

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

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA
NANOESTRUTURADAS SAN/PBT MODIFICADAS COM COPOLÍMEROS
ACRÍLICOS REATIVOS**

Lidiane Cristina Costa

São Carlos
2012

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

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA
NANOESTRUTURADAS SAN/PBT MODIFICADAS COM COPOLÍMEROS
ACRÍLICOS REATIVOS

Lidiane Cristina Costa

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr.Elias Hage Jr.

Agência Financiadora: FAPESP

São Carlos
2012

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

C837db Costa, Lidiane Cristina.
Desenvolvimento de blendas nanoestruturadas SAN/PBT
modificadas com copolímeros acrílicos reativos / Lidiane
Cristina Costa. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
217 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2012.

1. Blendas poliméricas. 2. Materiais nanoestruturados. 3.
SAN/PBT. 4. Extrusão reativa. 5. Propriedades ópticas. I.
Título.

CDD: 620.192 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, ao meu filho João Pedro e ao Ariano pelo amor e apoio de sempre!

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2007)

Engenheira de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos
(2004)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
LIDIANE CRISTINA COSTA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 02 DE AGOSTO DE 2012.

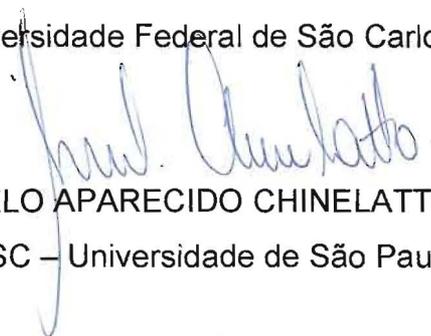
BANCA EXAMINADORA:



ELIAS HAGE JÚNIOR

Orientador

DEMa – Universidade Federal de São Carlos



MARCELO APARECIDO CHINELATTO

EESC – Universidade de São Paulo



EDSON NORIYUKI ITO

DEMat – Universidade Federal do Rio Grande do Norte



ROSARIO ELIDA SUMAN BRETAS

DEMa – Universidade Federal de São Carlos



SÍLVIA HELENA PRADO BETTINI

DEMa – Universidade Federal de São Carlos

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Ao prof. Dr. Elias pela orientação.

Ao meu filho João Pedro e ao Ariano, por tudo! Sempre.

À minha família pelo suporte.

A todos os colegas da pós-graduação do DEMa, em especial ao Cesar, Juliano, Vanessa, Álvaro e Pablo.

Aos meus colegas e amigos, Ricardo, Simone, Batata, Alex, Rubens, Tatu, Pacu, Dani, Donato, Monteiro, Joyci, Juliene, Heitor, Raquel, Caio, Robson, Fernando, Carina, Guilherme, Gabriel e Leandro Cardili pela amizade e ajuda em vários momentos.

Aos técnicos Osvaldo, Fernando, Lourival, Helena, Diego e Vitor.

À Malu e toda secretaria da pós-graduação.

Ao prof. Marcelo Chinelatto, ao prof. Edson Ito e ao Dr. Nelson Larocca pelo apoio e discussões de todo o trabalho e aos dois últimos também pelo treinamento de preparação de amostras por ultramicrotomia.

Ao Querido pelas imagens digitais das amostras.

Ao CCDM e DEMa, pela utilização das instalações e equipamentos.

Ao Departamento de Química pelas análises de RMN e Análise elementar.

À empresa Sheet Cril pelo fornecimento do monômero MMA.

À FAPESP pela bolsa concedida e apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho nanoblendas poliméricas transparentes a base de poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) como matriz e o poli(tereftalato de butileno) (PBT) como fase nanométrica foram obtidas. Esses materiais foram produzidos por meio de mistura reativa em uma extrusora dupla rosca. Um grande desafio científico e tecnológico para a área de nanoblendas é desenvolver sistemas de compatibilização *in situ* a fim de reduzir as dimensões da fase dispersa na matriz polimérica. Neste caso, o compatibilizante exerce a ação de otimizar o processo de cominuição da fase dispersa e prevenir a etapa de coalescência. A compatibilização entre as fases SAN e PBT foi realizada através de terpolímeros (MGE) sintetizados a partir dos monômeros metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA). Por meio do método de polimerização em massa, diferentes condições de síntese para o compatibilizante foram aplicadas a fim de alcançar uma redução da massa molar do MGE. A reatividade de diferentes compatibilizantes com o PBT foi avaliada principalmente através de reometria de torque e microscopia eletrônica de transmissão. Observou-se uma diminuição no tamanho de partículas da fase dispersa em função do decréscimo da massa molar do terpolímero. Esta etapa do estudo culminou na seleção do MGE com melhor desempenho e potencial para que nanoblendas fossem alcançadas durante o processo de extrusão reativa. Blendas com concentrações de PBT variando entre 3 e 30% em massa foram preparadas em extrusora. Essas nanoblendas foram caracterizadas quanto às suas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, reológicas, morfológicas e ópticas. A incorporação de MGE apresentou grande eficiência na diminuição do tamanho da fase dispersa de PBT na matriz de SAN e desempenhou papel fundamental nas propriedades ópticas das nanoblendas.

DEVELOPMENT NANOSTRUCTURED BLENDS SAN / PBT MODIFIED WITH REACTIVE ACRYLIC COPOLYMERS

ABSTRACT

In this work we have obtained transparent nanoblends of poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) as matrix and poly(butylene terephthalate) as a nanometric phase. The materials were produced by means of reactive mixing in a twin screw extruder. The development of compatibilization systems, in order to diminish the dimension of dispersed phase *in situ*, can be seen as a great scientific challenge in nanoblends field. In such case, the compatibilizer optimizes the comminution and prevents the coalescence process of the dispersed phase. The compatibilization between SAN and PBT phases was performed using terpolymers of methyl methacrylate (MMA), glycidyl methacrylate (GMA), and ethyl acrylate (EA), denoted as MGE. Using bulk polymerization, we have applied different conditions for compatibilizer syntheses, in order to achieve a decreasing in the MGE molecular weight. The analyses of the reactivity of different compatibilizer with PBT were accomplished by using both torque rheometry and transmission electron microscopy. We have noticed that as the molecular weight of MGE decreases, the particles sizes of the dispersed phase diminishes accordingly. This part of the study culminated in the selection of the better MGE for nanoblends production. Blends with concentration varying from 3 to 30% wt were prepared in an extruder. These nanoblends were characterized with respect to thermal, dynamic-mechanical, rheological, morphological and optical properties. We have shown that the MGE incorporation presents a high-efficiency for the decreasing of the PBT domains and plays an important role for the optical properties of the resulting nanoblends.

PUBLICAÇÕES

Costa, Lidiane Cristina; Finocchio, Henrique; Laurindo, Vanessa; Costa, Alex Fernando Borges; Hage, Elias. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPATIBILIZER FOR SAN/PBT TRANSPARENT NANOBLEND. In: XX International Materials Research Congress (2011).

Costa, Lidiane Cristina; Finocchio, Henrique; Costa, Alex Fernando Borges; Hage, Elias. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA MASSA MOLAR DO COMPATIBILIZANTE NAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ÓTICAS DE NANOBLENDAS SAN/PBT. In: 11º CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros (2011).

L.C.Costa, A. Ternes Neto, E. Hage. PMMA/SAN AND SAN/PBT NANOBLEND OBTAINED BY EXTRUSION MELT BLENDING USING THERMODYNAMICS BASIS. In: Express Polymer Letters (submetido 2013)

Lidiane C. Costa, Elias Hage Junior. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOBLENDAS A BASE DE POLI(ESTIRENO-CO-ACRILONITRILA) (SAN) E POLI(TEREFTALATO DE BUTILENO) (PBT). In: Polímeros: Ciência e Tecnologia (submetido 2013)

Costa, Lidiane Cristina; Finocchio, Henrique; Costa, Alex Fernando Borges; Hage, Elias. SYNTHESIS OF COMPATIBILIZERS WITH DIFFERENT MOLECULAR WEIGHT AND STUDY OF THEIR INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF SAN / PBT TRANSPARENT NANOBLEND. In: a submeter.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa	2
1.2 Objetivo	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.2.1 Síntese dos copolímeros acrílicos – compatibilizantes (MGE ^x _y)	49
4.2.2 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) – Determinação da massa molar e distribuição de massa molar dos polímeros.....	51
4.2.3 Viscosimetria de soluções diluídas – Determinação da massa molar numérica média do PBT.....	52
4.2.4 Análise elementar CNHS-O - Determinação da composição química do copolímero SAN	53
4.2.5 Titulação – Determinação da concentração de grupos carboxílicos nos finais de cadeia do PBT	53
4.2.6 Ressonância magnética nuclear (RMN) – Determinação da concentração de grupos GMA nos copolímeros	54
4.2.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – Determinação da presença de monômeros residuais.....	55

4.2.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	55
4.2.9	Termogravimetria (TG)	56
4.2.10	Processamento das Blendas.....	56
4.2.10.1	Reometro de Torque – Estudo preliminar	56
4.2.10.2	Preparação das Misturas por Extrusão	58
4.2.10.3	Moldagem dos corpos de prova por Injeção	62
4.2.11	Caracterização das blendas poliméricas.....	63
4.2.11.1	Reometria rotacional de deformação controlada.....	63
4.2.11.2	Reometria Capilar	63
4.2.11.3	Análise Térmica-dinamico-mecânica – DMTA	64
4.2.11.4	Temperatura de deflexão térmica – HDT	64
4.2.11.5	Ensaio sob tração	64
4.2.11.6	Ensaio sob flexão.....	65
4.2.11.7	Ensaio sob impacto.....	65
4.2.11.8	Caracterização das propriedades óticas	65
4.2.11.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET	66
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1	Análise da massa molar dos componentes das blendas poliméricas	69
5.2	Caracterização dos copolímeros sintetizados por ressonância magnética nuclear (RMN)	74
5.3	Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos copolímeros sintetizados	81
5.4	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	82
5.5	Termogravimetria (TG).....	84
5.6	Estudo da reatividade dos compatibilizantes com o PBT.....	87
5.6.1	Alimentação simultânea dos componentes.....	87
5.6.2	Processo de mistura em duas etapas.....	92
5.7	Morfologia das blendas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão	

5.8	Análise da Propriedade ótica das blendas.....	106
5.9	Considerações a respeito do estudo prévio.....	107
5.10	Análise das blendas obtidas por extrusão reativa através de DSC.....	111
5.11	Análise do estado de mistura das blendas obtidas por extrusão reativa através de DMTA.....	118
5.12	Análise do comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento das blendas obtidas por extrusão reativa.....	126
5.13	Morfologia das blendas extrudadas.....	141
5.14	Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório de cisalhamento e Análise da Tensão Interfacial para as blendas.....	153
5.15	Morfologia das blendas injetadas.....	170
5.16	Análise das propriedades de transparências das blendas nanométricas para o intervalo de luz visível.....	177
5.17	Estudo complementar.....	188
6	CONCLUSÃO.....	189
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	191
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	193

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Características dos polímeros utilizados neste trabalho	48
Tabela 4.2: Porcentagem em massa dos componentes das blendas processadas em uma única etapa	57
Tabela 4.3: Taxas de cisalhamento mínimas e máximas durante o processamento das nanoblendas e tempo de residência dos polímeros na extrusora para as condições de velocidade da rosca.	62
Tabela 5.1: Massas molares e distribuição de massas molares dos terpolímeros MGE ^x _y , dos tipos de SAN e PBT utilizados neste trabalho.	70
Tabela 5.2: Massas molares e polidispersividade obtidas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para o copolímero MGE ^{6,0} _C	72
Tabela 5.3 – Deslocamentos Químicos dos Monômeros Puros.....	74
Tabela 5.4: Grupamentos Característicos no Infravermelho.....	82
Tabela 5.5: Diâmetros médios, mínimo e máximo, das partículas de PBT para as blendas SAN+PBT+5_MGE ^x _C	100
Tabela 5.6: Média do Diâmetro mínimo (D _{n,min}) e do Diâmetro máximo (D _{n,max}) das partículas de PBT para as blendas BL/z_MGE^x_C	104
Tabela 5.7: Características e transições térmicas dos polímeros puros, MGE ^{4,5} _C e dos concentrados obtidos na primeira etapa de extrusão reativa.	113
Tabela 5.8: Transições térmicas das blendas estudadas a partir das análises de DSC.	118
Tabela 5.9: Temperatura do pico de tan δ das blendas com matriz SAN378	121
Tabela 5.10: Temperatura do pico de tan δ das blendas com matriz SAN358	124
Tabela 5.11: Viscosidade a taxa de cisalhamento zero e razão de viscosidade entre os polímeros puros a 240°C.....	128
Tabela 5.12: Razão de viscosidade entre os materiais constituintes das blendas para taxas de cisalhamento dos processos de extrusão e injeção	137
Tabela 5.13: Diâmetro numérico médio mínimo (D _{n,min}), Diâmetro numérico médio (D _n) e a Área das partículas de fases dispersas das blendas SAN/PBT	147

Tabela 5.14: Dados para o cálculo e valor da cobertura de copolímeros na interface das blendas SAN/PBT.	152
Tabela 5.15: Raio numérico médio (R_n) e o raio volumétrico médio (R_v) da fase dispersa e a razão R_v/R_n	154
Tabela 5.16: Tempos de relaxação da interface e tensão interfacial das blendas SAN/PBT obtidos a partir dos dados do módulo de armazenamento G'	165
Tabela 5.17: Tempos de relaxação da interface e tensão interfacial das blendas SAN/PBT obtidos a partir dos dados do módulo complexo G^*	166
Tabela 5.18: Tensões superficiais do PBT e dos copolímeros SAN378 e SAN358.	169
Tabela 5.19: Valores teóricos de tensão interfacial das blendas SAN/PBT e obtido experimentalmente para a blenda não compatibilizada	169
Tabela 5.20: Morfologia das blendas compatibilizadas com 5% de PBT injetadas.	170
Tabela 5.21: Dependência da concentração da fase dispersa na morfologia das blendas injetadas.....	172
Tabela 5.22: Imagens obtidas a partir de um MEV operando no módulo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) e detector HAADF (high angle annular dark field) focado na região de inversão de fase das blendas.....	175
Tabela 5.23: Quantificação normalizadas dos elementos por EDX das figuras da Tabela 5.22.....	176
Tabela 5.24: Aspecto visual das blendas S7_P1_z e S7_P2_z (200rpm). A espessura de todas as placas analisadas é de 1mm.	178
Tabela 5.25: Aspecto visual das blendas S5_P1_z e S5_P2_z (200rpm) – 1mm.	179
Tabela 5.26: Transmitância e Haze das blendas processadas com maior taxa de cisalhamento, matriz SAN358 e PBT325.....	186

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Ilustração da influência da energia de interação polímero-polímero (B) sobre a estrutura e propriedades de blendas poliméricas [3].	8
Figura 2.2: Mapa de miscibilidade da blenda SAN/MGE (50/50) a 100 °C: (○) miscível, (●) imiscível. Os pontos vermelhos referem-se às composições utilizadas neste trabalho. Adaptado da referência [30].	9
Figura 2.3: Mapa de miscibilidade a 120°C para as blendas 50/50 (%em massa) dos copolímeros MMA-EA e SAN: (○) miscível, (●) imiscível. Os pontos vermelhos referem-se às composições utilizadas neste trabalho. Adaptado da referência [31].	9
Figura 2.4: Parâmetro de energia de interação da blenda PMMA/SAN a 200 °C. As linhas verde e azul representam o Bcrítico para blendas de PMMA e SAN com 23 e 31% de acrilonitrila, respectivamente. São indicados também os limites da janela de miscibilidade [32].	10
Figura 2.5: Ilustração do processo idealizado de coalescência entre duas gotas dispersas em uma matriz e submetidas a um campo de tensão cisalhante [12, 36].	14
Figura 2.6: Ilustração do mecanismo pelo qual copolímeros interfaciais evitam o processo de coalescência. Adaptado referência [38].	16
Figura 2.7: Representação esquemática da blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA. Adaptado referência [15].	21
Figura 2.8: Micrografias obtidas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão para blendas: (a) PBT/SAN/MMA-GMA-EA (80/15/5) com MMA-GMA-EA de elevada massa molar, (b) PBT/SAN/MMA-GMA-EA (80/15/5) com MMA-GMA-EA de baixa massa molar. A fase escura é SAN tingida com tetróxido de rutênio e a fase clara é PBT [16].	21
Figura 2.9: Ilustração de uma fibra durante o processo de quebra [72, 73] (a) Método da fibra quebrante (b) Método da fibra inserida.	25
Figura 2.10: Espectro de relaxação ponderado para uma blenda, adaptado da referencia [74].	29
Figura 2.11: A interação de um feixe de luz com uma amostra.	33

Figura 2.12: Geometria do processo de espalhamento de luz, mostrando o ângulo de espalhamento (θ), e a intensidade, $I(\theta)$, da luz espalhada através do ângulo θ (esquerda: luz retroespalhada; direita: luz espalhada para frente)	35
Figura 2.13: Modelos de espalhamento de luz em função do tamanho do ente espalhador.....	36
Figura 3.1: (a) Representação esquemática da blenda SAN/PBT (80/20) apresentando regiões opacas (A, B e D) e regiões translúcidas (C). (b) Tamanho das partículas médias em função da taxa de cisalhamento radial [18].	45
Figura 4.1: (a) Estrutura química do poli(butileno tereftalato) (PBT) e (b) Estrutura química do copolímero aleatório poli (estireno-co-acrilonitrila) (SAN).	47
Figura 4.2: Estrutura química do terpolímero aleatório MGE.....	49
Figura 4.3: Resumo das etapas para obtenção e caracterização das blendas durante o estudo preliminar.....	58
Figura 4.4: Perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas, composto por 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.....	59
Figura 4.5: Abordagem experimental para obtenção das blendas por extrusão reativa.....	61
Figura 4.6: Superfícies de corte para análise das amostras no MET.	67
Figura 5.1 Massa molar numérica média em função do inverso da raiz quadrada da concentração do AIBN da reação.....	71
Figura 5.2: Viscosidade intrínseca e Raio hidrodinâmico dos polímeros matrizes e dos compatibilizantes sintetizados.	73
Figura 5.3: Espectro de ^1H -RMN do monômero MMA utilizado na síntese dos terpolímeros.....	75
Figura 5.4: Espectros de ^1H -RMN dos monômeros utilizados na síntese dos terpolímeros (a) GMA e (b) EA.....	76
Figura 5.5: Espectro de ^1H -RMN do terpolímero MGE $^{1,5}_S$	77

Figura 5.6: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{1,5}_{\text{C}}$	77
Figura 5.7: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{3,5}_{\text{S}}$	78
Figura 5.8: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{3,5}_{\text{C}}$	78
Figura 5.9: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{4,5}_{\text{S}}$	79
Figura 5.10: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{4,5}_{\text{C}}$	79
Figura 5.11: Ampliação da região espectral que ressalta a presença de monômero residual nos copolímeros.	80
Figura 5.12: Espectro de Infravermelho dos terpolímeros MGE^x_y	81
Figura 5.13: Curvas de DSC (primeiro aquecimento) dos seis copolímeros sintetizados.	83
Figura 5.14: Curvas de DSC (segundo aquecimento) dos seis copolímeros sintetizados com suas respectivas temperaturas de transição vítrea.	84
Figura 5.15: Caracterização térmica de perda de massa dos copolímeros por termogravimetria.	86
Figura 5.16: Derivada primeira das curvas de termogravimetria obtidas para caracterização térmica dos copolímeros.....	86
Figura 5.17: Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros e para as blendas $\text{SAN+PBT+z_MGE}^{1,5}_{\text{S}}$ e $\text{SAN+PBT+z_MGE}^{1,5}_{\text{C}}$	88
Figura 5.18: Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros e para as blendas $\text{SAN+PBT+z_MGE}^{3,5}_{\text{S}}$ e $\text{SAN+PBT+z_MGE}^{3,5}_{\text{C}}$	89
Figura 5.19: Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros e para as blendas $\text{SAN+PBT+z_MGE}^{4,5}_{\text{S}}$ e $\text{SAN+PBT+z_MGE}^{4,5}_{\text{C}}$	89
Figura 5.20: Curvas de torque a 10 minutos em função da porcentagem em massa dos compatibilizantes nas blendas SAN+PBT+z_MGE^x_y . Os dados obtidos experimentalmente são os pontos e as linhas são apenas guia para os olhos.	92
Figura 5.21: Curvas de torque em função do tempo das misturas reativas PBT/z_MGE^x_y . A sequência da legenda está de acordo com as curvas mostradas na ampliação do gráfico.	94
Figura 5.22: Curvas de torque em função do tempo das misturas reativas incorporadas à matriz SAN (BL/z_MGE^x_y) . A sequência da legenda está de acordo com as curvas mostradas na ampliação do gráfico.	94

Figura 5.23: Curvas de torque em função do tempo das blendas com 5% de MGE processadas das duas maneiras propostas: PBT+MGE/SAN (linha) e PBT+MGE+SAN (tracejado). A sequência da legenda está de acordo com as curvas mostradas na ampliação do gráfico.	97
Figura 5.24: Curvas de torque a 10 minutos, das misturas PBT_z_MGE^x_y , em função da massa molar dos compatibilizantes (MGE ^x _y) para as três proporções utilizadas.....	98
Figura 5.25: Micrografia de MET para as blendas (a) SAN+PBT+5_MGE ^{4,5} _C ; (b) SAN+PBT+5_MGE ^{3,5} _C e (c) SAN+PBT+5_MGE ^{1,5} _C . A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN). 99	
Figura 5.26: Micrografia de MET para as blendas (a) BL/0,5_MGE ^{4,5} _C ; (b) BL/0,5_MGE ^{3,5} _C e (c) BL/0,5_MGE ^{1,5} _C . A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).	101
Figura 5.27: Micrografia de MET para as blendas (a) BL/1_MGE ^{4,5} _C ; (b) BL/1_MGE ^{3,5} _C e (c) BL/1_MGE ^{1,5} _C . A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).	102
Figura 5.28: Micrografia de MET para as blendas (a) BL/5_MGE ^{4,5} _C ; (b) BL/5_MGE ^{3,5} _C e (c) BL/5_MGE ^{1,5} _C . A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).	103
Figura 5.29: Diâmetro médio das partículas para as blendas SAN+PBT+5_MGE ^x _y , BL/1_MGE ^x _C e BL/5_MGE ^x _C em função da massa molar do compatibilizante.....	106
Figura 5.30: Propriedades óticas das blendas a partir de filmes com espessura entre 350 e 400 microns.....	107
Figura 5.31: Curvas de DSC do copolímero MGE ^{4,5} _C seco a 100°C para eliminação do monômero residual, T _g = 85,74°C.....	109
Figura 5.32: Curvas de DSC (curvas do segundo aquecimento). (a) Polímeros PBT e SAN puros. (b) Compatibilizante MGE ^{4,5} _C , Master 315 (PBT315+ MGE ^{4,5} _C) e Master 325 (PBT325+ MGE ^{4,5} _C).....	112
Figura 5.33: Curvas de DSC (curvas do segundo aquecimento). (a) Blendas SAN378 / PBT315 (S7_P1_z_200) (b) Blendas SAN378 / PBT325 (S7_P2_z_200).....	114

Figura 5.34: Curvas de DSC (curvas do segundo aquecimento). (a) Blendas SAN358_PBT315 (S5_P1) (b) Blendas SAN358_PBT325 (S5_P2).....	116
Figura 5.35: Curvas de (a) módulo de armazenamento – E' e (b) módulo de dissipação viscosa – E'' em função da temperatura para as blendas S7_P1_z_200 e S7_P2_z_200.....	120
Figura 5.36: Curvas de tan δ em função da temperatura para as blendas S7_P1_z_200 e S7_P2_z_200.....	121
Figura 5.37: Curvas de (a) módulo de armazenamento – E' e (b) módulo de dissipação viscosa – E'' em função da temperatura para as blendas S5_P1_z e S5_P2_z.....	123
Figura 5.38: Curvas de tan δ em função da temperatura para as blendas S5_P1_z e S5_P2_z.....	124
Figura 5.39: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida em Reometria Rotacional para os polímeros puros a 240°C.....	127
Figura 5.40: (a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as misturas reativas, produto da primeira etapa de extrusão, e dos poliésteres puros a 240°C. (b) Primeira diferença de tensões normais para estes materiais.....	129
Figura 5.41: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas obtidas a partir da matriz SAN378, processadas a 140 e 200 rpm. Em (a) com PBT315 e (b) com PBT325 a 240°C.....	132
Figura 5.42: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas obtidas a partir da matriz SAN358, processadas a 140 e 200 rpm. Em (a) com PBT315 e (b) com PBT325 a 240°C.....	134
Figura 5.43: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PBT315, PBT325, SAN378, SAN358 e para as misturas reativas PBT315+MGE ^{4,5} _C e PBT325+MGE ^{4,5} _C (T = 240°C).....	136
Figura 5.44: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria capilar a 240°C das blendas com matriz SAN378. Em (a) com PBT315 e em (b) com o PBT325.....	138

Figura 5.45: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria capilar a 240°C das blendas com matriz SAN358. Em (a) com PBT315 e em (b) com o PBT325.....	140
Figura 5.46: Micrografias de MET para as blendas extrudadas (a) S7_P1_5_140 e (b) S7_P1_5_200. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).....	142
Figura 5.47: Micrografias de MET para as blendas extrudadas (a) S7_P2_5_140 e (b) S7_P2_5_200. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).....	142
Figura 5.48: Micrografias de MET para as blendas extrudadas (a) S5_P1_5_140 e (b) S5_P1_5_200. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).....	143
Figura 5.49: Micrografias de MET para as blendas extrudadas (a) S5_P2_5_140 e (b) S5_P2_5_200. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).....	143
Figura 5.50: Micrografia de MET para a blenda extrudada S5_P2_3_200. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).	145
Figura 5.51: Micrografias de MET para as blendas extrudadas (a) S5_P2_10_200 e (b) S5_P2_10_200_sem MGE. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).	146
Figura 5.52: Micrografias de MET para as blendas extrudadas (a) S5_P2_20_200 e (b) S5_P2_30_200. A escala corresponde a 500 nm. Tingimento com RuO ₄ da fase matriz (SAN).	146
Figura 5.53: Raio numérico médio (R_n) e raio volumétrico médio (R_v) da fase dispersa em função da concentração de PBT nas blendas SAN358/PBT325 processadas a 200 rpm.	155
Figura 5.54: Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os polímeros puros da matriz e fase dispersa quando submetidos a um cisalhamento oscilatório na temperatura de 240°C.	156
Figura 5.55: Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para as blendas com matriz SAN378 quando submetidos a um cisalhamento oscilatório na temperatura de 240°C.	157

Figura 5.56: Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para as blendas com matriz SAN378 quando submetidos a um cisalhamento oscilatório na temperatura de 240°C.....	158
Figura 5.57: Viscosidade complexa das blendas estudadas e seus polímeros puros a 240°C.	160
Figura 5.58: Espectros de relaxação ponderado dos polímeros componentes das blendas puros a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C.....	161
Figura 5.59: Espectros de relaxação ponderado das blendas S7_P1_5 e S7_P2_5, a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C...	162
Figura 5.60: Espectros de relaxação ponderado das blendas S5_P1_5; S5_P2_5 e S5_P2_10, a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C.....	163
Figura 5.61: Espectros de relaxação ponderado das blendas S5_P2_10 sem MGE; S5_P2_20 e S5_P2_30 , a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C.	164
Figura 5.62: Tensão superficial do SAN em função da porcentagem de acrilonitrila a temperatura de 20°C [14].....	168
Figura 5.63: Morfologia com inversão de fases apresentadas pelas blendas após o processo de injeção dos copos de prova.	173
Figura 5.64: Possíveis formas de espalhamento do feixe de luz quando atravessa uma amostra transparente.....	183
Figura 5.65: Dados de Haze, Transmitância e Claridade para o SAN 358 e para as blendas com esta matriz.....	184
Figura 5.66: Dados de Haze, Transmitância e Claridade para o SAN 358 e para as blendas com esta matriz.....	185

SIMBOLOS E ABREVIACÕES

- ΔG_m : variação molar de energia livre de mistura
- ΔH_m : variação molar de entalpia de mistura
- T : temperatura absoluta
- ΔS_m : variação molar de entropia de mistura
- B : energia de interação dos segmentos dos dois polímeros na mistura
- R : a constante universal dos gases
- T : temperatura absoluta
- ρ_i : a densidade do componente i da mistura
- Φ_i : fração volumétrica do componente i da mistura
- M_i : massa molar do componente i da mistura
- UCST: temperatura crítica superior de solubilização
- LCST: temperatura crítica inferior de solubilização
- Ca: número de capilaridade
- $\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento
- η_m : viscosidade da matriz
- η_d : viscosidade da fase dispersa
- K : razão de viscosidade ($K = \eta_d / \eta_m$)
- α : tensão interfacial
- R : raio numérico médio da fase dispersa
- D : diâmetro da fase dispersa
- $D_{\text{máx}}$: tamanho máximo da partícula de fase dispersa
- Σ : densidade de cobertura interfacial
- $\phi_{\text{fasedispersa}}$: fração em peso da fase minoritária
- $M_{n,\text{co}}$: massa molar numérica média do copolímero
- $\rho_{\text{fasedispersa}}$: densidade do polímero da fase minoritária
- X : fração em peso do copolímero na blenda
- N_a : constante de Avogadro
- D_{VS} : média de volume por área na superfície
- Σ^* : cobertura máxima interfacial
- Λ : espaçamento laminar

ρ_{blenda} : densidade da mistura

w_i : fração em peso do componente i da blenda

ρ_i : densidade de cada componente da blenda

D : coeficiente de difusão de copolímero através da matriz polimérica

L : é a distância que o copolímero deve percorrer

G : taxa de cisalhamento da extrusora

D_n : diâmetro médio das gotas da fase dispersa

W_a : trabalho de adesão entre as duas fases

ν_i : tensão superficial

G^* : módulo complexo em cisalhamento

G' : módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' : módulo de perda em cisalhamento

R_V : o raio volumétrico médio

ω : frequência

$H(\tau)$: espectro de relaxação

τ : tempo de relaxação

I : intensidade da luz transmitida

I_0 : intensidade da luz incidente

x : comprimento do caminho óptico

c : concentração de espécies de absorção

ε : coeficiente de extinção molar da luz

λ : comprimento de onda da luz incidente

Φ_p : fração em volume das partículas dispersas

n_p : índice de refração da segunda fase

n_m : índice de refração do polímero matriz

η_r : viscosidade relativa

η_{sp} : viscosidade específica

c : concentração da solução

D : diâmetro da rosca

N : número de rotações por segundo da rosca

h : altura

E' : módulo de armazenamento

E'' : módulo de perda ou de dissipação viscosa

$\tan\delta$: amortecimento mecânico (E''/E')

SAN: copolímero estireno - acrilonitrila

PBT: poli(tereftalato de butileno)

MGE: terpolímero compatibilizante MMA-GMA-EA (metacrilato de metila-
metacrilato de glicidila- acrilato de etila)

MMA: metacrilato de metila

GMA: metacrilato de glicidila

EA: acrilato de etila

AIBN: azobisisobutironitrila

ABS: poli (acrilonitrila butadieno estireno)

AES: copolímero de acrilonitrila /EPDM /estireno

PPO: poli(óxido de fenileno)

PS: poliestireno

PA6: poliamida 6

PP: polipropileno

PVDF: poli (fluoreto de vinilideno)

PA11: poliamida 11

MET: miscroscopia eletrônica de transmissão

SAXS: espalhamento de raios-x a baixo ângulo

PC: policarbonato

PBMA: poli(metacrilato de butila)

ACM: borracha acrílica

PCL: policaprolactona

SEBS: copolímero tribloco estireno/etileno-butileno/estireno

POM: microscopia óptica de luz polarizada

T_g : temperatura de transição vítrea

T_m : temperatura de fusão

TG: termogravimetria

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DMTA: análise térmica dinâmico mecânica

GPC (SEC): cromatografia de exclusão por tamanho

RMN: ressonância magnética nuclear

FTIR: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

HDT: temperatura de deflexão térmica

TMS: tetra metil silano

CDCl₃: clorofórmio deuterado

1 INTRODUÇÃO

As blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros miscíveis ou imiscíveis entre si, que podem proporcionar uma combinação racional de propriedades intrínsecas de cada um de seus componentes, gerando sistemas poliméricos com propriedades significativamente modificadas em relação aos seus constituintes. A justificativa para o desenvolvimento de blendas poliméricas a partir de polímeros conhecidos reside no fato de se apresentar como uma rota vantajosa para a ampliação das propriedades de materiais poliméricos a um custo viável num prazo menor, em comparação com a obtenção de novos monômeros e/ou novas técnicas de polimerização para produção de materiais com características equivalentes [1-4].

A obtenção e o desenvolvimento de blendas imiscíveis são fortemente dependentes de dois parâmetros importantes: o controle da interface ente os dois materiais constituintes e o controle da morfologia da fase dispersa. Em blenda polimérica imiscível, a morfologia é entendida como o tamanho, forma e distribuição espacial das fases presentes (uma em relação à outra) [5]. A morfologia de fases depende de parâmetros intrínsecos dos materiais, como por exemplo: razão de viscosidade, razão de elasticidade, tensão interfacial, e composição da blenda, e das condições de processamento, como por exemplo: temperatura, tempo, intensidade da mistura/taxa de cisalhamento, e a natureza do fluxo.

Propriedades singulares podem ser alcançadas em blendas poliméricas imiscíveis quando as partículas da fase dispersa possuem dimensões em intervalos nanométricos. Em virtude de suas dimensões diminutas tal composto recebe o nome de *nanoblenda*. A redução expressiva do tamanho das partículas proporciona um aumento significativo no contato interfacial, o que leva a um aprimoramento de algumas das propriedades da blenda, principalmente módulo de elasticidade, propriedades eletrônicas e ópticas. Para uma grande parte dos estudos publicados, considera-se nanoblenda a mistura onde a escala da fase dispersa em uma matriz é *geralmente* inferior a 100 nm [5-9]. Contudo, alguns autores consideram que nanoestruturas são

caracterizadas por tamanho de partículas na escala sub-micon [5, 10, 11], onde a fase dispersa assume dimensões comparáveis ao tamanho das moléculas que constituem os sistemas das blendas poliméricas.

Para a obtenção deste tipo de sistema polimérico nanoestruturado, os processos como cominuição, dispersão e distribuição da fase dispersa, devem ser controlados através da otimização das etapas de mistura, moldagem, conformação, e/ou da compatibilização entre os polímeros. O compatibilizante deve reduzir a etapa de coalescência e diminuir a tensão interfacial para que durante o processamento da blenda possa ser atingido o processo de cominuição da fase dispersa de forma máxima, para a obtenção de um produto com fase dispersa finamente distribuída e propriedades finais otimizadas. Sabendo-se que a maioria das propriedades – mecânica, ótica, reológica, dielétrica e de barreira – das blendas poliméricas são fortemente influenciadas pelo tipo e tamanho (finamente distribuída) da estrutura da fase dispersa, o estudo de controle de morfologia das blendas poliméricas tem emergido como uma área de contínuo interesse de estudos nas últimas décadas [5, 12, 13]. Assim, a principal contribuição deste projeto de doutorado foi estudar a melhor maneira para se obter blendas poliméricas nanoestruturadas, transparentes, suas características reológicas, mecânicas, termo-mecânicas e morfológicas que culminasse em uma boa correlação entre estrutura, processamento e propriedades das nanoblendas poliméricas.

1.1 Justificativa

Conforme já mencionado, as blendas poliméricas podem apresentar sinergismo de propriedades em relação a seus constituintes. O maior desafio no campo de pesquisa voltado ao desenvolvimento de blendas poliméricas imiscíveis está na manipulação de estrutura da fase dispersa via um controle perspicaz do fluxo fundido durante o processamento e das interações interfaciais entre os componentes. Com este rigoroso procedimento, este projeto de doutorado, buscou um perfeito equilíbrio entre compatibilização e processamento para o desenvolvimento de blendas imiscíveis SAN/PBT [14-17] (poli(estireno-co-acrilonitrila)/ poli (tereftalato de butileno)), onde a fase

dispersa nanoestruturada é constituída pelo PBT inserido na matriz transparente SAN.

A literatura relata que a transparência da matriz e as propriedades mecânicas da blenda são fortemente influenciadas pela dimensão da fase dispersa [10, 18-21], desta maneira tornou-se significativo o estudo da influência dimensional da fase PBT nanodispersa nas propriedades ótica e termo-mecânica das nanoblendas SAN/PBT. Para isto, o controle das variáveis como tensão interfacial, composição, viscosidade do fundido, razão de viscosidade, taxa de cisalhamento aplicada e compatibilização, foram determinantes para o desenvolvimento da morfologia das nanoblendas poliméricas obtidas via extrusão reativa[3, 11, 14, 22-26].

A literatura mostra poucos trabalhos que reportam estudos acerca da utilização de agentes de compatibilização interfacial na preparação de blends com estrutura em escala nanométrica [27], principalmente empregando processamento via extrusão reativa. Utilizando a supressão da coalescência e intensa cominuição provocada por alto cisalhamento pretendeu-se obter partículas de fase dispersa nanoestruturada – nanoblendas poliméricas.

1.2 Objetivo

O objetivo deste projeto de doutorado foi a obtenção, via extrusão reativa, de blends poliméricas compatibilizadas nanoestruturadas e transparentes, constituídas por uma matriz amorfa transparente (SAN) e por um polímero semi-cristalino e opaco (PBT) como fase dispersa, reduzida a dimensões na escala nanométrica.

Além da obtenção de nanoblendas fez parte do escopo deste projeto avaliar a influência das nanopartículas de PBT no comportamento reológico, térmico e mecânico, e principalmente nas propriedades ópticas sob transparência, nas nanoblendas SAN/PBT.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste tópico os principais fundamentos envolvidos neste projeto serão abordados de maneira concisa. A revisão bibliográfica necessária para a compreensão destes conceitos será apresentada ao decorrer do desenvolvimento desta seção.

2.1 Blendas poliméricas

As blendas poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Blendas poliméricas envolvendo copolímeros podem exibir miscibilidade ou separação de fases e vários níveis de misturas entre os extremos (miscibilidade parcial) [28]. A janela de miscibilidade existe frequentemente, quando a composição química de um dos componentes é sistematicamente variada, como, por exemplo, a quantidade de acrilonitrila no copolímero poli (estireno-co-acrilonitrila) (SAN) [29].

Termodinamicamente, o comportamento de equilíbrio de fases em misturas poliméricas é governado pela variação da energia livre de mistura, através da equação de energia livre de Gibbs, que deve ser negativa para que o critério de miscibilidade seja obedecido:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.1)$$

onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura [2, 3, 23, 29].

A expressão específica termodinâmica que controla os aspectos de miscibilidade em sistemas poliméricos é baseada na equação para mudança de energia livre, dada por [2, 3, 23, 29]:

$$\Delta G_m = B\phi_A\phi_B + RT \left[\frac{\rho_A\phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B\phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (2.2)$$

Na expressão (2.2) ΔG_m é a variação de energia livre de Gibbs para mistura em condições isotérmicas, B é a energia de interação dos segmentos dos dois

polímeros na mistura, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta. Os parâmetros ρ_i , Φ_i e M_i são, respectivamente, a densidade, a fração volumétrica e a massa molar do componente i da mistura. Esta equação combina expressões de entalpia de mistura, desenvolvida por Hildebrand, Scatchard e van Laar (primeiro termo à direita da igualdade), e de entropia combinatorial de mistura, desenvolvida por Flory e Huggins (termo entre colchetes). O parâmetro B é expresso em função do parâmetro de interação Flory-Huggins polímero-polímero.

Para que o sistema seja miscível e estável em relação à separação de fases em toda a faixa de composição, além de ΔG_m assumir valores negativos, a derivada segunda de ΔG_m em relação à composição, com temperatura e pressão constantes, deve ser positiva, isto é:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.3)$$

onde Φ_i é a fração volumétrica do componente i . Esta relação assegura a estabilidade contra a segregação de fases. O trabalho de que trata este projeto será realizado com uma blenda imiscível.

Um resultado importante da equação (2.2) pode ser avaliado em condições críticas de temperatura e de composição da blenda, onde a derivada terceira de ΔG_m com relação à composição é igual a zero. Nessas condições, o balanço nas condições de contorno de fases entre as contribuições entrópicas e entálpicas de mistura, expressa em termos de $B_{crítico}$, é descrito pela seguinte equação [2, 3, 23, 29]:

$$B_{crítico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{(M_W)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(M_W)_B}} \right)^2 \quad (2.4)$$

onde ρ_i e M_i são respectivamente, a densidade e a massa molar do componente i da mistura. Para que ocorra miscibilidade, o parâmetro B deve ser menor que $B_{crítico}$. O cálculo de $B_{crítico}$ e a análise de miscibilidade foi realizada por Ito [14], utilizando-se a equação (2.4) para a blenda com os polímeros SAN e PBT em função da porcentagem de acrilonitrila no

copolímero SAN. Os autores encontraram os valores de 1,05 e 0,43 para B e $B_{crítico}$, respectivamente. Desta forma, como o valor do B é maior que o $B_{crítico}$, a blenda PBT/SAN é imiscível.

A teoria apresentada até este ponto prediz somente o tipo de separação de fases, chamado de *temperatura crítica superior de solubilização*, UCST. Entretanto, não é capaz de prever a *temperatura crítica inferior de solubilização*, LCST, que é um comportamento observado pela maioria das blendas poliméricas imiscíveis [14, 22]. Outras teorias como as que consideram equações de estado, também são empregadas para preencher as lacunas dos modelos mais simplistas e, assim, descrever o outro tipo de comportamento observado pela maioria das blendas poliméricas, o LCST [22]. Portanto, o comportamento das fases de uma blenda polimérica pode ser previsto ou analisado inserindo-se o modelo de interação binário no tratamento termodinâmico de Flory-Huggins ou em uma equação de estado apropriada. A simplicidade da teoria de Flory-Huggins permite somente estimar fronteiras de fases em condições isotérmicas, mapas de miscibilidade e separação de fases do tipo UCST. Para o tratamento de separação de fases tipo LCST, é necessário empregar uma equação de estado apropriada[22].

A Figura 2.1 mostra uma escala de energia de interação polímero-polímero (B), a qual determina a estrutura e, portanto, o estado final de mistura da blenda polimérica. Quando a energia de interação polímero-polímero é menor que o valor crítico, $B_{crítico}$, que é determinado pelas massas molares dos polímeros, a blenda será termodinamicamente miscível. Nesta condição, detalhes da energia de interação, ou seja, os valores absolutos de B e sua dependência frente à temperatura e composição determinam o tipo de diagrama de fases. Quando a energia de interação é ligeiramente maior que $B_{crítico}$, ou seja, parâmetro B positivo, ocorrerá separação de fases na blenda. Se o valor de B não é muito maior que $B_{crítico}$, a tensão interfacial é pequena e, então, é possível atingir uma dispersão refinada das fases. Neste caso, a interface da blenda será espessa e significativa. Geralmente, estas blendas apresentam propriedades adequadas e são ditas compatíveis. Quando a energia de interação torna-se maior, a tensão interfacial aumenta e o tamanho

dos domínios dispersos torna-se maior. Nesta situação, a espessura interfacial é menor e a interface apresenta uma adesão interfacial baixa. Blendas com essas características são ditas incompatíveis. Em blendas poliméricas imiscíveis, a morfologia de fases dispersas é de grande importância para a determinação das propriedades macroscópicas. O controle dessa morfologia depende de várias condições de processamento, como temperatura, campos de pressão e de deformação [14, 16, 22].

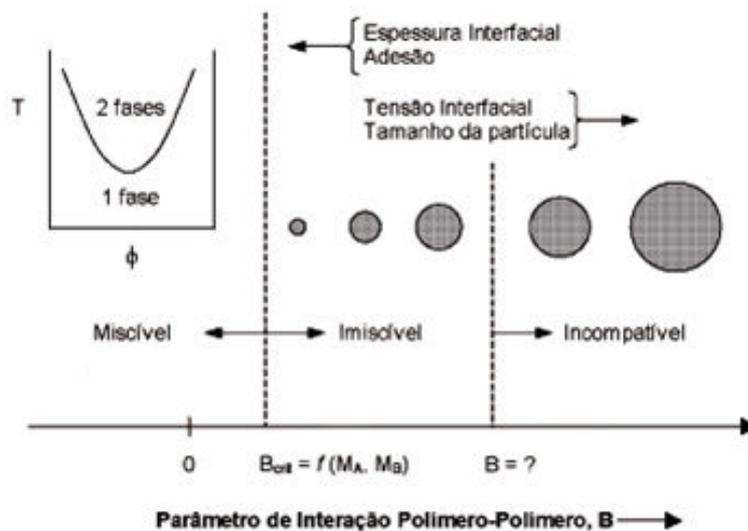


Figura 2.1: Ilustração da influência da energia de interação polímero-polímero (B) sobre a estrutura e propriedades de blendas poliméricas [3].

Conforme mencionado anteriormente, a janela de miscibilidade pode variar quando a composição química de um dos componentes do polímero é sistematicamente variada. Estudos revelam que a miscibilidade entre os copolímeros SAN e MGE (MMA-GMA-EA) (compatibilizante) depende da quantidade de acrilonitrila no copolímero SAN. Pesquisadores [29, 30] determinaram a miscibilidade da blenda SAN/GMA-MMA (50/50) a 100 °C. O resultado é apresentado na Figura 2.2. Mostraram que a miscibilidade do copolímero MGE no SAN é dependente tanto da quantidade de GMA no copolímero compatibilizante quanto da porcentagem de acrilonitrila contida no SAN. À medida que o teor de GMA é aumentado nos copolímeros GMA-MMA, há um deslocamento da janela de miscibilidade para valores superiores de AN

no SAN. É possível observar a miscibilidade para uma ampla variedade dos copolímeros SAN nos copolímeros MMA-GMA (MGE).

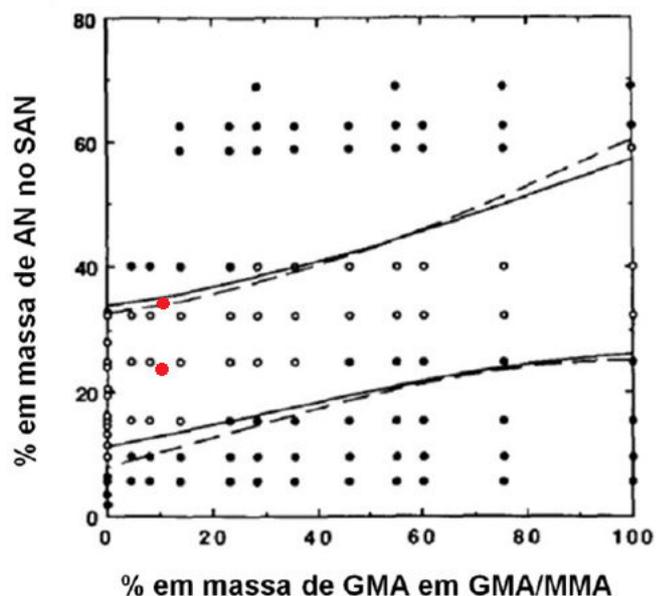


Figura 2.2: Mapa de miscibilidade da blenda SAN/MGE (50/50) a 100 °C: (○) miscível, (●) imiscível. Os pontos vermelhos referem-se às composições utilizadas neste trabalho. Adaptado da referência [30].

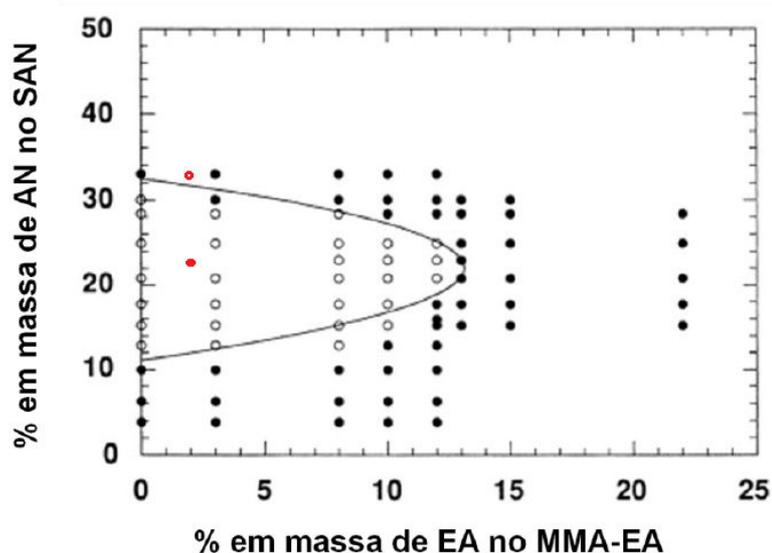


Figura 2.3: Mapa de miscibilidade a 120°C para as blendas 50/50 (%em massa) dos copolímeros MMA-EA e SAN: (○) miscível, (●) imiscível. Os pontos vermelhos referem-se às composições utilizadas neste trabalho. Adaptado da referência [31].

Em um trabalho complementar, Chu e Paul [31] determinaram a influência da adição do acrilato de etila (EA) no copolímero MMA-EA com o copolímero SAN, conforme apresentado na Figura 2.3.

Ternes [32] determinou a miscibilidade entre o par de polímeros PMMA/SAN. Neste trabalho foram determinados os parâmetros de energia de interação da blenda PMMA/SAN em função da %AN em massa no SAN, Figura 2.4. Também são mostrados os valores de $B_{crítico}$, o que permite uma avaliação da miscibilidade das blendas. Analisando estes resultados Ternes pode avaliar o efeito, na miscibilidade das blendas, da porcentagem de acrilonitrila no SAN e também da massa molar do copolímero. Verificou que uma diminuição da massa molar do SAN (SAN23) provoca uma elevação no valor de $B_{crítico}$, que é acompanhado de um aumento do intervalo da janela de miscibilidade.

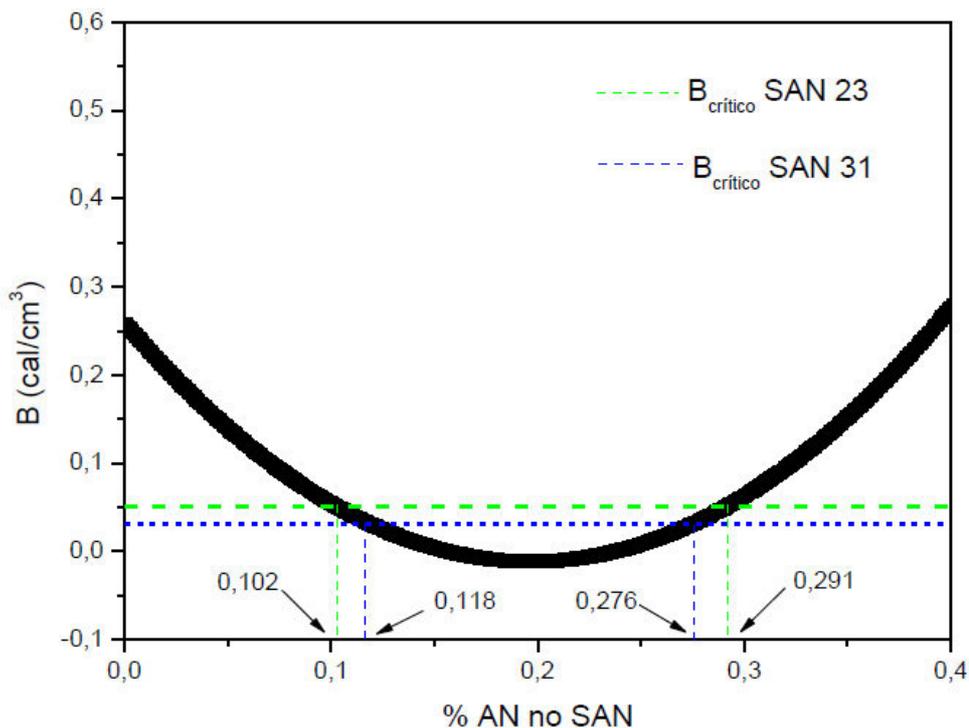


Figura 2.4: Parâmetro de energia de interação da blenda PMMA/SAN a 200 °C. As linhas verde e azul representam o $B_{crítico}$ para blendas de PMMA e SAN com 23 e 31% de acrilonitrila, respectivamente. São indicados também os limites da janela de miscibilidade [32].

2.2 Microrreologia

A microrreologia é uma área da reologia que estuda o comportamento de fluxo e a processabilidade das blendas poliméricas imiscíveis relacionando essas características reológicas de fluxo com a morfologia das fases deste sistema. Ela tem como objetivo prever as propriedades reológicas, especialmente a viscosidade e a elasticidade do fundido, para um sistema disperso, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo [14]. A microrreologia é importante para o estudo de blendas poliméricas imiscíveis por ser uma ferramenta valiosa para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a sua morfologia final. O comportamento de blendas poliméricas imiscíveis sob fluxo é bastante complexo, pois cada um dos componentes (fase dispersa e matriz) possui características reológicas próprias, o que gera dificuldades no processamento das blendas.

Em polímeros imiscíveis, a formação da morfologia de fases, enquanto a mistura encontra-se no estado fundido, envolve processos tal como estiramento da gota líquida em fibras, quebra das fibras em gotas menores, e a coalescência das gotas em outras maiores. Há uma variedade de parâmetros que controlam a morfologia da gota e da matriz em blendas, entre eles: a razão de viscosidade, a composição da blenda, a tensão de cisalhamento e tensão interfacial. É conhecido que as propriedades finais das blendas são dependentes do balanço destes processos que, além de determinarem a morfologia de tais sistemas também influenciam na adesão interfacial entre as fases. A morfologia é ditada principalmente pelo tipo de fluxo, pela razão de viscosidade e pelo número de capilaridade (Ca). Este último é definido como a razão entre a tensão de cisalhamento, imposta pelo campo de fluxo às partículas as quais tendem a deformar e/ou quebrar, e a tensão interfacial que se opõe a essa deformação e/ou cominuição [7]. A relação entre estas tensões é dada pelo número de capilaridade, Ca [14, 16, 22, 26, 33]:

$$Ca = \frac{\text{tensão de cisalhamento}}{\text{tensão interfacial}} = \frac{\dot{\gamma} \eta_m D}{2\alpha} \quad (2.5)$$

Onde: $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, η_m é a viscosidade da matriz, α é a tensão interfacial e D é o diâmetro da fase dispersa. A equação (2.5) mostra que o tamanho final da partícula resulta da competição entre propriedades termomecânicas ($\dot{\gamma} \eta_m$) e termodinâmicas (α). Isso significa que, durante o fluxo, a fase dispersa é distribuída em domínios que sofrem deformações e se rompem quando sujeitos a tensão de cisalhamento ou elongacional. Por outro lado, a tensão interfacial oferece resistência a essas deformações [24]. Acima de um certo valor crítico de Ca , a fase dispersa será estirada até a ruptura [16].

Segundo Sundararaj [12] no processo de extrusão o estiramento e quebra dos filamentos é devido à combinação de efeitos que ocorrem nas zonas de alto cisalhamento e zonas de mais baixo cisalhamento na mistura. Os domínios são estirados em zonas de alto cisalhamento e então relaxam e quebram em zonas de baixo cisalhamento via instabilidades tipo Rayleigh.

De acordo com a teoria de Taylor [16, 22, 34, 35] o tamanho da partícula de fase dispersa é definido pelo balanço entre a tensão interfacial e a tensão de cisalhamento externo. Em função deste balanço, o tamanho máximo da partícula de fase dispersa ($D_{m\acute{a}x}$) que apresenta um comportamento estável é dado por:

$$D = \frac{4\alpha(K+1)}{\dot{\gamma} \eta_m \left(\frac{19}{4}K + 4 \right)} \quad (2.6)$$

onde α é a tensão interfacial, η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e K é a razão de viscosidade ($K = \eta_d / \eta_m$). A equação (2.6) é válida somente para fluidos Newtonianos em campo de cisalhamento simples; ela pode também ser usada como base qualitativa para a análise da cominuição em blendas poliméricas. De acordo com a análise de Taylor a deformação da gota é reforçada na presença de grandes taxas de cisalhamento, alta viscosidade da matriz, grande tamanho da gota, e pequena tensão interfacial. Por outro lado, a deformação é retardada por uma grande tensão interfacial, alta viscosidade da fase dispersa, e pequenos tamanhos da fase dispersa. Taylor notou que quando uma gota com viscosidade menor ou

igual à da matriz está imersa em uma matriz com alta viscosidade, ela é facilmente deformada em um longo filamento que eventualmente se rompe [13].

Quando a mistura de dois polímeros é submetida a um campo de fluxo, as partículas da fase dispersa têm seus tamanhos reduzidos ao longo do caminho de fluxo e tornam-se menos deformáveis. Um limite será atingido quando um equilíbrio dinâmico for estabelecido entre as forças termomecânicas e termodinâmicas. Neste momento as partículas não podem mais ser deformadas e sua quebra se tornará impossível [7].

Todavia, os valores dos limites de tamanho de partícula determinados teoricamente através da equação de Taylor são significativamente menores do que os estimados experimentalmente. Wildes e colaboradores [25] e Sundararaj e Macosko [36] observaram largas discrepâncias em blendas poliméricas preparadas em misturador interno, que podem ser parcialmente explicadas por uma coalescência residual encontrada em concentração de 1% de fase dispersa onde, teoricamente, a distância entre as partículas iria dificultar a probabilidade de duas partículas se encontrarem e ocorrer a coalescência. Ademais, a teoria de Taylor não leva em consideração os efeitos não-Newtonianos (viscoelasticidade) dos polímeros. Esses efeitos tendem a inibir o processo de cominuição, pois a elasticidade da partícula no estado fundido, em decorrência, por exemplo, das forças interfaciais, resiste às forças de cisalhamento. Tal discrepância, portanto, pode ser atribuída majoritariamente ao processo de coalescência das partículas de fase dispersa, o que promove um aumento contínuo do tamanho dos elementos da fase dispersa com o aumento da concentração desta fase [5, 12-14, 16, 22, 37].

O processo de coalescência pode ser descrito como um mecanismo de três etapas, como demonstra a Figura 2.5. Inicialmente, duas gotas de fase dispersa se aproximam e rotacionam sob a atuação do campo cisalhante. Com esta aproximação, o filme de polímero da matriz entre as gotas é expelido e se torna cada vez mais fino. Quando certa espessura crítica é atingida, forças de van der Waals entre as partículas levam à ruptura do filme, promovendo a união das partículas [12, 16, 36].

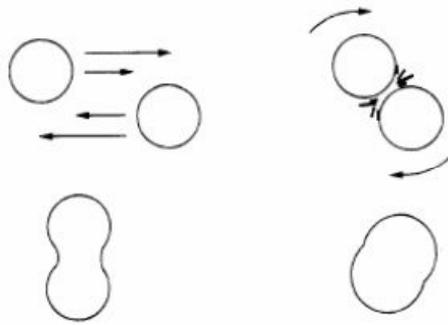


Figura 2.5: Ilustração do processo idealizado de coalescência entre duas gotas dispersas em uma matriz e submetidas a um campo de tensão cisalhante [12, 36].

Observa-se que quando o objetivo é a obtenção de uma blenda com partículas finamente dispersas, o processo de coalescência é altamente indesejável. Na prática, um emulsificante interfacial, que é frequentemente um copolímero em bloco ou enxertado, é adicionado ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda. Portanto, um modo eficiente de supressão deste processo é através de compatibilização reativa [15, 30, 38-42], que pode ser realizada através do processo de extrusão reativa. As funções exercidas pelo compatibilizante são as de reduzir a tensão interfacial, ajudar na dispersão e, a mais importante, estabilizar o sistema para prevenção da coalescência das partículas – compatibilização.

2.3 Compatibilização Reativa - Formação de morfologia em blendas imiscíveis com compatibilização interfacial

Compatibilização reativa tem sido amplamente utilizada como um meio de controlar a morfologia e as propriedades de blendas imiscíveis. Estudos de blendas reativas são complexos. A presença de reações durante a mistura dos polímeros adiciona ao sistema parâmetros significativos que irão influenciar na morfologia da blenda, como por exemplo, a taxa de formação de copolímero na interface [43].

A adição de compatibilizante interfacial pode conduzir a uma significativa supressão da coalescência e também a um decréscimo na tensão interfacial, provocando uma redução no tamanho das partículas dos domínios de fases

dispersas. A técnica da utilização de um agente de compatibilização pode ser separada em duas categorias: a compatibilização física, onde se utiliza um copolímero em bloco como compatibilizante em uma mistura mecânica; e a compatibilização química, na qual se emprega um compatibilizante com reação *in situ* [44].

Neste processo de compatibilização reativa, as cadeias poliméricas das fases, dispersa e contínua, são funcionalizadas com grupos que reagem durante o processamento no estado fundido, de modo que se forma, na interface, certa concentração de copolímero em bloco ou enxertado [16, 41, 42, 45-48]. Assim sendo, o tamanho final das partículas da fase dispersa está relacionado diretamente com a quantidade do copolímero compatibilizante formado na interface [7, 22, 43, 48, 49].

O segmento molecular desse copolímero, referente ao polímero da fase dispersa, terá um menor grau de liberdade em relação às outras cadeias dessa fase. A consequência disto é que, quando duas partículas de fase dispersa se aproximam de modo a iniciar o processo de coalescência, há uma compressão destes segmentos, como demonstra a Figura 2.6. Como estes segmentos estão confinados, essa compressão gera uma repulsão elástica entre as partículas de tal modo que o contato entre estas é evitado, impedindo-se, portanto a coalescência [14, 16]. Deve ser mencionado também que alguns estudos demonstram evidências de que a formação reativa do copolímero na interface pode também promover a redução da tensão interfacial entre as fases [15, 45, 47, 48, 50], de modo que é possível que a redução do tamanho da fase dispersa também pode ter contribuição desse efeito. Entretanto, essa contribuição aparentemente é pequena em comparação com o efeito promovido pela supressão da coalescência [5, 12, 14, 16, 38].

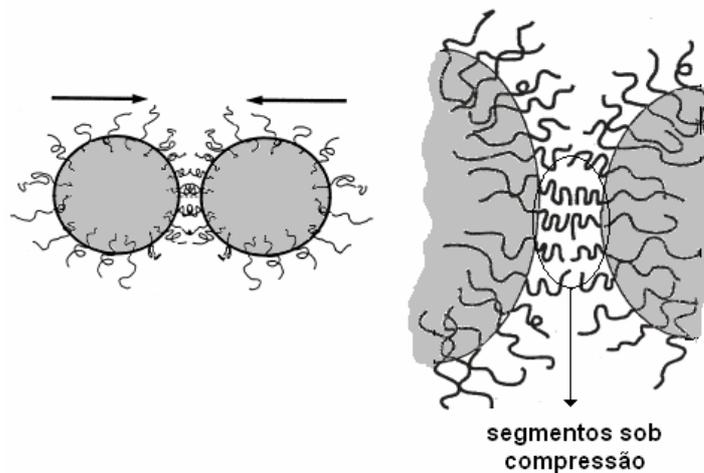


Figura 2.6: Ilustração do mecanismo pelo qual copolímeros interfaciais evitam o processo de coalescência. Adaptado referência [38].

Com visto, durante a mistura, a fase dispersa é estirada em fibrilas, que se rompem formando gotas. Estas gotas podem ser esticadas ainda mais e quebrar em tamanhos menores sob fluxo. Mas elas também podem coalescer e formar gotas maiores. A morfologia final é o resultado do equilíbrio entre quebra e coalescência. Com a compatibilização reativa, quando novas interfaces são criadas, elas são rapidamente preenchidas por copolímeros gerados pela reação de acoplamento. Os copolímeros formados reduzem a tensão interfacial, que auxiliam na quebra da gota, e também previnem a coalescência. Ambos resultam em partículas menores. Quando as gotas tornam-se pequenas demais para serem quebradas pelo fluxo, as interfaces tornam-se saturadas com copolímeros e a geração de copolímero na interface cessa [49].

Um parâmetro importante relacionado ao processo de supressão de coalescência é a quantidade do copolímero compatibilizante formado na interface, que é medida em termos do número de cadeias de copolímeros por área de interface, chamado de densidade de cobertura interfacial Σ , que pode ser calculado pela equação [22, 49]:

$$\Sigma = \frac{\rho_{\text{fasedispersa}} D_V S N_a X}{6\phi_{\text{fasedispersa}} M_{n,co}} \quad (2.7)$$

onde $\phi_{\text{fasedispersa}}$ é a fração em peso da fase minoritária, $M_{n,\text{co}}$ é a massa molar numérica média do copolímero, $\rho_{\text{fasedispersa}}$ é a densidade do polímero da fase minoritária, X é a fração em peso do copolímero na blenda, e N_a é a constante de Avogadro. D_{VS} é média de volume por área na superfície, dada por:

$$D_{VS} = \frac{\sum_i D_i^3}{\sum_i D_i^2} \quad (2.8)$$

onde

$$D_i = 2\left(\frac{A_i}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Quando a superfície da fase dispersa é totalmente recoberta por copolímeros, atingindo-se a saturação, tem-se o valor de Σ^* [16, 22, 39, 47]. A cobertura máxima interfacial (Σ^*) pode ser estimada assumindo uma monocamada densa de copolímero na interface [48, 49]. Considerando um copolímero dibloco simétrico em interfaces planas, a espessura da monocamada é metade do espaçamento lamelar na fase ordenada do copolímero em bloco. Assim, a cobertura interfacial por copolímero em bloco pode ser estimada pela equação:

$$\Sigma^* = \frac{\text{espessura da monocamada de copolímero}}{\text{volume de uma cadeia}} = \frac{\Lambda/2}{M/\rho N_a} \quad (2.10)$$

Onde, Λ é o espaçamento laminar, N_a é o número de Avogadro; M e ρ são a massa molar e densidade do copolímero, respectivamente.

Russell e colaboradores [49] propuseram, através do estudo da blenda PMMA/PS, uma relação entre a área interfacial ocupada por uma cadeia do copolímero e o grau de polimerização do copolímero. Portanto, em geral a cobertura interfacial máxima pelo copolímero em bloco pode ser estimada como a equação empírica mostrada:

$$\Sigma^* = 2,06 N^{-0,39} \quad (2.11)$$

Larocca [47], através de estudos de blendas PBT/SAN compatibilizadas com MGE, propõe que a cobertura máxima interfacial (Σ^*) está associada à

concentração do MGE na blenda. Para esta estimativa é assumido que todas as cadeias de MGE da blenda reajam com as cadeias de PBT e originem um copolímero enxertado e que estas permanecem na interface. Então, Σ^* pode ser estimado a partir da seguinte equação:

$$\Sigma^* = \frac{\text{cadeiasdeMGE/volume}}{\text{áreainterfacial/volume}} = \frac{N_a \rho_{blenda} c_{MGE} D}{6M_{MGE} \phi_d} \quad (2.12)$$

onde N_a é o número de Avogadro, C_{MGE} é a concentração MGE na mistura total, D é o diâmetro do domínio dispersa, M_{MGE} é massa molar ponderal média do MGE; ϕ_d é a fração em volume da fase dispersa e ρ_{blenda} é a densidade da mistura, calculada pela regra da mistura:

$$\rho_b = w_{PBT} \cdot \rho_{PBT} + w_{SAN} \cdot \rho_{SAN} \quad (2.13)$$

onde w_i é a fração em peso do componente i da blenda e ρ_i é a densidade de cada componente da blenda.

Contudo, um mínimo valor de Σ é necessário para se promover a estabilização estérica das partículas dispersas e assim prevenir a coalescência dessas partículas de modo a se obter uma morfologia fina e estável [16, 40]. Este valor mínimo, $\Sigma_{\text{mínimo}}$, é bem menor que Σ^* e parece depender da interface considerada, sendo tanto menor quanto menor o parâmetro de interação (χ) ou, de modo análogo, menor a tensão interfacial (α) entre os dois polímeros da interface [40, 44, 47].

Assim sendo, o tamanho final da fase dispersa estabilizada depende da magnitude relativa da taxa de reação na interface (dC_{copol}/dt) em relação à taxa de geração de área interfacial (dA_{interf}/dt), induzida pelo fluxo da mistura [16, 22, 47]. Se dA_{interf}/dt é maior que dC_{copol}/dt (baixa taxa de reação), a grande área interfacial gerada não é coberta por $\Sigma_{\text{mínimo}}$ e portanto ocorrerá coalescência. Esta área interfacial continuará a decrescer até o momento em que uma quantidade mínima de copolímero enxertado seja formada na interface de modo a evitar a continuidade da coalescência. Por outro lado, se dA_{interf}/dt for menor que dC_{copol}/dt , uma quantidade suficiente de cadeias enxertadas serão formadas em um tempo pequeno relativo ao tempo

necessário para a formação da área interfacial, o que promoverá supressão da coalescência e formação de partículas dispersas mais finas.

Para que a compatibilização da blenda seja efetiva, a taxa de reação de formação do compatibilizante deve ser maior que a taxa de geração de área interfacial. Neste caso, quantidades suficientes do compatibilizante são formadas nas superfícies das partículas dispersas e, conseqüentemente, a interface é estabilizada. Em outras palavras, o processo de coalescência é suprimido de tal forma que a morfologia de fases refinada formada não mudará posteriormente com o tempo [22].

Sob condições dinâmicas, o contato entre as partículas se dá muito rapidamente e há pouco tempo para as cadeias deslizarem ao longo da interface. Uma quantidade mínima de copolímero formado na interface é suficiente para evitar a coalescência, desde que o tempo necessário para o copolímero se difundir para a interface (t_D) for menor do que o tempo necessário para uma nova interface se formar (t_{def}) [48]. Assim, a superfície deverá ser rica em copolímero. Esta relação de tempo é um tipo de número de Peclet

$$Pe = \frac{t_D}{t_{def}} \sim \frac{L^2 / D}{1 / \dot{\gamma}} < 1 \quad (2.14)$$

onde, D é o coeficiente de difusão de copolímero através da matriz polimérica, enquanto L é a distância que ele deve percorrer e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Pode-se grosseiramente estimar o tempo para gerar área interfacial a partir do inverso da taxa de cisalhamento máxima do misturador.

Analisando a teoria de formação de copolímeros interfaciais, conclui-se que, elevadas taxas de reação são desejáveis para a compatibilização. Considerando os princípios de cinética de reações químicas, as discussões realizadas acima indicam que a formação de partículas pequenas de fase dispersa será favorecida quando as taxas de reações forem altas. Isto significa que se deve ter altas concentrações de grupos reativos e/ou um alto valor de k (constante de taxa de reação, que indica a reatividade intrínseca entre dois grupos químicos) [16].

A utilização do copolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidilacrilato de etila (MMA-GMA-EA) como agente de compatibilização reativa foi aplicada, por Ito e colaboradores [41] na blenda binária PBT/ABS (poli(tereftalato de butileno) / poli(acrolonitrila-butadieno-estireno) e por Larocca e colaboradores^[17] na blenda PBT/AES (poli(tereftalato de butileno) / copolímero de acrilonitrila /EPDM /estireno, obtendo-se bons resultados de compatibilização nas blendas com matriz de PBT e a interface entre a matriz e a fase dispersa composta principalmente pelo copolímero SAN. Durante o desenvolvimento das blendas PBT/ABS e PBT/AES, compatibilizadas com MMA-GMA-EA, foi necessário verificar a eficiência do processo de compatibilização reativa, estudando separadamente a blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA. Durante este estudo com a blenda binária PBT/SAN compatibilizada com o terpolímero MMA-GMA-EA observou-se a redução das dimensões de partícula a um tamanho crítico [14], atingindo a escala nanométrica (dimensões menores que 100nm).

A Figura 2.7 apresenta um modelo esquemático da estratégia de mistura e compatibilização da blenda PBT/SAN, em que a matriz de PBT apresenta imiscibilidade com os domínios da fase dispersa contendo o copolímero SAN, quando o MMA-GMA-EA usado como agente de compatibilização interfacial. O copolímero SAN e o terpolímero MMA-GMA-EA são miscíveis, dependendo da composição do SAN e do MMA-GMA-EA [30]. O MMA-GMA-EA se localiza entre o polímero PBT e o copolímero SAN devido à sua funcionalidade reativa gerada pelo grupo epóxi com os grupos carboxílicos (COOH) e hidroxílicos (OH) dos finais de cadeias do PBT [15, 17, 45, 51].

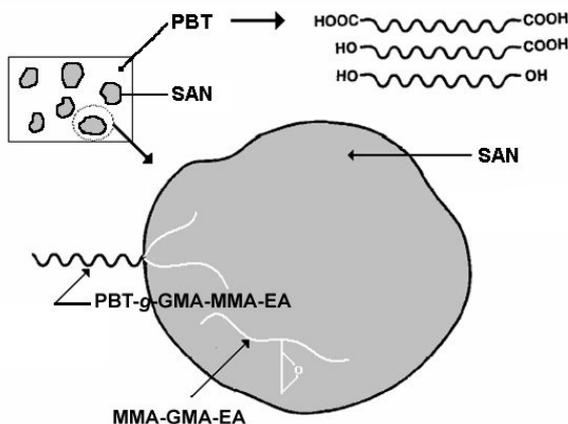


Figura 2.7: Representação esquemática da blenda PBT/SAN/MMA-GMA-EA. Adaptado referência [15].

A Figura 2.8 apresenta a morfologia de algumas das blendas PBT/SAN preparadas utilizando diferentes condições de obtenção do agente de compatibilização MMA-GMA-EA de elevada massa molar (a), quando comparadas com amostras de MMA-GMA com baixa massa molar (b).

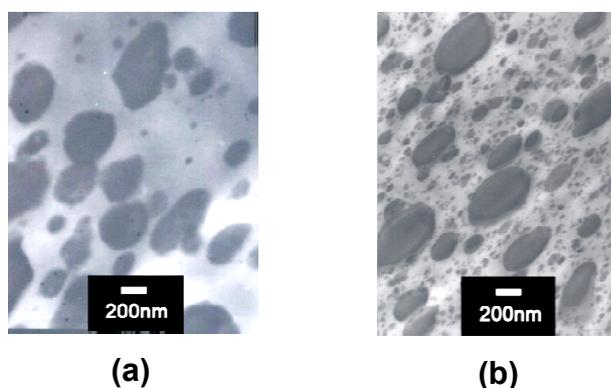


Figura 2.8: Micrografias obtidas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão para blendas: (a) PBT/SAN/MMA-GMA-EA (80/15/5) com MMA-GMA-EA de elevada massa molar, (b) PBT/SAN/MMA-GMA-EA (80/15/5) com MMA-GMA-EA de baixa massa molar. A fase escura é SAN tingida com tetróxido de rutênio e a fase clara é PBT [16].

Um dos possíveis mecanismos para a geração das partículas em escala nanométrica é a formação de agregados de moléculas enxertadas PBT-*graft*-MMA-GMA-EA/SAN, inicialmente formadas na região interfacial da blenda

PBT/SAN e em seguida dispersas na fase matriz PBT. A dispersão destas partículas pode ocorrer através das forças cisalhantes e elongacionais que arrancam os agregados durante a mistura no estado fundido. Este mecanismo é privilegiado em agregados com menor massa molar devido à menor possibilidade de formação de emaranhamentos moleculares com a fase dispersa SAN [52]. Outro mecanismo possível reportado na literatura [50, 53] é baseado na saturação da concentração de moléculas enxertadas na região interfacial. Essa saturação é facilmente alcançada através do uso de copolímeros reativos de baixa massa molar. À medida que a reação de enxertia ocorre na interface uma camada contínua cria uma barreira para a difusão de mais moléculas de copolímero reativo para a reação com a matriz. Como consequência ocorre a diminuição da formação de novas moléculas enxertadas. Entretanto, as moléculas de copolímero reativo de menor massa molar possuem mobilidade suficiente para se difundirem através da camada de barreira e continuam o processo de enxertia, porém apresentam uma morfologia semelhante à “cerdas de escova” [54]. Essa morfologia proporciona o aumento de rugosidade na região interfacial que, por sua vez, facilita a retirada de parte das moléculas enxertadas da interface, gerando partículas nanométricas dispersas na matriz. A formação de rugosidade da região interfacial é resultado da tendência da redução da tensão interfacial para valores próximos de zero.

Como descrito acima, a presença de copolímeros em bloco ou enxertados na interface matriz-fase dispersa em blendas imiscíveis pode ter grande influência no refinamento da morfologia destas blendas, porém a eficiência desta compatibilização está associada à mobilidade das cadeias dos copolímeros, portanto ao sua massa molar [12]. Este refinamento, por sua vez, influenciará as propriedades macroscópicas destas blendas, como por exemplo, suas propriedades ópticas e, em especial, a transparência das blendas poliméricas.

2.4 Tensão Interfacial entre polímeros fundidos

A tensão interfacial entre polímeros fundidos tem sido estudada experimentalmente e teoricamente [14, 55-71], devido à importância do seu conhecimento no campo de misturas poliméricas. Ela constitui um dos quatro fatores que governam a morfologia da mistura resultante, que por sua vez controlam as propriedades finais do produto. Vários trabalhos têm sido realizados para determinar com precisão os efeitos das tensões interfaciais [14, 55-71] nas propriedades de misturas poliméricas. Wu [72] demonstrou que a tensão interfacial em uma mistura polimérica é diretamente proporcional ao tamanho das gotas na dispersão, para o caso de uma mistura com morfologia de dispersão de gotas. Ele obteve a seguinte relação entre a tensão interfacial, as propriedades viscoelásticas dos polímeros e o diâmetro médio da fase dispersa:

$$\frac{G\eta_m D_n}{\alpha} = 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_m} \right)^{\pm 0,84} \quad (2.15)$$

onde G é a taxa de cisalhamento da extrusora, η_m é a viscosidade da fase matriz, η_d é a viscosidade da fase dispersa, α é a tensão interfacial entre os dois polímeros e D_n é o diâmetro médio das gotas da fase dispersa.

A tensão interfacial também governa a adesão entre duas fases. O trabalho de adesão entre duas fases pode ser descrito como:

$$W_a = \nu_1 + \nu_2 - \alpha \quad (2.16)$$

Onde W_a é o trabalho de adesão entre as duas fases, ν_1 e ν_2 são os valores da tensão superficial dos dois componentes e α a tensão interfacial entre os dois componentes. Portanto, a tensão interfacial governa a adesão entre os polímeros formadores de uma mistura polimérica e, conseqüentemente, as suas propriedades mecânicas.

Entretanto a avaliação experimental da tensão interfacial entre dois polímeros é difícil devido à alta viscosidade e características reológicas destes materiais. As técnicas que podem ser utilizadas para avaliar a tensão interfacial entre polímeros fundidos se baseiam no equilíbrio entre uma força motriz

(gravitacional, browniana ou viscosa) e uma força de resistência (tensão interfacial \times área interfacial), que tende a minimizar a área interfacial. Os métodos de determinação de tensão interfacial entre polímeros fundidos podem se divididos em três categorias: os métodos estáticos, dinâmicos e reológicos.

Métodos estáticos

Os métodos estáticos se baseiam na determinação do perfil de uma gota no equilíbrio mecânico, determinado por um balanço entre duas forças a de superfície (tensão interfacial \times área interfacial) e a força da gravidade (no caso do método da gota pendente e da gota sésil) ou da força centrífuga (no caso do método da gota girante).

Métodos dinâmicos

Os métodos dinâmicos baseiam-se no estudo da evolução de uma fibra de um polímero inserido em uma matriz de um outro polímero em função do tempo. Quando uma fibra de um polímero, cuja razão de aspecto é maior do que um valor crítico (esse valor depende da razão de viscosidade dos dois polímeros envolvidos no ensaio), é inserida em um outro polímero, ela se deforma em um senóide, sofrendo instabilidades, até formar gotas, Figura 2.9 (a). O estudo da evolução dessas instabilidades em função do tempo permite a avaliação da tensão interfacial entre os dois polímeros, e constitui o princípio do método de instabilidade de fibra (*breaking thread method*). Quando a fibra possui uma razão de aspecto menor do que o valor crítico, as instabilidades se tornam secundárias e a fibra se retrai numa esfera sem perda de volume, Figura 2.9 (b) [55]. O estudo da evolução da retração da fibra em função do tempo permite a avaliação da tensão interfacial entre dois polímeros e constitui o princípio do método da fibra inserida (*imbedded fiber method*).

Outras teorias para avaliar a tensão interfacial entre polímeros a partir do estudo das instabilidades de fibras foram desenvolvidas [72]. Cada método que pode ser utilizado para avaliar a tensão interfacial entre dois polímeros fundidos sofre limitações. No caso do método da fibra quebrante a matriz polimérica deve amolecer a uma temperatura mais baixa que a fibra a fim de

poder inserir a fibra na matriz sem que a forma desta se altere. Além disso, para este método, é necessário que a viscosidade da fibra seja menor do que a viscosidade da matriz para minimizar o efeito “end pinching” e retração [55, 73].

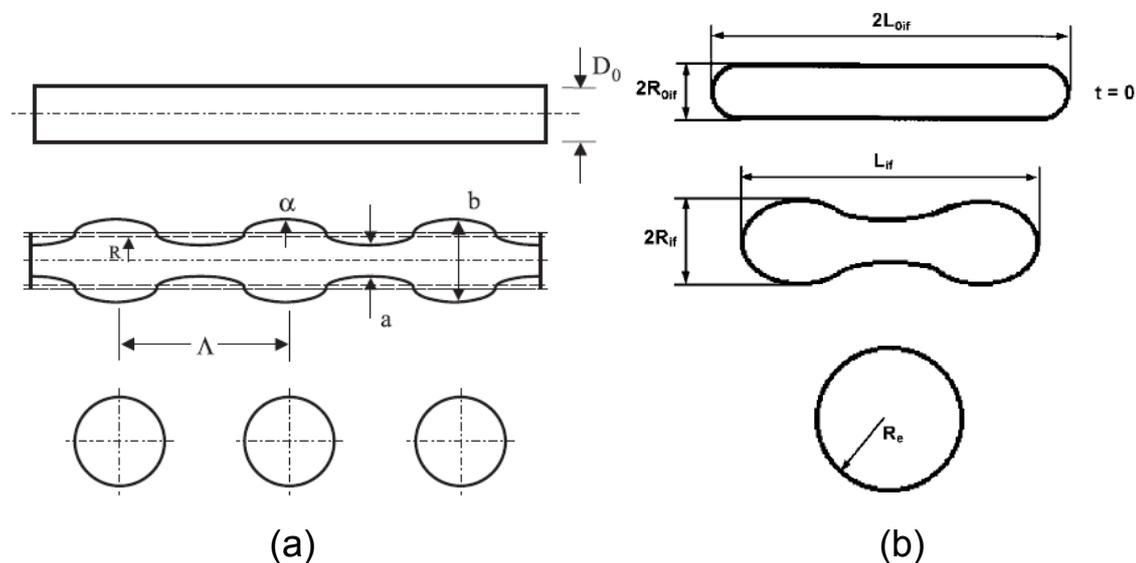


Figura 2.9: Ilustração de uma fibra durante o processo de quebra [72, 73] (a) Método da fibra quebrante (b) Método da fibra inserida.

Métodos reológicos

Nos últimos anos, muitos esforços têm sido dedicados para a compreensão do comportamento reológico de misturas binárias de polímeros no regime de viscoelasticidade linear; e modelos têm sido desenvolvidos para prescrever este comportamento. Esses modelos relacionam a resposta reológica de misturas poliméricas submetidas a cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes com sua morfologia, composição e tensão interfacial. Portanto, se o comportamento reológico de uma mistura de dois polímeros assim como a sua morfologia, são caracterizados é possível, através do ajuste dos modelos nos dados reológicos, inferir na tensão interfacial entre os dois polímeros formadores da mistura [72].

Propriedades interfaciais de misturas imiscíveis de polímeros dependem do princípio fundamental de que tais materiais são emulsões em estado fundido. O processo durante o qual uma partícula deformada está recuperando sua forma esférica é chamado de processo relaxamento da partícula. Este processo tem um tempo de relaxamento característico. Taylor estendeu as

análises de Einstein para incluir o caso de emulsões compostas por partículas esféricas de um líquido newtoniano imiscível em outro líquido newtoniano e propôs uma equação. Choi e Schowalter estenderam Teoria de Taylor e introduziram a deformabilidade das partículas dispersas.

Com o objetivo de avaliar a tensão interfacial entre polímeros através da análise do comportamento viscoelástico linear da blenda formada por estes polímeros, **Gramespacher e Meissner** [63] desenvolveram uma equação constitutiva para uma emulsão baseada no trabalho de **Choi e Showlter** [72] e em uma regra de mistura linear. Esta equação constitutiva considera o módulo complexo da blenda como uma combinação da contribuição das fases mais uma contribuição da interface, equações 2.17 e 2.18.

$$G_{blenda}^* = G_{componentes}^* + G_{interface}^* \quad (2.17)$$

$$G_{blenda}^* = \phi G_d^* + (1 - \phi) G_m^* + G_{interface}^* \quad (2.18)$$

Estes pesquisadores obtiveram as seguintes equações para os módulos de armazenamento e de perda para uma blenda quando submetida a um ensaio de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes:

$$G'(\omega) = \phi G'_d(\omega) + (1 - \phi) G'_m(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \frac{\omega^2 \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (2.19)$$

$$G''(\omega) = \phi G''_d(\omega) + (1 - \phi) G''_m(\omega) + \frac{\eta}{\tau_1} \left(1 - \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \frac{\omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} \quad (2.20)$$

Sendo:

$$\eta = \eta_m \left[1 + \left(\frac{5K + 2}{2K + 2} \right) \phi + \left(\frac{5(5K + 2)^2}{8(K + 1)^2} \right) \phi^2 \right] \quad (2.21)$$

$$\tau_1 = \tau_0 \left(1 + \phi \frac{5(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right) \quad (2.22)$$

$$\tau_2 = \tau_0 \left(1 + \phi \frac{3(19K + 16)}{4(K + 1)(2K + 3)} \right) \quad (2.23)$$

$$\tau_0 = \left(\frac{\eta_m R}{\alpha} \right) \frac{(19K + 16)(2K + 3)}{40(K + 1)} \quad (2.24)$$

onde: $G''_d(\omega)$ é o módulo de perda da fase dispersa; $G'_d(\omega)$ é o módulo de armazenamento da fase dispersa; $G''_m(\omega)$ é o módulo de perda da matriz; $G'_m(\omega)$ é o módulo de armazenamento da matriz; η , η_m , η_d são as viscosidades newtonianas da blenda, da matriz e da fase dispersa respectivamente; $K = (\eta_d/\eta_m)$; α é a tensão interfacial; ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa e R é o raio numérico médio da fase dispersa.

O termo τ_1 corresponde a um tempo de relaxação extra no espectro de relaxação de uma blenda e está relacionado à relaxação da forma das gotas da fase dispersa, através do qual a tensão interfacial entre os componentes da blenda pode ser obtida [56, 63, 69, 74].

Palierne [56, 63, 69, 74] também propôs um modelo de emulsão que leva em conta a distribuição de tamanho das partículas e as propriedades de interface. Este modelo tem sido amplamente usado para descrever quantitativamente as propriedades viscoelásticas lineares de blendas poliméricas e para derivar a tensão interfacial entre as suas fases [56, 59, 62, 67, 69, 75, 76]. O tempo de relaxação interfacial proposto por Palierne é dado por:

$$\tau = \left(\frac{R_V \eta_m}{4\alpha} \right) \frac{(19K + 16)(2K + 3 - 2\phi(K - 1))}{10(K + 1) - 2\phi(5K + 2)} \quad (2.25)$$

onde R_V é o raio volumétrico médio, dado por $R_V = \Sigma nR_i^4 / \Sigma nR_i^3$.

Em particular, tem-se observado que blendas imiscíveis tem uma maior elasticidade, em um intervalo de baixas frequências, que os componentes individuais da blenda. O maior valor de elasticidade da blenda resulta na presença de um platô secundário na curva do módulo de armazenamento G'

versus a frequência, ω , para baixas frequências, que pode ser usado para inferir na tensão interfacial a partir das propriedades reológicas da blenda [62].

Portanto, basicamente, dois tipos de análises podem ser feitas para determinar a tensão interfacial a partir da resposta reológica de polímeros submetidas a cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes. O primeiro é baseado na comparação entre o módulo complexo da mistura de polímeros com modelos de emulsão, enquanto que o segundo tipo de análise baseia-se na identificação de um tempo de relaxação, correspondendo à relaxação da fase dispersa quando cisalhada, no espectro de relaxação da mistura de polímeros, $H(\tau)$. O espectro do tempo de relaxação pode ser determinado diretamente por cisalhamento oscilatório e está relacionado com G' e G'' conforme mostrado nas equações:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (2.26)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad (2.27)$$

Portanto o espectro de relaxação ($H(\tau)$) pode ser determinado usando a aproximação de Tschoegle [68]:

$$H(\tau) = G' \left[\frac{d \log G'}{d \log \omega} - \frac{1}{2} \left(\frac{d \log G'}{d \log \omega} \right)^2 - \left(\frac{1}{4,606} \right) \frac{d^2 \log G'}{d (\log \omega)^2} \right]_{1/\omega = \tau/\sqrt{2}} \quad (2.28)$$

Através da combinação destas equações é possível obter o espectro de relaxação ponderado ($H(\tau)(\tau)$) com o tempo de relaxação (τ), conforme ilustrado na Figura 2.10. A figura mostra o espectro de relaxação de uma mistura de dois polímeros, que possui uma morfologia de dispersão de gotas. Nota-se três tempos de relaxação: dois correspondentes à relaxação dos dois polímeros formadores da mistura (tempos menores), e um atribuído à relaxação da fase dispersa quando deformada (tempo maior). O valor desse tempo de relaxação é proporcional ao valor da tensão interfacial entre os dois

polímeros formadores da mistura, conforme mostrado nas equações 2.22 (Gramespacher e Meissner) e 2.25 (Palierne).

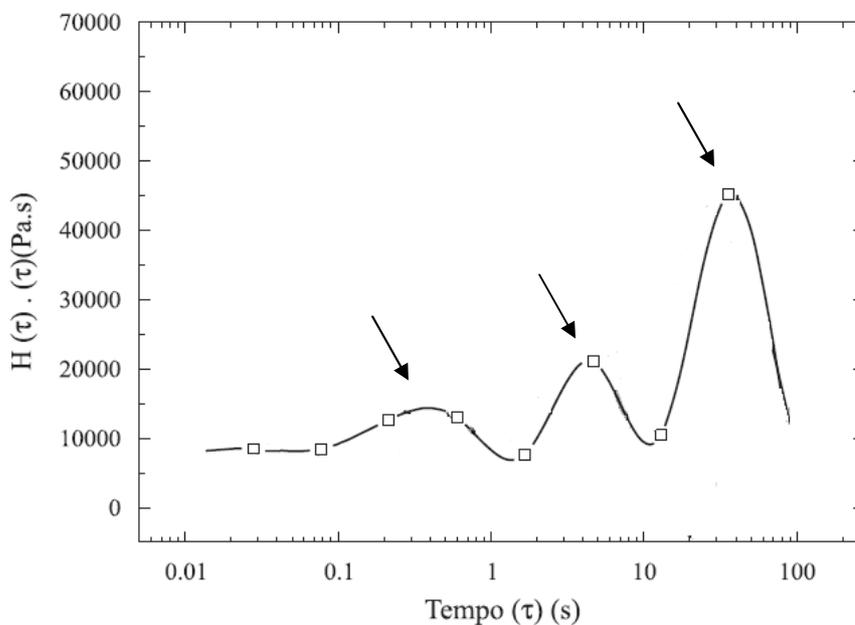


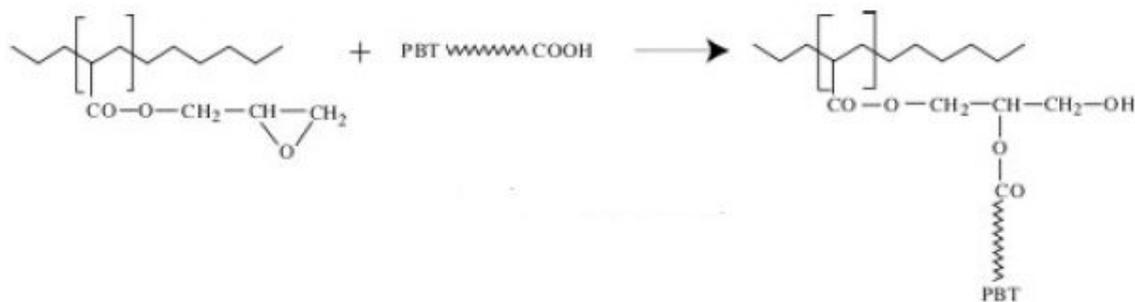
Figura 2.10: Espectro de relaxação ponderado para uma blenda, adaptado da referencia [74].

Na prática os espectros de relaxação podem ser obtidos através de dados experimentais dos módulos dinâmicos (G' e G''), utilizando-se um método de regressão não linear, disponível geralmente nos programas de análise dos reômetros de tensão ou deformação controlada.

2.5 Possíveis reações químicas em blendas contendo PBT e copolímeros com grupos epóxi

Considerando que reações interfaciais em blendas poliméricas podem promover diminuição considerável do tamanho da fase dispersa, os estudos realizados em blendas de PBT/SAN ou PBT/ABS com a adição do terpolímero MGE demonstram fortes indícios da reação entre o PBT e este terpolímero durante o processamento. Vários [16, 22, 77] tipos de reações podem ocorrer quando o sistema PBT/ MGE é processado em altas temperaturas, entre os agrupamentos epoxi contidos no GMA e os grupos terminais do PBT. Hale e

colaboradores [15] sugeriram três tipos de reações possíveis de ocorrer entre o PBT e MGE no estado fundido: reações interfaciais, reticulação (ligações cruzadas) e polimerização. Ambos os grupos terminais das moléculas de PBT, $-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$, podem atuar como nucleófilos que reagem com epóxidos através de substituição nucleofílica, conforme mostrado nas reações 1 e 2, respectivamente. De acordo com Sun e colaboradores [78] a taxa de reação entre os grupos terminais de ácido carboxílico do PBT e o grupo epóxi do MGE é de 10 a 20 vezes maior que entre o grupo final hidroxila e o grupo epóxi. Esta preferência de reação do epóxi com os grupos carboxílicos também foi observado por Hale e colaboradores [15].



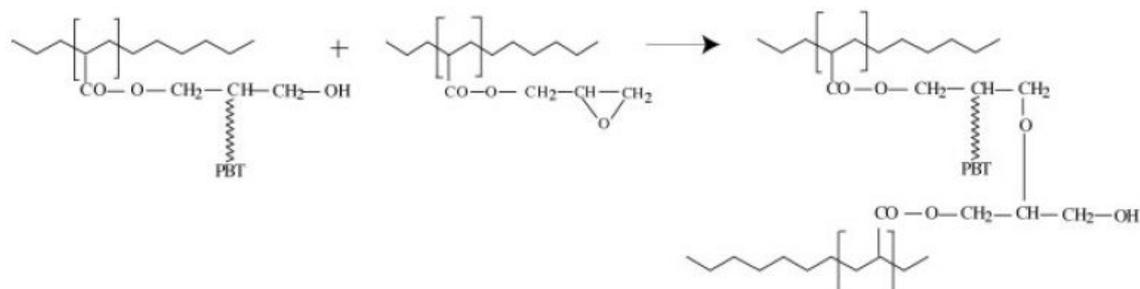
Reação 1



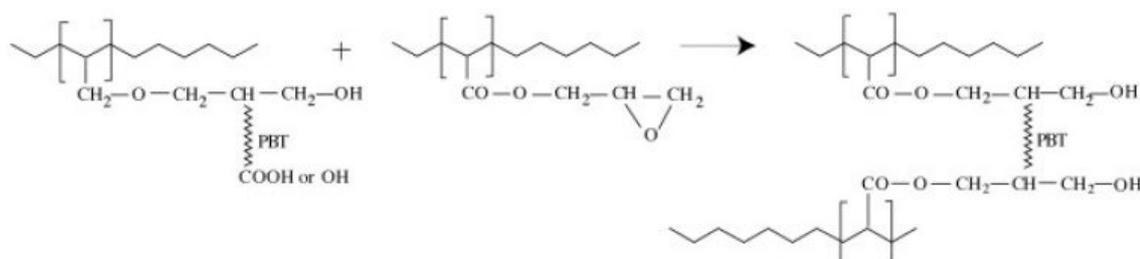
Reação 2

Estas reações estão relacionadas com as reações interfaciais entre o MGE e o PBT que produzem o copolímero de enxerto compatibilizante e são consideradas as principais reações que podem ocorrer entre o PBT e o MGE. Porém, além destas reações, outras competitivas podem também ocorrer durante o processamento da mistura PBT/ MGE no estado fundido. As reações interfaciais geram grupos hidroxila, que podem potencialmente reagir com outros grupos epóxi e causar a reticulação (formação de ligações cruzadas – reação 3). A reticulação também pode ocorrer devido à bifuncionalidade do

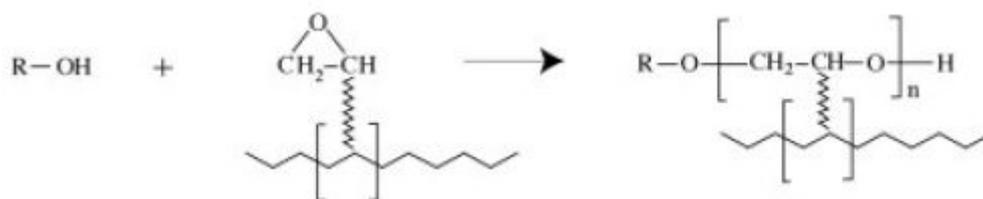
PBT (reação 4). Alguns estudos [15, 77] relatam que a reação de reticulação é mais difícil de ocorrer sob as condições normais de processamento. Contudo, Martin e colaboradores [79] obtiveram evidências experimentais que ambas as reações de reticulação (reações 3 e 4) podem ocorrer. Os grupos epóxi podem também polimerizar via reações de abertura de anel (reação 5).



Reação 3

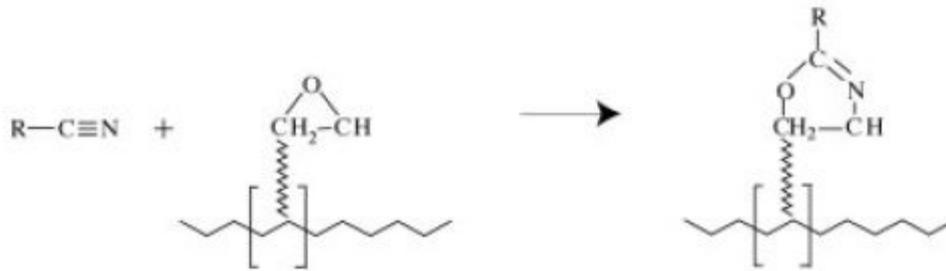


Reação 4



Reação 5

Outras reações são ainda possíveis para o sistema PBT /MGE, quando adicionado à matriz SAN. Neste caso, pode ocorrer a reação entre o grupo epóxi e os grupos nitrila contidos no SAN, na presença de catalisadores ácidos (reação 6). Nitrilas podem também sofrer hidrólise para grupos carboxílicos, os quais podem reagir com os grupos epóxis.



Reação 6

O MGE pode reagir com agentes tensoativos, coagulantes, iniciadores residuais, e aditivos pós-polimerização. Finalmente, traço de metais da catálise da polimerização do poliéster (antimônio, titânio, etc), têm um grande efeito sobre a extensão da reação entre PBT e GMA contido nos copolímeros. Portanto a investigação de resíduos da polimerização no PBT torna-se importante. Mantovani [80] determinou a presença de resíduos de catalisador de titânio, no PBT, utilizando análises quantitativas por espectrofotometria de absorção atômica com atomização em chama e verificou que existe na ordem de 130 ± 10 ppm para três tipos de PBT analisados. Os dados de resíduos de catalisador de titânio são importantes no estudo do comportamento reológico devido às possíveis reações que induzem à degradação térmica dos sistemas, levando à diminuição da viscosidade das blendas estudadas [14]. E ainda influenciam nas reações dos finais de cadeia do PBT com o grupo epóxi, conforme descrito anteriormente.

Conforme descrito anteriormente o terpolímero MGE pode ser miscível com o copolímero SAN, enquanto o grupo epóxi do GMA é capaz de reagir com os grupos carboxílicos dos finais das cadeias do PBT. Desta maneira, em um sistema SAN/PBT como proposto neste trabalho, as propriedades finais do produto, assim como as características reológicas e termodinâmicas da blenda dependerão da miscibilidade entre os copolímeros SAN e MGE e dos tipos de reações ocorridas durante o processo de mistura.

2.6 Propriedade ótica de nanoblendas poliméricas

Para que se obtenha blendas poliméricas transparentes é necessário que efeitos de absorção e espalhamento de luz sejam minimizados [19], a fim de que uma maior intensidade de luz seja transmitida através do material. A intensidade de espalhamento de luz por uma partícula depende de seu tamanho e forma, além da relação entre o seu índice de refração e do meio que ela se encontra imersa. Este fenômeno pode ser descrito por várias teorias, cada uma delas com sua particularidade em relação aos fatores de que dependem o espalhamento da luz para um dado comprimento de onda [19].

2.6.1 Interação entre a luz e polímeros sólidos.

A Figura 2.11 ilustra a interação entre uma amostra polimérica e um feixe de luz incidente sobre ela. Se a superfície da amostra é perfeitamente lisa, o feixe incidente de fluxo Φ_0 é dividido em um raio refletido Φ_r e um raio refratado o qual é transmitido pela amostra em uma direção dada pela lei de Snell. As proporções da energia incidente transportada pelos raios refletidos e refratados são determinadas pelo índice de refração da amostra e pelo ângulo que o raio incidente faz com a superfície normal [81].

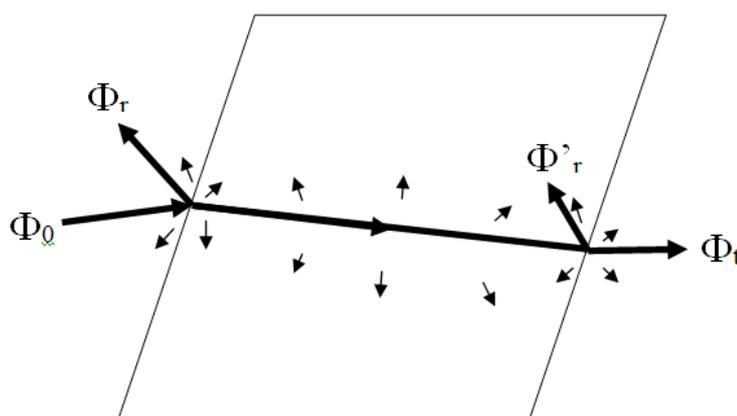


Figura 2.11: A interação de um feixe de luz com uma amostra.

Se a superfície não for perfeitamente lisa, a luz será espalhada por ela, cujos raios se somam aos refletidos e espalhados. Esta é a porção relativa de

luz que é refletida ou retroespalhada de forma difusa, o qual determina o aspecto visual da superfície. Se a luz refletida predominar em relação à espalhada de forma difusa, a superfície terá brilho. Porém, se a luz retroespalhada for a componente majoritária, ela será opaca. Como os raios refratados viajam através da espessura da amostra, suas energias podem ser atenuadas, por dois processos distintos: espalhamento e absorção. Na absorção a energia da luz é convertida em calor.

O segundo mecanismo de atenuação da luz incidente é o espalhamento de luz análogo ao que ocorre na superfície, mas agora causado pela interação da luz com elementos de diferentes índices de refração no interior da amostra. No caso dos polímeros semi cristalinos, ao viajar pelo interior do material, a luz enfrenta um arranjo espacial dos cristalitos que são os agentes espalhadores de luz, por ela ser submetida a uma heterogeneidade dos índices de refração ao longo de sua trajetória. Até os polímeros amorfos não são completamente desprovidos de subestruturas, e tipicamente contém pequenas variações no índice de refração que causam algum espalhamento quando a luz se propaga em seus interiores. Existem outras fontes menos intrínsecas, de heterogeneidade nos plásticos, tais como, espaços vazios ou aditivos, particulados, que também contribuem para o aumento da intensidade de luz espalhada. A intensidade da luz espalhada é simplesmente subtraída do feixe principal e redistribuída ao longo de direções de propagação.

Em geral, o grau de absorção e espalhamento depende do comprimento de onda. Quando um feixe de luz branca atravessa uma amostra, cada um dos comprimentos de onda que a compõe é absorvido diferentemente pelo material, aumentando a sensação de cor [81].

Na extremidade oposta da amostra, algum fluxo de luz Φ_r' é refletido pela descontinuidade do índice de refração, e se a superfície for áspera, um espalhamento adicional irá ocorrer. Ao final de sua trajetória pelo material, um fluxo reduzido Φ_t emerge da amostra. Se as superfícies de entrada e saída forem paralelas, os raios incidentes serão diretamente transmitidos com mesma direção, embora, em geral, haverá um deslocamento lateral.

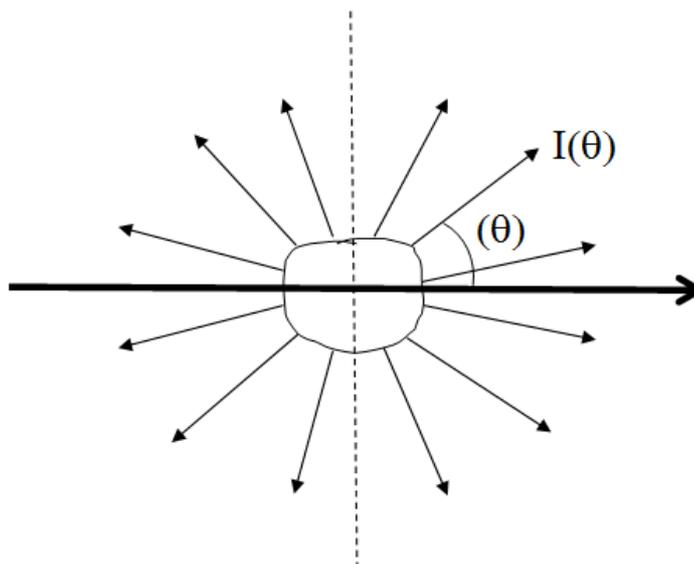


Figura 2.12: Geometria do processo de espalhamento de luz, mostrando o ângulo de espalhamento (θ), e a intensidade, $I(\theta)$, da luz espalhada através do ângulo θ (esquerda: luz retroespalhada; direita: luz espalhada para frente)

A Figura 2.12 mostra um feixe de luz paralelo atingindo uma amostra e sendo espalhado. Se o feixe de luz incidente é não polarizado, e o espalhado tem simetria esférica, então a distribuição da luz espalhada pode ser especificada por um simples ângulo θ , conhecido como ângulo de espalhamento. Por convenção os ângulos de espalhamento estão divididos em intervalos de $0-90^\circ$ para os raios espalhados para frente da amostra e de $90-180^\circ$ são atribuídos ao retroespalhados.

A distribuição direcional do espalhamento de luz está relacionada com o tamanho da entidade espalhadora, quer seja na superfície ou dentro do volume da amostra. Quando o espalhamento da luz for causado por partículas muito menores que o comprimento de onda da luz incidente, é chamado de *espalhamento Rayleigh*. Por outro lado, espalhamento causado por partículas de dimensão semelhante ou maior do que o comprimento de onda de luz é tipicamente tratado pela *teoria Mie* (Figura 2.13). Com relação ao potencial espalhador de luz, as heterogeneidades internas são caracterizadas não somente pelo seu tamanho, mas também pela diferença de índice de refração entre ela e seus arredores, de modo que, em resposta ao aumento de um

desses dois parâmetros (ou ambos), a intensidade da luz espalhada aumenta rapidamente a partir do zero.



Figura 2.13: Modelos de espalhamento de luz em função do tamanho do ente espalhador.

2.6.2 Transmitância em nanoblendas poliméricas – Espalhamento Rayleigh

A transmitância (T) em nanoblendas, como nos outros materiais, é dada lei de Beer-Lambert, de acordo com a equação:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{(-\varepsilon xc)} \quad (2.29)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade da luz incidente, x é o comprimento do caminho óptico, c é a concentração de espécies de absorção, e ε é o coeficiente de extinção molar da luz, que depende das propriedades do material e do comprimento de onda de luz incidente.

No caso onde a *perda por espalhamento* é dominante e o tamanho da partícula é *menor que o comprimento de onda da luz incidente*, a transmitância teórica pode ser estimada usando a teoria de espalhamento Rayleigh, segundo a equação [19, 20]:

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp \left[- \frac{32\pi^4 \phi_p x r^3 n_m^4 \left(\frac{(n_p/n_m)^2 - 1}{(n_p/n_m)^2 + 2} \right)^2}{\lambda^4} \right] \quad (2.30)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz incidente, x é o comprimento do caminho óptico, r o raio da fase dispersa, Φ_p é a fração em volume das partículas dispersas, n_p é o índice de refração da segunda fase e n_m é o índice de refração do polímero matriz. Além do tamanho e concentração das partículas da fase dispersa, a transparência em nanoblendas depende também da relação entre os índices de refração da matriz e da fase dispersa. A literatura mostra que para obtenção de nanoblendas consideradas transparentes, em que o efeito Rayleigh é predominante para a atenuação de luz, a dimensão da fase dispersa deve ser aproximadamente $\lambda/20$ [10, 19, 20]. Se considerarmos o espectro de luz visível com comprimento de onda entre 400 e 770 nm, para obtenção de máxima transparência, as partículas da fase dispersa deveriam possuir dimensões variando, aproximadamente entre, 20 a 40 nm.

Para que o material apresente uma boa transparência o espalhamento de luz na interface, entre a matriz e a fase dispersa, deve ser o menor possível. Através de uma análise mais detalhada da equação 2.30, pode-se notar que o espalhamento pode ser minimizado pela diminuição da diferença entre os índices de refração dos polímeros constituintes da nanoblenda ou pela redução da dimensão da fase dispersa a tamanhos muito menores que o comprimento de onda da luz visível [82].

3 REVISÃO DA LITERATURA

A literatura reporta vários estudos de blendas poliméricas desenvolvidos com PBT e SAN [14, 15], ou o SAN como matriz em copolímeros tipo ABS [15, 17, 26, 45, 51, 83, 84] e AES [16]. Estes estudos mostram claramente que as blendas PBT/SAN são imiscíveis, que suas morfologias são instáveis quando não se utiliza um compatibilizante. Porém a presença de um compatibilizante torna a microestrutura mais refinada com tamanhos de domínios da fase dispersa ABS/AES/SAN menores, melhor dispersos na matriz de PBT, portanto mais estáveis. Estes trabalhos demonstram a eficiência do terpolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidila- acrilato de etila (MMA-GMA-EA ou MGE) como agente compatibilizante nas blendas envolvendo os polímeros PBT e a fase SAN. Estes estudos buscaram tenacificação do PBT [15-17, 26, 37, 84] ou entendimento do comportamento do compatibilizante [15] e reológico [14] das blendas estudadas.

Estudos publicados sobre nanoblendas evidenciam a busca de meios para a obtenção de estruturas nanométricas e estáveis, através dos mais diversos meios e estratégias [6-9, 11, 85-87]. Estudos de propriedades ópticas, ou melhor, propriedade de transparência da matriz polimérica, na grande maioria é feito em nanocompósitos, onde não há o efeito da coalescência [10, 19, 20]. Raras literaturas se propõem a estudar transparência em nanoblendas poliméricas [18, 21] e nunca do sistema proposto por este projeto. Assim, neste tópico serão abordadas as publicações mais relevantes na área de nanoblendas poliméricas.

Blendas poliméricas nanoestruturadas, muito frequentemente, exibem propriedades interessantes que são diretamente atribuídas à presença de entidades estruturais que possuem dimensões em intervalos nanométricos. A morfologia diferenciada desses sistemas implica em um aumento significativo da área e da adesão do contato interfacial entre as fases da blenda, levando a uma melhora significativa das propriedades mecânicas, especialmente do módulo de elasticidade. Ademais as blendas poliméricas nanoestruturadas constituem uma nova classe de materiais com propriedades eletrônicas e

ópticas diferenciadas, que podem ser modificadas através do controle dos métodos de processamento, como extrusão reativa [10, 12].

Em 1999, Hu e colaboradores [7] publicaram resultados de um método desenvolvido para preparar blendas nanoestruturadas de polipropileno (PP) e poliamida 6 (PA6) diretamente em uma extrusora (polimerização e compatibilização *in situ*). A técnica consiste na polimerização de um monômero de PA6 em uma matriz de PP. Para iniciar o crescimento das cadeias de PA6 foi adicionado um “iniciador” para agir como centros de crescimento da PA6, garantindo a formação de um copolímero enxertado (PP/PA6), resultando em blendas compatibilizadas de PP/PA6. O tamanho de partículas da fase dispersa (PA6) obtido foi entre 10 e 100 nm, o qual não poderia ter sido alcançado, segundo os autores, por processamento de blendas de polímero fundido através do método convencional. Por isso, os autores julgam que este trabalho seja uma base (referência) para explorar o potencial destes materiais.

O estudo de Chan e colaboradores [86], em 2003, demonstra que a polimerização em espaço confinado de dois monômeros por duplas de sítios catalíticos é um efetivo meio para a síntese de blendas de polietileno/poliestireno com dispersão em escala nanométrica. Adequados catalizadores/iniciadores são sequencialmente colocados sobre a superfície dos mesoporos de silicato. Os dois sistemas catalíticos são expostos a dois monômeros simultaneamente para gerar a blenda polimérica. A dupla catalisação neste método de polimerização oferece sítios ativos independentes durante a polimerização nos mesoporos com dimensão de cada poro de aproximadamente 6 nm. A dispersão regular de um polímero no outro os autores atribuem possivelmente ao efeito de combinação da alta atividade do catalisador e diferentes taxas de terminação de cadeia para os dois processos e obtêm domínios de poliestireno de 50 a 150 nm na matriz de polietileno.

Ji e colaboradores (2005) [6] apresentaram um estudo onde adotaram o método de polimerização e compatibilização *in situ* para preparar a nanoblenda de poli(óxido de fenileno)/ poliestireno/ poliamida 6 (PPO/PS/PA6). Polimerização aniônica de abertura de anel da *ε*-caprolactama foi realizada na presença de PPO e PS. As cadeias de PS sustentaram os grupos de

metacrilato de metila (MMA) que agiram como macroativadores para iniciar o crescimento das cadeias de PA6 a partir das cadeias de PS formando um copolímero enxertado de PS e PA6 (no qual os segmentos PS e PA6 representaram 49,2 e 50,8 % em massa respectivamente) e o PA6 puro simultaneamente. O PPO é miscível com o PS, assegurando a miscibilidade do copolímero em ambas as fases da blenda. Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, os autores identificaram que uma parte do copolímero ficou concentrada na região interfacial PPO-PA6, o que proporcionou a redução da dimensão da fase dispersa até valores inferiores ao limite de 100 nm.

Li e colaboradores [87], em 2006, mostraram um estudo de blendas poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) / poliamida 11 (PA 11) nanoestruturadas em várias composições. As blendas foram preparadas em uma extrusora utilizando alto e baixo cisalhamento (1200 e 150 rpm). A morfologia lamelar das nanoblendas, constituídas de dois componentes cristalinos, foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de raios X de baixo ângulo com temperatura variável (SAXS). As blendas processadas a baixo cisalhamento apresentaram morfologia microestruturada, enquanto que as blendas processadas, sob alto cisalhamento, apresentam uma morfologia curiosa que chamam de domínio-no-domínio, onde obtiveram partículas de PVDF com tamanho de 1 a 2 μm , dispersas na matriz de PA11 e ainda dentro desta fase de PVDF estão precisamente dispersas partículas de PA11 da ordem de 20 a 100 nm. À temperatura ambiente, foi detectada uma melhora na miscibilidade das blendas nanoestruturadas, via SAXS. Quando a nanoblenda foi recozida a uma temperatura entre os pontos de fusão do PA11 e do PVDF, as cadeias moleculares de PVDF difundiram gradualmente para dentro da região interlamelar do PA11, que levou a um novo pico de espalhamento. A taxa deste processo de difusão depende da temperatura de recozimento, e o processo de difusão foi acelerado pelo aumento da temperatura.

Ainda em 2005, Alam e colaboradores [85] publicaram um estudo utilizando também a polimerização aniônica via abertura de anel de monômeros cíclicos na presença de um pré-polímero fundido. Estudaram um

método de polimerização *in situ* de carbonatos macrocíclicos na presença de uma matriz de PP enxertado com anidrido maleico (*mPP*) e um compatibilizante com superfície ativa (ou seja, PC enxertado na cadeia principal do *mPP* gerado *in situ*) para produzir blendas micro e nanoestruturadas de PC (policarbonato) disperso em uma matriz de PP (polipropileno). Dois métodos de processamento diferentes foram adotados, reômetro de torque e extrusora dupla rosca. Variaram condições de processamento, como temperatura e tempo de processamento, rotação da rosca, e ainda concentração de carbonato macrocíclico. O estudo revelou que, para estas blendas, a morfologia da fase de policarbonato é altamente dependente das especificidades das condições de preparação da amostra, em particular a composição e temperatura da mistura. Para certa condição específica de composição e processamento foi possível produzir nanoblanda com dispersão elipsoidal e uniforme de PC com dimensão média de 210x150 nm. Sob as condições de síntese e processamento utilizadas, a morfologia cristalina da fase PP mostrou-se praticamente independente do tempo de mistura, taxa de cisalhamento (ou RPM da rosca), apresentando domínios de tamanho aproximadamente igual a 16 nm. Porém, mudando a composição da blenda e temperatura de processo o tamanho destes domínios diminuem para 10 nm.

A investigação de nanopartículas de poliestireno (PS) confinadas em uma matriz de poli (metacrilato de butila) (PBMA) foi realizada por Rharbi, e mais publicada em 2008 [8]. O estudo descreve a influencia do tamanho das nanopartículas esféricas de PS na temperatura de transição vítrea da blenda. O PBMA (56 nm) e dPS (poliestireno deuterado) foram preparados usando polimerização em emulsão e para comparação utilizaram também blendas preparadas através do método de *spin coating* obtendo-se filmes finos em ambos os casos. As partículas de PBMA foram reticuladas a 10% durante a polimerização usando etileno glicol de metilacrilato. O tamanho das partículas de PS foi controlado através da adição de certa quantidade do surfactante sulfato dodecil de sódio na reação, obtendo partículas de 27 a 130 nm. Observou-se uma tendência de redução da Tg com a redução do diâmetro das

partículas de PS a diâmetros abaixo de 50 nm, para ambos os processos de preparação adotados.

Li e colaboradores [9], em 2008, publicaram um estudo a respeito de blendas nanoestruturadas de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) e borracha acrílica (ACM) preparadas em um misturador Brabender, com várias concentrações de ACM. A morfologia e as propriedades das nanoblendas foram investigadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e análises dinâmico-mecânica (DMA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia óptica polarizada (POM). Observou-se que a ACM foi precisamente dispersa na matriz de PVDF com tamanho de partícula menor que 100 nm para concentrações até 3% em massa de ACM e tamanho de 100 a 200 nm para concentrações até 10%, evidenciando que ocorre um aumento no diâmetro da fase dispersa com o aumento da concentração. A resistência ao impacto e alongamento na ruptura das nanoblendas aumentou consideravelmente adicionando pequena quantidade de ACM, enquanto houve apenas uma pequena diminuição no módulo, comparando com PVDF puro. Os resultados da investigação indicaram que os domínios de ACM nanodispersados não apenas assumiram o papel de agente tenacificador do PVDF, mas também aumentou significativamente a velocidade de cristalização e reduziu o tamanho dos esferulitos do PVDF, o que também contribuiu significativamente para o aumento na resistência ao impacto e alongamento na ruptura. Os autores afirmaram ser o primeiro relato de obtenção de nanoblendas através da rota de simples mistura dos polímeros fundidos.

Diferentes estratégias de compatibilização da blenda imiscível poliestireno (PS) /policaprolactona (PCL) (80/20% em massa), foi estudada por Kim e colaboradores [11]. Quatro diferentes copolímeros S (estireno) / SH (hidroxiestireno) foram sintetizados por polimerização radicalar controlada seguida de hidrólise. As unidades de SH ao longo do copolímero são capazes de formar pontes de hidrogênio com grupos carbonilas dispersos nos domínios da PCL. As misturas foram preparadas de formas diferentes: em 2 etapas, uma de mistura em solução seguido de um processo de mistura fundida, utilizando-se um copo misturador com rotor, com três bolas de aço no copo para

assegurar intensa mistura ou apenas o processo de mistura fundida foi adotado. A compatibilização depende da composição e da sequência de distribuição dos domínios S/SH no copolímero. Para as blendas preparadas em 2 etapas com 2 e 5% em massa de compatibilizante apresentando blocos simétricos de S e SH, obteve-se um diâmetro médio das partículas de PCL de 390-490 nm e 90-110 nm, respectivamente. Devido ao confinamento em nanoescala dos domínios da PCL combinado com os efeitos da ponte de hidrogênio, a nanoblenda compatibilizada exibiu uma drástica redução na cristalizabilidade da PCL. Diferentes comportamentos foram observados para as outras blendas preparadas. Isso indica que a supressão da cristalização da PCL de blendas compatibilizadas PS / PCL com a adição de copolímeros S / SH é afetada não só pelo tamanho dos domínios de PCL, mas também pelos detalhes da ligação de hidrogênio entre as unidades de HS ao longo do copolímero e das unidades de PCL.

Lumlong e colaboradores [18] estudaram a morfologia do sistema PBT/SAN utilizando um sistema composto de um aparato de placas paralelas onde a taxa de cisalhamento era variada em função do raio de rotação das placas. Neste trabalho, eles variaram toda a faixa de composição da blenda binária PBT/SAN e verificaram que, em determinadas composições, nas quais o copolímero SAN desempenhava o papel de matriz, uma mudança na opacidade do material ocorria para determinadas faixas de taxa de cisalhamento, isto é, em determinadas distâncias radiais o material apresentava-se opaco e em outras translúcido (Figura 3.1a). Eles verificaram, pela análise das morfologias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, que em determinadas faixas de taxas de cisalhamento ocorria uma redução do tamanho das partículas (Figura 3.1b). Portanto a translucidez era devido à fina morfologia de fase dispersa, e que não poderia ser explicada simplesmente pelo efeito de viscosidade. Entretanto, os autores não explicaram o que poderia causar o efeito da existência de, em determinadas faixas de taxas de cisalhamento, haver uma distribuição de tamanhos de fase dispersa mais refinada.

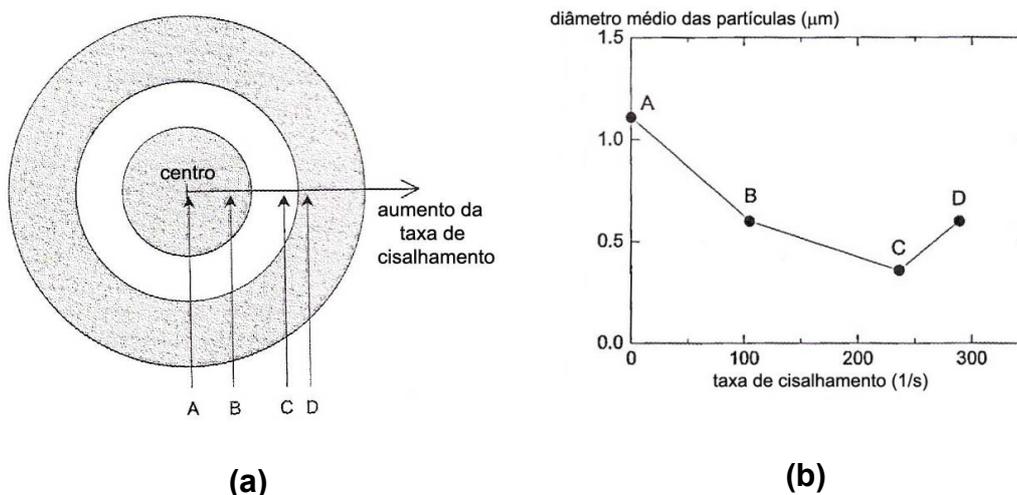


Figura 3.1: (a) Representação esquemática da blenda SAN/PBT (80/20) apresentando regiões opacas (A, B e D) e regiões translúcidas (C). (b) Tamanho das partículas médias em função da taxa de cisalhamento radial [18].

O desenvolvimento de blendas elastoméricas transparentes polipropileno isotático (PP) e copolímero tribloco estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS) foi publicado por Ahmad e colaboradores [21] em 2010. Prepararam várias blendas, com diferentes viscosidades dos componentes, com composição em massa variando entre 10 e 70% de SEBS, em extrusora dupla rosca e posterior injeção das misturas para obtenção dos corpos de prova para caracterização mecânica e óptica. As blendas derivadas dos polímeros PP e SEBS com alto índice de fluidez exibiram excelente transparência associada à boas porcentagens de alongamento e processabilidade. O estudo mostrou que a razão de viscosidade dos componentes e a porcentagem do SEBS na blenda exercem considerável influência na diferença entre os índices de refração dos componentes da blenda, nas propriedades mecânicas, na porcentagem de cristalinidade do PP (diminui com o aumento de SEBS) e no tamanho dos esferulitos (diminui nas blendas dos componentes de baixa viscosidade). Estes últimos influenciam no espalhamento da luz incidente e consequentemente na transparência da blenda. Para a blenda preparada com os polímeros com alto índice de fluidez, na concentração de 30 % de PP e 70% de SEBS, obteve-se tamanho da fase SEBS da ordem de 10 nm e a melhor transparência, superando a do PP puro.

Diversas estratégias são adotadas para obter partículas nanodispersas em uma matriz polimérica. É consenso que a utilização de agente compatibilizante é fundamental para suprimir o efeito da coalescência e reduzir a tensão superficial, podendo assim diminuir a dimensão da fase dispersa. Porém a postura mais comumente adotada para a obtenção de partículas nanométricas, conforme apresentado nesta revisão, é limitar o crescimento da fase dispersa em meios confinados ou através da polimerização *in situ* sob meio cisalhante. Segundo os autores seria difícil conseguir resultado semelhante caso a quebra das partículas fosse necessária. Porém, nanodomínios foram obtidos por Li [9, 87] e colaboradores em dois estudos distintos por meio da cominuição das partículas da fase dispersa sob alto cisalhamento e também por Ahmad e colaboradores [21]. Este último apresenta ainda a confirmação de que é possível se obter blendas transparentes mesmo quando uma das fases da blenda é opaca, ficando na dependência da dimensão da fase dispersa a tamanhos bem abaixo do comprimento de onda da luz incidente, conforme se pretendeu neste projeto de doutorado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de copolímero estireno - acrilonitrila (SAN) e dois tipos de poli(tereftalato de butileno) (PBT), cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 4.1 . Os polímeros PBT e SAN são produtos comerciais, fornecidos pela SABIC Innovative Plastics (Valox 315 e Valox 325) e BASF (Luran 358N e Luran 378P), respectivamente. A Tabela 4.1 apresenta as principais características destes produtos.

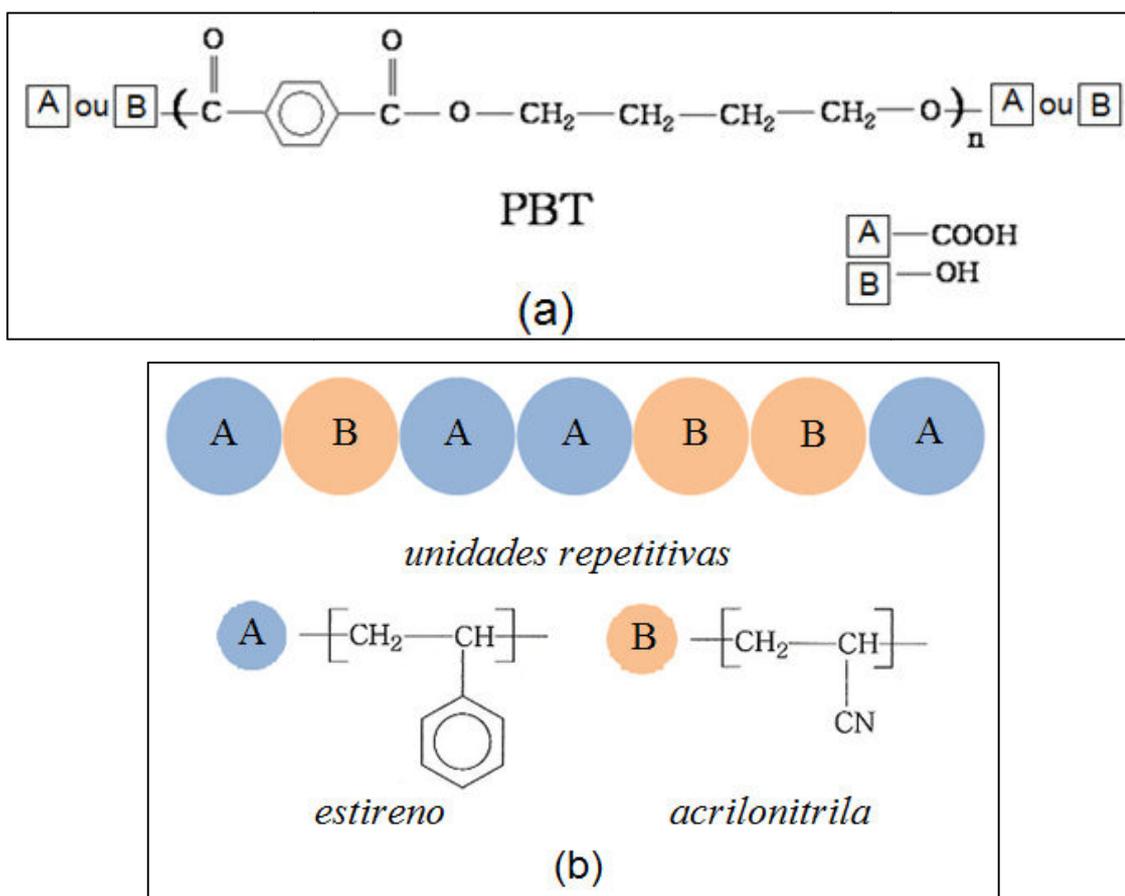


Figura 4.1: (a) Estrutura química do poli(butileno tereftalato) (PBT) e (b) Estrutura química do copolímero aleatório poli (estireno-co-acrilonitrila) (SAN).

Tabela 4.1: Características dos polímeros utilizados neste trabalho

SAN		PBT	
Luran 358N	Luran 378P	Valox 315	Valox 325
<i>MFI (g/10min)^a</i>			
7,5±0,13	6,4±0,02	7,9±0,09	14,0±0,31
<i>M_n (g/mol)^b</i>		<i>M_n (g/mol)^c</i>	
107442	77055	42214±736	39174±1333
<i>M_w/M_n</i>		[COOH] ^e (meq/kg)	
1,46	1,58		
<i>% AN^d</i>			
24	33,3	45,3	45,8
<i>Índice de Refração^f</i>			
1,57		-	

^a Obtido segundo a norma ASTM 1238 (3,8 kg and 230°C);

^b obtido por SEC

^c obtido por viscosimetria de soluções diluídas [90]

^d % em massa, determinado por análise elementar

^e determinado por titulação [91]

^f SAN [88]

Além destes polímeros comerciais, na preparação das blendas deste trabalho também foram utilizados terpolímeros acrílicos de metacrilato de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MMA-GMA-EA), chamado neste trabalho de MGE e possui estrutura química conforme a Figura 4.2. Sua síntese será descrita na próxima seção e suas características mostradas em RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os monômeros GMA (metacrilato de glicidila) e EA (acrilato de etila) foram fornecidos pela Sigma-Aldrich e apresentam elevada pureza (99%). O MMA (metacrilato de metila) foi fornecido pela empresa Sheet Cril. Como inicializador da reação do processo de síntese do terpolímero utilizou-se o azobisisobutironitrila – AIBN de nome comercial Vazo 64 que foi fornecido pela DuPont Brasil.

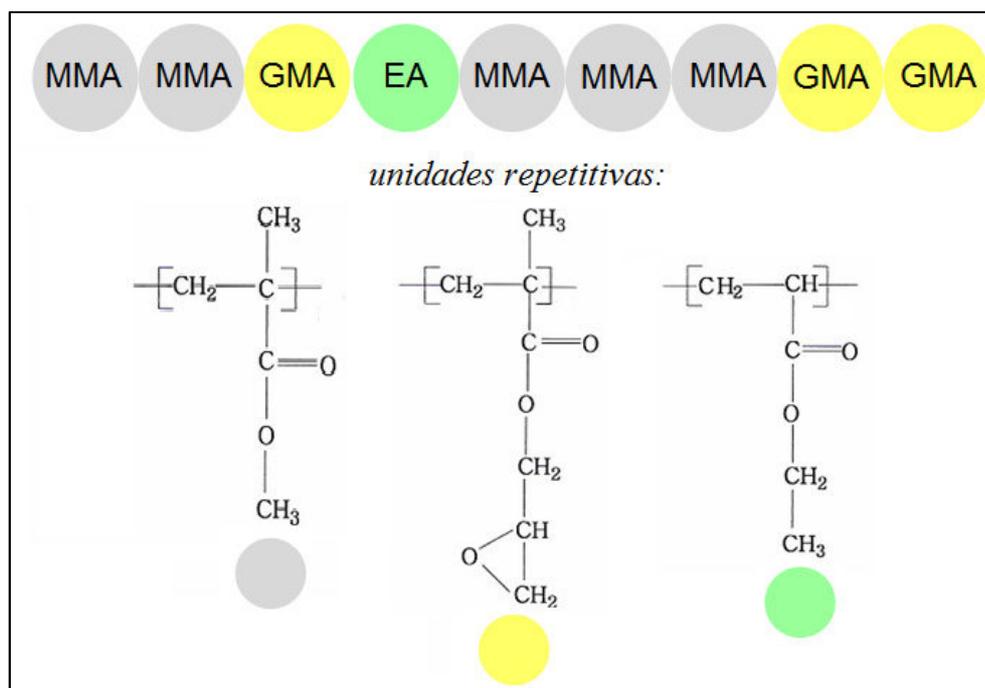


Figura 4.2: Estrutura química do terpolímero aleatório MGE

4.2 Métodos

Para uma seleção apurada da melhor condição de processamento das blendas e da condição de síntese do compatibilizante mais adequada, foi realizado um estudo prévio em um reometro de torque. Um breve resumo da metodologia adotada durante esta primeira etapa do estudo é apresentada no fluxograma da Figura 4.3. E a metodologia adotada a partir daí, para a produção das nanoblendas, segunda etapa deste estudo, é apresentado na Figura 4.5.

Algumas técnicas de caracterização foram utilizadas tanto na etapa 1, quanto na etapa 2, e os mesmos parâmetros foram adotados. Por isso, este item será apresentado por método de caracterização.

4.2.1 Síntese dos copolímeros acrílicos – compatibilizantes (MGE^x_y)

A literatura traz que uma maior eficiência de compatibilização será alcançada com uma condição de alta mobilidade e/ou difusividade das moléculas do copolímero durante a extrusão reativa. Para isso é necessário

uma redução na massa molar do MGE, em relação a média da massa molar que este grupo de pesquisa tem obtido com a polimerização em massa ($M_w \sim 80000$ a 99000 g/mol). Hale e colaboradores [15] tentaram obter o copolímero através de processos de polimerização controlada como em solução e emulsão, porém obtiveram um copolímero reticulado. Desta maneira, tem-se que obter um controle de massa molar via polimerização em massa.

Neste trabalho se utilizou copolímeros acrílicos, como compatibilizantes, como já mencionado anteriormente, sintetizados a partir dos monômeros metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA). O monômero MMA, fornecido pela empresa Sheet Cril, foi destilado sob vácuo, a temperatura de 35°C e armazenado em congelador em vidros âmbar. Os monômeros GMA e EA foram utilizados como fornecido, por ter pureza elevada ($>98\%$). O inicializador AIBN foi purificado por recristalização em etanol absoluto (SYNTH).

A síntese dos compatibilizantes das blendas, designado como MGE, foi realizada através da polimerização em massa, com reação de alta conversão ($\sim 80\%$). Os copolímeros formados podem ser essencialmente aleatórios, pois a relação de reatividade entre os monômeros MMA e GMA é próxima (reatividade do MMA = $0,80 \pm 0,015$ e reatividade do GMA = $0,70 \pm 0,015$) [16]. Variou-se a concentração de iniciador na síntese, utilizando-se 1,5; 3,0; 4,5 e 6,0g de AIBN em 100 ml de solução formada a partir da porcentagem em massa de 88% de MMA; 10% de GMA e 2% de EA. Os monômeros e o iniciador foram misturados em sacos de polipropileno. O saco foi então selado por aquecimento e introduzido dentro de outro saco, também selado, para garantir que não houvesse vazamentos. As sínteses foram realizadas em um banho a $60^\circ\text{C} \pm 2$, por 1 hora na presença ou não de ultrassom para cada uma das concentrações do AIBN. O banho de ultrassom é da marca ATCP do Brasil, modelo DSW 50x30AE. A utilização do banho de ultrassom, com frequência de 25 kHz, foi devido ao fato que à medida que a polimerização ocorre e a concentração do polímero aumenta, a reação de competição de despolimerização torna-se cada vez mais significativa. Desta forma, pretendeu-se avaliar a ocorrência da degradação do copolímero e como efeito uma

redução na massa molar do compatibilizante, causada por ondas ultrassônicas, além de garantir uma homogeneidade entre os monômeros durante a síntese. O copolímero obtido na forma de bolachas foi retirado do saco plástico e deixado em capela de ar circulante por 24 horas. Após estas etapas, foi moído criogenicamente e então seco, inicialmente em estufa de ar circulante a 50 °C por 24 horas e depois em estufa a vácuo a 60°C, para serem utilizados no misturador Haake, ou 100°C para serem utilizados na extrusora, por 7 dias, com o objetivo de extrair os monômeros residuais do processo de síntese.

Neste trabalho os copolímeros foram designados como **MGE^x_y**, onde **x** é a quantidade do iniciador, em gramas, colocada antes da reação e **y** corresponde ao uso de ultrassom durante a polimerização. Quando **y = S** a polimerização ocorreu em banho sem a presença de ultrassom, já quando **y = C** houve a presença de ultrassom durante a reação.

4.2.2 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) – Determinação da massa molar e distribuição de massa molar dos polímeros

Os copolímeros sintetizados e os dois grades de SAN, utilizados neste trabalho, foram caracterizados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em baixa temperatura, através do fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução. Todas as amostras foram solubilizadas em tetrahydrofurano (THF grau HPLC). Após algumas horas as mesmas foram filtradas em filtro de 0,45 µm e em seguida injetadas a 40 °C num cromatógrafo da marca PolyAnalytik com triplo detector (índice de refração, viscosimetria e espalhamento de luz). O volume de injeção foi de 100 µL e a vazão 1 mL/min. Estas análises foram realizadas pela empresa Flow Science. O objetivo deste ensaio foi determinar os valores das massas molares numérica média (M_n), ponderal média (M_w), z média (M_z) e a massa molar no pico da curva de distribuição (M_p), polidispersividade (M_w/M_n). Por se tratar de um equipamento com tripla detecção, ainda foi possível, através desta técnica, determinar o raio hidrodinâmico e a viscosidade intrínseca dos materiais analisados.

4.2.3 Viscosimetria de soluções diluídas – Determinação da massa molar numérica média do PBT

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ para os dois tipos de PBT foi determinada utilizando um equipamento da marca Quimis, modelo Q 303M26 e um viscosímetro tipo Ubbelohde 1C. Para isso utilizou-se uma mistura de 60% (em massa) de fenol e 40% de 1,1,2,2- tetracloroetano como solvente.

A partir dos polímeros secos em estufa a 60 °C foram preparadas soluções de concentração 0,5 g/dL. As amostras foram dissolvidas sob agitação a 85°C por 5 min.

As medidas de tempo de escoamento tanto do solvente quanto das soluções foram feitas a uma temperatura de 30°C.

A massa molar numérica média do PBT foi determinada através das seguintes equações [14]:

$$\eta_r \cong \frac{t}{t_0} \quad (4.1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (4.2)$$

$$[\eta] = \left(\frac{1}{c}\right) \sqrt[3]{(3 \ln \eta_r + 1,5\eta_{sp}^2 - 3\eta_{sp})} \quad (4.3)$$

onde η_r é a viscosidade relativa, η_{sp} é a viscosidade específica e c é a concentração da solução.

A correlação entre as massas molares numéricas médias, M_n , e as viscosidades intrínsecas foi obtida a partir da relação estudada e determinada por Borman para o PBT [89]:

$$[\eta] = 1,166 \times 10^{-4} M_n^{0,871} \quad (4.4)$$

4.2.4 Análise elementar CNHS-O - Determinação da composição química do copolímero SAN

A porcentagem de acrilonitrila nos copolímeros SAN foi obtida através da determinação da concentração de nitrogênio neste material. Para isso fez-se o uso de um analisador elementar CNHS-O da marca CE Instruments, modelo EAGER 200.

A partir da massa molar do nitrogênio e do mero da acrilonitrila (C_3H_3N), respectivamente 14 e 53 g/mol, é possível estabelecer a equação 4.5, onde a porcentagem de nitrogênio é fornecida pela análise elementar [14, 32].

$$\% \text{ Acrilnitrila} = \frac{\% N \times 100}{26,42} \quad (4.5)$$

4.2.5 Titulação – Determinação da concentração de grupos carboxílicos nos finais de cadeia do PBT

A titulação dos grupos finais ácidos carboxílicos foi realizada em álcool benzílico como descrito por Pohl [90]. Para isso os tipos de PBT foram moídos criogenicamente até atingir uma granulometria de aproximadamente 20 mesh. Um grama de PBT seco foi dissolvido em 10ml de álcool benzílico sob refluxo (temperatura de ebulição do álcool benzílico = 205°C). A solução foi resfriada em água e depois foi adicionado 20ml de clorofórmio e titulada por 0,1M NaOH em álcool benzílico com fenolftaleína (2 gotas) como indicador. Um branco foi previamente titulado com 10ml de álcool benzílico e 20ml de clorofórmio. A concentração do ácido carboxílico é dada pela equação:

$$[\text{COOH}] = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_0}{m_{\text{PBT}}} \times 10^4 [\text{NaOH}] \quad (\text{meq/kg}) \quad (4.6)$$

onde V_{NaOH} é o volume da solução de álcool benzílico com NaOH que é gotejado no PBT solubilizado em álcool benzílico com clorofórmio até o ponto de viragem e m_{PBT} é massa do PBT.

4.2.6 Ressonância magnética nuclear (RMN) – *Determinação da concentração de grupos GMA nos copolímeros*

A ressonância magnética de próton (^1H NMR) além de proporcionar importantes informações sobre a estrutura molecular do copolímero MGE, preparado pelo processo de polimerização em massa a partir dos monômeros MMA, GMA e EA, permitiu determinar a concentração molar de GMA incorporado após a síntese.

Através das áreas dos picos 3,6 ppm (grupos CH_3 do MMA) e 3,2 ppm (prótons do GMA), foi possível determinar a concentração molar de GMA através da equação:

$$[\text{GMA}]_{\text{mol}} = \frac{A_{3,2}}{A_{3,2} + (A_{3,6}/3)} \quad (4.7)$$

onde $A_{3,2}$ é a área sob a banda referente ao próton do GMA no espectro de RMN e $A_{3,6}$ corresponde à área sob a banda referente aos grupos CH_3 do MMA no espectro de RMN. Assim, a equação (4.8) estabelece a porcentagem mássica de GMA.

$$\% \text{GMA} = \frac{[\text{GMA}]_{\text{mol}} \times M_{\text{GMA}}}{([\text{GMA}]_{\text{mol}} \times M_{\text{GMA}}) + (\text{MMA}_{\text{mol}} \times M_{\text{MMA}})} \times 100 \quad (4.8)$$

onde $[\text{GMA}]_{\text{mol}}$ e $[\text{MMA}]_{\text{mol}}$ correspondem a concentração molar do GMA e do MMA no copolímero sintetizado; M_{GMA} e M_{MMA} são as massas molares dos monômeros GMA e MMA, respectivamente.

Foram obtidos espectros de ^1H NMR para os monômeros MMA, GMA e EA puros e também para o copolímero MGE, sintetizado em diferentes condições. Para isso utilizou-se um equipamento de marca BRUKER, modelo ARX 400 (400 MHz para frequência do hidrogênio). Como solvente de ressonância utilizou-se o clorofórmio deuterado (CDCl_3) e como referência para a atribuição dos sinais, utilizou-se o TMS (tetra metil silano), que por ser um composto altamente blindado apresenta deslocamento químico bastante baixo, representado pelo sinal em 0,0 ppm.

4.2.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) – Determinação da presença de monômeros residuais

Utilizou-se espectroscopia no infravermelho (FTIR) para caracterizar os polímeros puros SAN e PBT e para confirmar as estruturas moleculares geradas durante a síntese, além da presença ou não de monômeros residuais. Os copolímeros foram solubilizados sob agitação em clorofórmio, uma camada da solução foi posta sobre uma lâmina de vidro. O solvente foi evaporado e os filmes finos retirados do vidro e armazenados. As análises foram feitas em um equipamento da marca Nicolet modelo 4700 e o espectro resultante foi obtido pelo acúmulo de 32 espectros.

4.2.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de DSC dos copolímeros acrílicos foi realizada em um equipamento da marca Mettler Toledo modelo DSC882. As amostras foram submetidas a dois ciclos de aquecimentos e um de resfriamento à taxa de 10 °C/min e temperatura variando de 0 a 200 °C.

Já a caracterização das propriedades térmicas dos polímeros puros e das blendas extrudadas foi realizada em um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q 100. Em cada corrida, as amostras foram aquecidas a partir de 25°C, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 250 °C. Fez-se então uma isoterma nesta temperatura por 3 minutos e resfriou-se as amostras a 10 °C/min até 25 °C. Em seguida iniciou-se o segundo aquecimento nas mesmas condições do primeiro.

O grau de cristalinidade do PBT foi calculado através da equação 4.9. Considerou-se o valor de $\Delta H = 142$ J/g como o calor de fusão de um polímero de PBT hipoteticamente 100% cristalino [91].

$$\chi_C \% = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%cristalino}} \quad (4.9)$$

onde χ_C é o grau de cristalinidade do polímero e ΔH_f é o calor de fusão da amostra obtida por DSC.

4.2.9 Termogravimetria (TG)

As análises termogravimétricas dos copolímeros acrílicos e dos concentrados (PBT+MGE) preparados via extrusão foram realizadas com o auxílio de um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q500, utilizando uma razão de aquecimento de 10 °C/min. O intervalo de temperatura foi de 30 a 600 °C, sob atmosfera de ar sintético.

4.2.10 Processamento das Blendas

4.2.10.1 Reometro de Torque – Estudo preliminar

Os materiais puros e as blendas foram processadas em um reômetro de torque tipo Haake Rheocord 300p, com câmara Rheomix 600p e rotores roller rotors. A câmara de mistura foi preenchida até 70% da sua capacidade máxima de 69 cm³. Os ensaios tiveram 10 minutos de duração, a temperatura de 220 °C e velocidade dos rotores de 60 rpm. Para esta etapa do estudo selecionou-se apenas um dos 2 tipos de SAN e PBT propostos neste projeto. O SAN utilizado foi o Luran 358 e o PBT utilizado foi o Valox 325. Os materiais foram previamente secos em estufa à vácuo por 15 horas. Para todas as misturas utilizou-se temperatura da câmara como 240°C, tempo de mistura igual a 10 minutos e velocidade dos rotores de 50 rpm, o que impõe ao fluxo uma taxa de cisalhamento máxima de 68 s⁻¹.

Com a finalidade de analisar a reatividade dos copolímeros acrílicos (MGE) com os poliésteres termoplásticos (PBT) através da reometria de torque, assim como o comportamento viscoso dos materiais reativos quando incorporados à matriz SAN, foram adotadas duas abordagens diferentes para o processamento das blendas.

Em uma primeira estratégia de mistura, todos os componentes das blendas foram adicionados simultaneamente ao reometro, em uma única etapa. Os grupos epóxi do compatibilizante (MGE) podem reagir com as carboxilas ou hidroxilas do PBT. Assim, nesta primeira etapa foi decidido analisar o comportamento reológico das blendas com 3, 5 e 7% em massa do

compatibilizante nas blendas (**z**). A porcentagem da fase dispersa PBT foi mantida constante em 3% em massa para todas as blendas e a porcentagem da matriz SAN variou de acordo com a porcentagem do MGE. Este procedimento foi realizado para cada um dos compatibilizantes sintetizados com 1,5; 3,5 e 4,5 g de AIBN. As blendas geradas a partir deste procedimento foram designadas como **SAN+PBT+z_MGE^x_y**. A composição destas blendas é mostrada na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Porcentagem em massa dos componentes das blendas processadas em uma única etapa .

	SAN358 (%)	PBT325 (%)	MGE^x_y (%)
SAN+PBT+3_MGE ^x _y	94	3	3
SAN+PBT+5_MGE ^x _y	92	3	5
SAN+PBT+7_MGE ^x _y	90	3	7

Após 10 minutos, o reômetro foi aberto, a amostra rapidamente foi retirada de dentro da câmara e mergulhada em nitrogênio líquido para preservar a morfologia das blendas. Este procedimento foi igualmente realizado para a estratégia descrita a seguir.

A segunda abordagem de mistura adotada apresentou duas alterações em relação a primeira etapa: mistura em duas etapas e proporção molar dos componentes reativos (MGE e PBT). Primeiramente, foi realizada uma mistura com os componentes reativos da blenda, MGE e PBT. Manteve-se a porcentagem de fase dispersa PBT em 3% em massa na blenda SAN/PBT e variou-se a proporção molar dos grupos reativos carboxílicos e hidroxilas dos finais de cadeia do PBT em relação ao dos grupos epoxi do MGE, nas proporções de 1:2; 1:3 e 1:10, respectivamente. A reatividade foi observada primeiramente misturando PBT+MGE, dando origem às misturas reativas, representadas por **PBT/z_MGE^x_y**, onde **z** é a porcentagem molar do compatibilizante na mistura reativa (2, 3 ou 10) e posteriormente a mistura obtida foi incorporada ao SAN, originando as blendas **BL/z_MGE^x_y**, onde **BL** corresponde à blenda originada a partir das misturas reativas incorporadas ao

SAN e o **MGE^x_y** corresponde ao compatibilizante utilizado em cada blenda. Para este estudo considerou-se as faixas de massas molares obtidas e, portanto se utilizou apenas os compatibilizantes sintetizados na presença de ondas ultrassônicas. A Figura 4.3 mostra o fluxograma que aborda resumidamente as etapas deste estudo.

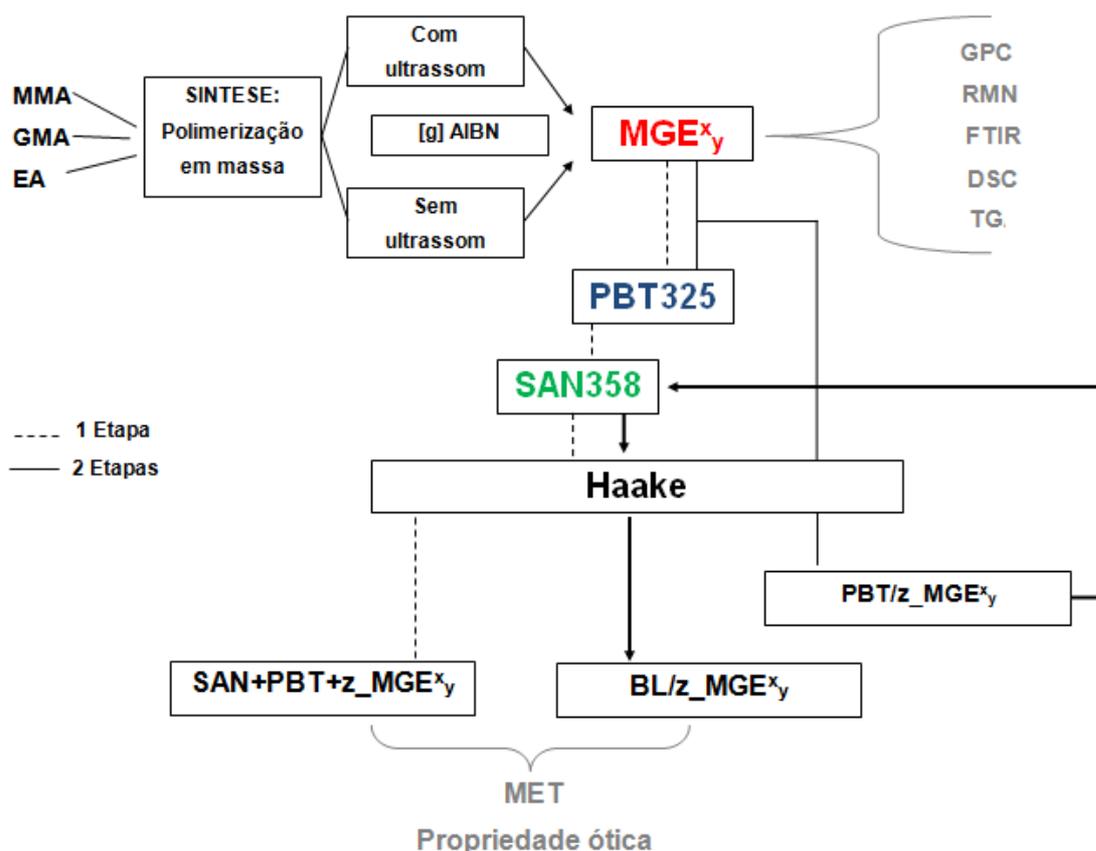


Figura 4.3: Resumo das etapas para obtenção e caracterização das blendas durante o estudo preliminar.

4.2.10.2 Preparação das Misturas por Extrusão

Para a extrusão das blendas utilizou-se uma extrusora de dupla rosca co-rotacional, marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19, com rosca de 19 mm de diâmetro, relação L/D igual a 25, e perfil de rosca ilustrado na Figura 4.4. Este perfil foi mantido para todas as composições das blendas.

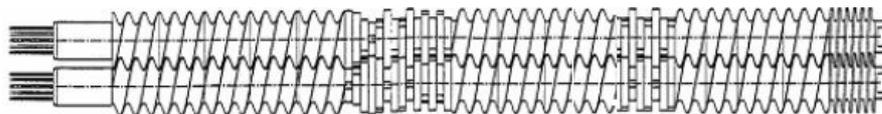


Figura 4.4: Perfil de rosca utilizado na extrusão das blindas, composto por 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 de 19mm, 4 blocos de malaxagem à 30°, 2 à 60°, 12 à 90°, 4 blocos de condução de 19mm, 8 blocos de malaxagem à 60°, 4 blocos de condução de 28,5mm e 1 bloco de condução de 28,5mm de passo reduzido.

As blindas foram obtidas a partir de dois processos de extrusão. Em um primeiro momento foi processado um concentrado a partir do PBT e do compatibilizante MGE^{4,5}_c, pulverizados e secos em estufa a 60°C por 12 horas, obedecendo a proporção molar de 1:5 entre os grupos de carbonila e de epóxi, respectivamente. Este concentrado foi processado para os dois tipos de PBT (Valox 315 e Valox 325) utilizados nesta etapa do estudo. O produto originado desta mistura reativa é chamado neste trabalho de **MASTER315** e **MASTER325**, para a composição feita com **MGE^{4,5}_c+PBT315** e **MGE^{4,5}_c+PBT325**, respectivamente. A concentração em massa para os dois concentrados é de aproximadamente 55% de PBT e 45% de MGE, dependendo da concentração de -COOH e -OH de cada tipo de PBT. O perfil de temperatura adotado foi de 220 / 230 / 240 / 240 / 240°C, a taxa de alimentação foi de 1,0 kg/h, rotação das roscas de 120 rpm o que levou a um tempo de residência do fundido dentro da extrusora igual a 90 segundos. Nestas condições de processamento o torque da máquina foi mantido entre 50 e 60%. Os concentrados obtidos foram pulverizados criogenicamente e em uma segunda etapa de extrusão foram incorporados aos dois tipos de matriz SAN (Luran 358N e Luran 378P) para estudar a influência da razão de viscosidade, concentração de fase dispersa e taxa de cisalhamento na morfologia e propriedades das blindas.

Na segunda etapa de extrusão foram processadas blindas com 3, 5 e 10% em massa de PBT, para os dois tipos de PBT e os dois tipos de SAN. Utilizou-se duas rotações diferentes para as roscas, de 140 rpm e 200 rpm. Para as blindas preparadas a partir do MASTER325 e SAN358, também se estudou as concentrações de 20 e 30% em massa e ainda a blanda não

compatibilizada com 10% de PBT, a 200 rpm. Esta dupla de polímeros foi selecionada para estudo de maiores concentrações e ausência do compatibilizante por dois motivos, primeiro que os resultados do estudo preliminar, para blendas preparadas com SAN358 e PBT325, foram promissores e em segundo lugar porque dentre todas as blendas processadas com 10% de PBT a que apresentou uma maior transparência visual do extrudado foi a composta por estes dois polímeros (SAN358 e PBT325).

As blendas finais obtidas a partir do segundo processo de extrusão foram designadas de acordo com os componentes da blenda, concentração em massa do PBT na blenda e parâmetro de extrusão. Os componentes da blenda podem variar entre SAN378, SAN358, PBT315 e PBT325, que são representados pelo par de letras e número da seguinte maneira: **SAN378 = S7**; **SAN358 = S5**; **PBT315 = P1** e **PBT325 = P2**. As concentrações mássicas do PBT na blenda podem variar entre 3 e 30%, representados como anteriormente pela letra **z**. E o parâmetro de extrusão, que representa diferentes taxas de cisalhamento, é a rotação da rosca utilizada, **140** ou **200**rpm. Exemplificando: A blenda chamada de **S7_P1_3_140** foi obtida a partir da mistura do copolímero SAN378 com o MASTER315 (MGE^{4,5}_C +PBT315), contendo 3% PBT na blenda e foi processada com a menor taxa de cisalhamento, ou seja a 140rpm. Esta lógica foi utilizada para todas as blendas geradas pelo processo de extrusão. Esta segunda etapa está representada no fluxograma da Figura 4.5.

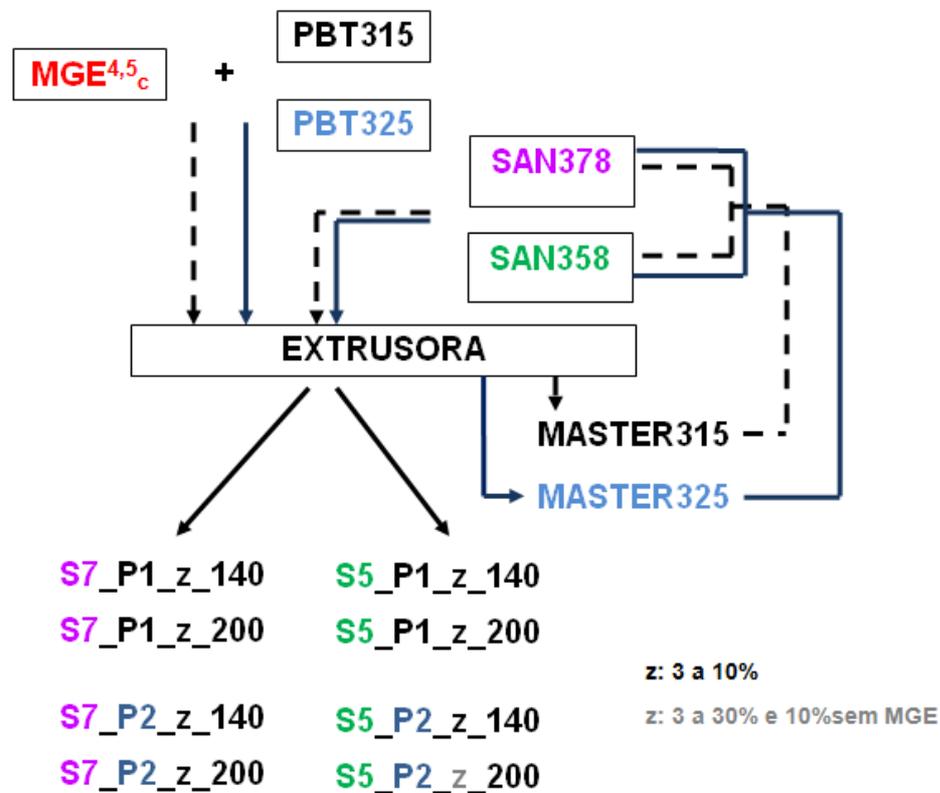


Figura 4.5: Abordagem experimental para obtenção das blendas por extrusão reativa.

As taxas de cisalhamento mínima e máxima devido ao fluxo de arraste, para cada uma destas condições foi calculada conforme proposto por Beatrice [92]:

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{\pi \cdot D \cdot N}{h_{\max, \text{transporte}}} \quad (4.10)$$

$$\dot{\gamma}_{\max} = \frac{\pi \cdot D \cdot N}{h_{\min, \text{malaxagem}}} \quad (4.11)$$

onde D é o diâmetro da rosca, N é o número de rotações por segundo da rosca, $h_{\max, \text{transporte}}$ é a altura máxima do filete nos elementos de transporte (altura entre o fundo do canal e a parede interna do barril, considerando o cosseno do ângulo da rosca que é de 20°), e $h_{\min, \text{malaxagem}}$ é a altura mínima disponível para o fluxo de polímero nos blocos de malaxagem, considerando assim o máximo cisalhamento. Assim, para estes cálculos considera-se que o

material fundido só vai passar entre os blocos de malaxagem através de diferença de pressão, independentemente do ângulo que exista entre eles. Porém, sabe-se que a espessura dos blocos de malaxagem e o ângulo formado entre eles, além da pressão, irá modificar o nível de cisalhamento. Os valores obtidos são mostrados na Tabela 4.3, assim como o tempo de residência dos polímeros na extrusora para cada condição de velocidade do parafuso. Nota-se que as duas condições de processo adotadas impõe ao fluxo um aumento na taxa de cisalhamento máxima de aproximadamente 50%.

Tabela 4.3: Taxas de cisalhamento mínimas e máximas durante o processamento das nanoblendas e tempo de residência dos polímeros na extrusora para as condições de velocidade da rosca.

N (rpm)	$\dot{\gamma}_{\min}$ (s ⁻¹)	$\dot{\gamma}_{\max}$ (s ⁻¹)	t _{residência} (S)
140	42,6	930	80
200	60	1330	60

Para esta etapa manteve-se o perfil de temperatura adotado para a extrusão dos concentrados. A taxa de alimentação foi de 1,4 kg/h. O torque da máquina variou entre 40 e 60%. Os materiais foram granulados.

4.2.10.3 Moldagem dos corpos de prova por Injeção

Após a extrusão, peletização das composições e secagem dos grânulos a 60 °C por pelo menos 12 horas em estufa de circulação de ar, procedeu-se a moldagem por injeção em moldes de corpos de prova específicos para análise de resistência à tração e à flexão, com dimensões especificadas pelas normas ASTM D638 e ASTM D790, respectivamente. A partir destes corpos de prova também foram preparadas amostras para os ensaios de DMTA, HDT e resistência ao impacto Izod Utilizou uma injetora de marca Arbug 270V com capacidade de fechamento de 30 toneladas, com perfil de temperatura de 210 / 220 / 230 / 240 / 240 °C, temperatura do molde de 65 °C, tempo de resfriamento igual a 30s, velocidade de injeção entre 8 e 10 cm³/s, pressão de injeção entre 1500 e 1700 bar. Estas variações estreitas nas condições de

processo deve-se ao fato de que há variação de viscosidade entre as composições.

Para injeção dos corpos de prova em formato de placas para medida das propriedades óticas das blendas, utilizou-se uma injetora Arburg com capacidade de fechamento de 80 toneladas, com o mesmo perfil de temperatura e temperatura do molde anteriores, velocidade de injeção de 15 cm³/s, pressão de injeção de 2000 bar e tempo de resfriamento de 20 s.

4.2.11 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA POLIMÉRICAS

4.2.11.1 Reometria rotacional de deformação controlada

As amostras em forma de grânulos foram previamente secas em estufa de ar circulante, por pelo menos 12 horas, a 60°C. O comportamento reológico dos polímeros puros, dos concentrados e também das blendas obtidas por extrusão na condição de máximo cisalhamento (200 rpm), foi avaliado através de medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em regime permanente e de viscosidade dinâmica em função da frequência de solicitação em regime oscilatório, ambos em ambiente inerte de N₂. Esta última condição de ensaio foi realizada apenas para algumas blendas utilizadas para o cálculo de tensão interfacial. Para isso fez-se uso de um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific. Utilizou-se o arranjo em placas paralelas, com diâmetro de 25 mm. O intervalo de taxa de cisalhamento avaliado foi entre 0,01 e 100 s⁻¹ e distância entre placas de 1mm e o de frequência de oscilação foi de 0,01 a 500 rad/s e distancia entre placas de 0,6 mm, com a amplitude de deformação aplicada dentro do regime viscoelástico linear. Os ensaios foram realizados a 240°C.

4.2.11.2 Reometria Capilar

As análises reológicas dos materiais puros, dos concentrados e das blendas extrudadas foram realizadas em reômetro capilar INSTRON modelo 4467 na temperatura de 240°C, utilizando-se capilar com diâmetro de 0,762

mm e comprimento de 26,162 mm ($L/D = 33$). Varreu-se uma faixa de taxa de cisalhamento entre 100 e 30000 s^{-1} .

4.2.11.3 Análise Térmica-dinamico-mecânica – DMTA

Neste trabalho utilizou-se um equipamento DMTA da marca TA, modelo Q800. O modo de solitação dinâmico-mecânica utilizada foi o de flexão em dois pontos (“dual cantilivier”), adequado para os corpos de prova de impacto, utilizados nos ensaios. A taxa de aquecimento utilizada foi de 3 $^{\circ}C/min$ e a frequência foi de 1 Hz e amplitude de 1%. A faixa de temperatura utilizada foi de 30 a 150 $^{\circ}C$. Este ensaio foi realizado para as matrizes puras e para as blendas extrudadas a 200 rpm.

4.2.11.4 Temperatura de deflexão térmica – HDT

Este ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D648. Foi aplicada uma carga até que a tensão na superfície externa atingisse 1,82 MPa. Os corpos de prova foram imersos, sob carga, em um meio de transferência de calor, neste caso, utilizou-se óleo de silicone, aquecido continuamente na razão de 120 $^{\circ}C/h$. A temperatura em que cada corpo de prova atingiu uma deflexão padrão de 0,25 mm foi determinada como a HDT. Foram ensaiados três corpos de prova para as matrizes e todas as blendas injetadas (140 e 200rpm), na geometria “edgewise”. O equipamento utilizado para os ensaios foi um HDT 6 VICAT P/N 6921 CEAST.

4.2.11.5 Ensaio sob tração

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638, com o auxílio de um equipamento da marca INSTRON modelo 5569 dotado de um extensômetro óptico vertical. Os corpos de prova foram condicionados por 48 horas a 23 $^{\circ}C$ e 50% umidade relativa antes da realização do ensaio. Foram utilizados pelo menos cinco corpos de prova tipo I, injetados para os polímeros matrizes e para todas as blendas processadas em extrusora, com distância entre marcas de 50 mm. Os ensaios foram realizados a uma

velocidade de 5,0 mm/min, célula de carga de 5.000 N e temperatura ambiente de aproximadamente 23°C.

4.2.11.6 Ensaio sob flexão

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D790, em uma máquina universal de ensaios modelo 5569 da Instron, operando com célula de carga de 5000 N. Os corpos de prova foram condicionados por 48 horas a 23°C e 50% umidade relativa antes da realização do ensaio. Este ensaio foi realizado nos polímeros matrizes e em todas as blendas processadas em extrusora. Foram ensaiados cinco corpos de prova sob carregamento em três pontos, sendo que o carregamento máximo ocorre exatamente na metade da distância entre os dois apoios fixos (“span”).

4.2.11.7 Ensaio sob impacto

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados com base na norma ASTM D – 256 em um equipamento pendular para ensaio de impacto da marca CEAST modelo RESIL IMPACTOR, com pendulo de 1,0 J. Os corpos de prova obtidos por injeção foram entalhados em uma máquina de entalhe marca CEAST, com raio de entalhe de 0,25 mm. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.2.11.8 Caracterização das propriedades óticas

Os ensaios de transmitância de luz visível foram realizados para determinar o grau de transparência das blendas. Foi comparada a capacidade de transmissão de luz visível das blendas em relação às amostras de SAN puras. Estas medidas foram feitas tanto nos materiais obtidos no estudo preliminar via reometro de torque quanto para as blendas injetadas após extrusão. No primeiro caso as amostras foram prensadas a uma temperatura de 200 °C e 6 ton, após as blendas serem secas em estufa à vácuo durante 15 horas a 60°C, com espessura variando entre 350 e 400 microns. Para isso, um

espectrofotômetro de luz visível Haze-Gard Plus modelo AT-4725 foi utilizado. Mediu-se esta propriedade tanto para as blendas com 5% de compatibilizante processadas em uma única etapa como para as blendas processadas em duas etapas (conforme descrito em 4.2.10.1). Foram realizadas medidas em 5 pontos diferentes de cada filme.

Já na segunda etapa do estudo, a propriedade ótica foi avaliada utilizando-se corpos de prova injetados em moldes não espelhados, na forma de placas de dimensão 150 x 75 x 1 mm, sendo esta última medida o caminho ótico percorrido pela luz. Para isso foi utilizado um espectrofotômetro de luz visível Haze-Gard Plus modelo AT-4725, segundo a norma ASTM D 1003.

4.2.11.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As amostras das blendas analisadas por MET foram retiradas diretamente do reometro de torque, no estudo preliminar, enquanto que na segunda etapa do estudo foram analisadas morfologias direto dos grânulos saídos da extrusora (Figura 4.6 (a)) e dos corpos de prova injetados, tipo placas utilizados para estudo das propriedades óticas. A área observada das amostras foi localizada no meio da espessura do corpo de prova e na extremidade oposta ao galho de injeção, na direção do fluxo de injeção (Figura 4.6 (b)). As amostras foram fatiadas em espessura de 50 nm em ultramicrótomo marca Leica modelo Reichert Ultracut S na temperatura de -60°C , utilizando-se faca de diamante DIATOME 45° . Os cortes das amostras permaneceram em flutuação em solução de DMSO/água (60/40 % volume) e posteriormente foram coletadas em grades de cobre. Após a secagem, estas amostras foram tingidas com vapor de solução de RuO_4 por 4 horas a uma temperatura de aproximadamente 27°C (ponto de fusão do $\text{RuO}_4 = 25,4^{\circ}\text{C}$). Este reagente, nesta temperatura, ataca preferencialmente os anéis aromáticos das unidades monoméricas de estireno do copolímero SAN, de modo que a fase escura observada nas micrografias pode ser atribuída à fase matriz das blendas. Empiricamente observou-se que tingimentos realizados abaixo desta temperatura podem proporcionar o ataque preferencial dos anéis aromáticos do PBT.

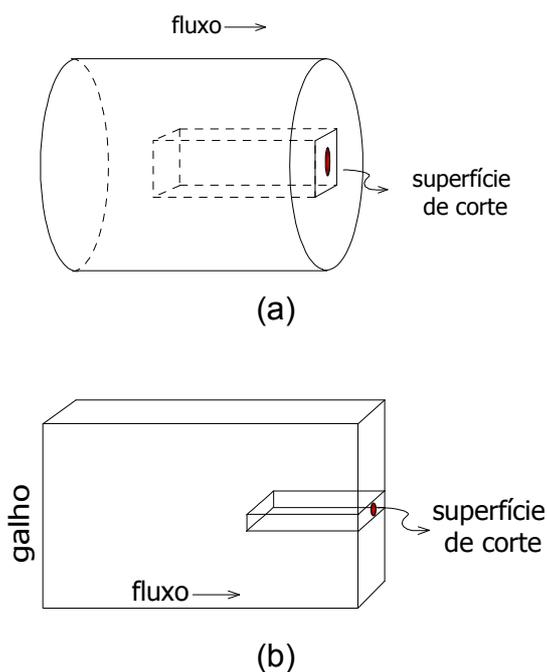


Figura 4.6: Superfícies de corte para análise das amostras no MET.

Após o tingimento, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS modelo CM120 a uma voltagem de aceleração de 120 KV ou em um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo Magellan 400 L, utilizando-se um detector STEM e 30kV. A análise quantitativa das micrografias obtidas foi realizada com o auxílio do *software* Image-Pro Plus, versão 3.5, da empresa Media Cybernetics. Para cada composição foram consideradas no mínimo 300 partículas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO E ESTUDO PRÉVIO

Este tópico além de apresentar as características principais dos materiais utilizados neste trabalho, traz também um estudo preliminar para seleção do compatibilizante ideal para obtenção de nanoblendas. Por este motivo, os resultados obtidos através deste estudo prévio são discutidos sob uma conotação mais qualitativa.

5.1 Análise da massa molar dos componentes das blendas poliméricas

A Tabela 5.1 apresenta as massas molares e polidispersividade dos copolímeros aleatórios sintetizados via polimerização em massa e dos dois tipos de matrizes utilizadas neste trabalho, SAN 358N e SAN 378P obtidas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), além da massa molar numérica média dos poliésteres obtidos por viscosimetria de soluções diluídas.

Analisando os dados da Tabela 5.1 nota-se primeiramente que os dois tipos de SAN selecionados apresentam diferenças significativas nos valores de massa molar, principalmente na massa molar numérica média, o que certamente implica em diferentes viscosidades quando no estado fundido. Já a comparação das massas molares entre os copolímeros sintetizados mostra que houve uma maior influência da concentração do iniciador na reação em relação à presença de ondas ultrassônicas durante a polimerização, apesar destas promoverem uma homogeneização observada após a síntese do produto. Quando se analisa os valores de massa molar ponderal média (\overline{M}_w), observa-se uma redução de aproximadamente três vezes neste valor com o aumento da quantidade de iniciador na mesma proporção.

Tabela 5.1: Massas molares e distribuição de massas molares dos terpolímeros MGE^x_y, dos tipos de SAN e PBT utilizados neste trabalho.

	\overline{Mn} [g/mol]	\overline{Mw} [g/mol]	\overline{Mz} [g/mol]	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
SAN 358	107442	156810	216516	1,5
SAN 378	77055	121706	177402	1,6
PBT 315	42214±736	-	-	-
PBT 325	39174±1333	-	-	-
MGE ^{1,5} _S	76267	303471	1x10 ⁶	4,0
MGE ^{1,5} _C	91676	280527	995312	3,1
MGE ^{3,5} _S	30943	107855	279835	3,5
MGE ^{3,5} _C	32139	113812	298128	3,5
MGE ^{4,5} _S	25559	99115	245436	3,9
MGE ^{4,5} _C	26371	102722	256974	3,9

* MGE^x_y, onde **x** é a massa do iniciador e **y** corresponde ao banho em que ocorreu a polimerização. Quando **y = S** a polimerização ocorreu em banho sem a presença de ultrassom, já quando **y = C** houve a presença de ultrassom durante a reação.

Segundo a literatura, a massa molar numérica média de um polímero varia linearmente com o inverso da concentração do iniciador da síntese elevado à ½ potência [93]. Para que o copolímero tenha mobilidade suficiente e atue com máxima eficiência durante a extrusão reativa, de acordo com Larocca [16], a massa molar numérica média (\overline{Mn}) do compatibilizante deve ser de aproximadamente de 11000 g/mol, ainda menor que as obtidas nos copolímeros já apresentados. Desta forma, plotou-se gráficos, com os dados da Tabela 5.1, de Mn em função de $1/[AIBN]^{1/2}$, para os compatibilizantes sintetizados com e sem a presença do banho de ultrassom com a finalidade de prever a quantidade “teórica” de iniciador necessária para a obtenção do copolímero com massa molar de acordo com o proposto por Larocca[16]. As curvas são apresentadas na Figura 5.1.

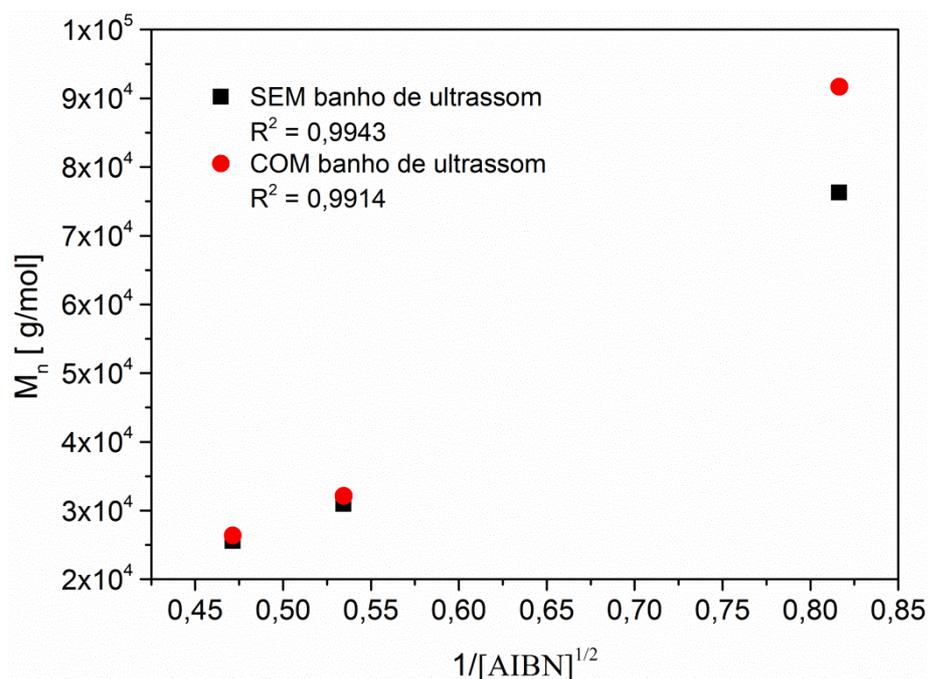


Figura 5.1 Massa molar numérica média em função do inverso da raiz quadrada da concentração do AIBN da reação.

Depois de obtido o gráfico com 3 pontos, procurou-se fazer um ajuste (*fitting*) como se a curva fosse uma reta e, então se obteve a equação das retas para cada um dos gráficos, sendo a equação 5.1 para os copolímeros sintetizados sem a presença de ultrassom e a equação 5.2 para os sintetizados com a presença de ultrassom.

$$y = 151144x - 47560 \quad (5.1)$$

$$y = 195912x - 68950 \quad (5.2)$$

Substituiu-se o valor proposto de $\overline{Mn} = 11000$ g/mol em cada uma das equações e obteve-se que, teoricamente seriam necessários 92g de AIBN para 100 ml de solução dos copolímeros para o caso dos copolímeros sintetizados sem a presença de ultrassom e apenas 6g de AIBN para a síntese na presença de ondas ultrassônicas para atingir a massa molar desejada. Segundo esta previsão a síntese sem a presença do banho de ultrassom torna-se inviável por prever uma necessidade muito elevada (92 g em 100 ml de solução) de iniciador da síntese. Por este motivo foi sintetizado apenas copolímeros com 6g

de AIBN em banho de ultrassom – MGE^{6,0}_C. As massas molares obtidas para este copolímero estão apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Massas molares e polidispersividade obtidas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) para o copolímero MGE^{6,0}_C.

	\overline{Mn} [g/mol]	\overline{Mw} [g/mol]	\overline{Mz} [g/mol]	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$
MGE ^{6,0} _C	38056	173342	494573	4,6

Analisando os dados da Tabela 5.1 e da Tabela 5.2 observa-se que não houve uma redução da massa molar em função do aumento da concentração do iniciador conforme esperado. Um resultado oposto foi obtido que pode ser explicado por um aumento significativo de pontos reativos no meio reacional, elevando a probabilidade dos finais de cadeia, em formação, se encontrarem e reagirem, proporcionando então um aumento na massa molar do copolímero. Ainda, pode ser considerado que neste trabalho ocorre a síntese de um terpolímero e talvez esta previsão de variação da massa molar em função da concentração de AIBN (conforme utilizado) seja voltada para homopolímeros, ficando comprometida sua aplicação para sistemas com três comonômeros, o que justificaria o sinal negativo para os termos independentes das equações.

A Figura 5.2 mostra a viscosidade intrínseca e o raio hidrodinâmico de cada um dos copolímeros MGE^x_y sintetizados e das matrizes SAN obtidos por SEC, com triplo detector. O tamanho hidrodinâmico das moléculas em solução foi determinado, via software do equipamento, através da seguinte relação com a viscosidade:

$$[\eta] = \frac{10}{3} \cdot \pi \cdot R_h^3 \quad (5.3)$$

Através desta equação nota-se que a viscosidade de um polímero em solução é diretamente proporcional ao tamanho que sua molécula ocupa neste meio (R_h). Esta relação de proporção é observada nos resultados apresentados na Figura 5.2.

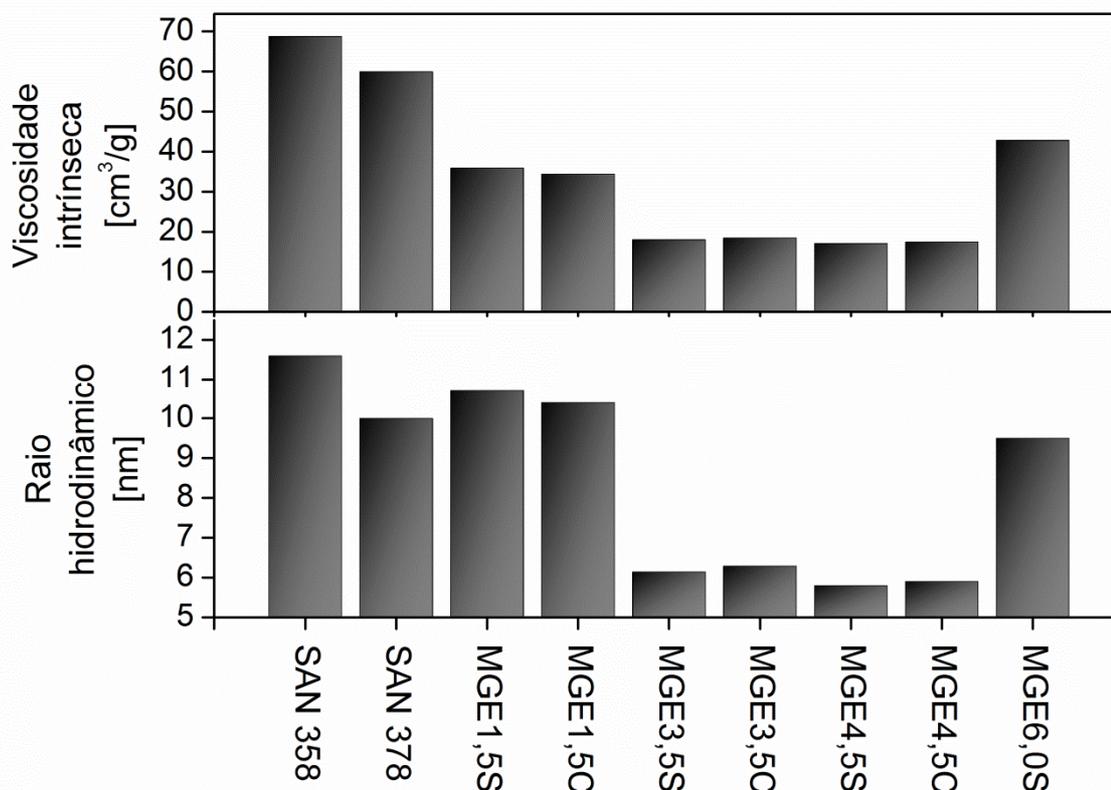


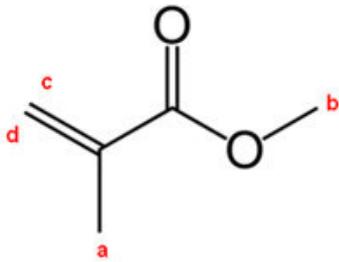
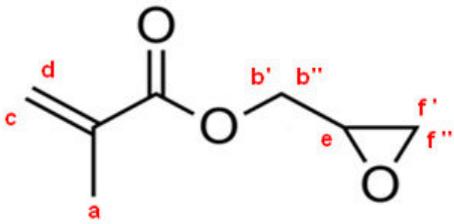
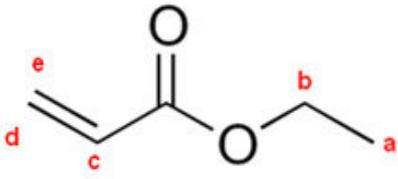
Figura 5.2: Viscosidade intrínseca e Raio hidrodinâmico dos polímeros matrizes e dos compatibilizantes sintetizados.

Analisando o raio hidrodinâmico das moléculas dos copolímeros e principalmente as massas molares $\overline{M_w}$ que leva em conta principal a massa das cadeias poliméricas presentes em cada fração [94] e $\overline{M_z}$ que considera principalmente a massa molar de cada fração e é mais sensível às frações de mais alta massa molar do que as demais médias, pode-se inferir que os compatibilizantes $MGE^{1,5}_y$ possuem uma maior quantidade de cadeias de alta massa molar, o que pode proporcionar uma menor mobilidade destas cadeias no estado fundido, comportamento oposto do que se busca em uma extrusão reativa, como no caso do presente estudo. Já os copolímeros $MGE^{3,5}_y$ e $MGE^{4,5}_y$ apresentam uma considerável redução destas massas molares e no tamanho das cadeias em solução o que pode levar a uma maior eficiência na compatibilização de blendas através de um processo de compatibilização *in*

situ. Esta eficiência de compatibilização reativa *in situ* foi avaliada via reometria de torque e será apresentado adiante no tópico 4.2.10.1.

5.2 Caracterização dos copolímeros sintetizados por ressonância magnética nuclear (RMN)

Tabela 5.3 – Deslocamentos Químicos dos Monômeros Puros

Composto	Deslocamento Químico (ppm)
 <p>MMA</p>	<p>a – 1,9 b – 3,6 c – 6,15 d – 5,5</p>
 <p>GMA</p>	<p>a – 1,9 b' – 4,4 b'' – 4,0 c – 6,15 d – 5,5 e – 3,2 f' – 2,6 f'' – 2,8</p>
 <p>EA</p>	<p>a – 1,3 b – 4,2 c – 6,1 d – 5,8 e – 6,4</p>

Os núcleos de certos elementos e isótopos comportam-se como se fossem magnetos rodando ao redor de um eixo. Os núcleos de hidrogênio simples (^1H) e de carbono-13 (^{13}C) apresentam esta propriedade. Quando se submete um composto contendo átomos de ^1H ou de ^{13}C a um campo magnético muito forte e, simultaneamente se irradia com energia eletromagnética, o núcleo dos compostos pode absorver a energia através de

um processo denominado ressonância magnética. Essa absorção de energia é quantizada e produz um espectro característico para cada composto [95].

A atribuição dos deslocamentos químicos relacionados a estrutura dos monômeros utilizados na síntese dos copolímeros compatibilizantes está descrita na Tabela 5.3. As Figuras

Figura 5.3 e Figura 5.4 apresentam os espectros de ^1H NMR obtidos para os monômeros MMA, EA e GMA puros.

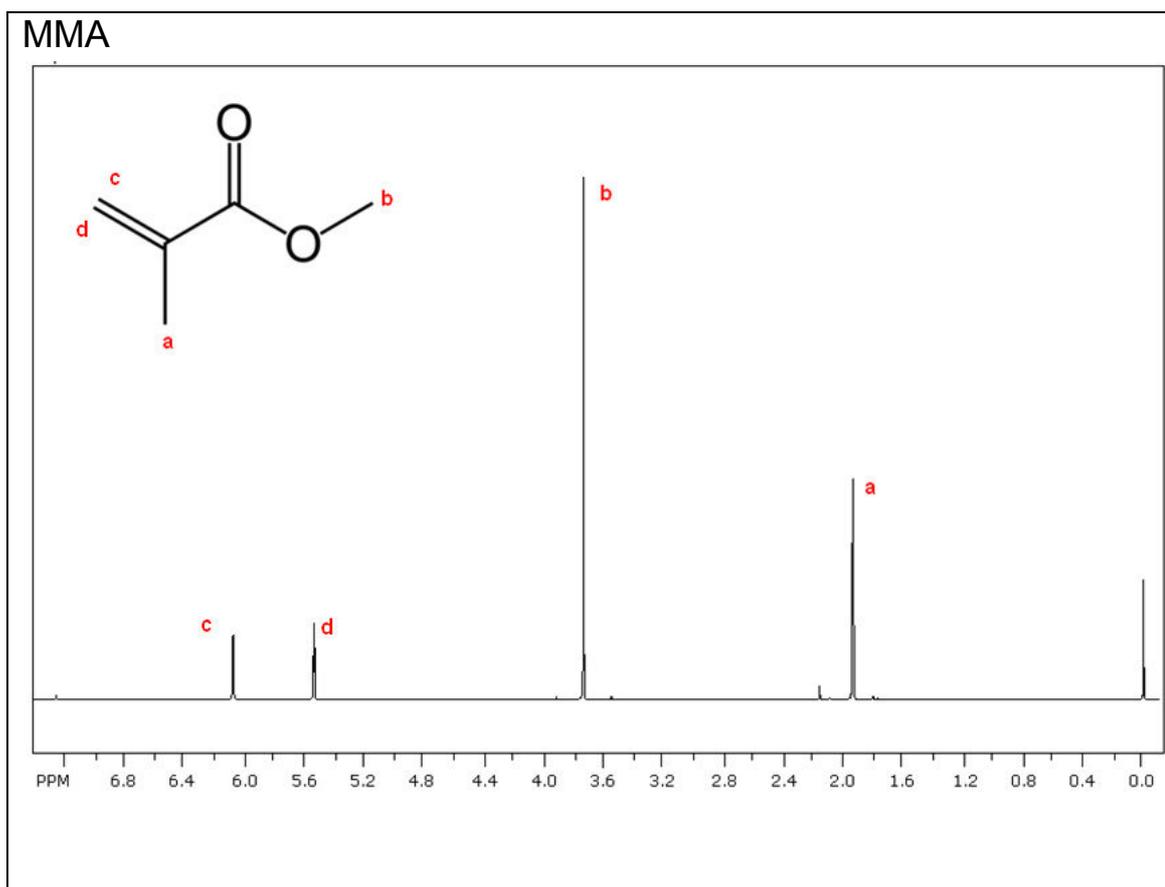


Figura 5.3: Espectro de ^1H -RMN do monômero MMA utilizado na síntese dos terpolímeros.

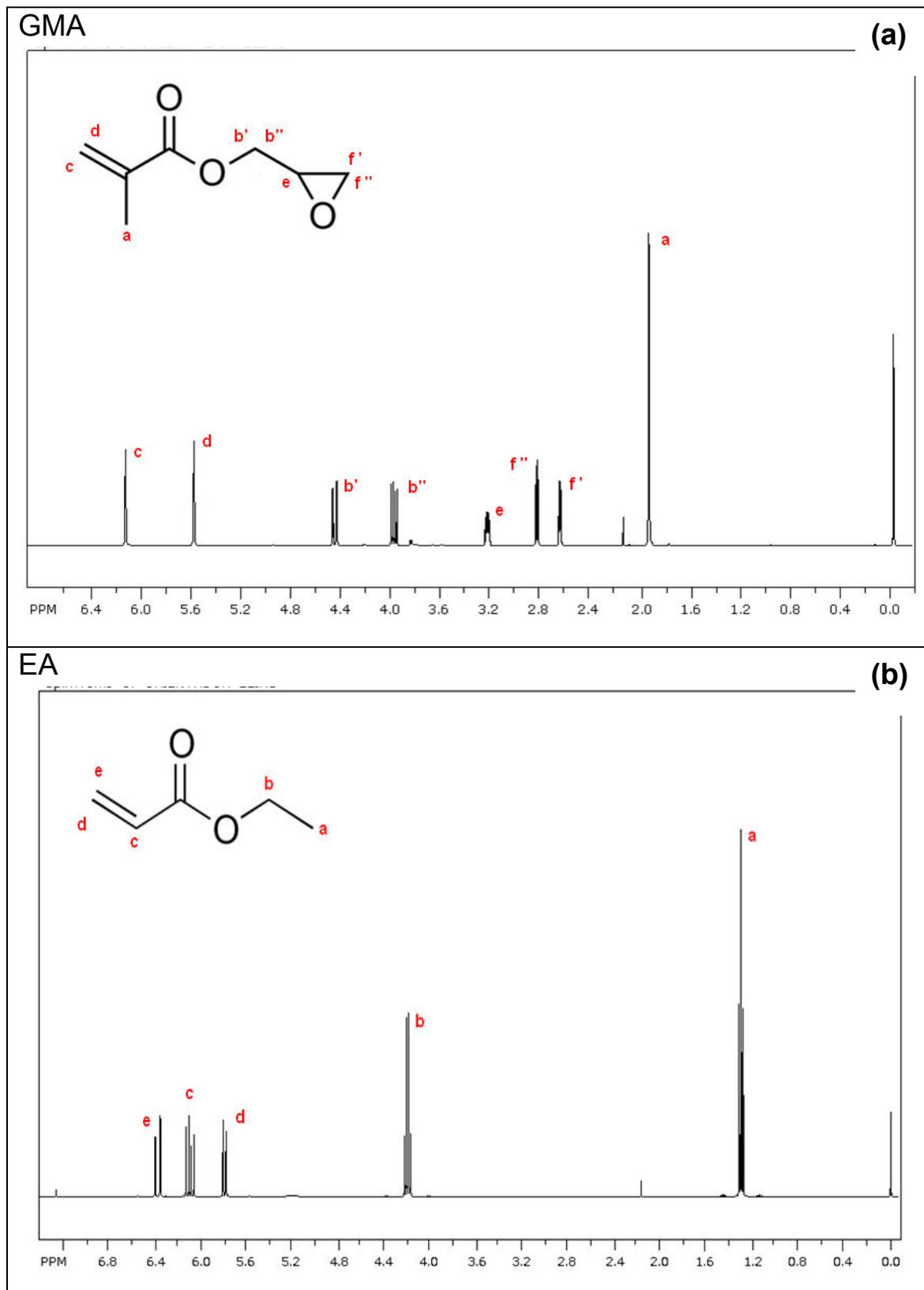


Figura 5.4: Espectros de ^1H -RMN dos monômeros utilizados na síntese dos terpolímeros (a) GMA e (b) EA.

Da Figura 5.5 à Figura 5.10 são apresentados os espectros de $^1\text{H-NMR}$ obtidos para os compatibilizantes MGE^x_y sintetizados em diferentes condições.

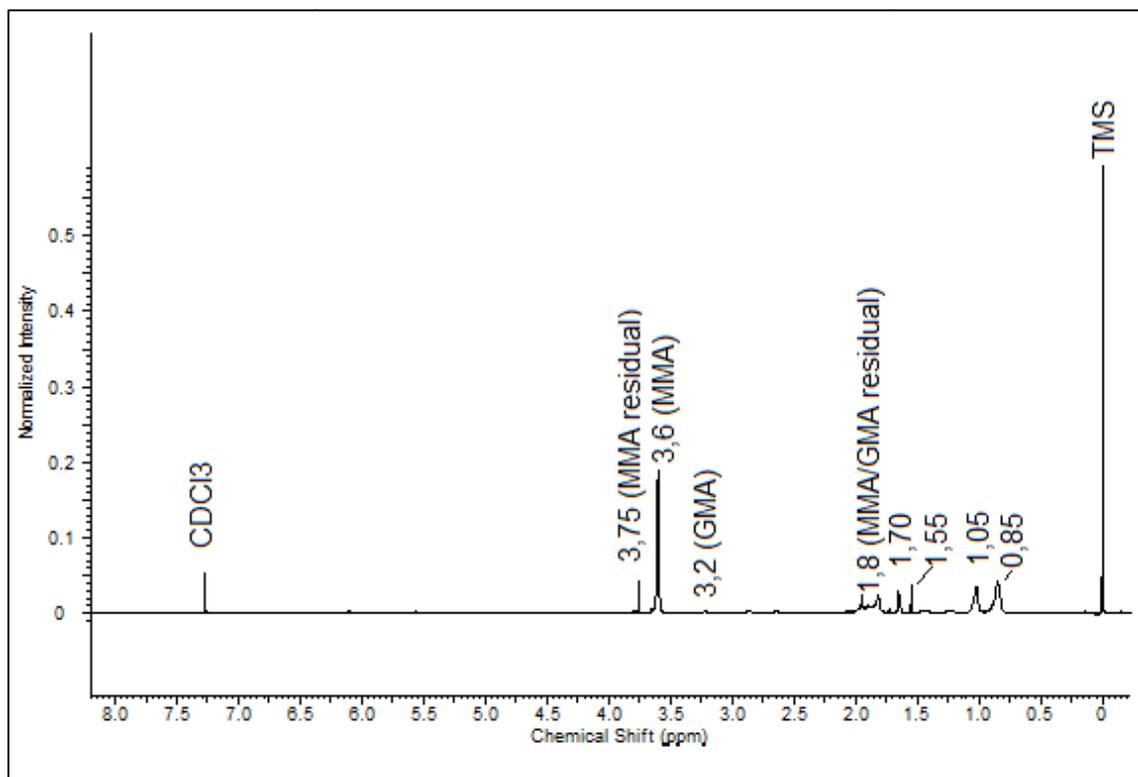


Figura 5.5: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{1,5}_s$

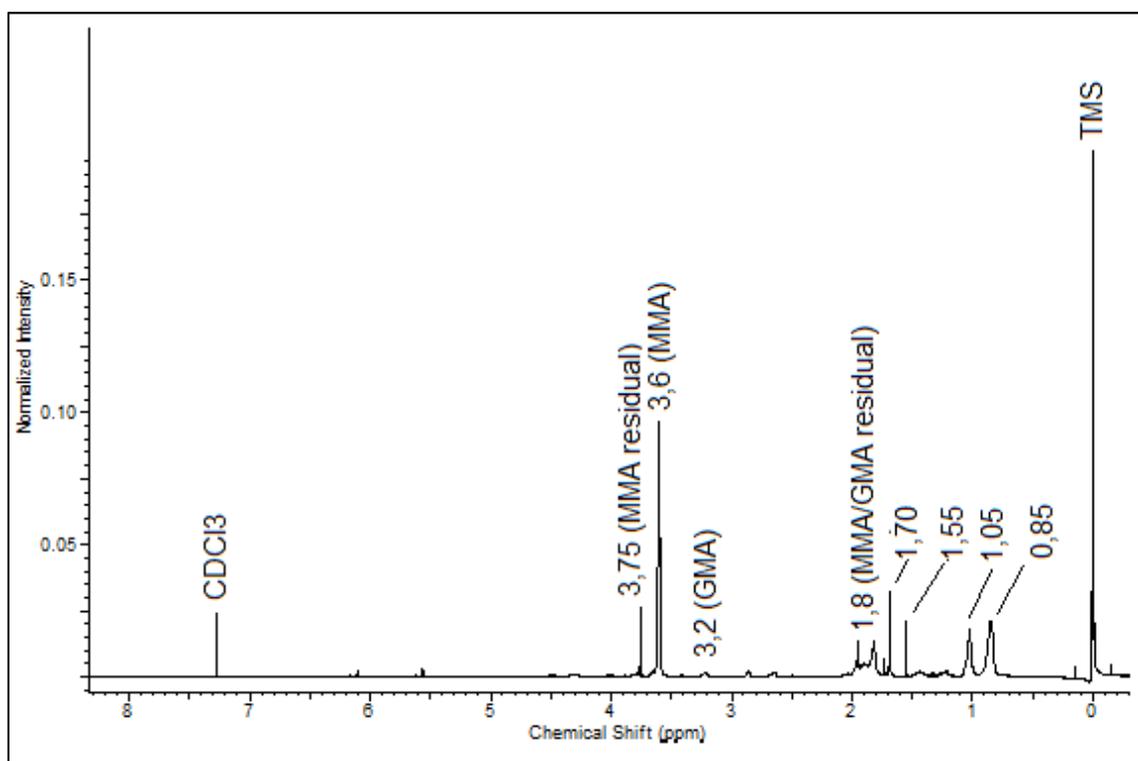


Figura 5.6: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{1,5}_c$

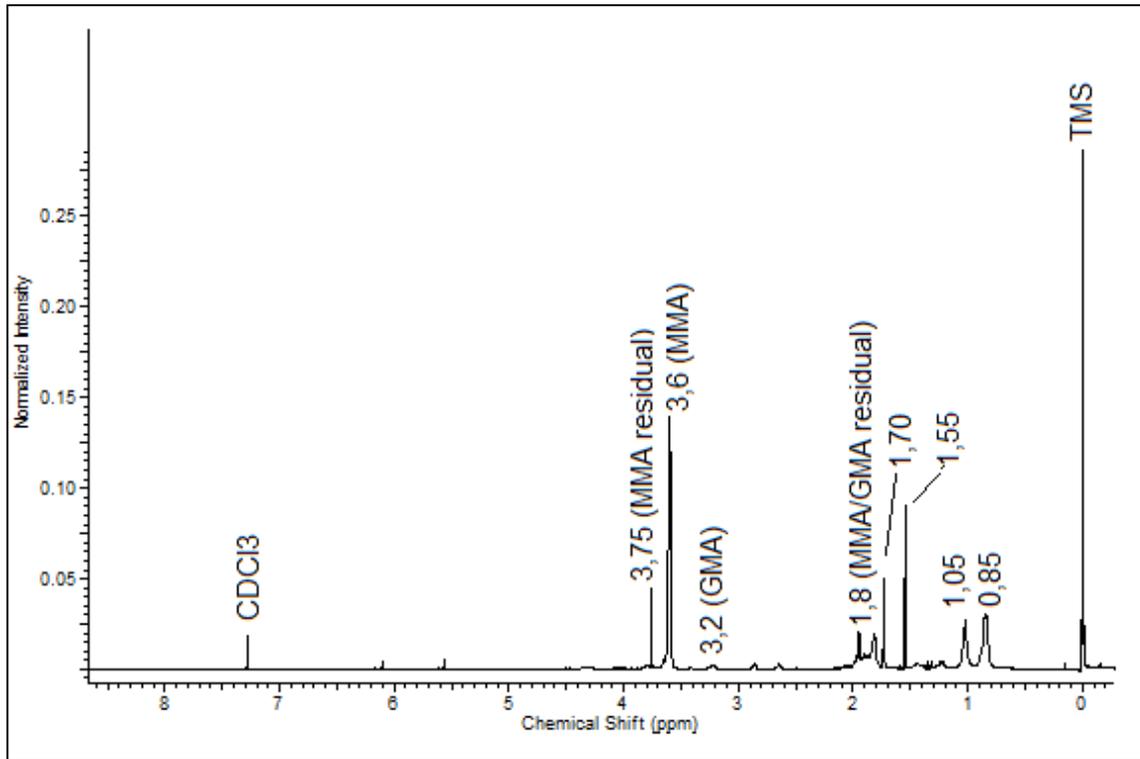


Figura 5.7: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{3.5}_\text{S}$

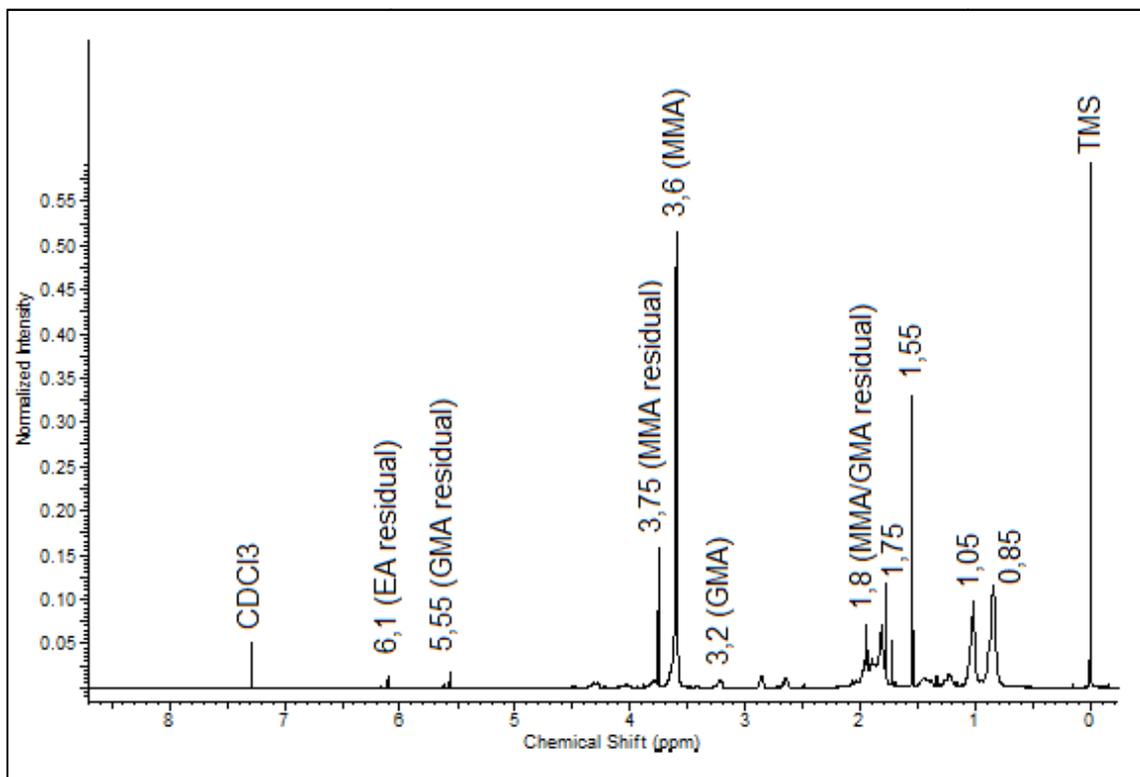


Figura 5.8: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{3.5}_\text{C}$

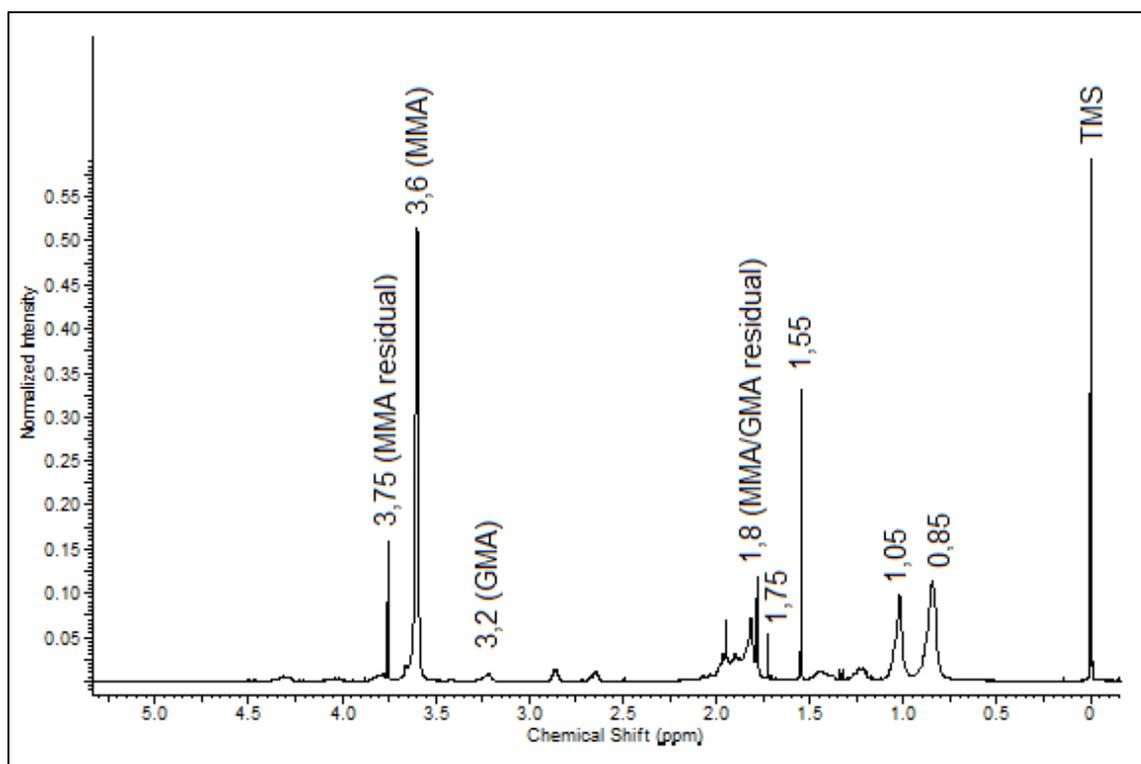


Figura 5.9: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{4,5}_s$

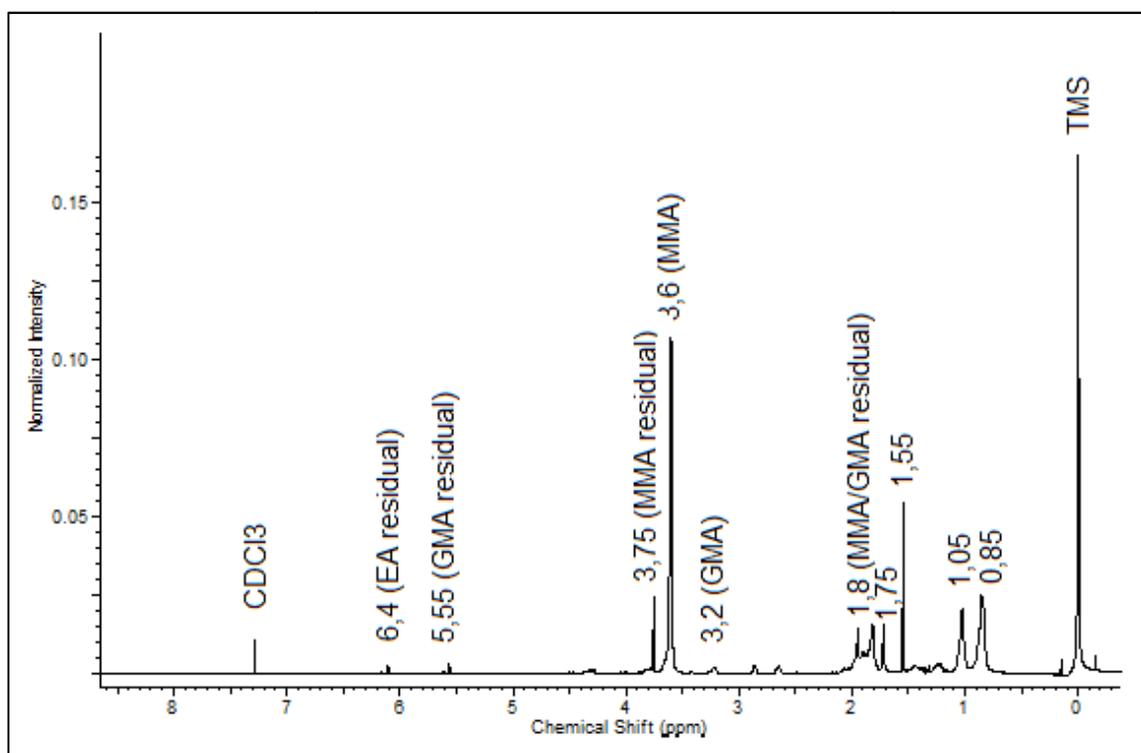


Figura 5.10: Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero $\text{MGE}^{4,5}_c$

Em 0,0 ppm tem-se o sinal o TMS e em 7,27 ppm o do Clorofórmio deuterado (para todos os espectros). Analisando os espectros obtidos se observa diferenças significativas quando comparados aos espectros dos monômeros puros, confirmando a ocorrência da reação de polimerização e a formação do copolímero MGE. No entanto, não se observa alterações significativas nos espectros e nem nos valores de deslocamento químico obtidos para o compatibilizante sintetizado em diferentes condições. A concentração de GMA obtido no MGE é muito próximo da fração mássica deste monômero adicionada no momento da síntese dos terpolímeros, mensurado através das áreas dos picos 3,6 ppm (grupos CH_3 do MMA) e 3,2 ppm (prótons do GMA), conforme descrito em MATERIAIS E MÉTODOS.

Além disso, observa-se na Figura 5.11, para todos os espectros obtidos, sinais de baixa intensidade na região entre 5,5 e 6,4 ppm e 1,8 ppm que podem ser atribuídos aos hidrogênios presentes nas ligações duplas dos monômeros puros, indicando a presença de monômero residual após o processo de síntese do compatibilizante. Também se observa um sinal de média intensidade em 3,75 ppm que pode ser atribuído aos hidrogênios presente no grupo metila do monômero MMA, reforçando a idéia da presença de monômero não reagido, residual da síntese, que foi confirmado através das análises de FTIR.

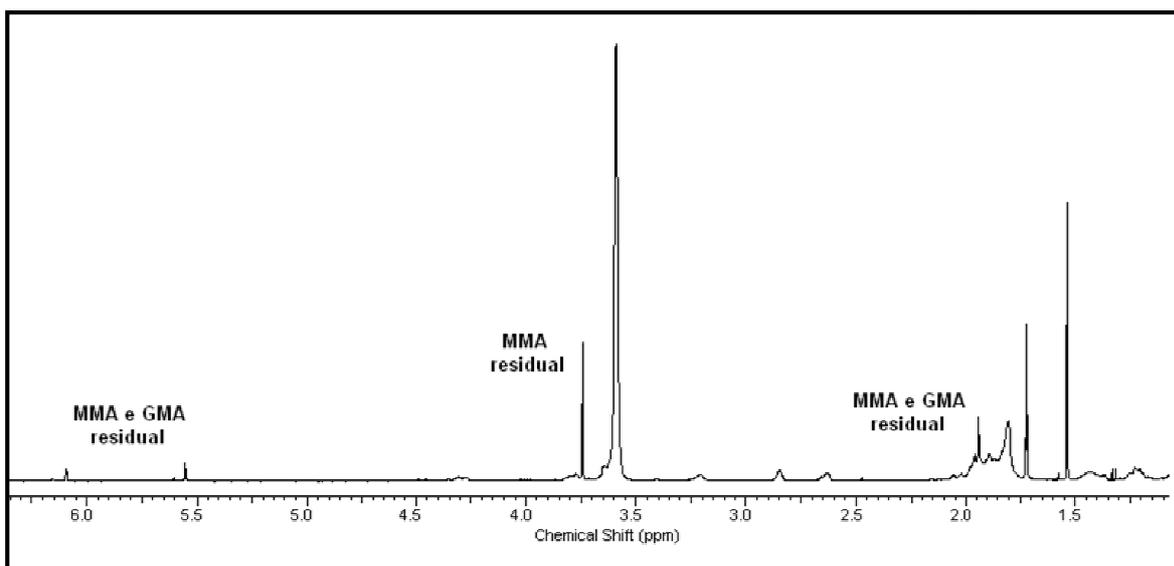


Figura 5.11: Ampliação da região espectral que ressalta a presença de monômero residual nos copolímeros.

5.3 Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) dos copolímeros sintetizados

Os espectros de infravermelho são apresentados na Figura 5.12. A Tabela 5.4 apresenta os grupamentos característicos das estruturas dos compatibilizantes MGE^x_y .

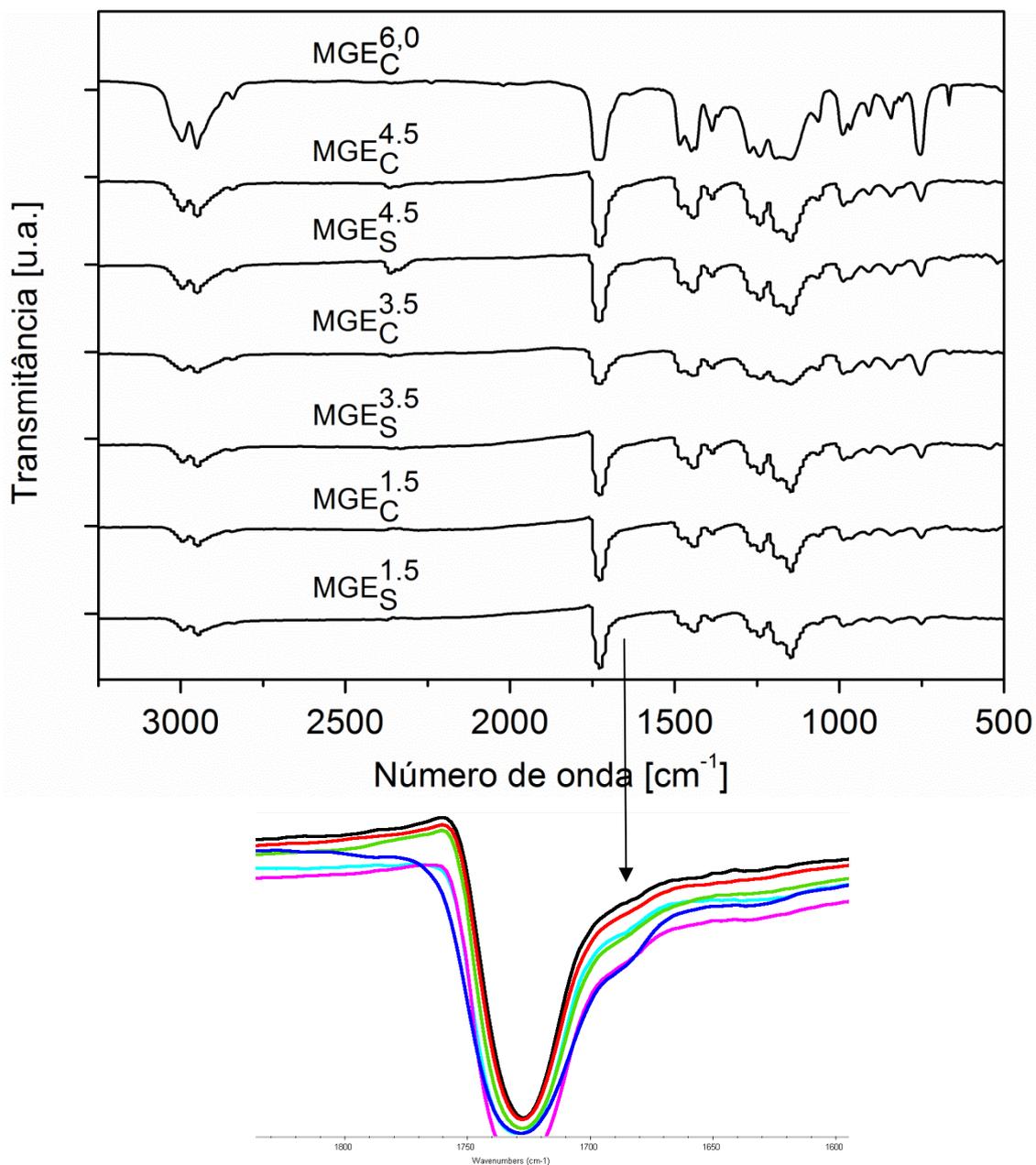


Figura 5.12: Espectro de Infravermelho dos terpolímeros MGE^x_y .

Observando os espectros de infravermelho nota-se que há absorções de todos os grupamentos esperados para as estruturas dos materiais sintetizados. Porém em 1640 cm^{-1} há o surgimento de um ombro o que leva a confirmação da informação obtida por RMN que há a presença de monômeros residuais da síntese nos compatibilizantes obtidos. Portanto, o procedimento adotado de deixar os copolímeros, após a síntese, 24 horas em estufa de ar circulante e 7 dias em estufa à vácuo a 60°C não foi suficiente para eliminar todo o monômero residual do processo de síntese com aproximadamente 80% de conversão. Esta investigação foi realizada, pois se suspeitava que a presença de monômeros residuais pudesse influenciar no processo reativo durante a extrusão das blendas.

Tabela 5.4: Grupamentos Característicos no Infravermelho

Número de Onda[cm^{-1}]	Grupamento Característico
	Deformação axial de CH alifático
2954 - 2920	2950 cm^{-1} – assimetria de CH_3 2919 cm^{-1} – assimetria de CH_2
1740 - 1749	Deformação axial de C=O
1724	Deformação axial de C=O (éster)
1640	> C=C <
1464	Deformação angular assimétrica de CH_3 e CH_2
1310 - 1100	Deformação axial de éster
900 – 750	Deformação do grupamento epoxi

5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Ensaio de DSC foram realizados a fim de analisar as características térmicas dos copolímeros sintetizados. Segundo Machado e Matos [96] nas curvas de DSC, as transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia, endo ou exotérmica, e dão origem à formação de picos. Dentre as transições endotérmicas pode ocorrer fusão e/ou perda de massa da amostra devido à vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou

decomposição. Eventos exotérmicos observados em polímeros podem ser devido à cristalização, reações de polimerização, entre outros. A Figura 5.13 mostra o primeiro aquecimento dos copolímeros MGE^x_y . Nota-se que todas as amostras apresentam basicamente dois picos endotérmicos um na faixa de 75-90 °C e outro por volta de 170 °C, o que pode ser um indício de vaporização de moléculas dos comonômeros residuais existente nas amostras, uma vez que as temperaturas de ebulição dos monômeros MMA, GMA e EA são 100°C, 189°C e 99°C, respectivamente. Este resultado reforça ainda mais o que foi sugerido pelas análises de RMN e FTIR. Por outro lado um largo pico exotérmico é observado também em todas as amostras (110 – 120°C), que pode ser sinal de reação de polimerização que esteja ocorrendo durante o ensaio de DSC devido ao aumento de temperatura e à presença de monômeros e oligômeros, ou ainda esta transição pode ser atribuída a uma possível reticulação do material através da abertura dos grupos epóxi.

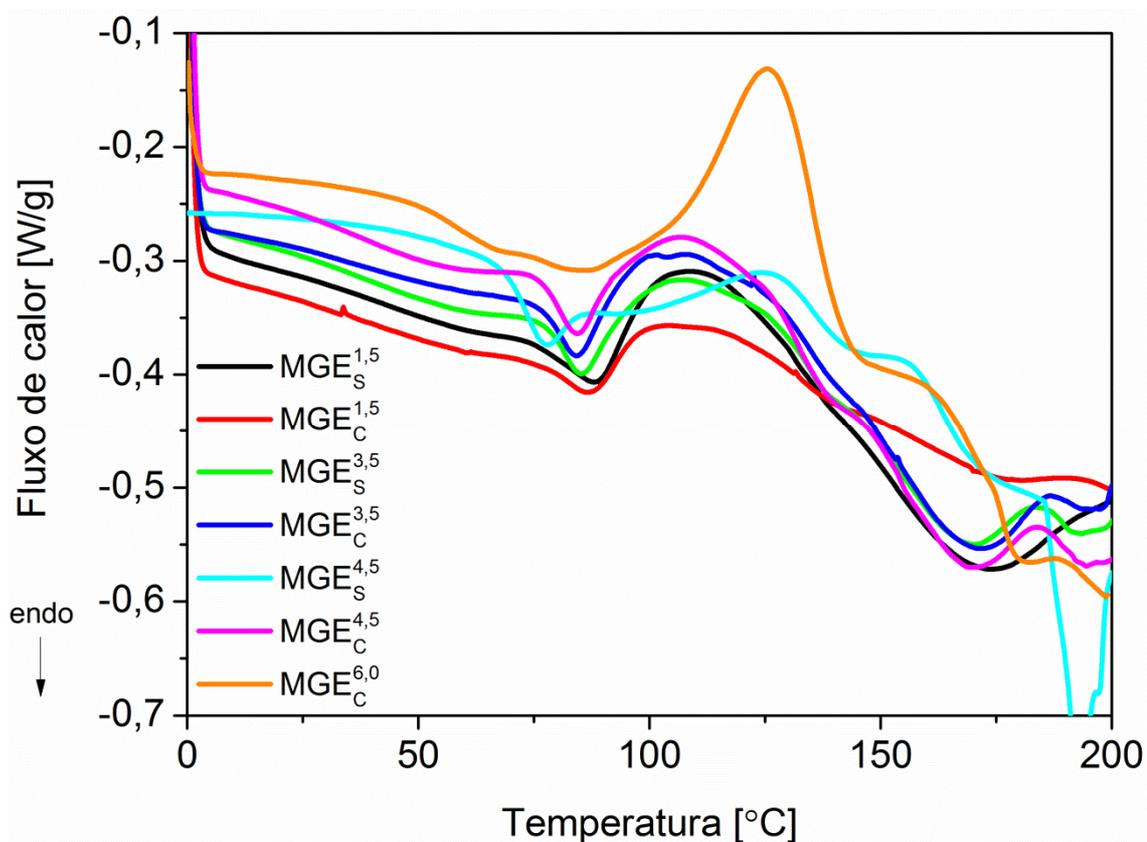


Figura 5.13: Curvas de DSC (primeiro aquecimento) dos seis copolímeros sintetizados.

As curvas do segundo aquecimento são mostradas na Figura 5.14. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) de cada amostra são mostrados acima de cada curva. As análises mostraram que a presença de ultrassom durante a síntese altera a T_g dos copolímeros. Os compatibilizantes sintetizados sem a presença de ultrassom apresentam uma redução da T_g em função do aumento da concentração do iniciador. Já para compatibilizantes sintetizados na presença de ultrassom observa-se um leve aumento desta temperatura, exceto para o $MGE_C^{6,0}$ que apresenta a menor T_g para todos dos copolímeros. Ainda nota-se apenas a ocorrência da transição endotérmica de segunda ordem (T_g), ressaltando que os fenômenos ocorridos durante o primeiro aquecimento não reincidem o que reforça a suposição de reação ou eliminação de voláteis (monômeros e oligômeros residuais).

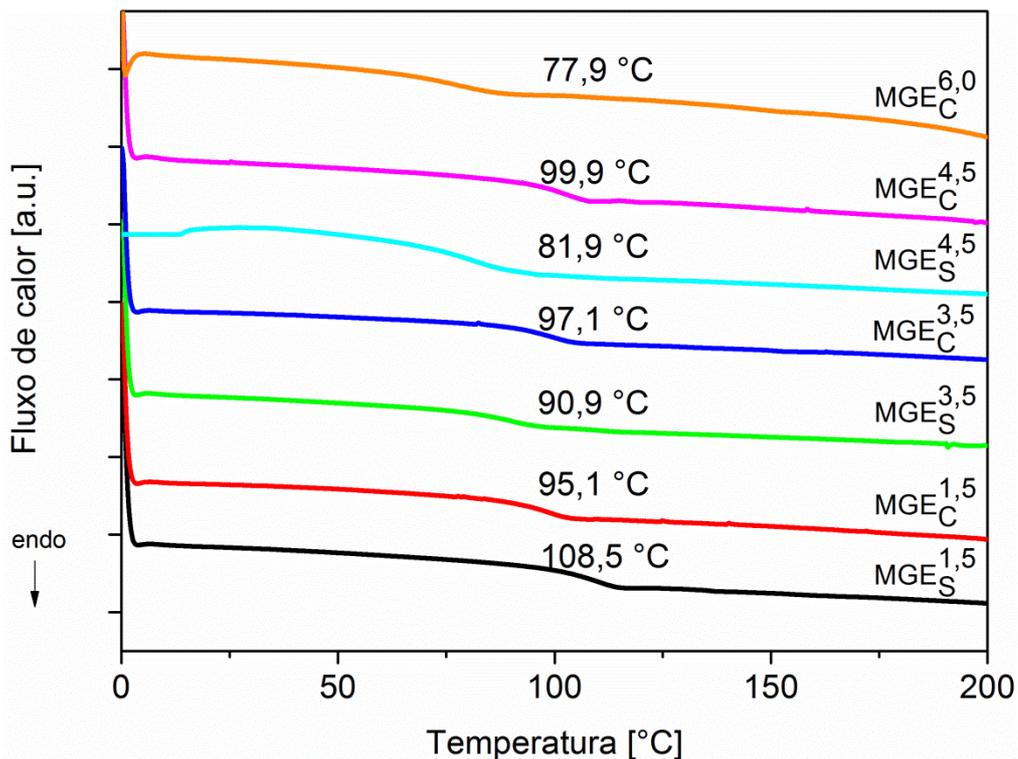


Figura 5.14: Curvas de DSC (segundo aquecimento) dos seis copolímeros sintetizados com suas respectivas temperaturas de transição vítrea.

5.5 Termogravimetria (TG)

Esta técnica permite determinar a variação de massa das amostras em função da temperatura. As curvas geradas fornecem informações quanto à

estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final [97]. As curvas obtidas de TG e DTG estão apresentadas na Figura 5.15 e Figura 5.16, respectivamente.

Analisando as curvas observa-se que o processo de decomposição térmica com a liberação de componentes voláteis inicia entre 170 e 200 °C. Produtos liberados durante a decomposição térmica pode conduzir ao aparecimento de imperfeições nas curvas TG/DTG do material. Isto pode ser observado entre 250 e 310 °C, através de um grande ruído, para a maioria das amostras, tanto na curva de TG como na DTG. A derivada primeira da TG (Figura 5.16) mostra claramente que o processo de decomposição destes copolímeros corresponde a uma série de reações secundárias que ocorrem simultaneamente, pois apresenta picos em três faixas de temperatura, entre 170 e 200°C com menor variação de massa em função da temperatura; em aproximadamente 290°C e um terceiro entre 370 e 380 °C, com maior variação de massa em função da temperatura. Estes resultados tanto de aparecimento de instabilidade nas curvas quanto de evidencia de reações sobrepostas pode ser mais um indício de eliminação considerável dos monômeros residuais e/ou dos oligômeros presentes nos copolímeros.

Estes resultados permitiram ainda constatar que na temperatura de processamento das blendas (SAN/PBT), propostas neste trabalho, ou seja, 240°C há uma perda de massa dos copolímeros de aproximadamente 8 %.

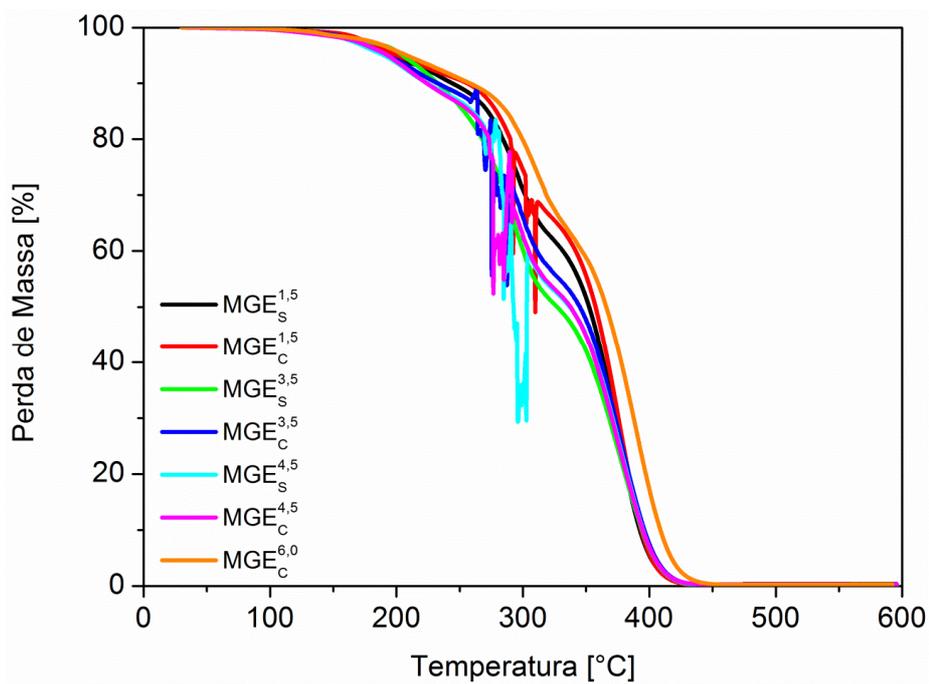


Figura 5.15: Caracterização térmica de perda de massa dos copolímeros por termogravimetria.

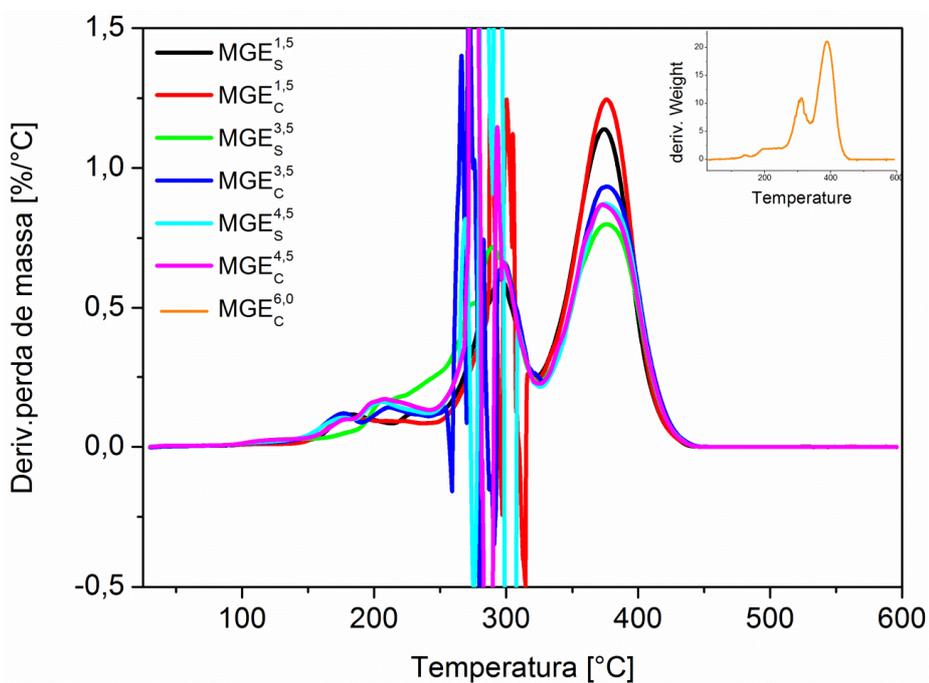


Figura 5.16: Derivada primeira das curvas de termogravimetria obtidas para caracterização térmica dos copolímeros.

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram claramente três etapas de degradação dos copolímeros. A primeira etapa ocorre entre 100 e 250°C. Conforme observado nas análises de DSC, neste intervalo de temperatura a perda de massa pode ser atribuída à eliminação dos comonômeros residuais, pois como mostrado anteriormente, as temperaturas de ebulição dos monômeros estão na faixa de 100 e 189 °C, e ainda pode ocorrer a eliminação de oligômeros presentes no sistema. Segundo Kashiwagi e colaboradores [98] o segundo estágio de degradação (250-325°C) é iniciado pela cisão de ligações cabeça-cabeça, o qual é seguido pela degradação do tipo *unzipping* (depolymerização).

5.6 Estudo da reatividade dos compatibilizantes com o PBT

A tendência da reação dos copolímeros acrílicos (MGE^x_y) com o poliéster termoplástico (PBT325) foi observada com o uso de reometria de torque do tipo Haake, assim como o comportamento viscoso dos materiais reativos quando incorporados à matriz de SAN358. O objetivo desta etapa foi fornecer respaldo para a seleção da melhor condição para a síntese do compatibilizante, porcentagem necessária do MGE^x_y na blenda para prevenir a coalescência e condições processo (uma ou duas etapas) para que a extrusão reativa fosse bem sucedida e resultasse na obtenção de nanoblendas.

Desta forma blendas foram geradas e tiveram seus comportamentos reológicos em reometria de torque, morfologias e propriedades óticas comparadas. O copolímero $MGE^{6,0}_C$ não foi incluído nesta etapa por não ter massa molar tão baixa quanto esperado.

5.6.1 Alimentação simultânea dos componentes

Conforme já mencionado os grupos epóxi do compatibilizante reagem com as carboxilas ou hidroxilas do PBT durante o processamento dos materiais no estado fundido. A literatura [14, 16, 17, 26, 37] reporta resultados da eficiência de compatibilização entre estes materiais quando utilizado 5% em massa de MGE nas blendas PBT/SAN, onde o PBT assume o papel da matriz

polimérica. Porém neste trabalho a matriz é o SAN358 e o PBT325 constitui a fase dispersa na blenda, ou seja, fase minoritária. Desta forma, em uma mesma massa de blenda, há uma redução na quantidade de grupos carboxílicos e hidroxilas do PBT disponíveis para reagir com o epóxi do MGE, colocando em dúvida se esta quantidade de 5% de MGE na blenda seria a melhor proporção para os sistemas estudados aqui. Em contrapartida, para obtenção de nanoblendas julgou-se que não seria suficiente uma atuação apenas eficiente do compatibilizante, esta atuação deveria ser maximizada. Então, a proposta inicial foi analisar o comportamento reológico das blendas SAN/PBT/MGE com 3%, 5% e 7% em massa do MGE nas blendas. A porcentagem da fase dispersa PBT325 foi mantida constante em 3% em massa para todas as blendas e a porcentagem da matriz SAN358 variou de acordo com a porcentagem do MGE. Estas blendas foram preparadas em uma única etapa, ou seja, todos os componentes da blenda foram alimentados simultaneamente no reômetro e estão designadas como **SAN+PBT+z_MGE^x_y**.

As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 mostram as curvas reométricas obtidas para cada concentração do iniciador na síntese do MGE, com e sem banho de ultrassom.

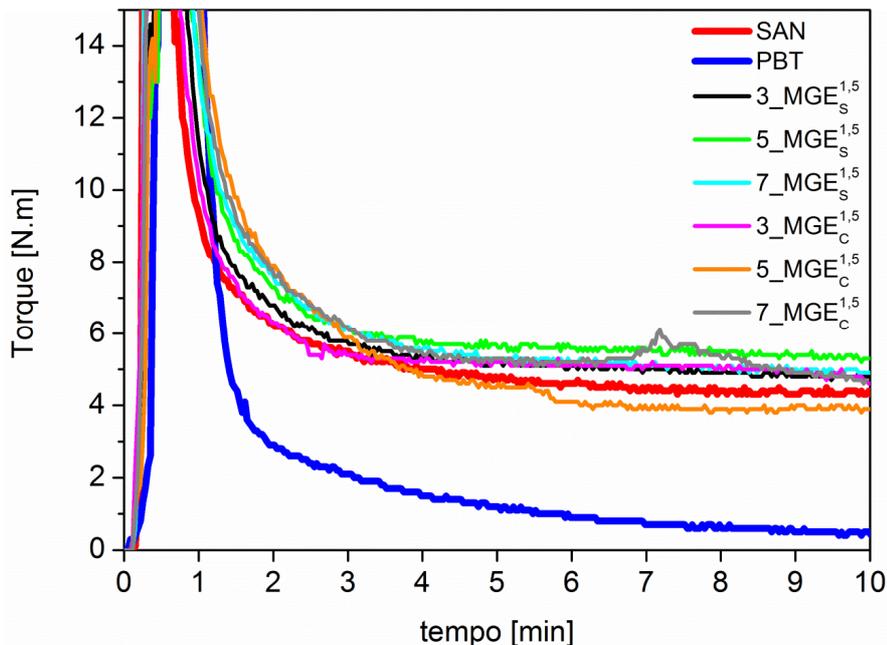


Figura 5.17: Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros e para as blendas SAN+PBT+z_MGE^{1,5}_S e SAN+PBT+z_MGE^{1,5}_C.

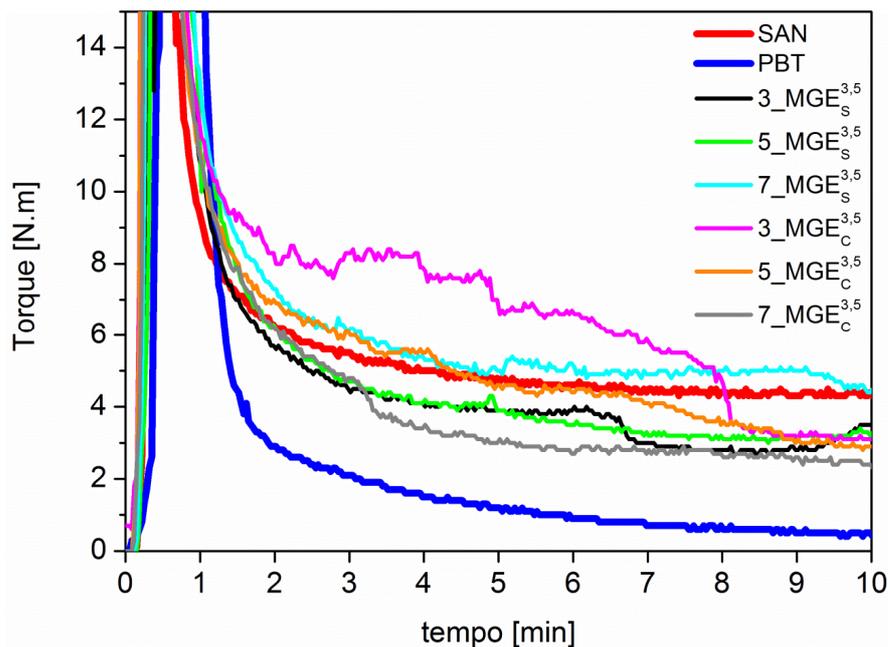


Figura 5.18: Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros e para as blends SAN+PBT+z_MGE^{3,5}_S e SAN+PBT+z_MGE^{3,5}_C.

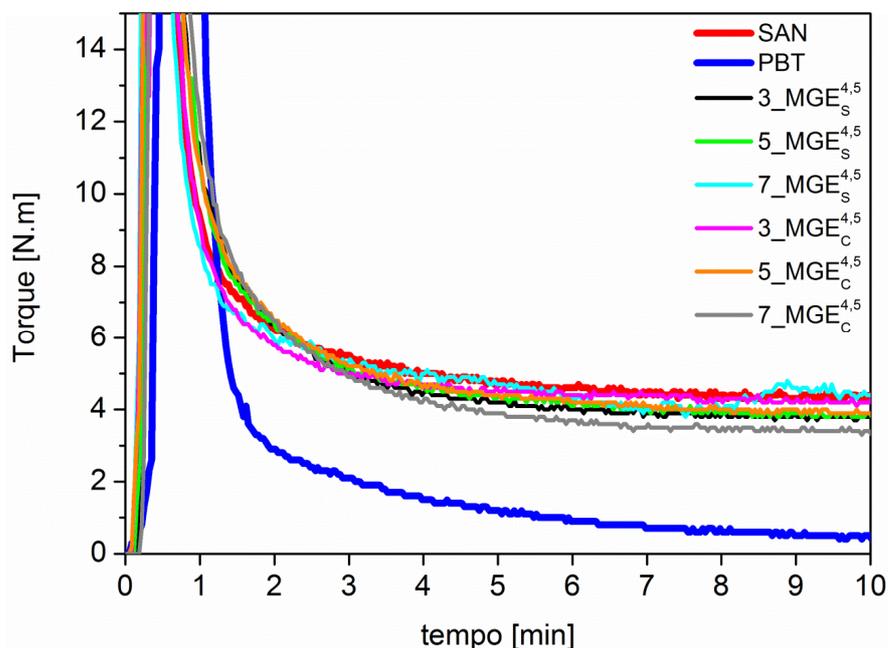


Figura 5.19: Curvas de torque em função do tempo para os polímeros puros e para as blends SAN+PBT+z_MGE^{4,5}_S e SAN+PBT+z_MGE^{4,5}_C.

Sabe-se que o torque necessário para a rotação dos rotores em um misturador interno, preenchido com certo polímero fundido, é proporcional à

viscosidade desse polímero na taxa de cisalhamento a que está sendo submetido [16, 99]. Neste estudo a rotação dos rotores foi fixada em 50 rpm, em todas as misturas. Sabe-se que em um processo de mistura reativa há mudança de massa molar em função das reações entre os grupos funcionais presentes. Também é conhecido que existe uma proporcionalidade entre massa molar e viscosidade do fundido. Através desta relação entre massa molar e torque é possível analisar de forma qualitativa as reações entre polímeros durante a mistura, pois estas reações podem promover a formação de copolímeros PBT-g-MGE de alta massa molar, o que aumenta a viscosidade do fundido e, portanto, eleva também o torque necessário para se continuar a mistura [16]. Assim sendo, espera-se que os maiores torques sejam obtidos para os sistemas que tiverem maior quantidade de copolímeros enxertados formados na interface SAN/PBT, durante a mistura. Isto pode levar a uma maior eficiência de compatibilização resultando em tamanho de partículas da fase dispersa menores na blenda final.

Analisando estas reometrias é possível observar que a curva do PBT325 sofre uma queda contínua do torque, um indício de degradação provavelmente causado por cisão de suas cadeias. Já a matriz pura SAN358 a partir de aproximadamente 6 min, estabiliza o seu torque em 4,5 N.m e não sofre aparente degradação. Se forem considerados os valores de \overline{M}_w , apresentados na Tabela 5.1, dos componentes das blendas (PBT325, SAN358 e MGE^x_y), os comportamentos de viscosidade das blendas sempre próximas ao SAN puro, podem ser parcialmente explicados, uma vez que as massas molares dos compatibilizantes são superiores à do PBT, tendendo uma aproximação para \overline{M}_w do SAN358. Porém, tanto da polidispersividade do MGE, quanto da reatividade entre o MGE e o PBT, podem ter influência sobre a viscosidade da blenda.

Avaliando as curvas das de torque das Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 é possível observar que não há uma tendência nítida da variação do torque em função da concentração do MGE na blenda. Na tentativa de um melhor entendimento deste comportamento plotou-se o gráfico do torque a 10 minutos em função da concentração do MGE na mistura para todas as blendas. O

resultado é apresentado na Figura 5.20. Se acompanhadas continuamente as linhas, nota-se que o torque final em função da concentração em massa do compatibilizante não descreve o mesmo comportamento ou função para todos os compatibilizantes. Porém, uma certa tendência pode ser observada quando analisa-se ponto a ponto o torque versus a concentração de compatibilizante na blenda.

A Figura 5.20 mostra que para todas as concentrações de MGE^x_y na blenda o maior torque se dá para os copolímeros $MGE^{1,5}_S$ e $MGE^{1,5}_C$, ou seja, de maior massa molar. Este resultado pode sugerir que para este caso, onde os componentes foram misturados simultaneamente, as reações de enxertia entre as moléculas de PBT e de MGE são favorecidas quando as cadeias dos compatibilizantes são maiores, representando assim maior torque em função do aumento de massa molar pela formação de copolímeros PBT-g-MGE na interface SAN/PBT. Considerando que as massas molares dos copolímeros $MGE^{3,5}_y$ e $MGE^{4,5}_y$ são próximas as curvas ainda sugerem que os compatibilizantes $MGE^{4,5}_y$ possuem uma maior eficiência de compatibilização, pois apresenta torque superior ao do $MGE^{3,5}_y$. Estas tendências ficam claras para as concentrações de 3 e 5% de MGE^x_y nas blendas e não é seguida quando incorporado 7% do compatibilizante, podendo ser um indício de excesso de grupos funcionais epóxi do MGE para a quantidade de carboxilas e hidroxilas disponíveis dos finais de cadeias do PBT, que está em menor quantidade, apenas 3% em massa na mistura.

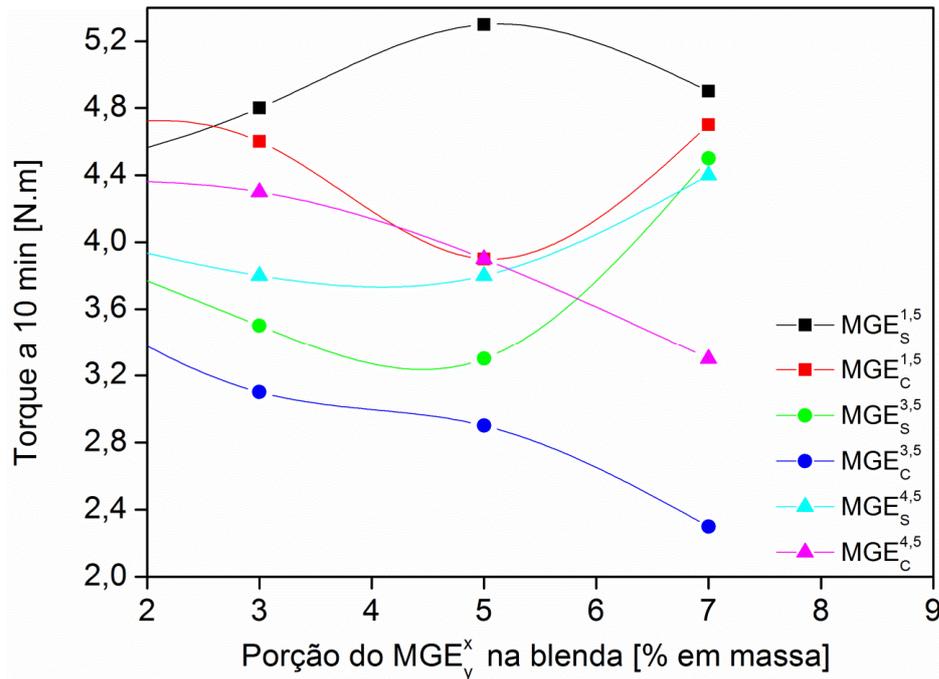


Figura 5.20: Curvas de torque a 10 minutos em função da porcentagem em massa dos compatibilizantes nas blendas **SAN+PBT+z_MGE^x_y**. Os dados obtidos experimentalmente são os pontos e as linhas são apenas guia para os olhos.

5.6.2 Processo de mistura em duas etapas

Os resultados anteriores induziram a um estudo do comportamento reológico sob reometria de torque com variação da quantidade de MGE em base molar entre os grupos reativos em substituição à porcentagem em massa. Ademais, resolveu-se avaliar a reatividade, primeiramente apenas com os componentes (PBT/MGE) detentores dos grupos funcionais (chamado de **PBT/z_MGE^x_y**), e em um passo adicional a incorporação desta mistura (concentrado) na matriz SAN obtendo as blendas, chamada de **BL/zMGE^x_y**. Com isso, a intenção foi de ter maior domínio sobre a formação de copolímero enxertado PBT-g-MGE e sua influência sobre o comportamento da blenda SAN/PBT através do controle estequiométrico da quantidade de grupos funcionais de cada um dos componentes.

Conforme descrito na seção 4.2.10.1, nesta etapa também foi mantida a porcentagem de fase dispersa PBT em 3% em massa na blenda SAN/PBT e variou-se a proporção molar dos grupos reativos carboxílicos e hidroxilas dos finais de cadeia do PBT em relação ao dos grupos epoxi do MGE, nas proporções de 1:2; 1:3 e 1:10, respectivamente (0,5; 1 e 5% em massa). Para este estudo considerou-se as faixas de massas molares obtidas, conforme mostrado na Tabela 5.1 e, procurou-se utilizar apenas os compatibilizantes sintetizados através de banho com ultrassom.

A Figura 5.21 mostra as curvas de torque em função do tempo para as misturas reativas PBT/z_MGE^x_y e o PBT puro. Nota-se que, de maneira geral, o torque mostra um incremento à medida que se aumenta a porcentagem do MGE na mistura, ou seja, eleva-se o número de grupos epóxi reativos. Porém uma diferença significativa no torque é observada apenas para proporções de 5% em massa do compatibilizante, ou seja, para a proporção molar de 1:10 grupos reativos de carbonila ou hidroxila e de epóxi. Neste caso, o torque da mistura reativa aumenta com a diminuição da \overline{Mn} do MGE. Este aumento da viscosidade pode ser atribuído majoritariamente às reações de enxertia entre as moléculas de PBT e de MGE, proporcionando a formação de cadeias com maior massa molar e conseqüente maior viscosidade.

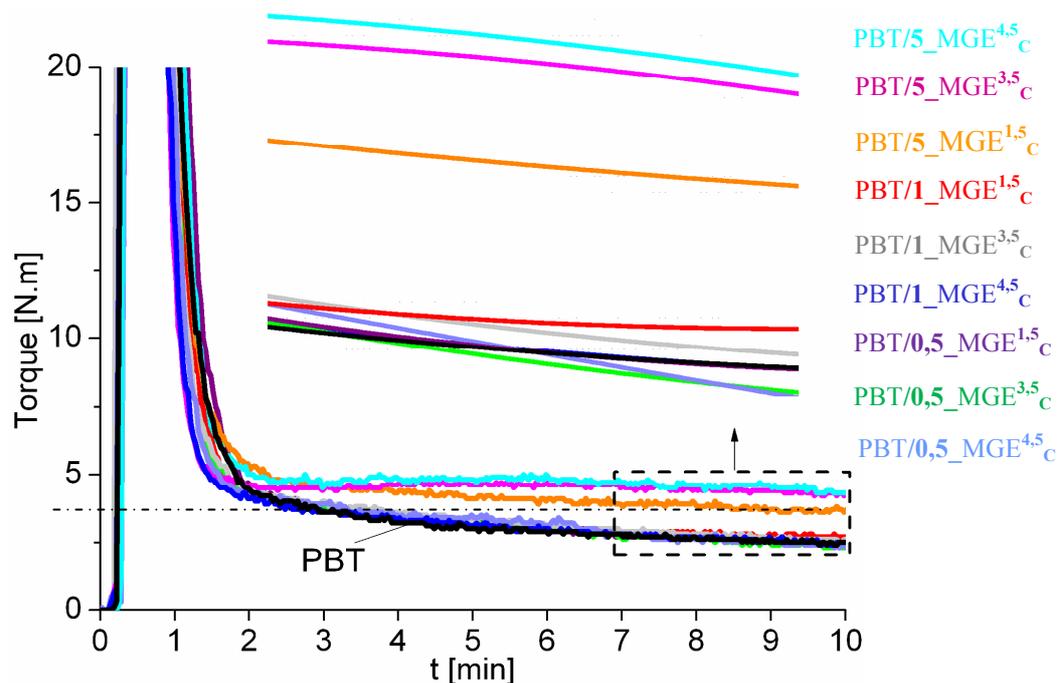


Figura 5.21: Curvas de torque em função do tempo das misturas reativas PBT/z_MGE^x_y. A sequência da legenda está de acordo com as curvas mostradas na ampliação do gráfico.

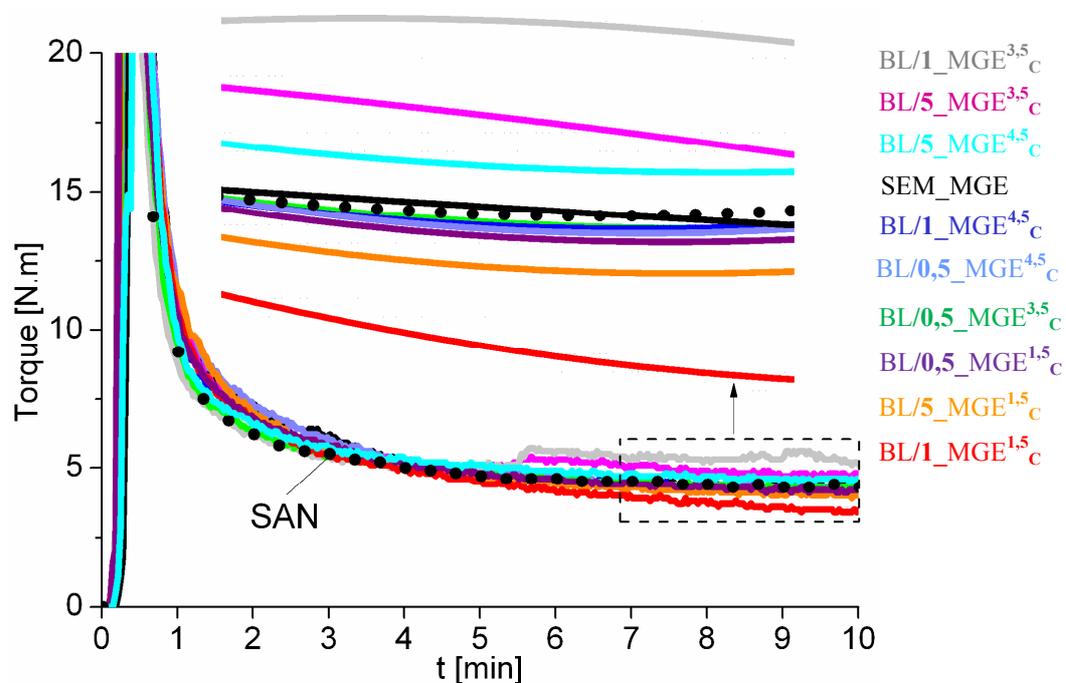


Figura 5.22: Curvas de torque em função do tempo das misturas reativas incorporadas à matriz SAN (BL/z_MGE^x_y). A sequência da legenda está de acordo com as curvas mostradas na ampliação do gráfico.

Na Figura 5.22 tem-se as curvas de reometria de torque das misturas reativas (PBT/zMGE^x_y) quando incorporadas à matriz SAN (BL/zMGE^x_y). Esta Figura mostra também a curva da blenda SAN/PBT não compatibilizada e a da matriz SAN pura. Neste caso observa-se que todas as blendas apresentam torque a 10 minutos superior ao da mistura reativa que lhe deu origem, mostradas na Figura 5.21. Nota-se ainda que, apenas as blendas BL/1_MGE^{3,5}_C, BL/5_MGE^{3,5}_C e BL/5_MGE^{4,5}_C apresentam torque maior que a blenda não compatibilizada. Como em um sistema não reativo a viscosidade do fundido é aproximadamente igual à média ponderal das viscosidades de cada componente [16], os resultados esperados seriam que todas as curvas tivessem torque superior ao da blenda SEM MGE, mas de maneira geral, ao diluir as misturas reativas na matriz SAN não se observa uma tendência em relação à concentração do compatibilizante na blenda e da massa molar do MGE e tão pouco a mesma sequência de torques observados nas misturas reativas. Este comportamento seria o esperado uma vez que o MGE é miscível com o SAN utilizado nesta etapa do estudo, e todas as proporções dos componentes foram mantidas constantes e ainda considera-se que a degradação dos materiais em um primeiro processamento não foi significativa.

A Figura 5.23 apresenta uma comparação direta entre as blendas com 5% em massa de MGE^x_C (1:10 grupos funcionais) obtidas pelos dois métodos adotados: uma única etapa de mistura (SAN+PBT+5_MGE^x_C) e duas etapas de mistura (BL/5_MGE^x_C). Seria esperado que o torque final de todas as blendas, independente da ordem de mistura, resultasse em valores superiores ao da blenda SEM MGE, por terem a formação de copolímeros PBT/MGE enxertados, durante o processamento, que pudessem elevar a viscosidade do fundido. Novamente, considerando que os compatibilizantes MGE^{3,5}_C e MGE^{4,5}_C apresentam massa molar próximas (Mw~100.000 g/mol) enquanto que a do MGE^{1,5}_C é significativamente superior (Mw ~300.000 g/mol) uma tendência pode ser observada. Quando as misturas foram preparadas em duas etapas, os copolímeros de menor massa molar apresentam maior torque, induzindo a interpretação de formação mais intensa do copolímero na interface entre os polímeros matriz e fase dispersa, aumentando a eficiência da compatibilização.

Isto pode ser explicado devido ao fato que os copolímeros de menor massa molar possuem uma maior mobilidade de suas cadeias na mistura fundida, facilitando a reação entre os grupos funcionais, medida que foi potencializada ao realizar uma mistura prévia entre os componentes reativos. Já para o processamento em uma única etapa o resultado obtido foi o oposto. O copolímero MGE de maior massa molar é que apresenta maior torque. Para compreender este resultado deve-se lembrar que ao misturar todos os componentes simultaneamente dois processos ocorrem concomitantemente, o da reação entre os grupos funcionais e a miscibilidade entre o MGE e a matriz SAN gerando uma competição entre esses dois fenômenos. Neste caso, talvez o processo de miscibilidade entre o SAN e o MGE, das moléculas de maior tamanho, seja mais lenta ou difícil o que favorece sua disponibilidade para reação com os finais de cadeia do PBT. E o comportamento inverso é válido para os copolímeros de menor massa molar, portanto com maior mobilidade.

Ainda deve-se considerar, nos resultados obtidos que os grupos reativos estão em macromoléculas, o que promove um impedimento estérico para que todos os grupos em uma cadeia reajam. Além disso, a estequiometria dos grupos reativos provavelmente é alterada durante a mistura, uma vez que a cisão de cadeias do PBT, devido a sua degradação sob fluxo no reômetro de torque, pode levar à formação de novos grupos carboxílicos que estariam então disponíveis para a reação com os grupos epóxi [16, 47], pois sabe-se que nesta proporção (1:10) há excesso de grupos epóxi do GMA do compatibilizante, em relação aos finais de cadeia (COOH ou OH) do PBT.

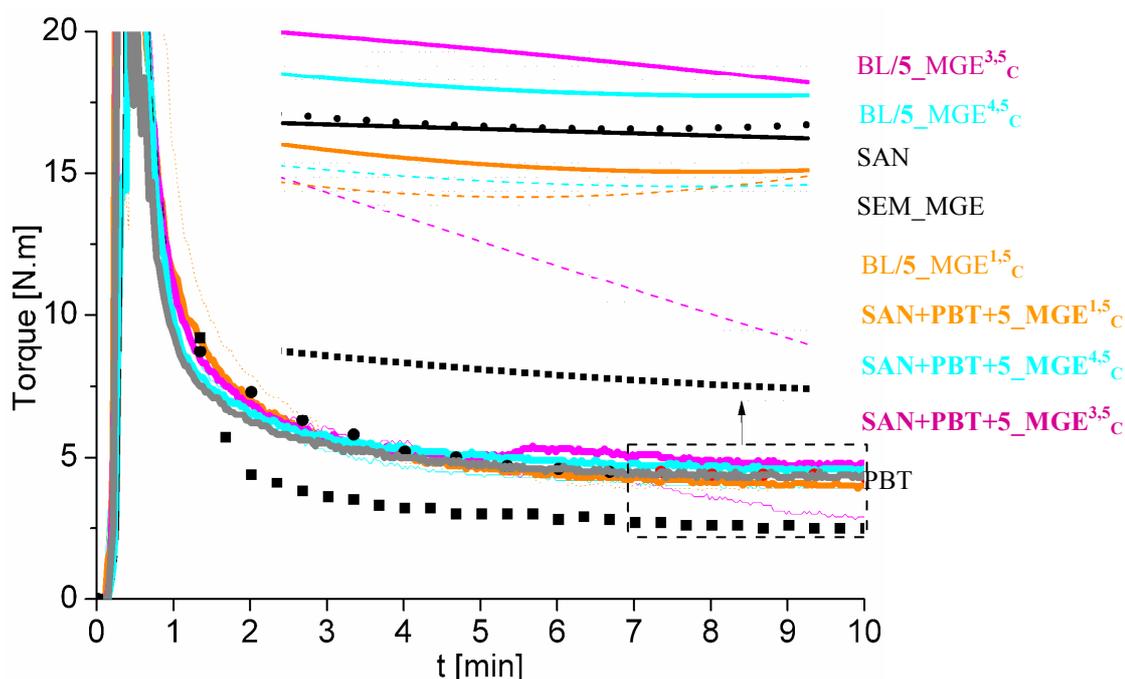


Figura 5.23: Curvas de torque em função do tempo das blendas com 5% de MGE processadas das duas maneiras propostas: PBT+MGE/SAN (linha) e PBT+MGE+SAN (tracejado). A sequência da legenda está de acordo com as curvas mostradas na ampliação do gráfico.

A Figura 5.24 mostra a dependência do torque a 10 minutos, das curvas das misturas reativas apresentadas na Figura 5.21 com a variação da massa molar e com a concentração do compatibilizante. É possível inferir que o torque aumenta com o aumento da porcentagem de MGE na blenda, podendo supor que há um aumento na reatividade das misturas gerando maior viscosidade. Para as concentrações de 1 e 0,5%, a variação do torque com a massa molar foi muito pequena, já a curva com 5% de MGE mostra nitidamente um aumento do torque com a redução da massa molar dos compatibilizantes proporcionando uma maior mobilidade de cadeia, e portanto uma compatibilização mais eficiente, conforme já descrito anteriormente. Porém, há de se considerar que existem relatos na literatura [15] da possibilidade de reticulação, entre as cadeias de MGE e PBT, quando o compatibilizante é um composto multifuncional. Se este fenômeno estiver presente na reação ele deve causar um aumento significativo no torque do reômetro.

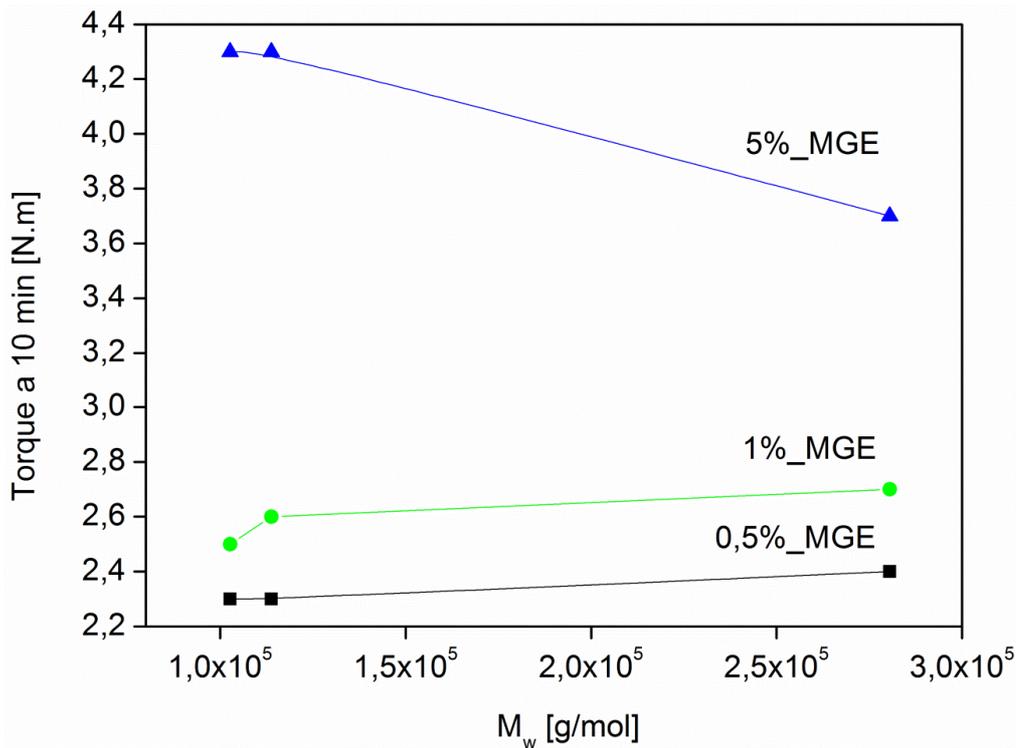


Figura 5.24: Curvas de torque a 10 minutos, das misturas **PBT_z_MGE^x_y**, em função da massa molar dos compatibilizantes (MGE^x_y) para as três proporções utilizadas.

Para conclusão deste estudo prévio foram analisadas as morfologias e propriedades óticas das blendas obtidas. Estes resultados são apresentados a seguir.

5.7 Morfologia das blendas através de Microscopia Eletrônica de Transmissão

5.7.1 Morfologia de blendas obtidas com a alimentação simultânea dos componentes

Analisou-se a morfologia das blendas processadas em uma única etapa, com 5 % em massa dos compatibilizantes MGE^{1,5}_C, MGE^{3,5}_C e MGE^{4,5}_C. As micrografias obtidas são apresentadas na Figura 5.25 e a Tabela 5.5 mostra os diâmetros médios obtidos.

Observando as micrografias apresentadas na Figura 5.25 nota-se que a morfologia da fase dispersa encontra-se na forma de elipses e não esferas. Por

este motivo na Tabela 5.5 são apresentados os valores de dois diâmetros médios, sendo Dn_{\min} referente à média do tamanho do menor eixo das elipses e Dn_{\max} refere-se à média do tamanho do maior eixo das elipses. Faz-se esta distinção devido à definição mais utilizada para um material ser considerado nanoestruturado que considera que pelo menos uma dimensão da fase dispersa deve ser menor que 100 nm.

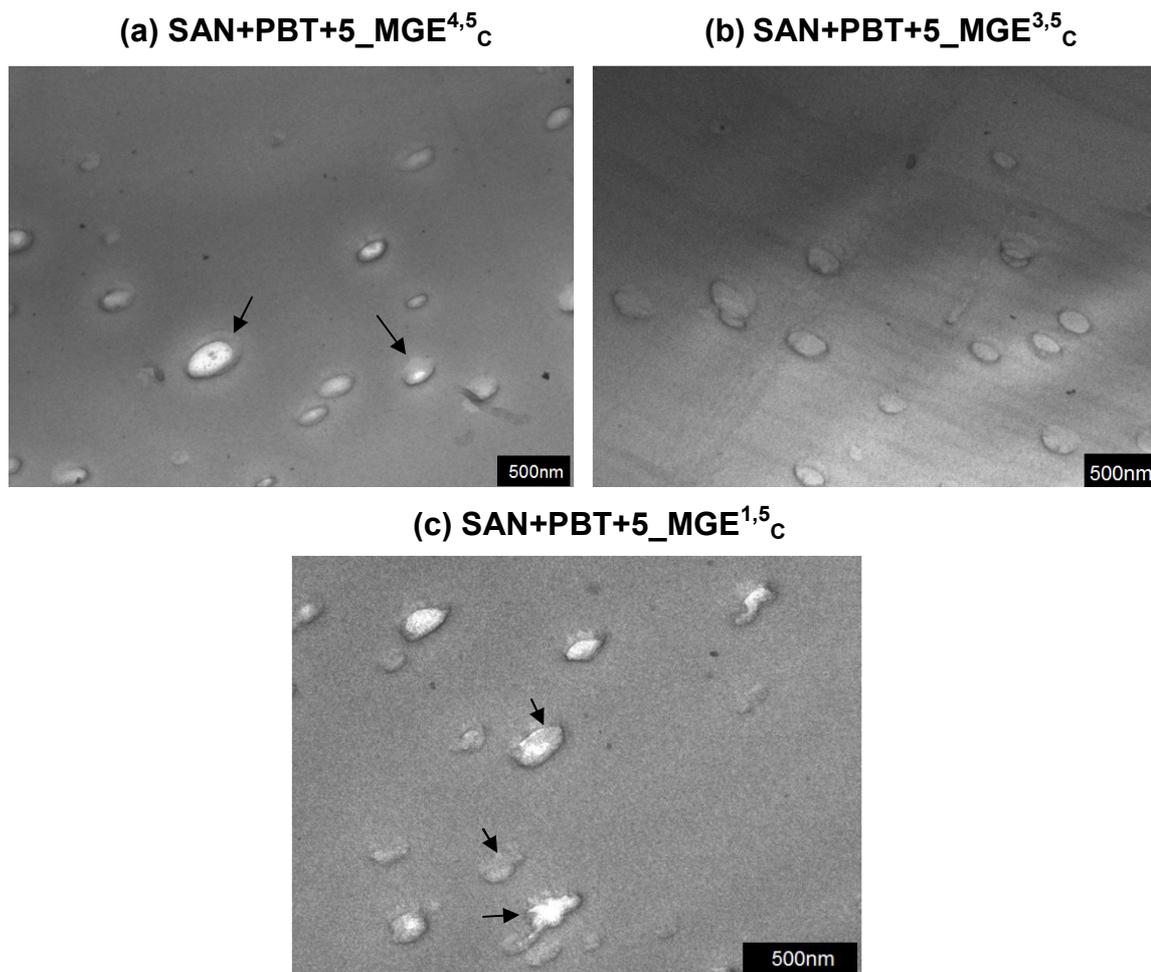


Figura 5.25: Micrografia de MET para as blendas (a) SAN+PBT+5_MGE^{4,5}_c; (b) SAN+PBT+5_MGE^{3,5}_c e (c) SAN+PBT+5_MGE^{1,5}_c. A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO₄ da fase matriz (SAN).

Tabela 5.5: Diâmetros médios, mínimo e máximo, das partículas de PBT para as blendas SAN+PBT+5_MGE^x_C.

Blenda	Dn _{min} [nm]	Dn _{max} [nm]
SAN+PBT+5_MGE ^{4,5} _C	139,9 ± 3,1	229,1 ± 4,9
SAN+PBT+5_MGE ^{3,5} _C	141,3 ± 3,0	219,2 ± 4,2
SAN+PBT+5_MGE ^{1,5} _C	94,8 ± 1,6	164,5 ± 2,8

Analisando a morfologia destas blendas nota-se que para esta condição de processo, onde os três componentes das blendas foram misturados simultaneamente, o diâmetro médio das partículas praticamente se mantém quando se utiliza os compatibilizantes com $\overline{M_w}$ da ordem de 100 000 g/mol (MGE^{4,5}_C e MGE^{3,5}_C) e uma considerável redução desta grandeza é observada quando utiliza-se o copolímero com $\overline{M_w}$ da ordem de 300 000 g/mol, portanto houve uma redução no tamanho médio da partícula com o aumento da massa molar do compatibilizante neste caso, conforme sugerido pela reometria de torque. Deve-se ressaltar que para este caso, os copolímeros MGE utilizados encontram-se dentro da janela de miscibilidade com a matriz SAN358, portanto no processo de mistura dos fundidos o compatibilizante deve atuar simultaneamente em dois fenômenos: no processo de miscibilidade com a matriz e na reação *in situ* com o PBT325 que é a fase dispersa. As morfologias obtidas ressaltam que neste caso o compatibilizante com cadeias de maior massa molar é mais eficiente na compatibilização quando utilizado 5% em massa do mesmo nas blendas. As micrografias ainda sugerem que, de maneira geral, boa parte do compatibilizante adicionado pode estar na forma PBT-g-MGE sobressalente, na região interfacial polímero- matriz na forma de micelas (evidenciadas nas Figura 5.25 (a) e (c)) como proposto por Macosko [48].

5.7.2 Morfologia de blendas obtidas no processo de mistura em duas etapas

As micrografias das blendas $BL_zMGE^x_c$ estão apresentadas nas Figuras 5.26, 5.27 e 5.28 e o tamanho médio das partículas é mostrado na Tabela 5.6.

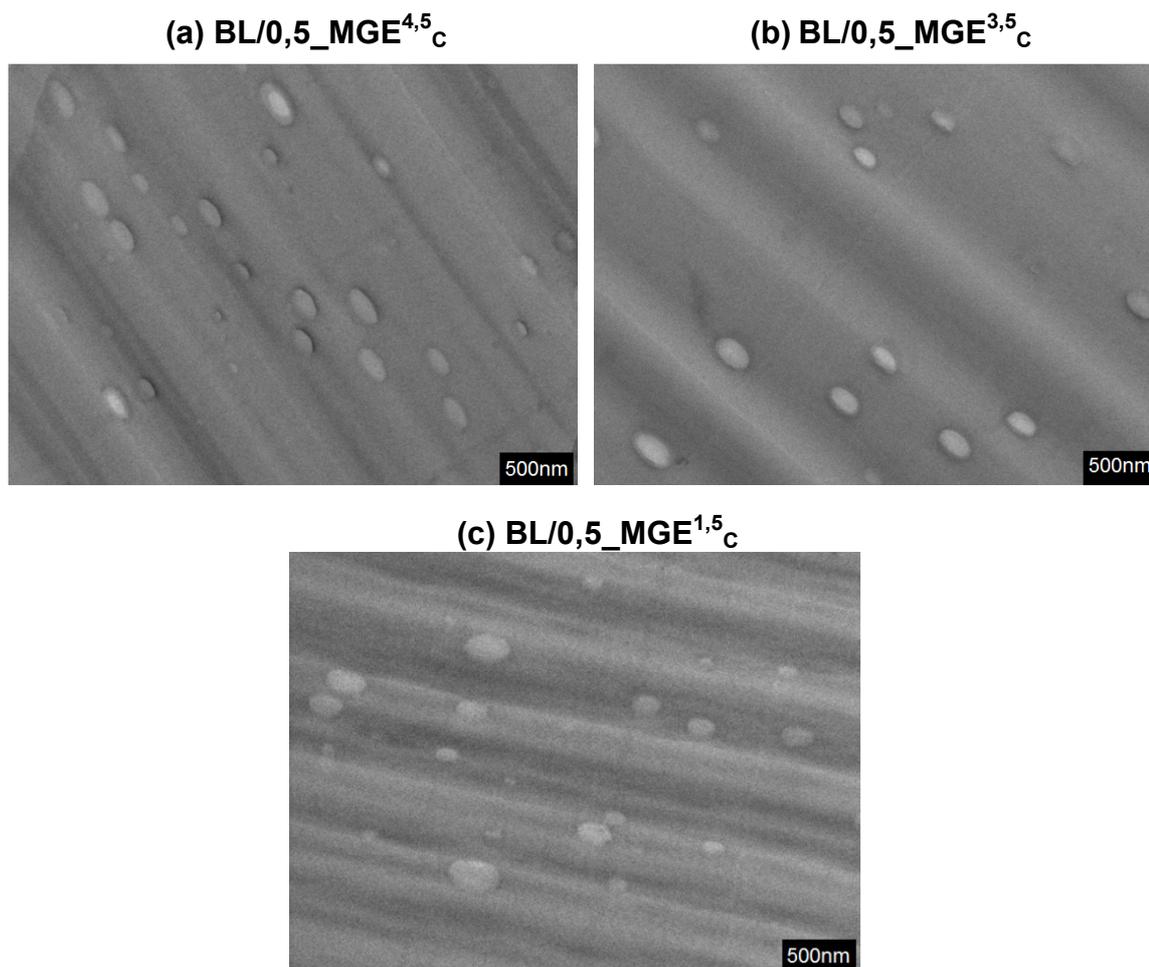


Figura 5.26: Micrografia de MET para as blendas (a) $BL/0,5_MGE^{4,5}_c$; (b) $BL/0,5_MGE^{3,5}_c$ e (c) $BL/0,5_MGE^{1,5}_c$. A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

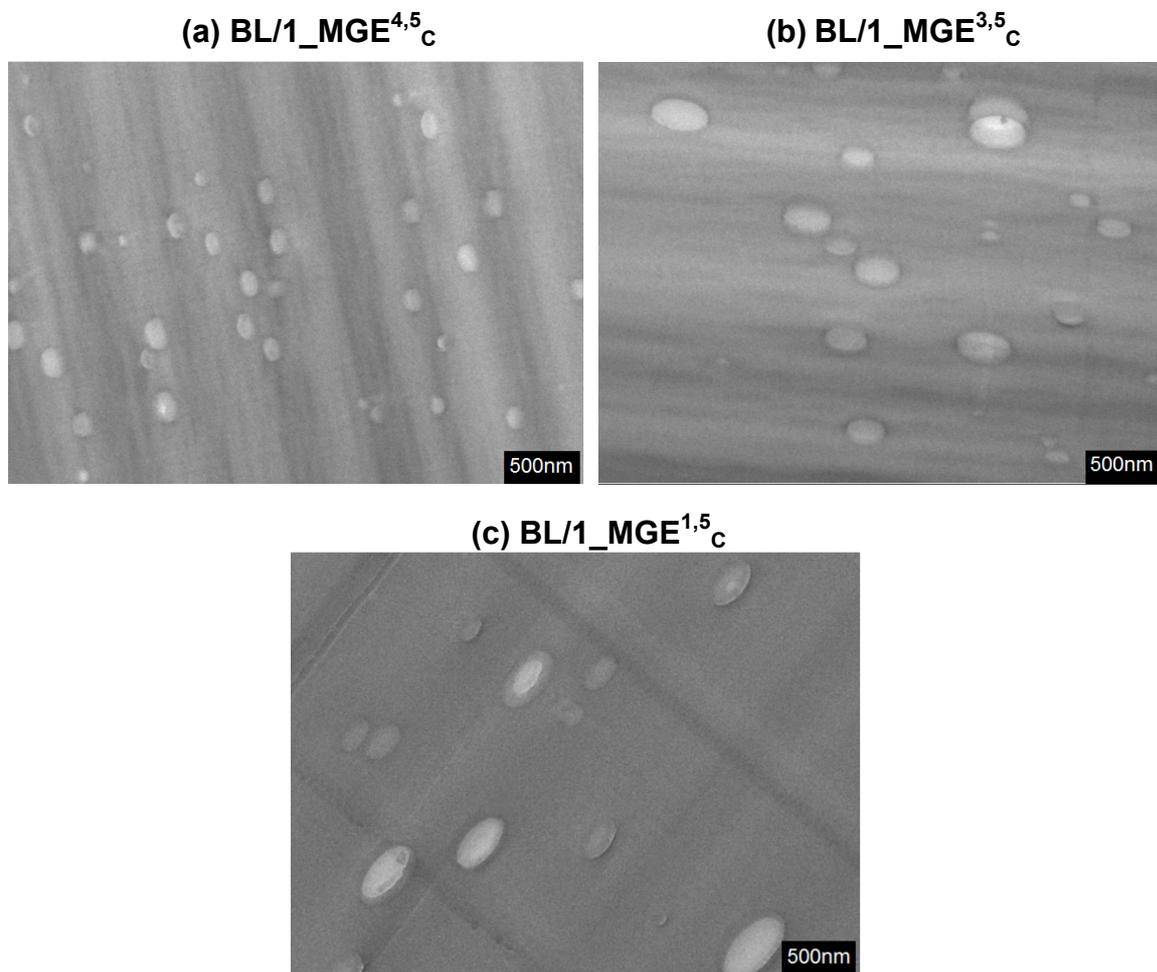


Figura 5.27: Micrografia de MET para as blendas (a) $BL/1_MGE^{4,5}_C$; (b) $BL/1_MGE^{3,5}_C$ e (c) $BL/1_MGE^{1,5}_C$. A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

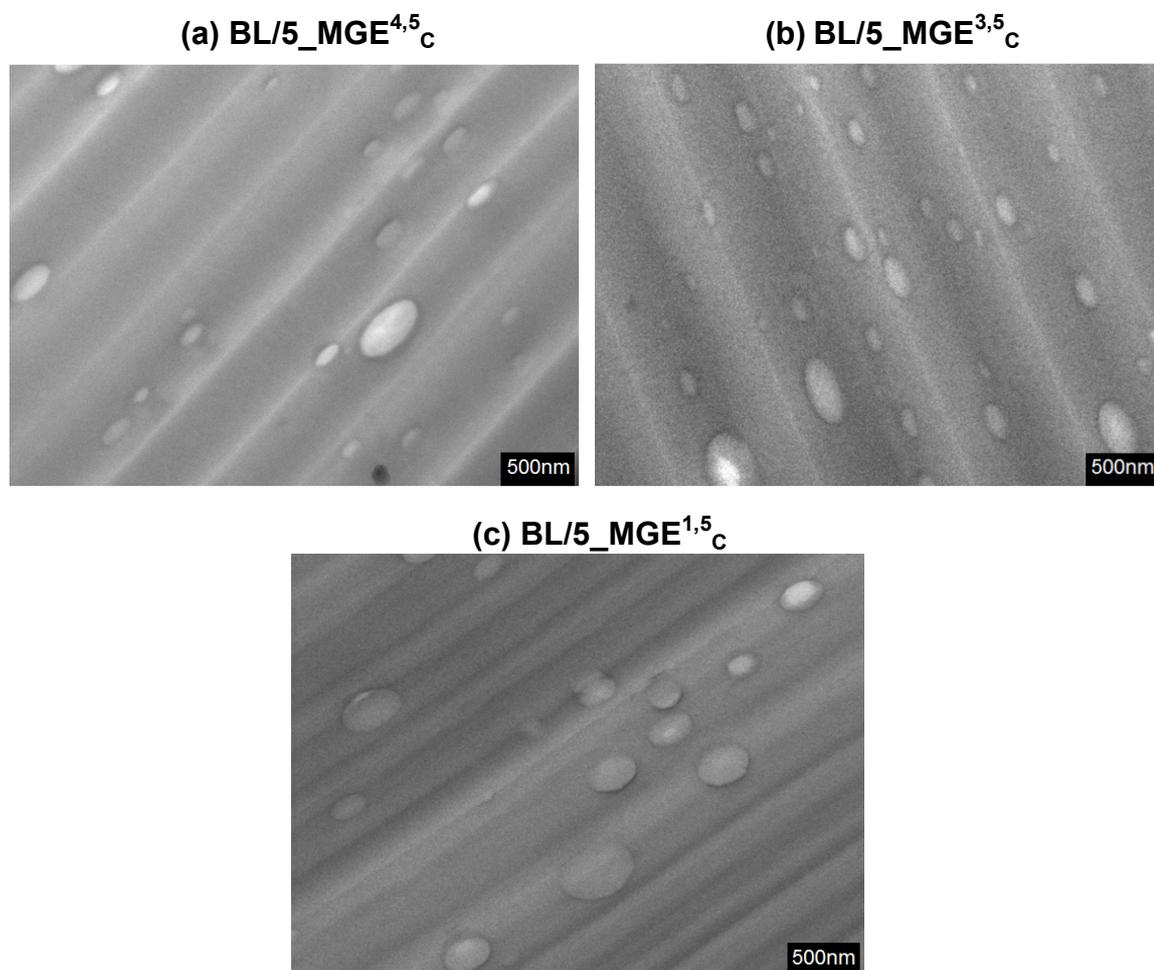


Figura 5.28: Micrografia de MET para as blendas (a) BL/5_MGE^{4,5}_C; (b) BL/5_MGE^{3,5}_C e (c) BL/5_MGE^{1,5}_C. A escala corresponde a 500 nm para todas as imagens. Tingimento com RuO₄ da fase matriz (SAN).

Tabela 5.6: Média do Diâmetro mínimo (Dn_{\min}) e do Diâmetro máximo (Dn_{\max}) das partículas de PBT para as blendas **BL/z_MGE^x_C**.

Blenda	Dn_{\min} [nm]	Dn_{\max} [nm]
BL/0,5_MGE ^{4,5} _C	111,7 ± 0	198,7 ± 1
BL/0,5_MGE ^{3,5} _C	145,7 ± 3	247,6 ± 5
BL/0,5_MGE ^{1,5} _C	131,3 ± 2	207,3 ± 4
BL/1_MGE ^{4,5} _C	94,6 ± 2	141,9 ± 3
BL/1_MGE ^{3,5} _C	102,7 ± 4	168,4 ± 6
BL/1_MGE ^{1,5} _C	113,4 ± 5	245,2 ± 9
BL/5_MGE ^{4,5} _C	120,4 ± 4	207,0 ± 7
BL/5_MGE ^{3,5} _C	87,0 ± 2	148,9 ± 4
BL/5_MGE ^{1,5} _C	138,0 ± 6	216,6 ± 9

Observando as micrografias (Figura 5.26, Figura 5.27 e Figura 5.28) nota-se que diferentemente das morfologias obtidas para a primeira condição de processo, estas não apresentam, de maneira geral, miscelas bem definidas. Estima-se que com o processamento feito em duas etapas foi possível separar a ocorrência dos fenômenos de reação e miscibilidade do compatibilizante com os componentes PBT e SAN respectivamente. Neste caso, a reação entre os finais de cadeia do PBT e o grupo epóxi do MGE ocorreram em uma primeira etapa e em um segundo passo a miscibilidade dos segmentos de MGE ocorre com a matriz SAN, proporcionando a localização das moléculas enxertadas PBT-g-MGE na interface da blenda SAN/PBT. Com esta conduta, observa-se um comportamento oposto em relação a obtenção de um refinamento da morfologia em relação ao apresentado na seção 5.7.1. Para este caso, de maneira geral, observa-se uma diminuição do tamanho de partícula para menores massas molares dos compatibilizantes. Ou ainda, quando maior a mobilidade da cadeia, ou seja, menor massa molar média, mais intensa é a reação dos grupos epóxi do MGE com os finais de cadeia do PBT maximizando a compatibilização e reduzindo o tamanho da fase dispersa da blenda, conforme pode ser observado na Tabela 5.6.

Comparando a Tabela 5.5 e a Tabela 5.6 nota-se que para o caso destes sistemas estudados, menores tamanhos de partículas são obtidos, em geral, quando se trabalha com mistura em duas etapas como pode ser visto na Figura 5.29. Nela observa-se a influência da massa molar do compatibilizante na morfologia das blendas. Nestas blendas manteve-se a mesma porcentagem de PBT, ou seja, 3% em massa, utilizou-se 0,5%, 1% e 5% em massa do compatibilizante e, alterou-se ainda a massa molar de cada copolímero MGE e as etapas de processamento. Nota-se que, para o processo em duas etapas, a incorporação de 1% em massa, ou seja, 1:3 grupos funcionais do compatibilizante de menor massa molar já é eficiente para a obtenção de nanoblendas. Estes resultados sugerem que o aumento da massa molar média do compatibilizante tem como efeito a diminuição da eficiência do compatibilizante em suprimir a coalescência e/ou diminuir a tensão interfacial no sistema SAN/PBT/MGE.

Comportamento oposto foi observado por Macosko [48] e colaboradores que observaram redução no tamanho médio de partículas quando os componentes da blenda foram adicionados simultaneamente. Porém outros fatores influenciam nestes resultados, além das etapas de processo, como por exemplo, massa molar dos componentes da blenda, razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz e ainda tempo de mistura.

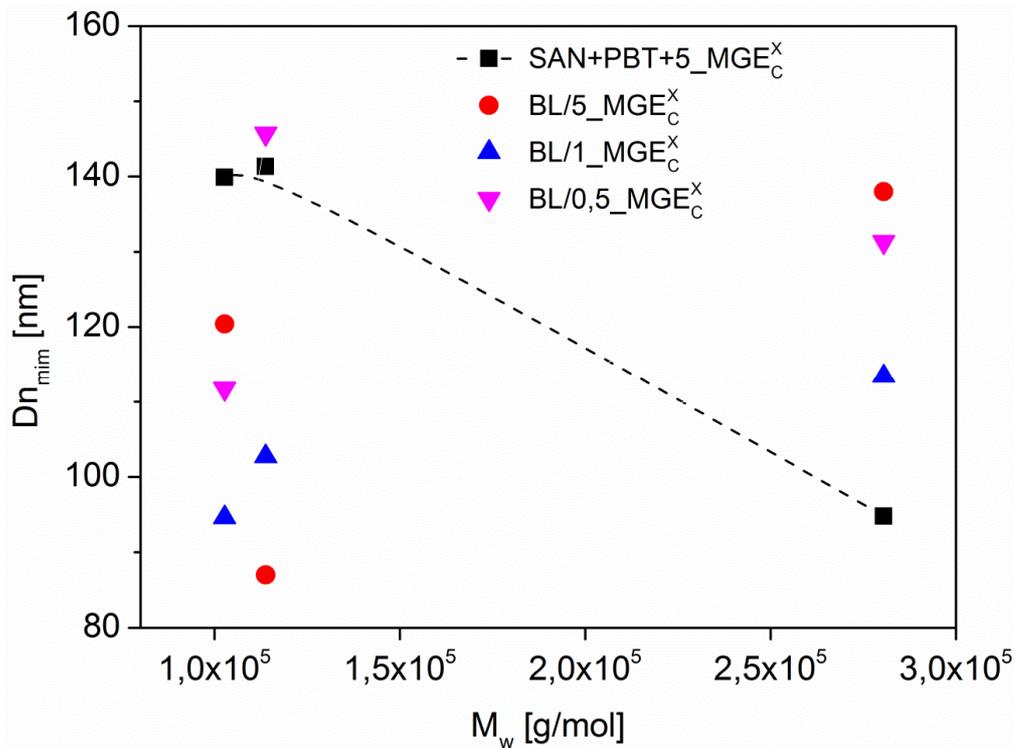


Figura 5.29: Diâmetro médio das partículas para as blendas SAN+PBT+5_MGE_C^x, BL/1_MGE_C^x e BL/5_MGE_C^x em função da massa molar do compatibilizante.

5.8 Análise da Propriedade ótica das blendas

Os ensaios de transmitância de luz visível foram realizados para determinar o grau de transparência das blendas. Foi comparada a capacidade de transmissão de luz visível das blendas em relação à amostra de SAN pura.

As propriedades obtidas são apresentadas na Figura 5.30. Observa-se que quando determinado o grau de transparência das blendas, dentro da variação de massa molar dos compatibilizantes estudada e conseqüentemente da variação do diâmetro médio das partículas obtidas, não houve variação significativa nas propriedades óticas das blendas em relação ao SAN puro, isto se deve a três fatores principais: espessura pequena das amostras analisadas (350-400 μm), baixa concentração da fase dispersa (3% PBT) na matriz transparente (SAN) e tamanho da fase dispersa menor que o comprimento de onda da luz visível.

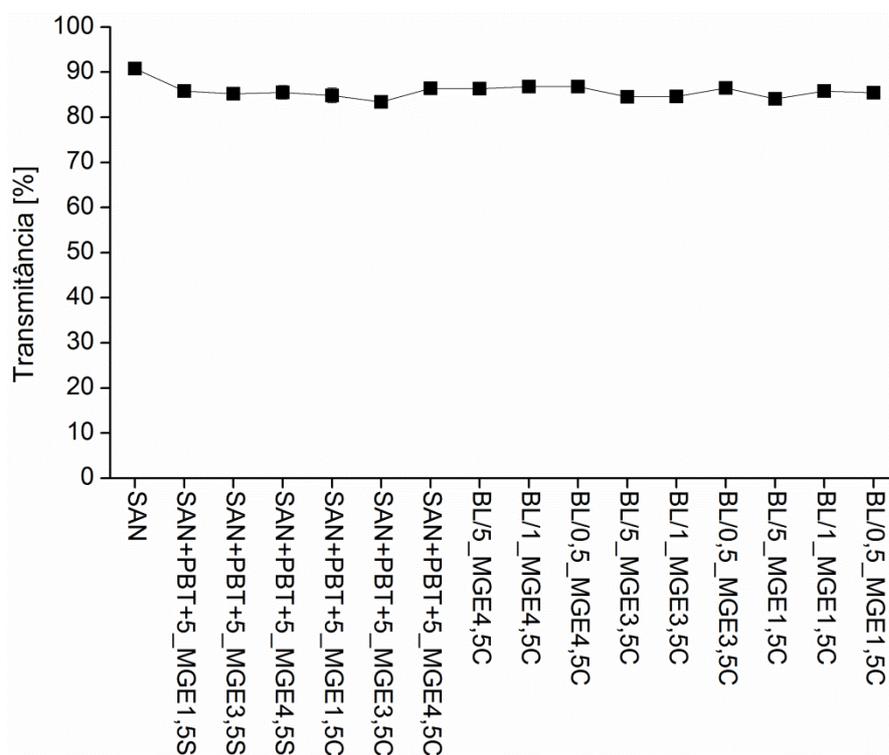


Figura 5.30: Propriedades óticas das blendas a partir de filmes com espessura entre 350 e 400 microns.

5.9 Considerações a respeito do estudo prévio

Resumindo, blendas transparentes nanoestruturadas (submicron) SAN/PBT foram obtidas através de misturador interno. A massa molar e a concentração do compatibilizante, de maneira geral, influenciaram na viscosidade e morfologia da blenda. As propriedades óticas permaneceram muito próximas às da matriz SAN.

Com base nos dados de reometria de torque, morfologia e transparência, teve-se o respaldo para decidir pelo processamento em duas etapas. Dentre os copolímeros estudados o MGE^{4,5}_C mostrou ser o melhor compatibilizante para a obtenção das nanoblendas durante extrusão reativa, pois, em geral, apresenta massas molares menores o que implica em maior mobilidade de cadeia que poderá favorecer a formação de copolímeros na interface. Com a formação do PBT-g-MGE^{4,5}_C na interface e alto cisalhamento da extrusora, espera-se uma redução no tamanho de partículas. Porém, este copolímero foi seco a uma temperatura mais elevada que a do estudo

preliminar para minimizar a quantidade de monômero residual. Ele foi deixado sete dias em estufa a 100°C. O DSC do MGE^{4,5}_C, seco a temperatura elevada pode ser visto na Figura 5.31.

Ainda notou-se que, pelo menos 1% em massa já é suficiente para compatibilizar a blenda. Porém, optou-se por trabalhar com um sistema saturado para garantir um alto número de cadeias do PBT-g-MGE por área superficial das partículas de PBT. Outra decisão tomada a partir do estudo complementar foi utilizar proporção molar entre os grupos reativos –COOH e –OH do final de cadeia do PBT e epóxi do compatibilizante MGE^{4,5}_C.

Este procedimento foi adotado, pois considerou-se que o tempo para a geração de interface é muito menor durante o processo de extrusão e, além, disso, conforme já dito, os grupos reativos epóxi estão em macromoléculas que podem promover um impedimento estérico para que todos os grupos de uma cadeia reajam e a estequiometria entre os grupos funcionais pode alterar durante o processamento das blendas causada por cisão de cadeias do PBT.

Este estudo prévio provocou otimismo em relação a obtenção de blendas nanoestruturadas por extrusão reativa, conforme proposto neste projeto, uma vez que os processos de extrusão e injeção provocam cisalhamento muito mais intenso que o proporcionado pelo reômetro de torque, apesar do tempo de residência dos materiais dentro da extrusora ser reduzido em relação ao misturador Haake.

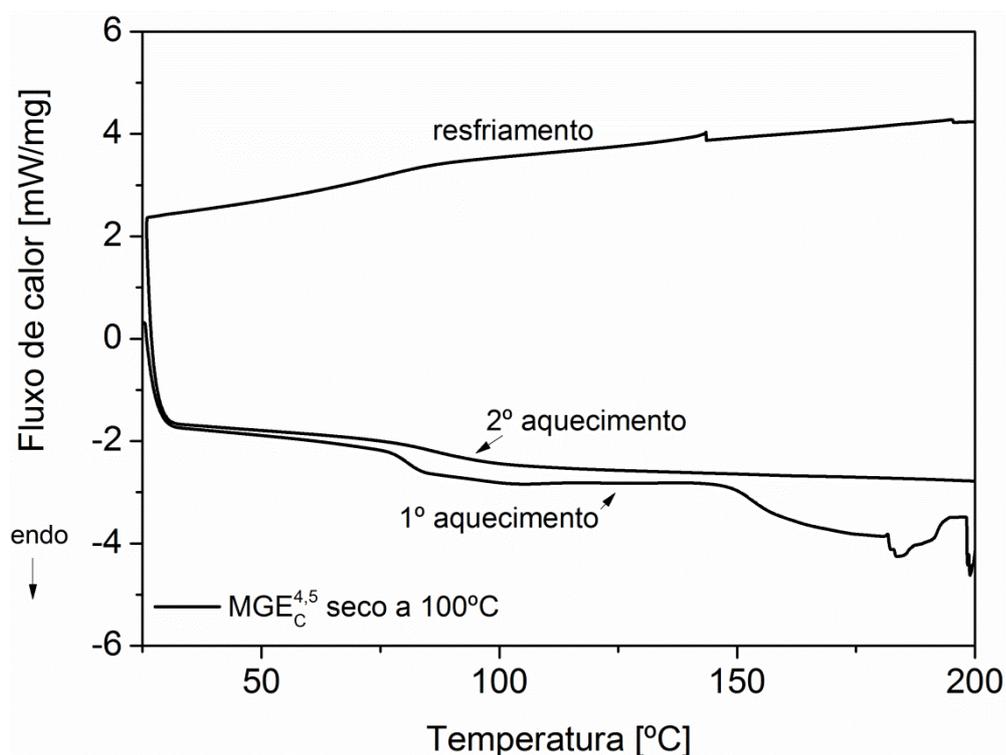


Figura 5.31: Curvas de DSC do copolímero MGE^{4,5}_C seco a 100°C para eliminação do monômero residual, T_g = 85,74°C.

CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAIS OBTIDAS PELO PROCESSO DE EXTRUSÃO REATIVA

Realizada a seleção do compatibilizante, julgado mais adequado para a obtenção de nanodomínios da fase rica em PBT, ou seja, o copolímero MGE^{4,5}_C, as blendas foram preparadas a partir do processo de extrusão reativa em duas etapas, conforme esquema apresentado na Figura 4.5 (MATERIAIS E MÉTODOS). Analisou-se a influência da razão de viscosidade PBT/SAN, viscosidade da matriz de SAN, taxa de cisalhamento durante o processo de extrusão, concentração da fase dispersa rica em PBT e a presença do compatibilizante. Estes parâmetros influenciam a definição do diâmetro médio final da fase dispersa.

Antes da análise dos resultados é válido que a atenção seja voltada para o resultado obtido a respeito da concentração de acrilonitrila em cada tipo de SAN selecionado para este estudo. Conforme descrito no capítulo 2.1, a janela

de miscibilidade entre o SAN e o copolímero acrílico (MGE) está diretamente ligada à porção de acrilonitrila em sua estrutura e ainda depende de sua massa molar. Através da análise elementar verificou-se que o copolímero **SAN 358** possui **23%** de acrilonitrila em sua estrutura enquanto que o **SAN 378** possui **33%**, uma diferença significativa que pode resultar em miscibilidade ou não entre o compatibilizante MGE^{4,5}_C e os tipos de matriz SAN utilizados neste estudo.

Para uma melhor análise da influência da porcentagem de acrilonitrila no SAN na miscibilidade deste com o MGE, faz-se necessário a retomada das Figuras 2.2 e 2.3 apresentadas anteriormente em FUNDAMENTOS TEÓRICOS. Considerando as quantidades de acrilonitrila contidas nos dois tipos de SAN e a porcentagem de GMA (10%) e EA(2%) utilizadas neste trabalho, para o caso de uma mistura de 50% em massa destes componentes e observando a Figura 2.2 e Figura 2.3 (pontos vermelhos), nota-se que o compatibilizante é miscível com a matriz SAN358 e o mesmo não pode ser afirmado quando o compatibilizante é misturado ao SAN378, pois encontra-se sobre a região limítrofe de solubilidade, para as condições de concentração e temperatura estudadas pelos autores [30, 31]. Ainda se for assumido que a estrutura do compatibilizante MGE é muito parecida com a do polímero PMMA e analisando a Figura 2.4 nota-se que a região máxima de miscibilidade do SAN em PMMA (ou MGE) ocorre para uma janela de 10,2 a 29,1% de AN. Desta maneira o copolímero que apresenta 33% de acrilonitrila encontra-se fora da janela de miscibilidade, o que corrobora com os estudos mostrados por Gan, Chu e colaboradores.

Neste trabalho, porém os materiais não foram misturados na proporção e temperatura conforme os estudos de Gan e Paul [30], Chu e Paul [31] e Ternes [32], portanto somente com estes dados da literatura não é possível afirmar a respeito da não miscibilidade dos copolímeros SAN378 e MGE. Porém, é um forte indício de que se trabalhou com um copolímero SAN miscível com o compatibilizante MGE (SAN358) e outro imiscível ou não totalmente miscível com o MGE (SAN378).

Os resultados obtidos na caracterização destas blendas serão apresentados a seguir.

5.10 Análise das blendas obtidas por extrusão reativa através de DSC

No caso das blendas estudadas neste trabalho, sabe-se que o SAN e o PBT são polímeros imiscíveis [14, 16, 41], já os copolímeros SAN e MGE podem ser miscíveis dependendo da porcentagem de acrilonitrila presente no SAN. De acordo com o que já foi discutido, o compatibilizante utilizado é miscível com o SAN358 (23% AN) e o mesmo não pode ser afirmado em relação ao SAN378 (33% AN), portanto esta técnica foi utilizada na tentativa de verificar a miscibilidade entre os copolímeros (SAN e MGE) e ainda analisar o comportamento térmico das blendas. Para este estudo foram consideradas as blendas processadas em condição de maior cisalhamento (200 rpm) .

A Figura 5.32 apresenta as curvas de DSC relativo ao segundo aquecimento, em (a) dos dois tipos de PBT e SAN utilizados neste estudo e em (b) do copolímero compatibilizante MGE^{4,5}_C e das misturas reativas deste compatibilizante com os dois tipos de poliésteres, definidas como Master 315 (PBT315+MGE^{4,5}_C) e Master 325 (PBT325+MGE^{4,5}_C), resultado da primeira etapa de extrusão. Analisando a Figura 5.32 (a) observa-se que os termogramas obtidos para os copolímeros SAN, polímero amorfo, apresentam apenas a temperatura de transição vítrea. Já para os dois tipos de PBT observa-se nitidamente o pico principal de fusão, em aproximadamente 226°C, e um pico secundário (~220°C), quase que um ombro no principal, característico de poliésteres termoplásticos cristalizados durante a análise de DSC [16]. A Tabela 5.7 apresenta as transições térmicas, observadas por DSC, destes materiais e a porcentagem de cristalinidade do PBT, calculadas através da equação 4.9.

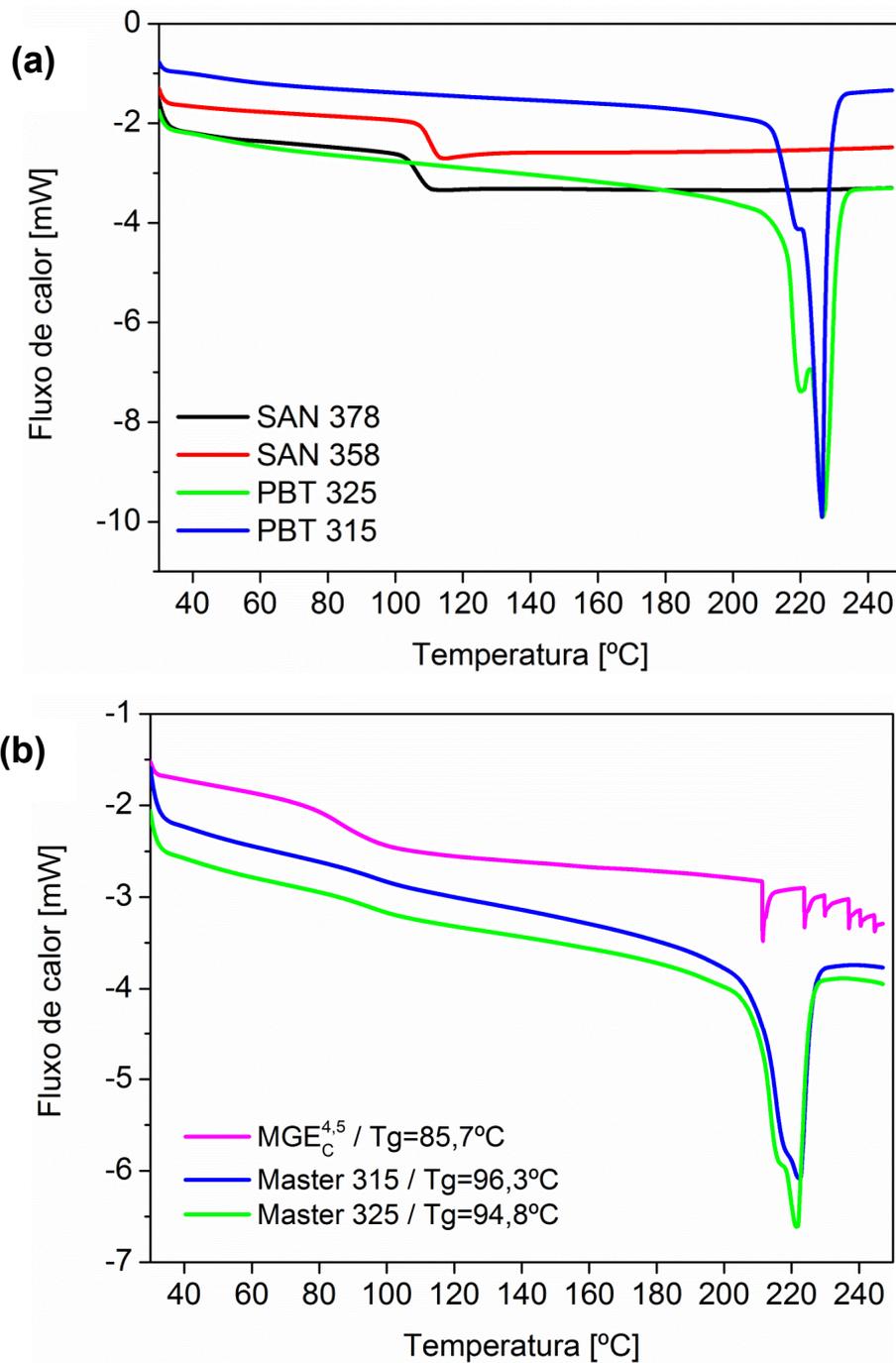


Figura 5.32: Curvas de DSC (curvas do segundo aquecimento). (a) Polímeros PBT e SAN puros. (b) Compatibilizante MGE^{4,5}_C, Master 315 (PBT315+ MGE^{4,5}_C) e Master 325 (PBT325+ MGE^{4,5}_C).

Tabela 5.7: Características e transições térmicas dos polímeros puros, MGE^{4,5}_C e dos concentrados obtidos na primeira etapa de extrusão reativa.

	Tg [°C]	Pico de fusão [°C]	ΔH [J/g]	X_c % PBT
SAN 378	106,3	----	----	----
SAN 358	106,2	----	----	----
PBT 325	51,0*	220 e 227	46,96	33,1
PBT 315	52,7	219 e 226	40,08	28,3
MGE^{4,5}_C	85,7	----	----	----
MASTER 325	94,8	218 e 221	22,47	28,7
MASTER 315	96,3	216 e 221	22,96	29,0

* detectada apenas na curva do primeiro aquecimento

Analisando a Figura 5.32 (b) observa-se que nos concentrados (MASTER) o pico secundário se aproxima do principal e também nota-se uma considerável diminuição na intensidade do primeiro pico que pode ser atribuído ao fato de no concentrado a quantidade de PBT ser de apenas 55% em massa. Já os dados da Tabela 5.7 mostram uma redução na temperatura destes picos de fusão e principalmente uma queda na cristalinidade do PBT325. Isto indica que a diminuição da cristalinidade pode estar associada à presença de copolímero enxertado na fase PBT durante o processamento, dificultando a organização lamelar das cadeias de PBT durante o processo de cristalização no resfriamento [16, 26]. Esta diminuição da cristalinidade de polímeros causada pela adição de compatibilizante tem sido relatada na literatura [6, 16, 26].

A Figura 5.33 apresenta as curvas de DSC obtidas das blendas com a matriz SAN378 com PBT, sendo em (a) com o PBT315 e em (b) com o PBT325. As transições térmicas destas blendas são apresentadas na Tabela 5.8. Analisando as curvas DSC não é possível identificar duas temperaturas de transição vítrea, o que seria esperado, para o caso de imiscibilidade entre dois polímeros (SAN e PBT), porém há de se considerar que a quantidade de PBT nestas blendas é consideravelmente inferior que a copolímero SAN, o que pode ter dificultado a detecção da Tg do poliéster (~50°C).

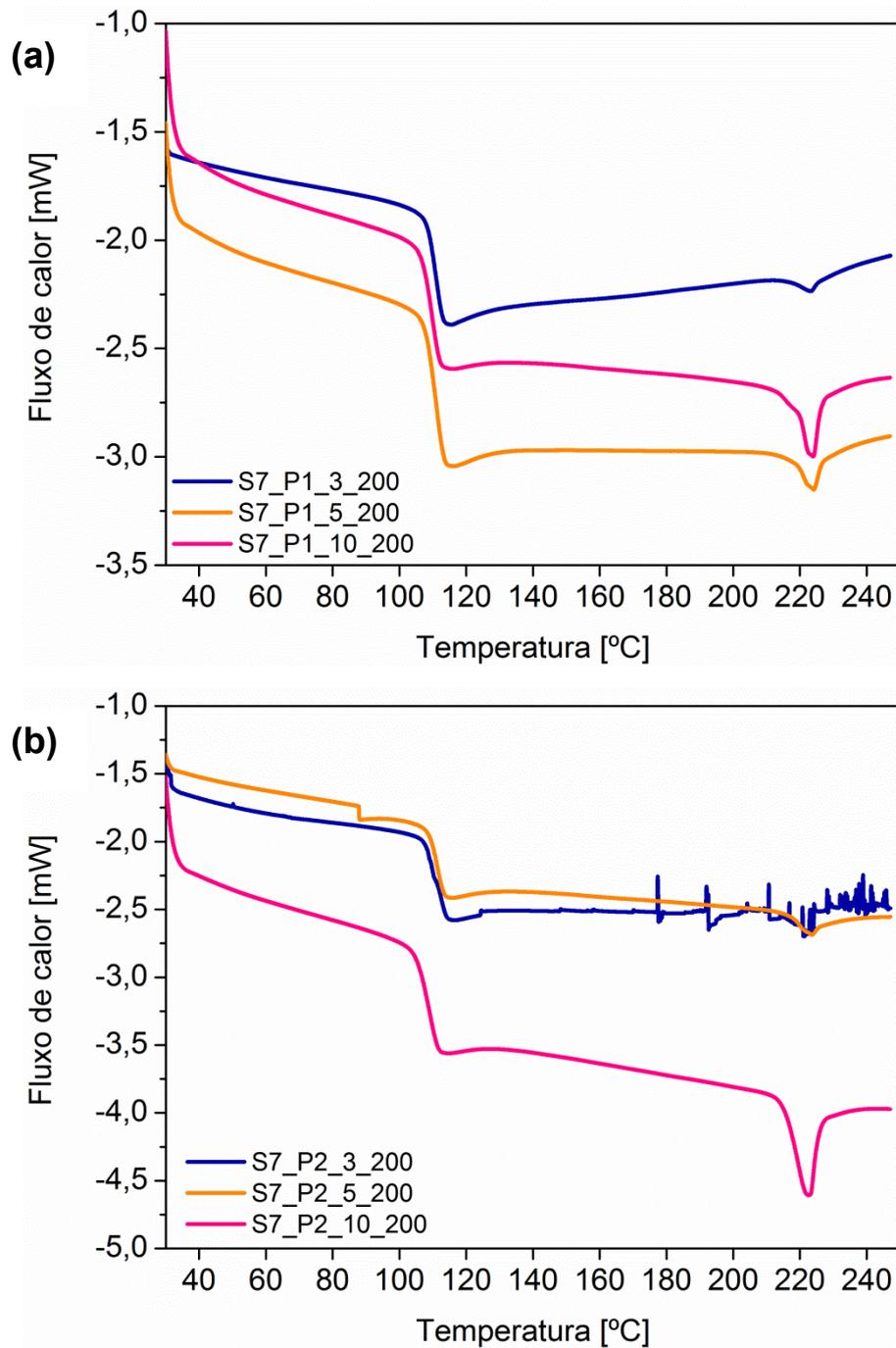


Figura 5.33: Curvas de DSC (curvas do segundo aquecimento). (a) Blendas SAN378 / PBT315 (S7_P1_z_200) (b) Blendas SAN378 / PBT325 (S7_P2_z_200)

As blendas, conforme já citado, foram preparadas a partir de um concentrado (MASTER) que foi incorporado à matriz SAN em uma segunda etapa de processo. A concentração molar do MASTER conta com excesso de

grupos epóxi em relação aos grupos carboxílicos do PBT, 5:1 respectivamente. Durante o processo de extrusão, apesar de intensa mistura do fundido, sabe-se que o tempo de residência do material na máquina é baixo (~90 s), o que pode ser pouco para que todos os grupos funcionais do sistema reajam. Desta maneira, o que pode ser esperado, deste material chamado MASTER, é uma grande quantidade de copolímeros enxertados PBT-g-MGE^{4,5}_C, mas também a presença de moléculas de PBT e grupos epóxi do MGE não reagidos.

A análise elementar (CNHS-O), conforme já mencionado, apontou diferença significativa na concentração de AN em cada tipo de SAN o que pode interferir na janela de miscibilidade entre SAN e MGE, como aponta a literatura. Ademais, sabe-se que quando existe miscibilidade entre dois polímeros o esperado é encontrar uma única T_g, porém com valor intermediário entre as T_gs dos componentes puros e como pode ser observado, os valores encontrados são deslocados para temperaturas maiores que a de ambos os polímeros, para a maioria destas blendas de SAN378. Porém, a blenda S7_P2_5_200 apresenta uma transição em aproximadamente 88°C que pode sugerir a presença de MGE sobressalente, ou seja, não reagido no MASTER325, e imiscível com a matriz SAN378. Para estas blendas observa-se também que as T_gs praticamente não se alteram em função do aumento da concentração de PBT e MGE na blenda, porém mostram um ligeiro aumento em relação a T_g do SAN puro. Já a intensidade do pico de fusão é diretamente proporcional ao aumento da fase dispersa PBT na blenda, como esperado. X_C representa a cristalinidade do PBT na blenda. Nota-se que ela não obedece a uma tendência, pois pode sofrer influência da presença do MGE, além da quantidade do enxertado PBT-g-MGE em cada blenda.

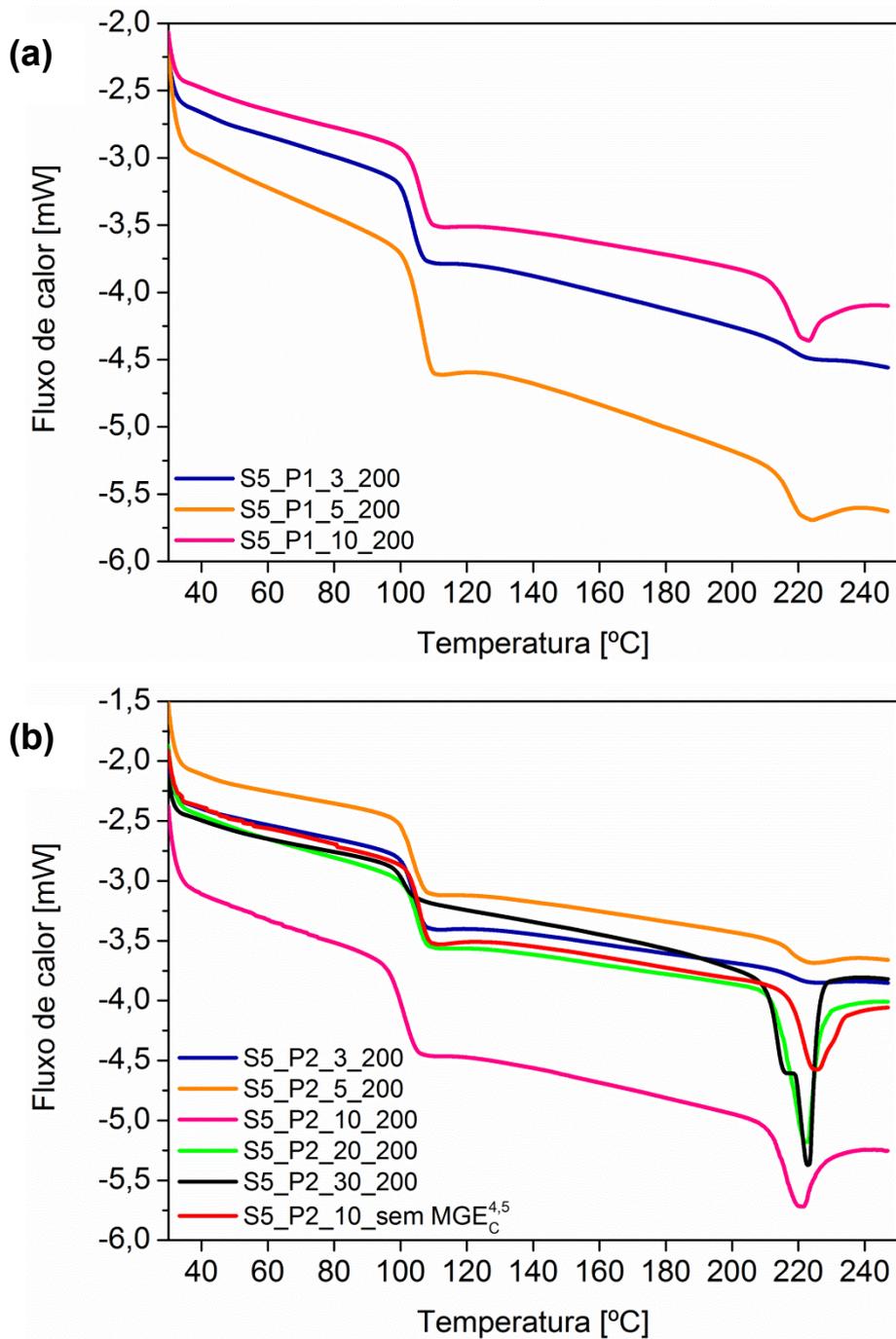


Figura 5.34: Curvas de DSC (curvas do segundo aquecimento). (a) Blendas SAN358_PBT315 (S5_P1) (b) Blendas SAN358_PBT325 (S5_P2)

A Figura 5.34 mostra as curvas de DSC obtidas para as blendas com matriz SAN358. As transições térmicas destas blendas são apresentadas também na Tabela 5.8. Neste caso, nota-se que o comportamento repete-se em relação ao pico de fusão do PBT nas blendas. As blendas apresentam um

único pico de fusão com valor intermediário aos dois picos dos PBTs puros. Se for tomado como referência as temperaturas das misturas reativas o pico é ligeiramente deslocado para temperaturas maiores. Neste caso também a intensidade do pico de fusão do PBT cresce com o aumento da concentração da fase dispersa na blenda e a taxa de cristalização depende do arranjo do PBT em cada blenda. É interessante notar que para a blenda com 30% de PBT (S5_P2_30_200) o segundo pico (de fusão) volta a aparecer com valores menores que do PBT325 puro que lhe deu origem. Quando se comparam as blendas S5_P2_10_200 e S5_P2_10_200_s/MGE, compatibilizada e não compatibilizada, nota-se que a presença de compatibilizante não afetou a cristalinidade do PBT, o que não era esperado. Porém o pico de fusão da blenda não compatibilizada é superior. Em relação à T_g das blendas com matriz SAN358, observa-se que estas transições apresentam valores intermediários entre as temperaturas de transição vítrea do SAN e do MGE^{4,5} reforçando a ideia de miscibilidade entre estes copolímeros, conforme previsto na literatura [16, 31, 32] .

Segundo Li [9], quando se estuda nanoblendas, espera-se que a área de superfície da fase dispersa inerentemente elevada, desempenhe um papel chave na melhoria das propriedades desejadas. Por outro lado, os domínios nanodispersos, que podem ser entendidos como impurezas na matriz, quando em baixa concentração, podem alterar significativamente a natureza da matriz, como comportamento da cristalinidade para polímeros semicristalinos ou a densidade de emaranhamento das cadeias no caso de polímeros amorfos que irá refletir, por exemplo, na T_g do material. Para o caso deste estudo que a matriz da blenda é composta por polímero amorfo, as nanopartículas da fase dispersa podem influenciar no emaranhamento das moléculas. Isso sugere que, para baixas concentrações (até 10% de PBT), os nanodomínios de PBT enxertados podem alterar a densidade de emaranhamento das moléculas de SAN para valores mais elevados e provocar aumento da T_g quanto menor for a dimensão da fase dispersa. Então, se comparadas às temperaturas de transição vítrea das blendas S5_P2_3_200, S5_P2_5_200 e S5_P2_10_200, espera-se redução nos diâmetros de partículas de PBT para menores

concentrações do poliéster na blenda. O que é coerente uma vez que menor porção, da fase dispersa na blenda, desfavorece a coalescência.

Tabela 5.8: Transições térmicas das blendas estudadas a partir das análises de DSC.

AMOSTRA	Tg [°C]	Pico de fusão [°C]	ΔH [J/g]	X_c % PBT
S7_P1_3_200	111,3	223	43,8	30,8
S7_P1_5_200	111,3	223,6	34,6	24,3
S7_P1_10_200	109,6	223	26,4	18,6
S7_P2_3_200	109,9	-	-	-
S7_P2_5_200	111,4	223	29,4	20,7
S7_P2_10_200	108,8	222	32,8	23,1
S5_P1_3_200	103,3	223*	31,3	22,0
S5_P1_5_200	106,8	223	34,6	24,4
S5_P1_10_200	106,1	222	30,3	21,4
S5_P2_3_200	104,2	223	33,2	23,4
S5_P2_5_200	102,9	223	20,9	14,7
S5_P2_10_200	101,1	220	40,0	28,2
S5_P2_20_200	105,0	222	34,6	24,4
S5_P2_30_200	101,0	216 e 223	45,9	32,3
S5_P2_10_200_s/MGE	107,69	225	40,2	28,3

*(muitíssimo baixo)

5.11 Análise do estado de mistura das blendas obtidas por extrusão reativa através de DMTA

A análise da temperatura de transição vítrea (Tg), como já observado nas análises de DSC, de cada polímero nas blendas pode fornecer informações sobre a miscibilidade dos compatibilizantes acrílicos na matriz SAN, além de informações sobre a formação de copolímeros na interface SAN/PBT. Isto pode ser considerado devido à sensibilidade da Tg de uma

determinada fase amorfa à incorporação de outro polímero miscível nesta fase. Um modo eficiente de se detectar mínimas alterações na T_g é através da análise termo-dinâmico-mecânica, onde normalmente faz-se uma varredura de temperatura monitorando-se o parâmetro módulo de armazenamento, E' , e o amortecimento mecânico, $\tan \delta$. A T_g de uma fase amorfa na blenda pode então ser caracterizada por um pico na curva de $\tan \delta$, cuja intensidade é proporcional à fração volumétrica desta fase na blenda [100]. Neste trabalho, o estudo ficou focado nas transições apresentadas pela matriz SAN e pelo compatibilizante, varrendo a faixa de temperatura de 30 a 150°C.

Através das análises dinâmico-mecânicas, Larocca [42, 46] comprova a imiscibilidade entre os polímeros SAN e PBT, pois não foi observado deslocamento dos picos em função da variação de concentração do PBT nas blendas. Assim sendo, as alterações observadas pelo autor nas curvas foram atribuídas à miscibilidade de fases entre os copolímeros SAN e MGE. O autor analisou um copolímero (MGE) similar ao utilizado neste trabalho e observou que este copolímero, totalmente amorfo, apresenta pico de $\tan \delta$, referente à T_g , na temperatura de 100°C. Além desta temperatura de transição vítrea, T_g , este copolímero apresenta uma transição secundária relativamente intensa em aproximadamente 20°C, que foi atribuída a movimentos do grupo lateral metilênico combinados com movimentos de segmentos curtos da cadeia principal. O PBT apresenta um pico de $\tan \delta$ em 59°C, referente à sua transição vítrea, e um pico referente à sua transição secundária em -80°C, que é característico de poliésteres e é atribuído à movimentação de sequências de grupos metilênicos combinado com movimentação de grupos carbonilas. Laurindo [101] encontrou para o PBT325 um pico em $\tan \delta$ na temperatura de 52 °C, muito próximo ao detectado por DSC neste trabalho, e o pico de E'' na temperatura de 45°C.

A Figura 5.35 e a Figura 5.36 mostram as curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa (E'') e amortecimento mecânico ($\tan \delta$) das blendas compatibilizadas obtidas a partir da matriz SAN378, combinadas com os dois polímeros da fase dispersa PBT315

(S7_P1_z_200) e PBT 325 (S7_P2_z_200) nas concentrações (z) de 3, 5 e 10% de PBT. Os valores dos picos de $\tan \delta$ são mostrados na Tabela 5.9.

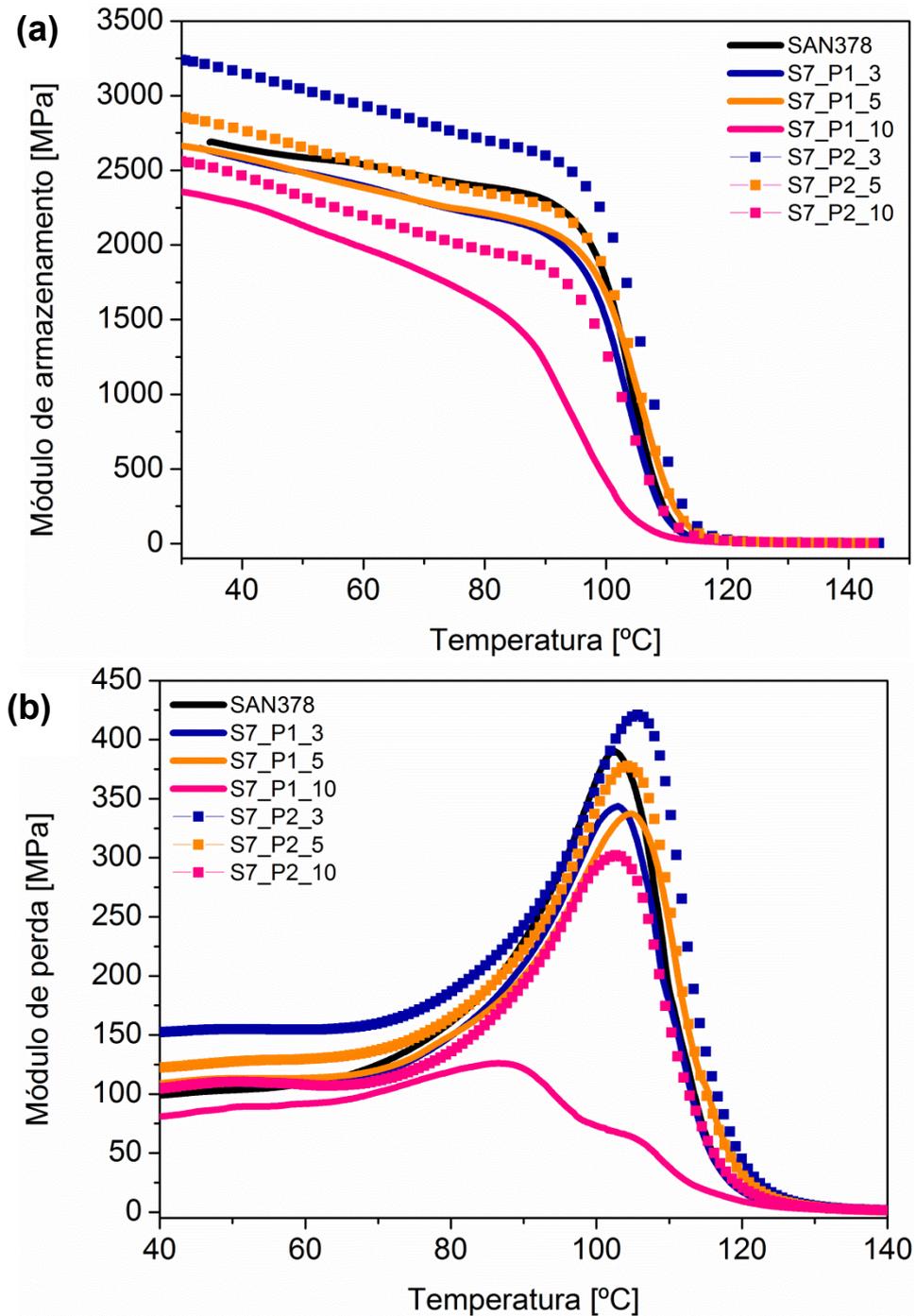


Figura 5.35: Curvas de (a) módulo de armazenamento – E' e (b) módulo de dissipação viscosa – E'' em função da temperatura para as blends S7_P1_z_200 e S7_P2_z_200.

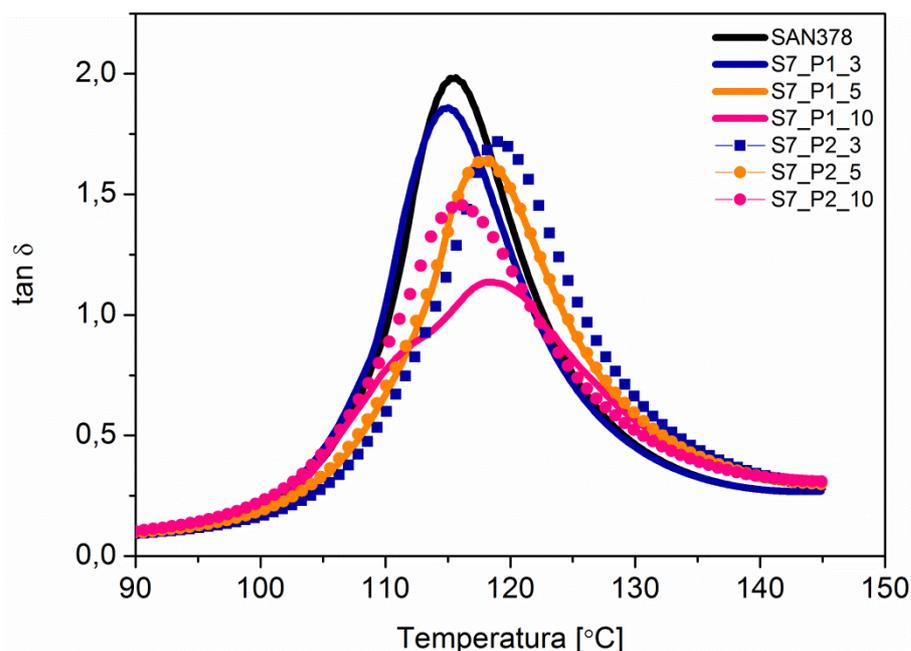


Figura 5.36: Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas S7_P1_z_200 e S7_P2_z_200.

Tabela 5.9: Temperatura do pico de $\tan \delta$ das blendas com matriz SAN378

	$T_{\text{pico}} [^{\circ}\text{C}]$
SAN 378	115,7
S7_P1_3_200	115,0
S7_P1_5_200	117,8
S7_P1_10_200	111,4 e 118,3
S7_P2_3_200	119,0
S7_P2_5_200	117,8
S7_P2_10_200	116,1

Observa-se que comparando os picos de $\tan \delta$ do polímero puro em relação aos das blendas, em geral, há um deslocamento para temperaturas maiores e uma redução na intensidade do pico. Vale lembrar que ao trabalhar com proporção molar entre os grupos funcionais, se considerarmos a fração mássica dos materiais na blenda, o aumento da concentração da fase dispersa de PBT semi-cristalino é proporcional ao aumento da concentração do compatibilizante, ou seja, polímero amorfo. Larocca [16] determinou, por DMTA, a temperatura de transição vítrea do MGE de aproximadamente 100°C,

enquanto que a do SAN, matriz amorfa, é de 118°C (determinada por DMTA neste estudo), portanto temperaturas próximas. Ou seja, ao aumentar a concentração da fração cristalina de PBT na blenda eleva-se também a porção amorfa (MGE) e simultaneamente diminui a proporção da fase SAN. Nesta compensação a fração de polímero cristalino pode se aproximar da fração em massa do PBT na blenda.

Como esperado, ao aumentar a porcentagem de PBT nas blendas diminui-se a intensidade do pico referente à Tg do SAN e MGE, uma vez que a área dos picos é proporcional à fração volumétrica de fase amorfa na blenda. Observa-se também um deslocamento das temperaturas desses picos, em relação ao pico do SAN378 puro, em geral, para temperaturas maiores. Isto indica que nas blendas há um impedimento da movimentação molecular. Esta movimentação das moléculas pode ser afetada pelo aumento da fração cristalina, pelo aumento da massa molar devido as reações de enxertia entre as moléculas de MGE e PBT, ou ainda existe a possibilidade da presença de ligações cruzadas. As reticulações podem ter sido geradas durante o processo de extrusão reativa destes materiais, como sugere a literatura [15, 22, 77]. O aumento da temperatura de transição vítrea das blendas em relação à da matriz corrobora com os dados observados por DSC.

Comparando as blendas com PBT315 e PBT325 nota-se que o módulo de armazenamento e o de perda são sempre menores para as blendas com PBT315, conforme observado na Figura 5.35. Isto poderia ser um indício de que as blendas SAN378/PBT315 apresentem maior cristalinidade que as SAN378/PBT325, pois o aumento da fração cristalina tende a dificultar a movimentação molecular, porém esta tendência não pôde ser confirmada através das análises de DSC. Especial atenção deve ser dedicada à blenda S7_P1_10, como pode ser observado na Figura 5.35 (b) e Figura 5.36 ela apresenta um ombro, que indica morfologia de duas fases separadas [9]. Se estes ombros forem discutidos em relação a $\tan \delta$, apesar da diferença ser menor que 10°C, verifica-se que estas transições distintas ocorrem nas temperaturas de 111 e 118 °C que podem ser atribuídas às Tgs do MGE e SAN, respectivamente. Isto pode indicar imiscibilidade entre estes copolímeros

devido ao alto teor de acrilonitrila presente no SAN378, conforme já discutido. Porém, este indício só é evidente para a blenda S7_P1_10 pela análise de DMTA e para a blenda S7_P2_5 pela análise de DSC.

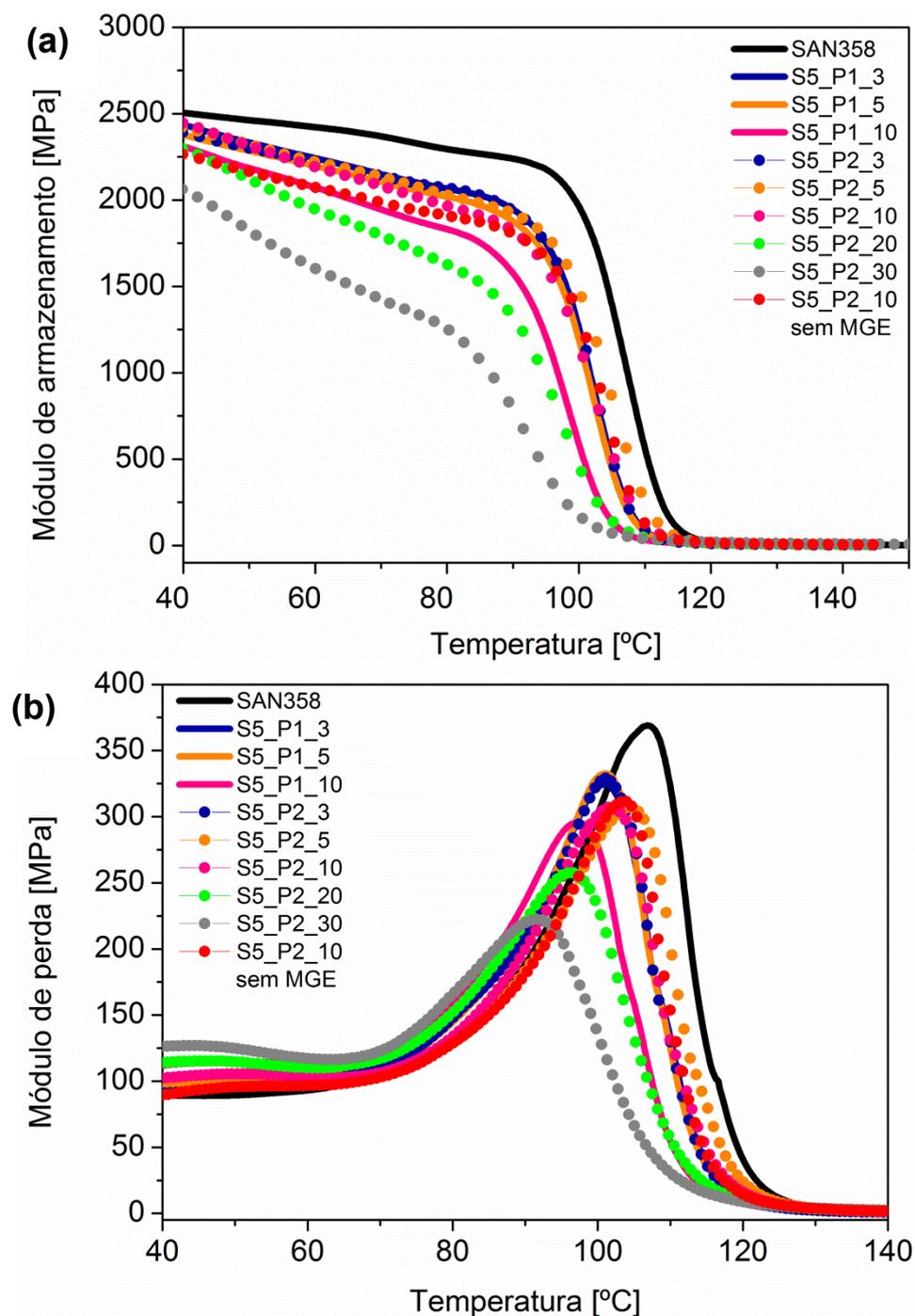


Figura 5.37: Curvas de (a) módulo de armazenamento – E' e (b) módulo de dissipação viscosa – E'' em função da temperatura para as blends S5_P1_z e S5_P2_z.

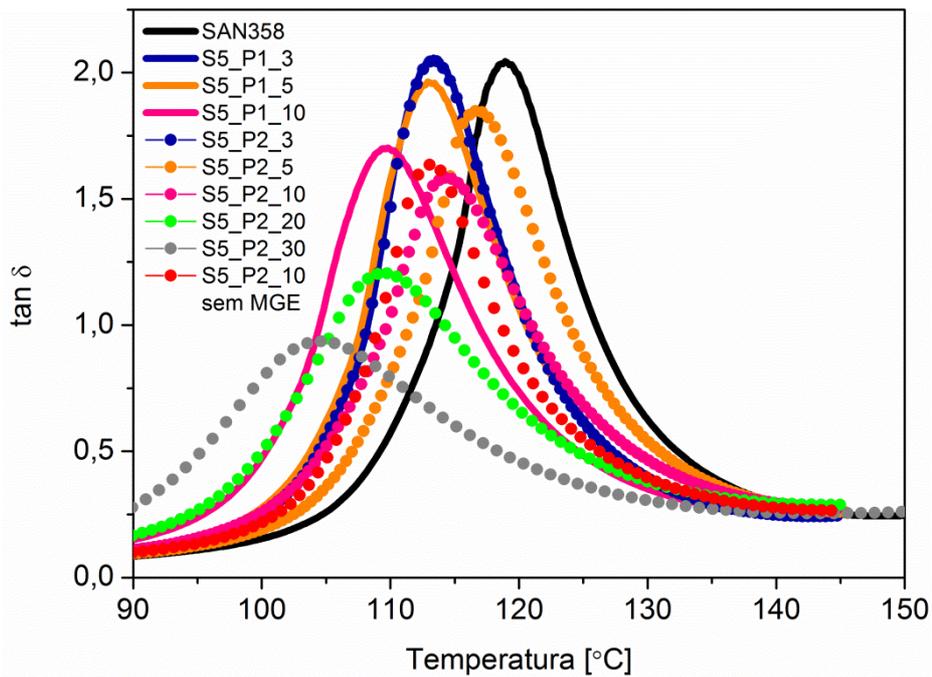


Figura 5.38: Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para as blendas S5_P1_z e S5_P2_z.

Tabela 5.10: Temperatura do pico de $\tan \delta$ das blendas com matriz SAN358

	$T_{\text{pico}} [^{\circ}\text{C}]$
SAN 358	118,9
S5_P1_3_200	113,5
S5_P1_5_200	113,2
S5_P1_10_200	109,7
S5_P2_3_200	113,5
S5_P2_5_200	117,0
S5_P2_10_200	114,5
S5_P2_20_200	109,5
S5_P2_30_200	104,5
S5_P2_10_semMGE	113,0

A Figura 5.37 mostra as curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de dissipação viscosa (E''). A Figura 5.38 e a Tabela 5.10 apresentam dados do amortecimento mecânico ($\tan \delta$) das blendas compatibilizadas obtidas a partir da matriz SAN358, combinadas com os dois polímeros da fase dispersa PBT315 (S5_P1_z) e PBT 325 (S5_P2_z) nas concentrações (z) de 3,

5 e 10% de PBT. Analisando as curvas nota-se que a matriz SAN358 apresenta maiores módulos e, conseqüentemente maior valor do pico de $\tan \delta$ que as blendas geradas a partir desta matriz.

Conforme descrito anteriormente, o aumento no valor do pico de $\tan \delta$ é atribuído a um impedimento da movimentação molecular causadas por aumento da fração cristalina na blenda, aumento da massa molar e/ou presença de copolímeros enxertados na interface polímero/matriz que causa enrijecimento da estrutura molecular. Estas variações são encontradas nestas blendas, mesmo assim a matriz pura mostra ter menor movimentação das moléculas. Isto pode ser devido ao fato da massa molar do SAN358 ser muito elevada em relação aos componentes da blenda (Tabela 5.1).

As blendas apresentam picos de $\tan \delta$ deslocados para valores de temperaturas menores em relação a matriz e com intensidade menor (exceto 3% de PBT), como pode ser observado na Figura 5.38 e Tabela 5.10. O fato da intensidade do pico das blendas S5_P1_3 e S5_P2_3 não ter sofrido alteração em relação à matriz pode ser compreendido uma vez que a porção do polímero semi-cristalino PBT nestas blendas é muito pequena, o que não foi suficiente para alterar a intensidade do pico. Desta maneira, pode-se considerar constante a quantidade relativa de material amorfo que está relaxando. Em relação ao deslocamento dos picos para temperaturas menores, nota-se que para todas estas blendas a T_g assume valor intermediário entre a T_g do MGE (100°C) e a T_g do SAN358 (118°C) mensurada por DMTA, confirmando a miscibilidade entre os copolímeros SAN358 e MGE^{4,5}. De acordo com Larocca e Mantovani, é possível que este deslocamento de temperatura também tenha contribuição de crescente interação do copolímero MGE com as cadeias de PBT através da formação de copolímeros enxertados PBT-g-MGE [16, 80].

Li [9] relata que grandes domínios de fase dispersa deterioram os módulos de armazenamento e de dissipação viscosa. Observando a Figura 5.37 pode ser observado que os módulos assumem valores inferiores para as blendas mais concentradas. Este fato pode induzir a interpretação de que quanto menor o valor dos módulos, maior será a dimensão dos nanodomínios

de PBT dispersos na matriz SAN, uma vez a elevação da concentração da fase dispersa favorece a coalescência.

Outro fato que pode ser observado tanto nas curvas da Figura 5.36 quanto na Figura 5.38 é que, de maneira geral, o pico para o polímero puro é estreito e uma constante ampliação na largura deste pico é observada com o aumento da concentração de PBT/MGE nas blendas. A largura da curva de tan δ está relacionada à relaxação atribuída à movimentação da cadeia principal na região amorfa. A ampliação da largura do pico de relaxação pode ser devido ao MGE estar confinado na interface entre a matriz SAN e os nanodomínios de PBT proporcionando rigidez ao material.

5.12 Análise do comportamento reológico em regime permanente de cisalhamento das blendas obtidas por extrusão reativa

A caracterização reológica das blendas e de seus componentes puros foi realizada em baixas e altas taxas de cisalhamento para verificar e entender melhor como seria o comportamento destes materiais durante a mistura em extrusora de rosca dupla e a moldagem por injeção destes materiais. Durante a extrusão, com os parâmetros utilizados, conforme já apresentado, as taxas de cisalhamento impostas sobre a mistura variam de 42 s^{-1} , valor mínimo calculado na região dos elementos de condução das roscas até 1330 s^{-1} valor máximo observado nos blocos de malaxagem. Já durante a moldagem por injeção das blendas a taxa de cisalhamento pode atingir valores próximos de 5000 s^{-1} [102].

Sabe-se que a razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz das blendas é um dos principais parâmetros que influenciam diretamente na morfologia de blendas poliméricas. Para as blendas deste estudo a fase contínua é o SAN, enquanto que a fase dispersa é constituída por partículas de PBT.

5.12.1 Caracterização através de Reometria Rotacional utilizando placas paralelas

A Figura 5.39 mostra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos polímeros puros obtida através de Reometria Rotacional. Observa-se um platô newtoniano para taxas mais baixas de cisalhamento, até pelo menos 1 s^{-1} , para os polímeros SAN378, SAN358 e PBT325. Já o PBT315 praticamente só apresenta uma tendência de comportamento newtoniano, para valores muito baixos de taxa de cisalhamento. O seu comportamento é essencialmente pseudoplástico para todo o intervalo de taxa de cisalhamento ensaiada.

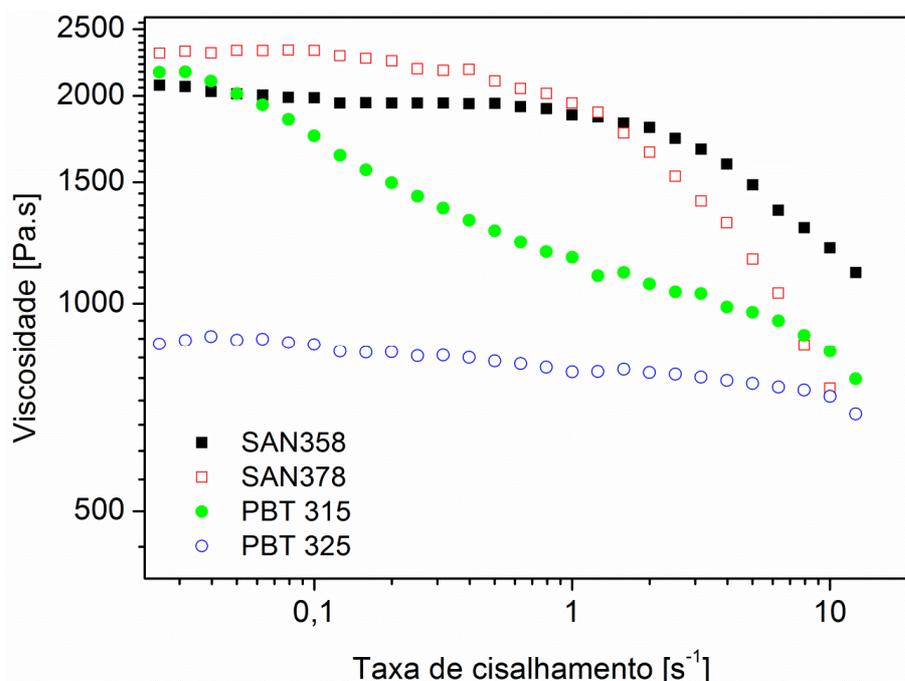


Figura 5.39: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida em Reometria Rotacional para os polímeros puros a 240°C .

A partir destas curvas foi calculada a razão de viscosidade (K) entre estes polímeros, através de um ajuste dos dados segundo o modelo de Carreau. Os valores de viscosidade a taxa de cisalhamento zero (η_0) e razão de viscosidade a partir destes dados estão na Tabela 5.11.

Tabela 5.11: Viscosidade a taxa de cisalhamento zero e razão de viscosidade entre os polímeros puros a 240°C.

Polímero	η_0 [Pa.s]	Razão de viscosidade $K=\eta_{PBT}/\eta_{SAN}$	
SAN358	2015,46	$\eta_{PBT315}/\eta_{SAN358}$	1,29
SAN378	2361,58	$\eta_{PBT315}/\eta_{SAN378}$	1,10
PBT315	2608,80	$\eta_{PBT325}/\eta_{SAN358}$	0,42
PBT325	838,06	$\eta_{PBT325}/\eta_{SAN378}$	0,35

Conforme já dito, as blendas finais foram preparadas em duas etapas de extrusão. Primeiramente foi processada a mistura reativa (PBT+MGE^{4,5}_C) e depois, em uma segunda extrusão este máster (concentrado) foi misturado à matriz SAN. Portanto, a obtenção da blenda final se deu através do SAN + Master, sendo importante avaliar a razão de viscosidade entre o composto reativo e a matriz SAN. A Figura 5.40 mostra a viscosidade das misturas reativas em função da taxa de cisalhamento, comparando com a viscosidade dos poliésteres puros. Esta figura ainda traz a influencia do tempo de residência da mistura dentro da máquina de processamento concomitante com o nível de cisalhamento que a mistura foi submetida. Assim, o máster do PBT325+MGE^{4,5}_C preparado em extrusora, com alta taxa de cisalhamento e baixo tempo de residência pode ser comparado com a mistura dos mesmos materiais preparados em reometro de torque, ou seja, com baixo cisalhamento mas com elevado tempo de mistura do fundido.

Nota-se uma alteração drástica no comportamento do PBT com a adição do MGE. Isto se deve à ocorrência de reações entre os grupos –COOH e –OH dos finais de cadeia do PBT e os grupos epóxi do compatibilizante MGE^{4,5}_C. Além disso, para mais baixas taxas de cisalhamento os compostos preparados em extrusora aumentam a viscosidade em aproximadamente 2 ordens de grandeza, em relação ao PBT325 puro, e apenas em uma ordem de grandeza quando a mistura é preparada em tempos maiores. O fato desta elevação da viscosidade é indicativo de que houve intensa reação entre os componentes da mistura, porém a ausência de um platô pode ser um indício que o tempo de residência do material dentro da extrusora não tenha sido suficiente para que

todos os grupos funcionais disponíveis reagissem. Desta maneira esta reação de formação dos copolímeros PBT-g-MGE tende a continuar na segunda etapa de extrusão.

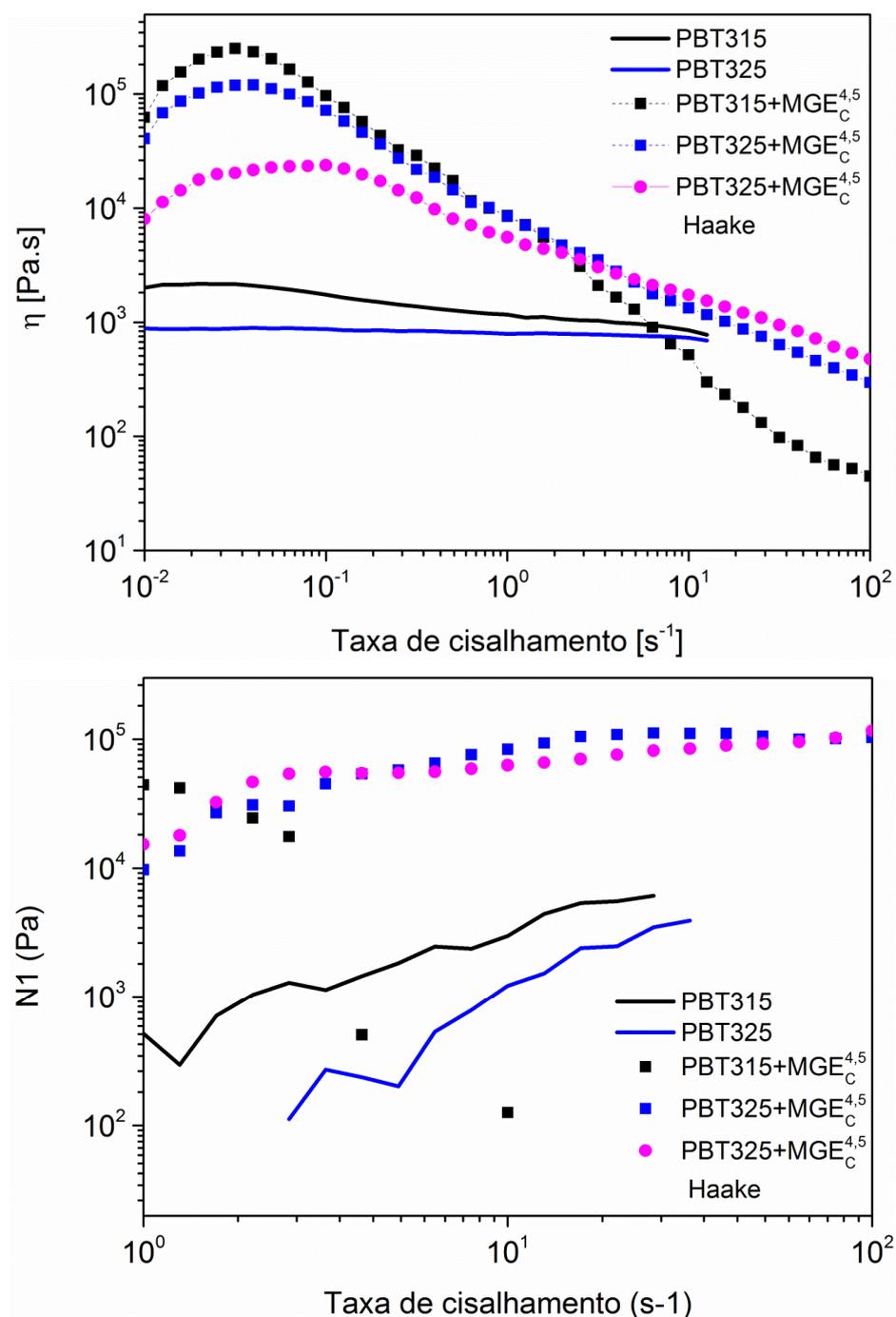


Figura 5.40: (a) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as misturas reativas, produto da primeira etapa de extrusão, e dos poliésteres puros a 240°C. (b) Primeira diferença de tensões normais para estes materiais.

Ainda através desta Figura 5.40 é possível notar que para cisalhamento próximo às taxas mínimas de processamento na extrusora (42 s^{-1}) a viscosidade do máster PBT325+MGE^{4,5}_C (545 Pa.s), pela tendência da curva, é próxima a do PBT 325 puro. Já para esta taxa de cisalhamento a viscosidade do máster PBT315+MGE^{4,5}_C (83 Pa.s) é consideravelmente menor. Isso altera a razão de viscosidade entre os materiais em função das taxas de cisalhamento impostas sobre a mistura. Na Figura 5.40 (b) nota-se o aumento considerável da elasticidade das misturas no estado fundido em relação aos polímeros puros o que pode dificultar o processo de cominuição das partículas durante o processamento, ou seja, a razão de viscosidades elongacionais para as misturas pode ser diferente daquela para viscosidade cisalhante.

A Figura 5.41 mostra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas obtidas a partir da matriz SAN378 após o segundo processo de extrusão. Em (a) o SAN378 foi misturado com o concentrado PBT315+MGE^{4,5}_C e em (b) a mistura se deu entre esta matriz e o concentrado PBT325+MGE^{4,5}_C. Nos mesmos gráficos são plotados o comportamento da matriz SAN378 pura após ser submetida às mesmas condições de extrusão das blendas, 140 e 200 rpm, sendo a taxa de cisalhamento de 930 e 1300 s^{-1} , respectivamente. Como pode ser observado as blendas apresentam um comportamento bastante distinto em relação à matriz pura que apresenta um platô newtoniano. As blendas mostram uma variação de viscosidade para taxas muito baixas de cisalhamento, tendo um aumento da viscosidade para as taxas mais baixas (até aproximadamente $0,05 \text{ s}^{-1}$), depois mostram um decréscimo de viscosidade até que, em geral, entre $0,2$ até 3 s^{-1} e depois para taxas maiores voltam a cair, sendo este último segmento de taxa de cisalhamento conforme o esperado e de acordo com o comportamento da matriz. Uma possível explicação para o comportamento observado é que mesmo após os dois processos de extrusão, ainda há reação entre os grupos funcionais da blenda, que são estimulados pela temperatura e o cisalhamento durante o ensaio reológico. Apesar de algumas literaturas evidenciarem a probabilidade de ocorrência de reticulação para estes sistemas, o fato de a viscosidade das blendas diminuírem, após um aumento inicial, com

o aumento da taxa de cisalhamento é um indício de que este fenômeno não ocorre nos materiais estudados. Outros fatores principais podem ter levado a este comportamento. Primeiro é o fato de se ter trabalhado com proporção molar majorada entre os grupos funcionais, que pode ter levado à continuidade da polimerização. A ocorrência de ramificações no sistema também pode ter contribuído. O outro fator que pode ter influenciado é a alta elasticidade dos concentrados de PBT+ MGE^{4,5}_C, que pode ter dificultado a dispersão do máster na matriz, ficando mais aglomerado em determinadas regiões da blenda o que favorece a reação. O fato deste comportamento da viscosidade mesmo para baixas concentrações de fase dispersa na blenda (3%) também pode ser um indicativo da imiscibilidade entre o SAN378 e o MGE^{4,5}_C sobressalente no MASTER. Observa-se, ainda que o aumento de viscosidade, a baixas taxas, é mais evidente conforme se eleva a quantidade de PBT e MGE^{4,5}_C na blenda. Para as blendas da Figura 5.41 (a) aparentemente não há influência da taxa de cisalhamento, a Figura (b) mostra que para menores concentrações de fase dispersa o aumento da taxa de cisalhamento é mais eficiente para o processo de mistura reativa.

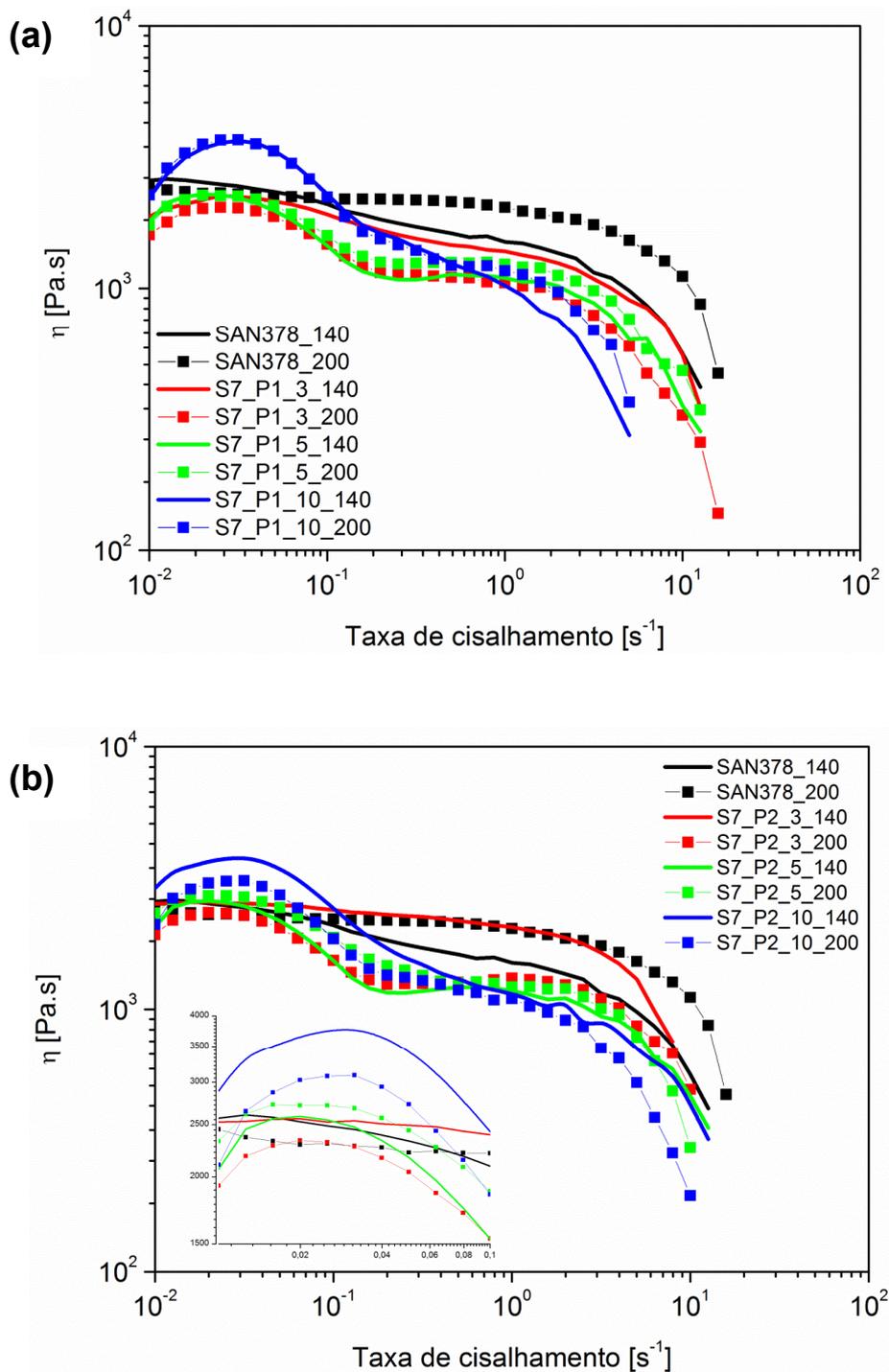


Figura 5.41: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas obtidas a partir da matriz SAN378, processadas a 140 e 200 rpm. Em (a) com PBT315 e (b) com PBT325 a 240°C.

A Figura 5.42 mostra a variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas obtidas a partir da matriz SAN358 após o

segundo processo de extrusão. Em (a) o SAN358 foi misturado com o concentrado PBT315+MGE^{4,5}_C e em (b) a mistura se deu entre esta matriz e o concentrado PBT325+MGE^{4,5}_C. Também aqui, nos mesmos gráficos são plotados o comportamento da matriz SAN358 pura após ser submetida às mesmas condições de extrusão das blendas, 140 e 200 rpm, sendo a taxa de cisalhamento máxima de 930 e 1300 s⁻¹, respectivamente. Para estas blendas já foi mostrado que os copolímeros MGE^{4,5}_C e SAN358 são miscíveis. Analisando as blendas da Figura 5.42 (a), observa-se que inesperadamente, o comportamento é análogo ao observado para as blendas com SAN378. Já na Figura 5.42 (b), este comportamento só é observado para as blendas mais concentradas (20 e 30%). Se forem retomados os dados fornecidos pela Figura 5.40 (a) nota-se que, para mais baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade tanto do máster PBT315+MGE^{4,5}_C, quanto do PBT315 puro é superior, além da massa molar do PBT315 também ser maior que a do PBT325. Isso reforça a ideia de que a viscosidade e elasticidade muito elevadas do máster pode ter dificultado a dispersão destes materiais na matriz SAN. Desta forma, o processo de mistura entre os componentes da blenda pode ter ficado comprometido e dificultado a diluição do MGE no SAN, mesmo com cisalhamento elevado. Chega-se a esta suposição, pois se a continuidade da reação no reometro tivesse apenas contribuição do excesso de grupos reativos contidos no sistema, um comportamento análogo seria esperado para todas as blendas SAN358 / PBT325 (Figura 5.42 (b)) e conforme já dito, foi observado apenas para as maiores concentrações. Neste caso, de 20 e 30% de PBT/MGE nas blendas, o que pode ter ocorrido é uma saturação da região interfacial, resultando em PBT-g-MGE disperso no sistema e não só na interface SAN/PBT, pois há frações muito elevadas do compatibilizante nestas blendas. Outra explicação para o comportamento das blendas S5_P2_20_200 e S5_P2_30_200 é que a elevada concentração de MGE e PBT nas blendas tenha favorecido reações de polimerização e ramificação, elevando muito a viscosidade principalmente da blenda com 30% de PBT, em baixas taxas de cisalhamento.

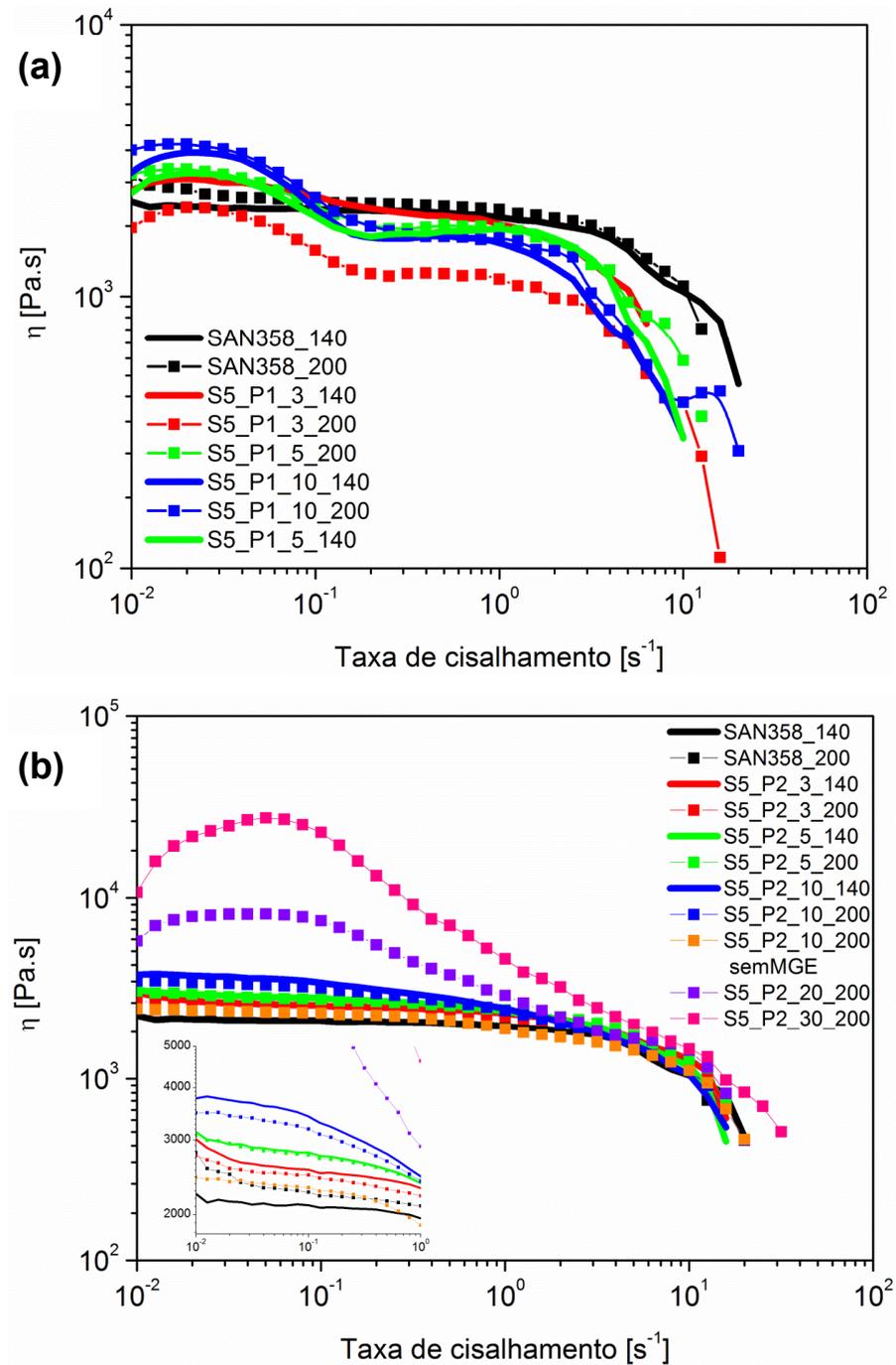


Figura 5.42: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as blendas obtidas a partir da matriz SAN358, processadas a 140 e 200 rpm. Em (a) com PBT315 e (b) com PBT325 a 240°C.

5.12.2 Reometria Capilar

Na Figura 5.43 tem-se as curvas de viscosidade corrigida, através da correção de Rabinowitsch, em função da taxa de cisalhamento dos polímeros puros e das misturas reativas (PBT+MGE^{4,5}_C), onde pode-se observar que, em baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade do SAN358 é próxima a viscosidade dos poliésteres, enquanto que a do SAN378 é superior. Entretanto, os polímeros apresentam dependência distinta da taxa de cisalhamento devido a pseudoplasticidade, de tal modo que as curvas do SAN e do PBT se cruzam. Nota-se que para o SAN358 esta inversão de viscosidade se dá às baixas taxas de cisalhamento em aproximadamente 150 s⁻¹, enquanto que para o SAN378 isto ocorre apenas entre 1050 e 1500 s⁻¹. Pode-se observar ainda que as viscosidades dos PBTs são semelhantes para mais altas taxas de cisalhamento. Na figura também é possível avaliar o comportamento da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento dos concentrados, PBT+MGE^{4,5}_C. Esta avaliação é importante, pois na segunda etapa de extrusão trabalhou-se com a mistura do SAN com os másteres.

A Tabela 5.12 apresenta a razão de viscosidade entre a matriz e as fases dispersas para as taxas de cisalhamento máximas obtidas durante o processo de extrusão, para cada condição adotada (140rpm→930s⁻¹ e 200rpm→1330s⁻¹) e também para valor que pode ser atingido durante a injeção destes materiais. Analisando os dados da Tabela 5.12 e da Figura 5.43 é possível observar que as curvas dos materiais envolvidos na segunda extrusão são praticamente paralelas, o que garante uma taxa de decaimento da viscosidade, com o aumento do cisalhamento praticamente constante. Assim, não há alteração significativa na razão de viscosidade entre matriz e fase dispersa durante o processo de extrusão.

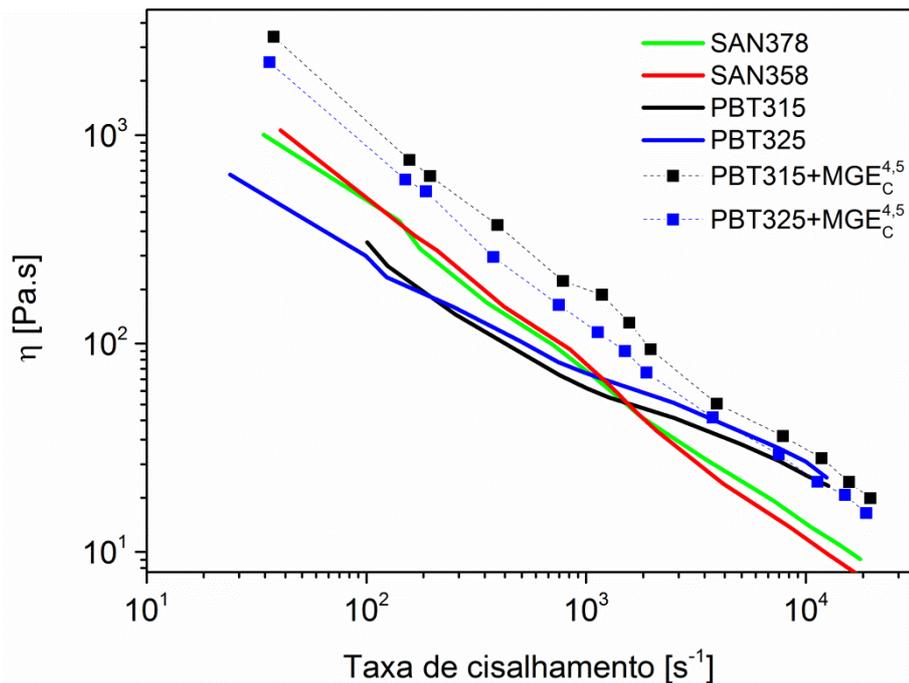


Figura 5.43: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PBT315, PBT325, SAN378, SAN358 e para as misturas reativas PBT315+MGE_C^{4.5} e PBT325+MGE_C^{4.5} (T = 240°C).

O comportamento da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento das blendas geradas a partir destes materiais é mostrado na Figura 5.44 (a) e (b) para as blendas com matriz SAN378 e na Figura 5.45 (a) e (b) para as blendas com matriz SAN358. É possível notar que as blendas tem um comportamento muito próximo ao da matriz que lhe deu origem (principalmente a altas taxas de cisalhamento), portanto com viscosidade inferior a dos concentrados. Porém, como observado nos polímeros puros, à taxas mais altas de cisalhamento, as blendas apresentam viscosidade inferior a do poliéster contido em seu sistema.

Tabela 5.12: Razão de viscosidade entre os materiais constituintes das blendas para taxas de cisalhamento dos processos de extrusão e injeção

	$\dot{\gamma}$ [s ⁻¹]		
	930	1330	5000
$\frac{\eta_{PBT315}}{\eta_{SAN378}}$	0,82	0,91	1,50
$\frac{\eta_{PBT315}}{\eta_{SAN358}}$	0,71	0,88	1,79
$\frac{\eta_{PBT325}}{\eta_{SAN378}}$	0,96	1,12	1,71
$\frac{\eta_{PBT325}}{\eta_{SAN358}}$	0,83	1,08	2,03
$\frac{\eta_{master315}}{\eta_{SAN378}}$	2,37	2,54	2,02
$\frac{\eta_{master315}}{\eta_{SAN358}}$	2,07	2,44	2,41
$\frac{\eta_{master325}}{\eta_{SAN378}}$	1,65	1,72	1,71
$\frac{\eta_{master325}}{\eta_{SAN358}}$	1,44	1,66	2,03

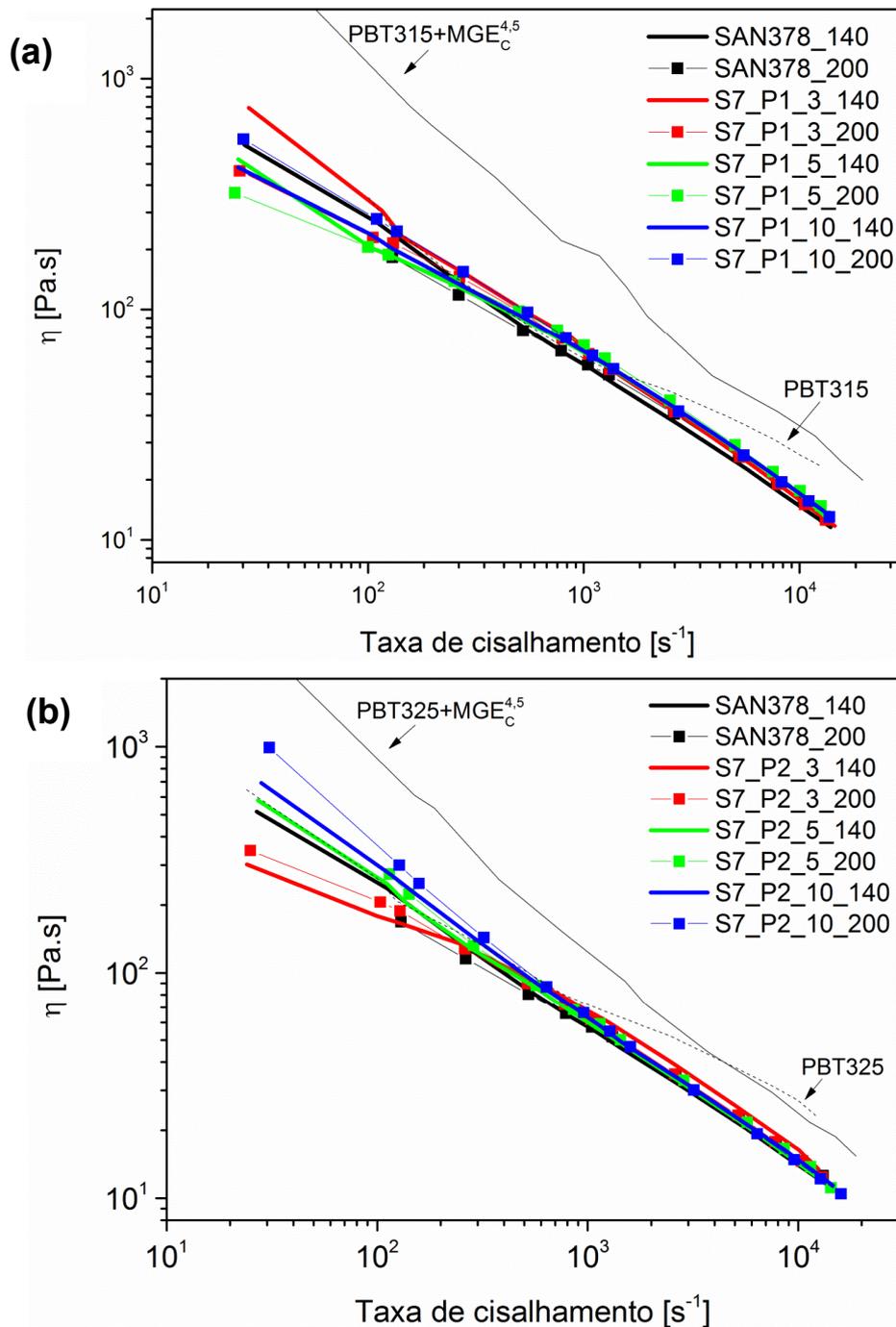


Figura 5.44: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria capilar a 240°C das blendas com matriz SAN378. Em (a) com PBT315 e em (b) com o PBT325.

Sabe-se que a viscosidade da blenda é influenciada pela viscosidade de cada componente da blenda, assim observa-se que para a maioria das blendas geradas as viscosidades são intermediárias às dos copolímeros estirênicos e o

másteres. Observa-se também que, de maneira geral, a viscosidade da blenda aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa (PBT) e conseqüentemente aumento da concentração de compatibilizante na blenda. Segundo Larocca [16, 46, 47], o contínuo aumento das viscosidades com o aumento de MGE nos copolímeros é uma evidência clara de reações no processamento envolvendo grupos epóxi. Estas reações promovem então o aumento da viscosidade das blends provavelmente pela combinação de vários efeitos: formação de copolímero PBT-g-MGE de alta massa molar; formação de material reticulado; aumento de adesão interfacial, que promove maior resistência ao fluxo.

Em blends compatibilizadas também deve ser considerado o efeito morfológico, pois uma vez que as partículas se tornam menores e com a interface mais imobilizada pela formação de copolímeros enxertados a deformabilidade destas se torna mais difícil, o que por si só tende a aumentar a viscosidade da blenda. No regime de altas taxas de cisalhamento a deformabilidade das partículas promove menor resistência ao fluxo, diminuindo a viscosidade da blenda [2]. As menores partículas da blenda, sendo mais difíceis de serem deformadas, oferecem maior resistência ao fluxo e não permitem uma queda de viscosidade comparável às outras blends dos mesmos materiais, porém com partículas maiores. Isto pode ser observado pela inclinação das retas das figuras. O ângulo de inclinação das retas, em relação ao eixo abscissas, aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa da blenda, onde se espera partículas maiores, com maior deformabilidade que impõe menor resistência ao fluxo.

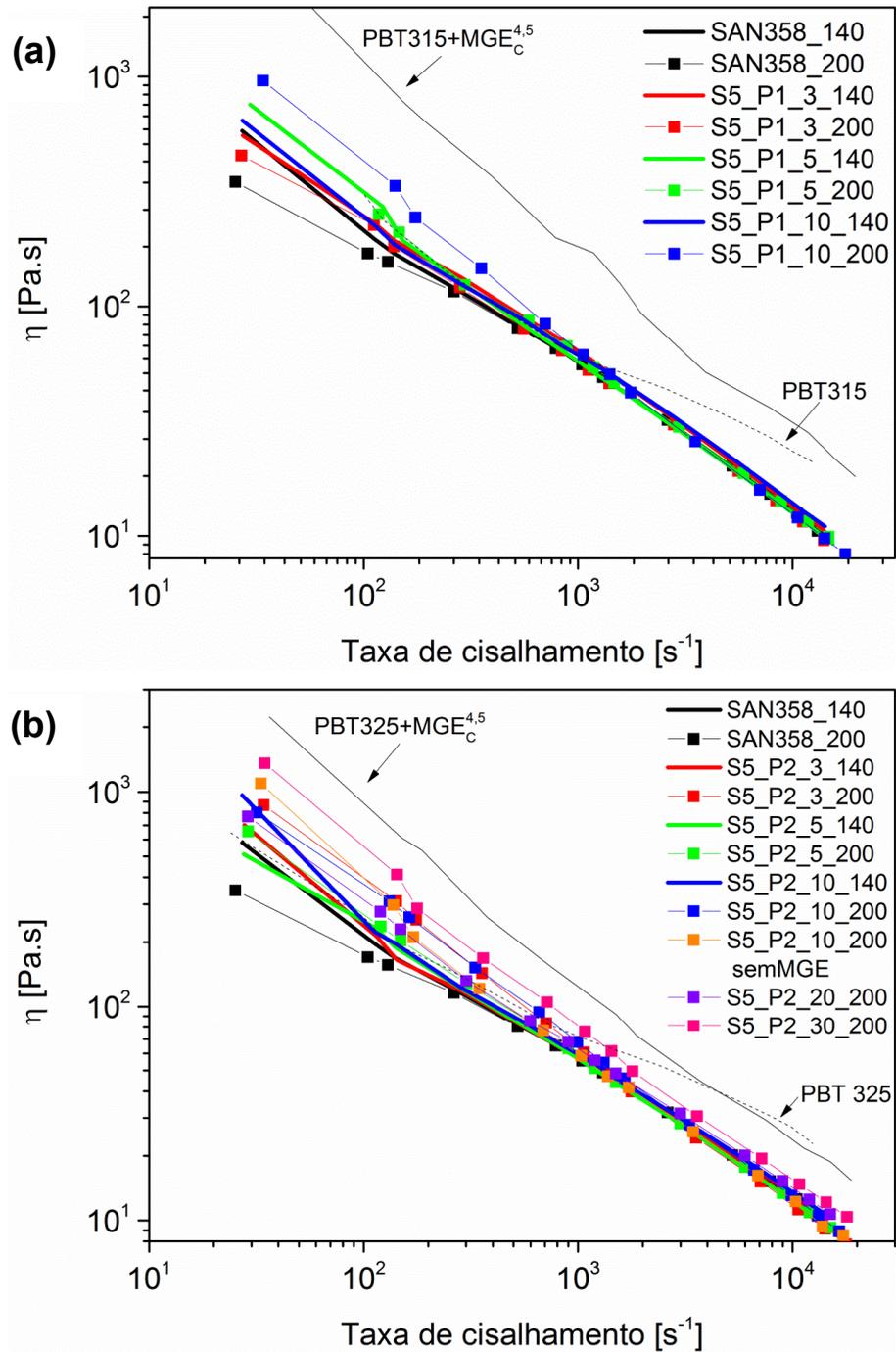


Figura 5.45: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida por reometria capilar a 240°C das blendas com matriz SAN358. Em (a) com PBT315 e em (b) com o PBT325.

5.13 Morfologia das blendas extrudadas

Através da análise da morfologia das blendas obtidas por extrusão se buscou avaliar os seguintes aspectos:

- Influência das condições de processamento durante a extrusão, alterando o cisalhamento imposto ao fluxo através de diferentes rotações das roscas da máquina;
- Influência da viscosidade da matriz e razão de viscosidade entre polímero da fase dispersa e da matriz.
- Influência da concentração da fase dispersa na blenda;
- Estabilidade, conservação da morfologia das blendas obtidas durante o processo de extrusão após a injeção dos materiais (capítulo 5.15).

Para este estudo foram selecionadas as blendas com 5% de PBT (fase dispersa) processadas nas duas condições para as quatro razões de viscosidade contidas neste trabalho. Através destas foi possível avaliar a influencia das condições de processamento; da viscosidade da matriz e razão de viscosidade e ainda a estabilidade da morfologia após a injeção destas blendas. Para avaliar a influencia da concentração da fase dispersa foram utilizadas as blendas obtidas a partir da matriz SAN358 e PBT325 com concentrações de fase dispersa variando de 3 a 30%, processadas a taxas de cisalhamento mais elevadas. Ainda neste conjunto foi avaliada a influência do compatibilizante na blenda, através da análise da morfologia da blenda sem MGE^{4,5}_C (S5_P2_10 sem MGE). As morfologias destas blendas obtidas a partir de microscopia eletrônica de transmissão (MET) são apresentadas da Figura 5.46 à Figura 5.52 e a Tabela 5.13 mostra as dimensões da fase dispersa destas blendas. Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas destas blendas são apresentados no APÊNDICE A.

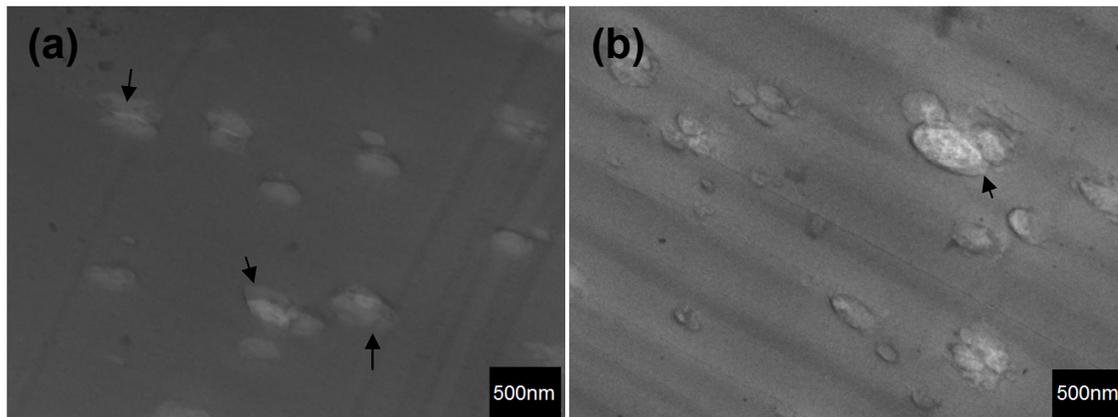


Figura 5.46: Micrografias de MET para as blendas extrudadas **(a)** S7_P1_5_140 e **(b)** S7_P1_5_200. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

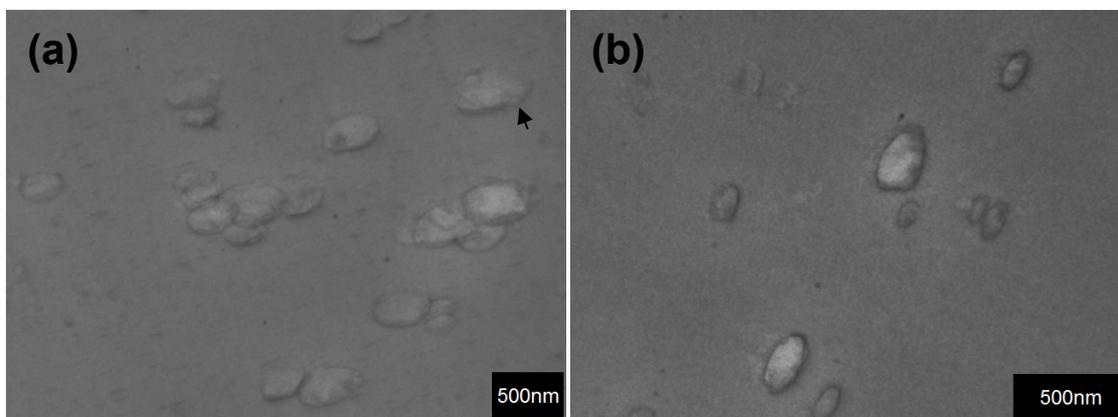


Figura 5.47: Micrografias de MET para as blendas extrudadas **(a)** S7_P2_5_140 e **(b)** S7_P2_5_200. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

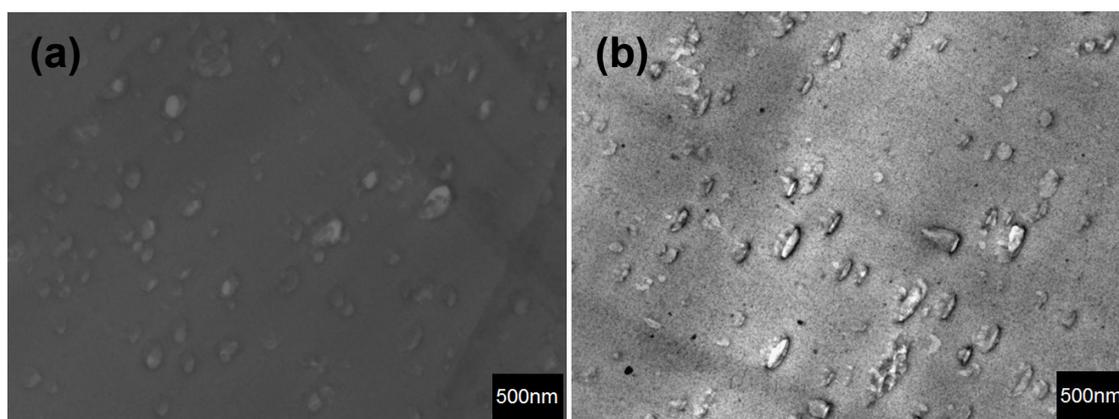


Figura 5.48: Micrografias de MET para as blendas extrudadas **(a)** S5_P1_5_140 e **(b)** S5_P1_5_200. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

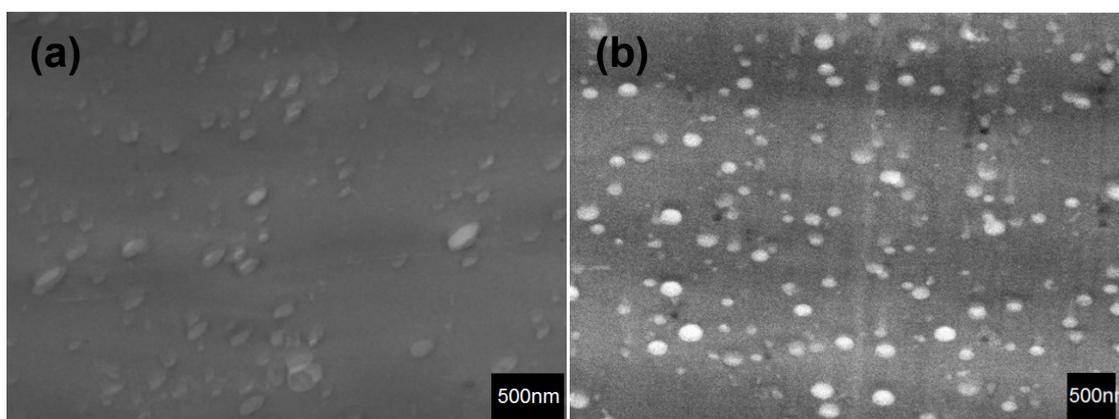


Figura 5.49: Micrografias de MET para as blendas extrudadas **(a)** S5_P2_5_140 e **(b)** S5_P2_5_200. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

Influência dos parâmetros de processo e razão de viscosidade

Analisando as imagens (a) e (b) da Figura 5.46, Figura 5.47, Figura 5.48, Figura 5.49 e os valores dos tamanhos das partículas destas blendas apresentada na Tabela 5.13 nota-se que, de maneira geral, o aumento da taxa de cisalhamento favorece tanto a dispersão das partículas de PBT na matriz

SAN, quanto a diminuição do tamanho da fase dispersa. Comportamento oposto, aumento do tamanho da fase dispersa com o aumento da taxa de cisalhamento, só é observado para a blenda S5_P2_5_200 em relação à S5_P2_5_140 (Figura 5.49). A análise destas micrografias também mostram que as blendas com matriz SAN378 apresentam o compatibilizante, na forma de miscelas tanto na interface quanto disperso na matriz o que reforça a ideia que o MGE^{4,5}_C não é totalmente miscível com o SAN378, como pode ser observado na Figura 5.46 e Figura 5.47. Para estas blendas, também nota-se que as partículas não estão bem dispersas na matriz, principalmente as processadas a taxas de cisalhamento inferiores, o que já foi previsto através das análises reológicas, uma vez que a viscosidade e N1 dos concentrados são muito elevadas.

Considerando as blendas preparadas a partir do SAN378 ($\eta_0 = 2361,58$ Pa.s e $M_w \sim 120000$ g/mol), S7_P1_5 e S7_P2_5 (Figura 5.46 e Figura 5.47), nota-se que quando as blendas foram processadas a uma taxa de cisalhamento mais baixa (140rpm) um refinamento da morfologia foi alcançado para as blendas com menor razão de viscosidade, $K=0,35$, conforme a Tabela 5.12, e o oposto se deu quando aumentou-se a taxa de cisalhamento. O mesmo comportamento foi observado para as blendas com matriz SAN358. Porém as blendas obtidas, para a concentração de 5% de PBT, com a matriz SAN378 encontram-se na escala sub-micron (Figura 5.46 e Figura 5.47).

Ao analisar a influencia da massa molar do PBT nas blendas, observa-se que quando processadas a 140 rpm a diminuição da dimensão da fase dispersa é atingida com a redução da massa molar e viscosidade do PBT (M_n PBT325 < M_n PBT315). Isto, segundo Macosko [48] pode ser atribuído a uma maior mobilidade do copolímero compatibilizante em função da redução da massa molar da fase dispersa, favorecendo as reações de copolimerização entre este polímero e o compatibilizante. Apesar desta constatação do autor, sabe-se que a alteração na massa molar da fase dispersa implica em variação em K e ainda, que a facilidade de difusão do MGE depende também da massa molar e viscosidade da matriz. Através da Tabela 5.13, Figura 5.48 e Figura 5.49, nota-se ainda que para a concentração de PBT a 5% em massa todas as

blendas obtidas com o SAN 358, independente do tipo de PBT da fase dispersa encontram-se em escala nanométrica o que induz a interpretar que, para os sistemas estudados, a obtenção de nanoblendas é favorecida pelo aumento da razão de viscosidade, conforme mostrado na Tabela 5.11. É válido lembrar que o SAN358 apesar de ter maior massa molar é menos viscoso que o SAN378.

Se for realizada ainda uma comparação entre diferentes tipos de processamento de mistura, ou seja, entre aquelas realizadas no reômetro Haake e na extrusora, para a blenda compatibilizada de SAN358 e com 5% de PBT325, conforme os dados da Tabela 5.6 e Tabela 5.13, mostram que a blenda BL/5_MGE^{4,5}_C ($D_{nmin} = 120,4$ nm), processada a uma taxa de cisalhamento de 68 s^{-1} por 10 min apresenta domínios de fase dispersa maiores que as blendas S5_P2_5_140 ($D_{nmin} = 58,08$ nm) e S5_P2_5_200 ($D_{nmin} = 91,17$ nm). Esta comparação induz à interpretação que a taxa de cisalhamento exerce maior influência no refinamento dos domínios dispersos que o tempo de mistura de blendas reativas. Porém, esta última grandeza, tempo de residência ou de mistura, não deve ser negligenciada, pois para as blendas S5_P2_5_140 e S5_P2_5_200, processadas em extrusora, a de maior tempo de residência na máquina, ou seja menor rpm, apresenta menor tamanho de partícula.

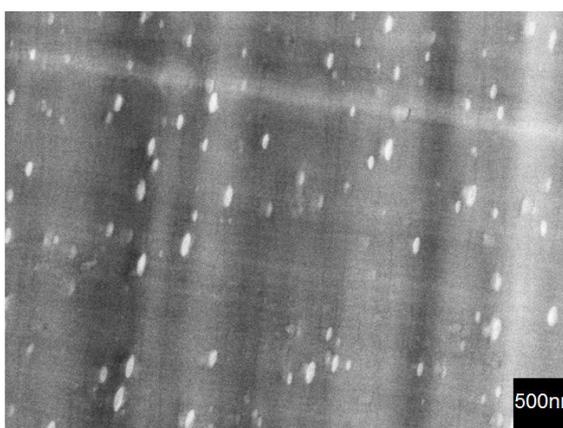


Figura 5.50: Micrografia de MET para a blenda extrudada S5_P2_3_200. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

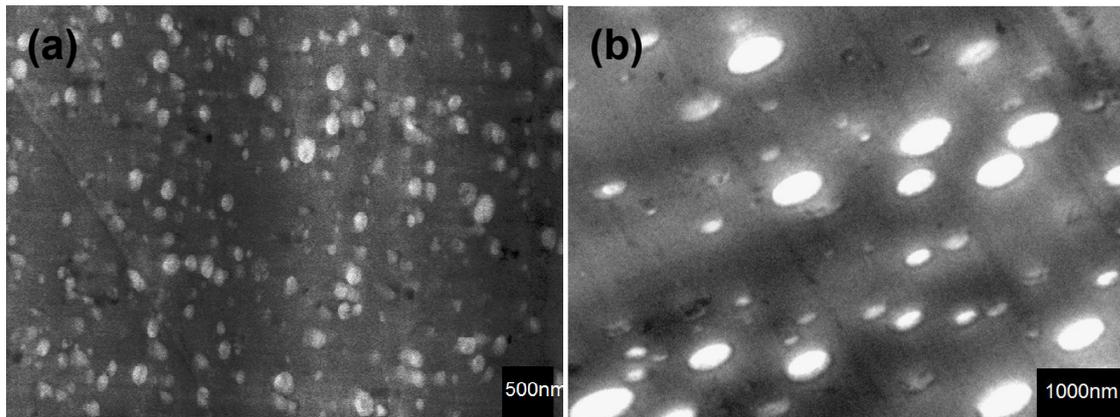


Figura 5.51: Micrografias de MET para as blendas extrudadas **(a)** S5_P2_10_200 e **(b)** S5_P2_10_200_sem MGE. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

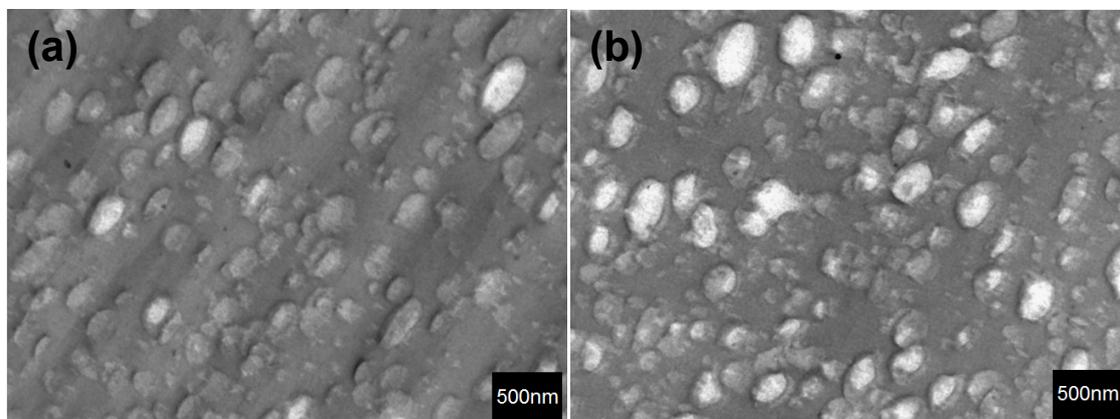


Figura 5.52: Micrografias de MET para as blendas extrudadas **(a)** S5_P2_20_200 e **(b)** S5_P2_30_200. A escala corresponde a 500 nm. Tingimento com RuO_4 da fase matriz (SAN).

Tabela 5.13: Diâmetro numérico médio mínimo ($D_{n,min}$), Diâmetro numérico médio (D_n) e a Área das partículas de fases dispersas das blendas SAN/PBT

Blenda	$D_{n,min}$ [nm]	D_n [nm]	Área [nm ²]
S7_P1_5_140	174,4±4	228,9±5	49215,4±2011
S7_P1_5_200	143,2±4	180,4±4	31914,6±1705
S7_P2_5_140	166,0±4	203,8±4	38889,1±1547
S7_P2_5_200	154,3±3	195,3±4	35889,8±1547
S5_P1_5_140	71,4±2	88,7±2	7390,9±333
S5_P1_5_200	66,4±2	87,0±2	7382,4±339
S5_P2_3_200	67,7±1	103,6±2	10108,4±572
S5_P2_5_140	58,1±1	85,7±2	6985,7±300
S5_P2_5_200	91,2±2	111,1±2	11936,4±540
S5_P2_10_200	101,4±2	123,7±2	14714,6±562
S5_P2_20_200	119,1±3	148,3±4	22008,1±1078
S5_P2_30_200	163,8±3	200,0±4	36778,5±1396
S5_P2_10_200_NC	159,6±4	227,3±6	52818,1±3721

Conforme já mencionado na análise morfológica das blendas do estudo preliminar, e como pode ser observado nas micrografias, as partículas não são esféricas. Elas apresentam um formato que se aproxima de elipses, tendo medidas diferentes para cada um dos eixos, maior e menor. Deve ser lembrado aqui que o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver blendas nanoestruturadas e avaliar suas propriedades óticas. Estas propriedades foram avaliadas a partir de placas injetadas, conforme descrito em MATERIAIS E MÉTODOS. Este processo de conformação provoca deformação das partículas no sentido do fluxo do material dentro da cavidade do molde e a propriedade ótica é avaliada no sentido perpendicular ao fluxo. Desta maneira, se for considerado uma única partícula, o caminho ótico percorrido pelo feixe de luz é o eixo menor da elipse. Assim as dimensões apresentadas na Tabela 5.13, são

D_{min} , que corresponde à média do eixo menor da elipse; Área, que corresponde a média da área superficial das partículas e D_n é o diâmetro médio das partículas, obtidas através da área, tratando então as elipses como se fossem esferas.

Influência da concentração da fase dispersa e ausência do compatibilizante

Para esta análise fixou-se o copolímero SAN358 como matriz e o PBT325 como a fase dispersa. A alteração nítida de morfologia pode ser observada nas micrografias: Figura 5.49 (b), Figura 5.50, Figura 5.51(a) e Figura 5.52. Visivelmente ocorre um drástico aumento no tamanho das partículas da fase dispersa com o aumento da concentração de PBT, conforme esperado, uma vez que o aumento da concentração da fase dispersa favorece a probabilidade de encontro entre as partículas culminando no fenômeno de coalescência. Como se utilizou proporções molares para as composições das blendas, o aumento da concentração de PBT implicou em aumento da concentração de compatibilizante. Assim, pode ser observado claramente nas micrografias da Figura 5.52, que há uma fração relevante de PBT-g-MGE disperso no sistema como partículas disformes ou ainda em concentração muito elevada na interface SAN/PBT.

A Figura 5.51 (a) e (b) mostra a influência do compatibilizante na blenda. A Figura 5.51 (a), que corresponde a blenda compatibilizada, apresenta partículas menores, evidenciando a eficiência na redução dos domínios dispersos pela presença de compatibilizante. Analisando os dados da Tabela 5.13 nota-se que com a utilização de compatibilizante há uma redução de aproximadamente 60% nos diâmetros da fase dispersa. Ainda comparando os valores dos diâmetros obtidos é interessante notar que D_n e a Área das blendas compatibilizadas com 20 e 30% de PBT, apesar da alta concentração ainda são inferiores que estas dimensões da blenda não compatibilizada.

A literatura [56, 67, 74] mostra que a coalescência depende de dois parâmetros principais: do número de colisões das partículas e da habilidade da

blenda de drenar o filme da fase matriz existente entre duas partículas da fase dispersa até que uma espessura crítica seja alcançada para que a coalescência ocorra. Quando o número de colisões das partículas da fase dispersa e/ou a habilidade de drenagem do filme for alta, a coalescência pode ocorrer. O número de colisões das partículas é proporcional ao quadrado da concentração da fase dispersa e é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. A drenagem do filme é um fenômeno complexo que depende da tensão interfacial entre os polímeros e é inversamente proporcional à viscosidade da matriz (η_m). Quanto menor o valor da tensão interfacial e da razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz, menor é a habilidade de drenar o filme da fase matriz existente entre duas partículas. Se estas dependências forem analisadas para os sistemas deste estudo, comparando as blendas com SAN358 e SAN378, será visto que a viscosidade da matriz SAN378 é superior, os valores da razão de viscosidade K desta matriz com ambos poliésteres são menores que para o SAN358. De acordo com o descrito acima, η_m maior e K menor, diminuem a habilidade de drenagem do filme e conseqüentemente dificulta a coalescência. Considerando as blendas com a mesma concentração de fase dispersa (5%), nota-se que os domínios dispersos na matriz SAN378 são sempre superiores ao da matriz SAN358. Isto evidencia novamente o efeito do compatibilizante na morfologia das blendas. Fica evidente então que uma maior eficiência de compatibilização foi alcançada quando houve miscibilidade entre matriz e compatibilizante e uma maior reatividade, entre grupos funcionais, durante o processamento, conforme mostrado através das análises reológicas em regime permanente à baixas taxas de cisalhamento e pelas micrografias.

Estabilidade da morfologia das blendas após o processo de injeção

Estes resultados serão mostrados na seção 5.15.

De acordo com os parâmetros discutidos acima sabe-se que é fundamental o papel do copolímero na interface para o desenvolvimento da morfologia da

blenda. O efeito da presença do grupo epóxi do MGE no tamanho da fase dispersa da blenda pode ser explicado pela dependência da taxa de reação sobre as concentrações dos grupos reativos, e pela magnitude relativa da taxa de reação em relação à taxa de coalescência. A cinética da reação interfacial observada através da taxa de reação entre os grupos carboxilas ou hidroxilas dos terminais de cadeia do PBT e os grupos funcionais epóxi do MGE, como descrito no capítulo 2.3, pode ser descrito por, $d[\text{copol enxertado}]/dt = k [\text{COOH}] [\text{epóxi}]$, onde k é a constante da cinética da reação; $[\text{COOH}]$ e $[\text{epóxi}]$ são respectivamente as concentrações de grupos carboxílicos e epóxi na interface SAN/PBT. A literatura [11, 47] relata que o aumento na concentração de grupos COOH proporciona uma maior taxa de reação nas blendas e um menor tempo é necessário pra se atingir a estabilidade da morfologia. Neste estudo, ao considerar proporção molar entre os grupos reativos, eliminou-se a influencia da concentração de COOH, para os diferentes tipos de PBT ($[\text{COOH}]_{\text{PBT315}} = 45 \text{ meq/kg}$, $[\text{COOH}]_{\text{PBT325}} = 46 \text{ meq/kg}$) em função da $[\text{epóxi}]$. Assim, apesar dos valores encontrados de concentração de COOH para os dois tipos de poliéster serem muito próximos, a Tabela 5.13, mostra que para a concentração de 5% de fase dispersa, as blendas preparadas com o PBT325 com maior concentração de grupos COOH, apresentam menores diâmetros das partículas. A definição do tamanho de partículas pode estar vinculada ainda à razão de viscosidade K , sempre menor que a unidade quando a fase dispersa é o PBT325 (Tabela 5.11).

Considerando a importância das reações interfaciais para a obtenção de nanodomínios, atenção deve ser dedicada a esta região da blenda, a interface. Para melhor entender a função do copolímero reativo na compatibilização da blenda SAN/PBT, a cobertura de copolímero MGE interfacial, denominada Σ , que é definida como o número de cadeias de copolímero por unidade de área, foi calculada utilizando a equação 2.7. Os resultados são mostrados na Tabela 5.14. Comparando estes valores com os encontrados na literatura, mesmo que para outros sistemas [43, 48], os encontrados aqui são em geral superiores. Este fato pode ser uma estimativa de que a quantidade de MGE utilizada neste trabalho foi mais que o suficiente para suprimir a coalescência, o que corrobora

com os valores encontrados de tamanho das fases dispersas, quando se compara a dimensão dos domínios da blenda sem compatibilizante com as compatibilizadas.

Através da equação 2.12 foi calculada que a cobertura interfacial máxima (Σ^*) das blends compatibilizadas com o copolímero MGE^{4,5}_C varia entre 0,08 e 0,21 cadeias/nm². Com os valores de Σ e Σ^* chegou-se a razão entre eles. A Tabela 5.14 mostra os valores de Σ/Σ^* , que é a parcela da interface da partícula recoberta pelo copolímero. Quando esta razão é maior que 1 significa que toda a interface pode estar saturada com copolímeros assumindo que todas as cadeias do compatibilizante prefere a interface [40, 44]. Para todas as blends estudadas este valor é maior que a unidade. Isto já era esperado, pois ao considerar proporção molar de (1 –COOH:5epoxi) já contava com a saturação apesar do copolímero ter preferência pela interface, algumas moléculas podem não se localizar nesta região. A sétima coluna da Tabela 5.14 (X , $\Sigma/\Sigma^*=1$) foi calculada utilizando as mesmas equações e considerando que todo o compatibilizante esteja na interface e que a saturação da área superficial ocorra quando $\Sigma/\Sigma^*=1$. Assim, estima-se a porcentagem em massa máxima, necessária de compatibilizante, para se obter a mesma morfologia sob as mesmas condições de processo, assumindo-se que uma vez saturada a interface a morfologia é determinada pelas condições de processo e não mais pela diminuição da tensão interfacial ocasionada pela presença do copolímero.

Porém, segundo a literatura esta saturação total não é condição necessária para prevenir a coalescencia. Lyu [38, 47] propõe que uma cobertura interfacial mínima é necessária para prevenir a coalescencia das partículas regida por: $\Sigma_{\min} = h_c / Nb^3$, onde h_c é a espessura crítica do filme da matriz abaixo do qual a ruptura ocorre, N é o grau de polimerização do copolímero e b é a média do comprimento do segmento. Utilizando esta equação, Larocca estimou Σ_{\min} para blends PBT/SAN compatibilizadas, utilizando dois tipos de PBT de diferentes massas molares (20000 e 40000 g/mol) e obteve os valores de 0,1 e 0,05 cadeias /nm² para o PBT com menor e maior massa molar, respectivamente [47]. Macosko [48] observou que quando

Σ/Σ^* é igual a 0,01 a coalescência já é consideravelmente suprimida em um sistema PS/PMMA.

Tabela 5.14: Dados para o cálculo e valor da cobertura de copolímeros na interface das blendas SAN/PBT.

Blenda	D_{vs}	X	ϕ_{PBT}	Σ [cadeias/nm²]	Σ/Σ^*	$\frac{X}{\Sigma/\Sigma^*}=1$
S7_P1_5_140	293,9	4,1	5	1,2	5,6	0,7
S7_P1_5_200	255,4	4,1	5	1,0	6,2	0,7
S7_P2_5_140	261,6	4,2	5	1,1	5,6	0,7
S7_P2_5_200	252,5	4,2	5	1,0	5,7	0,7
S5_P1_5_140	115,8	4,1	5	0,5	5,7	0,7
S5_P1_5_200	118,2	4,1	5	0,5	6,0	0,7
S5_P2_3_200	144,5	2,5	3	0,6	6,1	0,4
S5_P2_5_140	112,0	4,2	5	0,5	5,7	0,7
S5_P2_5_200	149,3	4,2	5	0,6	5,9	0,7
S5_P2_10_200	163,5	8,2	10	0,7	5,8	1,4
S5_P2_20_200	212,1	16,3	20	0,9	6,3	2,6
S5_P2_30_200	249,9	24,5	30	1,0	5,5	4,5

Macosko [48] propõe que, de maneira bastante grosseira, pode-se considerar o tempo para gerar área interfacial a partir do inverso da taxa de cisalhamento máxima do misturador. Assim, para as blendas preparadas em extrusora a uma menor taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma} = 930 \text{ s}^{-1}$) este tempo seria de aproximadamente 0,001 segundo e de 0,00075 segundo para as processadas a uma taxa de cisalhamento de 1330 s^{-1} . Isto pode ser plausível, pois, como mostrado no item 5.12.2 o aumento da taxa de cisalhamento diminui a viscosidade dos polímeros o que implica em menor resistência ao fluxo facilitando a quebra das partículas e por isso tempos menores são necessários para a geração de área interfacial.

5.14 Propriedades Reológicas em Regime Oscilatório de cisalhamento e Análise da Tensão Interfacial para as blendas

A literatura mostra que [56, 59, 67, 74], a morfologia de uma blenda polimérica depende das propriedades reológicas de seus componentes, condições de processamento e compatibilização entre os componentes poliméricos. A tensão interfacial, segundo Palmer [73], é o parâmetro mais acessível que descreve as propriedades termodinâmicas e estruturais da interface de uma blenda polimérica e por consequência a compatibilidade entre seus componentes.

Neste estudo, a tensão interfacial entre os polímeros SAN e PBT e das blendas compatibilizadas, foi determinada através do método reológico. Conforme descrito em FUNDAMENTOS TEÓRICOS (em 2.4) há alguns modelos teóricos que determinam o comportamento viscoelástico linear das blendas poliméricas sob fluxo. Estes modelos relacionam a resposta dinâmica das blendas poliméricas com sua morfologia, composição e tensão interfacial entre seus componentes.

Para este estudo considerou-se as blendas processadas a uma taxa de cisalhamento maior, para rotações de 200 rpm, nas concentrações de 5% de PBT (S7_P1_5; S7_P2_5; S5_P1_5 e S5_P2_5) e para avaliar o efeito da composição na morfologia das blendas considerou-se também as blendas SAN358/PBT325 nas concentrações de 10, 20 e 30% de PBT (S5_P2_10; S5_P2_20 e S5_P2_30) e ainda a blenda sem MGE^{4,5}_C (S5_P2_10 semMGE), para avaliar a influencia da compatibilização na tensão interfacial.

A morfologia das blendas já foi apresentada na seção 5.13. Considerando que estes modelos reológicos são aplicados para blendas com morfologia de dispersão de partículas, utilizou-se os valores de D_n da Tabela 5.13 para obter o valor médio do raio das partículas (R_n) e o valor do raio volumétrico (R_v) foi obtido através da equação $R_v = \sum nR_i^4 / \sum nR_i^3$. Estes valores assim como a fração volumétrica do PBT em cada blenda são apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Raio numérico médio (R_n) e o raio volumétrico médio (R_v) da fase dispersa e a razão R_v/R_n .

Blenda	R_n [nm]	R_v [nm]	R_v/R_n	ϕ_{PBT}
S7_P1_5_200	90,2	84,4	0,9	
S7_P2_5_200	77,2	114,8	1,5	0,04
S5_P1_5_200	43,5	64,3	1,5	
S5_P2_5_200	55,5	82,3	1,5	
S5_P2_10_200	61,9	87,3	1,4	0,08
S5_P2_20_200	74,2	116,0	1,6	0,17
S5_P2_30_200	100,1	133,2	1,3	0,27
S5_P2_10_200_sem MGE	113,6	212,5	1,9	0,08

A Figura 5.53 apresenta a dependência do raio da partícula em função do aumento da concentração de fase dispersa. Como já observado com o diâmetro, a dimensão da partícula aumenta com o aumento da concentração da fase minoritária na blenda. Este fato pode estar relacionado com o aumento da coalescência devido ao aumento da concentração da fase dispersa. Souza [74] relata que a coalescência é diretamente proporcional ao quadrado da concentração da fase dispersa. À medida que a concentração de partículas aumenta, decresce a distancia entre elas, facilitando o contato entre partículas, resultando em coalescência.

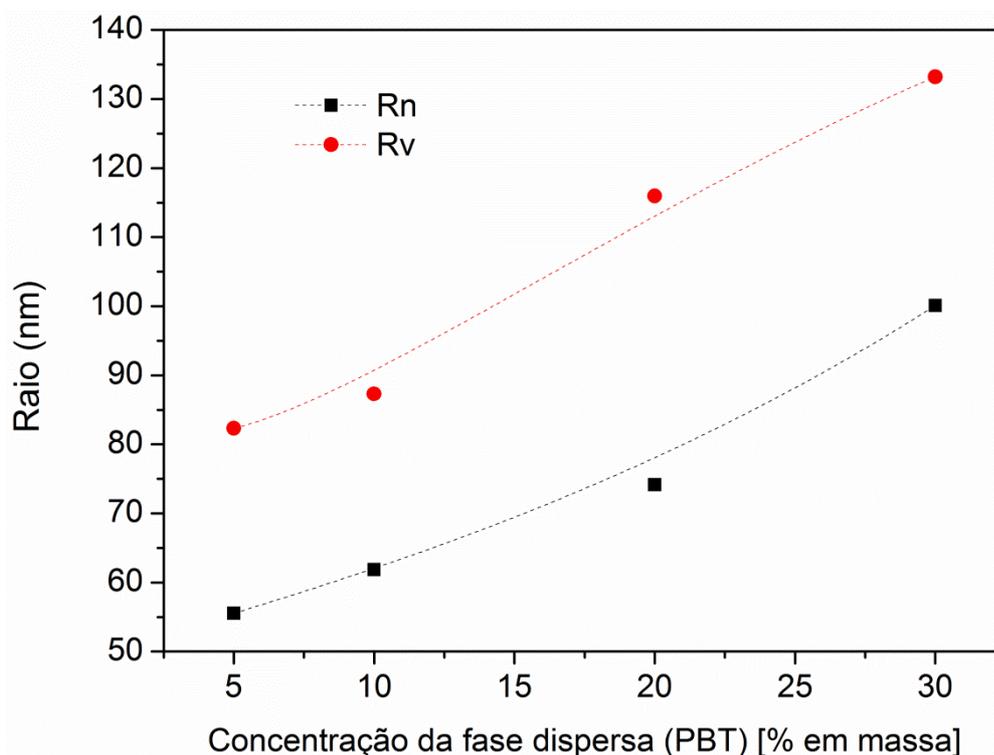


Figura 5.53: Raio numérico médio (R_n) e raio volumétrico médio (R_v) da fase dispersa em função da concentração de PBT nas blendas SAN358/PBT325 processadas a 200 rpm.

A Figura 5.54 apresentam os módulos de armazenamento G' e de perda G'' para os polímeros puros e o seu comportamento é comparado com as blendas obtidas a partir destes materiais, como mostra a Figura 5.55 e a Figura 5.56. Comparando as curvas, observa-se que, para baixas frequências, os valores dos módulos de armazenamento G' para as blendas compatibilizadas são superiores que das fases puras. Este tipo de comportamento tem sido reportado na literatura por vários autores [56, 68, 69]. O aumento da elasticidade do fundido para baixas frequências pode ser atribuído ao processo de relaxação das partículas da fase dispersa quando levemente deformadas.

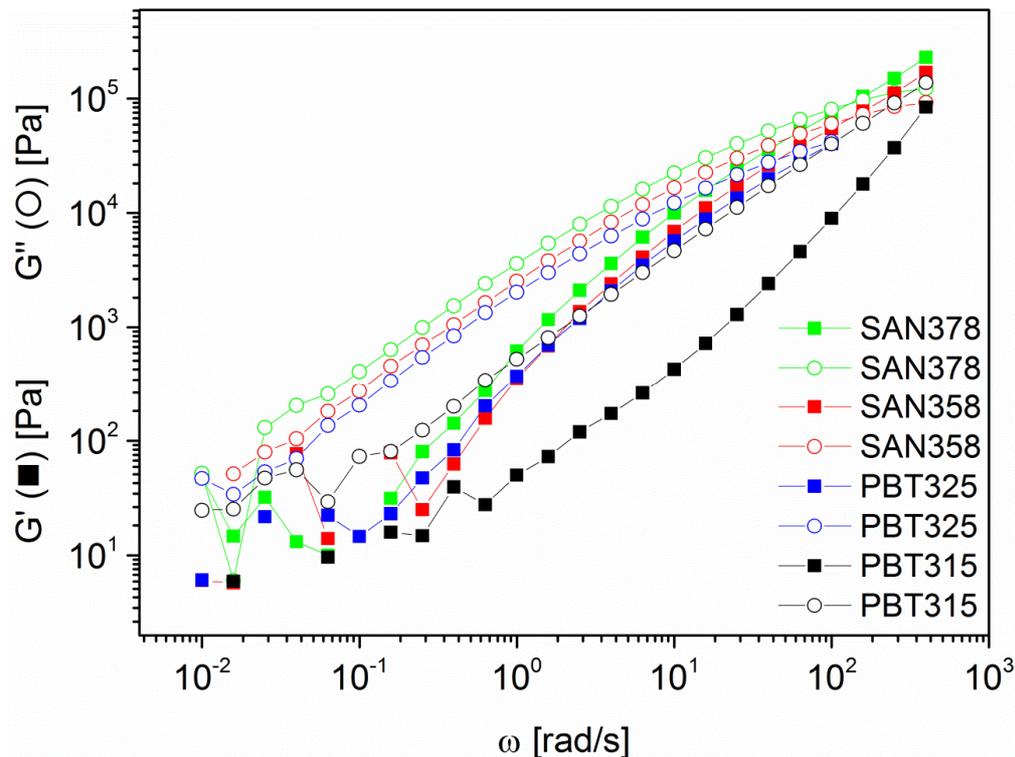


Figura 5.54: Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para os polímeros puros da matriz e fase dispersa quando submetidos a um cisalhamento oscilatório na temperatura de 240°C.

Observando o formato das curvas na Figura 5.54 e na Figura 5.55 nota-se que o comportamento das blendas é muito semelhante ao da matriz SAN, e pela sobreposição das curvas para os dois tipos de PBT, observa-se que para esta propriedade não existe influência dos diferentes poliésteres. Comportamento semelhante pode ser observado na Figura 5.56 (a) para as blendas preparadas a partir do SAN 358 com 5% de PBT. A mesma figura apresenta as curvas de G' e G'' das blendas com 10% de PBT. Nota-se que as curvas, em baixas frequências, sugerem uma tendência de aumento do módulo de perda (G'') com o aumento da concentração de fase dispersa, este comportamento foi observado em vários outros trabalhos [56, 67, 76]. Na Figura 5.56 (a) este resultado é apenas sugerido, porém este comportamento é muito claro para as blendas com maior concentração de fase dispersa (20 e 30%) como mostrado na Figura 5.56 (b). A literatura [56, 103] sugere que este comportamento também pode ser atribuído a um processo de relaxação das

partículas da fase dispersa quando são levemente deformadas. Quando a concentração da fase dispersa aumenta, o diâmetro das partículas da fase dispersa também aumenta, conforme mostrado na Tabela 5.13, e o processo de relaxação torna-se mais lento, resultando em um aumento do módulo de armazenamento da blenda.

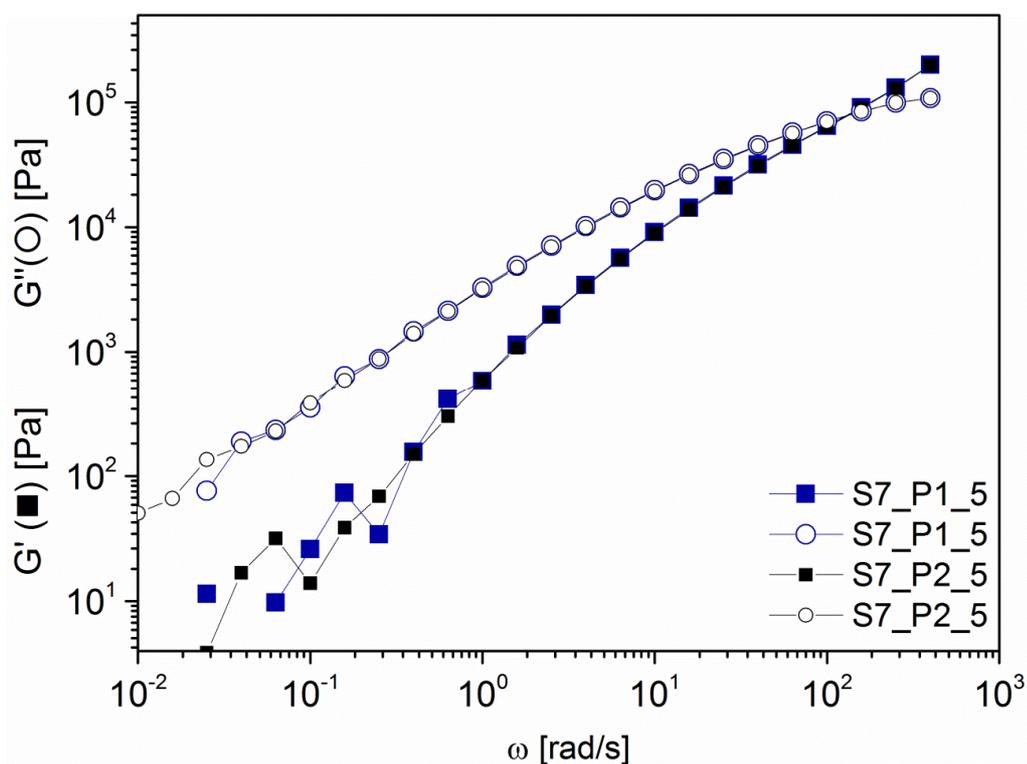


Figura 5.55: Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para as blendas com matriz SAN378 quando submetidos a um cisalhamento oscilatório na temperatura de 240°C.

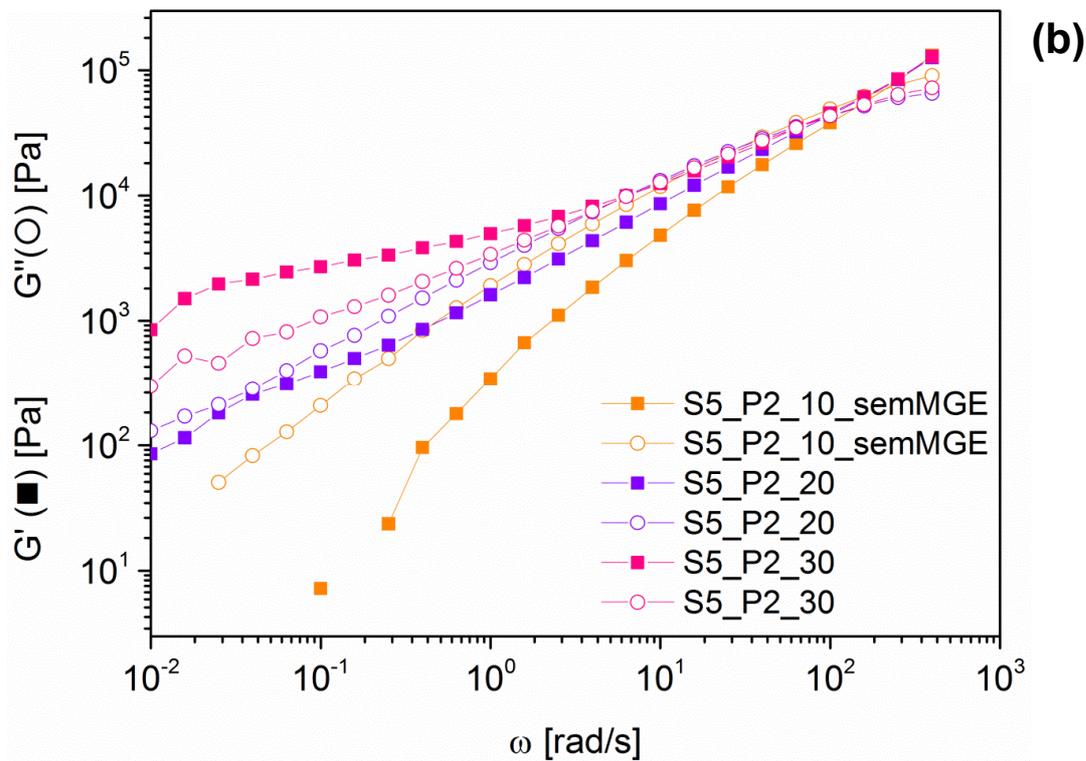
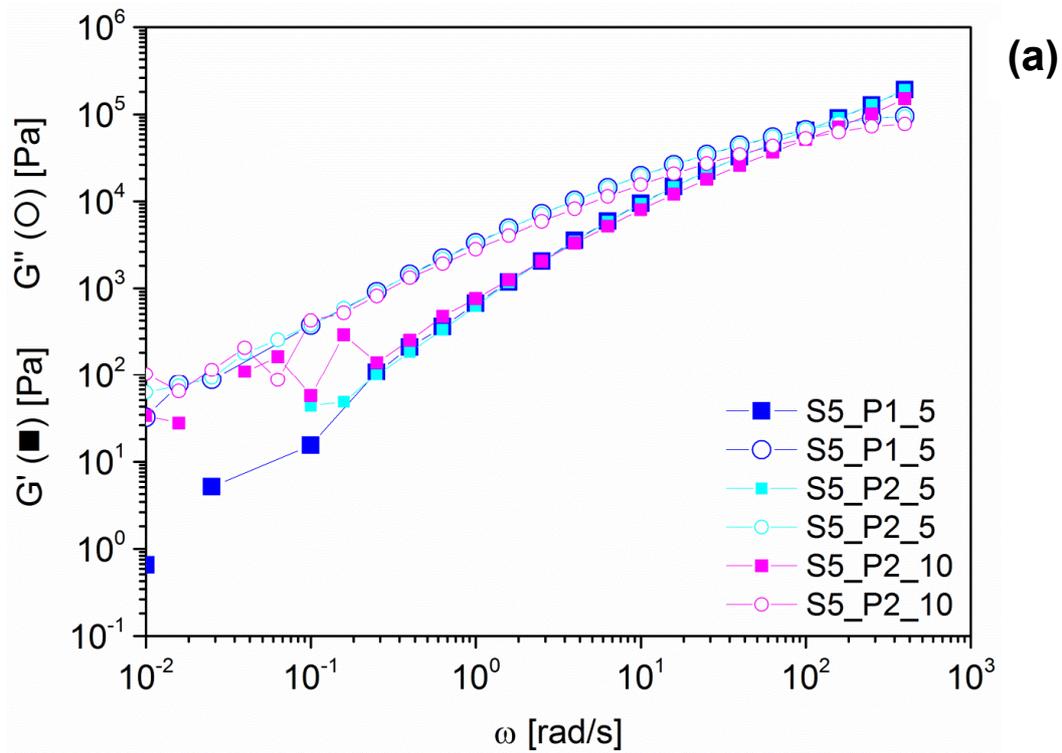


Figura 5.56: Módulos de armazenamento (G') e módulos de perda (G'') para as blendas com matriz SAN378 quando submetidos a um cisalhamento oscilatório na temperatura de 240°C.

Em uma reflexão mais detalhada a respeito das curvas da Figura 5.56 (b), em baixas frequências, é possível observar que para a blenda com 20% de fase dispersa as curvas de G' e G'' se aproximam drasticamente e com o aumento da concentração da fase dispersa para 30% os valores do módulo de perda superam os valores do módulo de armazenamento, havendo então uma transposição para cima da curva de G' . Isto pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da fração de PBT na blenda, aumentou-se também a concentração do MGE, que em massa, ocupa aproximadamente a mesma fração que a fase dispersa. Como observado na micrografia desta blenda (Figura 5.52 (b)), apesar de haver miscibilidade entre o SAN358 e o sobressalente MGE^{4,5}_C, a quantidade do PBT-g-MGE utilizada foi tão elevada a ponto de ultrapassar o limite de área superficial das partículas de PBT, ficando em demasia no sistema. Assim sendo, é possível que este excesso de MGE sofra reticulação [15]. Desta maneira as ligações cruzadas dificultam o movimento molecular, devido a formação de uma fase mais rígida, resultando em G' maior que G'' . O módulo de armazenamento da blenda não compatibilizada (S5_P2_10_semMGE) é inferior ao da blenda com 20% de fase dispersa (S5_P2_20), apesar de apresentar domínios dispersos maiores. Isto pode ser explicado pelo fato de não haver na interface a formação de copolímeros enxertados, que promovem rigidez das cadeias. Portanto, mesmo com partículas maiores o processo de relaxação é mais rápido para a blenda não compatibilizada.

A Figura 5.57, mostra a viscosidade complexa das blendas e de seus polímeros puros a temperatura de 240°C. Observa-se que para a maioria das blendas a variação da viscosidade complexa em função da frequência é muito próxima a da matriz que lhe deu origem. Porém, há uma mudança de comportamento para a blenda S5_P1_5 a frequências mais elevadas e para as blendas S5_P2_20 e S5_P2_30 a baixas frequências. O aumento da viscosidade é provavelmente devido ao efeito de compatibilização do copolímero. Quando o MGE^{4,5}_C foi adicionado à blenda SAN358/PBT315, proporcionou uma melhor adesão entre as fases SAN e PBT, provavelmente em uma condição ótima, uma vez que dentre as blendas caracterizadas por

regime oscilatório foi a que apresentou menor partículas da fase dispersa. Quando a concentração do MGE^{4,5}_C é superior a 10%, como já foi mencionado anteriormente, há segregação de uma terceira fase na blenda (MGE^{4,5}_C) que pode reticular, mostrando a alteração da estrutura molecular a baixas frequências.

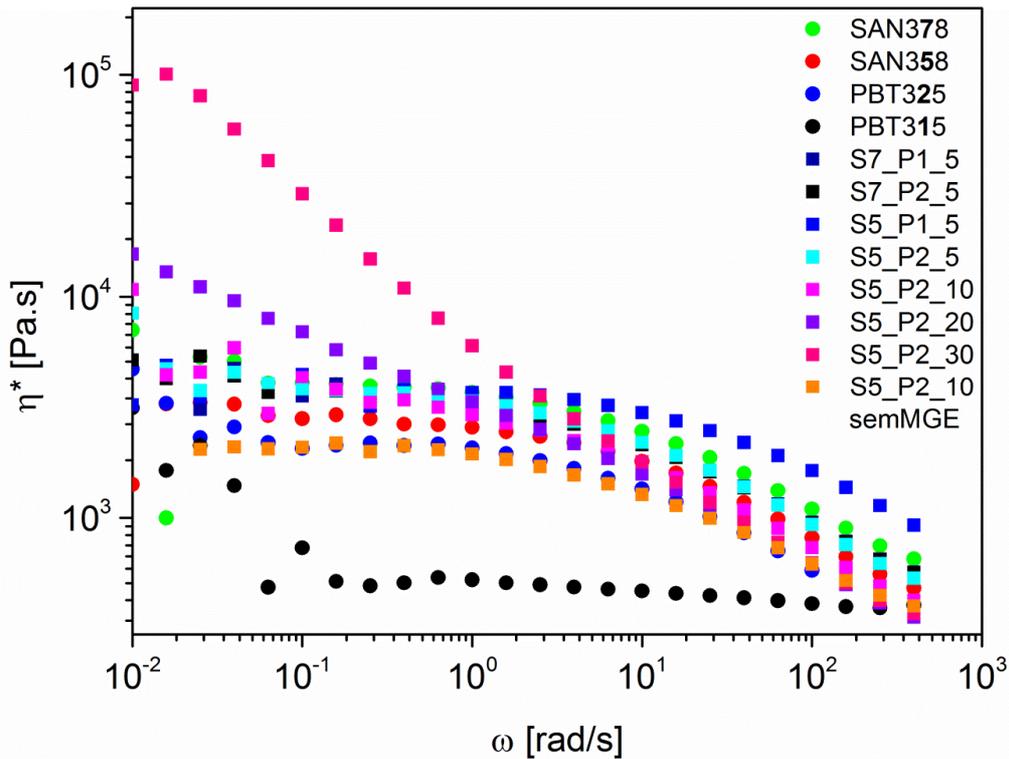


Figura 5.57: Viscosidade complexa das blendas estudadas e seus polímeros puros a 240°C.

O aumento da elasticidade das blendas pode ser usado para avaliar a tensão interfacial entre as fases da blenda usando modelos de emulsão (capítulo 2.4). Estes modelos foram utilizados neste trabalho para medir a tensão interfacial das blendas. Os espectros de relaxação foram obtidos através de dados experimentais dos módulos dinâmico de armazenamento e complexo, utilizando-se um método de regressão não linear, disponível no programa de análise do reômetro Ares. As figuras a seguir mostram os espectros de relaxação ponderados, para os materiais selecionados para este estudo, a partir do módulo dinâmico de armazenamento. Este é o procedimento

mais utilizado na literatura por a relaxação estar associada principalmente à contribuição elástica.

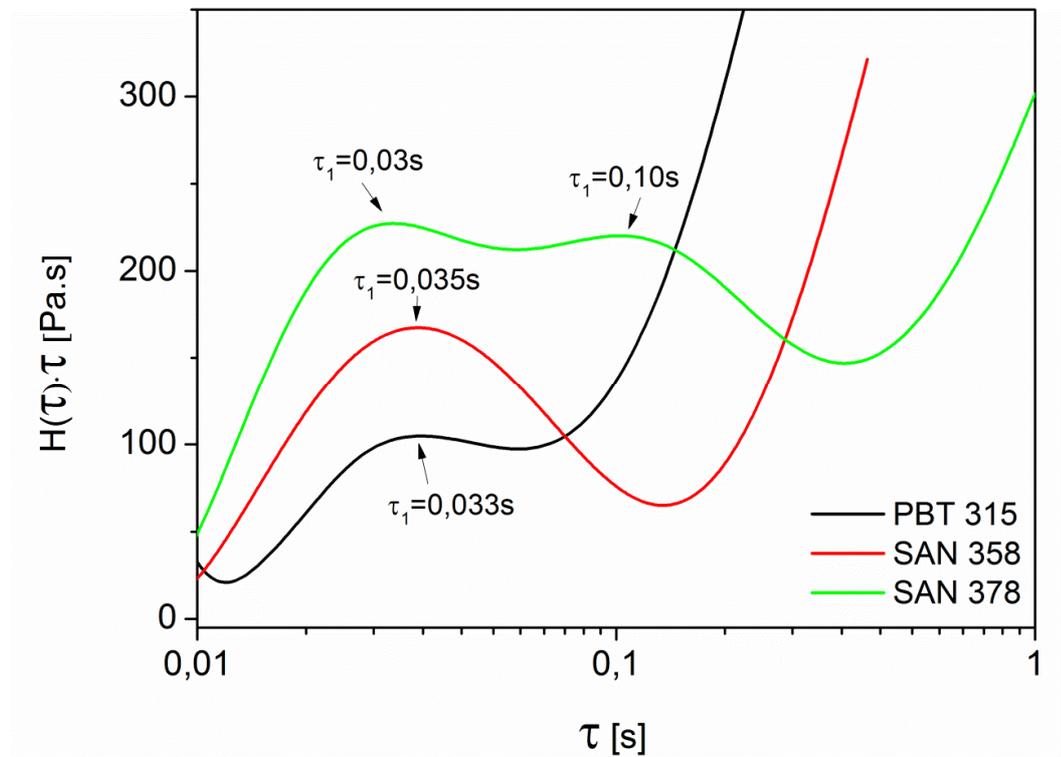


Figura 5.58: Espectros de relaxação ponderado dos polímeros componentes das blendas puros a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C.

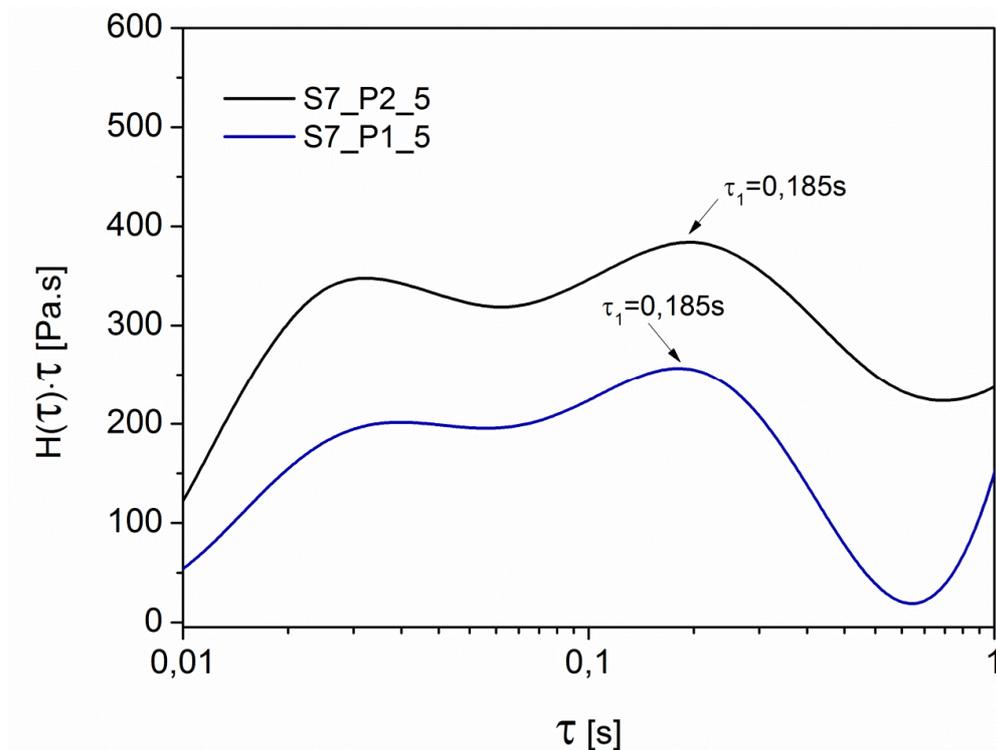


Figura 5.59: Espectros de relaxação ponderado das blendas S7_P1_5 e S7_P2_5, a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C.

A Figura 5.58 mostra os espectros ponderados de relaxação dos polímeros puros. É possível observar que para o SAN com maior porcentagem de acrilonitrila (SAN378) aparecem picos em dois diferentes tempos de relaxação. Este comportamento já foi observado na literatura [69]. Os tempos podem ser atribuídos à fração de estireno do copolímero ($\tau_1 = 0,03$ s) e à porção de acrilonitrila ($\tau_1 = 0,1$ s). Para o SAN 358 o tempo de relaxação é de $\tau_1 = 0,035$ s e para o PBT315 é de $\tau_1 = 0,033$ s. Para o PBT325 não foi possível observar o tempo de relaxação dentro do intervalo de frequência estudada.

Conforme observado os tempos de relaxação dos polímeros puros são bastante próximos, por isso, é de se esperar que estes picos, característicos da relaxação de cada fase, estejam sobrepostos na blenda, conforme relatado por outros pesquisadores [68, 69]. As Figura 5.59, Figura 5.60 e Figura 5.61 apresentam os espectros de relaxação ponderados das blendas estudadas. De acordo com o previsto apenas dois picos característicos são observados. O primeiro deles está associado à relaxação das fases puras, que aparecem

sobrepostos e o segundo está relacionado à relaxação da interface, ou seja, com a contribuição da interface entre o SAN e o PBT [56, 68].

Na Figura 5.59 pode-se observar a influencia da razão de viscosidade (K) para as blendas com SAN378. As razões de viscosidade a taxa de cisalhamento zero já foram mostradas na Tabela 5.11. Observa-se que as diferentes razões de viscosidade não influenciaram no tempo de relaxação da interface, porém há um leve deslocamento para valor maior dos tempos atribuídos as fases puras com o aumento de K. A influência da razão de viscosidade no tempo de relaxação dos materiais também pode ser observada na Figura 5.60 para a matriz SAN358. Neste caso os espectros mostram que com o aumento da razão de viscosidade, ocorre um nítido deslocamento para tempos maiores da contribuição interfacial e este aumento é muito discreto para o tempo das fases puras. Assim sendo, através destes dados e com outros trabalhos da literatura [56, 68] pode-se dizer que, geralmente, para matriz constante o aumento de K, provoca um aumento nos tempos de relaxação da fase dispersa e da interface.

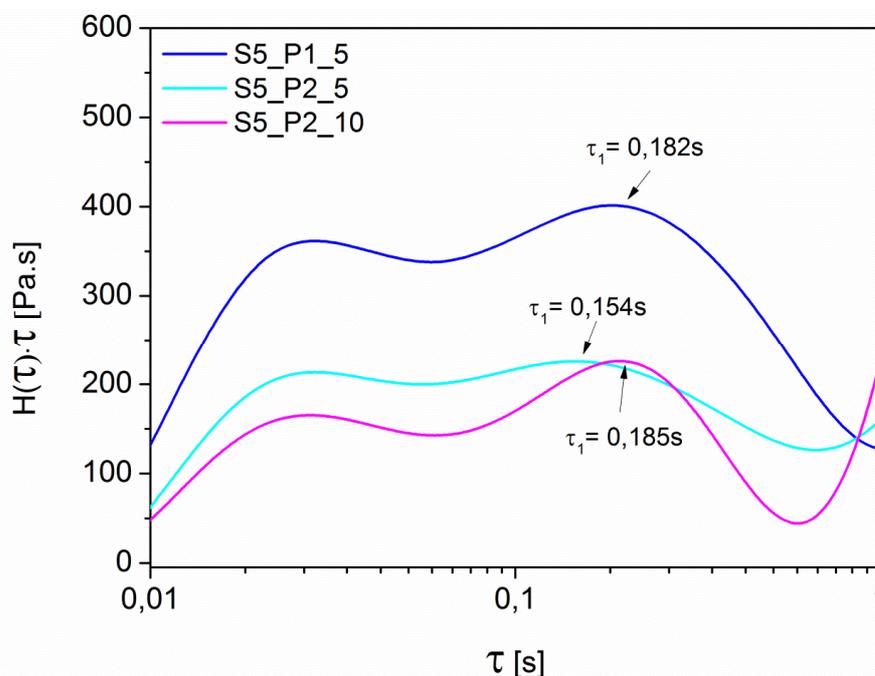


Figura 5.60: Espectros de relaxação ponderado das blendas S5_P1_5; S5_P2_5 e S5_P2_10, a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C.

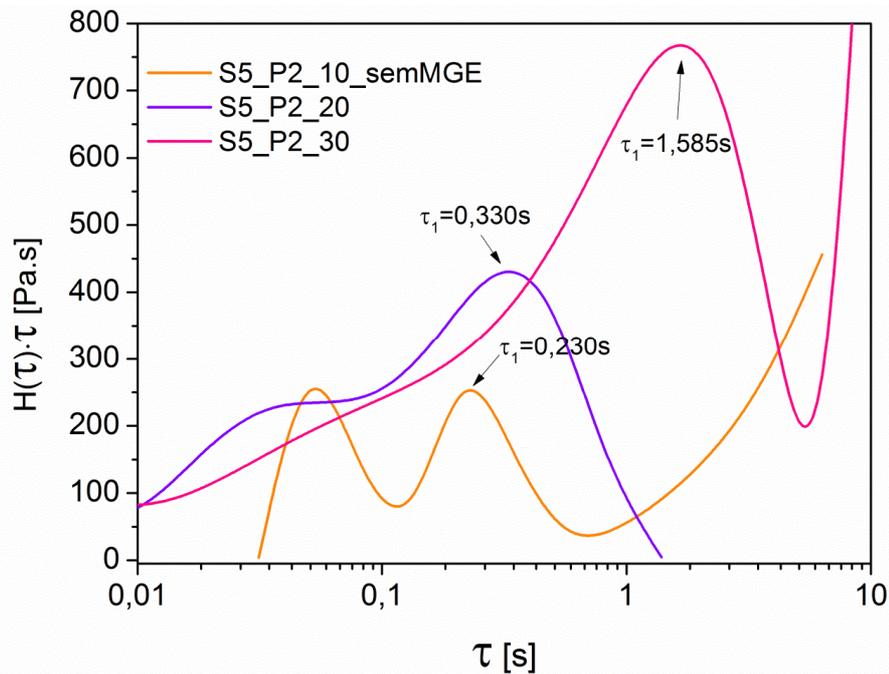


Figura 5.61: Espectros de relaxação ponderado das blendas S5_P2_10 sem MGE; S5_P2_20 e S5_P2_30, a partir das curvas do módulo de armazenamento (G') a 240°C.

Comparando os espectros da Figura 5.61 pode-se avaliar a influência de duas grandezas no tempo de relaxação da interface: fração volumétrica e raio volumétrico. Para as blendas compatibilizadas, o aumento da fração volumétrica significou também aumento do raio volumétrico (Tabela 5.15). Observando as blendas obtidas a partir do SAN 358 e PBT325 (S5_P2) nota-se que estas grandezas são diretamente proporcionais ao tempo de relaxação da interface, ou seja, aumento da fração volumétrica e da dimensão da partícula dispersa provoca um aumento dos valores de tempo de relaxação do compatibilizante [104]. Nesta figura ainda pode-se observar o tempo obtido para a blenda não compatibilizada ($\tau_1 = 0,23$ s) ao comparar-se este tempo com o da mesma blenda sem compatibilizante (S5_P2_10, $\tau_1 = 0,185$ s) nota-se que houve um aumento de tempo para a blenda não compatibilizada, resultado oposto do apresentado por outros autores [49, 56, 67], que mostraram que a adição de compatibilizante na blenda desloca o tempo de relaxação para valores maiores. Porém deve ser considerado que para a blenda não compatibilizada o raio

volumétrico da fase dispersa é muito superior ao da blenda compatibilizada, 212,5 nm e 87,3 nm, respectivamente e como já foi dito o tempo de relaxação aumenta com a elevação de R_v , apesar da blenda sem MGE não apresentar copolímero na interface.

Conhecendo os tempos de relaxação, calculou-se a tensão interfacial das blendas através dos modelos propostos por Gramespacher e Meissner ($\alpha_{GM(Choi)}$) e Palierne ($\alpha_{Palierne}$), equações 2.22 e 2.25, respectivamente. As variáveis das equações, η_m e K , foram apresentadas na Tabela 5.11 e as variáveis R_n , R_v e ϕ foram apresentadas na Tabela 5.15. Os valores de tensão interfacial obtidos são mostrados na Tabela 5.16 para cada uma das equações constitutivas.

Tabela 5.16: Tempos de relaxação da interface e tensão interfacial das blendas SAN/PBT obtidos a partir dos dados do módulo de armazenamento G'

Polímero/Blenda	τ_1 [s]	$\alpha_{GM(Choi)}$ [mN/m]	$\alpha_{Palierne}$ [mN/m]
SAN 378 (S7)	0,03 e 0,10	-----	-----
SAN 358 (S5)	0,035	-----	-----
PBT 315 (P1)	0,033	-----	-----
PBT 325 (P2)	abaixo de 0,01	-----	-----
S7_P1_5	0,185	3,09	2,53
S7_P2_5	0,185	1,89	2,36
S5_P1_5	0,182	1,39	1,80
S5_P2_5	0,154	1,45	1,81
S5_P2_10	0,185	1,60	1,66
S5_P2_20	0,330	1,44	1,34
S5_P2_30	1,585	0,51	0,35
S5_P2_10_sem MGE	0,230 ^a	2,36	3,26

^a só aparece com fator 10

De acordo com os dados obtidos do comportamento reológico tanto em regime permanente quanto em oscilatório das blendas verificou-se um forte indício que reações de polimerização e ramificação ocorrem durante o ensaio, por este motivo avaliou-se prudente analisar também o espectro de relaxação advindos do módulo complexo, utilizando o mesmo procedimento anterior. Os espectros de relaxação ponderado a partir de G^* apresenta o mesmo comportamento que o obtido a partir de G' , por isso são mostrados apenas os tempos e as tensões interfaciais calculadas na Tabela 5.17. Nota-se que a mesma tendência foi obtida em ambos os casos.

Tabela 5.17: Tempos de relaxação da interface e tensão interfacial das blendas SAN/PBT obtidos a partir dos dados do módulo complexo G^*

Polímero/Blenda	τ_1 [s]	$\alpha_{GM(Choi)}$ [mN/m]	$\alpha_{Palierne}$ [mN/m]
SAN 378 (S7)	0,025 e 0,134	----	----
SAN 358 (S5)	0,033	----	----
PBT 315 (P1)	0,060 ^b	----	----
PBT 325 (P2)	0,003 ^b	----	----
S7_P1_5	0,185	3,09	2,53
S7_P2_5	0,196	1,78	2,23
S5_P1_5	0,215	1,17	1,53
S5_P2_5	0,185	1,21	1,51
S5_P2_10	0,202	1,47	1,52
S5_P2_20	0,341	1,39	1,30
S5_P2_30	3,74	0,22	0,15
S5_P2_10_sem MGE	0,115 ^b	4,72	6,51

^b só aparece com fator 100

Pode ser visto através dos valores apresentados nas tabelas que o tempo de relaxação associado com a relaxação da interface é deslocado para valores maiores com o aumento da concentração do compatibilizante

(S5_P2_5; S5_P2_10; S5_P2_20 e S5_P2_30). Isto pode ser explicado pelo fato que a relaxação da interface é devido a um balanço entre duas forças[56, 67, 74]: uma força cisalhante, proporcional a $\eta \dot{\gamma}$, onde η é a viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, que tende a deformar as partículas da fase dispersa e uma força coesiva, proporcional a razão α/d (α é a tensão interfacial entre os dois polímeros e d é o diâmetro da partícula) que contribui para a retração da fase dispersa para a forma esférica. Com a adição do compatibilizante MGE^{4,5}_C à blenda, espera-se que a tensão interfacial entre SAN e PBT diminua, como de fato foi observado. Assim, a força proporcional a tensão interfacial diminui e o tempo de relaxação da fase dispersa é mais longo. Observa-se também que a tendência é a tensão interfacial aumentar tanto com a elevação na viscosidade da matriz quanto com o aumento da razão de viscosidade.

Os dados experimentais foram também comparados a valores teóricos de tensão interfacial entre os polímeros SAN e PBT que foram obtidos utilizando equações empíricas [60]. Essas equações empíricas correlacionam a tensão interfacial entre dois polímeros com a tensão superficial de ambos os polímeros. A tensão superficial (ν) pode ser separada em duas componentes, uma de dispersão (componente não polar: ν^d), e outra componente polar (ν^p), assim:

$$\nu = \nu^d + \nu^p \quad (5.4)$$

A polaridade χ^p (que é independente da temperatura $d\chi^p/dT=0$) é definida como

$$\chi^p = \nu^p/\nu \quad (5.5)$$

A tensão interfacial ($\nu_{12} = \alpha$) está relacionada com a tensão superficial e a polaridade das duas fases do sistema pela equação da média harmônica (equação 5.6) ou pela equação da média geométrica (equação 5.7).

$$\nu_{12} = \nu_1 + \nu_2 - \frac{4\nu_1^d \nu_2^d}{\nu_1^d + \nu_2^d} - \frac{4\nu_1^p \nu_2^p}{\nu_1^p + \nu_2^p} \quad (5.6)$$

$$v_{12} = v_1 + v_2 - 2 \left(v_1^d v_2^d \right)^{1/2} - 2 \left(v_1^p v_2^p \right)^{1/2} \quad (5.7)$$

onde os sub-índices 1 e 2 referem-se as fases matriz e fase dispersa respectivamente. Segundo Wu [60] a equação da média harmônica tem se mostrado mais adequada para prever a tensão interfacial entre polímeros, enquanto que os valores obtidos pela média geométrica têm sido menos satisfatórios.

A tensão superficial, a 20°C, para o SAN com 23 e 33% de acrilonitrila foi extraído da Figura 5.62. Esta figura foi obtida por Ito [14] através do ajuste linear dos dados de tensão superficial em função da porcentagem de acrilonitrila apresentada por Wu. Devido às dificuldades encontradas, já por Ito, em calcular o valor de tensão superficial do SAN a 240°C, foi verificado por este pesquisador que na literatura os valores de $(-dv/dT)$ para a maioria dos polímeros se encontram entre 0,06 e 0,08, por este motivo foram utilizados estes valores como base de cálculo para os valores de tensão superficial para o copolímero SAN apresentados na Tabela 5.18.

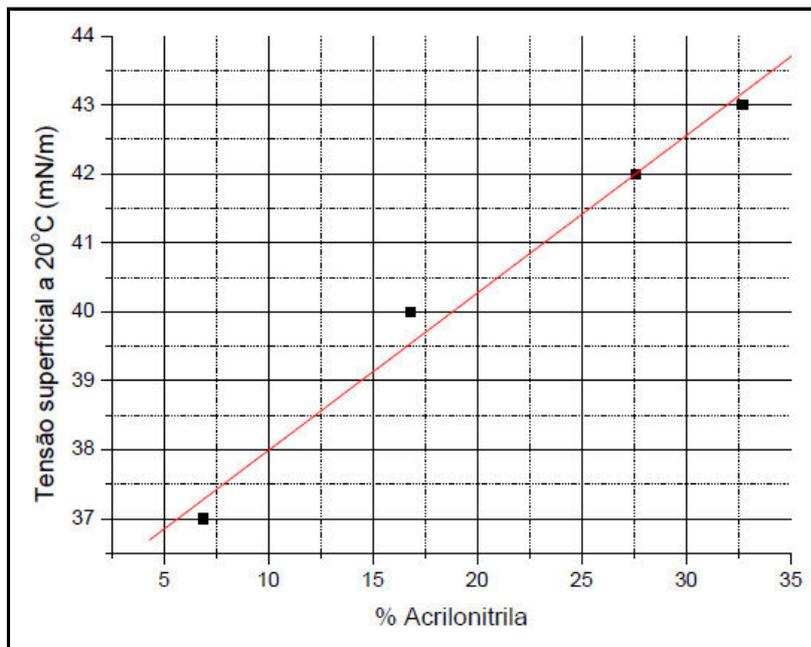


Figura 5.62: Tensão superficial do SAN em função da porcentagem de acrilonitrila a temperatura de 20°C [14].

Tabela 5.18: Tensões superficiais do PBT e dos copolímeros SAN378 e SAN358.

	ν (20°C) (mN/m)	$-d\nu/dT$ (mN/mK)	ν (240°C) (mN/m)	χ^p	$\nu^p(240°C)$ (mN/m)	$\nu^d(240°C)$ (mN/m)
PBT	52,4 ^a	0,065 ^a	38,1	0,236 ^a	8,99	29,11
SAN 358	41,0	0,06	27,8	0,15 ^b	4,17	23,63
		0,07	25,6		3,84	21,76
		0,08	23,4		3,51	19,89
SAN 378	43,0	0,06	29,8		4,47	25,33
		0,07	27,6		4,14	23,46
		0,08	25,4		3,18	21,59

^aref. 109 ^blto

Utilizando as equações 5.6 e 5.7 e os dados da Tabela 5.18 realizou-se os cálculos teóricos da tensão interfacial entre os polímeros SAN e PBT. Os valores encontrados estão na Tabela 5.19. Apesar das aproximações intrínsecas de cada modelo matemático, as considerações feitas para o cálculo teórico e ainda que este considera proporções iguais de cada polímero, obteve-se valores próximos de tensão interfacial experimental e teórico, o que confirma a confiabilidade do método reológico utilizado.

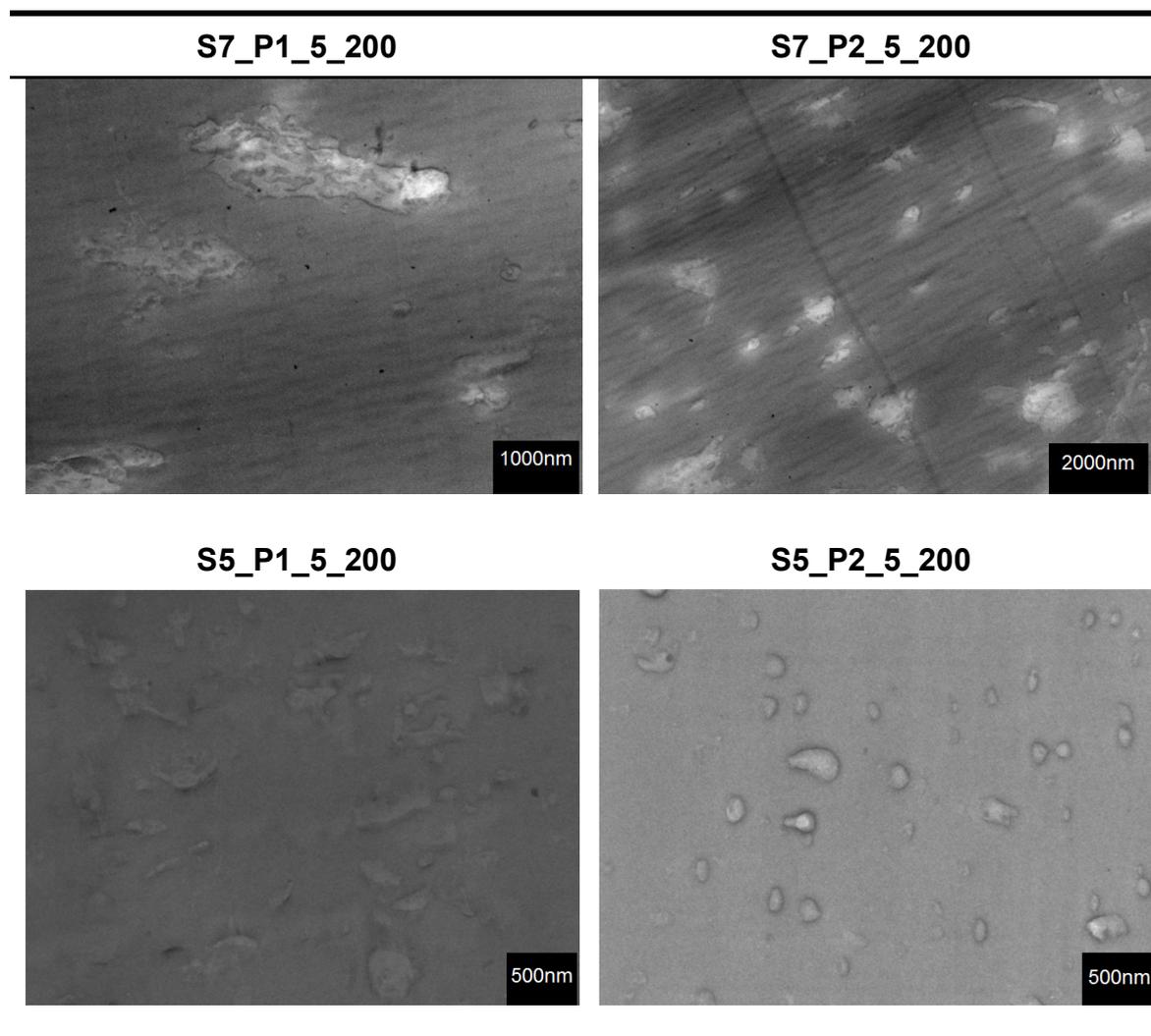
Tabela 5.19: Valores teóricos de tensão interfacial das blendas SAN/PBT e obtido experimentalmente para a blenda não compatibilizada

$\nu_{12}(\alpha)$ [mN/m]					
	$-\frac{d\nu}{dT} SAN$	Média Harmônica	Média Geométrica	Experimental S5_P2_10 sem MGE ^{4,5} _C	
SAN378/PBT	0,06	1,78	0,91	G'	
	0,07	2,40	1,23	$\alpha_{GM(Choi)}$	$\alpha_{Paliene}$
	0,08	4,52	2,67	2,36	3,26
SAN358/PBT	0,06	2,33	1,20	G*	
	0,07	3,13	1,61	$\alpha_{GM(Choi)}$	$\alpha_{Paliene}$
	0,08	4,14	2,14	4,72	6,51

5.15 Morfologia das blendas injetadas

O intuito deste estudo foi verificar a estabilidade termodinâmica das blendas, após o processo de injeção, ou seja, averiguar se ocorreu a conservação da morfologia das blendas alcançada pelo processo de extrusão, após a injeção. Este estudo foi separado em duas etapas. Primeiramente, a morfologia das blendas injetadas foi avaliada em função da razão de viscosidade e viscosidade da matriz, com porcentagem da fase dispersa e condição de extrusão fixas, 5% de PBT e 200 rpm respectivamente. O resultado deste estudo é apresentado na Tabela 5.20.

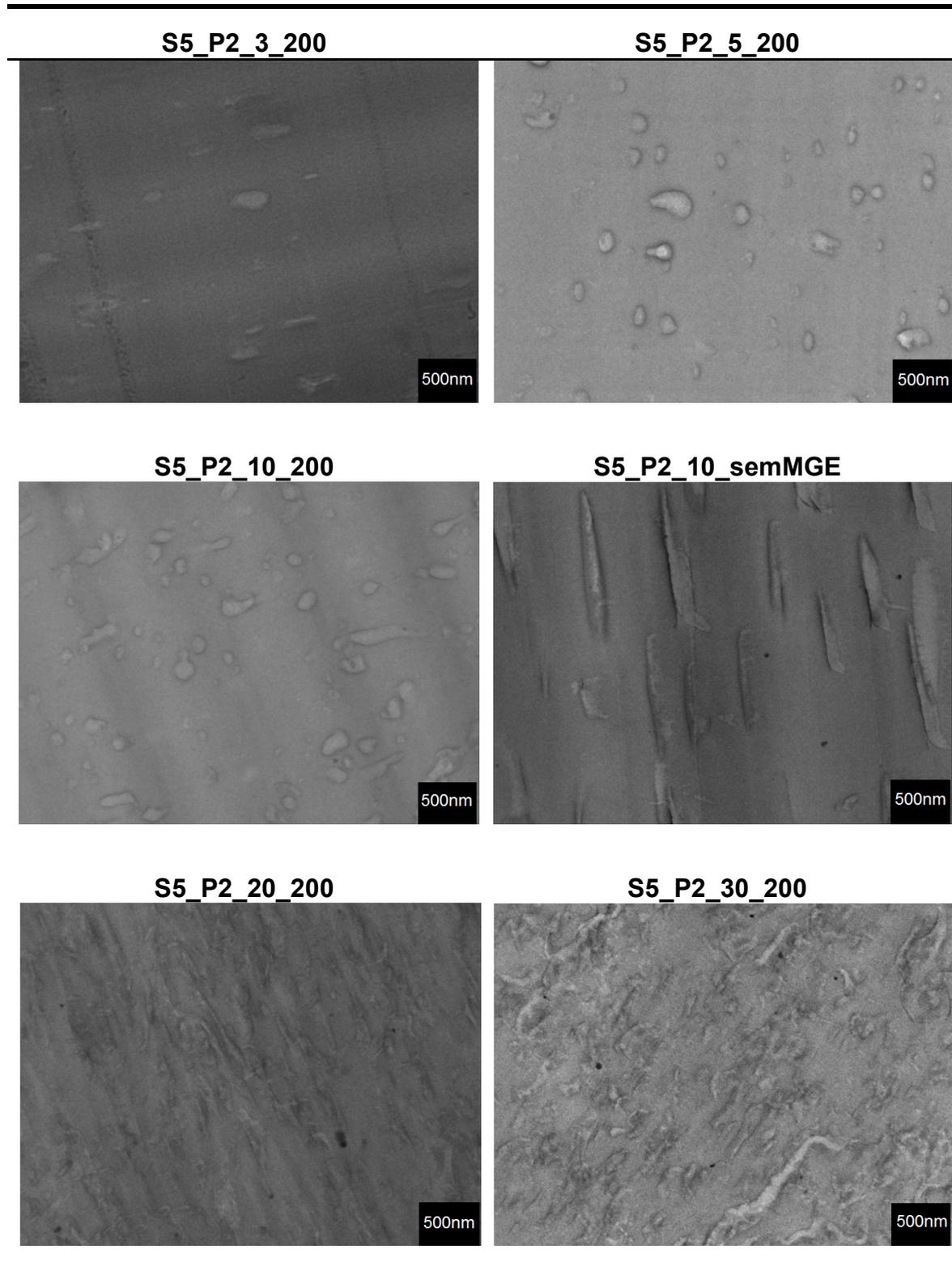
Tabela 5.20: Morfologia das blendas compatibilizadas com 5% de PBT injetadas.



Analisando as micrografias verifica-se que para as blendas S7_P1_5_200, S7_P2_5_200, e S5_P1_5_200 a morfologia foi alterada após o processo de injeção dos corpos de prova. Apenas a blenda S5_P2_5_200 apresenta morfologia com formato de partículas próximo a elipses. Conforme já constatado nos estudos anteriores existe instabilidade nas blendas causada principalmente pelo excesso de compatibilizante em todos os sistemas. Isto favoreceu a continuidade do processo reativo dentro da injetora. Já a blenda S5_P2_5_200 conserva a morfologia reforçando que o efeito do compatibilizante foi otimizado para este par de polímeros, ou seja, matriz de SAN358 e fase dispersa de PBT325.

Na segunda etapa deste estudo buscou-se avaliar a dependência da morfologia com relação à concentração da fase dispersa, nas blendas injetadas. Avaliou-se as blendas SAN358/PBT325 variando a concentração do PBT de 3 a 30%. As micrografias obtidas são apresentadas na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Dependência da concentração da fase dispersa na morfologia das blendas injetadas.



Avaliando estas micrografias fica claro certa estabilidade da morfologia das blendas com até 10% de fase dispersa, principalmente quando estas microestruturas são comparadas com a da blenda não compatibilizada, S5_P2_10_semMGE. Já para as blendas com maiores concentrações de PBT/MGE a morfologia se altera completamente, passando de uma morfologia de dispersão de gotas para uma morfologia que tende à cocontinuidade. Esta instabilidade já era esperada, uma vez que através dos ensaios reológicos detectou-se que reações ainda ocorrem entre os grupos funcionais destas blendas mesmo após a segunda extrusão. Além disso, Sundararaj [12] afirma que para composições próximas a 50%, a morfologia cocontínua é favorecida além de ser instável.

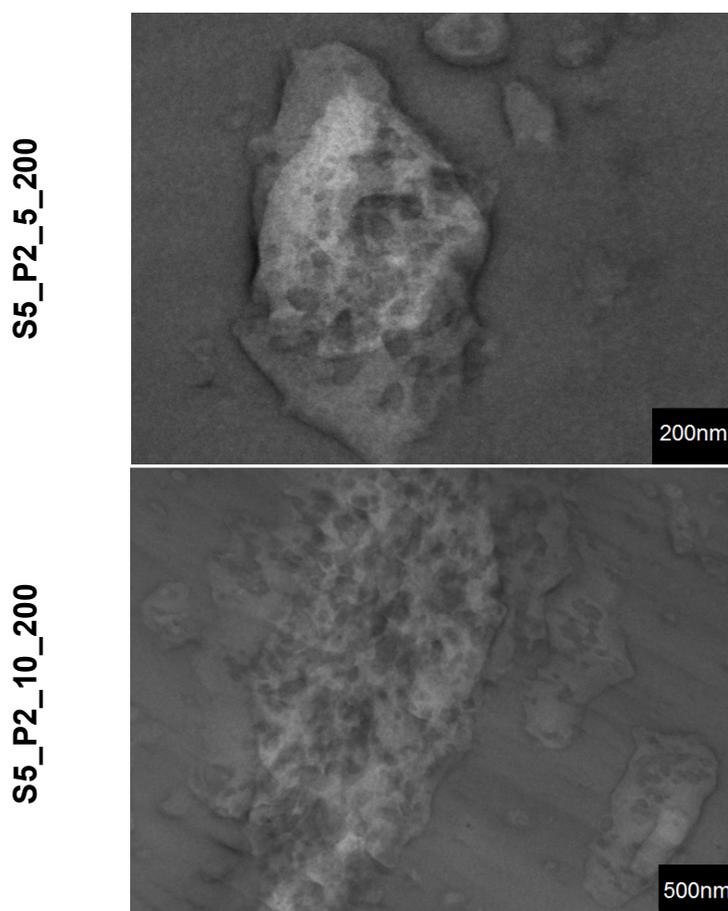


Figura 5.63: Morfologia com inversão de fases apresentadas pelas blendas após o processo de injeção dos copos de prova.

As blendas com 3, 5 e 10% de PBT podem ser consideradas não completamente estáveis uma vez que morfologia com inversão de fases foi

encontrada nas blendas. A frequência deste aparecimento aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa. Exemplos destas estruturas podem ser vistas na Figura 5.63. Estudos [12] mostram que o mecanismo de inversão de fase pode ocorrer quando em uma mistura extrudada, no início do processamento, o componente da fase dispersa amolece (funde) primeiro que o polímero matriz. Então ele irá atuar, naquele momento, como matriz ao redor do material do componente majoritário. Como temperaturas maiores são atingidas durante o processamento, o componente majoritário alcança concentração suficiente, no meio fundido, para envolver o componente da fase dispersa e a partir daí o componente majoritário torna-se matriz. O mecanismo de inversão de fases pode ser resumido como: primeiramente ocorre o amolecimento/fusão do componente minoritário que envolve o majoritário ainda não fundido. Estes componentes são estirados, em forma de lamelas, e simultaneamente ocorre o amolecimento do componente majoritário. Estas lamelas são quebradas, durante o fluxo do fundido, de forma irregular e para que o componente majoritário torne-se matriz, ocorre a coalescência destes pedaços irregulares. Durante esta junção dos fragmentos de matriz parte do componente majoritário fica confinado dentro das partículas da fase dispersa. A inversão de fase pode também ser associada com uma mudança termodinâmica onde a fase dispersa inverte e torna-se fase majoritária para minimizar a energia livre do sistema.

Para o caso dos polímeros constituintes das blendas estudadas neste projeto, o PBT tem a maior temperatura de fusão (235-240°C), seguido pelo SAN (220°C) e com temperatura menor está o MGE (130 -160°C). Considerando que, durante a injeção fenômeno similar ao mecanismo de inversão de fases possa ocorrer, e analisando as micrografias da Figura 5.63 presume-se que dentro das partículas de PBT encontram-se confinados nanodomínios do compatibilizante ou ainda a mistura miscível SAN/PBT. Para confirmar esta suposição foi realizada análise dos elementos químicos destas regiões da blenda. Os resultados são apresentados na Tabela 5.22 e Tabela 5.23.

Tabela 5.22: Imagens obtidas a partir de um MEV operando no módulo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) e detector HAADF (*high angle annular dark field*) focado na região de inversão de fase das blendas.

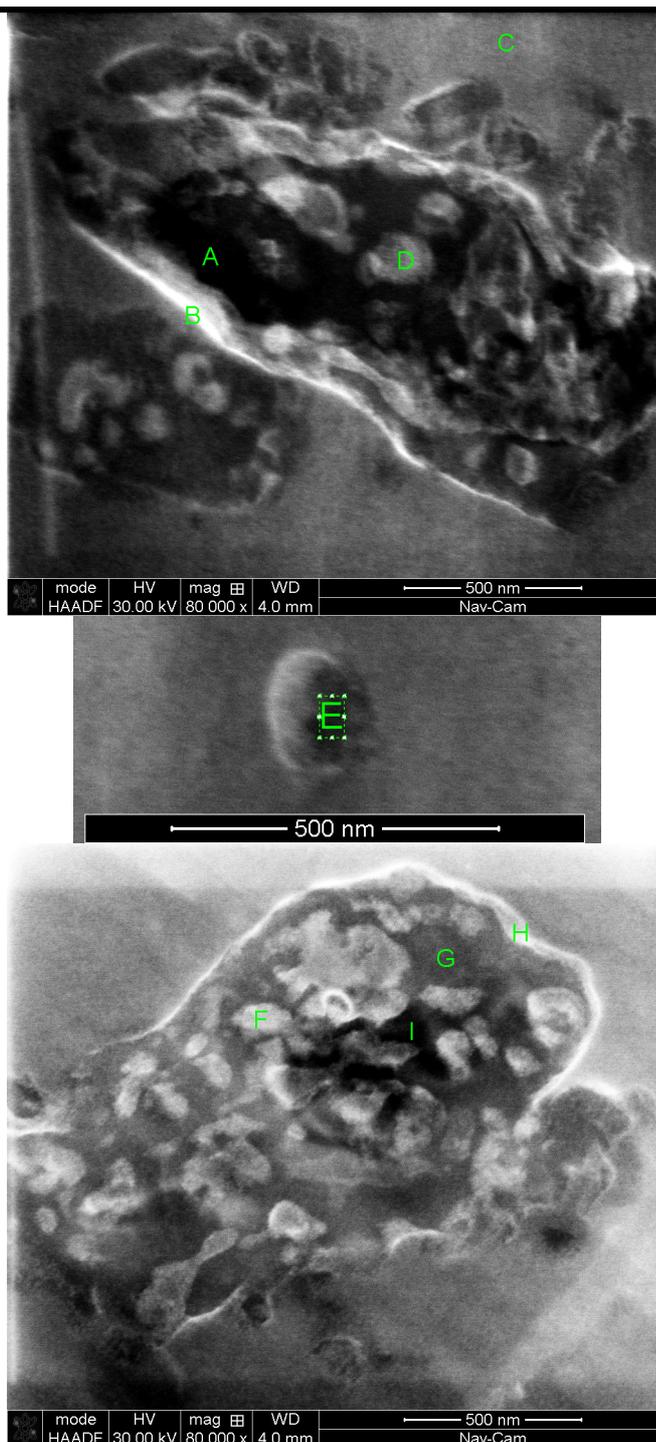


Tabela 5.23: Quantificação normalizadas dos elementos por EDX das figuras da Tabela 5.22.

	C		N		O		Ru	
	<i>wt%</i>	<i>at%</i>	<i>wt%</i>	<i>at%</i>	<i>wt%</i>	<i>at%</i>	<i>wt%</i>	<i>at%</i>
A	54,27	61,97	4,72	4,63	38,58	33,07	2,43	0,33
B	46,73	56,09	7,00	7,20	39,71	35,78	6,56	0,94
C	57,68	64,85	18,00	17,35	20,47	17,28	3,85	0,51
D	49,50	57,83	5,68	5,69	40,98	35,94	3,85	0,53
E	53,42	61,71	4,71	4,66	38,21	33,13	3,66	0,50
F	62,01	70,26	7,93	7,70	25,12	21,37	4,95	0,67
G	64,51	72,70	3,11	3,00	28,03	23,71	4,35	0,58
H	63,62	71,19	8,12	7,80	24,40	20,50	3,85	0,51
I	64,03	71,56	4,87	4,67	27,81	23,33	3,29	0,44

Para melhor compreensão destes resultados é importante salientar que as imagens obtidas com o detector HAADF são de campo escuro, enquanto que todas as outras micrografias apresentadas são imagens de campo claro. Sendo assim, as imagens da Tabela 5.22 são o negativo das anteriores. A confirmação da composição dos domínios confinados foi realizada comparando a estrutura química de cada componente da blenda (Figura 4.1 e Figura 4.2) e considerando a miscibilidade entre SAN/PBT, mesmo que parcial e principalmente o contraste de tons das imagens. A quantificação química e a imagem do ponto **C** deixa claro que se trata da matriz (SAN), pois além da localização há maior concentração de nitrogênio e menor de oxigênio em relação aos outros pontos. Buscou-se no filme analisado uma partícula dispersa que ficasse claro que se tratava do PBT, ponto **E**. De acordo com os contrastes e a quantificação química as regiões **A** e **I** também podem ser consideradas PBT, que é a fase dispersa da blenda. Considerando que o compatibilizante localiza-se preferencialmente na interface, as regiões **B** e **H** são compostas predominantemente por MGE. E as regiões **F**, **G** e **D** nanodomínios de MGE e SAN+MGE confinados na partícula de PBT.

Segundo Macosko [48] a massa molar do compatibilizante influencia na quantidade de partículas da matriz presa dentro da fase dispersa. Um aumento no número de partículas confinadas no interior da fase dispersa foi observado, pelos pesquisadores, com a elevação da massa molar do compatibilizante. Concluíram que compatibilizante de baixo peso molar resulta em pequenas partículas sem a formação significativa regiões com inclusão.

De acordo com evidências apresentadas ao longo deste trabalho, o excesso de compatibilizante nas blendas resultou em uma morfologia instável. Apenas as blendas S5_P2_3_200, S5_P2_5_200 e S5_P2_10_200 apresentaram morfologia próxima a uma de dispersão de partículas. Todas as outras possuem morfologia distinta a esta. Portanto, a quantificação do tamanho das partículas da fase dispersa PBT nas blendas injetadas ficou comprometida.

5.16 Análise das propriedades de transparências das blendas nanométricas para o intervalo de luz visível

A transparência de uma amostra é determinada pelo balanço entre a luz diretamente transmitida e a soma da espalhada e absorvida. A transparência de uma amostra aumenta conforme os efeitos de espalhamento e absorção são reduzidos. Analisando a equação 2.29 de Beer-Lambert, mostrada no capítulo 2.6, nota-se que a transparência será máxima quando a intensidade da luz transmitida através da amostra (I) tender ao valor da intensidade do feixe incidente (I_0). Assim, a luz diretamente transmitida consiste no feixe que atravessou a amostra sem nenhuma atenuação. Entretanto, ao incidir luz sobre uma amostra, sempre haverá uma parcela de luz que será espalhada. Para realizar a caracterização completa de transparência de uma amostra os componentes difusos (raios espalhados) devem ser considerados, uma vez que contribuem para a percepção visual de uma amostra.

Com o intuito de analisar as transparências das blendas, nas Tabelas 5.24 e 5.25 são apresentadas as fotografias tomadas das amostras produzidas a 200rpm para realizar uma avaliação qualitativa a respeito da transparência das nanoblendas. O caminho óptico percorrido pela luz no interior do material

de 1mm é igual para todas as amostras, pois é equivalente às espessuras do material injetado. Conforme mencionado, não foi realizada a medida do tamanho da fase dispersa PBT para as amostras injetadas. Porém, como ficou comprovado, o sistema reativo continuou durante a injeção das placas das blendas. O processo de injeção impõe ao fundido taxas de cisalhamento maiores que as encontras durante o processo de extrusão. Assim, mesmo não quantificada, acredita-se que durante o processo de injeção não ocorreu coalescência das partículas de PBT. Por isso, as discussões desta seção consideram as dimensões obtidas durante o processo de extrusão.

Tabela 5.24: Aspecto visual das blendas S7_P1_z e S7_P2_z (200rpm). A espessura de todas as placas analisadas é de 1mm.

SAN 378 puro		
	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	
	PBT 315	PBT325
3%	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend
5%	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend
10%	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend

Tabela 5.25: Aspecto visual das blendas S5_P1_z e S5_P2_z (200rpm) – 1mm.

		SAN 358 puro	
		Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	
		PBT 315	PBT325
3%		Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend
5%		Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend
10%		Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend	Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend
10%	Sem MGE		Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend
20%			Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend
30%			Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend Polymer Blend

Conforme apresentado no capítulo 2.6 a intensidade de luz transmitida depende de vários fatores como: do tamanho médio das partículas inseridas no

meio, da concentração delas na blenda, do índice de refração da matriz, da diferença entre os índices de refração da matriz e da fase dispersa, da espessura da amostra, além de apresentar uma grande dependência do comprimento de onda da luz incidente. Para uma melhor avaliação a respeito da variação de transparência das blendas, mostrada nas imagens digitais, pode-se considerar como fixos apenas dois parâmetros extrínsecos ao sistema: a média de comprimentos de onda da luz (faixa do visível) e o caminho óptico percorrido pela luz dentro de cada amostra (1mm). Os parâmetros intrínsecos dos materiais são variáveis em cada um dos sistemas estudados. De acordo com os estudos morfológicos apresentados neste trabalho, de maneira geral, o tamanho médio das partículas aumenta com o aumento da concentração do PBT na blenda. Ao considerarmos que o efeito de atenuação da luz que viaja através dos materiais se dá, majoritariamente por espalhamento Rayleigh, pela equação 2.30, pode ser notado que estas duas grandezas relacionam-se em inversa proporção com a intensidade de luz transmitida. Assim, uma intensidade luminosa menor atravessará diretamente a amostra com o aumento do tamanho da partícula e/ou elevação da concentração de PBT na blenda. Esses efeitos podem ser facilmente observados nas imagens das Tabelas 5.24 e 5.25.

Em relação aos índices de refração, a literatura relata [81] que para polímeros semicristalinos o tamanho da fase dispersa e porcentagem de cristalinidade influenciam no espalhamento de luz e conforme já discutido, a porcentagem de cristalinidade do PBT pode variar com a concentração deste material na blenda. Em relação ao índice de refração da matriz das blendas, deve ser considerada a miscibilidade entre este copolímero e o MGE. De acordo com o que já foi discutido, o sistema é composto pelo PBT, pelo copolímero enxertado PBT-g-MGE, pela matriz SAN e ainda conta com o MGE sobressalente que não reagiu durante a etapa de extrusão do máster. Durante a preparação da blenda, na segunda extrusão, acredita-se que houve uma mistura deste MGE com a matriz SAN. Desta maneira, se agora for considerado como matriz da blenda o sistema miscível SAN+MGE, o índice de refração do SAN puro certamente não é mantido e estima-se uma elevação em

relação ao índice de refração do SAN puro. Isto fica evidente, nas imagens onde se compara a transparência dos polímeros puros e das blendas com concentração de 3% e 5% de PBT, para ambas matrizes (SAN378 e SAN358). Se for considerada, como exemplo de comparação com a matriz pura SAN358, a blenda S5_P2_5_140 (Tabela 5.25), fica evidente que a blenda é menos transparente que a matriz pura apesar de ter baixa concentração de fase dispersa (5%) e dimensão de partícula muito próxima a $\lambda/20$ (58nm). Com essas características, esperar-se-ia que a transparência dessas duas amostras fosse similar. Porém a constatação de uma menor transparência da blenda aponta para uma modificação do índice de refração de sua matriz em relação àquele que é encontrado na amostra formada pela matriz pura.

Seferis [105] demonstra que o índice de refração de polímeros heterogêneos tem estreita dependência com o índice de refração de cada componente e com a fração volumétrica deles na mistura polimérica ($n^2 = \sum \phi_i n_i^2$). De acordo com o que já foi delineado anteriormente, ao trabalhar com proporção molar entre o PBT e o MGE, a fração volumétrica do compatibilizante na blenda é variável. Considerando a miscibilidade, mesmo que parcial, entre MGE e SAN, fica claro que para cada concentração de PBT na blenda o índice de refração da matriz será diferente, por conta da variação do MGE. Pelo que pode ser notado das imagens, terá um valor superior ao do SAN puro ($n=1,57$). Com pode ser visto na equação 2.30, ao viajar através do material, a intensidade da luz sofre uma atenuação, cujo processo pode ser descrito por um decaimento exponencial que depende com a quarta potência do índice de refração da matriz. Assim, a variação desse parâmetro exerce uma maior influência na transparência do material do que o próprio tamanho das partículas. Como consequência, um ligeiro aumento no índice de refração da matriz, implicará em uma diminuição substancial na intensidade da luz transmitida através dela. Sendo assim, espera-se que mesmo para uma mistura entre os copolímeros amorfos (SAN+MGE), na ausência do PBT, a transparência da amostra seja reduzida em relação ao SAN puro.

A influência do índice de refração do compatibilizante, na transparência das blendas, fica evidente também, quando se compara as imagens obtidas da

blenda não compatibilizada (sem MGE) e das compatibilizadas e com proporções de 20 e 30% de PBT. A blenda sem MGE, possui $D_{n,\min}$ de aproximadamente 160nm e apresenta alta transparência. Já as blendas com 20% de PBT ($D_{n,\min} \sim 119$ nm) e com 30 % de PBT($D_{n,\min} \sim 163$ nm), apresentam partículas de tamanho menor ou igual ao da blenda não compatibilizada e mesmo assim uma transparência muito reduzida. Mesmo considerando que o efeito de espalhamento múltiplo de luz tenha alguma relevância para as blendas mais concentradas, acredita-se que o papel do compatibilizante, em excesso nas blendas e a presença de interfaces, tenha sido fundamental na determinação das transparências das nanoblendas.

A fim de aprofundar os estudos acerca do grau de transparência alcançado para as nanoblendas, uma análise quantitativa desta grandeza foi realizada. Quantitativamente a transparência de um material pode ser avaliada através de três parâmetros: Transmitância, Haze e Claridade.

O comportamento de absorção e de espalhamento da luz por uma amostra transparente irá determinar a proporção da intensidade da luz que irá atravessá-lo e, por isso, como os raios de luz que emergem de um objeto irão atravessar o produto transparente e formar uma imagem do outro lado. A Transmitância, conforme já mencionado, é a razão entre a intensidade da luz transmitida diretamente e a intensidade da luz incidente ($T= I/I_0$). A parcela de luz que foi espalhada pode ser dividida em duas componentes, dependendo do ângulo de espalhamento. Portanto, a percepção visual pode diferenciar dois fenômenos. O primeiro causado pela luz espalhada com altos ângulos, em todas as direções, acarretando uma perda de contraste da amostra. Esta propriedade é chamada de Haze. De acordo com a ASTM D 1003, o Haze pode ser considerado como a porcentagem de luz que, ao atravessar uma amostra desvia-se do feixe incidente a ângulos maiores de $2,5^\circ$ (Figura 5.64 (a))

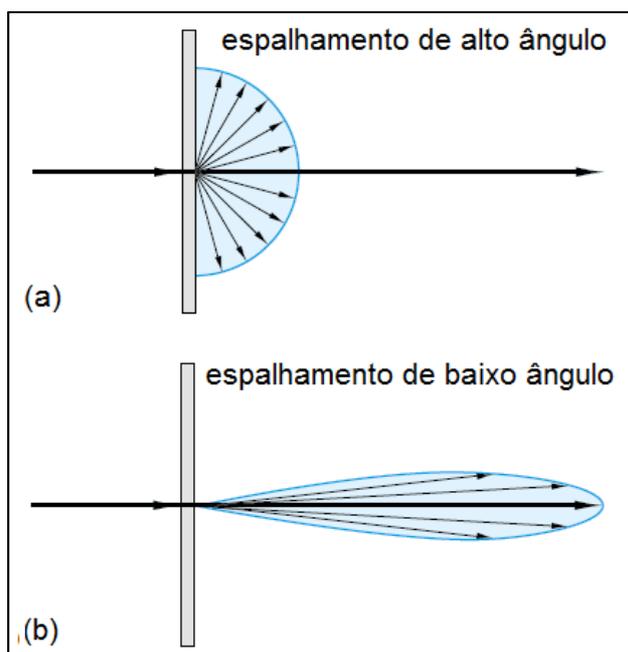


Figura 5.64: Possíveis formas de espalhamento do feixe de luz quando atravessa uma amostra transparente.

A segunda componente da luz espalhada é chamada de Claridade. A Claridade é uma medida da qualidade com que a imagem é vista através da amostra transparente, chamada de nitidez. Este fenômeno está relacionado ao espalhamento intenso da luz a baixos ângulos (menores que $2,5^\circ$), conforme ilustra a Figura 5.64 (b). Como pode ser observado na Figura 5.64 a fração da luz retroespalhada é negligenciada, no equipamento utilizado para esta quantificação.

Assim sendo, para caracterizar a transparência de um polímero, é necessário avaliar, além da Transmitância, também o Haze e a Claridade [81]. A Figura 5.65 e a Figura 5.66 mostram os estudos quantitativos a respeito da transparência dos materiais estudados. Os pontos do gráfico são ligados por três seções de linhas que servem como guia para os olhos, apenas para facilitar a compreensão. O primeiro segmento reúne as propriedades apenas da matriz, o segundo e o terceiro segmentos destacam os diferentes tipos de PBT utilizados para cada matriz SAN.

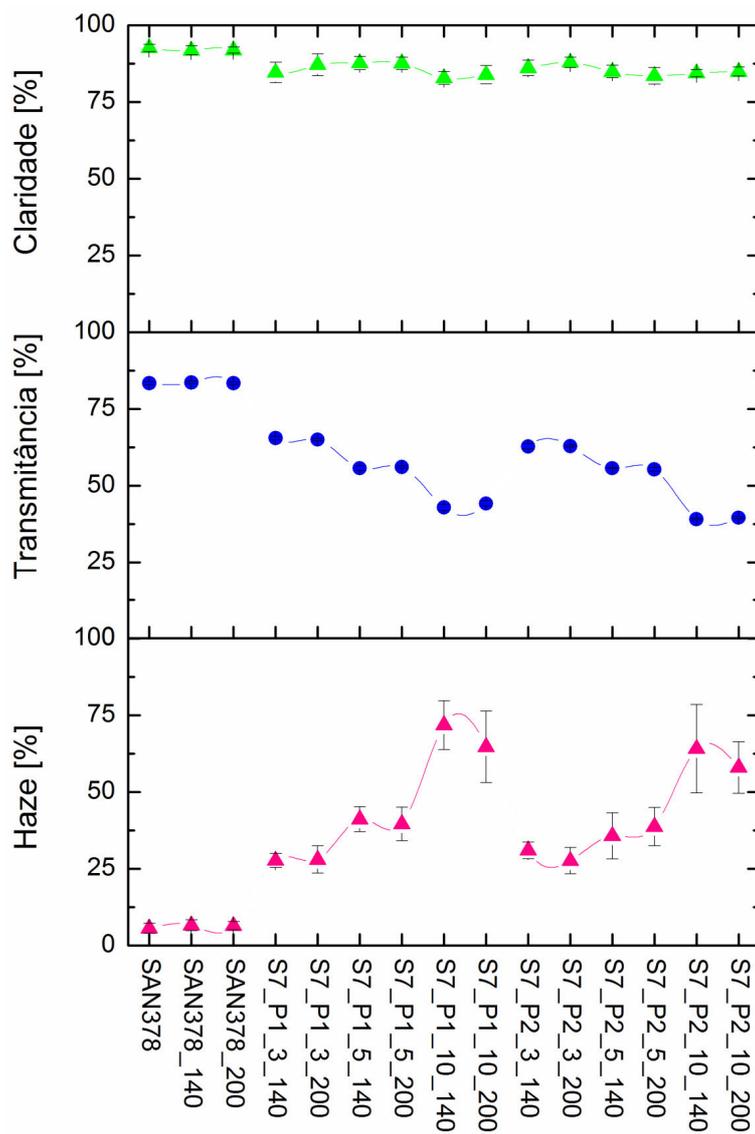


Figura 5.65: Dados de Haze, Transmittância e Claridade para o SAN 378 e para as blendas com esta matriz.

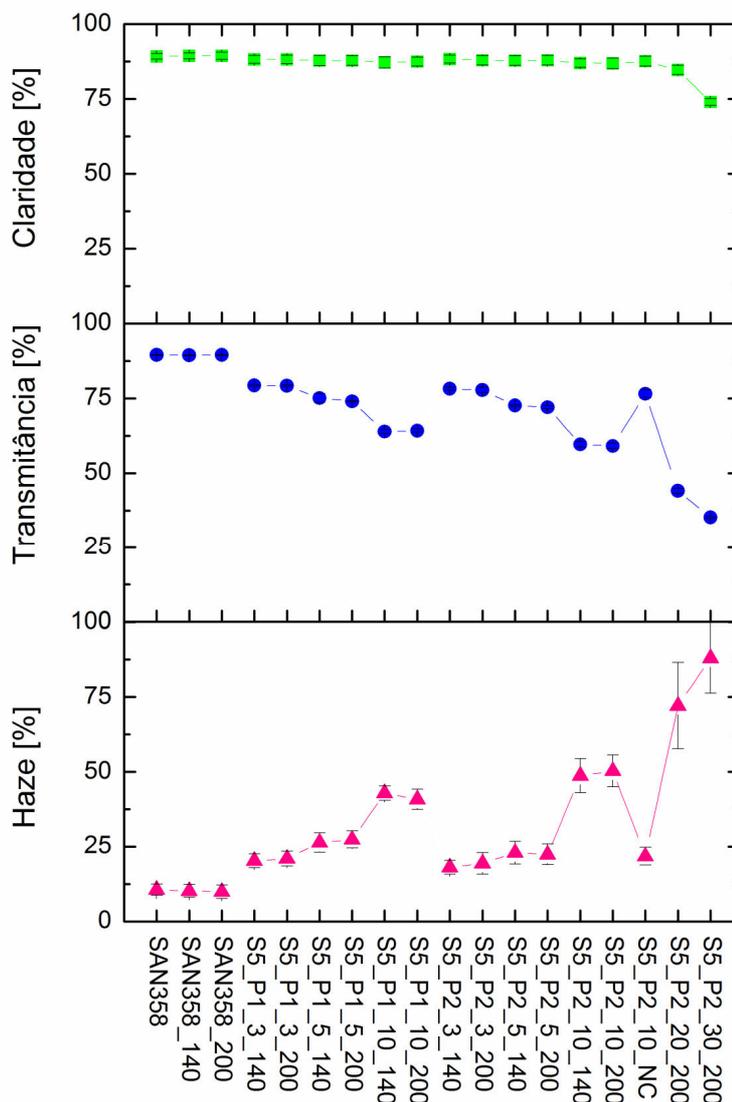


Figura 5.66: Dados de Haze, Transmitância e Claridade para o SAN 358 e para as blendas com esta matriz.

De acordo com as discussões anteriores, quando a dimensão da fase dispersa em um sistema for menor que o comprimento de onda da luz, o fenômeno de espalhamento preponderante é o espalhamento Rayleigh. Este tipo de espalhamento considera os feixes de luz espalhados a altos ângulos, como mostrado no capítulo 2.6. Isto explica os resultados obtidos e mostrados na Figura 5.65 e Figura 5.66. Observa-se que quando a Transmittância diminui ocorre um aumento no valor Haze, ou seja, quando menos luz é transmitida

diretamente através da amostra na direção paralela à da incidência, devido ao tamanho pequeno das partículas. As partículas da fase dispersa provocam espalhamentos Rayleigh no feixe de luz que incide na amostra, fazendo com que, a maior intensidade da luz seja espalhada em altos ângulos.

Primeiramente é válido avaliar que os parâmetros de processo, durante a extrusão, não alteraram a transparência das matrizes puras SAN. Nota-se ainda que a transmitância da matriz pura SAN378 (T=83,4%) é menor que a do SAN358 puro (T=89,5%). Isso pode ser devido a uma leve pigmentação azul, intrínseca deste tipo de SAN, como pode ser visto na Tabela 5.24. Assim como o que é observado nas imagens das placas das blendas, fica claro também quantitativamente, que a transmitância diminui com o aumento da concentração de PBT nas blendas e conseqüentemente com o aumento do tamanho da fase dispersa. Este resultado já era esperado, uma vez que a maior concentração de partículas de PBT pode intensificar o fenômeno de espalhamento múltiplo de luz. Agora, é possível notar na equação 2.30 que as dimensões das entidades espalhadoras exercem um papel muito importante, pois é elevada à terceira potência. Isto significa que um pequeno aumento no tamanho pode ser responsável por um significativo decréscimo na Transmitância. Sabendo disso, torna-se interessante a comparação das propriedades entre a blenda não compatibilizada (sem MGE) e as compatibilizadas com mesmo SAN e PBT (Figura 5.66). Esta comparação é apresentada na Tabela 5.26.

Tabela 5.26: Transmitância e Haze das blendas processadas com maior taxa de cisalhamento, matriz SAN358 e PBT325.

	Transmitância [%]	Haze [%]
S5_P2_3_200	77,8±1	19,4±4
S5_P2_5_200	72,0±0	22,4±4
S5_P2_10_200	59,1±1	50,3±5
S5_P2_10_200_sem MGE	76,5±1	21,8±3
S5_P2_20_200	44,1±1	72,1±14
S5_P2_30_200	35,2±0	88±12

Através das análises morfológicas mostrou-se que o tamanho médio das partículas opacas de PBT na blenda não compatibilizada é consideravelmente maior que das blendas compatibilizadas com 3, 5 e 10% (S5_P2). Apesar disso a Tabela 5.26 mostra que a transparência da blenda não compatibilizada é praticamente igual à da blenda S5_P2_3_200, e superior a das outras blendas mostradas na Tabela. Portanto, uma análise quantitativa leva à conclusão que, no caso das blendas estudadas, a presença do MGE na matriz SAN exerce maior influência nas propriedades óticas que o tamanho da fase dispersa, por provocar alteração no índice de refração da matriz. Além disso, como foi mostrado no tópico 5.13 (Morfologia das blendas extrudadas), em geral, toda a área interfacial das partículas presentes na blenda está recoberta (enxertada) e sabendo que o compatibilizante preferencialmente localiza-se nesta região de interface, muito provavelmente tem-se nestas blendas compatibilizadas a presença de uma interfase (PBT-g-MGE), certamente com um índice de refração diferente do SAN e do PBT, o que provoca maior espalhamento de luz. Isto também pode explicar o elevado desvio padrão no valor de Haze, apresentado pelas blendas mais concentradas (S5_P2_20_200 e S5_P2_30_200).

Através da Figura 5.65 e Figura 5.66 ainda é possível observar que a transmitância do SAN378 ($T=83,5\%$) puro reduz em quase 20% para as blendas mais transparentes desta matriz (S7_P1_3 / $T=65\%$) e esta variação é de apenas 10% para a matriz SAN358 e ainda as propriedades apresentam desvio padrão maior. É possível inferir que no caso das blendas com matriz SAN378, além dos índices de refração do SAN, PBT e PBT-g-MGE, ainda exista a interferência do MGE^{4,5}_C excedente (não reagido) que é imiscível com a matriz SAN378.

Finalmente, analisa-se as propriedades óticas apenas das blendas mais concentradas, S5_P2_20_200 e S5_P2_30_200. Nestes casos, além de todas as influências de tamanho de partícula, índice de refração da matriz, diferença entre os índices de refração, presença excessiva de PBT-g-MGE, como já discutido, é fundamental salientar que devido à alta concentração de partículas o fenômeno de espalhamento múltiplo será intensificado e ainda, conforme

observado nas micrografias, estas blendas injetadas, apresentam morfologia de fase próxima a uma cocontínua, ou seja, as partículas de PBT (opacas) estão bastante alongadas, ou seja, possuem alta razão de aspecto, o que pode influenciar na propriedade ótica das blendas [106].

5.17 Estudo complementar

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que o papel do compatibilizante na blenda imiscível SAN/PBT foi determinante para a obtenção de nanoblendas e ainda exerceu influencia nas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas, reológicas, morfológicas e óticas das blendas.

A presença do compatibilizante também pode influenciar no comportamento mecânico de sistemas multifásicos, que depende criticamente da natureza da interface e na sua habilidade de transmitir tensão de uma fase para a outra. Então a adesão entre as fases é um fator determinante nas propriedades mecânicas das blendas que pode inferir sobre o grau de compatibilidade das blendas [107]. Assim sendo, as propriedades sob Tração, Flexão, Impacto e também HDT de todas as blendas produzidas neste trabalho foram avaliadas. Os resultados obtidos são apresentados nos APÊNDICES A, B, C e D, por não fazerem parte do escopo principal deste trabalho.

6 CONCLUSÃO

O principal objetivo desse projeto de doutorado que foi o de desenvolver blendas poliméricas transparentes SAN/PBT nanoestruturadas foi alcançado. Para tanto, foi necessário desenvolver um sistema polimérico compatibilizante para suprimir o fenômeno da coalescência e reduzir as tensões interfaciais entre os componentes da blenda a fim de que a cominuição da fase dispersa promovesse dimensões nanométricas durante o processo de preparação via extrusão reativa. Para isso foi de suma importância o estudo de condições de síntese de copolimerização em massa dos copolímeros compatibilizantes, pois o estudo mostrou que as etapas de processo e massa molar do compatibilizante influenciaram de maneira decisiva na obtenção de nanodomínios. Pode-se notar com este estudo que a concentração do iniciador da reação de polimerização exerce maior influencia na massa molar dos copolímeros que a presença de ultrassom durante o processo de síntese. A redução na massa molar do compatibilizante provoca um aumento no torque do misturador interno durante o processamento, o qual sugere uma maior reatividade entre os componentes MGE e PBT, causando diminuição do tamanho da fase dispersa PBT da blenda. Esta tendência pode ser atribuída ao aumento da mobilidade das cadeias do copolímero.

Já para as blendas extrudadas os estudos mostraram que a proporção utilizada entre os grupos funcionais foi excessiva. Durante as análises reológicas de baixo cisalhamento pode-se observar que o primeiro processo de extrusão não foi suficiente para que os grupos funcionais reagissem e o processo de enxertia PBT-g-MGE continuou não só na segunda etapa de extrusão, mas também durante o processo de injeção das blendas. Isto ocasionou a obtenção de morfologia instável das blendas. Isto se deve ao reduzido tempo de residência do fundido dentro da extrusora e também à saturação da área interfacial das partículas dispersas de PBT. Este fato, fez com que uma porção do enxertado PBT-g-MGE e MGE sobressalente ficasse dispersa, principalmente nos sistemas mais concentrados, o que favoreceu a reação de polimerização e ramificação no sistema polimérico.

Através dos estudos reológicos também se observou que o produto da primeira etapa de extrusão entre os componentes reativos do sistema, PBT e MGE, apresenta uma elasticidade muito elevada o que pode ter interferido no processo de quebra das partículas durante a segunda etapa de processo. Porém o cálculo da tensão interfacial entre os componentes das blendas mostrou que este processo de cominuição foi favorecido pela presença de compatibilizante e este foi eficaz na redução da tensão interfacial entre o SAN e o PBT. O estudo da morfologia das blendas, além de comprovar a obtenção de fase dispersa em escala nanométrica, ainda evidenciou que o copolímero compatibilizante localiza-se preferencialmente na interface SAN/PBT.

As propriedades ópticas das nanoblendas mostraram que foi possível obter material transparente com até 10% em massa de fase dispersa opaca. Isto se deve ao fato destas blendas apresentarem tamanho de domínios dispersos consideravelmente inferior à metade do comprimento de onda da luz visível. Este estudo também mostrou que a presença do MGE, apesar de ter sido eficiente na redução do tamanho médio das partículas, interferiu na transparência das blendas. Isto pode ser atribuído ao fato da presença de uma interfase PBT-g-MGE entre SAN e PBT, e ainda à alteração no índice de refração da matriz devido à miscibilidade entre o MGE sobressalente e a matriz SAN.

Assim sendo, a grande vantagem relativa a este estudo foi o de confirmar a possibilidade de modificar polímeros transparentes, como o copolímero SAN, com diminuta alteração desta propriedade, através do desenvolvimento de nanoblendas por um processo contínuo de alta produtividade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Quantificação da reação de copolimerização em função do tipo de processamento e conseqüente tempo de residência da mistura in situ, através de RMN. *(iniciado)*
- Estudo da propriedade óptica das blendas em função de cada comprimento de onda da luz incidente. *(iniciado)*
- Estudo aprofundado de Microscopia Eletrônica de Transmissão para garantir a localização do compatibilizante na blenda e inferir sobre a composição da interface, através de EDX e principalmente utilizando diferentes tingimentos. *(iniciado)*
- Aprofundar os estudos das propriedades mecânicas e mecânica de fratura das nanoblendas. *(iniciado)*
- Medida da tensão interfacial das blendas através de outros métodos. *(iniciado)*
- Estudo das propriedades reológicas em regime permanente de cisalhamento.
- Redução da proporção de compatibilizante na blenda para que não interfira na avaliação da influencia das nanopartículas no sistema.
- Estudo das propriedades das misturas SAN/MGE, sem a presença da fase dispersa PBT.
- Aumentar o tempo de residência das misturas em alto cisalhamento, utilizando extrusora maior.
- Estudo das propriedades de barreira dos materiais produzidos para possível aplicação em embalagens rígidas, uma vez que o PBT tem boa propriedade de barreira.
- Estudo com outros materiais compatibilizantes que contenham grupo epóxi monofuncional, ou ainda, a mistura direta do GMA na matriz SAN.
- Inserção de nanopartículas metálicas no sistema que tenham afinidade com o MGE, para desenvolvimento de compostos transparentes e com propriedades elétricas.

- Aplicação da metodologia e conhecimentos desenvolvidos neste estudo em outros sistemas de matriz e fase dispersa para desenvolvimento de nanoblendas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Utracki, L.A., Polymer Blends Handbook. New York: Springer, 2002. 1442 p.
2. Utracki, L.A., Polymer alloys and blends: Thermodynamics and Rheology. New York: Hanser Publishers, 1989. 356 p.
3. Paul, D.R. and Bucknall, C.B., Polymer Blends - Vol 1: Formulation. New York: John Wiley and Sons, 2000. v.1. 600 p.
4. Koning, C., et al. Strategies for compatibilization of polymer blends. Progress in Polymer Science, 1998. 23(4): p. 707-757.
5. Fortelný, I., Theoretical Aspects of Phase Morphology Development. In: Harrats, C.; Thomas, S. & Groeninckx, G. **Mico- and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces Theoretical Aspects of Phase Morphology Development**. London: Taylor & Francis Group, 2006. p.43-90.
6. Ji, Y.L., Ma, J.H. & Liang, B.R., A novel approach to the preparation of nano-blends of PPO/PS/PA6. Polymer Bulletin, 2005. **54**(1-2): p. 109-115.
7. Hu, G.H., Cartier, H. & Plummer, C., Reactive extrusion: Toward nanoblends. Macromolecules, 1999. **32**(14): p. 4713-4718.
8. Rharbi, Y., Reduction of the glass transition temperature of confined polystyrene nanoparticles in nanoblends. Physical Review E, 2008. **77**(3).
9. Li, Y.J., et al., Nanostructured poly(vinylidene fluoride) materials by melt blending with several percent of acrylic rubber. Macromolecules, 2008. **41**(9): p. 3120-3124.
10. Sumpter, B.G., Noid, D.W. & Barnes, M.D., Recent developments in the formation, characterization, and simulation of micron and nano-scale droplets of amorphous polymer blends and semi-cristalline polymers. Polymer, 2003. **44**: p. 4389 - 4403.
11. Kim, J., et al., Compatibilized polymer blends with nanoscale or sub-micron dispersed phases achieved by hydrogen-bonding effects: Block

- copolymer vs blocky gradient copolymer addition. *Polymer*, 2008. **49**(11): p. 2686-2697.
12. Sundararaj, U., Phase Morphology Development in Polymer Blends: Processing and Experimental Aspects. In: Harrats, C.; Thomas, S. & Groeninckx, G. **Mico- and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces Theoretical Aspects of Phase Morphology Development**. London: Taylor & Francis Group, 2006. p.133-164.
 13. Puyvelde, P.V., Moldenaers, P., Reology-Morphology Relationships in Immiscible Polymer Blends. In: Harrats, C.; Thomas, S. & Groeninckx, G. **Mico- and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces Theoretical Aspects of Phase Morphology Development**. London: Taylor & Francis Group, 2006. p.421-440.
 14. Ito, Edson Noriyuki. Estudos Microrreológicos da Blenda PBT/SAN. 2006. p. 173. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
 15. Hale, W., Keskkula, H. & Paul, D.R., Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate glycidyl methacrylate ethyl acrylate terpolymers. *Polymer*, 1999. **40**(2): p. 365-377.
 16. Larocca, Nelson Marcos. Tenacificação do Poli(tereftalato de butileno) (PBT) através da incorporação de acrilonitrila-EPDM-estireno(AES) e de compatibilizantes reativos. 2004. p. 201. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
 17. Hale, W., et al., Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS. *Polymer*, 1999. **40**(13): p. 3621-3629.
 18. Lumlong, S., et al., Shear effect on morphology of Poly(butylene terephthalate)/Poly(styrene-co-acrylonitrile) blends. *Journal of Macromolecular Science*, 2004. **B43**: p. 711-724.

19. Tan, M.C., Patil, S.D. & Riman, R.E., Transparent Infrared-Emitting CeF₃:Yb-Er Polymer Nanocomposites for Optical Applications. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2010. **2**(7): p. 1884-1891.
20. Althues, H.; Henle, J. & Kaskel, S., Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*, 2007. **36**(9): p. 1454-1465.
21. Ahmad, Z., et al., Highly Transparent Thermoplastic Elastomer From Isotactic Polypropylene and Styrene/Ethylene-Butylene/Styrene Triblock Copolymer: Structure-Property Correlations. *Polymer Engineering and Science*, 2010. **50**(2): p. 331-341.
22. Canto, Leonardo Bresciani. Blendas de poli(tereftalato de butileno) e copolímeros em blocos poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) compatibilizadas com poli(estireno-co-metacrilato de glicidila). 2005. p. 210. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.
23. Paul, D.R., Barlow, J.W. & Keskkula, H. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Polymer Blend. Vol. 12.* 1988, John Wiley & Sons: New York. 399-461.
24. Bu, W.; He, J., The effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996. **62**: p. 1445-1456.
25. Wildes, G.; Keskkula, H. & Paul, D.R., Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration. *Polymer*, 1999. **40**(25): p. 7089-7107.
26. Ambrósio, José Donato. Análise da influência das condições de processamento sobre as características da blenda PBT/ABS preparadas por extrusão em rosca dupla. 2007. p. 257. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
27. Ruzette, A.V.; Leibler, L., Block copolymers in tomorrow's plastics. *Nature Materials*, 2005. **4**: p. 19-31.

28. Robeson, L.M., Polymer blends: a comprehensive review. 2007, Munich: Hanser Publishers. 459.
29. Paul, D.R. & Barlow, J.W., A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. *Polymer*, 1984. **25**: p. 487-494.
30. Gan, P.P. & Paul, D.R., Interaction Energies for Blends Based on Glycidyl Methacrylate Copolymers. *Polymer*, 1994. **35**(16): p. 3513-3524.
31. Chu, J.H. & Paul, D.R., Interaction energies for blends of SAN with methyl methacrylate copolymers with ethyl acrylate and n-butyl acrylate. *Polymer*, 1999. **40**(10): p. 2687-2698.
32. Neto, Álvaro Ternes. Desenvolvimento de nanoblendas poliméricas PMMA/SAN. 2010. p. 119. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
33. Kirchberger, A.; Munstedt, H., Droplet deformation under extensional flow in immiscible and partially miscible polymer blends based on poly(styrene-co-acrylonitrile). *Journal of Rheology*, 2010. **54**(3): p. 687-704.
34. Huneault, M.A., Shi, Z.H. & Utracki, L.A., Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part IV: A new computational model with coalescence. *Polymer Engineering and Science*, 1995. **35**(1): p. 115-127.
35. Ghodgaonkar, G.; U. Sundararaj, Prediction of dispersed phase drop diameter in polymer blends: The effect of elasticity. *Polymer Engineering and Science*, 1996. **36**(12): p. 1656-1665.
36. Sundararaj, U.; Macosko, C.W., Drop breakup and coalescence in polymer blend: the effects of concentration and compatibilization. *Macromolecules*, 1995. **28**(8): p. 2647-2657.
37. Ambrosio, J.D., et al., Influence of the Processing Parameters During Preparation of PBT/ABS Blends. *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*, 2010. **20**(4): p. 315-321.
38. Lyu, S., et al., Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence. *Macromolecules*, 2002. **35**(20): p. 7845-7855.

39. Lomellini, P., Matos, M., & Favis, B.D., Interfacial modification of polymer blends - the emulsification curve: 2. Predicting the critical concentration of interfacial modifier from geometrical considerations. *Polymer*, 1996. **37**: p. 5689-5694.
40. Jeon, H.K.; Kim, J.K., The effect of the amount of in situ formed copolymers on the final morphology of reactive polymer blends with an in situ compatibilizer. *Macromolecules*, 1998. **31**(26): p. 9273-9280.
41. Ito, E.N., et al., Analysis of the morphological development of PBT/ABS blends during the twin screw extrusion and injection molding processes. *International Polymer Processing*, 2003. **18**(4): p. 376-381.
42. Larocca, N.M., Hage Jr, E. & Pessan, L.A., Toughening of poly(butylene terephthalate) by AES terpolymer. *Polymer*, 2004. **45**(15): p. 5265-5277.
43. Jones, T.D., et al., Effect of thermodynamic interactions on reactions at polymer/polymer interfaces. *Macromolecules*, 2003. **36**(19): p. 7212-7219.
44. Jeon, H.K.; Kim, J.K., Morphological development with time for immiscible polymer blends with an *in situ* compatibilizer under controlled shear conditions. *Polymer*, 1998. **39**(25): p. 6227-6234.
45. Hale, W.R., et al., Effect of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends. *Polymer*, 1999. **40**(15): p. 4237-4250.
46. Larocca, N.M., Hage Jr, E. & Pessan, L.A., Effect of reactive compatibilization on the properties of poly(butylene terephthalate)/acrylonitrile-ethylene-propylene-diene-styrene blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2005. **43**(10): p. 1244-1259.
47. Larocca, N.M., et al., Effect of PBT Molecular Weight and Reactive Compatibilization on the Dispersed-Phase Coalescence of PBT/SAN Blends. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2010. **48**(21): p. 2274-2287.
48. Macosko, C.W., et al., Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers. *Macromolecules*, 1996. **29**(17): p. 5590-5598.

49. Jeon, H.K., Zhang, J. & Macosko, C.W., Premade vs. reactively formed compatibilizers for PMMA/PS melt blends. *Polymer*, 2005. **46**: p. 12422-12429.
50. Jiao, J., et al., Polymer interface instability caused by a grafting reaction. *Polymer*, 1999. **40**(12): p. 3585-3588.
51. Hale, W., Keskkula, H. & Paul, D.R., Effect of crosslinking reactions and order of mixing on properties of compatibilized PBT/ABS blends. *Polymer*, 1999. **40**(13): p. 3665-3676.
52. Charoensirisomboon, P., Inoue, T. & Weber, M., Interfacial behavior of block copolymers in situ-formed in reactive blending of dissimilar polymers. *Polymer*, 2000. **41**(12): p. 4483-4490.
53. Kim, H.Y., Jeong, U. & Kim, J.K., Reaction kinetics and morphological changes of reactive polymer-polymer interface. *Macromolecules*, 2003. **36**(5): p. 1594-1602.
54. Yin, Z., et al., Effect of molecular weight of the reactive precursors in melt reactive blending. *Macromolecules*, 2002. **35**(24): p. 8917-8919.
55. Palmer, G.; Demarquette, N.R., Evaluation of imbedded fiber retraction phenomenological models for determining interfacial tension between molten polymers. *Polymer*, 2005. **46**(19): p. 8169-8177.
56. Macaubas, P.H.P.; Demarquette, N.R., Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. *Polymer*, 2001. **42**(6): p. 2543-2554.
57. Jafari, S.H., et al., Correlation of rheology and morphology and estimation of interfacial tension of immiscible COC/EVA blends. *Journal of Polymer Research*, 2011. **18**(4): p. 821-831.
58. Elemans, P.H.M., Janssen, J.M.H. & Meijer, H.E.H., The Measurement of Interfacial-Tension in Polymer-Polymer Systems - the Breaking Thread Method. *Journal of Rheology*, 1990. **34**(8): p. 1311-1325.
59. Demarquette, N.R., Evaluation of experimental techniques for determining interfacial tension between molten polymers. *International Materials Reviews*, 2003. **48**(4): p. 247-269.

60. Wu, S., ed. *Polymer Handbook*. 4^a edição ed. *Surface and Interfacial Tensions of Polymer, Oligomers, Plasticizers, and Organic Pigments*, VI/521, ed. J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke. 1999, A Wiley-Interscience Publication: United States of America.
61. Carriere, C.J., Biresaw, G. & Sammler, R.L., Temperature dependence of the interfacial tension of PS/PMMA, PS/PE, and PMMA/PE blends. *Rheologica Acta*, 2000. **39**(5): p. 476-482.
62. Demarquette, N.R., et al., Comparison between five experimental methods to evaluate interfacial tension between molten polymers. *Polymer Engineering and Science*, 2003. **43**(3): p. 670-683.
63. Gramespacher, H.; Meissner, J., Interfacial-Tension between Polymer Melts Measured by Shear Oscillations of Their Blends. *Journal of Rheology*, 1992. **36**(6): p. 1127-1141.
64. Luciani, A., Champagne, M.F. & Utracki, L.A., Interfacial tension coefficient from the retraction of ellipsoidal drops. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1997. **35**(9): p. 1393-1403.
65. Mo, H.Y., Zhou, C.X. & Yu, W., A new method to determine interfacial tension from the retraction of ellipsoidal drops. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2000. **91**(2-3): p. 221-232.
66. Pastore Carbone, M.G., et al., Simultaneous experimental evaluation of solubility, diffusivity, interfacial tension and specific volume of polymer/gas solutions. *Polymer Testing*, 2011. **30**(3): p. 303-309.
67. Souza, A.M.C.; Demarquette, N.R., Influence of coalescence and interfacial tension on the morphology of PP/HDPE compatibilized blends. *Polymer*, 2002. **43**(14): p. 3959-3967.
68. Sung, Y.T., et al., Rheological properties and interfacial tension of polypropylene poly(styrene-co-acrylonitrile) blend containing compatibilizer. *Polymer*, 2003. **44**(5): p. 1681-1687.
69. Taheri, M., Morshedian, J. & Khonakdar, H.A., Effect of compatibilizer on interfacial tension of SAN/EPDM blend as measured via relaxation spectrums calculated from Palierne and Choi-Schowalter models. *Polymer Bulletin*, 2011. **66**(3): p. 363-376.

70. Watkins, V.H.; Hobbs, S.Y., Determination of Interfacial-Tensions between Bpa Polycarbonate and Styrene-Acrylonitrile Copolymers from Capillary Thread Instability Measurements. *Polymer*, 1993. **34**(18): p. 3955-3959.
71. Yu, R.B., et al., Dynamic interfacial tension between a thermotropic liquid-crystalline polymer and a flexible polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **101**(5): p. 3114-3120.
72. Demarquette, N.R. Tensão interfacial entre polímeros fundidos. In: Canevarolo, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 405-418.
73. Palmer, G.; Demarquette, N.R., Comparação entre Duas Teorias para a Determinação da Tensão Interfacial pelo Método de Fibra Quebrante. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003. **13**(1): p. 72-78.
74. Souza, A.M.C.; Demarquette, N.R., Comportamento Viscoelástico Linear e Morfologia de Blendas PP/HDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2001. **11**(4): p. 201-212.
75. Demarquette, N.R., Valera, T.S. & Yee, M., Relaxation process induced by core-shell morphology. *Journal of Polymer Engineering*, 2007. **27**(9): p. 657-666.
76. Yee, M., et al., Stress relaxation behavior of PMMA/PS polymer blends. *Rheologica Acta*, 2009. **48**(5): p. 527-541.
77. Canto, L. B., et al., Phase morphology development during processing of compatibilized and uncompatibilized PBT/ABS blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007. **104**(1): p. 102-110.
78. Sun, Y.J., et al., *In situ* compatibilization fo polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion. *Polymer*, 1996. **37**(18): p. 4119-4131.
79. Martin, P., et al., Complex processing-morphology interrelationships during the reactive comvatibilization of blends of poly(butylene terephthalate) with epoxide-containing rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **91**(2): p. 703-718.

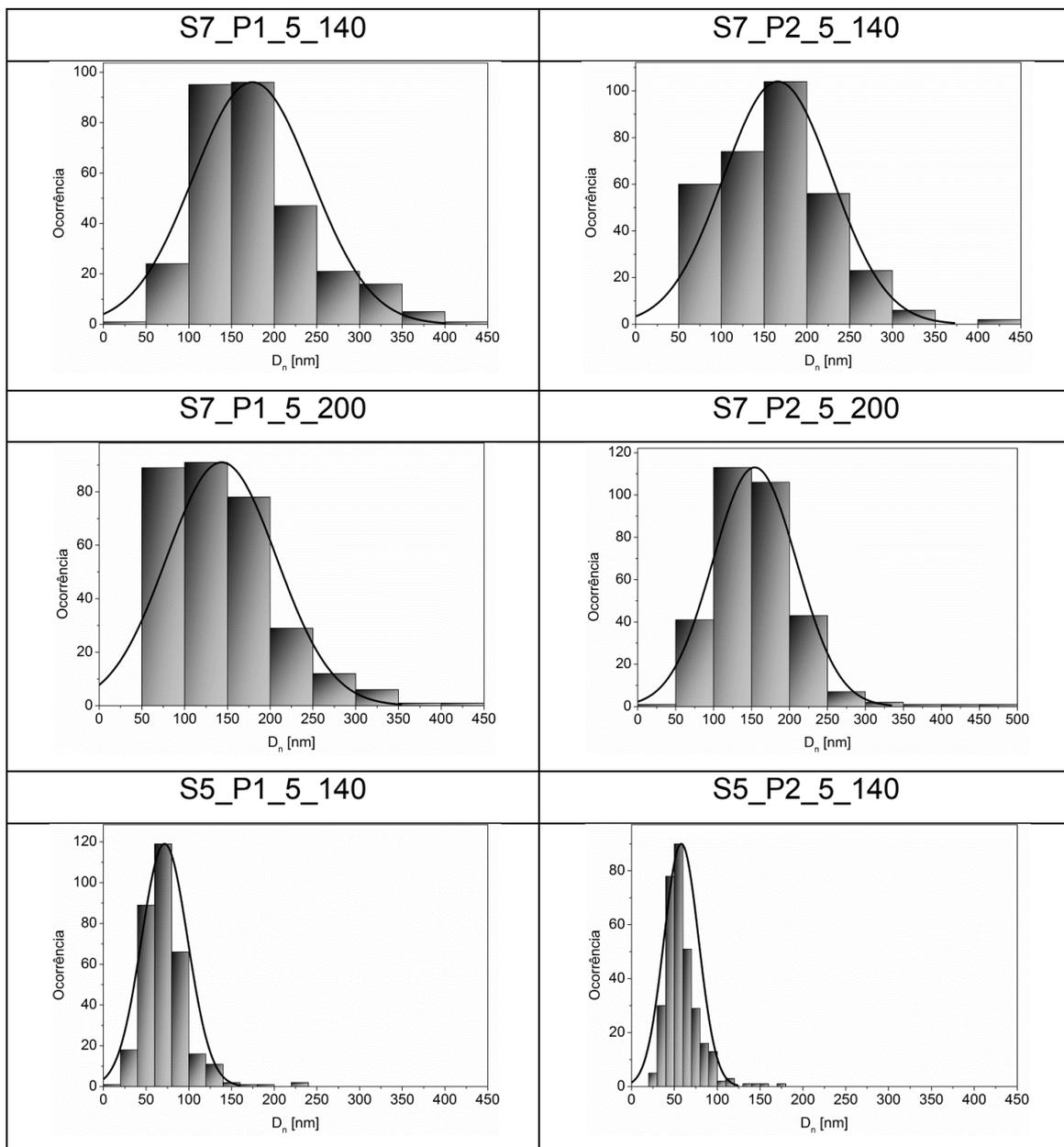
80. Mantovani, Gerson Luis. Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilização da Morfologia de Fases. 2002. p. 239. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
81. Meeten, G.H., ed. Optical Properties of Polymer. Transparency, Translucency and Gloss, ed. F.M. Willmouth. 1989, Elsevier Applied Science: London and New York.
82. Sun, J., Gerberich, W.W. & Francis, L.F., Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2003. **41**: p. 1744-1761.
83. Hale, W., Keskkula, H. & Paul, D.R., Fracture behavior of PBT-ABS blends compatibilized by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. Polymer, 1999. **40**(12): p. 3353-3365.
84. Ito, E.N., et al., Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2004. **14**(2): p. 83-92.
85. Alam, T.M., et al., Nanostructured polymer blends: synthesis and structure. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12468-12479.
86. Chan, S.H., Lin, Y.Y. & Ting, C., Nanoblends of incompatible polymers by direct space-confined polymerization. Macromolecules, 2003. **36**(24): p. 8910-8912.
87. Li, Y.J.; H. Shimizu, Morphological investigations on the nanostructured poly(vinylidene fluoride)/polyamide 11 blends by high-shear processing. European Polymer Journal, 2006. **42**(12): p. 3202-3211.
88. Brandrup, J., Immergut, E.H. & Grulke, E.A., Polymer Handbook. 1999, United States of America: A Wiley-Interscience Publication.
89. Mishra, S.P.; Venkidusamy, P. Structural and thermal behavior of PC/PBT blends. Journal of Applied Polymer Science, 1995. 58: p. 2229-2234.

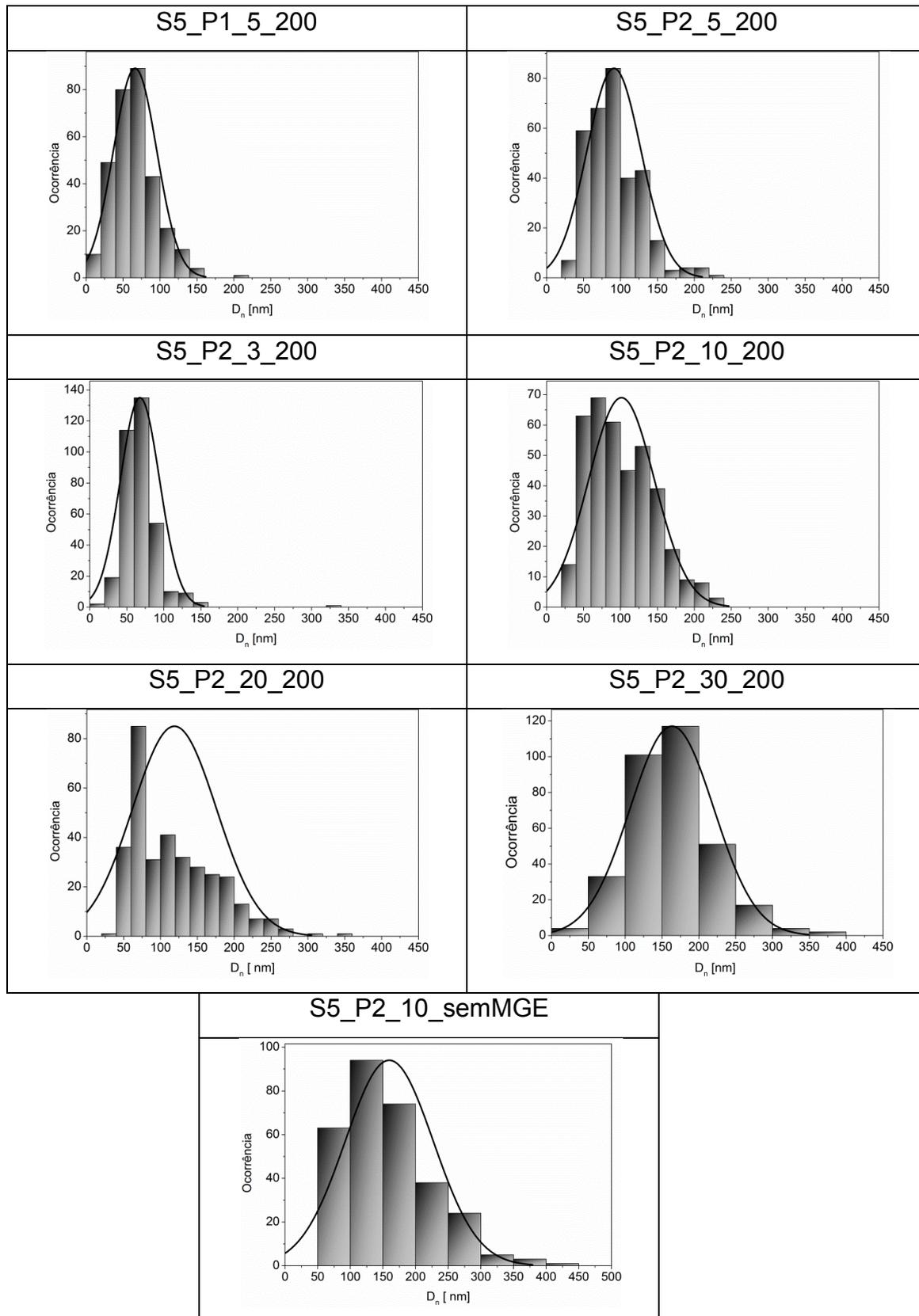
90. Borman, W.F.H., Molecular weight-viscosity relationships for poly(1,4-butylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 1978. **22**: p. 2119-2126.
91. Pohl, H.A., Determination of Carboxyl End Groups in a Polyester, Polyethylene Terephthalate. *Analytical Chemistry*, 1954. **26**(10): p. 1614-1616.
92. Canevarolo, S.V., *Ciência dos Polímeros: Um texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. 2004, São Paulo: Artliber.
93. Beatrice, C.A.G., et al., Rheological, Mechanical, Optical, and Transport Properties of Blown Films of Polyamide 6/ Residual Monomer/ Montmorillonite Nanocomposites *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **116**: p. 3581-3592.
94. Odian, G., *Principles of Polymerization*. Fourth Edition ed. 2004, New Jersey: John Wiley & Sons.
95. Canevarolo, S.V. Cromatografia de exclusão por tamanho. In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 117-146.
96. Barbosa, Irineu Bueno. Estudo dos Efeitos das Reações de Transesterificação no Comportamento de Blendas Poliméricas Constituídas de Poliésteres Termoplásticos. 2006. p. 171. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
97. Machado, L.D.B.; Matos, J.D.R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: Canevarolo, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 229-262.
98. Matos, J.R.; Machado, L.D.B.. Análise térmica - Termogravimetria. In: Canevarolo, S.V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 209-228.

99. Kashiwagi, T., Inaba, A. & Brown, J.E., Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). *Macromolecules*, 1986. **19**: p. 2160-2168.
100. Bretas, R.E.S. and M.A. D'Avila, *Reologia de Polímeros Fundidos*. 2000, São Carlos: Editora da UFSCar. p. 196.
101. Canevarolo, S.V. Análise térmica dinâmico-mecânica In: **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003. p. 263-284.
102. Laurindo, Vanessa. Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato/poli(tereftalato de butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e nanoestruturadas. 2012. p. 115. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
103. Manrich, S., *Processamento de Termoplásticos*. 2005, São Paulo: Artliber.
104. Souza, A.M.C.; Demarquette, N.R., Influence of composition on the linear viscoelastic behavior and morphology of PP/HDPE blends. *Polymer*, 2002. **43**(4): p. 1313-1321.
105. Yee, Márcio. Estudo do Comportamento Reológico da Mistura Polimérica PMMA/PS Compatibilizada ou não. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
106. Seferis, J.C., Refractive Indices of Polymers. In: Brandrup, J., Immergut, E.H. & Grulke, E.A. **Polymer Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. VI 571.
107. Burda, C., et al., Optical Spectroscopy of Nanophase Materials. In: Wang, Z.L. **Characterization of Nanophase Materials**. Germany: Wiley-VCH, 2000. p.197-241.
108. Datta, S.; Lohse, D.J., *Polymeric Compatibilizers: uses and benefits in polymer blends*. New York: Hanser, 1996. 500 p.
109. Hobbs, S.Y.; Dekkers, M.E.J. & Watkins, V.H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. *Polymer*, 1998. **29**: p.1598-1602.

APÊNDICE A

Histogramas de distribuição de tamanho de partículas das blendas extrudadas caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão.





APÊNDICE B

Propriedades mecânicas sob Tração para as blendas estudadas.

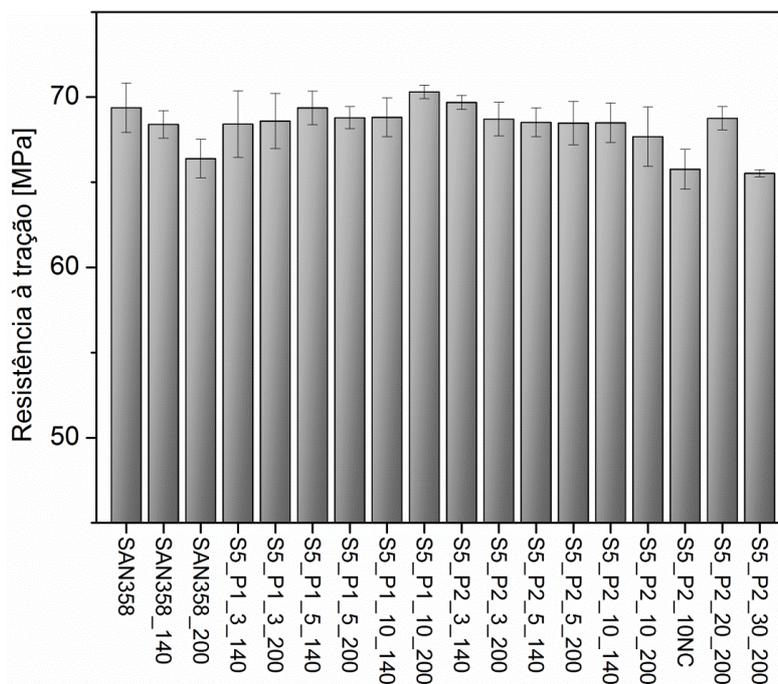


Figura B.1: Propriedade de Resistência à tração para as blendas com matriz SAN 358

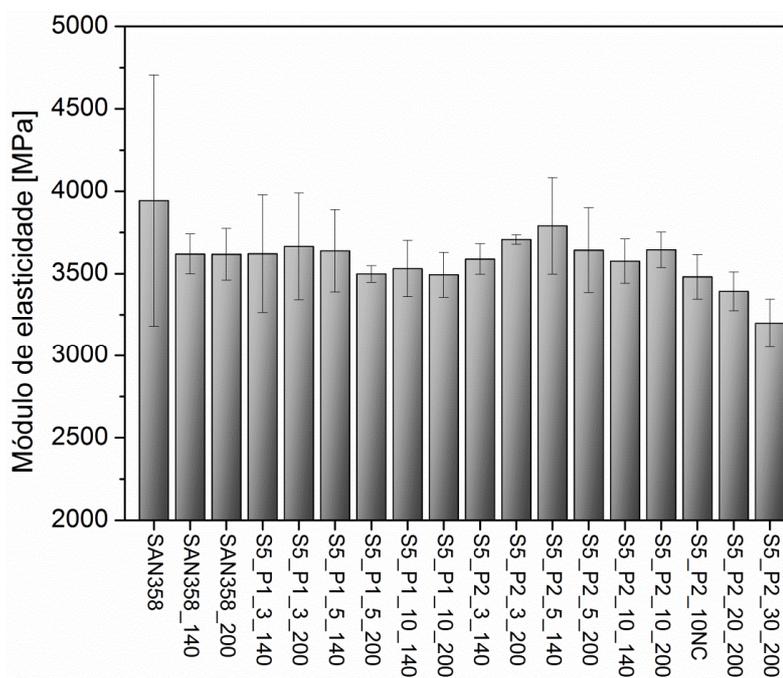


Figura B2: Módulo de elasticidade sob tração para as blendas com matriz SAN 358.

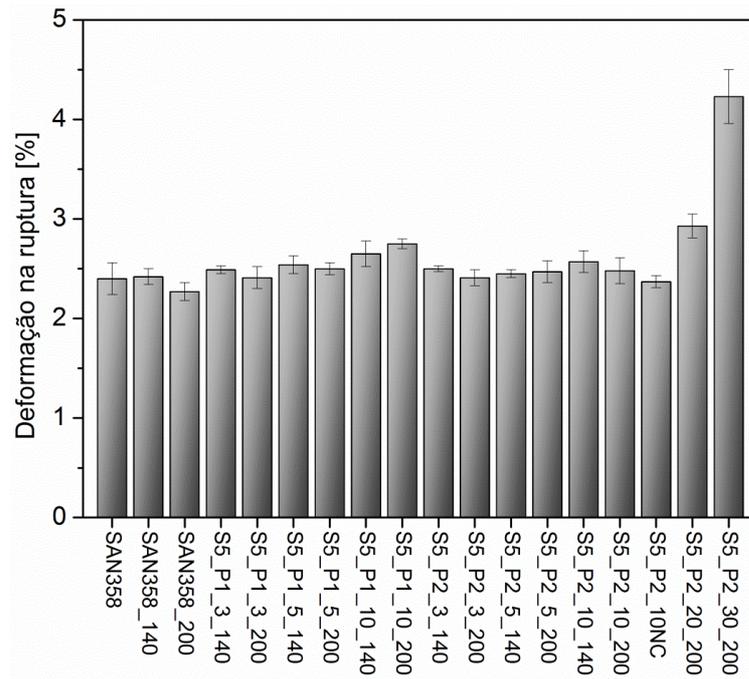


Figura B3: Deformação na ruptura sob tração para as blendas com matriz SAN 358.

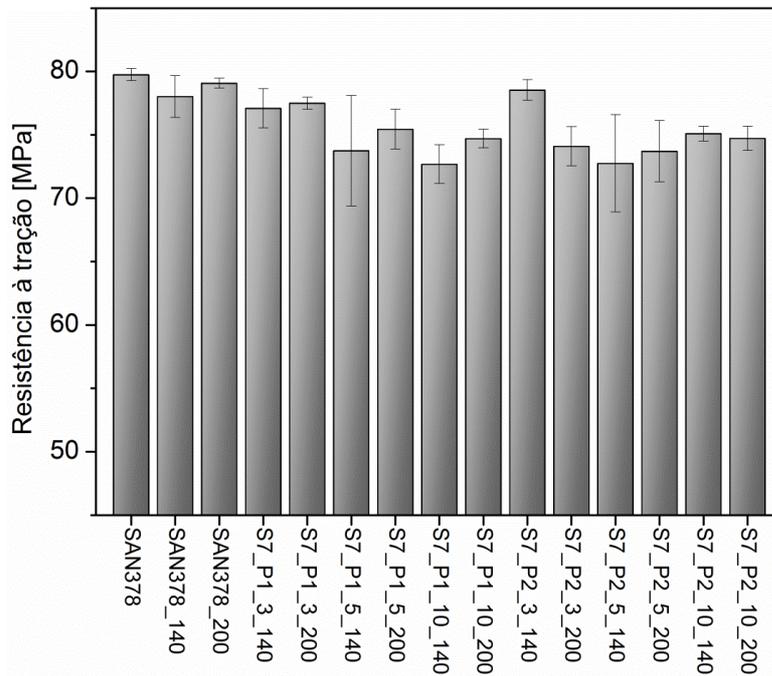


Figura B.4: Propriedade de Resistência à tração para as blendas com matriz SAN 378.

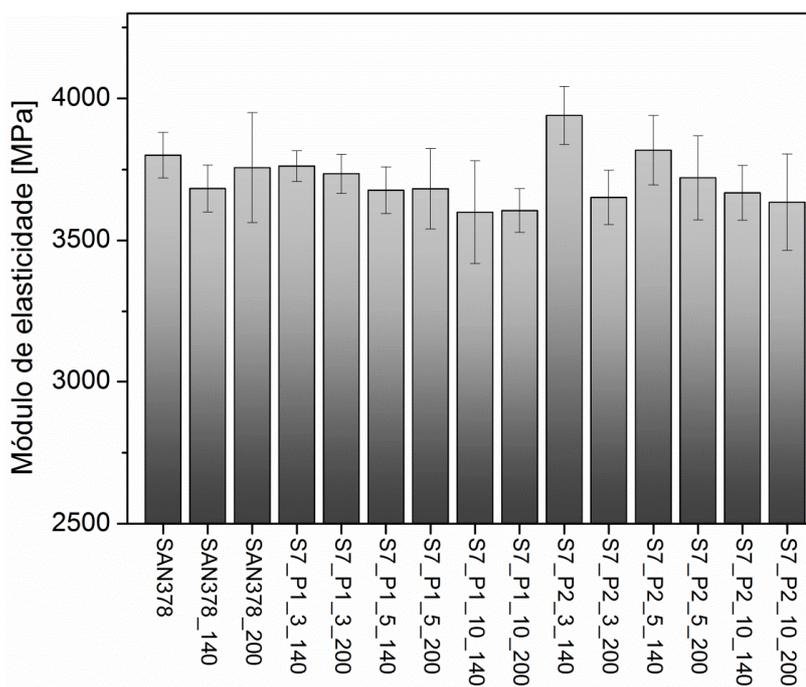


Figura B5: Módulo de elasticidade sob tração para as blendas com matriz SAN 378.

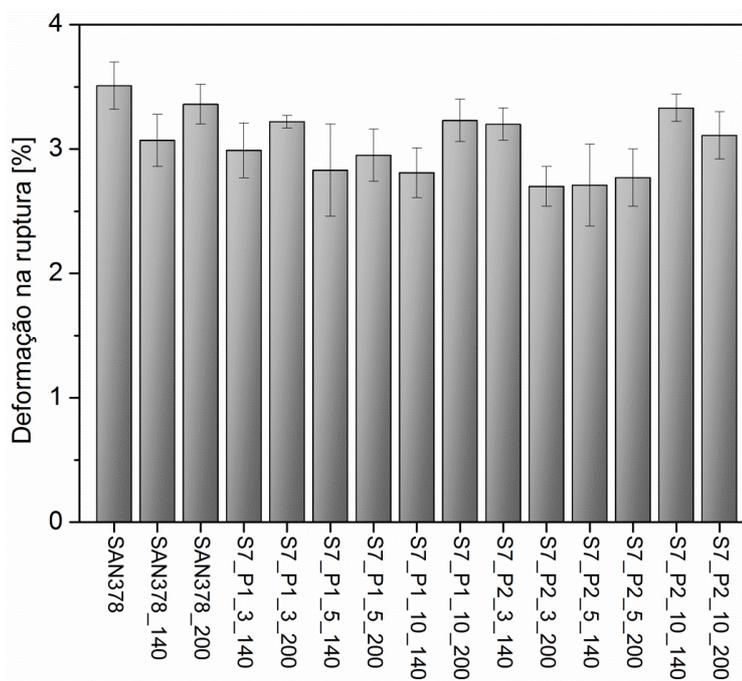


Figura B6: Deformação na ruptura sob tração para as blendas com matriz SAN 378.

APÊNDICE C

Propriedades mecânicas sob Flexão para as blendas estudadas.

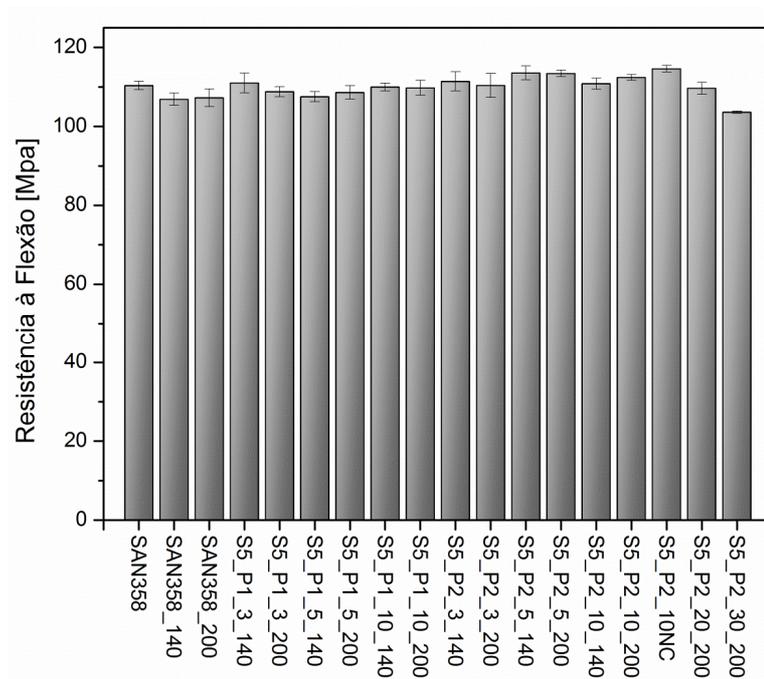


Figura C.1: Propriedade de Resistência à flexão para as blendas com matriz SAN 358.

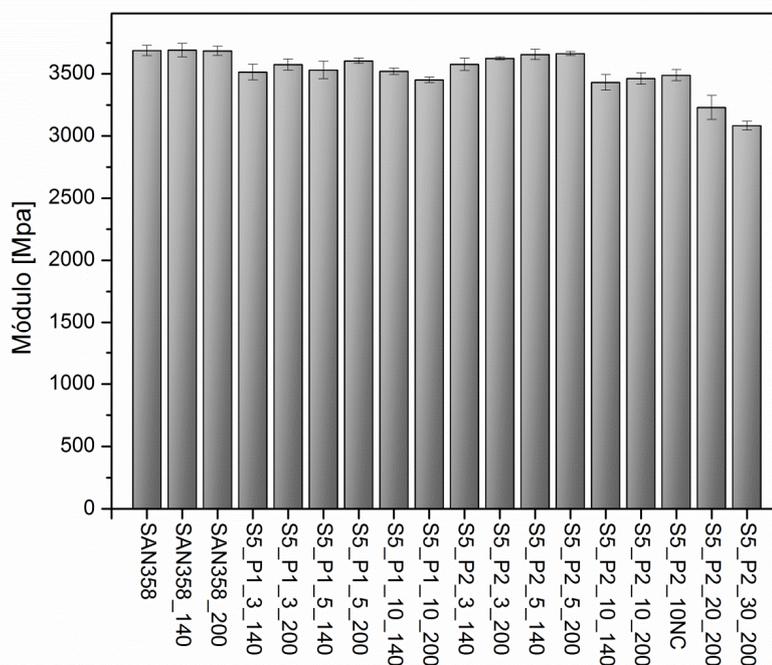


Figura C.2: Módulo sob flexão para as blendas com matriz SAN 358.

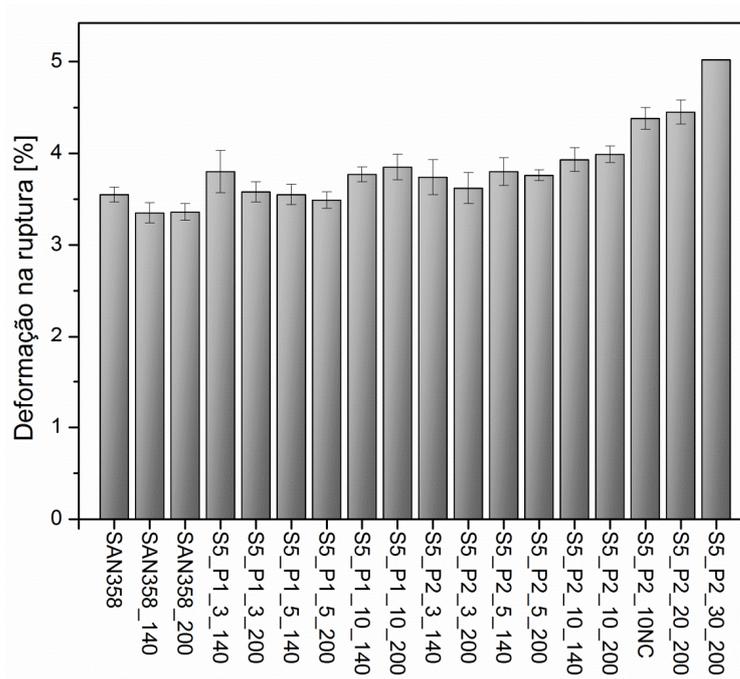


Figura C.3: Propriedade de Deformação na Ruptura sob flexão para as blendas com matriz SAN 358.

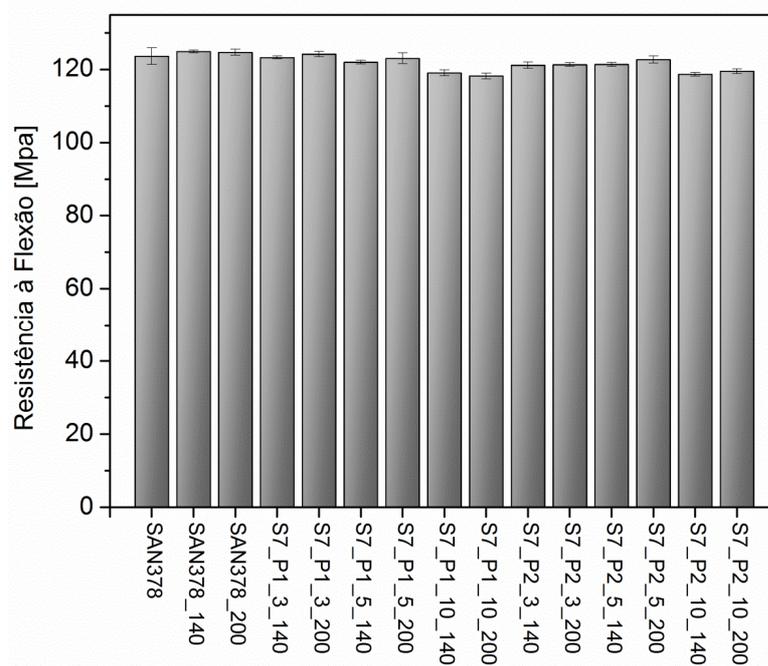


Figura C.4: Propriedade de Resistência à flexão para as blendas com matriz SAN 378.

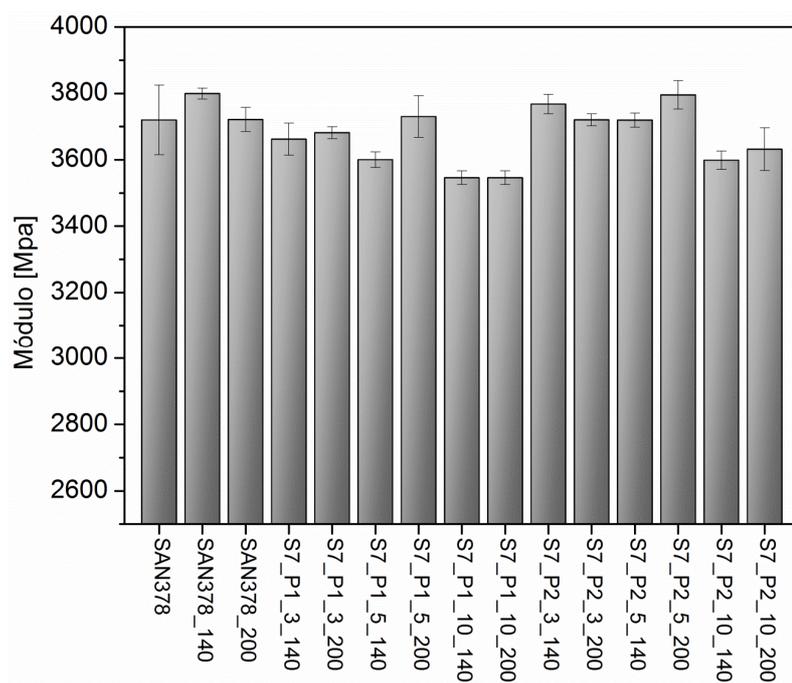


Figura C.5: Módulo sob flexão para as blendas com matriz SAN 378.

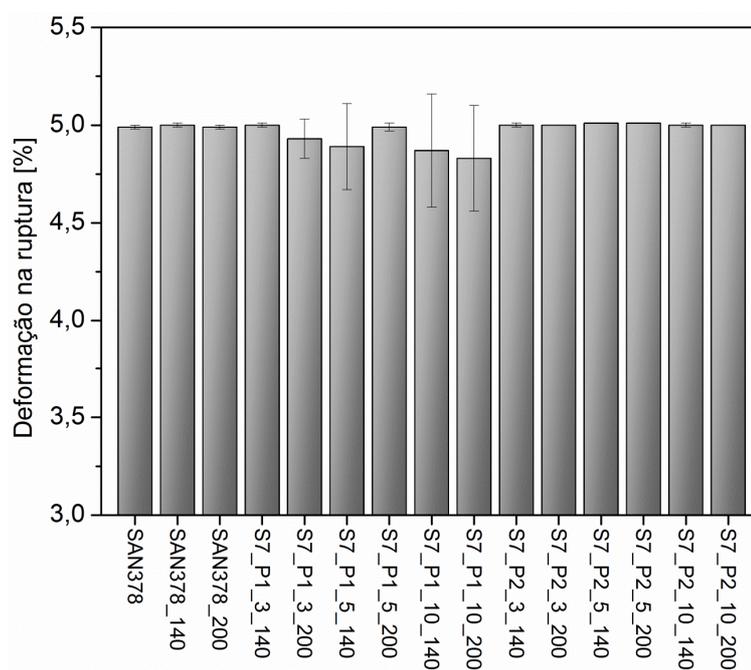


Figura C.6: Propriedade de Deformação na Ruptura sob flexão para as blendas com matriz SAN 378.

APÊNDICE D

Propriedades mecânicas sob Impacto para as blendas estudadas.

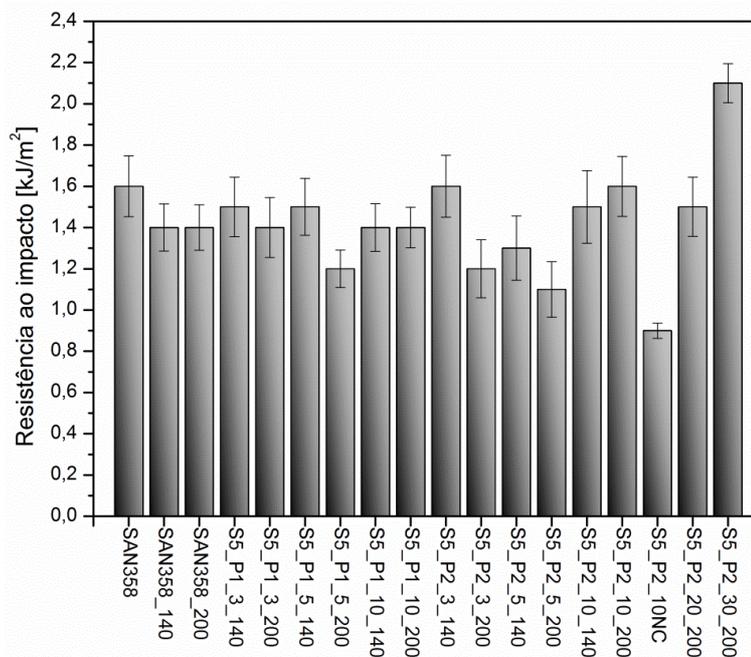


Figura D.1: Resistência ao impacto para as blendas com matriz SAN358.

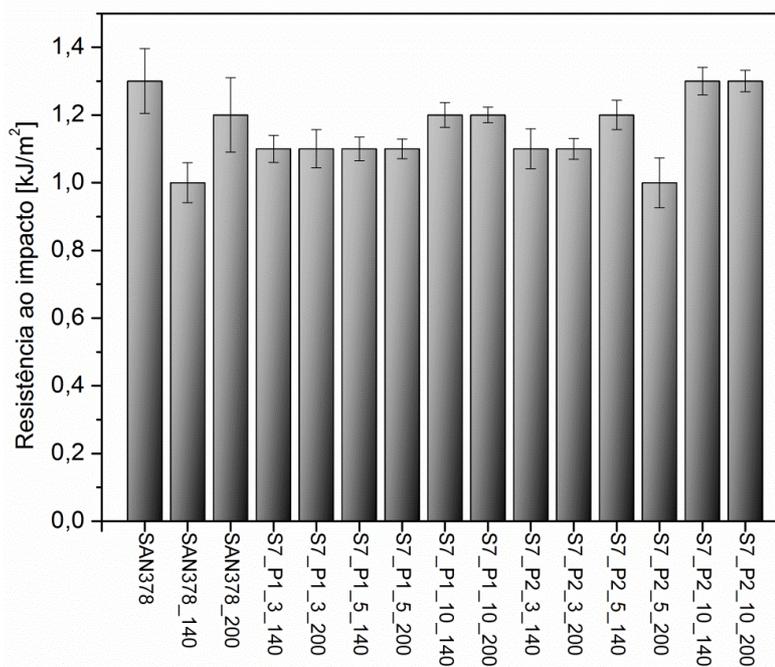


Figura D.2: Resistência ao impacto para as blendas com matriz SAN378.

APÊNDICE E

Propriedade de Temperatura de Deflexão Térmica para as blendas estudadas.

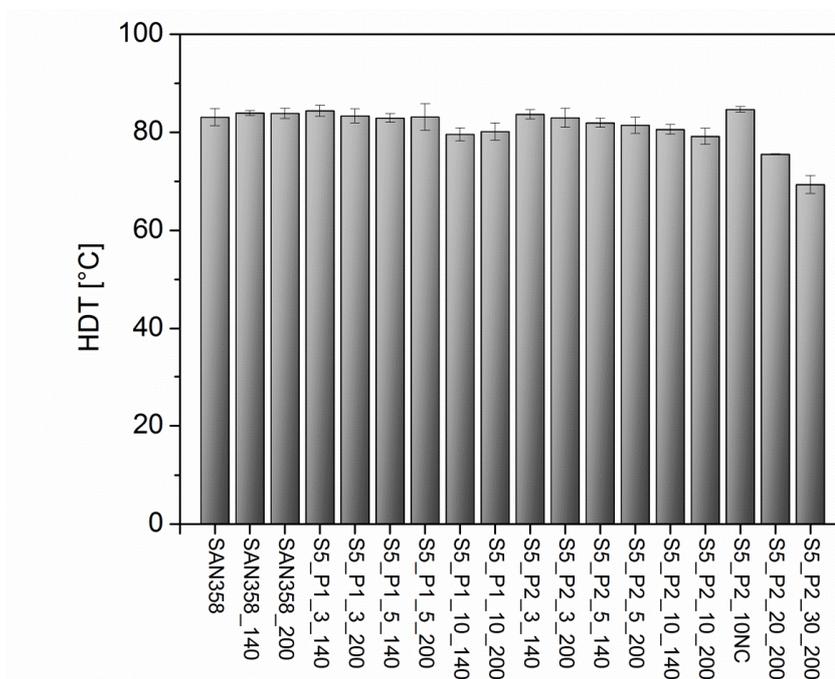


Figura E.1: Propriedade de Temperatura de Deflexão Térmica para as blendas com matriz SAN 358.

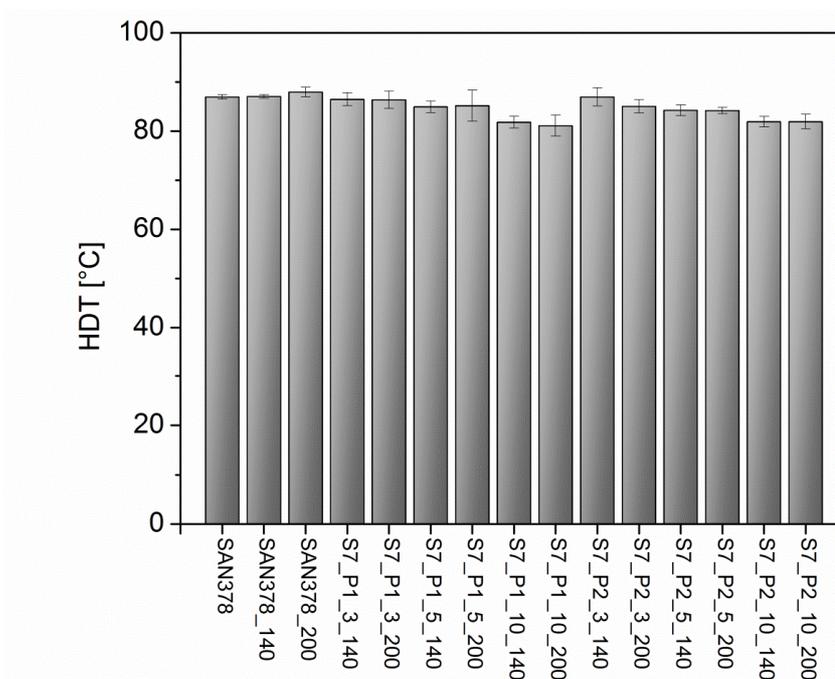


Figura E.2: Propriedade de Temperatura de Deflexão Térmica para as blendas com matriz SAN 378.