

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE POLIPROPILENO
MODIFICADO COM METACRILATO DE
GLICIDILA E ANDRIDO MALEICO E
SUA APLICAÇÃO NA
COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA DE
POLIPROPILENO/POLI (TEREFTALATO
DE ETILENO)**

Dissertação de Mestrado

Patrícia Fernanda Krey

Porto Alegre, 2002.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE POLIPROPILENO
MODIFICADO COM METACRILATO DE
GLICIDILA E ANDRIDO MALEICO E
SUA APLICAÇÃO NA
COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA DE
POLIPROPILENO/POLI (TEREFTALATO
DE ETILENO)**

Patrícia Fernanda Krey

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para a obtenção do título
de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Porto Alegre, 13 de setembro de 2002.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A Banca Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **Obtenção de polipropileno modificado com metacrilato de glicidila e anidrido maleico e sua aplicação na compatibilização de blendas de polipropileno/poli (tereftalato de etileno)**, elaborada por Patrícia Fernanda Krey, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes
Instituto de Macromoléculas - UFRJ

Prof. Dr. Ricardo Baunhardt Neto
Instituto de Química - UFRGS

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Instituto de Química - UFRGS

À minha mãe e meu irmão, *Aláide* e *Renato*, que sempre me apoiaram em todos os
momentos.

Ao *Harley*, meu grande companheiro, por toda a amizade e estímulo.

À minha avó, *Lucinda*, e ao *Adalberto* que me incentivaram acima de tudo.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela orientação deste trabalho e por todo o incentivo e carinho.
- Ao colega Andrey Copat, pelo importante auxílio no trabalho experimental e pela realização dos ensaios mecânicos.
- À colega Adriana Tedesco, pela contribuição no trabalho experimental e pela realização dos ensaios dinâmico-mecânicos.
- Aos membros da banca examinadora do exame de qualificação: Dr. Moisés M. Werlang e Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, por sua atenção e valiosa colaboração.
- Ao Prof. Dr. Ricardo Baunhardt Neto, pela sua ajuda na aplicação do Planejamento Fatorial.
- Às amigas Carlota Maurano, Márcia Schulz e Sônia Nachtigall, pelo carinho e companheirismo.
- Aos colegas do laboratório K-212, por toda a paciência e apoio.
- Aos técnicos e pesquisadores do Centro de Tecnologia da OPP Petroquímica, pela ajuda na realização de parte do trabalho experimental.
- À Ipiranga Petroquímica, pelo suporte e pela oportunidade de desenvolver os trabalhos experimentais.
- Aos técnicos do DEPRO e DCONQ da Ipiranga Petroquímica, pela realização de análises de caracterização, em especial a Carlos Eduardo Labres, Luciano Endres e Márcia Waschburger.
- Às amigas, Adriana Benetti, Adriana Franceschi, Cristiane Santin, Daniela Grafitti, Rita Sarmiento, pelas sugestões e por todo o carinho.
- À OPP Petroquímica e à Ipiranga Petroquímica, pela doação do polipropileno.
- À Rhodia-Ster, pela doação do poli (tereftalato de etileno).
- Ao PADCT, FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.

TRABALHO PUBLICADO

- A. Tedesco, P. F. Krey, R. V. Barbosa, R. S. Mauler, "Effect of the type of nylon chain-end on the compatibilization of PP/PP-GMA/nylon 6 blends", *Polymer International*. 2002, **51** (2), 105-110.

SUMÁRIO

TRABALHO PUBLICADO	vi
SUMÁRIO	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. BLENDS POLIMÉRICAS	4
2.1.1. Histórico	4
2.1.2. Definição e Considerações Gerais	5
2.1.3. Termodinâmica das Blendas	7
2.1.4. Morfologia	9
2.2. COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS	13
2.2.1. Agentes Compatibilizantes	14
2.2.2. Compatibilização Reativa	15
2.2.3. Preparação Prévia de Agentes Compatibilizantes	18
2.2.3.1. Sistemas mais Utilizados na Funcionalização de Polímeros	20
2.3. POLIPROPILENO	23
2.3.1. Modificação de Polipropileno	25
2.3.1.1. Funcionalização de PP com Anidrido Maleico	26
2.3.1.2. Funcionalização de PP com Metacrilato de Glicidila	28
2.4. POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)	31
2.5. BLENDS DE POLIPROPILENO (PP) E POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)	32
3. OBJETIVOS	34

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	35
4.1. POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES	35
4.2. PREPARAÇÃO DOS AGENTES COMPATIBILIZANTES	36
4.2.1. Graftização do PP	36
4.2.1.1. Reação em câmara de mistura	37
4.2.1.2. Reação em extrusora reativa	37
4.2.2. Purificação do PP modificado	38
4.2.2.1. Purificação do PP modificado em câmara de mistura	38
4.2.2.2. Purificação de PP modificado em extrusora reativa	39
4.2.3. Determinação quantitativa do teor de comonômero incorporado ao PP	39
4.2.3.1. Quantificação de GMA	39
4.2.3.1.1. Homopolimerização do GMA	40
4.2.3.1.2. Obtenção das misturas para a curva de calibração	40
4.2.3.2. Quantificação de MA	40
4.3. PREPARAÇÃO DE BLENDA DE PP E PET	41
4.4. ANÁLISES	42
4.4.1. Índice de Fluidez (IF)	42
4.4.2. Infravermelho (IV)	43
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
4.4.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	44
4.4.5. Ensaio Mecânicos	44
4.4.6. Análises Dinâmico-Mecânicas (DMTA)	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. AGENTES COMPATIBILIZANTES	46
5.1.1. Curva de calibração para quantificação de GMA incorporado ao PP .	46
5.1.2. Reações em câmara de mistura	47
5.1.2.1. Incorporação de GMA	50
5.1.2.2. Índice de Fluidez	56
5.1.2.3. Condições Ideais	62
5.1.3. Reações em extrusora reativa	63

5.1.3.1. PP modificado com GMA.....	64
5.1.3.2. PP modificado com MA	66
5.2. BLENAS POLIMÉRICAS DE PP/PET	67
5.2.1. Análise Térmica	68
5.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	70
5.2.3. Propriedades Mecânicas	76
5.2.4. Ensaios Dinâmico-Mecânicos (DMTA)	78
6. CONCLUSÕES	82
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

	10
Figura 1: Representação esquemática do processo de mistura em estado fundido de dois polímeros.	
Figura 2: Esquema de conformações de copolímeros (a) di-bloco; (b) tri-bloco; (c) multi-graftizado e (d) graftizado simples na interface de uma blenda polimérica heterogênea.	14
Figura 3: Esquema de reações principais e secundárias resultantes da funcionalização de (a) PE, onde pode ocorrer reticulação e de (b) PP, que pode sofrer degradação por cisão- β	19
Figura 4: Monômeros mais utilizados em graftização, sendo:	
- (a) e (b) do tipo 1,2-dissubstituídos, como por exemplo, o anidrido maleico (a), onde X = O ou o éster maleato (b);	
- (c) 1-substituídos, como os ésteres acrilatos, vinil silanos ou estireno, onde X = CO ₂ R, SiOR ₃ e Ph, respectivamente;	
- (d) e (e) 1,1-dissubstituídos, como os ésteres metacrílicos (d) ou compostos contendo uma segunda funcionalidade, como o metacrilato de glicidila (e).	21
Figura 5: Esquema do mecanismo de decomposição de peróxidos de dialquila.	22
Figura 6: Estrutura química do peróxido de dicumila.	22
Figura 7: Esquema de disposição dos grupamentos metila nas diferentes configurações do PP.	24
Figura 8: Esquema de mecanismo de graftização de MA em PP.	27
Figura 9: Esquema de reação de graftização de GMA em PP.....	29
Figura 10: Obtenção do PET.	31
Figura 11: Curva de calibração utilizada para determinar o teor de comonômero GMA incorporado ao PP.	47
Figura 12: Espectro de infravermelho de PP puro (a) e PP modificado com GMA (b).	50
Figura 13: Carta de Pareto dos efeitos padronizados utilizados na avaliação da incorporação de GMA ao PP.	52

Figura 14: Gráfico do efeito de interação entre os teores de GMA e DCP na incorporação de GMA ao PP.	53
Figura 15: Gráfico do efeito de interação entre a temperatura e a velocidade utilizados no IF do PP modificado com GMA.	59
Figura 16: Gráfico do efeito de interação entre a Temperatura e o teor de GMA utilizados no IF do PP modificado com GMA.	60
Figura 17: Gráfico do efeito de interação entre a velocidade e o teor de DCP no IF do PP modificado com GMA.	61
Figura 18: Gráfico do efeito de interação entre os teores de GMA e DCP utilizados no IF do PP modificado com GMA.	62
Figura 19: Termograma de resfriamento de blendas de PP/PET sem agente de compatibilização interfacial (Branco) (a); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo PP-MA (0,09 mol % MA – BL 2) (b); PP-St-MA (0,30 mol % MA – BL 4) (c) e PP-St-GMA (0,19 mol % GMA – BL 8) (d).	69
Figura 20: Fotomicrografias de blendas de PP/PET (80/20) (a) sem agente de compatibilização interfacial (Branco); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo (b) PP-MA (BL 2); (c) PP-St-MA (BL 4) e (d) PP-St-GMA (BL 9). Aumento: 2000 x.	71
Figura 21: Fotomicrografias de blendas de PP/PET (80/20) (a) sem agente de compatibilização interfacial (Branco); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo PP-MA (c, d e e) e PP-St-MA (b, f e g). (a, b, c, e, f, g) Aumento: 2000 x, (d) Detalhe aumento: 16000 x.	72
Figura 22: Fotomicrografias de blendas de PP/PET (80/20) (a) sem agente de compatibilização interfacial (Branco); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo PP-GMA (b e c) e PP-St-GMA (d, e e f).Aumento: 2000 x.	74

Figura 23: Gráfico de tensão <i>versus</i> deformação para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a) e para as blendas de PP/PET contendo PP-MA (b) e PP-GMA (c) com 0,30 % de MA e GMA, respectivamente	76
Figura 24: Gráfico relacionando E' <i>versus</i> o intervalo de temperatura para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a), para as blendas de PP/PET contendo PP-St-MA com 0,62 % de MA (b) e PP-St-GMA com 0,72 % de GMA (c) e para o PP puro (d).	79
Figura 25: Gráfico relacionando E'' <i>versus</i> o intervalo de temperatura para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a) e para as blendas de PP/PET contendo PP-St-MA com 0,62 % de MA (b), PP-St-GMA com 0,72 % de GMA (c) e PP puro (d).	80
Figura 26: Gráfico relacionando $\tan \delta$ <i>versus</i> o intervalo de temperatura para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a) e para as blendas de PP/PET contendo PP-St-MA com 0,62 % de MA (b), PP-St-GMA com 0,72 % de GMA (c) e para PP puro (d).	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Polímeros, reagentes e solventes utilizados na metodologia experimental.	35
Tabela II: Resultados de Incorporação de GMA, Conversão de GMA e Índice de Fluidez de amostras de PP modificado com GMA em câmara de mistura sob condições de reação definidas conforme Planejamento Fatorial.	48
Tabela III: Avaliação estatística de efeitos das variáveis no teor de GMA incorporado ao PP.	51
Tabela IV: Resultados de Incorporação e Conversão de GMA de amostras de PP modificado com GMA em câmara de mistura a 180°C e 40 rpm.	55
Tabela V: Avaliação estatística de efeitos das variáveis no IF do PP modificado com GMA.....	57
Tabela VI: Resultados de incorporação de GMA e MA, assim como IF de PP modificado em extrusora reativa, utilizando 0,0155 % DCP (molar) para as reações com GMA e mantendo constante a proporção anidrido:peróxido em 10:1(massa) para as reações com MA.	64
Tabela VII: Composição das blendas PP/PET 80/20 (massa), utilizando PP modificado com GMA ou MA como agente de compatibilização interfacial.	67
Tabela VIII: Resultados de análises térmicas de blendas de PP/PET	68
Tabela IX: Resultados de propriedades mecânicas de blendas de PP/PET.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ΔG_m : Variação molar da energia livre de mistura

ΔH_m : Variação molar da entalpia de mistura

ΔH_m° : Calor de fusão do polímero 100 % cristalino

ΔS_m : Variação molar da entropia de mistura

A1: Área sob o pico em torno de 1730 cm^{-1} no IV

A2: Área sob o pico em torno de 2720 cm^{-1} no IV

A3: Área sob o pico em torno de 1785 cm^{-1} no IV

A4: Área sob o pico em torno de 1156 cm^{-1} no IV

AIBN: Azo-bis-iso-butiro-nitrila

a-PP: PP atático

BHT: Butil-hidroxi-tolueno

CA: Acetato de celulose

CR: Resinas com reologia controlada

CTC: Complexo de transferência de carga

DCP: Peróxido de dicumila

DMAEMA: Metacrilato de di-metiletilaminoetila

DMT: Tereftalato de di-metila

DMTA: Análises térmico dinâmico-mecânicas

DSC: Calorimetria diferencial de varredura

EAA: Copolímero de etileno-ácido acrílico

EMA: Copolímero de etileno-metacrilato

EVA: Copolímero de etileno-acetato de vinila

FTIR: Infravermelho com Transformada de Fourier

GE: General Eletrics

GMA: Metacrilato de glicidila
HEMA: Metacrilato de 2-hidroxietila
HPMA: Metacrilato de 2-hidroxipropila
I: grau de incorporação
IF: Índice de fluidez
IPN: Rede polimérica interpenetrante
i-PP: Polipropileno isotático
IV: Infravermelho
MA: Anidrido maleico
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
NA: Acrilonitrila
NBR: Borracha nitrílica
NC: Nitrocelulose
NH₂: Amina
NR: Borracha natural
PA: Poliamida
PA-6,6: Nylon 6,6
PBT: Poli (tereftalato de butileno)
PC: Policarbonato
PE: Polietileno
PEAD: Polietileno de alta densidade
PET: Poli (tereftalato de etileno)
Ph: Fenila
PIB: Poliisobutileno
PMP: Polimetilpenteno

PP: Polipropileno

PP-GMA: PP modificado com GMA

PP-MA: PP modificado com MA

PP-St-GMA: PP graftizado com GMA e St

PP-St-MA: PP graftizado com MA e St

PPO: Poli (óxido de fenileno)

PS: Poliestireno

PTA: Ácido tereftálico

PVC: Poli (cloreto de vinila)

SEBS: Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno

SEBS-MA: SEBS graftizado com MA

SMA: Copolímero de estireno-metacrilato

St: Estireno

T: Temperatura

TBAEMA: Metacrilato de butilaminoetila

Tc: Temperatura de cristalização

Tg: Temperatura de transição vítrea

Tm: Temperatura de fusão

UV: Ultravioleta

v: Velocidade de rotação dos rotores

Xc: Grau de cristalinidade

RESUMO

Neste trabalho foi feita uma avaliação da modificação de polipropileno (PP) com metacrilato de glicidila (GMA) e anidrido maleico (MA), e a aplicação destes compostos como agentes de compatibilização interfacial em blendas de polipropileno/poli (tereftalato de etileno). O PP foi modificado através de reações radiculares em estado fundido utilizando o peróxido de dicumila (DCP) como iniciador, em câmara de mistura e extrusora.

O PP foi modificado com GMA em câmara de mistura, avaliando-se a influência da temperatura, da velocidade de rotação dos rotores e dos teores de monômero e iniciador na incorporação e no índice de fluidez dos produtos finais. Foi verificado que para se obter PP-GMA com máxima incorporação e com degradação de cadeia controlada, é adequado utilizar baixas velocidades de rotação, sem efeito significativo da temperatura. Podem ser utilizados diferentes teores de GMA e DCP conforme a necessidade da aplicação, mas concentrações muito altas podem favorecer a quebra de cadeia.

As reações em extrusora permitiram obter PP modificado com GMA e MA, utilizando estireno como segundo monômero. Observou-se que o aumento dos teores de monômero e iniciador favoreceu a incorporação e provocou aumento do índice de fluidez. O uso do estireno como monômero auxiliar aumentou muito a incorporação do monômero principal à cadeia do PP, assim como reduziu as reações de degradação do polímero.

Os polímeros modificados com GMA ou MA foram utilizados como compatibilizantes em blendas de PP/PET. Verificou-se que a utilização dos agentes de compatibilização interfacial reduziu significativamente o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa de PET na matriz de PP, aumentando a adesão interfacial. Apesar disso, não se observou alteração significativa nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas das blendas compatibilizadas. O PP-GMA foi mais efetivo como agente interfacial do que o PP-MA, provavelmente devido à sua estrutura química.

ABSTRACT

In this work it was evaluated the polypropylene (PP) modification reactions with glycidyl methacrylate (GMA) and maleic anhydride (MA), and the application of these compounds as interfacial compatibilization agents in PP/PET blends. The PP was modified using radical reactions in melt state with dicumyl peroxide (DCP) as initiator, in a mixer and a extruder.

The PP was modified with GMA in mixer, and it was evaluated the influence of temperature, rotors rotation speed, monomer and initiator contents in the grafting yield and in the melt flow index of the final products. It was verified that to get PP-GMA with maximum GMA content and controlled degradation, must be used low rotation speeds, but it could be used a larger interval of temperature. The GMA and DCP contents can be varied to attend the application, but it is not adequate use very high concentrations, because they can favor the chain scission.

The extruder reactions had allowed to get PP modified with GMA and MA, using styrene as second monomer. It was observed that the raise of monomer and peroxide tenor increased the grafting yield, but increased also the melt flow index. The use of the styrene as comonomer increased the grafting yield of the main monomer to the PP chain, as well as it reduced the degradation reactions of polymer.

The PP-GMA or PP-MA had been used as compatibilizers in PP/PET blends. It was verified that the use of the interfacial compatibilizer agents reduced significantly the size and the size distribution of dispersed phase of PET particles in the PP matrix, increasing interfacial adhesion. Despite this, it was not observed significant alteration in the mechanical and dynamic-mechanical properties of compatible blends. The PP-GMA was more effective as interfacial agent than PP-MA, probably due to its chemical structure.

1 INTRODUÇÃO

O mercado internacional de plásticos está em constante desenvolvimento, exigindo cada vez mais que os materiais apresentem propriedades diferenciadas de resistência e durabilidade aliadas a um baixo custo. Neste setor, a classe de menor custo engloba as poliolefinas, enquanto os polímeros de engenharia permanecem como os materiais que exibem melhor resistência mecânica.

Apesar de sua versatilidade, as poliolefinas são apolares e hidrofóbicas, apresentando dificuldades de adesão e impressão. Além disso, promovem baixa dispersão de cargas orgânicas ou inorgânicas e baixa miscibilidade em blendas com polímeros polares, como nylon e poliésteres. Estas características restringem seu uso em vários campos de tecnologia, como na indústria automotiva e aplicações de impressão ¹.

A introdução de grupos polares à cadeia de um polímero apolar pode fornecer novas propriedades ao material, sem que suas características estruturais sejam sensivelmente afetadas ¹.

A produção de blendas é outro método que permite minimizar as características indesejadas de um determinado material, combinando propriedades de diferentes polímeros ². Esta é uma rota mais barata e rápida do que o desenvolvimento de novos monômeros e/ou rotas de polimerização ²⁻⁴, e como consequência o desenvolvimento e a produção de novas blendas têm aumentado mundialmente. Atualmente, misturas poliméricas constituem grande parte do consumo mundial de polímeros.

Geralmente, misturas simples de polímeros produzem fases morfológicas instáveis e propriedades mecânicas inadequadas ^{5, 6}. A morfologia das fases de um sistema polimérico de mais de um componente é determinante na definição das propriedades físicas do material e, conseqüentemente em sua aplicação. Assim, estes problemas têm sido solucionados pela utilização de pequenas quantidades de aditivos, chamados agentes compatibilizantes, que exibem atividade interfacial em blendas heterogêneas ^{3, 6}. Estes materiais são geralmente copolímeros em bloco ou graftizados, com diferentes segmentos capazes de interagir com cada uma das fases da mistura ⁵. Estes podem ser obtidos previamente ou copolimerizados *in situ* durante a mistura através de reações com os

polímeros selecionados ⁷. Estudos revelam que o uso destes agentes em misturas poliméricas binárias resulta na redução da tensão interfacial e formação de fases morfológicas mais estáveis ^{6,8}.

A preparação de agentes compatibilizantes tem sido largamente estudada, buscando obter materiais com grande capacidade de compatibilização de blendas de poliolefinas e polímeros de engenharia. Pela introdução de polaridade à cadeia de uma poliolefina, pode ser obtido um material que apresente interação com os dois componentes a serem misturados. A modificação de poliolefinas pode ser efetuada utilizando-se desde a irradiação por raios UV ou raios gama até a reação química, gerando a presença de grupos funcionais na cadeia polimérica ⁹.

A graftização de monômeros a poliolefinas via reação radicalar, por exemplo, tem encontrado vasta aplicação. Uma destas aplicações é funcionalizar poliolefinas para mistura posterior com outros polímeros, obtendo-se blendas compatibilizadas com propriedades características e estabilidade morfológica. Os monômeros empregados mais freqüentemente são derivados carboxílicos insaturados, como os anidridos maleico e itacônico ou substâncias vinílicas ou acrílicas contendo uma segunda funcionalidade ¹⁰⁻¹².

Como a reatividade dos átomos de hidrogênio ao longo da cadeia de hidrocarboneto das poliolefinas está sujeita a ataque de radicais livres, há possibilidade de ocorrência de reações de graftização, reticulação e degradação ¹⁰. Copolímeros de polietileno e etileno-propileno podem sofrer reticulação, enquanto o PP pode sofrer degradação da cadeia por cisão- β . Outra dificuldade nas reações via radical livre é a competição entre a graftização e a homopolimerização do monômero. O limite de solubilidade de monômeros em misturas de poliolefinas é também um importante fator no controle do grau de graftização ¹⁰.

A graftização de monômeros em polímeros via radical livre tem sido realizada em solução ou em estado fundido, fazendo uso de misturadores ou extrusoras de parafuso simples e duplo ^{13,14}.

Neste trabalho, foi realizada a modificação de PP em estado fundido com metacrilato de glicidila (GMA) ou metacrilato de 2,3 epoxi propila (um acrilato contendo um segundo grupo funcional do tipo epóxi), estudando-se a influência das condições de

reação e concentração de reagentes nas propriedades dos polímeros modificados. O uso de poliolefinas modificadas com grupamentos epoxi, como aquele presente na estrutura do GMA, tem se mostrado útil na obtenção de materiais capazes de reagir com eletrófilos e nucleófilos ¹⁵. Foi testado, também, o uso de estireno como comonômero auxiliar na reação de graftização, verificando-se um aumento do teor de GMA incorporado ao PP quando é utilizado o estireno como segundo monômero ¹⁰. O anidrido maleico (MA) também foi utilizado na obtenção de PP modificado, com e sem a presença do estireno como comonômero, observando-se novamente o aumento da incorporação de MA quando da presença do monômero auxiliar.

O PP graftizado com GMA (PP-GMA) e MA (PP-MA) foi utilizado como compatibilizante na produção de blendas poliméricas de PP/PET. O compatibilizante foi preparado previamente porque estudos mostram que estes são mais efetivos do que aqueles gerados *in situ* ¹³. O grupo epoxi presente no PP-GMA oferece uma alta reatividade em relação aos grupos terminais do PET. Esta reatividade é maior do que aquela observada para polímeros modificados com anidrido maleico ou ácido acrílico, pois estes reagem apenas com os grupamentos hidroxila ¹⁶.

As blendas de PP e PET deverão combinar o custo baixo do PP e as características que fazem do PET um polímero de engenharia, como sua elevada resistência mecânica e barreira a gases ¹⁷. O PET é largamente utilizado para embalagens e sua combinação com outros polímeros, em particular com as poliolefinas, pode oferecer um balanço interessante de propriedades mecânicas e de barreira, assim como uma boa processabilidade ¹⁸.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BLENDS POLIMÉRICAS

2.1.1 Histórico

Utracki fez um estudo do levantamento de patentes depositadas na área de desenvolvimento de blends até 1995. Conforme o estudo, a obtenção de blends segue uma tendência natural do homem, tentando combinar dois materiais ¹⁹. Hoje, o aumento dos trabalhos nesta área ocorre devido à sua vasta aplicação, utilizando tecnologia e conhecimento direcionados para este setor ².

Em 1846, quando somente havia disponíveis os diversos tipos de borracha natural (NR), elas já foram misturadas. Depois da descoberta da nitrocelulose (NC), suas blends com NR foram estudadas e patenteadas em 1865, ou seja, três anos antes da comercialização da própria NC. Então, com o surgimento do acetato de celulose (CA), houve a combinação com a NC. Em todos os casos, observa-se que a combinação de materiais surgiu logo após a descoberta de novos polímeros, como, por exemplo, o poli(cloreto de vinila) (PVC) comercializado em 1931, e suas blends com borracha nitrílica (NBR), comercializadas em 1932 e patenteadas em 1936 ¹⁹.

As primeiras blends de poliolefinas com elastômeros foram patenteadas independentemente em 1937 pela Bayer e Standard Oil. O polipropileno isotático (i-PP) foi comercializado em 1957, e suas primeiras blends (com poliisobutileno – PIB e polietileno – PE) foram patenteadas em 1958. O poli(tereftalato de etileno) (PET) foi produzido em 1941 e o início de sua utilização, em produção de fibras, requeria pouca modificação. As primeiras blends, com poli(tereftalato de butileno) (PBT) datam de 1960. Dois anos depois, o PET foi combinado com polimetilpenteno (PMP) para melhorar sua estabilidade dimensional. Finalmente o PET foi misturado ao PE, a fim de melhorar a resistência ao impacto. Em 1968 surgiram as primeiras blends de PET e poliamidas (PA), com características de boa resistência à fricção ¹⁹. Estas blends ainda hoje são muito estudadas e aplicadas no mercado internacional.

2.1.2 Definição e Considerações Gerais

Blendas poliméricas são misturas contendo dois ou mais polímeros e/ou copolímeros com teores mínimos de 2 %^{19,20}, produzidas por processo físico ou mecânico, onde existam principalmente interações intermoleculares entre as cadeias de polímeros²¹.

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos, combinando propriedades de polímeros já existentes, é uma rota industrial que tem sido bastante utilizada. Esta metodologia é usualmente mais barata e rápida do que o desenvolvimento de novos monômeros ou rotas de polimerização. Além disso, a produção de blendas é efetuada em máquinas de processamento, como extrusoras, consideradas equipamentos industriais padrão. Desta forma, a produção de blendas poliméricas limita o risco de prejuízos relacionados aos altos investimentos inerentes ao desenvolvimento de novos materiais³.

Segundo Koning, uma vantagem adicional de blendas de polímeros é a possibilidade de obter materiais com as mais diversas propriedades, através da simples variação da composição da blenda. Koning cita que uma desvantagem significativa do uso de blendas seria a dificuldade de reciclagem destes materiais em relação a polímeros puros ou carregados somente com cargas de reforço³. Por outro lado, Utracki afirma que, no caso de blendas compatibilizadas, a reciclagem da mistura seria favorecida¹⁹.

Os maiores mercados atuais para o uso de blendas poliméricas são automotivo, elétrico e eletrônico²¹, embalagens, construções e artigos domésticos³, além do campo de aviação, que tem demonstrado interesse em desenvolver materiais para aplicações específicas, principalmente a altas temperaturas²². As principais razões para o emprego de blendas em substituição a outros materiais na indústria automotiva são obter redução de peso do veículo, liberdade de moldagem, estética, melhor uso do espaço, melhor resistência à corrosão, impacto a baixas temperaturas e eficiência, pelo mesmo custo de outros materiais²³. Além destas importantes aplicações, os plásticos e blendas poliméricas têm encontrado novos nichos de mercado onde existam exigências especiais, como, por exemplo, em peças para equipamentos eletrônicos, miniaturas, particularmente em campos de processamento de dados e máquinas de escritório²³. As blendas também têm sido

desenvolvidas para atender às necessidades de boa resistência ao calor, estabilidade dimensional e excelentes propriedades elétricas, às tecnologias médicas onde são requeridas propriedades especiais, e à indústria de aviação, apresentando baixo peso, propriedades mecânicas excelentes, resistência à flamabilidade e baixa toxicidade da fumaça ²³.

Há quatro métodos possíveis para a obtenção de blendas: (a) mistura mecânica em estado fundido; (b) mistura por solução, (c) blenda preparada por tecnologias que permitem a formação de sistema IPN – Rede Polimérica Interpenetrante ^{21, 24} e (d) blenda preparada em reator.

Em escala microscópica, as blendas podem ser homogêneas ou heterogêneas. Uma blenda heterogênea macroscopicamente é considerada incompatível ^{25, 26}. No caso de blendas homogêneas, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e, normalmente, as propriedades finais são a média aritmética dos dois componentes. Em blendas heterogêneas, as propriedades são resultado da contribuição de todos os componentes da blenda. ²⁷ Nesta situação, a baixa resistência de um polímero poderia ser mascarada pela alta resistência de outro. Em alguns casos excepcionais, algumas propriedades das blendas homogêneas ou heterogêneas podem ser melhores do que a dos componentes individuais, mas este sinergismo é muito difícil de prever ^{3, 27}.

Segundo alguns autores, as blendas realmente miscíveis apresentam uma única T_g e homogeneidade em escala de 5 a 10 nm ^{2, 28}, caracterizando-se por apresentar uma única fase microscópica ²⁶. A microestrutura e a morfologia da blenda têm relação direta com suas propriedades mecânicas e químicas ²⁹. Geralmente, blendas simples de diferentes polímeros exibem fracas propriedades mecânicas, por apresentarem morfologia instável (coalescência de fases), tendo comportamento de mistura imiscível ou parcialmente miscível ^{8, 11}, devido às interações desfavoráveis que existem a nível molecular ¹⁶. Este efeito aumenta a tensão interfacial, que provoca dificuldade na dispersão dos componentes durante a mistura ¹⁶. Em uma mistura completamente imiscível, as fases dos componentes da blenda encontram-se separadas, onde o polímero em maior teor forma a fase contínua e a fase dispersa é constituída pelo polímero em menor quantidade. Em casos onde um dos componentes da blenda esteja presente em teor muito reduzido pode ocorrer a existência de

blendas parcialmente miscíveis, verificando-se que ocorre separação de fases quando o teor dos componentes é maior²⁶.

A miscibilidade entre os polímeros representa estados de mistura de polímeros considerando os níveis moleculares, já a compatibilidade de um sistema representa estados de mistura onde o desempenho tecnológico da blenda seja adequado. Sob o ponto de vista tecnológico, uma blenda compatível é aquela que possui propriedades finais desejadas, a um custo viável, não importando se o sistema seja miscível ou imiscível²¹.

A compatibilidade dos polímeros pode ser alcançada por vários métodos, como por exemplo, a co-cristalização e a reticulação, resultando em morfologias estáveis, que sejam resistentes à coalescência²⁸. Interações fortes, como interações ácido-base ou íon-dipolo, ligação de hidrogênio e complexação de metais de transição também podem melhorar a miscibilidade termodinâmica dos componentes, assim como a compatibilidade em diversos sistemas²⁸. Comumente, para contornar esta baixa miscibilidade dos polímeros, são utilizados aditivos, geralmente copolímeros em bloco ou graftizados²⁸ ou espécies quimicamente reativas, que atuam como compatibilizantes entre as fases imiscíveis^{8,16}. O uso destes agentes de compatibilização foi iniciado nos anos 60 e produz domínios com formato e tamanho relativamente uniforme^{8,11}. Estes compatibilizantes podem ser preparados previamente^{9-12,14,16,18,30-38} ou gerados *in situ*^{13,28,35,39-44} durante a preparação das blendas.

2.1.3 Termodinâmica das Blendas

Ao avaliar-se o comportamento morfológico e a miscibilidade de uma blenda, é importante levar em conta os parâmetros físico-químicos envolvidos. Ao ser avaliada a Equação de Energia Livre de Gibbs para uma blenda polimérica composta pelos polímeros *A* e *B*, a miscibilidade está relacionada às variações molares da entropia e da entalpia da mistura^{3,21,22} (Equação 1):

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

sendo: ΔG_m = variação molar da energia livre de mistura; ΔH_m = variação molar da

entalpia de mistura; T = temperatura absoluta; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura.

Para que ocorra miscibilidade homogênea do sistema a variação da energia livre deve ser negativa. Portanto, em relação à Equação (1), é possível verificar que existem três tipos possíveis de comportamento termodinâmico ^{21, 25, 26}:

- $\Delta G_m < 0$, o sistema é miscível e existe a presença de uma única fase;
- $\Delta G_m = 0$, o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico;
- $\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível, caracterizado pela presença de duas ou mais fases.

O ΔS_m mede o grau de desordem do sistema, ou seja, está relacionado ao número de combinações em que as moléculas podem se arranjar. Quando dois polímeros de alta massa molecular são misturados, o número de formas em que podem ser arranjadas as moléculas é bastante reduzido e, portanto, o ganho de entropia (ΔS_m) é praticamente nulo. ²⁶ Assim, a energia livre de mistura será negativa (ΔG_m), apenas se o calor de mistura (ΔH_m) for negativo. Para que o calor de mistura seja negativo, o processo deverá ser exotérmico, exigindo que ocorram interações específicas entre os componentes da blenda. Estas interações podem ser desde ligação de hidrogênio, íon-dipolo, dipolo-dipolo como doador-aceptor. Como normalmente ocorrem apenas interações de Van der Waals em misturas de polímeros, a miscibilidade destes componentes não é comum. Além disso, o comportamento de miscibilidade de uma mistura é fortemente dependente da temperatura. Cada par de polímeros é caracterizado por um parâmetro de interação, normalmente especificado como dependente da temperatura ³.

Na prática, existem três possíveis tipos de blendas obtidos ao misturar-se polímeros de alta massa molecular (polímeros *A* e *B*) ³:

- *Blendas completamente miscíveis* – nas quais o $\Delta H_m < 0$ devido à presença de interações específicas. Nestes materiais a homogeneidade é verificada ao menos em escala nanométrica ²⁴, se não a nível molecular, e ocorre porque as moléculas de um tipo (polímero *A*) têm grande afinidade pelas moléculas do outro tipo (polímero *B*) ²¹. Este tipo de blenda exhibe apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g), que ocorre entre as

temperaturas de T_g características dos componentes da blenda, estando diretamente relacionada à composição da blenda;

➤ *Blendas parcialmente miscíveis* – onde uma pequena parte de um dos componentes da blenda está disperso no outro. Este tipo de mistura, que exibe uma fase morfológica mais homogênea e propriedades satisfatórias, é chamada compatível. Ambas as fases da blenda são homogêneas, sendo que uma fase é rica no polímero *A* e a outra é rica no polímero *B*. Cada uma das fases apresenta uma T_g , que é deslocada dos valores de T_g dos componentes puros pela presença da T_g do segundo componente;

➤ *Blendas imiscíveis* – exibem pobre adesão interfacial. Cada uma das fases continua mantendo sua própria T_g original.

2.1.4 Morfologia

O controle da morfologia de fases durante o processamento de uma blenda é essencial para a produção de novos materiais com melhores propriedades do que aquelas apresentadas por blendas imiscíveis. O formato, o tamanho e a distribuição espacial das fases resultam de interações entre a viscosidade e elasticidade das fases, propriedades interfaciais, composição da blenda e condições de processamento^{3, 45}. A morfologia final de uma blenda de polímeros obtida em extrusora, por exemplo, é consequência de um complexo conjunto de interações que ocorrem no material desde o início do parafuso até a saída da matriz^{45, 46}. O processo que ocorre durante a mistura de dois polímeros em estado fundido foi representado por Koning conforme o esquema apresentado na Figura 1³:

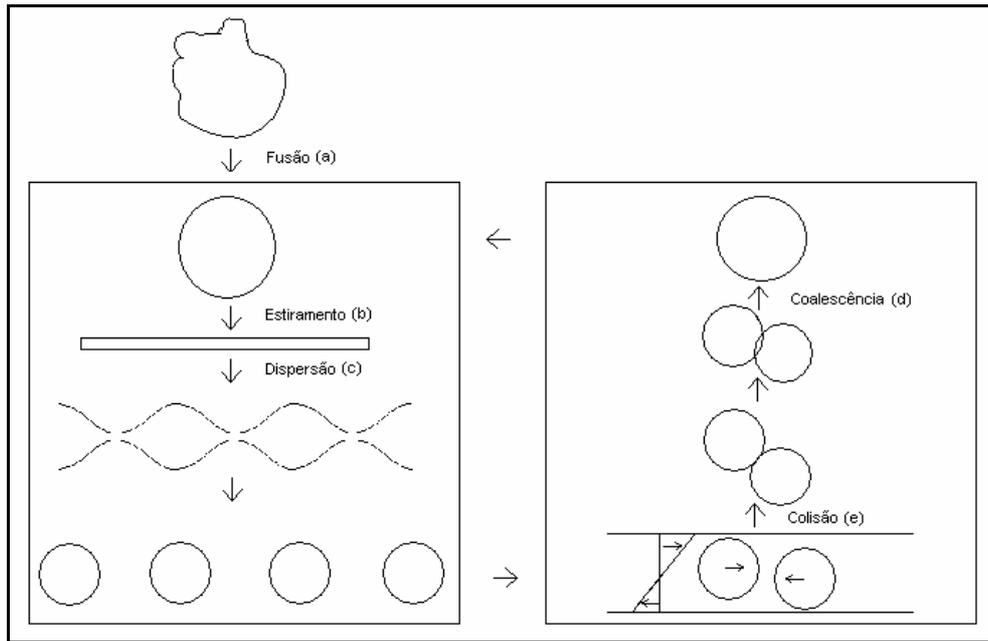


Figura 1: Representação esquemática do processo de mistura em estado fundido de dois polímeros.

O esquema apresentado na Figura 1 mostra o processo de mistura quando o polímero A, com viscosidade do fundido η_d e fração molar ϕ_d , é disperso na fase contínua composta pelo polímero B, com viscosidade do fundido η_c e fração molar ϕ_c . Após a fusão (a), uma das etapas iniciais é a deformação de gotas dispersas no campo de escoamento. A área interfacial aumenta proporcionalmente e as dimensões locais diminuem perpendicularmente à direção do fluxo. No caso de dois polímeros viscosos, a deformação da gota é governada principalmente pelo número capilar (Ca), que é a razão da deformação de tensão de cisalhamento τ exercida na gota pelo campo de escoamento externo e a tensão interfacial para conservação do formato esférico σ/R , onde σ é a tensão interfacial e R o raio local³ (Equação 2):

$$Ca = \frac{\tau}{\sigma/R} \frac{\eta_c \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (2)$$

onde: τ = tensão de cisalhamento; η_c = viscosidade do fundido do polímero B; $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento e σ = tensão interfacial.

Para pequenos números capilares, a tensão interfacial se opõe à tensão de cisalhamento e persiste um formato elipsóide da gota. Acima de um valor crítico, chamado

$Ca_{crít}$, no estágio inicial de mistura, quando os domínios dispersos são largos, a tensão de cisalhamento ultrapassa a tensão interfacial, e as gotas são estiradas em longas fibrilas (b). Se o raio local da fibrila se torna suficientemente pequeno, as perturbações interfaciais, chamadas perturbações de “Rayleigh”, crescem na fibrila e resultam no rompimento destas fibrilas em pequenas gotas (c). Se estas gotas forem muito grandes, estas mesmas gotas podem também ser estiradas e rompidas novamente. Por outro lado, para gotas com diâmetro muito pequeno, a relação σ/R é tão grande, que previne outros estiramentos e quebras. Atualmente, o Ca é considerado o limite superior para a dimensão das partículas. Em sistemas viscoelásticos, Wu propôs uma relação empírica entre o Ca e a viscosidade intrínseca do fundido das fases dispersa e contínua $(\eta_d / \eta_c)^3$ (Equação 3):

$$Ca = \frac{\eta_c \cdot \dot{\gamma} \cdot R}{\sigma} = 4 \left(\frac{\eta_d}{\eta_c} \right)^k \quad (3)$$

sendo: $k = 0,84$ para $(\eta_d / \eta_c) \geq 1$ e $k = -0,84$ para $(\eta_d / \eta_c) \leq 1$.

O gráfico de Ca versus (η_d / η_c) pode prever o tamanho médio de partícula, como função dos parâmetros de processamento, conforme já foi provado para frações molares baixas e constantes da fase dispersa. Assim, pode-se prever condições para obter uma dispersão de fase mais fina para blendas poliméricas de mesma viscosidade. Ocorre um aumento na tensão de cisalhamento com a repetição do rompimento das gotas até próximo ao equilíbrio do $Ca_{crít}$ até alcançar a tensão de cisalhamento máxima dependente do equipamento³.

Por outro lado, se outro mecanismo transiente exercer a mesma tensão de cisalhamento máxima sobre a gota original, pode ser induzido um rompimento em uma única etapa, formando uma fase morfológica mais fina, devido à maior diferença entre as viscosidades das duas fases³.

Para levar em consideração o aumento do tamanho médio de partículas com a concentração da fase dispersa, Serpe e seus colaboradores completaram a equação de Wu com um fator empírico adicional. A viscosidade da blenda (η_b) normalmente é substituída pela viscosidade da matriz (η_c) para sistemas diluídos³ (Equação 4):

$$Ca = \eta_b \dot{\gamma} R(1 - (4\phi_d \cdot \phi_c)^{0,8}) / \sigma = 4(\eta_d / \eta_b)^k \quad (4)$$

Em regiões no equipamento onde a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ é baixa, ocorre coalescência das gotículas dispersas não estabilizadas, resultando em uma fase morfológica mais grosseira³.

A coalescência das partículas dispersas foi incluída no fator dependente da composição $(1 - (4\phi_d \cdot \phi_c)^{0,8})$ na Equação (4). Na realidade, quando a fase dispersa está presente em altas concentrações, a morfologia final é resultante da competição entre o rompimento e a coalescência das gotas, enquanto a concentrações suficientemente baixas, o rompimento da gota é o efeito dominante que delimita o menor tamanho de partícula. Luciani e Jarrin observaram que partículas dispersas e fibrilas podem coexistir em um determinado intervalo de composição. Então, a morfologia da fase depende da estabilidade da fibrila, assim como formação de nódulos pelo mecanismo de Rayleigh ou inversão de fase por coalescência das fibrilas estáveis³.

É obvio que as condições de processamento, como temperatura, velocidade de rotação, tempo de residência e tipo de parafuso, desempenham um importante papel no desenvolvimento da morfologia da fase. Na prática, as extrusoras de dupla rosca com co- rotação têm se mostrado os equipamentos com melhor desempenho na mistura de polímeros^{3,47}.

A morfologia de blendas imiscíveis depende de muitos fatores, dos quais o comportamento do fluxo e as propriedades interfaciais são os mais importantes. Para melhorar o desempenho de blendas imiscíveis, usualmente é utilizada a compatibilização, reduzindo-se a tensão interfacial e facilitando a dispersão; estabilizando a morfologia contra altos estiramentos e tensões de processamento e melhorando a adesão entre as fases no estado sólido, e conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas dos produtos²⁰.

Até agora, não foi possível obter uma equação que possa prever o efeito de agentes interfaciais no mecanismo de rompimento/coalescência de fase. Quando a fração

volumétrica da fase dispersa é baixa, o processo de coalescência da fase é tão lento que pode ser negligenciável. Então, algumas diferenças entre blendas modificadas e não modificadas resultam principalmente de mudanças na tensão interfacial. Além disso, a coalescência é retardada se a viscosidade de ambas as fases for alta ³.

2.2 COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS

Segundo Corel e Patel, do ponto de vista tecnológico, a compatibilidade é o resultado de um processo ou técnica para melhorar as propriedades finais tornando os polímeros constituintes de uma blenda menos incompatíveis. Não envolve necessariamente a aplicação de uma técnica que induza a “compatibilidade termodinâmica”, fazendo com que os polímeros formem uma fase homogênea simples com ligações químicas. Sob a perspectiva comercial, a compatibilização é o processo de converter uma mistura de polímeros bifásica em um produto comercial útil ⁴⁵.

Para que ocorra compatibilização da blenda, deve-se obter uma morfologia que melhore a expressão das propriedades úteis dos componentes no produto final; e uma interação entre as fases, garantindo a transferência de tensão da matriz para a fase dispersa ⁴⁵.

Quando dois polímeros possuem segmentos com estrutura semelhante, diferença menor do que 1 no parâmetro de solubilidade ou grupos funcionais capazes de interação, estes formam uma mistura compatível ²⁵.

Um processo de compatibilização bem sucedido deverá ⁴⁵:

- reduzir a energia interfacial;
- permitir uma dispersão fina durante a mistura;
- garantir uma medida de estabilidade contra a separação de fases desde o processamento até o produto final;
- melhorar a adesão interfacial.

Nos últimos anos, têm sido muito estudados sistemas que controlem a morfologia e interfaces de blendas poliméricas, melhorando sua compatibilidade ^{11, 27}. O

desenvolvimento mundial do setor de blendas poliméricas se deve, principalmente, aos numerosos estudos que têm sido feitos para melhorar a compatibilidade de diferentes misturas ^{7, 11 - 14, 16, 18, 25, 30 - 37, 39 - 42, 48 - 53}.

Normalmente, a compatibilização exige o uso de outro componente, ou a aplicação de um processo ou técnica específica de processamento. Os ingredientes que atuam no processo de compatibilização são chamados agentes compatibilizantes, agentes de acoplamento, promotores de adesão ou agentes interfaciais ²⁷.

2.2.1 Agentes Compatibilizantes

Os agentes compatibilizantes são macromoléculas que deverão atuar na região interfacial em blendas poliméricas heterogêneas. Usualmente, as cadeias do agente interfacial têm uma estrutura em bloco ou graftizada, com um bloco constituído por um dos componentes da blenda e um segundo bloco similar ou miscível com o outro componente da mistura. ^{2, 3, 45} A Figura 2 apresenta uma conformação esquemática de algumas moléculas que podem atuar como compatibilizantes em uma blenda polimérica ³:

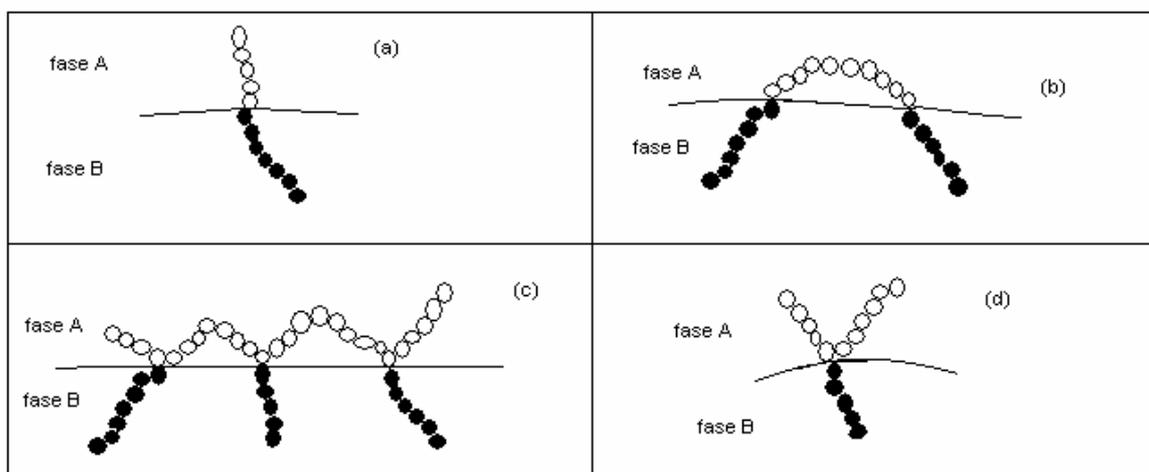


Figura 2: Esquema de conformações de copolímeros (a) di-bloco; (b) tri-bloco; (c) multi-graftizado e (d) graftizado simples na interface de uma blenda polimérica heterogênea.

Uma blenda heterogênea dos polímeros A e B pode ser compatibilizada por um copolímero di-bloco C-b-D, por exemplo, considerando que o bloco C seja miscível, ou seja, o próprio polímero A, e que o bloco D seja miscível ou o próprio polímero B ^{2, 3}.

Para alcançar a melhor adesão interfacial é importante que os blocos da estrutura do compatibilizante penetrem nas fases correspondentes a uma profundidade suficiente para garantir o entrelaçamento das cadeias constituintes do polímero e do compatibilizante. Uma boa adesão interfacial é essencial para que ocorra uma transferência eficiente de tensão de uma fase para a outra e para prevenir o crescimento das fraturas que iniciam na interface antes que ocorra o rompimento³.

Os compatibilizantes devem retardar a formação de perturbações de Rayleigh, citadas anteriormente no item que descreve a morfologia das blendas, como resultado da redução da tensão interfacial. Com a redução da tensão interfacial, a tensão de deformação é maior e excede a tensão interfacial, aumentando o estiramento da fibrila e resultando em um diâmetro de fibrila menor, e conseqüentemente, em um tamanho de partícula menor para as gotas geradas. Normalmente é possível obter também um tamanho médio de partícula menor em escala sub-micro. Além disso, a presença das moléculas de compatibilizante na superfície das pequenas partículas geradas previne a coalescência que ocorre em processo subsequente, gerando e estabilizando uma morfologia mais fina^{3,11}.

As estruturas em bloco ou graftizadas podem ser formadas previamente e adicionadas à blenda imiscível ou podem ser geradas *in situ* durante o processo de mistura. O processo de geração *in situ* é também chamado de compatibilização reativa³.

2.2.2 Compatibilização Reativa

O uso de técnicas de compatibilização resultantes da formação de ligações covalentes pode oferecer algumas vantagens⁴⁵ como baixo custo; produção contínua e rápida e que dificilmente utiliza solventes. A adição de um polímero reativo, miscível com um componente da blenda e reativo com o segundo componente através de grupos funcionais presentes na cadeia, por exemplo, resulta na formação de copolímeros em bloco ou graftizados *in situ*, formando ligações covalentes ou iônicas³. Outros métodos de compatibilização *in situ* são a modificação química de um ou ambos os polímeros componentes da blenda para induzir interações específicas, além da preparação de

copolímeros em bloco diretamente durante o processo de extrusão ou mistura, que atuam como compatibilizantes ⁴⁵.

Conforme Xanthos e Dagli, o processo de compatibilização reativa pode envolver o uso de ²⁸:

- componentes da blenda que produzam copolímeros compatibilizantes com ligações entre as cadeias, sendo que as funcionalidades reativas mais comuns são os grupos carboxílicos, epoxi, isocianato, anidrido, entre outros;
- um terceiro componente de alta massa molecular que seja capaz de reagir ao menos com um dos constituintes da blenda, e onde a compatibilização seria resultante de ligações iônicas ou covalentes;
- componentes de baixa massa molar que possam promover a formação de copolímeros ou simultaneamente a reticulação.

Como principais características dos métodos de compatibilização *in situ*, pode-se observar que ³:

- os polímeros reativos são formados por copolimerização via radical livre ou por graftização no estado fundido dos grupamentos reativos nas cadeias do polímero inerte;
- os polímeros reativos geram copolímeros em bloco ou graftizados apenas onde são necessários, isto é, na interface de uma blenda polimérica imiscível;
- a formação de misturas pelos copolímeros é maior ao utilizar-se o processo de obtenção prévia dos copolímeros;
- a viscosidade do fundido de um polímero reativo é menor do que em copolímeros em bloco ou graftizados, quando o comprimento dos blocos é semelhante.

O processo de extrusão reativa vem sendo muito utilizado nos últimos anos na obtenção de blendas poliméricas compatibilizadas com possibilidade de combinar qualidades atrativas de cada componente da blenda no produto final ⁴³.

Tselios descreve que para que a compatibilização reativa seja efetiva é necessário que ocorra ⁴⁰:

- alto grau de dispersão de um polímero em outro;
- a presença de grupos complementares para formar uma ligação química;
-

- forte reatividade dos grupos reativos para que ocorra a interação durante a fusão do polímero;
- a ligação química formada durante a mistura deve ser estável às condições subsequentes de processamento;
- tempos de reação curtos, isto é, mais rápidos do que o tempo de residência do material na extrusora ou misturador.

Dagli, Xanthos e seus colaboradores; e Cartier e Hu, entre outros, têm publicado muitos trabalhos obtendo com sucesso blendas compatibilizadas por formação *in situ* do agente compatibilizante, como por exemplo, blendas de Nylon-6/PP^{42, 46}.

A adição de polímeros com terminação reativa gerando copolímeros em bloco é uma das alternativas que também é bastante aplicada na obtenção de blendas por processo reativo. O poli (tereftalato de butileno) (PBT), por exemplo, tem sido satisfatoriamente usado como compatibilizante reativo para blendas de PPO/PBT por Yates, ocorrendo geração de copolímeros PPO-b-PBT na interface durante a fusão³. O uso de polímeros com terminação reativa também pode gerar copolímeros graftizados, como Koning tem mostrado em seus trabalhos utilizando PS com terminação amina (PS-NH₂) para a compatibilização reativa de uma blenda de PPO e SMA com teor de MA de aproximadamente 28 %³.

Outra alternativa pode ser a adição de polímeros com grupos reativos laterais na cadeia como precursores de copolímeros graftizados ou ramificados. Uma patente da Monsanto descreve a copolimerização de estireno (St), acrilonitrila (NA) e anidrido maleico, cujo produto é utilizado na compatibilização reativa de Nylon-6 e ABS³.

A blenda PPO/PA-6,6/SEBS da General Electric, a Noryl GTX[®] é compatibilizada por extrusão reativa³. Outros processos ainda em desenvolvimento podem gerar sistemas comerciais, como o método de Aycock e Ting de utilizar o PPO com terminações modificadas como compatibilizante em blendas reativas de PPO/Nylon-6³.

Pietrasanta e seus colaboradores têm estudado a compatibilização reativa de blendas de PEAD/PET por metacrilato de glicidila (GMA) e verificado ser possível a

compatibilização das blendas diretamente no processo de moldagem por injeção em processo reativo. Observou-se, inclusive, que as propriedades mecânicas das blendas obtidas diretamente no processo de injeção reativa foram superiores às propriedades das blendas preparadas por extrusão reativa, seguida do processo de injeção ¹⁶.

2.2.3 Preparação Prévia de Agentes Compatibilizantes

Outra possibilidade é o uso de agentes compatibilizantes preparados previamente como componentes de adesão interfacial, melhorando as propriedades de blendas poliméricas. Apesar de envolver uma etapa a mais de processamento em relação ao processamento reativo, muitas vezes este método apresenta a vantagem de permitir uma maior homogeneização da blenda ³. A preparação prévia do compatibilizante garante um controle maior da cinética da reação, favorecendo a homogeneidade da blenda, uma vez que o método de incorporação, o teor e a homogeneidade de distribuição do agente de compatibilização são fatores determinantes da obtenção de uma mistura com melhores propriedades ^{3, 45}.

O tipo mais comum de compatibilizante é aquele que possui interações específicas ou miscibilidade com um ou ambos os componentes da blenda, mas algumas vezes estes materiais são difíceis de preparar porque um dos componentes da blenda é um polímero obtido por mecanismo de adição e o outro por condensação ⁴⁵.

Os primeiros estudos foram concentrados em blendas de homopolímeros onde copolímeros di-bloco contendo unidades repetitivas idênticas ou quimicamente similares à cada segmento dos polímeros originais eram utilizados como compatibilizantes ³. Finalmente, surgiram trabalhos de blendas de dois polímeros imiscíveis *A* e *B* compatibilizadas com um copolímero di-bloco *C-D*, onde *A* e *B* eram miscíveis com *C* e *D*, respectivamente ³. O uso de copolímeros graftizados ou enxertados é outra rota possível para o controle da morfologia de fase e melhoria das propriedades mecânicas de blendas poliméricas imiscíveis ³. Uma grande variedade de macromônômeros têm sido preparados como precursores de copolímeros graftizados, através de reações entre polímeros ou entre polímero e monômero. Nestes casos, o controle da estrutura do copolímero, desde o comprimento e o número de enxertos são definidos pela massa molecular do macromônômero, sua alimentação e a razão de reatividade dos comonômeros ³.

A funcionalização pela graftização em estado fundido utilizando mecanismo radicalar é um método muito atrativo para a preparação de polímeros reativos, por sua simplicidade e custo viável ⁷. Como a reatividade das poliolefinas ocorre nos átomos de carbono ao longo da cadeia e estes estão sujeitos ao ataque do radical livre, além da graftização, podem ocorrer reações secundárias indesejadas de reticulação ou degradação ¹⁰. No caso de PE e de copolímeros de etileno-propileno, por exemplo, pode ocorrer a reticulação do polímero evidenciado pelo aumento do torque, conforme reação mostrada na Figura 3 (a), enquanto o uso de PP pode estar sujeito à degradação por cisão- β de acordo com o esquema que aparece na Figura 3 (b) ¹⁰.

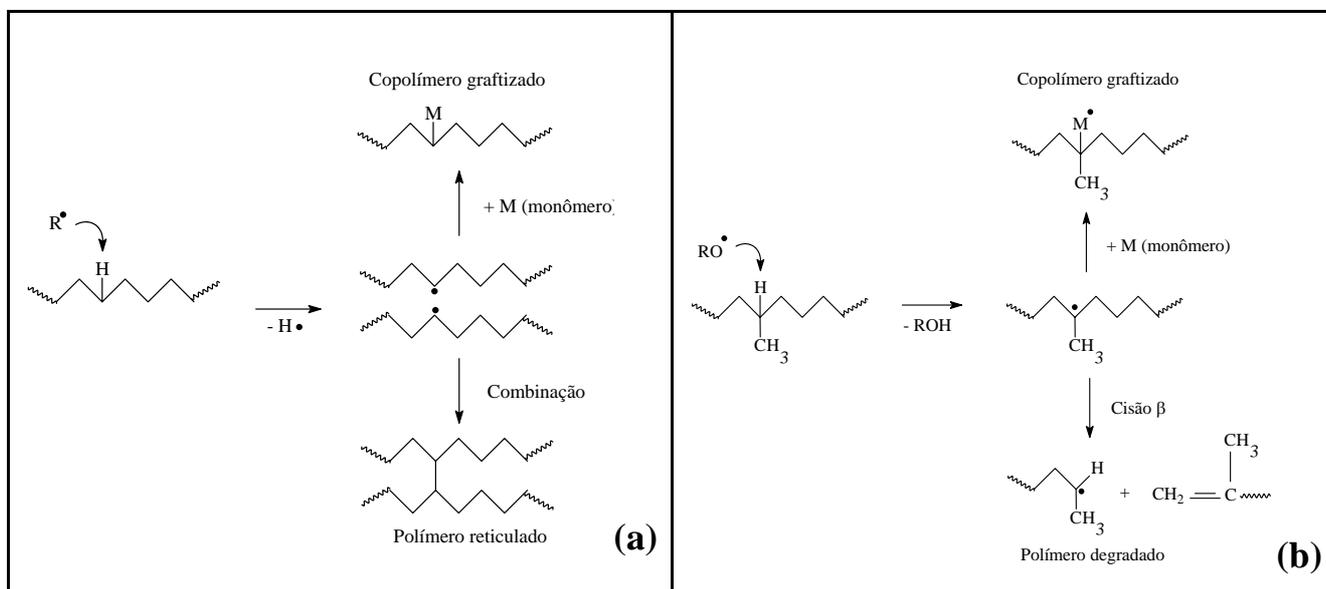


Figura 3: Esquema de reações principais e secundárias resultantes da funcionalização de (a) PE, onde pode ocorrer reticulação ²⁵ e de (b) PP, que pode sofrer degradação por cisão- β ¹⁰.

Além disso, o mecanismo radicalar aumenta a competição entre a graftização e a homopolimerização do monômero ^{10, 13}. A limitada solubilidade dos monômeros nas poliolefinas fundidas, além da baixa eficiência de iniciação dos geradores de radicais livres devido à sua baixa solubilidade em polímeros altamente viscosos e ao seu curto tempo de meia vida são outros fatores importantes que controlam o mecanismo de graftização ^{10, 13}.

Garantir uma mistura eficiente do monômero ou mistura de monômeros com o iniciador e a poliolefina é fundamental para garantir a modificação adequada do polímero.

A temperatura, as propriedades reológicas da resina e a solubilidade do monômero e do iniciador na poliolefina são exemplos de fatores interferentes na eficiência da mistura ²⁵. Além disso, o uso de altas temperaturas de processamento favorece a degradação da poliolefina, diminui a meia-vida do iniciador e influencia parâmetros reológicos e de solubilidade. A concentração, solubilidade e a reatividade do monômero e do iniciador devem ser estudadas cuidadosamente. No caso do monômero, ainda são importantes sua volatilidade e tendência à homopolimerização, enquanto a meia-vida a volatilidade e a toxidez do iniciador são fatores determinantes na escolha do iniciador ²⁵.

Convém salientar que a condição de processamento é definida pela poliolefina, mas que o processo de degradação é extremamente rápido a altas temperaturas e em altas taxas de cisalhamento. Em temperaturas muito altas, os macro-radicaís estabilizados e/ou consumidos favorecem a graftização, reduzindo a degradação no estado fundido ²⁵. Para obter-se um alto teor de graftização, minimizando-se as reações secundárias, é necessário que os sítios radicalares na cadeia do polímero sejam eficientemente transformados em sítios disponíveis para a graftização ²⁵.

Muitos estudos já demonstraram que o aumento da graftização não é diretamente proporcional à concentração de iniciador, porque este gera aumento das reações secundárias. Por outro lado, a escolha adequada das condições de reação, melhorando a eficiência da mistura, controlando a concentração local de monômero e a utilização de uma espécie apropriada são fatores que permitem aumentar a graftização, minimizando-se a degradação ²⁵. A seguir são tratados alguns dos sistemas de monômeros e iniciadores mais utilizados na obtenção de polímeros funcionalizados.

2.2.3.1 Sistemas mais Utilizados na Funcionalização de Polímeros

Entre os monômeros mais freqüentemente empregados citam-se derivados carboxílicos insaturados, como anidridos maleico e itacônico, e substâncias com grupamento vinílico ou acrílico que contenham uma segunda funcionalidade ¹⁰. Apesar da existência de um grande número de polímeros comerciais contendo grupamentos ácidos reativos como ácido carboxílico e anidrido maleico, poucos têm sido funcionalizados com grupos básicos reativos. Isto ocorre porque há escassez de monômeros básicos aplicáveis,

levando-se em conta sua toxidez, dificuldades de preparação e manuseio e baixo custo ⁷. Mesmo assim, têm sido estudados muitos sistemas de modificação com metacrilato de glicidila ^{10,54}, que reage com nucleófilos e com eletrófilos.

Os monômeros mais utilizados em reações de graftização são representados na Figura 4, sendo normalmente do tipo 1,2-dissubstituídos **(a)** e **(b)**; 1-substituídos **(c)**; 1,1-dissubstituídos **(d)** ²⁵ ou **(e)** ¹⁰:

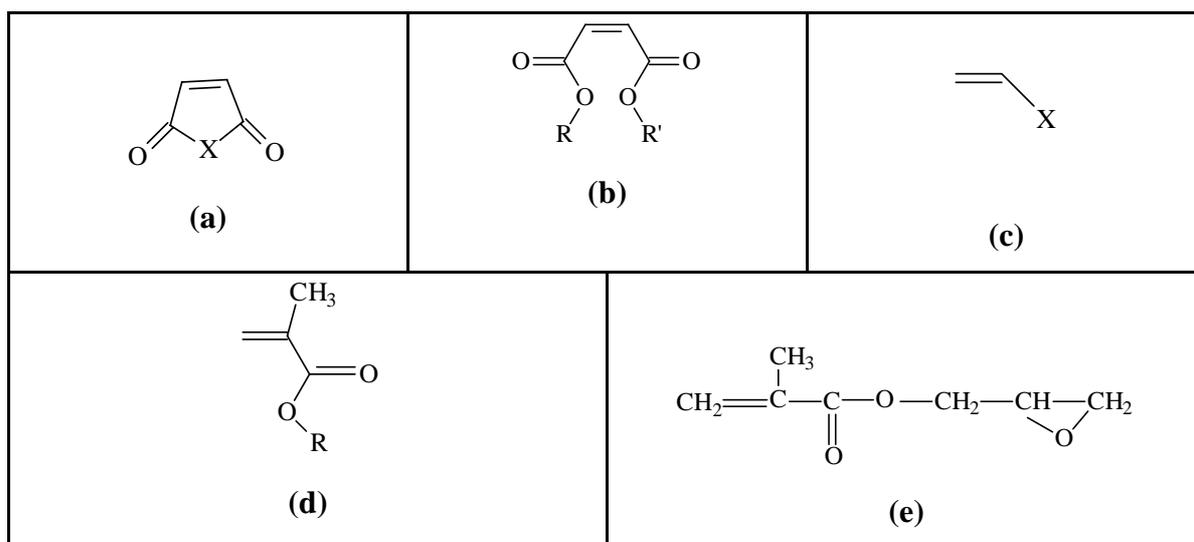


Figura 4: Monômeros mais utilizados em graftização, sendo:

- **(a)** e **(b)** do tipo 1,2-dissubstituídos, como por exemplo, o anidrido maleico **(a)**, onde $X = O$ ou o éster maleato **(b)**;
- **(c)** 1-substituídos, como os ésteres acrilatos, vinil silanos ou estireno, onde $X = CO_2R$, $SiOR_3$ e Ph , respectivamente;
- **(d)** e **(e)** 1,1-dissubstituídos, como os ésteres metacrílicos **(d)** ou compostos contendo uma segunda funcionalidade, como o metacrilato de glicidila **(e)**.

As poliolefinas modificadas com anidrido maleico (MA) são a classe mais conhecida e importante de poliolefinas funcionalizadas em aplicações comerciais devido à sua combinação única de baixo custo, alta atividade e boa processabilidade. Estas são a escolha geral de materiais para melhorar propriedades de compatibilidade, adesão e impressão de poliolefinas ¹².

Os metacrilatos de glicidila (GMA), de di-metiletilaminoetila (DMAEMA) e de butilaminoetila (TBAEMA) têm sido enxertados em PEBD ^{7, 15} e PP ^{7, 10}. O DMAEMA também tem sido utilizado na graftização de borracha de etileno-propileno, enquanto os

metacrilatos de 2-hidroxietila (HEMA) e de 2-hidroxiopropila (HPMA) têm sido usados grafitizados em PP como compatibilizantes em blendas de PP/NBR ⁷.

Os iniciadores mais utilizados nas reações de graftização são os peróxidos de dialquila, com mecanismos de decomposição já elucidados ²⁵. A geração de radicais livres se dá pela quebra da ligação peróxido, conforme mostrado no esquema apresentado na Figura 5:

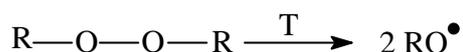


Figura 5: Esquema do mecanismo de decomposição de peróxidos de dialquila.

A meia vida do iniciador é o tempo necessário para que sua concentração se reduza à metade ($t_{1/2}$). Para a graftização adequada é importante que o iniciador seja completamente convertido em radicais dentro da extrusora, portanto o $t_{1/2}$ não deve ser muito alto em relação ao tempo de residência do material no equipamento. Por outro lado, o uso de iniciadores com $t_{1/2}$ muito curtos pode provocar a geração de uma alta concentração de radicais livres já no início da reação, aumentando a probabilidade de ocorrência de reticulação pela combinação destes radicais, ou a limitação da graftização pela dificuldade de difusão do monômero no meio, principalmente em meios heterogêneos. Em casos em que o iniciador tenha um tempo de meia vida muito curto é importante utilizar adequados teores e método de introdução do iniciador no sistema ²⁵.

Um dos peróxidos mais utilizados é o peróxido de dicumila (DCP) ⁵⁵, cuja estrutura química é representada na Figura 6:

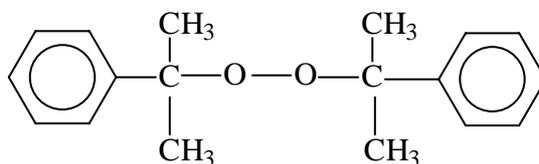


Figura 6: Estrutura química do peróxido de dicumila.

Depois de formados, os macro-radicaís na estrutura do polímero podem sofrer tanto degradação, reticulação ou graftização. No caso do PP, por exemplo, devido à alta instabilidade dos radicais terciários formados, o processo de degradação é mais comum e

extremamente rápido a elevadas temperaturas. Já no caso do PE, o processo favorecido é a reticulação da cadeia através dos pontos de radicais gerados pelo iniciador. Então, o consumo dos macro-radicaís na graftização é a única forma de reduzir a degradação ou reticulação de cadeia e a homopolimerização sob as condições de processamento em estado fundido ¹⁰. O uso de comonômeros, solventes, agentes de transferência e inibidores adequados a cada sistema aumenta a graftização, minimizando as reações secundárias indesejadas através da reação rápida dos radicais com estes aditivos. ²⁵

A adição de um segundo monômero com alta densidade eletrônica ao sistema aumenta o rendimento da graftização, como é o caso do estireno ^{10, 13, 14, 46}, que reage primeiro com o polímero e forma uma espécie radicalar que seja altamente reativa com o monômero principal ¹⁴.

O estireno tem sido utilizado com sucesso como comonômero em reações de graftização onde são utilizados monômeros deficientes de elétrons, como é o caso do MA ³⁴ e do GMA ^{10, 13, 14}. No caso do MA forma-se um sistema chamado de complexo de transferência de carga (CTC) ³⁴. O monômero (MA) é um aceptor de elétrons forte que pode formar um CTC com o doador de elétrons correspondente. Com a presença do estireno, ocorre aumento da densidade eletrônica na vizinhança da ligação dupla do monômero no complexo, aumentando a reatividade do radical, e conseqüentemente reduzindo-se a formação de macro-radicaís da poliolefina ³⁴. Assim, aumenta-se a eficiência da graftização, reduzindo-se as reações secundárias ³⁴.

2.3 POLIPROPILENO

O polipropileno (PP) é uma poliolefina obtida pela polimerização de propileno, tendo como configurações possíveis de disposição do grupamento metila: atática, isotática e sindiotática, conforme esquema apresentado na Figura 7.

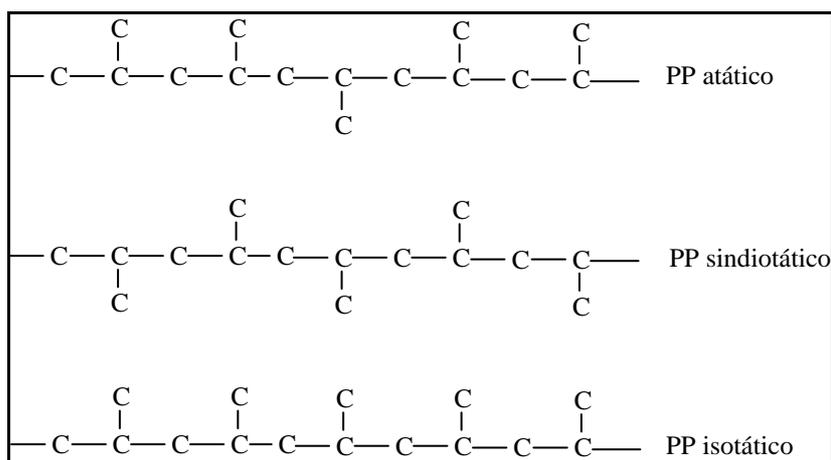


Figura 7: Esquema de disposição dos grupamentos metila nas diferentes configurações do PP.

O PP é um polímero linear, com poucas ou nenhuma insaturação. O PP comercial não é perfeitamente estereoregular, sendo que o grau de isotaticidade varia de 88 a 97 %. Nos polímeros comerciais, quanto maior o teor de isotático, maior a cristalinidade, maior o ponto de fusão e maiores a resistência à tração e à dureza. As demais propriedades do polímero não são afetadas pelo grau de isotaticidade do mesmo ¹⁷.

O PP isotático é um produto comercial de ampla aplicação, sendo utilizado desde a produção de não-tecidos até peças injetadas, principalmente na fabricação de peças para carros (pára-choques), tubos de água e esgoto, utensílios domésticos, embalagens, brinquedos, equipamentos esportivos, móveis máquinas e fibras ⁹. Na área de embalagens, o PP é muito utilizado para filmes (*cast* ou biorientados), rafia e filamentos. Nas aplicações de embalagens rígidas, o PP é empregado na fabricação de frascos e garrafas, tampas e caixas injetadas e chapas para termoformagem de potes e bandejas. Na fabricação de frascos e tampas, o PP é usado tanto em extrusão ou co-extrusão/sopro, como também em processo de injeção/sopro com biorientação ¹⁷.

Devido a suas boas propriedades mecânicas, seu baixo preço ⁹ e outras propriedades importantes, como alta tensão de elongação e incompatibilidade de mistura ⁵¹, o PP apresenta-se como um dos termoplásticos mais importantes do mercado atual. A expansão de suas aplicações como polímeros especiais e em componentes de blendas ou compósitos exige sua funcionalização, para melhorar sua baixa compatibilidade com outros materiais devido à natureza apolar de sua estrutura ⁵⁵. A característica apolar do PP define

propriedades como baixa higroscopicidade, dificuldade de impressão e pintura e baixa dispersão com cargas inorgânicas ¹. A modificação de PP com grupamentos polares, além de melhorar a compatibilidade em misturas com outros polímeros, aumenta a adesão entre o polímero e superfícies metálicas ou camadas decorativas ³⁴.

A mistura de PP com termoplásticos de engenharia é um método eficiente para melhorar as propriedades do PP ¹¹. O PP também é muito utilizado em blendas com elastômeros para melhoria de suas propriedades de impacto ¹⁹.

2.3.1 Modificação de Polipropileno

O PP isotático é um dos mais importantes termoplásticos da atualidade, sendo utilizado extensivamente em aplicações desde reforços para carpete, embalagens, equipamentos médicos, peças de automóveis, filmes, garrafas e vasilhames ^{1, 56}. Apesar disso, é uma poliolefina com característica apolar, com propriedades físico-mecânicas baixas se comparada aos polímeros polares. O PP apresenta fraca adesão a outros materiais, como vidro ou metal, ou a outros polímeros em blendas ⁵⁷.

A modificação de PP pode envolver desde a incorporação de antioxidantes até a preparação de agentes compatibilizantes para blendas poliméricas ¹, usando peróxidos na maioria das vezes, mas em alguns casos, utilizando radiação UV ou gama ou reagentes ácidos fortes para a formação de precursores para ligações de grupos funcionais ou cadeias laterais no esqueleto polimérico ⁹. A forma tradicional de ligar grupos à cadeia apolar do PP consiste na utilização de uma reação de transferência de cadeia radicalar, onde um radical livre seja formado e seja usado para a ligação do componente polar. Outra forma de obter o centro de reação é a copolimerização de um monômero com um grupo ativo, freqüentemente uma liga dupla, na cadeia de PP, que então é utilizado na ligação com o grupo polar ⁹.

A degradação controlada do PP pelo uso de peróxidos durante a extrusão do fundido é um processo pós-reator de modificação muito utilizado para a produção de resinas com reologia controlada (CR). Os CR-PP oferecem propriedades reológicas diferenciadas, com menor comprimento médio de cadeia e distribuição de massas

moleculares mais estreita, resultando em menor inchamento e fratura do fundido que o polímero tradicional. Estes produtos têm índice de fluidez (IF) muito alto e viscosidade e elasticidade reduzidas ¹.

A funcionalização de PP pode envolver a cloração, a sulfonação ou a nitração, além da adição de grupos carbamato; por outro lado, as reações de graftização melhoram a compatibilidade do PP com polímeros polares ou cargas orgânicas e inorgânicas. A graftização ou enxertia pode ser iniciada pela radiação (gama ou UV) ou por decomposição térmica de um iniciador radicalar chamado agente de transferência de cadeia em presença de um monômero ⁹.

A modificação de PP com MA (PP-MA) em estado fundido é a reação mais investigada até o momento e é usada em aplicações que vão desde o reforço com fibra de vidro, tintas anticorrosivas para tubos e containeres de metal, laminados de metal-plástico para aplicações estruturais, filme multicamadas para embalagens químicas e de alimentos até o desenvolvimento de blendas poliméricas ¹². A reação ocorre via mecanismo radicalar, utilizando-se como iniciador um gerador de radical livre, frequentemente um peróxido, como o peróxido de dicumila (DCP) ²⁵, ou mesmo oxigênio ¹².

O uso de metacrilato de glicidila tem sido mais explorado nos últimos anos na modificação de PP ¹⁰ devido à presença de uma segunda funcionalidade do tipo epoxi, que pode ser útil na obtenção de produtos que possam reagir com eletrófilos e nucleófilos ¹⁵.

2.3.1.1 Funcionalização de PP com Anidrido Maleico

O PP-MA pode ser preparado em estado fundido ^{46, 48} por extrusão ou injeção reativa, em estado sólido ^{1, 9} e em solução ⁹. Normalmente é preparado em estado fundido por modificação química com mecanismo radicalar. Devido à natureza inerte da estrutura do PP e do baixo controle da reação de radical livre, a graftização de MA envolve também reações secundárias indesejáveis, como cisão- β , transferência de cadeia e acoplamentos. A incorporação de MA normalmente é inversamente proporcional à massa molar do polímero resultante ¹². A Figura 8 apresenta o esquema de reação de graftização do MA em PP:

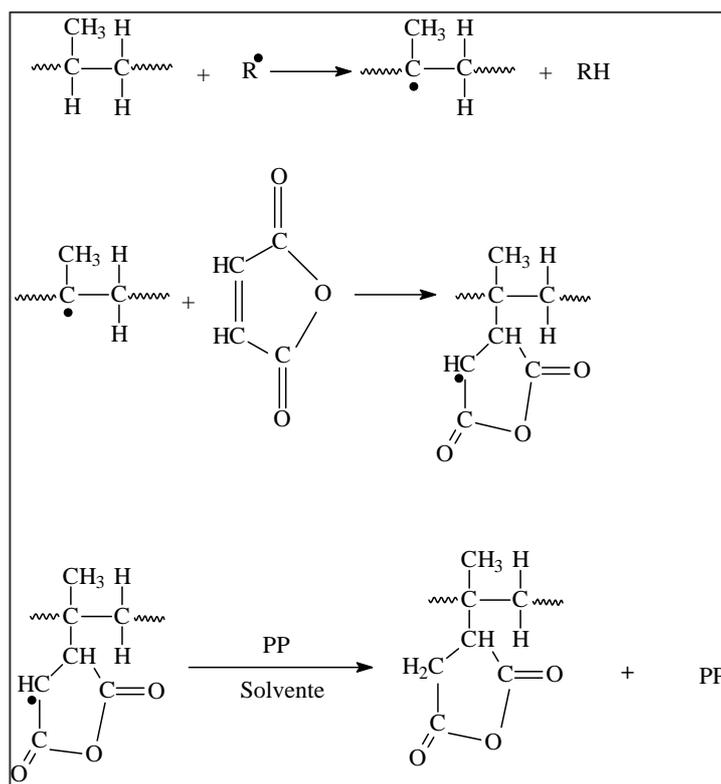


Figura 8: Esquema de mecanismo de graftização de MA em PP. ¹

Além das unidades de MA incorporadas ao longo da cadeia polimérica, geralmente uma porção significativa do PP-MA contém um grupo anidrido succínico terminal, resultante da cisão- β ¹². A homopolimerização de MA durante a reação é pouco provável, porque a temperatura da funcionalização normalmente ultrapassa o limite superior para a polimerização do MA e este processo exige condições muito controladas de reação, nem sempre gerando um produto uniforme ⁹.

Um dos fatores limitantes da graftização de MA em hidrocarbonetos é sua insolubilidade nestes compostos. Para investigar este comportamento e procurar uma alternativa, têm sido feitas graftizações de MA em esqualano sob várias condições de reação para investigar e otimizar as condições reacionais de graftização de MA em PE. Observou-se que a mistura tem grande influência, uma vez que a difusão é limitada. O aumento da concentração de iniciador aumenta a graftização, mas a reticulação é fator limitante. Além disso, o uso de um baixo teor de MA favorece as reações de graftização ⁵⁸.

O PP modificado com MA tem vasta aplicação como agente interfacial de misturas de PP com cargas reforçantes como fibra de vidro ⁹. Recentemente, o PP-MA vem sendo

usado também na preparação de blendas de PP com polímeros polares (PP/PET ou PP/Nylon^{33, 34, 46, 48}), compósitos de PP com cargas inorgânicas e sistemas multicamadas, aumentando propriedades de tensão na deformação, dureza e outras propriedades mecânicas^{9, 46}. No caso das blendas de PP com polímeros polares, a reação do grupamento anidrido succínico ligado ao PP é gerada espontaneamente entre PP-MA com os grupos terminais hidroxila dos poliésteres e com os grupamentos amina no caso das poliamidas. Em ambos os casos a ligação covalente ocorre entre o PP e as cadeias do outro componente da blenda, gerando um efeito positivo nas propriedades mecânicas da mistura⁹.

2.3.1.2 Funcionalização de PP com Metacrilato de Glicidila

O PP modificado com metacrilato de glicidila (PP-GMA) também pode ser preparado em estado fundido^{10, 13} ou sólido²⁵. Este composto tem sido muito estudado por seu efeito mais significativo na compatibilização de blendas uma vez que copolímeros contendo funcionalidade epoxi podem reagir com grupamentos ácidos ou básicos²⁵.

Durante a graftização do GMA à cadeia de PP podem ocorrer reações de quebra de cadeia por cisão- β e a homopolimerização do monômero, conforme o esquema apresentado na Figura 9:

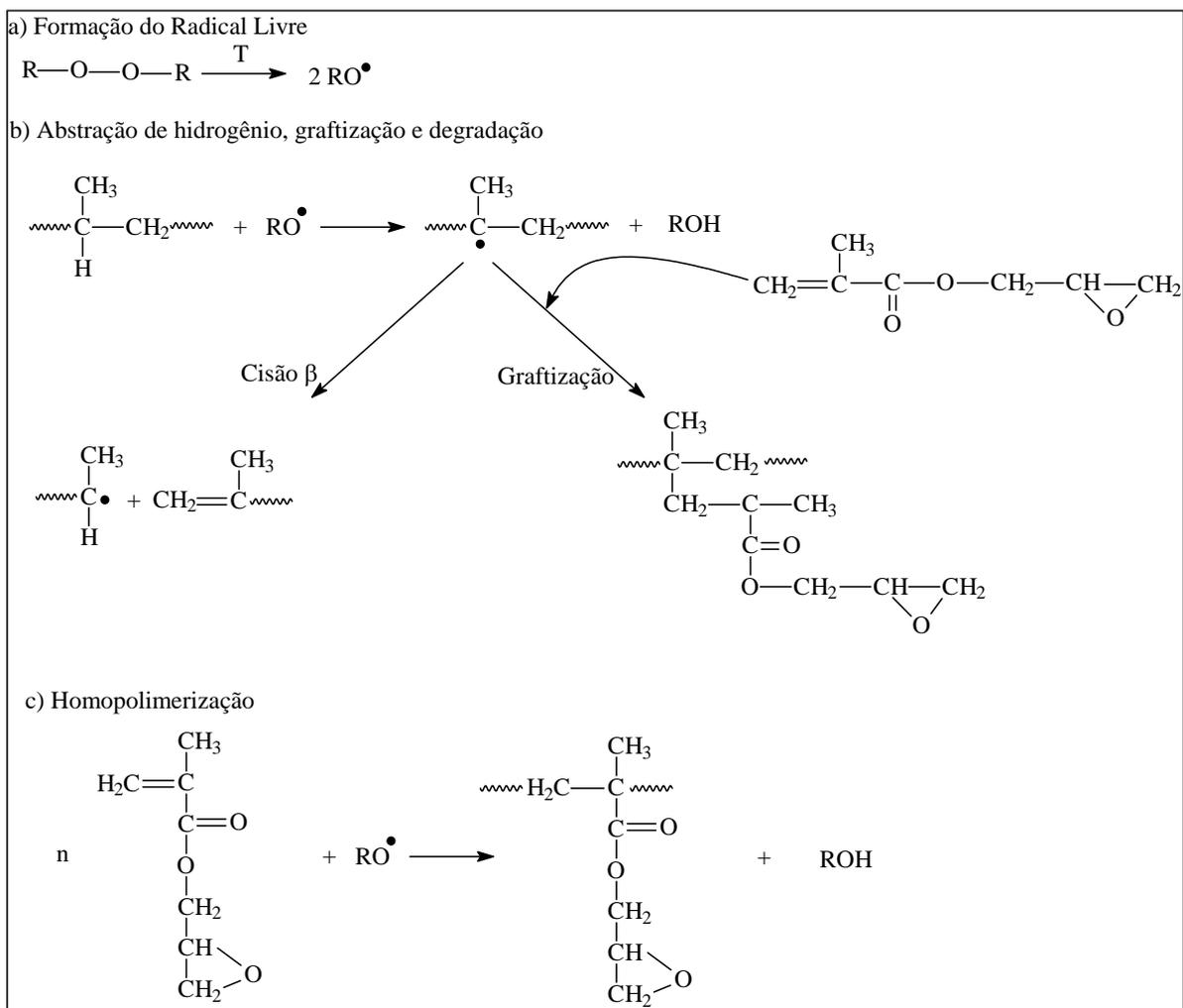


Figura 9: Esquema de reação de graftização de GMA em PP. ¹⁰

Se outro monômero estiver presente, como no caso do estireno, este também pode reagir com o PP e/ou copolimerizar com o GMA ¹⁰.

Em estudos de Sun e seus colaboradores verificou-se baixa reatividade do GMA com o PP fundido, e esta foi sensivelmente melhorada pelo uso de estireno como comonômero, com redução na degradação da cadeia devido à presença de liga dupla conjugada do estireno. ^{10, 13} Estes resultados sugerem que quando o estireno está presente, o mecanismo de graftização dominante é a reação do estireno com os macro-radicaís de PP, formando macro-radicaís estirênicos mais estáveis. Estes, por fim, reagem com o GMA, formando o PP-GMA a uma razão muito maior do que na reação direta do GMA com o PP. Ao contrário do mecanismo de modificação de PP com MA em presença de estireno, onde ocorre a formação de um complexo de transferência de carga, o uso de GMA em presença de estireno segue um processo radicalar ¹⁰. Além disso, os resultados

mostram que a reação radicalar se processa rapidamente e é completa em aproximadamente 2 min a 200°C¹⁰. O aumento da concentração de peróxido usado como iniciador resulta em maiores graus de incorporação do GMA à cadeia do PP¹³. Por outro lado, aumentando-se a velocidade do parafuso ou a taxa de alimentação, ocorre redução no teor de GMA incorporado devido à diminuição do tempo de residência¹³.

Wong e Baker observaram que as propriedades reológicas do PP modificado são muito influenciadas pelo tipo e concentração de iniciador, pela concentração de monômero e pela presença de comonômeros¹⁴. Os resultados de baixa incorporação de GMA e grande ocorrência de degradação de cadeia e o aumento de eficiência de graftização em presença de estireno¹⁴ confirmaram os trabalhos de Lung, Hu e Lambla^{10,13}.

Na maioria dos trabalhos estudando o PP-GMA como compatibilizante em blendas de poliolefinas com polímeros polares, utilizam-se as poliamidas. O PP-GMA foi utilizado por Xiaomim e seus colaboradores como agente compatibilizante em blendas de PA 1010/PP, observando-se sensível redução do tamanho dos domínios de fase e melhora na adesão interfacial, com benefícios às propriedades mecânicas da mistura⁴¹.

Os estudos de Liu, Xie e Baker comparando a eficiência de diferentes grupos funcionais na compatibilização de blendas de PP/NBR mostraram um excelente resultado para o PP-GMA, com melhoras nas propriedades mecânicas do material compatibilizado mesmo utilizando-se baixos teores de compatibilizante⁷.

Tedesco desenvolveu blendas de PP/Nylon-6 utilizando PP-MA e PP-GMA como compatibilizantes e observou que a adição de baixos teores de PP-GMA não foi suficiente para observar melhoras significativas nas propriedades térmicas e mecânicas das blendas. Além disso, o PP-MA demonstrou atuar mais eficientemente como agente interfacial neste sistema²⁵.

2.4 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é hoje uma resina muito popular e com uma das maiores taxas de crescimento na aplicação de embalagens, principalmente devido às suas excelentes propriedades mecânicas e de barreira a gases, brilho e transparência ¹⁷.

Este polímero faz parte da família dos poliésteres, produzidos pela polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol ou bifenol. O PET pode ser produzido, por exemplo, pela reação do ácido tereftálico e do etilenoglicol, conforme apresenta a Figura 10 ¹⁷.

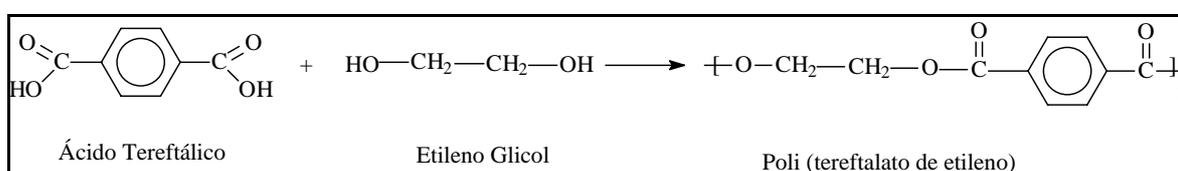


Figura 10: Obtenção do PET.

Inicialmente o PET era obtido apenas a partir do éster do ácido tereftálico, o dimetil-tereftalato (DMT), devido à dificuldade de obtenção do ácido tereftálico com a pureza suficiente para a aplicação. Esta reação é conhecida como transesterificação e ainda hoje é uma das rotas utilizadas para a síntese do PET. O desenvolvimento de métodos adequados à purificação do ácido tereftálico (PTA) permitiu a produção comercial do PET pela rota de esterificação direta, que atualmente também é utilizada para a fabricação do PET ¹⁷. As propriedades físicas e mecânicas do polímero dependem fundamentalmente de sua massa molar média ¹⁷.

A aplicação do PET na área de embalagens é ampla, incluindo filmes biorientados, garrafas obtidas por injeção/sopro com biorientação para bebidas carbonatadas, água mineral, óleos comestíveis, sucos, molhos e outros, frascos obtidos por injeção/sopro para produtos farmacêuticos e recipientes para uso em microondas ou convencionais ¹⁷. O PET também é bastante utilizado na obtenção de fibras ²¹.

Apesar de suas características especiais, a combinação do PET com outros materiais poderia originar produtos com determinadas propriedades interessantes. Em 1962, o PET foi misturado ao polimetilpenteno (PMP) para melhorar a estabilidade dimensional do poliéster ¹⁹. Já no final dos anos 60, por exemplo, o PET foi misturado ao

PE, para melhorar sua resistência ao impacto, e ao PC para melhorar sua resistência à corrosão.¹⁹ A blenda de PET e PC passou por uma etapa maior de desenvolvimento entre 1978 e 1983 na GE européia, para atender à solicitação da Ford para um material que pudesse ser usado na fabricação de pára-choques, pintados ou não, sem a necessidade de reforços metálicos⁵⁹.

2.5 BLENDA DE POLIPROPILENO (PP) E POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

A mistura de PP e PET pode oferecer um balanço atrativo de propriedades mecânicas e de barreira, aliado à processabilidade e ao custo reduzido¹⁸. No caso de fibras compostas por esta mistura, a combinação é particularmente interessante devido às esperadas melhoras do processo de tingimento e de algumas propriedades mecânicas do material, em relação à fibra de PP⁵³.

A patente britânica UK 6.396 (1974) apresenta uma blenda de PET e PP com a possibilidade de se obter filmes opacos e translúcidos, com boas características de impressão e pintura⁵.

A combinação de PP com outros materiais para aplicações de engenharia tem recebido muita atenção nas últimas décadas tanto em termos acadêmicas quanto em aplicações comerciais.^{11, 60} Por exemplo, o uso de PP em blendas com poliamidas tem sido muito relatado na literatura^{12, 25, 30, 33, 35, 42, 46, 48, 49, 51}. Apesar disso, a quantidade de trabalhos estudando a combinação de PP com PET é ainda muito limitada¹¹.

Tomando por base sua estrutura, o PET é capaz de reagir quimicamente ou ligar-se através de interações específicas, como ligações de hidrogênio, com polímeros polares. Muitos estudos têm sido feitos para compatibilizar blendas de PET e polímeros apolares, como o PP, utilizando elastômeros, EVA, EAA, EMA ou copolímeros graftizados. Observam-se melhoras na morfologia e nas propriedades mecânicas das misturas quando estes agentes interfaciais são utilizados¹⁸.

Estudos permitiram verificar que blendas de PP/PET sem agentes compatibilizantes exibem interações fracas entre fases, logo, com propriedades mecânicas piores do que as características do PP e do PET. A adição de PP graftizado com anidrido maleico ou ácido acrílico a blendas de PET/PP, mostrou a aplicação adequada do PP modificado em compatibilizar estes sistemas, pela redução do tamanho de partícula da fase dispersa. Outros trabalhos investigaram a compatibilização de blendas PET/PP com poli [estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno] (SEBS) graftizado com MA ou GMA, demonstrando que a utilização do SEBS modificado resultou em menor dispersão de fase e melhoria da adesão interfacial. Pang e seus colaboradores estudaram o comportamento de três diferentes derivados de anidrido maleico como monômeros modificadores de PP na compatibilização de blendas de PP/PET, verificando que o efeito de compatibilização do PP modificado é afetado diretamente pela estrutura do monômero incorporado à poliolefina ¹¹.

Marcincin e seus colaboradores têm estudado a preparação de blendas de PP e PET, utilizando compatibilizantes de baixa massa molecular. Os resultados mostram que é possível obter blendas pseudo-compatíveis quando a condição de processamento favorece a redução de viscosidade do poliéster e aumenta a viscosidade da camada interfacial, melhorando a miscibilidade dos componentes ⁵³.

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo preparar PP modificado com metacrilato de glicidila (GMA) ou anidrido maleico (MA), com máximo teor de incorporação de comonômero e mínima degradação de PP, e avaliar sua aplicação como agentes compatibilizantes na obtenção de blendas de PP e PET.

Para alcançar o objetivo principal do trabalho, foram necessárias etapas intermediárias, que envolveram os objetivos listados abaixo:

- Preparar agentes compatibilizantes pela modificação de PP com GMA e MA em estado fundido
- Avaliar a influência da concentração de monômero e iniciador, temperatura e velocidade dos rotores na incorporação de GMA ao PP em câmara de mistura;
- Avaliar a influência das condições e do tipo de processo reativo, comparando-se o método em extrusora reativa ao uso de câmara de mistura;
- Utilizar um segundo monômero (estireno) como auxiliar na reação, no teor de monômero incorporado na reação de graftização de GMA e MA ao PP;
- Comparar a influência da cadeia do monômero na compatibilização de blendas de PP/PET, verificando a eficiência de compatibilidade de agentes compatibilizantes de PP-GMA e PP-MA através de ensaios mecânicos, dinâmico-mecânicos, microscopia e análise térmica.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES

Os polímeros, reagentes e solventes utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela abaixo:

Tabela I: Polímeros, reagentes e solventes utilizados na metodologia experimental.

		FORNECEDOR	PROPRIEDADES
POLÍMEROS	Polipropileno H803	OPP Petroquímica	IF = 0,36 g/10 min
	Polipropileno PH 0952	Ipiranga Petroquímica	IF = 8 g/10 min; cristalinidade = 50 %; $T_m = 152^\circ\text{C}$.
	Poli (tereftalato de etileno) RHOPET S80	Rhodia-Ster	Massa molar = 28.500 g/mol; viscosidade intrínseca = 0,8 D/g; grupos terminais carboxílicos = 30 ueq/g; cristalinidade = 48 %; $T_m = 240^\circ\text{C}$.
MONÓMEROS E INICIADORES	Metacrilato de Glicidila (GMA)	Aldrich	Pureza 97 %
	Estireno (St)	Cia. Brasileira de Estireno (CBE)	Purificado por destilação
	Azo-bis-iso-butiro-nitrila (AIBN)	Sigma-Aldrich	Pureza 98 %
	Peróxido de Dicumila (DCP)	Aldrich	Pureza 70 %
REAGENTES E GASES	Clorofórmio P.A.	Merck	-
	Acetona P.A.	Merck	-
	Xileno P.A.	Merck	-
	Metanol P.A.	Merck	-
	Tolueno P.A.	Vetec	-
	Butil-hidroxi-tolueno	Sumitomo	-
	Irgafos 168	Ciba	-
	Nitrogênio gasoso	White Martins	Grau de pureza analítico

4.2 PREPARAÇÃO DOS AGENTES COMPATIBILIZANTES

Os primeiros ensaios de preparação de PP modificado com GMA foram realizados em câmara de mistura, realizando-se a modificação do PP homopolímero H803 com metacrilato de glicidila (GMA) estabilizado, através de reação radicalar em estado fundido, com o peróxido de dicumila (DCP) como iniciador. Estes testes foram utilizados para determinar concentrações de reagentes e condições de reação mais adequadas para obter PP graftizado com o máximo teor possível de GMA, e com mínima degradação do polímero.

Posteriormente, foram realizados testes de modificação de PP em extrusora reativa, utilizando o GMA e o anidrido maleico (MA) como monômeros na graftização e o DCP como iniciador. Nesta etapa, foi avaliada também a influência do uso de estireno como segundo monômero na reação de graftização do homopolímero H803, a fim de aumentar a incorporação do monômero à cadeia de polímero.

Uma vez que os monômeros GMA e MA contêm em suas estruturas grupamentos carbonílicos e o PP contém apenas ligações “C-C”, foi possível determinar a quantidade de monômero incorporada à cadeia de polímero. O procedimento envolveu a avaliação da relação entre bandas de absorção características dos grupos $-C=O$ dos monômeros e da cadeia alifática do PP na região do infravermelho através de curvas de calibração.

Foi avaliado também o índice de fluidez (IF - 230°C/2,16 kg) dos PP modificados, de forma a acompanhar a degradação do PP durante o processo de incorporação de GMA e MA.⁵

4.2.1 Graftização do PP

O PP foi graftizado em estado fundido, utilizando uma câmara de mistura do Reômetro de torque do tipo Haake de escala semi-industrial modelo EU-3V e uma extrusora reativa Haake de escala experimental modelo Rheomex PTW 16/25 com parafuso duplo, operando em modo co-rotatório.

4.2.1.1 Reação em câmara de mistura

As reações efetuadas em câmara de mistura foram realizadas para determinar a influência das condições de reação e do teor de iniciador e monômero na incorporação de GMA e na degradação do PP. As condições de reação (temperatura e velocidade de rotação), assim como as concentrações de monômero e iniciador foram definidas por um Planejamento Fatorial de 2 níveis, com 2^4 experimentos.

O misturador, já estabilizado na temperatura e rotação desejadas a cada ensaio, foi mantido sob atmosfera inerte por dez minutos, seguindo-se a adição do polímero. O polímero foi fundido durante dois minutos e procedeu-se, então, a adição do monômero (GMA) e do iniciador (DCP) previamente misturados nas quantidades definidas para cada reação. Após um tempo total de residência de dez minutos no misturador, a amostra de PP modificado foi retirada da câmara.

Durante as reações, foi realizado um acompanhamento do torque efetuado pelos rotores, uma vez que alterações neste valor são representativas de comportamentos do produto modificado. Por exemplo, um aumento do torque representa formação de reticulações entre as cadeias poliméricas; já degradações sofridas pelo polímero acarretam diminuição do torque.

O PP graftizado foi granulado manualmente para evitar degradação por cisalhamento e seguiu-se o processo de análise de índice de fluidez a 230°C e 2,16 kg e purificação, para posterior determinação do teor de comonômero incorporado.

4.2.1.2 Reação em extrusora reativa

As reações efetuadas em extrusora reativa foram realizadas para determinar a influência do teor de iniciador e monômero no teor de GMA e MA incorporados ao PP H803, bem como investigar a atuação de um segundo monômero (estireno) como auxiliar na incorporação dos monômeros à cadeia polimérica neste tipo de equipamento.

O material a ser processado na extrusora foi preparado previamente por impregnação do(s) monômero(s) e do iniciador ao PP sob atmosfera inerte. A extrusão foi realizada com um perfil de temperaturas (nas cinco zonas de aquecimento da extrusora) de 160/170/170/180/190 e com a velocidade de extrusão do material de aproximadamente 15 g/min, utilizando uma velocidade de rotação de 90 rpm para o parafuso duplo. Durante a reação, utilizou-se um fluxo de N₂ no funil de adição da extrusora para diminuir a disponibilidade de O₂, minimizando a degradação do material antes da extrusão. O polímero foi processado e coletado após descarte do material por 1 minuto do início da extrusão de cada formulação. O PP modificado foi picotado e realizou-se a análise de fluidez do material, bem como sua purificação para avaliação do teor de GMA ou MA incorporado ao PP.

4.2.2 Purificação do PP modificado

4.2.2.1 Purificação do PP modificado em câmara de mistura

O polímero enxertado em câmara de mistura foi solubilizado em xileno quente a $130 \pm 5^\circ\text{C}$ e mantido nesta temperatura por vinte minutos, para garantir total solubilização do produto. A solução foi resfriada a 100°C e, posteriormente, a 25°C em banho termostaticado, mantendo-se nesta temperatura por trinta minutos, para completa precipitação do PP modificado e do PP isotático não modificado.

O precipitado continha, além do polímero modificado, resíduos de DCP e GMA, e certa quantidade de homopolímero de GMA formado durante a reação. Para eliminar uma parcela destes resíduos e aumentar a área superficial do polímero favorecendo outras etapas de purificação, foi realizada a precipitação do PP com metanol e acetona. O polímero precipitado foi lavado com acetona a quente repetidas vezes e seco em estufa a vácuo a 75°C por uma hora.

O sólido seco foi submetido a uma extração com clorofórmio para eliminação do poli (metacrilato de glicidila) em extrator Soxhlet por duas horas na temperatura de ebulição do solvente e novamente seco em estufa a vácuo a 75°C por uma hora.

4.2.2.2 Purificação de PP modificado em extrusora reativa

O polímero graftizado com GMA ou GMA/St em extrusora reativa foi submetido a uma extração com clorofórmio em extrator Soxhlet por duas horas na temperatura de ebulição do solvente e seco em estufa a vácuo a 90°C por duas horas. Não foi realizada a extração do PP atático (a-PP), por ser este um processo em que se planeja a viabilidade industrial, e neste caso, não é possível efetuar a etapa de extração do mesmo.

O PP modificado somente com MA em extrusora reativa foi purificado por extração com acetona por três horas, enquanto as amostras de PP modificado com MA e St foram submetidas a uma extração com clorofórmio por três horas, para garantir a retirada de qualquer parcela de copolímero insolúvel em acetona que possa ter sido formado entre o estireno e o anidrido maleico.

4.2.3 Determinação quantitativa do teor de comonômero incorporado ao PP

4.2.3.1 Quantificação de GMA

Para os polímeros modificados com GMA, foram realizadas análises no infravermelho (IV) relacionando as áreas em absorvância dos picos em torno de 1730 cm^{-1} (A1), relativo à carbonila do GMA, e em torno de 2720 cm^{-1} (A2), característico da cadeia carbonada do polipropileno.⁶¹ Foi possível determinar a proporção de GMA presente no esqueleto polimérico após a modificação do PP pela relação entre as áreas A1/A2.^{10, 13}

Para obter resultados quantitativos, foram preparadas misturas físicas entre Poli (metacrilato de glicidila) e PP puro contendo quantidades definidas de GMA, obtendo-se uma curva de calibração conforme procedimento a ser descrito a seguir.

4.2.3.1.1 Homopolimerização do GMA

Uma solução de metacrilato de glicidila solubilizado em tolueno foi colocada em um balão com uma barra magnética e fechado com um septo de borracha. O interior do balão foi mantido sob fluxo de nitrogênio introduzido por uma agulha, com saída para um borbulhador, durante cinco minutos. O conjunto foi aquecido a 60°C sob agitação. Após este tempo, adicionou-se o iniciador AIBN (azo-bis-iso-butiro-nitrila) solubilizado em tolueno. A polimerização transcorreu por 48 horas, quando a solução foi vertida em metanol para precipitação do homopolímero formado. O poli (metacrilato de glicidila) precipitado foi seco a vácuo e utilizado na obtenção da curva de calibração.

4.2.3.1.2 Obtenção das misturas para a curva de calibração

Preparou-se uma solução volumétrica de poli (metacrilato de glicidila) em clorofórmio. Alíquotas desta solução foram adicionadas a PP solubilizado em xileno e após a mistura, foi evaporado o solvente, formando-se misturas físicas, utilizadas na preparação de filmes para os quais foi determinado-se a relação das áreas A1/A2 no IV. Estes resultados permitiram a geração de uma curva de calibração relacionando teor de GMA x A1/A2, que foi utilizada para determinar quantitativamente os valores de GMA incorporado à cadeia de polímero.

4.2.3.2 Quantificação de MA

As amostras de PP modificado apenas com MA foram analisadas por IV, determinando-se a relação entre as áreas dos picos a 1785 cm⁻¹ (A3), característica de absorção do grupamento carbonila do anidrido, e 1156 cm⁻¹ (A4), utilizada como banda de referência do PP. Utilizou-se uma curva de calibração já definida em estudos anteriores⁶² para determinar os resultados quantitativos de teor de MA incorporado ao PP, de acordo com a equação abaixo:

$$I(\text{g}\%) = 1,677 \times \frac{A_3}{A_4} \quad (5)$$

onde: $I(\text{g}\%)$ = grau de incorporação em massa de MA ao PP; A_3 = área do pico de absorção a 1785 cm^{-1} e A_4 = área do pico de absorção a 1156 cm^{-1} .

No caso das amostras de PP funcionalizado com MA em presença de estireno, tornou-se necessário dissolvê-las em tolueno sob refluxo e submetê-las à hidrólise. A seguir, os polímeros foram titulados à quente, com KOH em solução de etanol ($1,096 \times 10^{-5} \text{ N}$). A incorporação de MA foi determinada a partir da equação:

$$I(\text{g}\%) = \frac{V_{\text{KOH}} \cdot M_{\text{KOH}} \cdot \bar{M} \cdot 100}{M_{\text{pol}}} \quad (6)$$

onde: $I(\text{g}\%)$ = incorporação mássica de MA ao polímero; V_{KOH} = volume de KOH utilizado na titulação; M_{KOH} = molaridade do KOH ($1,096 \times 10^{-5} \text{ M}$); \bar{M} = Massa molar do KOH (49 g/mol) e M_{pol} = massa do polímero dissolvida.

4.3 PREPARAÇÃO DE BLENDA DE PP E PET

O PP homopolímero PH 0952 e o PET RHOPET S80 foram utilizados na produção de blendas de PP/PET 80/20 (% mássica) com composições contendo ou não agente compatibilizante. O agente compatibilizante utilizado foi o PP modificado obtido em extrusão reativa em um teor fixo de 8 % em massa do conteúdo total de PP, ou seja, 10 % da massa total da mistura.

Antes da mistura, os polímeros foram secos por 48 h sob vácuo a 50°C e 120°C para o PP e o PET, respectivamente. Os componentes foram misturados previamente e a reação foi processada usando uma câmara de mistura de um reômetro de torque de escala semi-industrial Haake PolyLab Systems, considerando-se um tempo de reação de 5 min após o término da adição dos materiais ao equipamento. Foram mantidas constantes a temperatura da câmara a 280°C e a velocidade dos rotores em 40 rpm.

Após a reação, as blendas foram retiradas da câmara de mistura e encaminhadas para análises de microscopia, análise térmica (calorimetria diferencial de varredura), ensaios mecânicos e testes dinâmico-mecânicos.

4.4 ANÁLISES

4.4.1 Índice de Fluidéz (IF)

O objetivo deste método é determinar o índice de fluidez de amostras de polipropileno. O método se baseia na extrusão da amostra através de um orifício de comprimento e diâmetro padronizados, sob condições estáveis de temperatura e pressão de extrusão.

O índice de fluidez está relacionado com a massa molecular do polímero e é determinado em um aparelho denominado plastômetro de extrusão. Foram utilizados plastômetros da Tinius Olsen Modelo MP993 – Controller Timer (PP modificado em câmara de mistura) e da Göttfert Modelo 0000/A-E (PP modificado em extrusora). No caso do PP utiliza-se uma temperatura de 230oC e um peso de 2,16 kg fornecendo pressão ao pistão. O PP é fundido no interior do barril do equipamento percorrendo o capilar do aparelho sob a pressão do peso.

De acordo com a massa molecular, o polímero terá uma maior ou menor facilidade de escoamento através do capilar. Se o polímero tem alta massa molar, seu escoamento será mais lento e difícil, caso contrário, terá seu escoamento rápido e fácil. Assim, o tempo de escoamento é inversamente proporcional à taxa de fluidez e diretamente proporcional à massa molecular do polímero.

O índice de fluidez é dado pela massa de polímero que atravessa o interior do barril em 10 minutos [g/10min]. Realizaram-se duas medidas para cada uma das amostras avaliadas, considerando-se a média como resultado e aceitando-se um erro de 5 %.

Para evitar possíveis degradações devido à temperatura de processo utilizaram-se antioxidantes, uma vez que os materiais de partida não continham aditivos. Os aditivos utilizados foram o BHT (Butil-hidroxi-tolueno) para o material processado em câmara de mistura e antioxidante secundário fosfito Irgafos 168 [tris (2,4-di-terc-butil-fenil) fosfito] para o material processado em extrusora em proporções de cerca de 0,2 % em massa do polímero modificado.

A fluidez do material deveria ser determinada após purificação do PP-GMA para extração dos monômeros não incorporados ou oligômeros formados durante a graftização, que poderiam atuar como plastificantes, aumentando a fluidez dos produtos. Porém, este processo não tornaria viável a verificação de aplicação industrial desta técnica para sistemas em que o valor agregado fosse alto o suficiente para compensar a inclusão desta etapa.

4.4.2 Infravermelho (IV)

Foram feitos filmes do polímero purificado em uma prensa hidráulica Collin GMBH D-85560 Ebersberg Prensa 300E aquecida a 170°C utilizando uma célula de espessura definida entre 0,23 e 0,25 mm e uma pressão entre 3 e 50 psi por 30 segundos. Estes foram usados na análise no Infravermelho (IV) no espectrofotômetro FTIR Nicolet 710 (PP modificado na câmara de mistura) ou Nicolet Magma IR 560 (PP modificado na extrusora).

Para todas as amostras foram preparados dois filmes, cuja média de absorbâncias gerou os resultados apresentados neste trabalho.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram prensadas em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM a 180°C, com pressão de 5 toneladas força por 2 min, obtendo-se filmes que foram utilizados nos ensaios de MEV.

Os filmes preparados conforme descrito acima foram imersos em nitrogênio líquido por aproximadamente 10 min e efetuou-se a fratura, mantendo-os imersos em nitrogênio líquido. As superfícies da fratura foram recobertas com uma camada fina de ouro, tornando-se condutoras. A análise das amostras foi realizada em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, utilizando-se uma tensão de aceleração de 20 kV.

4.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As propriedades térmicas das blendas foram medidas usando um calorímetro diferencial de varredura (DSC) modelo 2920 da TA Instruments, seguindo os procedimentos descritos nas normas ASTM D3417/97 e ASTM D3418/97.

Foram realizadas duas varreduras determinando-se na primeira, a temperatura de cristalização (T_c) e utilizando-se o resultado de temperatura de fusão (T_m) da segunda varredura, já que o aquecimento da primeira foi utilizado para apagar a memória térmica do material. Utilizaram-se razões de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min e uma faixa de temperatura de 30 a 300 °C. O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi determinado pela relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (5)$$

onde: ΔH_m = calor de fusão da amostra; ΔH_m° = calor de fusão do polímero 100 % cristalino, considerado 190 J/g para o PP.

4.4.5 Ensaios Mecânicos

Os corpos de prova das blendas foram prensadas em uma prensa hidráulica Collin GMBH D-85560 Ebersberg Prensa 300E, sob uma pressão de 10 toneladas força durante 2 minutos, sem pré-aquecimento ou em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM sob pressão de 10 ton força durante 2 minutos, com a amostra pré-aquecida por 1,5 minutos.

Foram analisadas as propriedades mecânicas dos materiais através do ensaio dos corpos de prova em uma máquina de ensaios EMIC DL10000, utilizando célula de carga de 500 N e velocidade de 10 mm/min, à temperatura ambiente. Os resultados apresentados representam a média de 5 a 10 corpos de prova.

4.4.6 Análises Dinâmico-Mecânicas (DMTA)

Para avaliar o comportamento viscoelástico das blendas, procederam-se análises dinâmico-mecânicas dos materiais. Os filmes foram preparados por prensagem em uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM, sob uma pressão de 1 lbf a 240°C, com taxa de resfriamento de 10°C/min até 45°C. Os corpos de prova de 5 mm de largura foram cortados destes filmes com aproximadamente 0,35 mm de espessura.

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas em um DMTA PL, modelo MK II, utilizando-se uma faixa de temperatura de -60 a 170°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min e frequência de 1 Hz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AGENTES COMPATIBILIZANTES

5.1.1 Curva de calibração para quantificação de GMA incorporado ao PP

Seguindo-se os procedimentos descritos anteriormente, foram obtidas misturas físicas de PP com poli (metacrilato de glicidila), contendo teores definidos de metacrilato de glicidila. A partir destas misturas, foram obtidos filmes que foram analisados por infravermelho.

Foram determinadas as áreas em absorbância dos picos do espectro de cada uma das amostras nas regiões em torno de 1730 cm^{-1} e 2720 cm^{-1} , chamados de A1 e A2, respectivamente, sendo característicos da absorção do grupamento carbonila presente na estrutura do GMA (A1) e de ligações C-C da cadeia do PP (A2). Estas bandas foram utilizadas em diversos trabalhos como bandas de referência.^{10,14}

A análise no IV sofre influência direta da espessura do filme, uma vez que a absorbância, e conseqüentemente a área dos picos, é diretamente proporcional ao caminho ótico percorrido pelo feixe, que neste caso é a própria espessura da amostra, conforme a lei de Lambert-Beer (Equação 6):

$$A = a \times b \times c \quad (6)$$

onde: A = absorbância; a = absortividade molar; b = caminho ótico percorrido pelo feixe e c = concentração.

Assim, como o objetivo deste estudo é determinar a variação da absorbância em função da concentração de GMA, foi necessário eliminar a interferência da espessura da amostra. O uso de uma relação de áreas elimina problemas relativos a medidas de espessura da amostra e permite avaliar resultados quantitativamente, uma vez que se utiliza um pico de referência para comparação ao pico do reagente que se quer avaliar. Neste

caso, as áreas dos dois picos sofrerão alteração por variações de espessura, mas a relação entre as áreas permanecerá constante, mesmo para uma amostra com espessura variável.

A partir destes valores, elaborou-se uma curva de calibração, que foi utilizada para determinar o teor de GMA incorporado ao PP. Os resultados são apresentados na Figura 11:

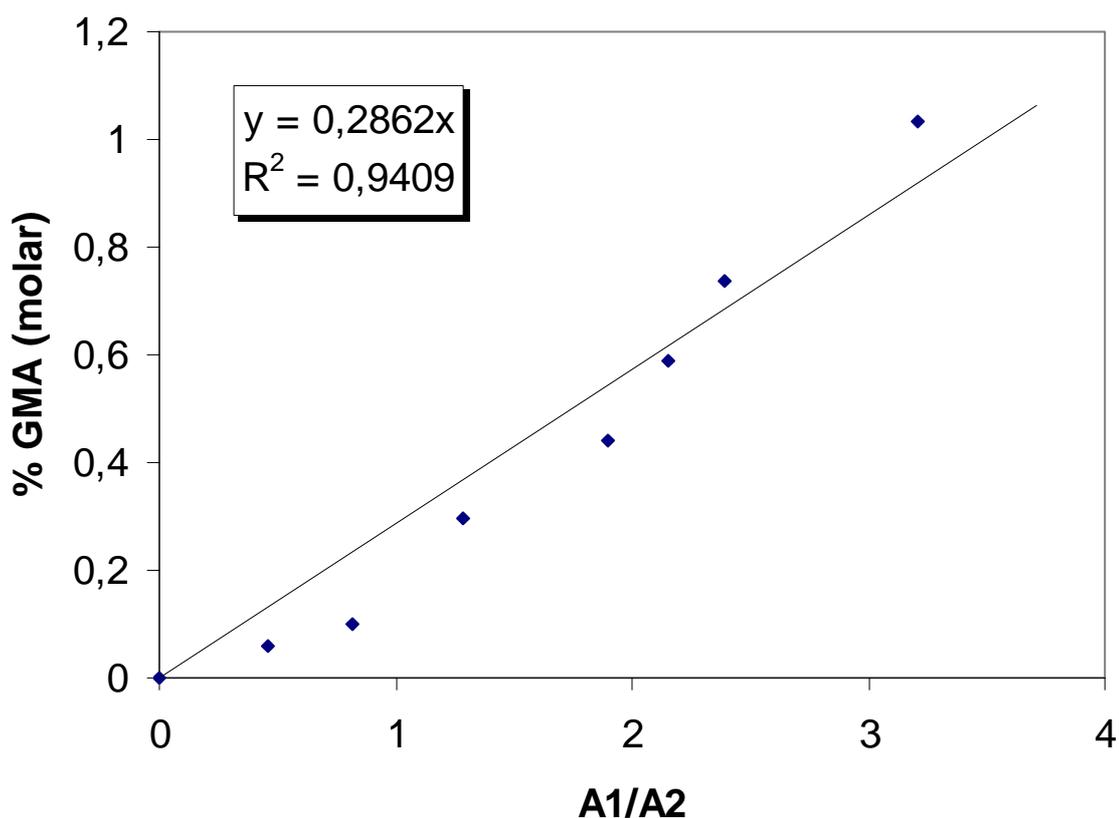


Figura 11: Curva de calibração utilizada para determinar o teor de comonômero GMA incorporado ao PP.

5.1.2 Reações em câmara de mistura

Foi efetuada a preparação de PP modificado com GMA em câmara de mistura de um reômetro de torque, utilizando as condições reacionais e as concentrações de reagentes estipuladas em um planejamento fatorial apresentado no capítulo que descreve o procedimento experimental. Estes ensaios foram realizados para avaliar as melhores condições de processamento (temperatura e velocidade de rotação dos rotores) além das

concentrações de monômero (GMA) e iniciador (DCP) para a obtenção de polímeros modificados com o máximo teor de GMA e mínima degradação do PP.

As amostras de PP modificado com GMA em câmara de mistura foram picadas e mediu-se seu índice de fluidez, conforme o procedimento descrito anteriormente. Além disso, parte do polímero foi purificada por solubilização e precipitação para retirada de frações de monômero ou iniciador não reagidos ou homopolímero de GMA que pudessem estar presentes na amostra. Os PP modificados purificados foram analisados por infravermelho para determinação do teor de GMA incorporado a cada amostra através do uso da curva de calibração apresentada na Figura 11.

Os resultados obtidos nas análises no IV e de IF destas amostras são apresentados na Tabela II, assim como a conversão de GMA, calculada pela razão entre os teores (em mol %) incorporado e adicionado de monômero:

Tabela II: Resultados de Incorporação de GMA, Conversão de GMA e Índice de Fluidez de amostras de PP modificado com GMA em câmara de mistura sob condições de reação definidas conforme Planejamento Fatorial.

Nº	ORDEM DOS ENSAIOS	TEMPERATURA (°C)	VELOCIDADE DOS ROTORES (rpm)	GMA		DCP		INFRAVERMELHO		IF (g/10 min)
				(% g)	(% mol)	(% g)	(% mol)	INCORPORAÇÃO (% molar)	CONVERSÃO (%)	
1	6	170	40	3,0	0,89	0,050	0,0078	0,09	8,8	18
2	2	180	40	3,0	0,89	0,050	0,0078	0,33	37,1	12
3	16	170	80	3,0	0,89	0,050	0,0078	0,13	11,0	64
4	14	180	80	3,0	0,89	0,050	0,0078	0,09	9,7	19
5	5	170	40	5,0	1,48	0,050	0,0078	0,10	6,5	23
6	1	180	40	5,0	1,48	0,050	0,0078	0,13	9,6	40
7	11	170	80	5,0	1,48	0,050	0,0078	0,12	17,6	41
8	9	180	80	5,0	1,48	0,050	0,0078	0,13	10,8	57
9	7	170	40	3,0	0,89	0,100	0,0155	0,10	8,5	17
10	3	180	40	3,0	0,89	0,100	0,0155	0,09	14,7	16
11	15	170	80	3,0	0,89	0,100	0,0155	0,16	8,7	83
12	12	180	80	3,0	0,89	0,100	0,0155	0,09	10,2	28
13	4	170	40	5,0	1,48	0,100	0,0155	0,18	9,8	14
14	13	180	40	5,0	1,48	0,100	0,0155	0,14	12,2	18
15	8	170	80	5,0	1,48	0,100	0,0155	0,13	8,8	50
16	10	180	80	5,0	1,48	0,100	0,0155	0,16	10,0	51

Os resultados de índice de fluidez podem apresentar desvio em relação aos valores reais devido à presença de oligômeros ou monômero não reagido que não foram

eliminados da amostra. Apesar disto, os resultados são apresentados e avaliados como valores aproximados. A purificação das amostras antes das análises de IF, de modo a permitir uma análise mais criteriosa, não foi efetuada porque seria necessária uma grande quantidade de amostra, nem sempre disponível, uma vez que parte do material se perdia durante a retirada do mesmo do equipamento. Além disso, as amostras não podiam ser trituradas em moinho mecânico, por sofrerem uma degradação muito intensa por cisalhamento, comprovada por testes comparativos no início dos trabalhos experimentais. Desta forma, a etapa de purificação exigiria um tempo muito maior por ser necessário picotar uma quantidade grande de material manualmente.

Observou-se que o torque medido pelo equipamento durante as análises inicialmente aumentou, mas sofreu redução no decorrer da reação. Os valores de torque sofreram quedas de aproximadamente 50 %, mas os resultados numéricos não serão apresentados, devido à imprecisão de medida. O equipamento não dispunha de um leitor de torque adequado, sendo necessário realizar as medidas em um visor digital que realizava a leitura ponto a ponto, não sendo possível armazenar as informações ou determinar o torque exato em um determinado momento da reação. Este comportamento já era esperado, pois inicialmente é necessário um torque maior dos rotores porque o polímero não se encontra completamente fundido. A queda do torque ocorreu devido à tendência do PP de sofrer degradação de cadeia durante o processamento, de modo que o torque efetuado pelo equipamento é menor ao final da reação em relação ao torque inicial. Não foi possível avaliar o momento em que o torque alcançou a estabilidade após a fusão do polímero, pois as medidas foram realizadas em intervalos espaçados em 2,5 min.

Conforme já descrito na Metodologia Experimental, a determinação da incorporação do GMA ao PP foi feita através de análise no IR. A Figura 12 apresenta o espectro de IV em transmitância de amostras de PP puro e de PP modificado com GMA, com a identificação das bandas A1 e A2 utilizadas na quantificação de GMA das amostras:

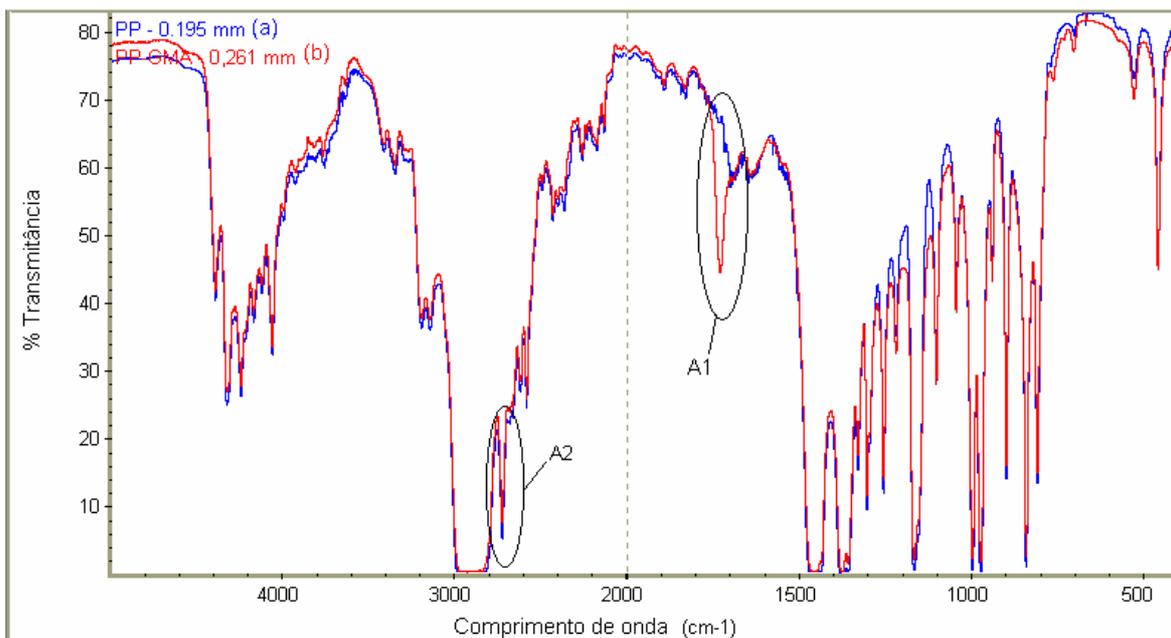


Figura 12: Espectro de infravermelho de PP puro (a) e PP modificado com GMA (b).

Nestes testes preliminares para determinar as melhores condições de reação foi possível observar que a conversão de GMA alcançada nestas reações varia de 6,5 a 37,1 %, mas a maior parte dos resultados encontra-se em torno de 10 %.

Os resultados obtidos para o grau de incorporação de GMA e índice de fluidez foram avaliados estatisticamente, analisando-se os efeitos das variáveis: temperatura de reação, velocidade dos rotores da câmara de mistura e teores de GMA e DCP através do Planejamento Experimental definido anteriormente como um Fatorial 2^4 .

5.1.2.1 Incorporação de GMA

A análise estatística dos efeitos no teor de GMA incorporado ao PP é apresentada na Tabela III:

Tabela III: Avaliação estatística de efeitos das variáveis no teor de GMA incorporado ao PP.

INTERAÇÕES	FATORES	EFEITOS
		Média
<i>Efeitos principais</i>	(1) T (°C)	0,0206
	(2) v (rpm)	- 0,0174
	(3) GMA (% molar)	0,0039
	(4) DCP (% molar)	- 0,0087
<i>Interações de dois fatores</i>	(1) (2) T x v	- 0,0382
	(1) (3) T x GMA	- 0,0113
	(1) (4) T x DCP	- 0,0398
	(2) (3) v x GMA	0,0168
	(2) (4) v x DCP	0,0249
	(3) (4) GMA x DCP	0,0419
<i>Interações de três fatores</i>	(1) (2) (3) T x v x GMA	0,0485
	(1) (2) (4) T x v x DCP	0,0412
	(1) (3) (4) T x GMA x DCP	0,0286
	(2) (3) (4) v x GMA x DCP	- 0,0402
<i>Interações de quatro fatores</i>	(1) (2) (3) (4) T x v x GMA x DCP	-0,0081

Uma vez que a análise dos efeitos permitiu estimar o erro padrão de 0,0162, foi possível determinar o intervalo de medida dos efeitos através da Equação 7⁶³:

$$\text{Intervalo dos efeitos} = \pm t_{1-\alpha/2} (\text{erro padrão}) \quad (7)$$

onde: $t_{1-\alpha/2}$ = coeficiente tabelado para o intervalo de confiança.

Considerando um intervalo de confiança de 95 %, ou seja, utilizando um nível de significância de 0,05, foi calculado o intervalo de efeitos considerados significativos estatisticamente:

$$\text{Intervalo dos efeitos} = \pm 2,571 (0,0162) = \pm 0,0416$$

Assim, os efeitos cujo valor em módulo são aproximadamente iguais ou maiores do que $\geq 0,0416$ são considerados significativos. Avaliando-se a Tabela III, observa-se que o efeito de interação entre GMA e DCP e os efeitos de combinação entre temperatura,

velocidade e teor de GMA, e temperatura, velocidade e teor de DCP foram incluídos no modelo estatístico.

Estes resultados foram avaliados também através do valor p . Esta avaliação determina se um resultado é significativo estatisticamente em função da população representativa do ensaio. Tecnicamente, quanto maior o valor p , menor é a relação entre as variáveis na amostra, como um indicativo de que menor é a respectiva relação entre as variáveis na população. O valor p representa a probabilidade de erro envolvida ao aceitar como válidos os resultados observados, considerando a população representativa. Por exemplo, um valor de p igual a 0,05 indica que há 5 % de probabilidade de que a relação encontrada entre as variáveis seja uma coincidência. O valor p foi determinado para este modelo, e aplicado na avaliação da estimativa dos efeitos calculados.⁶⁴ Os resultados são compreendidos na carta de Pareto que é apresentada na Figura 13:

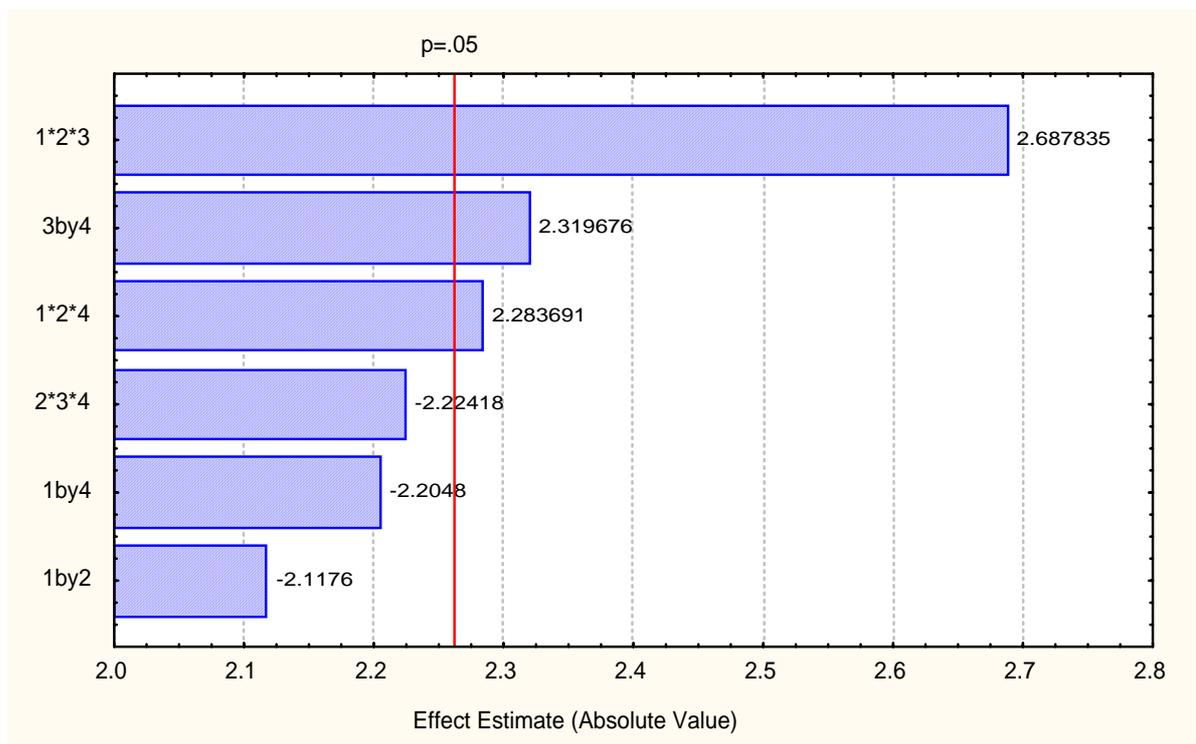


Figura 13: Carta de Pareto dos efeitos padronizados utilizados na avaliação da incorporação de GMA ao PP.

A Figura 13 mostra os valores calculados de estimativa de efeito incluídos na modelagem em valor absoluto relacionados ao valor p calculado para este sistema. É possível observar que os efeitos considerados significativos têm valor estimado em módulo

maior do que o limite definido pelo teste p . Estes resultados estão de acordo com a avaliação do erro padrão apresentada anteriormente, observando-se que são significativos os efeitos de interação entre as variáveis (GMA e DCP), (T, v e GMA) e (T, v e DCP).

Observou-se que os efeitos com maior influência na incorporação do GMA ao PP são efeitos de interação entre variáveis, não ocorrendo efeitos significativos de 1ª ordem. A ocorrência de efeitos de interação significativos está relacionada à complexidade do sistema e à ocorrência de sinergismos entre os mecanismos de atuação de cada uma das variáveis na incorporação do GMA ao PP.

Na Figura 14 é apresentado o gráfico do efeito da interação entre os teores de GMA e DCP na incorporação de GMA ao PP, considerando a temperatura de 180°C e a velocidade de 40 rpm, definidos devido a seus efeitos principais:

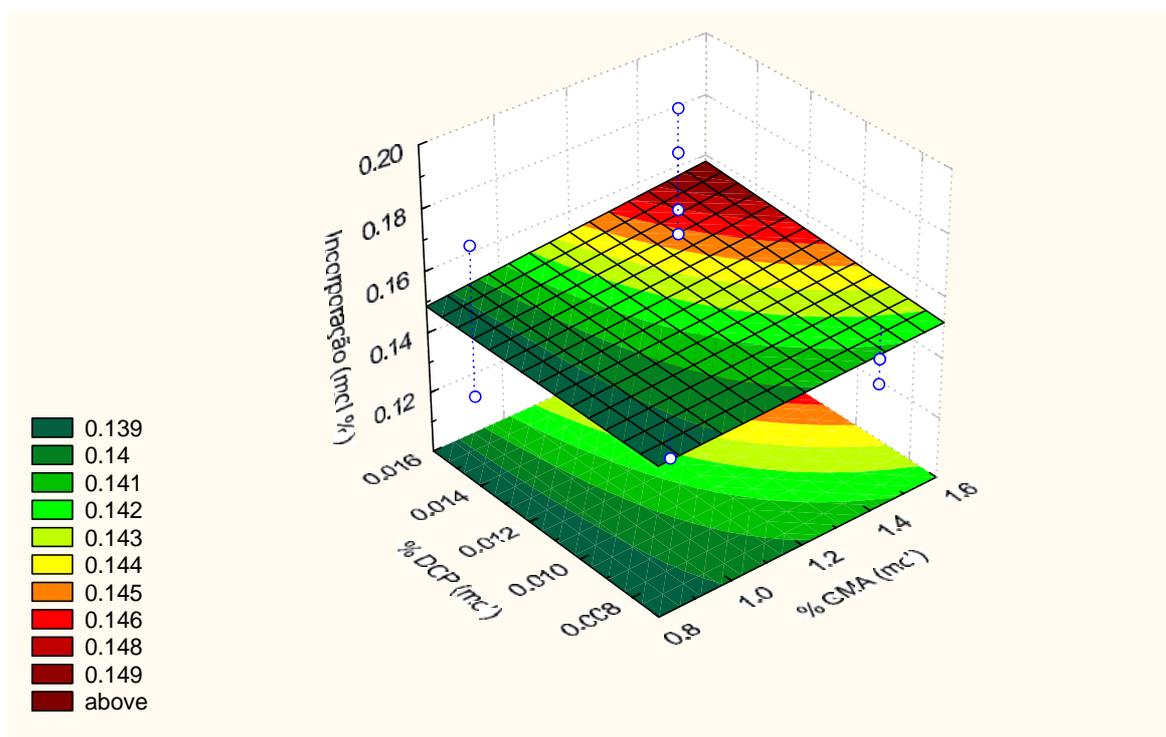


Figura 14: Gráfico do efeito de interação entre os teores de GMA e DCP na incorporação de GMA ao PP.

O aumento dos teores de GMA e DCP provoca aumento da incorporação do GMA ao PP. Este efeito é característico do sinergismo que ocorre entre estas variáveis, conforme o efeito calculado e apresentado na Tabela III. A combinação das duas variáveis provoca

aumento significativo no grau de incorporação, conforme se observa no gráfico de Pareto da Figura 13.

A ausência de efeitos principais para os teores de monômero e iniciador permitiu concluir que a incorporação de GMA depende principalmente dos radicais livres formados pelo DCP, não ocorrendo outras fontes significativas de radicais no meio reacional. O aumento das concentrações de GMA e DCP simultaneamente gera um efeito sinérgico positivo sobre a incorporação do GMA, confirmando o comportamento isolado das variáveis descrito anteriormente. Além disso, estes resultados indicaram que a presença de GMA em maior quantidade evita reações secundárias que o DCP possa desencadear, consumindo-o quase que completamente na incorporação do monômero.

Além deste efeito de interação entre duas variáveis, observou-se ainda, fortes interações entre três variáveis. A combinação entre temperatura, velocidade de rotação e teor de GMA apresentou um efeito muito significativo na incorporação de GMA, sendo este o efeito de maior intensidade atuando na incorporação do monômero. Este efeito parece estar relacionado à formação de mais radicais livres com o aumento da temperatura e da velocidade de rotação e à rápida incorporação ao GMA a estes sítios, uma vez que o monômero está presente em concentrações mais altas.

Além disso, ocorre uma interação muito intensa entre a combinação da temperatura, da velocidade e do teor de DCP. Este comportamento parece estar relacionado a um intenso sinergismo resultante da combinação entre os mecanismos de atuação de cada uma destas variáveis. Neste caso, os aumentos da T, v e DCP favorecem a formação dos radicais livres, proporcionando uma maior incorporação do monômero presente, embora individualmente as variáveis não apresentam nenhum efeito significativo.

Partindo destas informações, foram realizadas reações complementares mantendo-se constantes a temperatura em 180°C e a velocidade de rotação em 40 rpm. Foram utilizadas estas condições para minimizar a ocorrência de degradação da cadeia, realizando-se uma avaliação simultânea dos efeitos das variáveis no IF. Nesta propriedade, a variável velocidade tem o maior efeito sobre a degradação do polímero. Desta forma, a escolha de 40 rpm parece ser a mais adequada, embora a velocidade tenha efeitos positivos

sobre a incorporação do monômero. As reações foram definidas alterando-se os teores de GMA e DCP, e avaliando-se nesta etapa apenas a incorporação de GMA ao PP e a conversão do GMA. Os resultados são apresentados na Tabela IV:

Tabela IV: Resultados de Incorporação e Conversão de GMA de amostras de PP modificado com GMA em câmara de mistura a 180°C e 40 rpm.

N°	ORDEM DOS ENSAIOS	GMA		DCP		INCORPORA- ÇÃO (% molar)	CONVER- SÃO (%)
		(% g)	(% mol)	(% g)	(% mol)		
17	22	4,0	1,19	0,050	0,0078	0,23	19,5
18	24	4,0	1,19	0,075	0,0117	0,17	14,0
19	20	4,0	1,19	0,100	0,0155	0,17	14,0
20	18	4,0	1,19	0,150	0,0234	0,28	23,5
21	21	7,0	2,08	0,050	0,0078	0,38	18,2
22	17	7,0	2,08	0,075	0,0117	0,42	20,0
23	23	7,0	2,08	0,100	0,0155	0,36	17,2
24	19	7,0	2,08	0,150	0,0234	0,65	31,3

Ao avaliar-se os resultados destas reações, é possível observar que a conversão média de GMA foi de aproximadamente 20 %, com um aumento significativo em relação à média de conversão do GMA em torno de 12 % verificada nas reações de 1 a 16. Isto deve ter ocorrido devido à utilização da temperatura de 180°C e da velocidade de rotação de 40 rpm, que foram consideradas condições que favorecem a incorporação e, portanto a conversão do GMA.

Mesmo assim, a conversão manteve valores baixos em relação ao ideal, mas estes resultados já foram observados na literatura ¹⁰, onde a conversão do GMA em reações de graftização em estado fundido fica na ordem de 10 a 40 %. Sun e seus colaboradores estimaram que a eficiência dos iniciadores é 3 a 10 vezes menor em reações radiculares de incorporação de GMA ao PP em relação às polimerizações em solução. Este efeito é resultado da maior viscosidade do meio e limita a conversão do GMA a valores muito inferiores a 100 %. Além disso, o curto tempo de meia vida do peróxido é responsável pela existência de um platô de rendimento de graftização. Isto ocorre porque há uma concentração tão alta dos primeiros radicais livres formados no início da reação que ocorre escassez destes ao longo do tempo, cessando a reação. ¹⁰

Observa-se que ao aumentar o teor de DCP utilizado, mantendo-se constante o teor de GMA, a incorporação do monômero permaneceu aproximadamente constante até teores de 0,100 % (massa) e ocorreu um aumento significativo ao serem utilizados teores em torno de 0,150 % (massa). O aumento da incorporação com o aumento do teor de DCP ocorre porque se favorece a formação de radicais livres que são responsáveis pela incorporação do monômero. Normalmente, a concentração e o tempo de meia vida do iniciador são os fatores determinantes do grau de incorporação alcançado nestas reações.¹³ Assim, aparentemente a faixa de concentração de peróxido ideal para maximizar a incorporação de GMA ao PP encontra-se entre 0,100 e 0,150 % (massa).

Além disso, o aumento do teor de GMA de 4 para 7 % (massa), mantendo-se o teor de DCP constante, proporcionou um aumento de 60 a 150 % na incorporação do monômero ao PP. Este comportamento está de acordo com o esperado, uma vez que o aumento do teor de monômero presente no meio tende a favorecer a incorporação do mesmo ao polímero.

5.1.2.2 Índice de Fluidez

Os resultados das análises de IF realizadas no polímero modificado em câmara reativa demonstraram valores da ordem de 11 a 83 g/10 min, comparadas a um índice de fluidez do PP de partida de 0,36 g/10 min. Além disso, realizou-se a medida de IF de amostras de PP puro processadas a 40 rpm e 170°C, e a 80 rpm e 180°C, obtendo-se como resultados 1,4 e 1,2 g/10 min, respectivamente. É possível confirmar, portanto, que ocorreram degradações na cadeia do PP durante todas as reações de modificação. É importante salientar que a degradação do PP é muito favorecida na presença de peróxido.

A mesma avaliação estatística aplicada à incorporação de GMA ao PP foi realizada para examinar mais detalhadamente os resultados de IF do PP modificado. Os resultados dos efeitos das variáveis são apresentados na Tabela V:

Tabela V: Avaliação estatística de efeitos das variáveis no IF do PP modificado com GMA.

INTERAÇÕES	FATORES	EFEITOS
		Média
<i>Efeitos principais</i>	(1) T (°C)	- 8,6250
	(2) v (rpm)	29,3750
	(3) GMA (% molar)	4,6250
	(4) DCP (% molar)	0,3750
<i>Interações de dois fatores</i>	(1) (2) T x v	- 12,1250
	(1) (3) T x GMA	18,1250
	(1) (4) T x DCP	- 4,1250
	(2) (3) v x GMA	- 3,3750
	(2) (4) v x DCP	7,3750
	(3) (4) GMA x DCP	- 7,3750
<i>Interações de três fatores</i>	(1) (2) (3) T x v x GMA	11,1250
	(1) (2) (4) T x v x DCP	- 2,1250
	(1) (3) (4) T x GMA x DCP	- 2,8750
	(2) (3) (4) v x GMA x DCP	1,1250
<i>Interações de quatro fatores</i>	(1) (2) (3) (4) T x v x GMA x DCP	0,8125

O erro padrão para estes resultados calculado pela variância é de 1,625, logo foram incluídos no modelo estatístico todos os efeitos com valor superior ao intervalo calculado dos efeitos, para 95 % de confiança. Desta forma, os efeitos com valor em módulo aproximadamente igual ou superior a 4,178 foram considerados significativos por análise estatística. Os efeitos principais da T, v e GMA, assim como os efeitos de interação entre duas variáveis foram incluídos no modelo estatístico, com exceção dos efeitos de interação entre temperatura e teor de DCP, e velocidade e GMA. O efeito de combinação entre T, v e GMA também demonstrou ser significativo por análise estatística. Apesar de estatisticamente significativo, o teor de GMA apresentou um efeito muito pequeno no IF do material.

O valor *p* calculado para o IF também foi aplicado aos resultados dos efeitos para determinar os efeitos significativos, conforme procedimento descrito anteriormente. Observou-se que os efeitos considerados significativos têm valor estimado em módulo maior do que o limite definido pelo teste *p*. Desta forma, os efeitos da temperatura, velocidade e do teor de GMA e os efeitos de 2ª ordem combinando as variáveis (1)(2),

(1)(3), (2)(4) e (3)(4) foram considerados significativos no IF do PP modificado com GMA, assim como o efeito de interação entre T, V e GMA.

A velocidade dos rotores apresentou maior efeito positivo na fluidez do polímero modificado. Este comportamento representa a maior degradação do PP ocasionada pelo aumento da velocidade de rotação dos rotores da câmara de mistura. Com o aumento da velocidade de rotação, ocorre maior cisalhamento do polímero fundido, e conseqüentemente maior a degradação da cadeia do PP, aumentando seu índice de fluidez.

O aumento da temperatura provocou um efeito negativo no IF do material, portanto deve ocorrer uma menor quebra de cadeia. Este comportamento pode estar relacionado a um menor cisalhamento do polímero dentro do equipamento, uma vez que o aumento da temperatura pode facilitar a fusão.

O aumento do teor de GMA presente no meio reacional provocou apenas um pequeno acréscimo do IF do polímero e poderia estar relacionado à maior facilidade de combinação entre os radicais livres e o GMA. Neste caso, quando o monômero está presente em maior proporção, a ocorrência de reações de combinação entre o monômero e os macroradicaís poderia ser favorecida, diminuindo a probabilidade de combinação entre dois radicais poliméricos, resultando em uma massa molecular média menor.

Não se observou efeito significativo do teor de DCP porque a degradação do PP é favorecida mesmo por quantidades pequenas de peróxido, com pouca variação do IF com o aumento do teor de peróxido. Isto ocorre porque a reação entre os radicais primários e os átomos de hidrogênio primários do PP é muito rápida e os macro-radicaís de PP resultantes são muito instáveis e se decompõem rapidamente por cisão β .¹⁰

O efeito de interação entre a temperatura e a velocidade é representado na Figura 15, utilizando altos teores de GMA e teores intermediários de DCP definidos através da avaliação de seus efeitos principais:

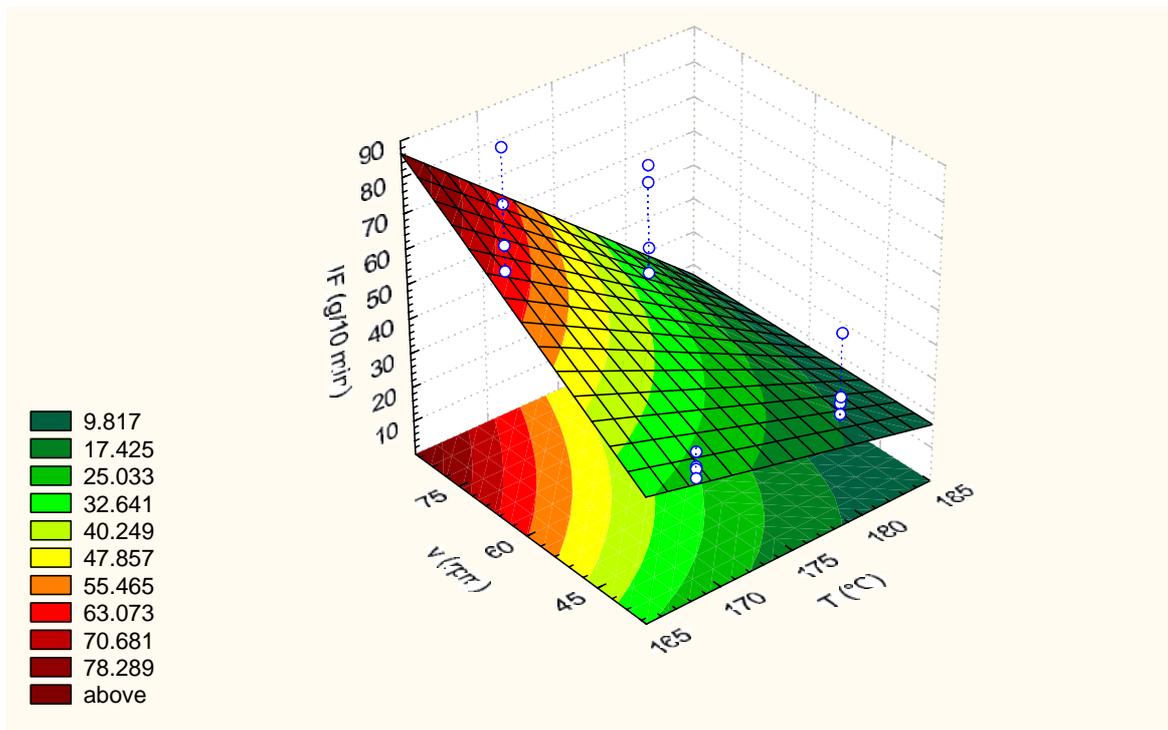


Figura 15: Gráfico do efeito de interação entre a temperatura e a velocidade utilizados no IF do PP modificado com GMA.

A interação entre os efeitos da temperatura e da velocidade de rotação tem uma resultante negativa. Apesar disso, o efeito principal da velocidade é muito mais significativo do que o efeito isolado da temperatura. Observando-se o gráfico acima, verifica-se que ao aumentar-se a temperatura e a velocidade, obtém-se um baixo IF, mas que o efeito da velocidade é muito mais intenso na degradação da cadeia de PP do que a temperatura. Conforme a Figura 15, para minimizar o IF deveriam ser utilizadas baixas velocidade de rotação e uma alta temperatura. Além disso, ao se analisar o efeito isolado da temperatura, observa-se que o mesmo é negativo, diminuindo o IF do produto final, em relação à média dos experimentos.

A Figura 16 apresenta o gráfico do efeito entre a temperatura e o teor de GMA adicionado no IF do polímero, considerando velocidade de rotação baixa e baixos teores de DCP:

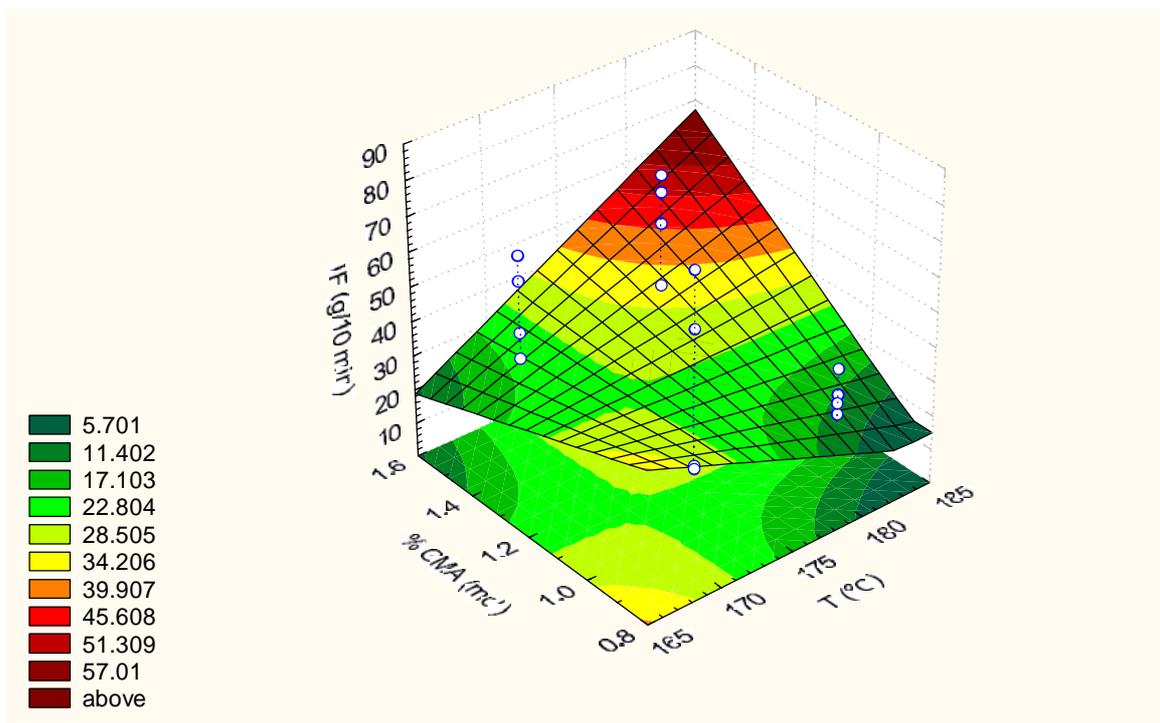


Figura 16: Gráfico do efeito de interação entre a Temperatura e o teor de GMA utilizados no IF do PP modificado com GMA.

A temperatura e o teor de GMA apresentam um efeito de interação sinérgico no IF dos polímeros modificados. Observa-se que ao aumentar simultaneamente a temperatura e o teor de GMA, ocorre um aumento significativo no IF do material. Este aumento de IF é resultado da maior degradação de cadeia do PP e parece estar relacionado ao mecanismo de atuação das variáveis. Apesar da temperatura apresentar efeito negativo no IF, sua interação com o teor de GMA, com efeito pouco significativo, parece ter favorecido a degradação do PP. Conforme a Figura acima, o uso de baixas temperaturas e alto teor de GMA ou de baixos teores de GMA em altas temperaturas permitiria obter PP-GMA com menor degradação de cadeia.

O gráfico apresentado na Figura 17 relaciona o efeito de interação entre a velocidade e o teor de DCP no IF do PP-GMA, utilizando temperatura de 170°C e teor de 1,48 mol % de GMA, escolhidos de acordo com seus efeitos principais:

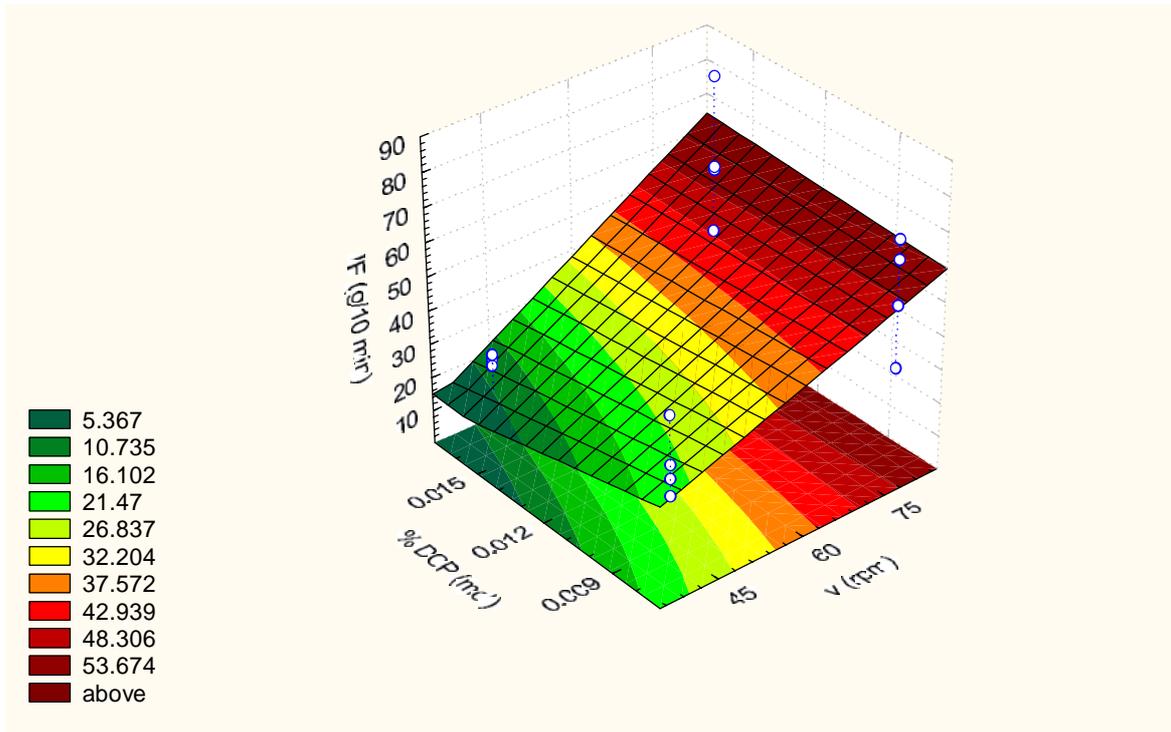


Figura 17: Gráfico do efeito de interação entre a velocidade e o teor de DCP no IF do PP modificado com GMA.

Observando o gráfico que relaciona o efeito entre a velocidade e o teor de DCP no índice de fluidez do PP modificado com GMA observa-se um aumento do IF com o aumento simultâneo das duas variáveis. Este aumento de IF é resultante da maior degradação de cadeia, devido ao efeito pronunciado das duas variáveis.

Ao se avaliar os efeitos da velocidade e do teor de peróxido separadamente, assim como o gráfico acima, verifica-se que a velocidade de rotação tem um efeito muito mais pronunciado na degradação da cadeia do PP. O aumento da velocidade de rotação aumenta o cisalhamento ao polímero, assim como pode também favorecer a cisão β após a incorporação do GMA. Este mecanismo de cisão β também é favorecido pelo uso de DCP, conforme já descrito anteriormente, portanto a combinação dos efeitos das duas variáveis é resultado da interação entre seus mecanismos de atuação.

A Figura 18 apresenta o gráfico que demonstra o efeito de interação entre os teores de GMA e DCP no índice de fluidez do polímero modificado, considerando temperatura e velocidade de rotação baixas:

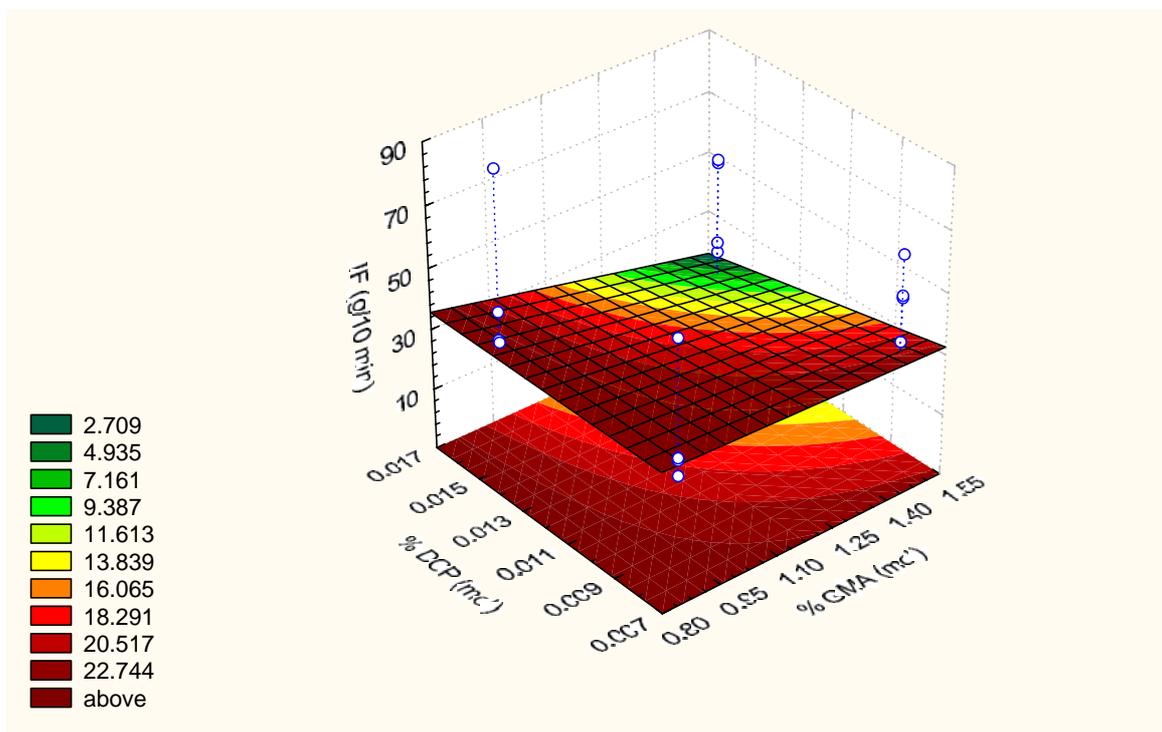


Figura 18: Gráfico do efeito de interação entre os teores de GMA e DCP utilizados no IF do PP modificado com GMA.

Neste caso, o efeito de interação entre as variáveis é mais significativo que cada uma delas separadamente. A interação entre os efeitos dos teores de GMA e DCP é negativa, ou seja, com a variação de ambas as variáveis, ocorre redução no IF do produto final.

O efeito sinérgico resultante da interação da temperatura, velocidade e teor de GMA no IF do polímero modificado está de acordo com o efeito positivo ocasionado pela combinação destas mesmas variáveis à incorporação do GMA. Com o aumento da incorporação proporcionalmente ao aumento simultâneo entre estas variáveis se favorece a combinação entre radicais poliméricos e monômero reativo, diminuindo a proporção de combinação entre radicais. Desta forma, diminui também a massa molecular do PP modificado.

5.1.2.3 Condições ideais

Para o uso de PP modificado com GMA como agente de compatibilização em blendas de PP/PET é adequado que as amostras contenham máxima incorporação e mínima

degradação de cadeia. Então, para obter PP-GMA com estas características é necessário combinar as informações obtidas nesta etapa do trabalho.

Para preparar PP modificado com GMA com máxima incorporação de monômero e baixa incidência de reações de quebra de cadeia é adequado utilizar baixas velocidades de rotação, podendo-se usar temperaturas de 170 a 180°C. Os teores de GMA e DCP a serem utilizados podem ser variados conforme a necessidade da aplicação, mas estes não devem ser muito elevados, pois apesar de se obter maior incorporação, pode-se favorecer muito a degradação da cadeia do PP.

5.1.3 Reações em extrusora reativa

A modificação de PP com GMA e MA em extrusora reativa foi efetuada conforme descrito no capítulo de Metodologia Experimental. Foi também utilizado o estireno como segundo monômero na reação de incorporação, para testar a possibilidade aumentar os teores de GMA ou MA incorporado ao polímero.

Para determinar as concentrações de GMA e DCP a serem utilizadas nesta etapa, foram avaliadas as informações obtidas nos experimentos realizados em câmara de mistura. Os dados apresentados acima foram aplicados de forma a otimizar o teor de GMA incorporado ao PP, bem como reduzir a possibilidade de degradação do polímero.

A preparação destes materiais em extrusora reativa permitiu obter quantidade suficiente de PP modificado para ser utilizado posteriormente na compatibilização de blendas de PP/PET.

As amostras foram purificadas para a determinação da incorporação de GMA ou MA e avaliou-se o índice de fluidez das mesmas. O PP puro, processado nas mesmas condições dos polímeros modificados em extrusora apresentou fluidez de 0,62 g/10 min. Os resultados de incorporação de GMA e MA determinadas a partir de procedimentos já descritos, bem como a conversão dos monômeros e o índice de fluidez das amostras de PP modificado são apresentados na Tabela VI:

Tabela VI: Resultados de incorporação de GMA e MA, assim como IF de PP modificado em extrusora reativa, utilizando 0,0155 % DCP (molar) para as reações com GMA e mantendo constante a proporção anidrido:peróxido em 10:1(massa) para as reações com MA .

N°	MONÔMERO PRINCIPAL	MONÔMERO		% ESTIRENO		INCORPORAÇÃO (% molar)	CONVERSÃO (%)	IF (g/10 min)
		(% g)	(% mol)	(% g)	(% mol)			
25	GMA	3,0	0,89			0,06	6,7	1,2
26		5,0	1,48	0	0	0,09	6,4	0,88
27		7,0	2,08			0,10	4,8	1,2
28		3,0	0,89	3,0	1,21	0,20	22,1	0,46
29		5,0	1,48	5,0	2,02	0,32	21,3	0,19
30		7,0	2,08	7,0	2,83	0,75	36,1	ND ⁽¹⁾
31		0,1	0,04			0,004	10	>100
32	0,5	0,21			0,05	23,8	ND ⁽²⁾	
33	MA	0,8	0,34	0	0	0,08	23,5	ND ⁽²⁾
34		1,3	0,56			0,10	17,9	ND ⁽²⁾
35		2,0	0,86			0,17	19,8	> 100
36		0,1	0,04	0,1	0,04	0,04	100	45,0
37		0,5	0,21	0,5	0,20	0,13	61,9	66,4
38		0,8	0,34	0,8	0,32	0,23	67,6	>100
39		1,3	0,56	1,3	0,52	0,56	100	> 80
40		2,0	0,86	2,0	0,81	0,48	55,8	>100

ND – Não determinado

- (1) Índice de fluidez muito baixo, não foi possível determinar nas condições previstas neste trabalho.
- (2) Índice de fluidez muito alto, devido à ocorrência de uma grande degradação do PP.

5.1.3.1 PP modificado com GMA

O PP-GMA produzido em extrusora reativa sofreu menor degradação, apresentando IF mais próximo do material de partida (0,36 g/10 min). Este comportamento deve estar relacionado ao menor tempo de residência do material no equipamento, estando sujeito a menores tempos de ação da temperatura e do cisalhamento que atuam como agentes de degradação. Outra possibilidade é a ocorrência de reticulação do PP durante o processo de modificação, principalmente devido a reações de abertura do anel epoxi.¹³

Os resultados de incorporação de GMA nas amostras modificadas em extrusora reativa foram mais baixos se comparados àqueles obtidos com mesmos teores de monômero e DCP em câmara de mistura. Este efeito deve estar relacionado ao menor tempo de residência do material no equipamento, levando a um menor tempo de reação e

promovendo menor incorporação do monômero. Além disso, o processo em câmara de mistura pode proporcionar uma maior homogeneidade dos componentes, favorecendo a incorporação do GMA.

O aumento do teor de GMA presente no meio reacional favoreceu a incorporação de monômero ao PP, sem variação significativa da massa molar do polímero.

O uso de estireno como segundo monômero na reação de graftização de GMA ao PP levou a teores de três a sete vezes maiores de monômero incorporado à cadeia de polímero. Este efeito já havia sido observado anteriormente na literatura^{6, 13}, relacionando-se este comportamento a um mecanismo de competição de reatividade entre os monômeros. O estireno apresenta reatividade maior com o PP, o que leva à sua incorporação mais rápida à cadeia de polímero para a formação de macro-radicais mais estáveis¹⁰. A seguir, ocorre reação preferencial do GMA com o estireno, uma vez que a reatividade do GMA com o estireno é maior do que com o PP, pela estabilidade dos radicais. Desta forma, ocorre maior incorporação do GMA, uma vez que ele atua no PP já graftizado com estireno. Este mecanismo pode estar relacionado à natureza química do estireno: a conjugação da ligação dupla com o anel benzênico provoca um comportamento diferente na reatividade e formação dos radicais do que em monômeros não conjugados, aumentando sua reatividade.¹⁰

Além disso, o uso de estireno reduz a degradação da cadeia do PP, levando a materiais com menor IF. O favorecimento da incorporação, assim como a redução da degradação de cadeia do PP na presença do estireno ocorre devido à liga dupla conjugada deste monômero que reage com os macro-radicais rapidamente. O radical estirênico resultante é mais estável e apresenta um tempo de meia vida superior, permitindo a reação subsequente com o GMA. Na ausência do estireno, os radicais de PP formados, sofrem rápida quebra de cadeia por cisão β .¹⁰

Observou-se ainda que a incorporação e a conversão de MA apresentaram taxas muito maiores do que a incorporação e a conversão do GMA em reações utilizando as mesmas condições. Este comportamento pode estar relacionado à alta reatividade do

GMA, que pode sofrer homopolimerização durante a reação, favorecendo a ocorrência de reações secundárias que diminuem o teor de monômero incorporado à cadeia de PP.

5.1.3.2 PP modificado com MA

O aumento do teor de anidrido maleico provocou aumento proporcional da incorporação do monômero ao PP, mas a degradação também foi muito intensa, levando a altos IF. A ocorrência de degradação tão intensa nas amostras de PP modificado com MA leva a crer que os baixos índices de fluidez apresentados pelas amostras de PP-GMA devem efetivamente estar relacionados principalmente a reações de reticulação que ocorrem pela abertura do anel epoxi da estrutura deste monômero.

Além disso, a presença de estireno também aumentou a incorporação do MA ao polímero de três a dez vezes em relação ao material processado somente com MA. O uso do estireno como monômero auxiliar também reduziu a quebra de cadeia, observando-se valores de IF menores do que ao modificar PP somente com MA. Mesmo mantendo-se constante a razão anidrido:peróxido, o aumento do teor de DCP utilizado também pode ter promovido aumento na incorporação do MA. Estes efeitos já haviam sido descritos na literatura em sistemas que utilizam o estireno como segundo monômero.

O comportamento do sistema contendo MA e St para a modificação do PP parece estar relacionado à formação de um complexo de transferência de cadeia (CTC) entre os dois monômeros, ativando a liga dupla do MA que normalmente é menos reativa frente aos radicais livres¹⁰.

Segundo Fritz e seus colaboradores, o aumento do teor de peróxido também provoca acréscimo considerável na quantidade de MA incorporado ao PP, mas aumenta também o IF. Mesmo assim, o índice de fluidez de amostras modificadas com MA em presença de St é inferior àquele apresentado pelas formulações livres de estireno³⁴.

5.2 BLENDA POLIMÉRICAS DE PP/PET

Foram preparadas blendas de PP e PET utilizando os polímeros modificados com GMA e MA em extrusora como agentes compatibilizantes interfaciais. As composições das misturas preparadas são apresentadas na Tabela VII:

Tabela VII: Composição das blendas PP/PET 80/20 (massa), utilizando PP modificado com GMA ou MA como agente de compatibilização interfacial.

BLENDA PP/PET/PP-M ⁽¹⁾		
CÓDIGO	MONÔMERO (S)	I ⁽²⁾ (% MOL)
BR	-	-
BL 1	MA / St	0,06
BL 2	MA	0,09
BL 3	MA	0,19
BL 4	MA / St	0,30
BL 5	MA / St	0,62
BL 6	GMA	0,06
BL 7	GMA	0,09
BL 8	GMA / St	0,19
BL 9	GMA / St	0,30
BL 10	GMA / St	0,72

(1) Monômero especificado na segunda coluna da tabela.

(2) I = Incorporação

BR = branco; BL = blenda

Foram utilizadas quantidades adequadas de PP modificados para obter blendas com compatibilizantes contendo MA ou GMA com funcionalidades aproximadamente iguais. Desta forma foi possível avaliar a influência da estrutura da cadeia do monômero na compatibilização destas blendas.

As misturas obtidas conforme descrito no procedimento experimental foram avaliadas quanto às suas propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas, além de análises de microscopia eletrônica.

5.2.1 Análise Térmica

A partir da avaliação dos termogramas das blendas foram determinados os valores de cristalinidade e as temperaturas de fusão e cristalização das misturas compatibilizadas e da blenda sem compatibilizante. Os resultados dos ensaios são apresentados na Tabela VIII:

Tabela VIII: Resultados de análises térmicas de blendas de PP/PET 80/20 (massa)

CÓDIGO	I (% MOL)	CRISTALINIDADE fração PP (%)	PP		PET	
			T _m (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)	T _c (°C)
BR	-	53	155	113	246	197
BL 1	0,06	52	157	116	247	NO
BL 2	0,09	55	157	118	246	192
BL 3	0,19	55	158	116	247	195
BL 4	0,30	54	158	116	247	NO
BL 5	0,62	54	158	116	247	NO
BL 6	0,06	54	158	116	245	NO
BL 7	0,09	53	157	115	244	NO
BL 8	0,19	52	158	116	244	NO
BL 9	0,30	55	158	116	245	NO
BL 10	0,72	55	156	116	245	NO

I = Incorporação

NO: Não observada

Não se observou diferença significativa na cristalinidade das misturas contendo ou não agente de compatibilização interfacial. Mesmo com um aumento na funcionalidade dos agentes compatibilizantes, não ocorreu variação da cristalinidade ou da T_c das blendas compatibilizadas. Porém, ao se avaliar a cristalinidade das blendas em comparação ao PP e ao PET puros, verifica-se que a adição de 20 % de PET ao PP provocou um aumento na cristalinidade do PP. Este efeito poderia estar relacionado a um pequeno efeito nucleante que o PET possa ter na cristalização do PP. Este comportamento já foi observado para o nylon em blendas de PP/Ny nos trabalhos de Tedesco.²⁵

Além disso, observou-se que as T_m do PP e do PET praticamente não variaram, mantendo-se entre 156 e 158°C para o PP e entre 244 e 247°C para o PET, nas blendas contendo compatibilizantes. Houve um aumento de 1 a 3°C entre a T_m e de 3 a 5°C entre a T_c ao comparar-se a blenda não compatibilizada e as blendas compatibilizadas. Estas variações de T_c e T_m podem estar relacionadas a um efeito nucleante que o PP modificado

possa ter na cristalização do PP das misturas, onde o uso do agente compatibilizante diminui as partículas de PET dispersas na matriz, aumentando a interação entre as fases. Segundo Pang e seus colaboradores, o aumento da T_c pela compatibilização é evidência de melhoria da interação interfacial. Além disso, o aumento da T_m é relativo ao tamanho dos domínios e também é indicativo de melhoria de interação interfacial.¹¹

Além da cristalinidade, da T_m e da T_c , as análises de DSC das blendas preparadas neste trabalho permitiram avaliar o comportamento das misturas através da observação do perfil dos termogramas, conforme apresentado na Figura 19. Foi possível observar, para algumas das blendas, a presença de dois picos exotérmicos em torno de 197 e 113°C, característicos da cristalização do PET e do PP, respectivamente. O pico em aproximadamente 197°C apresenta uma intensidade pequena em relação ao pico em 113°C devido ao baixo teor de PET misturado ao PP. Além disso foi possível verificar um estreitamento no pico de cristalização do PP nas amostras contendo PP modificado como agente de compatibilização, o que deve estar relacionado a uma maior homogeneidade da cristalização. Este comportamento ratifica a conclusão de que o PP modificado apresenta um efeito nucleante que favorece o mecanismo de cristalização do PP na mistura.

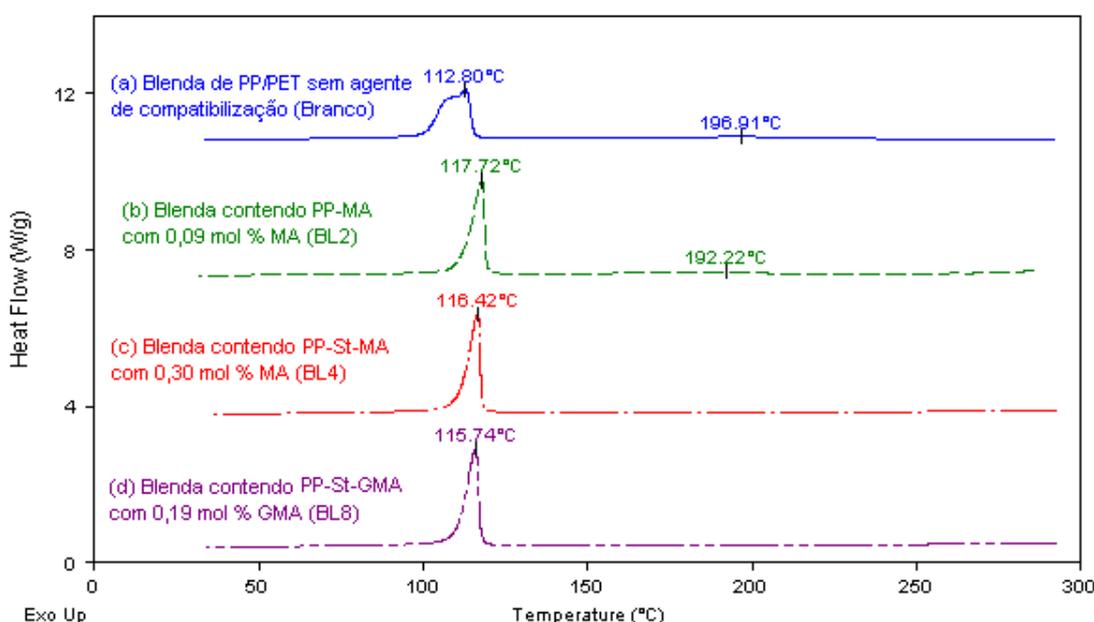


Figura 19: Termograma de resfriamento de blendas de PP/PET sem agente de compatibilização interfacial (Branco) (a); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo PP-MA (0,09 mol % MA - BL 2) (b); PP-St-MA (0,30 mol % MA - BL 4) (c) e PP-St-GMA (0,19 mol % GMA - BL 8) (d).

Para o Branco e a BL2 verificou-se a presença destes dois picos de transição térmica. Para as amostras BL4 e BL8 observou-se apenas uma temperatura de transição, característica do PP.

A presença de duas transições térmicas relacionadas ao PET e ao PP, observadas no Branco e na Blenda 2, indica que o comportamento térmico da mistura está sofrendo influência dos dois materiais e normalmente está relacionada à separação de fases entre os domínios poliméricos. Esta separação de fases é característica de blendas imiscíveis ou parcialmente miscíveis. No caso do Branco, este efeito já era esperado, uma vez que há forte tendência à imiscibilidade entre os polímeros utilizados neste trabalho. Na BL2, porém, o teor e a funcionalidade do agente compatibilizante interfacial podem não ter sido eficientes para promover uma completa miscibilidade entre o PP e o PET na BL2. As análises de microscopia também foram utilizadas para avaliar este comportamento das blendas preparadas e serão discutidas a seguir.

Conforme descrito na Tabela VIII, as amostras BR, BL2, e BL3 apresentaram 2 picos de cristalização e nestes casos, a avaliação das propriedades térmicas leva a crer que o compatibilizante empregado não foi eficiente na melhoria da miscibilidade entre o PP e o PET nestas blendas.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV das misturas poliméricas foram muito importantes para avaliar a morfologia das blendas e a compatibilização entre as fases. Muitos estudos têm sido feitos para estudar os efeitos da morfologia das fases nas propriedades de diversas misturas de polímeros. A morfologia de uma blenda é definida pela concentração dos componentes da mistura, pelas condições de processamento e pela atuação dos agentes compatibilizantes.²⁵ A separação de fases que pode ocorrer devido à baixa miscibilidade dos componentes da mistura pode ser avaliada por microscopia, observando-se que a fase em menor proporção encontra-se dispersa em grandes domínios esféricos, com uma baixa dispersão dentro da matriz, composta pelo polímero presente em maior quantidade. A baixa adesão entre as fases pode ser percebida pela existência de vazios ou buracos nos resultados das análises microscópicas, que ocorrem pela remoção de partículas da matriz

durante a fratura dos corpos de prova. As fotomicrografias das blendas obtidas são apresentadas nas Figuras a seguir:

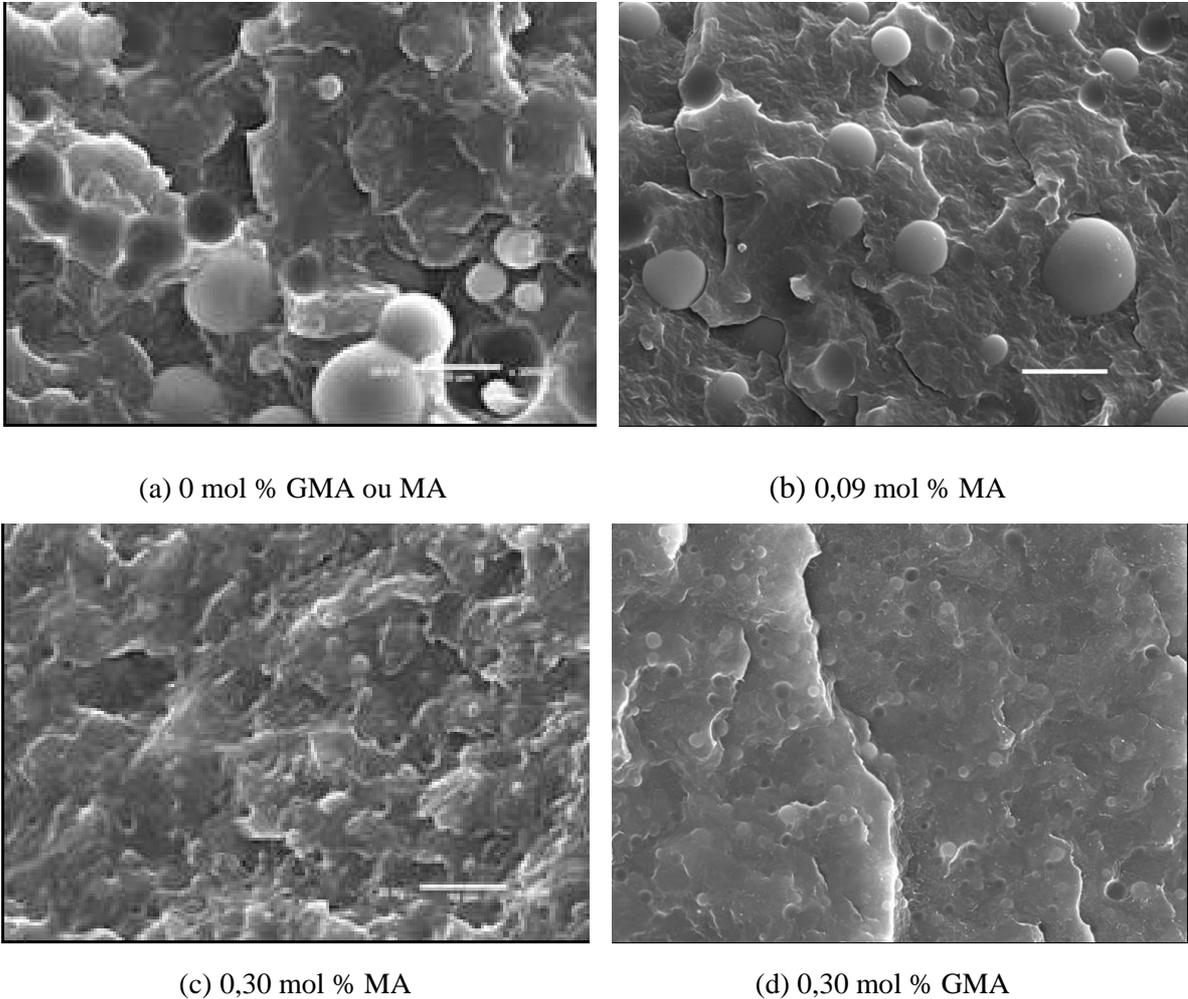
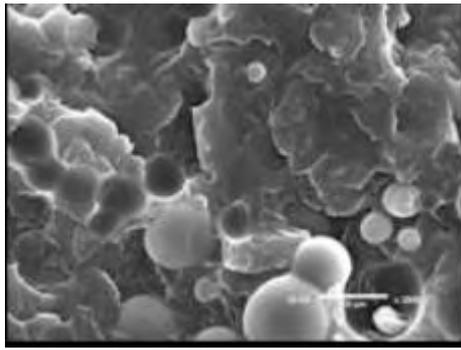
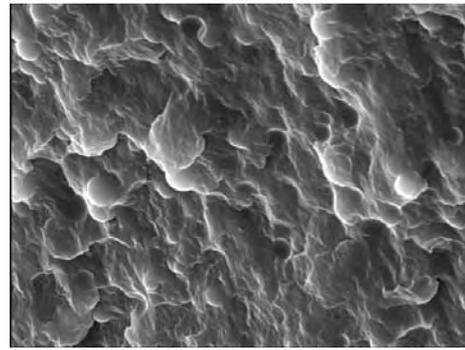


Figura 20: Fotomicrografias de blendas de PP/PET (80/20) (a) sem agente de compatibilização interfacial (Branco); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo (b) PP-MA (BL 2);(c) PP-St-MA (BL 4) e (d) PP-St-GMA (BL 9).Aumento: 2000 x.

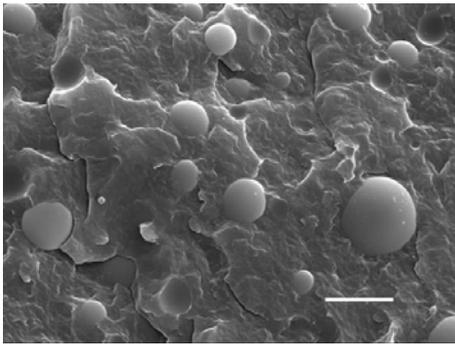
Avaliando-se a Figura 20, observa-se a presença dos vazios gerados pela remoção das partículas da matriz pela baixa adesão interfacial em todas as amostras. Apesar disso, a utilização dos compatibilizantes provocou reduções no tamanho das partículas de PET dispersas na matriz de PP (b, c e d) em relação à mistura sem compatibilização. O teor e o tipo do compatibilizante interfacial utilizado parecem ter influência determinante na morfologia das blendas poliméricas de PP e PET estudadas e serão discutidas a seguir.



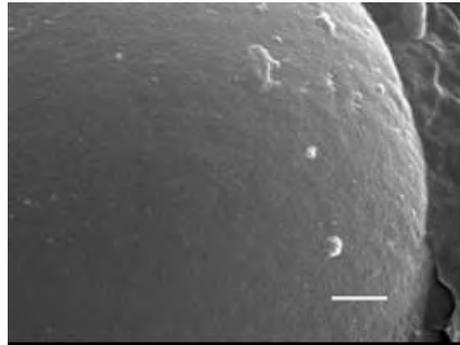
(a) 0 mol % MA



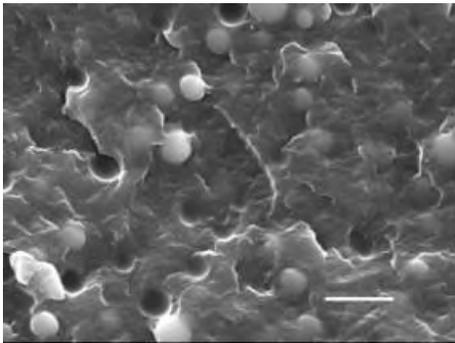
(b) 0,06 mol % MA



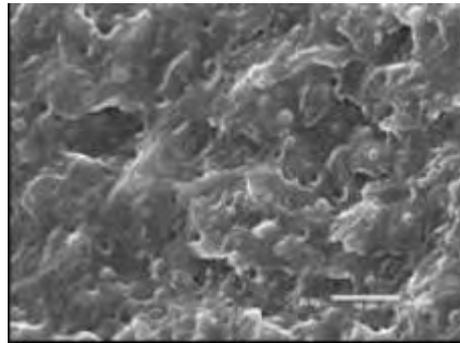
(c) 0,09 mol % MA



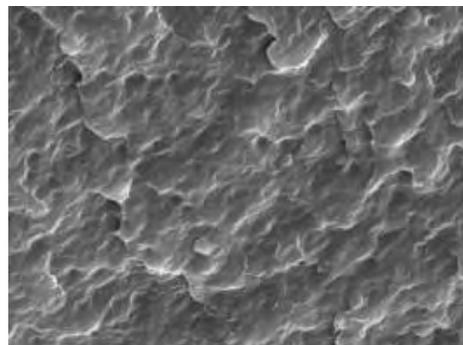
(d) detalhe 0,09 mol % MA



(e) 0,19 mol % MA



(f) 0,30 mol % MA



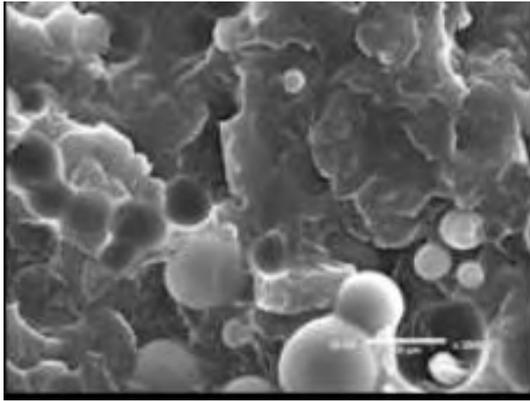
(g) 0,62 mol % MA

Figura 21: Fotomicrografias de blendas de PP/PET (80/20) (a) sem agente de compatibilização interfacial (Branco); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo PP-MA (c, d e e) e PP-St-MA (b, f e g). (d) apresenta o aumento de parte da figura (c) (a, b, c, e, f, g) Aumento: 2000 x, (d) Detalhe aumento: 16000 x.

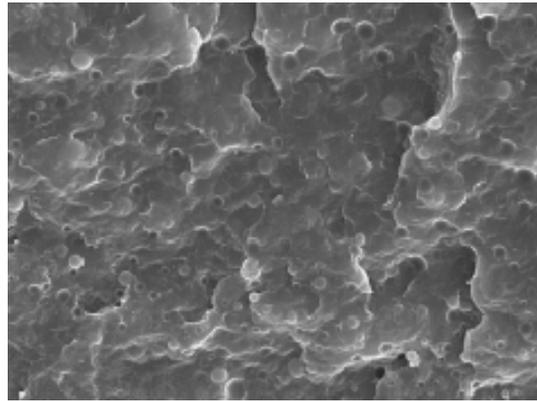
Avaliando-se as fotomicrografias apresentadas na Figura 21, foi possível confirmar que a presença de agentes compatibilizantes de PP modificado com MA aumentou a compatibilidade entre as fases dos polímeros. Comparando-se o Branco (*a*) e as misturas BL1 a BL5 (*b* a *g*) observou-se a significativa redução dos domínios de fase, caracterizando blendas com melhor dispersão. Mesmo em baixos teores, o PP modificado com MA provocou alterações morfológicas na mistura, demonstrando ser um agente eficiente para a compatibilização de blendas de PP/PET (80/20). A observação do detalhe da blenda contendo 0,09 mol % de MA com uma maior ampliação (*d*) permitiu detectar inclusive a presença de partículas de PP aderidas à superfície da partícula do PET.

Ao se observar a fotomicrografia das blendas contendo PP-MA (*b*, *c*, *e*, *f* e *g*) em comparação à blenda de PP/PET sem compatibilizantes (*a*) foi possível verificar também que o uso do agente de compatibilização parece ter provocado uma melhor dispersão das partículas de PET na estrutura da matriz de PP.

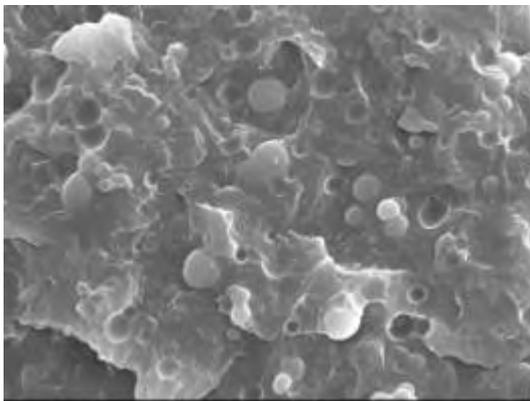
Por outro lado, ao se analisar as fotomicrografias foi possível observar que ao se adicionar teores maiores do que 0,19 mol % de MA ocorreu uma sensível redução dos tamanhos das partículas de PET dispersas na matriz de PP. Estes resultados ratificam as análises térmicas destas misturas, pois as amostras contendo 0,09 e 0,19 mol % de MA (*c*, *d* e *e*) apresentaram ainda um pequeno pico de cristalização do PET, caracterizando os sistemas parcialmente miscíveis ou imiscíveis. Mesmo assim, com o aumento do teor de MA houve redução do diâmetro das partículas de PET. Assim, a análise de MEV permitiu concluir que o aumento do teor de MA incorporado ao PP modificado promoveu a maior eficiência deste material como agente de compatibilização. Esta observação confirma as conclusões de Fritz e seus colaboradores em seu estudo de blendas de PP/Ny, de que o teor de MA incorporado ao PP define o número de ligações com os grupamentos amino.³⁴



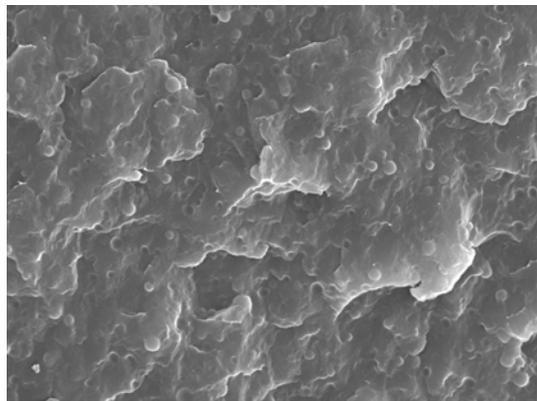
(a) 0 mol % GMA



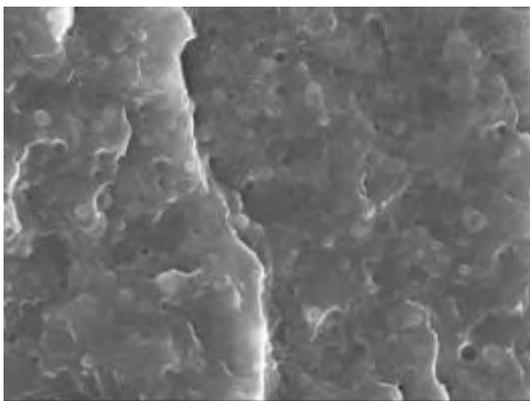
(b) 0,06 mol % GMA



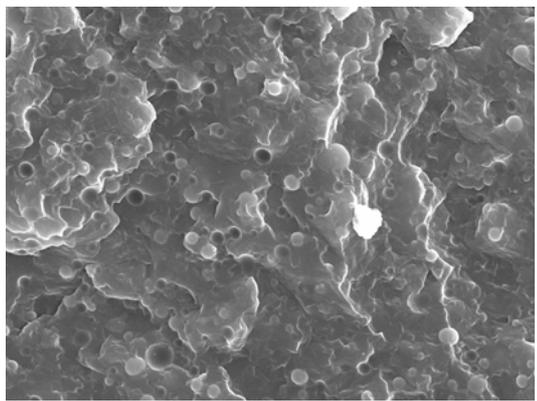
(c) 0,09 mol % GMA



(d) 0,19 mol % GMA



(e) 0,30 mol % GMA



(f) 0,72 mol % GMA

Figura 22: Fotomicrografias de blendas de PP/PET (80/20) (a) sem agente de compatibilização interfacial (Branco); e contendo em sua composição agentes compatibilizantes do tipo PP-GMA (b e c) e PP-St-GMA (d, e e f). Aumento: 2000 x.

A avaliação das blendas de PP/PET contendo agentes compatibilizantes de PP modificado com GMA apresentou resultados semelhantes aos observados para as blendas contendo PP-MA.

A Figura 22 permitiu observar que os agentes de compatibilização de PP modificado com GMA também atuaram satisfatoriamente na melhoria da interação interfacial, mesmo em amostras com baixo teor de GMA. Observou-se significativa redução dos domínios de fase nas amostras contendo agentes compatibilizantes interfaciais compostos de PP-GMA, o que foi confirmado pelas fotomicrografias.

Além disso, quanto maior o teor de GMA no PP-GMA usado como agente de compatibilização interfacial, menores as partículas de PET dispersas na fase contínua de PP. Desta forma, o aumento do teor de GMA presente no agente compatibilizante parece garantir a maior eficiência ao PP-GMA em blendas de PP/PET (80/20). Este efeito já havia sido observado na aplicação do PP-GMA como compatibilizante em blendas PP/nylon por Tedesco²⁵ e Zhang⁴⁸.

Comparando-se as Figuras 21 e 22, observou-se menor tamanho das partículas de PET dispersas na matriz de PP ao utilizar-se o PP-GMA como agente compatibilizante do que quando foi utilizado PP-MA. A maior efetividade do PP-GMA na compatibilização é relacionada à presença do grupamento epoxi na cadeia do monômero. Este grupo permite a reação com os grupamentos terminais hidroxílicos e carboxílicos do PET. Assim, há maior facilidade do PP-GMA atuar na interface entre as fases da mistura PP/PET do que o PP-MA.¹⁶

Observou-se que as blendas PP/PET têm comportamento de sistema incompatível. Segundo Marcincin, o uso dos compatibilizantes aumenta a viscosidade, transformando o sistema em uma mistura “pseudocompatível”. A modificação controlada favorece a redução da viscosidade do PET e aumenta a viscosidade da camada interfacial, melhorando a miscibilidade dos componentes.⁵³

5.2.3 Propriedades Mecânicas

Nos ensaios realizados neste trabalho avaliou-se a força aplicada (tensão σ) a uma amostra alongada a uma taxa constante, assim como a deformação (ϵ) a que foi submetido o corpo de prova durante o estiramento. Foram avaliadas as medidas de tensão na ruptura (σ_R) e de alongamento na ruptura (ϵ_R) dos corpos de prova das blendas de PP/PET contendo ou não agentes compatibilizantes interfaciais. As amostras foram preparadas e os corpos de prova analisados quanto às suas propriedades mecânicas em uma máquina de ensaios, conforme descrito na metodologia experimental. A Figura abaixo apresenta o gráfico de tensão *versus* deformação característico das amostras analisadas:

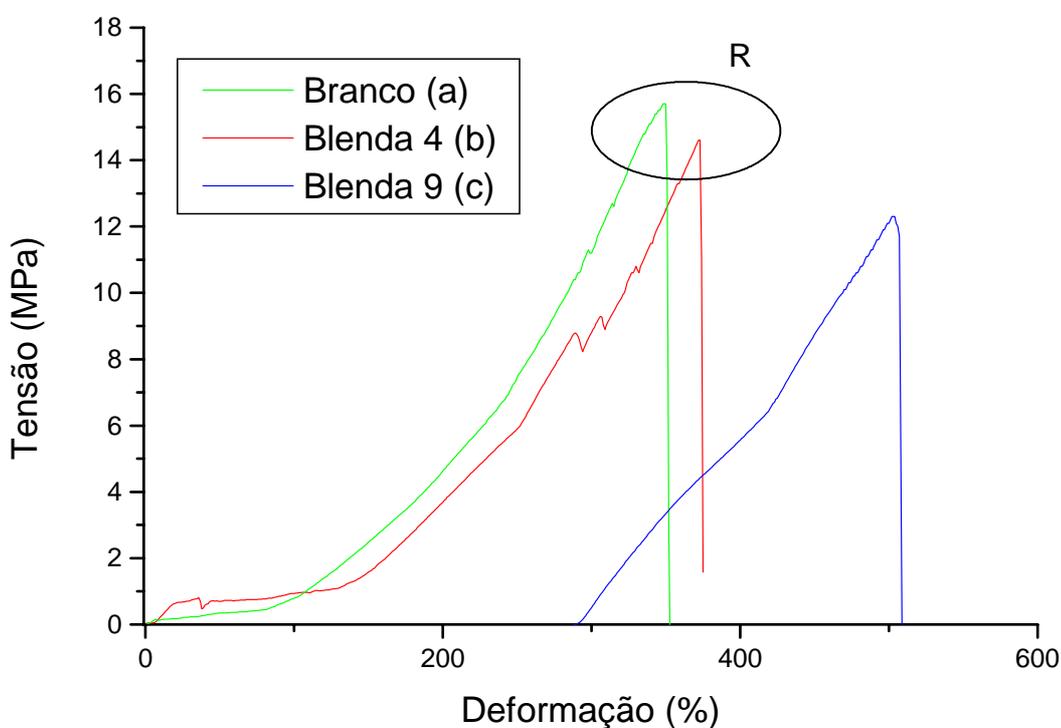


Figura 23: Gráfico de tensão versus deformação para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a) e para as blendas de PP/PET contendo PP-St-MA (b) e PP-St-GMA (c) com 0,30 % de MA e GMA, respectivamente.

O gráfico apresentado na Figura 23 é característico de materiais com baixa alongação alcançando-se uma alta tensão na ruptura. No ponto R, o corpo de prova se rompe, e neste ponto são definidas a resistência máxima à tração (σ_R) e a alongação na ruptura (ϵ_R).

Os resultados da avaliação das propriedades mecânicas das amostras conforme o procedimento descrito neste trabalho são apresentados na Tabela IX:

Tabela IX: Resultados de propriedades mecânicas de blendas de PP/PET.

CÓDIGO	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)
PP partida	24,14 ± 2,12	6,60 ± 1,53
PET partida	23,90 ± 4,10	2,52 ± 1,12
BR	15,13 ± 2,12	2,98 ± 0,54
BL 1	16,80 ± 1,44	2,60 ± 0,20
BL 2	17,23 ± 3,17	2,65 ± 0,50
BL 3	NR	NR
BL 4	18,58 ± 1,19	3,45 ± 0,32
BL 5	NR	NR
BL 6	16,90 ± 1,36	2,55 ± 0,25
BL 7	16,61 ± 1,68	2,80 ± 0,36
BL 8	13,84 ± 0,21	1,20 ± 0,10
BL 9	18,84 ± 0,74	2,90 ± 0,30
BL 10	18,27 ± 1,77	3,05 ± 0,30

σ_R : tensão no ponto de ruptura; ϵ_R : deformação no ponto de ruptura.

NR - Não foi possível realizar os ensaios para as amostras das blendas BL3 e BL5 por escassez de material.

A presença de agentes compatibilizantes interfaciais nas blendas de PP/PET provocou uma leve tendência ao aumento da tensão na ruptura do material. O aumento do teor de monômero incorporado ao PP utilizado como agente compatibilizante parece ter promovido também uma tendência ao acréscimo da tensão da ruptura das blendas analisadas. Apesar disso, as diferenças entre os resultados podem ser oriundas do erro experimental da análise.

Assim, apesar da adição de agentes compatibilizantes dos tipos PP-MA ou PP-GMA ter provocado pequenas alterações no comportamento térmico e na morfologia das blendas, ocorreu apenas uma leve tendência ao aumento das propriedades mecânicas dos produtos compatibilizados. Este comportamento pode indicar que a quantidade de agentes compatibilizantes (10 % em massa do total da mistura) ou sua funcionalização não tenham sido suficientes para compatibilizar completamente a mistura de PP e PET (80/20). Mesmo assim, a aplicação dos agentes compatibilizantes melhorou a adesão interfacial, resultando em melhoria da morfologia das blendas.

Segundo Jannerfeldt, a presença de MA não reagido no PP-MA pode diminuir as propriedades mecânicas de blendas de PP/Ny-6 compatibilizadas com este material, além de bloquear os grupamentos amina reativos do nylon.³³ Este comportamento pode estar ocorrendo também no sistema estudado neste trabalho. Neste caso, altos teores de MA ou GMA não reagidos presentes nos agentes compatibilizantes podem ter afetado as propriedades mecânicas, não permitindo que as misturas apresentassem um desempenho superior.

5.2.4 Ensaios Dinâmico-Mecânicos (DMTA)

Em testes dinâmico-mecânicos é avaliado o comportamento do polímero submetido a uma tensão senoidal, obtendo-se informações sobre o comportamento viscoelástico do material. A tensão é dada pela Equação 8:

$$\sigma(t) = \sigma_o e^{i\omega t} \quad \text{Equação 8}$$

onde: $\sigma(t)$ = tensão em função do tempo; ω = frequência; σ_o = amplitude da tensão e $e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t)$.

A deformação oscila com a mesma frequência, mas fora de fase com a tensão, devido à viscoelasticidade do material. Ela poderá ser representada pela Equação 9:

$$\gamma(t) = \gamma_o e^{i(\omega t + \delta)} \quad \text{Equação 9}$$

onde: $\gamma(t)$ = deformação em função do tempo; γ_o = amplitude da deformação e δ = ângulo de fase.

A relação entre a tensão e a deformação é chamada de módulo complexo de tração [$E^* = \sigma(t)/\gamma(t)$], e tem dois componentes. Os componentes do módulo complexo de tração são o módulo de armazenamento ($E' = (\sigma_o/\gamma_o) \cos \delta$) e o módulo de perda ($E'' = (\sigma_o/\gamma_o) \sin \delta$). O módulo de armazenamento está associado à contribuição elástica do material e ao armazenamento de energia em cada ciclo, enquanto o módulo de perda está relacionado à contribuição viscosa do polímero e, portanto, à dissipação de energia entre estes dois

módulos. O ângulo de fase ($\tan \delta$) é definido pela razão entre estes dois módulos e mede o fator de dissipação ou coeficiente de amortecimento, ou seja, avalia a facilidade com que deverá ocorrer a deformação do material.

As análises dinâmico-mecânicas das blendas preparadas resultaram em gráficos relacionando E' , E'' e $\tan \delta$ e o intervalo de temperatura a que foram submetidas as amostras, conforme apresentado nas Figuras a seguir:

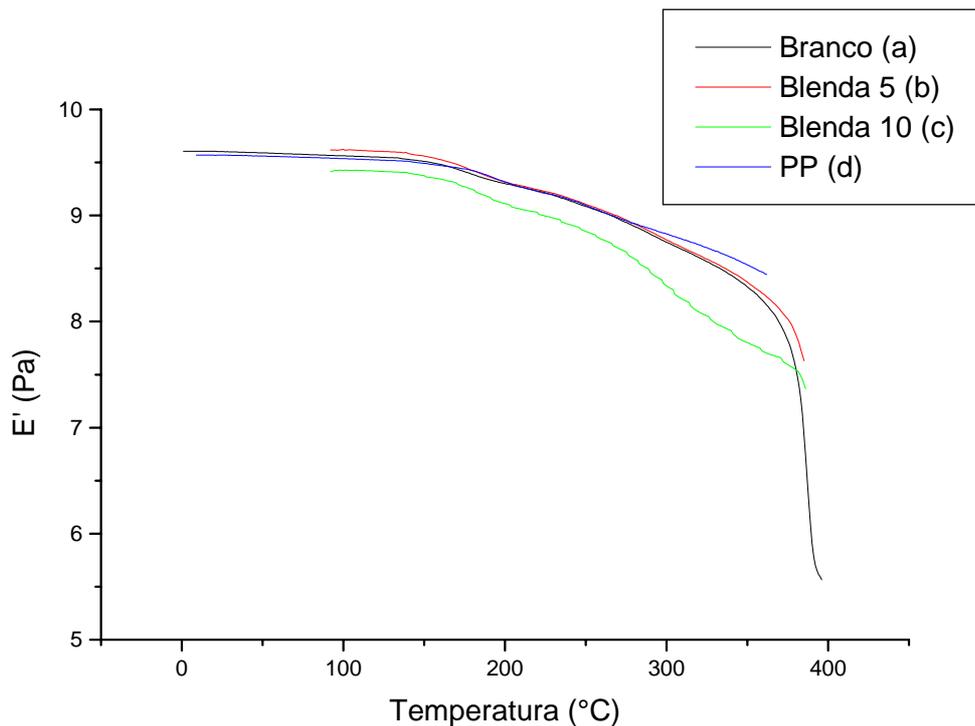


Figura 24: Gráfico relacionando E' versus o **intervalo de temperatura** para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a), para as blendas de PP/PET contendo PP-St-MA com 0,62 % de MA (b) e PP-St-GMA com 0,72 % de GMA (c) e para o PP puro (d).

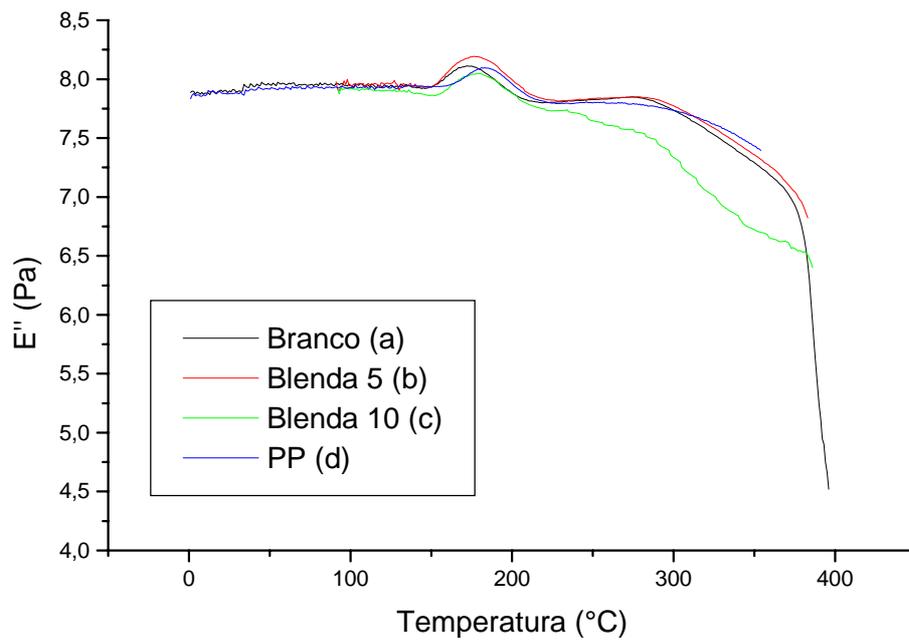


Figura 25: Gráfico relacionando E'' versus o intervalo de temperatura para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a), para as blendas de PP/PET contendo PP-St-MA com 0,62 % de MA (b) e PP-St-GMA com 0,72 % de GMA (c) e para o PP puro (d).

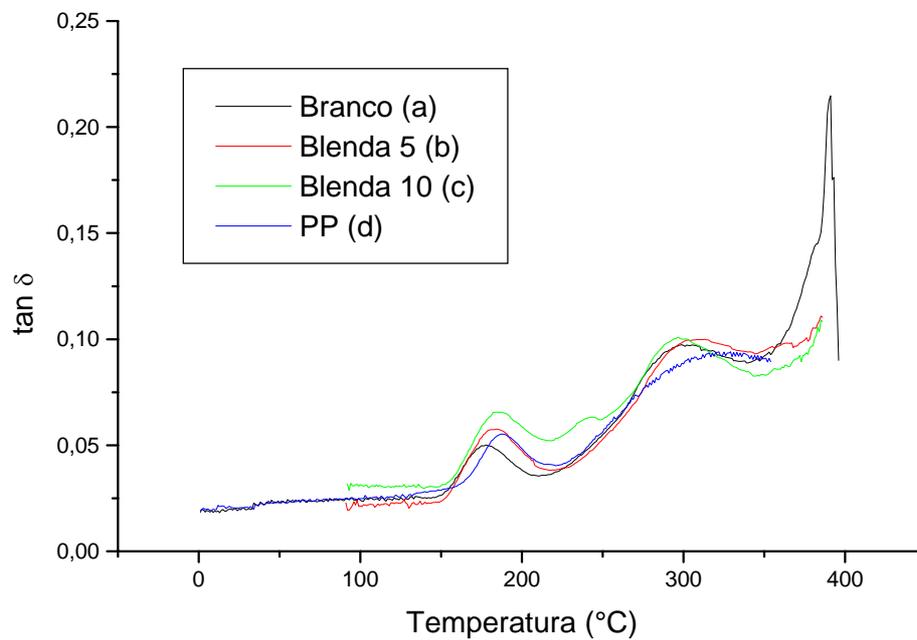


Figura 26: Gráfico relacionando $\tan \delta$ versus o intervalo de temperatura para a blenda de PP/PET sem agente de compatibilização (a), para as blendas de PP/PET contendo PP-St-MA com 0,62 % de MA (b) e PP-St-GMA com 0,72 % de GMA (c) e para o PP puro (d).

Avaliando os resultados obtidos nos ensaios dinâmico-mecânicos das blendas produzidas neste trabalho se observou apenas uma leve alteração nas transições da Blenda 10, contendo agente compatibilizante do tipo PP-GMA com maior teor de GMA. Esta amostra apresentou leve redução dos módulos de perda e armazenamento e o surgimento de um pico no gráfico de $\tan \delta$ que não pode ser relacionado às transições características do PP, podendo indicar uma melhoria da interação entre os polímeros da mistura. Não foi possível determinar as propriedades do PET puro, uma vez que é muito difícil obter corpos de prova adequados deste material para as análises de DMTA. Para as demais amostras não se observou variação significativa destas propriedades. Portanto, não foi possível observar influência significativa do uso de agentes de compatibilização no comportamento viscoelástico das misturas de PP/PET (80/20). Além disso, verificou-se que não houve alteração do comportamento viscoelástico das blendas que possa ser relacionada ao tipo de agente compatibilizante interfacial ou à diferença de teor de monômero presente no PP modificado empregado.

Estes resultados concordam com a avaliação das propriedades mecânicas, levando a crer que os compatibilizantes utilizados (PP-MA ou PP-GMA) com suas funcionalidades de monômero características não provocaram variação significativa do comportamento viscoelástico das blendas.

6 CONCLUSÕES

Foi possível obter PP modificado com GMA ou MA contendo teores variáveis de monômero incorporado à cadeia polimérica através de reações em estado fundido em câmara de mistura ou extrusora.

A avaliação da influência da temperatura, velocidade de rotação e teores de GMA e DCP na incorporação do monômero ao PP em câmara de mistura permitiu concluir que os efeitos mais significativos foram interações entre duas (GMA e DCP) e três variáveis (T, v, GMA e T, v e DCP). Foi possível observar que o uso de altos teores combinados de GMA e DCP, assim como o aumento da temperatura e da velocidade de rotação favoreceram a incorporação do monômero. Testes complementares confirmaram que o aumento dos teores de DCP e GMA acarreta acréscimo da incorporação de monômero ao PP. Observaram-se baixas taxas de conversão do GMA nas reações, e este efeito foi relacionado à alta viscosidade do meio.

Foi avaliada também a influência da temperatura, velocidade de rotação e dos teores de GMA e DCP no índice de fluidez dos polímeros modificados em câmara de mistura. Os resultados levaram à conclusão de que o aumento da velocidade e do teor de GMA, assim como a redução da temperatura, ocasionaram aumento do IF das amostras. Além destes efeitos, muitas interações de 2^a e 3^a ordem foram significativas ocasionando alta degradação da cadeia de polímero. Observou-se que, muitas vezes, os mesmos efeitos que produziram aumento da incorporação do monômero também favoreceram a degradação do PP, aumentando seu índice de fluidez.

Foi possível concluir que para obter PP-GMA com máxima incorporação e baixa incidência de degradação é adequado utilizar baixas velocidades de rotação com pouca influência da temperatura dentro do intervalo estudado. Os teores de GMA e DCP a serem utilizados podem ser variados dentro da necessidade da aplicação, mas não devem alcançar concentrações muito elevadas porque apesar de favorecerem a incorporação, aumentam a quebra de cadeia.

As reações de modificação de PP com GMA em extrusora demonstraram que o polímero sofreu menor degradação do que no processamento em câmara de mistura, provavelmente devido a reações de reticulação do PP por abertura do anel epóxi.

A incorporação do GMA em extrusora também foi menor do que em câmara de mistura, provavelmente pelo menor tempo de residência da mistura no equipamento. O aumento do teor de monômero também aumentou a efetividade da reação de graftização.

A avaliação do uso de estireno como segundo monômero na reação de graftização permitiu concluir que a incorporação teve aumento significativo, que pode estar relacionado a um mecanismo de competição de reatividade entre os monômeros. A menor degradação de cadeia observada nas reações em presença do St pôde ser relacionada à liga dupla conjugada presente na estrutura deste monômero, com maior reatividade com os macro-radicais, resultando em um radical estirênico mais estável.

Ao estudar a modificação de PP com MA em extrusora, verificou-se que aumento do teor de MA provocava aumento da incorporação, assim como da degradação do polímero. O aumento do teor de peróxido também pode ter promovido maior incorporação do MA. A presença de estireno como segundo monômero também favoreceu a incorporação do MA e a redução da degradação do PP, levando a crer que estes efeitos são relacionados à formação de um complexo de transferência de cadeia entre os dois monômeros.

Foi possível observar que a incorporação e a conversão de MA foram maiores do que de GMA. Este comportamento pode estar relacionado à alta reatividade do GMA e à ocorrência de reações secundárias, como por exemplo, a homopolimerização do monômero.

Foi possível obter blendas de PP/PET (80/20 m/m) utilizando os polímeros modificados com MA e GMA em extrusora como agentes de compatibilização interfacial (8 % massa do total da mistura). A avaliação das blendas por microscopia permitiu observar que o uso de PP-MA e PP-GMA como agentes compatibilizantes reduziu o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa de PET na matriz de

PP. Este comportamento foi relacionado à maior adesão interfacial e compatibilidade entre as fases, o que foi ratificado pelos ensaios de análise térmica, onde o aumento da compatibilidade entre fases é caracterizado pelo aparecimento de apenas um pico de cristalização.

A análise por MEV das amostras das blendas também permitiu verificar que o aumento dos teores de MA ou GMA presentes no agente de compatibilização interfacial favoreceu a redução dos domínios de fase. A comparação entre os compatibilizantes do tipo PP-MA e PP-GMA permitiu concluir que o PP-GMA atuou com maior eficiência na compatibilização de blendas de PP/PET. A maior efetividade do PP-GMA pode estar relacionada à sua estrutura, onde a presença do grupo epóxi permite a reação do PP modificado tanto com os grupamentos terminais hidroxílicos como com os carboxílicos do PET.

Apesar da observação de pequenas alterações morfológicas e térmicas, houve apenas uma leve tendência ao aumento das propriedades mecânicas dos produtos compatibilizados, podendo ser necessário utilizar agentes compatibilizantes com maior funcionalidade ou em maior quantidade para melhoria significativa destas propriedades.

A análise das propriedades dinâmico-mecânicas das blendas obtidas permitiu concluir que o uso dos agentes de compatibilização de PP-MA ou PP-GMA conforme as condições definidas neste trabalho não foi suficiente para alterar significativamente o comportamento viscoelástico das misturas. Além disso, não houve variação do comportamento viscoelástico que possa estar relacionada ao tipo de estrutura do agente compatibilizante interfacial empregado.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Naqvi, M. K.; Choudhary, M. S.; *J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1996, **C36** (3), 601-629.
2. Paul, D. R.; Newman, S. M.; Polymer Blends – vol. 1, 1978, p. 3-19; Academic Press: New York, 1978.
3. Koning, C.; Van Duin, M.; Pagboulle, C.; *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 707-757.
4. Galli, P.; Haylock, J. C.; Denicola, A.; *Macromol. Symp.* 1995, **100**, 95-100.
5. Paul, D. R.; Newman, S. M.; Polymer Blends – vol. 2, 1978, p. 36, 319-368; Academic Press: New York, 1978.
6. Kryszewski, M.; et al.; Polymer Blends: Processing, morphology and properties – vol. 2, p. 41-56; Plenum Press: New York, 1982.
7. Liu, N. C.; Xie, H. Q.; Baker, W. E.; *Polymer* 1993, **34** (22), 4680-4687.
8. Chen, C. C.; White, J. L.; *Polymer Engineering and Science* 1993, **33** (14), 923-930.
9. Borsig, E.; *J.M.S. – Pure Appl. Chem.* 1999, **A36** (11), 1699-1715.
10. Sun, Y. -J.; Hu, G. H.; Lambla, M.; *Die Angew. Makromol. Chem.* 1995, **229** (3982), 1-13.
11. Pang, Y. X.; et al.; *Polymer* 2000, **41**, 357-365.
12. Lu, B.; Chung, T. C.; *Macromolecules* 1999, **32**, 2525-2533.
13. Sun, Y. -J.; Hu, G. H.; Lambla, M.; *Journal of Applied Polymer Science* 1995, **57**, 1043-1054.

14. Wong, B.; Baker, E.; *Polymer* 1997, **38** (11), 2781-2789.
15. Gallucci, R.; Going, R.C.; *Journal of Applied Polymer Science* 1982, **27**, 425-427.
16. Pietrasanta, Y.; et al.; *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 142-149.
17. Vercelino, R. M.; et al.; *Ensaio para avaliação de embalagens plásticas rígidas*; CETEA; Gov. do Estado de SP; Secretaria da Agricultura e Abastecimento; Instituto de Tecnologia de Alimentos, p.9-10, 15-16, CETEA/ITAL: Campinas.
18. Dimitrova, T. L.; et al.; *Polymer* 2000, **41**, 4817-4824.
19. Utracki, L. A.; *Polymer Engineering and Science* 1995, **35** (1), 2-16.
20. Aji, A.; Utracki, L. A.; *Polymer Eng. and Science* 1996, **36** (12), 1574-1585.
21. Agnelli, J. A.; “Apostila e Notas de Aula” em *Tecnologia de Polímeros* 1998, 152-153, 158-170.
22. DeMeuse, M.; *Polymers for advances technologies* 1994, (6), 76-82.
23. Domininghaus, H.; *International Polymer Science and Technology* 1992, **19** (8), T/7-T14.
24. Witt, W.; *Kunststoffe German Plastics* 1984, **74** (10), 35-37.
25. Tedesco, A.; Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção de título de Mestre em Química, Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6, 2001.
26. Fox, D. W.; Allen, R. B.; “Compatibility” em *Encyclopedia of polymer science and engineering*; John-Wiley & Sons; Nova Iorque, 1985; 2ª edição, **3**, 760.

27. Xanthos, M.; *Polymer Eng. and Science* 1988, **28** (21), 1392-1399.
28. Xanthos, M.; Dagli, S. S.; *Polymer Eng. and Science* 1991, **31** (13), 929-935.
29. Xie, W.; et al.; *Thermochimica Acta* 2001, **367-368**, 135-142.
30. Holsti-Miettinen, R.; Seppälä, J.; *Polymer Eng. and Science* 1992, **32** (13), 868-877.
31. Feng, H.; et al.; *Polymer* 1998, **39** (10), 1787-1792.
32. Braun, D.; Fischer, M.; Hellmann, G. P.; *Polymer* 1996, **37** (17), 3871-3877.
33. Jannerfeldt, G.; Boogh, L.; Manson, J.-A.E.; *J. Polym. Sci.: Part B* 1999, **37**, 2069-2077.
34. Fritz, H. -G.; Cai, Q.; Bölz, U.; *Kunststoffe German Plastics* 1993, **83** (6), 8-10.
35. Ohlsson, B.; Hassander, H.; Törnell, B; *Polymer* 1998, **39** (20), 4715-4721.
36. Yao, L.; Beatty, C.; *ANTEC'97, Alloys and Blends Division; Compatibilization; 244*; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997.
37. Yao, L.; Beatty, C.; *ANTEC'97, Alloys and Blends Division; Compatibilization; 242*; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997.
38. Manning, S. C.; Moore, R. B.; *ANTEC'97, Polymer Modifiers and Additives Division, Polyolefins I – Polypropylene, 595*; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997.
39. Vogl, O.; Hrdlovic, P.; *Prog. Polym. Sci.* 1999, **24**, 777-791.
40. Tselios, Ch.; et al.; *Polymer* 1998, **39** (26), 6807-6817.
41. Xiaomin, Z.; et al.; *Polymer* 1997, **38** (24), 5905-5912.

42. Dagli, S. S.; Xanthos, M.; Biesenberger, J. A.; *Polym. Eng. Sci.* 1994, **34** (23), 1720-1730.
43. Prut, E. V.; Zelenetskii, A. N.; *Russian Chemical Reviews* 2001, **70** (1), 65-79.
44. Hettema, R.; Van Tol, J.; Janssen, P. B. M.; *Polymer Eng. and Science* 1999, **39** (9), 1628-1633.
45. Markham, R. L.; *Advances in Polymer Technology* 1990, **10** (3), 231-236.
46. Cartier, H.; Hu, G. -H.; *Polymer Eng. and Science* 1999, **39** (6), 996-1013.
47. Wong, S. -C.; Mai, Y. -W.; Ye, L.; *ANTEC'97, Alloys and Blends Division, Characterization*, 493; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997.
48. Zhang, X.; et al.; *Macromol. Rapid Commun.* 1999, **20** (9), 459-462.
49. Zhang, X; Yin, J.; *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199** (12), 2631-2634.
50. Andreopoulos, A. G.; Tarantili, P. A.; Anastassakis, P.; *J. M. S. – Pure Appl. Chem.* 1999, **A36** (9), 1113-1122.
51. McLoughlin, K. M.; et al.; *ANTEC'97, Polymer Modifiers and Additives Division, Polyolefins I – Polypropylene*, 733; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997.
52. Sánchez-Valdes, S.; et al.; *ANTEC'97, Alloys and Blends Division, Characterization*, 67; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997.
53. Marcincin, A.; et al.; *1st International Conference on Polymer Modification Degradation and Stabilisation*, Palermo, Italy, 2000, *Processing and Melt Stabilisation*, 3.
54. Kim, C.-H.; et al.; *Polymer* 2001, **42**, 5135-5142.
55. Ruggeri, G.; et al.; *Polym. Networks Blends* 1992, **2** (3), 167-171.

56. Perera, R.; Rosales, C.; Raso, M. I.; *ANTEC'97, General Poster Session*, 713; Society of Plastics Engineers: Toronto, 1997.
57. Xiaomin, Z.; Zhihui, Y.; Jinghua, Y.; *Intern. J. Polymeric Mater.* 1996, (33), 167-175.
58. Jois, Y. H. R.; Bronk, J. M.; *Polymer* 1996, **37** (19), 4345-4356.
59. Simielli, E. R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 1993, **3** (1), 45-49.
60. Frank, J.; Simon, F.; Schmitt, F. -J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, **1**, 3865-3869.
61. Silverstein, R. M.; et al.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed., p. 103, 104, 118-120; John Wiley e Sons, Inc.: New York, 1991.
62. Nachtigall, S. M.B.; Baumhardt Neto, R.; Mauler, R. S.; *Polymer Eng. and Science* 1999, **39** (4), 630.
63. Hunter, J.S. "Design and analysis of experiments"; in Juran's Quality Control Handbook, Juran, J. M.; Gryna, F. M., Eds., McGraw-Hill, Inc., New York, 4^a ed.
64. StatSoft - Eletronic Textbook, 1984-1998, <http://www.statsoftinc.com>.