

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GRAU DE CISÃO DE CADEIA NA  
DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA DE POLÍMEROS SOB  
MÚLTIPLAS EXTRUSÕES.**

**CARLOS ALBERTO CÁCERES COAQUIRA**

**São Carlos  
2004**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GRAU DE CISÃO DE CADEIA NA DEGRADAÇÃO TERMOMECÂNICA  
DE POLÍMEROS SOB MÚLTIPLAS EXTRUSÕES.**

**Carlos Alberto Cáceres Coaquira**

**Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós - Graduação em  
Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE  
EM ENGENHARIA DE  
MATERIAIS.**

**Orientador: Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior**

**Agência Financiadora: Capes**

**SÃO CARLOS - SP  
2004**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C118gc

Cáceres Coaquira, Carlos Alberto.

Grau de cisão de cadeia na degradação termomecânica de polímeros sob múltiplas extrusões / Carlos Alberto Cáceres Coaquira. -- São Carlos : UFSCar, 2004.  
117 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Polímeros. 2. Degradação termomecânica. 3. Múltiplas extrusões. 4. Distribuição de massa molar. 5. Cisão de cadeia. 6. CSDf. I. Título.

CDD: 669.9 (20<sup>a</sup>)

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais Eládio e Flora e a toda minha família pelo incentivo.

A Cristiane pelo carinho, compreensão e paciência nas horas difíceis.

A Nahara, nossa bebê, que veio a este mundo como o mais grande presente da minha vida.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Formado em Engenharia de Materiais pela Universidad Nacional de San Agustín (UNSA) Arequipa-Perú 1999

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

**CARLOS ALBERTO CÁCERES COAQUIRA**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 14 / 09 / 2004

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior.  
Orientador

---

Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli  
IQ-UNICAMP

---

Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli  
PPG-CEM UFScar



## **AGRADECIMENTOS**

A Deus.

A minha família pela ajuda e incentivo.

Ao Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo, pela orientação, conselhos e discussão dos resultados.

A Luis, pela amizade, incentivo e colaboração na obtenção dos resultados, e aos colegas de orientação Juliano e Alexandre.

À BASF e a BRASKEM pelo fornecimento dos materiais.

A CAPES pelo auxílio financeiro.



## RESUMO

Uma via convencional para seguir a degradação de polímeros tem sido calcular o número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ). Para uma completa cobertura da degradação o cálculo pode ser estendido para cada fração de massa molar que compõe a curva de distribuição de massa molar original (de referência), dando assim, a definição da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (curva de CSDF). Para o cálculo da CSDF originalmente foi estabelecida uma regra de correlação, dita **Método das Intensidades**. Neste trabalho desenvolveu-se outra regra de correlação para o cálculo da CSDF a qual é chamada aqui de **Método das Concentrações**. Ambos os métodos foram comparados teoricamente usando curvas Gaussianas como uma aproximação às curvas de distribuição de massa molar e experimentalmente utilizando-se amostras de polipropileno que foram sujeitas à degradação termomecânica sob múltiplas extrusões. Considera-se que o método das concentrações é o mais apropriado para representar a regra de correlação, porque mostra uma verdadeira concordância com o valor médio convencional  $n_s$ . Também apresenta um baixo espalhamento de dados e pode ser utilizado como mais uma ferramenta no entendimento da degradação de polímeros. A seguir este novo método foi aplicado para acompanhar a degradação termomecânica sob múltiplas extrusões do polipropileno e poliestireno. O polipropileno mostrou um processo de degradação principalmente do tipo aleatório (CSDF com inclinação  $\cong 0$ ) na faixa de baixas massas molares até um valor crítico  $\text{Log}(\text{MW}) \cong 5.0$  acima do qual o processo torna-se dependente da massa molar, chamado aqui de processo preferencial (CSDF com inclinação  $> 0$ ). Por outro lado a degradação do poliestireno mostrou ser preferencialmente um processo aleatório em toda sua extensão. O comportamento de cada material estudado está relacionado com a sua polidispersividade e massa molar média.



## CHAIN SCISSION LEVEL IN THE POLYMER DEGRADATION UNDER MULTIPLE EXTRUSIONS

### ABSTRACT

One of the ways to follow the polymer degradation has been to calculate the average number of chain scissions ( $n_s$ ) that occurred during its thermomechanical history. The average can be extended for each molecular weight fraction of the original molecular weight distribution curve, which can be done by the Chain Scission Distribution Function (CSDF curve). To calculate CSDF curve originally a correlation rule called **Intensity Method** was established. In this work another correlation rule was developed to calculate CSDF curve which is called here **Concentration Method**. Both methods were compared theoretically using an approximation of the MWD curves to a Gaussian shape and experimentally using polypropylene samples that have been subjected to thermomechanical degradation under multiple extrusions. We consider the Concentration Method the proper way to represent the correlation rule because it shows a true agreement with the conventional average  $n_s$  value. It also presents lower data scattering and can be used as another tool in understanding the polymer degradation field. In order to test this new method it was applied to follow the thermomechanical degradation under multiple extrusions of polypropylene and polystyrene. Polypropylene show a degradation that is mainly a random process (CSDF curve with slop  $\cong 0$ ) in the range of low molecular weight up to a critical value  $\text{Log}(\text{MW}) \cong 5.0$  and above that it becomes dependent of the MW, called here a preferential process (CSDF curve with slop  $> 0$ ). On the other hand the degradation of the polystyrene is mainly a random process in all its extension. The behaviour of each material used is related to its polydispersity and average molecular weight.



## **PUBLICAÇÕES**

### **REVISTAS INTERNACIONAIS**

CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Calculating the chain scission distribution function (CSDF) using the concentration method

Accepted in: Polymer Degradation and Stability, 2004

CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Chain scission distribution function for the thermo-mechanical degradation of polystyrene

In preparation to be submitted in Polymer Degradation and Stability, 2004

### **CONGRESSOS**

CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Chain scission level in the polymer degradation during multiple extrusions. In: The Polymer Processing Society and Americas regional meeting, 2004.

CÁCERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. Degradación termomecánica del polipropileno durante la extrusión. In: III Congreso Peruano de Materiales, 2004.



## SUMÁRIO

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xxiii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Massa molar e sua Distribuição.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Massas molares médias.....	3
2.1.2 Distribuição de massa molar.....	4
2.1.2.1 Função de distribuição exponencial generalizada.....	4
2.1.2.1 Função de distribuição Logarítmica-Normalizada.....	8
<b>2.2 Degradação de Polímeros.....</b>	<b>10</b>
2.2.1 Tipos de degradação dos polímeros .....	11
2.2.1.1 Com relação aos mecanismos das reações de degradação	11
2.2.1.2 Com relação aos agentes causadores da degradação	12
<b>2.3 Degradação na extrusão.....</b>	<b>14</b>
2.3.1 Extrusão.....	14
2.3.1.1 Extrusora com dupla rosca.....	14
2.3.1.2 Elementos de rosca.....	16
2.3.1.3 Seleção de uma configuração de rosca.....	20
2.3.2 Degradação termomecânica – oxidativa na extrusão .....	21
2.3.2 Mecanismos da degradação termomecânica – oxidativa.....	23
<b>2.4 Cromatografia de exclusão por tamanho.....</b>	<b>30</b>
2.4.1 Função de distribuição de cisão de cadeia.....	32
2.4.1.1 Método das intensidades.....	33

<b>2.5 Polipropileno</b> .....	34
<b>2.6 Poliestireno</b> .....	36
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
<b>3.1 Materiais e Equipamentos</b> .....	41
<b>3.1.1 Materiais</b> .....	41
<b>3.1.2 Equipamentos</b> .....	41
3.1.2.1 Extrusora dupla rosca.....	41
3.1.2.2 Plastômetro.....	42
3.1.2.3 Reômetro capilar.....	42
3.1.2.4 Cromatografia de exclusão por tamanho.....	42
3.1.2.5 Espectrofotometria no infravermelho.....	42
<b>3.1 Metodologia</b> .....	43
3.1.2.1 Processamento dos materiais.....	43
3.1.2.2 Índice de fluidez.....	45
3.1.2.3 Reometria capilar.....	45
3.1.2.4 Espectrofotometria no infravermelho.....	46
3.1.2.5 Cromatografia de exclusão por tamanho.....	46
3.1.2.6 Função de distribuição de cisão de cadeia.....	47
<b>4 RESULTADOS</b> .....	49
<b>4.1 Função de distribuição de cadeia.(CSDF)</b> .....	49
4.1.1 Método das concentrações.....	49
4.1.1.1 Simulação computacional.....	51
4.1.2 Comparação da CSDF para ambos os métodos .....	59
<b>4.2 Polipropileno (PP)</b> .....	63
4.2.1 Índice de carbonílas .....	63
4.2.2 Distribuição de massa molar.....	68
4.2.2.1 Função de distribuição de cisão de cadeia (CSDF).....	73
4.2.3 Comportamento reológico.....	76
4.2.3.1 Índice de fluidez (MFI).....	76
4.2.3.2 Reometria capilar.....	80
<b>4.3 Poliestireno (PS)</b> .....	83
4.3.1 Índice de carbonílas.....	83

4.3.2 Distribuição de massa molar.....	84
4.3.2.1 Função de distribuição de cisão de cadeia (CSDF).....	89
4.3.3 Comportamento reológico.....	91
4.3.3.1 Índice de fluidez (MFI).....	91
4.3.3.2 Reometria capilar.....	94
<b>5 DISCUSSÃO.....</b>	<b>97</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>103</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>105</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>115</b>
Distribuições de grau de polimerização .....	115
<b>ANEXO A.....</b>	<b>117</b>
Configurações de rosca do tipo CON e KB45.....	117



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
<b>Tabela 2.1</b> Valores dos parâmetros $m, k, a$ para as funções de distribuição especiais.....	5
<b>Tabela 2.2</b> Ações dos elementos de condução.....	17
<b>Tabela 2.3</b> Influência dos ângulos entre discos adjacentes.....	19
<b>Tabela 2.4</b> Influência da largura dos discos.....	19
<b>Tabela 3.1</b> Algumas propriedades dos polímeros utilizados.....	41
<b>Tabela 4.1</b> Massas molares médias, polidispersão e número médio de cisões de cadeia calculadas para o polipropileno original e após múltiplas extrusões.....	69
<b>Tabela 4.2</b> Reduções percentuais das massas molares médias do PP após múltiplas extrusões.....	69
<b>Tabela 4.3</b> Medidas de índice de fluidez (MFI) para o PP original e após múltiplas extrusões.....	77
<b>Tabela 4.4</b> Massas molares médias, polidispersão e número médio de cisões de cadeia para o poliestireno original e após múltiplas extrusões.....	86
<b>Tabela 4.5</b> Reduções percentuais das massas molares médias do PS com o número de extrusões.....	86

<b>Tabela 4.6</b> Medidas de Índice de Fluidez (MFI) para o PS original e após múltiplas extrusões.....	92
---------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
<b>Figura 2.1</b> Classificação de extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas (a) interpenetrante, (b) tangencial, (c) não interpenetrante .....	15
<b>Figura 2.2</b> Influência da largura dos filetes na direção do fluxo.....	16
<b>Figura 2.3</b> Geração de pressão local e selo de fundido.....	18
<b>Figura 2.4</b> Elementos malaxadores com os discos defasados em diferentes ângulos.....	18
<b>Figura 2.5</b> Esquema ilustrativo da Cromatografia de Exclusão por Tamanho .....	31
<b>Figura 3.1</b> Fluxograma que mostra a metodologia utilizada.....	43
<b>Figura 3.2</b> Perfil de rosca 2KB45 utilizada na extrusão dos materiais.....	44
<b>Figura 3.3</b> Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para o processamento de múltiplas extrusões.....	44
<b>Figura 3.4</b> Curva de calibração obtida a partir de padrões de poliestireno para a SEC.....	47
<b>Figura 4.1</b> Curva Gaussiana composta de duas seções com diferentes parâmetros.....	55

<b>Figura 4.2</b> Curvas Gaussianas simuladas representando as curvas de DMM que seguem processos de degradação preferencial e aleatório.....	56
<b>Figura 4.3</b> Curva Gaussiana composta, mostrando ambos os processos, cisão de cadeia (preferencial e aleatório), quando comparada à curva de referência da Figura 4.2.....	56
<b>Figura 4.4</b> a) Curva Gaussiana diferencial de referência b) Curva de concentração cumulativa.....	58
<b>Figura 4.5</b> Curvas de concentração cumulativas obtidas para as curvas Gaussianas apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3.....	59
<b>Figura 4.6</b> Curvas de CSDF calculadas por ambos os métodos (Intensidades e concentração) para as curvas de DMM das Figuras 4.2 e 4.3.....	60
<b>Figura 4.7</b> DMM para o polipropileno após a terceira e quinta extrusão, utilizando-se as configurações de rosca do tipo CON (a) e KB45 (b). .....	61
<b>Figura 4.8</b> Curvas de CSDF calculadas por ambos os métodos (Intensidades e Concentração) para as curvas de DMM da Figura 4.7. a)CON b)KB45.....	62
<b>Figura 4.9</b> Espectro de infravermelho em escala de absorbância para o polipropileno original (PP x 0).....	63
<b>Figura 4.10</b> Ampliação da região correspondente à absorção das carbonilas do PP variando com o número de extrusões.....	65

- Figura 4.11** Ampliação da região correspondente à absorção de insaturações do PP variando com o número de extrusões..... 65
- Figura 4.12** Ampliação da região correspondente à absorção de grupos transvinilideno do PP variando com o número de extrusões..... 66
- Figura 4.13** Variação do índice de compostos carbonílicos do PP com o número de extrusões..... 67
- Figura 4.14** Variação do índice de insaturações (C=C) e grupos transvinilideno do PP com o número de extrusões..... 67
- Figura 4.15** Distribuição de massas molares para o PP original e após múltiplas extrusões..... 68
- Figura 4.16** Variação das massas molares médias do PP ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ) com o número de extrusões..... 70
- Figura 4.17** Variação das polidispersões do PP ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$ ) com o número de extrusões..... 70
- Figura 4.18** Aumento do número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) do PP com o número de extrusões..... 72
- Figura 4.19** Diminuição da massa molar numérica média do PP ( $\bar{M}_n$ ) com o número de cisões de cadeia ( $n_s$ )..... 72
- Figura 4.20** Polipropileno original (a) curva diferencial de DMM (b) curva cumulativa de concentração..... 73

- Figura 4.21** Curvas cumulativas de concentração para o polipropileno original e após múltiplas extrusões..... 74
- Figura 4.22** Distribuição do número de cisões de cadeia em função da massa molar inicial para o polipropileno após múltiplas extrusões. 75
- Figura 4.23** Função de distribuição de cisão de cadeia calculada para as curvas de DMM apresentadas na Figura 4.15..... 76
- Figura 4.24** a) Variação do índice de Fluidez (MFI) do PP com o número de extrusões b) Relação linear apresentada entre o Logaritmo de MFI e o número de extrusões..... 78
- Figura 4.25** Massa molar mássica média ( $\bar{M}_w^{3,7}$ ) vs o inverso de Índice de Fluidez para o PP original e após múltiplas extrusões..... 79
- Figura 4.26** Massa molar mássica média vs Índice de Fluidez para o PP original e após múltiplas extrusões..... 79
- Figura 4.27** Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP original e após múltiplas extrusões..... 81
- Figura 4.28** Variação do índice de pseudoplasticidade (n) para o PP original e após múltiplas extrusões..... 81
- Figura 4.29** Espectro de infravermelho em escala de absorbância para o poliestireno original (PS x 0)..... 82
- Figura 4.30** Ampliação da região correspondente à absorção das carbonilas do PS variando com o número de extrusões..... 83

- Figura 4.31** Variação do índice de compostos carbonílicos do PS com o número de extrusões..... 84
- Figura 4.32** Distribuição de massa molar para o PS original e após múltiplas extrusões..... 85
- Figura 4.33** Variação das massas molares médias do PS ( $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ ) com o número de extrusões..... 87
- Figura 4.34** Variação das polidispersões do PS ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n, \bar{M}_z / \bar{M}_w$ ) com o número de extrusões..... 87
- Figura 4.35** Aumento do número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) do PS com o número de extrusões..... 88
- Figura 4.36** Diminuição da massa molar numérica média do PS ( $\bar{M}_n$ ) com o número de cisões de cadeia ( $n_s$ )..... 89
- Figura 4.37** Curvas cumulativas de concentração para o poliestireno original e após múltiplas extrusões..... 90
- Figura 4.38** Distribuição do número de cisões de cadeia em função da massa molar inicial para o poliestireno após múltiplas extrusões... 90
- Figura 4.39** Função de distribuição de cisão de cadeia calculada para as curvas de DMM apresentadas na Figura 4.32..... 91
- Figura 4.40** a) Variação do índice de Fluidiez do PS (MFI) com o número de extrusões. a) Relação linear entre o logarítmico de MFI e o número de extrusões..... 93

<b>Figura 4.41</b> Massa molar mássica média vs Índice de Fluidez para o PS original e após múltiplas extrusões.....	93
<b>Figura 4.42</b> Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS original e após múltiplas extrusões.....	94
<b>Figura 4.43</b> Variação do índice de pseudoplasticidade ( $n$ ) para o PS original e após múltiplas extrusões.....	95
<b>Figura A.1</b> Distribuições do Grau de polimerização, das amostras originais e após múltiplas extrusões, para o PP e PS.....	115
<b>Figura A.1</b> Distribuições de número de cisões de cadeia, das amostras após múltiplas extrusões, do PP e PS.....	115
<b>Figura B.1</b> Configuração de rosca do tipo CON.....	117
<b>Figura B.1</b> Configuração de rosca do tipo KB45.....	117

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

### **Símbolos**

- $\eta$  : viscosidade cisalhante  
 $\dot{\gamma}$  : taxa de cisalhamento  
 $A_1$  : Área sob a curva Gaussiana  
 $C$  : Concentração.  
 $\bar{M}_n$  : Massa molar numérica média  
 $\bar{M}_{n(0)}$  : Massa molar numérica média da amostra original (referência)  
 $\bar{M}_{n(D)}$  : Massa molar numérica média da amostra degradada  
 $\bar{M}_w$  : massa molar mássica média  
 $\bar{M}_z$  : massa molar - z média  
 $MWD_f$  : Distribuição de massas molares finais  
 $MWD_i$  : Distribuição de massas molares iniciais  
 $MW$  : Massa molar  
 $M$  : Massa molar  
 $MW_D$  : Massa molar final  
 $MW_0$  : Massa molar inicial  
 $N_s$  : Distribuição do número de cisões de cadeia  
 $n_s$  : número médio de cisões de cadeia  
 $\sigma$  : Largura da distribuição de massa molar  
 $Erf$  : Função erro

### **Abreviaturas**

- PP : Polipropileno  
 OS : Poliestireno  
 PEAD : Polietileno de alta densidade.  
 DTR : Distribuição de tempo de residência  
 SEC : Cromatografia de exclusão por tamanho

DMM : Distribuição de massa molar.

CSDf : Função Distribuição de Cisão de Cadeia

FTIR : Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A : Absorbância, altura do pico

MFI : Índice de fluidez

TCB : 1, 2, 4 Triclorobenzeno

THF : Tetrahydrofurano

DMF : Dimetil formamida

EDR : Extrusora dupla rosca.

## 1 INTRODUÇÃO

Um material polimérico é formado por um conjunto de cadeias que têm distintos tamanhos moleculares, fazendo-se necessário o emprego de uma distribuição de massas molares (DMM) para representá-los. Detalhes dos mecanismos da degradação nos polímeros são de interesse de muitas áreas, incluindo especialistas de plásticos, processamento, reciclagem e ambientalistas.

As potencialidades da utilização das curvas de DMM da cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), têm sido muito utilizadas como um método qualitativo e quantitativo da avaliação da degradação de polímeros [1, 2]. Relações entre os valores médios ( $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ ) têm sido utilizadas para obter índices que quantifiquem a intensidade da degradação [3, 4]. A definição do número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) [2, 5] é uma das formas mais utilizadas na avaliação da degradação de polímeros [6 - 12].

Mudanças na distribuição de massa molar apresentam-se durante a degradação termomecânica de polímeros, indicando que a cisão de cadeia desloca a curva de DMM no sentido de baixas massas molares, tendo-se um efeito contrário na formação de ligações cruzadas e/ou ramificação [13, 14]. Entende-se que quando se trabalha com valores médios (momentos da distribuição) eles simplesmente nos dão uma média geral do que realmente acontece em toda a DMM, pois muitas vezes estes valores são mais representativos de alguns setores da distribuição que outros. Pois este é o caso do momento zero ( $\bar{M}_n$ ) da DMM que é muito mais representativo de valores mais baixos de massa molar e porém cálculos que envolvem esta variável ( $n_s$ ) ficam sujeitos a este problema.

Uma das formas de poder seguir a degradação e não perder aspectos de importância seria o acompanhamento das mudanças de toda curva de DMM e, isso só foi possível através do conceito do cálculo da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) [14] e utilizada na avaliação da degradação termomecânica de polímeros [14-16].

Os objetivos deste trabalho foram otimizar a metodologia utilizada no cálculo da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF), dando como resultado o desenvolvimento de outro método chamado aqui de **Método das Concentrações**. A seguir este método foi aplicado para avaliar a degradação termomecânica do polipropileno (PP) e poliestireno (PS) sob múltiplas extrusões. Os resultados foram acompanhados pelas análises de Espectroscopia no infravermelho (FTIR), Reometria capilar e Índice de Fluidez (MFI).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MASSA MOLAR E SUA DISTRIBUIÇÃO

Os materiais poliméricos sintéticos são produzidos a partir da ligação covalente de milhares de moléculas pequenas denominadas monômeros formando longas cadeias. Nesta fase tem-se o crescimento independente de cada cadeia. A um dado momento, durante a propagação, o centro ativo se instabiliza e desaparece (término). Essa instabilização vai se dar de maneira independente e diferenciada para cada cadeia. Isso produz cadeias poliméricas com comprimentos diferentes, variando em torno de uma média, fato este que gera a distribuição de massa molar (DMM) [17].

#### 2.1.1 Massas molares médias

O cálculo da massa molar média de uma amostra polimérica, por esta apresentar uma distribuição de valores deve ser estatístico [17]. As médias mais importantes são definidas pelos momentos simples da função de distribuição de massa molar (DMM), sendo que qualquer massa molar média pode ser definida em termos de frações mássicas ou frações molares [18].

As médias podem ser calculadas, para uma função de distribuição discreta ou contínua, por meio das Equações 2.1 e 2.2 respectivamente.

$$\bar{M}_k = \frac{\sum N_i M_i^\alpha}{\sum N_i M_i^{\alpha-1}} \quad (2.1)$$

$$\bar{M}_k = \frac{\int_0^\infty N_i M_i^\alpha dM}{\int_0^\infty N_i M_i^{\alpha-1} dM} \quad (2.2)$$

Onde  $\alpha$  é o enésimo momento da função de distribuição, chamando-se assim de massa molar numérica média ( $\bar{M}_n$ ), quando  $k = n$  e  $\alpha = 1$ ; massa molar

ponderal média ( $\bar{M}_w$ ), quando  $k = w$  e  $\alpha = 2$ , e média z quando  $k = z$  e  $\alpha = 3$ .

### 2.1.2 Distribuição de massa molar (DMM)

A função de distribuição, comumente conhecida como distribuição de peso molecular ou distribuição de massa molar (DMM), é uma função normalizada. As funções de distribuição podem ser integrais (cumulativas) ou alternativamente elas podem ser funções de distribuição diferenciais, sendo estas expressas em termos de fração molar ou fração mássica [18].

As distribuições podem ser discretas ou contínuas. A maior parte de distribuições na ciência dos polímeros são intrinsecamente discretas, mas sempre é conveniente vê-las como contínuas ou usar as funções de distribuição que são inerentemente contínuas [18].

As funções de distribuição geralmente utilizadas na caracterização de DMM são casos especiais de duas distribuições generalizadas: a *distribuição exponencial generalizada* e a *distribuição Logarítmica – normal* [1].

As distribuições de Schulz–Zimm, distribuição Aleatória (ou mais provável), distribuição Uniforme e a distribuição de Tung são casos especiais da distribuição exponencial generalizada. As distribuições de Wesslau e de Lansing-Kraemer são obtidas a partir da distribuição Logarítmica-normal [1].

A distribuição mais provável (aleatória), algumas vezes na literatura é nomeada como distribuição de Flory ou distribuição de Schultz – Flory [18]. Outras distribuições comuns utilizadas na caracterização de polímeros são a distribuição Exponencial, distribuição de Poisson, distribuição Gaussiana e também a distribuição Delta ou a distribuição Retangular que são casos especiais da distribuição Gamma. [19, 20].

#### 2.1.2.1 Função de distribuição exponencial generalizada. [1]

A função de distribuição exponencial generalizada (Equação 2.3) é uma função ( $m(p, \theta)$ ) que representa o número total de moléculas contendo  $p$

unidades monoméricas. O segundo índice pode ser usado para caracterizar amostras degradadas; um índice de zero ( $m(p, 0)$ ) refere-se à de um polímero não degradado.

$$m(p, 0) = \frac{m \cdot a^{(k+1)/m} \cdot p^{k-1} \cdot e^{-ap^m}}{\Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right)} \quad (2.3)$$

De acordo com os parâmetros de  $m$ ,  $k$  e  $a$ , distintas distribuições podem ser obtidas. Na Tabela 2.1, apresentam-se os valores destes parâmetros que as distintas distribuições assumem.

**Tabela 2.1** Valores dos parâmetros  $m$ ,  $k$ , e  $a$  para funções de distribuição especiais.

Schulz – Zimm	Aleatória	Uniforme	Tung
$m = 1$	$m = 1$	$m = 1$	$m = \sigma$
$k = \sigma$	$k = \sigma = 1$	$k = \sigma \rightarrow \infty$	$k = \sigma - 1$
$a = \sigma / u_n$	$a = 1 / u_n$	$a \rightarrow \infty$	$a = \frac{1}{(u_{n_0})^\sigma}$ $u_{n_0} = u_n \Gamma(1 - 1/\sigma)$

#### Distribuição de Schultz – Zimm:

A distribuição de Schultz - Zimm é uma das distribuições mais importantes nos modelos da DMM e é expressa por meio da Equação (2.4).

$$m(p, 0) = \frac{\sigma^\sigma}{u_n p \Gamma(\sigma)} \left(\frac{p}{u_n}\right)^\sigma \cdot \exp\left(\frac{-\sigma p}{u_n}\right) \quad (2.4)$$

Onde  $m(p, 0)$  é fração de moléculas contendo  $p$  unidades monoméricas e  $\sigma$  é o parâmetro que caracteriza a largura da distribuição:

$$\sigma = \frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w - \bar{M}_n}$$

$u_n$  é o grau de polimerização numérico médio e  $\Gamma(\sigma)$  a função Gamma.

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_w - \bar{M}_n} = 2 \quad 1 < \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} < 2$$

#### Distribuição Aleatória ou mais provável:

Esta distribuição é normalmente utilizada para representar polimerizações por condensação e também para poliadições via radical livre e catiônica. A expressão  $m(p, 0)$  foi obtida a partir da Equação 2.3 e da Tabela 2.1:

$$m(p, 0) = \frac{1}{u_n^2} \cdot \exp\left(-\frac{p}{u_n}\right) \quad (2.5)$$

Os critérios para verificar esta equação são:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2 \quad \text{e} \quad \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} = 1,5$$

#### Distribuição Uniforme:

Esta distribuição é um caso ideal onde todas as macromoléculas têm o mesmo tamanho com  $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$  e  $\sigma \rightarrow \infty$

$$m(p,0) = 1/p \delta(p - u_n) \quad (2.6)$$

Onde  $\delta$  é função de Dirac definida por:

$$\delta(x) = 0 \text{ para } x \neq 0$$

e

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1$$

Distribuições deste tipo podem ser obtidas por polimerização aniônica ou por fracionamento.

#### **Distribuição de Tung:**

Esta distribuição é dada pela seguinte expressão:

$$m(p,0) = \frac{\sigma p^{\sigma-2}}{u_{n_0}^{\sigma}} \exp \left[ \left( \frac{-p}{u_{n_0}} \right)^{\sigma} \right] \quad (2.7)$$

Onde o parâmetro  $u_{n_0}$  é igual a

$$u_n \Gamma \left( \frac{\sigma-1}{\sigma} \right)$$

Esta distribuição é aplicada para distribuições de massa molar estreita.

$$\left( \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 2 \right)$$

### 2.1.2.2 Função de distribuição Logarítmica-Normal ( $m(p, 0)$ ). [1]

Esta função é definida por três parâmetros do mesmo modo que a função de distribuição exponencial generalizada:

$$m(p,0) = \frac{N^{-1} \cdot p^{n-1}}{\beta \sqrt{\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{\beta^2} \left( \ln \frac{p}{u_m} \right)^2 \right] \quad (2.8)$$

com

$$u_n = u_m \exp \left[ (2n+1) \frac{\beta^2}{4} \right]$$

e

$$N = u_m^{n+1} \exp \left[ (n+1)^2 \frac{\beta^2}{4} \right]$$

As distribuições de Wesslau e de Lansing – Kraemer são obtidas respectivamente se  $n = 0$  e  $n = -1$ . O parâmetro  $\beta$  define a largura da distribuição de acordo com:

$$\frac{u_w}{u_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \exp \left( \frac{\beta^2}{2} \right)$$

Onde  $u_n$  e  $u_w$  são o grau de polimerização numérico médio e ponderal médio e,  $u_m$  é o valor médio da distribuição definido como  $u_m = (u_n \cdot u_w)^{1/2}$ .

### Distribuição de Wesslau

A Equação 2.9 é a usual expressão para representar a distribuição de Wesslau:

$$m(p,0) = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi p^2}} \cdot \exp\left(\frac{-1}{\beta^2} \left(\ln \frac{p}{u_m}\right)^2\right) \quad (2.9)$$

Aqui  $\beta$  define a largura da distribuição de acordo com:

$$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \exp\left(\frac{\beta^2}{2}\right)$$

e

$$u_m = u_n \exp\left(\frac{\beta^2}{4}\right)$$

Este tipo de distribuição é utilizado para representar polímeros com distribuição larga para o lado da alta massa molar. Esta distribuição é obtida de:

$$\frac{\bar{M}_n \cdot \bar{M}_z}{\bar{M}_w^2} = 1 \quad 1 < \frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w} < \infty$$

Outras formas de escrever as funções de distribuição podem ser facilmente obtidas a partir da transformação de  $m(p, 0)$ . A fração em número pode ser escrita como  $n(p, 0)$ , a qual indica o número de moléculas contendo  $p$  unidades estruturais e, a fração em massa pode ser escrita como  $w(p, 0)$ . Estas relacionam-se entre si por:

$$n(p,0) = N \cdot m(p,0)$$

e

$$w(p,0) = p \cdot m(p,0) \quad \text{com} \quad \int_0^\infty p m(p,0) dp = 1$$

Onde  $N$  é o número total de macromoléculas e a integral é a área total sob a curva.

## 2.2 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

A degradação pode ser definida como: o conjunto de reações que envolvem quebra de ligações primárias na cadeia principal ou em grupos laterais do polímero e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e alteração da massa molar. Isto é uma alteração química e normalmente implica mudanças das propriedades físico-químicas [17]. Outra definição, mais abrangente, é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico, podendo ser até mesmo a perda de plastificante por migração [53]. Nesta seção, por questões de interesse, a ênfase será dada apenas para a primeira definição.

A degradação de um polímero pode acontecer em qualquer fase de seu ciclo de vida, como na síntese, no processamento e durante seu uso. Durante a síntese podem surgir defeitos estruturais, ou simplesmente a presença de contaminantes podem iniciar o processo degradativo. No processamento o polímero é submetido a condições cisalhantes, térmicas e químicas severas que podem degradar o polímero e modificar suas propriedades. Quando utilizado um produto acabado este está sujeito às solicitações específicas e condições ambientais que promovem sua degradação [23].

Existem vários fatores que determinam a intensidade da degradação. As diferentes ligações químicas que existem entre os átomos (ligações primárias) possuem energias de ligação características. Ligações entre átomos com baixa energia são pontos sensíveis e de maior probabilidade para o ataque dos agentes degradativos. A presença de comonômeros, contaminantes e aditivos, enfraquecem as ligações intermoleculares, fazendo com que as moléculas interajam de forma menos intensa, facilitando o processo degradativo. A degradação também é influenciada pelo grau de isotaticidade de polímeros estereorregulares como o polipropileno. As tensões internas geradas durante o processamento são pontos onde as macromoléculas estão em estados de energia desfavoráveis, pois as macromoléculas não relaxam.

## **2.2.1 Tipos de degradação dos polímeros**

Encontra-se na literatura várias formas de classificar os tipos de degradação dos polímeros. Porém, para nosso interesse, só listaremos duas formas: uma relacionada com os mecanismos gerais das reações de degradação e, a outra relacionada com os agentes causadores da degradação.

### **2.2.1.1 Com relação aos mecanismos gerais das reações de degradação**

Os mecanismos gerais de reações podem ser classificados de duas formas [21]:

#### **Degradação sem cisão da cadeia principal do polímero**

De forma geral é uma degradação branda, podendo levar à formação de ligações cruzadas, substituição ou eliminação de grupos laterais e reações entre os próprios grupos laterais. Ocorrem reações intramoleculares que alteram as propriedades do material. Em função do tempo e de outras condições esta pode evoluir para uma degradação com cisão da cadeia principal.

#### **Degradação com cisão da cadeia principal do polímero**

Esta degradação pode causar uma redução drástica das massas molares das cadeias poliméricas, sendo em geral uma degradação do nível estrutural. A cisão nas cadeias poliméricas pode se dar de forma aleatória ou de forma inversa ao processo de polimerização, denominando-se assim despolimerização.

### 2.2.1.2 Com relação aos agentes causadores da degradação

De acordo com esta classificação os agentes podem ser: físicos, químicos ou biológicos, envolvendo assim uma ampla subdivisão. Aqui só serão tratadas as seguintes:

Agentes físicos	Agentes químicos
Mecânica	Oxidação
Térmica	-

#### Degradação mecânica [2, 23, 30]

A primeira constatação de degradação mecânica de polímeros foi em 1820, quando Thomas Hancock observou que a borracha natural se tornou flexível e mole ao passar entre dois rolos, sob tensão. Naquela época Hancock não sabia, só depois Staudinger conseguiu explicar que a borracha degradou e teve sua massa molar reduzida.

A degradação mecânica dos polímeros refere-se à cisão de cadeia ocasionada por qualquer tipo indução mecânica. Este tipo de degradação pode ocorrer no estado sólido, fundido ou em solução. As considerações teóricas sugerem que a degradação mecânica em polímeros fundidos ou soluções não é um processo aleatório, produzindo espécies de massa molar igual à metade, um quarto, um oitavo, etc, da cadeia original. Um dos primeiros estudos de degradação mecânica foi feito por Frenkel, Kauzmann e Eyring, em 1940. Os autores propuseram que as macromoléculas são estendidas por cisalhamento na direção do movimento a que são submetidas e a cisão tende a ocorrer no meio da cadeia polimérica.

Um aumento no tempo ao qual o polímero é sujeito a certa sollicitação mecânica determinará maior probabilidade de degradação. O aumento da temperatura diminui a taxa de degradação mecânica devido à diminuição da viscosidade e, conseqüentemente reduzem-se as tensões para que ocorra deformação.

A estrutura química e física do polímero tem grande influência sobre a degradação mecânica. As ligações secundárias, ligações cruzadas, e os vários tipos de atração que impedem a movimentação das cadeias aumentam a rigidez da estrutura polimérica e a probabilidade de se ter cisão das cadeias. Sem estes tipos de impedimentos, as moléculas do polímero seriam capazes de sofrer grandes estiramentos e deformações permanentes, evitando a ruptura das ligações primárias da cadeia principal.

### **Degradação térmica [22, 30, 53]**

A degradação térmica é acelerada quando um polímero é exposto a elevadas temperaturas o que provoca rompimento das ligações lábeis, gerando radicais livres que catalisam o processo degradativo. A estabilidade térmica, portanto, é uma característica do polímero e depende da natureza dos grupos químicos presentes os quais definem a energia de dissociação das ligações. A degradação térmica ocorre em pequena intensidade durante o uso dos produtos poliméricos, mas assume grande importância durante seu processamento.

Temos dois tipos principais de degradação térmica: a despolimerização e a cisão aleatória de cadeias. A despolimerização leva à redução no comprimento da cadeia principal pela eliminação seqüencial de unidades monoméricas. A cisão de cadeia ocorre em muitas poliolefinas em virtude de sua cadeia principal ser constituída básica e simplesmente por carbono.

### **Degradação oxidativa [2, 30, 53]**

A oxidação é um tipo muito comum de degradação química em polímeros. A degradação por oxigênio atmosférico é normalmente iniciada por processos térmicos, ocorrendo durante seu uso (a elevadas temperaturas) ou, mais freqüentemente, durante o processamento. Por exemplo, na extrusão, a oxidação ocorre a elevadas temperaturas. Este tipo de degradação se inicia a partir de radicais livres que são atacados pelo oxigênio. A partir daí, podem

ocorrer cisões de cadeia, ligações cruzadas e ramificações, processos estes que alteram as propriedades dos polímeros gradativa ou catastroficamente.

## **2.3 DEGRADAÇÃO NA EXTRUSÃO**

### **2.3.1 Extrusão**

O processo de extrusão como meio para a conformação dos materiais tem sido utilizado desde o século XVIII. Embora apenas a partir da segunda metade do século XX o processo tenha se convertido em um método útil para a indústria da borracha e manufatura de cabos, seu potencial total só foi apreciado com o desenvolvimento dos novos materiais poliméricos [24].

As extrusoras representam as maiores máquinas de processamento na indústria dos termoplásticos, as quais desempenham um papel importante nas industriais relacionadas. Certamente a maior quantidade de máquinas de processamento na indústria polimérica sempre tem sido as extrusoras de rosca simples. No entanto pode-se apreciar que nestes últimos anos houve um crescimento industrial para as de múltiplas roscas, em especial para as extrusoras dupla rosca [26].

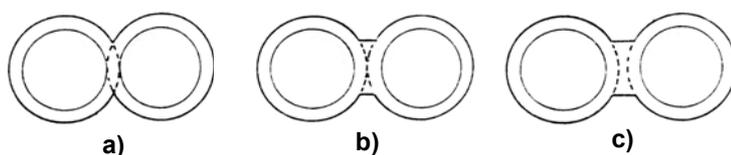
As funções básicas de uma extrusora são transportar, fundir, misturar e dar forma ao polímero. Os principais elementos são: rosca arquimediana, cilindro, motor para o movimento da rosca, sistema de redução, sistema de alimentação, sistema de aquecimento, sistema de resfriamento, matrizes de conformação, sistema de fixação de rosca, sistema de refrigeração na alimentação [25].

#### **2.3.1.1 Extrusora com dupla rosca (EDR)**

A primeira máquina extrusora de dupla rosca surgiu por volta de 1930, na Itália. Roberto Colombo desenvolveu a extrusora dupla rosca co-rotativa (EDRcor) e Carlo Pasquetti desenvolveu a contra-rotacional (EDRctr). As duas principais áreas de aplicação de uma extrusora dupla rosca são o

processamento de materiais termicamente sensíveis, como o PVC, e operações de processamento especiais como compostagem, desvolatilização, extrusão reativa, blendas poliméricas, etc [30].

As extrusoras dupla rosca são classificadas como interpenetrantes, tangenciais e não interpenetrantes conforme pode se observar na Figura 2.1 As extrusoras interpenetrantes são aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é menor do que a soma de seus raios; as tangenciais, aquelas cuja distância entre os centros dos eixos das roscas é igual à soma de seus raios; e as não interpenetrantes são aquelas que apresentam a soma de seus raios maior que à distância entre os centros de seus eixos [26, 29,31].



**Figura 2.1** Classificação de extrusora dupla rosca com relação ao posicionamento das roscas (a) interpenetrante, (b) tangencial, (c) não interpenetrante [28].

Com relação ao sentido de rotação das roscas as extrusoras com dupla rosca são ainda classificadas como co-rotativas (EDRcor), quando ambas as roscas giram no mesmo sentido e, contra-rotativas (EDRctr) quando giram em sentidos opostos. Nas extrusoras dupla rosca totalmente interpenetrante (EDRcor-TI) as roscas estão dispostas de forma que o filete de uma se encaixa no canal da outra, resultando numa ação de autolimpeza [25]. Este tipo de mecanismo permite eficiência na condução, mistura e aumento gradual de pressão.

O transporte de material em uma EDRcor-TI é geralmente dependente do fluxo de arraste. As roscas transportam o material à medida que giram e, no ponto de interpenetração se realiza a transferência completa de material de uma rosca para a outra. As EDRcor-TI podem ser também de alta ou baixa

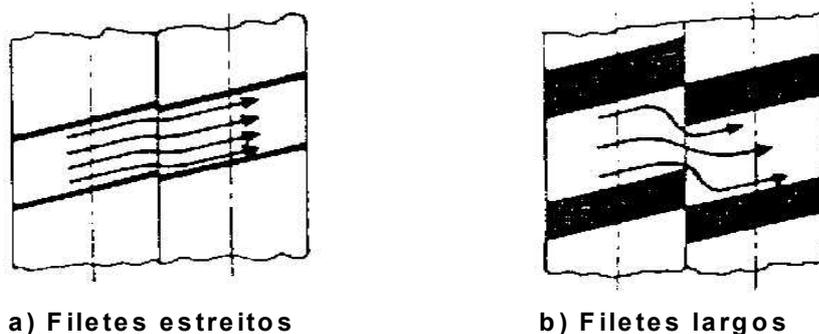
velocidade. São diferentes em termos de projeto, características de operação e áreas de aplicação.

### 2.3.1.2 Elementos de rosca [14]

As características de condução e mistura das EDRcor-TI são atribuídas à geometria do sistema de roscas. Para o caso de extrusoras modulares, diferentes elementos de rosca podem ser combinados em qualquer local para se obter um melhor controle na mistura e cisalhamento.

#### Elementos de condução

Os fatores que influenciam o fluxo do material por este tipo de elemento são: o ângulo de condução, passo, número e largura dos filetes. Filetes estreitos pouco alteram a direção do fluxo quando o material passa de uma rosca para outra, enquanto que filetes largos provocam grandes desvios e maior retenção de material, conforme a Figura 2.2.



**Figura 2.2** Influência da largura dos filetes na direção do fluxo [28].

O ângulo de condução ou transporte é usado para descrever o comportamento do fluxo de sólidos na rosca da extrusora e é definido como o ângulo entre o eixo da rosca e a direção de transporte do material.

Determinações experimentais do ângulo de transporte em extrusoras co-rotativas indicam que o valor máximo para esse ângulo é encontrado quando o passo da rosca é igual ao diâmetro da rosca.

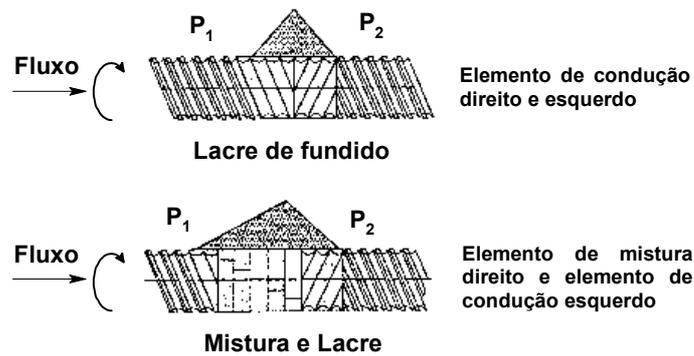
A Tabela 2.2 mostra como o passo dos elementos de condução influenciam no processo de mistura, cisalhamento e condução do polímero. As extrusoras são usualmente operadas com canais parcialmente cheios. O grau de enchimento é definido como a taxa de volume ocupado pelo material e o volume livre do canal. O passo da rosca é usado para controlar o grau de enchimento com vazão e velocidade de rotação constante. Passo de rosca mais largo pode ser usado para criar baixo grau de enchimento e menor tempo de residência. Passo de rosca mais estreito é usado para se aumentar o grau de enchimento, fundir mais facilmente o material e melhorar a eficiência de bombeamento de material na matriz.

**Tabela 2.2** Ações dos elementos de condução [28].

<b>Elementos</b>	<b>Característica</b>	<b>Capacidade de transporte</b>
	Passo direito e largo	Rápida
	Passo direito e curto	lenta
	Passo esquerdo	Contra fluxo

### **Elementos de passo reverso.**

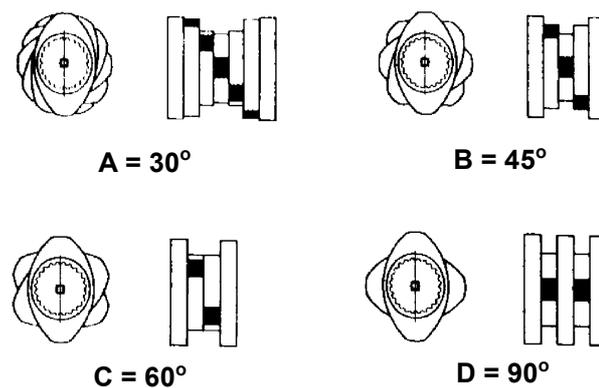
Estes elementos produzem fluxo de contrapressão por conduzirem o material no sentido inverso. O fluxo de material tem que superar a resistência imposta pelo elemento esquerdo, resultando em uma elevação da pressão local e o aumento no grau de enchimento em até 100%, criando um selo de fundido, conforme a Figura 2.3.



**Figura 2.3** Geração de pressão local e selo de fundido [28].

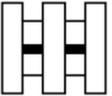
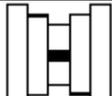
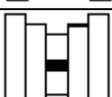
### Elementos malaxadores

Os elementos de mistura ou malaxadores são constituídos por discos adjacentes, defasados em diferentes ângulos, proporcionando altas tensões de deformação e boa mistura, como pode se ver na Figura 2.4. Os lóbulos podem ser dispostos de forma a produzir um fluxo para frente, neutro ou reverso. A Tabela 2.3 mostra a influência de alguns destes elementos na mistura, condução e cisalhamento.



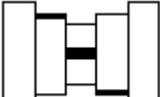
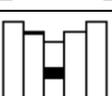
**Figura 2.4** Elementos malaxadores com os discos defasados em diferentes ângulos [28].

**Tabela 2.3** Influência dos ângulos entre discos adjacentes [28].

Elemento	Ângulo entre Lóbulos	Mistura	Deformação de Cisalhamento	Condução
	90° (neutro)	Alta	Alto	Baixa
	45° (passo direito)	Baixa	Baixo	Alta
	45° (passo reverso)	Médio (barreira de fundido).	Médio	Contra-fluxo

A largura dos módulos dos elementos malaxadores também apresenta certo grau de interferência. Discos estreitos têm boas características de mistura e condução, enquanto discos mais largos promovem intensa deformação de cisalhamento (Tabela 2.4).

**Tabela 2.4** Influência da largura dos discos [28].

Elemento	Descrição	Mistura	Deformação de Cisalhamento	Condução
	Discos largos.	Baixa	Alto	baixa
	Discos médios.	Média	Médio	Médio
	Discos estreitos.	alta	Baixo	Alta

### 2.3.1.3 Seleção de uma configuração de rosca

A escolha de uma apropriada configuração é necessária para promover cisalhamento ou efeitos de mistura em localizações específicas ao longo do comprimento da máquina. Os elementos de rosca podem ser montados de maneira adequada para permitir mistura dispersiva ou distributiva. A mistura distributiva é dada quando são usados elementos de mistura com discos estreitos e pequenos ângulos entre os discos, juntamente com elementos de condução esquerdos que provocam uma contrapressão aumentando a circulação de material através das aberturas formadas pelos ângulos entre os discos. E para uma mistura dispersiva se utilizam elementos de mistura com discos largos e grandes ângulos entre eles, tanto na direção neutra ou reversa à direção de transporte [28].

A decisão a cerca de que tipo ou combinação de elementos de rosca faz-se necessária para uma dada necessidade de processo depende de vários fatores como: razão de viscosidades, compatibilidade dos componentes, qualidade de dispersão, temperatura, cisalhamento, entre outros.

**Zona de alimentação:** nesta região geralmente são usados elementos de condução de passo largo para maximizar o volume de entrada do material sólido na extrusora. Elementos de condução de filete único com elevada característica de transporte de sólidos proporcionam uma maior capacidade de alimentação quando se processa resinas em pó. Uma alimentação subsequente de novos componentes como cargas, requer um baixo grau de enchimento de modo que permita a acomodação do volume adicionado. Dessa forma se torna necessário aumentar o passo da rosca [28].

**Zona de plastificação:** para amolecer ou fundir o polímero são usadas combinações de elementos de malaxagem e elementos de condução de passo esquerdo. Uma configuração ótima para plastificação de um dado polímero depende de alguns fatores tais como: tamanho de partícula (grânulos, pó, entre outros), calor específico, temperatura de amolecimento ou fusão e viscosidade do fundido. A meta é homogeneizar o fundido a uma temperatura constante. Um gradiente de temperatura excessivo gerado nesta região pode ser evitado separando os elementos cisalhantes com elementos de condução. O

cisalhamento total imposto é então distribuído em uma seqüência de zonas de cisalhamento.

**Zona de degasagem:** para extração dos gases gerados durante reações em uma extrusora dupla rosca co-rotativa, utiliza-se o chamado lacre de fundido e um baixo grau de enchimento. O lacre de fundido é formado antes da abertura de degasagem através de elementos de condução esquerdo, que proporcionam uma queda de pressão localizada a seguir, ou seja, na região de abertura para fuga dos gases. Nesta zona, pode-se manter o baixo grau de enchimento mediante a utilização de elementos de condução de passo largo, o que faz com que o material permaneça fundido no fundo do canal, evitando fuga através da abertura.

**Zona de bombeamento:** a capacidade de bombeamento de uma extrusora dupla rosca co-rotativa interpenetrante é resultado do enchimento de sucessivos canais dos elementos de rosca, que proporciona geração de pressão em curtos intervalos. Como visto anteriormente, elementos de passo curto são eficientes quando se deseja alta capacidade de transporte nas regiões de altas pressões. A capacidade de bombeamento da extrusora depende da viscosidade do fundido, do passo da rosca, da velocidade de rotação da rosca, vazão de alimentação e pressão.

### 2.3.2 Degradação termomecânica –oxidativa na extrusão [30]

No processo de extrusão a degradação ocorre através da combinação de degradação térmica, mecânica e oxidativa. As reações que causam a modificação de um material durante a extrusão são relevantes devido às condições em que estas ocorrem, ou seja, altas temperaturas e alto cisalhamento, atuando como catalisadores dessas reações. Os fatores que são determinantes na degradação durante a extrusão são:

- a) Tempo de residência e distribuição de tempos de residência
- b) Perfil de temperatura.
- c) Taxa de deformação.

- d) Presença de agentes químicos (oxigênio, água)
- e) Presença de estabilizantes.

Os três primeiros fatores são fortemente influenciados pela geometria do equipamento e pelas condições de operação. O conhecimento de distribuição de tempo de residência (DTR) de uma extrusora fornece informações sobre os detalhes do processo de condução do material na máquina. A DTR é determinada diretamente pelo perfil de velocidades na máquina. Assim, se o perfil de velocidades é conhecido, a DTR pode ser calculada. Em extrusoras de rosca simples, esse perfil de velocidades pode ser determinado razoavelmente bem, enquanto que em extrusoras dupla rosca, esse cálculo se torna complexo, sendo assim a determinação da DTR mais difícil. A determinação da DTR para as extrusoras é importante não somente para determinação dos níveis de degradação, mas também para outras áreas. Pode ser utilizado para analisar o processo de mistura e também servir como critério determinante na configuração do melhor perfil de rosca para determinada condição, como por exemplo, quando se deseja DTR estreita e tempos de residência curtos.

A temperatura do material ao longo da extrusora e as taxas de deformação são fatores que se relacionam entre si. Na extrusora, há duas regiões que sofrem o efeito destes fatores mais fortemente: o canal da rosca e os espaços entre filete e barril. A variação da temperatura do polímero fundido no canal da rosca é relativamente pequena e próxima à temperatura do barril, devido ao fato das taxas de deformação serem pequenas e o aquecimento viscoso, originário da dissipação de energia através da deformação não ser substancial.

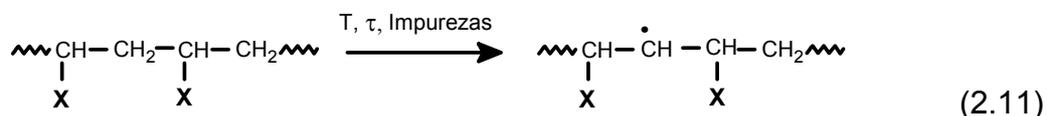
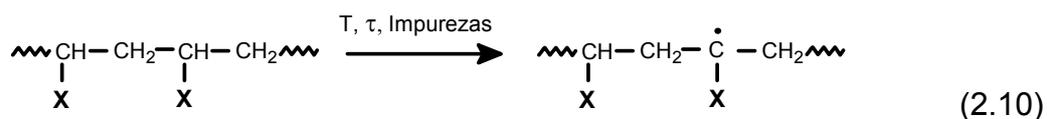
No espaço entre o barril e o filete, porém, a situação é diferente. Nesta região, o polímero é exposto a altas taxas de deformação, tanto alongacional como cisalhante. O aumento na temperatura é consideravelmente elevado, aumentando as chances de se ter uma ruptura nas ligações primárias da cadeia polimérica devido a essa elevação na temperatura. Assim, a degradação será mais severa do que seria caso se considerasse somente o

efeito da temperatura. Outro importante ponto é eliminar zonas de estagnação que possam vir a se formar na rosca ou na matriz.

### 2.3.3 Mecanismos de degradação termomecânica oxidativa [2, 13, 27, 38]

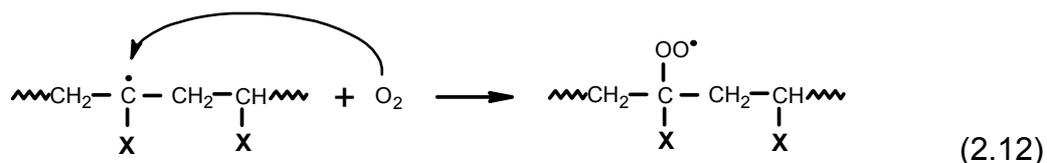
Durante o processamento fatores tais como temperaturas elevadas, cisalhamento, oxigênio ou presença de impurezas ocasionam uma série de reações químicas, que podem envolver cisão de cadeias, recombinação, substituições e ramificação.

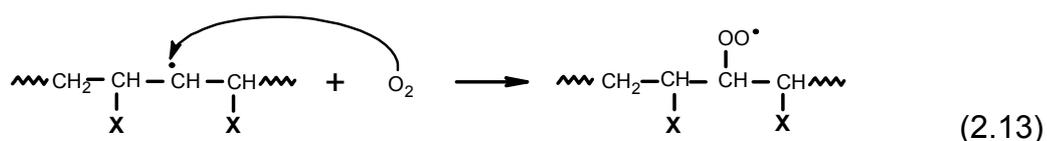
A etapa de iniciação é o mecanismo básico da formação de radicais livres:



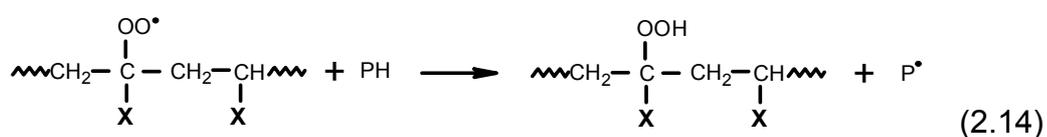
Onde **x** pode representar um grupo metila para o caso do PP ou um grupo fenila para o PS.

Após a etapa de iniciação segue a propagação, levando a uma série de reações como a reação do radical alquila com o oxigênio para formar radicais peróxi, como mostrado nas Equações 2.12 e 2.13.

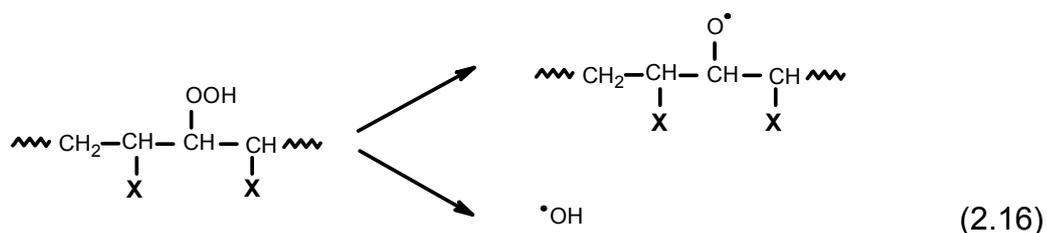
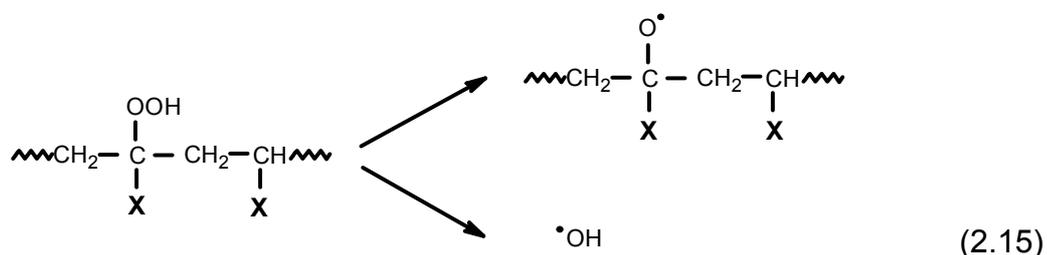




Esta etapa é seguida pela abstração de hidrogênio, que pode ser de forma intermolecular (ou intramolecular), para formar os hidroperóxidos (Equação 2.14). A facilidade de abstração de hidrogênio está na ordem de carbono terciários, secundários e primários respectivamente.



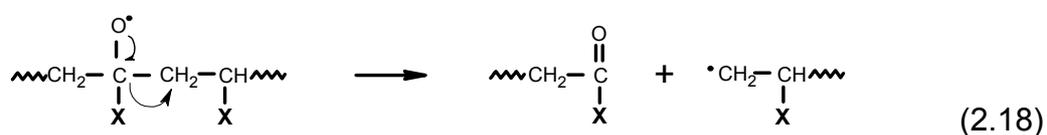
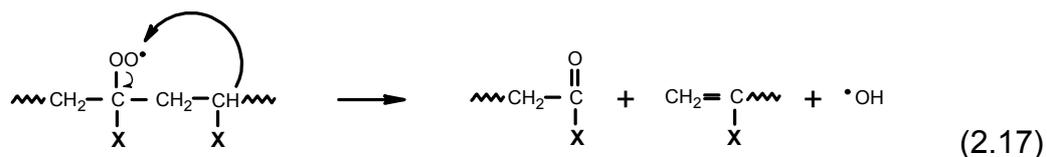
Os hidroperóxidos são produtos de grande importância, devido ao fato de serem produtos intermediários à formação de outros produtos. A cisão homolítica dos hidroperóxidos dá origem à formação de radicais do tipo hidróxi e alcóxi (Eqs. 2.15 e 2.16).



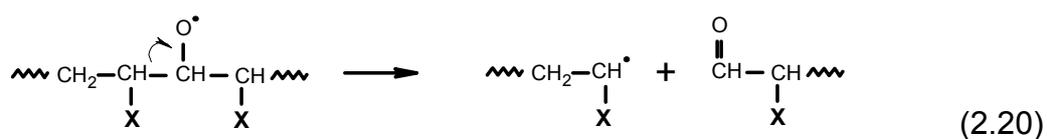
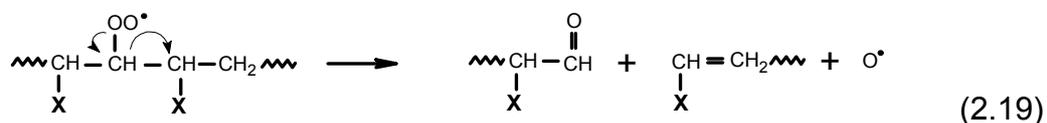
Os radicais formados durante a decomposição dos hidroperóxidos, dão como resultado a iniciação de novos processos oxidativos gerando um aumento na oxidação. Os radicais peróxi e alcoxi apresentam uma tendência bastante grande de formar compostos carbonílicos. O processo de terminação

se dá com a formação de produtos estáveis, tais como cetonas e aldeídos e a formação de insaturações entre carbonos.

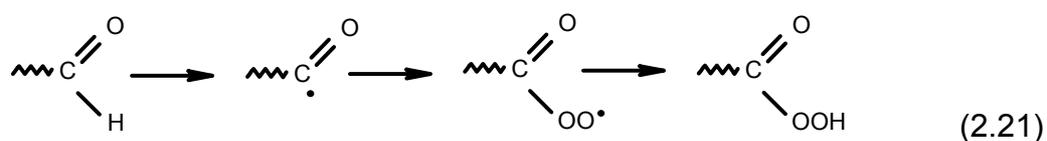
As cetonas e insaturações decorrem do rompimento da ligação no carbono terciário radicalar peróxi ou alcóxi, ver Equações 2.17 e 2.18 respectivamente.

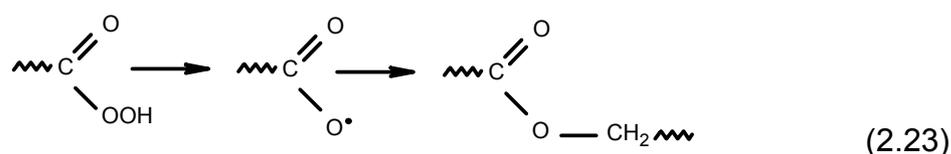
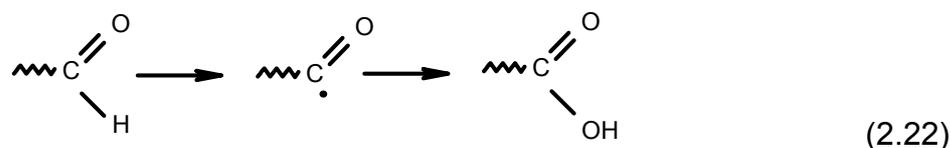


Os aldeídos podem surgir em decorrência da cisão  $\beta$  no carbono secundário radicalar peróxi ou alcóxi, Equações 2.19 e 2.20 respectivamente.

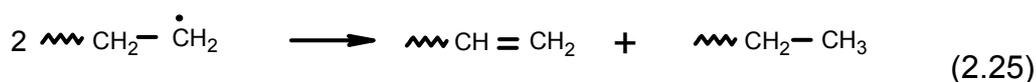
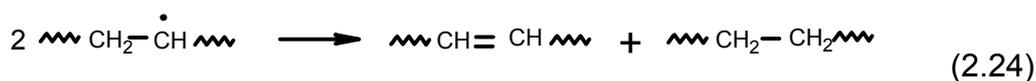


Compostos carbonílicos gerados das reações anteriores têm grande probabilidade de continuarem a ser oxidados, conforme a Equação 2.21 mostra-se a formação do composto perácido, precursor de ácidos carboxílicos (Eq.2.22) e ésteres (Eq.2.23).





A cisão da cadeia ocorre a partir da quebra do radical peróxi e da cisão  $\beta$  do radical alcóxi que levam a um decréscimo na massa molar. Hinsken [13] estudou a degradação do PEAD durante múltiplas extrusões mostrando, que reações por desproporção de radicais alquila secundários produzem grupos transvinilênicos (Equação 2.24) e que a formação de ramificações é produzida pela presença de grupos vinílicos terminais (Eq. 2.25) que ainda reagem com radicais alquila. No caso do PP os substituintes metila não permitem a adição de radicais alquila a esta dupla ligação por impedimento estérico [13].



Bueche [32] estudou a degradação mecânica ocorrida em polímeros. Seus cálculos mostraram que as moléculas se rompem preferencialmente no centro e que a cisão ocorre em moléculas com peso molecular acima de um determinado valor crítico. Observou-se que o oxigênio favorece a cisão de cadeias pelo fato de que quando inserido na molécula, diminui a energia de ativação necessária para a ruptura.

González et al. [9] estudaram as mudanças químicas e de massa molar da degradação do PP durante múltiplas extrusões a diferentes temperaturas. A

caracterização foi feita por FTIR e SEC e foram observadas só baixas concentrações de carbonilas, sugerindo que nenhuma degradação termo-oxidativa ocorreu. As curvas de distribuição de massa molar mostraram estreitamento e redução da polidispersão com o incremento do número de ciclos de extrusão ou temperatura. Três faixas de temperatura foram utilizadas, mostrando-se que nenhuma degradação apreciável ocorreu na faixa que vai desde o ponto de fusão até 230°C. Na faixa de 230 a 250°C mostrou-se um rápido aumento de número de cisões de cadeia com o aumento da temperatura e, finalmente, na faixa de 250 a 270°C, o número de cisões de cadeia não é incrementado com a temperatura. Neste trabalho também se fizeram medidas de índice de fluidez (MFI), mostrando uma apreciável dependência deste índice com o número de extrusões e a temperatura.

Tzoganakis et al. [33] induziram a degradação do polipropileno por peróxido em uma extrusora de rosca simples. Variando a concentração de peróxidos, obtiveram polipropilenos de várias massas molares. Utilizaram SEC para suas medidas e analisaram a influência da massa molar nas propriedades reológicas e mecânicas. Houve decréscimo da viscosidade, aumento do índice de fluidez e diminuição da resistência ao impacto com a diminuição da massa molar. A variação da massa molar não alterou a temperatura de cristalização.

Chan e Balke et al. [8] obtiveram a distribuição da massa molar do polipropileno depois de um processo de degradação térmica por cromatografia de exclusão por tamanho. Os resultados obtidos foram ajustados por um modelo cinético de degradação com cisão aleatória de cadeia para o polipropileno. Os experimentos ocorreram em várias temperaturas e em todos eles houve um bom ajuste do modelo aos resultados experimentais.

Hinsken et al. [13] estudaram a degradação termo-oxidativa e termo-mecânica do PP e PEAD durante múltiplas extrusões. Concentrações dos grupos funcionais que se formaram durante a degradação foram medidas por espectroscopia no infravermelho. No caso do PP as absorções medidas foram as das lactonas ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ), ésteres ( $1745\text{ cm}^{-1}$ ), aldeídos ( $1725\text{ cm}^{-1}$ ), cetonas ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ), ácidos carboxílicos ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) e insaturações em  $1650\text{ cm}^{-1}$ . A massa molar ponderal média e polidispersão foram obtidas por cromatografia

de exclusão por tamanho, mostraram redução conforme o número de extrusões foi aumentado. Indicaram que no caso do PP as cisões das macromoléculas conduzem a uma redução da massa molar média, causadas principalmente pela cisão- $\beta$  dos radicais alcóxi e ruptura dos radicais peroxi. Para o PEAD observou-se uma diminuição no MFI e um aumento na massa molar com o número de extrusões. Análises de espectrometria no infravermelho mostraram bandas de absorção muito fracas na região das carbonilas (1710 a 1750  $\text{cm}^{-1}$ ), mostrando que o PEAD é menos propenso à degradação que o PP. Análises na faixa entre 1100 e 800  $\text{cm}^{-1}$  mostraram que quanto maior o número de extrusões, maior a absorção na banda do transvinilideno (964  $\text{cm}^{-1}$ ) e menor na banda do vinil (991 e 908  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo que esta última diminuiu em um 35% na 5ª extrusão em relação ao PEAD virgem.

Babetto e Canevarolo [34] utilizaram várias configurações de rosca para determinar o nível de degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões. Foram utilizadas cinco configurações de rosca, que envolvem combinações de elementos de condução, malaxagem (KB45 e KB90) e de passo reverso. Análises por SEC mostraram que as curvas de DMM se deslocam no sentido de baixas massas molares com estreitamento das curvas, isso em função do número de extrusões e do aumento da agressividade da rosca, assim como, do aumento das concentrações das carbonilas e insaturações. A configuração de rosca que apresentou maior agressividade na degradação foi a que envolvia elementos de rosca do tipo KB90, observando-se que com a adição de elementos de passo reverso os níveis de degradação foram inferiores, explicando-se este fenômeno pela diminuição da disponibilidade de oxigênio causado pelas características de contra-fluxo que estes elementos geram.

Rocha et al. [35] utilizaram a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), para analisarem as massas molares médias ( $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ ) e a distribuição de massa molar (DMM), na degradação controlada de PP em uma extrusora rosca simples com velocidades de rosca de 20 e 40rpm, usando-se dois tipos de peróxidos orgânicos Lupersol 101 e 130. Um aumento da concentração de peróxidos de 0 até 0.5 m/m causou estreitamentos das curvas de distribuição de massas molares e posteriores aumentos só causaram

ligeiros decréscimos da polidispersão. A velocidade de rosca não exerceu um efeito significativo nas reações com Lupersol 101, no entanto, obteve-se uma maior degradação quando o polímero foi reagido com Lupersol 130 a velocidade de rosca de 20rpm e uma concentração 0.9% m/m, explicando-se isso ao possível aumento do tempo de residência da mistura reacional na extrusora.

El'darov et al. [7] propuseram um modelo cinético para correlacionar a degradação mecânica e o fenômeno de termo-oxidação durante a extrusão do polietileno. O modelo foi criado examinando a cinética das reações que ocorrem durante a extrusão, sob taxa de cisalhamento na faixa de 10-100 s<sup>-1</sup> e temperaturas na faixa de 180-250°C, e com a iniciação da degradação causada pela ação mecânica e a propagação dada pela termo-oxidação. O modelo fornece resultados que relacionam as mudanças na massa molar e quantidade de oxigênio consumido, além de informar sobre a produção e consumo de hidroperóxidos e inibidores.

Machado et al. [16] estudaram a degradação termomecânica do PP induzida com peróxidos em uma extrusora dupla rosca co-rotativa. A evolução das reações químicas ao longo da extrusora foi caracterizada por medidas reológicas on-line e pela determinação das massas molares das amostras coletadas nos mesmos lugares. Os resultados evidenciam uma relação entre a concentração de peróxidos e condições de processamento com as propriedades reológicas e as estruturas dos materiais modificados. Segundo o conceito da Função de distribuição de cadeia (CSDF) o mecanismo que envolve a degradação termomecânica do PP indica que a cisão de cadeia é dependente do nível de tensão imposta pelos elementos de rosca, temperatura e concentração do agente de abstração de hidrogênio.

Nguyen [36] Utilizou as curvas de SEC para estudar os mecanismos de cisão de cadeia na degradação mecanoquímica do poliestireno, através do congelamento-descongelamento de uma solução diluída deste. A curva experimental foi comparada com modelos teóricos de mecanismos de cisão de cadeia, os quais incluem mecanismos do tipo aleatório, central (ou gaussiana), gaussiana bimodal (há dois pontos preferenciais na cadeia onde ocorre o

rompimento) e um mecanismo de cisões múltiplas. Sendo este ultimo modelo o único que concordou satisfatoriamente com as curvas experimentais obtidas. Durante a cristalização do solvente, algumas cadeias poliméricas se dobras e ficam presas entre dois esferulitos. Estes cristalitos tendem a se separar devido à contração de volume e com isso estira a molécula que se rompe em três partes.

Bremner e Rudin [39] estudaram os valores de MFI para uma serie de poliestirenos, polipropilenos e polietilenos de baixa e alta densidade, mostrando uma maneira simples de correlacionar MFI e DMM para uma ampla serie de polipropilenos e poliestirenos, no seu trabalho ele relacionou a massa molar ponderal média desses materiais com as medidas de MFI, encontrando assim uma relação simples entre  $1/MFI$  e  $\bar{M}_w^x$  (onde  $x = 3,4 - 3,7$ ) para os polímeros lineares, já para os polímeros ramificados a melhor relação foi de  $-\ln(MFI)$  versus  $\ln(\bar{M}_v)$ .

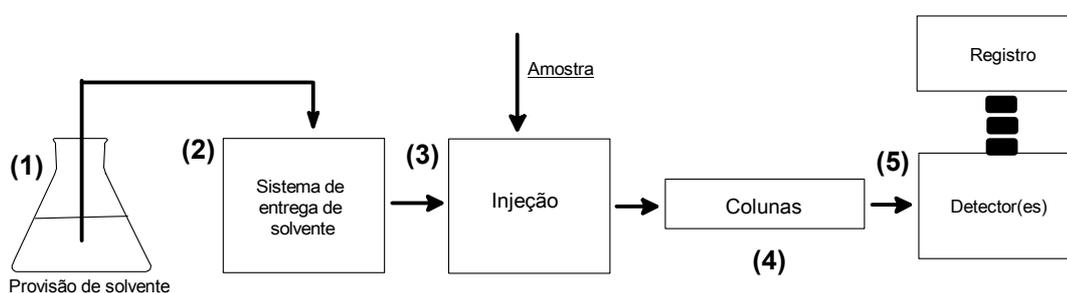
## 2.4 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) é um dos métodos mais populares de separação e análise de materiais poliméricos [40]. Através deste método, é possível a determinação simultânea das massas molares médias ( $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ ) e da distribuição de massa molar (DMM). Esta técnica é também conhecida como cromatografia de permeação em gel (GPC), sendo uma forma de cromatografia líquida na qual as moléculas são separadas de acordo com seu tamanho [40].

Na cromatografia de exclusão por tamanho a solução, com o polímero a ser analisado, é bombeada através de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel (normalmente esferas de poliestireno copolimerizado com divinil-benzeno e com ligações cruzadas) possui uma porosidade com dimensões tal, que permitem às cadeias poliméricas entrarem neles e excluindo as cadeias maiores que então contornam as partículas. Ao penetrarem nos poros, as cadeias menores percorrem um caminho maior que

as cadeias maiores, atrasando com relação a estas. Ao final da coluna de separação cadeias de massa molar maior serão eluídas primeiro, sendo seguidas pelas cadeias menores. Com a escolha correta do tamanho e distribuição dos poros de gel, consegue-se uma separação contínua de massas molares da amostra polimérica [17].

Um fluxograma da cromatografia de exclusão por tamanho é mostrado na Figura 2.5. Onde no reservatório (1) está contido o solvente que é conduzido por toda a linha do sistema sob vazão constante determinada pela bomba (2). Através do sistema de injeção (3), a amostra é injetada e passa através da coluna ou conjunto de colunas (4), onde ocorre a separação das moléculas poliméricas. Em seguida a solução sai da coluna e passa por detectores (índice de refração, ultravioleta, viscosidade) (5), que registram os dados e enviam o sinal para um computador, onde dados são armazenados para posterior análises. [41]



**Figura 2.5** Esquema ilustrativo da Cromatografia de Exclusão por Tamanho [41].

Os solventes normalmente usados são: água, tolueno, tetrahidrofurano (THF), dimetil formamida (DMF), para amostras solúveis na temperatura ambiente, e triclorobenzeno (TCB) para polímeros solúveis a quente. A temperatura de operação pode ser levemente acima da ambiente de 30 a 40°C, intermediária a 75°C, usada para borrachas sintéticas, ou a 140 ~ 145°C para polímeros que só solubilizam a quente, como as poliolefinas [17].

A SEC é um método relativo e, portanto, precisa de calibração com padrões conhecidos, obtendo-se assim uma curva de calibração. Normalmente são usados padrões de poliestireno [42], obtidos por polimerização aniônica com baixa polidispersão e massas molares conhecidas.

As potencialidades da utilização das curvas de DMM da cromatografia de exclusão por tamanho são utilizadas como um método qualitativo e quantitativo na caracterização de degradação de polímeros.

#### 2.4.1 Função de distribuição de cisão de cadeia (CSDF)

Uma via convencional para acompanhar a degradação de polímeros tem sido calcular o número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) que ocorrem durante sua degradação [6 -12]. Como mostra a Equação 2.26, um valor médio singular ( $n_s$ ) pode ser obtido a partir da relação entre as massas molares numéricas médias inicial  $\bar{M}_{n(0)}$  (ou referência) e final  $\bar{M}_{n(D)}$  (após a degradação).

$$n_s = \frac{\bar{M}_{n(0)}}{\bar{M}_{n(D)}} - 1 \quad (2.26)$$

Entende-se que quando se trabalha com os valores das massas molares médias (momentos da distribuição) eles simplesmente nos dão um valor singular médio do que realmente acontece em toda a DMM, pois muitas vezes estes valores são mais representativos de alguns setores da distribuição que de outros. Pois este parece ser o caso do momento zero ( $\bar{M}_n$ ) da distribuição, que é muito mais representativo dos valores mais baixos da DMM e, entretanto, cálculos ( $n_s$ ) que envolvem esta variável ficam sujeitos ao mesmo problema.

Uma das formas de poder seguir a degradação de polímeros e não perder aspectos de importância seria o seguimento das mudanças de toda a curva da DMM e, isso só foi possível através do conceito do cálculo da Função

de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF) [14] e utilizada na avaliação da degradação termomecânica de polímeros [14-16].

Na referência [14], o número médio de cisões de cadeia (Equação 2.26) foi estendido em termos das curvas de DMM (Equação 2.27).

$$N_S = \frac{MWD_0}{MWD_f} - 1 \quad (2.27)$$

Onde  $MWD_0$  e  $MWD_f$  correspondem respectivamente às curvas de DMM da amostra antes e após a degradação acontecer. Definindo-se assim a Função de Distribuição de Cadeia (CSDF), como o correspondente deslocamento do valor da massa molar da curva de DMM de uma dada amostra em relação a uma referência, conforme a Equação (2.28).

$$CSDF = \text{Log}(N_S + 1) \quad (2.28)$$

Para uma aplicação da Equação 2.27 deve ser estabelecida uma regra de correlação para encontrar cada par de valores correspondentes. Na referência [14] foi estabelecida uma metodologia e que será aqui chamada de Método das Intensidades.

#### 2.4.1.1 Método das Intensidades [14]

A regra de correlação deste método pode ser encontrada por meio de dois passos: Primeiro a intensidade ( $dw/d(\text{Log}(MW))$ ) de cada ponto da curva de DMM da amostra degradada foi deslocada linearmente de modo que ambas as curvas tenham a mesma intensidade de máximo (Equação 2.29).

$$\frac{dw_D}{d(\text{Log}MW_D)} = F \cdot \left[ \frac{dw_0}{d(\text{Log}MW_0)} \right] \quad (2.29)$$

Onde o subscrito (0) representa um valor em particular da curva DMM de referência e (D) representa seu valor correspondente na curva DMM da amostra degradada e o coeficiente F é a razão entre o valor de intensidade máxima da curva de referência e o valor de intensidade máxima da curva da amostra degradada (Equação 2.30).

$$F = \frac{\text{Max}(dw_D / d(\text{Log}MW_D))}{\text{Max}(dw_0 / d(\text{Log}MW_0))} \quad (2.30)$$

No *segundo* passo dois pontos foram considerados correspondentes na medida em que posicionaram-se do mesmo lado do máximo da curva e apresentaram a mesma intensidade.

## 2.5 POLIPROPILENO (PP)

O monômero propileno é produzido pelo craqueamento dos produtos do petróleo, como o gás natural e o óleo. Inicialmente, para a preparação do polipropileno, as frações de propileno e de propano são separadas dos outros componentes, etapa que é realizada sem nenhuma dificuldade por destilação. A posterior separação do propileno do propano é uma etapa mais complicada e envolve um maior cuidado [44].

A preparação do PP pode ser feita através de vários mecanismos de polimerização, como via radicais-livres, catiônica e aniônica. O polipropileno cristalino foi obtido através do mecanismo de iniciação com a utilização de catalisadores estereoespecíficos do tipo Ziegler-Natta [45].

Em 1955 o cientista italiano F. J. Natta anunciou a descoberta do polipropileno estereoespecífico e experimentalmente verificou que em um sistema catalítico tipo Ziegler, como  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ , se substituía o tetracloreto de titânio por tricloreto de titânio e se formava um sistema catalítico estereoespecífico capaz de levar à obtenção de polímeros do propileno cristalinos e de alta massa molar [46].

Um catalisador estereoespecífico é aquele que controla a posição de cada unidade monomérica à medida que se adiciona à cadeia polimérica. Já a massa molar do polímero pode ser controlada de várias maneiras, através do uso de hidrogênio como agente de transferência de cadeia ou por variações na taxa molar dos componentes catalíticos. A presença de grupos metila permite a formação de três diferentes tipos de polipropileno. Estes três tipos de moléculas diferem no modo como os átomos estão espacialmente arranjados em torno da cadeia principal e são chamados estereo-isômeros.

Há ainda catalisadores metalocênicos constituídos principalmente por compostos organometálicos de metais de transição (Zircônio, Titânio, Háfnio, etc) com Diciclopentadienila, Indenila ou Fluorenila. Estes catalisadores são utilizados em conjunto com co-catalisadores à base de oligômeros de Metil alumoxano  $(Al(Me)O)_n$ .

**A configuração isotática** do polipropileno apresenta o grupo metila sempre ligado ao carbono terciário no mesmo lado na conformação zig-zag planar. Esta configuração resulta em uma estrutura muito regular. **Na configuração sindiotática** o grupo metila é alternado de um lado para o outro do carbono terciário. **A configuração atática** consiste em uma disposição aleatória dos grupos metila com relação ao carbono terciário.

O polipropileno isotático pode cristalizar em três formas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A ocorrência destas formas vai depender principalmente do tratamento térmico ao qual tenha sido submetido para a ocorrência da cristalização e do grau de isotaticidade. A principal forma é a  $\alpha$ , cuja estrutura sugerida pelas análises por difração de raios-x é monoclinica, onde suas cadeias assumem conformação helicoidal.

Quando o polipropileno é rapidamente resfriado, como ocorre nos processos industriais, a estrutura morfológica resultante é mista entre cristalina e amorfa, sendo chamado de semicristalino. A quantidade de fase amorfa (ou cristalina) e suas formas cristalinas estão em função do grau de isotaticidade, massa molar e da história térmica do material. O grau de isotaticidade é um parâmetro que não varia consideravelmente entre os diversos produtos existentes no mercado. A massa molar e sua distribuição diferenciam os vários

tipos de polipropilenos e são responsáveis pelas diferentes propriedades reológicas, determinando tipo e características de processamento.

Sua restrição consiste na baixa resistência ao impacto em temperaturas abaixo da ambiente. Para se evitar fragilidade é normalmente co-polimerizado com o etileno. Para aplicações em filmes transparentes são utilizados copolímeros estatísticos ou aleatórios [45].

Quanto a suas características gerais, o PP com densidade de  $0,905 \text{ g/cm}^3$  é considerado o mais leve dos polímeros. Sua vantagem na maioria das aplicações é a elevada resistência/peso. Além de sua alta resistência ao escoamento e rigidez, também apresenta alta temperatura de distorção térmica, boa dureza, resistência à abrasão e resistência a umidade, características típicas dos polímeros hidrocarbonetos. Todas estas propriedades fazem do PP um dos polímeros mais versáteis do mercado [45].

As propriedades térmicas do PP isotático apresentam uma  $T_g$  próxima a  $-3^\circ\text{C}$ . A Cristalinidade está em torno de 45 a 60%. A faixa de cristalização normalmente está em torno de  $110 - 120^\circ\text{C}$  e seu ponto de fusão em torno de  $165^\circ\text{C}$ . O PP encontra mercado na linha automotiva e, é amplamente utilizado em móveis e utensílios como em gabinetes de TV, bandejas, formas de gelo, condutos, pratos e na área alimentícia é utilizado principalmente para embalagens de alimentos sensíveis à umidade e graxas [45].

## 2.6 POLIESTIRENO (PS)

O monômero estireno (vinilbenzeno) é o composto aromático mais simples e contém uma cadeia lateral não-saturada, tendo sido isolado pela primeira vez por Neuman, no fim do século XVIII. O trabalho continuou com a extração de estireno de resinas naturais, tais como storax e sangue de dragão (nome exótico para a goma vermelha e brilhante que exsuda de uma espécie de fruta de palmeira) e, em 1839, o farmacêutico alemão E. Simon observou que o estireno solidificava durante o armazenamento, ou quando aquecido. O produto foi considerado, a principio, produto de oxidação, mas a verdadeira natureza da reação (isto é, polimerização) só foi reconhecida em 1845, por

Blyth e Hoffman. Mas em 1866 Berthelot relatou a síntese do estireno pelo processo simples da passagem do benzeno e do etileno por um tubo aquecido ao vermelho [47].

Entretanto, estireno e poliestireno deveriam permanecer como curiosidade até 1925, quando começou a produção comercial do estireno na Alemanha e nos Estados Unidos. Por volta de 1939, ambos os produtos eram bem conhecidos, mas sua produção era relativamente pequena, com o início da guerra em 1939, verificou-se um súbito aumento de demanda de estireno para a fabricação de borrachas de estireno-butadieno. Após a guerra, o programa de produção diminuiu, mas, aos poucos, voltou a subir e hoje é a base de uma das maiores indústrias de plásticos do mundo [47].

O poliestireno pode ser preparado industrialmente pelos métodos de polimerização em massa, suspensão, solução e emulsão, sendo os dois primeiros os mais importantes [44, 47].

A polimerização em massa é quando o monômero é polimerizado em um reator apropriado, na presença de catalisador e aditivos especiais. A polimerização em massa para o PS diminuiu quando o mercado evoluiu para produtos residuais mais baixos que o requerido na etapa de desvolatilização. Devido a pequenas quantidades de etil-benzeno presentes no monômero estireno, desvolatilização e reciclagem levam à produção de etil-benzeno que efetivamente converte qualquer processo em massa em um processo em solução.

Em solução: esse é o principal processo para o PS, devido a sua alta pureza, baixo teor de monômero residual e baixo custo. O PS cristal é produzido atualmente por polimerização em solução por processo contínuo, consistindo de um ou mais reatores (normalmente em série), seguido de remoção completa dos voláteis a altas temperaturas e, alto vácuo. O polímero fundido é, então, resfriado e granulado.

A polimerização em suspensão do estireno é amplamente praticada no comércio, processo caracterizado por se utilizar um solvente que dissolve o monômero, mas não o polímero, como um hidrocarboneto alifático, o que

implica em uma polimerização em fase heterogênea, em que o polímero precipita à medida que vai se formando.

A polimerização em emulsão é quando o monômero é polimerizado em presença de água e emulsificado por intermédio de agentes especiais. Neste tipo de polimerização as quantidades de sabão terminam afetando a transparência e característica de isolamento elétrico [44].

Quando pronto o poliestireno é completamente amorfo. Isso se deve à natureza volumosa dos anéis benzeno, que não permitem uma aproximação maior das cadeias poliméricas, resultando em um arranjo ao acaso das cadeias moleculares. Isso deve ser comparado com a elevada cristalinidade que se obtém com um polímero quase completamente linear, tal como o polietileno de alta densidade (PEAD). Entretanto, devemos lembrar que o professor Natta preparou um poliestireno cristalino pelo uso de catalisadores estereoespecíficos. Tais catalisadores obrigam os grupos benzênicos a assumir um arranjo regular ao longo da cadeia fundamental de átomos de carbono, e as várias moléculas podem então se arranjar de maneira ordenada, produzindo uma estrutura cristalina.

Há três tipos de poliestireno existentes: isotático, atático e sindiotático. O **poliestireno atático** ou convencional, produzido via radicais livres, é um dos plásticos mais comum, e material indispensável no campo de aplicações elétricas que requerem uma certa dureza. Apesar do poliestireno possuir excelentes propriedades não encontradas em plásticos “commodities”, como as poliolefinas, a sua natureza amorfa limita a sua área de aplicação devido a sua baixa resistência ao calor e solventes. O ponto de amolecimento desse polímero não é muito alto, e assim, a sua aplicação em altas temperaturas é restrita. O **poliestireno isotático**, sintetizado por Natta em 1955, utilizando catalisador tipo Ziegler-Natta, é um polímero com alto ponto de fusão, da ordem de 240°C e pode ser utilizado onde se requer alta resistência ao calor. Entretanto, sua industrialização através desses catalisadores foi inviável, além disso, o poliestireno isotático tem baixa velocidade de cristalização, o que restringe as suas aplicações. Por outro lado o **poliestireno sindiotático** possui ponto de fusão mais elevado, da ordem de 270°C, tem maior velocidade

de cristalização e pode ser utilizado em aplicações onde se requer alta resistência ao calor [48].

O PS produzido industrialmente é um termoplástico atático, freqüentemente chamado de PS cristal, designação referida a sua transparência e não a sua ordem molecular. O sucesso comercial do PS é enorme devido a sua transparência, ausência de cor, facilidade de fabricação, baixa densidade, excelentes propriedades elétricas e baixo custo.

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PS depende da massa molar variando entre 90 e 100°C. Abaixo de sua  $T_g$  o PS possui boa resistência mecânica, acima de  $T_g$  é fluido o suficiente para ser facilmente moldado, sua densidade varia entre 1,040 a 1,065 g/cm<sup>3</sup>. O PS é aplicado especialmente por sua transparência em produtos de embalagens (containeres, tampas, garrafas), artigos médicos descartáveis, brinquedos, copos descartáveis, talheres, bobinas de fitas, peças de eletrônica, etc.

A degradação do poliestireno mostra um comportamento intermédio entre despolimerização e cisão de cadeia aleatória, já que a reação de despolimerização estabiliza antes de destruir completamente a cadeia. Estudos dos produtos da despolimerização térmica mostra que o poliestireno degrada a 40% de estireno e 2,4% de tolueno e outros produtos com massa molar média de 264 entre as temperaturas de 360°C e 420°C [55].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais e Equipamentos

##### 3.1.1 Materiais

Os polímeros utilizados são o polipropileno (copolímero propeno-eteno) e o poliestireno. As propriedades destes polímeros se encontram sumarizadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** Algumas propriedades dos polímeros utilizados.

Propriedades	Polipropileno*	Poliestireno**
$T_m$ (°C) (+)	165	-
Densidade (g/cm <sup>3</sup> ) (+)	0,92	1,04
MFI (g/10min) (+)	10	1,5
$\bar{M}_n$ (Dalton)	41400	212000
$\bar{M}_w$ (Dalton)	233000	379000
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	5,63	1,79

\* RP-347: copolímero aleatório de propeno-eteno, fornecido pela BRASKEM S.A.

\*\* POLYSTYROL 168M: poliestireno cristal, fornecido pela BASF S.A

+ Propriedades fornecidas pelos fabricantes.

##### 3.1.2 Equipamentos.

###### 3.1.2.1 Extrusora dupla rosca

Foi utilizada uma extrusora de dupla rosca co-rotativa modular totalmente interpenetrante, fabricada pela *Werner & Pfleiderer*, modelo ZSK – 30, com diâmetro de rosca de 30,70mm e comprimento do barril de 1050mm, a qual possui cinco zonas de aquecimento ao longo do comprimento do barril e mais uma na matriz. Esta extrusora tem capacidade de taxa de alimentação de até 30kg/h e uma velocidade de rotação das roscas até 500rpm. O alimentador é do tipo cônico com bandeja vibratória e controle gravimétrico automático fabricado pela Ktron.

### 3.1.2.2 Plastômetro

O Índice de Fluidez foi medido em um plastômetro fabricado pela *Davenport*, modelo N<sup>o</sup> 3. As medidas de Índice de Fluidez (MFI) foram realizadas de acordo com a norma ASTM 1238-00. Para o polipropileno se utilizou a temperatura de 230°C e uma carga de 2,16 kg e para o poliestireno a temperatura foi de 200°C e 5.0 kg de carga.

### 3.1.2.3 Reometria capilar.

Foi utilizado um reômetro Instron modelo 4467. O capilar utilizado possui dimensões iguais a 25,52 mm de comprimento e 0,762 mm de diâmetro. O barril tem um diâmetro de 95,253 mm. As curvas de fluxo foram obtidas a partir do programa *Rheo Soft*, que faz a conversão da pressão medida pela célula de carga e a velocidade de descida do pistão em tensão e taxa de cisalhamento, respectivamente.

### 3.1.2.4 Cromatografia de exclusão por tamanho

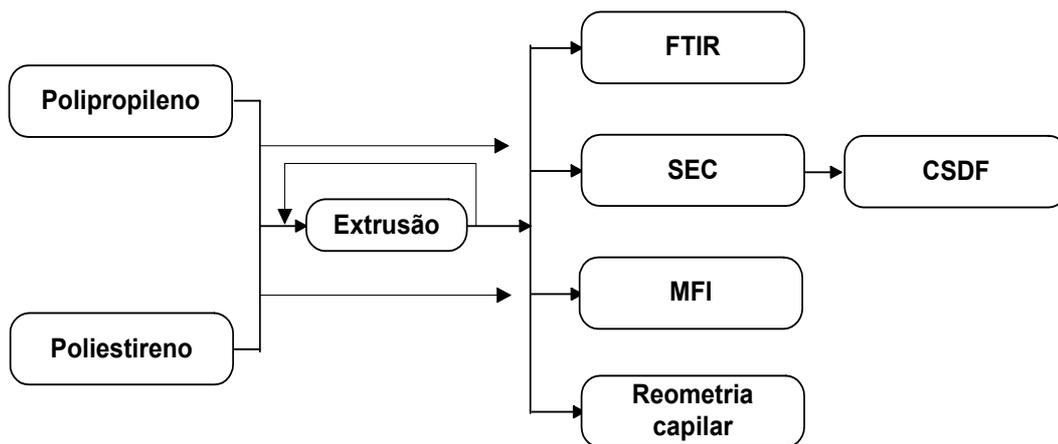
As análises de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foram realizadas em um cromatógrafo fabricado pela Waters, modelo 150 CV, com detector por índice de refração e quatro colunas HT (Styragel) com recheio de copolímero de estireno–divinilbelzeno, separando massas molares na faixa de  $10^2$  a  $10^6$ .

### 3.1.2.5 Espectrofotometria no infravermelho

Utilizou-se o espectrofotômetro fabricado pela Perkin-Elmer, modelo Spectrum 1000, com transformada de Fourier, no modo absorbância. Foram feitas 32 varreduras para cada amostra, entre os números de onda de 4000 e  $400\text{ cm}^{-1}$  (2,5 a 16,67  $\mu\text{m}$ ), com resolução de  $1,0\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2 Metodologia.

O polipropileno e o poliestireno foram processados puros tal como recebidos dos fornecedores, não sendo adicionado nenhum tipo de estabilizante ou aditivo extra. Na Figura 3.1 se encontra esquematizada a metodologia utilizada neste trabalho.

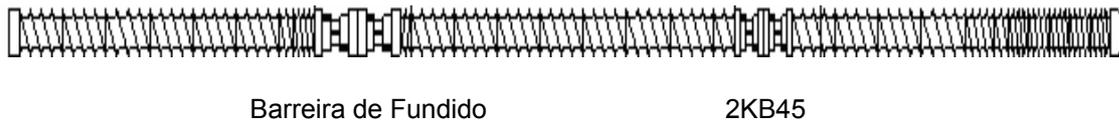


**Figura 3.1** Fluxograma que mostra a metodologia utilizada.

#### 3.2.1 Processamento dos materiais

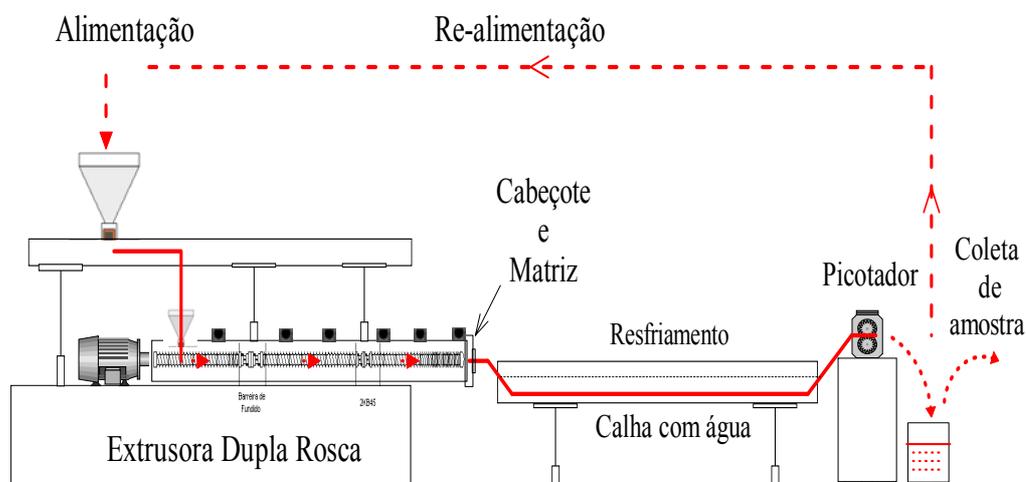
O processamento das amostras foi feito na extrusora dupla rosca e utilizou-se uma taxa de alimentação de 5Kg/h e uma velocidade de rotação de rosca de 100 min<sup>-1</sup>. O perfil de temperatura utilizado foi de 210-230-240-250-240-240°C, sendo que as cinco primeiras correspondem às zonas de aquecimento ao longo do barril e a última à da matriz. Tal faixa de temperatura foi escolhida para permitir a comparação com os resultados de blendas PP/PA6 em estudo no nosso grupo de pesquisa. Foi utilizado o perfil de rosca 2KB45, como mostrado na Figura 3.2. Este perfil está constituído de uma barreira de fundido após a primeira série de elementos de condução. A barreira de fundido é formada por dois elementos de malaxagem KB45/5/42 e um elemento de condução de passo reverso 20/10 LH, elementos os quais proporcionam um aumento no tempo de residência, garantindo assim uma completa fusão do material.

Para os elementos de condução, o primeiro número indica o passo da rosca, e o segundo indica o comprimento do elemento. Para o caso dos elementos de malaxagem, o primeiro número indica o ângulo entre os discos, o segundo indica a quantidade de elementos e o terceiro número indica o comprimento do elemento.



**Figura 3.2** Perfil de rosca 2KB45 utilizada na extrusão dos materiais.

O polipropileno e o poliestireno foram processados puros tal como recebidos. O alimentador de tipo bandeja vibratória foi previamente calibrado antes de iniciar cada extrusão. Uma quantidade de amostra foi coletada depois de que o material foi extrudado e granulado, o restante do produto foi utilizado para ser reprocessado, de forma a obter amostras com múltiplas extrusões. O número de extrusões para o PP foi determinado pela possibilidade de se puxar o material (degradação imposta ao fundido) para ser picotado. No caso do poliestireno, por resistir a um maior número de reprocessamentos, determinou-se o número máximo de extrusões segundo o número de extrusões do PP. A Figura 3.3 mostra a metodologia utilizada na extrusão.



**Figura 3.3** Esquema ilustrativo da metodologia utilizada para o processamento de múltiplas extrusões.

### 3.2.2 Medida de fluidez (MFI)

Todas as medidas de MFI foram feitas de acordo com a norma ASTM 1238-00 [50]. Para o caso do PP, tanto para amostra de referência como para as degradadas sob múltiplas extrusões, foram feitas análises por replicata à temperatura de 230°C e uma carga de 2,16 kg. As amostras foram pré-aquecidas por 4 min, a fim de fundir o material. O tempo de corte do fundido foi 6 segundos, tempo de corte escolhido pelo material da última extrusão, já que com maiores tempos não se conseguia fazer a medida.

No caso do poliestireno se usou uma temperatura de 200°C e uma carga de 5,00 kg. O tempo de pré-aquecimento das amostras foi de 6 minutos e o tempo de corte do fundido foi de 30 segundos para todas as amostras, estas análises da mesma forma que para o PP, também foram feitas por replicada.

As medidas obtidas foram analisadas em relação ao seu incremento ou redução, de modo a verificar se o processo de degradação dominante era via cisão de cadeia ou via ramificação/ligações cruzadas, respectivamente.

### 3.2.3 Reometria capilar.

A faixa de taxa de cisalhamento utilizada foi de 50 até 5000 s<sup>-1</sup>. O barril foi carregado com o polímero a ser ensaiado e esperou-se aproximadamente cinco minutos, com o intuito de se garantir a fusão total do material. As análises foram feitas em duplicata, as curvas de fluxo foram obtidas a partir do programa *Rheo Soft*, que faz a conversão da pressão medida pela célula de carga e a velocidade de descida do pistão em tensão e taxa de cisalhamento, respectivamente. Após a obtenção dos valores de tensão em função da taxa de cisalhamento, corrigiram-se os valores através da equação de Rabinowitsch e calcularam-se os valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamentos corrigidos. Esta metodologia de análise foi mantida igual para todas as amostras.

### 3.2.4 Espectrofotometria no infravermelho

Gugumus [54] propôs uma equação linear para a intensidade da oxidação do polipropileno (na forma do índice de carbonilas) e a espessura do filme analisado. A validade desta equação foi comprovada por meio da espectrofotometria no infravermelho.

Para análise de FTIR foram feitos filmes termoprensados à temperatura de 190°C. Neste processo utilizou-se o menor par tempo – temperatura, de forma a evitar maior degradação. Esta metodologia foi mantida igual para todas as amostras.

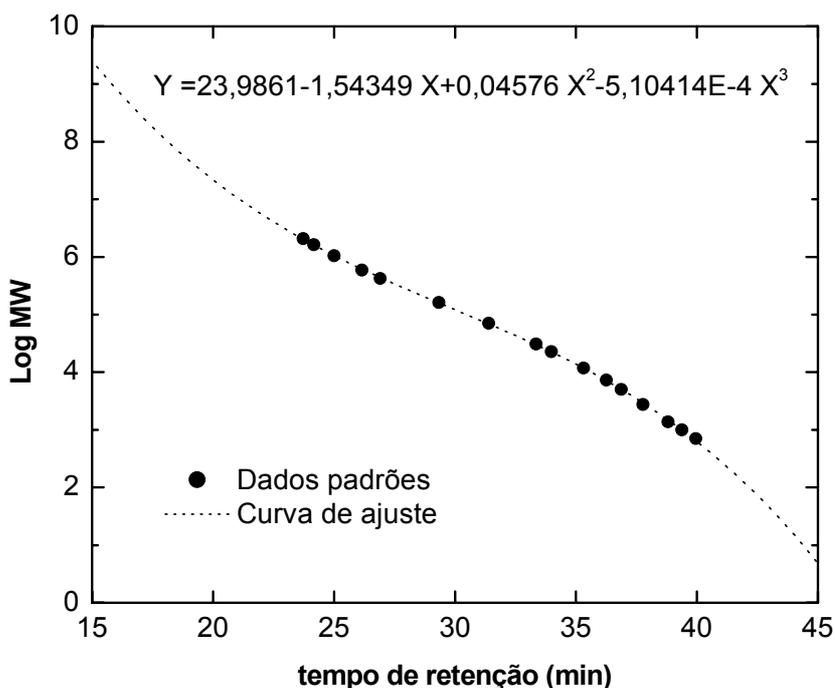
Os grânulos foram colocados entre dois filmes de poliéster e, no meio, uma chapa metálica que funcionou como espaçador, com o objetivo de manter a regularidade na espessura da amostra. O conjunto foi mantido à temperatura de prensagem por um minuto, assegurando-se assim a fusão dos grânulos, e logo prensados por 20s. Os filmes foram resfriados em água com gelo para assegurar uma temperatura de resfriamento igual para todas as amostras e logo secas com uma flanela. A espessura dos filmes foi de 1mm (1000 $\mu$ m) com o objetivo de aumentar o caminho ótico das amostras [54]. As análises para todas as amostras foram feitas em triplicata.

Os filmes de polipropileno e poliestireno foram analisados na escala de absorvância. Foram feitas 32 varreduras para cada amostra, entre os números de onda de 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5 a 16,67  $\mu\text{m}$ ), com resolução de 1,0  $\text{cm}^{-1}$ . A cada três amostras analisadas foi feita uma seqüência de varredura de *background*, com o intuito de se evitar que mudanças na atmosfera da câmara da amostra interferissem nas análises.

### 3.2.5 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Para análise de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) utilizou-se uma curva de calibração universal (Figura 3.4) com 16 padrões de poliestireno (PS) da Shodex Standard. As massas molares dos padrões encontravam-se na faixa de 578 a 1945227 Dalton. Ambas as amostras (PP e

PS) foram solubilizadas por uma hora, a temperatura de 140°C, em 1, 2, 4 triclorendeno (grau HPLC), com antioxidante Irganox 1010. Após este procedimento, as mesmas foram filtradas e logo injetada uma quantia de 200µl à temperatura de 135°C, usando uma vazão de 1ml/min.



**Figura 3.4** Curva de calibração obtida a partir de padrões de poliestireno.

### 3.2.5.1 Função de Distribuição Cisão de Cadeia.

O número de cisão de cadeias em função da massa molar foi obtido através do deslocamento das curvas de DMM das amostras degradadas com relação à curva de DMM tomada como referência. Os cálculos foram realizados em um programa feito no macro do software Excel, chamado *CSDF 4.1* [43]. Os valores de cisão de cadeia e sua função distribuição de cisão de cadeia são apresentados em um gráfico em função do Logaritmo das massas molares da amostra de referência.



## 4 RESULTADOS

### 4.1 Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF).

Neste trabalho foi desenvolvida outra metodologia para o cálculo da CSDF, chamada aqui de Método das Concentrações. Na seguinte seção explica-se de forma detalhada o desenvolvimento do *Método das Concentrações*, após esta seção apresenta-se resultados comparativos, tanto teoricamente como experimentalmente, com relação ao método original (Intensidades).

#### 4.1.1 Método das Concentrações.

Da mesma forma que para o *Método das Intensidades*, dois passos foram necessários: **primeiro** as curvas diferenciais de DMM, normalmente exibidas, foram convertidas em curvas integrais de DMM (concentração cumulativa) e normalizadas entre zero e um. **Segundo**, dois pontos foram considerados correspondentes quando eles apresentam a mesma concentração cumulativa parcial.

##### Primeiro:

Desprezando-se a geração dos produtos voláteis durante as extrusões e como a concentração de solução polimérica e o volume injetado durante a preparação das curvas de SEC são mantidas constantes, pode-se dizer que as concentrações poliméricas para as amostras de referência e degradada ( $C_0^T$  e  $C_D^T$  respectivamente) são iguais:

$$C_0^T = C_D^T$$

relação que pode ser escrita na forma das integrais das curvas de DMM (Equação 4.1).

$$\int_{MW_{0(i)}}^{MW_{0(f)}} \varphi(MW)d(MW) = \int_{MW_{D(i)}}^{MW_{D(f)}} \psi(MW)d(MW) \quad (4.1)$$

Onde os subscritos **i** e **f** correspondem aos valores limitantes das extremidades das curvas de DMM e que podem ser indicadas como os valores inicial e final, respectivamente. A função  $\varphi(MW)$  representa a DMM da amostra de referência e,  $\psi(MW)$  representa a DMM da amostra degradada e as integrais suas concentrações, respectivamente.

Cada ponto parcial em cada curva de concentração cumulativa pode ser escrito como:

$$C_0^{MW_0} = \int_{MW_{0(i)}}^{MW_0} \varphi(MW)d(MW) \quad (4.2)$$

$$C_D^{MW_D} = \int_{MW_{D(i)}}^{MW_D} \psi(MW)d(MW) \quad (4.3)$$

Onde  $C_0^{MW_0}$  e  $C_D^{MW_D}$  representam as curvas de concentração cumulativa parciais da amostra de referência e da degradada, respectivamente.

### Segundo:

A regra de correspondência seguida pelo Método das Concentrações é que dois pontos foram considerados correspondentes quando eles apresentem a mesma concentração cumulativa parcial (Equação 4.4).

$$C_0^{MW_0} = C_D^{MW_D} \quad (4.4)$$

Substituindo a Equação 4.3 em 4.4 adquire-se:

$$C_0^{MW_0} = \int_{MW_{D(i)}}^{MW_D} \psi(MW) d(MW) \quad (4.5)$$

Para cada valor (referência) de concentração cumulativa parcial  $C_0^{MW_0}$  é necessário encontrar  $MW_D$  que satisfaça a Equação 4.5. Depois de obter todo o par correspondente de massa molar pode ser calculada a curva de  $N_S$  segundo a Equação 4.6 e a CSDF segundo a Equação 2.28 (re-apresentada aqui por meio da Equação 4.7).

$$N_S = \left( \frac{MW_0}{MW_D} - 1 \right)_{C^{MW} = Const.} \quad (4.6)$$

$$CSDF = \text{Log}(N_S + 1) \quad (4.7)$$

Onde  $N_S$  é a distribuição de número de cisões de cadeia,  $MW_0$  representa um valor de massa molar em particular da curva DMM da amostra de referência e  $MW_D$  representa seu correspondente na curva DMM da amostra degradada.

#### 4.1.1.1 Simulação computacional

Para um melhor entendimento do assunto usa-se curvas Gaussianas simuladas para representar curvas de DMM. Assume-se em todos os casos que a área sob as curvas é mantida constante ( $A = 1$ ). Os parâmetros principais da curva Gaussiana são a massa molar do pico ( $\text{Log}(MW^P)$ ) e a largura à media altura ( $\sigma$ ). Mudanças nestes dois valores podem representar tipos particulares de processos de degradação [14].

Um **primeiro** caso é quando o valor de massa molar no pico da curva de DMM é reduzido (ou aumentado), mantendo-se constante a largura. Caracterizam-se assim, processos de degradação aleatória na qual a cisão (ou ramificação) é independente da massa molar da cadeia original.

Um **segundo** caso é quando ambos os valores de massa molar no pico e largura são mudados, caracterizando-se assim processos de degradação preferencial que são dependentes da massa molar da cadeia que está sendo degradada.

O **terceiro** caso acontece quando se tem ambos os processos presentes em seções diferentes do espectro de massa molar original. A construção desta curva de DMM simulada necessita de um grande cuidado. O seu espectro pode ser dividido em várias seções, representando diferentes processos de degradação. Para isso necessita de duas considerações, a área sob a curva deve ser mantida constante e a intensidade no ponto em comum para ambas as partes adjacentes deve ser igual. Para simplificar este problema só consideraremos duas seções, uma mostrando um processo de degradação aleatório para o lado de baixas massas molares e a outra um processo preferencial para o lado de altas massas molares.

Para resolver este último caso foi feita uma solução matemática, a qual assume as seguintes hipóteses:

- i) Uma curva real de DMM pode ser representada pela composição de várias curvas Gaussianas.
- ii) A curva de DMM de referência (não degradada) é um caso simples, representado por uma curva Gaussiana singular.
- iii) A curva de DMM que representa a amostra degradada é dividida em duas seções, para baixas massas molares (degradação aleatória), a largura desta metade de seção é igual a curva de DMM de referência ( $\sigma_0 = \sigma_D$ ). Para o lado de altas massas molares um processo de degradação preferencial é representado, na qual a largura é menor quando comparada com a largura da curva de DMM de referência ( $\sigma_0 > \sigma_D$ ).

Duas curvas Gaussianas podem ser escritas como:

$$W_1 = \frac{A_1}{\sigma_1 \cdot \sqrt{\pi/2} \cdot e \frac{2(\text{Log}(MW_1^c) - \text{Log}(MW_1^p))^2}{\sigma_1^2}} \quad (4.8)$$

$$W_2 = \frac{A_2}{\sigma_2 \cdot \sqrt{\pi/2} \cdot e \frac{2(\text{Log}(MW_2^c) - \text{Log}(MW_2^p))^2}{\sigma_2^2}} \quad (4.9)$$

Onde  $W$  representa a fração parcial em peso,  $A$  a área sob a curva,  $\text{Log}(MW^p)$  o valor do pico,  $\sigma$  a largura e os subscritos 1 e 2 indicam as curvas um e dois respectivamente.

O ponto em comum que conecta ambas seções é chamado aqui de ponto crítico e é representado por uma fração parcial em peso (Intensidade ( $W^c$ ) na escala das ordenadas das curvas de SEC) e uma massa molar crítica ( $\text{Log}(MW^c)$ ) na escala das abscissas das curvas de SEC. Estes valores devem ser os mesmos em ambas seções. O problema é encontrar a Área ( $A_2$ ) e largura ( $\sigma_2$ ) da segunda curva que satisfaça ambas as condições. Para satisfazer a primeira condição iguala-se as Equações 4.8 e 4.9, quando  $W_1^c = W_2^c$  para um mesmo valor de massa molar  $\text{Log}(MW_1^c) = \text{Log}(MW_2^c) = \text{Log}(MW^c)$  obtendo assim a Equação 4.10

$$A_2 = A_1 \frac{\sigma_2 e \frac{2(\text{Log}MW^c - \text{Log}MW^p)^2}{(\sigma_2)^2}}{\sigma_1 e \frac{2(\text{Log}MW^c - \text{Log}MW^p)^2}{(\sigma_1)^2}} \quad (4.10)$$

ou de forma simplificada:

$$A_2 = A_1 R \quad (4.11)$$

A segunda condição é obtida quando se iguala à unidade a soma de ambas integrais parciais das curvas (Equação 4.12). Pode-se definir  $\text{Log}(MW^i)$  e  $\text{Log}(MW^f)$  como os valores limitantes das extremidades que cobrem toda a curva de DMM composta e que podem ser indicadas como os valores inicial e final respectivamente e  $\text{Log}(MW^c)$  o valor crítico.

$$A_1 \int_{\text{Log}MW^i}^{\text{Log}MW^c} \frac{d(\text{Log}MW)}{\sigma_1 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot e^{\frac{2(\text{Log}(MW^c) - \text{Log}(MW_1^p))}{\sigma_1^2}}} + A_2 \int_{\text{Log}MW^c}^{\text{Log}MW^f} \frac{d(\text{Log}MW)}{\sigma_2 \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot e^{\frac{2(\text{Log}(MW^c) - \text{Log}(MW_2^p))}{\sigma_2^2}}} = 1 \quad (4.12)$$

Como não existe uma solução analítica para a Equação 4.12, pode-se escrever esta de uma forma mais simplificada por meio da Equação 4.13.

$$A_1 S + A_2 T = 1 \quad (4.13)$$

Onde:

$$S = \frac{1}{2} \text{Erf} \left( \sqrt{2} \frac{\text{Log}MW^c - \text{Log}MW_1^p}{\sigma_1} \right) - \frac{1}{2} \text{Erf} \left( \sqrt{2} \frac{\text{Log}MW_1^i - \text{Log}MW_1^p}{\sigma_1} \right)$$

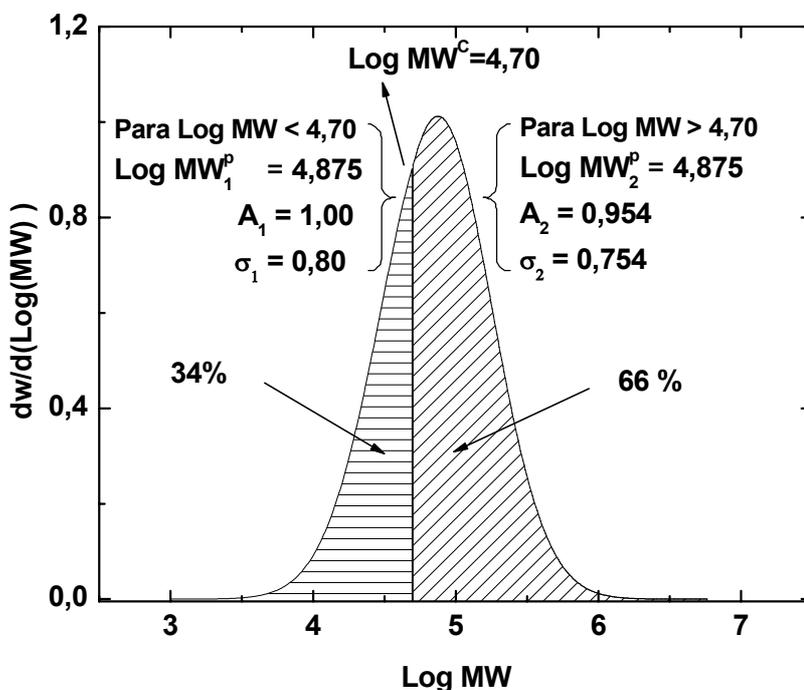
$$T = \frac{1}{2} \text{Erf} \left( \sqrt{2} \frac{\text{Log}MW_2^f - \text{Log}MW_2^p}{\sigma_2} \right) - \frac{1}{2} \text{Erf} \left( \sqrt{2} \frac{\text{Log}MW^c - \text{Log}MW_2^p}{\sigma_2} \right)$$

Finalmente, a largura  $\sigma_2$  pode ser obtida substituindo a Equação 4.11 em 4.13, obtendo-se assim a Equação 4.14

$$A_1 RT + A_1 S = 1 \quad (4.14)$$

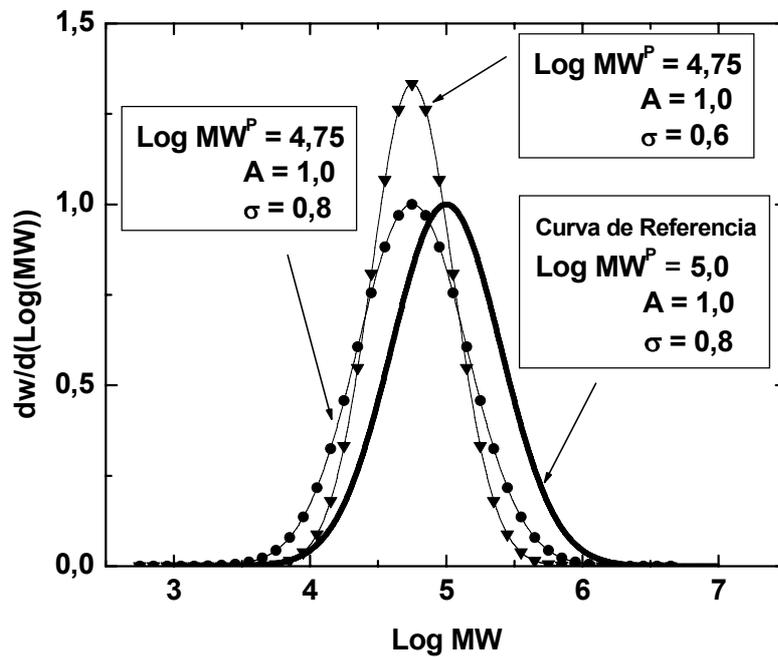
Como a Equação 4.14 não tem uma solução analítica, optou-se por encontrar uma solução numérica, problema que foi resolvido por meio de um programa feito no software Fortran 4.0, onde as variáveis de entrada foram um valor de pico igual para ambas as curvas  $\text{Log}(MW_1^p) = \text{Log}(MW_2^p) = 4,875$ ; A área total da curva 1  $A_1 = 1$ ; largura da curva 1  $\sigma_1 = 0.8$  e um valor de massa

molar crítica igual  $\text{Log}(MW^c) = 4,7$ . A solução iterativa encontrou os dois parâmetros para construção da curva Gaussiana composta: a área total da curva  $A_2 = 0,954$  e a largura da curva  $\sigma_2 = 0,754$ . A Figura 4.1 mostra a construção da curva gaussiana composta.

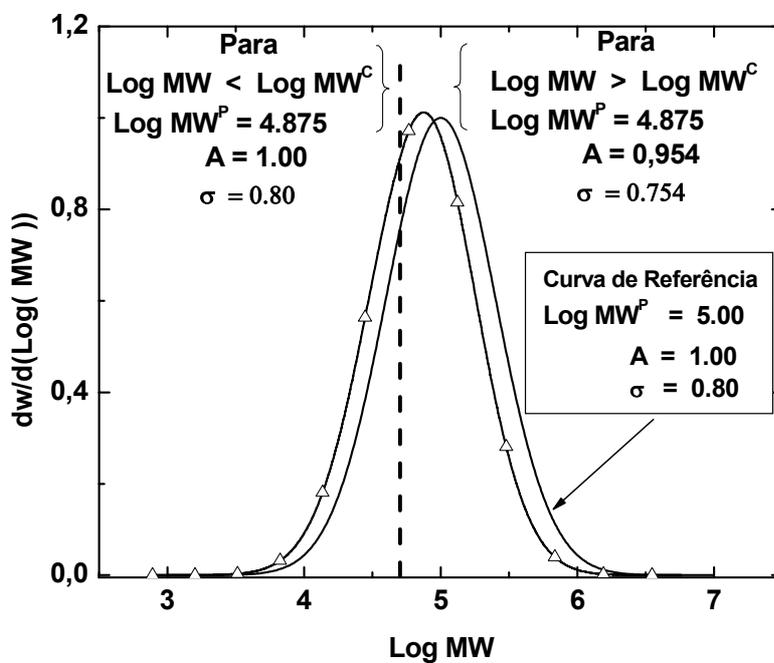


**Figura 4.1** Curva Gaussiana composta de duas seções com diferentes parâmetros.

Para simular os processo de degradação anteriormente citados, primeiro podemos assumir que nossa curva Gaussiana de referência tem os seguintes parâmetros:  $\text{Log}(MW_0^p) = 5,0$ ; área  $A_0 = 1$  e largura igual a  $\sigma_0 = 0,8$ . Segundo, para simular o processo de degradação aleatório a curva Gaussiana pode assumir os seguintes parâmetros:  $\text{Log}(MW_0^p) = 4,75$ ; área  $A_0 = 1$  e largura  $\sigma_0 = 0,8$ . Para o processo de degradação preferencial os parâmetros podem ser  $\text{Log}(MW_0^p) = 4,75$ ; área  $A_0 = 1$  e largura  $\sigma_0 = 0,6$ . A Figura 4,2 mostra as curvas Gaussianas para os processo de degradação aleatório e preferencial quando comparadas à curva Gaussiana de referência. A Figura 4,3 mostra a curva Gaussiana composta quando comparada à curva de referência (os parâmetros utilizados foram os mesmos da Figura 4.1).



**Figura 4.2** Curvas Gaussianas simuladas representando as curvas de DMM que seguem processos de degradação preferencial e aleatório.



**Figura 4.3** Curva Gaussiana composta, mostrando ambos os processos de cisão de cadeia (aleatório e preferencial), comparada à curva de referência da Figura 4.2.

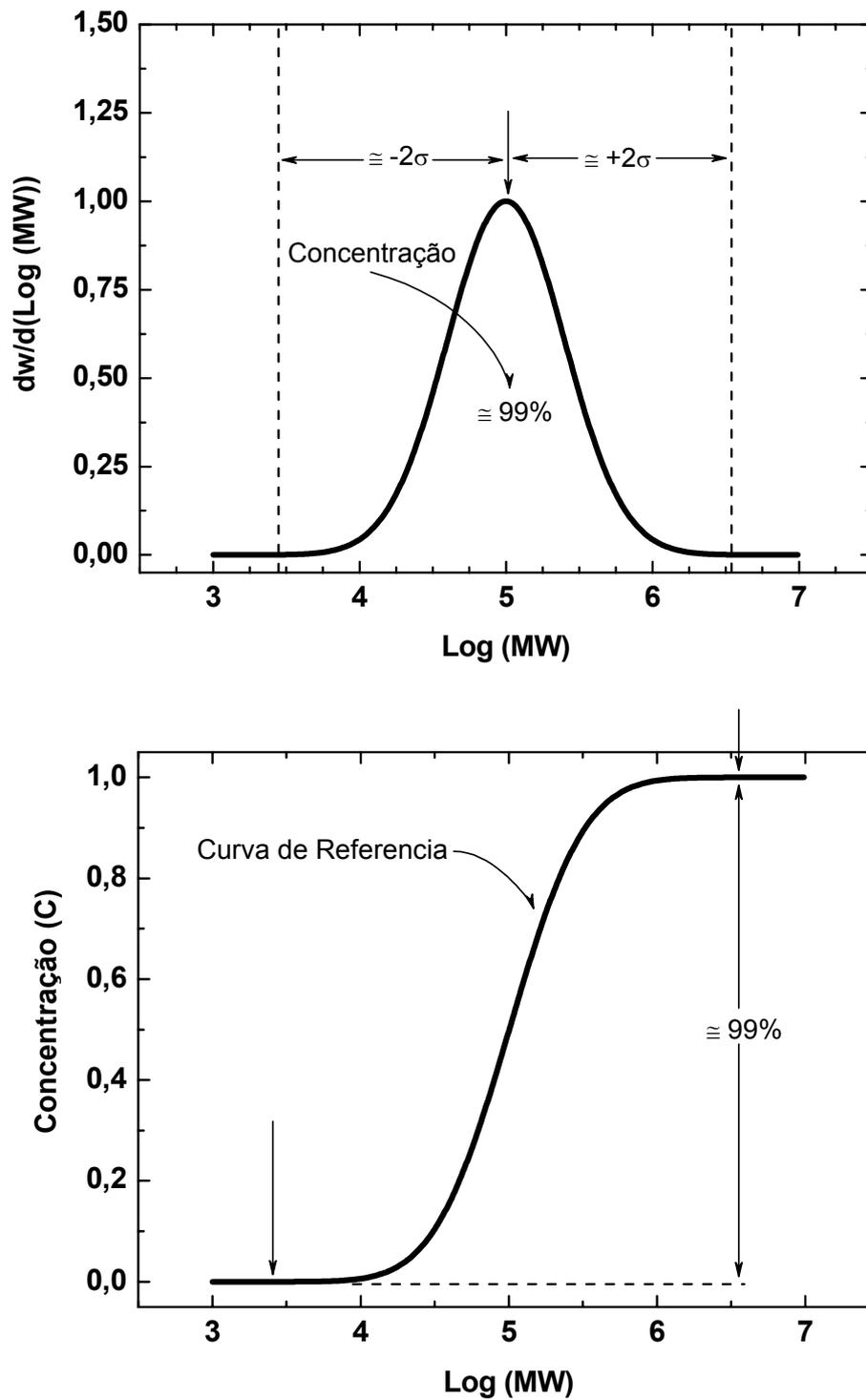
Antes de passar ao cálculo da CSDF deve de ter-se duas considerações de importância com relação as extremidades das curvas Gaussianas: A **primeira** é com relação aos valores limitantes das extremidades, pois estes podem gerar caudas (extremidades) muitas extensas, devido ao fato de que estes valores podem ir desde um valor de zero (0) até um valor de mais infinito ( $+\infty$ ). A **segunda** consideração é a percentagem de concentração que estas extremidades representam com relação à concentração total (área total sob a curva).

A integração da curva Gaussiana de referência para uma faixa de seis larguras ( $\pm 3\sigma$  com relação ao pico da curva) deu como resultado a unidade (1,000) e para uma faixa de quatro larguras ( $\pm 2\sigma$  com relação ao pico da curva) deu o valor de 0,998. Segundo estes resultados mostra-se que a percentagem de concentração das extremidades é da ordem de 0,2%.

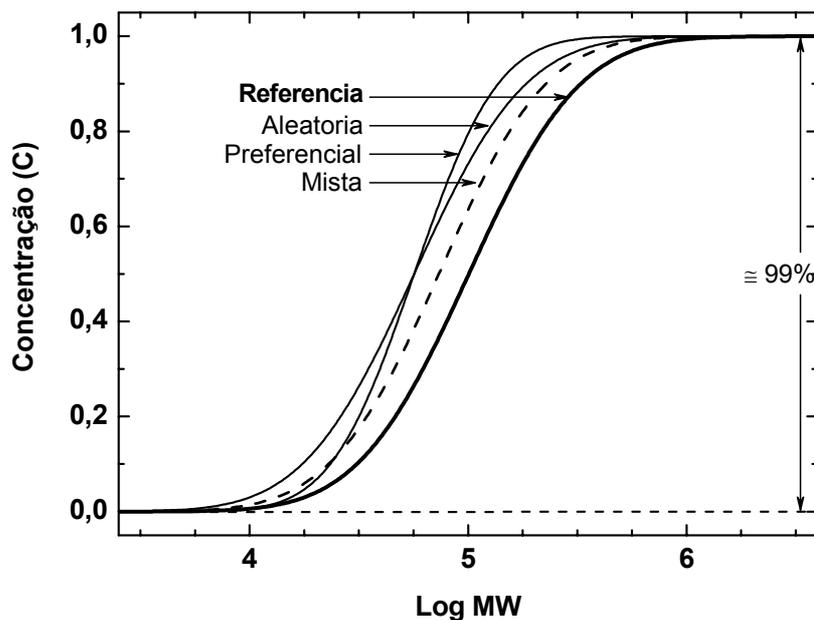
Deve-se ter-se cuidado com esses valores muito baixos de concentração das extremidades, porque, pode gerar certas incertezas no cálculo da Função de distribuição de cisão de cadeia.

Seguindo as considerações anteriores, converteu-se a curva Gaussiana de referência a curva de concentração cumulativa (Figura 4.5). Observando-se que a faixa de quatro larguras ( $\pm 2\sigma$  com respeito ao pico da curva) cobre 99% da concentração. Indicando-se, assim, que a melhor faixa para o cálculo da CSDF corresponde a esta faixa de quatro larguras ( $\pm 2\sigma$  com relação ao pico da curva).

Seguindo o *Método das Concentrações* converteram-se as curvas Gaussianas que representam os processos de degradação aleatório, preferencial e misto (Figuras 4.2 e 4.3) a curvas cumulativas de concentração (Figura 4.5). Ressalta-se nesta figura a indicação da percentagem de concentração utilizada para o cálculo da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia.



**Figura 4.4** a) Curva Gaussiana diferencial de referência b) Curva de concentração cumulativa.

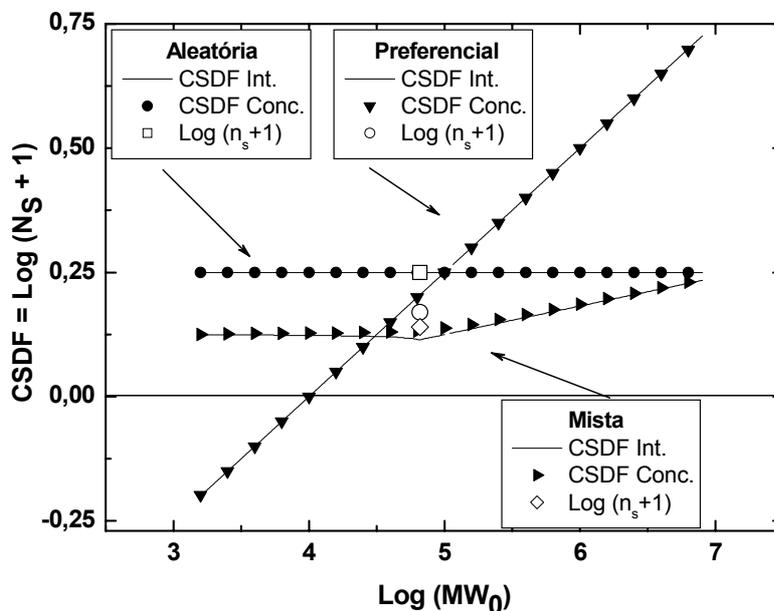


**Figura 4.5** Curvas de concentração cumulativas obtidas para as curvas Gaussianas apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3.

#### 4.1.2 Comparação da CSDF para ambos os métodos.

A Figura 4.6 mostra as curvas de CSDF calculadas para os três casos simulados em função da massa molar original (referência). Quando há só um processo de degradação (aleatório ou preferencial) a curva de CSDF é independente do método usado (intensidade ou concentração). Quando a situação inclui duas ou mais seções com processos diferentes, as duas curvas aparecem e terminam juntas, mas não ajustam exatamente na região de inflexão. O número médio de cisões de cadeia (Equação 2.26) foi calculado para cada caso e estes se sobrepõem às curvas de CSDF. Quando a situação inclui duas seções com processos diferentes, o número médio de cisões de cadeia se dá justamente em cima da curva de CSDF calculada pelo Método das Concentrações. Esta pequena diferença não é justificativa para decidir qual método deveria ser usado. Este resultado poderia ser atribuído ao fato de que as curvas Gaussianas são "curvas bem comportadas". O método a ser

aplicado devera ser obtido experimentalmente desde as curvas de SEC. A próxima seção tentará ajudar este juízo.

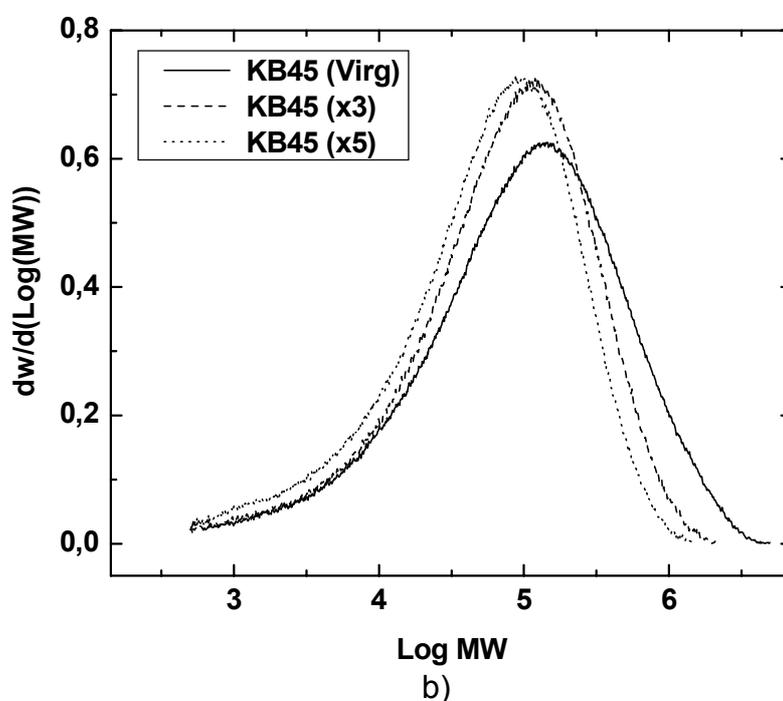
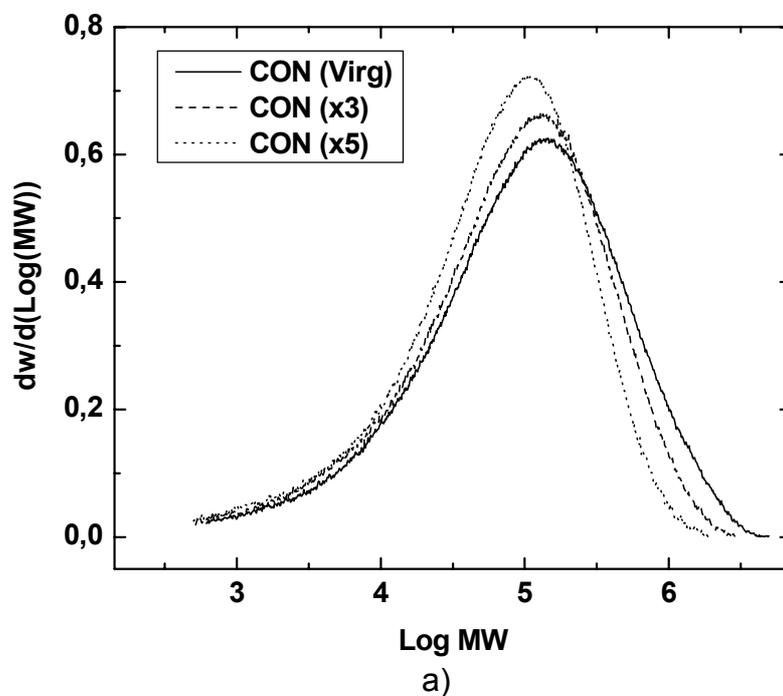


**Figura 4.6** Curvas de CSDF calculadas por ambos os métodos (Intensidades e Concentrações) para as curvas de DMM das Figuras 4.2 e 4.3.

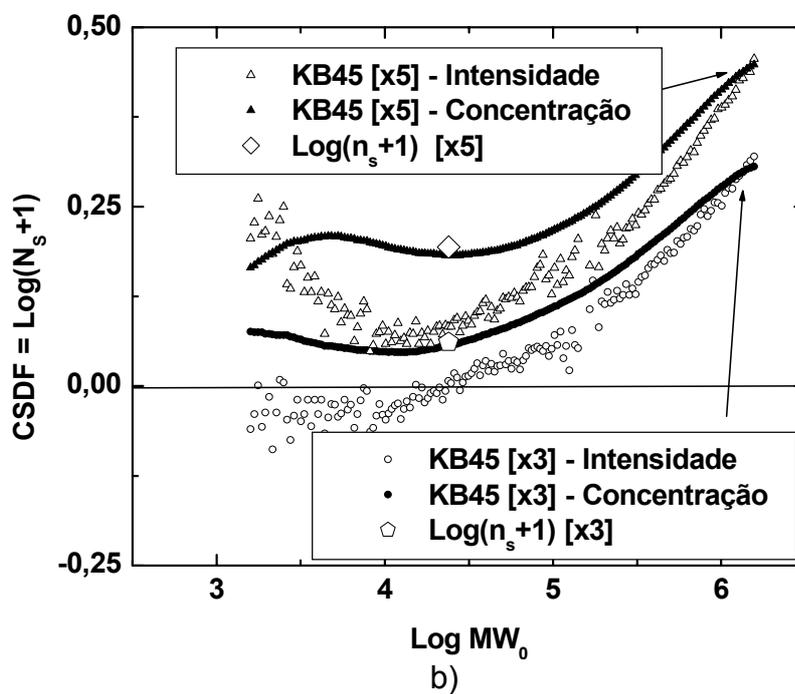
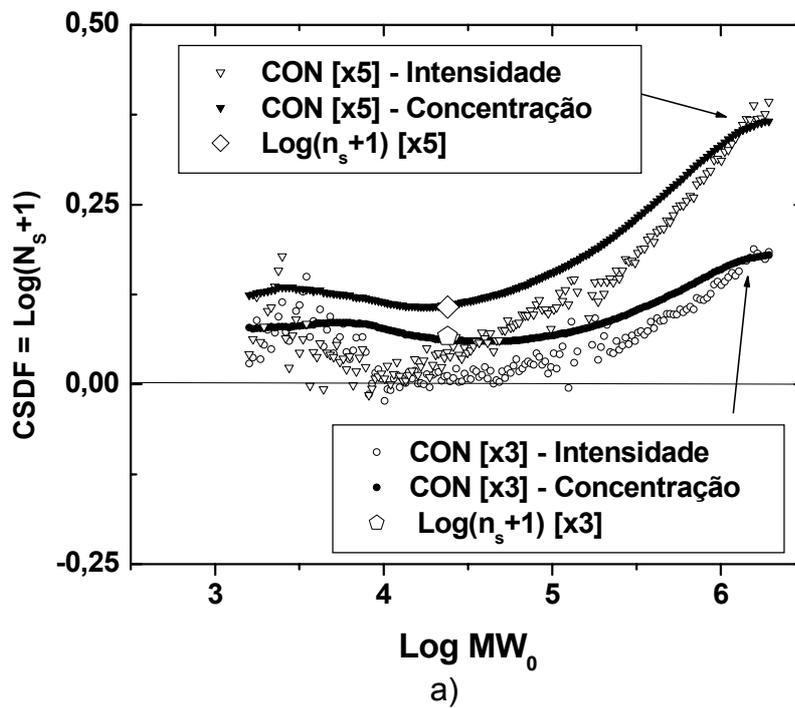
Para uma comparação experimental de ambos os métodos, utilizou-se as curvas de SEC de um trabalho prévio a este [14]. A Figura 4.7(a) mostra as curvas de DMM do PP virgem e das degradadas na terceira e quinta extrusão utilizando-se uma configuração de rosca do tipo CON e a Figura 4.7(b) mostra as curvas de DMM do PP virgem e das degradadas na terceira e quinta extrusão utilizando-se a configuração de rosca do tipo KB45 (ver Anexo A).

A Figura 4.8 mostra as curvas de CSDF calculadas por ambos os métodos (intensidade e concentração) para as curvas de DMM da Figura 4.7. Desde os resultados experimentais, usando-se ambos os métodos, as comparações foram feitas em função do erro. O baixo espalhamento dos dados obtidos desde o Método das Concentrações, em comparação a outro método que apresenta valores negativos (inaceitável para o PP) e

sobreposição do valor singular  $\text{Log}(n_s+1)$  calculado desde o número médio de cisões cadeia sobre as curvas de CSDF (calculadas pelo Método das Concentrações) fazem com que este novo método seja mais recomendável.



**Figura 4.7** DMM para o polipropileno após a terceira e quinta extrusão, utilizando-se as configurações de rosca do tipo CON (a) e KB45 (b)



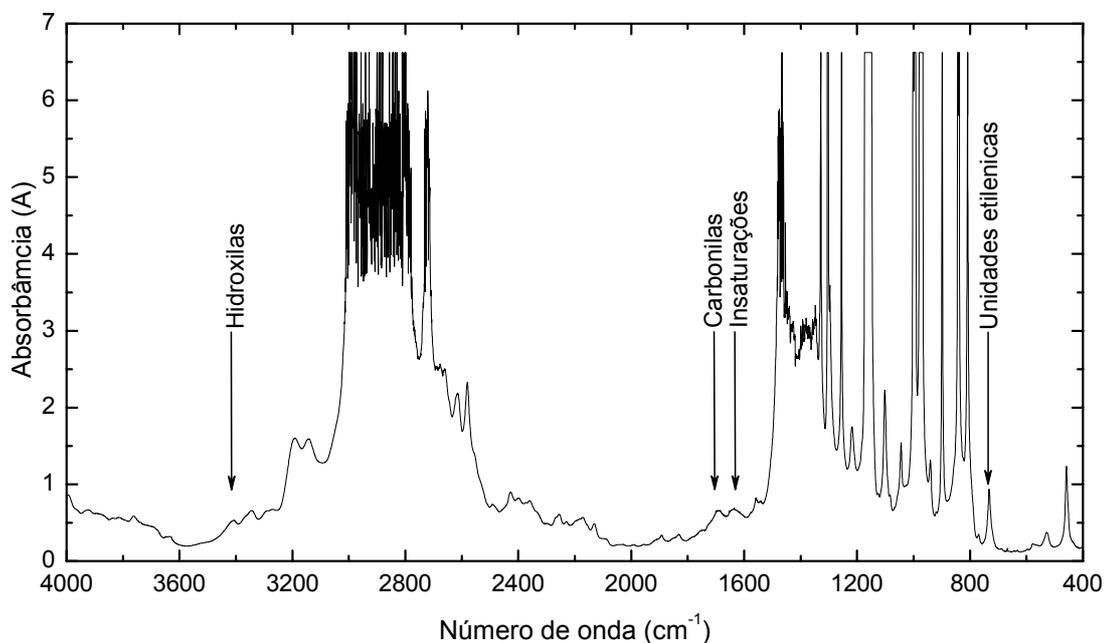
**Figura 4.8** Curvas de CSDF calculadas por ambos os métodos (Intensidades e Concentrações) para as curvas de DMM da Figura 4.7.a)CON b)KB45

## 4.2 POLIPROPILENO

Nesta seção apresentam-se os resultados relacionados à degradação termomecânica sob múltiplas extrusões do polipropileno-copolímero (RP-347 da Braskem S. A). O polímero, como recebido, será chamado aqui de polipropileno original (PP x 0) e servirá como amostra de referência para as análises comparativas com as amostras degradadas.

### 4.2.1 Índice de Carbonilas

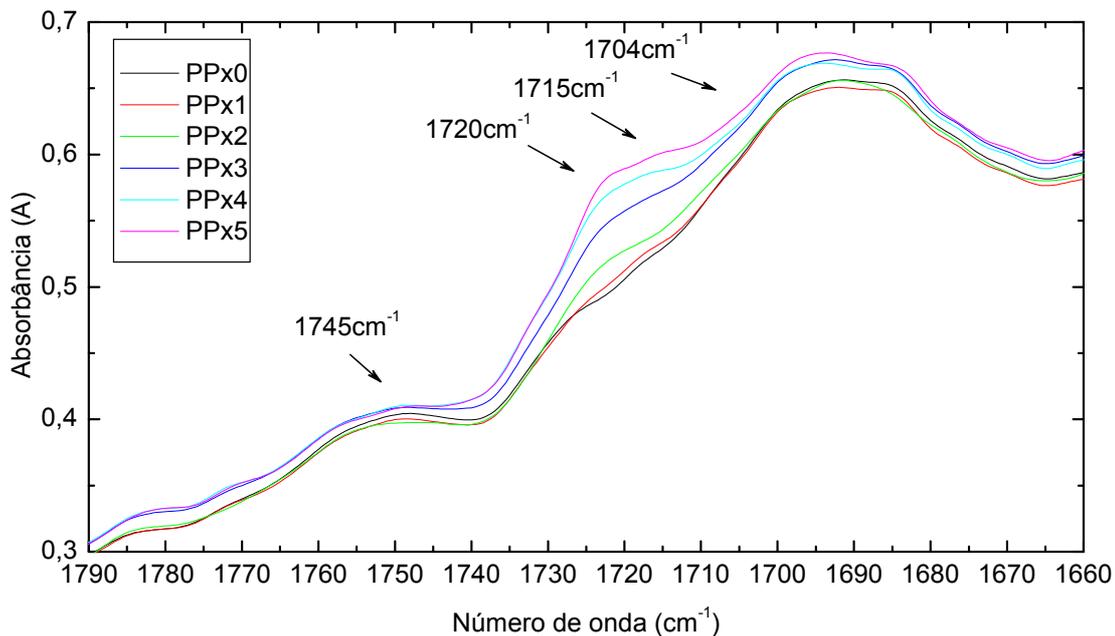
Os produtos decorrentes do processo de degradação sob múltiplas extrusões do polipropileno foram acompanhados através da espectroscopia de absorção no infravermelho. A Figura 4.9 mostra o espectro de absorção no infravermelho para o polipropileno original. Na região de altas freqüências foi observado um pico a  $3400\text{cm}^{-1}$  correspondente a grupos hidroxila. A presença de unidades etilênicas é observada por meio do pico de absorção a  $733\text{cm}^{-1}$ .



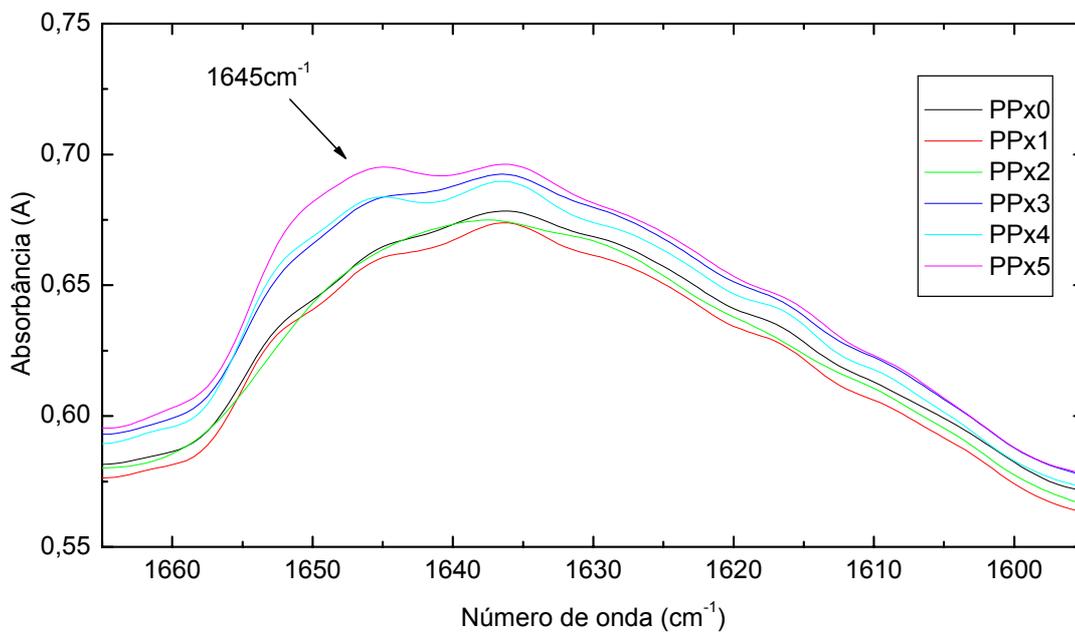
**Figura 4.9** Espectro de infravermelho em escala de absorbância para o polipropileno original (PP x 0).

Na extrusora é pequena a presença de oxigênio do ar em contato direto com o polímero fundido, pois isto só acontece na alimentação e na saída da matriz. Na extrusora propriamente dita o polímero está em condições próprias para que ocorra degradação oxidativa. A concentração de oxigênio é função da taxa de alimentação, rotação e configuração de rosca, que determinam o grau de enchimento do canal de rosca [34]. Neste trabalho, como se utilizou as mesmas condições de operação para todas as extrusões, o nível de degradação é afetado unicamente pelo número de re-processamentos (múltiplas extrusões).

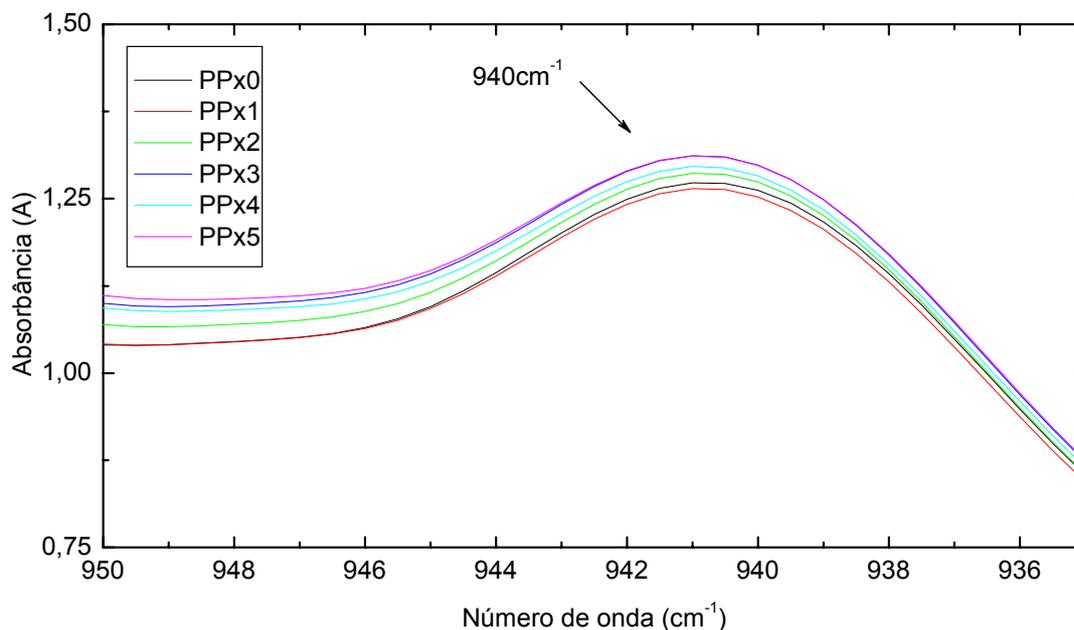
Na região das carbonilas (Figura 4.10) um espectro largo de absorção é observado, onde os seguintes compostos são visualizados: grupos éster na faixa de  $1745\text{cm}^{-1}$ , grupos aldeídos na região de  $1720\text{cm}^{-1}$ , na região de  $1715\text{cm}^{-1}$  correspondem às cetonas e a região de  $1704\text{cm}^{-1}$  corresponde aos ácidos carboxílicos. As insaturações carbono-carbono são observadas a  $1645\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.11) e grupos transvinilideno a  $940\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.12). Isto indica a presença de cadeias poliméricas com grupos funcionais carbonílicos e com duplas ligações C=C. Outros estudos [13, 34] relacionados com a degradação termomecânica do polipropileno sob múltiplas extrusões indicam que a presença destes grupos carbonílicos traz decréscimo da massa molar como consequência da cisão das cadeias poliméricas.



**Figura 4.10** Ampliação da região correspondente à absorção das carbonilas do PP variando com o número de extrusões.

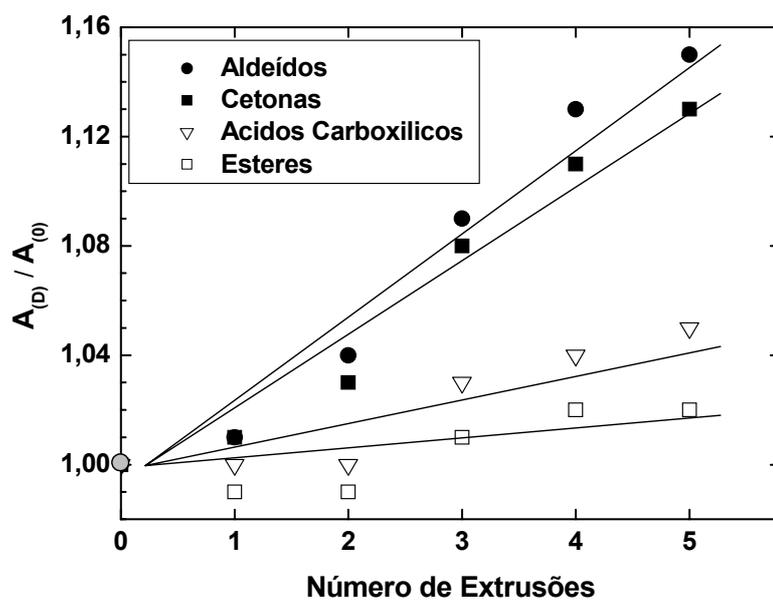


**Figura 4.11** Ampliação da região correspondente à absorção de insaturações do PP variando com o número de extrusões.

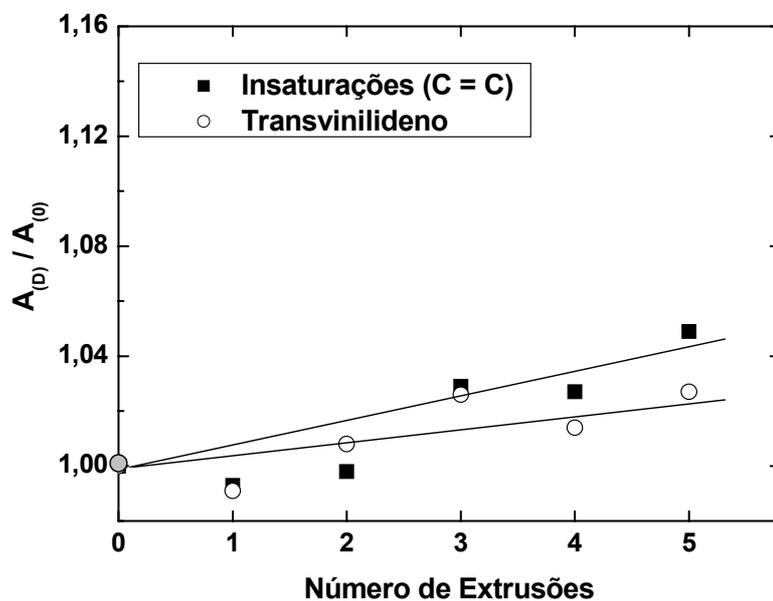


**Figura 4.12** Ampliação da região correspondente à absorção de grupos transvinilideno do PP variando com o número de extrusões.

Uma forma de avaliar quantitativamente as mudanças nas concentrações destes grupos funcionais (carbonilas, insaturações e transvinilideno) é por meio da razão  $A_{(D)} / A_{(0)}$ , chamada aqui de índice, entre as absorbâncias da amostra degradada ( $A_{(D)}$ ) e da amostra original ( $A_{(0)}$ ) [12, 37]. Para se ter reprodutibilidade destes resultados as análises foram feitas por triplicata. As Figuras 4.13 e 4.14 mostram as mudanças destes índices em função do número de extrusões, as linhas retas traçadas nestas figuras têm como único objetivo mostrar a tendência dos pontos. Os índices de carbonilas mostraram um maior incremento quando comparadas aos grupos transvinilideno, sugerindo, assim, que este processo de degradação termomecânica do polipropileno é preferencialmente por cisão de cadeia e que traz como consequência redução da massa molar. Estes resultados concordam com os resultados apresentados nas referências [13, 34].



**Figura 4.13** Variação do índice de compostos carbonílicos do PP com o número de extrusões.

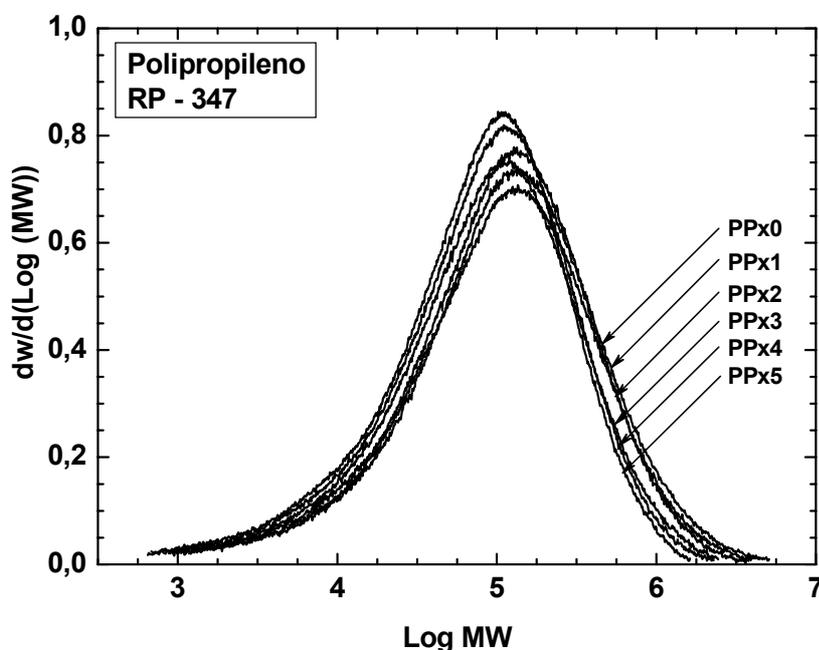


**Figura 4.14** Variação do índice de insaturações (C=C) e grupos transvinilideno do PP com o número de extrusões.

#### 4.2.2 Distribuição de massa molar

As curvas de distribuição de massa molar (DMM) para o polipropileno original e após múltiplas extrusões, foram obtidas por meio da cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). Os valores das massas molares médias ( $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ ) e polidispersões ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n, \bar{M}_z / \bar{M}_w$ ) foram calculadas a partir das curvas de DMM. O número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) também foi calculado para as amostras de PP sob múltiplas extrusões (ver Tabela 4.1). A Figura 4.15 mostra as curvas de DMM para o PP original e após múltiplas extrusões. As reduções das massas molares segundo o número de extrusões foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 4.2.

Observou-se (Figura 4.15) que a degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões causa um estreitamento das curvas de DMM e um deslocamento destas curvas no sentido das baixas massas molares. As mudanças das massas molares médias e polidispersões com o número de extrusões são mostradas graficamente nas Figuras 4.16 e 4.17.



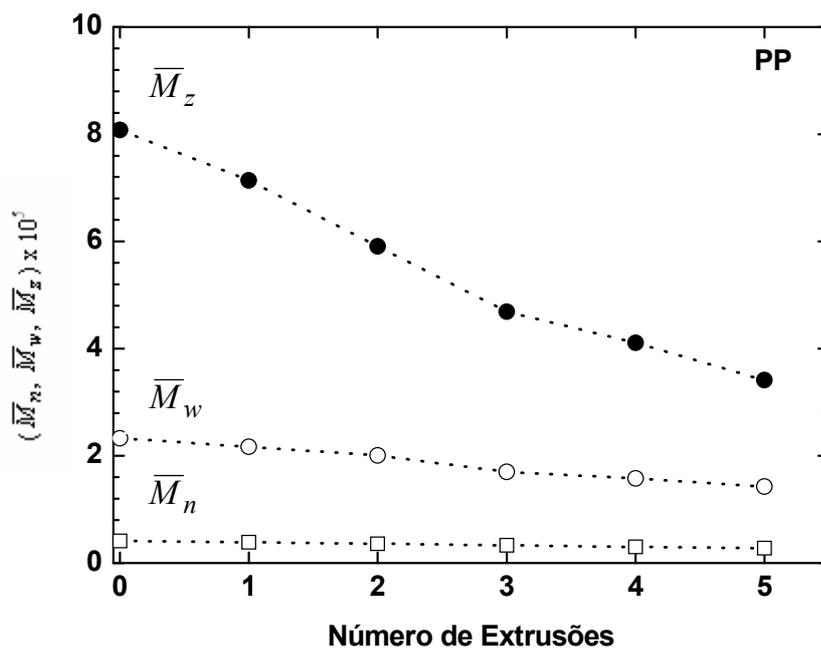
**Figura 4.15** Distribuição de massas molares para o PP original e após múltiplas extrusões.

**Tabela 4.1** Massas molares médias, polidispersões e número médio de cisões de cadeia para o polipropileno original e após múltiplas extrusões.

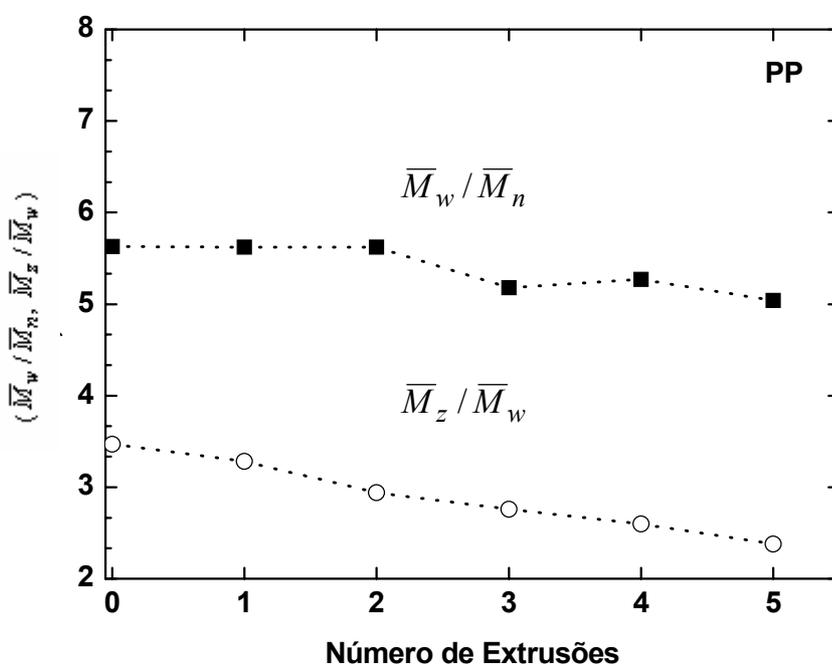
Número de Extrusões	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	$n_s$
0	41400	233000	808000	5,63	3,47	-
1	38700	217000	714000	5,62	3,28	0,07
2	35800	201000	591000	5,62	2,94	0,16
3	32800	170000	469000	5,18	2,76	0,26
4	30000	158000	411000	5,27	2,60	0,38
5	28400	143000	341000	5,04	2,38	0,46

**Tabela 4.2** Reduções percentuais das massas molares médias do PP após múltiplas extrusões.

Número de Extrusões	Redução (%)		
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$
0	-	-	-
1	6,4	6,9	11,6
2	13,5	13,7	26,9
3	20,8	27,0	42,0
4	27,4	32,2	49,1
5	31,4	38,6	57,8



**Figura 4.16** Variação das massas molares médias do PP ( $\bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_z$ ) com o número de extrusões.

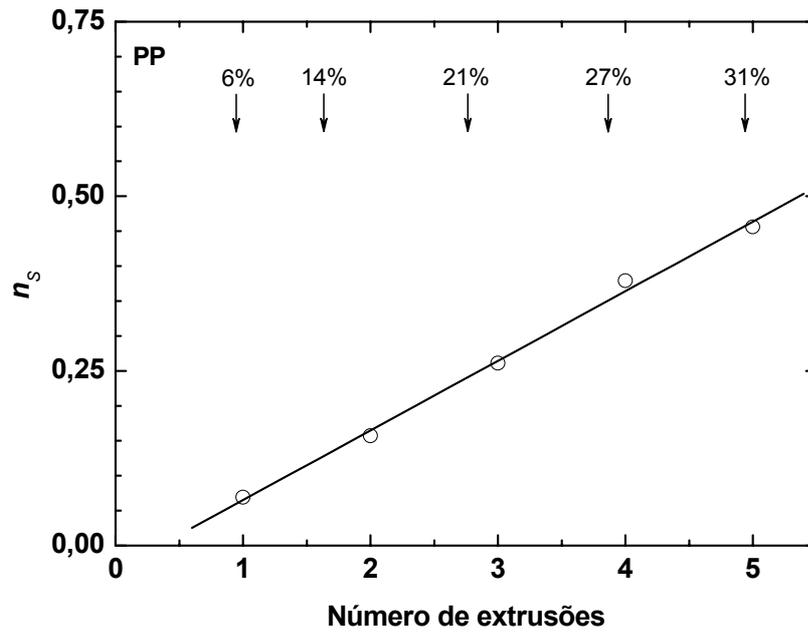


**Figura 4.17** Variação das polidispersões do PP ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ,  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$ ) com o número de extrusões.

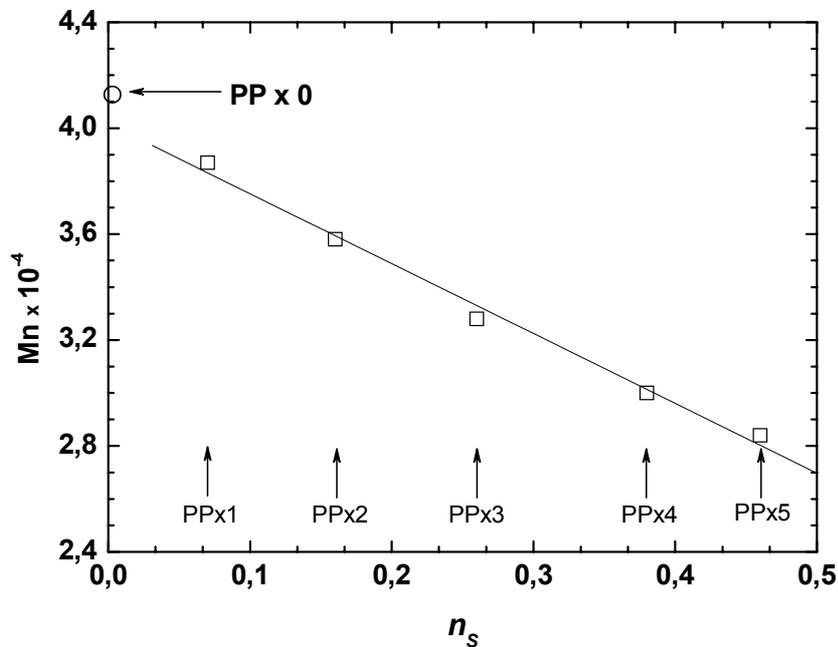
A seguir o deslocamento e estreitamento das curvas de DMM serão analisadas seguindo as reduções das massas molares médias e polidispersões. A massa molar numérica média ( $\bar{M}_n$ ), para o polipropileno após múltiplas extrusões, apresentou um incremento médio de redução de aproximadamente seis por cento ( $\cong 6\%$ ) para cada extrusão. A massa molar ponderal média ( $\bar{M}_w$ ), para a primeira e segunda extrusão, mostrou reduções similares às apresentadas pela  $\bar{M}_n$ . As seguintes extrusões mostraram um incremento de redução de aproximadamente sete por cento ( $\cong 7\%$ ) por extrusão. A massa molar – z média ( $\bar{M}_z$ ) foi a que apresentou maiores reduções, apresentando um incremento médio de aproximadamente doze por cento ( $\cong 12\%$ ) para cada extrusão. A polidispersão  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ , apresentou uma redução inferior a um por cento ( $< 1\%$ ) para a primeira e segunda extrusão, as seguintes extrusões apresentaram um incremento da redução de aproximadamente oito por cento ( $\cong 8\%$ ) por cada extrusão. A polidispersão  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  foi a que apresentou maior redução, mostrando um incremento médio de redução de aproximadamente cinco por cento ( $\cong 5\%$ ) para cada extrusão e, quando comparada com a polidispersão anterior, mostrou cinco por cento a mais ( $\cong 5\%$ ) de redução.

O número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) foi calculado para o PP sob múltiplas extrusões (Tabela 4.1) e é mostrada graficamente na Figura 4.18, segundo o número de extrusões. Os valores de  $n_s$  indicam que parte das cadeias sofre uma cisão, sendo aproximadamente 6% delas na primeira extrusão, aumentando em média 6% a cada extrusão, atingindo a média de aproximadamente uma cisão a cada duas cadeias ( $n_s \cong 0,5$ ) na quinta extrusão.

A Figura 4.19 mostra a diminuição da massa molar numérica média em função do número médio de cisões de cadeia. A linha, nessa figura, mostra a tendência apresentada entre estas duas variáveis.



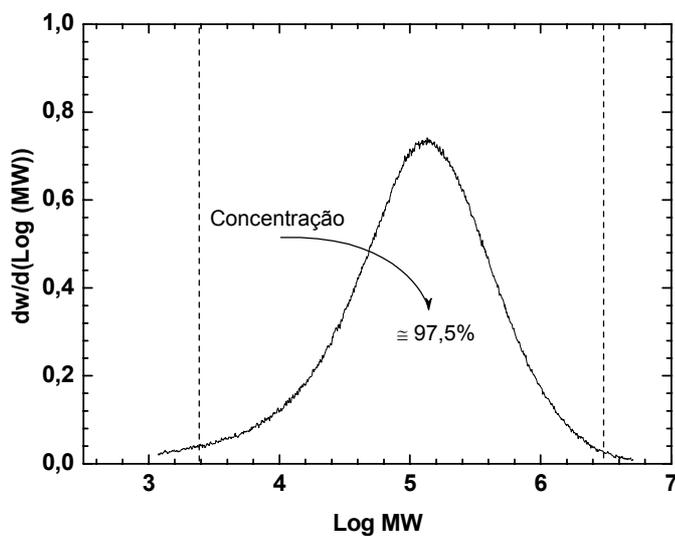
**Figura 4.18** Aumento do número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) do PP com o número de extrusões.



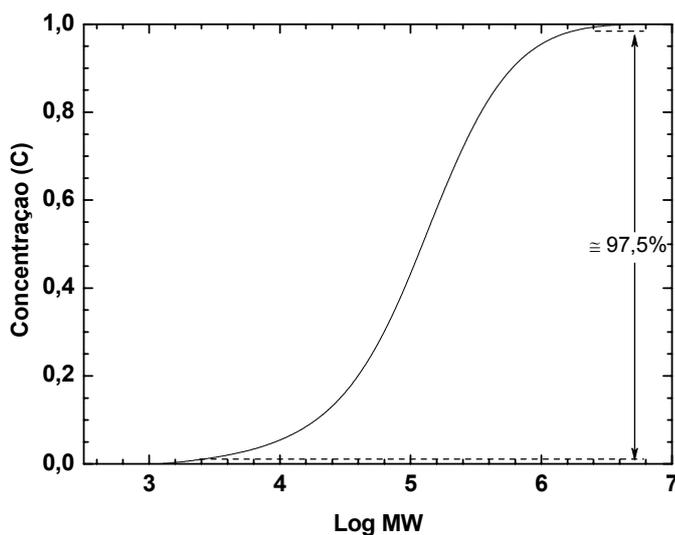
**Figura 4.19** Diminuição da massa molar numérica média do PP ( $\bar{M}_n$ ) com o número de cisões de cadeia ( $n_s$ ).

#### 4.2.2.1 Função de distribuição de cisão de cadeia (CSDF)

A curva de distribuição de massa molar (curva diferencial de DMM) da amostra original foi convertida à curva cumulativa de concentração. Encontrou-se que  $\cong 97,5\%$  da concentração total lida corresponde a uma faixa de aproximadamente quatro larguras ( $\cong 4\sigma$ ). Indica-se que a largura ( $\sigma$ ) foi calculada na escala logarítmica de massa molar com relação ao pico da curva de DMM. (ver Figura 4.20).



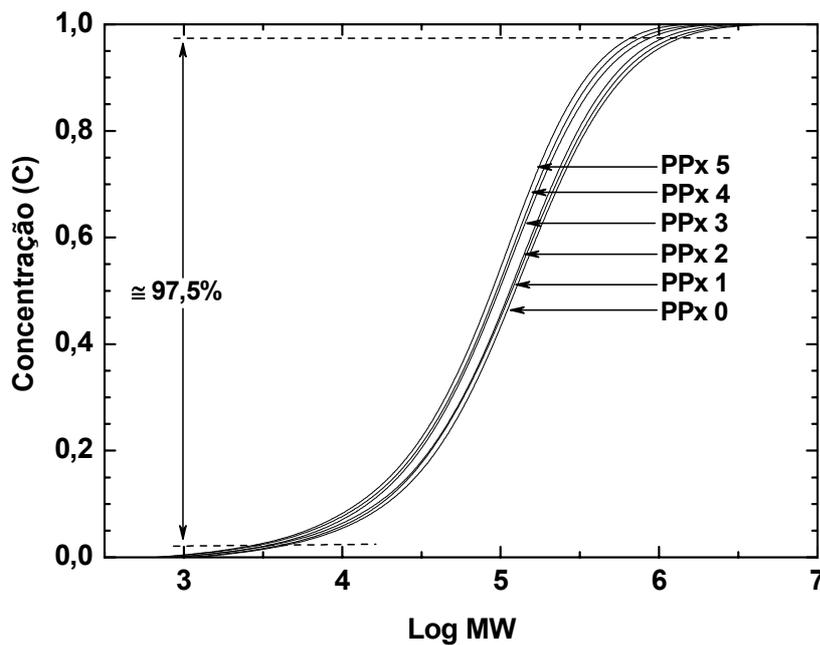
a)



b)

**Figura 4.20** Polipropileno original (a) curva diferencial de DMM (b) curva cumulativa de concentração.

A Figura 4.21 mostra as curvas cumulativas de concentração para o PP original e após múltiplas extrusões. Nesta figura está indicada a porcentagem de concentração que é utilizada para realizar os cálculos de  $N_s$  e CSDF. A porcentagem corresponde à 97,5% de concentração da curva de amostra original (PP x 0).

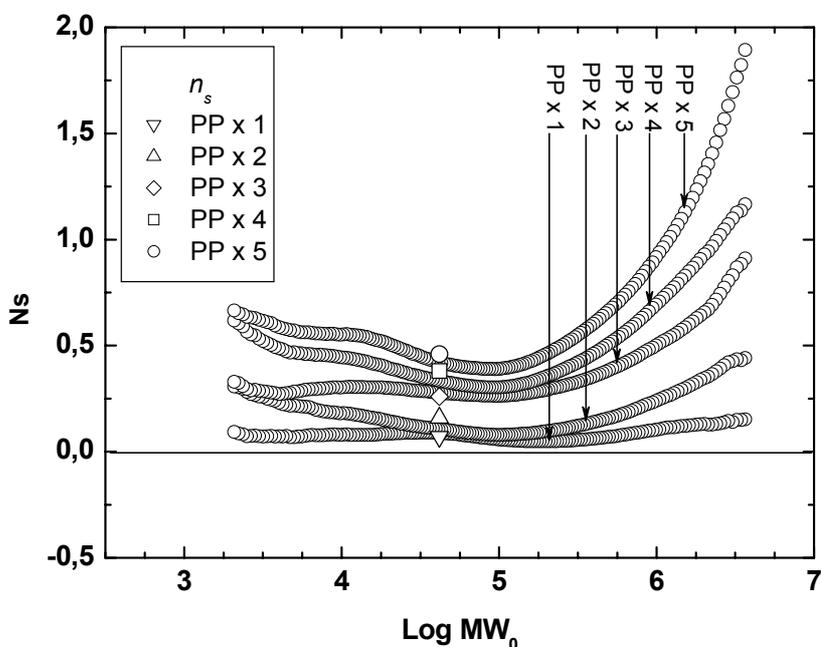


**Figura 4.21** Curvas cumulativas de concentração para o polipropileno original e após múltiplas extrusões.

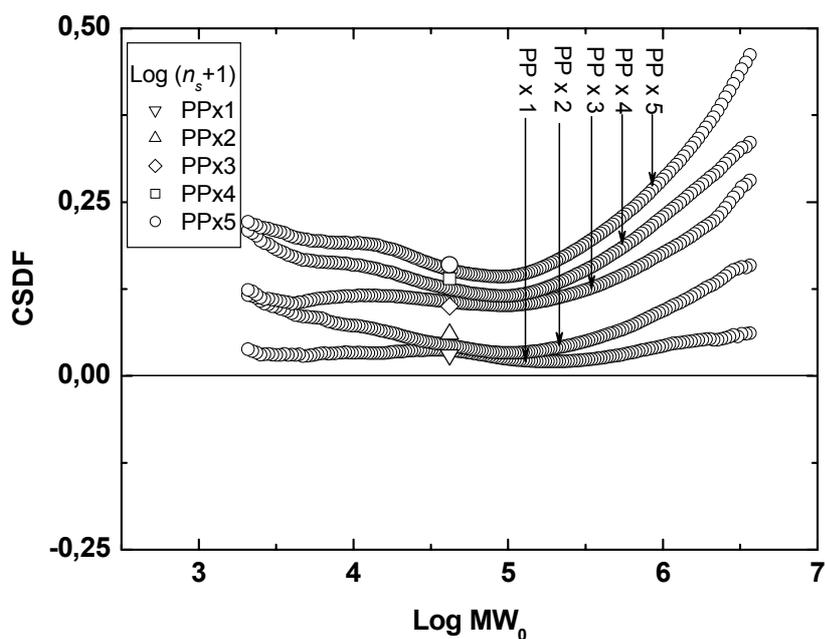
A distribuição de número de cisões de cadeia ( $N_s$ ) e a Função de Distribuição de Cisão de Cadeia foram calculadas segundo a metodologia apresentada na seção 4.1.1 (Método das Concentrações). A curva utilizada como referência foi a do PP original (PP x 0). Os resultados são apresentados na Figura 4.22 e 4.23. Ressalta-se que nestes gráficos apresenta-se uma linha demarcando o zero do eixo das ordenadas, na qual os valores positivos indicam que houve diminuição das massas molares (cisão de cadeia) com relação à curva da amostra original (PP x 0), e valores negativos podem indicar

um acréscimo na massa molar (ramificação, ligações cruzadas). Como dito anteriormente, os resultados são apresentados na faixa de Log (MW) que cobre 97,5% da concentração de polímero (PP) analisado, evitando-se, assim, colocar os cálculos relacionados com as baixas concentrações que apresentam as extremidades e que podem gerar certas incertezas nos seus cálculos.

Segundo os resultados apresentados, observa-se que o número de cisões de cadeia aumenta em função da massa molar e do número de extrusões, mostrando um maior incremento de número de cisões de cadeia para o lado de altas massas molares. Os resultados de CSDF, para a degradação do PP sob múltiplas extrusões, mostram duas regiões bem diferenciadas. Para o lado de baixas massas molares, até um valor crítico de massa molar ( $\text{Log MW} \cong 5,0$ ), apresenta-se um processo de cisão aleatório. Acima deste valor da massa molar crítica, há uma predominância de que as cisões ocorram com uma dependência da massa molar. A seletividade da cisão de cadeia acima do valor crítico de massa molar está relacionada com os seguintes fatores: tamanho molecular, número de emaranhamentos e viscosidade de fundido.



**Figura 4.22** Distribuição do número de cisões de cadeia em função da massa molar inicial para o polipropileno após múltiplas extrusões.



**Figura 4.23** Função de distribuição de cisão de cadeia calculada para as curvas de DMM apresentadas na Figura 4.15.

### 4.2.3 Comportamento Reológico.

#### 4.2.3.1 Índice de Fluidez (MFI)

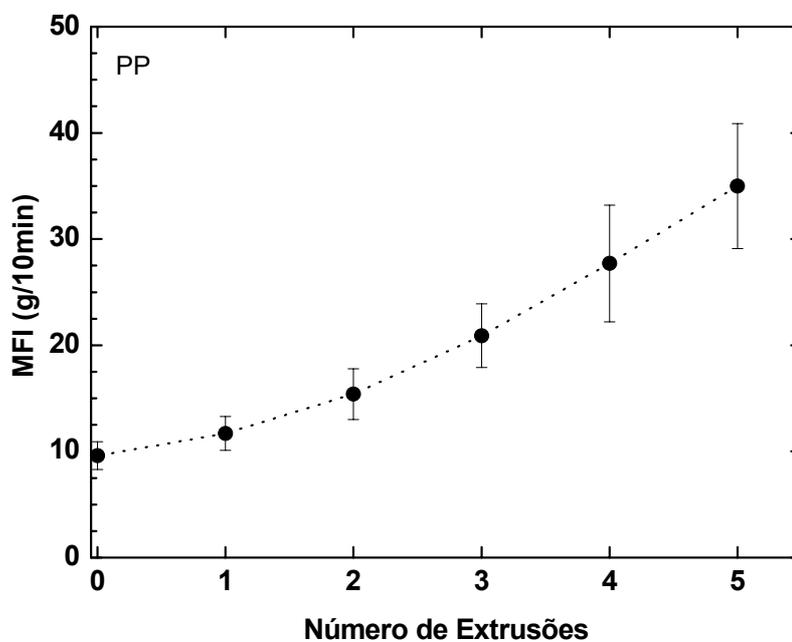
O Índice de Fluidez (MFI) é um resultado que se relaciona a propriedades reológicas dependentes da massa molar média. Foram realizadas medidas de Índice de Fluidez para um acompanhamento da degradação sob múltiplas extrusões do polipropileno. Os resultados de MFI para o polipropileno original e após múltiplas extrusões encontram-se listados na Tabela 4.3. As análises foram realizadas em função da sua variação (aumento ou redução) com referência ao polipropileno original.

A Figura 4.24 mostra a variação do MFI com o número de extrusões. Observou-se um baixo incremento de MFI na primeira extrusão e incremento de aproximadamente o dobro para a segunda e terceira extrusão, chegando, assim, a incrementos do triplo e quádruplo de seu valor original para a quarta e quinta extrusão respectivamente. De uma forma geral estes resultados indicam

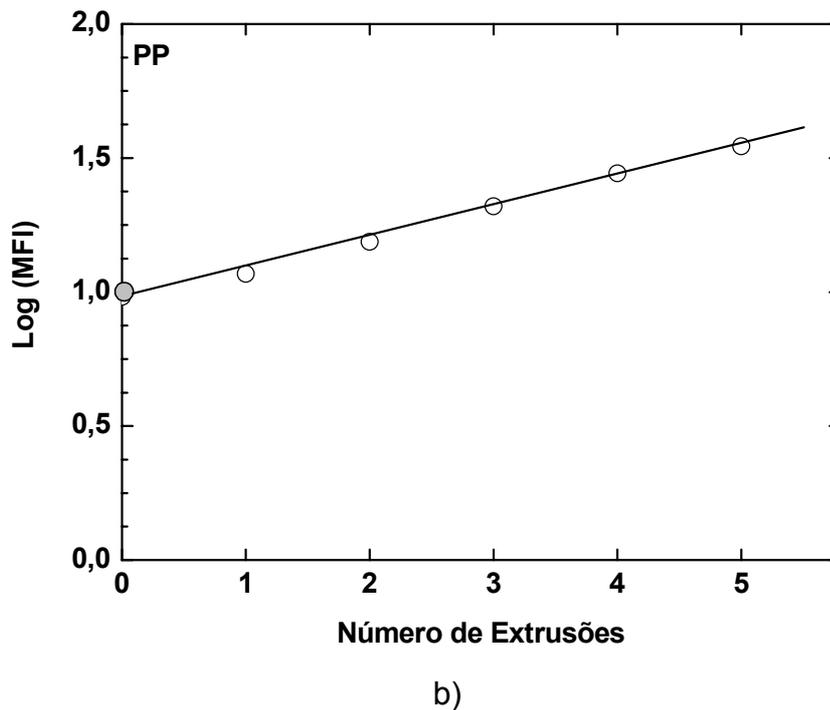
que a degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões é por cisão de cadeia.

**Tabela 4.3** Medidas de índice de fluidez (MFI) para o PP original e após múltiplas extrusões.

Número de Extrusão	MFI (g/10min)	Aumento (%)
0	9,6 ± 1,3	-
1	11,7 ± 1,6	22
2	15,4 ± 2,4	60
3	20,9 ± 3,0	118
4	27,7 ± 5,5	189
5	35,0 ± 5,9	265

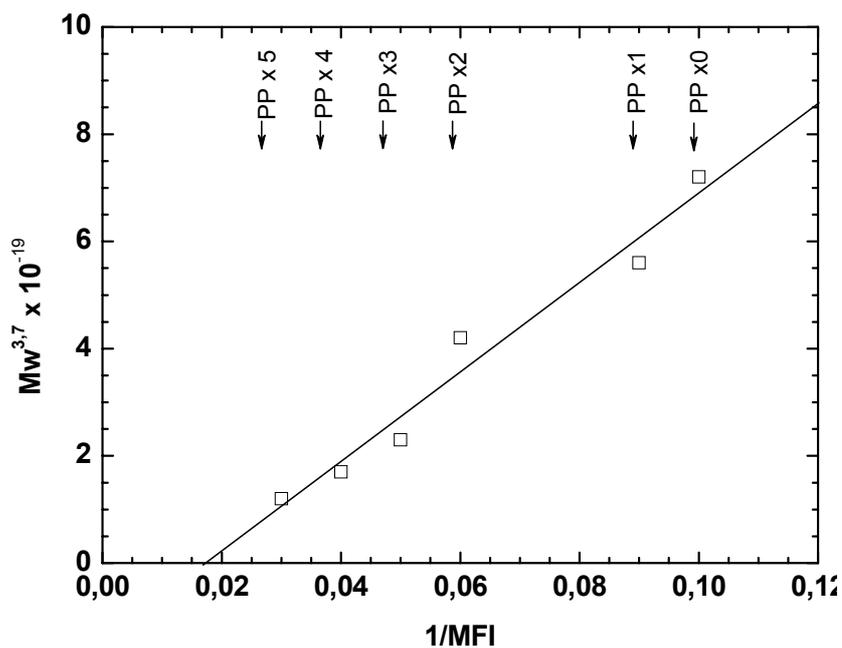


a)

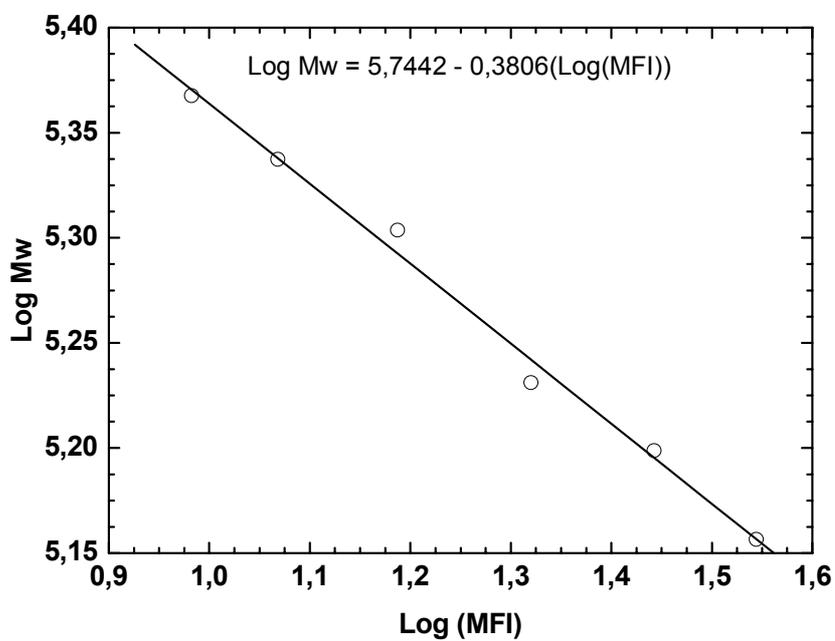


**Figura 4.24** a) Variação do índice de Fluidez (MFI) do PP com o número de extrusões b) Relação linear apresentada entre o Logaritmo de MFI e o número de extrusões.

Na referência [39] os autores encontraram uma relação linear entre a massa molar ponderal média e o inverso do MFI, para polipropilenos com diferentes massas molares médias. Seguindo essa mesma metodologia de correlacionar essas duas variáveis encontrou-se, da mesma forma, uma relação linear entre o inverso do MFI e a massa molar ponderal média elevado a 3,7 ( $\bar{M}_w^{3,7}$ ) para PP após múltiplas extrusões (ver Figura 4.25). Esta mesma relação linear pode ser apresentada de outra forma se relacionamos essas duas variáveis ( $\bar{M}_w$  e MFI) na escala Logarítmica (Figura 4.26).



**Figura 4.25** Massa molar ponderal média ( $\bar{M}_w^{3,7}$ ) vs o inverso de Índice de Fluidez (10min/g) para o PP original e após múltiplas extrusões.



**Figura 4.26** Massa molar ponderal média vs Índice de Fluidez para o PP original e após múltiplas extrusões.

#### 4.2.3.2 Reometria Capilar

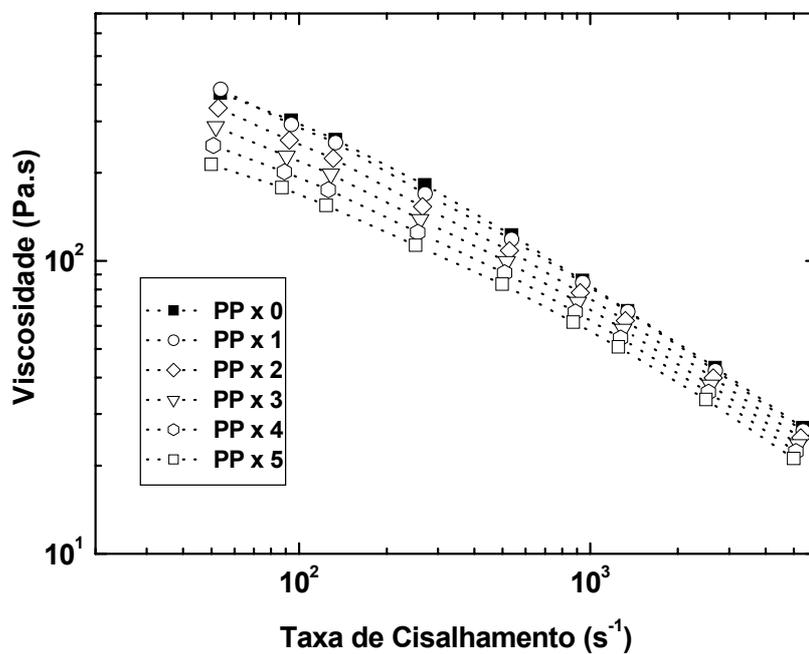
Encontra-se na literatura que as propriedades reológicas são resultados dependentes não só da massa molar média, mas também da distribuição de massa molar. [51, 52]. Relações entre medidas reológicas e DMM indicam que o comportamento da viscosidade para baixas taxas de cisalhamento muda em função da massa molar ponderal média e, por outro lado, o comportamento da viscosidade para altas taxas de cisalhamento depende da largura da distribuição de massa molar [31, 52].

Para um acompanhamento da degradação do PP após múltiplas extrusões foram realizadas medições de viscosidade para médias e altas taxas de cisalhamento ( $\cong 60 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ ) utilizando-se a reometria capilar. A Figura 4.27 mostra os reogramas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP original e após múltiplas extrusões. Observou-se que para o lado de menores taxas de cisalhamento as curvas de viscosidade apresentam um maior distanciamento entre si que para o lado de maiores taxas de cisalhamento.

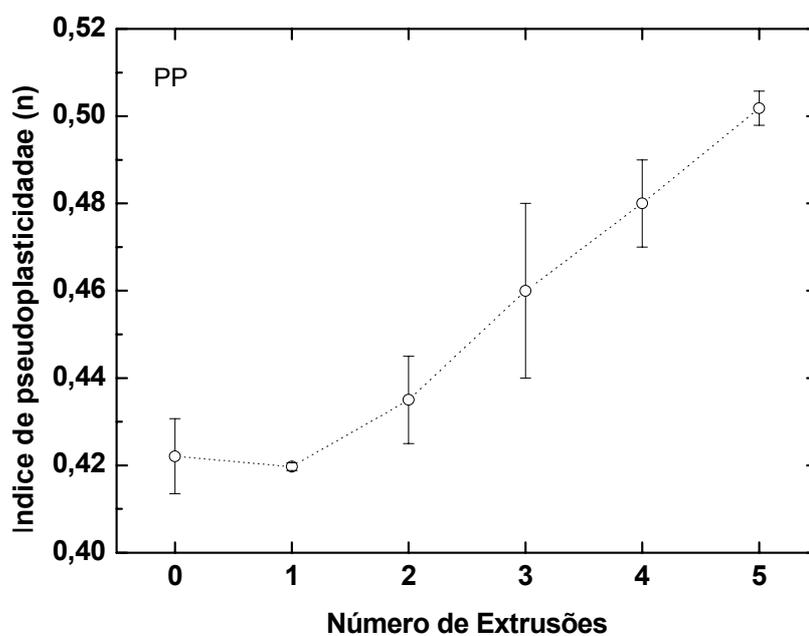
Este comportamento pode ser explicado da seguinte forma: para valores inferiores de taxa de cisalhamento o comportamento da viscosidade é relacionado com a concentração das espécies de baixa massa molar, que atuam como lubrificantes das maiores. Um aumento na concentração destas espécies menores traz como consequência menor atrito entre as maiores, ocasionando, assim, redução da viscosidade. Por outro lado, a viscosidade para altas taxas de cisalhamento é relacionada com a concentração de espécies de alta massa molar, que indicam uma maior probabilidade de emaranhamentos. Segundo estes resultados corrobora-se que houve decréscimo da massa molar com um consequente aumento da concentração das espécies menores às originais.

Pode-se observar na Figura 4.28 que o índice de pseudoplasticidade aumenta de acordo com o número de extrusões, consequência da cisão de cadeia que leva à formação de espécies de massas molares inferiores. O índice de pseudoplasticidade varia pouco para primeira extrusão,

incrementando-se mais este valor a partir da terceira até a quinta extrusão com relação ao PP original.



**Figura 4.27** Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PP original e após múltiplas extrusões.



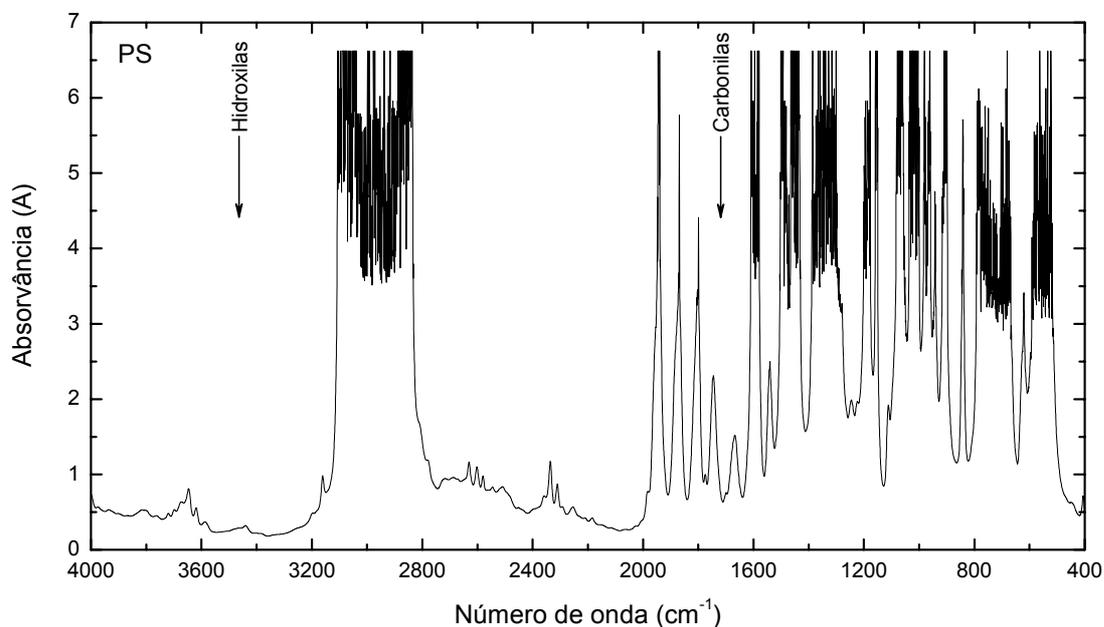
**Figura 4.28** Variação do índice de pseudoplasticidade ( $n$ ) para o PP original e após múltiplas extrusões.

### 4.3 POLIESTIRENO

Da mesma forma que para o polipropileno, apresentam-se aqui os resultados da degradação termomecânica - oxidativa sob múltiplas extrusões do poliestireno cristal (POLYSTYROL 168 M fornecido pela BASF S.A.). O poliestireno como recebido será chamado aqui de poliestireno original (PS x 0) e servirá como amostra de referência para as análises comparativas com as amostras degradadas.

#### 4.3.1 Índice de Carbonilas

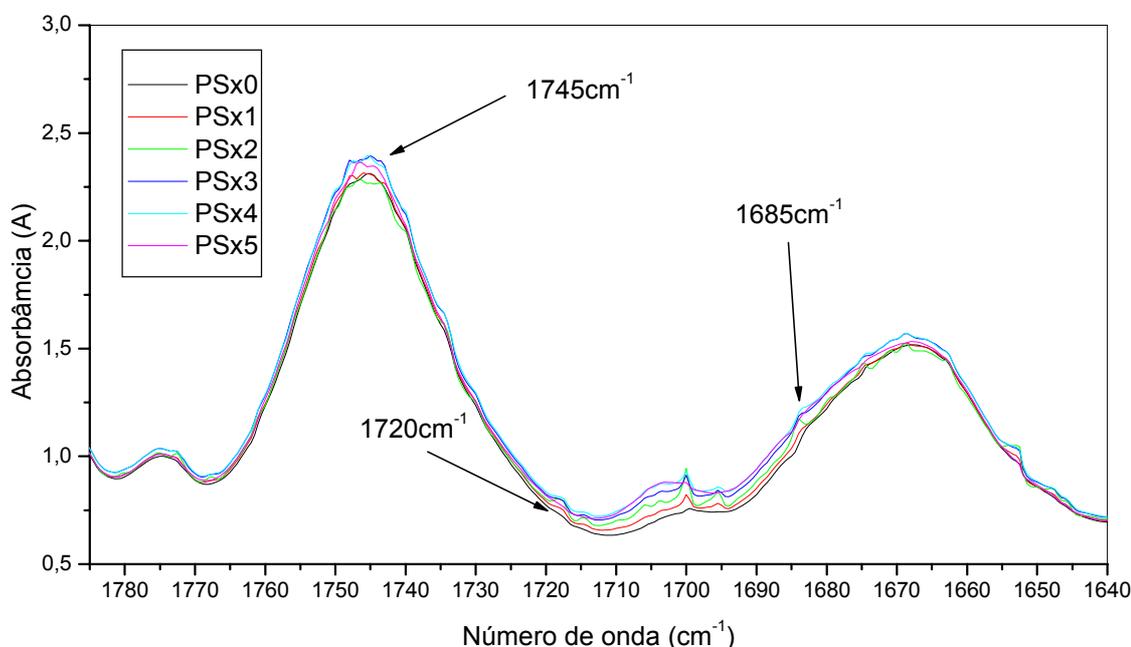
O espectro de absorção no infravermelho para o poliestireno de referência (PS x 0) é mostrado na Figura 4.29, e a região de maior importância neste trabalho foi ampliada na Figura 4.30 e corresponde a região das carbonilas.



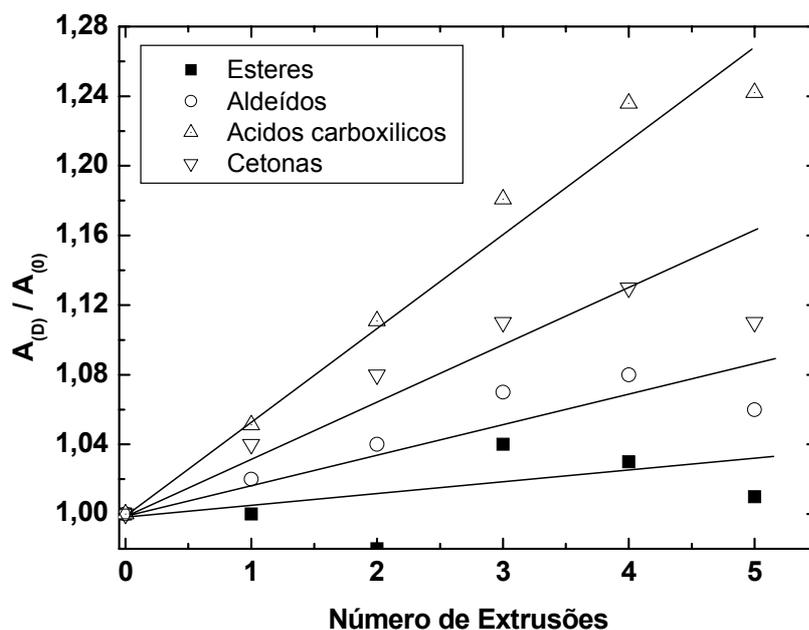
**Figura 4.29** Espectro de infravermelho em escala de absorvância para o poliestireno original (PS x 0).

A Figura 4.30 mostra as mudanças estruturais que ocorrem durante a degradação termomecânica – oxidativa do PS sob múltiplas extrusões, modificações espectrais são visualizadas devido à formação e incremento dos grupos funcionais durante a degradação. Na região das carbonilas um espectro largo de absorção é formado, onde os seguintes compostos são visualizados: grupos éster na faixa de  $1745\text{cm}^{-1}$ , grupos aldeídos na região de  $1720\text{cm}^{-1}$ , ácidos carboxílicos a  $1705\text{cm}^{-1}$  e finalmente as cetonas na região de  $1685\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 4.31 mostra a variação dos índices de carbonilas de acordo com o número de extrusões e as linhas retas traçadas têm como único objetivo mostrar a tendência dos pontos. Observa-se um aumento na concentração dos grupos carbonílicos na seguinte ordem: o maior aumento foi para os ácidos carboxílicos, seguidos das cetonas e aldeídos e, por último, os ésteres. O aumento da concentração destes grupos é um indicativo de que a degradação sofrida no PS sob múltiplas extrusões se dá por cisão de cadeia, o que reduz a massa molar.



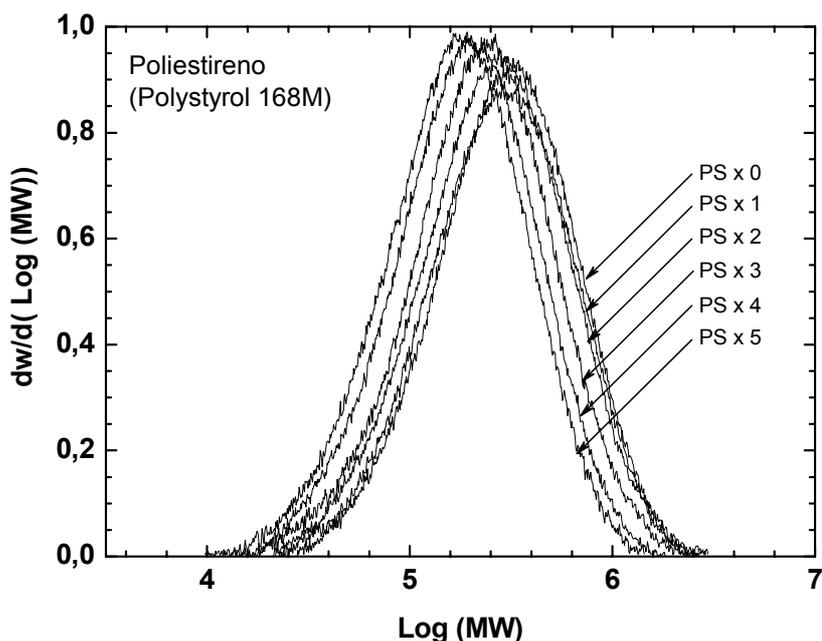
**Figura 4.30** Ampliação da região correspondente à absorção das carbonilas do PS variando com o número de extrusões.



**Figura 4.31** Variação do índice de compostos carbonílicos do PS com o número de extrusões.

#### 4.3.2 Distribuição de massa molar

Para a determinação das curvas de distribuição de massa molar (DMM), massas molares médias ( $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ ) e polidispersões ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n, \bar{M}_z / \bar{M}_w$ ) do poliestireno original e após múltiplas extrusões, utilizou-se a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). O número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) também foi calculado utilizando-se os valores das massas molares numéricas médias das amostras degradadas com relação à amostra original (referência). A Figura 4.32 mostra as curvas de DMM para o PS original e após múltiplas extrusões. Na Tabela 4.4 encontram-se sumarizados os valores das massas molares médias, polidispersões e número médio de cisões de cadeia. As reduções das massas molares médias foram calculadas e estão listadas na Tabela 4.5.



**Figura 4.32** Distribuição de massa molar para o PS original e após múltiplas extrusões.

As curvas de DMM das amostras degradadas quando comparadas ao PS original (PS x 0) deslocam-se cada vez mais no sentido das baixas massas molares, conforme aumenta o número de extrusões. Ao contrário do PP, que apresentou uma maior redução da  $\bar{M}_z$ , o poliestireno apresentou reduções similares para as distintas massas molares médias calculadas.

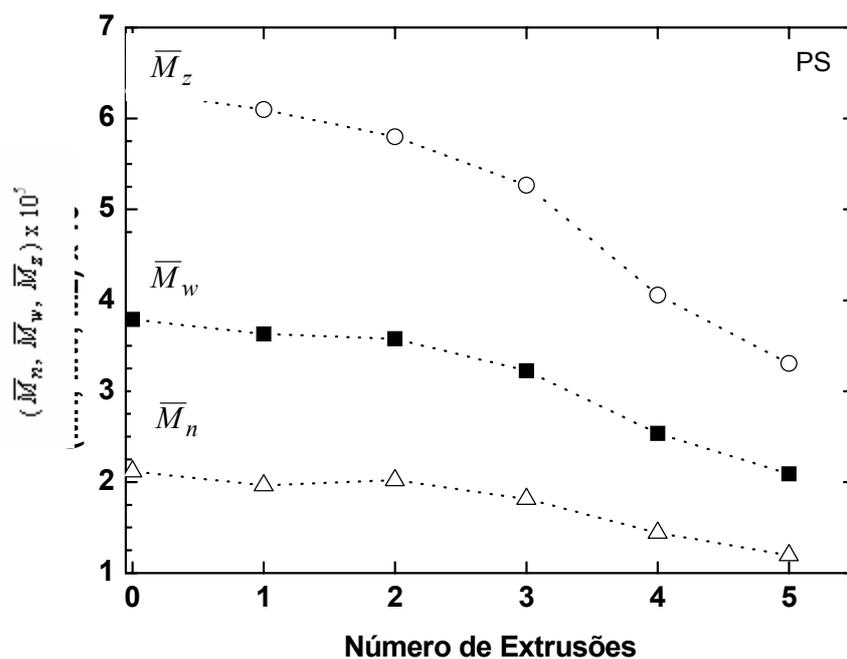
As variações das polidispersões são mostradas, de acordo com o número de extrusões, na Figura 4.34. Estes resultados mostram que a polidispersão  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  apresenta reduções inferiores a 2%. A polidispersão  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  só apresentou uma redução de 4 e 5% para a quarta e quinta extrusão respectivamente, para as outras apresentou reduções inferiores ou igual a 2%. Com estes resultados, observou-se que ambas as polidispersões permanecem aproximadamente constantes. A polidispersão  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  permanece em torno de  $\cong 1,8$  e a polidispersão  $\bar{M}_z / \bar{M}_w$  em torno de  $\cong 1,6$ .

**Tabela 4.4** Massas molares médias, polidispersão e número médio de cisões de cadeia para o poliestireno original e após múltiplas extrusões.

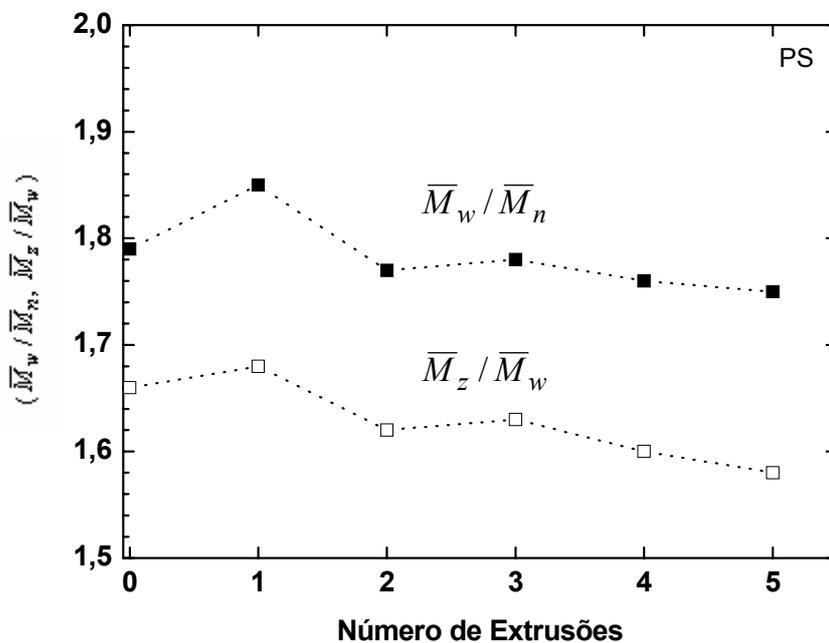
Número de Extrusões	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_z / \bar{M}_w$	$n_s$
0	212000	379000	630000	1,79	1,66	-
1	196000	363000	610000	1,85	1,68	0,08
2	202000	358000	580000	1,77	1,62	0,05
3	182000	322000	527000	1,77	1,64	0,16
4	144000	254000	406000	1,76	1,60	0,47
5	120000	210000	330000	1,75	1,57	0,77

**Tabela 4.5** Reduções percentuais das massas molares médias do PS com o número de extrusões.

Número de Extrusões	Redução (%)		
	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$
0	-	-	-
1	7,5	4,2	3,2
2	4,7	5,5	7,9
3	14,2	15,0	16,3
4	32,1	33,0	35,6
5	43,4	44,6	47,6



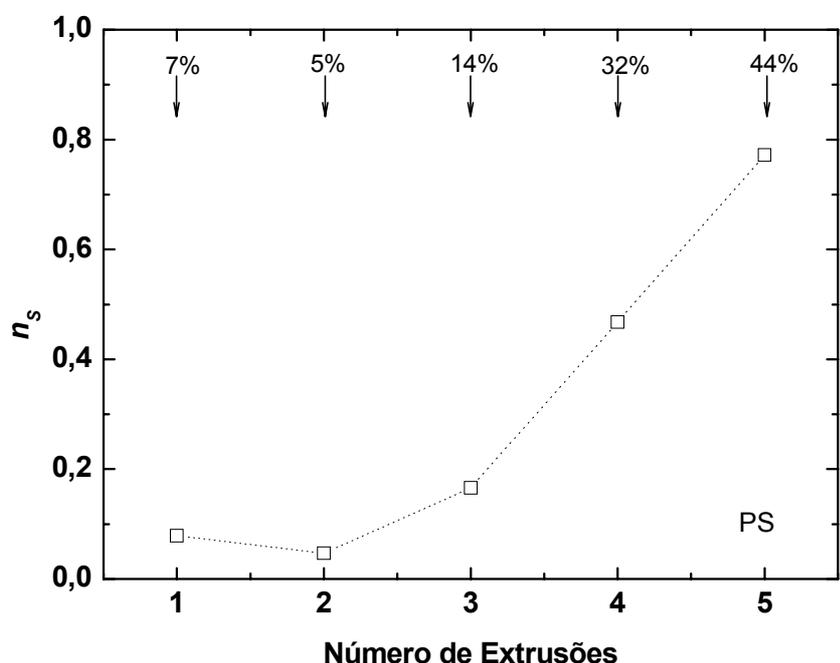
**Figura 4.33** Variação das massas molares médias do PS ( $\bar{M}_n, \bar{M}_w, \bar{M}_z$ ) com o número de extrusões.



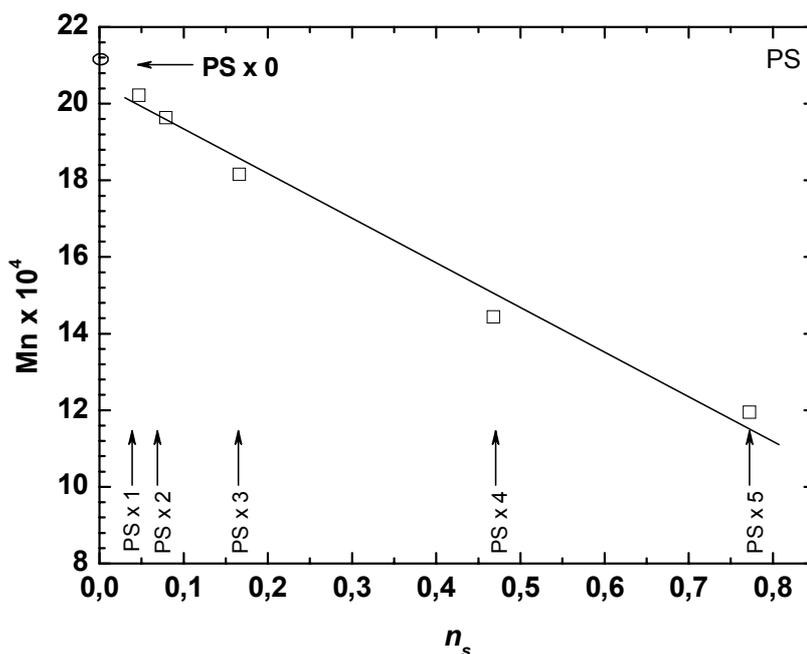
**Figura 4.34** Variação das polidispersões do PS ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n, \bar{M}_z / \bar{M}_w$ ) com o número de extrusões.

O número médio de cisões de cadeia foi calculado para o PS sob múltiplas extrusões (Tabela 4.4). A Figura 4.35 mostra graficamente o número médio de cisões de cadeia de acordo com o número de extrusões. Os resultados mostram que, para a primeira extrusão, aproximadamente 7% das cadeias mostraram pelo menos uma cisão de cadeia, incrementando-se esta porcentagem ao dobro para a terceira extrusão (14%), atingindo a média de aproximadamente uma cisão de cadeia a cada duas cadeias na quarta extrusão ( $n_s \cong 0,5$ ) e incrementando-se este valor para quatro cisões a cada cinco cadeias ( $n_s \cong 0,8$ ) na quinta extrusão.

Na Figura 4.36 mostra-se uma diminuição da massa molar numérica média em função do número médio de cisões de cadeia. A linha contínua mostrada nessa mesma figura mostra a relação linear entre  $n_s$  e a massa molar numérica média.



**Figura 4.35** Aumento do número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) do PS com o número de extrusões.



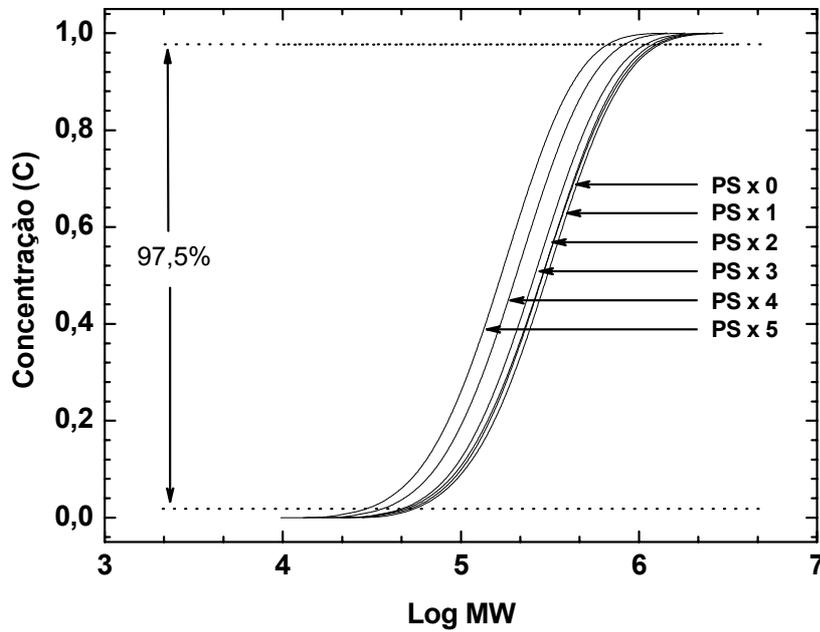
**Figura 4.36** Diminuição da massa molar numérica média do PS ( $\bar{M}_n$ ) com o número de cisões de cadeia ( $n_s$ ).

#### 4.3.2.1 Função de distribuição de cisão por cadeia (CSDF)

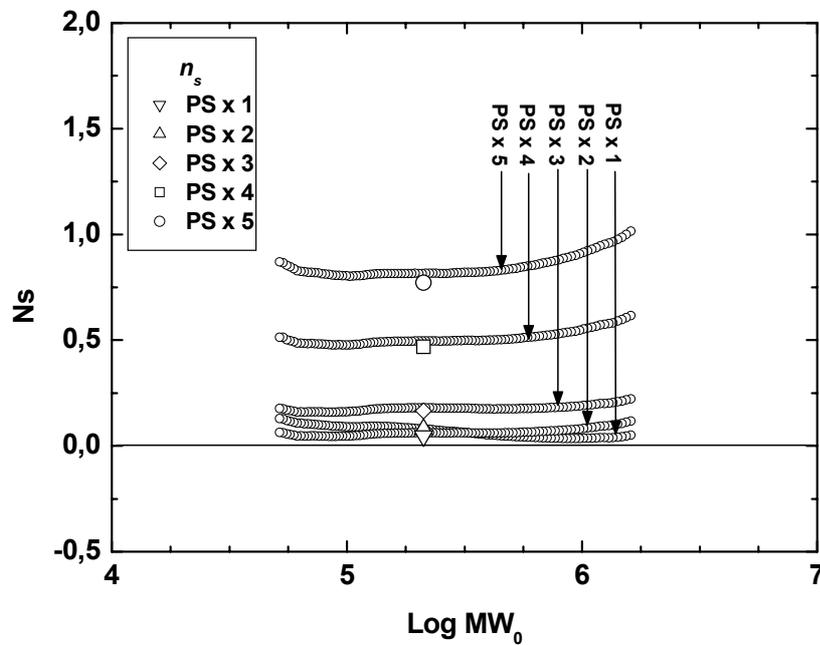
Da mesma forma que para o polipropileno, também encontrou-se que  $\cong 97,5\%$  de concentração total lida corresponde a uma faixa de aproximadamente 4 larguras ( $\cong 4\sigma$ ). A Figura 4.37 mostra as curvas cumulativas de concentração para o poliestireno original e após múltiplas extrusões, ressaltando-se a fração da concentração total utilizada para a análise de Ns e CSDF.

Da mesma forma que para o PP, se utilizou o Método das Concentrações para calcular as curvas da distribuição de cisão de cadeia e da Função de distribuição de cisão de cadeia. A curva utilizada como referência foi a do PS original (PS x 0). Os resultados de Ns e CSDF são apresentados nas Figuras 4.38 e 4.39 respectivamente. Estes resultados, ao contrário do polipropileno que apresentou uma distribuição de número de cisões de cadeia dependente da massa molar e do número de extrusões, o poliestireno não

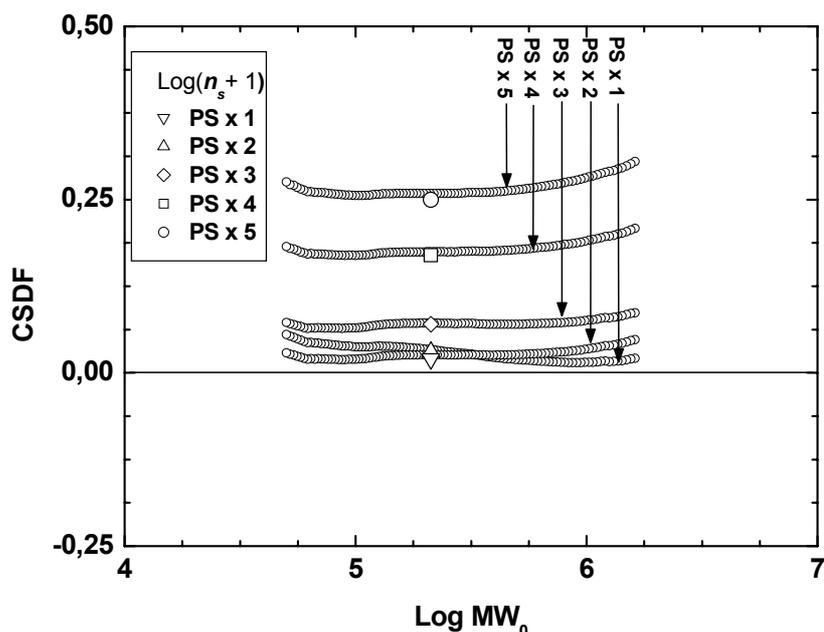
apresenta uma clara dependência da massa molar, observando-se só um aumento de cisões de cadeia com o número de extrusões.



**Figura 4.37** Curvas cumulativas de concentração para o poliestireno original e após múltiplas extrusões.



**Figura 4.38** Distribuição do número de cisões de cadeia em função da massa molar inicial para o poliestireno após múltiplas extrusões.



**Figura 4.39** Função de distribuição de cisão de cadeia calculada para as curvas de DMM apresentadas na Figura 4.32.

Os resultados de CSDF para a degradação do PS sob múltiplas extrusões mostram, de uma forma geral, um comportamento do tipo aleatório em toda sua extensão. Apreciando-se só um ligeiro aumento de número de cisões de cadeia (dependência da massa molar) em torno de  $\text{Log}(\text{MW}) \cong 5,5$  para a amostra da quinta extrusão.

### 4.3.3 Comportamento Reológico

#### 4.3.3.1 Índice de Fluidiez (MFI)

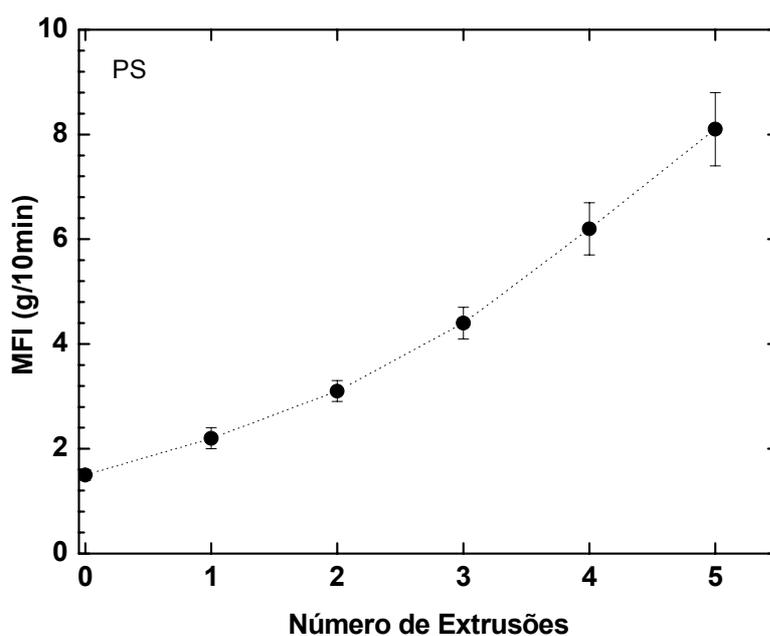
Medidas de índice de Fluidiez (MFI) foram realizadas para um acompanhamento da degradação do poliestireno sob múltiplas extrusões. Na Tabela 4.8 se encontram sumarizados os valores de MFI para o PS original e após múltiplas extrusões. O aumento do MFI com o número de extrusões é mostrado na Figura 4.40. Observou-se que a amostra da primeira extrusão apresentou um aumento de  $\cong 50\%$  com relação ao valor de referência de MFI (poliestireno original). As amostras da segunda e terceira extrusão apresentaram um valor de aproximadamente o dobro e triplo de seu valor

original. Este aumento seguiu na ordem do quádruplo e o quántuplo para as amostras das últimas extrusões respectivamente. Da mesma forma que para o polipropileno, estes resultados indicam que houve decréscimo da massa molar ocasionado o aumento de MFI.

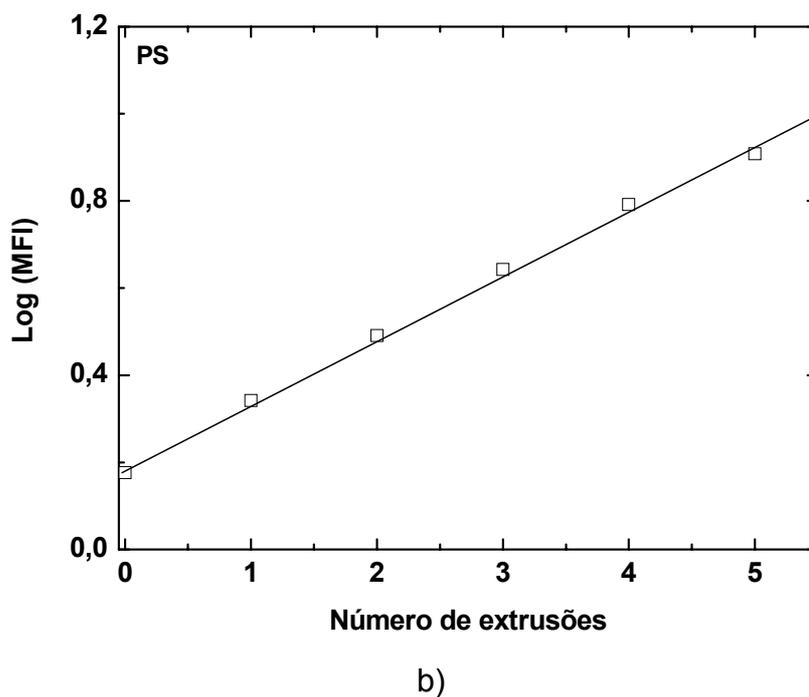
A relação entre MFI e  $\overline{M}_w$  em escala logarítmica é mostrada na Figura 4.41, não apresentando assim uma clara relação linear entre estas duas variáveis, como no caso do PP.

**Tabela 4.6** Medidas de Índice de Fluidez (MFI) para o PS original e após múltiplas extrusões.

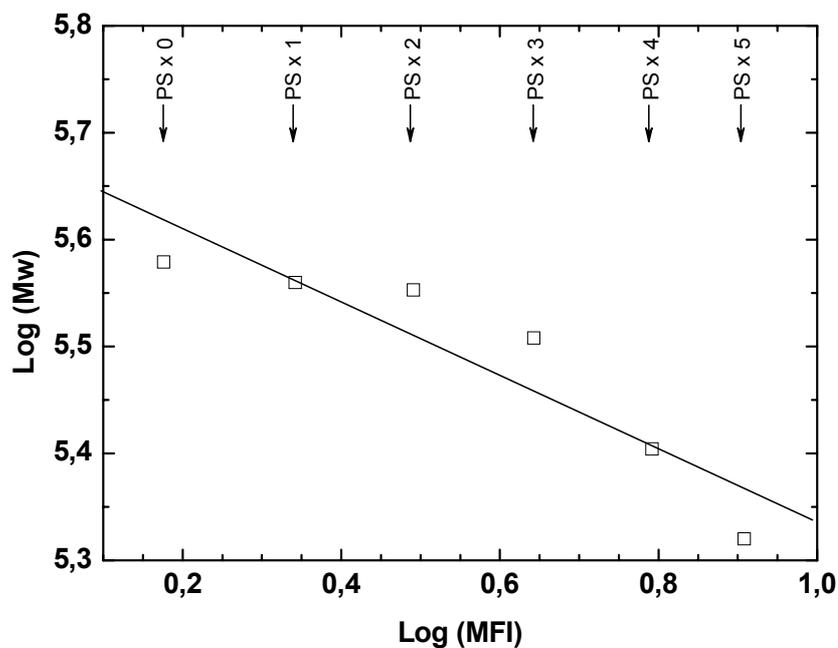
Número de Extrusão	MFI (g/10min)	Aumento (%)
0	1,5 ± 0,1	-
1	2,2 ± 0,2	47
2	3,1 ± 0,2	107
3	4,4 ± 0,3	193
4	6,2 ± 0,5	313
5	8,1 ± 0,7	440



a)



**Figura 4.40** a) Variação do índice de Fluidez do PS (MFI) com o número de extrusões. a) Relação linear entre o logarítmico de MFI e o número de extrusões.

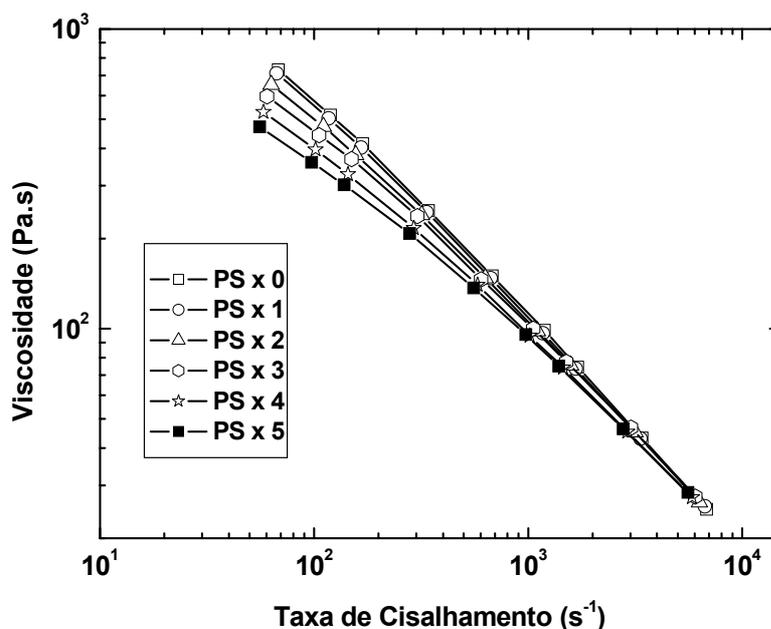


**Figura 4.41** Massa molar ponderal média vs Índice de Fluidez para o PS original e após múltiplas extrusões

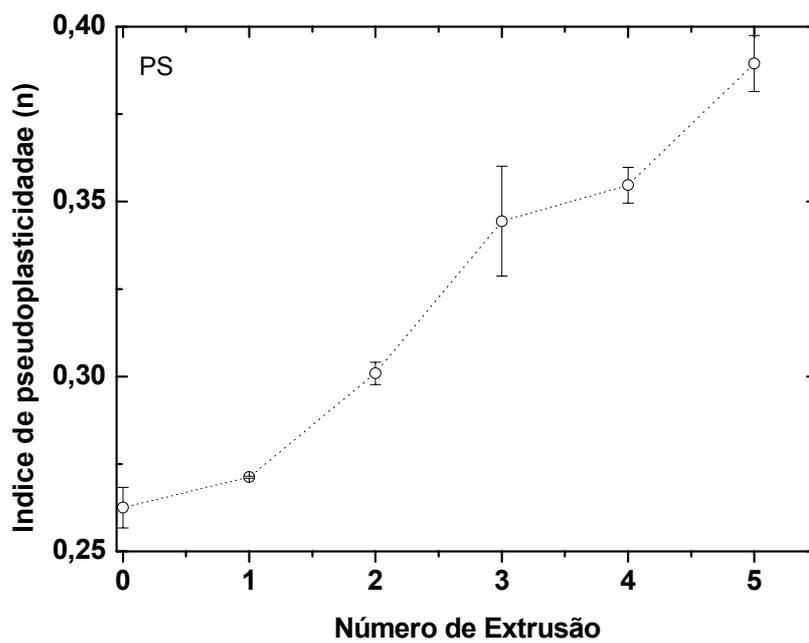
### 4.3.3.2 Reometria capilar

A Figura 4.42 apresenta os reogramas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o poliestireno original e após múltiplas extrusões. Observa-se que na região de menores taxas de cisalhamento ( $\cong 50 - 300\text{s}^{-1}$ ) as curvas de viscosidade apresentam um maior distanciamento entre si, este comportamento pode ser explicado pelo aumento da concentração das espécies de baixa massa molar (diminuição da  $\overline{M}_n$ ). Para altas taxas de cisalhamento, as curvas da viscosidade do PS original e após múltiplas extrusões, se confundem umas com as outras, não mostrando um distanciamento claro entre elas. Este comportamento pode ser explicado por uma conservação da concentração das espécies de alta massa molar, mantendo, assim, a probabilidade de ter a mesma quantidade de emaranhamentos.

Pode-se observar na Figura 4.43 que o índice de pseudoplasticidade aumenta com o número de extrusões, conseqüência da cisão de cadeia que leva à formação de espécies de massas molares inferiores às originais. O índice de pseudoplasticidade para a primeira extrusão apresenta um aumento de 3% e de 15, 31, 35 e 48% para as outras extrusões, respectivamente.



**Figura 4.42** Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS original e após múltiplas extrusões.



**Figura 4.43** Variação do índice de pseudoplasticidade (n) para o PS original e após múltiplas extrusões.



## 5 DISCUSSÃO

Para uma comparação desta nova proposta (Método das Concentrações) com a original (chamado aqui de Método das Intensidades) no cálculo da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (CSDF), fizera-se uma comparação teórica e experimental entre ambos os métodos. No caso teórico, utilizando-se as curvas Gaussianas a diferença entre elas foi pequena, não se encontrando alguma justificativa para decidir qual método deveria ser utilizado. Este resultado poderia ser atribuído ao fato de que as curvas Gaussianas são "curvas bem comportadas". Para a comparação experimental de ambos os métodos, utilizou-se as curvas de SEC de um trabalho prévio a este [14]. Na qual as curvas de DMM correspondem à degradação termomecânica do PP homopolímero (PP – H306 da Braskem S.A.) sob múltiplas extrusões e os resultados são discutidos a seguir:

- a) Em termos gerais ambos os métodos apresentaram um mesmo comportamento para degradação termomecânica - oxidativa do PP.
- b) A degradação é um processo aleatório (inclinação  $\cong 0$ ) na faixa de baixas massas molares até um valor crítico de massa molar acima do qual é dependente da massa molar e chamado aqui de processo preferencial (inclinação  $> 0$ )
- c) Cadeias moleculares maiores são mais propensas a emaranhamentos e, só acima de um valor crítico de massa molar, mostram uma grande probabilidade, aumentando-se assim, a cisão de cadeia devido a uma junção da alta energia de cisalhamento e alta viscosidade do fundido.
- d) Desde os resultados experimentais, usando-se ambos os métodos, as comparações foram feitas em função do erro. O baixo espalhamento dos dados obtidos desde o Método das Concentrações, em comparação a outro método que apresenta valores negativos (inaceitável para o PP). E a sobreposição do valor singular  $\text{Log}(n_s + 1)$  sobre as curvas de CSDF (Método das Concentrações) faz deste novo método o melhor e, portanto, torna este o mais recomendável para as análises de degradação termomecânica de polímeros.

A degradação do polipropileno sob múltiplas extrusões causou formação de grupos carbonílicos e, por meio da espectroscopia de infravermelho, os seguintes compostos foram identificados: grupos éster na região de  $1745\text{cm}^{-1}$ , grupos aldeídos na região de  $1720\text{cm}^{-1}$ , cetonas na região de  $1715\text{cm}^{-1}$  e ácidos carboxílicos na região de  $1704\text{cm}^{-1}$ . O pico a  $1645\text{cm}^{-1}$  corresponde às insaturações carbono-carbono. A presença das carbonilas indica que os mecanismos das reações decorrem da formação de radicais livres, gerando reações que provocam cisão das cadeias, trazendo como resultado cadeias poliméricas com menor massa molar que as originais.

Para um acompanhamento da degradação do PP sob múltiplas extrusões foram realizadas medidas de Índice de Fluidez (MFI) e estas foram analisadas em função da sua variação com referência ao PP original. Os resultados mostraram um aumento cada vez mais pronunciado com relação ao PP original, corroborando dessa maneira que houve decréscimo de massa molar como consequência das cisões das cadeias.

As curvas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Reometria capilar), para PP degradado sob múltiplas extrusões, foram comparadas com relação ao PP original. As curvas de viscosidade mostraram um maior deslocamento entre si para valores inferiores de taxa de cisalhamento, confirmando que houve aumento da concentração das frações de baixas massas molares que atuam como lubrificantes das maiores. Na região de altas taxas de cisalhamento as curvas de viscosidade mostraram um menor distanciamento entre elas quando comparadas às das menores taxas de cisalhamento, confirmando, com isso, que houve redução do número de emaranhamentos. Fato que pode ser explicado pela redução da concentração das frações de altas massas molares e, conseqüentemente, aumenta-se a probabilidade de uma diminuição de número de emaranhamentos.

As curvas de distribuição de massa molar do PP após múltiplas extrusões quando comparadas à curva original (PP x 0) apresentam-se mais estreitas e deslocadas no sentido das baixas massas molares. O deslocamento das curvas de DMM foi maior na região das altas massas molares, efeito que determinou uma maior redução da massa molar-z média e

massa molar ponderal média quando comparada à massa molar numérica média. Os valores de  $n_s$  indicam que parte das cadeias sofre uma cisão, sendo aproximadamente 6% delas na primeira extrusão, aumentando em média 6% a cada extrusão, atingindo a média de aproximadamente uma cisão a cada duas cadeias ( $n_s \cong 0,5$ ) na quinta extrusão.

Os deslocamentos das curvas de DMM do PP após múltiplas extrusões quando comparados ao de referência foram calculados com a Função de distribuição de cisão de cadeia. A análise foi feita, nas amostras sujeitas a degradação, em termos de número de extrusões. Todas as curvas de CSDF mostram uma seletividade de cisão de cadeia resultando em uma curva que inicia com valores positivos e que se mantém constante em um intervalo de  $\text{Log}(\text{MW})$ , mostrando uma inclinação de acordo com o incremento da massa molar e o número de extrusões. Para baixas massas molares um processo de cisão de cadeia aleatório é predominante (até um valor crítico de massa molar  $\text{Log}(\text{MW}) \cong 5,0$ ), mostrando uma seletividade do processo de cisão de cadeia (cisão preferencial) na região de altas massas molares. Isso indica que as mudanças nas DMM são mais dramáticas na região de altas massas molares e que os fragmentos das altas massas molares são adicionados à parte média da curvas de DMM. Estes resultados concordam com os resultados de outros trabalhos [14,15].

A degradação termomecânica – oxidativa do poliestireno sob múltiplas extrusões mostrou um aumento na concentração das carbonilas, encontrando-se os seguintes compostos carbonílicos: grupos éster na faixa de  $1745\text{cm}^{-1}$ , aldeídos na região de  $1720\text{cm}^{-1}$ ; ácidos carboxílicos a  $1705\text{cm}^{-1}$  e cetonas a  $1685\text{cm}^{-1}$ . Da mesma forma que para o polipropileno, as medidas de Índice de Fluidez para o PS degradado sob múltiplas extrusões mostraram um aumento quando comparada ao PS original, corroborando dessa maneira que houve decréscimo de massa molar.

As curvas da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Reometria capilar), para PS degradado sob múltiplas extrusões foram comparadas com relação ao PS original. As curvas mostraram um maior deslocamento para valores inferiores de viscosidade na região de baixas taxas

de cisalhamento, confirmando que houve aumento da concentração de baixas massas molares, que atuam como lubrificantes das maiores. Na região de altas taxas de cisalhamento as curvas de viscosidade não mostraram distanciamento entre elas, confirmando com isso que não houve uma redução significativa de número de emaranhamentos. Este fato pode ser explicado pela probabilidade de manter o mesmo número de emaranhamentos como consequência da conservação de concentrações de espécies de alta massa molar.

As curvas de distribuição de massa molar para o poliestireno sob múltiplas extrusões quando comparadas à curva do poliestireno original (PS x 0), apresentam-se deslocadas no sentido das baixas massas molares. À diferença do comportamento do polipropileno, o poliestireno apresentou um deslocamento uniforme, efeito que determinou uma redução similar nas massas molares médias e com consequente conservação da largura. Os resultados do número médio de cisões de cadeia ( $n_s$ ) mostram que, para a primeira extrusão, aproximadamente 7% das cadeias sofrem pelo menos uma cisão de cadeia, incrementando-se esta porcentagem aproximadamente ao dobro para a terceira extrusão (14%) e atingindo uma média de aproximadamente uma cisão de cadeia a cada duas cadeias na quarta extrusão ( $n_s \cong 0,5$ ) e incrementando-se este valor para quatro cisões a cada cinco cadeias ( $n_s \cong 0,8$ ) na quinta extrusão.

A curva de distribuição de número de cisões de cadeia foi analisada em termos de número de extrusões. Ao contrário do polipropileno estes resultados não mostraram seletividade de cisão de cadeia (dependência da massa molar), resultando em uma curva que inicia com valores positivos e que se mantém constante em toda sua extensão de  $\text{Log}(\text{MW})$ , mostrando deslocamento apenas de acordo com o número de extrusões. Os resultados de CSDF para a degradação do PS sob múltiplas extrusões indicam de forma geral, um comportamento do tipo aleatório em toda sua extensão, apreciando-se só um ligeiro aumento de número de cisões de cadeia (dependência da massa molar) em torno de  $\text{Log}(\text{MW}) \cong 5,5$  para a amostra da quinta extrusão. O comportamento do poliestireno pode ser explicado por:

- a) O poliestireno apresentar uma distribuição de massas molares uniforme (polidispersão de  $\cong 1,7$ ). Mantendo, assim, a probabilidade de ter a mesma concentração de espécies de similar tamanho molecular e, que traz como conseqüente a possibilidade de ter uma conservação do número de emaranhamento.
- b) Devido a que a distribuição de grau de polimerização (tamanho molecular) do poliestireno, encontra-se na faixa de tamanho molecular da separação entre comportamento aleatório e preferencial do polipropileno (ver apêndice A).



## 6 CONCLUSÕES

Nesta Dissertação foi proposta e testada uma nova forma de se calcular a curva de CSDF. O método original chamado aqui de “**Método das Intensidades**” foi substituído pelo “**Método das Concentrações**”. Uma análise teórica usando-se curvas de DMM com forma Gaussiana não revela diferença entre estes dois métodos. Por outro lado quando os métodos são aplicados a dados experimentais estes se revelam muito diferentes.

O novo método, aqui proposto, produz um menor espalhamento de dados, inclusive evitando a geração de valores de cisão de cadeia negativos (ou seja ramificação), impossíveis de serem obtidos para o PP. Também concorda com o valor médio pontual ( $n_s$ ) calculado segundo a forma tradicional. Desta forma conclui-se que o Método das Concentrações é o mais recomendável no estudo da degradação termomecânica de polímeros.

Este novo método foi aplicado para avaliar a degradação termomecânica - oxidativa do polipropileno e do poliestireno sob múltiplas extrusões. No caso do polipropileno a curva de DMM apresentou um estreitamento e deslocamento no sentido das baixas massas molares dando como resultado uma maior redução da massa molar z média (representativa das altas massas molares). A análise da CSDF mostrou um comportamento similar à apresentada em um trabalho anterior [14]. Distinguiu-se assim dois comportamentos bem diferenciados em toda sua extensão: para baixas massas molares a degradação é do tipo aleatório até um valor crítico de massa molar, de aproximadamente  $\text{Log}(\text{MW}) \cong 5,0$ , acima do qual o processo de cisão de cadeia é dependente do comprimento da cadeia (i.e. sua massa molar) chamado aqui de processo preferencial.

Ao contrário o comportamento da DMM do poliestireno apresentou um deslocamento uniforme, efeito que determinou uma redução similar nas massas molares médias e uma constancia da polidispersão. As curvas de CSDF mostram que a degradação termomecânica do PS não apresenta seletividade de cisão de cadeia, resultando em uma curva com valores positivos e que se mantém constante em todo seu intervalo de  $\text{Log}(\text{MW})$ , o deslocamento apenas se dá com o número de extrusões. Estes resultados

mostram um processo de cisão aleatório em toda sua extensão. Nota-se apenas um leve aumento do número de cisões de cadeia (dependência do comprimento de cadeia) a partir de massas molares de  $\text{Log}(MW) \cong 5,5$  para a amostra da quinta extrusão. Tal valor de massa molar correspondente aproximadamente ao mesmo valor de comprimento de cadeia que para o PP. Este comportamento do poliestireno pode ser explicado pois este tem uma DMM estreita (polidispersão  $\cong 1.7$ ) e se localiza próximo à região de MM onde o comportamento do tipo de cisão de cadeia do PP muda de aleatório para preferencial.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a degradação termomecânica sob múltiplas extrusões de outros polímeros por meio do conceito da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (Método das Concentrações) e, verificar se realmente existe um valor crítico de massa molar (comprimento da cadeia) para o início de um processo de degradação preferencial (dependente da massa molar).

Estudar outros tipos de degradação de polímeros (térmica, mecânica, química e fotodegradação) e analisar o comportamento das curvas da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia.

Analisar por meio do conceito da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia (Método das Concentrações), os erros gerados pela dispersão no interior das colunas e/ou os erros numéricos (integração ou interpolação) no compito da distribuição de massa molar obtidas pela técnica de cromatografia de exclusão por tamanho.

Desenvolver um modelo estatístico, como uma equivalência aos processos cinéticos de degradação, a partir do conceito da Função de Distribuição de Cisão de Cadeia, para a simulação das curvas de distribuição de massa molar de polímeros degradados.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DAVID, C.; BAEYENS-VOLANT, G.; DELAUNOIS, G.; LU VINH, Q.; PIRET, W.; GEUSKENS, G. **Molecular weight changes in the photolysis and photo-oxidation of polystyrene.** Eur. Polym. J., 14: 501-507,1977.
2. REICH, L.; STIVALA,S. S. **Elements of polymer degradation.** New York: McGraw-Hill Book, 1971.
3. SHYCHUK, A. V.; LUTSJAK, V. S. **A determination of rates ratio of simultaneous crosslinking and scission from MWD shape.** Eur. Polym. J., 31: 631-634, 1995.
4. GIROIS, S.; AUDOUIN, L.; DELPRAT, P.; VERDU, J. **Weight loss mechanism in the photooxidation of polypropylene.** Polym. Degrad. Stab., 51: 133-141, 1996.
5. CONLEY, R. T. **Thermal Stability of Polymers.** Vol. 1. Marcel Dekker, Inc., New York, 1970.
6. DAVID, C.; TROJAN, M.; DARO, A. **Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions.** Polym. Degrad. Stab., 37: 233-245, 1992.
7. EL'DAROV, E. G.; MAMEDOV, F. V.; GOL'DBERG, V. M.; ZAIKOV, G. E. **A kinetic model of polymer degradation during extrusion.** Polym. Degrad. Stab., 51: 271-279, 1996.
8. CHAN, J. H.; BALKE, S. T. **The Thermal Degradation Kinetics of Polypropylene: Part I Molecular Weight Distribution,** Polym. Degrad. Stab, 57: 113-125, 1997.

9. GONZÁLEZ, V. A.; VELÁSQUEZ N. G.; ANGULO-SÁNCHEZ, J. L. **Polypropylene chain scission and molecular weight changes in multiple extrusion.** Polym. Degrad. Stab., 60: 33-42, 1998.
10. DEWEN, D.; TASAKA, S.; INAGAKI, N. **Thermal degradation of monodisperse polystyrene in beal oil.** Polym. Degrad. Stab., 72: 345-351, 2001.
11. CHIANTORE, O.; TRIPODI, S.; SARMORIA, C.; VALLÉS, E. **Mechanism and molecular weight model for thermal oxidation of linear ethylene-butene copolymer.** Polymer, 42: 3981-3987, 2001.
12. BOTTINO, F. A.; CINQUEGRANI, A. R.; DI PASQUALE, G.; LEONARDI, L.; ORESTANO, A.; POLLICINO, A. **A study on chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene (PS) stabilised by hindered amines (HAS).** Polym. Test., 01-11, 2004.
13. HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J. R.; ZWEIFEL, H. **Degradation of polyolefins during melt processing.** Polym. Degrad. Stab., 34: 279-293, 1991.
14. CANEVAROLO, S. V. **Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions.** Polym. Degrad. Stab., 709:71-76, 2000.
15. PINHEIRO, L. A. **Influência das condições de processamento na degradação do polietileno de alta densidade.** Dissertação de Mestrado, UFSCar, 2002.

16. MACHADO, A. V.; MAIA, J. M.; CANEVAROLO, S. V.; COVAS, J. A. **Evolution of peroxide–Induced thermomechanical degradation of polypropylene along the extruder.** J. Appl. Polym. Sci., 91: 2711-2720, 2004.
17. CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto basico para tecnólogos e engenheiros.** Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2002.
18. ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M.; DÍAZ, M. L.; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M.; TABAK, D. **Compêndio de nomenclatura macromolecular.** E-Paper, Rio de Janeiro, 2002.
19. MEHTA, K.; MADRAS, G. **Dynamics of molecular weight distributions for polymer scission.** AIChE Journal, 47(11): 2539-2547, 2001.
20. MADRAS, G.; McCoy, J. **Time evolutions to symilary solutions for polymer degradations.** AIChE Journal, 44(3): 647-655, 1998.
21. AGNELLI, J. A. **Apostila: Tecnicas de caracterização utilizadas em materiais polímericos,** 2001.
22. GEUSKENS, G. **Degradation and stabilisation of polymers.** New York: John Wiley and Sons, 1975.
23. KELEN, T. **Polymer Degradation.** New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983.
24. FISHER, E. G. **Extrusion of plastics,** Liffe Books LTD, London, 1970: tradução: Carlos Velasco Loredo, Monsanto Mexicana S. A.
25. TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of Polymer Processing,** John Wiley and Sons, New York, 1979.

26. WHITE, J. L. **Twin Screw Extrusion: technology and principles**, Hanser Publishers, Munich, New York, 1991.
27. WALDMAN, W. R.; DE PAOLI, M. A. **Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1:1 blend**. Polym. Degrad. Stab., 60: 301-308, 1998.
28. RAUWENDAAL, C. **Mixing in Polymer Processing**, Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
29. RAMOS DE VALLE L. F. **Extrusion de plasticos**, principios basicos, Centro de investigaciones en quimica aplicada, Saltillo, Coahuila, Mexico, 1993.
30. RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, 4<sup>nd</sup> ed., Hanser Publishers, Munich, 2001.
31. BRETAS, R. E.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EDUFSCAR, 2000.
32. BUECHE, F. **Mechanical degradation of high polymers**. J. Appl. Polym. Sci., v.4, n. 10, p. 101-106, 1960.
33. TZOGANAKIS, J.; TANG, Y.; VLACHOPOULOS, J.; HAMIELEC, A. E. **Measurements of Time distribution for the peroxi degradation of Polypropilene in Single-Screw plasticating extruder**, J. Appl. Polym. Sci., 37: 681-693, 1989.
34. BABETTO, A. C. **Degradação de poliolefinas durante multiplos processamentos em extrusora duplas rosca modular**. Dissertação de Mestrado, UFSCAR, 2000.

35. ROCHA, M. C.; COUTINHO F. M.; BALKE S. **Degradação Controlada de Polipropileno**. Polimeros: Ciencia e tecnologia, – Abril/Junho 1994.
36. NGUYEN, T. Q. **Kinetics of mechanochemical degradation by gel permeation chromatography**. Polym. Degrad. Stab., 46: 99-111, 1994.
37. TORIKAI, A. **Photodegradation of polystyrene containing flame-retardants: wavelength sensitivity and efficiency of degradation**. Polym. Degrad. Stab., 50: 261-267, 1995.
38. KRUSE, T. M.; WOO, O. S.; BROADBELT, L. J. **Detailed mechanistic modeling of polymer degradation: applications to polystyrene**. Chem. Eng. Sci., 56: 971-979, 2001.
39. BREMER, T.; RUDIN, A. **Melt Flow Index Values and Molecular Weight distributions of commercial thermoplastics**. J. Appl. Polym. Sci., 41: 1617-1627, 1990.
40. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. C. **Caracterização de Polímeros**, Rio de Janeiro, 2001.
41. VISHU, S. **Handbook of Plastics Testing Technology**, Second Edition, 1998.
42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3593**: Molecular weight averages and molecular weight distribution of certain polymers by liquid size-exclusion chromatography (gel permeation chromatography-SEC) using universal calibration. New York, 1996.

43. CACERES, C. A.; CANEVAROLO, S. V. **Calculating the chain scission distribution function (CSDF) using the concentration method.** Polym. Degrad. Stab., aceito, 2004
44. BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**, 4<sup>a</sup> ed., Butterworth Scientific, Londres, Grã-Bretanha, 1982.
45. GOODMAN, I. **Encyclopedia of polymer science and technology: plastics, resins, rubbers, and fibers.** New York: John Wiley & Sons, 1966.
46. RICHARSON, T. L. **Industrial Plastics**. 2. ed. Delmar Publishers Inc, New York, 1988.
47. MILES, D. C.; BRISTON J. H. **Tecnologia dos polimeros**; tradução: Caetano Belliboni. São Paulo, EdUSP, 1975.
48. FORTE, M. C.; MIRANDA, M. S.; DUPONT, J. **Novas resinas produzidas com catalisadores Metalocênicos**, Polim. Ciên. Tecn. jul/set-1996.
49. FRANK, H. P. **Popypropylene**. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc. London, 1969.
50. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1238**: standard test method for flow rate of termoplastics by extrusion plastomer. New York, 2000.
51. CHAN, D. H. **Rheology in polymer processing**. Academic press, Inc. New York, 1976.
52. GORDON, G. V.; SHAW, M. T. **Computer Programs for Rheologists**. Hanser publishers, New York, 1994.

53. RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2000.
54. GUGUMUS, F. **Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state-7. Effect of sample thickness and heterogeneous oxidation kinetics for polypropylene**. *Polym. Degrad. Stab.*, 63: 245-257, 1998.
55. BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. Wiley Interscience by John Wiley and sons, Inc., New York, 1975

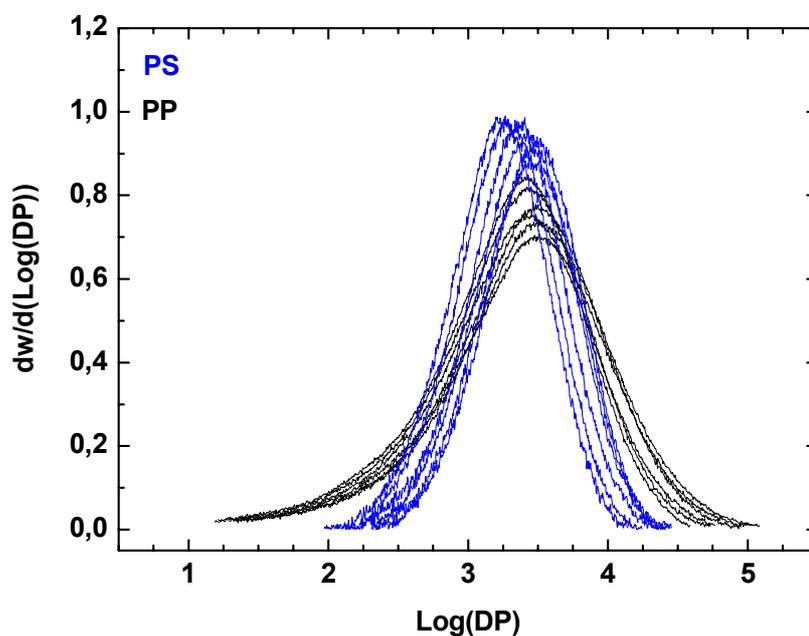


## APÊNDICE A

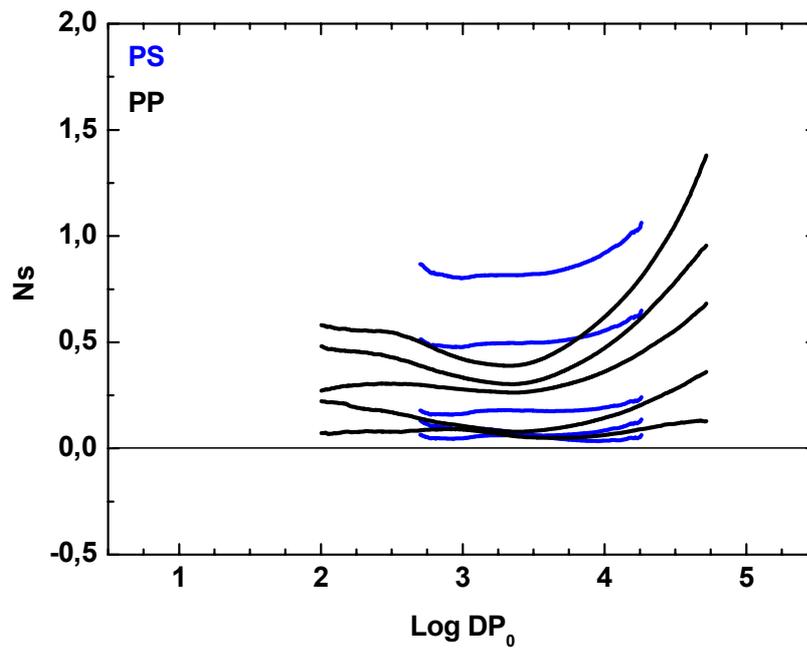
### Distribuição de grau de polimerização

Para um efeito comparativo dos comprimento de cadeia (tamanho molecular ) dos polimeros utilizados, calculou-se as curvas de Distribuições de grau de polimerização (Figura A.1). As curvas de distribuição de número de cisões de cadeia foram calculadas, para ambos os polimeros, em função do grau de polimerização de referência (amostra original).

Na Figura A.2 observou-se a posivel existência de um valor critico em comun de comprimento de cadeia ( $\text{Log}(\text{DP}) \cong 3,5$ ) no qual se separam os processos de degradação aleatoria e preferencial.



**Figura A.1** Distribuições do Grau de polimerização das amostras originais e após múltiplas extrusões, para o PP e PS.

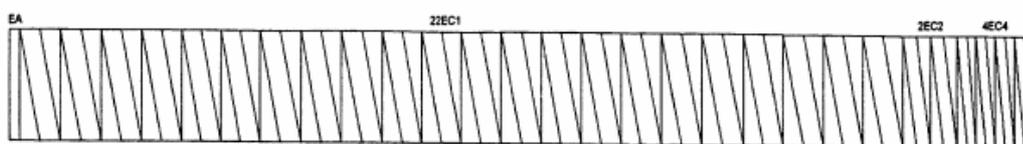


**Figura A.1** Distribuições de número de cisões de cadeia, das amostras após múltiplas extrusões, do PP e PS.

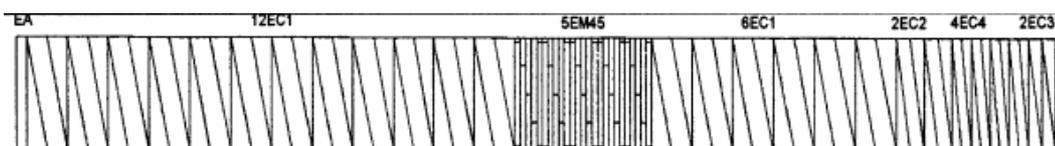
## ANEXO A

### Configurações de rosca do tipo CON e KB45

Configurações de rosca do tipo CON e KB45, utilizadas na referência [14] para o estudo da degradação termomecânica sob múltiplas extrusões do polipropileno homopolímero.



**Figura B.1** Configuração de rosca do tipo CON.



**Figura B.1** Configuração de rosca do tipo KB45.