



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO - UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**BLENDAS DE PVC/PS: ANÁLISE DA MISCIBILIDADE E
INVESTIGAÇÃO DO EFEITO RADIOPROTETOR DO PS NA
MISTURA POLIMÉRICA**

FLÁVIO FERREIRA DA SILVA

Recife – 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FLÁVIO FERREIRA DA SILVA

**BLENDAS DE PVC/PS: ANÁLISE DA MISCIBILIDADE E
INVESTIGAÇÃO DO EFEITO RADIOPROTETOR DO PS NA
MISTURA POLIMÉRICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares PROTEN. Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, como um dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre.

ORIENTADOR: Prof. Dr. ELMO SILVANO DE ARAÚJO

CO-ORIENTADORA: Profª. Dra. KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO

Recife – 2008

S586b

Silva, Flavio Ferreira da.

Blendas de PVC / PS : análise da miscibilidade e investigação do efeito radioprotetor do PS na mistura Polimérica / Flavio Ferreira da Silva - Recife: O Autor, 2008.

97 folhas., il., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Energia Nuclear, 2008.

Inclui Bibliografia, Anexo e Apêndice.

1. Energia Nuclear. 2. Índice de Refração. 3. Radiação Gama. 4. Blendas de PVC. I. Título.

621.4837 CDD (22. ed.)

BCTG/2008-102

**BLENDAS DE PVC/PS: ANÁLISE DA MISCIBILIDADE E
INVESTIGAÇÃO DO EFEITO radioprotetor DO PS NA
MISTURA POLIMÉRICA**

Flávio Ferreira da Silva

APROVADO EM: 02.04.2008

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino

COMISSÃO EXAMINADORA:



Profa. Dra. Glória Maria Vinhas – DEQ/UFPE

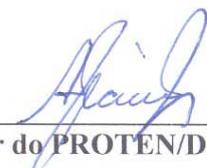


Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida – DEQ/UFPE



Profa. Dra. Ana Paula Lima Pacheco – DQ/UFRPE E CRCN/CNEN-PE

Visto e permitida a impressão



Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho, com muito carinho, a minha mãe que com extrema perseverança acreditou e continua acreditando que só através do conhecimento o homem pode mudar a sua história de vida.

A meu pai, por quem tenho a maior admiração e orgulho, pelos exemplos de integridade moral, dignidade, retidão de caráter e postura de profissional perante a família.

A minha irmã que com estima e profissionalidade demonstra que na vida estamos sempre começando, e que é preciso continuar após o término. Pois, é dessa forma, que é regido o pesquisador.

A minha adorável noiva que me apoiou por toda essa jornada de indagações e incertezas. Fazendo-me compreender que do medo vem a escada, do sono vem a ponte e da procura vem a defesa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS, pelo dom da vida.

Ao Dr. Elmo Araújo, pela confiança depositada, incentivo e valiosas discussões científicas na orientação desse trabalho.

À co-orientadora deste trabalho, Dra. Kátia Aquino, pela imensa colaboração e sugestões nos momentos decisivos.

As Dras. Ana Paula Pacheco e Patrícia Lopes de Araújo, pelos esclarecimentos que foram de fundamental importância para o direcionamento de minhas pesquisas.

A Dra. Letícia Oliveira que forneceu informações valiosas desde o início.

Aos Drs. Carlos Costa Dantas, Yêda Medeiros, Glória Vinhas por suas contribuições e sugestões para a finalização deste trabalho.

A contribuição dos colegas do Departamento de Engenharia Química da UFPE nas análises realizadas, em especial aos amigos Talles e Milton.

A colaboração do pessoal da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE nas análises realizadas, em especial aos amigos Eliete, Érida, Conceição e Ricardo.

Ao departamento de Energia Nuclear (DEN) pela oportunidade de realizar esse trabalho, e os professores: Carlos Alberto Brayner e André Maciel Neto pela paciência e orientação dentro do departamento.

Aos Funcionários do DEN: Lia, Zacarias, Nilvânia, Edvaldo, Magali, Antônio, Juarez e Eliete.

Aos meus amigos do grupo de polímeros, Aldo Bueno, Abene Ribeiro, William Barbosa, Carlas Renata, Renata Francisca, Alexandre Rangel, profissionais que fazem valer o sentido da palavra equipe, através de gestos e atos.

EPIGRAFE

“Neste lugar de encontros não há ignorantes absolutos, nem sábios absolutos, há encontros de homens que em comunhão procuram aprender mais”.

(Paulo Freire)

RESUMO

A importância de fazer uma blenda, que é uma tecnologia relativamente recente, está associada ao fato de seu desenvolvimento ser menos oneroso do que o desenvolvimento de novos materiais por meio de métodos de síntese. Nesse estudo foi utilizada a blenda de poli(cloreto de vinila)/poliestireno (PVC/PS), nas composições 95/05, 90/10, 70/30, 50/50 e 30/70. Com o objetivo de estudar a miscibilidade da blenda PVC/PS, empregando as técnicas de viscosimetria pelos modelos de Krigbaum-Wall, Garcia *et al.* e Pan *et al.* em solução; espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), índice de refração e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram igualmente utilizadas. Embora a análise de miscibilidade por viscosimetria seja de fácil execução, os resultados da blenda PVC/PS mostraram-se diferentes, quando foram comparados os três modelos propostos. O modelo de Pan *et al.* foi o que mais se aproximou dos resultados obtidos, junto às técnicas de FT-IR e índice de refração, onde o resultado foi de imiscibilidade da blenda PVC/PS em toda a sua extensão. Por outro lado, quando as blendas foram irradiadas, o PS comportou-se como agente radioprotetor da matriz do PVC, devido a dissipação de boa parte de energia absorvida na ressonância existente no interior dos anéis aromáticos. O fator de proteção do PS foi calculado em 78 e 70% para as proporções de 95/05 e 90/10, respectivamente. A radiação gama, na dose de 50 kGy, também atuou no sistema como agente compatibilizante na blenda de composição 95/05. Mudanças nas propriedades mecânicas dos filmes de PVC, PS e nas blendas PVC/PS, na dose de esterilização (25 kGy) também foram observadas neste estudo.

Palavras-chaves: Blenda; PVC; PS; FT-IR; Índice de Refração; Radiação gama.

ABSTRACT

The importance of to make one blend, a relatively recent technology, is associated to the fact of its development be cheaper than the development of new materials by methods of synthesis. In this study was used a blend of polyvinylchloride/polystyrene (PVC/PS), in the 95/05, 90/10, 70/30, 50/50 and 30/70 compositions. The techniques of Viscometric by models of Krigbaum-Wall, Garcia and Pan *et al.* were used with purpose to study the miscibility of PVC/PS blend. Infrared Spectroscopy by Fourier Transform (FT-IR), Refraction Index and scanning electron microscopy (SEM) were also used. Although the miscibility analysis by viscometric method is easy implementation, the results of blend PVC/ PS miscibility were different when compared the three models. However, the model of Pan *et al.* was the most approached the results obtained in this study. In addition, techniques of FT-IR and Refraction Index showed which PVC/PS blend are immiscible in all examined extension. On the other hand, the PS acted as radioprotector agent in PVC matrix, due to energy dissipation in aromatic rings. The protection factor of PS was calculated in 78 and 70% for 95/05 and 90/10 blends compositions, respectively. The gamma radiation, also acted in the system as compatible agent. Changes in the mechanical properties of the films of PVC, PS and the blends PVC/PS, irradiated at 25 kGy dose, also were discussed in this study.

Keywords: Blend – PVC – PS – FT-IR – Refraction Index – Gamma Radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Microscopia de uma blenda PMMA/PS (80/20) miscível	26
Figura 2: Microscopia de uma blenda PVC/PS (80/20) imiscível	26
Figura 3: Espectro no infravermelho de: I) filme de blenda PMMA/PS (90/10) – miscível; II) blenda PMMA/PS (50/50) – imiscível. a) solução não irradiada; b) solução irradiada com 1 kGy	27
Figura 4: Variação do índice de refração da blenda PVC/PMMA em ciclohexanona a 30°C	29
Figura 5: Mecanismo de oxidação considerando a radiólise polimérica	33
Figura 6: Espectros no infravermelho do PS (a) não irradiado, (b) irradiado 1MGy no He, (c) exposto ao ar 17 horas após a irradiação e (d) exposto ao ar 23 dias após a irradiação	35
Figura 7: Reações que sugerem a reticulação envolvendo a ligação dos radicais benzil e ciclohexadienil	36
Figura 8: Reações para formação de compostos insaturados	37
Figura 9: Viscosidade reduzida em função da concentração do filme individual do (a) PVC e do (b) PS	49
Figura 10: a) Viscosidade reduzida em função da concentração da blenda PVC/PS na proporção 50/50; b) Resíduo em função da concentração da blenda PVC/PS na proporção 50/50	50
Figura 11: A variação das constantes aparente de associação K_m^{exp} e $\langle K_m \rangle^{id}$ da mistura PVC/PS em metil-etil-cetona com a fração percentual do PVC. Os pontos representam os valores experimentais, a linha representa o valor ideal referente as Eqs. 11 e 12	54
Figura 12: Extensão vibracional do Espectro de FT-IR no C – Cl para o PVC, o PS e as blendas PVC/PS 95/05 e 90/10	56
Figura 13: Extensão vibracional do Espectro de FT-IR no C – Cl para a blenda PVC/PS 50/50 e 30/70	56
Figura 14: Variação do índice de refração em função de diferentes composições da blenda PVC/PS	57
Figura 15: Microfotografia do PS	58

Figura 16: Microfotografia do PVC	58
Figura 17: Blenda PVC/PS: a) 30/70, b) 50/50, c) 90/10	59
Figura 18: Recíproco da M_v , em função da dose irradiada: a) PVC e b) Blendas de PVC/PS 95/05 e 90/10	60
Figura 19: FT-IR do PVC e da blenda PVC/PS 90/10 na região de ligação C-Cl irradiadas	62
Figura 20: FT-IR do PVC e da blenda PVC/PS 95/05 na região de ligação C-Cl irradiada	63
Figura 21: Gráfico de K_m em função do percentual de PVC na blenda PVC/PS	64
Figura 22: Representação estrutural do PS	80
Figura 23: Representação estrutural do PVC	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Blendas poliméricas comerciais miscíveis	21
Tabela 2: Blendas poliméricas comerciais compatibilizadas a partir de componentes imiscíveis	21
Tabela 3: Análise da variância (ANOVA) para o ajuste de um modelo linear da blenda.....	47
Tabela 4: Análise da variância (ANOVA) para o ajuste de um modelo linear da blenda 50/50	51
Tabela 5: Análise da variância (ANOVA) para o ajuste de um modelo linear da blenda 70/30	52
Tabela 6: Comparação entre os parâmetros de viscosidade experimental e ideal da blenda PVC/PS	53
Tabela 7: Valores de G e P para PVC e blendas PVC/PS	61
Tabela 8: Alongamento na ruptura (%) dos filmes de PVC, PS e da blenda PVC/PS ..	65
Tabela 9: Resistência a tração dos filmes de PVC, PS e da PVC/PS	65
Tabela 10: Módulo de elasticidade dos filmes de PVC, PS e da blenda PVC/PS	66
Tabela 11: Formas de apresentação do PS	79
Tabela 12: Tipos de polimerização	81
Tabela 13: Poliestirenos utilizados comercialmente	82
Tabela 14: Viscosidades para o filme individual de PVC.....	91
Tabela 15: Viscosidades para o filme individual de PS.....	91
Tabela 16: Viscosidades para a blenda 95/05	91
Tabela 17: Viscosidades para a blenda 90/10	92
Tabela 18: Viscosidades para a blenda 50/50.....	92
Tabela 19: Viscosidades para a blenda 30/70.....	92
Tabela 20: Resíduo do filme individual de PVC	93
Tabela 21: Resíduo do filme individual de PS	93
Tabela 22: Resíduo da blenda 95/05	93
Tabela 23: Resíduo da blenda 90/10	94
Tabela 24: Resíduo da blenda 50/50	94
Tabela 25: Resíduo da blenda 30/70	94

Tabela 26: Análise da variância para o ajuste de um modelo linear da blenda 95/05	95
Tabela 27: Análise da variância para o ajuste de um modelo linear da blenda 90/10	95
Tabela 28: Análise da variância para o ajuste de um modelo linear da blenda 30/70.	95
Tabela 29: Variação das constantes aparente de associação K_m^{exp} e $\langle K_m \rangle^{\text{id}}$ da mistura PVC/PS em metil-etil-cetona com a fração em peso do PS	96
Tabela 30: Variação do índice de refração em função de diferentes composições da blenda PVC/PS	96
Tabela 31: Resultado do tempo de efluxo, viscosidade e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/PS 95/05	97
Tabela 32: Resultado do tempo de efluxo, viscosidade e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/PS 90/10	97
Tabela 33: Resultado do tempo de efluxo, viscosidade e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC puro	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS – Acrilonitrila-butadieno-estireno

ANOVA – Análise de Variância

b_{ii} - Parâmetro de interação viscosimétrico entre as cadeias do polímero

b^{id} – Valor ideal do parâmetro de interação viscosimétrico

c_i – Concentração do polímero

DMF – Dimetil-Formamida

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

FT-IR – Fourier Transform Infrared (Espectroscopia na região de infravermelho por transformada de Fourier)

g/dL – Grama por decilitros

HCl – Ácido Clorídrico

HIPS – Higt-impact polystere (Poliestireno de Alto Impacto)

IPN – Interpenetrating Polymer Network (Rede de interpenetração polimérica)

IR – Índice de Refração

MEC – Metil-Etil-Cetona

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NBR – Borracha Nítrilica (Copolímero de Butadieno-Acrilonirila)

$(\eta_{\text{esp}})_i$ – Viscosidade específica

$[\eta]_i$ - Viscosidade intrínseca

(n_{21}) - Índice de refração relativo

(P) - Grau de proteção

PA – Poliamida

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PET – Poli(tereftalato de etileno)

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PMMA – Poli (metacrilato de metila)

PP – Polipropileno

PPO – Poli (óxido de fenileno)

PS – Poliestireno

PVC – Poli (cloreto de vinila)

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RPE – Ressonância Paramagética Eletrônica

SI – Sistema Internacional

sPS – PS sindiotático

THF – Tetrahydrofurano

(v_1) – Velocidade da luz no primeiro meio

ΔG_m – Variação da energia livre total de Gibbs na mistura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	19
2.1 Blendas Poliméricas	19
2.1.1 Blendas PVC / PS	21
2.2 Técnicas de investigação da miscibilidade de blendas	22
2.2.1 Viscosimetria	22
2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
2.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	27
2.2.4 Índice de refração	28
2.3 Propriedades mecânicas	29
2.4 Técnica de compatibilização	31
2.5 Efeitos da radiação gama em polímeros	32
2.5.1 Efeitos da Radiação gama no PS	34
2.5.2 Efeitos da Radiação gama no PVC	37
2.6 Estabilização de polímeros	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 Preparação dos filmes dos polímeros individuais e do sistema PVC/PS	42
3.2 Análise viscosimétrica	42
3.3 Irradiação das amostras	44
3.4 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)	44
3.5 Índice de Refração	44
3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.7 Análise de mudança de miscibilidade.....	44
3.8 Valor G e fator de proteção radiolítica, P (%), no sistema PVC/PS	45
3.9 Ensaios mecânicos	46
3.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	46
3.10.1 Anova.....	46

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Análise de miscibilidade por viscosimetria	49
4.2 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)	54
4.3 Índice de Refração	57
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
4.5 Massa molar viscosimétrica	59
4.6 A miscibilidade das blendas PVC/PS.....	61
4.7 Ensaios mecânicos	64
5 CONCLUSÃO	67
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	70
ANEXOS.....	77
APÊNDICES.....	87

1 INTRODUÇÃO

Tendo em vista que um polímero nem sempre apresenta todas as propriedades adequadas para uma determinada aplicação, freqüentemente se recorre a combinações entre dois ou mais polímeros objetivando aprimorar qualidades específicas. A preparação de misturas poliméricas (blendas) é em geral uma forma de combinar polímeros com melhores propriedades físicas e custos reduzidos (SPERLING, 1986). O interesse no desenvolvimento e no estudo de blendas poliméricas está associado à facilidade de modificação e à adequação de suas propriedades e ao fato de seu desenvolvimento ser menos oneroso quando comparado à fabricação de novos materiais. Diversas vezes se utiliza o processo de fabricação de blendas poliméricas visando à otimização na processabilidade de um dos polímeros ou redução dos custos do produto final.

O Poli (cloreto de vinila) – PVC é um polímero muito usado em embalagem de alimentos e equipamentos médicos que passam por processo de radioesterilização. Contudo, quando os sistemas poliméricos são submetidos à esterilização via radiação gama (na dose de 25 kGy), as estruturas moleculares sofrem modificação resultando em cisão ou reticulação na cadeia principal (CHARLESBY, 1960). Essas modificações estruturais demonstram tendência para a degradação das propriedades do material. Sendo assim, o estudo de métodos para estabilização deste polímero se faz necessário. O poliestireno (PS) é conhecido pela sua resistência à radiação gama devido à presença de grupos aromáticos na sua molécula e que estabiliza espécies excitadas formadas pela irradiação (REYES-GSGA; GARCIA-GARCIA, 2003). A presença do PS na matriz do PVC pode ser uma rota interessante para a estabilização radiolítica do PVC.

No entanto, as propriedades de uma blenda são determinadas principalmente pela miscibilidade de seus componentes. Por ser uma técnica de fácil execução, a viscosimetria é uma ferramenta utilizada no estudo da miscibilidade de blendas. Para a utilização desta técnica, as teorias apresentadas por Krigbaum-Wall (1950) e Garcia *et al.* (1999) são as mais tradicionais e se baseiam nas interações intermoleculares entre os polímeros em solução. A teoria mais recente para a análise de miscibilidade por viscosimetria é proposta por Pan *et al.* (2002) e baseia-se na formação de agregação dos polímeros existentes na mistura e em solução.

Levando em consideração as reflexões apresentadas anteriormente, o presente trabalho tem como objetivo estudar a miscibilidade da blenda PVC/PS comparando-a as técnicas de análise viscosimétrica baseada nas teorias de Krigbaum-Wall (1950), Garcia *et al.* (1999), e Pan *et al.* (2002), associadas às análises de índice de refração, FT-IR e MEV, que são técnicas onde o material é analisado no estado sólido. Este estudo também buscou analisar a eficácia do PS como agente radioprotetor na matriz do PVC nas composições (PVC/PS) 90/10 e 95/05. É importante salientar que o efeito da radiação gama como agente modificador na miscibilidade da blenda PVC/PS será analisado e discutido, bem como as propriedades mecânicas das blendas PVC/PS (95/05; 90/10 e 50/50), PVC e PS irradiadas à 25 kGy.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Blendas Poliméricas

Diversos trabalhos com misturas poliméricas foram realizados com o objetivo de obter materiais com propriedades que atendessem às necessidades industriais, não observadas em polímeros individuais. Embora a tecnologia de blendas poliméricas venha despertando a atenção na atualidade, o princípio desta tecnologia já vem sendo utilizado na área de fabricação de artefatos de borracha desde a década de 80 (MICHAELI *et al.*, 1992).

A tecnologia usada no desenvolvimento de blendas poliméricas é relativamente recente, portanto novos tipos de blendas surgem constantemente. Uma das primeiras blendas comercializadas foi a de poliestireno (PS) e de poli (óxido de fenileno) (PPO). O homopolímero PPO é muito importante devido a sua estabilidade térmica e boa resistência mecânica, além de ser isolante elétrico. Se por um lado o PPO apresenta dificuldades durante o seu processamento, por outro o PS é facilmente processado. Quando misturado o PPO com o PS, a blenda torna-se mais facilmente processável. Esse tipo de blenda polimérica tem sido utilizado como plástico de engenharia, principalmente nas indústrias eletro-eletrônicas e automobilísticas (MICHAELI *et al.*, 1992).

As resinas de Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) têm sido utilizadas também como integrante de blendas comerciais, tais como: ABSON, fabricada pela Abtec, CYCOVIM[®], fabricada pela Borq-Warner e POLYMAN 506, fabricada pela Schulman, onde o segundo componente é o PVC e têm sido utilizadas para a melhoria da resistência ao impacto com respeito a ambos os componentes. O módulo de rigidez sofre aditividade, enquanto que, a temperatura de distorção permanece inalterada, porque o comportamento térmico de ambas as blendas é semelhante (PAUL; NEWMAN, 1978).

Outra família importante de blendas à base de PVC é aquela que inclui como segundo componente os polímeros acrílicos, principalmente o poli (metacrilato de metila) (PMMA). As propriedades mecânicas e térmicas destas blendas seguem o comportamento de aditividade (PAUL; NEWMAN, 1978).

Schröder *et al.* (1989) destacam que são poucas as blendas poliméricas miscíveis devido ao fato das interações moleculares dependerem de vários fatores, tais como: estrutura química, massa molar, heterogeneidade molecular dos polímeros, condições de processamento (temperatura, pressão, solvente, etc.), assim como da proporção entre os componentes da mistura.

Em geral, as propriedades das blendas, principalmente a longo prazo, são inferiores às dos copolímeros de mesma composição. Isso se dá devido a maior tendência de segregação de fases nas blendas do que nos copolímeros, já que os últimos são unidos por ligações covalentes (SCHRÖDER *et al.*, 1989).

Dependendo do grau de dispersão apresentado pelas fases da mistura polimérica, as blendas podem ser classificadas como miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. Uma blenda imiscível é caracterizada por uma grosseira separação de fases, enquanto que uma blenda miscível se caracteriza por uma íntima mistura a nível molecular, cujo comportamento é convenientemente comparado a sistemas monofásicos. Por sua vez, as blendas parcialmente miscíveis se apresentam nas situações intermediárias (TAVARES; MENEZES, 1994).

A compatibilidade em blendas poliméricas pode ser estudada através da relação da sua propriedade mecânica em função da composição. Desse modo, pode-se classificar o comportamento de blendas como compatível ou incompatível. Blendas compatíveis apresentam propriedades mecânicas com valores intermediários aos dos seus componentes individuais e proporcionais a sua composição. Por vezes, há sinergismo de propriedades, mas este fato é raro. As blendas incompatíveis não apresentam sinergismo nem aditividade em suas propriedades mecânicas. Nesse caso, os valores obtidos são inferiores aos de seus componentes individuais, o que é atribuído ao fraco grau de adesão interfacial e a segregação de fases (TAVARES; MENEZES, 1994).

A maior parte das blendas poliméricas é heterogênea, visto que a maioria dos polímeros existentes é imiscível entre si. Nesse caso, até mesmo a compatibilidade do sistema é comprometida em virtude do grande número de fases e, por conseqüência, maior quantidade de interfases presentes no sistema, acarretando grandes concentrações de tensões internas e, possivelmente, piores propriedades mecânicas (PAUL; NEWMAN, 1978). No entanto, havendo miscibilidade, em um intervalo de composição, a variação da energia livre total de Gibbs na mistura, $\Delta G_m = \Delta H - T.\Delta S$, assume valores menores que zero, logo a miscibilidade só será espontânea se $\Delta H < 0$, e se em módulo $\Delta H > T.\Delta S$ (SCHRÖDER *et al.*, 1989). As

Tabelas 1 e 2 expõem algumas blendas poliméricas comerciais miscíveis e imiscíveis, bem como suas possíveis aplicações.

Tabela 1: Blendas poliméricas comerciais miscíveis (UTRACKI, 1989).

SISTEMA	APLICAÇÕES
PVC / NBR	Isolamento de fios e cabos
PVC / Metil Estireno-Acrilonitrila	Compostos rígidos
PPO / HIPS	Componentes de automóveis e máquinas eletrônicas
ABS / Metil-Estireno-Acrilonitrila	Automóveis e eletrodomésticos

Tabela 2: Blendas poliméricas comerciais compatibilizadas a partir de componentes imiscíveis (UTRACKI, 1989).

SISTEMA	APLICAÇÕES
PVC / ABS	Conexões e tubulações
PVC / Acrílico	Conexões e tubulações
PVC / Polietileno Clorado	Tubulações
Nylon / Copolímeros Etilênicos	Containers, equipamentos esportivos
PC / ABS	Tubulações de máquinas e componentes de automóveis

O futuro do desenvolvimento tecnológico de blendas poliméricas está voltado principalmente para uma melhor compreensão dos mecanismos responsáveis pelos fenômenos de miscibilidade e para o desenvolvimento de agentes compatibilizantes em blendas poliméricas. A investigação da miscibilidade das blendas poliméricas pode ser realizada mediante técnicas de viscosimetria, índice de refração, FT-IR, calorimetria diferencial de varredura (DSC), ressonância magnética nuclear (RMN), microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outras.

2.1.1 Blendas PVC/PS

O PS e o PVC (Anexo I) são os polímeros mais aplicados com mistura de borrachas (PAUL; NEWMAN, 1978).

Fekete *et al.* (2005) realizaram estudos que comprovaram a imiscibilidade da blenda PVC/PS, embora resultados indiquem solubilidade limitada dos componentes dessa blenda,

dependendo das quantidades utilizadas. Também afirmam que o parâmetro Flory-Huggins de interação, estrutura e propriedades macroscópicas indicam alto grau de solubilidade. No entanto, o caráter do elétron doador (PVC) e do elétron receptor (PS) prediz a formação de fortes interações. Essa aparente contradição pode ser provocada pelas pequenas diferenças na tensão superficial dos polímeros e pela ausência de interação específica entre eles.

A escolha do solvente durante o processo de investigação da miscibilidade de blendas poliméricas em solução é de extrema importância. A blenda PVC/PS na proporção 50/50 apresenta características que variam conforme o solvente utilizado. Embora seja uma blenda considerada imiscível, quando submetida aos solventes DMF (Dimetil-Formamida), THF (Tetra-Hidro-Furano), e MEC (Metil-Etil-Cetona), apresenta comportamento de miscibilidade, além de demonstrar melhor qualidade óptica (PINGPING *et al.*, 1999).

2.2 Técnicas de investigação da miscibilidade de blendas

2.2.1 Viscosimetria

Muitos pesquisadores desenvolveram modelos de análise da miscibilidade de blendas a partir de ensaios viscosimétricos. Dentre eles podemos destacar os modelos de Krigbaum-Wall (1950), e o de Garcia *et al.* (1999), que são modelos tradicionalmente utilizados. Pan *et al.* (2002) é o mais recente modelo de análise de miscibilidade baseado na teoria de agregados poliméricos.

Segundo o formalismo desenvolvido por Krigbaum-Wall (1950), a viscosidade reduzida de uma mistura polimérica, em solução, segue a mesma relação linear dada pela equação de Huggins, para uma espécie polimérica individual em solução, conforme a equação 1:

$$(\eta_{\text{esp}})_i / c_i = [\eta]_i + b_{ii} c_i \quad (1)$$

onde $(\eta_{\text{esp}})_i$ é a viscosidade específica, c_i é a concentração do polímero, $[\eta]_i$ é a viscosidade intrínseca, $b_{ii} = k_H [\eta]_i^2$ é o coeficiente angular obtido pela equação de Huggins.

Para uma mistura de dois polímeros em um mesmo solvente, a equação 1 se estende para a equação 2:

$$(\eta_{\text{esp}})_m / c_m = [\eta]_m + b_m c_m \quad (2)$$

onde o subscrito “m” refere-se a mistura. $c_m = c_1 + c_2$ é a concentração da mistura polimérica, com c_1 e c_2 sendo as concentrações dos polímeros individuais 1 e 2.

Para uma mistura “ideal”, onde ocorrem apenas interações hidrodinâmicas, o modelo segue a regra aditiva segundo a equação 3:

$$(\eta_{\text{esp}})_m / c_m = \sum_i ((\eta_{\text{esp}})_i / c_i) w_i \quad (3)$$

onde $w_i = c_i / c_m$ é a fração em peso do polímero i ($i = 1, 2$).

Krigbaum-Wall (1950) propuseram que uma mistura polimérica em condição “ideal” tem a forma apresentada pela equação 4, que é o coeficiente do segundo termo da equação 2, resultante do somatório dado pela equação 3.

$$b_m^{\text{id}} = b_{11} w_1^2 + b_{22} w_2^2 + 2b_{12} w_1 w_2 \quad (4)$$

$$\text{com: } b_{12}^{\text{id}} = b_{11}^{1/2} b_{22}^{1/2}$$

onde b_m^{id} , b_{12}^{id} são os parâmetros viscosimétricos global de interação e de interação específico, respectivamente.

Por paralelismo, b_m^{exp} pode ser escrito:

$$b_m^{\text{exp}} = b_{11} w_1^2 + b_{22} w_2^2 + 2 b_{12} w_1 w_2 \quad (5)$$

os parâmetros b_m^{exp} , b_{11} e b_{22} são dados experimentais obtidos da inclinação da reta fornecidos pelas equações (1) e (2).

Krigbaum-Wall (1950) propuseram que para uma blenda miscível $\Delta b_m^{\text{kw}} = b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{id}} > 0$, apresentando forças atrativas entre as moléculas. Caso contrário, $b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{id}} < 0$, a blenda é imiscível, caracterizada pelas forças repulsivas intermoleculares.

Recentemente Garcia *et al.* (1999) revisaram o modelo de Krigbaum-Wall (1950), propondo uma nova formulação para o modelo “ideal” de mistura, segundo a equação 6:

$$b_m^{\text{id}'} = b_{11} w_1^2 + b_{22} w_2^2 \quad (6)$$

onde b_{ii} é o parâmetro de interação viscosimétrico entre as cadeias do polímero e $b_m^{\text{id}'}$ é o valor ideal do parâmetro de interação viscosimétrico das cadeias poliméricas de ambos os polímeros da mistura.

Permanecendo, entretanto, a diferença (Δb_m^{G}), $b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{id}'} > 0$, para blenda miscível e $b_m^{\text{exp}} - b_m^{\text{id}'} < 0$ para blenda imiscível, como critério de miscibilidade.

Se não ocorre interação específica entre os polímeros na mistura, que é o caso $b_m^{\text{id}'}$, tem-se o terceiro termo dessa equação, $b_{11}b_{22}$, que corresponde à média geométrica de interações das cadeias dos polímeros individuais, que equivale ao parâmetro específico de interação, b_{12}^{id} (equação 7).

$$b_{12}^{\text{id}} = \sqrt{b_{11}b_{22}} \quad (7)$$

Se, no entanto, a solução polimérica é diluída, não se pode desprezar as interações específicas entre as macromoléculas. Nesse caso, a igualdade da equação (7) não é satisfatória, ocorrendo um desvio positivo ou negativo, quando das interações intermoleculares atrativas ou repulsivas, respectivamente. Desta forma, a teoria de Krigbaum-Wall (1950) estabelece um bom critério para avaliar a miscibilidade de misturas poliméricas em solução (equações 8 e 9):

$$b_m^{\text{exp}} = b_{11} w_1^2 + b_{22} w_2^2 + 2 b_{12}^{\text{exp}} \cdot w_1 \cdot w_2 \quad (8)$$

$$\Delta b_{12} = b_{12}^{\text{exp}} - b_{12}^{\text{(id)}} \quad (9)$$

Os parâmetros b_{11} , b_{22} , b_m^{exp} são obtidos pela inclinação da reta dada no gráfico da viscosidade reduzida em função da concentração (equação 2). $\Delta b_{12}^{\text{exp}}$ representa a diferença dos valores dos parâmetros de interação viscosimétricos experimentais e ideais; b_{12} é o parâmetro de interação viscosimétrico das cadeias do polímero 1 e 2, e b_{12}^{exp} é o valor ideal do parâmetro de interação viscosimétrico das cadeias poliméricas de ambos os polímeros na mistura.

Para analisar a miscibilidade das blendas poliméricas, se o parâmetro Δb_{12} for positivo, os polímeros envolvidos na mistura são miscíveis, caso contrário, pode-se ocasionar a separação de fases, caracterizando a blenda como imiscível (PINGPING, 1997).

Por outro lado, o trabalho de Pan *et al.* (2002), que se baseia na teoria de agregados moleculares (formação de *clusters*), a compatibilidade de um sistema polimérico consiste na agregação dos polímeros existentes na mistura (equações 10 e 11).

$$K_m^{\text{exp}} = b_m^{\text{exp}} / 6 [\eta]_m^{\text{exp}} \quad (10)$$

$$\langle K_m \rangle^{\text{id}} = \frac{\sum b_{ii} w_i^2 / \sum [\eta]_i w_i}{6} \quad (11)$$

A blenda é considerada “ideal” quando não há formação de agregados, $K_m^{\text{exp}} \approx \langle K_m \rangle^{\text{id}}$, onde K_m^{exp} e $\langle K_m \rangle^{\text{id}}$ são as constantes de associação aparente experimental e ideal da mistura na solução. Para K_m^{exp} os dados são obtidos da blenda em estudo e os $\langle K_m \rangle^{\text{id}}$ são obtidos dos polímeros individuais.

Estudos prévios comprovaram a imiscibilidade da blenda PVC/PS, embora resultados indiquem solubilidade limitada pelos componentes dessa blenda, dependendo das quantidades utilizadas dos polímeros e da adequada escolha do solvente, pois o mesmo tem grande influência no comportamento das viscosidades das blendas incompatíveis (FEKETE, *et al.*, 2005; PINGPING *et al.*, 1999; DANAIT; DASHPAND, 1995).

2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

No estudo de blendas, a MEV permite a análise de sua morfologia superficial, bem como a caracterização da miscibilidade. Em blendas miscíveis, as morfologias dos polímeros que as compõem são semelhantes, ou seja, é uma mistura que apresenta aspecto homogêneo, ou seja, apresenta uma mesma morfologia ao longo da estrutura do polímero, como mostra a Figura 1 para a blenda de PMMA/PS.

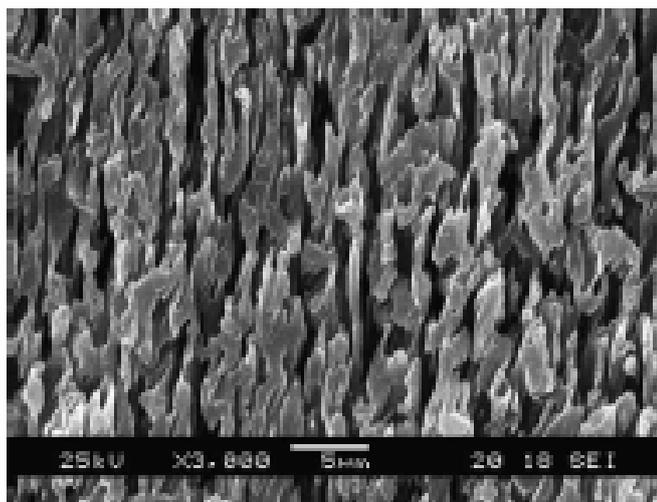


Figura 1: Microscopia de uma blenda PMMA/PS (80/20) miscível. (FEKETE *et al.*, 2005).

Fekete *et al.* (2005) observaram que a morfologia das blendas poliméricas PVC/PS imiscíveis apresenta aspecto heterogêneo como mostra a Figura 2. Tal morfologia depende da natureza dos polímeros, da composição e das condições de preparo.

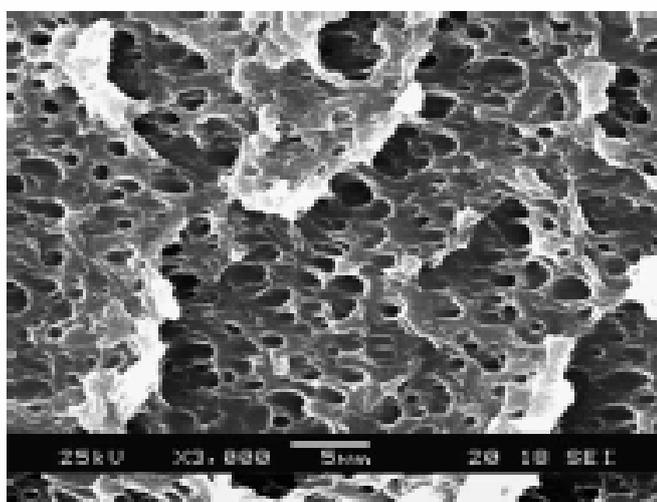


Figura 2: Microscopia de uma blenda PVC/PS (80/20) imiscível (FEKETE *et al.*, 2005).

2.2.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho é utilizada tanto na investigação da influência do solvente nas conformações dos polímeros, como das alterações dos espectros das blendas, atribuídas às interações entre os polímeros.

A Figura 3 mostra espectros FT-IR dos filmes de blendas PMMA/PS (90/10) e (50/50) preparados com soluções expostas à dose de 1kGy. É possível observar que na região de 1500 – 1750 cm^{-1} , do espectro I, ocorreu um deslocamento no número de onda da carbonila do grupo éster do PMMA, que originalmente era de 1734,3 cm^{-1} , para 1730,4 cm^{-1} , indicando a miscibilidade da blenda (90/10) (Ia), porque quando o número de onda diminui, o estiramento também reduz indicando interação. Por outro lado, observa-se no espectro da figura IIa da blenda (50/50), um deslocamento no número de onda da carbonila de 1734,3 cm^{-1} para 1733,0 cm^{-1} , indicando que a miscibilidade da blenda PMMA/PS foi reduzida com o acréscimo de uma quantidade maior de PS na mistura (LIMA, 2002). Embora a autora tenha feito essa relação, é possível observar que o deslocamento no número de onda não foi apreciável, dessa forma não apresenta resultados conclusivos.

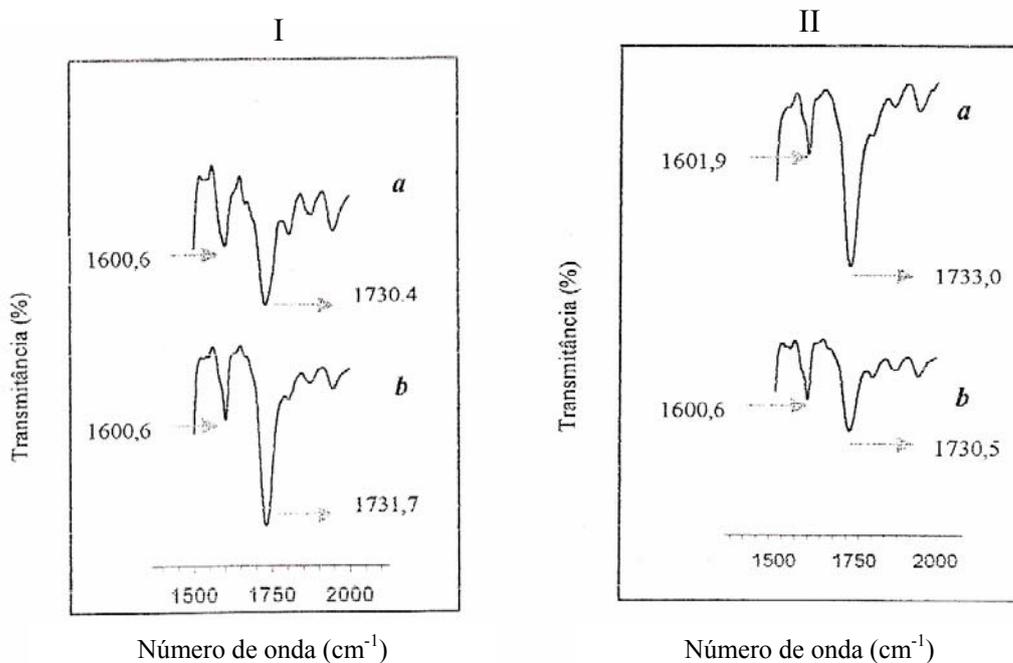


Figura 3: Espectro no infravermelho de: I) filme de blenda PMMA/PS (90/10) – miscível; II) blenda PMMA/PS (50/50) – imiscível. a) solução não irradiada; b) solução irradiada com 1 kGy (LIMA, 2002).

2.2.4 Índice de Refração

Quando a luz passa de um meio para outro, ocorre uma alteração na sua velocidade e na direção. O desvio que a luz sofre quando passa de um meio para outro, depende da velocidade da luz nos dois meios. A grandeza física que relaciona as velocidades nos dois meios é o índice de refração relativo (n_{21}), que é definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no primeiro meio (v_1) e a velocidade da luz no segundo meio (v_2) como mostra a equação 12:

$$n_{21} = v_1 / v_2 \quad (12)$$

Quando o primeiro meio é o vácuo ($v_1 = c$), o índice de refração que relaciona a velocidade da luz no vácuo com a velocidade em outro meio (v), é denominado índice de refração absoluto (n), calculado utilizando a equação 13:

$$n = c / v \quad (13)$$

Convém salientar que o índice de refração se altera de acordo com a temperatura e que determinações precisas do índice de refração, empregam fontes de luz monocromáticas, no caso lâmpadas com filamento de sódio $\lambda = 589 \text{ nm}$.

Varada *et al.* (1999) utilizaram o índice de refração como método investigativo da miscibilidade da blenda PVC/PMMA. Estes autores prepararam diferentes composições dissolvidas em ciclohexanona. A variação do índice de refração de soluções desta blenda em função da concentração percentual de PVC está demonstrada na Figura 4, onde a correlação linear apresentada entre as variáveis indica que a blenda é miscível.

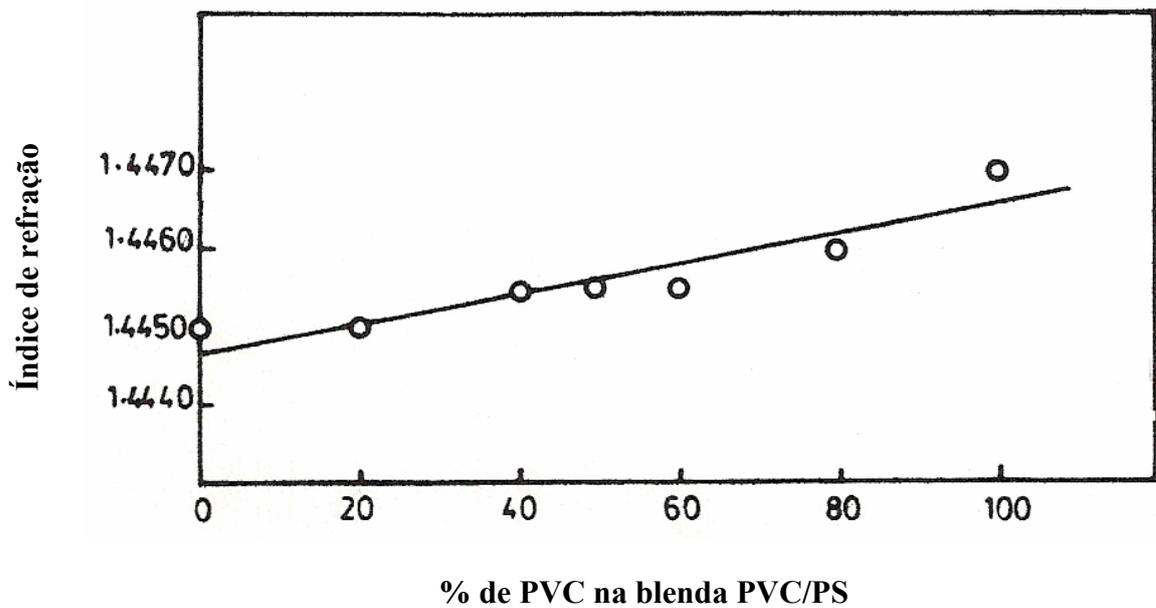


Figura 4: Variação do índice de refração da blenda PVC/PMMA em ciclohexanona a 30°C (RAJULU *et al.*, 1999).

2.3 Propriedades mecânicas

Misturando-se polímeros na forma de blendas é possível obter materiais com propriedades diferentes daquelas dos homopolímeros puros. A maioria das blendas poliméricas é constituída por componentes termodinamicamente imiscíveis, $\Delta G_m > 0$.

As propriedades físicas de uma blenda imiscível são determinadas por sua morfologia gerada durante o processo de mistura mecânica. E essa, por sua vez, é influenciada pelas propriedades dos componentes das blendas, por exemplo, a reologia, pela composição e pelas condições de processamento usadas na mistura (SHONAIKE; SIMON, 1999).

Vale ressaltar, que a partir dos ensaios de tração é possível obter medidas de várias propriedades mecânicas, dentre as quais a resistência à tração, o módulo elástico e o alongamento na ruptura. Estas são as propriedades que normalmente mais sofrem variação no decorrer da degradação.

O módulo de elasticidade ou módulo de tração em função da tensão aplicada é a degradação na região em que há deformação é linearmente proporcional à tensão. O módulo de elasticidade é essencialmente uma medida da rigidez de material, sendo muito útil na escolha de um polímero para uma dada aplicação. Pode-se estabelecer que o material ideal para um certo produto deve exibir comportamento, quando em uso normal, idêntico ao

observado na região em que o módulo é medido. Desta forma, seria possível garantir a manutenção das características elásticas (deformação proporcional à tensão).

A resistência à tração é a máxima tensão suportada pelo corpo de prova durante o teste. Quando a máxima tensão ocorre no ponto de escoamento, esta deve ser chamada de “resistência à tração no ponto de escoamento”. Quando ocorre na quebra, deve ser chamada de “resistência à tração na ruptura” (FOOK *et al.*, 2005).

O alongamento na ruptura é o aumento no comprimento do corpo de prova determinado através da distância final entre as garras que prendem o corpo de prova na máquina de ensaio, subtraindo-se a distância inicial. É expresso em porcentagem do comprimento original, podendo-se também expressar em centímetros (cm) ou milímetros (mm).

No caso de blendas miscíveis cujo um dos componentes é um polímero com anéis benzênicos, o mecanismo de degradação é bastante complexo. A forte interação e à presença de anéis aromáticos, provocam fenômenos de transferência de energia por meio de estados excitados entre os componentes. Dessa forma, um componente pode atuar como estabilizante ou degradante do outro. Na literatura, este fato não é bem esclarecido, havendo muita polêmica sobre o assunto (SARON *et al.*, 2000).

Alguns fatores, como a composição das blendas, também podem influenciar na interação entre os componentes, ocasionando diferenças na degradação do material. Os fenômenos degradativos que ocorrem nos polímeros, de maneira geral, refletem-se de forma bastante pronunciada nas propriedades mecânicas do material, fazendo com que os ensaios envolvendo estas propriedades se tornem uma maneira muito sensível para avaliar a degradação.

Em blendas de PEBD/PP com grande percentual de PEBD (Polietileno de baixa densidade), ocorre uma dispersão heterogênea de PP (Polipropileno) na matriz contínua de PEBD, ocasionando a presença de duas fases. Há uma baixa adesão interfacial, ocasionando uma queda nas propriedades mecânicas ligadas à morfologia da blenda (resistência ao impacto, alongamento na ruptura e temperatura de transição dúctil-frágil). Nesses casos, devido à imiscibilidade, a lei das misturas não se aplica e normalmente lança-se mão de um subterfúgio, a adição de compatibilizantes variados (YANG *et al.*, 2003; RADONJIC; GUBELJAC, 2002; SHANKS *et al.*, 2000; ANDREOPOULOS *et al.*, 1999; VACCARO *et al.*, 1997).

Segundo Gupta; Purwar (1985) e Bucknall (1977) o aumento do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto estão relacionados com os processos de dissipação de energia, tais como microfibrilamento sob tensão e microescoamento sob cisalhamento. O primeiro mecanismo ocorre preferencialmente em matrizes frágeis, como o PS, ou tenacificadas, como o HIPS (Poliestireno de alto impacto). O segundo mecanismo ocorre em matrizes dúcteis, como o PP (NIELSEN, 1974).

2.4 Técnicas de compatibilização

O objetivo da compatibilização é obter uma dispersão estável e reprodutiva que conduza à morfologia e às propriedades desejadas. A compatibilização pode ser realizada por: adição linear de polímeros em blocos, alta tensão de cisalhamento ou, usando a tecnologia IPN (Rede de Interpenetração Polimérica); *crosslinking* de ingredientes nas blendas por radiação; modificação dos homopolímeros através da incorporação de grupos de ácido-base, unindo grupos de hidrogênio; adição de co-solvente; dentre outros (PAUL; BUCHMALL, 1999).

Barlow e Paul (1987) revisaram a utilização de polímeros em bloco e copolímeros para compatibilizar a imiscibilidade de blendas. Sendo os efeitos benéficos de Kraton® 1652 G (tripolímero: 15% poliestireno; 70% bloco central; 15% poliestireno, onde o bloco central é um copolímero aleatório de etileno e buteno) e Epear® 847 (copolímero de etileno-propileno-etilideno com um bloco longo o suficiente para cristalizar) de interesse particular, porque a adição de um ou outro desses materiais por politereftalato de etileno / polietileno de alta densidade, afeta várias blendas devido às diferentes propriedades físicas e de tensão que apresentam.

A utilização de polímeros em bloco da mesma natureza química como, por exemplo, o PEBD/PS, PEBD/PVC, PEBD/PP, PA (Poliamida) /PET Poli(etilenotereftalato) são escolhas que, uma vez aperfeiçoadas, conduzirão ao melhoramento das propriedades. Contudo, percebe-se que a principal desvantagem desse método está no elevado custo. Por esta razão, os compatibilizadores são utilizados em aplicações que se encontram em multicomponentes comerciais e / ou material de multifase. Sua utilização varia de sistema para sistema, não só com uma função de eficiência de compatibilização, mas também em relação ao desempenho global do produto final (DUMOULIN *et al.*, 1984; KOSFELD; ZUMKLEY, 1985).

Em diversas blendas poliméricas comerciais, os modificadores são utilizados. O modificador é um copolímero que possui um componente interativo elastomérico. Os copolímeros acrílicos, poliolefinas cloradas, etileno-propileno-dieno, etc. são usados com frequência, realizando um papel duplo de compatibilização e de reforço à blenda.

A rede de interpenetração polimérica (IPN) vem se desenvolvendo de forma rápida, constituindo um avanço no ramo da tecnologia das blendas poliméricas. O princípio é combinar dois polímeros em uma rede estável de interpenetração em que um dos polímeros é sintetizado e/ou reticulado na presença do outro (SPERLING, 1981). A maior parte dos IPNs pode ser classificada como compatibilizador, blenda polimérica imiscível ou ligas. Controlando a cinética da separação de fase durante a formação do IPN, o método proporciona a geração de propriedades desejadas, entretanto a principal desvantagem do IPN é a impossibilidade de reciclagem do mesmo (LIPATOV *et al.*, 1986 *apud* UTRACKI, 1989).

Outra técnica de compatibilização é a reticulação por irradiação gama que fornece a morfologia desejada no sistema. Este processo melhora a tensão mecânica, baixa a temperatura de fusão, de tensão máxima de fratura, de abrasão e de resistência a solventes (EISENBERG *et al.*, 1982; AHARONI, 1985).

Outro método de compatibilização foi reportado por Maxwell *et al.* (1982 *apud* UTRACKI, 1989), que utilizaram uma máquina extrusora de fundição elástica para preparar blendas com polímeros imiscíveis, gerando duas fases morfológicas contínuas. Como exemplo, pode-se citar a blenda PMMA/PE, onde após a utilização de um solvente seletivo, conseguiu-se extrair uma rede entrelaçada de fios de homopolímeros com diâmetro de 1 a 50µm. Apesar dessa blenda ser imiscível, a estrutura gerada apresentou-se estável. Desse modo, a compatibilização pode ser definida como a geração de uma mistura estável.

2.5 Efeitos da radiação gama em polímeros

Dole, em 1948, estudando a química das radiações, descobriu efeitos causados pela radiação nos polímeros, dentre os quais, os mais importantes são de reticulação e a cisão das ligações da cadeia principal, pois essas duas reações provocam a maior parte das alterações nas propriedades dos polímeros (O'DONNELL; SANGSTER, 1970).

A reticulação consiste em um processo no qual duas cadeias poliméricas se ligam quimicamente, originando uma rede tridimensional que apresenta como principais

conseqüências a elevação da massa molecular e do módulo de elasticidade, e o decréscimo da solubilidade.

A cisão da cadeia principal pode provocar uma redução nas massas molares das cadeias poliméricas, levando-as a degradação molecular e possível alteração na distribuição da massa molar (SCHNABEL, 1981).

A presença do oxigênio na irradiação de um polímero pode acelerar a formação dos radicais poliméricos que contribuirão no processo degradativo. Diante desse fato, as reações representadas na Figura 5 apresentam o mecanismo de oxidação considerando a radiólise polimérica.

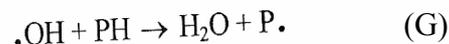
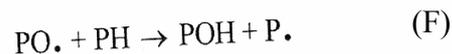
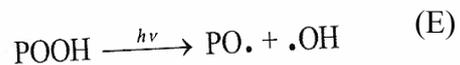
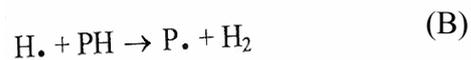
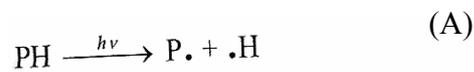


Figura 5: Mecanismo de oxidação considerando a radiólise polimérica (VINHAS, 2004).

Um material polimérico (PH), quando é irradiado, forma radicais (A). Esses radicais podem reagir com o material que lhe deu origem (B) e com o oxigênio originando peróxidos (C). Os peróxidos reagem com o material polimérico (PH) formando um hidroperóxido (POOH) e o radical (P.) (D). O hidroperóxido ao receber radiação origina novos radicais (E), que na presença da matriz polimérica (PH) produzem o radical (P.) e moléculas estáveis de POH (F) e H₂O (G). Esses radicais (P.) vão reagir novamente com o oxigênio mantendo o ciclo auto-oxidativo, que, segundo Dole (1973), é um termo utilizado para indicar que cada

radical (P.) consumirá certo número de átomos de oxigênio, a não ser que essa reação seja evitada.

2.5.1 *Efeitos da Radiação Gama no PS*

O poliestireno é um polímero considerado resistente à degradação radiolítica, fato que ocorre devido à dissipação de boa parte da energia absorvida, por meio do sistema ressonante existente nos anéis aromáticos (DOLE, 1973).

Quando exposto à radiação de alta energia e na presença de oxigênio, o poliestireno deixa de ser transparente e passa a apresentar uma coloração amarelada. Essa coloração pode ser atribuída aos produtos originados na radiólise do PS, aos aditivos ou às pequenas impurezas que promovem a mudança na cor dos polímeros. Para controlar o amarelamento pode-se adicionar um corante azul que não reduzirá a degradação, mas irá mascarar os efeitos do amarelamento (KROSCWITZ, 1990).

Sears e Parkinson (1956)¹ analisaram o efeito do oxigênio no PS após irradiação no vácuo. Observaram nos espectros do infravermelho do PS irradiado o desaparecimento das harmônicas, indicando redução no número de ligações duplas existentes entre os carbonos do anel aromático, indicando também a ocorrência de cisões nas ligações do anel aromático monossustituído em altas doses de radiação. Por outro lado, os espectros do infravermelho indicaram que as bandas de absorção do PS irradiado exposto ao ar sofreram alterações mais consideráveis que a do PS irradiado no vácuo. Fato justificado pela reação do oxigênio com os radicais originados na radiólise do PS favorecendo a degradação polimérica.

A Figura 6 apresenta o espectro no infravermelho de poliestireno não irradiado, irradiado 1 MGy no He⁺ (íon hélio), exposto ao ar por 17 horas após a irradiação e 23 dias após a irradiação, mostrando que o PS é estável quando não irradiado e irradiado 1 MGy, podendo perder o caráter estável com a exposição ao ar devido à presença do oxigênio.

¹CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymer**. New York: Pergamon Press LTD, 1960.

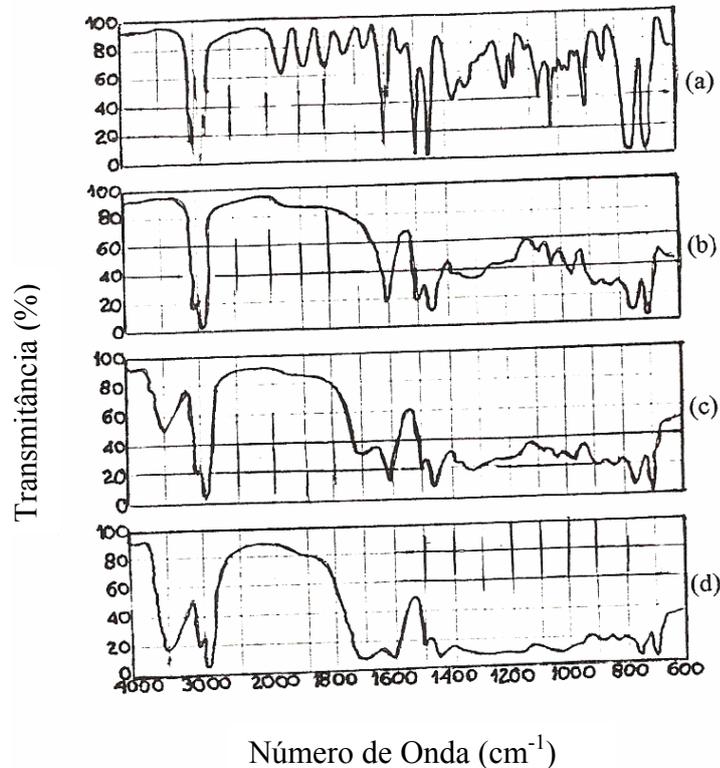


Figura 6: Espectros no infravermelho do PS (a) não irradiado, (b) irradiado 1MGy no He, (c) exposto ao ar 17 horas após a irradiação e (d) exposto ao ar 23 dias após a irradiação (CHARLESBY, 1960).

Existem diversos mecanismos propostos que explicam as reações químicas no PS induzidas pela presença de dois radicais estáveis após a irradiação do PS, no vácuo, em doses de 62,5; 208; 675 e 1354 kGy. Caracterizaram estes radicais como radicais benzil (formado em doses baixas) e ciclohexadienil (formado em doses elevadas). Também observaram que em baixas doses de irradiação a probabilidade de ocorrer cisão na cadeia principal era menos provável.

As reações apresentadas na Figura 7 apresentam um dos mecanismos mais difundidos, que sugere que a reticulação envolve a ligação destes radicais. A interação dos raios gama com o PS pode remover um átomo de hidrogênio do carbono α , formando o radical benzil (I) e um radical hidrogênio (Reação A) que pode interagir com outras cadeias do poliestireno, formando mais radicais tipo (I) (Reação B), ou pode ser adicionado a um anel fenil, originando um radical ciclohexadienil (II) (Reação C). As reações dos radicais tipo (I) com

radicais da mesma espécie ou com radicais tipo (II) podem produzir reticulação como demonstra a reação D.

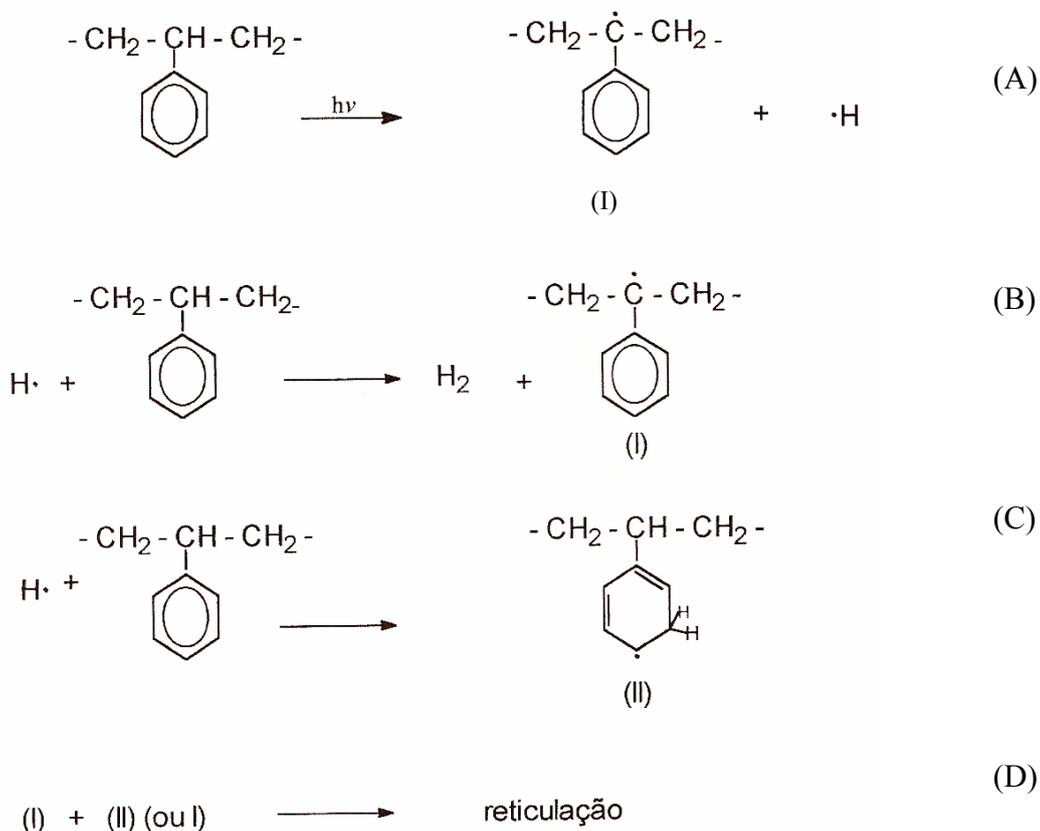


Figura 7: Reações que sugerem a reticulação envolvendo a ligação dos radicais benzil e ciclohexadienil (PARKINSON; KEYSER, 1973).

Parkinson e Keyser (1973) analisando as alterações dos espectros FT-IR do poliestireno irradiado, sugeriram os mecanismos de formação de insaturação na cadeia de PS. Dessa forma, nas Reações E e F apresentadas na Figura 8, os compostos insaturados podem ser formados da seguinte forma: com a saída do $\text{H}_{2(g)}$ ou do radical fenil (Reação E) ou com a quebra das ligações dos átomos de hidrogênio nos carbonos α e β .

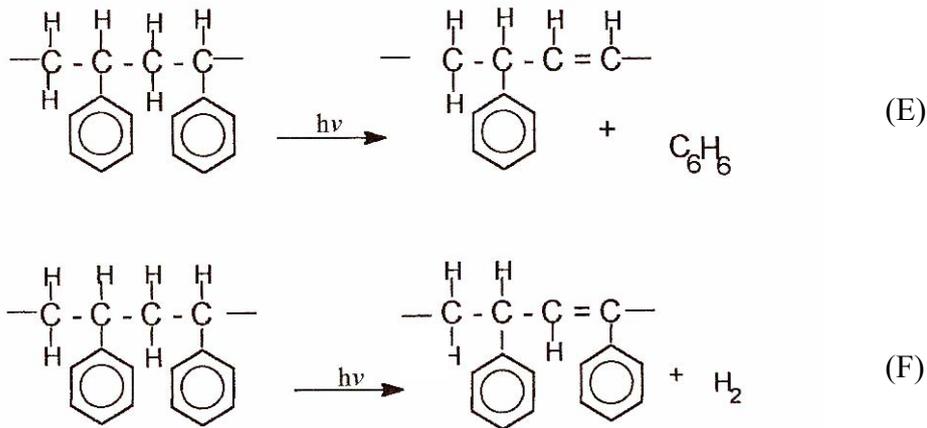


Figura 8: Reações para formação de compostos insaturados (PARKINSON; KEYSER, 1973).

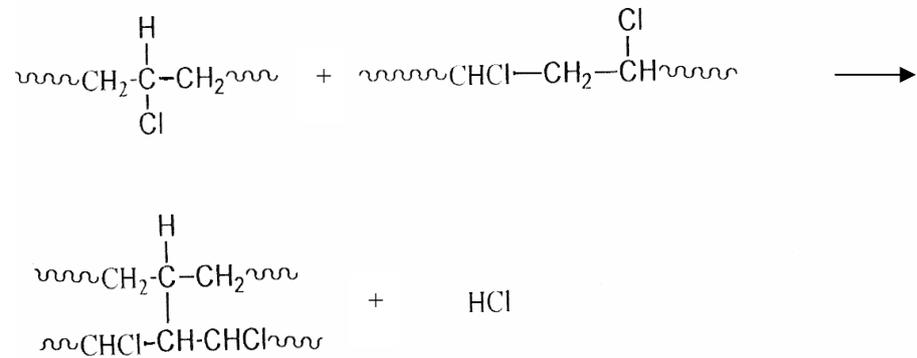
2.5.2 Efeitos da Radiação Gama no PVC

Tendo em vista que a radiação gama é eficiente na esterilização dos produtos confeccionados com PVC (CHENGYUN *et al.*, 1993), faz-se necessário os estudos para investigar as principais alterações nas propriedades do PVC quando exposto a este processo de esterilização (HUTZLER *et al.*, 2000).

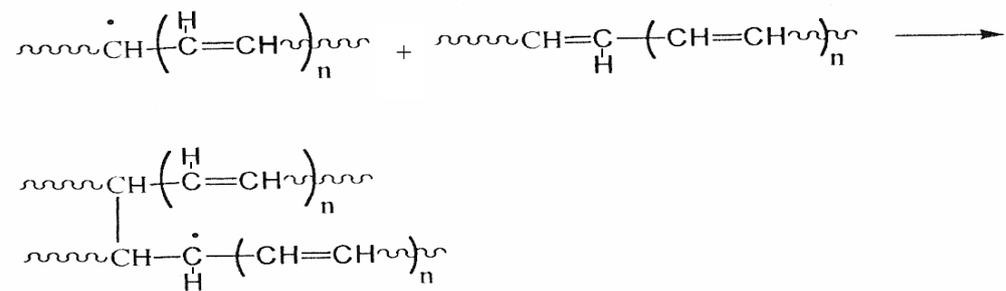
Quando o PVC é exposto à radiação gama, várias reações químicas podem favorecer a reticulação ou a cisão da macromolécula, sendo que a ocorrência desses dois processos dependerá de fatores como: a dose de radiação, a presença ou não de plastificantes, a presença de outros aditivos e a concentração dos aditivos nas formulações (MENDIZABAL *et al.*, 1996; RATNAM *et al.*, 2001).

A exposição do PVC à radiação gama pode gerar efeitos como a cisão, a reticulação e o amarelamento do polímero e, conseqüentemente, alterações nas suas principais propriedades prejudicando diretamente suas aplicações. Zahran *et al.* (1986) mostraram que a radiação gama pode provocar a reticulação da cadeia do PVC conforme os seguintes mecanismos apresentados nas equações químicas, a-d:

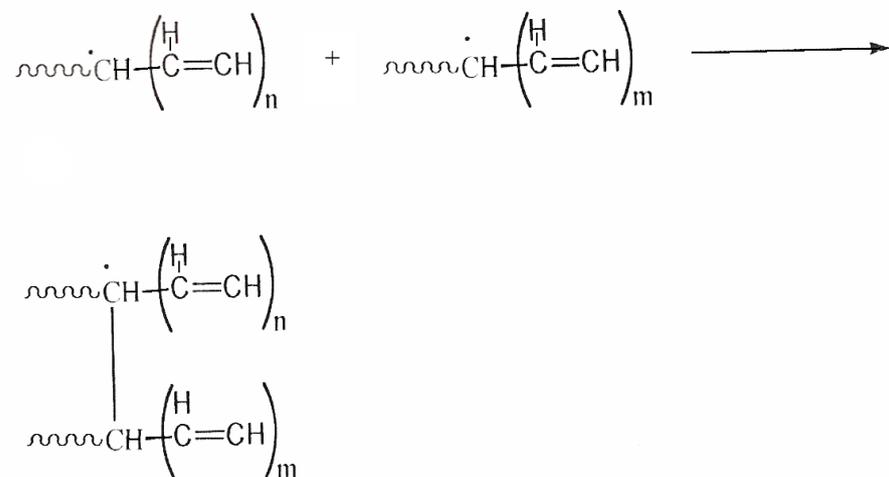
a) Desidrocloreção intermolecular



b) Transferência de um elétron desemparelhado do radical polienil (formado na irradiação do PVC) para uma dupla ligação.



c) Combinação de dois radicais poliênicos.



g) Quebra da ligação do hidroperóxido por radiação gama.



O PVC demonstra certa sensibilidade à radiação gama e, conforme relata Bastos de Oliveira (1991), os polímeros geralmente são sensíveis a este tipo de radiação no que se refere a sua propriedade mecânica de alongamento na ruptura, devido à influência que a massa molar exerce sobre a referida propriedade.

Em investigações sobre o efeito da radiação gama sobre o módulo de elasticidade, Hegazy *et al.* (1994) verificaram uma redução no seu valor em função da quantidade de radiação em amostras de PVC puro, e observaram que esta redução está diretamente relacionada com a alteração na estrutura do PVC, devido à quebra de ligações covalentes. Relatam ainda que a exposição do PVC a radiação gama nas condições estudadas não provocou a reticulação das cadeias poliméricas; sem contar que a resistência à compressão e a dureza do polímero também diminuem com o aumento da dose de radiação gama.

2.6 Estabilização de polímeros

A estabilização de polímeros tem sido alvo de estudos devido à necessidade de desenvolver polímeros com propriedades cada vez melhores e cujas aplicações envolvam exposição à radiação ionizante (CAMILLI, 1991).

É possível estabilizar polímeros através de sua modificação, copolimerizando-o com um monômero estabilizante ou acrescentando aditivos. Industrialmente, a aditivação do sistema polimérico é mais usada, haja vista que na maior parte dos casos, a copolimerização possui um custo maior de produção (CAMILLI, 1991).

A estabilidade radiolítica é estudada em polímeros irradiados no estado sólido, pois, a mobilidade das moléculas diminui e, conseqüentemente, o número de mecanismos possíveis de proteção radiolítica também reduz, podendo, dessa forma, fornecer informações sobre a natureza das reações químicas que ocorrem neste estado (CHARLESBY, 1960).

Blendas poliméricas, a base de PMMA e PS em diferentes proporções dos componentes, foram expostas em diferentes doses de radiação gama (acima de 25 kGy) por Mamdouh *et al.* (1999), onde observaram que a presença do PS na blenda ocasionou a redução da degradação molecular e, por sua vez, aumentou a estabilidade térmica do PMMA.

Lima (2002) estudou a estabilização radiolítica do PMMA na forma de blenda com o PS. Os resultados demonstraram que o PS em blendas PMMA/PS nas proporções 99/01, 95/05 e 90/10 atuam como um agente estabilizante na matriz do PMMA quando irradiado no intervalo de dose de 10 a 50 kGy. Esse resultado indica que o PS atuando como supressor e capturador de elétron-íon evita as cisões na cadeia principal do PMMA. Dessa forma, a radioproteção deste polímero alcança o seu grau máximo quando 10% de PS é incorporado a matriz do PMMA.

O PS mostra maior estabilidade radiolítica do que os polímeros alifáticos, pois os anéis aromáticos da cadeia principal dão à proteção radiolítica interna, onde a resistência oferecida aos danos da radiação é grande. Lima e Araújo (1996) irradiaram o PS com raios gama do ^{60}Co em intervalo de dose de 0 a 25 kGy; Observaram a predominância do efeito de reticulação, onde o valor G de reticulação calculado foi de 0,15 eventos / 100 eV de energia absorvida.

As reações de estabilização do PVC na presença de um estabilizante a base de carboxilato de zinco demonstram que a estabilização ocorre pela substituição do cloro alílico pelo grupo carboxilato. Os estabilizantes orgânicos são muito eficientes na proteção da degradação térmica do PVC, sendo sua importância atribuída à ausência de resíduos tóxicos durante o processo de degradação, pois tais resíduos provavelmente aparecem quando se utiliza estabilizantes de metais pesados, classificados como tóxicos, nocivos, perigosos para o ambiente (ecotóxicos) e apresentam perigos de efeito acumulativo (MOHAMED *et al.*, 2003; SABAA *et al.*, 2003).

Mohamed e Al-Afaleq (1999) e Mohamed *et al.* (2000) vêm estudando a utilização de compostos aromáticos como os derivados de 1,2,3-oxadiazol e ácidos barbitúricos e tiobarbitúricos como estabilizantes térmicos do PVC. Eles propõem, para a estabilização, um mecanismo radicalar, onde ocorre inicialmente a cisão homolítica do cloro alílico na cadeia do polímero. O cloro radical gerado reage com o ácido barbitúrico na forma enólica e este reage com o macroradical. Esse mecanismo procede até a completa ligação do ácido barbitúrico nas cadeias do PVC.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos filmes dos polímeros individuais e do sistema PVC/PS

Os polímeros em estudo são o poli (cloreto de vinila) PVC, na forma de pó, fornecido pela Tiletron (Pernambuco – Brasil) e o poliestireno (PS) na forma de *pellets* (grãos), fornecido pela Companhia Brasileira de Estireno (São Paulo – Brasil).

Soluções de concentração de 0,08 g/mL de PVC, PS e PVC/PS, nas proporções em massa, (95/05), (90/10), (70/30), (50/50), (30/70) foram preparadas usando metil-etil-cetona (MEC) como solvente. Em um período de 48 horas, sob agitação magnética, essas soluções atingiram completa dissolução. A preparação dos filmes foi realizada utilizando o método de derrame de solução (*casting*) em placas de Petri. A evaporação dos solventes ocorreu à temperatura ambiente. Os filmes com aspecto transparente, de espessura $0,220 \pm 0,01 \mu\text{m}$, secaram em estufa W. C. Heraeus, RT 360 sem circulação de ar por 24h a 60°C , para completa remoção do solvente.

3.2 Análise viscosimétrica

Na determinação dos parâmetros de interação viscosimétricos do PS, do PVC e da blenda PVC/PS foram preparadas sete soluções de cada polímero e das misturas poliméricas nas concentrações 0,1; 0,3; 0,4; 0,5 e 0,7 g/dL, em MEC. Nesse intervalo, as viscosidades relativas, η_{rel} , das soluções poliméricas satisfazem a condição $1 < \eta_{\text{rel}} < 2$, que estabelece a condição de solução diluída, sendo duas repetições nos extremos (0,1 e 0,7).

Um viscosímetro, tipo Ostwald (75 mm), foi utilizado na leitura dos tempos de efluxo das soluções e do solvente. Para obter boa precisão de leitura foram cronometrados cinco escoamentos em cada experimento, mantendo-se o viscosímetro em banho termostático, tipo Quimins, na temperatura $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$. Com base nos tempos médios de efluxo das soluções e do solvente, foram determinadas as viscosidades relativas, η_{rel} , dos polímeros individuais e das blends PVC/PS (SCHRÖDER *et al.*, 1989), conforme a equação 14.

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t}{t_0} \quad (14)$$

Onde t é o tempo de efluxo da solução e t_0 o tempo de efluxo do solvente. Em seguida, as viscosidades específicas (η_{esp}) e reduzidas (η_{red}) dos polímeros e das misturas, foram determinadas pelas equações 15 e 16, respectivamente (SCHRÖDER *et al.*, 1989).

$$\eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1 \quad (15)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (16)$$

onde C é a concentração da solução polimérica, tendo como unidade de medida g/dL.

A partir das viscosidades reduzidas foram construídos os gráficos de η_{red} em função da concentração, gerando as curvas de regressão, conforme a equação (1), que melhor se ajustam aos pontos experimentais (SCHRÖDER *et al.*, 1989). Os parâmetros de interação viscosimétricos b_{11} , b_{22} e b_m^{exp} foram obtidos pelos coeficientes angulares das equações das curvas dos polímeros individuais e das blendas, respectivamente. De posse desses valores experimentais e usando as equações (1-5) determina-se, Δb_{12} (equação 6), que permite avaliar o comportamento de miscibilidade das blendas PVC/PS, em diferentes composições utilizando os métodos de Krigbaum-Wall (1950) e de Garcia *et al.* (1999).

Também foram construídos gráficos utilizando o método de Pan *et al.* (2002), baseado na teoria de agregados moleculares, que consiste na agregação dos polímeros existentes na mistura, quando as macromoléculas apresentam comportamento de miscibilidade, conforme as equações (10-11).

3.3 Irradiação das amostras

As amostras foram irradiadas com raios gama provenientes de uma fonte de Co^{60} tipo Gammacell, na taxa de dose de 9,397 kGy/h (setembro/2007), à temperatura ambiente, expostas ao ar.

3.4 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Os espectros FT-IR dos filmes de PVC, PS e PVC/PS, foram obtidos usando o espectrofotômetro FT-IR BRUKER, modelo IFS – 66 na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} .

3.5 Índice de Refração

O índice de refração dos filmes das blendas foi medido utilizando um refratrômetro de Abbe's, visando à realização de investigação rápida da miscibilidade das blendas em temperatura ambiente $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

As morfologias do PVC, do PS e das blendas PVC/PS foram examinadas no microscópio eletrônico de varredura, modelo T 200 JEOL, na voltagem de 15 kV. Todas as amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido, e suas superfícies, de espessuras médias de 0,14 mm $\pm 0,03$, foram metalizadas com ouro em um equipamento de ÍON SPUTER, modelo JFC 1100. Para uma melhor representação da morfologia foi realizada a varredura em toda a parte transversal dos filmes antes de registrar as microfotografias.

3.7 Análise de mudança de miscibilidade

Para as composições das blendas que apresentaram imiscibilidade (90/10 e 95/05), a irradiação na dose de 25-50 kGy utilizando uma fonte de Co^{60} , tipo Gammacell, foi utilizada

para verificação de uma possível compatibilização, associado a técnica de FT-IR e a análise de miscibilidade pelo método viscosimétrico de Pan *et al.* (2002).

3.8 Valor G e fator de proteção radiolítica, P (%), no sistema PVC/PS

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, dos filmes de PVC e das blendas PVC/PS foi obtida pela relação Solomon-Ciuta, representada pela equação 17 (GUILLET, 1985).

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2}}{C} \cdot [\eta_{\text{esp}} - \ln \eta_{\text{rel}}]^{1/2} \quad (17)$$

Com a determinação da viscosidade intrínseca, a massa molar média viscosimétrica (M_v) do PVC foi obtida usando a relação de Mark-Houwink (GUILLET, 1985) (equação 18).

$$[\eta] = K (M_v)^a \quad (18)$$

Onde as constantes K e “a” são 15×10^{-5} (dL/g) e 0,77 respectivamente, para o sistema THF – PVC a 25°C (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989). Para a blenda PVC/PS, é válida a regra de aditividade mostrada na equação 19 para o cálculo da viscosidade intrínseca $[\eta]_b$. A massa molar média viscosimétrica da blenda (M_{vb}) foi obtida pela equação 20, válida para o sistema PVC/PS no THF a 25°C. As constantes $K = 13,63 \times 10^{-5}$ (dL/g) e “a” = 0,71, foram utilizadas para o sistema THF – PS a 25°C (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989).

$$[\eta]_b = [\eta]_{\text{PVC}} W_{\text{PVC}} + [\eta]_{\text{PS}} W_{\text{PS}} \quad (19)$$

Onde $[\eta]_b$, $[\eta]_{\text{PVC}}$ e $[\eta]_{\text{PS}}$ são a viscosidade intrínseca da blenda, do PVC e do PS, respectivamente. W_{PVC} e W_{PS} são as composições percentuais do PVC e PS nas blendas, respectivamente.

$$[\eta]_b = (13,63 - 1,37 \cdot W_{\text{PVC}}) \cdot 10^{-5} M_{vb}^{0,74} \quad (20)$$

O valor 0,74 é a média aritmética da constante “a” dos polímeros de PVC e PS.

O grau de degradação molecular, valor G (cisões / 100 eV), utilizando Mv em função da dose, foi derivado dos estudos de Araújo *et al.* (1998) onde é possível estabelecer a relação da equação 21.

$$10^6 / Mv = 10^6 / Mv_0 \pm 0,549 G.D \quad (21)$$

Mv e Mv₀ são as massas molares viscosimétrica média antes e após a irradiação, D é a dose em kGy. A relação é linear e fornece o valor G pela inclinação da reta. O grau de proteção (P) do PS no sistema foi calculado utilizando a equação 22.

$$P (\%) = (G_{PVC} - G_b) / G_{PVC} \quad (22)$$

G_{PVC} e G_b são os valores G calculados para o PVC e para blenda, respectivamente.

3.9 Ensaio mecânicos

Os ensaios foram realizados segundo as normas ASTM D-882, na velocidade das garras de 100 mm/minuto em dinamômetros tipo EMIC, linha DL de força máxima 500N. Para estes ensaios foram utilizadas em triplicata de PVC, PS, e das blendas nas proporções 95/05 e 90/10 irradiadas na dose de 25 kGy. As amostras foram preparadas na forma de filmes de dimensão 25 x 0,7 x 0,22mm.

3.10 Análise Estatística

3.10.1 Análise de Variância (ANOVA)

Será realizada a análise de variância visando validar o modelo que representa os dados de viscosidade reduzida em função da concentração. Esta análise é necessária, uma vez que, parâmetros desta curva serão utilizados para análise de miscibilidade por viscosimetria das

blendas. De acordo com Pimentel e Barros Neto (1995) o ponto de partida da análise de variância é a decomposição da soma quadrática dos desvios de todas as observações em relação à média SQ_t (soma quadrática total), em duas parcelas, SQ_{reg} (soma quadrática de regressão) e SQ_r (soma quadrática de resíduos) (equação 23).

$$SQ_t = SQ_{reg} + SQ_r \quad (23)$$

Onde SQ_r é a soma quadrática dos resíduos deixados pelo modelo, e SQ_{reg} é calculado a partir dos valores estimados pelo modelo, e representa a parcela da variação das observações em torno da média global que o modelo consegue produzir, conforme é demonstrado na Tabela 3.

Tabela 3: Análise da variância (ANOVA) para o ajuste de um modelo linear da blenda.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade.	Média Quadrática
Regressão	SQ_{reg}	1	$MQ_{reg} = SQ_{reg} / 1$
Resíduos	SQ_r	5	$MQ_r = SQ_r / 5$
Falta de ajuste	SQ_{faj}	3	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / 3$
Erro puro	SQ_{ep}	2	$MQ_{ep} / 2$
Total	SQ_t	6	

Para avaliar a qualidade do modelo, se compara a soma quadrática explicada pelo modelo com a soma quadrática residual. Quanto maior for o valor de SQ_{reg} em relação ao valor de SQ_r , significa que o modelo é satisfatório, pois quanto maior a quantidade de termos de um modelo maior a variação que ele consegue explicar. Levando em consideração a existência do grau de liberdade, é preciso verificar se o grau de liberdade retirado por um termo adicional é compensado pelo aumento na quantidade de variação que passou a ser explicada pelo modelo. Essa verificação é feita ao serem comparadas às médias quadráticas que são obtidas dividindo-se as somas pelos seus respectivos graus de liberdade, cujas expressões são dadas na última coluna da Tabela 3. Quanto maior o valor da razão MQ_{reg} / MQ_r , melhor será o modelo.

Para que o modelo esteja bem ajustado é necessário comparar a razão entre MQ_{faj} e MQ_{ep} com o ponto da distribuição F correspondente aos mesmos números de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido. Se MQ_{faj} / MQ_{ep} for menor que F, conclui-se que não há evidências de falta de ajuste, logo o ajuste do modelo pode ser considerado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise de miscibilidade por viscosimetria

As Figuras 9 e 10a mostram a reta obtida no gráfico de viscosidade reduzida em função da concentração para os filmes de PVC, PS e a blenda polimérica PVC/PS na proporção 30/70, e o gráfico de resíduo da blenda 30/70 encontra-se na Figura 10b. Os gráficos de resíduos dos filmes PVC e PS estão dispostos no Apêndice 1 e os demais gráficos (de viscosidade e resíduo) referentes às proporções 50/50, 90/10 e 95/05 são apresentadas nos Apêndices 2 e 3.

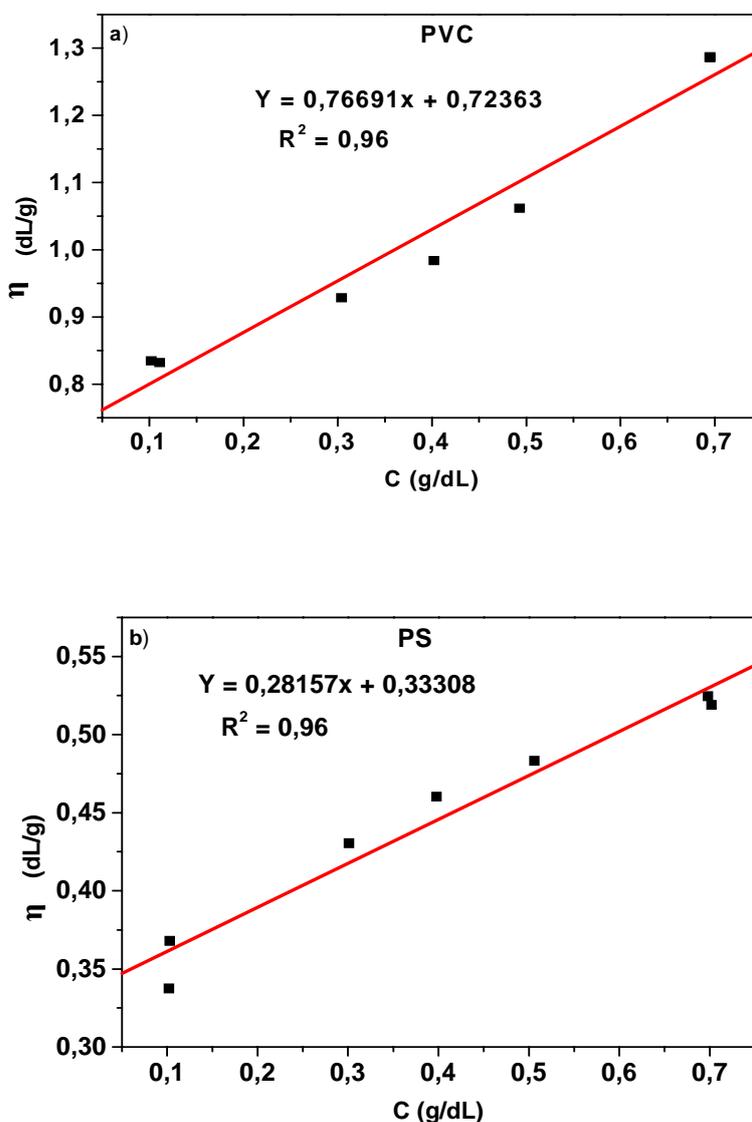


Figura 9: Viscosidade reduzida em função da concentração do filme individual do (a) PVC e do (b) PS.

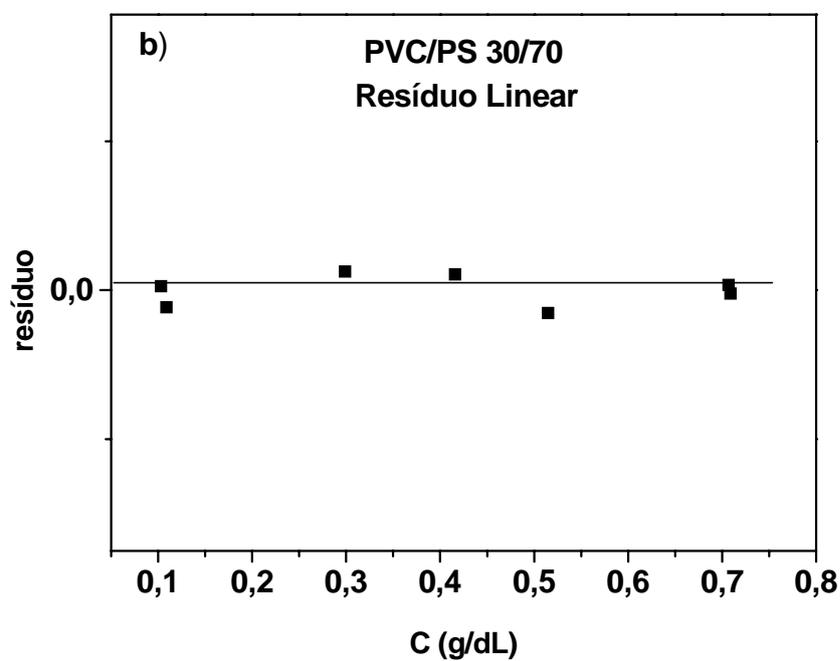
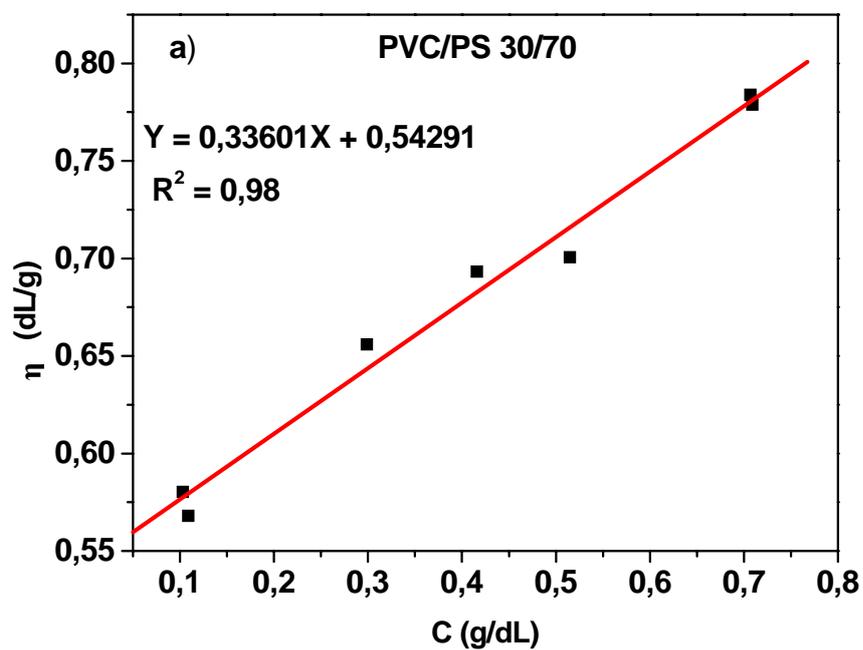


Figura 10: a) Viscosidade reduzida em função da concentração da blenda PVC/PS na proporção 30/70; b) Resíduo em função da concentração da blenda PVC/PS na proporção 30/70.

Aaker *et al.* (2001) definem resíduo como sendo a diferença entre o valor experimental e obtido na reta do ajuste, para viscosidade reduzida. Os valores da regressão permitem uma relevante visão das suposições e da validade do modelo em ajuste. No gráfico, os resíduos devem dispor-se aleatoriamente, com dispersão relativamente igual em torno de zero. Desse modo, o gráfico de resíduo apresentado na Figura 10b, bem como os existentes no Apêndice 3 evidenciam a situação ideal, os resíduos estão distribuídos aleatoriamente.

Analisando os gráficos das Figuras 9 e 10a, observa-se que o modelo linear é mais adequado aos dados experimentais. Como os parâmetros de regressão linear das retas que melhor se ajustam aos pontos experimentais desses gráficos, $Y(\eta_{red}) = n[\eta] + m (b_m^{exp}) \times (C)$, equivalem às viscosidades intrínsecas (coeficiente linear) e de interação viscosimétrica (coeficiente angular) das blendas. Um estudo da Análise da variância (ANOVA) foi realizado para este sistema (Tabela 4). Vale ressaltar que os dados das viscosidades e dos resíduos utilizados na formação dos gráficos estão inseridos nos Apêndices 4 e 5.

Tabela 4: Análise da variância (ANOVA) para o ajuste de um modelo linear da blenda 30/70.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade.	Média Quadrática
Regressão	0,269655904	1	0,269655904
Resíduos	0,003560318	5	0,000712064
Falta de ajuste	0,003319019	3	0,00110634
Erro puro	0,0002413	2	0,00012065
Total	0,273216222	6	

% de variação explicada: 98,70

% máxima de variação explicável: 99,91

A percentagem de variação explicada pela regressão, isto é, a razão entre a soma quadrática devida à regressão (0,269655904) e a soma quadrática total (0,273216222), foi calculada em 98,70%, podendo esse valor ser comparado com 100% por causa da ausência de contribuição do erro puro. No presente caso, tem-se que a diferença entre a soma quadrática total (0,273216222) e a soma quadrática do erro puro (0,0002413) equivale a 0,272974922. Percentualmente, isso corresponde a $0,272974922/0,273216222 = 99,91\%$, e é com esse valor que a variação efetivamente explicada, 98,70%, deve ser comparada.

O valor da razão entre a média quadrática de regressão (0,269655904) pela média quadrática de resíduo (0,000712064) equivale a 378,70. No teste de Student comparado com $F_{1,5} = 6,61$ (no nível de 95%), esse valor indica uma regressão significativa, agora confirmada

pela razão entre a média quadrática da falta de ajuste (0,00110634) pela média quadrática do erro puro (0,00012065) 9,17 que é menor do que $F_{3,2} = 19,16$. Esses dados significam que o modelo linear está ajustado aos dados experimentais deste estudo.

Cabe mencionar que as blendas 95/05, 90/10 e 50/50 apresentaram resultados semelhantes a 30/70, cujos dados podem ser visualizados no Apêndice 6. Contudo, a 70/30 apresentou falta de ajuste como mostra a Tabela 5:

Tabela 5: Análise da variância (ANOVA) para o ajuste de um modelo linear da blenda 70/30

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade.	Média Quadrática
Regressão	1,030063805	1	1,030063805
Resíduos	0,014824034	5	0,002964807
Falta de ajuste	0,014586184	3	0,004862061
Erro puro	0,000237703	2	0,000118852
Total	1,044887839	6	

% de variação explicada: 98,58

% máxima de variação explicável: 99,98

O valor da razão entre a média quadrática de regressão (1,030063805) pela média quadrática de resíduo (0,002964807) equivale a 347,43. Comparado com $F_{1,5} = 6,61$ (no nível de 95%), esse valor indicaria uma regressão significativa, se não fosse a evidência de falta de ajuste que é confirmada pelo alto valor encontrado no quociente entre a média quadrática da falta de ajuste (0,004862061) pela média quadrática do erro puro (0,00018852), 40,91, que é muito maior do que $F_{3,2} = 19,16$. Assim, o gráfico de resíduo obtido durante o estudo demonstra que o modelo linear não é capaz de explicar bem os fenômenos envolvidos, uma vez que apresenta aspecto estruturado ou não aleatório. Por essa razão, a composição 70/30 não será analisada no nosso estudo.

Os parâmetros de miscibilidade da blenda PVC/PS nas proporções 95/05, 90/10, 50/50 e 30/70 calculados segundo Krigbaum-Wall (1950) e Garcia *et al.* (1999) podem ser observados na tabela 6.

Tabela 6: Comparação entre os parâmetros de viscosidade experimental e ideal da blenda PVC/PS.

PVC/PS	$[\eta]_m^{\text{exp}}$	$[\eta]_m^{\text{id}}$	$\Delta[\eta]_m$	b_m^{exp}	Δb_m^{kw}	Δb_m^{G}
95/05	0,791	0,704	0,087	0,733±0,056	-0,031	+0,041
90/10	0,668	0,685	-0,017	0,592±0,048	-0,640	-0,032
50/50	0,637	0,528	0,108	0,294±0,016	-0,406	+0,029
30/70	0,543	0,450	0,093	0,336±0,019	-0,158	+0,129

b_m^{exp} Valor absoluto experimental

Δb_m^{kw} Valor absoluto de Krigbaum-Wall

Δb_m^{G} Valor absoluto de Garcia

Considerando o critério de miscibilidade proposto por Garcia *et al.* (1999), o valor do parâmetro Δb_m^{G} deve ser positivo e se encontrar fora do erro experimental (Lewandowska, 2005). Desse modo, as composições 95/05, 50/50 e 30/70 possuem valor absoluto positivo, mas por estarem as duas primeiras (95/05 e 50/50) dentro do erro experimental e maiores conclusões não podem ser tiradas. Resultado semelhante pode ser observado utilizando o modelo de Krigbaum-Wall (1950) para a composição da blenda 95/05. Todavia, a composição 30/70 mostra-se miscível, pois o valor calculado está fora do erro experimental para o modelo de Garcia *et al.* (1999) e as composições 90/10, 50/50 e 30/70 mostram-se imiscíveis pelo modelo de Krigbaum-Wall (1950).

Como podemos observar na Figura 11 (cujos dados estão presentes no Apêndice 7), existe um pequeno desvio positivo para a composição 30/70 o que sugere uma possível interação atrativa dos materiais. As blendas com as composições 95/05, 90/10 e 50/50 não exibem um desvio significativo, portanto não aparentam evidências de interação existente entre o PVC e o PS, podendo assim, serem consideradas como blendas “ideais”, sendo pequena a probabilidade de formar agregados moleculares como proposto por Pan *et al.* (2002).

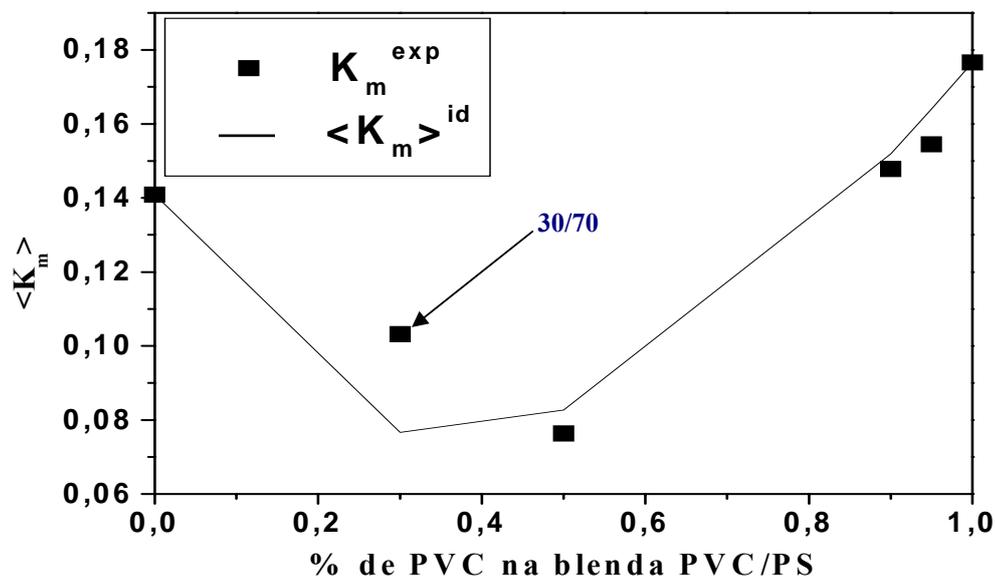


Figura 11: Variação das constantes aparente de associação K_m^{exp} e $\langle K_m \rangle^{id}$ da mistura PVC/PS em metil-etil-cetona com a fração percentual do PVC. Os pontos representam os valores experimentais, a linha representa o valor ideal referente as Eqs. 11 e 12.

Os modelos de Krigbaum-Wall (1950) e Garcia *et al.* (1999), que se baseiam nas propriedades hidrodinâmicas e termodinâmicas de polímeros em solução, são tradicionalmente mais utilizados para análise de miscibilidade de blendas poliméricas. Entretanto, no presente trabalho, observa-se a complexidade de se concluir usando esses modelos. No entanto, o modelo de Pan *et al.* (2002), que se baseia em princípios físicos de formação de agregados poliméricos, mostrou-se mais interessante no estudo da blenda de PVC/PS uma vez que os resultados se aproximam daqueles obtidos para as blendas no estado sólido, como serão discutidos a seguir.

4.2 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

Nesta seção a espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) é utilizada na investigação das mudanças espectrais das blendas PVC/PS, atribuídas às interações entre os polímeros.

A espectroscopia de FT-IR tem sido largamente usada para detectar e identificar a presença das interações intermoleculares ocorridas entre diferentes componentes poliméricos nas blendas, em razão das bandas de absorção do infravermelho serem muito sensíveis nas mudanças nas interações intermoleculares. A região de frequência de $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ pode ser usada com a finalidade de determinar a existência de interações na blenda PVC/PS. Essa região de frequência é atribuída ao estiramento vibracional C – Cl na molécula do PVC. A Figura 12 mostra as bandas do FT-IR das vibrações C – Cl (696 cm^{-1} e 604 cm^{-1}) (SILVERSTEIN *et al.*, 1979) para o PVC, assim como para o PS nas regiões de frequências de $690\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ e de $800\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ aparecem sinais referentes às deformações C = C e C – H do anel aromático fora do plano, respectivamente, que são característicos do PS. A blenda 95/05 apresentou um deslocamento no número de onda para 698 cm^{-1} e 606 cm^{-1} . A blenda 90/10 apresentou um deslocamento para 697 cm^{-1} e 606 cm^{-1} (Figura 12). Esse resultado mostra um deslocamento muito pequeno no número de onda, significando interação intermolecular desprezível entre os pares PVC e PS. Resultado semelhante foi obtido para a blenda na composição 50/50 (Figura 13). Contudo, a blenda 30/70 demonstrou um deslocamento no número de onda para 696 cm^{-1} e 620 cm^{-1} (Figura 13), o aumento de 16 cm^{-1} no número de onda é significativo, e sugere miscibilidade dos pares PVC e PS na proporção 30/70. Este resultado sugere que a maior quantidade de PS no sistema forma pontos isolados de PVC que pode tornar mais viáveis as formações de agregados PVC-PS, facilitando assim, maiores interações intermoleculares. Concordando com os resultados obtidos por viscosimetria utilizando os modelos de Garcia *et al.* (1999) e Pan *et al.* (2002).

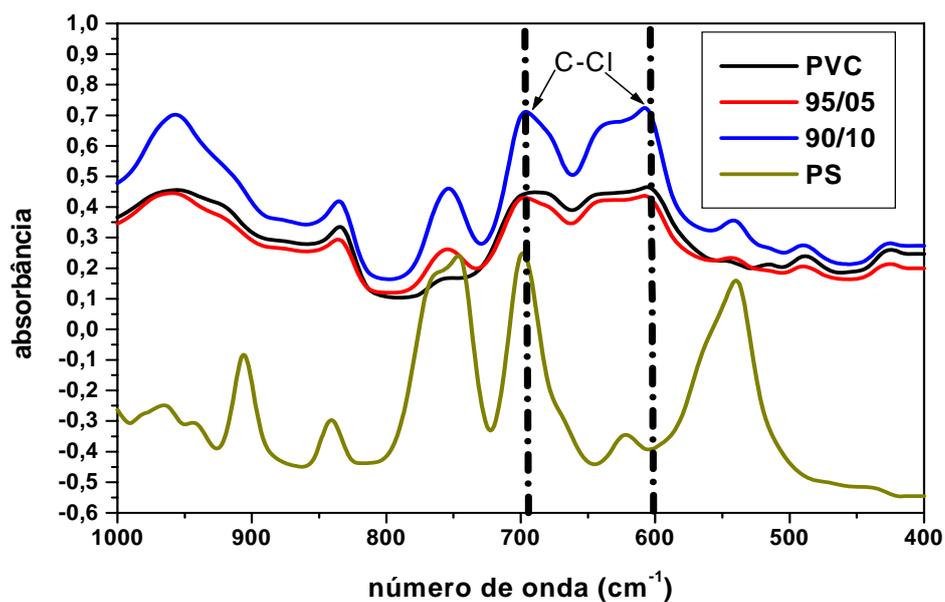


Figura 12: Extensão vibracional do Espectro de FT-IR no C – Cl para o PVC, o PS e as blendas PVC/PS 95/05 e 90/10.

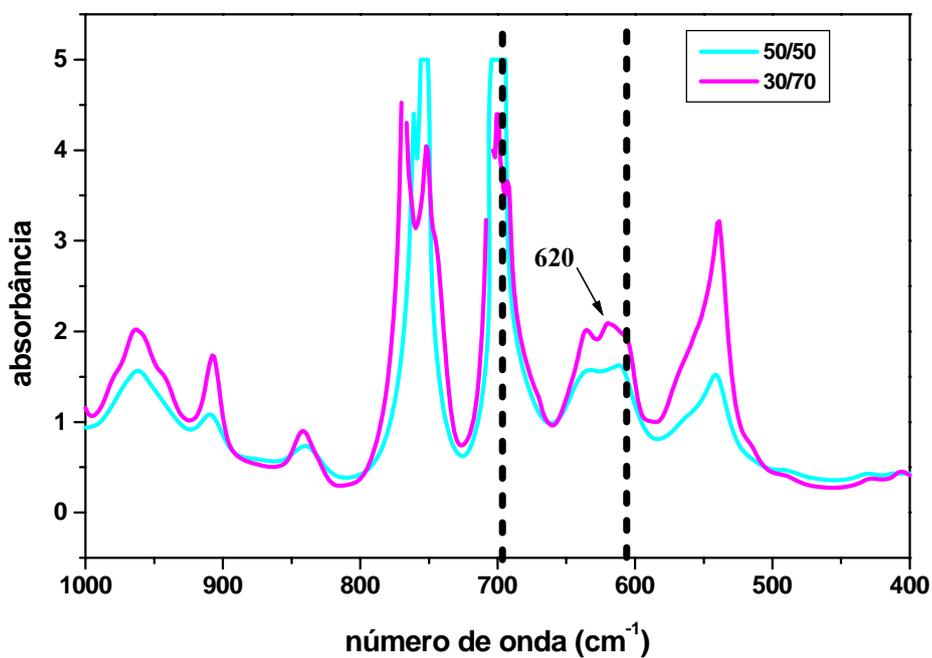


Figura 13: Extensão vibracional do Espectro de FT-IR no C – Cl para a blenda PVC/PS 50/50 e 30/70.

4.3 Índice de Refração

Uma blenda é considerada miscível em toda sua extensão quando se observa uma linearidade dos valores obtidos do índice de refração em função da composição da blenda (FEKETE, 2005). Analisando a Figura 14 (cujos dados encontram-se no Apêndice 7), fica evidente uma variação no eixo linear entre os dados experimentais de todas as composições da blenda PVC/PS, o que significa multiplicidade de fases na mistura. Similar resultado foi encontrado nos estudos Rajulu *et al.* (1996), que constataram imiscibilidade da blenda de acetato de celulose / PMMA utilizando a mesma técnica.

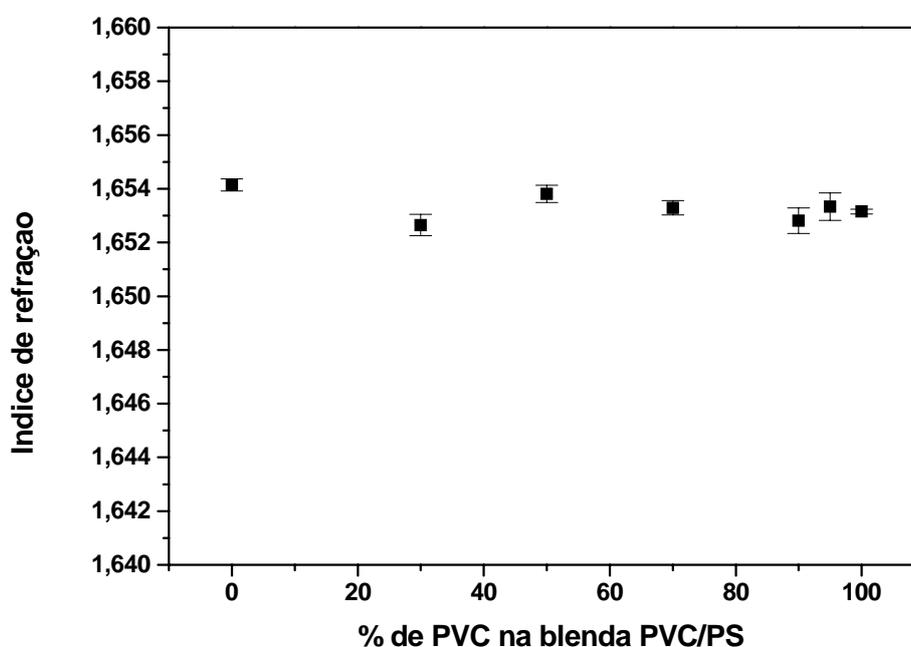


Figura 14: Variação do índice de refração em função de diferentes composições da blenda PVC/PS.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microfotografias do PS, do PVC estão apresentadas nas Figuras 15 e 16, respectivamente. Verifica-se que o Poliestireno apresenta morfologia homogênea, onde as regiões brancas correspondem aos resíduos da superfície criofraturada. Por outro lado, o PVC apresenta uma estrutura complexa de aspecto ondulado.

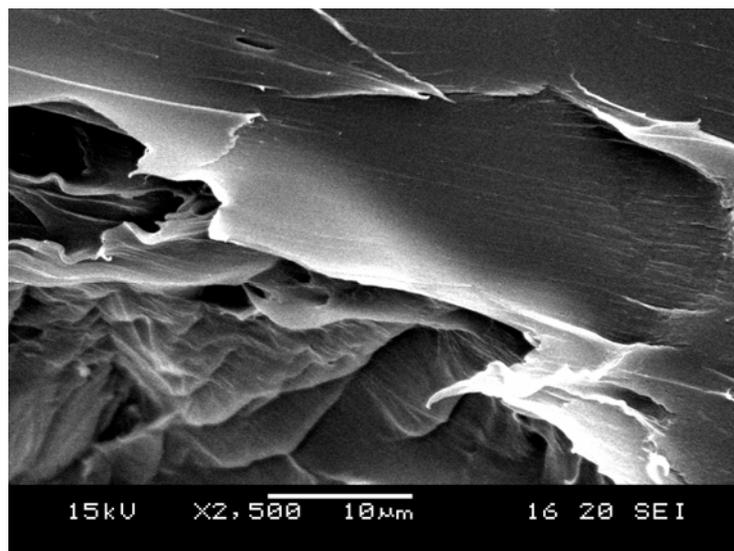


Figura 15: Microfotografia do PS.

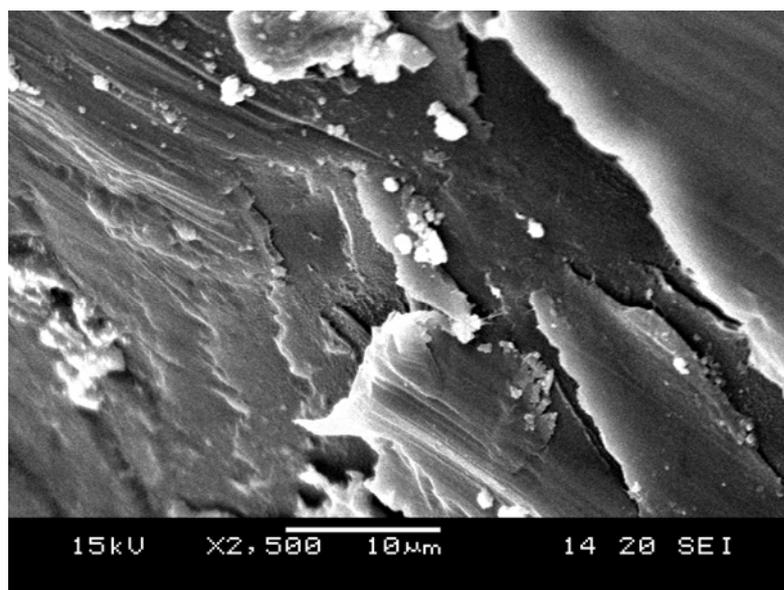


Figura 16: Microfotografia do PVC.

Para melhor identificar a miscibilidade das blendas se faz necessário o aumento da magnificação (amplitude) das microfotografias em torno de 60.000 vezes, no entanto, as realizadas para o presente estudo foram de 2.500 e 5.000 vezes (Figura 17), fato justificado pela falta de visibilidade das microfotografias com ampliações superiores.

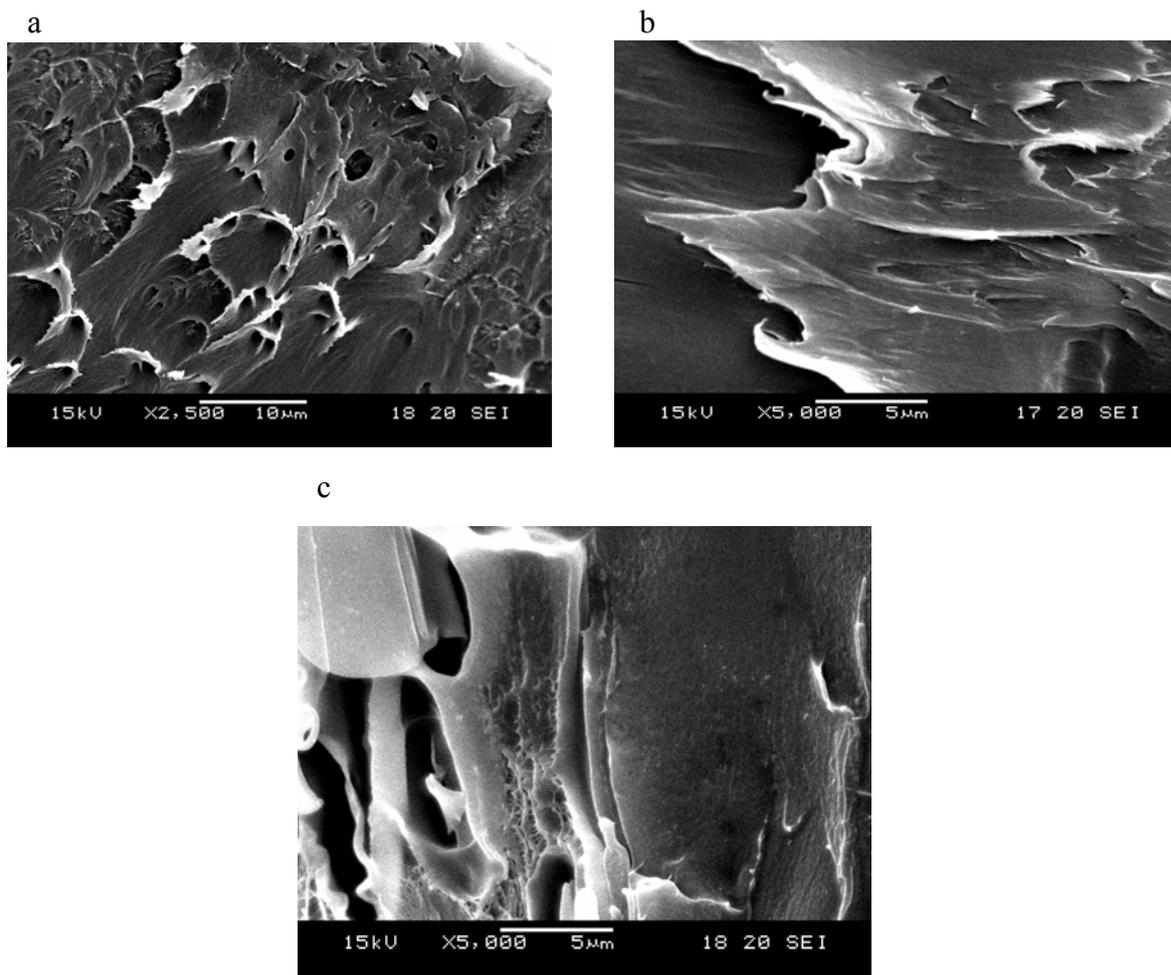


Figura 17: Blenda PVC/PS: a) 30/70, b) 50/50, c) 90/10.

Cabe mencionar que as regiões que aparecem esbranquiçadas correspondem ao número excessivo de elétrons (presentes no microscópio utilizado) estimulados sobre a região. Desse modo, os dados obtidos com esta técnica não apresentaram resultados conclusivos.

4.5 Massa molar viscosimétrica

Para a investigação do efeito da radiação gama e a determinação do valor G (cisões / 100ev) do PVC e das amostras da blenda PVC/PS foi calculado a M_v . A variação do valor recíproco do M_v com a dose de irradiação para o PVC (25 – 100 kGy) e das blendas PVC/PS (15 – 100 kGy) são apresentadas nas Figuras 18a e 18b, respectivamente, (cujos dados encontram-se no Apêndice 7).

O presente estudo mostrou que para a molécula de PVC puro o efeito de reticulação predomina na dose de 15 kGy com o aumento aproximado de 15% do M_v quando comparado com M_{v0} (92315 g/mol). Os átomos de hidrogênio podem ser removidos para outros macrorradicais ou diretamente pela ação da radiação. Nesse processo pode ser formado reticulação na cadeia e, portanto, aumento da massa molar. Todavia, em doses maiores (25 – 100 kGy) as cisões na cadeia principal são mais pronunciadas (Figura 18a). Tal comportamento também foi observado pelos Mendizabal *et al.* (1996) e Ratnam *et al.* (2001) já discutido na seção 2.5.2.

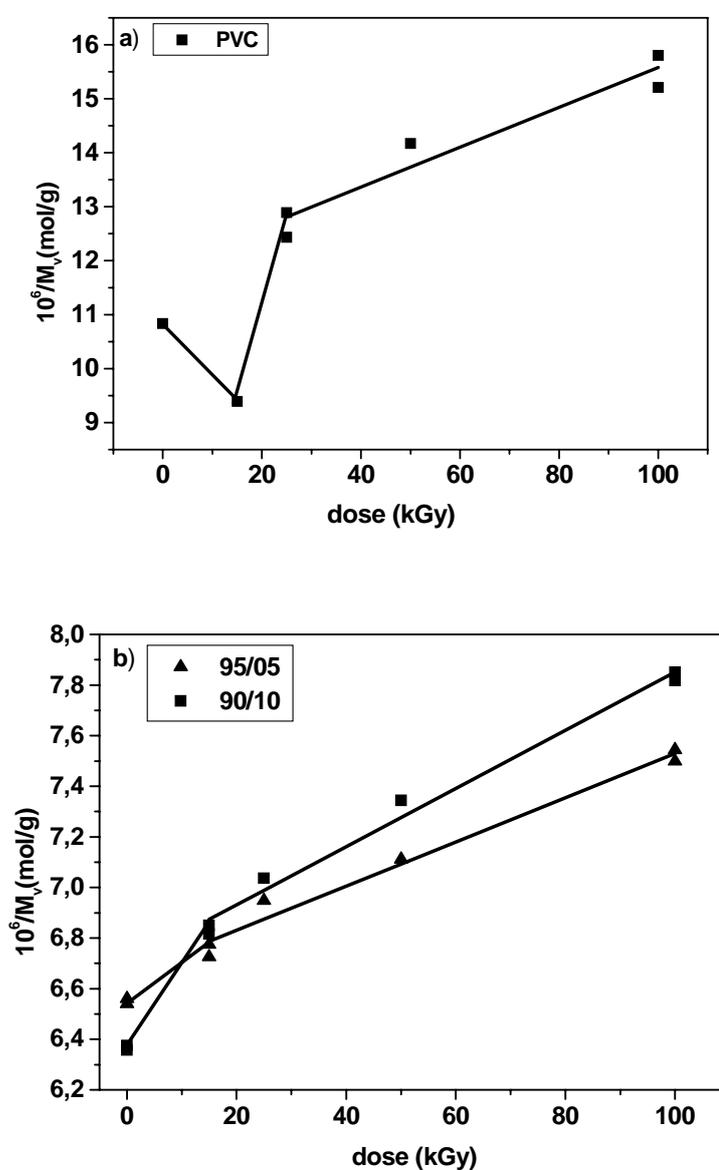


Figura 18: Recíproco da M_v , em função da dose irradiada: a) PVC e b) Blendas de PVC/PS 95/05 e 90/10.

As blendas PVC/PS apresentam comportamentos diferentes com o efeito predominante de cisão na cadeia principal no intervalo de 0 – 100 kGy (Figura 18b).

Ação radioprotetora do PS pode ser analisada pela comparação dos valores G (cisões / 100 eV) e P (fator de proteção). A presença do PS no sistema inibe o efeito de reticulação na dose de 15 kGy, provavelmente, porque os radicais cloro (Cl.) formados da degradação do PVC podem abstrair átomos de hidrogênio do PS, que sofre cisão na cadeia principal e reações de transferência (MACNEILL; MOHAMMED, 1972). A captura dos radicais que causam o efeito de reticulação do PVC também pode ser considerada.

Tabela 7: Valores de G e P para PVC e blendas PVC/PS

Composição de blendas PVC/PS	Dose de radiação (kGy)	Valor G	P (%)
100/0	25-100	0,70	-
95/05	15-100	0,15	78
90/10	15-100	0,21	70

Em geral, polímeros que apresentam valores pequenos de G ($< 0,5$) são mais resistentes à radiação. Característica observada em polímeros que possuem anéis benzênicos em sua estrutura (REICHMANIS; O'DONNELL, 1989). Assim, é possível observar na tabela 7 que ao se adicionar PS na mistura polimérica, o valor G reduziu de 0,70 para 0,15 e 0,21 para as composições 95/05 e 90/10, respectivamente, o que significa uma proteção radiolítica promovida pelo PS de 78 e 70%, respectivamente.

A redução no número de cisões na cadeia principal pela inclusão do PS, pode ser explicada principalmente pela dissipação de energia da radiação pelos anéis aromáticos que constituem a molécula de PS.

4.6 A miscibilidade das blendas PVC/PS

O objetivo da miscibilidade é obter uma dispersão estável e reprodutível, que conduzam à morfologia e propriedades desejadas. Assim, foi utilizado como técnica para a modificação da miscibilidade, a radiação gama nas doses de 25 e 50 kGy na blenda PVC/PS nas proporções 90/10 e 95/05 que foram estudadas na seção 4.5.

A Figura 19 mostra o espectro do PVC (não irradiado, cujos números de onda da banda C - Cl é 696 cm^{-1} e 604 cm^{-1}) e da blenda PVC/PS 90/10 irradiada nas doses de 25 e 50 kGy, cujos espectros foram comparados. Dessa forma, é possível observar que a radiação gama alterou os modos vibracionais do grupo C - Cl, provocando o deslocamento do seu número de onda de 696 cm^{-1} para 702 cm^{-1} a 25 kGy e 701 cm^{-1} a 50 kGy. Deslocamentos de frequências em espectros de FT-IR são considerados como evidência de interação intermolecular em blendas poliméricas (KOENIG, 1999).

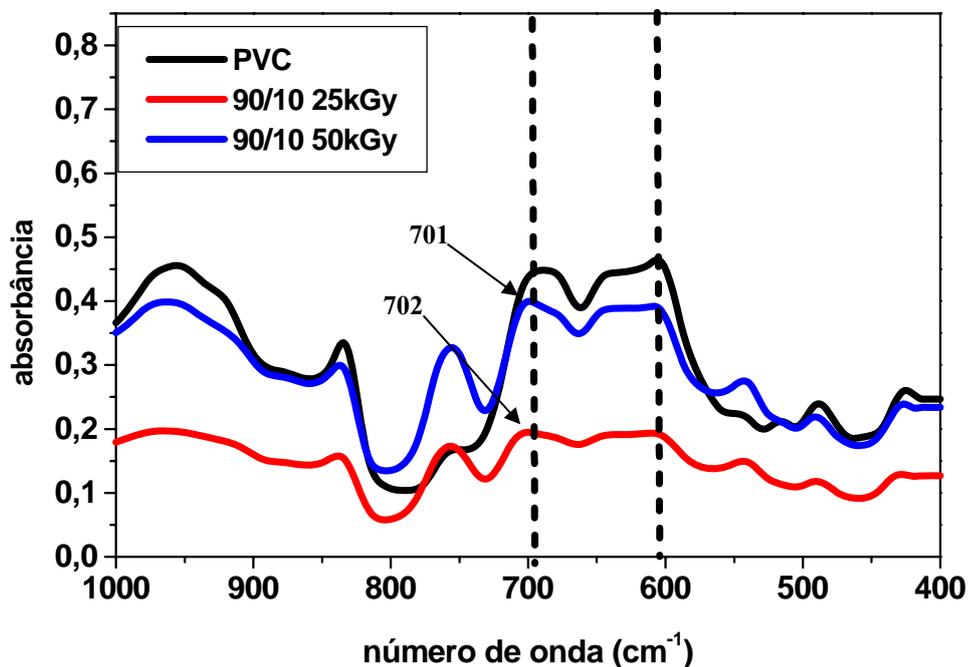


Figura 19: FT-IR do PVC e da blenda PVC/PS 90/10 na região de ligação C-Cl irradiadas.

A Figura 20 apresenta o espectro do PVC (não irradiado) e da blenda PVC/PS 95/05 irradiada em doses de 25 e 50 kGy, cujos espectros também foram comparados. Foi possível observar que na dose de 25 kGy não houve deslocamento apreciável da frequência de ligação C-Cl. No entanto, quando se expôs a blenda 95/05 a dose de 50 kGy, houve um considerável deslocamento do número de onda, passando de 696 cm^{-1} para 705 cm^{-1} e de 604 cm^{-1} para 593 cm^{-1} . Os produtos formados na radiólise do PVC e/ou do PS, são grupos que em sua maioria são polares e podendo modificar a miscibilidade dos polímeros no sistema, uma vez que seriam estabelecidas mais interações intermoleculares no sistema. Essa pode ser uma possível

explicação para o deslocamento de 6 e 5 cm^{-1} observado na Figura 19, e de 9 e 11 cm^{-1} observado na Figura 20.

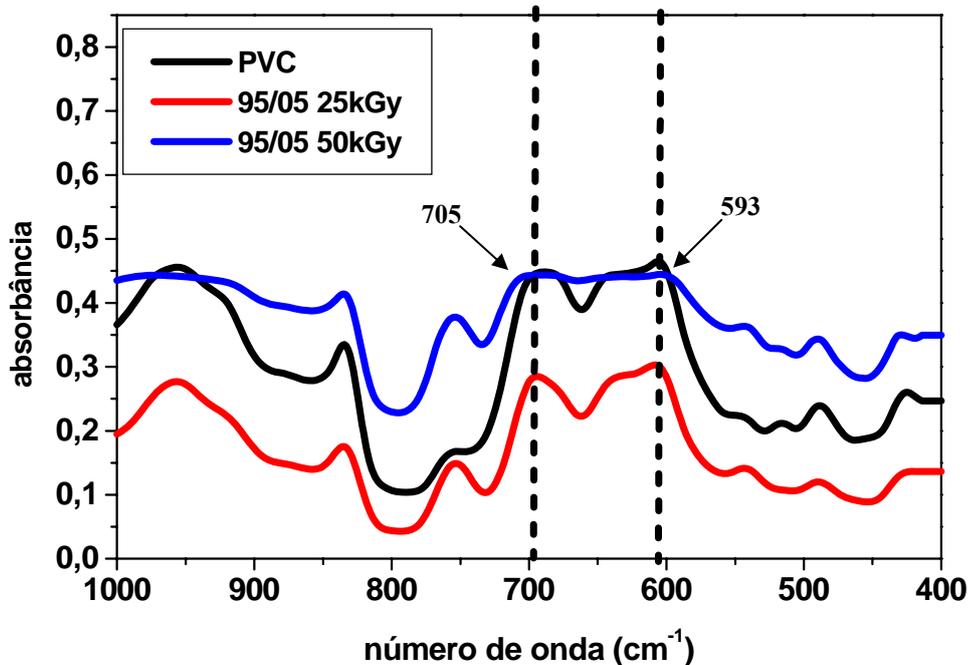


Figura 20: FT-IR do PVC e da blenda PVC/PS 95/05 na região de ligação C-Cl irradiada.

A Figura 21 mostra uma análise de miscibilidade por viscosimetria utilizando a teoria de Pan *et al.* (2002), para a blenda PVC/PS na composição 95/05 e irradiada nas doses de 25 e 50 kGy. Esses dados foram comparados com os dados obtidos para a blenda não irradiada na mesma composição. É perceptível que a blenda ao ser irradiada na dose de 50 kGy apresenta um considerável desvio negativo. Demonstrando a formação de agregados moleculares entre os polímeros do sistema, caracterizando a miscibilidade, pois o sistema desvia da idealidade. Contudo, na dose de 25 kGy o comportamento da blenda passa a não apresentar desvio, mostrando equivalência entre as constantes aparente de associação experimental (K_m^{exp}) e ideal ($\langle K_m \rangle^{\text{id}}$), não apresentando evidências de interação existente entre os polímeros. Esses resultados concordam com os obtidos no FT-IR.

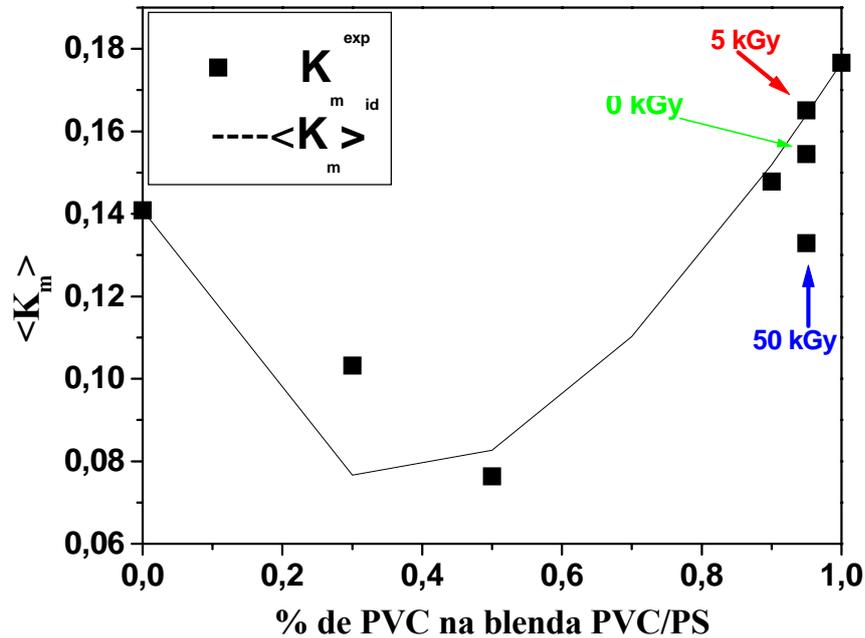


Figura 21: Gráfico de K_m em função do percentual de PVC na blenda PVC/PS.

4.7 Ensaios mecânicos

No presente estudo, as propriedades mecânicas determinadas foram: alongamento na ruptura (%), que avalia a capacidade de estiramento do material polimérico da blenda PVC/PS; resistência à tração (MPa), que avalia a carga aplicada nas blendas PVC/PS; e o módulo de elasticidade (MPa), que avalia a rigidez do material polimérico.

Comparando os valores obtidos para as três propriedades mecânicas estudadas em relação com as blendas e o PVC, é possível observar que os valores obtidos em filmes irradiados e não irradiados, são sempre menores para as blendas na composição 50/50. Esse resultado sugere que a adesão interfacial entre os polímeros é diminuída com o aumento de PS no sistema.

No que se refere às propriedades mecânicas, o PS quando irradiado a 25 kGy comportou-se da seguinte maneira: no alongamento na ruptura houve um aumento de 9% (Tabela 8), na resistência a tração elevou-se 10% (Tabela 9) e no módulo de elasticidade

apresentou um decréscimo de 45% (Tabela 10). Cabe mencionar que quando comparado ao filme individual do PVC, o PS apresentou valores inferiores para estes parâmetros.

A propriedade mecânica mais afetada pela irradiação é o alongamento na ruptura. Wilski (1987) recomenda o uso desse parâmetro para comparar efeitos de estabilidade radiolítica em sistemas poliméricos.

A tabela 8 mostra os dados de alongamento na ruptura dos filmes analisados. O maior valor apresentado é o da blenda na composição 90/10, não irradiada.

Tabela 8: Alongamento na ruptura (%) dos filmes de PVC, PS e da blenda PVC/PS.

Dose (kGy)	PVC	PS	95/05	90/10	50/50
0	10,04±0,68	9,36±0,18	10,41±0,87	20,40±0,83	7,92±0,56
25	16,00±0,57	10,20±0,27	14,57±0,59	15,69±0,79	8,08±0,11

Com exceção da blenda 90/10, as blendas 95/05 e 50/50 apresentaram maior valor da propriedade de alongamento na ruptura, quando foram irradiadas em 25 kGy. Esse resultado pode ser consequência dos efeitos da radiação gama no sistema, que envolve reações complexas com produtos (moléculas e radicais) que podem ter facilitado a adesão interfacial dos polímeros. A diminuição de redes interligadas pela ação da radiação também é um fator que pode contribuir para o aumento do alongamento na ruptura.

Tabela 9: Resistência a tração (MPa) dos filmes de PVC, PS e da PVC/PS.

Dose (kGy)	PVC	PS	95/05	90/10	50/50
0	56,75±1,44	20,75±1,32	58,79±0,26	54,2±3,67	25,96±6,28
25	37,71±0,28	22,72±2,06	55,18±1,65	35,29±2,42	13,44±1,15

A segunda propriedade analisada, resistência à tração na ruptura, é de acordo com Wiebeck e Harada (2005), obtida pela razão entre a força total necessária para ruptura da amostra e a área transversal da amostra. Analisando a Tabela 9 observa-se que existe uma diminuição dessa propriedade tanto para a amostra de PVC, como para a amostra da blenda, quando foram irradiadas na dose de 25 kGy. Contudo, a blenda na composição 95/05 mostrou-se menos sensível ao efeito da radiação com um decréscimo de apenas 6%. No entanto, a rigidez das blendas nas composições 95/05 e 90/10 aumentaram quando essas foram irradiadas, como mostra a Tabela 10 para a propriedade de módulo de elasticidade.

Tabela 10: Módulo de elasticidade (MPa) dos filmes de PVC, PS e da blenda PVC/PS.

Dose (kGy)	PVC	PS	95/05	90/10	50/50
0	677,1±20,36	516,2±15,85	435,05±40,80	531,35±22,42	342,2±24,75
25	499,7±3,40	586,45±14,64	526,5±41,75	646,87±38,86	307±14,28

O fato das blendas (PVC/PS) nas composições 95/05 e 90/10 irradiadas terem apresentado aumento de interação intermolecular, quando analisados os espectros de FT-IR das mesmas (Figuras 19 e 20), pode ter contribuído para as alterações das propriedades mecânicas analisadas nesse estudo.

5 CONCLUSÃO

Os ensaios viscosimétricos utilizando os modelos de Krigbaum-Wall (1950), Garcia *et al.* (1999) e Pan *et al.* (2002), para análise de miscibilidade de blendas, apresentam conflitos devidos considerações apresentadas pelas teorias. Contudo o modelo de Pan *et al.* (2002) apresentou-se mais adequado no estudo de miscibilidade do sistema polimérico PVC/PS e com resultados significativos para a blenda de composição 30/70.

Utilizando o índice de refração onde as blendas foram analisadas no estado sólido não mostrou correlação linear entre os dados experimentais de todas as composições, caracterizando assim a imiscibilidade da blenda em estudo.

A análise morfológica foi realizada na superfície de fratura dos filmes das blendas de composições 90/10, 50/50 e 30/70, contudo os dados fornecidos não apresentaram resultados conclusivos.

As análises do espectro do FT-IR no intervalo de vibração da ligação C – Cl mostrou que apenas a blenda na composição 30/70 é miscível, concordando com os modelos de Garcia *et al.* e Pan *et al.*

Foi possível observar que a radiação gama é um agente que influenciou no comportamento de miscibilidade da blenda PVC/PS nas composições 90/10 e 95/05, irradiadas nas doses de 25 e 50 kGy quando analisados os espectros de FT-IR e a viscosimetria pelo método de Pan *et al.*

Para a molécula de PVC puro o efeito de reticulação predomina até a dose de 15 kGy com o aumento aproximado de 15% do M_v quando comparado com M_{v0} (92315 g/mol). Em doses maiores (25 – 100 kGy) as cisões na cadeia principal são mais pronunciadas. Contudo, a presença do PS dentro do sistema da blenda inibe os efeitos de reticulação em irradiação na dose de 15 kGy, capturando os radicais que causam esse efeito. Por outro lado, o PS pode ser utilizado como agente estabilizante na blenda PVC/PS, pois o valor G (cisão/100 eV) do PVC foi diminuído em 78% e 70% para as composições de 95/05 e 90/10 respectivamente, no intervalo de dose de 15-100 kGy.

A blenda 95/5 mostrou melhores condições na análise das propriedades mecânicas, que apresentou aumento no alongamento na ruptura e no módulo de elasticidade, com um

decrécimo pouco significativo na resistência à tração. Por outro lado à blenda 90/10, o módulo de elasticidade aumentou, mas a resistência a tração e o alongamento na ruptura sofreram decréscimos.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como perspectivas de estudos futuros, pode-se sugerir a análise da atuação de aditivos comerciais na estabilização radiolítica do PVC e possíveis misturas físicas de PVC com outros polímeros que possuem anéis aromáticos em sua estrutura química, como o poli(tereftalato de etileno) – PET, por exemplo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AAKER, D. A.; KUMAR, V; DAY, G. S. **Pesquisa de Marketing**. São Paulo: Atlas, 2001.
- ABDEL-NABY, A. S. Stabilization of poly(vinyl chloride) against laser radiation with ethyl-N-phenylmaleimide-4-carboxylate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, p.419-423, 2002.
- AHARONI, S. M. **Fundamental Polymer Science and Technology**. New York: Elsevier, 1985.
- ANDRADE C. T. *et. al.* **Dicionário de Polímeros**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.
- ANDREOPOULOS, A. G.; TARANTILI, P. A.; ANASTASSAKIS, P. Compatibilizers For Low Density Polyethylene/Polypropylene Blends. **Journal of Macromolecular Science-Pure And Applied Chemistry**, v. 36, n. 9, p. 1113-1122, 1999.
- ARAÚJO, E. S.; KHOURY, H. J.; SILVEIRA, S. V. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 53, p. 79-84, 1998.
- BARLOW, J. M.; PAUL, D. R. Polyblends-87. **Polymer Enginier Science.**, v. 27, p. 1482, 1987.
- BASTOS DE OLIVEIRA, Y. M. **Estudo do efeito de processos de esterilização sobre propriedades de interesse para compostos de PVC plastificados utilizados na confecção de bolsas para coleta e transfusão de sangue**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campinas, 1991. 70p.
- BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H., **Polymer handbook**. New York: Jonh Wiley & Sons, 1989.
- BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics**. London: Applied Science Publishers, 1977.
- CAMILLI, M. C. **Princípios de estabilização térmica e à luz UV de materiais poliméricos**. São Paulo: Ciba-Geisy S/A Divisão de aditivos, 1991.
- CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymer**. New York: Pergamon Press LTD, 1960.
- CHENGYUN Q.; QIJIAN, W.; GUANGCUN, M. Study on commercial radiation Sterilization of PVC infusion sets. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 42, n. 4-6, p. 591-593, 1993.
- DANAIT, A.; DASHPAND, D. D. **European Polymer Journal**. v. 31, p. 1221, 1995.

DOLE, M. **The Radiation Chemistry of Macromolecules**. New York: Academic Press, 1973.

DOOLITTLE, A. K. **The Technology of Solvents and Plasticizers**. New York: John Wiley & Sons, 1954.

DUMOULIN, M. M.; FARHA, C.; UTRACKI, L. A. Polyblends-84. **Polymer Engennering Science**, v. 24, p. 1319. 1984.

EISENBERG, A.; SMITH, P.; ZHOU, Z. L. NRCC/IMRI Symposium, *Polyblends-82*, Montreal, April 20, 1982; **Polymer Engenier Science**, v. 22, p. 1117, 1982.

FEKETE, E.; FÖLDES, E.; PUKÄNSZKT, B. E. Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 727–736, 2005.

FOOK, M. V. L.; SOUZA, A. G.; PRASAD, S; APARECIDA, A. H. Avaliação de variáveis climáticas sobre blendas de polietilenos reciclados pós-consumo sobre as propriedades mecânicas. **Rev. Iberoamericana de Polímeros**, v. 6, n. 4, p. 10-11, 2005.

GARCIA, R; MELAD, O; GOMEZ, C. M.; FIGUERUELO, J. E. e CAMPOS, A. Viscometric study on the compatibility of polymer-polymer mixtures in solution. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 47 – 55, 1999.

GARCÍA-QUESADA, J. C.; MARCILLA, A.; GILBERT, M. Termal degradation of silane crosslinked unplasticized. **Journal of Analitical and Applied Pyrolysis**, v. 60, p. 159-177, 2001.

GUILLET, J. **Polymer Photophysics and Photochemistry**. New York, USA: University of Cambridge Press, 1985.

GUPTA, A. K.; PURWAR, S. N. **Journal Applied Polymer Science**, n. 30, p. 1799 -1814, 1985.

HEGAZY, A. A.; KASSEM, M. E.; KANDEIL, A. Y.; ZAHRAN, R. R. Ultrasonic characterization, hardness and dielectric proprieties of gamma-irradiated polyvinyl chloride. **Materials Letters**, v. 20, p. 237-244, 1994.

HUTZLER, B. W.; MACHADO, L. D. B.; LUGÃO, A. B.; VILLAVICENIO, A. C. H. Properties of irradiated PVC plasticized with non-endocrine disruptor. Radiation **Physical and Chemistry**, v. 57, p. 381-384, 2000.

JAMES, D. H.; GARDNER, J. B.; MUELLER, E. C. **Properties of Styrene**. New York: John Wiley & Sons, 1989.

JELIAZKOWA, B.; PETKOV, I; SAROVA, G.; DELIGEORGIEV, T.; EVSTATIEV, M. Effect of bis (dithiocarbamato) copper (II) complexes on the photo-degradation of poly (vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, p. 301-305, 1996.

JELLINEK, H. H. G. **Degradation and stabilization of polymers**. New York: Elsevier, 1989.

KIRKPATRICK, A. Some relations between molecular structure and plasticizing effect. **Journal of Chemical Physical**, v. 11, p. 255-261, 1940.

KOENIG, J. L. **Spectroscopy of polymers**. 2 nd ed. Amsterdam: Elsevier; 1999.

KOSFELD, R.; ZUMKLEY, L. **Polymer Compatibility and Incompatibility**. Switzerland: Ed. K. Solc. Harwood Acad. Publ., 1985.

KRIGBAUM, W. R; WALL, F. W. Miscibility of polymer. **Journal Polymer Science**, v. 5, p. 505, 1950.

KROSCWITZ, J. I. **Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, New York: John Wiley & Sons, 1990.

LEADBITTER, J. PVC and sustainability progress in polymer science. **European Polymer Journal**, v. 27, p. 2197-2226, 2002.

LEWANDOWSKA, K. The miscibility of poly(vinyl alcohol)/poly(N-vinylpyrrolidone) blends investigated in dilute solutions and solids. **European Polymer Journal**. v. 41, p. 55, 2005.

LI, B. Influence of polymer additives on thermal decomposition and smoke emission of poly (vinyl chloride). **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 3, p. 467-476, 2003.

LIDBACK, A. **Styrene Derivatives: The Impact of Low Cost Monomer**. Houston: CMAI, 1997.

LIMA, I. S. **Estabilização radiolítica do poli (metacrilato de metila) em misturas físicas com o poliestireno**. Tese de Doutorado. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

LIMA, I. S. **Efeitos da radiação gama na estrutura e nas propriedades do poliestireno**. Dissertação de Mestrado. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Energia Nuclear, 1996.

LIMA, I. S.; ARAÚJO, E. S. Gamma radiation effects on polystyrene. In: Proceedins of the 5th. Latin American and 3 rd. Ibero American. Polymer Symposium. Sao Paulo. **Anais**. Ceridi, Conicet, Santa Fé, Argentina, 1996.

MACNEILL, I. C.; MOHAMMED, M. A. J. *Eur. Polym. J.*, 1972; 8-975.

MAMDOUH, M; EL-SALMAWI, K.; ABU ZEID, M. M.; EL-NAGGAR, A. M. Structure property vibration of gamma-irradiated polystyrene and poly (methyl methacrylate) miscible blends. **Journal Applied Polymer Science**, v. 72, n. 4, p. 509-520, 1999.

MANO, E. B; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. Edição, São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1999.

MENDIZABAL, E.; CRUZ, L.; JASSO, C. F.; BURILLO, T.; DAKIN V. I. Radiation crosslinking of Highly plasticized PVC. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 47, n., p. 305-309, 1996.

MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F. V. **Tecnologia dos plásticos**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1992.

MOHAMED, N. A.; AL-AFALEQ, E. I. Aromatic 1,3,4-oxadiazoles as thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). **Polymer**, v. 40, p. 617-627, 1999.

MOHAMED, N. A.; YASSIN, A. A.; KHALIL, K. H. D.; SABAA, M. W. Organic Thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) Barbituric and Thiobarbituric acids. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p. 5-10, 2000.

MOHAMED, N. A.; SABAA, M. W.; ORABY, E. H.; YASSIN, A. A. Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride). VII Effect of mixing 2-benzimidazolyl-phenylpropenylideneacetonitrile with some commercial stabilizers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 495-501, 2003.

NAIMIAN, F. Effect of non-toxic stabilizers on the gamma stabilization of poly(vinyl chloride) at sterilizing doses. **Nuclear Instruments and methods in Physics Research**, v. 151, p. 467-470, 1999.

NAQVI, M. K. **Handbook of polymer science and technology, syntheis and properties**. Applications-A Conference in print. New York, Elsevier. 1989.

NIELSEN, L. E. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**, New York: Marcel Dekker, Inc., 1974.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. Third edition. New York: Jonh Wiley & Sons, INC, 1991.

O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, F. D. **Principles of radiation chemistry**. London: Great-Britain, 1970.

PAN, Y.; CHENG, R.; XUE, F.; FU, W. A new viscometric criterion for polymer-polymer interaction. **European Polymer Journal**. v.38, p. 1703-1708, 2002.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer blends**. 1 ed. New York: Academic Press Inc, v. 1, 1978.

PAUL, D. R.; BUCKMALL, C. B. **Polymer blends**. New York: Jonh Wiley & Sons, 1999.

PARKINSON W. W.; KEYSER, R. M. **Polystyrene and Related Polymers**. New York: Academic Press, 1973.

PIMENTEL, M. F.; BARROS NETO, B. Calibração: uma revisão para químicos analíticos. **Revista Química Nova**, n. 19, v. 3, p. 268-277, 1995.

PINGPING, Z. A new criterion of polymer-polymer miscibility detected by viscometry. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 151, 1997.

PINGPING, Z.; YANG, H.; ZENG, Y. Viscosity behavior of incompatible poly(vinyl chloride) (PVC) / polystyrene (PS) blends in various solvents. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 915-921, 1999.

PRAHSARN, C.; JAMIESON, A. M. Morphological studies of binary homopolymer/block copolymer blends: effect of molecular weight. **Polymer**, v 38, p.1273-1283, 1997.

RADONJIC, G.; GUBELJAK, N. The use of ethylene/propylene copolymers as compatibilizers for recycled polyolefin blends. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 287, n. 2, p. 122-132, 2002.

RAJULU, A. V.; LAKSHMINARAYANA, R. R.; RAGHAVENDRA, S. M.; AKHEEL, A. S. Miscibility of PVC/PMMA blend by the ultrasonic and refractive index method. **European Polymer Journal**, v. 35, p. 1183-1186, 1999.

RAJULU, A. V.; REDDY, L. R.; RAGHAVENDRA, S. M.; AHMED, S. A. Miscibility of PVC/PMMA blend by the ultrasonic and refractive index method. **European Polymer Journal**. v. 32, p. 267, 1996.

RATNAM, C.T.; NASIR, M.; BAHARIN, A. Irradiation crosslinking of unplasticized polyvinyl chloride in the presence of additives. **Polymer Testing**, v. 20, p. 485-490, 2001.

REICHMANIS, E.; O'DONNELL, J. H. **Radiation chemistry of polymers**. Washington: American Chemical Society, 1989.

REYES-GASGA, J.; GARCÍA-GARCÍA, R. Electron spin resonance studies on PS, PP and PS/PP blends under gamma irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, p.453-457 2003.

SABAA, M. W.; MOHAMED, R. R.; YASSIN, A. A. Organic thermal stabilizers of rigid poly(vinyl chloride) VII Phenylurea and phenylthiourea derivatives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 81, p. 37-45, 2003.

SAEKI, Y.; EMURA, T. Technical progresses for PVC production. **Progress in polymer science**, v. 27, n. 10, p. 2055-2131, 2002.

SARON, C.; FELISBERTI, M. I.; SANCHEZ, E. M. S. Degradação de blendas PPO/HIPS (Noryl). **Anais: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, São Pedro - SP, 2000.

SCHNABEL, W. **Polymer Degradation-Principles and Practical Applications**. New York: Macmillan Publishing Co., 1981.

SCHRÖDER, E.; MÜLLER, G.; ARNDT, F. K. **Polymer Characterization**, 2 ed. New York: Hanser Publishers, 1989.

SHANKS, R. A.; LI, J.; CHEN F; AMARASINGHE, G. Time-temperature-miscibility and morphology of polyolefin blends. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 18, n. 3, p. 263-270, 2000.

SHONAIKE, G. O.; SIMON, P. S. **Polymer Blends and Alloys**. New York, E.U.A.: Marcel Dekker, 1999.

SILVERSTEIN, M. R.; BASSLER, C. G.; MORRIL, C. T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1979.

SIMON, P. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: part 7 – Thermooxidative dehydrochlorination of PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 36, p. 85-89, 1992.

SIMON, P. Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: part 1 – Basic concepts. **Polymer Degradation and Stability**, v. 29, p. 155-163, 1990.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. New York: John Wiley & Sons, 1986.

SPERLING, L. H. **Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials**. New York: Plenum Press, 1981.

TAVARES, M. I. B.; MENEZES, S. M. C. MRN study of nylon 6/PPO blends. In: Simpósio Ibero-Americano de Polímeros. **Anais**. v. 1, 1994.

TESTER, D. A. **Developments in PVC Technology**. London: Applied Science Publishers, 1973.

UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. New York: Hanser, 1989.

VACCARO E.; DIBENEDETTO, A. T.; HUANG, S. J. Yield strength of low-density polyethylenepolypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 3, p. 275-281, 1997.

VARADA et al., 1999

VINHAS, G. M. **Estabilidade a radiação gama do poli (cloro de vinila) aditivado e do poli (cloro de vinila) quimicamente modificado**. Tese de Doutorado. Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2004.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: Tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.

WILSKI, H. The radiations induced degradation of polymers. **Radiation Physical and Chemistry**, 29, 1-14, 1987.

XIE, T. Y.; HAMIELEC, A. E.; WOOD, P. E.; WOODS, D. R. Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: semi-batch reactor modeling polymer. **Macromolecules**, v. 32, n. 11, p. 2087-2095, 1991.

YANG, F. e HLAVACEK, V. Improvement of PVC wear ability by addition of additives, Powder Technology. **Macromolecules**, v. 103, n. 2, p. 182-188, 1999.

YANG, M. B.; WANG, K.; YE, L.; MAI, Y. W.; WU, J. S. Low density polyethylene-polypropylene blends Part 2 - Strengthening and toughening with copolymer. **Plastics Rubber and Composites**, v. 32, n. 1, p. 27-31, 2003.

YARAHMADI, N.; JAKUBOWICZ, I.; HJERTBERG, T. The effects of heat treatment and ageing on the mechanical properties of rigid PVC. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 1, p. 59-72, 2003.

ZAHARAN, A. H.; HEGAZY, E.A.; EZZ ELDIN, F.M. Radiation effects on Poly(vinyl chloride) – I. Gas evolution and Physical properties of rigid PVC films. **Radiation Physical and Chemistry**, v. 26, p. 25-32, 1986.

ZHAO, J.; WANG, X.; FAN, C. Formation of grains in a suspension of poly(vinyl chloride) **Polymer**, v. 32, n. 14, p. 2674-2679, 1991.

ANEXOS

Anexo I - Homopolímeros utilizados em uma blenda PVC/PS

1 Poliestireno (PS)

O poliestireno – PS pertence ao grupo das resinas termoplásticas, que foi produzido em escala comercial, pela primeira vez, no ano de 1938 nos Estados Unidos, pela Dow Chemical Company. É obtido através da polimerização do estireno (vinil benzeno). O estireno, utilizado para a polimerização, deve ter um grau de pureza maior que 99,6%, porque os contaminantes oriundos do seu processo de produção (sendo os principais: etilbenzeno, cumeno e xilenos) afetam o peso molecular do poliestireno. Devido às suas propriedades especiais, o PS pode ser utilizado numa vasta gama de aplicações, e comercialmente é vendido em três formas ou tipos: Cristal ou Standard, Poliestireno Expandido (EPS) e Poliestireno de Alto Impacto (HIPS) (LIDBACK, 1997).

1.1. Propriedades do PS

De acordo com Lima (1996) o Poliestireno (PS) é o pioneiro entre os termoplásticos, tendo iniciado a produção comercial em 1930, apresentando-se sob várias formas conforme a Tabela 11:

Tabela 11: Formas de apresentação do PS (LIMA, 1996).

PS	Características	Aplicação	Distribuição na Europa Ocidental em 2001
Resina cristal ou standard	Transparente e de fácil coloração.	Embalagens (principalmente copos e potes para indústria alimentícia), copos descartáveis e caixas de CD's / fitas cassetes.	40%
Poliestireno expandido ou EPS	Espuma rígida obtida através da expansão da resina PS durante sua polimerização por meio de um agente químico.	Embalagem protetora e isolante térmico	17%
Poliestireno de alto im-pacto (HIPS)	PS modificado com elastômeros de poli-butadieno.	No segmento de vídeo cassetes e componentes de refrigeradores e televisores, concorrendo com o ABS.	16%

O PS (estrutura apresentada na Figura 22) constitui uma das maiores e mais importantes famílias dos plásticos de estireno. É um material transparente que absorve pouca umidade, além de possuir propriedades que favorecem o isolamento elétrico (LIMA, 1996). Existe, também, o PS sindiotático (sPS) obtido empregando-se catalisadores de metallocenos.

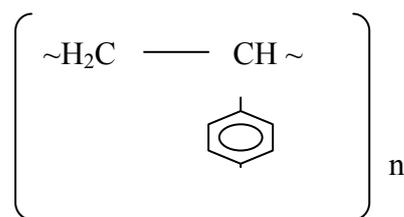


Figura 22: Representação estrutural do PS.

O PS não se altera em contato com água, álcool, ácidos, sais inorgânicos e alguns hidrocarbonetos alifáticos; entretanto, se altera quando exposto a altas temperaturas. É inflexível, duro e extremamente leve, além de quebradiço devido à sua elevada temperatura de transição vítrea e de fusão (CHARLESBY, 1960). Valores acima de 85.000 g/mol, a transição vítrea sofre pequenas alterações, ou seja, o movimento dos grupos laterais das cadeias macromoleculares do PS aumenta até certo limite de massa molecular; após esse limite, esses grupos se movem praticamente à temperatura constante (LIMA, 1996). Ao se adicionar certa quantidade de plastificante ao sistema polimérico, esse se torna mais flexível e mais resistente ao impacto (JAMES *et al.*, 1989).

O PS depende, para sua produção, do monômero de estireno e no mercado internacional o mais utilizado, participando com 80% entre os fabricantes, depende da combinação catalítica do benzeno como o etileno, resultando o etil-benzeno, que é desidrogenado mediante aquecimento, obtendo-se o monômero estireno (JAMES *et al.*, 1989). A polimerização do estireno pode ser obtida por poliadição de massa, emulsão, em pérola ou em solução (Tabela 12):

Tabela 12: Tipos de polimerização (MANO; MENDES, 1999; ANDRADE *et al*, 2001).

Tipo de polimerização	Descrição do Processo
Poliadição em massa	É considerada como o mais moderno, sendo realizada por um mecanismo de reação via radicais livres. O processo de polimerização contínua em massa é o mais utilizado pelos grandes fabricantes de PS, fornecendo altas vazões, produto com alto grau de pureza e baixa carga de efluentes. O rendimento desse processo não difere muito entre os líderes desse setor.
Suspensão	Embora mais antigos, ainda são utilizados, especialmente em pequena escala e para a produção do poliestireno expandido (EPS), por ser de conhecimento público. Também é realizada por um mecanismo de reação via radicais livres.
Pérola contendo o peróxido de benzoila como catalisador	O estireno é colocado juntamente com água e um pó inorgânico, que servirá como agente de suspensão. Em um recipiente provido de agitador terá sua velocidade controlada e conseqüentemente o tamanho das partículas também será controlado. Ao final, essas partículas são aquecidas, polimerizando-se, e originando pérolas de polímeros.
Solução	A dissolução do monômero e do catalisador ocorre utilizando o etil-benzeno, e em seguida submetendo-se a solução a um aquecimento controlado, o que resultará na remoção do solvente e na desintegração do polímero.

O poliestireno, adquirido em pérola e em solução, é transformado através de mistura a quente e com o adicionamento de corantes ou pigmentos, em material de moldagem. Há três tipos de poliestireno comumente utilizados comercialmente como mostra a Tabela 13:

Tabela 13: Poliestirenos utilizados comercialmente (ANDRADE *et al.*, 2001)

Poliestireno	Composição
Poliestireno de fluxo baixo	Possuem massa molecular baixa e de 3 a 4% de óleo mineral adicionado na resina.
Poliestireno de fluxo médio	Têm massa molecular alta e de 1 a 2% de óleo mineral acrescentado na resina.
Poliestireno de alto calor	Possuem massa molecular muito elevada e não contêm óleo mineral ou outro aditivo que facilite o fluxo da resina.

A escolha do tipo de PS depende da metodologia de fabricação e de sua utilização final. Os de fluxo médio e baixo são utilizados na moldagem por injeção e os de alto calor na moldagem por extrusão (JAMES *et al.*, 1989).

2. Poli (Cloreto de vinila) (PVC)

2.1. Propriedades do PVC

O PVC é um polímero rígido, resistente, sem forma definida, além de ser termoplástico, ou seja, se funde e pode ser moldado de diversas formas (BILLMEYER, 1984).

O poli (cloreto de vinila) – PVC pertence ao grupo dos plásticos vinílicos e sua industrialização foi iniciada no ano de 1936. É obtido da reação de polimerização do cloreto de vinila, que é uma ligação química do cloro (extraído do sal, por eletrólise) e do etileno (extraído do álcool ou do petróleo, por refinação) - em presença de catalisadores apropriados. Sua estrutura molecular é caracterizada pela presença de um átomo de cloro ligado a átomos de carbono alternados, o que lhe confere a propriedade de melhor resistência ao fogo, além de promover maior interação entre as macromoléculas do PVC, lhe conferindo maior rigidez e dureza (LI, 2003; YANG; HLAVACEK, 1999).

Essas propriedades básicas proporcionam ao PVC características como: boa rigidez à temperatura ambiente; boa resistência à abrasão; boa estabilidade dimensional; auto-extinção da chama; boa resistência à maioria dos produtos químicos; sensibilidade ao choque a baixas temperaturas; susceptibilidade dos plastificantes ao ataque de óleos e gorduras; e, má resistência a temperaturas superiores a 70°C. O PVC também pode ser reciclado, apresentando o produto final certa transparência, opacidade ou mesmo cores diversificadas.

No ano de 1931 foi lançado o poli (cloreto de vinila), cuja estrutura está representada na Figura 23, parecendo ser a resina menos promissora de todas as utilizadas, pois não era solúvel em solventes comuns, não poderia ser moldada, desprendia vapores sufocantes de ácido clorídrico, além de apresentar coloração escura quando exposto ao sol durante alguns dias. No entanto esta resina apresentava uma resistência mecânica ainda não observada em outras substâncias (VINHAS, 2004).

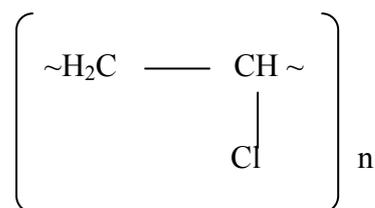


Figura 23: Representação estrutural do PVC

O elevado teor de cloro do PVC o torna uma molécula polar o que permite misturá-lo com uma gama maior de aditivos em relação a qualquer outro termoplástico. Esta característica única permite a preparação de formulações com propriedades e características perfeitamente adequadas a cada aplicação. O átomo de cloro atua ainda como um marcador nos produtos de PVC, permitindo a separação automatizada dos resíduos de produtos manufaturados com esse material facilitando sua separação de outros plásticos no meio do lixo sólido urbano, otimizando assim o processo de reciclagem (TESTER, 1973).

Devido a sua estrutura, o PVC pode ser combinado com plastificantes que produzem compostos que variam desde um sólido rígido até um material com aspecto de borracha ou até mesmo um gel ou líquido viscoso. Devido a essas características, torna-se possível estudar diferentes sistemas de plastificação do PVC e sua interação com um reforço fibroso de modo a buscar novas aplicações para este material (DOOLITTLE, 1954).

O desenvolvimento da utilização de materiais plásticos tornou-se possível devido ao desenvolvimento da tecnologia de plastificação, que progrediu acompanhando a comercialização das resinas plastificáveis. O início das aplicações desses aditivos ao nitrato de celulose ocorreu em 1846, permitindo o surgimento da tecnologia de produção de resinas capazes de serem plastificadas (KIRKPATRICK, 1940).

Uma outra propriedade que torna o PVC uma substância versátil é a sua solubilidade, pois através de soluções poliméricas diluídas é possível determinar a massa molecular e o tamanho das cadeias poliméricas, além da modificação química no polímero e os métodos de extração. Apresenta uma temperatura de transição vítrea em torno de 85°C e temperatura de fluidez aproximada de 270°C (SPERLING, 1986; YARAHMADI *et al.*, 2003).

De acordo com Michaeli *et al* (1992), existem quatro tipos básicos de PVC: o rígido, isento de plastificantes. Duro e tenaz, com excelentes propriedades térmicas e elétricas. Resistente à corrosão, oxidação e intempéries. Usado na fabricação de tubos, carcaças de utensílios domésticos e baterias; o flexível ou plastificado, que contém de 20 a 100 partes de plastificante por 100 partes de polímero. Usado no revestimento de fios e cabos elétricos, composições de tintas (látex vinílico), cortinas de banheiros, encerados de caminhão (sanduíche filme de PVC + malha de poliéster + filme de PVC) etc.; o transparente, isento de cargas; e, o celular ou expandido.

O PVC é obtido através da polimerização do monômero cloreto de vinila, que é obtido pelas reações do etileno ou do acetileno (MICHAELI *et al.*, 1992).

Cerca de 80% dos processos utilizados ocorrem por polimerização do monômero em suspensão e 10% por polimerização em emulsão (ODIAN, 1991; XIE *et al.*, 1991; ZHAO *et al.*, 1991; SAEKI; EMURA, 2002).

A síntese polimérica pode acelerar ou retardar os processos degradativos, que podem ser classificados como fotodegradação ou fotoxidação, fotólise, oxidação e degradação fototérmica, degradação termo-oxidativa e termo-mecânica, fotohidrólise e hidrólise, degradação radioativa e biodegradação. Conforme a tecnologia utilizada para aquisição do polímero, pode ocorrer a formação de sítios reativos dentro da cadeia polimérica, que contribuem para sua deterioração (BASTOS DE OLIVEIRA, 1991; NAQVI, 1989; LEADBITTER, 2002).

Embora o PVC apresente boa compatibilidade com outras substâncias aditivas, possui uma baixa estabilidade frente a altas temperaturas e radiação gama em elevadas doses (JELLINEK, 1989; SIMON, 1990; SIMON, 1992; JELIAZKOWA *et al.*, 1996; NAIMIAN, 1999; GARCÍA-QUESADA *et al.*, 2001).

Anexo II – Artigos Publicados relacionados com este trabalho

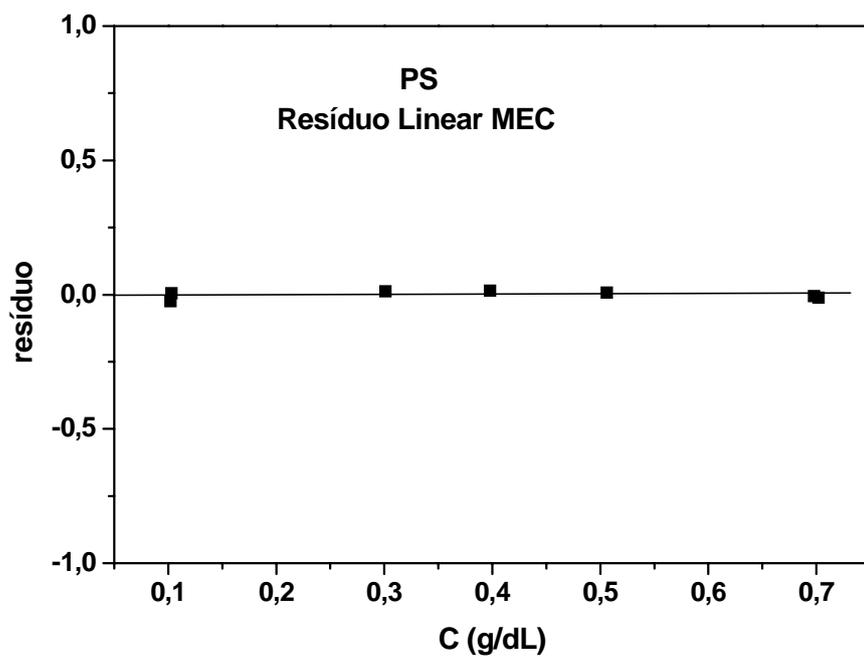
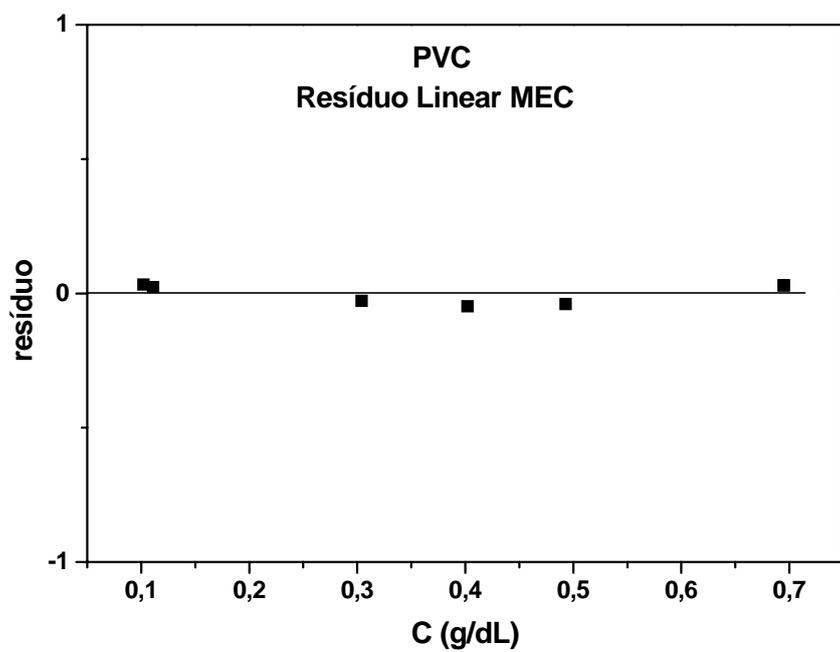
AQUINO, Kátia Aparecida da S.; SANTOS, Aldo Bueno; SILVA, Flávio Ferreira; OLIVEIRA, Geneci Costa; ARAÚJO, Elmo S. Effects of ultrasound and time of magnetic stirring in relative viscosity of PVC, PS and PMMA diluted solutions. In World Polymer Congress MACRO 2006, 41st International Symposium on macromolecules, 2006, Rio de Janeiro, RJ, Brazil. **Anais**. Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, Flávio Ferreira. Análise de miscibilidade por viscosimetria, microscopia eletrônica de varredura e índice de refração de blendas PVC/PS. **Anais**. 9º Congresso Brasileiro de Polímeros. Campina Grande, PB, 2007, p. 71.

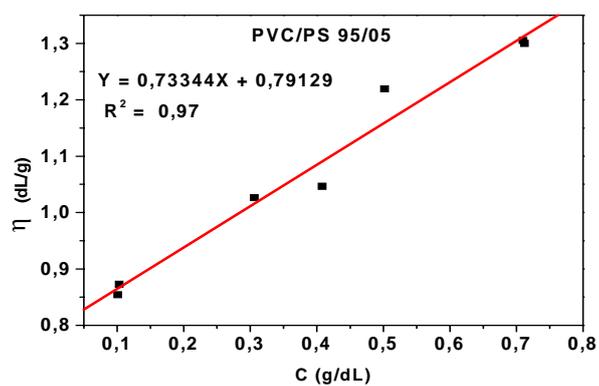
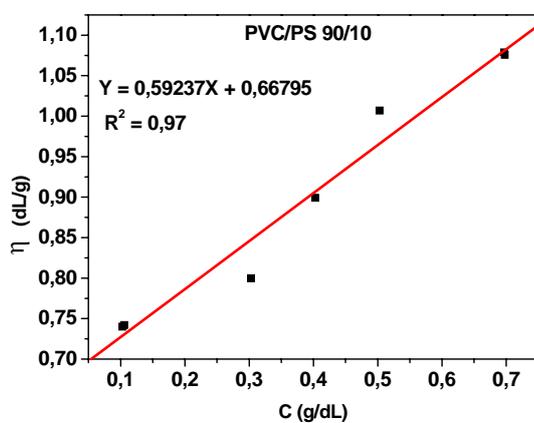
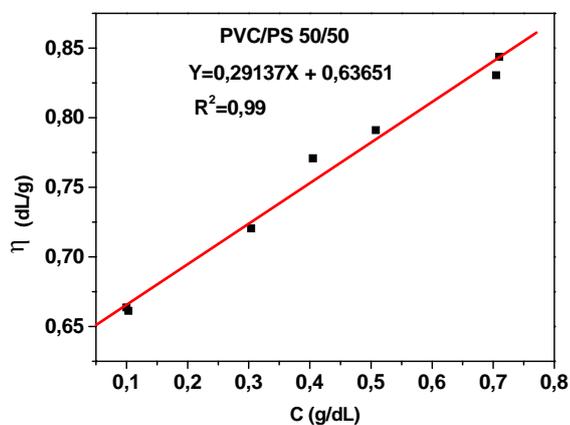
_____; AQUINO, Kátia Aparecida da S.; ARAÚJO, Elmo S. Effects of gamma irradiation on PVC/PS blends. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC 2007**, Santos, SP, 2007.

SILVA, Flávio Ferreira; SANTOS, Aldo Bueno; AQUINO, Kátia Aparecida da S.; ARAÚJO, Elmo S. Efeito da agitação mecânica na viscosidade de soluções poliméricas. **V Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão – VI Simpósio de Pós Graduação**, Recife, 2006.

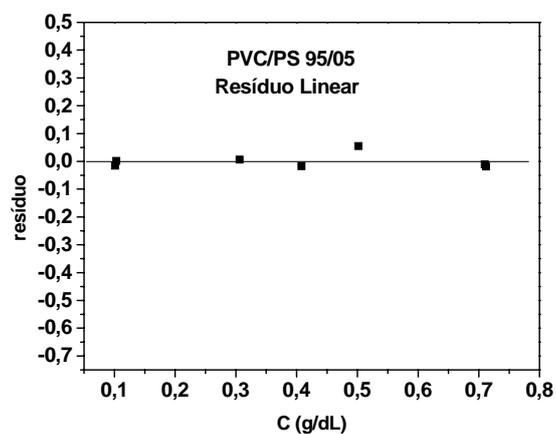
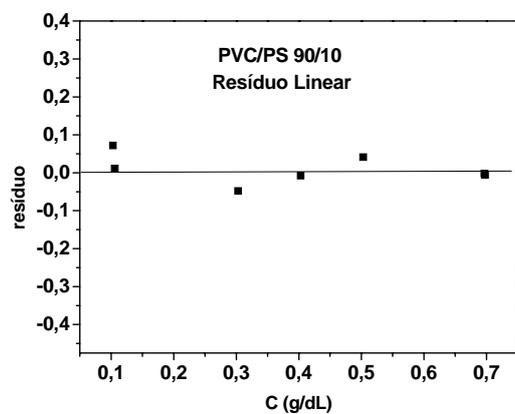
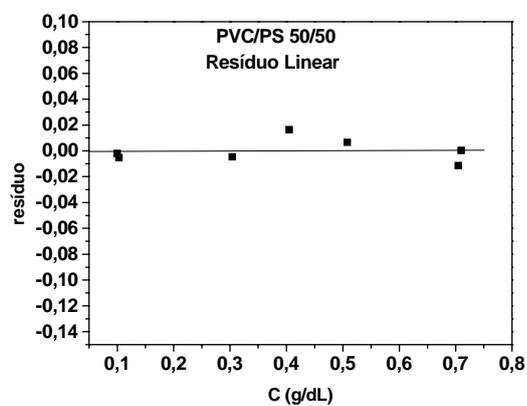
APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Gráficos de resíduos dos filmes individuais de PVC e PS.

APÊNDICE 2 – Gráficos de Viscosidade reduzida em função da concentração de blendas PVC / PS nas proporções 50/50, 90/10 e 95/05.



APÊNDICE 3 – Gráficos de Resíduos em função da concentração de blendas PVC / PS nas proporções 50/50, 90/10 e 95/05



APÊNDICE 4 – Tabelas das viscosidades para as blendas com metil-etil-cetona a 25°C.

Tabela 14: Viscosidades para o filme individual de PVC.

C(g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
0,111	67,228	1,092	0,092	0,832
0,102	66,784	1,085	0,085	0,835
0,304	78,916	1,282	0,282	0,929
0,402	85,888	1,396	0,396	0,984
0,493	93,760	1,523	0,523	1,062
0,695	116,602	1,895	0,895	1,287
0,695	116,544	1,894	0,894	1,286

Tabela 15: Viscosidades para o filme individual de PS.

C(g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
0,103	63,876	1,038	0,038	0,368
0,102	63,662	1,034	0,034	0,337
0,301	69,518	1,130	0,130	0,430
0,398	72,816	1,183	0,183	0,460
0,506	76,590	1,244	0,244	0,483
0,702	83,968	1,364	0,364	0,519
0,698	84,076	1,366	0,366	0,525

Tabela 16: Viscosidades para a blenda 95/05.

C(g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
0,101	66,852	1,086	0,086	0,854
0,103	67,076	1,089	0,091	0,873
0,306	80,868	1,314	0,314	1,026
0,408	87,822	1,427	0,427	1,047
0,502	99,212	1,612	0,612	1,219
0,712	118,500	1,925	0,925	1,300
0,710	118,570	1,927	0,927	1,305

Tabela 17: Viscosidades para a blenda 90/10.

C(g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
0,103	66,234	1,076	0,076	0,740
0,106	66,384	1,079	0,079	0,742
0,303	76,454	1,242	0,242	0,800
0,403	83,844	1,362	0,362	0,899
0,503	92,712	1,506	0,506	1,007
0,698	107,756	1,751	0,751	1,076
0,697	107,820	1,752	0,752	1,079

Tabela 18: Viscosidades para a blenda 50/50.

C(g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
0,100	65,628	1,066	0,066	0,664
0,103	65,736	1,068	0,068	0,661
0,304	75,022	1,219	0,219	0,720
0,405	80,758	1,312	0,312	0,771
0,508	86,278	1,402	0,402	0,791
0,705	97,578	1,586	0,586	0,831
0,710	98,410	1,599	0,599	0,844

Tabela 19: Viscosidades para a blenda 30/70.

C(g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
0,103	65,222	1,060	0,060	0,580
0,109	65,354	1,062	0,062	0,568
0,299	73,614	1,196	0,196	0,656
0,416	79,292	1,288	0,288	0,693
0,515	83,748	1,361	0,361	0,701
0,709	95,526	1,552	0,552	0,779
0,707	95,652	1,554	0,554	0,784

APÊNDICE 5 - Tabelas dos resíduos para os filmes individuais e de blendas com metil-cetona a 25°C.

Tabela 20: Resíduo do filme individual de PVC.

C(g/dL)	Viscosidade reduzida experimental	Viscosidade reduzida da reta	Resíduo
0,111	0,832	0,809	0,023
0,102	0,835	0,802	0,033
0,304	0,929	0,957	-0,028
0,402	0,984	1,032	-0,048
0,493	1,062	1,102	-0,040
0,695	1,287	1,257	0,031
0,695	1,286	1,257	0,029

Tabela 21: Resíduo do filme individual de PS.

C(g/dL)	Viscosidade reduzida experimental	Viscosidade reduzida da reta	Resíduo
0,103	0,368	0,362	0,006
0,102	0,337	0,362	-0,024
0,301	0,430	0,418	0,013
0,398	0,460	0,445	0,015
0,506	0,483	0,476	0,008
0,702	0,519	0,531	-0,012
0,698	0,525	0,530	-0,005

Tabela 22: Resíduo da blenda 95/05.

C(g/dL)	Viscosidade reduzida experimental	Viscosidade reduzida da reta	Resíduo
0,101	0,854	0,870	-0,016
0,103	0,873	0,871	+0,001
0,306	1,026	1,020	+0,006
0,408	1,047	1,095	-0,049
0,502	1,219	1,164	+0,055
0,712	1,300	1,318	-0,019
0,710	1,305	1,317	-0,012

Tabela 23: Resíduo da blenda 90/10.

C(g/dL)	Viscosidade reduzida experimental	Viscosidade reduzida da reta	Resíduo
0,103	0,740	0,668	+0,072
0,106	0,742	0,731	+0,011
0,303	0,800	0,847	-0,048
0,403	0,899	0,907	-0,008
0,503	1,007	0,966	+0,041
0,698	1,076	1,081	-0,006
0,697	1,079	1,081	-0,002

Tabela 24: Resíduo da blenda 50/50.

C(g/dL)	Viscosidade reduzida experimental	Viscosidade reduzida da reta	Resíduo
0,100	0,664	0,666	-0,002
0,103	0,661	0,667	-0,005
0,304	0,720	0,725	-0,005
0,405	0,771	0,755	+0,016
0,508	0,791	0,785	+0,007
0,705	0,831	0,842	-0,011
0,710	0,844	0,843	0,003

Tabela 25: Resíduo da blenda 30/70.

C(g/dL)	Viscosidade reduzida experimental	Viscosidade reduzida da reta	Resíduo
0,103	0,580	0,578	+0,003
0,109	0,568	0,580	-0,012
0,299	0,656	0,643	+0,013
0,416	0,693	0,683	+0,011
0,515	0,701	0,716	-0,015
0,709	0,779	0,781	-0,002
0,707	0,784	0,780	+0,003

APÊNDICE 6 - Tabelas ANOVA das blendas 95/05, 90/10 e 50/50.

Tabela 26: Análise da variância para o ajuste de um modelo linear da blenda 95/05.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade.	Média Quadrática
Regressão	1,317600257	1	1,317600257
Resíduos	0,023595351	5	0,00471907
Falta de ajuste	0,021136173	3	0,007045391
Erro puro	0,00245908	2	0,00122954
Total	1,341195608	6	

% de variação explicada: 98,24

% máxima de variação explicável: 98,82

Tabela 27: Análise da variância para o ajuste de um modelo linear da blenda 90/10.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade.	Média Quadrática
Regressão	0,769396096	1	0,769396096
Resíduos	0,008274843	5	0,001654969
Falta de ajuste	0,007742321	3	0,002580774
Erro puro	0,000532353	2	0,000266177
Total	0,777670939	6	

% de variação explicada: 98,94

% máxima de variação explicável: 99,93

Tabela 28: Análise da variância para o ajuste de um modelo linear da blenda 50/50.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de grau de liberdade.	Média Quadrática
Regressão	0,204948399	1	0,204948399
Resíduos	0,002849999	5	0,00057
Falta de ajuste	0,002473504	3	0,000824501
Erro puro	0,000376496	2	0,000188248
Total	0,207798398	6	

% de variação explicada: 98,63

% máxima de variação explicável: 99,82

APÊNDICE 7 – Tabelas de variação das constantes, variação do índice de refração, resultado do tempo de efluxo, viscosidade e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/PS 95/05 e 90/10 e do PVC puro.

Tabela 29: Variação das constantes aparente de associação K_m^{exp} e $\langle K_m \rangle^{\text{id}}$ da mistura PVC/PS em metil-etil-cetona com a fração em peso do PS.

Blenda PVC/PS	Dose (kGy)	$\langle K_m \rangle^{\text{id}}$	K_m^{exp}
0/100	0	0,141	0,141
30/70	0	0,077	0,103
50/50	0	0,083	0,076
90/10	0	0,152	0,148
95/05	0	0,164	0,154
95/05	25	0,164	0,165
95/05	50	0,164	0,133
100/0	0	0,177	0,177

Tabela 30: Variação do índice de refração em função de diferentes composições da blenda PVC/PS.

Blenda PVC/PS	Índice de Refração
0/100	1,6541±0,0002
30/70	1,6527±0,0004
50/50	1,6538±0,0003
70/30	1,6533±0,0003
90/10	1,6528±0,0005
95/05	1,6533±0,0005
100/0	1,6532±0,0001

Tabela 31: Resultado do tempo de efluxo, viscosidade e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/PS 95/05.

Dose (kGy)	[η]	M_v (g/mol)	$10^6/M_v$ (mol/g)
0	0,844	152442,0453	6,560
0	0,846	152909,8749	6,540
15	0,824	147625,6627	6,774
15	0,829	148698,0003	6,725
25	0,809	143931,4886	6,948
50	0,795	140623,8355	7,111
100	0,765	133362,4953	7,498
100	0,761	132567,0955	7,543

Tabela 32: Resultado do tempo de efluxo, viscosidade e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC/PS 90/10.

Dose (kGy)	[η]	M_v (g/mol)	$10^6/M_v$ (mol/g)
0	0,867	156843,0628	6,376
0	0,869	157307,4007	6,357
15	0,822	145981,9917	6,850
15	0,825	146719,2117	6,816
25	0,806	142115,7049	7,037
50	0,781	136169,8419	7,344
100	0,745	127912,7328	7,818
100	0,743	127371,9848	7,851

Tabela 33: Resultado do tempo de efluxo, viscosidade e massa molecular viscosimétrica média das soluções do sistema PVC puro.

Dose (kGy)	[η]	M_v (g/mol)	$10^6/M_v$ (mol/g)
0	0,999	92314,96389	10,832
15	1,115	106500,0154	9,390
25	0,873	77586,98277	12,889
25	0,898	80413,97112	12,436
50	0,812	70574,02086	14,170
100	0,769	65744,01516	15,211
100	0,746	63264,99238	15,807

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)