

PREPARAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS POR PROCESSAMENTO REACTIVO

Ana Vera Machado
José António Covas*

I- Introdução

A extrusão reactiva combina num único processo a extrusão (isto é, a produção contínua de perfis com uma secção transversal específica) e as reacções químicas conducentes ao desenvolvimento de materiais. Esta técnica tem vindo a impor-se como uma ferramenta importante de diversificação de materiais com aplicação comercial, nomeadamente na preparação (polimerização), modificação química (enxerto, reticulação, funcionalização e degradação controlada) e compatibilização de polímeros. De facto, a utilização da extrusora como reactor permite: i) a produção contínua de materiais, ii) a execução de reacções em ambiente fluido, na ausência de solventes, (ii) a indução de várias reacções numa só etapa, (iii) a execução de múltiplas operações, como alimentação secundária e desvolatilização e iv) a pressurização (entre 0 a 100 MPa) e o aquecimento dos materiais (entre 50 a 400°C) numa gama apropriada [1-3].

Assim, poliolefinas, POs, (polietileno, PE, polipropileno, PP, copolímeros de etileno e propileno, EPM e copolímeros de blocos de estireno-etileno-butadieno-estireno, SEBS) modificadas com anidrido maleico são produzidas em larga escala desde os anos cinquenta, existindo mais de 2000 patentes e 750 artigos científicos cobrindo a sua produção, estrutura e aplicação [4]. A combinação de grupos polares reactivos com uma cadeia apolar confere propriedades interfaciais interessantes, pelo que estes materiais são utilizados para promover a adesão entre poliolefinas e polímeros polares (poliamidas e poliésteres), metais, materiais inorgânicos (vidro, sílica, talco) e naturais (madeira e papel) [1-5]. Para além do efeito do aumento de polaridade, a reactividade química do anidrido maleico com outros grupos funcionais (amina, amida, álcool, oxazolina, isocianato e óxido de metal) tem vindo a permitir a compatibilização de misturas de poliolefinas com polímeros polares. Assim, em 1975 foram introduzidas no mercado as poliamidas super-tenazes (misturas de poliamida, PA, com POs modificadas), sendo progressivamente desenvolvidos novos materiais com constituição química, morfologia e propriedades controladas (por exemplo, misturas de polióxido de fenileno/poliamida, PPO/PA, ou policarbonato/poliamida, PC/PA) [1,6-9]. A mistura de polímeros, em que se desenvolvem materiais que combinam as propriedades dos polímeros seus componentes, é presentemente uma das principais estratégias de desenvolvimento de materiais com especificações mais avançadas (Tabela I).

TABELA I - Exemplos de misturas comerciais de polímeros.

Mistura	Propriedades Principais	Nome comercial	Produtor
PPO/PS	Resistência ao calor, tenacidade, processabilidade, baixo custo, baixa absorção de humidade	Noryl	G. E. Plastics
PA/ABS	Resistência química e ao calor, baixo custo, impacto a baixa temperatura	Triax	Monsanto
PA/elastómeros	Tenacidade, resistência à fadiga, resistência química e ao calor	ZytelST	DuPont
PPO/PA	Resistência química e ao calor, absorção de água, estabilidade dimensional	Noryl GTX	G.E. Plastics
ABS/PC	Resistência ao calor, processabilidade, impacto a baixa temperatura.	Pulse	Dow
PPO/PBT	Resistência ao calor, estabilidade dimensional, processabilidade.	Gemax	G.E. Plastics
PET/elastómero	Rigidez, tenacidade e resistência ao calor	Rynite SST	DuPont
PBT/elastómero	Resistência química, rigidez e tenacidade	Valox VCT	G.E Plastics
PC/PBT	Impacto e rigidez numa gama larga de temperaturas, resistência química	Xenoy	G.E. Plastics
SMA/PC	Baixo custo e processabilidade	Arloy	Arco
PC/PET	Impacto a baixa temperatura, resistência química e aos UV	Makroblend	Mobay
SMA/ABS	Resistência ao calor, impacto e baixo custo	Cadon	Monsanto

ABS/PVC	Efeito retardador de chama, processabilidade e baixo custo	Lustran	Monsanto
PA/PE	Resistência química e ao calor, propriedades barreira	Selar RB	DuPont
PP/EPDM	Impacto a baixa temperatura, estabilidade dimensional, resistência química	Kelburon	DSM

Apesar do potencial referido, a extrusão reactiva tem também algumas limitações, nomeadamente: i) os tempos de residência são em geral pequenos, o que tem implicações desfavoráveis nos graus de conversão, ii) a polaridade do meio é fixa, iii) a viscosidade do meio é muito elevada e iv) há dificuldade no controlo da temperatura, em especial para elevados calores de reacção. Além disso, o custo do equipamento é significativo e o processo é complexo (é necessário adaptar a configuração da extrusora à reacção química, mas a natureza do escoamento dificulta o conhecimento do ambiente termo-mecânico desenvolvido no interior da máquina). Não surpreende, por isso, o esforço de I&D que a extrusão reactiva continua a concentrar por parte da comunidade científica.

A presente contribuição destaca a componente química da extrusão reactiva, e tem por objectivo discutir os principais tipos de reacções que podem ser conduzidas na extrusora, ou seja, reacções de polimerização em massa, modificação química de polímeros pré-existentes e compatibilização in situ de misturas de polímeros imiscíveis, bem como a sua evolução ao longo do eixo da máquina. Essa discussão é precedida pela identificação dos requisitos da técnica e por uma breve introdução ao comportamento das extrusoras normalmente utilizadas.

II - REQUISITOS DA EXTRUSÃO REACTIVA

Para sintetizar um polímero/copolímero a partir do monómero/mistura de monómeros, são realizadas reacções de polimerização em massa, de condensação ou radicalares, dependendo da estrutura química do(s) monómero(s). A modificação química de um polímero pode ser conseguida através de:

- reacções de enxerto, envolvendo a inserção de um monómero como grupo lateral da cadeia principal do polímero;
- reacções de reticulação/acoplamento, em que o polímero reage com um agente polifuncional de acoplamento ou de ramificação, formando-se ligações químicas entre as cadeias, que aumentam a massa molecular;

- degradação controlada, isto é, degradação do polímero de massa molecular elevada através da cisão das macromoléculas, geralmente com o objectivo de reduzir tanto a massa molecular como a sua distribuição;
 - modificação de grupos funcionais existentes no polímero, por reacção com uma espécie de massa molecular baixa, ou com o grupo funcional de outro polímero.
- Finalmente, na compatibilização de misturas formam-se, durante o processamento, copolímeros por reacção entre os grupos funcionais das cadeias macromoleculares presentes.

A extrusão reactiva envolve uma série de etapas, que incluem tipicamente a alimentação e fusão dos componentes, a sua mistura distributiva e dispersiva, a reacção, a desvolatilização e a pressurização para escoamento através da fiação. Trata-se de um processo de considerável complexidade, uma vez que algumas das etapas supra são simultâneas, sendo portanto necessário compatibilizar o sistema químico com as características da extrusora enquanto reactor. Assim [1, 10-12]:

- a reacção química deve ter baixa energia de activação e o tempo de reacção deve ser curto, para que ocorra e se complete dentro da extrusora;
- as ligações químicas que se formam devem ser estáveis, para que subsistam em processamentos posteriores;
- tanto os reagentes como o produto, devem ser estáveis às temperaturas de processamento;
- os subprodutos da reacção devem poder ser removidos facilmente.

Por sua vez, a extrusora deve assegurar:

- a possibilidade de adição dos reagentes em diferentes localizações ao longo do parafuso;
- a capacidade de remover reagentes remanescentes ou subprodutos, via desvolatilização;
- a existência de uma zona de reacção suficientemente longa;
- o funcionamento em atmosfera inerte, se necessário;
- boa geração de área interfacial para eficientes mistura e transferência de calor e massa;
- o controlo eficiente da pressão, da temperatura e do tempo de residência;

III - Equipamento

As extrusoras monofuso utilizadas no processamento de polímeros, foram inicialmente adoptadas para a extrusão reactiva. No entanto, as limitações inerentes em termos da maioria das especificações apresentadas na seção anterior, induziram a divulgação progressiva das máquinas de duplo-fuso co-

rotativas engrenadas, que apresentam um conjunto de características particularmente adequadas à extrusão reactiva [13,14]:

- os parafusos e o cilindro têm construção modular, pelo que a geometria da extrusora pode ser adaptada às necessidades de cada formulação;
- a modularidade permite também a inserção de múltiplas aberturas laterais para alimentação sequencial de reagentes, outros polímeros, aditivos, cargas ou reforços, bem como para desvolatilização (se necessário, assistida por vácuo);
- os parafusos são construídos juntando elementos individuais disponíveis, que têm geometrias distintas, sendo portanto possível estabelecer perfis onde a localização da fusão e a intensidade da mistura são conhecidas a priori;
- o operador pode controlar separadamente o débito, Q , a velocidade de rotação dos parafusos, N e a temperatura do cilindro, T , pelo que se podem estimar razoavelmente as pressões locais, a temperatura média do fundido e o tempo médio de residência.

Como o nome indica, estas máquinas são essencialmente constituídas por um cilindro oco (cuja cavidade tem uma seção transversal em forma de ∞), dentro do qual rodam na mesma direcção dois parafusos paralelos engrenados. O material, proveniente de um alimentador volumétrico ou gravimétrico, avança ao longo do canal de um dos parafusos, passa para o adjacente na zona de engrenamento e assim sucessivamente, descrevendo um percurso em 8. Como os canais dos parafusos estão parcialmente cheios, não existe geração de pressão, a condução de calor é ineficaz, mas induz-se boa mistura distributiva. Na prática, esta geometria básica da extrusora, constituída por elementos de transporte, é separada por sequências de discos malaxadores e/ou elementos com rosca de inclinação oposta (ver figura 1). O ângulo de desfazamento dos primeiros determina a sua função: ângulos positivos contribuem para o transporte, e provocam alguma mistura, ângulos neutros aumentam o tempo de residência, pressurizam o material e provocam mistura intensa, ângulos negativos pressurizam e fundem rapidamente o material por acção conjunta da condução de calor e do esmagamento mecânico, enquanto geram eficazmente área interfacial. Os elementos de rosca com inclinação oposta têm um efeito semelhante a estes últimos ou, se colocados a juzante dos blocos malaxadores, majoram o efeito global do conjunto. Assim, na figura 1 o material proveniente do alimentador funde no bloco de discos malaxadores a montante, enquanto se gera área interfacial imprescindível à extrusão reactiva. O segundo bloco mistura contribui para mais mistura dispersiva. Finalmente, o terceiro bloco assegura selagem a montante, para que se possa proceder à desvolatilização. A figura 1 mostra igualmente o perfil axial de pressão, sendo possível observar que os canais dos parafusos enchem (e portanto desenvolve-se pressão) antes e durante a travessia de um bloco de mistura

ou fieira. Para cada temperatura, T , as variáveis operatórias Q e N permitem controlar o grau médio de enchimento dos canais e o nível médio das tensões termo-mecânicas.

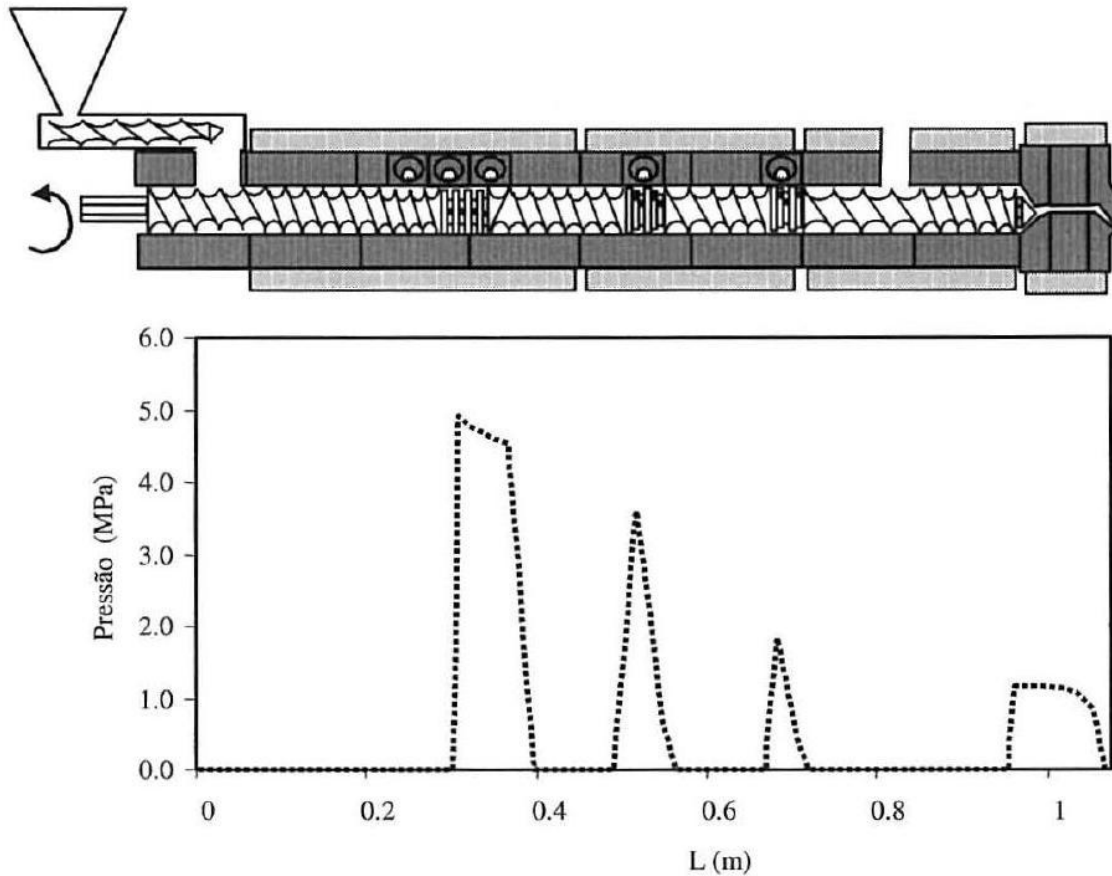


Figura 1 - Configuração da extrusora com as válvulas de recolha e perfil de pressão.

Face à complexidade do funcionamento destas máquinas, a investigação em extrusão reactiva privilegiou o estudo do efeito da percentagem dos reagentes/componentes da formulação, ou das condições operatórias, na morfologia e nas propriedades do material desenvolvido à saída da fieira, tendose acumulado relativamente pouco conhecimento sobre a evolução dos processos físicos, químicos e morfológicos ao longo da extrusora [1-3]. Ora, esta informação é necessária para que se possa otimizar a extrusão reactiva à escala industrial. Por esse motivo, os autores desenvolveram um dispositivo de recolha rápida de amostras da extrusora [15] que, como mostra ainda a figura 1, pode ser localizado em qualquer ponto da máquina onde se desenvolva pressão interna. Como é precisamente nestes pontos que se prevêem as variações mais significativas de morfologia, conversão química, ou resposta reológica dos sistemas poliméricos, estes dispositivos revelaram-se importantes ferramentas de

monitorização, existindo cooperação intensa com diversas instituições académicas e industriais.

IV - POLIMERIZAÇÃO

Na polimerização em massa, um monómero ou mistura de monómeros é convertido/a num polímero de elevada massa molecular, podendo ser realizadas polimerizações radiculares ou por condensação, consoante a estrutura química do monómero. As primeiras são muito utilizadas para materiais acrílicos e estirénicos [16-22]. A reacção processa-se de acordo com o mecanismo clássico iniciação, propagação e terminação por combinação, ou dismutação. A extrusora de duplo fuso permite obter altos rendimentos. Geralmente, é necessária uma atmosfera inerte para evitar reacções com o oxigénio, um sistema para alimentação de líquidos e uma porta para remoção do monómero que não reagiu, ou de produtos voláteis que se formem.

(1) □

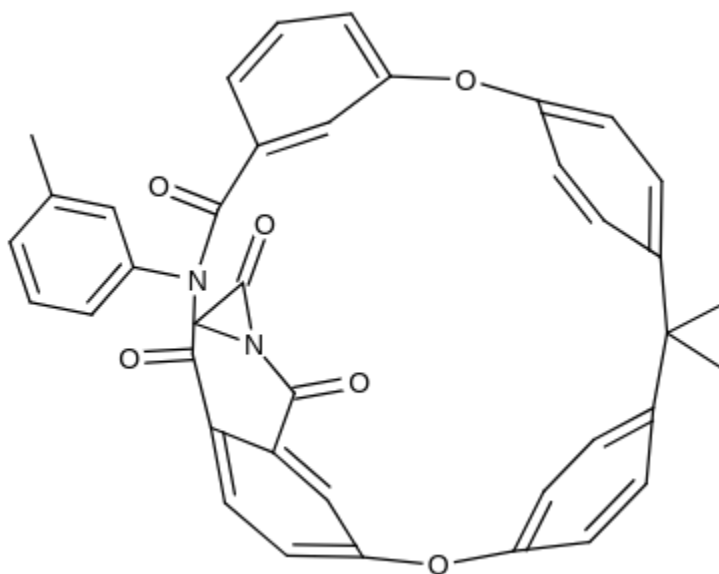


Figura 2 - Mecanismo da reacção de síntese da poliéterimida.

Nas reacções por condensação obtém-se um polímero à medida que se vão dando repetidas reacções entre os grupos funcionais e liberta-se um produto de baixa massa molecular, que pode ser água ou um álcool. Os poliésteres, poliamidas e resinas de melamina-formaldeído são exemplos de polímeros que podem ser sintetizados na extrusora de duplo fuso [23-25]. O equilíbrio da reacção deve ser deslocado no sentido do polímero para aumentar a conversão, para o que se torna necessário remover eficazmente o produto volátil de baixa massa molecular. A título de exemplo, a figura 2 descreve a reacção de condensação do dianidrido de bisfenol A com diaminas aromáticas para produzir poliéterimida, polímero comercial (da General Electric) manufacturado por extrusão reactiva [25].

V - Modificação Química

1 - Reacções de Enxerto

As reacções de enxerto na extrusora envolvem um polímero fundido e um monómero, ou mistura de monómeros, de modo a inserir novos grupos na cadeia polimérica. Se forem enxertadas ramificações curtas, as propriedades químicas do novo material são diferentes das do polímero de origem; se as ramificações forem longas, as características físicas e mecânicas também serão distintas [1-4].

Geralmente, este tipo de reacções segue um mecanismo radicalar, sendo necessário utilizar um iniciador (frequentemente, um peróxido). O rendimento da reacção depende da eficiência do iniciador na captação de átomos de hidrogénio da cadeia polimérica, da reactividade recíproca entre o monómero e o centro activo e da importância das reacções paralelas. Assim, é importante ter em conta a natureza química e o tempo de meia-vida do peróxido (tempo necessário para a decomposição de 50% do peróxido), a capacidade do radical peróxido captar o protão da cadeia polimérica, a reactividade controlada do radical livre formado e a natureza química/actividade do monómero. O iniciador e o monómero podem ser pré-misturados com o polímero sólido, ou adicionados ao polímero já fundido, através de uma abertura lateral na extrusora. O monómero que não reagiu e os produtos voláteis formados devem ser removidos.

As poliolefinas são frequentemente enxertadas com anidrido maleico (ou com ácidos e ésteres acrílicos), ou ainda com vinilsilanos.

V.1.1 - Enxerto de Anidrido Maleico

Os polímeros modificados com anidrido maleico têm grande aplicação, porque este aumenta a polaridade e a adesão, gera grupos funcionais que podem originar reticulação, ou outra modificação química e promove a compatibilização em misturas com polímeros polares. Como já se referiu, as poliolefinas modificadas com anidrido maleico têm propriedades físicas e mecânicas similares às dos polímeros originais, mas podem ser utilizadas para a compatibilização in-situ de misturas imiscíveis de poliolefinas e poliamidas, que envolve a reacção dos grupos anidrido da poliolefina modificada com os grupos amina terminais da poliamida, formando um copolímero na interface.

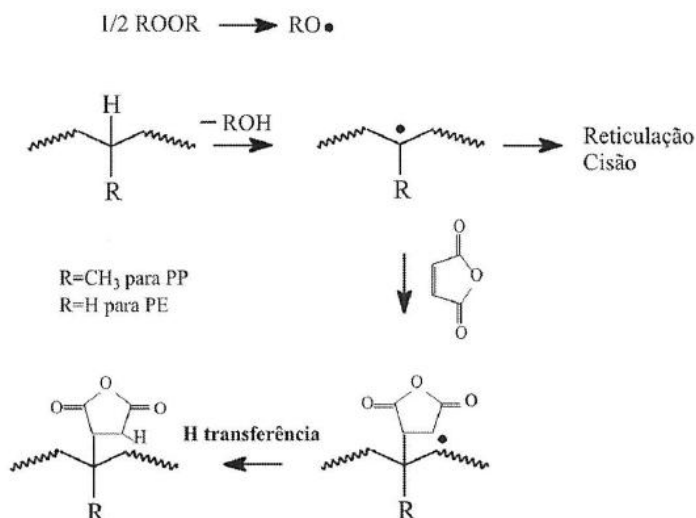


Figura 3 - Mecanismo de enxerto de anidrido maleico em poliolefinas.

Como mostra o mecanismo da figura 3 para o caso do enxerto de anidrido maleico em poliolefinas, os radicais livres são gerados através da decomposição do iniciador. Estes podem reagir com o monómero, o que leva à formação indesejada de homopolímero. No entanto, quando o radical capta um hidrogénio da cadeia polimérica, forma-se um macroradical. Este sofre reacções de enxerto, reticulação ou cisão, consoante a sua estrutura. Se o macroradical reagir com o monómero, este é inserido na cadeia principal formando um macroradical ramificado, que por sua vez pode reagir com mais monómeros formando enxertos mais longos, ou pode transferir um átomo de hidrogénio (da mesma ou de outra molécula de polímero), ficando assim com uma ramificação curta e formando um novo macroradical. Este passo de transferência é importante para a formação de novos macroradicaís, pois repete o ciclo e aumenta a eficiência de enxerto [26-33].

Os autores [26] estudaram o efeito da estrutura da poliolefina no mecanismo da reacção, isto é, na quantidade de anidrido maleico enxertado e na reacções laterais de reticulação/degradação. Como se ilustra na figura 4, após um patamar inicial até cerca de 50% (em massa) de propeno, a quantidade de anidrido maleico enxertado diminui com o aumento deste. Por outro lado, a figura 5 mostra que a viscosidade dinâmica relativa dos materiais modificados, que pode ser considerada como um indicador da ocorrência de reticulação/degradação, diminui com o aumento do conteúdo de propeno. Assim, pode concluir-se que a reticulação/ramificação é predominante em poliolefinas com baixo conteúdo de propeno e que a degradação ocorre sobretudo em poliolefinas com elevado conteúdo de propeno.

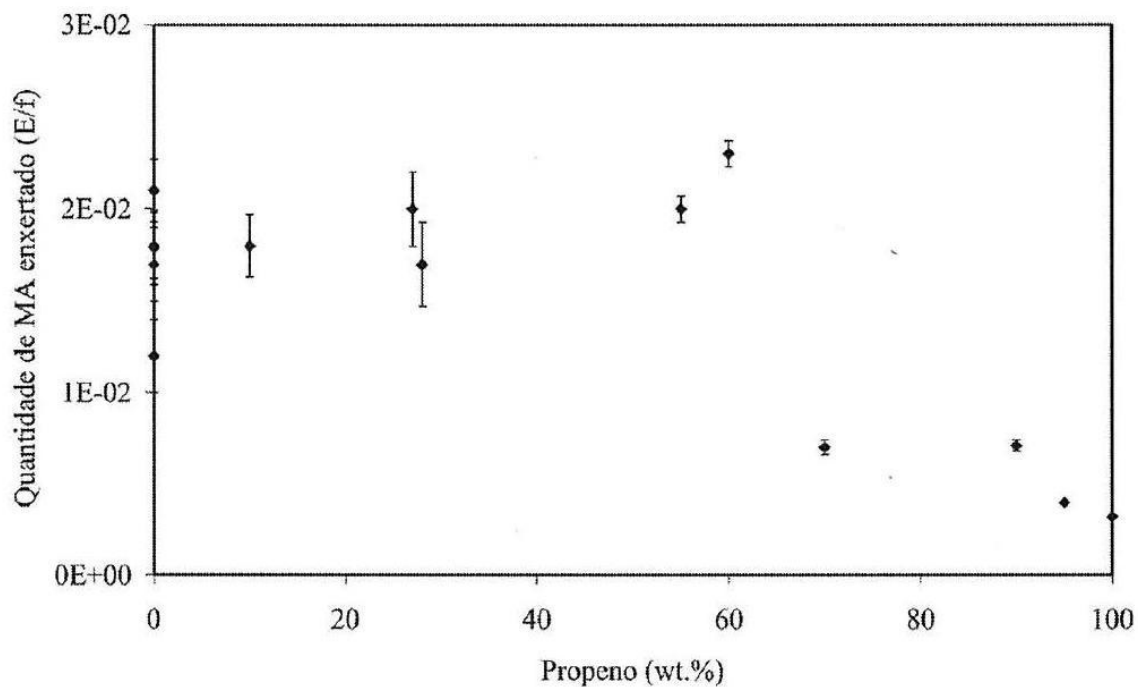


Figura 4 - Efeito do conteúdo de propeno na quantidade de anidrido maleico enxertado.

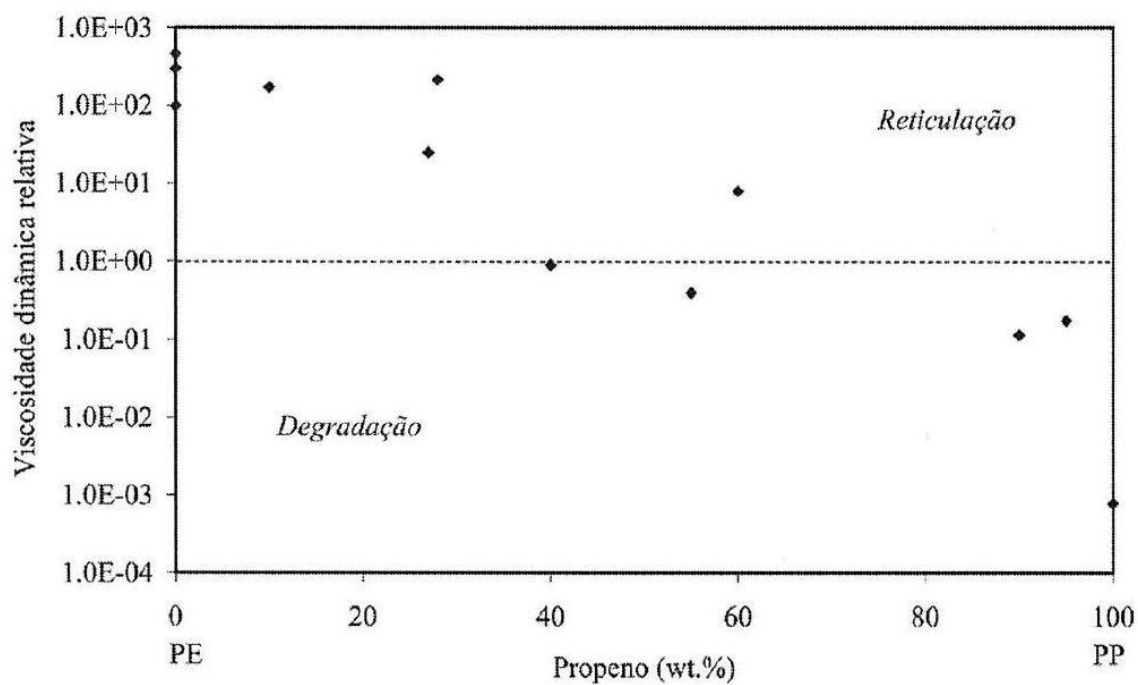


Figura 5 - Efeito do conteúdo de propeno na razão entre a viscosidade dinâmica da poliolefina modificada e a original (à frequência de 7×10^{-3} Hz).

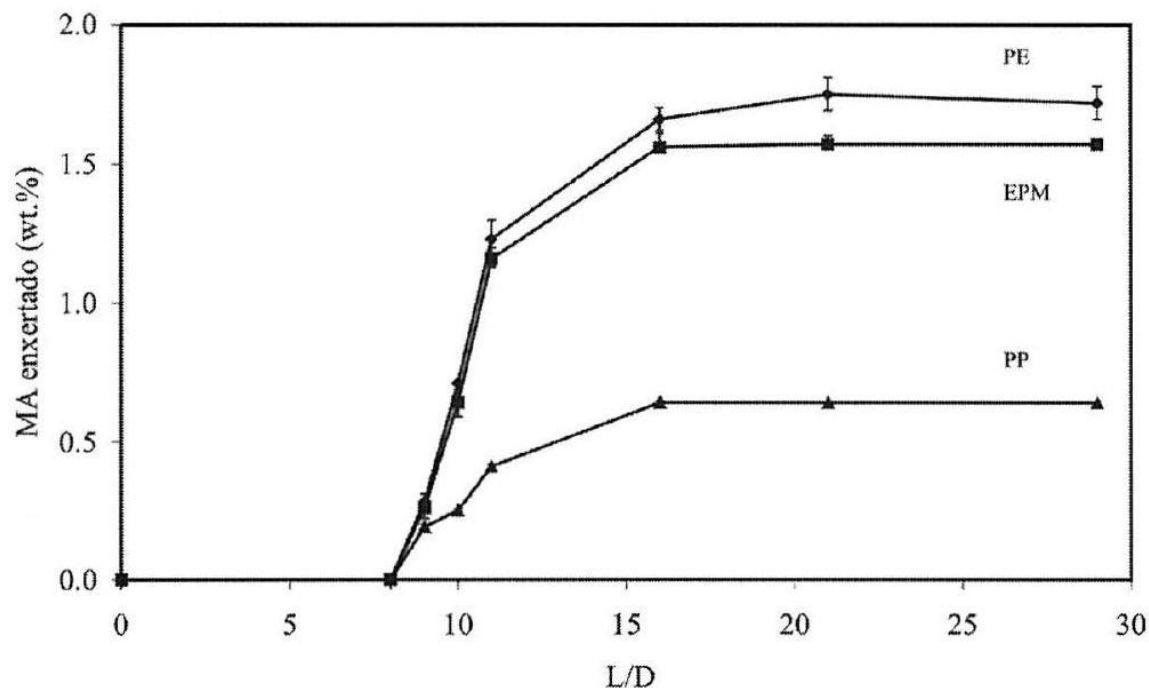


Figura 6 - Quantidade de anidrido maleico enxertado ao longo da extrusora para PE, EPM e PP (5 pcr MA, 1 pcr DHBP a 200°C).

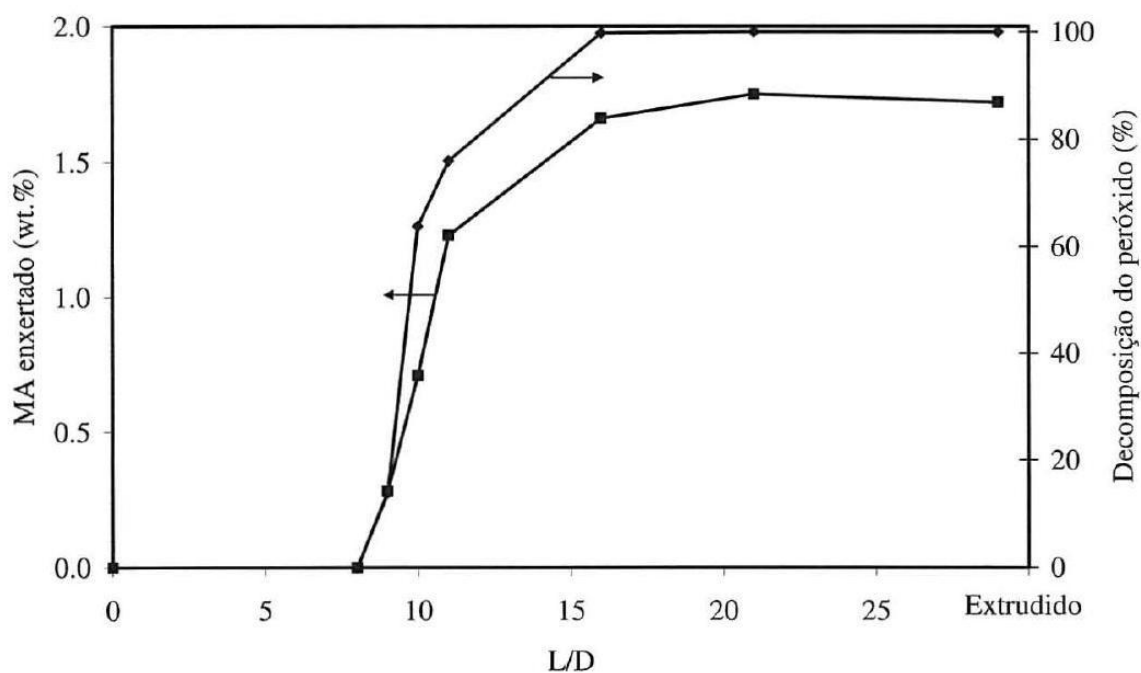


Figura 7 - Quantidade de anidrido maleico enxertado no PE e decomposição do peróxido ao longo da extrusora (5 pcr MA, 1 pcr DHBP a 200°C).

A evolução da reacção ao longo do eixo da extrusora para as diferentes poliolefinas, em condições de processamento idênticas, está representada na

figura 6. A forma das curvas é independente da estrutura da poliolefina, verificando-se um aumento acentuado da quantidade de anidrido maleico enxertado na primeira parte da extrusora, coincidente com o bloco de discos malaxadores a montante, seguido de um patamar. Este comportamento está relacionado com a decomposição do iniciador ao longo da extrusora, como se pode constatar na figura 7, que compara a evolução ao longo da extrusora da decomposição do iniciador - calculada a partir dos valores experimentais de temperatura, dos tempos locais de residência e das características do iniciador - e da quantidade de anidrido maleico enxertado, para o caso do polietileno [34]. A reacção começa com o início da decomposição do peróxido, a quantidade de enxerto aumenta significativamente com a decomposição e atinge-se um patamar quando a decomposição de peróxido é completa.

Embora seja necessário utilizar iniciador para produzir uma quantidade significativa de anidrido maleico enxertado, a figura 8 demonstra que não se obtém uma diferença significativa quando se aumenta a percentagem de peróxido de 0.5 para 1 pcr. Provavelmente, a presença de 0.5 pcr de peróxido gera radicais suficientes para captar o hidrogénio da cadeia de polímero e criar centros activos com os quais o anidrido maleico pode reagir. Como seria de esperar, a evolução da reacção ao longo da extrusora depende também do tipo de peróxido, tendo-se concluído que o peróxido de 2,2-di-t-butilbutano, BBP, o peróxido de di-t-butilo, DBP e peróxido de 2,5-dimetilo-2,5-di-tbutilhexano, DHBP, têm eficácia crescente.

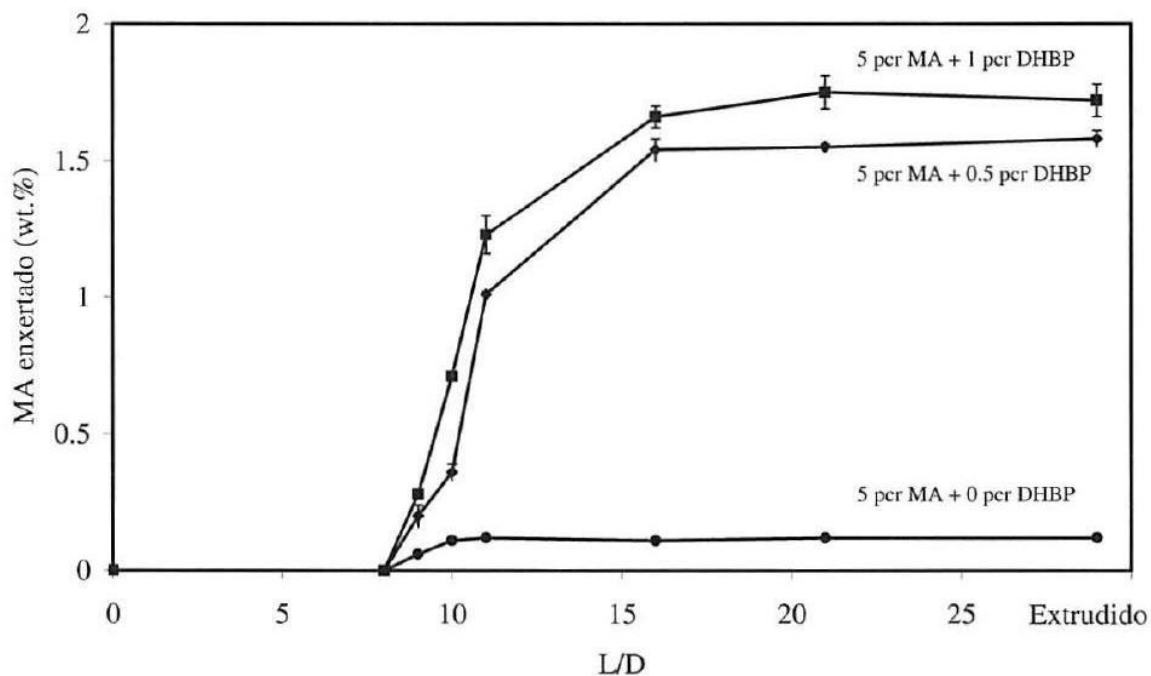


Figura 8 - Quantidade de anidrido maleico enxertado no PE ao longo da extrusora, para diferentes formulações.

A eficiência do processo de enxerto de anidrido maleico depende ainda da configuração geométrica do sistema e das condições de processamento [35]:

- as zonas de mistura devem proporcionar a mistura eficiente de monómero, peróxido e polímero;
- a temperatura influencia a decomposição do peróxido, a solubilidade do monómero e peróxido no polímero fundido e os parâmetros reológicos (ver exemplo na figura 9).
- pressões elevadas melhoram a solubilidade de peróxido e monómero no polímero fundido.

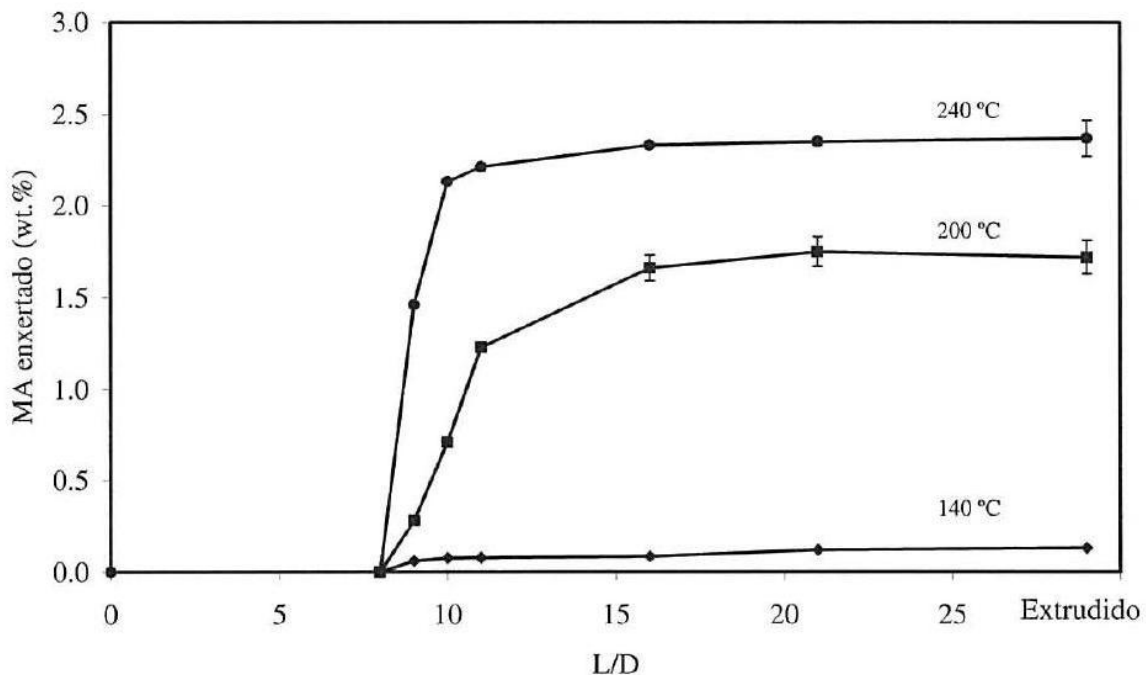


Figura 9 - Quantidade de anidrido maleico enxertado no PE ao longo da extrusora, para várias temperaturas de processamento.

V.1.2 - Enxerto de Vinilsilano nas Poliolefinas

O enxerto por extrusão reactiva de vinilsilano em poliolefinas, com o auxílio de peróxidos, é seguido de reticulação na presença de água ou de um catalisador [1,36-39], de acordo com o esquema da figura 10. Este é um dos métodos utilizado industrialmente para produzir polietileno reticulado. A extrusora é alimentada com a pré-mistura de poliolefina, peróxido e silano insaturado. A decomposição do peróxido origina radicais livres, que por sua vez criam centros activos por captação de um átomo de hidrogénio, o que permite o enxerto nas moléculas, que possuem insaturações.

Para este tipo de reacções podem ser utilizados todos os tipos de compostos de silano que possuam um grupo vinilo para enxerto e um grupo hidrolisável, por

exemplo, alcóxido, acilóxido ou amina. O composto mais usado é o trimetoxissilano de vinilo.

Um mecanismo diferente de reticulação ocorre na presença de um catalizador e envolve a extrusão de um polímero que possua um grupo éster pendente com um éster que contém uma função silano.

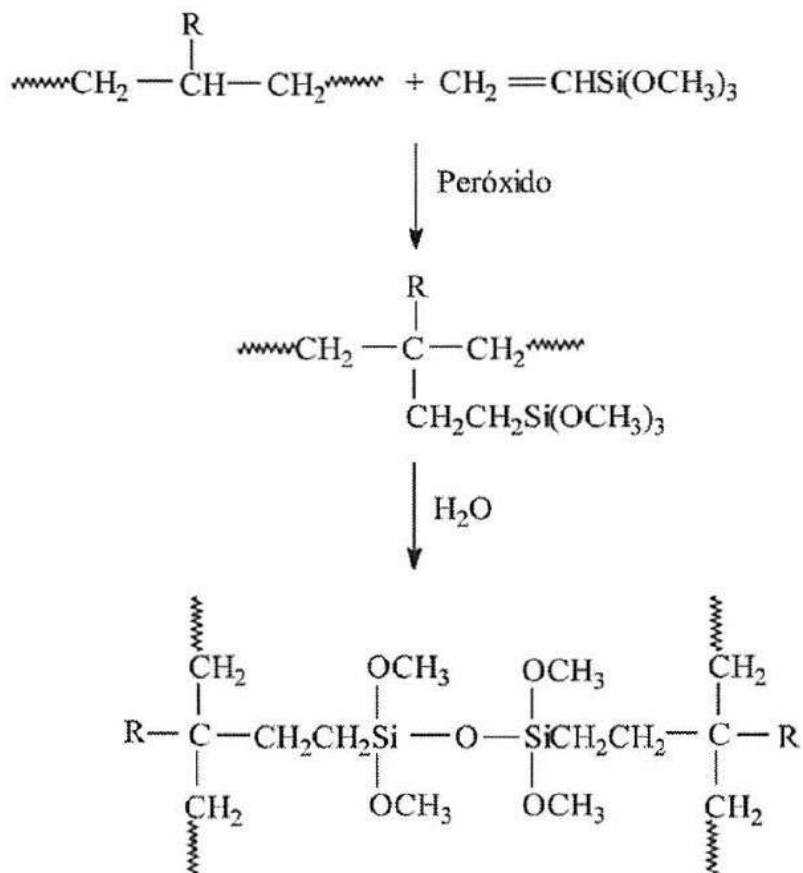


Figura 10 - Mecanismo de enxerto de vinilsilano em poliolefinas, seguido de reticulação.

2 - Degradação Controlada

A degradação de polímeros em extrusoras é frequentemente utilizada para obter variedades com desempenho mecânico similar, mas propriedades reológicas mais interessantes. Pela importância das aplicações, destacam-se as poliolefinas (em especial o polipropileno) e o politereftalato de etileno, PET (para produção de fibras [1]).

A estrutura química do PP comercial varia com a tecnologia de polimerização utilizada. Convencionalmente, a polimerização ocorre a temperatura e pressão moderada, usando sistemas catalíticos do tipo ZieglerNatta. O PP obtido tem

uma distribuição larga de massas moleculares, que é função do tipo de catalisador.

Assim, torna-se necessário modificar o polímero original, produzindo variedades com distribuições mais estreitas, isto é, com características reológicas mais compatíveis com as diferentes técnicas industriais de processamento. Estando já disponíveis modelos do mecanismo de degradação que permitem correlacionar algumas características do polímero (por exemplo, massa molecular média), com parâmetros como a concentração de iniciador, a temperatura, o tempo de residência, etc [40-44]. A extrusão reactiva revelou-se como técnica de grande potencial para essa operação, ainda no final da década de sessenta.

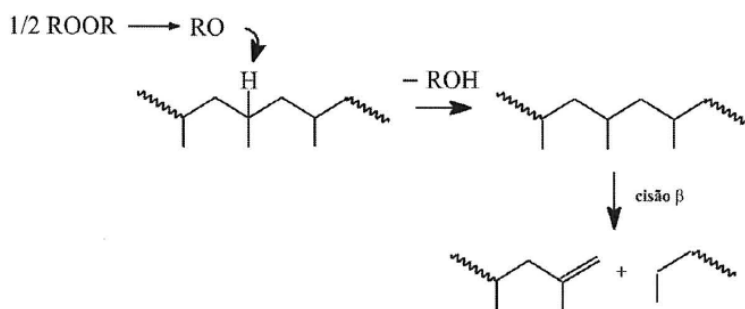


Figura 11 - Mecanismo de degradação controlada de PP.

As reacções de degradação no fundido podem ser induzidas por temperaturas e taxas de corte elevadas e pela presença de oxigénio. No entanto, para conseguir reactividades elevadas, utilizam-se peróxidos. A degradação do PP com peróxidos envolve os passos habituais de iniciação, cisão, transferência e terminação (ver figura 11). A quebra da cadeia de polímero é devida à acção dos radicais altamente reactivos criados pela decomposição do peróxido. O mecanismo geralmente aceite consiste na captura de um hidrogénio de um carbono terciário da cadeia carbonada, seguida da quebra da cadeia (cisão β). O processo pode ser terminado por combinação, ou por dismutação dos radicais poliméricos [45-47].

A selecção do peróxido é geralmente baseada no seu tempo de meia-vida (e da variação deste com a temperatura). Os peróxidos de dialquilo geram radicais suficientes às temperaturas típicas de processamento (180-240 °C), para que a reacção se complete num tempo de residência curto. Além disso, não evaporam a essas temperaturas, nem produzem odor ou cor no polímero. Os peróxidos de dialquilo mais utilizados industrialmente são o peróxido de 2,5-dimetilo-2,5-di-t-butilhexano, DHBP, o peróxido de 2,5-dimetilo-3-hexino-2,5-di-t-butilo, DYBP, o peróxido de di-t-butilo, DTBP e o peróxido de dicumilo, DCUP.

Tzoganakis e colaboradores [42] estudaram o efeito da adição de DHBP na degradação do PP na extrusora. De um modo geral, a distribuição deslocou-se para massas moleculares mais baixas, e a cauda correspondente a massas

superiores foi sendo removida com o aumento da concentração de peróxido, uma vez que, como este capta preferencialmente hidrogénios terciários da cadeia polimérica, as cadeias longas reagem mais rapidamente que as curtas, dado possuírem maior número destes centros activos. Por sua vez, os autores [48] investigaram a evolução da reacção ao longo da extrusora. A caracterização das amostras recolhidas por cromatografia de permeação gel (figura 12), revelou que as curvas de distribuição de massas moleculares se deslocam progressivamente para massas mais baixas, mas de forma mais brusca durante a primeira zona de mistura, ainda durante a fusão do PP. Esta evolução está de novo relacionada com a decomposição do peróxido, a qual é relativamente rápida nas condições utilizadas. Como seria de esperar, a viscosidade do polímero teve uma evolução similar, embora menos pronunciada.

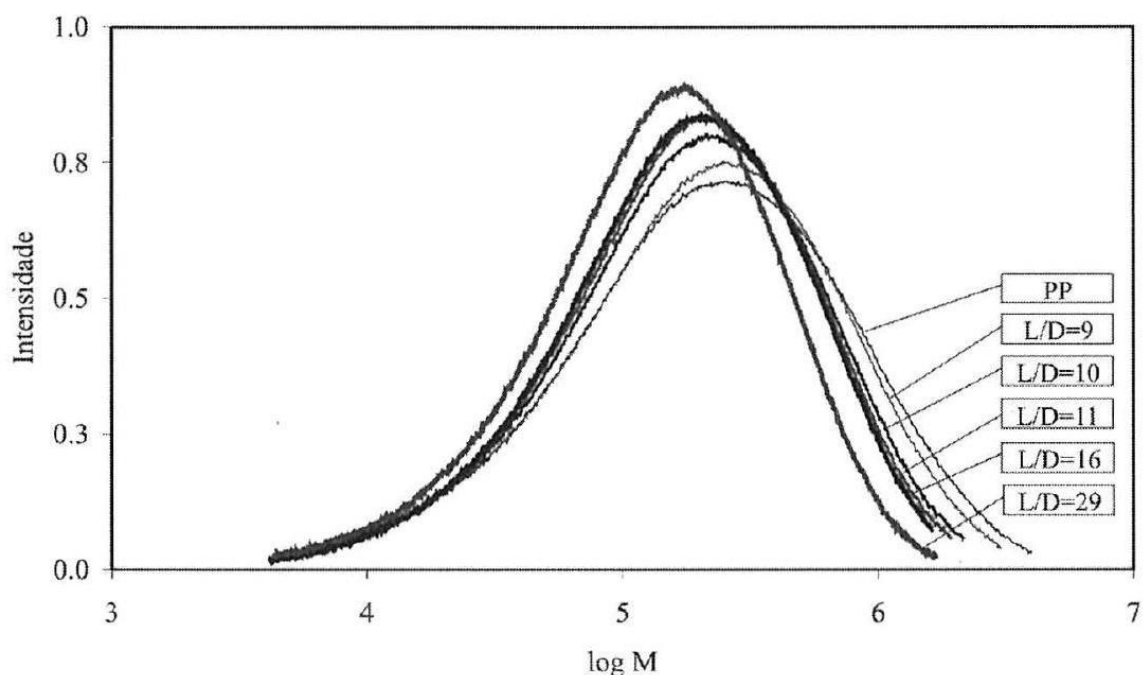


Figura 12 - Distribuição de massas moleculares de PP + 0.1 pcr DHDP ao longo da extrusora (75rpm, 200°C).

3 - Modificação de grupos funcionais

A extrusão reactiva tem sido também utilizada para modificar grupos funcionais de polímeros, como por exemplo grupos éster em copolímeros de etileno-acetato de vinilo, para formar materiais com propriedades diferentes, ou utilização em reacções de compatibilização de misturas. A reacção de modificação dos grupos éster pode ser feita logo após a polimerização, segundo o esquema da figura 13.

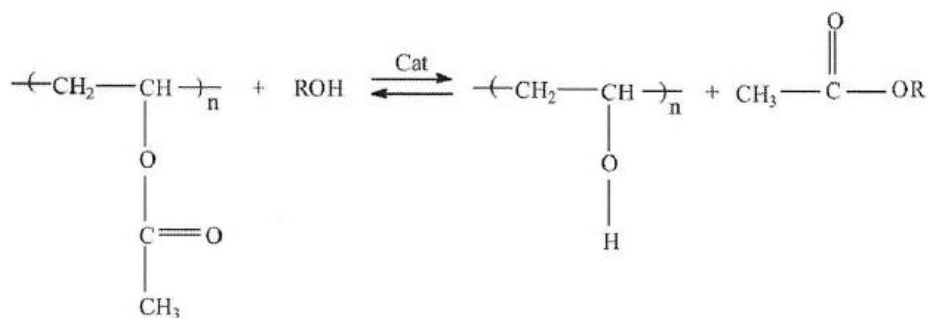


Figura 13 - Reacção de hidrólise de polímeros de acetato de vinilo.

Outro exemplo interessante de modificação é a aminólise de ésteres, ou seja, a conversão de grupos ésteres em amidas, utilizadas para modificar copolímeros de estireno e acrilato de metilo, SMA, com octadecilamina [49-51]. A figura 14 apresenta um exemplo de reacção de transesterificação entre o copolímero etileno-acrilato de metilo, EMA, com poliestireno monohidroxilado, PSOH, em que se forma o copolímero de enxerto EMA-g-PS.

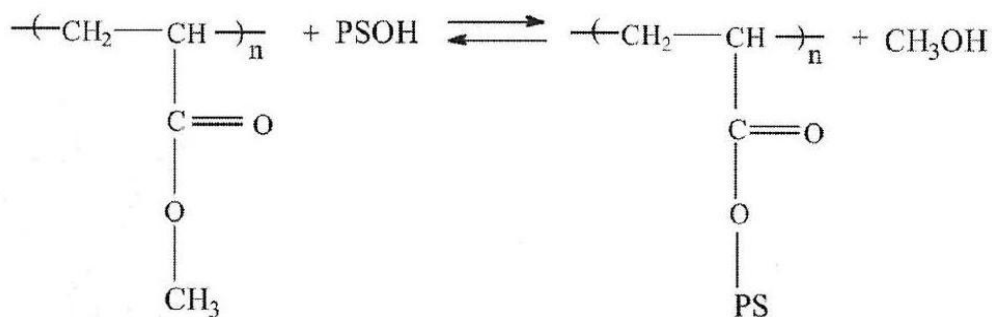


Figura 14 - Reacção de transesterificação entre polímeros.

VI - COMPATIBILIZAÇÃO IN SITUE MISTURAS DE POLÍMEROS IMISCÍVEIS

1 - Tipos de misturas

Como se referiu anteriormente, uma via versátil e económica de produzir novos materiais consiste em misturar alguns dos existentes [1,6-9]. Os componentes podem ser miscíveis ou imiscíveis. As misturas miscíveis são termodinamicamente compatíveis, isto é, têm uma só fase e uma só temperatura de transição vítrea. As propriedades podem ser previstas a partir das individuais de cada componente, em função da sua concentração. As misturas imiscíveis são multifásicas e têm temperaturas de transição vítrea e eventualmente, pontos de fusão correspondentes a cada um dos componentes. As propriedades dependem das dos componentes, da morfologia e da tensão interfacial [1,6-9,52-54].

Nas misturas termodinamicamente compatíveis a energia livre de Gibbs é negativa:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

onde ΔG_m , ΔH_m e ΔS_m são a energia livre de Gibbs, a entalpia e a entropia do processo de mistura, respectivamente. Como a entropia de mistura de polímeros é muito baixa, devido à conectividade e grande dimensão das macromoléculas, é necessário que a entalpia do processo seja negativa, isto é, que existam interações específicas entre os diferentes componentes da mistura. Estas interações podem ser ligações covalentes ou iónicas, ligações de hidrogénio, ião-dipolo, dipolo-dipolo ou aceitador-dador. Na prática, existem poucos pares de polímeros com interesse comercial que sejam miscíveis (sendo o exemplo porventura mais conhecido o da combinação de polióxido de fenileno, PPO e de poliestireno, PS [8]).

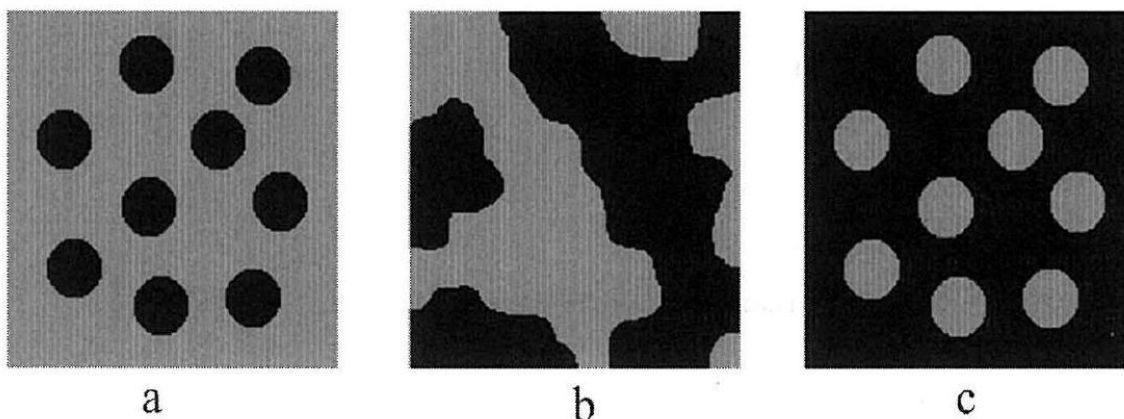


Figura 15 - Morfologias de misturas de polímeros imiscíveis. a) Polímero B (preto) disperso na matriz do polímero A, b) Fase co-contínua, c) Polímero A disperso na matriz de B.

As misturas imiscíveis são geralmente preparadas por mistura mecânica dos componentes no estado fundido, pelo que a morfologia multifásica desenvolvida, depende da estrutura química, das proporções e viscosidade dos componentes, bem como das condições de processamento [6-9,52]. Num sistema de duas fases, o componente em maior quantidade forma a fase contínua (ou matriz) e o segundo a fase dispersa (figuras 15a e 15c, respectivamente). Se as concentrações forem iguais, pode formar-se uma fase cocontínua (isto é, ambas as fases são contínuas, figura 15b). O tamanho das partículas da fase dispersa (entre 5 – 10 μ m) depende da tensão interfacial e da razão das viscosidades. Como a força interfacial é muito baixa, o desempenho mecânico é pobre.

Apesar de imiscíveis, as misturas podem tornar-se compatíveis, isto é, podem adicionar-se/formar-se compatibilizadores que controlam a morfologia e

induzem assim uma melhoria significativa das propriedades. As misturas compatibilizadas são caracterizadas por terem boa adesão entre as fases e um tamanho de partículas da fase dispersa muito pequeno ($0.1-3\ \mu\text{m}$), constituindo a maioria das misturas comercialmente importantes [6-8].

2 - Técnicas de compatibilização

As técnicas disponíveis para a compatibilização são [1,6-9, 52]:

- adição de um compatibilizador antes, ou durante o processo de mistura;
- indução de interações específicas não ligantes;
- introdução de reticulação numa fase;
- formação in situ de um compatibilizador durante o processo de mistura.

Podem usar-se copolímeros de bloco ou de enxerto como compatibilizadores de misturas de polímeros, desde que contenham segmentos miscíveis com cada um dos componentes. Pretende-se que quantidades significativas de copolímero se localizem na interface da mistura, reduzindo a tensão interfacial e o tamanho dos domínios da fase dispersa. Existe literatura abundante sobre o efeito da adição de copolímeros na adesão e nas propriedades das misturas [6-9,52-58].

Podem citar-se como exemplos de compatibilização por interações físicas [8]: i) polietileno-co-acetato de vinilo-co-monóxido de carbono, polióxido de alquilenos, poliacrilatos, poliacetato de vinilo, ou poliestéres, com policloreto de vinilo, PVC, com ligações de hidrogénio, (ii) ionómero de PS/polióxido de alquilenos, com interacção ião-dipolo, (iii) poliacetato de vinilo ou poliacrilatos com polifluoreto de vinilideno, via interações dipolo-dipolo e (iv) misturas de poli(w-(3,5-dinitrobenzoil-hidroxi-metacrilato)) de alquilo com poli(2-(N-carbazolil-metacrilato)) de etilo, com interações dador-aceitador. Geralmente, estas interações são fracas e, por isso, é necessário existir um grupo de interacção por cada unidade estrutural, isto é, para haver compatibilização deve adicionar-se quantidades elevadas dos componentes, o que pode afectar tanto as propriedades do sistema, como a rentabilidade económica do processo.

A reticulação de uma fase (que se torna a dispersa) estabiliza a morfologia, facilitando processamentos posteriores [6,52]. O efeito da reticulação é semelhante à formação de copolímeros de bloco ou de enxerto, embora haja apenas formação de ligações entre moléculas do mesmo polímero, por acção de compostos de baixa massa molecular. Este processo é utilizado industrialmente na produção de termoplásticos vulcanizados [59-64], que consistem em misturas de um termoplástico (PP) com um elastómero (EPDM), que é reticulado durante a fase de mistura. Obtém-se um compromisso entre processabilidade (típica de um termoplástico) e elasticidade (similar à da borracha).

Finalmente, pode compatibilizar-se misturas imiscíveis formando in situ os copolímeros em bloco, ou enxertados, durante o processo de mistura dos polímeros [1,6-9,53,65-70], misturas reactivas. O aproveitamento do potencial

das extrusoras de duplo fuso como misturadores contínuos de alta velocidade tornou-se a força motriz do interesse nas técnicas de mistura reactiva.

3 - Formação in situ de compatibilizadores

Como a compatibilização é conseguida com a formação de um copolímero de bloco ou de enxerto, os polímeros candidatos à mistura têm de possuir grupos funcionais que possam reagir entre si. Muitos polímeros comerciais têm grupos funcionais terminais reactivos, tais como carboxilo (poliamidas, poliésteres), amina (poliamidas), ou hidroxilo (poliésteres). Outros, têm grupos funcionais ao longo da cadeia principal, ou em ramificações, tais como ésteres poliacrílicos, ésteres poliacrílicos de metilo, ácido poliacrílico, copolímeros de anidrido maleico e PVC. No caso das poliolefinas não existem grupos funcionais, mas podem enxertar-se anidridos, epóxidos, ácidos carboxílicos e ésteres, como se referiu anteriormente.

A figura 16 ilustra a formação in situ de copolímeros, por reacção entre os grupos funcionais dos polímeros durante o processo de mistura. A reacção ocorre preferencialmente na interface, onde é necessário formar ligações entre os dois polímeros, melhorando a adesão interfacial (redução de tensão), reduzindo a dimensão dos domínios da fase dispersa e melhorando as propriedades físicas dela dependentes. Trata-se por isso do método preferido industrialmente. Os compatibilizadores gerados podem ter arquitectura variada (dibloco, tribloco, enxertado ou tipo pente). Podem ainda formar-se copolímeros de blocos alternados, a partir da reacção entre homopolímeros, tais como éster-éster, amida-amida e éster-amida (por exemplo, na mistura de PET (polímero A) com politereftalato de butilo, PBT, (polímero B), forma-se um copolímero de blocos alternados, do tipo $(AB)_n$). A figura 17 mostra a formação de um copolímero do tipo pente, por reacção entre uma molécula de polímero com múltiplos grupos reactivos ao longo da cadeia e outra monofuncional num dos extremos (por exemplo, PO modificada com anidrido maleico (multifuncional) e uma poliamida (monofuncional)). Poderá ainda formar-se um gel, se existirem mais de dois grupos funcionais em cada uma das moléculas funcionalizadas.

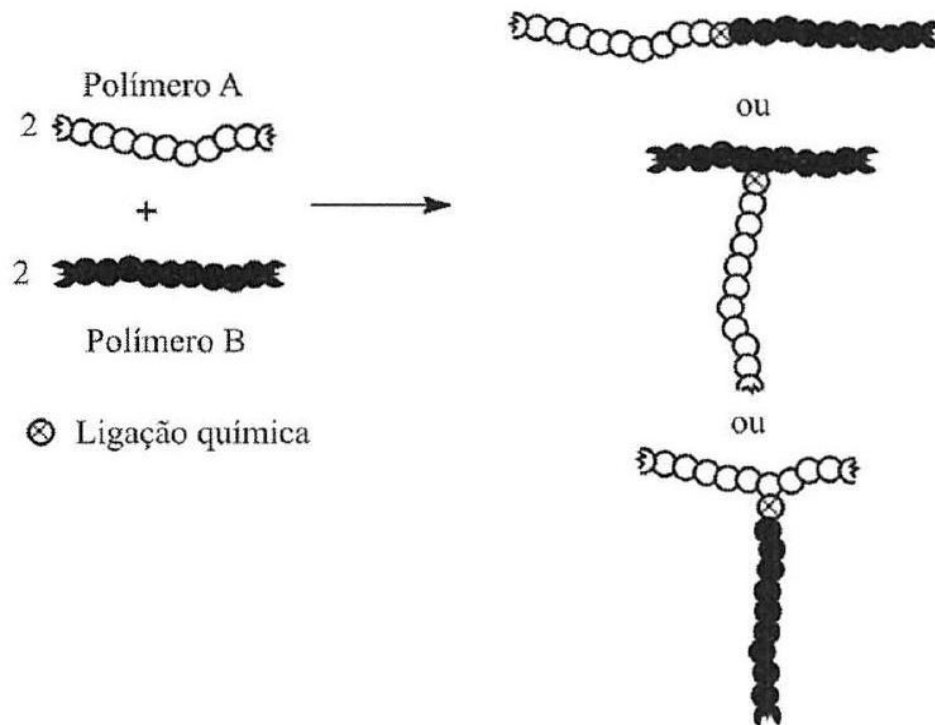


Figura 16 - Formação in situ de copolímeros de blocos ou de enxerto.

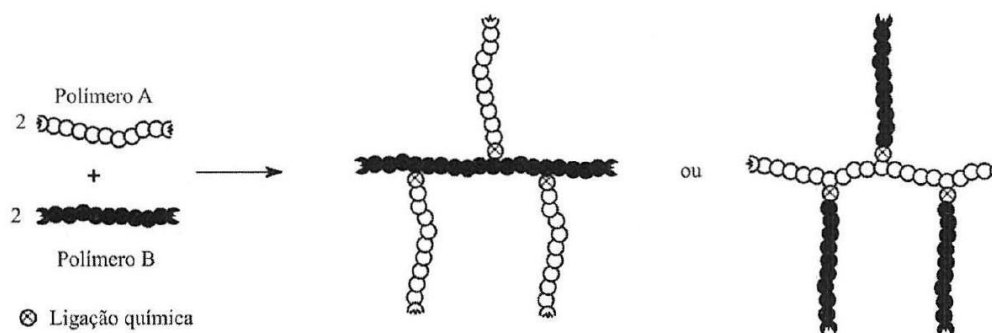


Figura 17 - Formação in situ de um copolímero enxertado, tipo pente.

Tem sido testada a possibilidade de misturar poliolefinas com uma grande variedade de polímeros contendo grupos reactivos (nomeadamente anidrido maleico, ácido carboxílico, derivados do ácido carboxílico, hidróxidos, epóxidos e grupos com interacções iónicas). No entanto, o anidrido maleico, MA, é claramente o mais utilizado, pelo que a tabela II exemplifica algumas misturas estudadas.

TABELA II - Misturas de poliolefinas funcionalizados com anidrido maleico, MA.

Polímero	Grupo reactivo	Mistura	Reacção	Desempenho
----------	----------------	---------	---------	------------

EPR	MA enxertado	PA6/EPR	Imidação	Impacto Morfologia
		PA6,6/EPR PBT/EPR	Imidação Permuta-éster	Impacto Impacto
EPDM	MA enxertado	PA6/EPDM	Imidação	Impacto
PE	MA enxertado	PS/PE PE/EPDM	Abertura de anel Iónica	Impacto Morfologia
PP	MA enxertado	PP/NBR PP/EPR	Amidação Esterificação	Impacto Morfologia

4 - Mistura ao longo da extrusora

As misturas de poliolefinas modificadas com anidrido maleico e poliamidas têm grande impacto comercial. A morfologia e as propriedades (ver figuras 18 e 19) dependem entre outros factores, da concentração de grupos amina terminais da poliamida e dos grupos anidrido ou ácido das poliolefinas, de modo a originar quantidades adequadas de copolímero [67,68]. As figuras 20 e 21 mostram a evolução da reacção e o desenvolvimento morfológico ao longo da extrusora. Ambos são rápidos e ocorrem na primeira parte da extrusora, durante a fusão dos polímeros. A resposta viscoelástica linear do sistema pode ser correlacionada com a conversão química e/ou a morfologia presentes, pelo que a caracterização reológica é uma ferramenta interessante para monitorizar a evolução dos processos [69]. A correlação entre a resposta e a morfologia de misturas de polímeros tornou-se um tópico de investigação experimental e teórica intensa [71,72].

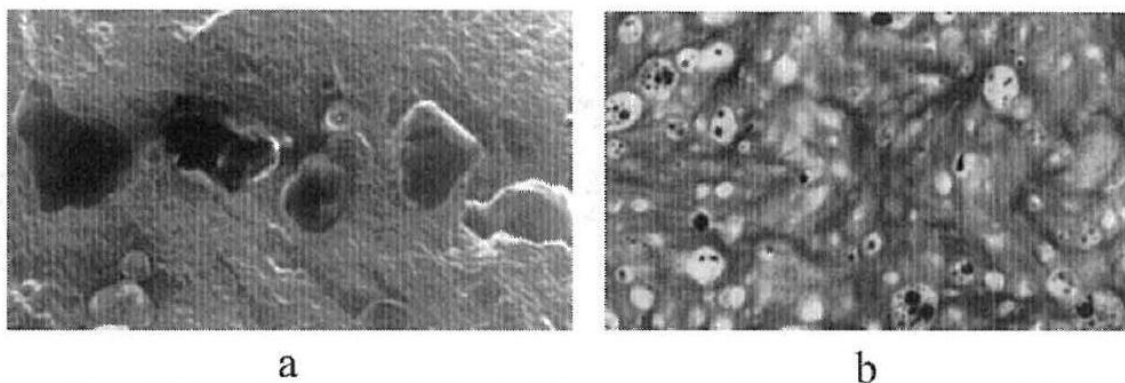


Figura 18 - Efeito da quantidade de MA na morfologia da mistura PA-6/EPM; a) sem MA; b) com 0.49%MA.

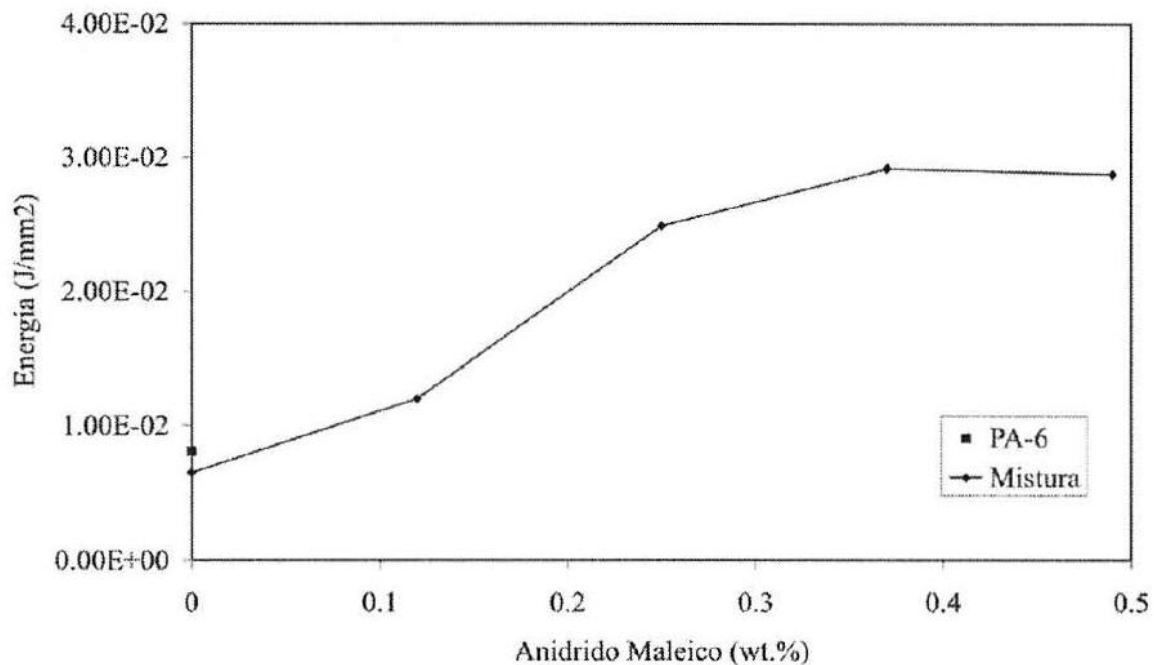


Figura 19 - Efeito da quantidade de MA nas propriedades de impacto de PA6/EPM.

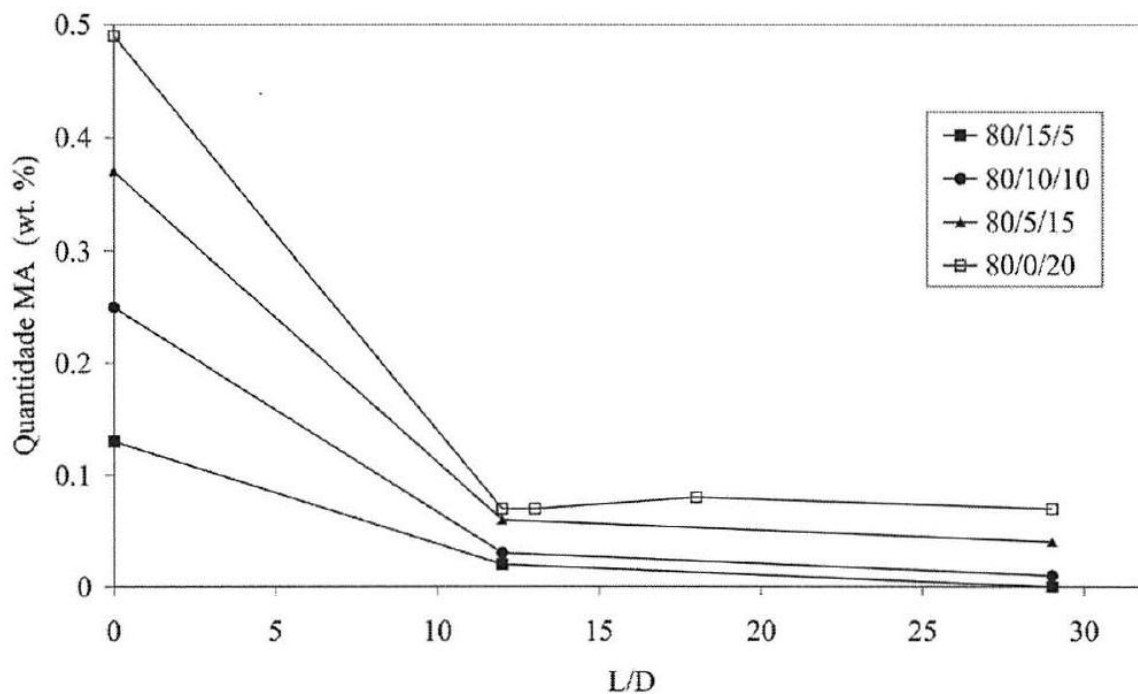


Figura 20 - Evolução da reacção química ao longo da extrusora para a mistura PA6/EPM/EPM-g-MA.

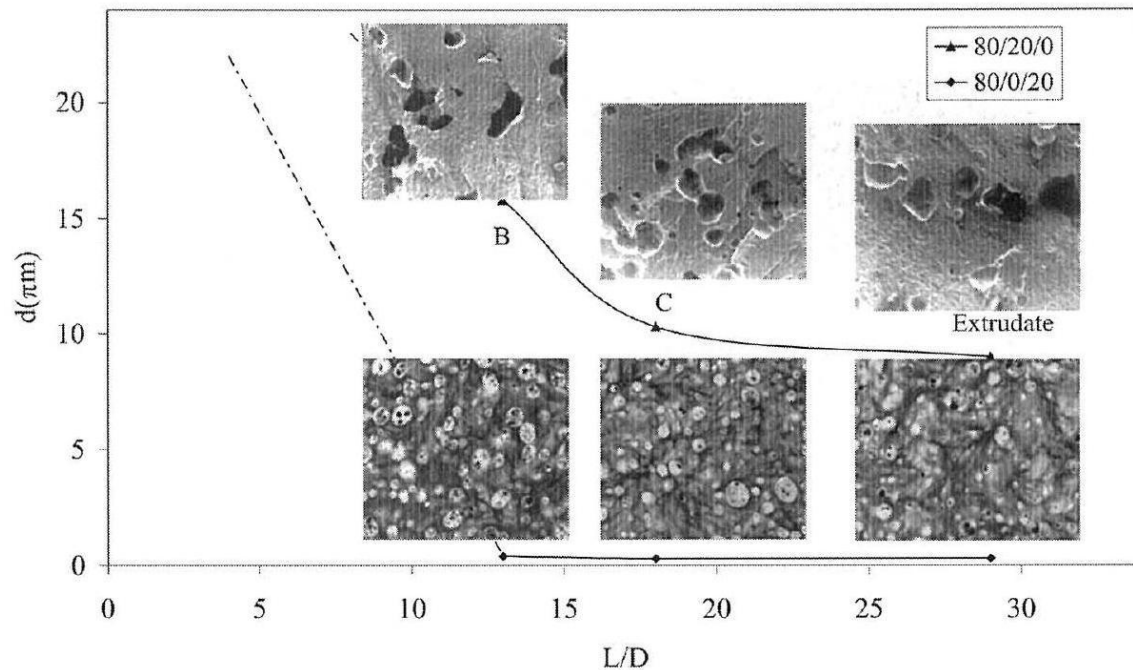


Figura 21 - Evolução morfológica ao longo da extrusora para a mistura PA6/EPM/EPM-g-MA.

Com o objectivo de obter informação mais detalhada sobre as características da zona interfacial, os autores procuraram retardar a taxa de evolução do processo, utilizando para o efeito velocidades baixas de rotação dos fusos e temperaturas inferiores na primeira parte da extrusora. Recolheram-se amostras ao longo do primeiro bloco de mistura, como a representada na figura 22 [68]. Na imagem global obtida por microscopia electrónica de varrimento, SEM (figura 22a), é possível observar a borracha fundida envolvendo um grânulo de PA-6, bem como pequenas quantidades de PA-6 já fundido e disperso na borracha. Este facto torna-se mais claro quando a PA-6 é removida com ácido fórmico (figura 22b). A análise da amostra por microscopia electrónica de transmissão, TEM, mostra que a zona da interface tem morfologia muito heterogénea, ou seja, o processo de dispersão é muito complexo (figura 22c). A ampliações elevadas (figura 22d), podem mesmo observar-se domínios de borracha perpendiculares à superfície da PA-6. A formação destas estruturas deverá estar relacionada com os mecanismos de micro-mistura associados à geração de área interfacial, que carecem ainda de clarificação.

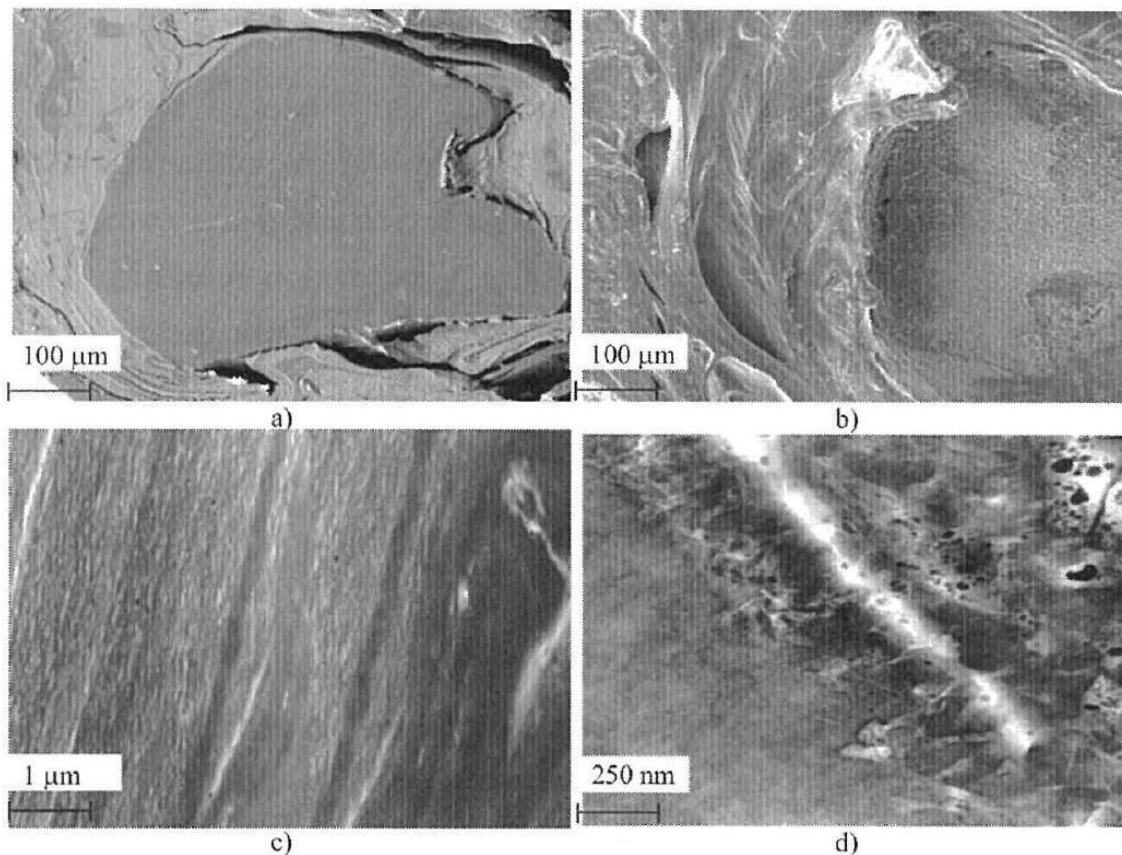


Figura 22 - Morfologia da mistura PA-6/EPM-g-MA (80/20; w/w) L/D=11: a) imagem SEM da amostra b) Amostra após dissolução da PA-6 (SEM), c) Interface (TEM) e d) Ampliação da interface (TEM).

VII-CONCLUSÕES

Ao longo das secções anteriores discutiram-se, de forma necessariamente superficial, as reacções envolvidas nas principais vias de preparação de novos materiais utilizando extrusão reactiva. Alguns tópicos importantes, como o efeito da formulação nas propriedades, o efeito da geometria e operação do equipamento, ou os avanços na modelação matemática envolvendo a interacção entre o escoamento e a cinética da reacção, foram mesmo quase ignorados. No entanto, parece evidente o potencial da extrusão reactiva, em particular na compatibilização in-situ de misturas de polímeros, até porque uma vez consumado o investimento em equipamento, os custos envolvidos no desenvolvimento de cada sistema específico são reduzidos.

Tendo-se concluído que a maior parte das reacções é rápida e ocorre logo durante o escoamento através da primeira zona de mistura dos parafusos, parece evidente que deve ser possível utilizar o restante comprimento das extrusoras para a realização de operações complementares, como a inserção de reforços (por exemplo, fibras longas), preparando-se desta forma sistemas complexos numa única etapa.

A extrusão reactiva deverá também ter um impacto significativo na reciclagem de plásticos. Os lixos urbanos contêm vários polímeros, pelo que a produção de algumas misturas poderá revelar-se tecnológica e comercialmente mais favorável do que a separação integral e a reciclagem mecânica dos vários constituintes. No entanto, a produção destas misturas é um desafio em termos de compatibilização, dada a gama de materiais envolvidos com características muito distintas.

VIII-BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Xanthos (Ed.), *Reactive Extrusion*, Hanser Publishers, New York, 1992.
- [2] M. Lambla, *Reactive Extrusion: A new tool for the diversification of polymeric materials*, In *Rheological Fundamentals of Polymer Processing*, J. A. Covas, et al. (Eds.) Kluwer, London, 1994.
- [3] S. Al-Malaika (Ed.), *Reactive Modifiers for Polymers*, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
- [4] M. van Duin, *Recent Res. Devel. Macromol.*, 2003, 7, 1.
- [5] G.W. Kamykowski, *J Plast Film Sheet*, 2000, 16 (3), 237.
- [6] L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, New York, 1989.
- [7] D. R. Paul, J. W. Barlow, H. Keskkula, *Encycl. Polym. Sci. Eng.*, 2nd Ed., 12, 399 1988.
- [8] L. A. Utracki, *Encyclopaedic Dictionary of Commercial Polymer Blends*, ChemTec Publishing, Toronto, 1994.
- [9] L. A. Utracki, *Can. J. Chem. Eng.*, 2002, 80 (6), 1075.
- [10] C. Tzoganakis, *Adv. Polym. Tech.*, 1989, 9, 321.
- [11] C. Maier, *Etude des Reactions de Condensation Interpolymere sur Extrudeuse Double-vis*, PhD Thesis, University Louis Pasteur, France 1994.
- [12] W. Michaeli, A. Grefenstein, *Polym. Eng. Sci.*, 1995, 35, 1485.
- [13] C. Rauwendal, *Polymer Extrusion*, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- [14] D. Todd (Ed.), *Plastics Compounding*, Hanser Publishers, Munich, 1998.
- [15] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, 71, 136.
- [16] H. A. Jongbloed, J. A. Kiwieta, J. H. Vandijk, L. M. Jassen, *Polym. Eng. Sci.*, 1995, 35 (19), 1569.
- [17] H. A. Jongbloed, R. K. Mulder, L. M. Jassen, *Polym. Eng. Sci.*, 1995, 35, 587.
- [18] M. Cioffi, A. C. Hoffmann, L. M. Janssen, *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56, 911.
- [19] W. Michaeli, A. Grefenstein, *Adv. Polym. Tech.*, 1993, 12, 25.
- [20] J.L. White, A Sasaki, *Polymer-plastics Technology Eng.*, 2003, 42, 711.
- [21] L. Chu, K. Min, *Polym. Eng. Sci*, 1994, 34, 986.
- [22] L. Chu, K. Min, *Polym. Eng. Sci*, 1994, 34, 995.
- [23] A. Wollny, H. Nitz, H. Faulhammer, N. Hoogen, R. Mulhaupt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 90, 344.
- [24] A. Poulesquen, B. Vergnes, P. Cassagnau, *Int. Polym. Proc.*, 2001, 16, 31.
- [25] B. H. Lee, J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, 2002, 42, 1710.
- [26] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, *Polymer*, 2001, 42, 3649.
- [27] R. Rengarajan, V. R. Parameswaram, S. Lee, *Polymer*, 1990, 31, 1703.
- [28] M. Aglietto, R. Bertani, G. Ruggeri, A. L. Segre, *Macromolecules*, 1990, 23, 1928.

- [29] B. De Roover, M. Aclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras and A. Momtaz, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1995, 33, 829.
- [30] K. E. Russel, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1995, 33, 555.
- [31] J. B. Wong Sing, W. E. Baker and K. E. Russel, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1995, 33, 633.
- [32] W. Heinen, C. H. Rosenmüller, C. B. Wenzel, H. J. M. de Groot, J. Lugtenburg and M. van Duin, *Macromolecules*, 1996, 29, 1151.
- [33] S. Ranganathan, W. E Baker, K. E. Russel, R. A. Whitney, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 1999, 37, 3817.
- [34] A. V. Machado, M. van Duin, J. A. Covas, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2000, 38, 3919.
- [35] A. V. Machado, M. van Duin, J. A. Covas, *Adv. Polym. Technology*, in press.
- [36] C. J. Perez, G. A. Cassano, E. M. Valles, L.M. Quinzani, M.D. Failla, *Polym. Eng. Sci.*, 2003, 43, 1624.
- [37] D. Suwanda, S. T. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, 1993, 33, 1585.
- [38] A. Harlin, E. Heino, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, 1995, 33, 479.
- [39] J. A. McCormick, J. R. Royer, C. R. Hwang, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, 2000, 38, 2468.
- [40] D. Suwanda, R. Lew, T. Balke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 1019.
- [41] D. Suwanda, R. Lew, T. Balke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 1033.
- [42] C. Tzoganakis, J. Vlachopoulos, A. E. Hamielec, *Polym. Eng. Sci.*, 1988, 28, 170.

Preparação de Novos Materiais por Processamento Reactivo

- [43] A. Pabedinskas, W. Cluett, S. Balke, *Polym. Eng. Sci.*, 1994, 34, 993.
- [44] F. Berzin, B. Vergnes, P. Dufosse, *Polym. Eng. Sci.*, 2000, 40, 344.
- [45] K. Ebner, J. L. White, *Intern. Polym. Processing IX*, 1994, 233.
- [46] A. C. Kolbert, J. G. Didier, L. Xu, *Macromolecules*, 1996, 8598.
- [47] M. G. Lachtermacher, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 59, 1775.
- [48] A.V. Machado, J. M. Maia, S. V. Canevarolo, J. A. Covas, *J. Appl. Polym. Sic.*, in press.
- [49] M. Lambla, J. Druz, A. Bouilloux, *Polym. Eng. and Sci.*, 1987, 27, 16.
- [50] G. Hu, J. Lindt, M. Lambla, *J. Applied Polym. Sci.*, 1992, 46, 1039.
- [51] M. Dannoux, P. Cassagnau, A. Michel, *Can. J. Chem. Eng.*, 2002, 80, 1075.
- [52] W. Baker, C. Scott, G.H. Hu (Eds.), *Reactive Blending*, Hanser Publishers, Munich, 2001.
- [53] S. Datta and D. Lohse, *Polymeric Compatibilizers*, Hanser Publishers, New York, 1996.
- [54] M. Xanthos, S. Dagli, *Polym. Eng. Sci.*, 1991, 31, 929.
- [55] N. Liu, W.E. Baker, *Adv. Polym. Tech.*, 1992, 11, 249.
- [56] B. Majumdar, D. R. Paul, A. J. Oshinski, *Polymer*, 1997, 38, 1787.
- [57] M. Lu, H. Keskkula, D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 59, 1467.
- [58] Y. Seo, S. S. Hawang, K. U. Kim, J. Lee, and S. Hong, *Polymer*, 1993, 34, 1667.
- [59] A.Y. Coran, R. Patel, *Rubber Chem. Tech.*, 1980, 53, 141
- [60] S. J. Han, D. J. Lohse, M. Radosz, *Macromolecules*, 1998, 31, 5407.

- [61] H. G. Fritz, J Macromol Sci Pure, 1999, A36, 1683.
- [62] S. Thomas, G. Groeninckx, Polymer, 1999, 40, 5799.
- [63] J. Oderkerk, G. Groeninckx, Polymer, 2002, 43, 2219.
- [64] K Naskar, J. M. Noordermeer, Rubber Chem Technol, 2003, 76, 1001.
- [65] Borggreve, R., Gaymans, R., Polymer, 1989, 30, 324.
- [66] M. van Duin, M. Aussems, R. J. M. Borggreve, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 1998, 36, 179.
- [67] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem., 1999, 37, 1311.
- [68] A.V. Machado, J.A. Covas, M. van Duin, J. Appl. Polym. Sci., 2000, 19, 1535.
- [69] J.A. Covas, A.V. Machado, M. van Duin, Adv. in Polym. Tech., 2001, 80, 135.
- [70] S. S. Dali, M. Xanthos and J. A. Biesenberger, Polym. Eng. Sci., 1994, 43, 1720.
- [71] W. Yu, M. Bousmina, M. Grmela, J. Rheol., 2002, 46, 1381.
- [72] T. Jansseune, P. Moldenaers, J. Mewis, J. Rheol., 2003, 47, 829.