

**ESCOLA POLITÉCNICA
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

Evolução de Morfologia de Blendas Poliméricas



Trabalho de Formatura II

Aluno: Emilio Namur Neto

Nº USP: 2236487

Professora Orientadora:

Nicole R. Demarquette

Professor Coordenador da Disciplina:

Stephan Wolyneć

Agradecimentos

À professora Nicole, pessoa que tenho muito respeito, que dedicou muito de seu tempo para me passar conhecimentos que tenho certeza de que serão úteis em minha vida pessoal e profissional. Obrigado por “pegar no meu pé”.

Agradecimentos para o amigo Paulo Henrique Pierin Macaúbas “Peri”, que me auxiliou muito e sempre esteve disposto a ajudar. Obrigado também por ter feito comigo todas aquelas imagens de MEV...

Ao pessoal do Laboratório de Polímeros: Adriana, Renato, Zeca, Guillermo e Elaine pelas explicações, ajudas e conversas.

Agradecimentos ao Danilo, Lívio e Maria pelo auxílio técnico, necessário em diversas ocasiões.

Ao pesquisador José Decarli (UFScar – Dema) pelo uso da extrusora de rosca dupla.

Às empresas Polibrasil S.A., Estireno do Brasil e Shell Química pela doação de material.

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelas verbas cedidas ao Laboratório de Polímeros e ao Cnpq (Conselho Nacional de Pesquisa) pela bolsa de iniciação científica e verbas cedidas ao Laboratório de Polímeros.

Aos meus pais Roberto e Paula pelo apoio durante toda a minha graduação. Às minhas irmãs Roberta e Fernanda. À Vivian “Vi”, um agradecimento muito especial, pois me ajudou, incentivou e soube me aconselhar quando eu precisei.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iv
Lista de Símbolos	v
1. INTRODUÇÃO	pág.1
1.1 Generalidades sobre blendas Poliméricas	pág.1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	pág.2
2.1 Tipos de Morfologias de Blendas Poliméricas	pág.2
2.2 Fatores que Influem na Morfologia de Blendas Poliméricas	pág.4
2.2.1 Influência da Termodinâmica na Morfologia	pág.4
2.2.2 Influência da Reologia na Morfologia	pág.10
2.2.3 Influência do Processamento na Morfologia	pág.11
2.2.4 Influência da Composição na Morfologia	pág.12
2.3 Microreologia	pág.12
2.3.1 Introdução	pág.12
2.3.2 Evolução da forma de uma gota	pág.12
2.3.3 Generalização	pág.13
2.3.4 Quebra de Fibras	pág.14
2.3.5 Coalescência de Gotas	pág.15
2.3.6 Exemplo Típico	pág.15
3. OBJETIVOS DESTA ESTUDO	pág.17
4. MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	pág.17
4.1 Preparação das blendas	pág.17
4.2 Caracterização da morfologia	pág.19
4.2.1 Procedimentos experimentais	pág.19
4.2.2 Correção de Saltikov para determinação de tamanho de fase dispersa	pág.20
5. RESULTADOS OBTIDOS	pág.22
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	pág.28
6.1 Curvas de Emulsão	pág.28
6.2 Estudo da coalescência	pág.29
7. BIBLIOGRAFIA	pág.31
ANEXO I	pág.32
ANEXO II	pág.34

Lista de Figuras

Figura 1: Morfologia Fibrilar	pág.3
Figura 2: Morfologia de Dispersão de Gotas	pág.4
Figura 3: Tensão Interfacial da Blenda 90/10 em Função da Concentração de Compatibilizante SEBS	pág.9
Figura 4: Definições de Dimensões de uma Gota	pág.12
Figura 5: Relação entre Número de Capilaridade e Razão de Viscosidade	pág.14
Figura 6: Distorções Senoidais em uma Fibra	pág.14
Figura 7: Quebra de Fibras em Gotas	pág.16
Figura 8: Morfologia Fibrilar de Blendas 90/10	pág.22
Figura 9: Morfologia Fibrilar de Blendas 99/01	pág.23
Figura 10: Morfologia de Dispersão de Gotas de Blendas 90/10	pág.23
Figura 11: Morfologia de Dispersão de Gotas de Blendas 90/10/10	pág.23
Figura 12: Morfologia de Dispersão de Gotas de uma Blenda 99/01	pág.24
Figura 13: Comparação de Curvas de Emulsão	pág.24
Figura 14: Gráfico Mostrando Distribuição Unimodal de Diâmetros de Fase Dispersa da Blenda 99/01	pág.25
Figura 15: Diâmetros Médios da Fase Dispersa	pág.26
Figura 16: Distribuição Bimodal das Blendas 90/10	pág.27
Figura 17: Raio Médio da Blenda 90/10	pág.27
Figura 18: Curvas de Emulsão das Blendas 95/05 e 99/01	pág.32
Figura 19: Curvas de Emulsão da Blenda 90/10	pág.32

Lista de Tabelas

Tabela 1: Deformação Máxima de Ruptura versus Concentração de Compatibilizante de Blendas de Poliamidas e Poliésteres.	pág.7
Tabela 2: Materiais Utilizados no Trabalho	pág.17
Tabela 3: Compatibilizante Utilizado Neste trabalho	pág.17
Tabela 4: Composições das Blendas Utilizadas, Neste Trabalho, para Obtenção de Curvas de Emulsão	pág.18
Tabela 5: Composições das Blendas Utilizadas, Neste Trabalho, no estudo da Coalescência	pág.18
Tabela 6: Condição de Extrusão das Blendas	pág.19
Tabela 7: Constantes Utilizadas na Correção de Saltykov	pág.21
Tabela 8: Valores Experimentais dos Raios da Fase dispersa	pág.33
Tabela 9: Valores dos Raios da Fase Dispersa em Função do Tempo de Recozimento e da Porcentagem de Compatibilizante	pág.34
Tabela 10: Valores dos Raios da Fase Dispersa em Função do Tempo de Recozimento e da porcentagem de Compatibilizante	pág.34

Lista de Símbolos

PP = Polipropileno

PS = Poliestireno

PA = Poliamida

PE = Polietileno

HDPE = Polietileno de Alta Densidade

EPDM = Copolímero Etileno – Propileno – Dieno

SEBS = Copolímero Tribloco Estireno–Etileno / Butileno-Estireno

PMMA = Poli (Metacrilato de metila)

G = Energia Livre de Gibbs

ΔH = Entalpia

T = Temperatura

S = Entropia

M_n = Massa Molar

ϵ_B = Alongamento Máximo Antes da Ruptura

W_{AB} = Trabalho de adesão,

γ é a Tensão Superficial

γ_{AB} = Tensão Interfacial entre A e B

σ = Tensão Interfacial Entre Dois Materiais

d = Raio de curvatura da gota

λ = Razão de viscosidades entre a matriz e a fase dispersa

We = Número de capilaridade ou Número de Weber

Ω = Função de Tomotika

1. Introdução

1.1 Generalidades sobre Blendas Poliméricas:

Nos últimos trinta anos, o mercado de blendas poliméricas cresceu de maneira muito rápida, devido às alternativas que elas fornecem para o desenvolvimento de novos materiais. Alguns exemplos de aplicações de blendas poliméricas pela indústria são: indústria automobilística, onde misturas de polipropileno (PP) com copolímero de etileno – propileno – dieno (EPDM) são utilizadas na fabricação de pára-choques de carros; e na indústria de embalagens, onde blendas de polietileno (PE) com poliamida (PA), podem ser utilizadas devido às suas propriedades de barreiras. O sucesso das blendas poliméricas deve-se essencialmente a capacidade deste tipo de material combinar as propriedades de diferentes polímeros em um só material. Devido a esta propriedade, as blendas poliméricas podem ser utilizadas em substituição a produtos multi-camadas. As blendas poliméricas também oferecem uma alternativa para a reciclagem de polímeros. Além disso, o custo de desenvolvimento de uma blenda polimérica é inferior ao custo de desenvolvimento de um novo polímero. É importante, entretanto, ressaltar que nem sempre é possível o desenvolvimento de uma blenda polimérica e, portanto, existem aplicações onde a síntese de novos polímeros torna-se indispensável [Utracki 1990].

Uma blenda polimérica pode ser definida como a mistura física de dois ou mais polímeros. As blendas poliméricas podem ser classificadas de acordo com suas características de miscibilidade: a-) as blendas compostas de polímeros miscíveis entre si, chamadas neste trabalho de blendas miscíveis, que são misturas homogêneas de polímeros. Estas blendas apresentam uma única fase devido a uma alta interação química de seus componentes; e b-) as blendas compostas de polímeros imiscíveis, chamadas neste trabalho de blendas imiscíveis, ou misturas heterogêneas, que apresentam duas ou mais fases distintas. A maioria dos polímeros é imiscível entre si e formam, quando misturados, materiais heterogêneos [Utracki 1990].

As propriedades físicas de uma blenda polimérica dependem fortemente da sua morfologia. No caso de blendas compostas de polímeros imiscíveis, a morfologia pode ser grossa e heterogênea. Isto torna as blendas pouco resistentes mecanicamente, pois como a interação entre as moléculas é fraca, existe uma fraca adesão entre as superfícies das fases, fazendo com que este material se rompa na interface das fases quando submetidos a esforços mecânicos. Além disso, outras propriedades como impermeabilidade podem ficar prejudicadas.

Uma técnica atualmente utilizada para melhorar as propriedades mecânicas de polímeros imiscíveis é a compatibilização de polímeros, onde é adicionado à mistura, um terceiro componente que irá interagir com os polímeros formadores da blenda. Esta adição irá afetar diretamente a morfologia da blenda, que é a principal controladora das propriedades do material. Neste trabalho foi estudada a evolução da morfologia de blendas de Polipropileno (PP) e Poliestireno (PS), compatibilizadas com o copolímero tribloco Estireno–Etileno / Butileno-Estireno (SEBS).

Este trabalho está dividido em cinco partes. Após esta introdução, há uma revisão bibliográfica, onde são revistos conceitos de morfologia de mistura de polímeros, assim como os fatores que influenciam a morfologia. Na revisão bibliográfica, o efeito da adição de compatibilizantes na morfologia é também discutido. Por fim conceitos sobre evolução de morfologia durante o processamento (quebra e coalescência de gotas) são abordados. A terceira parte deste trabalho apresenta os objetivos específicos do trabalho. Os procedimentos experimentais são apresentados na quarta parte e os resultados apresentados em seguida.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Tipos de Morfologias de Blendas Poliméricas

O conhecimento do tipo de morfologia que uma blenda polimérica de polímeros imiscíveis apresenta, é fundamental para definir que tipos de aplicação a blenda poderá ter. As misturas de polímeros amorfos e semicristalinos podem

apresentar vários tipos diferentes de morfologia, como lamelar, fibrilar, e dispersão de gotas em uma matriz. A morfologia lamelar é aquela em que as fases do polímero estão dispostas de maneira intercalada, em forma de laminas. Este tipo de morfologia é muito interessante quando se deseja o uso em embalagens [Lohfink e Kamal 1993]. Já a morfologia fibrilar, apresenta fibras das fases poliméricas direcionadas no sentido de onde houve um escoamento forçado. Este tipo de morfologia é muito comum em misturas de polímeros extrudados. Um exemplo de morfologia fibrilar, obtida neste trabalho, é mostrado na Figura 1. Trata-se de uma blenda de Poliestireno (10%) e Polipropileno (90%), obtida numa extrusora de rosca dupla:

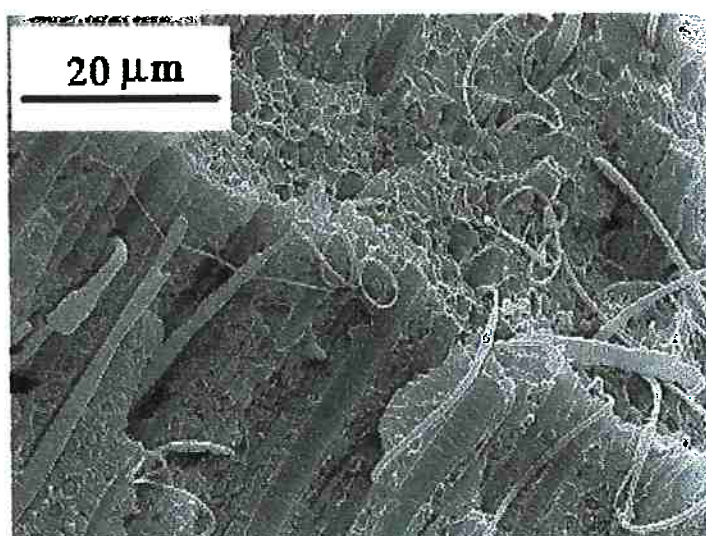


Figura1: Morfologia fibrilar de uma blenda Polipropileno (PP) e Poliestireno (PS). Aumento 1100X.

A morfologia de dispersão de gotas apresenta gotas de uma fase dispersa em uma matriz. As blendas poliméricas com este tipo de morfologia são utilizadas em produtos onde há exigência a resistência mecânica. Por exemplo, a fim de aumentar a tenacidade de polímeros frágeis como o poliestireno (PS) ou o poli (metacrilato de metila) (PMMA), utiliza-se a dispersão de gotas de um elastômero numa matriz destes polímeros [Ometto e Souza 1997].

Um exemplo de morfologia de dispersão de gotas, obtida neste trabalho, pode ser visto na Figura 2. Trata-se de uma blenda de PP (99%) e PS (1%), obtida através de prensagem a quente (200 °C) durante 25 minutos.

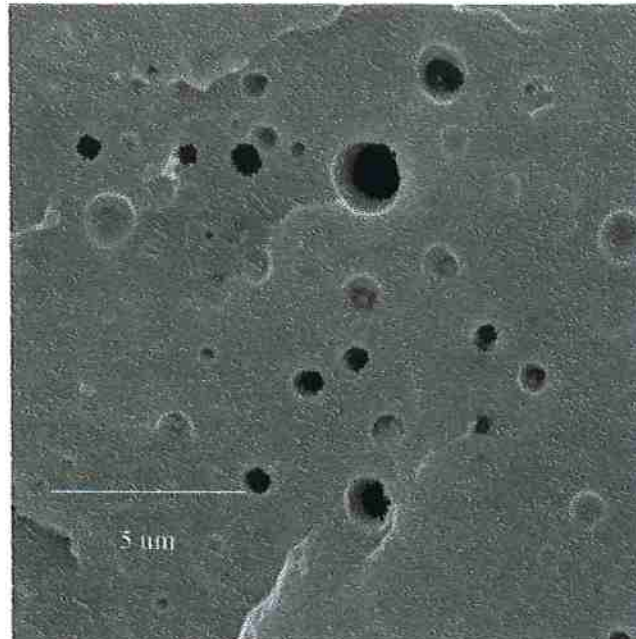


Figura 2: Morfologia de uma blenda de Polipropileno (PP) e Poliestireno (PS), onde a fase dispersa (PS) foi eliminada através de dissolução com acetato de etila. Aumento 4000X.

2.2 Fatores que Influem na Morfologia de Blendas Poliméricas

Segundo Demarquette [1994], a morfologia de blendas poliméricas depende principalmente de quatro fatores:

- Miscibilidade e compatibilidade dos polímeros formadores da blenda;
- Propriedades reológicas dos componentes da blenda;
- Condições de processamento da blenda;
- Composição da blenda polimérica.

A seguir serão explicadas estas influências.

2.2.1 Miscibilidade e compatibilidade dos polímeros formadores da blenda

Como já foi dito, a grande maioria dos polímeros é imiscível termodinamicamente e forma, quando misturados, um produto heterogêneo, ou seja, um material que apresenta duas ou mais fases distintas separadas por fronteiras definidas. A miscibilidade de polímeros apenas é possível quando existe uma forte interação entre as moléculas dos polímeros misturados.

Isto pode ser explicado lembrando-se que a miscibilidade de dois polímeros A e B pode ser prevista através da energia livre de Gibbs de mistura que pode ser escrita como:

$$\Delta G_{\text{mis}} = G_A + G_B - (G_{A+B}) \quad (1)$$

Onde G_A e G_B são as energias livres de A e B quando em fases separadas e G_{A+B} é a energia livre para o sistema misturado.

A expressão de energia livre de Gibbs pode ser escrita também, como:

$$\Delta G_{\text{mis}} = \Delta H_{\text{mis}} - T \Delta S_{\text{mis}} \quad (2)$$

Onde: ΔG_{mis} é a energia livre de formação da mistura;

ΔH_{mis} é a entalpia de formação da mistura;

ΔS_{mis} é a entropia de formação da mistura e

T é a temperatura absoluta (em K).

Quando ΔG_{mis} é negativa, os dois polímeros serão miscíveis, caso contrário estes polímeros são imiscíveis. A miscibilidade de dois polímeros é muito difícil de ocorrer porque o termo ΔH_{mis} possui geralmente um valor positivo, enquanto que ΔS_{mis} possui geralmente um valor muito baixo, já que ΔS_{mis} é proporcional ao inverso da massa molar (M_n) que é muito grande para polímeros. Logo o valor da energia livre de Gibbs é quase sempre positivo pois é muito dependente do termo ΔH_{mis} [Utracki 1990].

Como já foi mencionado acima, os polímeros são raramente miscíveis termodinamicamente. Entretanto, uma “certa miscibilidade” (compatibilidade) entre os componentes que formam uma blenda é desejável.

A fim de melhorar a compatibilidade entre os componentes de uma blenda polimérica é possível: 1) adicionar um copolímero em bloco ou grafitizado (compatibilizante) na blenda ou 2) funcionalizar um dos polímeros ou ambos polímeros formadores da blenda. Se um copolímero contendo segmentos capazes de uma interação específica ou de uma reação química com um dos componentes da blenda é adicionado a mistura, o copolímero concentra-se na interface e tem um papel de agente tensoativo, ou seja, diminui a tensão interfacial, tornando a dispersão mais eficiente. A funcionalização consiste na modificação química de um dos componentes da blenda. Por exemplo, um agrupamento funcional, capaz de reagir quimicamente com um dos polímeros, pode ser enxertado na espinha dorsal do outro polímero. Esta reação química que ocorre na interface torna os polímeros formadores da blenda, compatíveis.

A compatibilização das blendas tem seis importantes consequências que as tornam desejável: 1)Melhora as propriedades mecânicas; 2)Emulsifica a blenda; 3)Melhora a adesão entre as fases; 4) Diminui a tensão interfacial; 5) Reduz a coalescência; e 6) Estabiliza a morfologia. A seguir estas consequências são explicadas com mais detalhes, através de exemplos obtidos na literatura.

1) Melhora das propriedades mecânicas

É bem conhecido que a compatibilização melhora as propriedades mecânicas da blenda. Como exemplo podemos citar o trabalho realizado por Lester e Hope (1987) que estudaram a influência da adição de compatibilizantes no alongamento total em blendas contendo 85% em massa de HDPE (Polietileno de Alta Densidade) e 15 % de poliamidas ou poliésteres. Os resultados desta pesquisa são apresentados na Tabela 1 abaixo. Nesta tabela, pode ser visto que o diâmetro máximo da fase dispersa (d_{max}) diminuiu com o aumento da concentração de compatibilizante, e que o alongamento total (ϵ_B) foi melhorado quando se adicionou compatibilizante.

Compatibilizante	Nylon 6		Nylon 6-6		Nylon6-3T		PET	
(%)	$d_{max}(\mu m)$	$\epsilon_B(\%)$	$d_{max}(\mu m)$	$\epsilon_B(\%)$	$d_{max}(\mu m)$	$\epsilon_B(\%)$	$d_{max}(\mu m)$	$\epsilon_B(\%)$
0	60	20	100	10	15	220	65	10
0.1	5	40	13	15	6	600	15	320
2	5	130	2	65	10	740	20	>800
5	5	110	6	65	4	300	20	400

Tabela 1: Melhora da deformação máxima de ruptura em função do aumento de concentração de compatibilizante, para blendas de PEHD e diferentes polímeros.

2) Emulsificação

Quando um compatibilizante é adicionado a uma blenda polimérica, o tamanho da fase dispersa é reduzido. Esta redução de tamanho é maior quanto maior for a concentração de compatibilizante na blenda. Porém esta redução de tamanho não ocorre mais a partir de uma certa concentração crítica de compatibilizante. A curva que relaciona o diâmetro da fase dispersa em função da concentração de compatibilizante adicionado na blenda permite uma avaliação da eficácia da compatibilização. Ela é chamada de curva de emulsão. A sua forma depende muito do tipo de compatibilizante utilizado. Favis (1994), mostrou que a concentração crítica de compatibilizante para a qual o diâmetro da fase dispersa não diminui mais, corresponde a um recobrimento total da superfície da fase dispersa.

3) Melhora da adesão entre as fases

O problema de falta de adesão na interface entre os polímeros que formam uma blenda é crítico, pois as propriedades das blendas imiscíveis são muito inferiores as previstas pelas leis de mistura, devido a esta falta de adesão. A adição de compatibilizantes pode ser uma solução para este problema. Quando

um compatibilizante é adicionado a uma blenda, a tensão interfacial entre os polímeros formadores da blenda diminui (vide abaixo), portanto o trabalho de adesão entre as duas fases, mostrado na equação (3), aumenta.

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (3)$$

Onde, W_{AB} é o trabalho de adesão, γ_A é a tensão superficial de A, γ_B é a tensão superficial de B, e γ_{AB} é a tensão interfacial entre A e B.

Devido a melhora da adesão com a adição de compatibilizantes, problemas de descolamento na interface entre os dois polímeros formadores da blenda podem ser evitados. Se uma blenda, com morfologia de dispersão de gotas de A com B formada por um polímero A que possui uma concentração volumétrica maior que o polímero B não é compatibilizada haverá deslocamento da superfície. A melhora da adesão também melhora a homogeneidade na transferência de tensões mecânicas, diminuindo as concentrações de tensão que são prejudiciais às propriedades mecânicas.

4) Diminuição da tensão interfacial

Como foi visto acima, a tensão interfacial é um parâmetro chave na melhora de adesão entre as fases da blenda polimérica. Foi observado que o valor da tensão interfacial inicialmente diminui com o aumento da concentração de compatibilizantes, até que o seu valor atinge um valor mínimo e se estabiliza.

Um exemplo de diminuição de tensão interfacial em uma blenda de PP e PS, compatibilizada com SEBS, pode ser visto na figura 3 [Macaúbas 1999]. Observa-se a queda acentuada da tensão interfacial até uma concentração crítica de SEBS, quando a tensão interfacial atinge um valor de saturação.

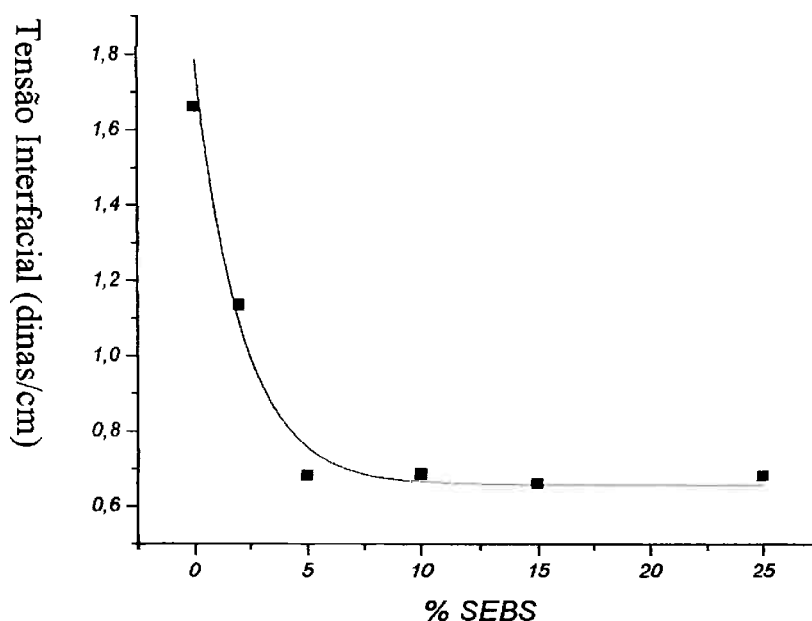


Figura 3: Valores obtidos por Macaúbas (1999), para tensão interfacial em função da concentração de compatibilizante SEBS da blenda PP/PS.

5) Redução da coalescência

A coalescência de gotas é o fenômeno onde duas gotas menores formam uma única gota maior quando estão em contato. Foi mostrado na literatura que se um copolímero é adicionado numa blenda a coalescência diminui [Scott e Makosco 1995]. Esta redução de coalescência é devida a um fenômeno de repulsão que ocorre entre as moléculas do compatibilizante, localizadas na interface da fase dispersa. Esta repulsão faz com que as gotas não consigam aproximar-se umas das outras impedindo que estas gotas juntem-se. Em particular, Cigana *et. Al* (1996), estudaram o efeito de redução de coalescência. No estudo, os autores mostraram que quanto maior a fração volumétrica da fase dispersa, maior era o diâmetro médio das partículas, porém quando era adicionado compatibilizante, o diâmetro das partículas da fase dispersa cresciam com menos intensidade do que sem compatibilizante. O conceito de coalescência é revisto neste trabalho, mais adiante, no item microreologia.

6) Estabilização da morfologia

Observou-se que a adição de compatibilizantes a blenda polimérica trazia uma estabilidade à morfologia desta blenda, no sentido de não permitir a evolução desta morfologia. Como já foi visto a adição de compatibilizantes diminui a tendência de haver coalescência. Além disso, se a morfologia for fibrilar a adição de compatibilizante adia a quebra de fibras em gotas, ou mesmo a retração de fibras. Tomotika (1935) calculou o tempo de quebra de uma fibra de um líquido newtoniano viscoso inserida em outro líquido newtoniano. Ele mostrou que este tempo de quebra era inversamente proporcional à tensão interfacial entre a fibra e a matriz. Assim quanto menor for a tensão interfacial, maior será o tempo de quebra, ou seja, mais estáveis serão as fibras. A teoria de quebra de fibras é revista no item microreologia com mais detalhes.

2.2.2 Influência da Reologia na Morfologia

Reologia é a ciência que estuda as deformações dos materiais quando tensões são aplicadas a eles.

A morfologia de uma blenda é afetada pelas propriedades reológicas de seus componentes. Isto pode ser facilmente entendido se considerarmos o caso de uma gota isolada. Quando uma gota de um fluido é submetida a um cisalhamento, a forma de equilíbrio desta gota, resulta da ação de duas forças: Uma força de arraste que tende a deformar a gota, e que é proporcional a $\eta \dot{\gamma}$ (onde η é a viscosidade da gota, e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento na qual ela é submetida) e uma força proporcional a tensão interfacial que tende a deixar a gota esférica.

Quando se trata de uma blenda polimérica que possui morfologia de dispersão de gotas, foi mostrado que o diâmetro da fase dispersa é diretamente proporcional a razão de viscosidades entre fase matriz e fase dispersa [Wu 1987]. O valor deste diâmetro chega num valor mínimo quando a razão de viscosidades é igual a um.

2.2.3 Influência do Processamento na Morfologia

O modo como os polímeros constituintes da blenda são misturados, influi diretamente na morfologia resultante da blenda, e isto é devido ao tipo de fluxo ao qual o material é submetido durante o processamento. Quando os polímeros são extrudados, por exemplo, existe uma tendência de formação de fibras, devido ao fluxo extensional. A morfologia resultante será a fibrilar. Se a extrusora utilizada for uma extrusora de rosca dupla, então provavelmente a morfologia resultante será a fibrilar, porém, mais fina e mais uniforme.

Se esta mistura for realizada em um misturador estático, a morfologia resultante poderá ser a de dispersão de gotas. Outro modo de se obter uma morfologia de dispersão de gotas é através do recozimento de blendas com morfologia fibrilar. Durante o recozimento, a blenda de morfologia fibrilar é aquecida durante um certo tempo, a uma temperatura suficientemente alta para que ocorra o derretimento do material. Durante este tempo ocorre o fenômeno de quebra e coalescência de gotas. Estes dois fenômenos resultam numa morfologia de dispersão de gotas.

2.2.4 Influência da Composição na Morfologia

O efeito da composição da mistura afeta diretamente a morfologia final da blenda polimérica. No caso de blendas poliméricas binárias, podemos ter três tipos de morfologias de acordo com a composição da blenda. Se a composição de uma blenda formada pelos polímeros A e B, for pobre em A, a morfologia resultante será a de dispersão de gotas de A em B. Já se a composição da blenda for pobre em B, ocorrerá uma inversão de fase, e a morfologia será a de dispersão de gotas de B em A. Se esta composição for intermediária, com, por exemplo, uma composição entre 40 e 60 % de A, a morfologia será lamelar (que possui propriedades de impermeabilidade excelentes).

2.3 Microreologia

2.3.1 Introdução

Como já foi visto, a morfologia resultante das blendas poliméricas depende fortemente dos fluxos nos quais o material é submetido. Desta forma o estudo da evolução da morfologia de uma blenda sob fluxo controlado é muito importante. Este tipo de estudo é chamado microreologia. Os primeiros estudos sobre evolução de morfologia sob fluxo controlado foram da evolução de uma gota de um fluido newtoniano imerso dentro de outro fluido newtoniano, quando submetido a um cisalhamento. Este estudo é mostrado no item 2.3.2. Este estudo foi generalizado para blendas poliméricas. Esta generalização é mostrada no item 2.3.3 deste trabalho. Outros estudos foram publicados sobre a quebra de fibras em gotas. Eles são discutidos no item 2.3.4 do trabalho. Também a morfologia pode ser alterada por coalescência de gotas pequenas em gotas grandes. Isto será revisto no item 2.3.5. Por fim um exemplo experimental de evolução de morfologia é apresentado.

2.3.2 Evolução da Forma de uma Gota

As gotas de um fluido Newtoniano, imersas em outro líquido Newtoniano, tendem a ser esféricas já que esta forma é a mais estável, se os dois líquidos não são submetidos a forças externas. Quando uma gota de um fluido newtoniano imersa em outro fluido newtoniano é submetido a cisalhamento, a deformação (D) desta gota é dada por:

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (4)$$

onde L e B são definidos na Figura 4:

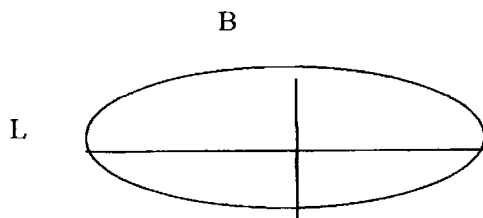


Figura 4: Definição de L e B.

Durante o cisalhamento, a gota está submetida a duas forças: Uma força de cisalhamento proporcional a $\eta_2 \dot{\gamma}$, onde η_2 é a viscosidade da matriz e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, e uma força de tensão interfacial proporcional a $\frac{\sigma}{d}$, onde σ é a tensão interfacial entre os dois materiais, e d é o raio de curvatura da gota. A partir deste balanço de forças, Taylor (1934) calculou que:

$$D = \frac{L - B}{L + B} = \frac{19 \cdot \lambda + 16}{16 \cdot \lambda + 16} \cdot We \quad (5)$$

Onde λ é a razão de viscosidades entre a matriz e a fase dispersa, e We é o número de capilaridade, ou número de Weber definido por:

$$We = \eta_2 \dot{\gamma} \frac{d}{\sigma} \quad (6)$$

Onde todos os símbolos já foram definidos anteriormente.

Se $D \geq 0.5$, a gota é quebrada pelo fluxo; isto corresponde a forças viscosas de cisalhamento, que são maiores do que as forças de tensão interfacial.

A análise do balanço de forças mostra que o cisalhamento alonga a gota e a tensão interfacial freia o alongamento, portanto quanto maior for a viscosidade da matriz, mais fácil é quebrar a gota. Esta análise mostra também que as gotas maiores quebram-se mais facilmente que as gotas menores.

2.3.3 Generalização

As descobertas, da maioria das investigações realizadas sobre quebras de gotas, podem ser generalizadas como é mostrado na Figura 5. Este gráfico mostra a relação entre o número de capilaridade, para uma deformação crítica ($D=0.5$), como função da razão de viscosidades λ para diferentes tipos de fluxos, obtida por Wu (1987). Para valores de (We, λ) , abaixo da curva, as gotas são deformadas pelo fluxo, mas não são quebradas em gotas menores; para valores (We, λ) acima da curva, as gotas são quebradas pelo fluxo. Analisando a Figura 5, pode ser visto que no caso de fluxo de cisalhamento de 2 fluidos newtonianos, será muito difícil haver quebra de gotas se $\lambda > 4$. Também pode ser visto que um fluxo elongacional é muito eficiente para quebrar gotas.

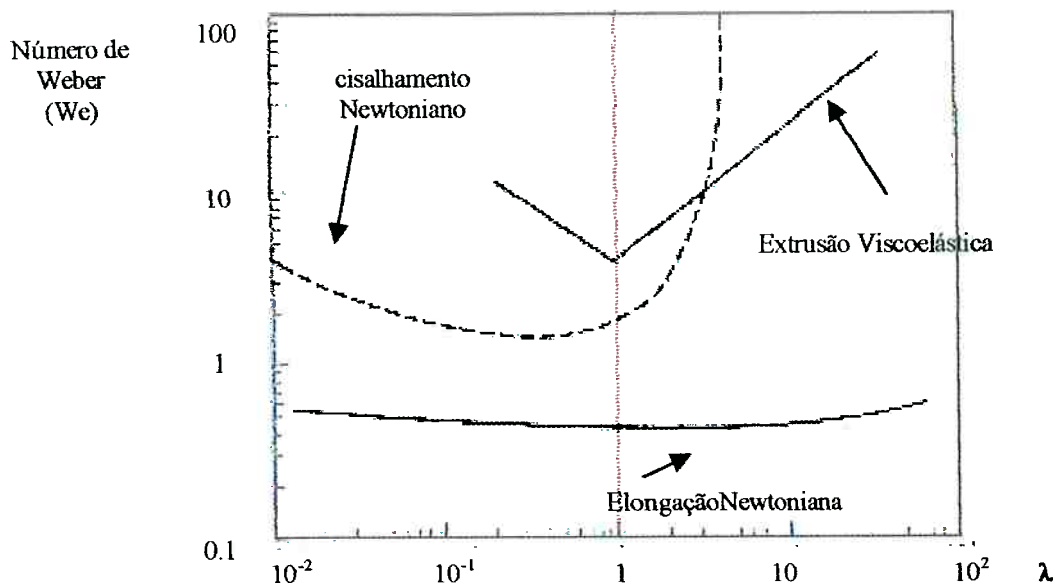


Figura 5: Relação entre número de capilaridade (We) e razão de viscosidades (λ).

2.3.4 Quebra de fibras

Quando uma fibra de um fluido, inserida em um polímero, e seu comprimento é pelo menos maior que 40 vezes o seu diâmetro, a fibra sofre deformações senoidais até quebrar-se em gotas. A Figura 6 ilustra como seriam estes distúrbios. Existe uma relação analítica complexa que relaciona a amplitude das deformações com η_0 , viscosidade de cisalhamento zero das duas fases, e a tensão interfacial entre as duas fases.

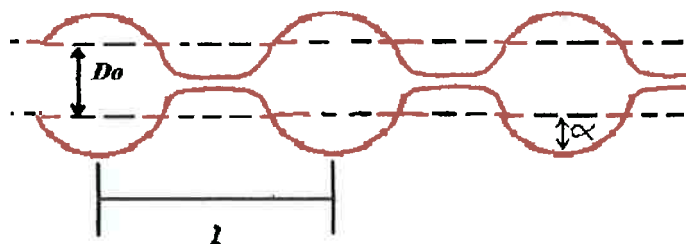


Figura 6, mostrando um esquema de como são as distorções senoidais em uma fibra.

Tomotika (1935) calculou que a amplitude da distorção cresceria exponencialmente com o tempo conforme a equação (7):

$$\alpha = \alpha_o \cdot e^{q \cdot t} \quad (7)$$

Onde α é a amplitude da distorção, α_o é a distorção inicial ($t=0$), t é o tempo, e q é a razão de crescimento, dado por:

$$q = \frac{\sigma}{2 \cdot \eta_2 \cdot R_o} \cdot \Omega(x, \lambda) \quad (8)$$

Onde σ é a tensão interfacial entre gota e matriz, η_2 é a viscosidade da matriz, R_o é o raio inicial da fibra, e Ω é uma função tabelada (função de Tomotika), que depende do comprimento de onda da distorção e da razão de viscosidades λ , e χ (número de onda) é dado por:

$$x = \frac{2\pi R_o}{l} \quad (9)$$

Tomotika calculou então o tempo de quebra da fibra que acontecia quando α igualava-se ao Raio médio da fibra:

$$T_b = \frac{\eta_2 \cdot R_o}{\sigma \cdot \Omega_{\max}} \cdot \ln\left(\frac{1,39 \cdot \sigma \cdot R_o}{k \cdot T}\right) \quad (10)$$

Pode ser visto que T_b é inversamente proporcional a σ . Portanto uma blenda compatibilizada para qual σ é diminuída com a adição de compatibilizante, terá sua morfologia estabilizada.

2.3.5 Coalescência

A coalescência de gotas é o fenômeno onde duas gotas menores formam uma única gota maior quando estão em contato. Deste modo a concentração da fase dispersa é muito importante na determinação da morfologia final da blenda já que quanto maior a concentração de gotas na blenda, maior será a probabilidade destas gotas se encontrarem. O fenômeno de coalescência depende também, essencialmente da natureza da interface das gotas[Sundararaj e Macosko 1995].

2.3.6 Exemplo típico

Um exemplo de quebra e coalescência de gotas, obtidas neste trabalho, pode ser visto na Figura 7. Nesta figura pode-se ver gotas de Poliestireno (PS) imersas numa matriz de Polipropileno (PP). Inicialmente a morfologia desta blenda era fibrilar, resultado do processamento em uma extrusora de rosca dupla. Após sofrer recozimento estas fibras quebram-se em gotas menores devido a sua instabilidade.

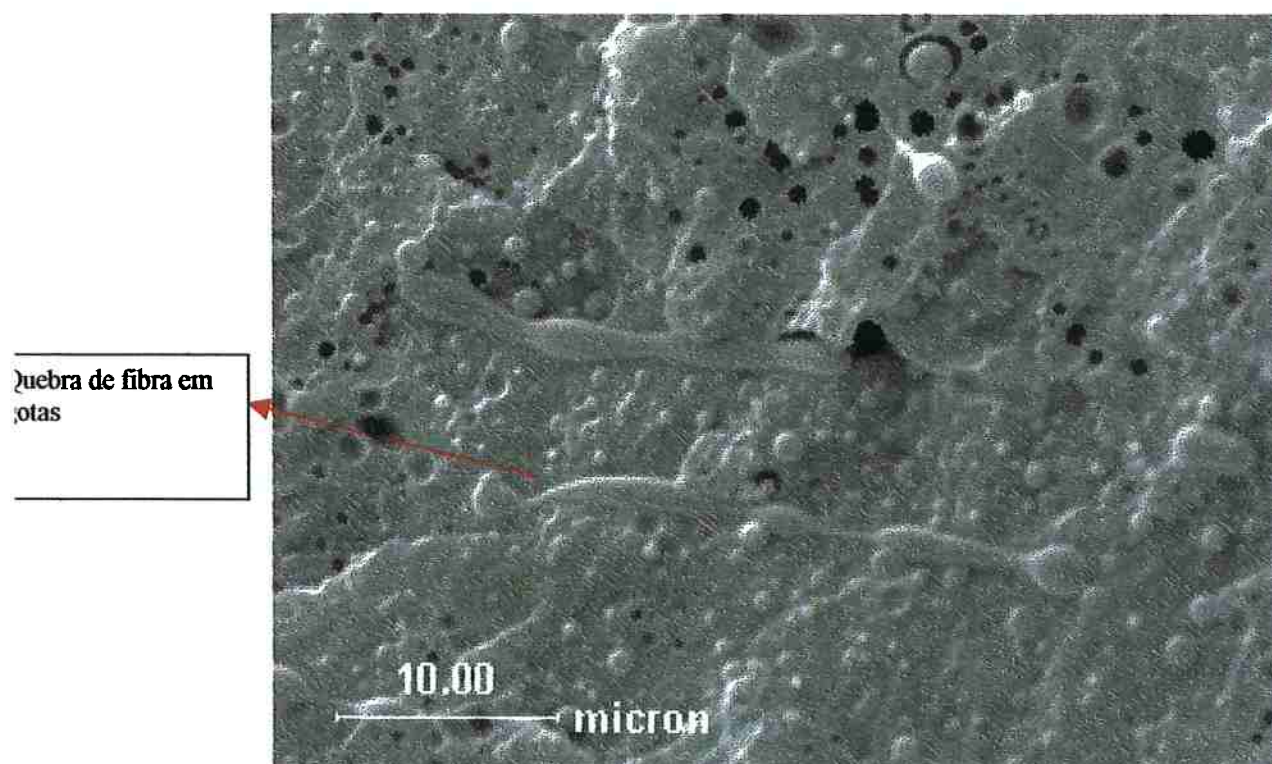


Figura 7: Quebra de partículas de poliestireno (PS) em gotas dispersas em uma matriz de polipropileno (PP). Aumento 2000X.

3. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

a-) Determinação de curvas de emulsão para blendas PP/PS, compatibilizadas com o copolímero tribloco SEBS, e comparação dos resultados com dados disponíveis na literatura.

b-) Familiarização com o conceito de morfologia de blendas poliméricas e estudo da evolução da morfologia de blendas PP/PS compatibilizadas com SEBS tratadas termicamente. Determinação da influência da coalescência sobre a morfologia destas blendas.

4. MATERIAIS UTILIZADOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 Preparação das blendas

Neste trabalho foram utilizados Polipropileno (PP) e Poliestireno (PS) comerciais. O compatibilizante utilizado foi o copolímero tribloco estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS). Os polímeros utilizados neste trabalho, e suas propriedades são apresentados na Tabela 2 e na Tabela 3:

Tabela 2: Homopolímeros utilizados no trabalho

Polímero	Massa Molecular (Mw) (g/mol)	Índice de Fluidez (g/10min)	Fornecedor	Polidispersidade (Mw/Mn)
PS	228.000	2,2	BASF	2,5
PP	500.000	1,5	Polibrasil	2,47

Tabela 3: Copolímero utilizado neste trabalho

Compatibilizante	Estrutura	%Estireno (massa)	Origem
SEBS	Copolímero Linear (S-E/B-S)	30	Shell Química

Foi estudado o efeito da compatibilização em blendas 90/10, 95/5 e 99/01 a fim de poder-se dissociar o efeito do compatibilizante como agente emulsificante e como “impedidor” de coalescência. No caso da blenda 90/10, o compatibilizante serviria como emulsificador, e diminuiria a coalescência. No caso da blenda 99/1, devido a baixa porcentagem da fase dispersa não há coalescência, portanto o compatibilizante possui apenas papel de agente emulsificante.

As composições das blendas utilizadas neste trabalho para a obtenção de curvas de emulsão são apresentadas na Tabela 4. A porcentagem de SEBS fornecida, é dada em relação à fase dispersa:

Tabela 4: Composições das blendas utilizadas neste trabalho na obtenção de curvas emulsão.

Blenda	%PP	%PS	%SEBS
95/5	95	5	0
95/5/2	95	5	2
95/5/5	95	5	5
95/5/7	95	5	7
95/5/15	95	5	15
95/5/25	95	5	25
99/01	99	1	0
99/01/2	99	1	2
99/01/5	99	1	5
99/01/7	99	1	7
99/01/15	99	1	15
99/01/25	99	1	25

As composições das blendas utilizadas neste trabalho para quantificação da coalescência são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: composições das blendas utilizadas na quantificação de coalescência

Blenda	%PP	%PS	%SEBS
90/10	90	10	0
90/10/5	90	10	5
90/10/15	90	10	15
90/10/25	90	10	25
99/01	99	1	0
99/01/5	99	1	5
99/01/15	99	1	15
99/01/25	99	1	25

A mistura dos polímeros foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa), numa extrusora de rosca dupla da marca Werner & Pleiderer, modelo ZSK-30. As condições de processamento podem ser vistas na Tabela 6. A mistura dos polímeros foi realizada em duas etapas: Na primeira etapa eram misturados os homopolímeros (PP e PS). Os polímeros em forma de grânulos eram colocados ao mesmo tempo e na proporção desejada no funil alimentador de uma extrusora. Assim eles eram extrudados ao mesmo tempo e a mistura entre o PP e o PS era obtida. Na segunda etapa extrudava-se o copolímero SEBS com a mistura anterior (ambos em forma de grânulos), obtendo-se as blendas desejadas.

A blenda de 90% PP e 10% de PS utilizada no trabalho, já havia sido preparada, sob as mesmas condições descritas na Tabela 6, pelo aluno Paulo Henrique Pierin Macaúbas em seu trabalho de mestrado e foi gentilmente cedida para este trabalho.

Tabela 6: Condições de extrusão das blendas.

	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Perfil de Temperaturas (°C)	200	205	210	210	220	210
L/D	35					
Diâmetro da rosca	30 mm					
Sentido da rosca	Roscas em co-rotação					
Rotação da rosca	115 rpm					

4.2 Caracterização da morfologia

4.2.1 Procedimentos Experimentais

Para observação da morfologia foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca "Cambridge" modelo "Stereoscan" 240 disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, e foi necessária uma preparação prévia das amostras.

As amostras utilizadas foram primeiramente tratadas a quente (recozimento), com ou sem prensagem (vide condições de tratamento térmico no anexo I).

Para observações morfológicas, as amostras foram mergulhadas em nitrogênio líquido e foram fraturadas à temperatura criogênica. A fratura é necessária para que a fase dispersa possa ser vista e quantificada através das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura. Além disso, a fratura deve ser feita em temperaturas criogênicas para que a amostra sofra o mínimo de deformação possível.

Para que as imagens realizadas no MEV tivessem um bom contraste entre a fase dispersa e a matriz, as amostras fraturadas passaram por uma etapa de dissolução da fase dispersa em acetato de etila. Este solvente dissolve apenas o PS, enquanto que a matriz de PP fica intacta [Macaúbas, 1999].

Por fim as amostras foram recobertas com ouro, num “sputter coater” da marca “Balzers” também disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, para que tivessem a condutividade elétrica necessária para a observação no MEV.

As imagens obtidas, após sofrerem as modificações de contraste necessárias, foram analisadas por um software específico “Global Image” disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, capaz de localizar e quantificar a fase dispersa. A modificação de contraste das fotos visa separar as gotas de fase dispersa da matriz através de distinção de cores (por exemplo preto para gotas e branco para matriz). Na análise quantitativa da morfologia foi utilizada a correção de Saltikov como mostrado no item a seguir.

4.2.2 Correção estatística de Saltykov para determinação do tamanho da fase dispersa

Através de uma imagem bidimensional, como uma fotografia obtida num MEV, pode-se determinar a concentração de partículas dispersas por unidade de volume de uma amostra. A correção de Saltykov leva em conta que uma partícula

nem sempre é quebrada no seu diâmetro, além da distribuição destas partículas poder ser polidispersa.

Para a correção de Saltykov, utilizam-se os seguintes passos:

1. Primeiramente faz-se uma separação dos tamanhos dos diâmetros de todas as gotas obtidas (de todas as fotos); elas são então ordenadas crescentemente numa planilha.
2. Após isto, determinam-se intervalos de diâmetros de acordo com valores tabelados (Vide tabela 8, terceira coluna), que separam os tamanhos de acordo com a relação $A/A_{\max}$, (área/ área máxima de gota da fase dispersa) que deve ter um valor dentro de um intervalo tabelado. Estas classes de diâmetros são baseadas numa escala logarítmica.

Tabela 8: Intervalos de diâmetros e correspondentes áreas relativas para uma partícula esférica, para a correção de Saltykov.

Group number	Relative section diameters, $d/d_{\max}$	Relative section areas, $A/A_{\max}$	Percent of sections per unit area, N_A
1	1.0000	1.0000–0.6310	60.749
2	0.7943	0.6310–0.3981	16.833
3	0.6310	0.3981–0.2512	8.952
4	0.5012	0.2512–0.1585	5.200
5	0.3981	0.1585–0.1000	3.134
6	0.3162	0.1000–0.0631	1.926
7	0.2512	0.0631–0.0398	1.195
8	0.1995	0.0398–0.0251	0.747
9	0.1581	0.0251–0.0158	0.469
10	0.1259	0.0158–0.0100	0.294
11	0.1000	0.0100–0.0063	0.185
12	0.0794	0.0063–0.0040	0.117
⋮	⋮	⋮	⋮

3. Com estes intervalos determinados, conta-se o número de partículas existentes em cada intervalo e determina-se N_A , número de partículas por seção, como:

$$N_A = \text{fator tabelado}^* \times A_{\max}$$

(* Obs: O Fator tabelado pode ser visto na tabela 8, segunda coluna)

Então calcula-se N_V , número de partículas por volume de cada intervalo, o qual depende de N_A e dos diâmetros médios de partícula de cada intervalo. E então a soma dos N_V resulta no número de partículas por volume de uma amostra.

4.2.3 Análise das Morfologias

A fim de estudar o efeito da adição de compatibilizantes nas diversas blendas, foram obtidas curvas de emulsão relacionando o diâmetro da fase dispersa em função da concentração de compatibilizante, em amostras obtidas por prensagem a 220 °C, e pressão de 1500 psi, após a extrusão.

Também, a fim de se entender o efeito da coalescência, pellets de blendas foram recozidos numa estufa sob uma atmosfera inerte e a uma temperatura de 220 °C, a 1 atm de pressão. Os tempos de recozimento foram de 25, 45 e 60 minutos.

5. RESULTADOS OBTIDOS

a-) Morfologia Típica

A Figura 8 mostra uma morfologia típica de uma blenda 90/10 após a extrusão, sem sofrer nenhum tratamento. Pode ser observado que a morfologia é do tipo fibrilar e não há gotas de PS imersas na matriz de PP. A Figura 9 apresenta o mesmo tipo de morfologia observado em blendas 99/01. Este tipo de morfologia foi observado para todas as concentrações de PS utilizadas no trabalho, quando não havia nenhum tratamento térmico. Pode ser visto que as fibras da blenda 99/01 são muito mais finas que as de 90/10. Isto é devido a diferença na concentração de PS. Pode ser visto na figura 8 que existe uma falta de adesão clara entre a matriz e a fase dispersa, devido a falta de interação entre os polímeros.

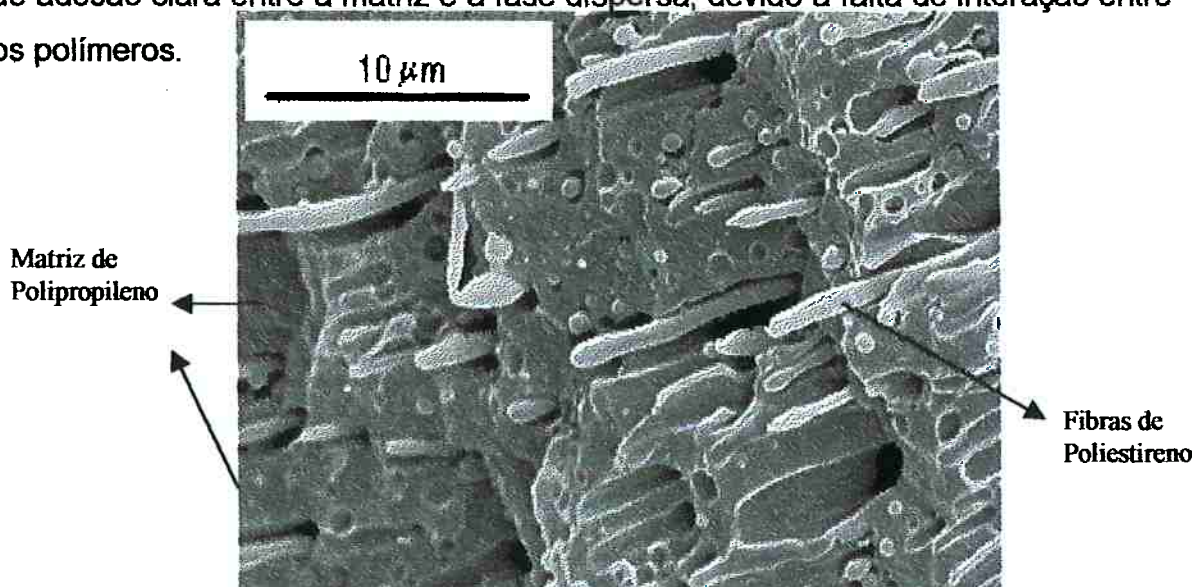


Figura 8: Exemplo típico de Morfologia fibrilar observada para as blendas 90/10 extrudadas e sem recozimento, obtida neste trabalho. Aumento 4000X.

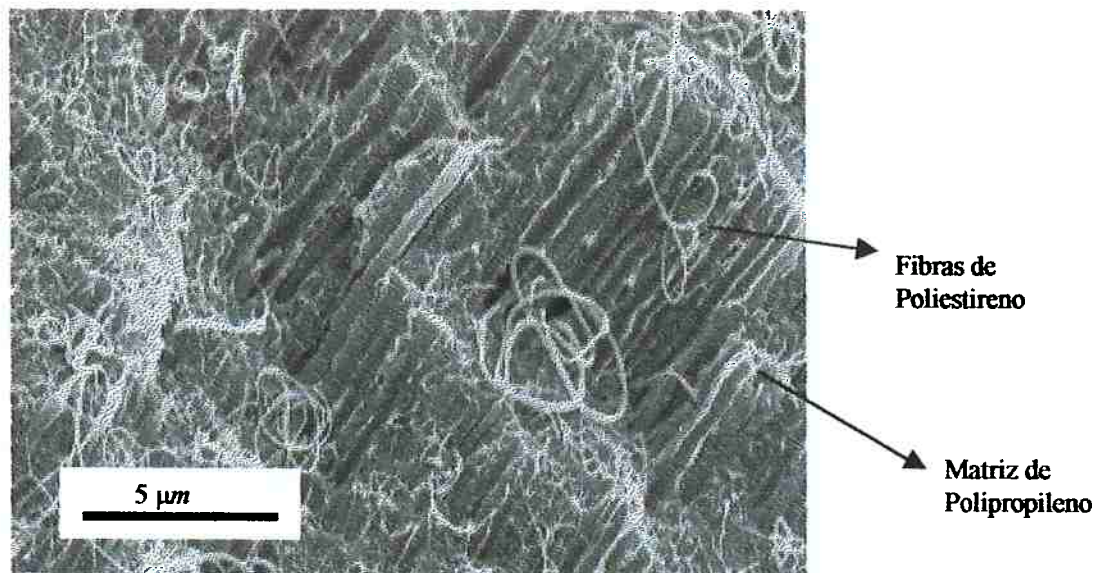


Figura 9: Morfologia fibrilar de uma blenda 99/01 obtida após extrusão. neste trabalho.

As Figuras 10 e 11 mostram respectivamente as morfologias das blendas 90/10 e 90/10/10 após 25 minutos de prensagem. Observou-se que após a prensagem a quente a morfologia obtida foi a de dispersão de gotas para todas as porcentagens de compatibilizante adicionado. Comparando-se as duas imagens, pode ser visto, mesmo com uma análise grosseira, que o diâmetro médio das gotas de PS diminui com o aumento de concentração de compatibilizante SEBS. A Figura 12 mostra a morfologia de uma blenda 99/01, após 25 minutos de prensagem. Nesta imagem pode ser visto uma morfologia de dispersão de gotas e pode ser observado que o tamanho das gotas é menor do que para as blendas que contem 10% de PS, assim como a quantidade de gotas é menor, devido a menor quantidade de PS na mistura.

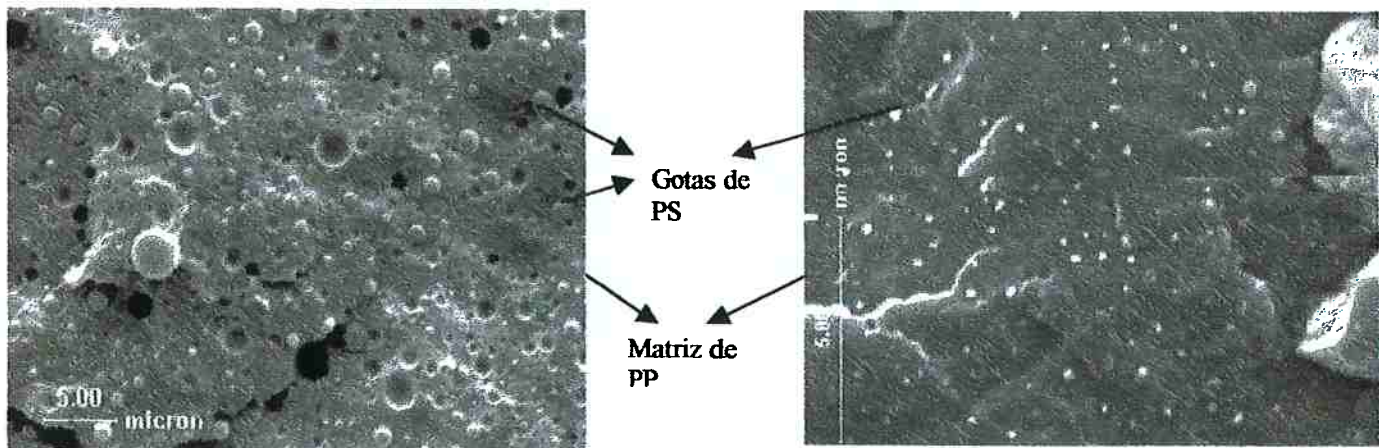


Figura 10: Morfologia de dispersão de gotas de uma blenda 90/10, obtida por prensagem a quente, neste trabalho. Aumento 2000X.

Figura 11: Morfologia de uma blenda 90/10/10, prensada a quente durante 25 minutos, obtida neste trabalho. Aumento 2000X.

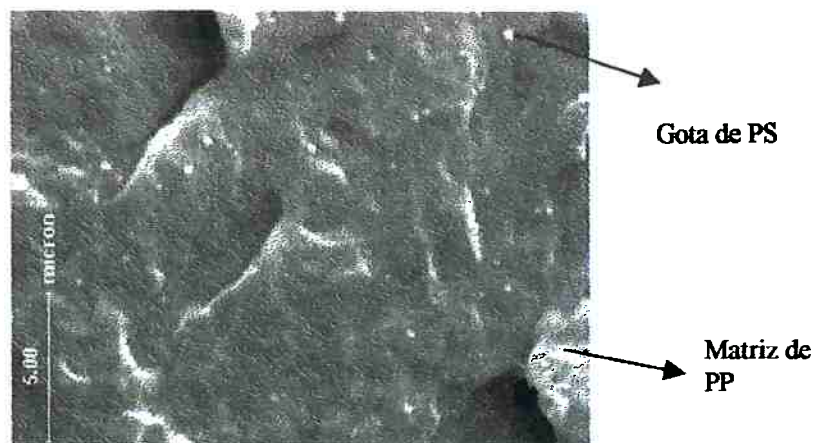


Figura 12: Morfologia de dispersão de gotas de uma blenda 99/1, obtida por prensagem a quente, neste trabalho.

b-) Determinação das Curvas de Emulsão

As curvas de emulsão obtidas são mostradas na Figura 13. As curvas obtidas são comparadas com a curva obtida por Macaúbas[1999] em seu trabalho de mestrado (blenda 90/10, pontos em vermelho no gráfico). As curvas de cada blenda e os valores experimentais de raio médio de partículas dispersas estão mostrados separadamente no anexo I. Pode-se observar em todas as blendas que quanto maior a concentração de compatibilizante menor é o tamanho médio de partículas dispersas e que há um decréscimo do raio até um certo valor crítico de compatibilizante.

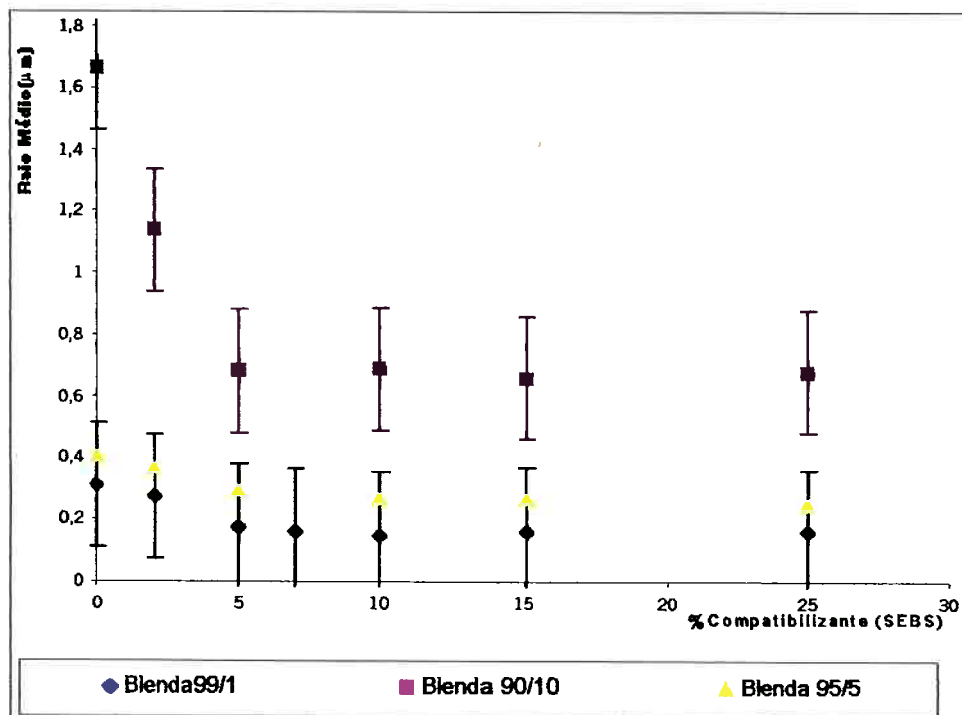


Figura 13: Comparação das curvas de emulsão para blendas de PP e PS.

c-) Estudo da coalescência

A fim de estudar a evolução da morfologia da blenda sem fluxo de material, pellets de blendas com composições já mostradas na Tabela 4, foram recozidos numa estufa sob atmosfera inerte a uma temperatura de 220 °C, durante tempos que foram de 0, 15, 25, 45 e 60 minutos. Depois de resfriadas, as morfologias das amostras foram analisadas. Isto foi feito para as blendas 99/01 e 90/10. Os resultados são mostrados abaixo.

a) Blenda 99% PP e 1% PS:

As blendas 99% PP e 1% PS, após sofrerem o processamento numa extrusora, apresentaram morfologia fibrilar, como foi mostrado na Figura 9.

Após o tratamento na estufa, a morfologia passou de fibrilar para dispersão de gotas, como já foi visto na Figura 11. Analisando-se o diâmetro das gotas de fase dispersa observou-se que a distribuição estatística dos tamanhos de gotas seguia uma curva unimodal. Esta distribuição de diâmetros pode ser vista na Figura 14.

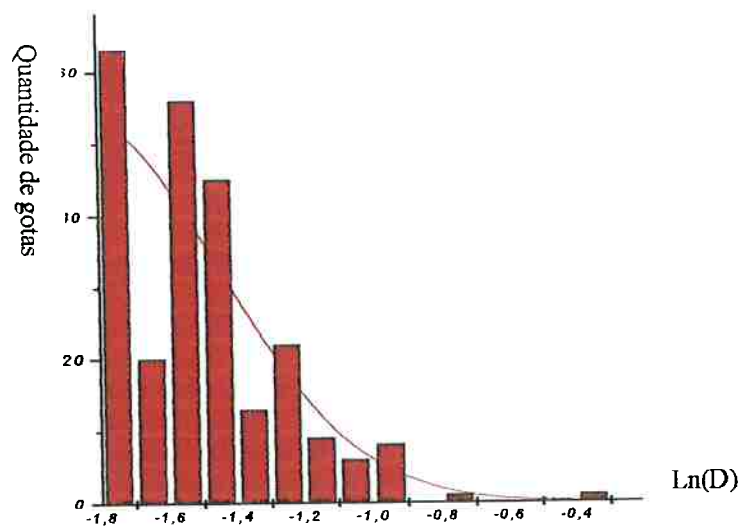


Figura 14: Distribuição unimodal de diâmetro de partículas dispersas para blendas 99/01. O gráfico mostra o número total de partículas contadas em 15 amostras versus o logaritmo neperiano do diâmetro destas gotas.

Após a análise da distribuição dos tamanhos analisou-se como o tamanho da fase dispersa se comportava em função do tempo de recozimento a fim de pode-

se avaliar o efeito da coalescência nas blendas, e observar como a morfologia iria evoluir com o tempo. A Figura 15 mostra o raio da fase dispersa em função do tempo de recozimento, obtido por análise de MEV, para as blendas 99% PP e 1% PS em função do tempo de recozimento na estufa a 220 °C. Pode-se observar que os raios médios praticamente não variaram com o tempo de recozimento. Os valores destes raios podem ser vistos no Anexo II.

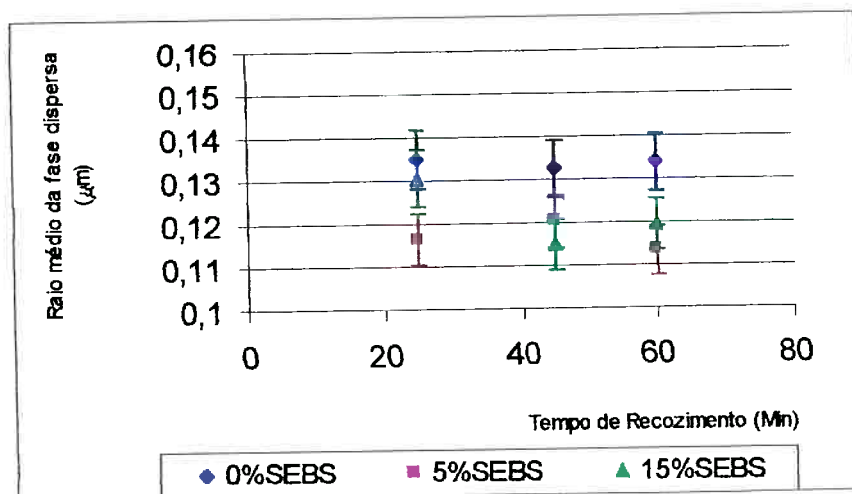


Figura 15: Diâmetros médios da fase dispersa obtidos para blendas de PP e PS recozidas.

b) Blenda 90%PP e 10% PS

As blendas 90% PP e 10% PS, após sofrerem o processamento numa extrusora, apresentaram morfologia fibrilar, como mostrado anteriormente na Figura 8. Após o recozimento na estufa, todas as blendas apresentaram morfologia do tipo dispersão de gotas como mostrado anteriormente nas Figuras 10 e 11.

Analisando-se o diâmetro das gotas de fase dispersa observou-se que a distribuição estatística dos tamanhos de gotas seguia uma curva bimodal, ou seja, existiam dois picos na curva de distribuição de tamanho de fase dispersa. Esta distribuição foi observada para todas as blendas 90% PP e 10% PS, exceto para as blendas com concentrações de 5% e 15% de compatibilizante que apresentaram distribuições unimodais. Um exemplo de distribuição bimodal pode

ser visto na figura 16. Trata-se neste caso de uma blenda PP/PS 90/10, com 10 % de SEBS recozidas durante 45 minutos.

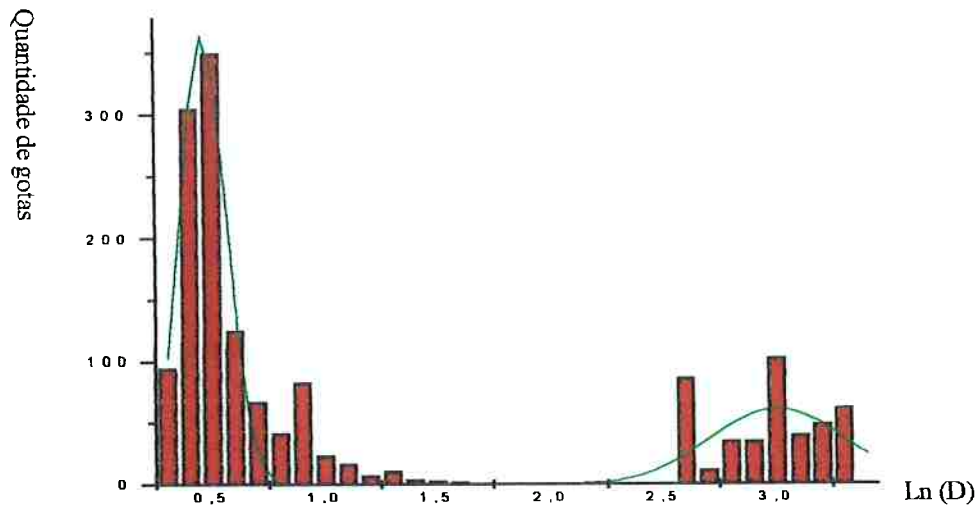


Figura 16: Distribuição Bimodal Típica de tamanhos de gotas dispersas em blendas 90/10, recozidas durante 45 minutos. A figura mostra o número de gotas encontradas num total de 10 amostras analisadas versus o logaritmo neperiano dos diâmetros encontrados.

A Figura 17 mostra o raio médio da fase dispersa obtido por análise de MEV, para as blendas 90% PP e 10% PS em função do tempo de recozimento na estufa a 220 °C. Para estas blendas fez-se uma distinção na análise dos raios já que para a maioria das concentrações de compatibilizante das blendas, estas apresentavam distribuição bimodal do diâmetro. Os valores experimentais dos raios podem ser vistos no anexo II.

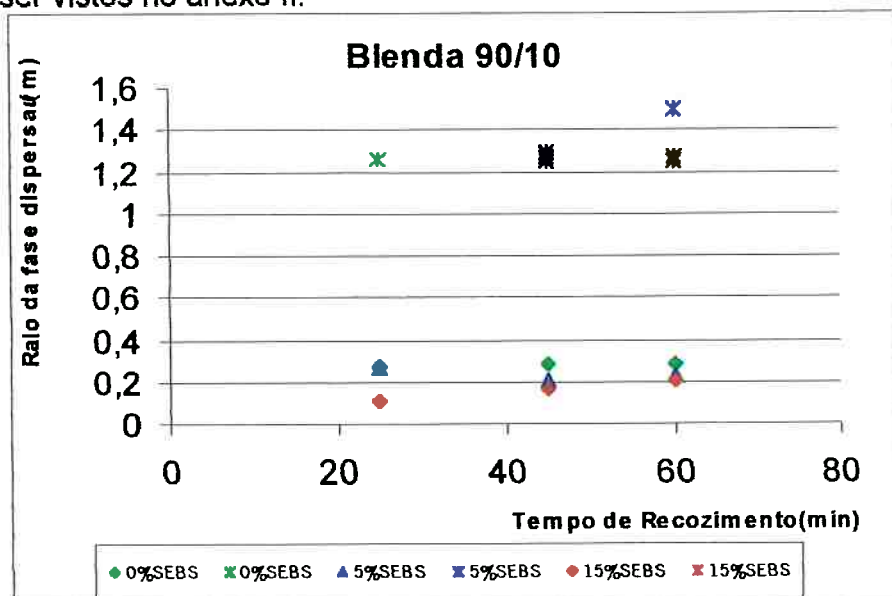


Figura 17: Raio médio obtido para blendas 90/10 recozidas

6. Discussão dos Resultados Conclusões

6.1 Curvas de emulsão

Neste trabalho, a morfologia de blendas PP/PS puras e compatibilizadas com diferentes concentrações de SEBS foram estudadas, a fim de obter-se curvas de emulsão (Figuras 8 e 9). Neste estudo aproximou-se os pontos obtidos, na construção das curvas de emulsão, por curvas de decaimento exponencial. A forma geral das equações que aproximam os pontos a estas curvas é do tipo:

$$R = R_{o2} + A_2 * \exp (-T_2 * c) + A_3 * \exp (-T_3 * c) \quad (11)$$

Onde:

R é o raio calculado da fase dispersa da blenda PP/PS compatibilizada com determinada concentração de PS.

R_{o2} = raio médio da fase dispersa da blenda PP/PS com concentração de SEBS infinita;

A_2 = constante,

A_3 = constante;

T_2 = constante de decaimento exponencial;

T_3 = constante de decaimento exponencial;

c = concentração de SEBS (%)

As equações obtidas de decaimento exponencial das blendas 90/10, 95/05 e 99/01 estão mostradas no Anexo I (Equações 12,13,14 e 15) . A equação da blenda 90/10 é a equação obtida por Macaúbas [1999] em seu trabalho de mestrado (Equação 16). Para o cálculo das constantes utilizou-se o software ORIGIN 4.0, disponível no Laboratório de Polímeros.

Foi constatado através dos gráficos mostrados no anexo I (Figura 18), que a concentração crítica de SEBS está em torno de 10% para ambas concentrações de PS. Esta concentração crítica é a mesma encontrada para a blenda 90/10 obtida por Macaúbas [1999]. Este fato pode indicar que a saturação de compatibilizante na interface das blendas 95/05 e 99/01 pode ocorrer para

concentrações próximas a 10% como nas blendas 90/10. Este fato poderia ser comprovado através de imagens obtidas em Microscópios Eletrônicos de Transmissão (MET).

Pode-se perceber que a redução percentual do tamanho das blendas 90/10 foi maior do que para as blendas 95/05 e 99/01. Este resultado era esperado uma vez que nas blendas 90/10 o compatibilizante tem não apenas o papel de um agente tensoativo como também evita a coalescência entre as gotas de Poliestireno. Já para as blendas 95/05 e 99/01, devido a menor concentração de gotas na matriz, o compatibilizante tem apenas o efeito de agente tensoativo.

É importante ressaltar que o tratamento térmico sofrido pelas blendas 99/01 e 95/05 foi o mesmo que o da blenda 90/10 analisada por Macaúbas [1999], e que a prensagem do material a quente forçava um escoamento do material para fora da prensa, ou seja, era criado um fluxo de material durante a prensagem.

6.2 Estudo da Coalescência

Neste trabalho, estudou-se a evolução da morfologia de blendas poliméricas de PP/PS, recozendo-se blendas extrudadas, numa estufa. A morfologia passou de fibrilar para dispersão de gotas.

a-) Blendas 99/01

Foi observado que o diâmetro da fase dispersa das blendas PP/PS 99/01, com qualquer concentração de compatibilizante utilizada no trabalho, não teve alterações com o aumento do tempo de recozimento, como pode ser observado na Tabela 8 no Anexo II. Este fato é em parte correto já que não era esperado a ocorrência de coalescência nas blendas com baixa concentração de PS.

Observou-se também que o tamanho da fase dispersa é semelhante para as blendas 99/01 com qualquer concentração de compatibilizante. Porém era esperado que o tamanho da fase dispersa fosse menor para as blendas com

maior concentração de SEBS, já que o compatibilizante abaixa a tensão interfacial entre as gotas de PS.

B-) Blendas 90/10

Os tamanhos da fase dispersa da blenda 90/10 apresentaram distribuição bimodal (vide Figura 16), ou seja, haviam dois picos distintos de tamanho de fase dispersa, e portanto, analisou-se os picos separadamente. Os valores obtidos para tamanho de fase dispersa em função do tempo de recozimento e da concentração de compatibilizante podem ser vistos na Tabela 9, no anexo II. Estes valores estão plotados na Figura 17 já mostrada. Pode-se observar que os valores não tiveram alterações quando analisamos os valores dos picos de menor valor em função do tempo (Vide Tabela 9 do Anexo II), para qualquer concentração de compatibilizante. Para os picos de maior valor ocorre o mesmo, apesar da distribuição bimodal, para as blendas com 5% e 15% de compatibilizante não ter sido observada para tempos de recozimento de 25 minutos (não haviam picos de maior tamanho).

O fato de picos com tamanhos maiores terem aparecido com tempos maiores para as blendas com 90/10/5 e 90/10/15 poderia ser explicado pela ocorrência de coalescência entre as gotas de Poliestireno ter ocorrido tardiamente. Isto seria devido à ação do compatibilizante que deixou a morfologia mais estável, mas não evitou a coalescência das gotas no longo prazo.

Outro fato importante observado nos resultados é que o tamanho das gotas foi muito semelhante para todas as blendas. Este fato não está de acordo com a teoria de que o compatibilizante diminui o tamanho médio das gotas, já que as blendas com maior concentração de compatibilizante deveriam ter tamanho de fase dispersa menor. Isto pode ser explicado devido ao baixo escoamento de material durante o tratamento destas amostras, que dificultaria a quebra das fibras em gotas pequenas, fato que também vale para as blendas 99/01.

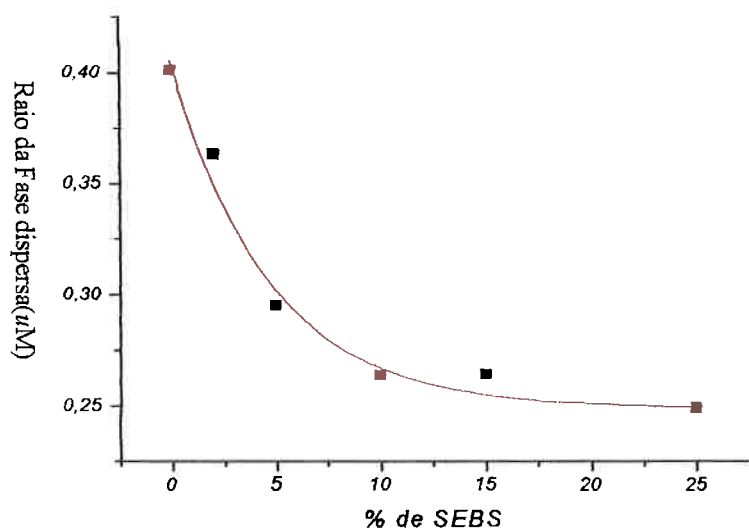
7. Bibliografia

- DEMARQUETTE, N.R.: Revisão e Tendências, **Metalurgia & Materiais**, Setembro/94, ABM, 1994.
- FAVIS, B.D. Phase size/interface relationships in polymer blends: the emulsification curve. **Polymer**, v.35, n.7, p.1552-55, 1994.
- LESTER A; HOPE P.S: European Symposium on Polymer Blends (1987).
- LOHFINK, G.W., KAMAL, M.R. **Polymer Engineering and Science**, v.33, 1993.
- MACAÚBAS, P.H. Determinação da Tensão Interfacial Entre Materiais Poliméricos Através de Medidas Reológicas, Tese (Mestrado), São Paulo,- Escola Politécnica da USP, 1999.
- OMETTO, L.A., SOUZA, J. A. Influência de Copolímeros em bloco como compatibilizantes interfaciais na tenacificação de blendas de PS/PB/SBS. Congresso Brasileiro de Polímeros 4º, Salvador, 1997. **Anais**. São Carlos, ABPol, 1997. p.121-22
- SCOTT, C.; MACOSKO, C. Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending. **Polymer**, v.36, n.3, p.461-70, 1995.
- SUNDARARAJ, U. ;Macosco, C.W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The effects of Concentration and Compatibilization. **Macromolecules**, v.28, p. 2647-2657, 1995.
- UNDERWOOD, E.E. **Quantitative Stereology**. Addison Wesley, Reading, Massachussets, 1970. Cap. 5, p.109-113: Particle grain - size distributions.
- UTRACKI, L.A.; **Polymer Alloys and blends: Thermodynamics and Rheology**, Carl Hanser Verlag, Munich, 1990.
- WU S. Formation of dispersed phase in Incompatible polymer blends: Interfacial and Rheological effects. **Polymer Engineering and Science**, v.27, n.5, p.335-43, 1987.

Anexo I:

Neste anexo, os valores experimentais obtidos neste trabalho necessários à construção das curvas de emulsão são apresentados. A figura 18 mostra os gráficos obtido na construção das curvas de emulsão para blendas 95%PP com 5% de PS e 99% de PP com 1% de PS. Os valores de cada ponto são mostrados na tabela 9. O gráfico da blenda 90% de PP com 10% de PS obtido por Macaúbas[1999] também é mostrado na figura 19, bem como os valores obtidos por ele na tabela 7.

Blenda 95 %PP e 5% PS



Blenda 99% PP e 1% PS

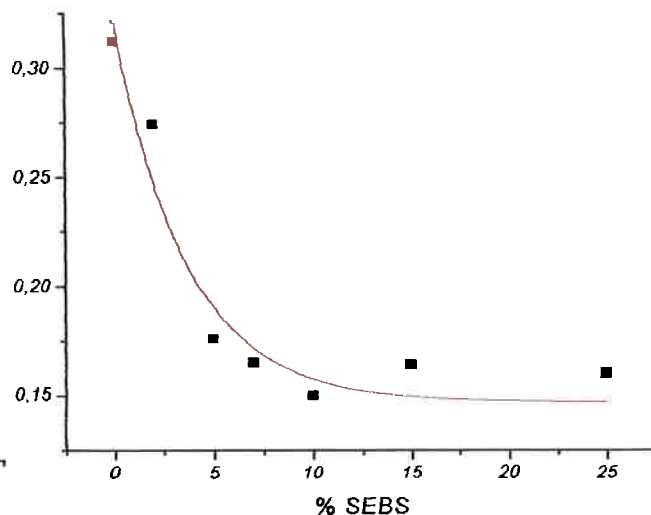


Figura 18: Curvas de Emulsão das blendas 95/5 e 99/01 obtidas neste trabalho.

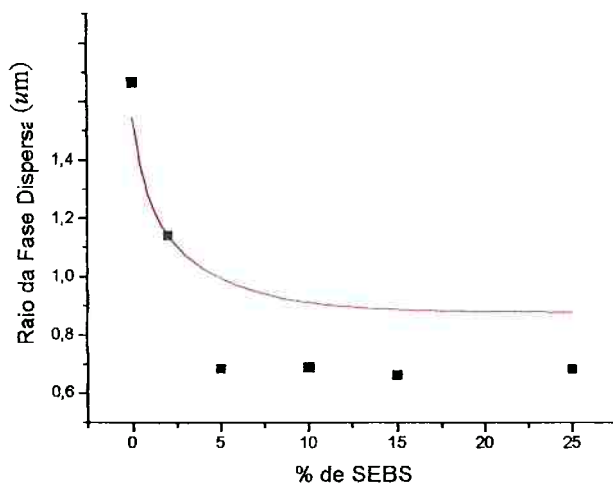


Figura 19: Curvas de Emulsão da blenda 90/10 obtida por Macaúbas [1999].

Tabela 9: Valores Experimentais dos raios de fase dispersa (em *um*) obtidos na construção das curvas de emulsão.

%SEBS	R(99/01)	R(90/10)	R(95/5)
0	0,312	1,661	0,401098
2	0,274	1,134	0,363283
5	0,176	0,68	0,294707
7	0,165		
10	0,15	0,686	0,263751
15	0,164	0,659	0,264482
25	0,16	0,679	0,249154

A seguir são apresentadas as equações que aproximam os pontos dos gráficos de curvas de emulsão por uma curva de decaimento exponencial.

Blenda 99/01:

$$y = 0,1187 + 0,1749 \cdot \exp(-c \cdot 0,2777) + 0,02838 \cdot \exp(-c \cdot 8,1037 \cdot 10^{-9}) \quad (12)$$

Esta equação pode ser aproximada por:

$$y = 0,1187 + 0,1749 \cdot \exp(-c \cdot 0,2777) \quad (13)$$

Blenda 95/05:

$$y = 0,2153 + 0,1569 \cdot \exp(-c \cdot 0,2127) + 0,0335 \cdot \exp(-c \cdot 1,0398 \cdot 10^{-4}) \quad (14)$$

Esta equação pode ser aproximada por:

$$y = 0,2153 + 0,1569 \cdot \exp(-c \cdot 0,2127) \quad (15)$$

Blenda 90/10 (valores obtidos por Macaúbas[1999]):

$$y = 0,657 + 1,125 \cdot \exp(-c \cdot 0,483) \quad (16)$$

Anexo II:

Neste anexo, os valores experimentais obtidos neste trabalho, referentes ao estudo da quantificação da coalescência são mostrados.

A tabela 10 mostra os valores dos raios de fase dispersa em função do tempo de recozimento e da fração de compatibilizante SEBS das amostras para as blendas 99/01.

Tabela 10: Valores dos raios da fase dispersa em função do tempo de recozimento e da porcentagem de SEBS das blendas 99/01.

% Compatibilizante	Tempo de recozimento (min)		
	25	45	60
5	0,135113	0,13262	0,133964
15	0,11624	0,120331	0,113432
25	0,130592	0,115	0,119519

A tabela 11 mostra os valores dos raios de fase dispersa em função do tempo de recozimento e da porcentagem de SEBS para as blendas 90/10. Os valores são separados devido ao fato de as blendas terem apresentado distribuição bimodal para o tamanho da fase dispersa.

Tabela 11: Valores dos raios da fase dispersa em função do tempo de recozimento e da porcentagem de SEBS das blendas 90/10.

% de Compatibilizante		Tempo de Recozimento (min)		
		25	45	60
0 % SEBS	(Pico 1)	0,274788	0,288005	0,287349
0% de SEBS	(Pico 2)	1,261249	1,271621	1,251362
15%de SEBS	(Pico 1)	0,268605	0,205	0,23
15 % de SEBS	(Pico 2)		1,295	1,5
25% de SEBS	(Pico 1)	0,110609	0,168	0,203
25 % de SEBS	(Pico 2)		1,2585	1,275