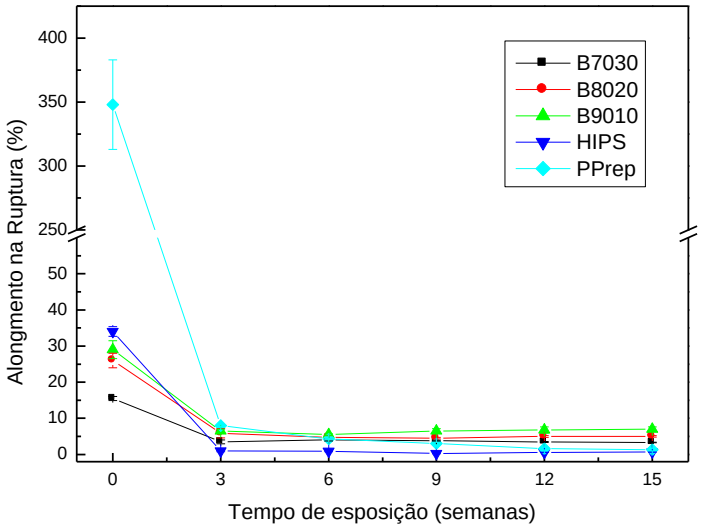


Figura 4.21: Efeito do tempo de exposição nos valores médios no Alongamento na Ruptura (%) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

A Figura 4.22 mostra o efeito do tempo de exposição na resistência ao impacto para as blendas PPrep/HIPS. Percebe-se que para as amostras não-expostas quanto maior a quantidade de PP na blenda maior é o valor da resistência ao impacto da blenda. Uma possível explicação para isso pode ser devido a falta de boa adesão interfacial entre os componentes devido a incompatibilidade da blenda.

Com o aumento no tempo de exposição os valores de resistência ao impacto diminuem para todas as composições. Essa diminuição é drástica para 3 semanas de exposição. Novamente, percebeu-se que a incorporação do HIPS exerce grande influência nessa propriedade, ou seja, com o decorrer da degradação as blendas com maior quantidade de HIPS (80/20 e 70/30) apresentam menores perdas nos valores dessa propriedade. Esses resultados serão melhor explicados através dos resultados de MFI e da morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura.

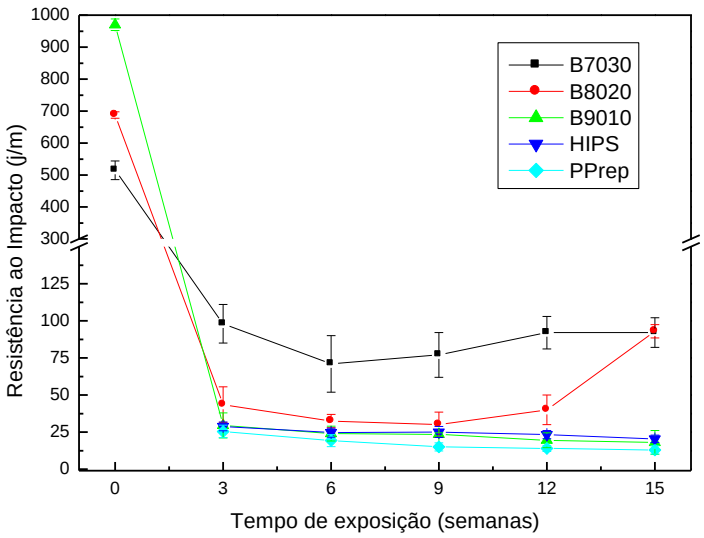


Figura 4.22: Efeito do tempo de exposição nos valores médios de Resistência ao Impacto (J/m) da blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

(O HIPS e o PPrep não romperam a 0 semanas de exposição por isso seus valores não foram reportados nessa figura)

Os resultados obtidos para propriedades mecânicas da blenda PPrep/HIPS não compatibilizada e não-exposta mostraram que, qualquer seja a sua composição, as blendas sempre apresentam propriedades inferiores ás dos componentes individuais, principalmente, no alongamento na ruptura. Isso evidencia a incompatibilidade dos polímeros formadores da blenda.

O comportamento das blendas PPrep/HIPS e PPvir/HIPS mediante exposição à radiação UV possuiu dois aspectos:

a) Blenda 90/10: com comportamento bem próximo ao apresentado pelo PPrep;
b) Blendas 80/20 e 70/30: com comportamento mais próximo ao apresentado pelo HIPS. Neste caso, apenas a propriedade tensão na ruptura apresentou-se com característica um pouco distinta.

Apesar da sensibilidade dos dois polímeros formadores da blenda diante da radiação UV, como mostrado anteriormente na seção 4.4.1, as blendas com altos teores de HIPS mostraram-se ser mais fotoestáveis. De Paoli e Waldman

(2007) levantaram suposições de algumas reações que podem ocorrer na interface da blenda PP/PS quando exposta à radiação UV, as quais podem gerar ligações covalentes entre as fases da blenda. Caso essa suposição ocorra também para blenda PP/HIPS, está seria uma explicação plausível para os resultados aqui encontrados. Uma outra suposição também pode ser levantada, as blendas apresentam coloração diferente do PP, deixando de ser translúcidas para serem mais opacas, e quanto mais HIPS na composição mais opacas elas se tornam. Isso poderia explicar os menores danos da radiação UV para as blendas com maior quantidade de HIPS, uma vez que a penetração da radiação UV seria menor para essas amostras.

Na Figura 4.23 é possível observar que para todas as composições os valores de MFI aumentam com o tempo de exposição. Entretanto, vale observar que na blenda com a composição 70/30 só foi possível obter dados de índice de fluidez para amostras que foram expostas até 9 semanas. Entretanto para a blenda com maior quantidade de PP só foi possível obter os resultados para o material não-exposto. Ao se comparar os resultados obtidos para os componentes formadores da blenda, PPrep e HIPS, nota-se que no caso do HIPS foi possível obter dados de índice de fluidez até 15 semanas de exposição, e no caso do PPrep até 6 semanas de exposição (ver Figura 4.10). Assumindo o que foi explicado sobre os resultados de MFI dos componentes individuais, pode-se especular que o mecanismo de fotodegradação das blendas pode ter gerado grupos químicos muito mais sensíveis à temperatura e cisalhamento que dos componentes individuais, uma vez que com a blenda 90/10 só foi possível obter dados sobre MFI com o material não-exposto.

Os dados de MFI corroboram com os resultados obtidos para as propriedades mecânicas. Isto porque as perdas das propriedades da blenda ocorreram devido a perda de massa molar gerada pelo alto número de cisão de cadeias. E de acordo com vários autores (Rabello (1996), Fechine 2006) isso resulta em um aumento nos valores de índice de fluidez, como aqui demonstrado. Para a blenda PPvir/HIPS os resultados obtidos por MFI foram semelhantes ao da blenda PPrep/HIPS. Observou ser que na blenda com a composição 70/30 só foi possível obter dados de índice de fluidez até 9 semanas de exposição. Já para a blenda com maior quantidade de PP só foi

possível obter os resultados com até 3 semanas de exposição (ver Anexo A-X).

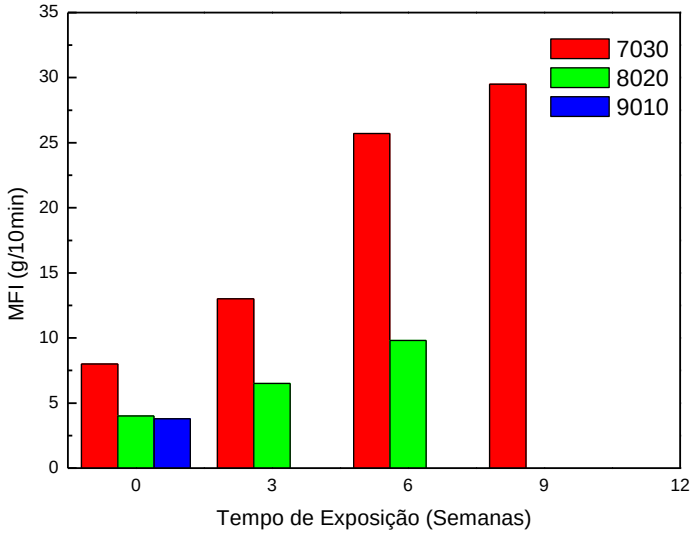


Figura 4 23: Efeito do tempo de exposição no MFI para a blenda PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

4.5.2 Avaliação das Modificações Químicas durante o Processo Fotodegradativo através de FTIR

A Figura 4.24 ilustra o crescimento da banda referente ao grupo carbonila (~1720cm^{-1}) e hidroperóxidos (~3500 cm^{-1}) para a blenda PPrep/HIPS, na proporção 90/10. O mesmo comportamento foi observado para as blendas 80/20 e 70/30, indicando que o grupo carbonila permanece sendo a principal modificação química gerada pelo processo fotodegradativo para ambos os polímeros, mesmo na forma de blenda.

Os resultados aqui obtidos são semelhantes ao da blenda PPvir/HIPS.

O índice de carbonila (banda da carbonila (1720cm^{-1})/banda de referência (2720cm^{-1})) é o parâmetro chave para quantificar o nível de degradação que ocorre no caso do PP (Rabek (1995). Porém, esse tipo de estudo para blendas poliméricas torna-se um pouco inviável, porque as fortes interações entre os componentes da blenda podem gerar:

1- Variações na banda de referência

2- Variação da intensidade dos picos em função da composição da blenda.

Devido a esses dois fatores é impossível avaliar o nível de degradação da blenda utilizando o IC.

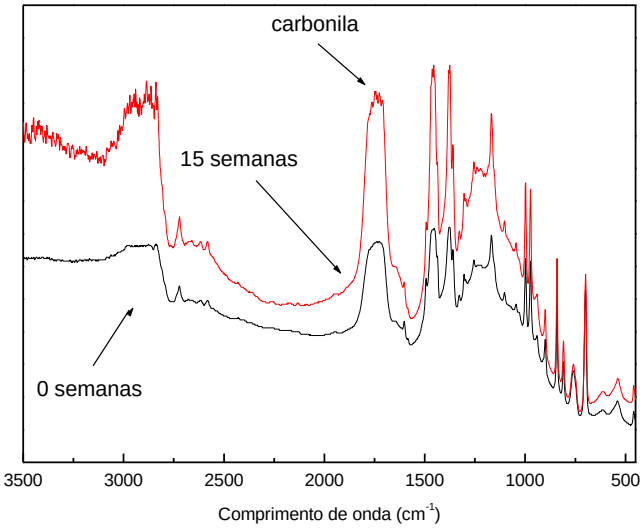


Figura 4.24: Espectros de FTIR da blenda PPrep/HIPS na composição de 90/10 com o tempo de exposição de até 15 semanas.

4.5.3 Avaliação das propriedades Térmicas através da Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A Figura 4.25 mostra os resultados da temperatura de fusão e da cristalinidade das blendas PPrep/HIPS, 90/10, 80/20 e 70/30, respectivamente, em função do tempo de exposição à radiação UV. Vale ressaltar que a cristalinidade das blendas foi calculada levando em conta apenas a porcentagem da fase matriz já que a fase dispersa é amorfa. Percebeu-se que há uma tendência de diminuição dos valores na temperatura de fusão cristalina (T_m) para todas as blendas com o aumento do tempo de exposição. Essa queda ocorre principalmente até 3 semanas de exposição. Após esse período a temperatura de fusão tende a ficar constante. Apenas a blenda 90/10 ainda apresenta uma queda significativa após 15 semanas de exposição

No caso da cristalinidade, observa-se que a blenda 90/10 possui um comportamento semelhante ao PPv, ou seja, existe um aumento do grau de cristalinidade da amostra com o aumento do tempo de exposição devido ao processo de quemicristalização, porém, em tempos longos (9 semanas) essa cristalinidade tende a cair devido a um alto índice de degradação sofrida pela amostra. Os resultados obtidos por DSC corroboram esse alto nível de degradação. No caso das blendas 80/20 e 70/30 observamram-se aumentos de cristalinidade seguidos de queda, porém em tempos mais prolongados (12 semanas).

Em se tratando do efeito do tempo de exposição com relação à temperatura de fusão e grau de cristalinidade da fase de PP presente na blenda, fica difícil ser feita uma comparação com as amostras de PPrep ou PPv. Isto reside no fato que pode existir uma morfologia (forma e tamanho dos cristais) diferente para cada amostra. Rabello e White (1997) mostraram que existe uma dependência muito forte da morfologia de amostras de PP com o seu processo fotodegradativo. Apesar disso, aqui vale enfatizar que as blendas com maior percentual de HIPS apresentaram, novamente, uma maior fotoestablidade, uma vez que a deteriorização da estrutura cristalina se mostrou menos efetiva para essas amostras após 15 semanas de exposição.

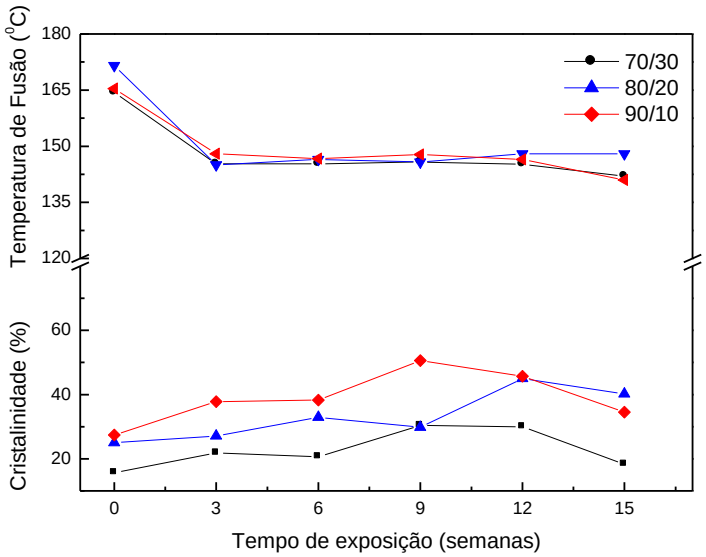


Figura 4.25:Efeito do tempo de exposição na Cristalinidade e na Temperatura de Fusão das blendas PPrep/HIPS 70/30, 80/20 e 90/10.

4.5.4 Avaliação das superfícies de fratura dos corpos-de-prova de impacto expostos à radiação UV através Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 apresentam às micrografias das superfícies de fratura da blenda PPrep/HIPS na composição 70/30, 80/20 e 90/10, respectivamente, nos tempos de exposição de 3, 9, 15 semanas. A partir da Figura 4.26 percebeu-se que o mecanismo de fratura da blenda 70/30 não se assemelha nem com o PPrep nem com o HIPS, existe um padrão na topografia que se assemelha com um “tornado” (Figura 4.26 (b)) a partir do centro da amostra, como pode ser visto na região B para todos os tempos de exposição. Uma outra observação para essa blenda é a presença de uma camada próxima a superfície com mecanismo de fratura bastante distinto da região central. Essa camada superficial, como se é de esperar, é bem mais atingida pela radiação UV, logo, a topografia dessa camada apresenta-se plana, característica de uma fratura frágil. Os valores de RI para 3, 9 e 15 semanas não são muito diferentes, conseqüentemente, as micrografias para essas amostras corroboraram com esse resultado por não apresentarem diferenças significativas.

A blenda 80/20 (Figura 4.27) apresentou as mesmas características do que a blenda 70/30, topografia na forma de “tornado” partindo da região B, com camada de topografia plana próxima a superfície caracterizando mecanismo de fratura frágil.

No caso da blenda 90/10 (Figura 4.28), o padrão do mecanismo de fratura se diferencia das blendas 80/20 e 70/30, igualmente com o que ocorreu com outras propriedades já analisadas. As micrografias no tempo de exposição de 3 e 15 semanas são características de PP na qual possui uma região espelhada e ao longo do corpo-de-prova uma região de franjas com alta porcentagem de rugosidade. Porém, no tempo de exposição de 9 e 15 semanas ocorre o aparecimento de uma camada degradada próxima a

superfície, porém, o interior da amostra se mantém com as mesmas características mas com uma topografia um pouco mais plana evidenciando uma baixa absorção de energia durante o ensaio. As topografias observadas nos corpos de prova da blenda PPvir/HIPS foram semelhantes aos da blenda PPrep/HIPS em todas as composições (ver anexo).

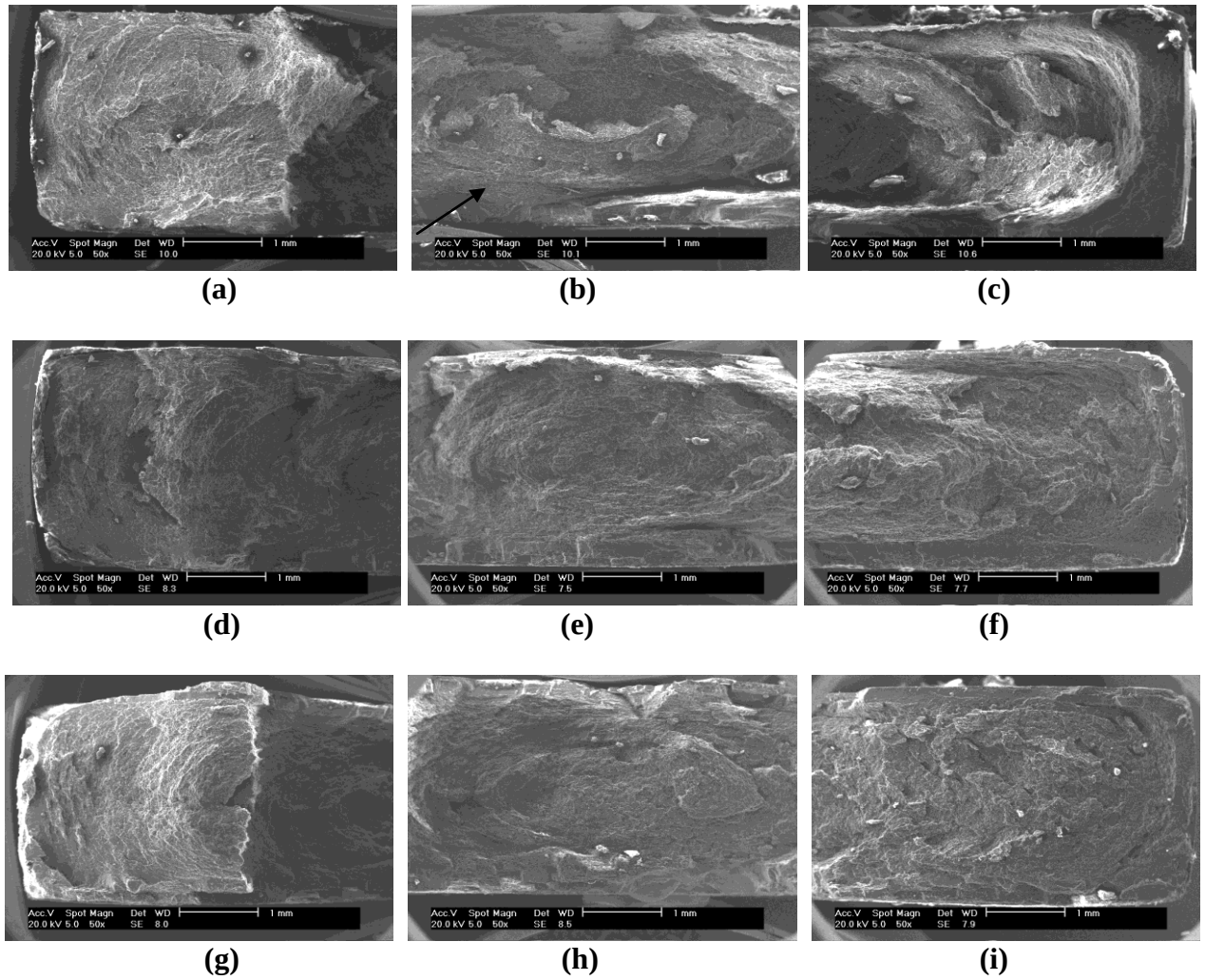


Figura 4.26: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante 70/30 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

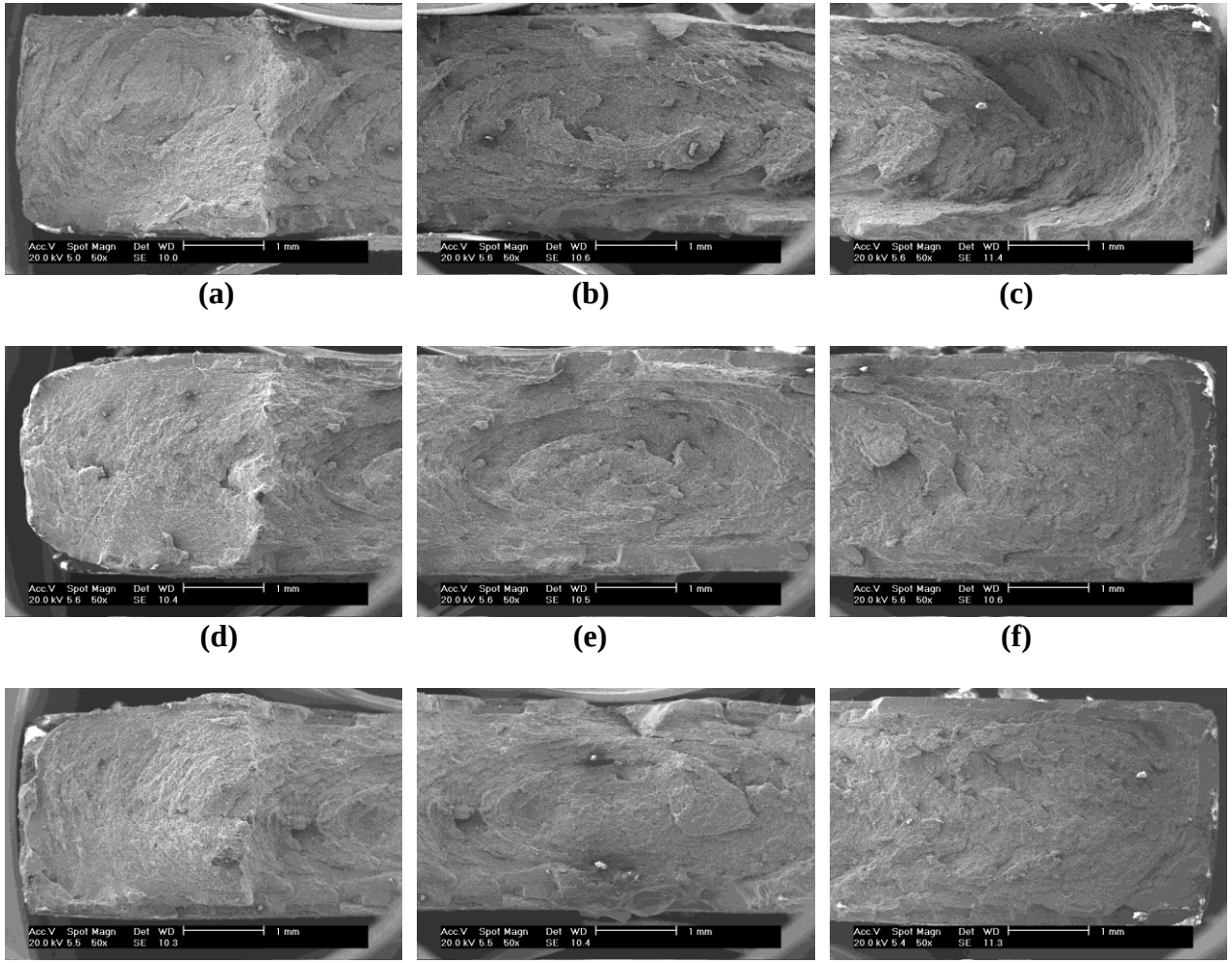


Figura 4.27: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante 80/20 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

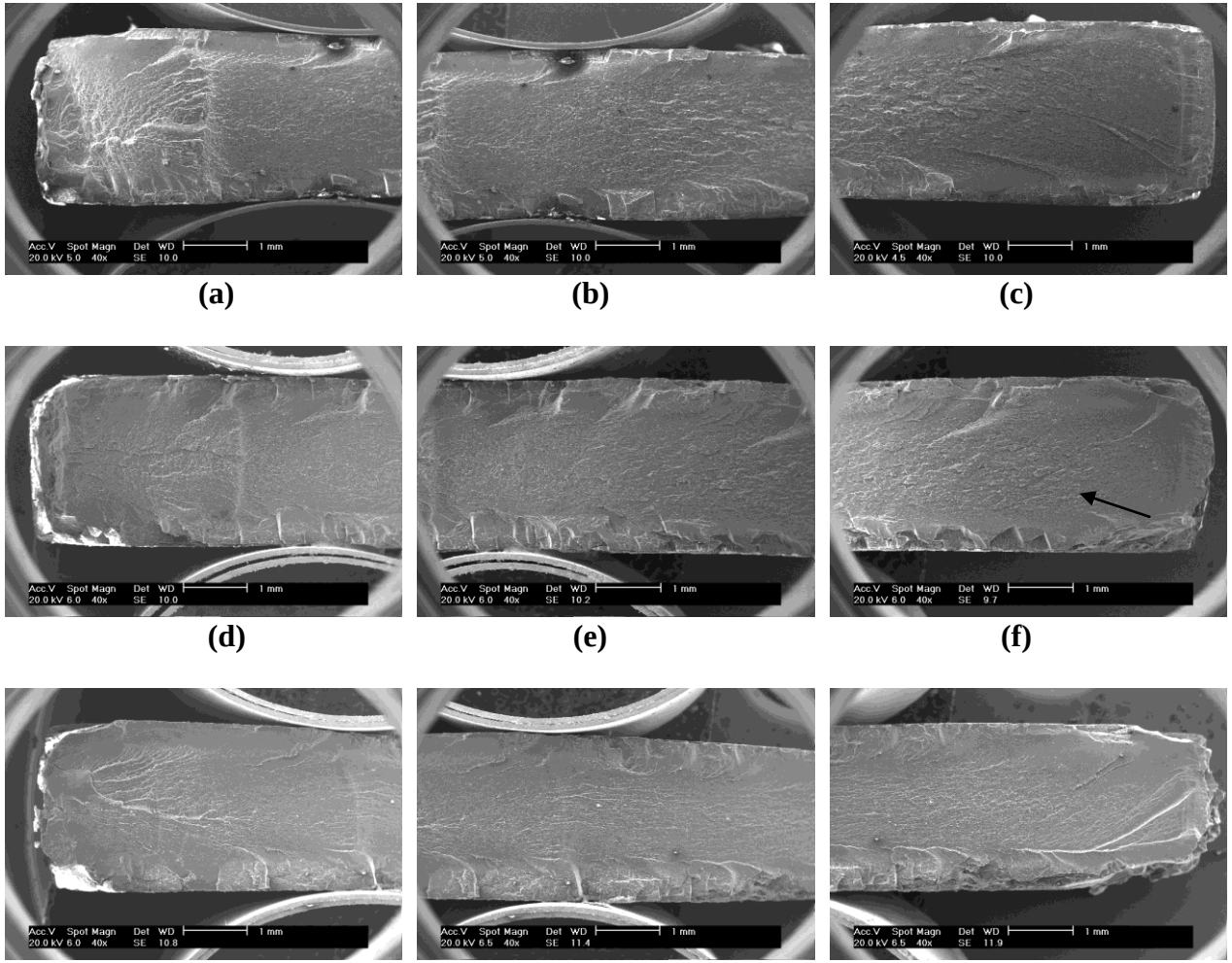


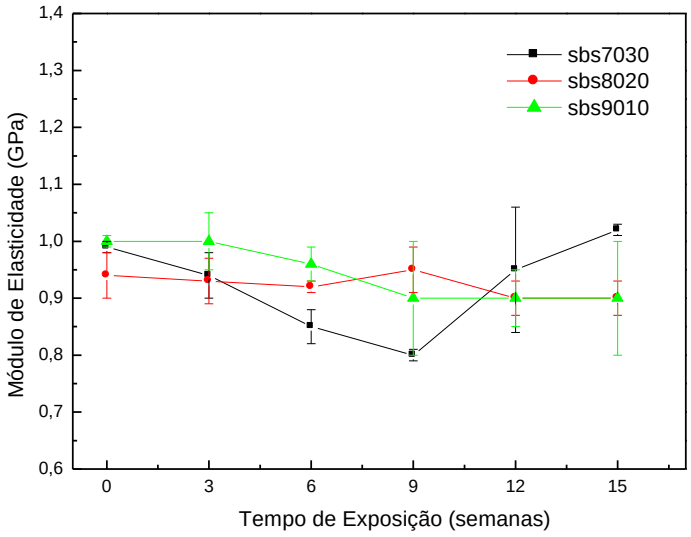
Figura 4.28: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante 90/10 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

4.6- Influência do compatibilizante SBS na fotodegradação da blenda PPrep/HIPS

4.6.1 Avaliação da blenda PPrep/HIPS/SBS

Nesse item serão vistos os resultados da avaliação do desempenho da blenda PPrep/HIPS/SBS frente a radiação UV.

A Figura 4.29 mostra o efeito do tempo de exposição no módulo de elasticidade para a blenda formada pelo PPrep/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10, com adição do compatibilizante. Pode-se notar que com a variação na quantidade de PPrep nas blendas não-expostas os valores de módulo de elasticidade não tiveram diferenças significativas, as médias se mantiveram dentro da faixa de desvio padrão. Percebeu-se também que com o decorrer do tempo de exposição os valores para o módulo de elasticidade não tiveram diferenças significativas, esse fato ocorreu para todas as proporções aqui estudadas. Isso pode ter ocorrido devido a fase borrachosa contida na blenda.



.

Figura 4.29: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Módulo de Elasticidade (GPa) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

As Figuras 4.30 e 4.31 mostram o efeito do tempo de exposição na tensão máxima e no alongamento na ruptura, respectivamente. Observou-se que para todas

as composições a tensão na ruptura sofreu uma diminuição com o aumento do tempo de exposição. Diferentemente das blendas sem compatibilizante, a diminuição dessa propriedade para blenda com SBS foi um pouco mais acentuada para a composição com menor porcentagem de PPrep (70/30 e 80/20). Já para a propriedade alongamento na ruptura (Figura 4.31), os valores para todas as composições foram diminuídos com o aumento do tempo de exposição. Após 3 semanas de exposição todas as blendas apresentaram uma drástica redução em seus valores e após 3 semanas de exposição os valores de alongamento na ruptura mantiveram-se praticamente constante. A explicação para esse comportamento é a mesma para a blenda sem compatibilizante, ou seja, quando o material é submetido a radiação UV o mesmo sofre cisão de cadeia no qual resulta em perda das propriedades.

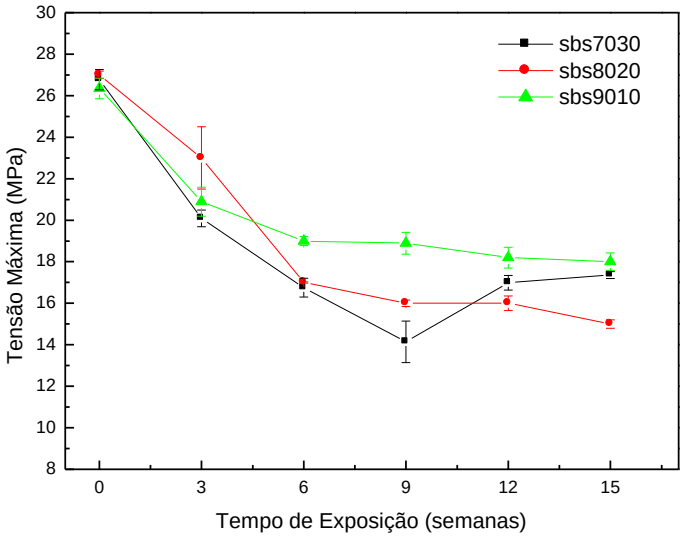


Figura 4.30: Efeito do tempo de exposição nos valores médios da Tensão Máxima (MPa) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

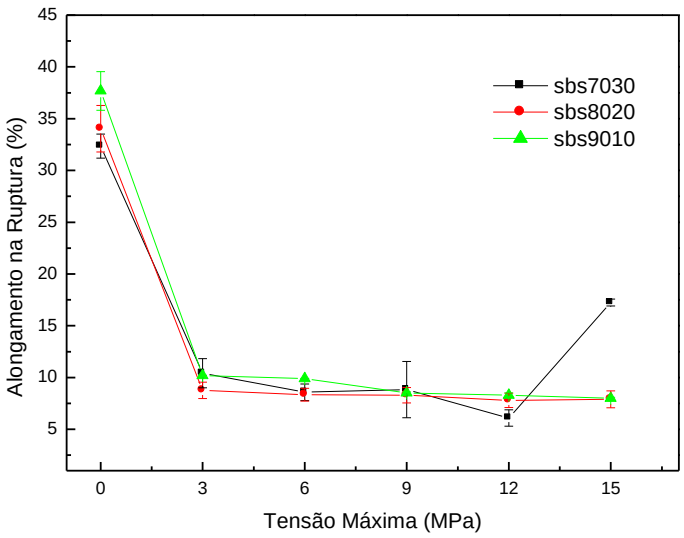


Figura 4.31: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Alongamento na Ruptura (%) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

A Figura 4.32 mostra o efeito do tempo de exposição na resistência ao impacto para as blendas PPrep/HIPS/SBS. Percebeu-se que os resultados para as amostras não-expostas não estão reportados no gráfico já que os corpos de prova dos materiais não expostos não romperam.Diferentemente da blenda Pprep/HIPS com o aumento do tempo de exposição os valores de resistência ao impacto praticamente não se alteraram, as médias se mantiveram dentro da faixa de desvio padrão. Isso possivelmente ocorreu devido a maior quantidade de fase borrachosa contida na blenda PPrep/HIPS/SBS.

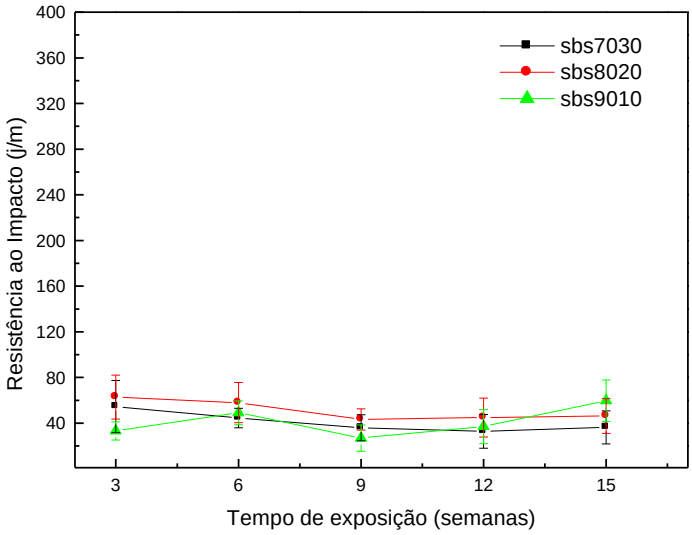


Figura 4.32: Efeito do tempo de exposição nos valores médios da Resistência ao Impacto (J/m) da blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

Ao observar as diferenças nos valores das propriedades mecânicas entre as blendas com SBS e sem o compatibilizantes (Figura 4.34) é possível observar que: com o decorrer do tempo de exposição o módulo da blenda PPrep/HIPS/SBS possui uma maior queda em relação a blenda sem compatibilizante. Isso possivelmente se deve a maior quantidade de borracha contida na blenda compatibilizada. Já para as propriedades de tensão e alongamento na ruptura observou se que o comportamento entre essas blendas foram similares, ou seja, tivereram um decréscimo em suas propriedades com o decorrer do tempo de exposição. Apesar de ambas as blendas possuirem suas diferenças de morfologia a blenda com SBS possuiu uma queda significativa na resistência ao impacto, ou seja, com o compatibilizante a blenda não se tornou mais fotoestável para essa propriedade.

A Figura 4.33 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de índice de fluidez para a blenda PPrep/HIPS/SBS.Observou-se que para 0 semanas quanto maior a quantidade de HIPS mais fluído é o material. Como na blenda PPrep/HIPS foi possível observar que para todas as composições os valores de MFI aumentaram com o tempo de exposição (Figura 4.33). Entretanto vale observar que na blenda com a composição 70/30 possui valores de índice de fluidez até 9 semanas de exposição, enquanto a blenda 80/20 e 90/10 apresentaram, dados até 6 e 0 semanas, respectivamente. Esse comportamento foi semelhante a blenda sem

compatibilizante. Seguindo a mesma linha de raciocínio sobre os testes de MFI da blenda não-compatibilizada, a maior quantidade de HIPS na blenda levou a um retardamento do mecanismo de degradação da blenda.

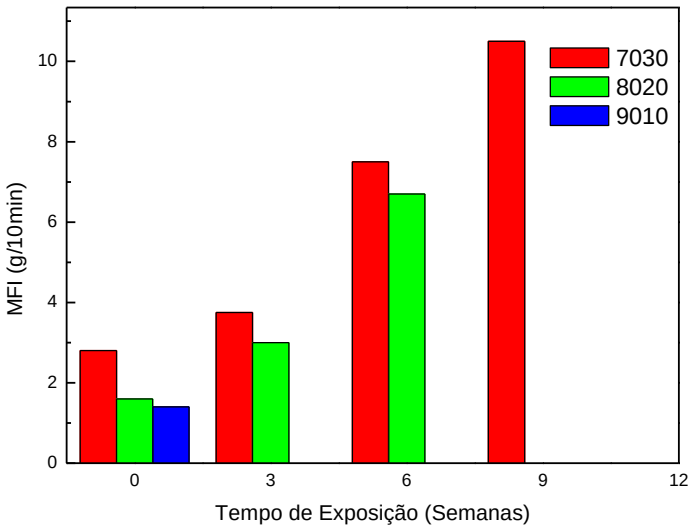


Figura 4.33: Efeito do tempo de exposição no MFI para a blenda PPrep/HIPS/SBS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

Percebeu-se também que a adição do SBS resultou em uma melhora na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura para as blendas com 0 semanas de exposição (Tabela 4.3). Porém esse comportamento não se repetiu quando a blenda com SBS foi submetida a radiação UV. Com o decorrer do tempo de exposição os valores para propriedades mecânicas diminuíram até 3 semanas de exposição e após esse período os valores não tiveram mudanças significativas.

A blenda PPrep/HIPS/SBS possuiu dois comportamentos:

1- Quando não exposto a radiação o compatibilizante melhorou as propriedades da blenda.

2- Quando exposta a radiação UV as blendas com SBS obteveram um comportamento similar ao da blenda sem compatibilizante.

A Figura 4.34 mostra o efeito do tempo de exposição no alongamento na ruptura (%) para as blendas PPrep/HIPS e PPrep/HIPS/SBS com a composição 70/30. Como o comportamento demonstrado aqui nessa figura foi similar aos das outras propriedades estudadas (módulo elástico, tensão máxima e resistência ao impacto), os gráficos para essas propriedades não serão aqui reportados. Observa-

se que nessa figura que quando os materiais não-espostas a radiação UV. Observa-se que apesar das diferenças que existem entre as blendas PPrep/HIPS e PPrep/HIPS/SBS ambas tiveram comportamentos similares quando expostos a radiação UV. No gráfico 4.34 observou-se que a propriedade possui um decréscimo em seus valores com o tempo de exposição.

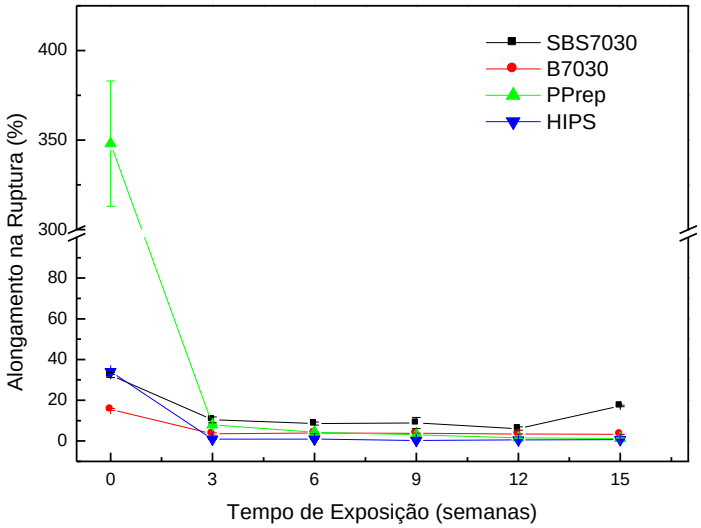


Figura 4.34: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Alongamento na Ruptura (%) para PPrep, HIPS e para as blendas PPrep/HIPS e PPrep/HIPS/SBS na composição 70/30.

4.6.2 Avaliação das Modificações Químicas durante o Processo Fotodegradativo através de FTIR

A Figura 4.35 ilustra o pico da banda referente ao grupo carbonila (~1720cm^{-1}) e hidroperóxido (~3480cm-1) para a blenda PPrep/HIPS/SBS, na proporção 90/10. O mesmo comportamento foi observado para as blendas 80/20 e 70/30, indicando que o grupo carbonila permanece sendo a principal modificação química gerada pelo processo fotodegradativo para a blenda com compatibilizante.

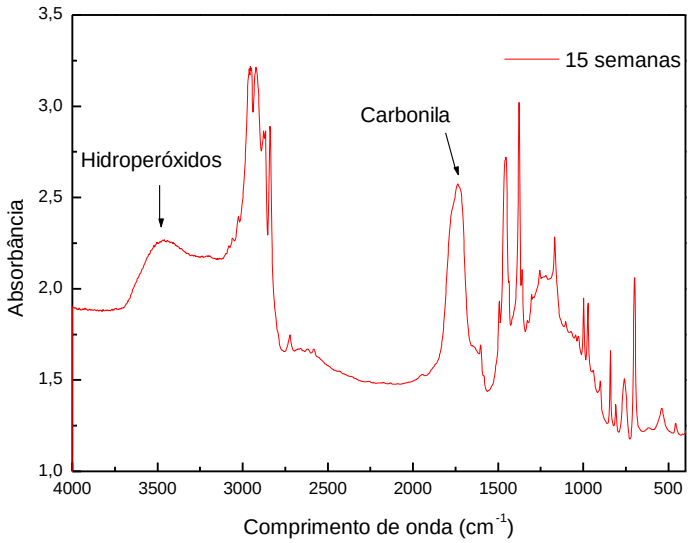


Figura 4.35: Espectros de FTIR da blenda PPrep/HIPS/SBS na composição 90/10 no tempo de exposição de até 15 semanas.

4.6.3 Avaliação das propriedades Térmicas através da Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

A Figura 4.36 mostra os resultados da temperatura de fusão e da cristalinidade das blendas PPrep/HIPS/SBS, 90/10, 80/20 e 70/30, em função do tempo de exposição à radiação UV. Vale ressaltar que a cristalinidade das blendas foi calculada levando em conta apenas a porcentagem da fase matriz. Percebe-se

que há uma tendência de diminuição dos valores na temperatura de fusão cristalina (T_m) para todas as blendas com o aumento do tempo de exposição. Esse fato possui a mesma explicação dada no item 4.3.3, no qual o material sofre cisões de cadeias quando exposto à radiação UV. Essa queda ocorre principalmente até 3 semanas de exposição após esse período a temperatura de fusão tende a ficar constante. Já a cristalinidade, diferentemente do que ocorre na blenda PPrep/HIPS sem compatibilizante (ver Figura 4.36), não há um aumento significativo na cristalinidade do material para as blendas 80/20 e 70/30, apenas a blenda 90/10 apresenta esse crescimento. Ou seja, o fenômeno de quemicristalização foi impedido de alguma forma na presença do agente compatibilizante. Esse impedimento ocorreu mais acentuadamente quando a proporção de SBS na blenda aumentou, ou seja, quando o percentual da fase dispersa cresceu (blenda 70/30). Uma possível explicação para tal fato seria que o processo de quemicristalização das blendas sem compatibilizante, possivelmente, ocorreu mais intensamente na região da interface PP/HIPS, e quando na presença do compatibilizante nesta região, esse fenômeno foi impedido. Ou seja, a degradação ocorreu da mesma intensidade, como foi visto nos resultados de propriedades mecânicas e MFI, porém, não houve a re-organização das cadeias menores sobre os cristais pré-existentes.

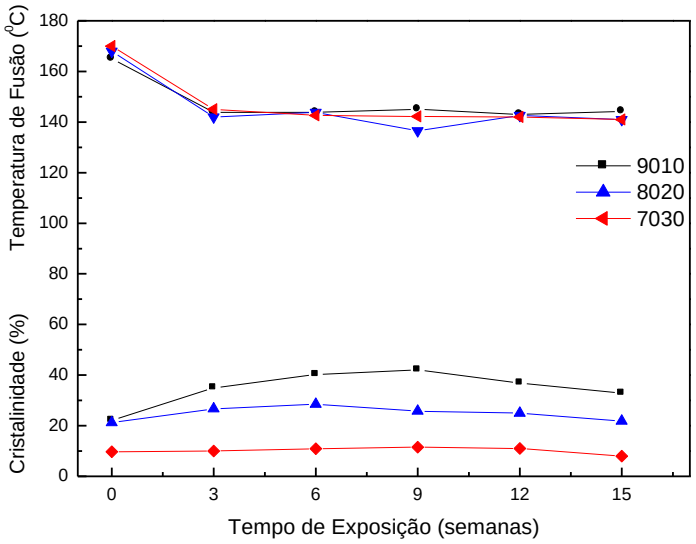


Figura 4.36: Efeito do tempo de exposição na cristalinidade (%) e na temperatura de fusão (^{0}C) para a blenda PPrep/HIPS/SBS.

4.6.4 Avaliação das superfícies de fratura do corpos-de-prova de impacto expostos à radiação UV através Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As Figuras 4.37, 4.38 e 4.39 estão apresentadas às micrografias da blenda PPrep/HIPS/SBS na composição 70/30, 80/20 e 90/10, respectivamente, nos tempos de exposição de 3, 9, 15 semanas.

Como pode ser visto na Figura 4.32 e no Anexo VI, os valores de RI para as blendas não-expostas compatibilizadas foram superiores as não compatibilizadas, e esse comportamento se manteve com a exposição à radiação UV. No final de 15 semanas de exposição as blendas compatibilizadas apresentaram valores de RI superiores às não compatibilizadas, exceto a blenda 80/20 que apresentou um comportamento não esperado. Um fato interessante com relação as micrografias é que o “tornado” que aparecia nas blendas não compatibilizadas desaparece nas blendas compatibilizadas, e com isso, o mecanismo de fratura dessas blendas se mostra completamente diferente, tornado bem mais similar a comportamento do PP, sendo que com um nível de degradação inferior. Esses resultados levam a crer que a inserção do SBS realmente levou a uma compatibilização da blenda, evitando a segregação de fase, e possivelmente, uma interação muito mais forte entre as fases PP e HIPS. Tanto a formação do aspecto de “tornado” como seu desaparecimento com a inserção do SBS são fatos inéditos na área de fotodegradação, e este deverá ser estudado com maior dedicação numa etapa posterior. Possivelmente, outras técnicas como DRX e FTIR-ATR, poderão ajudar a avaliar as mudanças na morfologia e mecanismo de degradação das blendas compatibilizadas ou não.

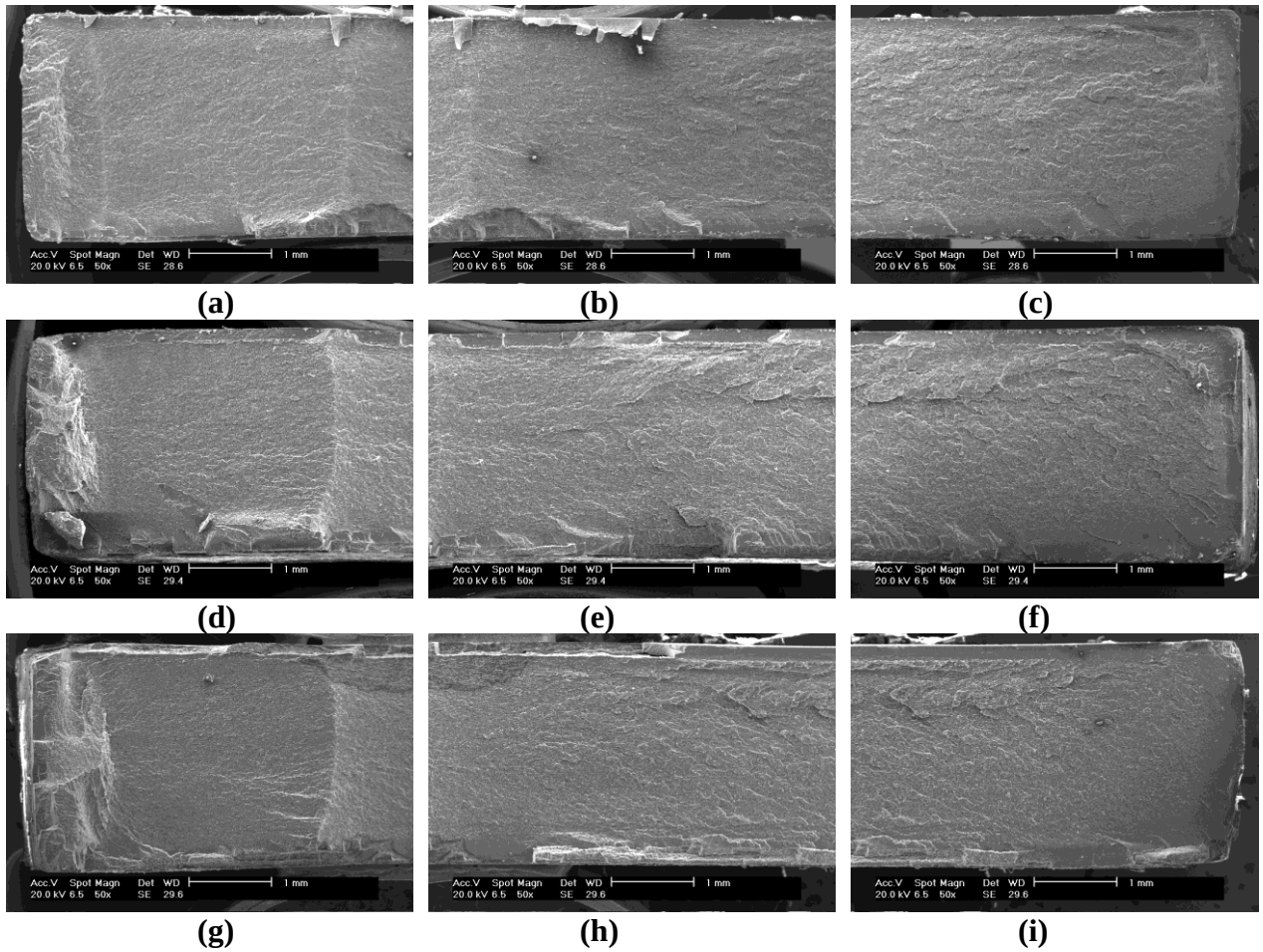


Figura 4 37: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS/SBS 70/30 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

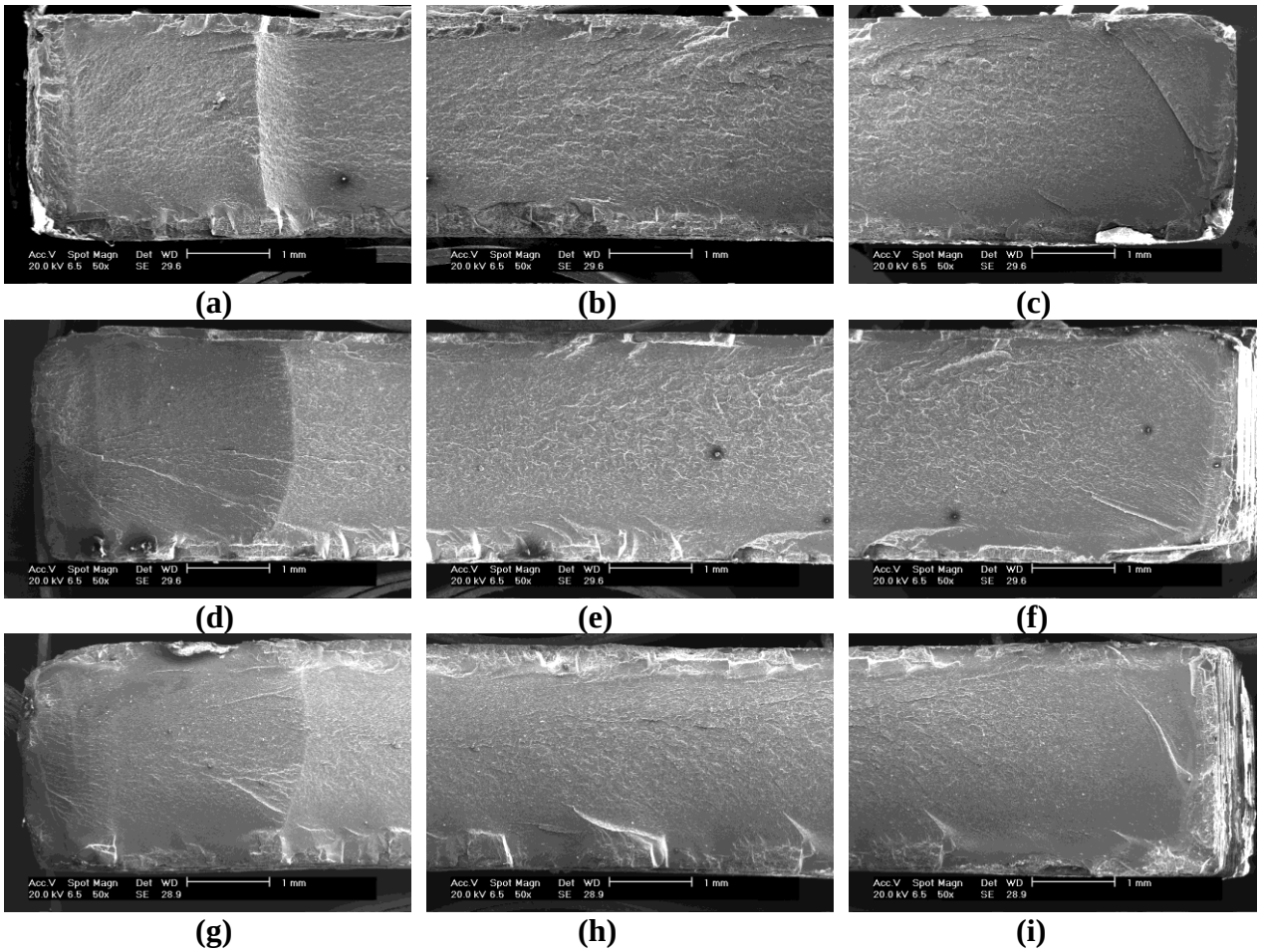


Figura 4 38: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS/SBS 80/20 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

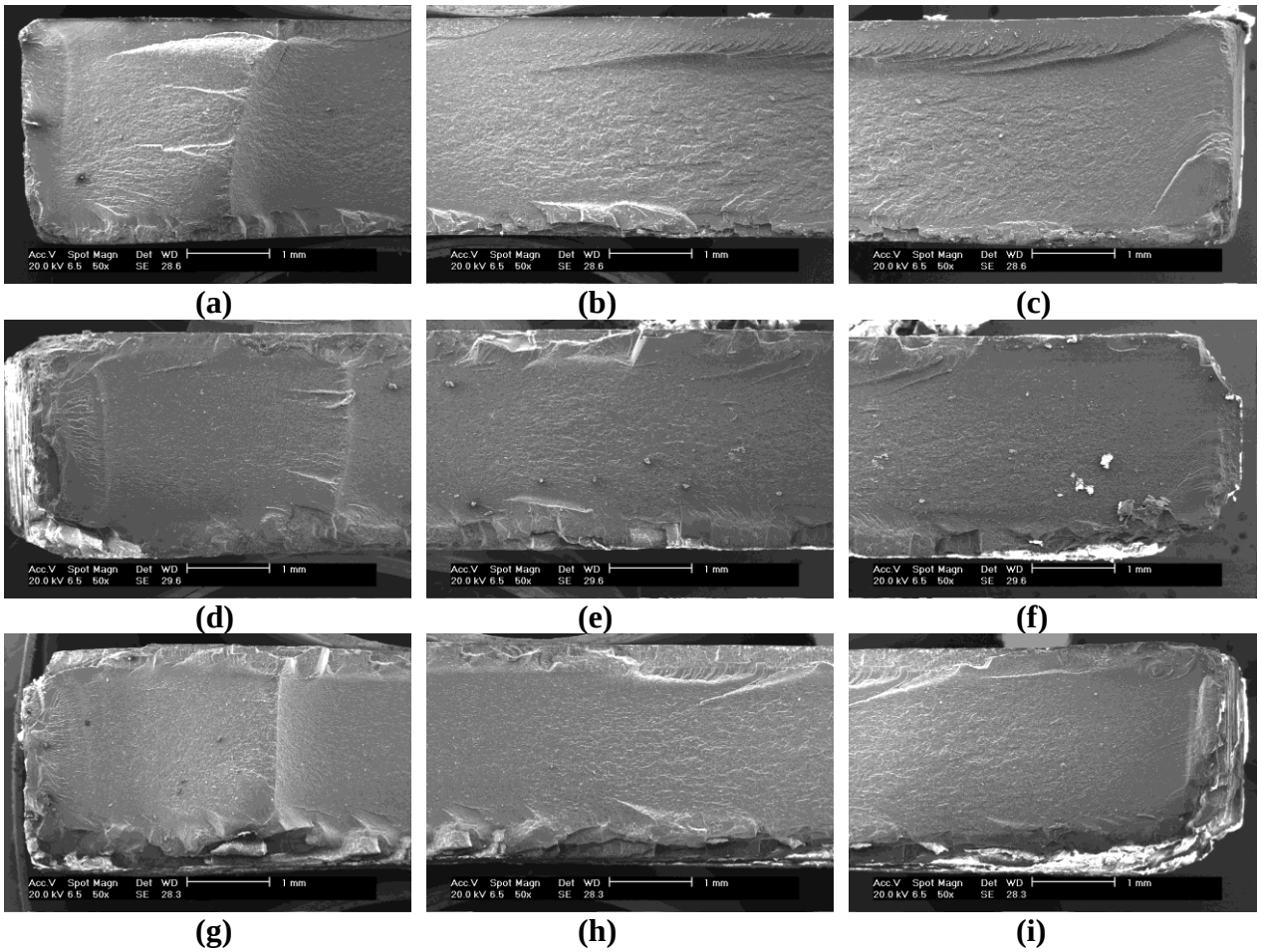


Figura 4 39: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPrep/HIPS/SBS 90/10 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

CAPÍTULO 5 - Conclusão

Acompanhando os objetivos principais desse trabalho, de obter a blenda PP/HIPS a partir de dois tipos de PP, virgem e o reprocessado, e de avaliar seu comportamento diante a radiação UV é possível tirar algumas conclusões. Elas são listadas a seguir:

- Os polímeros HIPS e PP são imiscíveis termodinamicamente e formam uma blenda com duas fases, que possui propriedades mecânicas inferiores a dos componentes se não compatibilizada. O SBS se mostrou o compatibilizante mais eficiente para a blenda PP/HIPS. A sua adição resultou em um material com melhores propriedades mecânicas do que os materiais nos quais tinha sido adicionado SEBS ou PP-g-PS. O mecanismo de fratura da blenda PPrep/HIPS/SBS indicou uma interação muito mais forte entre as fases PP e HIPS.
- Múltiplas extrusões proporcionaram uma degradação termo-mecânica do PP, diminuindo sua massa molar e provocando mudanças químicas em sua estrutura. Todavia as propriedades mecânicas do PPrep foram superiores ao PPvir provavelmente devido a recristalização desse.
- A exposição a radiação UV dos dois tipos de PP (PPrep e PPvir) resultou em diminuição das propriedades mecânicas dos materiais, porém a diminuição das propriedades mecânicas do PPvir foi maior. A analise das fraturas dos corpos de prova mostrou que PPvirgem, quando exposto a tempos de exposição superiores a 9 semanas, possui um alto grau de fragilização, principalmente, em regiões bem próximas a superfície da amostra. A exposição a radiação UV resultou também na diminuição da temperatura de fusão e no aumento da cristalinidade devido ao processo de chemicristalização: no caso do PPrep ocorreu um aumento constante do valor de cristalinidade com o aumento do tempo de exposição, enquanto no caso do PPvir, após 6 semanas de exposição o valor da cristalinidade tende a cair. Isso pode ter ocorrido devido não somente as diferenças físicas e químicas de ambos os PP, mas também devido ao fato que o PPrep já estar amarelado e ele possuir melhor resistência ao UV. O amarelamento é sinônimo de uma maior

quantidade de grupos cromóforos na superfície da amostra que resulta em uma menor penetração da radiação no material.

A exposição a radiação UV do HIPS levou a queda da sua massa molar e conseqüentemente na diminuição das suas propriedades mecânicas. Todavia, a queda em massa molar e propriedades mecânicas observadas foram bem inferiores áquelas observadas para o polipropileno. O HIPS apresentou ser um material mais fotoestável. A exposição ao UV das blendas PP/HIPS e PPrep/HIPS resultou na diminuição das propriedades mecânicas dessas. Todavia quanto maior a quantidade de HIPS na mistura menor foram as perdas nas propriedades e conseqüentemente mais fotoestável se tornou o material. O comportamento da blenda PPrep/HIPS/SBS diante a radiação UV demonstrou que esse material sofreu perdas em suas propriedades mecânicas com o decorrer do tempo de exposição.

CAPÍTULO 6 Referências Bibliográficas

Akim, A. A.; Denicola, A.; Gogos, C.G.; Mascia, L.; Compatibilization of Polypropylene – Polystyren Blends: Pat 2, Crystallization Behavior and Mechanical Properties; Polymer Technology, v. 19, p. 180 – 193, 2000.

Allen, N. S., Degradation and Stabilisation of Polyolefins, Ed. Apllied Science Publishers, London (1983).

Allen, N.S; Edge, M.; Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization, 1992.

Allen, N. S. Engineering Plastics, 8, 247-861995 [4] Allen N.S.; Edge M.; Corrales T; Shah M.; Holdsworth D.; Polymer 1996; v. 37: 2323-2333.

Almeida, M. E.A.; “Estudo da compatibilização de blenda PP/PS através do acréscimo de copolímero em bloco” Dissertação - Mestrado em Engenharia de Materiais, Escola Politécnica da USP, SP, 1999.

Babetto, A. C.; Canevarolo, S.V.; Efeito do Tipo de elemento de Rosca na Degradação de Polipropileno Durante Múltiplas Extrusões.; Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 10, p. 90 – 99, 2000.

Carlsson D.J. Wiles D.M. J Macromol Sci -Rev Macromol Chem 1976; v. C14: 65-106.

Demarquette, N. R. Tensão interfacial entre polímeros. Tese apresentada à Escola Politécnica da USP para obtenção de Livre – Docência, 1999, p. 2-4.

Diaz, M.F.; Barbosa, S.E.; Capiati, N.J.; Improvement of Mechanical Properties for PP/PS Blends by in situ compatibilization,; Polymer Science, v. 46, p. 6096 – 6101, 2005

Fechine, G. J. M.; Santos, J. A. B.; Rabello, M. S.; Avaliação da Fotodegradação de Poliolefinas através de Exposição Natural e Artificial.; Química Nova, v. 29, p. 674 – 680, 2006.

Fechine, G.J.M. “Fotodegradação e Fotoestabilização do Poli (Tereftelato de Etileno)”; Tese de Doutorado em Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2001.

Ghaffar A.; Scott A.; Scott G.: European Polymer Journal 1977, 13, 83.

Ghaffar A.; Scott A.; Scott G.: European Polymer Journal 1977, 13, 89.

Ghaffar A.; Scott A.; Scott G.: European Polymer Journal 1976, 12, 615.

Ghaffar A.; Scott A.; Scott G.: European Polymer Journal 1975, 11, 271.

Hlavatá D.; Horák Z; J. Eur. Polym.; Waxs and Saxs Investigation of Plypropylene Crystalline phase in Blends with High-Impact Polystyrene and Compaibilizers , v. 30, p. 597-600, 1994.

Horák, Z.; Hlavatá, D.; Fortelny, I.; Ledinicky, F.; Effect of Styrene Butadiene Triblock Copolymer Struture on its Compatibilization Efficiency in PS/PB and PS/PP Blends, v.42, n. 10, 2002.

Horák, Z; Fort, V.; Hlavatá, D.; Ledinicky, Vecerka, F. – Compatibilization of higth-impact polystyrene/polypropylene blends – Elevier Science vol. 37 nº 1p. 65-73 1996.

Kim, J.; Kwak, j.; Kim, D.; Synthesis and Characterization of Polyethlene-g-polystyrene as the Compatibilizer for Polypropylene/Polystyrene Blends.; Polymer for Advanced Technologies, v. 14, p. 58 – 65, 2003.

Martins, M., H. “ Formulação de misturas de polipropileno pós-consumo e virgem para processamento pós injeção”, Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, 1999.

Mello, T. J. A.; Carvalho, L. H.; Calumby, R.B.; Brito, K.G.Q.; Almeida, J.R.M.; Spieth, E. – Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS - ciencia e tecnologia v,10, nº 2; p. 82-89, 2000.

Mustafá, S.J.S.; Nor Azlan, M. R.; Ahmad Fuad, M.Y.; Mohd Ishak, Z.A.; Ishiaku, U.S. – Polypropylene/Polystyrene Blends – Preliminary Studies for Compatibilization by Aromatic-Grafted Polypropylene – polymer science v.82, 428-434, 2001

Nasir, M.; Ismail, H.; The Effect of Various Compatibilizers on Mechanical Properties of Polystyrene/Polypropylene Blend; Polymer Testing, v. 21, p. 163 – 170, 2002.

Pospísil, Jan; Horák, Zdenek; Krulis, Zdenek; Nespurek, Stanislav; Kuroda, Shin-ichi; “Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and Thermal degradation”; Polym. Degrad. Stab. 65, 405-414, 1999. [36] J.F.Rabek, Polymer Photodegradation, Chapman & Hall, London, 1995.

Rabello, M.; White, J.R.; “Fotodegradação do Polipropileno. Um processo Essencialmente Heterogêneo”; Polímeros Ciência e Tecnologia, 1997.

Rabello, M.; White, J.R.; Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – I Chemi-crystallization.; Polymer, v. 38, p. 6379 – 6387, 1997.

Rabello, M.; White, J.R.; Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – II. Re-crystallization of degraded molecules.; Polymer, v. 38, p. 6389 – 6399, 1997.

Rabello, M.; White, J.R.; The role of physical structure and Morphology in the Photodegradation behaviour of Polypropylene.; Polymer Degradation and Stability, v. 56, p. 55 – 73, 1997.

Rabello, M. S. e White, J. R., “Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent”, J. Appl. Polym. Sci., 64, 2505-2517 (1996b).

Rabello, M. S. e White, J. R., “The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene”, Polym. Degrad. Stab. 56, 55-73 (1997a).

Raghu, P.; Nere, C.K.; Jagtap, R.N.; Effect of Styrene-Isoprene-Styrene-Butadiene-Styrene and Styrene-Butadiene-Rubber on the Mechanical, Thermal, Rheological, and Morphological Properties of Polypropylene/Polystyrene Blends – Polymer Science; v. 88, p. 266 – 277, 2003.

Rabello, M. Aditivação de Polímeros, ArtLiber editora, São Paulo, 2000.

Rabello M.S., White J.R. Plastics, Rubber and Composites 1996; v. 25: 237-248.

Randonjic, G.; Musil, V. ; Smit, I. – Compatibilization of Polypropylene/ Polystyrene Blends with Poly (styrene-b-butadiene-b-styrene) Block Copolymer – Polymer Science; v.69, p. 2625-2639, 1998.

Randonjic, G.; Musil, V. ; Smit, I. – Compatibilization of Polypropylene/ Polystyrene Blends with Poly (styrene-b-butadiene-b-styrene) Block Copolymer – Polymer Science; v.69, p. 2625-2639, 1998.

Rosa D.S.,Pantano Filho R. “Biodegradação - um ensaio com polímeros”. Itatiba / SP, Editora Universitária São Francisco / Moara Editora, 2003.

Santana, R.M.; Manrich S.; Studies on Morphology and Mechanical Properties of PP/HIPS Blends from Postconsumer Plastics Waste; Polymer Science, vol 87, 747-751, 2003.

Saron, C., Felisberti., M.I., Sanchez, E.M.S.; “Degradação de Blendas PPO/HIPS (NORYL)” Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 14. 50801-50807, 2000.

Sciamanna, R.; Arribas, G.; Albano, C.; Brito, G.; Cobo, W.; Studio dela Polimezcla PS/PP con PSAI como agente compatibilizante; Revista de la Faculdad de Ingeniería de la U.C.V., vol 16, n^0 2, 105 -110, 2001.

Sperling, L. H.; “Polymeric Multicomponent Materials”, Wiley-Interscience publication, 1997, Canadá

Turchette, R. “Blendas de PMMA e AES: Morfologias e propriedades mecânicas”, Dissertação de Mestrado em Química,; Universidade Estadual de Campinas, SP, 2002.

Utracki L. A, Polymers Alloys and Blends, 1989, part 1,12 – 26.

Utracki L. A,; Wash D. J;. Weisses R. A; Multiphase Polymers Alloys, Blends and ionomer. 1989, 1 – 10.

Utracki, L. A.; Favis, B. D. “Polymer Alloys and Blends” Em: Handbook of Polymer Science and Technology (Editado por N. P. Cheremisinoff, Marcel Dekker, INC., 1989

Utracki, L. A. Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology. Part 1, p.12-26, 1990

Waldman, W.R.; & De Paoli, M. A.; Thermomechanical Degradation of Compatibilized Blends – Polymer Processing Society 23 Annual Meeting 2007

Waldman, W.R.; & De Paoli, M. A.; Thermo Mechanical degradation of Polypropylene, low density polyethylene and their1:1 blend – Polymer Degradation and Stability vol 60 p. 301-308, 1998.

Waldman, W. R.; “Ínteração entre processos degradativos na blenda PP/PS compatibilizada com SBS”, Tese de Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006.

Wang, Y.; Xiao, Y.; Zhang, Q.; Gao, X. L.; Fu, Q.; The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends. Polymer, n° 44, 1469 – 1480, 2003.

ANEXO A

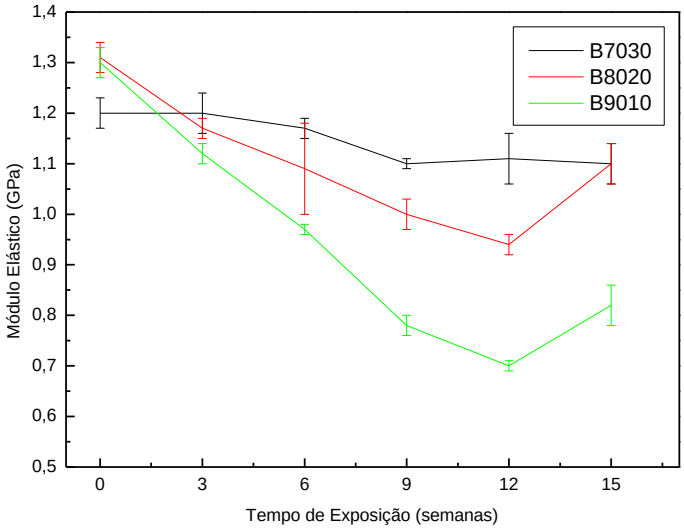


Figura A-I: Efeito do tempo de exposição nos valores médios do Módulo de Elasticidade (GPa) da blenda PPvir/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

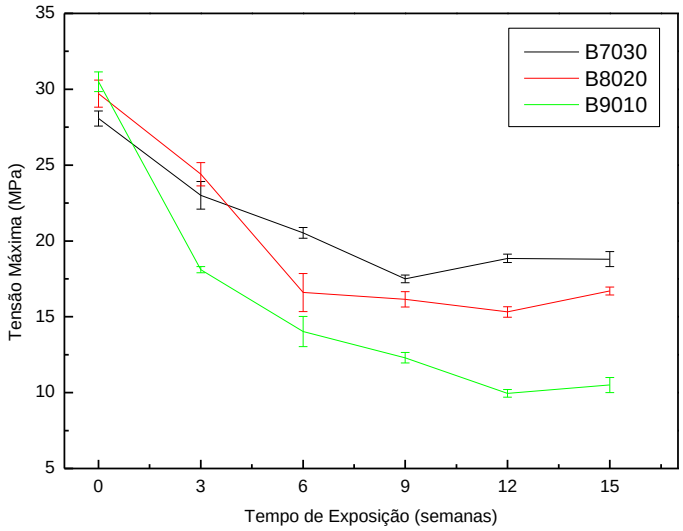


Figura A-II: Efeito do tempo de exposição nos valores médios na Tensão Máxima (MPa) da blenda PPvir/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

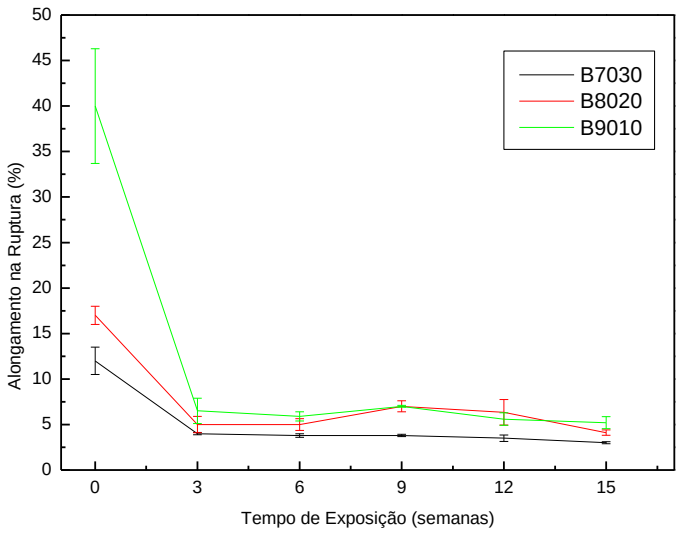


Figura A-III: Efeito do tempo de exposição nos valores médios no Alongamento na Ruptura (%) da blenda PPvir/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

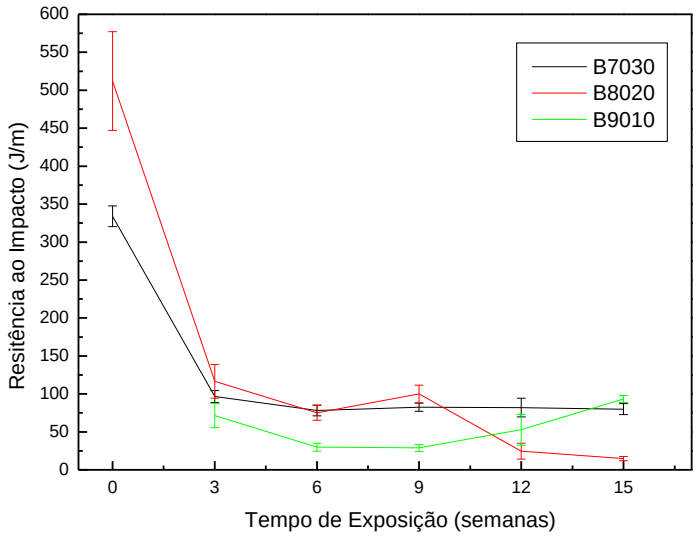


Figura A-IV: Efeito do tempo de exposição nos valores médios na Resistência ao Impacto (J/m) da blenda PPvir/HIPS nas composições 70/30, 80/20 e 90/10.

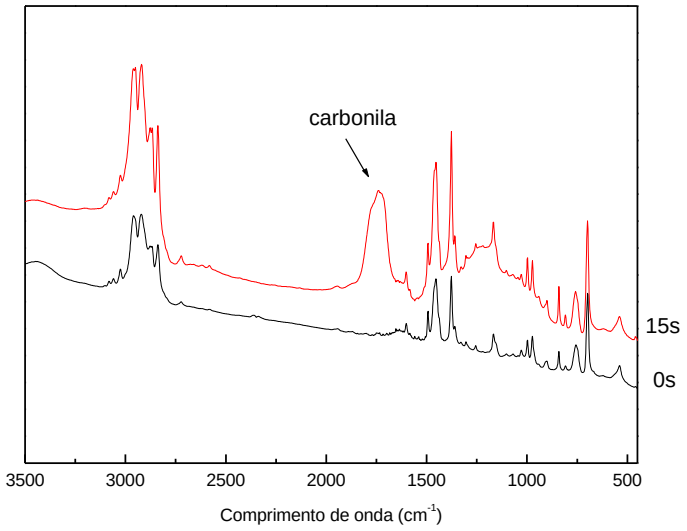


Figura A-V:Espectros de FTIR da blenda PPvir/HIPS na composição 70/30 com o tempo de exposição de até 15 semanas.

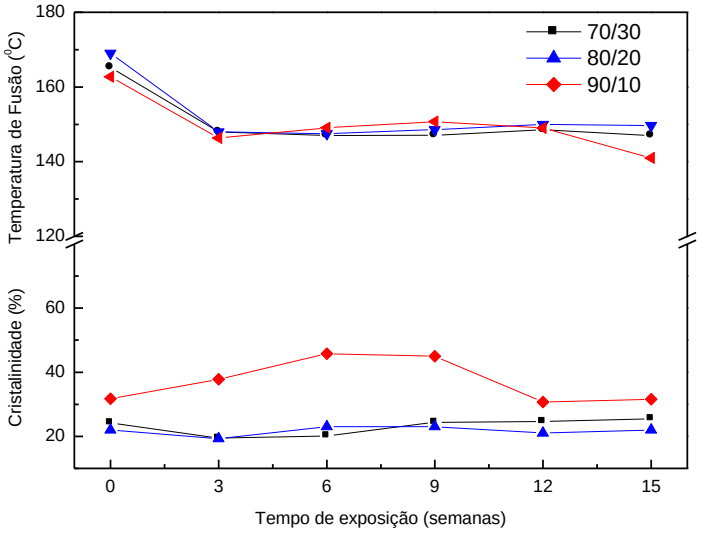


Figura A-VI: Efeito do tempo de exposição na Cristalinidade e na Temperatura de Fusão das blendas PPvir/HIPS, 70/30, 80/20 e 90/10.

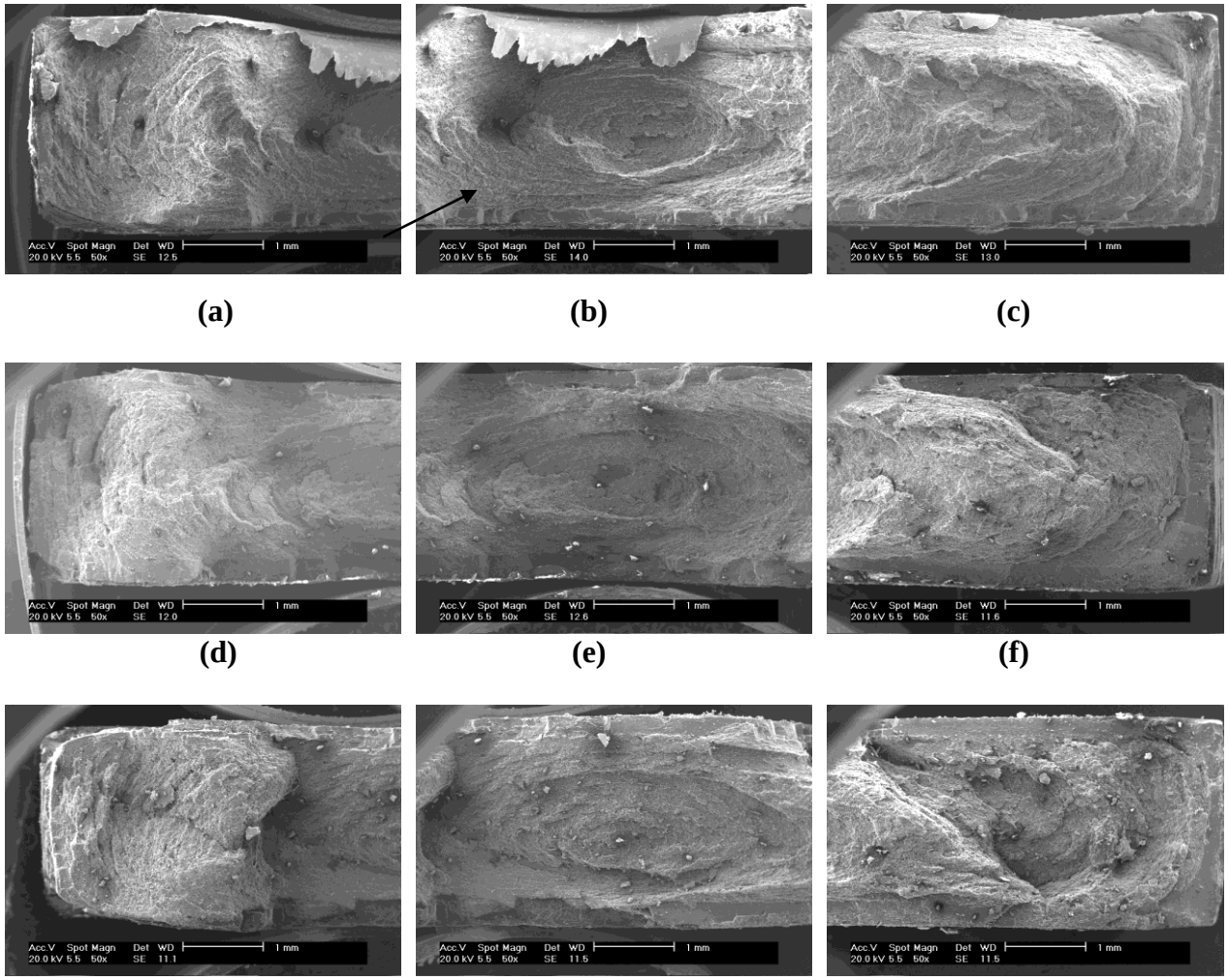


Figura A-VII: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPvir/HIPS sem compatibilizante 70/30 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

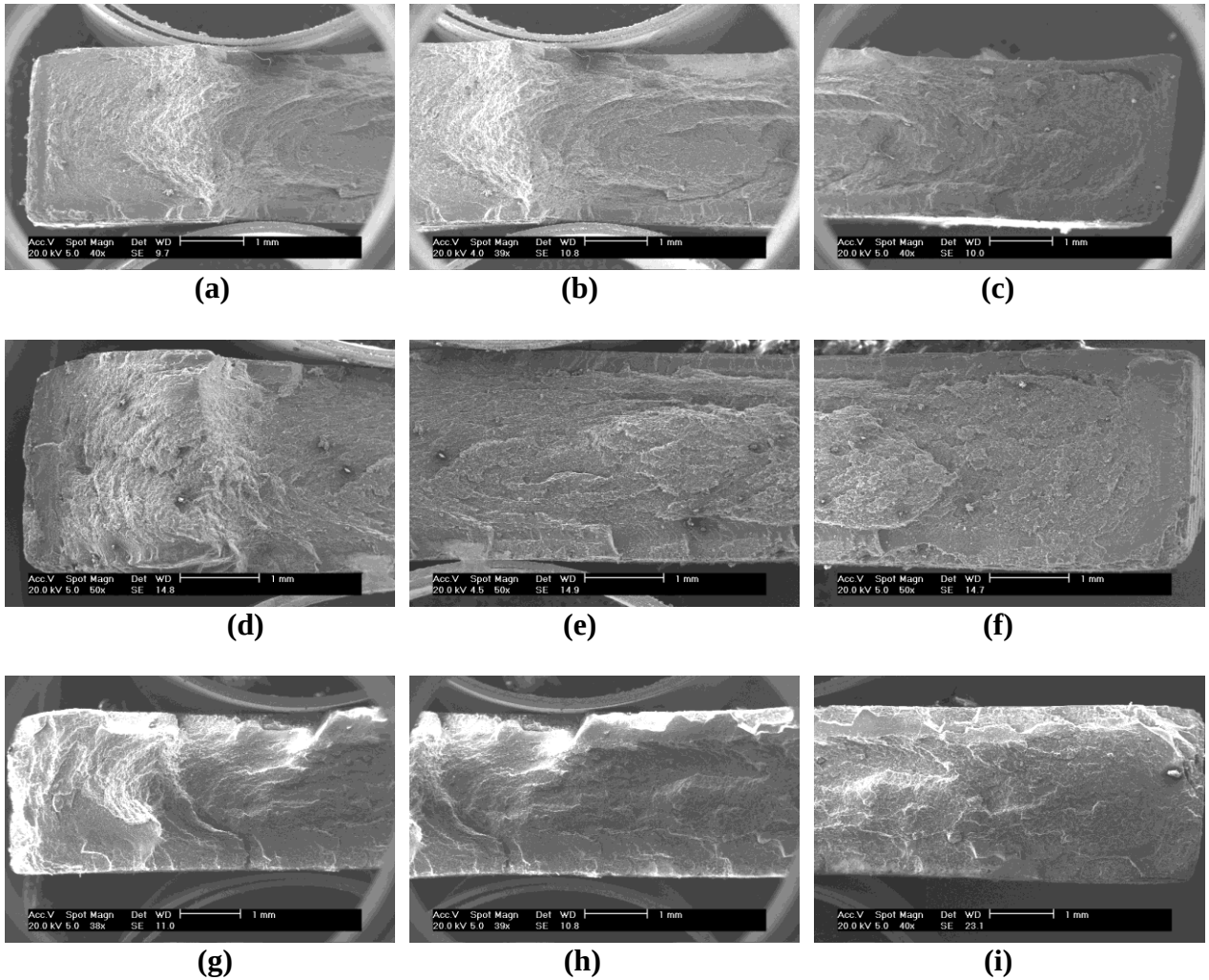


Figura A-VIII: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPvir/HIPS sem compatibilizante 80/20 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).

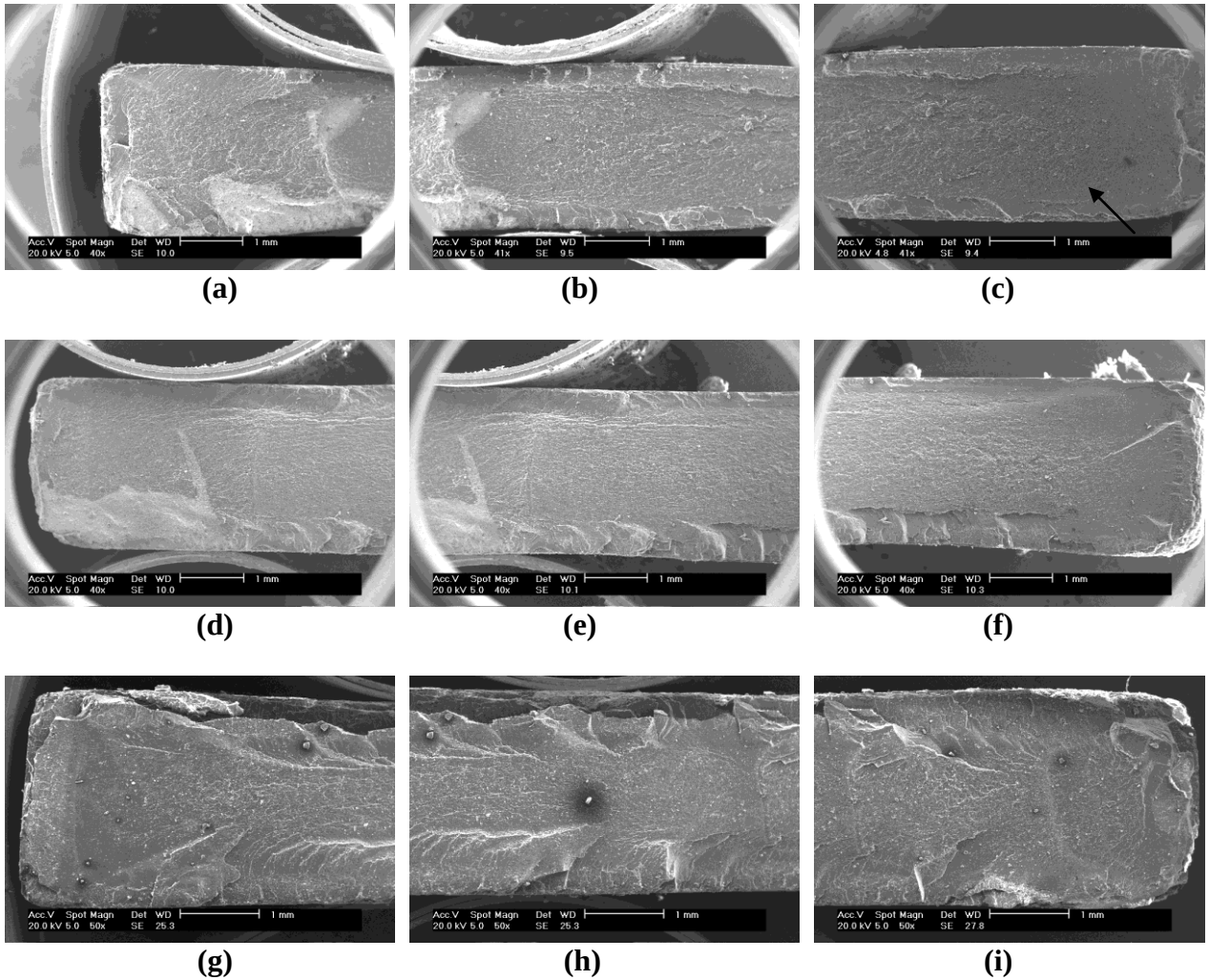


Figura A-IX: Micrografias da superfície de fratura de corpos-de-prova de impacto para a blenda PPvir/HIPS sem compatibilizante 90/10 exposto por 3 (a,b,c), 9 (d,e,f) e 15 semanas (g,h,i).