

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**FUNCIONALIZAÇÃO DO COPOLÍMERO EM  
BLOCO ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO  
(SBS) E SUA UTILIZAÇÃO EM MISTURAS COM  
NYLON 6**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cristina Dias Cordella

Porto Alegre

2000

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

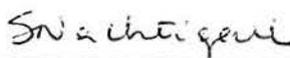
A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **Funcionalização do copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno (SBS) e sua utilização em misturas com nylon 6**, elaborada por Cristina Dias Cordella, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:



---

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira



---

Prof. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall



---

Prof. Dra. Isabel Cristina Tessaro

## Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Nilo Sérgio Cardozo Medeiros, pela valiosa orientação deste trabalho e pelo grande apoio e amizade sempre demonstrados.
- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela grande co-orientação e disposição sempre demonstrados.
- À Carlota Helena Fialho Maurano, pelo treinamento no Haake e pelas valiosas discussões e sugestões e ajuda na parte experimental.
- À Adriana Vollmer, pelo treinamento no equipamento de Infravermelho.
- À Maria Patrícia Muñoz Peñaloza, pela ajuda nas análises de Infravermelho e suas valiosas sugestões.
- À Adriana Tedesco e Laura Berasain Gonella, pelo treinamento e pela indispensável ajuda na parte experimental e nos testes na Máquina universal de ensaios.
- Ao Odoaldo Rochfort Neto, pelo treinamento e ajuda nas análises de DSC.
- À Míriam e à Francis, do Centro de Microscopia, pela realização das análises de SEM.
- Aos professores membros da banca examinadora: Dr. Carlos Arthur Ferreira, Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall e Dra Isabel Cristina Tessaro, por sua atenção, disposição e contribuição.
- Ao Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto, pela ajuda na utilização do Planejamento Fatorial.
- Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pela colaboração nos ensaios mecânicos.
- À Prof. Dra. Carla Caten, pela colaboração no Planejamento de Experimentos.
- A todos os colegas do Laboratório K-212, pelo apoio.
- Aos meus amigos Adriana Tedesco, Afonso Henrique de Oliveira Félix, Bianca Hartwig Seyffert, Clauren Moura Martins, Cristina Stein Hoff, Eduardo Gaspar Franzen Ferreira, Flávia Molardi de Filippis, Karina Moita de Almeida, Laura Berasain Gonella, Leandro Porto Lusa, Luciano André Farina, Maria Fernanda de Laquila Tartoni, Odoaldo Rochfort Neto, Roger Godolphin e demais colegas do

Mestrado, pela amizade, apoio e incentivo, muito importantes durante todo este período.

- À minha família, pela grande dedicação, incentivo, confiança e amor durante todo esse período.
- À De Millus S.A, pela doação do nylon 6.
- À Petroflex Ind. & Com. Ltda, pela doação do SBS.
- À Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.
- Ao PADCT, FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.
- À OPP Petroquímica, pelo grande apoio e incentivo.

## Trabalhos apresentados em Congresso

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados em:

- 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia/1999. Apresentação do trabalho: “Estudo do comportamento do SBS-g-AM como agente compatibilizante em blendas com nylon-6”;
- 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia/1999. Apresentação do trabalho: “Modificação química do estireno-butadieno-estireno (SBS) com glicidil metacrilato”.

## Lista de abreviaturas e símbolos

- <sup>1</sup>H-NMR: Ressonância magnética nuclear de próton.
- ABS: Terpolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno.
- AMP: 3-amino-1-propanol.
- B215: Antioxidante, procedência Ciba, constituído por Irganox 1010 e Irgafós 168 (1:2).
- DCP: Peróxido de dicumila.
- DSC: Calorimetria diferencial de varredura.
- EPDM: Copolímero de etileno-propileno-dieno.
- EPR: Copolímero de etileno-propileno.
- EPR-g-MA: Copolímero de etileno-propileno modificado com anidrido maleico.
- FTIR: Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier.
- GMA: Metacrilato de glicidila.
- HIPS: Poliestireno de alto impacto.
- LLDPE: Polietileno linear de baixa densidade.
- MA: Anidrido maleico.
- Mn: Peso molecular médio numeral.
- Mw: Peso molecular médio ponderal.
- N6: Nylon 6.
- PA: Poliamida.
- PC: Policarbonato.
- PE-g-MA: Polietileno modificado com anidrido maleico.
- PET: Poli(tereftalato de etileno).
- PP: Polipropileno.

PP-g-MA: Polipropileno modificado com anidrido maleico.

PP-g-N6: Polipropileno graftizado com nylon 6.

PPO: Poli(óxido de dimetilfenileno).

PS: Poliestireno.

SAN: Poli(estireno-acrilonitrila).

SBR: Copolímero de estireno-butadieno.

SBS: Copolímero de estireno-butadieno-estireno.

SBS-g-GMA: Copolímero de estireno-butadieno-estireno modificado com metacrilato de glicidila.

SBS-g-MA: Copolímero de estireno-butadieno-estireno modificado com anidrido maleico.

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

SEBS-g-MA: Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno modificado com anidrido maleico.

SEM: Microscopia eletrônica de varredura.

SEP: Copolímero de estireno-etileno-propileno.

SIS: Copolímero de estireno-isopreno-estireno.

T: Temperatura.

$T_c$ : Temperatura de cristalização.

$T_g$ : Temperatura de transição vítrea.

THF: Tetrahidrofurano.

$T_m$ : Temperatura de fusão.

$X_c$ : Grau de cristalinidade.

$\Delta G_M$ : Energia livre de Gibbs de mistura.

$\Delta H_c$ : Calor de cristalização.

$\Delta H_m$ : Calor de fusão.

$\Delta H_M$ : Entalpia de mistura.

$\Delta H_m^\circ$ : Calor de fusão do nylon 6 puro 100% cristalino.

$\Delta S_M$ : Entropia de mistura.

# Resumo

Neste trabalho foi realizado um estudo da modificação química do copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno com metacrilato de glicidila através de reação radicalar, utilizando-se peróxido de dicumila como iniciador. Foram também realizadas reações de funcionalização utilizando anidrido maleico como agente de funcionalização. As reações foram realizadas em câmara de mistura com monitoramento do torque. Todos os produtos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho e o grau de reticulação foi avaliado através de teste de insolubilidade em tolueno.

Foi realizado um planejamento fatorial para analisar os efeitos da concentração de metacrilato e peróxido e tempo na funcionalidade, conversão e torque final. Somente os efeitos principais foram significativos para a conversão, funcionalidade e torque final. A concentração de metacrilato de glicidila apresenta efeito significativo sobre o torque final enquanto que o tempo teve um efeito significativo somente sobre a conversão. A concentração de peróxido de dicumila apresenta um efeito mais significativo para o torque final e a conversão e teve um pequeno efeito sobre a funcionalidade. A funcionalidade e a conversão tendem a um valor limite em aproximadamente 0,14% de peróxido de dicumila.

Os elastômeros funcionalizados foram empregados como compatibilizantes e modificadores de impacto em misturas com nylon 6. Foram realizadas análises morfológicas, térmicas e mecânicas. Considerando a maior concentração de elastômero (20%), existe uma tendência de melhoria da tenacidade com o uso de elastômero funcionalizado em comparação às misturas com SBS puro.

## Abstract

In this work chemical modification of styrene-butadiene-styrene copolymer with glycidyl methacrylate was carried out in an internal mixer through radical reactions. Dicumyl peroxide was used as initiator. Grafting reactions with maleic anhydride were also performed. During reactions torque was monitored continuously. Reaction products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and crosslinking was evaluated in terms of the insoluble fraction in toluene.

A factorial design was performed to evaluate the effects of the glycidyl methacrylate, Dicumyl peroxide content and time on the grafting degree, conversion and final torque. Only principal effects were significant to grafting degree, conversion and final torque. The glycidyl methacrylate content had a significant effect on final torque while time had a significant effect on conversion. Dicumyl peroxide content was found to be the most significant factor for final torque and conversion and had small effect on grafting degree.

The modified elastomers were used as compatibilizing agents and impact modifiers for blends with nylon 6. The morphologic analysis showed that the grafting reaction causes interaction between nylon and elastomer.

On the mixing conditions used in this work, the grafted SBS was not efficient as impact modifier. The toughness of the blends was smaller than the values corresponding to pure nylon, although toughness of blends with grafted SBS was a little higher than toughness of blends with unmodified SBS.

# Sumário

Trabalhos apresentados em Congresso .....	vi
Lista de abreviaturas e símbolos .....	vii
Resumo.....	x
Sumário .....	xii
Índice de figuras.....	xiv
Índice de tabelas.....	xv
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Nylon 6.....	2
1.2 Misturas poliméricas .....	3
1.2.1 Importância .....	3
1.2.2 Miscibilidade e compatibilidade em misturas poliméricas .....	3
1.1.3 Papel dos compatibilizantes e métodos de compatibilização.....	5
1.1.4 Processamento reativo .....	7
1.3 Uso de elastômeros como modificadores de impacto.....	9
1.4 Funcionalização de elastômeros termoplásticos .....	12
1.4.1 Funcionalização com anidrido maleico.....	12
Características do anidrido maleico .....	12
Uso do anidrido maleico em funcionalizações.....	14
1.4.2 Funcionalização com metacrilato de glicidila.....	15
Características do metacrilato de glicidila .....	15
Uso do metacrilato de glicidila em funcionalizações.....	16
1.5 Uso de elastômeros não funcionalizados e funcionalizados em misturas com termoplásticos .....	17
1.6 Estrutura da dissertação.....	21
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS .....	22
CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL .....	23
3.1 Polímeros, Reagentes e Solventes.....	23
3.2 Equipamentos utilizados .....	24
3.3 Reações de funcionalização .....	24
3.3.1 Funcionalização do SBS com MA.....	24
Reação .....	24
Purificação.....	25

Análise da reticulação .....	25
Determinação do grau de funcionalidade .....	25
3.3.2 Funcionalização do SBS com GMA .....	25
Reação .....	25
Dissolução e precipitação .....	26
Análise da reticulação e determinação do grau de funcionalidade .....	26
3.4 Misturas de nylon 6 com SBS funcionalizado .....	26
3.4.1 Obtenção das misturas .....	26
3.4.2 Caracterização .....	27
Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	27
Análises mecânicas .....	27
Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	27
Obtenção de filmes .....	28
3.5 Planejamento de experimentos .....	28
CAPÍTULO 4 - FUNCIONALIZAÇÕES: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
4.1 Funcionalização do SBS com anidrido maleico .....	33
4.2 Funcionalização do SBS com metacrilato de glicidila .....	34
4.2.1 Determinação do grau de funcionalidade por análise no infravermelho .....	34
4.1.2 Análise dos resultados do planejamento fatorial .....	37
4.1.3 Reações complementares .....	41
CAPÍTULO 5 - MISTURAS: RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
5.1 Descrição das misturas preparadas .....	44
5.2 Análise morfológica .....	46
5.3 Análise térmica .....	49
5.4 Análises mecânicas .....	53
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES .....	55
CAPÍTULO 7 - PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS .....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58
ANEXOS .....	63

# Índice de figuras

Figura 1.1: UR do nylon 6. ....	2
Figura 1.2: Representação esquemática da atuação do compatibilizante na interface de misturas imiscíveis. ....	6
Figura 1.3: Estrutura das fases nos copolímeros do tipo A-B-A. ....	10
Figura 1.4: Estrutura do SBS. ....	11
Figura 1.5: Estrutura do SEBS. ....	11
Figura 1.6: Estrutura do anidrido maleico. ....	13
Figura 1.7: Curva de calibração para determinar a funcionalidade do SBS [54]. ....	15
Figura 1.8: Estrutura do metacrilato de glicidila. ....	16
Figura 4.1: Espectros de FTIR do SBS puro e de um SBS funcionalizado com GMA (5% GMA, 0,10% DCP, 10 min). ....	35
Figura 4.2: Curva de calibração para determinar o grau de funcionalidade do SBS com GMA. ....	35
Figura 4.3: Curvas de torque das reações de funcionalização do SBS com GMA. ....	38
Figura 4.4: Papel de probabilidade para conversão, funcionalidade e torque final. ....	39
Figura 4.5: Efeitos principais e de interação sobre conversão, funcionalidade e torque final. ....	41
Figura 4.6: Funcionalidade do SBS (% molar) em função da % mássica de GMA e da % mássica de DCP. ....	42
Figura 4.7: Conversão do SBS (% molar) em função do tempo e da % mássica de DCP. ....	43
Figura 4.8: Torque final da reação em função da % mássica de GMA e da % mássica de DCP. ....	43
Figura 5.1: Fotomicrografias das misturas de nylon 6 com SBS puro. ....	46
Figura 5.2: Fotomicrografias das misturas de nylon 6 com 20% de SBS funcionalizado com MA. ....	47
Figura 5.3: Fotomicrografias das misturas de nylon 6 com 20% de SBS funcionalizado com GMA. ....	49
Figura 5.4: Termogramas de aquecimento das misturas com 5, 10, 15 e 20% de SBS puro. ....	51
Figura 5.5: Termogramas de aquecimento de misturas com 80 % de nylon 6 e SBS puro e funcionalizado com MA e GMA. ....	52
Figura 5.6: Termogramas de resfriamento de misturas com 80 % de nylon 6 e SBS puro e funcionalizado com MA e GMA. ....	52
Figura 5.7: Curvas tensão-deformação de misturas com 20% de SBS. ....	54

## Índice de tabelas

Tabela 1.1: Propriedades físicas do nylon 6 [9].	2
Tabela 3.1: Planejamento fatorial $2^3$ .	29
Tabela 3.2: Tabela ANOVA.	30
Tabela 4.1: Parâmetros de reação e resultados obtidos para a funcionalização do SBS com MA.	34
Tabela 4.2: Parâmetros de reação e resultados obtidos para a funcionalização do SBS com GMA.	37
Tabela 4.3: Efeitos principais e de interação.	39
Tabela 4.4: Tabela ANOVA para conversão.	40
Tabela 4.5: Tabela ANOVA para funcionalidade.	40
Tabela 4.6: Tabela ANOVA para torque final.	40
Tabela 4.7: Parâmetros de reação e resultados obtidos para a funcionalização do SBS com GMA (reações complementares).	42
Tabela 5.1: Elastômeros utilizados nas misturas com nylon 6.	45
Tabela 5.2: Conjunto das misturas de nylon 6 e SBS funcionalizado.	45
Tabela 5.3: Temperaturas de fusão e de cristalização e graus de cristalinidade do nylon 6.	50
Tabela 5.4: Resultados das análises mecânicas nas misturas de nylon 6 e SBS.	53

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O nylon 6 (N6) é um plástico de engenharia amplamente utilizado por causa de sua grande resistência a solventes [1], boa resistência à fadiga, à abrasão e ao impacto. No entanto, sua tendência a absorver umidade do meio geralmente reduz sua estabilidade dimensional e resistência ao impacto [2].

Uma das alternativas para melhorar a resistência mecânica do nylon 6, assim como de outros polímeros semi-cristalinos, é o desenvolvimento de misturas [3] com elastômeros, tais como copolímero etileno-propileno (EPR) [4], copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS) [4] ou copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) [5]. No entanto, essas misturas apresentam problemas de baixa compatibilidade entre as fases, o que leva a uma baixa resistência mecânica e à formação de partículas grandes e com pouca adesão entre as fases [6]. Existe, então, a necessidade de utilizar um compatibilizante para aumentar a adesão entre as fases. Normalmente o compatibilizante é o mesmo elastômero graftizado com um grupo funcional com a capacidade de reagir com os grupos terminais do polímero termoplástico da mistura, enquanto que a cadeia elastomérica do compatibilizante é solúvel na fase elastomérica [3].

Este trabalho insere-se neste contexto, tendo como objetivo principal o estudo do efeito da funcionalização do SBS com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA) sobre as propriedades de misturas com nylon 6.

Nas seções seguintes são apresentados alguns dados relevantes sobre os materiais utilizados neste trabalho, bem como dados da revisão bibliográfica sobre os tópicos mais importantes com relação ao desenvolvimento do trabalho.

## 1.1 Nylon 6

O nylon 6 é um termoplástico pertencente à família das poliamidas (PA), que são polímeros que contêm um grupo amida (-CONH-) como parte da unidade repetitiva da cadeia principal. O termo nylon é utilizado para fazer referência às poliamidas de cadeia alifática de alto peso molecular, não incluindo, portanto, as poliamidas de baixo peso molecular utilizadas em tintas, adesivos e revestimentos, bem como as poliamidas aromáticas (aramidas), utilizadas como fibras de alto desempenho.

Os nylons podem ser sintetizados a partir de ácidos amínicos, diaminas e diácidos ou lactamas. São identificados por números que correspondem ao número de átomos de carbono nos monômeros [2]. Geralmente consideradas polímeros de condensação, as poliamidas podem ser formadas também através de reações de polimerização por abertura de anel, como é o caso do nylon 6, nylon 12 e nylon 8 [7]. No caso do nylon 6, o monômero utilizado é o  $\epsilon$ -caprolactama, gerando uma cadeia cuja unidade repetitiva se apresenta na Figura 1.1.

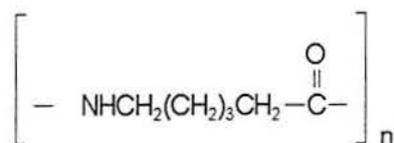


Figura 1.1: UR do nylon 6.

A regularidade estrutural e o grande número de grupos funcionais amida, que caracterizam as cadeias do nylon 6, permitem a formação de ligações de hidrogênio que aumentam a interação entre as moléculas e promovem seu ordenamento. Isto faz com que o nylon 6, assim como outras poliamidas, apresente um alto nível de cristalinidade (em torno de 50%) [8].

Devido a estas características estruturais, o nylon 6 apresenta um nível de resistência mecânica elevado, sendo classificado como um plástico de engenharia, possuindo um campo de aplicação muito amplo. Alguns valores típicos de propriedades físicas do nylon 6 são apresentados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1: Propriedades físicas do nylon 6 [9].

Propriedades	Nylon 6
resistência à tração, MPa	70 - 83
tensão de fluência, MPa	44
deformação na ruptura, %	300
resistência ao impacto de Izod, J/m	270
temperatura de fusão, °C	223
densidade	1,12 - 1,15
calor específico, J/g.K	1,6

Aplicações típicas das poliamidas consistem em sua utilização na forma de fibras (em carpetes, fios de pesca, cerdas de escovas, meias e acessórios), como artefato (em engrenagens, material esportivo e componentes elétricos e mecânicos) e na forma de filmes (para embalagem de alimentos) [2].

Vários estudos têm sido feitos no sentido de melhorar as propriedades e aumentar o campo de aplicação das poliamidas através da adição de agentes de tenacificação, cargas reforçantes (como por exemplo, fibra de vidro [1]), retardantes de chama e cargas condutoras [9]. Um dos pontos de maior interesse neste sentido é o desenvolvimento de misturas de nylon com outros polímeros que atuem como agentes de tenacificação.

## 1.2 Misturas poliméricas

### 1.2.1 Importância

Misturas poliméricas podem ser definidas como misturas físicas entre dois ou mais tipos de polímeros, com ligações não-covalentes entre eles [10]. A produção deste tipo de mistura permite modificar as propriedades de termoplásticos, obtendo novos materiais de engenharia com desejáveis combinações de propriedades. O objetivo dessas misturas pode ser:

- melhorar alguma propriedade específica de um determinado termoplástico;
- diminuir o preço de um polímero de engenharia de alta performance pela diluição com um polímero de baixo custo [11, 12];
- desenvolvimento de materiais com um maior conjunto de propriedades desejadas pela combinação e/ou sinergia entre as propriedades dos componentes puros;
- reciclagem industrial e/ou municipal dos resíduos de plásticos [12].

O mercado de misturas poliméricas tem crescido continuamente durante as últimas três décadas. Vários trabalhos científicos [13, 14] e patentes [15, 16, 17] têm sido desenvolvidos neste campo. Os maiores mercados consumidores encontram-se nos setores automotivo, elétrico-eletrônico, de embalagens, de construção e de utensílios domésticos [12].

### 1.2.2 Miscibilidade e compatibilidade em misturas poliméricas

Um dos principais pontos de interesse com relação à pesquisa na área de misturas é o estudo de meios para aumentar a compatibilidade entre os componentes da mistura. Isto se deve ao fato de que a maioria dos polímeros é imiscível e/ou incompatível, fazendo com que as misturas apresentem morfologia instável e propriedades mecânicas pobres [18]. Especialmente, a resistência ao impacto é baixa devido à imiscibilidade e à pouca adesão interfacial entre os polímeros [11].

A existência de um estado de equilíbrio no qual os componentes da mistura sejam solúveis é o que define a miscibilidade. O equilíbrio entre as fases é determinado pela energia livre de Gibbs de mistura, dada pela relação:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

A energia livre de mistura, constituída pela entalpia ( $\Delta H_M$ ) e entropia ( $\Delta S_M$ ), é afetada pela composição e temperatura. Para que ocorra miscibilidade e se tenha uma mistura homogênea,  $\Delta G_M$  deve ser negativo [19]. Um fator importante na termodinâmica das misturas poliméricas é o elevado peso molecular dos componentes [19]. À medida que os pesos moleculares aumentam, a variação de entropia da mistura diminui, aproximando-se de zero para um peso molecular infinito. Portanto, a mistura de dois polímeros só é termodinamicamente favorecida se for exotérmica e para isto as duas espécies consideradas devem apresentar algum tipo de interação intermolecular, tais como interações iônicas, ligações de hidrogênio, interações íon-dipolo, dipolo-dipolo ou interação doador-aceptor.

A miscibilidade entre dois polímeros depende, também, da temperatura. Existem sistemas em que a miscibilidade obtida a baixas temperaturas é perdida na temperatura de processamento [20].

Em função da miscibilidade entre os componentes, costuma-se classificar as misturas poliméricas em três tipos [20]:

- *completamente miscíveis*, onde  $\Delta H_M$  é negativo devido a interações específicas. A homogeneidade é observada pelo menos em escala nanométrica, se não existir a nível molecular. Este tipo de mistura exibe somente uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que se encontra entre os valores das  $T_g$ 's dos polímeros, relacionada com a sua composição. Um exemplo de mistura que é miscível em uma ampla faixa de temperatura e em todas as composições é a de poliestireno (PS) com poli(óxido de dimetilfenileno) (PPO), a qual combina a resistência térmica, a baixa inflamabilidade e a tenacidade do PPO com a boa processabilidade e baixo custo do PS [20]. A maioria das misturas poliméricas miscíveis envolve misturas de polímeros amorfos ou, menos freqüentemente, pares semi-cristalinos/amorfos, sendo o critério de miscibilidade a formação de uma única fase a nível molecular, ou seja, somente uma  $T_g$ . Miscibilidade em pares semi-cristalinos é muito menos freqüente e quando ocorre, existe também somente uma  $T_g$ , mas os dois componentes ainda mantêm suas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) [21];

- *parcialmente miscíveis*, onde uma parte de um componente da mistura é dissolvido no outro. Este tipo de mistura, que exibe morfologia estável entre fases e propriedades satisfatórias, é chamada de compatível. As fases, uma rica no polímero 1 e outra rica no polímero 2, são homogêneas e apresentam suas próprias temperaturas de transição vítrea,

diferentes das dos componentes puros [20]. Um exemplo deste tipo de mistura é aquela entre policarbonato (PC) e terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), que combina a resistência térmica e tenacidade do PC com a processabilidade, a resistência à tensão e baixo custo do ABS. Neste caso, o PC e a fase poli(estireno-acrilonitrila) (SAN) do ABS dissolvem-se parcialmente um no outro. A interfase é larga e a adesão interfacial é boa.

- *totalmente imiscíveis*, que representam a grande maioria das misturas. Estas misturas apresentam a fase em menor quantidade dispersa na segunda fase, como partículas grandes e apresentam ainda pouca adesão entre as fases e baixa resistência mecânica. Cada fase exibe a  $T_g$  correspondente a do componente puro [20]. Exemplos deste tipo de mistura são PA/ABS [6], PA/ etileno-propileno-dieno (EPDM) [20], PA/PC [22], polipropileno (PP)/PA [23], PA/SBS [5], PA/SEBS [3].

Devido aos fatores termodinâmicos discutidos acima, a miscibilidade entre polímeros sempre é limitada a uma "janela de miscibilidade", ou seja, uma faixa de variáveis independentes, tais como composição, parâmetros moleculares (conformação e configuração moleculares, peso molecular, distribuição de peso molecular), temperatura, pressão, entre outras [24].

A fim de melhorar as propriedades das misturas imiscíveis, normalmente é necessária a adição de um agente compatibilizante, que permite reduzir a tensão interfacial, facilitar a dispersão e aumentar a adesão entre as fases, estabilizando a morfologia em processamentos com elevadas tensões (por exemplo, em moldagem por injeção) e melhorando as propriedades mecânicas do produto final [24].

### 1.2.3 Papel dos compatibilizantes e métodos de compatibilização

Compatibilizantes são macromoléculas que atuam na interface de misturas poliméricas imiscíveis, provocando algum tipo de interação entre as fases. Um compatibilizante efetivo reduz a tensão interfacial, permite uma dispersão mais fina do componente em menor quantidade, aumenta a estabilidade com relação à segregação das fases e melhora a adesão interfacial. O papel do agente compatibilizante é similar ao de um emulsificador. O compatibilizante deve migrar até a interface provocando uma redução nas dimensões da fase dispersa e estabilizando a morfologia da mistura. Em alguns casos, um compatibilizante imiscível de baixo peso molecular atua como um adesivo para um par de polímeros mutuamente imiscíveis [12].

Uma das rotas mais importantes de compatibilização é o uso de um copolímero em bloco, com um bloco miscível em um componente da mistura e um segundo bloco miscível no outro componente da mistura [20]. A Figura 1.2 mostra uma representação esquemática da distribuição deste tipo de compatibilizante na interface de misturas poliméricas imiscíveis.

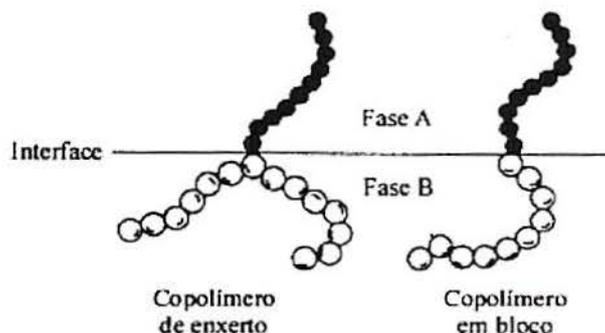


Figura 1.2: Representação esquemática da atuação do compatibilizante na interface de misturas imiscíveis.

Estes polímeros em bloco ou graftizados podem ser adicionadas à mistura imiscível ou geradas *in situ* durante o processamento da mistura [20]. O primeiro método envolve a adição de um terceiro componente capaz de reduzir a energia interfacial, melhorar a dispersão e aumentar a adesão entre as fases [24]. Geralmente, a quantidade de copolímero necessária para a compatibilização é pequena, utilizando-se somente 1 a 2% em peso [12]. Para misturas dos polímeros A e B, o copolímero pode ser do tipo C-D, onde o bloco C deve ser miscível no polímero A mas imiscível no polímero B e o bloco D deve ser miscível no polímero B mas imiscível no polímero A [24].

O segundo método é conhecido como compatibilização reativa, que é obtida através do processamento reativo [24]. Neste caso, os agentes interfaciais são formados *in situ* durante o processamento da mistura, onde um grupo funcional do polímero A reage com outro grupo do polímero B, formando um polímero graftizado ou em bloco, dependendo das posições dos grupos funcionais [24]. A compatibilização *in situ* de misturas poliméricas é, em geral, um processo complexo, governado por um grande número de variáveis, tais como a estrutura química (composição da cadeia principal e número e tipo de grupos funcionais) e física (peso molecular e ramificações) dos componentes da mistura, sua composição, o tipo e as condições de processamento. Variações nestes parâmetros afetam a miscibilidade e a compatibilidade, a cinética química e a conversão, a tensão interfacial e a viscosidade do sistema. A química, a morfologia e a reologia irão interagir continuamente e mutuamente, não somente durante a obtenção da mistura, mas por todo o processamento subsequente, como a moldagem por injeção ou reciclagem [25].

#### 1.2.4 Processamento reativo

O processamento reativo, também chamado de extrusão reativa, consiste no desenvolvimento de reações químicas durante o processo de extrusão de polímeros. Neste

caso, o equipamento de extrusão é usado como um reator químico, e não somente como uma ferramenta de processamento [26].

Uma extrusora pode ser considerada como um reator horizontal com uma ou duas roscas internas que promovem a mistura dos reagentes no estado sólido, fundido ou, menos freqüentemente, no estado líquido (polimerização de monômeros). Uma vantagem do uso de extrusoras como reator é a ausência de solvente no meio, dispensando os processos de evaporação e recuperação do mesmo, o que evita a contaminação do material pelas impurezas do solvente [26].

Os tipos de reação que podem ocorrer durante o processamento reativo são descritos abaixo [26]:

- *Reações de polimerização:* neste tipo de reação, um monômero ou uma mistura de monômeros é convertida em um polímero de alto peso molecular na ausência de solvente, formando uma segunda fase. A viscosidade do meio aumenta, o que dificulta a transferência de calor. Como o tempo de permanência do material na extrusora é de poucos minutos, é indispensável que a reação de polimerização tenha uma cinética relativamente rápida [26]. Exemplos de polimerização por extrusão reativa são a produção de poliésteres [27] e poliamidas [28].

- *Reações de acoplamento:* o acoplamento de cadeias poliméricas pode ser promovido pela presença de um agente de condensação ou de acoplamento polifuncional, que resulta em um aumento de peso molecular por extensão ou ramificação. Agentes de condensação são utilizados para estender a cadeia de homopolímeros que possuam dois grupos terminais com funcionalidades diferentes como, por exemplo, nylon ou PET. Um agente de condensação monofuncional reage predominantemente com um dos grupos terminais, eliminando uma molécula pequena (água, por exemplo) e transformando esse grupo em um grupo ativado para uma reação subsequente com o outro grupo terminal. Quando os dois grupos terminais reagem, o agente de condensação deixa a molécula, não sendo incorporado à cadeia estendida [26]. Um exemplo é a extensão das cadeias do nylon 6 e 6,6 [29] e do poli(tereftalato de etileno) (PET) [30] através da co-extrusão com ácido alquil-fosfônico e trifetilfosfina, respectivamente. Os agentes de acoplamento polifuncionais reagem com os polímeros para produzir extensão de cadeia ou ramificação, sendo, neste caso, incorporados ao produto. Exemplo: acoplamento de PET e PBT pelo uso de bis(2-oxazolina) [31].

- *Reações radiculares de enxertia ou funcionalização:* envolvem reações de um polímero fundido com um monômero ou mistura de monômeros capazes de formar enxertos na cadeia principal. Peróxidos ou compostos diazo e, menos freqüentemente, ar ou radiações ionizantes são utilizados como iniciadores. As cadeias resultantes são normalmente longas o

suficiente para considerar que o produto resultante apresenta propriedades físicas diferentes do polímero inicial. Entretanto, dependendo das reatividades e das razões molares de monômero e polímero, a concentração de iniciador e da temperatura de processamento, o comprimento da cadeia enxertada pode ser muito curto (menos de 5 unidades de monômero). Neste caso, as propriedades mecânicas do polímero de partida praticamente não se alteram, mas as propriedades químicas apresentam diferenças significativas [26]. Um exemplo típico de reações de enxertia é a reação do anidrido maleico com poliolefinas e elastômeros, tais como SBS [5] e SEBS [3], descritas em várias patentes e artigos científicos. Outro exemplo é a reação de vinilsilanos com substratos poliolefínicos [32].

- *Outras reações de funcionalização e modificação de grupo funcional:* a extrusão reativa é também utilizada para introduzir uma variedade de grupos funcionais no polímero e modificar os grupos funcionais já existentes. Um exemplo é a halogenação de poliolefinas, que exige um grande controle de processo, considerando a dificuldade de homogeneização dos sistemas constituídos pelo polímero fundido e os halogênios gasosos (por exemplo, cloro), além da possibilidade de ocorrência de reações de desidrohalogenação, que resultam em produtos corrosivos [26].

- *Formação de copolímero inter-cadeia:* pode ser definida como a reação de dois ou mais polímeros para formar um copolímero. Na maioria dos casos, envolve a combinação de grupos reativos de um polímero com grupos reativos do segundo polímero para formar um copolímero graftizado ou em bloco com peso molecular igual a soma do peso molecular de cada um dos polímeros. Neste caso, nenhum monômero é envolvido e o processo ocorre pela mistura intensa dos polímeros fundidos na extrusora. Por causa das limitações do tempo de residência, altas conversões exigem uma concentração relativamente alta dos grupos reativos nos polímeros ou uma reação rápida por um processo essencialmente irreversível [9]. A formação de copolímero inter-cadeia é particularmente útil na compatibilização de misturas poliméricas imiscíveis, onde o produto obtido é uma combinação das propriedades desejáveis dos polímeros de partida. Os exemplos mais comuns envolvem a compatibilização de termoplásticos com elastômeros modificadores de impacto e a compatibilização de polímeros em uma mistura imiscível [33]. Exemplos: misturas de nylon 6 com polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) [34] e nylon 6,6 com PE-g-MA [35].

- *Reações de degradação ou reticulação:* a degradação controlada tem como objetivo conferir ao polímero melhores propriedades reológicas ou estabilidade térmica. Entretanto, a degradação é acompanhada de reticulação em maior ou menor extensão.

### 1.3 Uso de elastômeros como modificadores de impacto

A tenacidade da maioria dos termoplásticos pode ser consideravelmente melhorada pela incorporação de uma fase elastomérica. A tenacificação, por meio da adição de uma fase elastomérica, pode ser explicada pelo envolvimento dos dois principais mecanismos de deformação, "crazing" e fluência. Por exemplo, o poliestireno de alto impacto (HISP) é tenaz por "crazing" e os polímeros semi-cristalinos, como os nylons, são tenazes por fluência. Cavitação e deformação de partículas de elastômeros são fatores adicionais que contribuem para a tenacidade [5].

O mecanismo pelo qual a mistura com elastômero dissipa energia depende da matriz, conteúdo e tipo de elastômero, tamanho da partícula da fase dispersa e grau de adesão entre a fase elastomérica e a matriz [5]. As estruturas ou propriedades da fase dispersa tais como concentração do elastômero, tamanho de partícula, propriedades mecânicas do elastômero, distância interpartícula, grau de funcionalidade, entre outras exercem influência sobre a resistência do termoplástico [5].

Os elastômeros, como por exemplo, EPDM, EPR e SBR (copolímero estireno-butadieno), que podem ser misturados com termoplásticos para melhorar suas propriedades, somente podem ser utilizados na forma não vulcanizada, pois os produtos vulcanizados normalmente não podem ser dispersados. Como estes elastômeros são macios e frágeis na sua forma não vulcanizada, eles reduzem a resistência das misturas e somente quantidades limitadas podem ser adicionadas.

Uma alternativa para evitar essas limitações é o uso de elastômeros termoplásticos, que são materiais que combinam as características de processamento dos termoplásticos com as propriedades físicas das borrachas, tais como flexibilidade, maciez e resiliência [36].

A estrutura de um elastômero termoplástico é do tipo sistema multifásico, com fases dispersas. As suas propriedades são dadas em função da estrutura do copolímero em bloco, que pode ser do tipo A-B-A, onde A pode ser qualquer termoplástico rígido, como por exemplo, o poliestireno, o poli(metacrilato de metila) ou o polipropileno. Já o bloco B pode ser qualquer polímero considerado elastomérico, como por exemplo o poliisopreno, o polibutadieno ou o poliisobutileno [36].

Como foi mencionado anteriormente, a maioria dos polímeros é termodinamicamente incompatível com outros polímeros e suas misturas separam-se em duas fases. Este comportamento é observado mesmo quando as espécies poliméricas fazem parte da mesma molécula, como nos copolímeros em bloco [36]. Desta forma, cada bloco apresenta muitas das propriedades dos respectivos homopolímeros. Assim, por exemplo, um copolímero em bloco apresenta duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), características dos

homopolímeros, enquanto que os copolímeros randômicos correspondentes têm somente uma  $T_g$  intermediária [37].

Um polímero, para ser considerado um elastômero termoplástico do tipo A-B-A, deve apresentar um bloco flexível central com blocos rígidos nas suas pontas, que atuam como pontos de reticulação física, numa estrutura similar à mostrada na Figura 1.3. Esta estrutura é formada por domínios rígidos esféricos (formados pelos blocos rígidos A do copolímero) dispersos em uma matriz elastomérica (formada pelos blocos flexíveis B). Os domínios rígidos atuam como pontos de reticulação, formando uma cadeia elastomérica reticulada similar àquela de uma borracha convencional vulcanizada. Entretanto, neste caso, os pontos de reticulação são formados por processos físicos em lugar de químicos. Desta forma, à temperatura ambiente, o copolímero deste tipo apresenta muitas propriedades de uma borracha vulcanizada. Entretanto, quando é aquecido, os domínios rígidos amolecem, a cadeia perde sua resistência e eventualmente pode fluir. Quando o copolímero aquecido é resfriado, os domínios A tornam-se rígidos novamente e as propriedades originais são recuperadas [37].

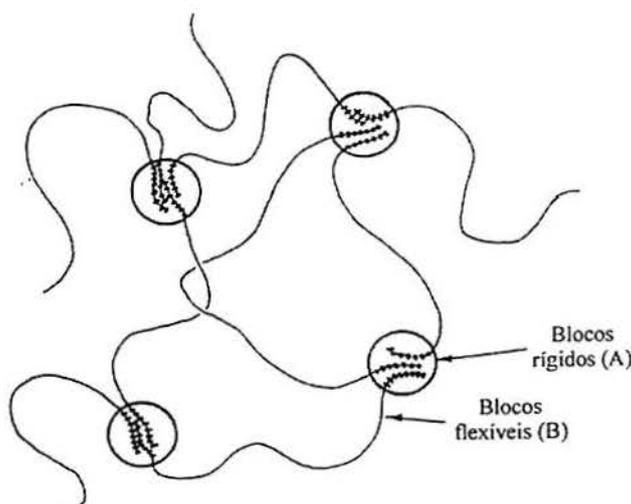


Figura 1.3: Estrutura das fases nos copolímeros do tipo A-B-A.

Os tipos de copolímeros em bloco mais importantes comercialmente são o poli(estireno-b-elastômero-b-estireno) (SBS, SIS e SEBS), poliuretanos e poliésteres termoplásticos [36], sendo que com relação ao uso como modificadores de impacto, o SBS e o SEBS são os mais importantes.

O copolímero em bloco SBS, cuja estrutura é mostrada na Figura 1.4, apresenta duas temperaturas de transição vítrea em 95 e  $-90$  °C, que estão relacionadas com os blocos de poliestireno e polibutadieno, respectivamente [37]. Os blocos de poliestireno têm, geralmente, peso molecular de 10-50.000 e os blocos de polibutadieno apresentam peso molecular de 30-100.000 [38].

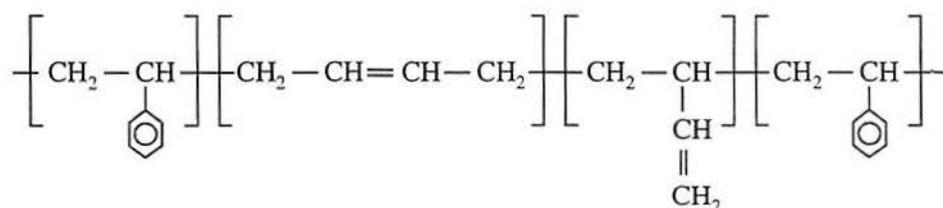


Figura 1.4: Estrutura do SBS.

O copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) é um elastômero termoplástico obtido a partir da hidrogenação do SBS e sua estrutura é mostrada na Figura 1.5. Por não apresentar insaturações, o SEBS é mais estável que o SBS, não ocorrendo reações de reticulação durante o processamento [37].

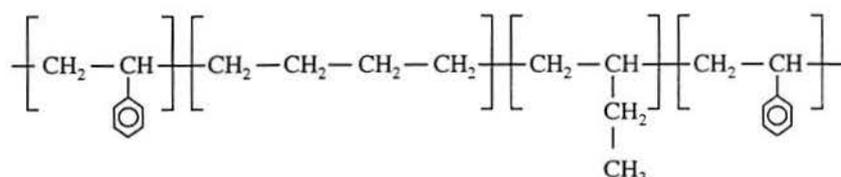


Figura 1.5: Estrutura do SEBS.

As características estruturais dos elastômeros termoplásticos, descritas acima, oferecem vantagens para o seu uso como modificadores de impacto. Os elastômeros termoplásticos são mais rígidos que os elastômeros não vulcanizados, porém amolecem a elevada temperatura, permitindo uma melhor dispersão, podendo ser utilizados em quantidades maiores [37].

Os elastômeros termoplásticos hidrogenados (SEBS) e não hidrogenados (SBS), ambos funcionalizados, são utilizados como modificadores de impacto de materiais como nylon 6 [5] e como agentes de compatibilização em misturas de PET/PP [11], nylon 6/PP [23] e nylon 6/PET [39].

Para salientar a potencialidade tecnológica dos elastômeros termoplásticos, é importante citar que este tipo de material, além da sua aplicação como modificador de impacto e compatibilizante, ainda pode ser utilizado como modificador das propriedades reológicas do asfalto. Um número limitado de polímeros tem sido utilizado, tais como polietileno de baixa e alta densidades, EPDM e SBS, entre outros. O alto custo destes polímeros, em comparação ao preço do asfalto, faz com que o uso comercial do asfalto modificado somente seja atrativo se a quantidade de polímero necessária para melhorar significativamente as propriedades do pavimento for muito pequena. O asfalto é composto de vários componentes que podem ser, em geral, agrupados em duas categorias: asfaltenos aromáticos polares e maltenos saturados não-polares. Cada componente tem um parâmetro de solubilidade diferente, e um grau de miscibilidade diferente com os blocos de SBS [40].

## 1.4 Funcionalização de elastômeros termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos funcionalizados podem ser utilizados como modificadores de impacto de termoplásticos ou agentes compatibilizantes de misturas poliméricas imiscíveis.

A reação de funcionalização, também chamada de graftização ou de enxertia, tem sido muito utilizada para modificar as propriedades de elastômeros, ampliando suas aplicações [5, 11, 41]. A modificação de polímeros pode ser realizada através da funcionalização no estado fundido [5, 18, 42, 43], em solução [3, 44] ou no estado sólido [45]. Atualmente, um dos métodos mais utilizados é no estado fundido.

A reação de funcionalização geralmente é radicalar, sendo que a primeira etapa da incorporação dos monômeros polares a um elastômero é normalmente descrita como a decomposição térmica do iniciador, geralmente um peróxido, gerando dois radicais livres. Normalmente, assume-se que os radicais livres formados retiram um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, produzindo macrorradicais.

Anidrido maleico, ácido maleico, dibutil maleato, metacrilato de glicidila e ácido acrílico e seus ésteres são os principais monômeros utilizados na modificação química de elastômeros [42,46]. O anidrido maleico é o monômero mais utilizado na funcionalização de elastômeros tais como SBS [5], SEBS [3, 47, 48, 49] e EPR [50, 51]. Estudos mostram que o MA, que é um agente altamente eletrofílico, sofre reações rápidas com grupos fortemente nucleofílicos, tais como os grupos amida terminais das poliamidas [44]. O metacrilato de glicidila (GMA) também é um monômero bastante utilizado para funcionalizar poliolefinas, por exemplo, pois apresenta a capacidade de reagir com eletrófilos e nucleófilos [46], sendo versátil na compatibilização de misturas. Poliolefinas graftizadas com GMA têm sido utilizadas para compatibilizar misturas tais como poliolefinas/poliamidas, poliolefinas/poliésteres, já que os grupamentos epóxi do GMA podem reagir com  $-OH$ ,  $-COOH$  e  $-NH_2$  [42].

Na funcionalização de elastômeros com insaturações na cadeia, como é o caso do SBS, deve-se levar em consideração a ocorrência de reações de reticulação devido às insaturações presentes em suas cadeias, que devem ser minimizadas através da avaliação das condições de processamento, temperatura, presença de iniciador, entre outros fatores [5].

### 1.4.1 Funcionalização com anidrido maleico

#### *Características do anidrido maleico*

Anidrido maleico (MA) (2,5-furanodiona ou anidrido cis-butanóico) é um sólido branco, higroscópico com um forte odor ácido. Sua massa molar é 98,06 g/mol, o ponto de

fusão é 52,8 °C e o ponto de ebulição é 202 °C. A estrutura cristalina do MA apresenta a forma de agulhas ortorrômbicas, determinada pela utilização de técnicas de difração por raio X. A molécula é planar, com o átomo de oxigênio levemente fora do plano dos outros átomos e apresenta o eixo de simetria  $C_2$  [52].

O MA era inicialmente produzido pela desidratação do ácido maleico. Atualmente, é obtido pela oxidação catalítica em fase vapor de hidrocarbonetos, tais como benzeno, n-butano ou uma mistura de hidrocarbonetos C4 e obtido em pequenas quantidades através do anidrido ftálico [52].

As suas ligações conjugadas C=C e C=O podem participar de reações químicas juntas ou separadas [52]. É suscetível a reações de abertura de anel e na dupla ligação. A sua estrutura é mostrada na Figura 1.6. Quando dissolvido em água, o MA hidrolisa rapidamente, formando ácido maleico [53].

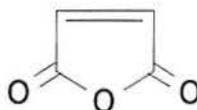
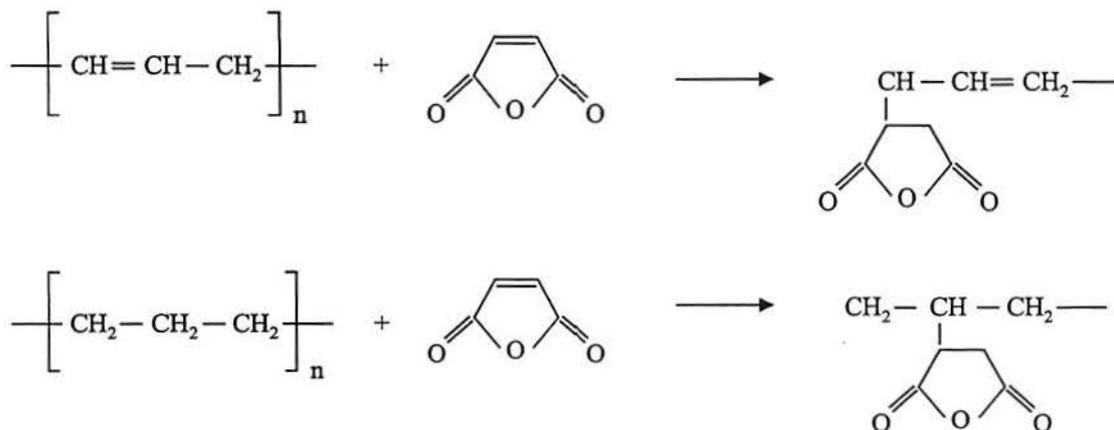


Figura 1.6: Estrutura do anidrido maleico.

Durante o seu armazenamento, o MA também pode hidrolisar lentamente pela umidade, sendo necessária uma purificação por destilação, sublimação ou cristalização. Solventes aromáticos e clorofórmio são adequados para realizar uma recristalização [52].

Em pequenas doses, o MA é levemente tóxico por ingestão. É considerado um irritante local, onde a sua forma em pó e vapor provocam irritações na pele, olhos, nariz, garganta e aparelho respiratório. Sua acidez orgânica pode provocar queimaduras na pele e nos olhos. O contato do MA com álcalis, metais alcalinos terrosos, carbonatos, hidróxidos ou aminas pode causar reações violentas [52].

A incorporação do anidrido maleico via reações radiculares em polímero saturado e insaturado é mostrada no Esquema 1.1 [44].



Esquema 1.1: Incorporação do anidrido maleico no polímero.

### Uso do anidrido maleico em funcionalizações

Seo e colaboradores [5] modificaram o SBS em extrusora, com quantidades de MA que variaram de 0,25 a 2% em peso, utilizando 0,3% em peso de peróxido de dicumila (DCP) como iniciador. O SBS funcionalizado foi utilizado como modificador de impacto em misturas de nylon 6 com SBS. O uso do MA como agente de acoplamento melhora a dispersão do SBS no nylon 6 já que o SBS-g-MA reduz a tensão interfacial entre a matriz e a fase dispersa. Resultados mostraram que quando foi adicionado mais que 2% em peso de MA ao SBS, o extrudado ficou em forma de pó, mostrando um comportamento típico de elastômero reticulado. Quando somente DCP foi adicionado ao SBS, o mesmo comportamento foi observado devido ao DCP ser o iniciador do processo de reticulação. Então, o grau de reticulação mostrou-se diretamente relacionado com a quantidade de MA adicionada.

Portal [54] realizou reações do SBS com anidrido maleico em câmara de mistura, utilizando DCP como iniciador. Os estudos mostraram que na incorporação do anidrido maleico no SBS, o torque e a reticulação do elastômero aumentaram com a concentração de MA e de DCP utilizadas. O grau de funcionalidade máximo obtido foi de 0,27% em peso, com quantidades adicionadas de 2 % em peso de MA e 0,05% em peso de DCP. O grau de funcionalidade dos produtos foi determinado pela construção de uma curva de calibração (Figura 1.7), que relacionou valores de funcionalidade, calculados por titulometria de neutralização, e valores de uma relação de áreas, calculada por infravermelho. A soma das áreas das bandas da carbonila dos grupos anidrido (em  $1780$  e  $1718 \text{ cm}^{-1}$ ) e ácido carboxílico (em  $1710 \text{ cm}^{-1}$ ) foi denominada de  $A_1$ . A área  $A_2$  corresponde à ligação C-H do anel estirênico em  $840 \text{ cm}^{-1}$ . Os resultados da análise fatorial na funcionalização indicaram que existe uma relação entre a concentração de MA e o grau de funcionalidade. Os dados de torque durante o processamento e de teor de reticulação indicaram que a reticulação da cadeia

somente é favorecida no nível mais alto de MA (5%), que pode ser detectada através do aumento do valor do torque e do teor de reticulação.

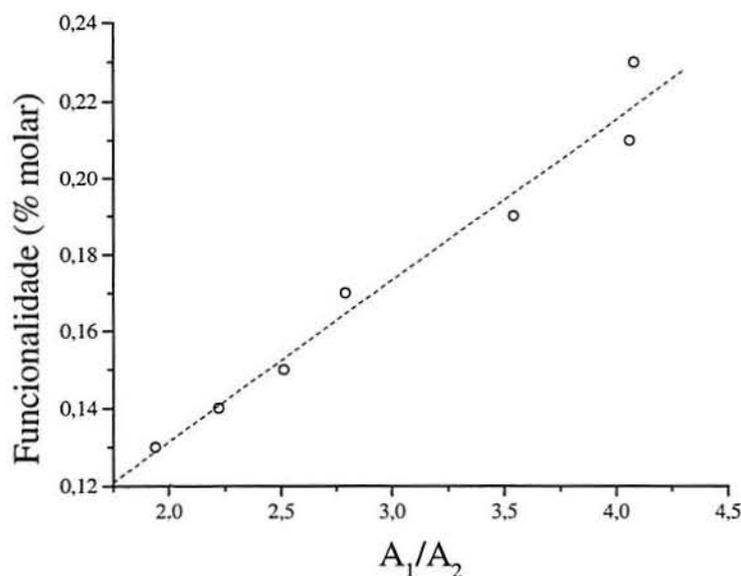


Figura 1.7: Curva de calibração para determinar a funcionalidade do SBS [54].

Wu e colaboradores [3] obtiveram SEBS graftizado com anidrido maleico em solução, utilizando peróxido de dicumila (DCP) como iniciador, no qual os valores de incorporação do MA foram de 8, 10 e 13% em peso. Comercialmente, a quantidade incorporada é menor (1,8% em peso).

Nachtigall [55] realizou reações de graftização do polipropileno com MA. O maior teor de MA incorporado foi de aproximadamente de 1% em peso, provavelmente devido à insolubilidade do MA no meio, sendo que os produtos apresentaram pesos moleculares inferiores ao do PP inicial, indicando a ocorrência de reações de quebra de cadeia. Os resultados da análise fatorial indicaram que existe uma correlação entre o grau de incorporação do MA e a extensão das reações de quebra de cadeia.

## 1.4.2 Funcionalização com metacrilato de glicidila

### *Características do metacrilato de glicidila*

O metacrilato de glicidila (GMA) (2,3-epoxipropilmetacrilato) é um líquido incolor, com massa molar de 142,15 g/mol, ponto de ebulição de 189 °C e densidade de 1,042 [56], e sua estrutura está representada na Figura 1.8.

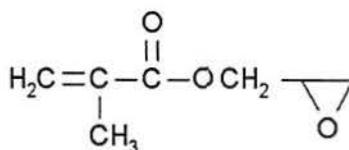


Figura 1.8: Estrutura do metacrilato de glicidila.

GMA é um produto incompatível com agentes oxidantes fortes, ácidos e bases fortes e peróxidos. Pode polimerizar pela exposição à luz e ao calor. Sua forma líquida e em vapor causa irritações na pele, olhos e aparelho respiratório [56].

Metacrilato de glicidila é um material versátil, capaz de reagir com eletrófilos e nucleófilos [46] e o seu grupamento epóxi pode reagir com  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  e  $-\text{NH}_2$  [42]. Alguns trabalhos têm sido publicados sobre a graftização do polipropileno (PP) [18], do copolímero etileno-propileno (EPR) [42] e do SEBS [11] com GMA e suas aplicações.

#### *Uso do metacrilato de glicidila em funcionalizações*

Segundo Huang e colaboradores [18], PP foi graftizado com GMA usando peróxidos como iniciadores. Foram analisadas as influências da concentração de GMA, tipo e concentração de iniciador no grau de funcionalidade, eficiência de reação e degradação. Os autores obtiveram um produto com alto grau de funcionalidade e pouca degradação do PP, utilizando acrilamida como agente iniciador. Radicais livres primários gerados a partir da rápida decomposição do iniciador têm uma maior tendência de atacar as moléculas de GMA do que o PP.

Wong e colaboradores [43] analisaram a influência das propriedades reológicas nas condições de processamento utilizadas para funcionalizar polipropileno com GMA e estireno por reação radicalar. Dois tipos de iniciadores foram utilizados, que produziram copolímeros diferentes em termos de grau de funcionalidade, peso molecular e propriedades reológicas. O grau de funcionalidade foi determinado por espectroscopia no infravermelho e é fortemente influenciado pelo tipo de iniciador utilizado e pela adição de estireno como comonômero. Houve evidência que ocorreu cisão  $\beta$  durante a funcionalização. Os autores observaram um pequeno aumento na resposta elástica, provavelmente devido a reações de reticulação via abertura do anel epóxi do iniciador. O módulo de armazenamento aumentou com a adição de estireno.

EPR foi graftizado com GMA, numa reação radicalar em estado fundido [42]. A quantidade de GMA graftizada no copolímero, medida por espectroscopia no infravermelho, variou com a concentração de iniciador e monômero. Foram obtidos altos graus de funcionalização com pequena degradação da cadeia de EPR. A graftização do EPR levou a um aumento na temperatura de cristalização e a um decréscimo na temperatura de fusão e no

grau de cristalinidade, devido a modificação na estrutura do EPR. Neste caso, o GMA pode ter atuado como um agente nucleador para a cristalização da seqüência de propileno.

## 1.5 Uso de elastômeros não funcionalizados e funcionalizados em misturas com termoplásticos

Radonjic [57] utilizou os copolímeros em bloco SBS, SEBS e SEP como compatibilizantes em misturas de PP com PS, variando a concentração do bloco de estireno nos copolímeros. Análises de microscopia mostraram que o tamanho das partículas da fase dispersa diminuiu com o aumento do compatibilizante, melhorando a adesão entre as fases. A resistência ao impacto aumentou significativamente com a adição do SEP, que mostrou-se melhor compatibilizante da mistura.

Plawky e colaboradores [58] analisaram o comportamento da cristalização de uma mistura de polipropileno isotático com polietileno linear de baixa densidade (PP/LLDPE), modificada com SEBS, utilizando técnicas de DTA e microscopia de luz polarizada. O tempo de meia vida de cristalização diminuiu ligeiramente com a quantidade de SEBS, mas este decréscimo não está correlacionado com um possível aumento da fase amorfa da matriz. Para concentrações acima de 5%, o SEBS não se dissolve na matriz. O SEBS, dependendo da sua concentração na mistura, aumenta a adesão entre as fases e atua, simultaneamente, como um reforçante.

Cigana e colaboradores [59] utilizaram dois tipos de SEBS com pesos moleculares diferentes como compatibilizante da mistura de PS com EPR. Análises de morfologia mostraram que o SEBS de maior peso molecular não mostrou-se um emulsificador eficiente, pois não deve ter migrado efetivamente para a interface. Este comportamento explicaria a dificuldade em melhorar significativamente a tenacidade da mistura.

Heino e colaboradores [11] estudaram o efeito de três copolímeros de SEBS utilizados como compatibilizantes para a mistura de PET/PP, realizada em extrusora. Um deles era o SEBS puro, e os outros dois eram graftizados com anidrido maleico (SEBS-g-MA) ou metacrilato de glicidila (SEBS-g-GMA). O efeito compatibilizante foi mais pronunciado utilizando os copolímeros graftizados, e o SEBS-g-GMA foi mais efetivo do que o SEBS-g-MA. Este comportamento foi observado nas misturas com maior quantidade de PET, aumentando significativamente a tenacidade combinado com altos valores de módulo. A adição de SEBS puro na mistura rica em PET (80%) não promoveu uma diminuição do tamanho das partículas de PP, mas a adesão entre as fases foi claramente melhorada. Utilizando SEBS funcionalizado, houve uma clara redução do tamanho das partículas e melhorou a adesão entre as fases. Na mistura de PET/PP (80/20%), a adição do SEBS-g-

GMA deslocou a  $T_g$  do PET em 4°C, indicando que houve uma maior interação entre os polímeros. Este mesmo comportamento foi observado na mistura mais rica em PP (80%).

A reação do SEBS funcionalizado com MA com 3-amino-1-propanol (AMP) e após com PS modificado com MA foi realizada por Perez-Camacho e colaboradores [44]. Os autores propuseram que as ligações cruzadas são limitadas devido ao rápido consumo de MA pelo grupo amina primária. A reação de acoplamento tornou-se evidente a partir do alto grau de insolúveis formados. As ligações cruzadas podem ser controladas pois o grupo hidróxi é bem menos reativo do que o grupo de aminas primárias.

A mistura de PET com SEBS funcionalizado com 1, 2 e 4,5% em peso de MA foi estudada por Tanrattanakul e colaboradores [14]. O copolímero formado pela reação do PET com os grupos anidrido *in situ* atuou como um emulsificante, diminuindo a tensão interfacial, promovendo a adesão e reduzindo a coalescência das partículas durante o processamento. Todos os elastômeros promoveram um aumento na viscosidade do PET, entretanto a quantidade e a funcionalidade do elastômero não apresentaram grande efeito sobre a reologia. O tamanho da partícula da fase dispersa foi menor e sua distribuição mais estreita com o aumento da funcionalidade do SEBS. O elastômero funcionalizado com 1% de MA mostrou-se mais efetivo na mistura com PET. A diminuição na tenacidade com o aumento da funcionalidade do elastômero foi atribuída a diminuição do tamanho da partícula.

Foram preparadas misturas de PP isotático (*i*-PP) e sindiotático (*s*-PP), contendo quantidades de SEBS ou SEBS-g-MA, respectivamente [60]. Resultados mostraram que o SEBS tem uma boa adesão interfacial com as superfícies de *i*-PP e *s*-PP. A adição de SEBS ao *i*-PP e *s*-PP provocou uma diminuição no módulo e aumentou a resistência ao impacto e alongação na quebra.

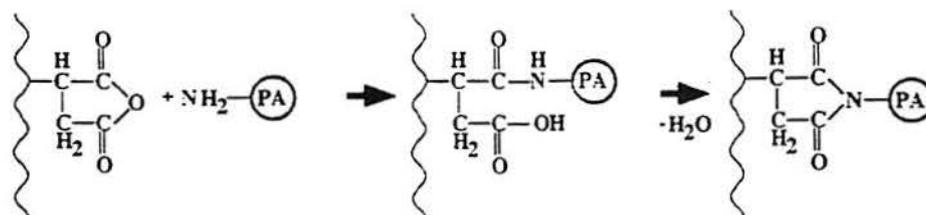
SEBS e EPR graftizados com anidrido maleico foram utilizados como modificadores de impacto e compatibilizantes para misturas de nylon 6 com PP [51]. Ambos os elastômeros foram igualmente efetivos no aumento da tenacidade a temperatura ambiente pela dispersão no nylon 6. As misturas com EPR-g-MA apresentaram temperaturas de transição dúctil-quebradiço mais baixas em comparação à mistura com SEBS-g-MA, devido ao módulo mais baixo em temperaturas menores. A quantidade dos elastômeros, razão nylon 6/PP e peso molecular dos componentes influenciaram fortemente a morfologia e tenacidade das misturas. Os resultados mostraram que a resistência ao impacto foi melhorada pela adição de 20% em peso dos elastômeros graftizados nas misturas, sendo independente do tipo adicionado. A adição dos elastômeros nas misturas reduziu o módulo e a tensão de escoamento. Os autores observaram que o SEBS-g-MA mostrou-se um melhor compatibilizante que o EPR-g-MA pela análise dos graus de dispersão do polipropileno e do elastômero nas misturas.

Majumdar e colaboradores [61] analisaram a morfologia das fases de misturas de nylon 6 com SAN e com SEBS utilizando ou não agentes compatibilizantes, realizadas em extrusora, usando técnicas de microscopia eletrônica. Nas misturas com SAN, o agente compatibilizante utilizado foi um polímero acrílico imidizado (IA) e nas misturas com SEBS, o SEBS-g-MA. Para os sistemas nylon 6/SAN, foram observadas diferenças significativas entre a evolução da morfologia nas misturas sem e com compatibilizante IA, que é miscível na fase SAN e tem grupos funcionais capazes de reagir com os grupos amina terminais do nylon 6. Enquanto um decréscimo constante foi observado no tamanho de partícula da fase dispersa na mistura binária nylon 6/SAN em função do aumento do comprimento e da velocidade de rotação do parafuso, na mistura ternária nylon 6/SAN/IA ocorreu uma grande diminuição no tamanho de partícula na região inicial do parafuso, quase imediatamente depois da fusão do material, seguida por coalescência da fase dispersa. A extensão da reação química ao longo da extrusora foi dependente do fluxo, velocidade de rotação e configuração da extrusora, enquanto que houveram diferenças muito parecidas na evolução da morfologia das misturas de nylon 6 com SEBS. Diferenças significativas no desenvolvimento da morfologia e perfil de reação ao longo da extrusora foram observadas nas misturas binárias e ternárias contendo concentrações similares de anidrido maleico reativo.

Greco e colaboradores [62] obtiveram misturas de nylon 6 com EPR graftizado com MA, com o objetivo de melhorar as propriedades de impacto do nylon. O tamanho dos domínios dispersos é relacionado com o grau de funcionalidade do EPR. Misturas que continham EPR com menor grau de funcionalização obtiveram menor resistência ao impacto.

Wu e colaboradores [3] utilizaram SEBS graftizado com anidrido maleico na compatibilização de misturas de nylon 6 e SEBS e os resultados mostraram que o SEBS funcionalizado mostrou-se bastante efetivo. A resistência ao impacto das misturas binárias (N6/SEBS-g-MA) e ternárias (N6/SEBS/SEBS-g-MA) foi efetivamente melhorada pelo aumento da quantidade de MA incorporada no compatibilizante. O grau de cristalinidade do nylon 6 foi pouco afetado pelo compatibilizante.

Conforme o trabalho de Ohlsson e colaboradores [23], SEBS graftizado com MA foi utilizado como agente de funcionalização na mistura imiscível de nylon 6 e PP. O SEBS foi modificado com aproximadamente 2% em peso de MA, onde o bloco etileno/butileno é substituído com grupos succínicos. Em média, cada molécula de SEBS-g-MA contém nove grupos anidrido. Foi proposto que durante a mistura, a interação entre as fases deveria ocorrer por meio de uma reação química entre os grupos succínicos do SEBS e os grupos amino terminais da poliamida, na região da interface, com a formação de copolímeros PP-g-N6, conforme está representado no Esquema 1.2.



Esquema 1.2: Mecanismo de enxerto do PA às moléculas de PP funcionalizado.

Kayano e colaboradores [4] avaliaram a resistência à fratura da mistura de nylon 6 com SEBS funcionalizado com 0,5, 1,0 e 2,0% em peso de MA. O aumento da quantidade de MA incorporada provocou uma diminuição no tamanho da partícula, que está relacionado diretamente com a resistência ao impacto. A mistura de nylon 6 com SEBS funcionalizado com 2% de MA apresentou maior resistência ao impacto à temperatura ambiente, com relação ao SEBS não funcionalizado.

As propriedades mecânicas de uma série de poliamidas monofuncionais (nylon 11 e 12) e bifuncionais (nylon 6,12 e 12,12) foram analisadas em misturas com SEBS e SEBS funcionalizado com MA [48]. Misturas ternárias de poliamidas bifuncionais, SEBS e SEBS-g-MA produziram partículas com diversos níveis de complexidade e tamanho, dependendo da razão utilizada dos elastômeros, enquanto que nas misturas ternárias com poliamidas monofuncionais, as partículas eram esféricas e de tamanhos variando continuamente com a mesma proporção de elastômeros. Estas diferenças podem ser atribuídas às estruturas químicas distintas das poliamidas.

Oshinski e colaboradores [47] realizaram misturas de nylon 6 com SEBS utilizando SEBS e EPR funcionalizados com MA como compatibilizantes. A ordem de adição dos componentes das misturas ternárias na extrusora não afetou significativamente as propriedades mecânicas. O SEBS-g-MA sozinho não é tão efetivo para tornar o nylon mais resistente como o EPR-g-MA. Uma explicação pode ser que o SEBS-g-MA forma partículas muito pequenas para promover uma melhoria efetiva nas propriedades. As razões, segundo os pesquisadores, devem residir nas diferenças reológicas existentes nos dois tipos de elastômeros. Materiais tipo o SEBS de baixo peso molecular têm viscosidade baixa comparada com o EPR.

A influência da concentração de anidrido maleico no grau de reticulação do SBS e seu efeito nas propriedades mecânicas e reológicas de misturas com nylon 6 foram investigados por Seo e colaboradores [5]. Foi possível concluir que diferentes concentrações de anidrido maleico tiveram um pequeno efeito no módulo de armazenamento e na viscosidade e estes aumentaram com a reticulação. A resistência ao impacto aumentou com a quantidade de SBS

modificado, como resultado de acoplamento das fases e mudança na morfologia. A mistura contendo 30% em peso de SBS-g-MA mostrou-se a mais resistente.

## **1.6 Estrutura da dissertação**

No Capítulo 2 serão apresentados os objetivos deste trabalho. No Capítulo 3 será apresentada a parte experimental da tese, onde será listado o material utilizado e descritas as reações realizadas e as técnicas empregadas para analisar os produtos obtidos. Nos Capítulos 4 e 5, serão abordados os resultados e as discussões das reações de funcionalização e produção de misturas, respectivamente. As conclusões obtidas e algumas propostas de trabalhos futuros serão apresentadas nos Capítulos 6 e 7, respectivamente.

## **CAPÍTULO 2**

### **OBJETIVOS**

Considerando como objetivo principal o estudo do efeito da funcionalização do SBS com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA) sobre as propriedades de misturas com nylon 6, foram determinados os objetivos específicos necessários para a realização dos experimentos, que estão listados abaixo:

- a) Estudo da funcionalização do SBS com metacrilato de glicidila.
- b) Aplicação da técnica de planejamento fatorial no estudo da funcionalização com metacrilato de glicidila.
- c) Desenvolvimento de um método quantitativo para caracterizar a incorporação do metacrilato de glicidila.
- d) Produção de misturas de nylon 6 com SBS funcionalizado e não funcionalizado.
- e) Avaliação e comparação das propriedades de misturas de nylon 6 com SBS funcionalizado com MA e GMA e não funcionalizado.

# CAPÍTULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo trata de todo o trabalho experimental realizado. Na seção 3.1 é apresentado o material utilizado; na seção 3.2 são descritos os equipamentos utilizados; na seção 3.3 são descritas as reações de funcionalização e na seção 3.4, a obtenção das misturas poliméricas. A seção 3.5 apresenta uma breve descrição do tipo de planejamento fatorial utilizado neste trabalho.

### 3.1 Polímeros, Reagentes e Solventes

Os polímeros utilizados neste trabalho são:

- Copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), fornecido pela Companhia Petroflex Ind. & Com. S.A., comercializada pelo código TR 1061,  $M_n = 88000$ ,  $M_w = 119000$ , densidade = 0,94.
- Nylon 6 (N6), poliamida fornecida pela Companhia De Millus S.A. Ind E Com., comercializada pelo nome Nyloadur, densidade = 1,084.

Os principais reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão relacionados a seguir:

- Acetona: procedência Nuclear, grau de pureza pa, previamente destilada.
- Álcool etílico: procedência Nuclear, grau de pureza pa, usado como recebido.
- Anidrido maleico: procedência Produtos Químicos Elekeiroz S.A., grau de pureza 99,5%, triturado em gral imediatamente antes do uso.
- Clorofórmio: procedência Grupo Química Industrial Ltda., grau de pureza pa, usado como recebido.

- Irganox B215: procedência Ciba, antioxidante constituído por Irganox 1010 e Irgafós 168 na proporção 1:2.
- Nitrogênio: procedência White Martins, grau de pureza analítico, utilizado como gás inerte.
- Metacrilato de glicidila: procedência Aldrich Chemical Company, Inc.
- Peróxido de dicumila: procedência Aldrich Chemical Company, Inc., grau de pureza 70%.
- Tetrahidrofurano: procedência Merck S.A. Indústrias Químicas, grau de pureza pa, usado como recebido.
- Tolueno: procedência Synth Produtos para Laboratório Ltda, grau de pureza pa, usado como recebido.

## 3.2 Equipamentos utilizados

Os equipamentos que foram utilizados neste trabalho são listados abaixo:

- Câmara de mistura Haake Rheomix 600.
- DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments.
- Espectrômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier Bomem MB-102, com cristal de ZnSe e ângulo de incidência de 45°.
- Máquina universal de ensaios Wolpert, modelo D-6700, tipo TZZ771.
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20kV.
- Prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM.

## 3.3 Reações de funcionalização

### 3.3.1 Funcionalização do SBS com MA

#### *Reação*

As reações de funcionalização foram realizadas em câmara de mistura, inicialmente aquecida até 170°C e saturada com gás inerte. A velocidade dos rotores foi ajustada para 40 rpm. Em seguida o SBS, na forma de pellet, foi introduzido na câmara de mistura. Após

esperar 2 minutos para que se completasse o amolecimento do SBS, uma mistura de MA e DCP, ambos na forma de pó, foi adicionada na câmara. Após o tempo de reação estipulado, os produtos foram removidos. A massa total de reagentes utilizada foi de 45g, que corresponde a 70% do volume interno da câmara de mistura, considerando a densidade do polímero.

### ***Purificação***

Os polímeros funcionalizados com MA foram cortados em pequenos pedaços e submetidos, por 2 vezes, à extração com 250 ml de acetona por 3 horas, sob refluxo, a fim de eliminar o MA e o DCP não reagidos. Após, os produtos foram filtrados e novamente extraídos com acetona por 1 hora, com a adição de 0,12 g de antioxidante B215. As frações insolúveis foram filtradas e secas em estufa, sob pressão reduzida.

### ***Análise da reticulação***

Aproximadamente 2 g dos produtos purificados foram submetidos à extração com 250 ml de tolueno, por 48 horas, em um extrator tipo Soxhlet. Os papéis-filtro foram pesados antes de colocar o produto. O balão vazio também foi pesado e após o término da extração, o solvente foi extraído em um rotavapor. Os papéis-filtro e o balão foram colocados em estufa a pressão reduzida até massa constante, e posteriormente pesados. O produto solúvel foi seco em estufa sob pressão reduzida e foram feitos filmes para análise no infravermelho. As frações reticuladas foram obtidas considerando a diferença de massa no balão, que contém as frações solúveis, subtraindo-se da quantidade total de polímero utilizada. Este procedimento foi adotado em virtude da dificuldade na pesagem dos papéis-filtro.

### ***Determinação do grau de funcionalidade***

Foram preparados filmes dos produtos das funcionalizações, utilizando uma prensa hidráulica sob pressão de 13 kN, durante 1 minuto, a 170°C.

A funcionalidade dos produtos de reação foi determinada por FTIR, utilizando as bandas da carbonila dos grupos anidrido (em 1780 e 1718  $\text{cm}^{-1}$ ) e ácido carboxílico (em 1710  $\text{cm}^{-1}$ ) e da ligação C-H do anel estirênico em 840  $\text{cm}^{-1}$ . O intervalo de varredura das amostras foi de 400  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A quantidade de MA incorporada foi determinada pela curva de calibração obtida em um trabalho anterior (Figura 1.7) [54].

## **3.3.2 Funcionalização do SBS com GMA**

### ***Reação***

Até o amolecimento do SBS, o procedimento utilizado na reação de funcionalização do SBS com GMA é o mesmo utilizado para a funcionalização com MA. Após o

amolecimento, uma solução de DCP em GMA, que é um líquido à temperatura ambiente, foi adicionada rapidamente.

### *Dissolução e precipitação*

A extração do GMA e do DCP não reagidos dos produtos funcionalizados foi realizada com 250 ml de clorofórmio. Como o SBS é solúvel à quente em clorofórmio, foi necessário realizar uma posterior precipitação dos produtos em álcool etílico. A seguir, os produtos foram secos em estufa a pressão reduzida.

### *Análise da reticulação e determinação do grau de funcionalidade*

A análise das frações reticuladas nos produtos das reações de funcionalização com GMA foi feita seguindo o mesmo procedimento utilizado para a análise destas frações nos produtos das funcionalizações com MA (Seção 3.3.1).

A determinação do grau de funcionalidade foi feita por FTIR. Para isto, foi desenvolvido um método de análise baseado em uma curva de calibração obtida a partir de soluções de concentração conhecida de GMA em clorofórmio, utilizando célula de NaCl para líquidos, com espessura de 0,1 mm. O valor da absorbância obtida em filmes de SBS, submetidos à reação de funcionalização, na região de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , é utilizado para determinação do grau de funcionalidade. Este método é descrito mais detalhadamente no Capítulo 4 (Seção 4.2.1).

## **3.4 Misturas de nylon 6 com SBS funcionalizado**

### **3.4.1 Obtenção das misturas**

Os componentes das misturas foram previamente secos em estufa, durante 2 dias, sob pressão reduzida. A temperatura de secagem utilizada para o N6 foi de  $80^{\circ}\text{C}$ .

As misturas foram realizadas em câmara de mistura inicialmente aquecida até  $240^{\circ}\text{C}$  e saturada com gás inerte. A velocidade de rotação dos rotores foi ajustada para 50 rpm. N6, na forma de pellet, e SBS funcionalizado, cortado em pequenos pedaços, foram misturados previamente e introduzidos na câmara, onde permaneceram por 5 minutos. Após a mistura, o sistema foi resfriado até  $210^{\circ}\text{C}$  e os materiais foram retirados. A massa total de amostra utilizada foi de 52 g, que corresponde a 70% do volume interno da câmara de mistura, considerando as densidades dos componentes das misturas.

### 3.4.2 Caracterização

#### *Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

Os termogramas de DSC fornecem os valores de calor de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ), temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade das amostras. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi determinado a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde,  $\Delta H_m^o = 45,6$  cal/g [63] é o valor do calor de fusão do N6 puro 100% cristalino.

Cerca de 7-10 mg das amostras foram colocadas em placas de alumínio, fechadas e submetidas ao aquecimento até 270°C, a uma velocidade de 10°C/min, mantidas nesta temperatura por 5 minutos e resfriadas até 30°C, a uma taxa de -10°C/min. Este ciclo foi repetido, com o objetivo de eliminar a história térmica das amostras. Os termogramas foram analisados no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento.

#### *Análises mecânicas*

Os corpos de prova das amostras das misturas foram cortados com um molde em prensa, com dimensões de aproximadamente (50 x 10 x 0,40) mm e testados a uma velocidade de 50mm/min. Não foi possível obter uma quantidade fixa de corpos de prova, devido à falta de uniformidade, rachaduras e bolhas existentes em alguns filmes saídos da prensa. Havia o interesse de obter o maior número possível de corpos de prova, a fim de obter valores mais precisos de tensão e deformação na ruptura e módulo, devido à grande dispersão existente no teste. Foram utilizados de 5 a 7 corpos de prova de cada amostra.

#### *Microscopia eletrônica de varredura (SEM)*

A técnica de microscopia eletrônica de varredura se baseia em uma varredura de elétrons sobre uma camada condutora e é adequada ao estudo de superfícies.

As amostras foram preparadas a partir de filmes obtidos na prensa, os quais foram imersos em nitrogênio líquido por cerca de 5 minutos, e posteriormente fraturados, ainda imersos no nitrogênio líquido. Após a realização de algumas análises no microscópio, houve dificuldade em distinguir a fase elastomérica da matriz de nylon 6. Para minimizar esta dificuldade e facilitar a visualização da superfície, a superfície fraturada das amostras foi imersa em THF por aproximadamente 8 horas, para solubilizar a fase elastomérica presente na mistura. As superfícies fraturadas foram recobertas com uma camada de ouro, através de um processo de “sputtering”, para torná-las condutoras e posteriormente foram analisadas no microscópio.

### ***Obtenção de filmes***

Os produtos das misturas foram prensados em prensa hidráulica a uma temperatura de 240°C durante 1 minuto e após submetidos a um resfriamento controlado de 10°C/min até 50°C, a uma pressão de 15 kN.

Todas as amostras foram prensadas entre 2 placas de alumínio. No caso das amostras das misturas, foram colocados filmes plásticos de poliéster entre as placas e as amostras, para facilitar a remoção da amostra.

## **3.5 Planejamento de experimentos**

Planejamento de experimentos é uma metodologia apoiada em conceitos estatísticos, destinada a otimizar o planejamento, a execução e a análise de um experimento. A sua utilização permite estruturar a seqüência de ensaios de forma a traduzir os objetivos pré-estabelecidos pelo pesquisador. A eficiência dos experimentos planejados é superior, em termos de informação, a qualquer outra seqüência de ensaios não projetada [64].

Uma das vantagens do planejamento experimental é que esta técnica permite minimizar e quantificar os efeitos dos fatores não controláveis. Os fatores não controláveis (ruído) são as variáveis que não podem ser controladas durante o experimento e são responsáveis pelo erro experimental (variabilidade). Outra vantagem é a redução, geralmente considerável, do trabalho experimental e, conseqüentemente, dos custos do projeto experimental [64].

Em geral, os experimentos incluem vários fatores (variáveis independentes) qualitativos ou quantitativos. Para cada fator, o intervalo e o número de níveis a serem estudados devem ser definidos. Também devem ser definidas as variáveis de resposta (variáveis dependentes) mais convenientes para representar o fenômeno em estudo. As restrições experimentais, geralmente presentes, devem ser levadas em conta [64].

Existem várias técnicas de planejamento de experimentos, entre os quais se pode citar planejamentos aleatorizados, planejamentos fatoriais, quadrados latinos e planejamento hierárquico, entre outros [65]. Neste trabalho foi utilizada a técnica de planejamento fatorial, a qual consiste em estudar todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores considerados, resultando num total de  $m^k$  experimentos, onde  $m$  é o número de níveis considerados para cada fator e  $k$  é o número de fatores estudados. Os planejamentos fatoriais são apropriados quando vários fatores devem ser estudados em dois ou mais níveis e as interações entre os fatores podem ser importantes [65]. As informações fornecidas por este tipo de planejamento são estimativas e comparações dos efeitos dos fatores, dos possíveis efeitos de interação e da variância. [65].

Em planejamentos fatoriais do tipo  $2^k$ , quando o número de fatores é baixo ( $k = 2$  ou  $3$ ), geralmente são feitas repetições de cada observação, com o objetivo de obter um valor confiável para o erro experimental. À medida que os fatores a serem estudados aumentam, o número total de experimentos ( $2^5 = 32$ ,  $2^6 = 64$ ) cresce rapidamente, tornando inviável a realização de repetições. Devido à escassez de tempo e recursos opta-se, muitas vezes, pela realização de somente uma observação [64].

O procedimento para a análise dos resultados em um planejamento fatorial  $2^k$  envolve os seguintes passos:

- a) representação da tabela de contrastes: para isto, os níveis altos ou baixos são representados pelos sinais + ou -, respectivamente. Um planejamento  $2^3$ , que corresponde a 8 experimentos, está representado na Tabela 3.1. As linhas representam os níveis e as colunas representam os fatores e as interações entre eles.

Tabela 3.1: Planejamento fatorial  $2^3$ .

Experimento	Efeito						
	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
$l_1$	-	-	-	+	+	+	-
$l_2$	+	-	-	-	-	+	+
$l_3$	-	+	-	-	+	-	+
$l_4$	+	+	-	+	-	-	-
$l_5$	-	-	+	+	-	-	+
$l_6$	+	-	+	-	+	-	-
$l_7$	-	+	+	-	-	+	-
$l_8$	+	+	+	+	+	+	+

- b) cálculo dos contrastes (C) e dos efeitos principais (E): quando um fator é analisado em dois níveis ( $k = 2$ ), o valor do contraste é a diferença entre as médias das respostas nos dois níveis. Considerando um experimento sem repetições,  $n = 1$ . Os efeitos principais estimados são definidos como a mudança que ocorre na variável de resposta quando se passa de um nível (-) para outro (+) desse fator.

$$C_A = [l_2 - l_1 + l_4 - l_3 + l_6 - l_5 + l_8 - l_7] \quad E_A = \frac{C_A}{2^{k-1}n} \quad (3.1)$$

$$C_B = [l_3 - l_1 + l_4 - l_2 + l_7 - l_5 + l_8 - l_6] \quad E_B = \frac{C_B}{2^{k-1}n} \quad (3.2)$$

$$C_C = [l_5 + l_6 + l_7 + l_8 - l_1 - l_2 - l_3 - l_4] \quad E_C = \frac{C_C}{2^{k-1}n} \quad (3.3)$$

- c) cálculo dos contrastes e dos efeitos de interação: em muitos experimentos, a diferença na resposta observada quando se modifica os níveis de um dos fatores irá depender do nível de outro fator. Nesse caso, existe o que se chama de interação entre os fatores. Os efeitos de interação são determinados pelas médias das respostas, nos diferentes níveis.

$$C_{AB} = [l_4 - l_2 - l_3 + l_1 + l_8 - l_7 - l_6 + l_5] \quad E_{AB} = \frac{C_{AB}}{2^{k-1}n} \quad (3.4)$$

$$C_{AC} = [l_6 - l_2 - l_5 + l_1 + l_8 - l_4 - l_7 + l_3] \quad E_{AC} = \frac{C_{AC}}{2^{k-1}n} \quad (3.5)$$

$$C_C = [l_7 - l_3 - l_5 + l_1 + l_8 - l_4 - l_6 + l_2] \quad E_C = \frac{C_C}{2^{k-1}n} \quad (3.6)$$

$$C_{ABC} = [l_8 - l_7 - l_6 + l_5 - l_4 + l_3 + l_2 - l_1] \quad E_{ABC} = \frac{C_{ABC}}{2^{k-1}n} \quad (3.7)$$

- d) determinação de quais efeitos são significativos: a análise de variância (ANOVA) é utilizada para detectar quais fatores exercem um efeito significativo sobre a resposta. A análise de variância compara estatisticamente a influência de cada fator estudado no experimento e suas interações [64]. A partir dos resultados obtidos na tabela de sinais, realiza-se a análise de variância para identificar os efeitos e as interações que possam ser significativas sobre cada uma das variáveis de resposta. Os resultados desta análise são apresentados sob forma de tabela, como mostra a Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Tabela ANOVA.

Fonte	Soma quadrada (SQ)	Graus de liberdade (GDL)	Média quadrada (MQ)	F <sub>calc</sub>	F <sub>tab</sub>
A	SQA	(a-1)	SQA/GDL	MQA/MQR	DISTF
B	SQB	(b-1)	SQB/GDL	MQB/MQR	DISTF
C	SQC	(c-1)	SQC/GDL	MQC/MQR	DISTF
AB	SQAB	(a-1)(b-1)	SQAB/GDL	MQAB/MQR	DISTF
AC	SQAC	(a-1)(c-1)	SQAC/GDL	MQAC/MQR	DISTF
BC	SQBC	(b-1)(c-1)	SQBC/GDL	MQBC/MQR	DISTF
ABC	SQABC	(a-1)(b-1)(c-1)	SQABC/GDL	MQABC/MQR	DISTF
Erro	SQR		SQR/GDL		
Total	SQT	abc-1			

A soma quadrada é obtida a partir dos contrastes, como mostram as equações abaixo, onde n é o número de repetições.

$$SQA = \frac{C_A^2}{2^k n} \quad (3.8)$$

$$SQB = \frac{C_B^2}{2^k n} \quad (3.9)$$

$$SQC = \frac{C_C^2}{2^k n} \quad (3.10)$$

$$SQAB = \frac{C^2}{2^k n} \quad (3.11)$$

$$SQAC = \frac{C_{AC}^2}{2^k n} \quad (3.12)$$

$$SQBC = \frac{C_{BC}^2}{2^k n} \quad (3.13)$$

$$SQABC = \frac{C_{ABC}^2}{2^k n} \quad (3.14)$$

$$SQT = \Sigma x^2 - \frac{T^2}{2^k n} \quad (3.15)$$

Na equação 3.15, o primeiro termo significa a soma dos quadrados dos elementos das colunas das variáveis correspondentes. No segundo termo  $T^2$  representa o quadrado da soma destes elementos.

$F_{\text{calc}}$  significa o efeito de um determinado fator ou da interação entre os fatores sobre uma dada resposta. Ele é útil para verificar se o fator influenciará a variável de resposta.  $F_{\text{tab}}$  é retirado de uma tabela de distribuição F, onde se leva em conta os graus de liberdade do sistema. Grau de liberdade significa o número de observações independentes que são utilizadas.

O planejamento utilizado neste trabalho não apresenta repetições, e desta maneira, o valor do erro é calculado a partir do método do papel de probabilidade normal, descrito mais detalhadamente no Capítulo 4 (Seção 4.2.2).

Se um fator ou a interação entre os fatores estudados não é significativo, o valor esperado de sua MQ é igual ao valor esperado de MQR, ou seja, o valor do  $F_{\text{calc}}$  é menor que o  $F_{\text{tab}}$ . Se um fator ou a interação entre os fatores é significativo, o valor esperado de sua MQ é maior que o valor esperado da MQR, ou seja, o valor do  $F_{\text{calc}}$  é maior que o  $F_{\text{tab}}$ .

Um efeito é positivo quando, ao passar do nível baixo para o nível alto de um fator, o valor da resposta aumenta. Quando um efeito é negativo, significa que, passando do nível baixo para o alto, o valor da resposta irá diminuir.

# **CAPÍTULO 4**

## **FUNCIONALIZAÇÕES: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às reações de funcionalização do SBS. A seção 4.1 trata da funcionalização do SBS com MA e a seção 4.2 da funcionalização com GMA.

### **4.1 Funcionalização do SBS com anidrido maleico**

De acordo com o procedimento descrito na Seção 3.2.1, foram realizadas funcionalizações utilizando-se concentrações de anidrido maleico entre 2 e 6% em relação à massa de polímero e de peróxido de dicumila entre 0,05 e 0,10% em relação à massa de polímero. Estes pontos foram escolhidos por estarem dentro de uma faixa intermediária de valores de funcionalidade, com baixos valores de reticulação.

Como foi mencionado no Capítulo 3, o grau de funcionalidade dos produtos foi determinado pela utilização da curva de calibração mostrada na Figura 1.7, obtida em um trabalho anterior [54]. Esta curva de calibração relaciona valores de funcionalidade calculados por titulometria de neutralização e análises de infravermelho de filmes dos produtos.

A Tabela 4.1 mostra as condições de reação utilizadas e os resultados obtidos para o grau de funcionalidade.

*Tabela 4.1: Parâmetros de reação e resultados obtidos para a funcionalização do SBS com MA.*

MA (g %)	DCP (g %)	Tempo (min)	Funcionalidade (% molar)	Conversão (% molar)	Reticulação (g %)	Torque final (Nm)
2,0	0,05	10	0,40	31,80	11,0	10,1
3,0	0,05	10	0,16	8,48	8,3	11,1
4,5	0,08	10	0,14	4,74	24,8	11,4
6,0	0,10	10	0,09	2,41	2,4	3,9

Os resultados obtidos mostram que os valores de funcionalidade estão próximos dos valores analisados em trabalho anterior [54]. Os valores de reticulação alcançaram valores maiores, o que não favorece a elaboração das misturas, já que o polímero reticulado não promove a compatibilização entre o nylon 6 e o SBS.

## 4.2 Funcionalização do SBS com metacrilato de glicidila

Conforme foi discutido no Capítulo 3, o estudo da funcionalização do SBS com GMA foi feito segundo um planejamento fatorial  $2^3$ . Os três fatores considerados foram %GMA, %DCP e tempo. O efeito destes três fatores sobre grau de funcionalidade, conversão, grau de reticulação e torque final foi analisado.

Para a análise dos experimentos realizados, foi necessário desenvolver um método efetivo para a determinação do grau de funcionalidade obtido nos produtos de reação.

A seguir, é apresentado o método desenvolvido para a análise e posteriormente, é feita a discussão dos resultados.

### 4.2.1 Determinação do grau de funcionalidade por análise no infravermelho

A Figura 4.1 mostra os espectros no FTIR do SBS puro e de um SBS funcionalizado com GMA. A incorporação do GMA na cadeia foi observada pelo aumento do pico na região de absorção correspondente ao estiramento da ligação da carbonila, em  $1735\text{ cm}^{-1}$ .

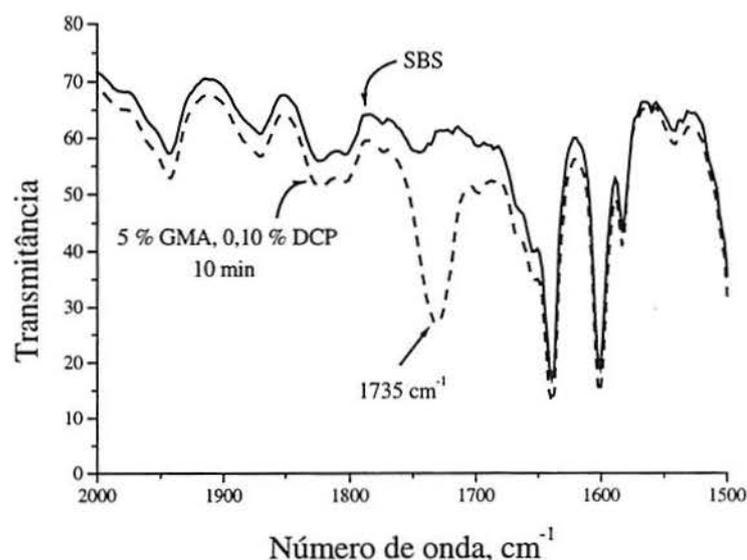


Figura 4.1: Espectros de FTIR do SBS puro e de um SBS funcionalizado com GMA (5% GMA, 0,10% DCP, 10 min).

O valor de absorvância deste pico foi utilizado como parâmetro para calcular a quantidade de GMA incorporada na cadeia elastomérica. Uma curva de calibração relacionando a absorvância máxima neste pico *versus* concentração de GMA foi construída utilizando-se 6 soluções de concentração conhecida de GMA em clorofórmio, cujas concentrações variaram de 0,038 a 0,304 M.

A curva de calibração obtida é mostrada na Figura 4.2.

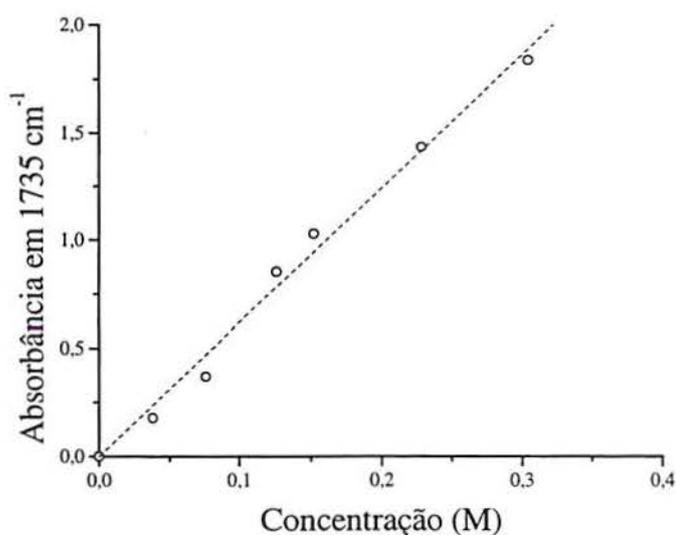


Figura 4.2: Curva de calibração para determinar o grau de funcionalidade do SBS com GMA.

A lei de Beer estabelece uma relação entre absorvância e concentração da espécie absorvente, conforme a equação abaixo:

$$A = \varepsilon bc \quad (4.1)$$

onde  $A$  é a absorvância,  $\varepsilon$  é a absorvidade molar,  $b$  é o comprimento do caminho ótico e  $c$  é a concentração da substância absorvente [64].

Fazendo um ajuste dos pontos da curva de calibração por regressão linear, obteve-se:

$$A = 6,2082c \quad (4.2)$$

de onde foi possível calcular a absorvidade  $\varepsilon$ , tendo em vista que a espessura  $b$  da célula de líquido é conhecida.

A análise do grau de funcionalidade das amostras de SBS modificado foi realizada com as amostras na forma de filme. A partir do valor de absorvância máxima no pico próximo a  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , foi determinada a concentração de grupos carbonila no filme, com base na curva de calibração, no espectro do SBS puro e nos dados de espessura e densidade do filme. A densidade do filme foi considerada igual a do SBS puro. O espectro de SBS puro foi utilizado como referência, pois o SBS apresenta um pequeno pico na região de  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , cuja contribuição deve ser subtraída da absorvância total nesta região, para obter a absorção devido ao grupo carbonila do GMA.

Desta maneira, o procedimento para calcular a concentração de GMA no filme envolveu a comparação com um filme de SBS puro usado como referência, de acordo com os seguintes passos:

- a) Determinação da absorvância total ( $A_S$ ) no pico em  $1735 \text{ cm}^{-1}$  no filme de SBS funcionalizado;
- b) Multiplicação deste valor de absorvância pela razão  $\frac{b_{SBS}}{b_S}$ , para calcular o valor da absorvância ( $A_R$ ) que seria obtida se a espessura do filme da amostra ( $b_S$ ) tivesse a mesma espessura do filme de SBS puro ( $b_{SBS}$ ) usado como referência;
- c) Obtenção da contribuição do GMA para absorvância na região através da relação:

$$A_{GMA} = A_R - A_{SBS} \quad (4.3)$$

onde  $A_R = A_S \frac{b_{SBS}}{b_S}$  e  $A_{SBS}$  é a absorvância do SBS puro em  $1735 \text{ cm}^{-1}$ ;

- d) Cálculo da concentração a partir da relação obtida da curva de calibração, com o valor de  $A_{GMA}$  e espessura do filme;

e) Cálculo do grau de funcionalidade a partir da expressão:

$$F(\%) = \frac{C_{GMA}}{(C_{GMA} + C_{RU})} 100 \quad (4.4)$$

onde  $C_{GMA}$  é a concentração de GMA obtida na curva de calibração e  $C_{RU}$  é a concentração molar da unidade repetitiva de SBS.

A razão estireno/butadieno foi calculada por  $^1\text{H NMR}$ , obtendo-se um valor de 16,5% de unidades de estireno, 66,8% de butadieno 1,4 e 16,7% de butadieno 1,2.

#### 4.2.2 Análise dos resultados do planejamento fatorial

A funcionalização do SBS com GMA foi feita segundo um planejamento fatorial. Os efeitos de três variáveis foram estudados sobre a conversão de GMA, grau de funcionalidade e torque final. As três variáveis estudadas foram: concentração de GMA, concentração de DCP e tempo de reação. Foram realizadas todas as combinações possíveis, resultando em um total de 8 experimentos. Os seguintes níveis foram empregados: 3 e 5% de GMA em relação à massa de polímero; 0,05 e 0,10% de DCP em relação à massa de polímero e tempos de reação de 7 e 10 minutos. Ainda foram realizadas duas reações, uma utilizando somente GMA e a outra somente DCP, em seus níveis mais altos, no tempo de 10 minutos. Os parâmetros de reação e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2 em termos de funcionalidade, conversão, reticulação e torque final.

Tabela 4.2: Parâmetros de reação e resultados obtidos para a funcionalização do SBS com GMA.

GMA (g %)	Tempo (min)	DCP (g %)	Funcionalidade (% molar)	Conversão (% molar)	Reticulação (g %)	Torque final (Nm)
3	7	0,05	0,07	5,36	5,6	8,4
5	7	0,05	0,12	5,59	1,5	10,2
3	10	0,05	0,09	6,60	2,4	8,2
5	10	0,05	0,17	7,55	1,1	9,5
3	7	0,10	0,11	8,68	10,8	15,8
5	7	0,10	0,21	9,41	22,2	17,0
3	10	0,10	0,17	13,03	10,8	14,6
5	10	0,10	0,38	17,42	7,2	17,6
---	10	0,10	---	---	6,6	13,0
5	10	---	0,04	1,77	1,6	5,8

Na Tabela 4.2, a funcionalidade é a razão entre a concentração molar de GMA incorporado e a concentração molar total. A conversão significa a razão entre a quantidade, em % molar, de GMA incorporado e a quantidade adicionada de GMA. A reticulação

representa a quantidade, em % mássica, de produto reticulado. O torque final é o valor de torque alcançado no final da reação, sendo que o comportamento característico das curvas torque *versus* tempo para estas reações é apresentado na Figura 4.3. Em todas as curvas, observa-se um aumento inicial do torque em consequência da adição do polímero puro na câmara de mistura, que decresce após a fusão total do polímero. A diminuição mais acentuada do torque para tempos de reação de aproximadamente dois minutos é devido à abertura da câmara para a adição de GMA e DCP. Após este tempo, o torque aumenta alcançando um patamar com valor aproximadamente constante. O torque final está relacionado diretamente com a viscosidade, que depende do peso molecular e polidispersão e pode ser relacionado com quebra de cadeia ou reticulação.

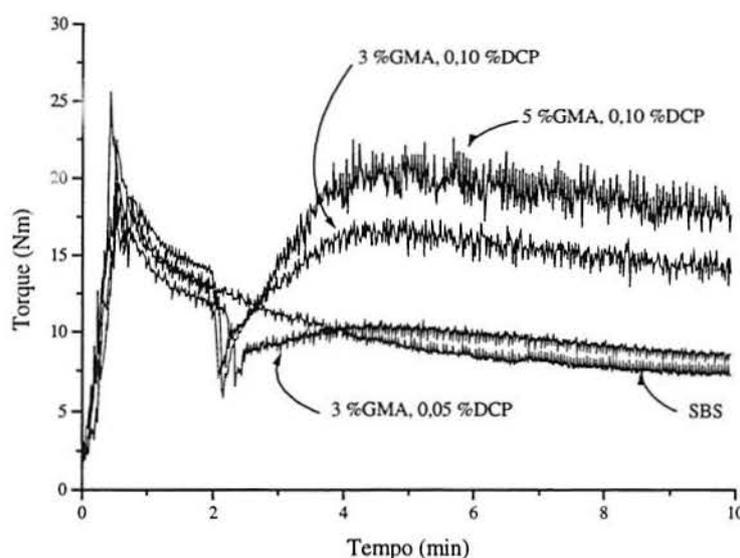


Figura 4.3: Curvas de torque das reações de funcionalização do SBS com GMA.

Os efeitos principais e de interação dos três parâmetros considerados sobre as variáveis foram calculados utilizando uma matriz característica [66] e os dados da Tabela 4.2. Os efeitos sobre a conversão, a funcionalidade e o torque final e também as interações entre as variáveis são apresentados na Tabela 4.3, onde A, B e C representam os efeitos da concentração de GMA, do tempo e da concentração de DCP, respectivamente. Como as medidas de reticulação não puderam ser realizadas imediatamente após a retirada das amostras do misturador, os valores desta variável, apresentados na Tabela 4.2, poderiam incluir o efeito de algumas reações pós-misturador. Então, os valores de torque final foram utilizados para analisar a variação da reticulação durante a reação no misturador.

Tabela 4.3: Efeitos principais e de interação.

Fator	Efeitos sobre as variáveis		
	Conversão	Funcionalidade	Torque final
A	1,58	0,11	1,83
B	3,89	0,07	-0,38
C	5,86	0,11	7,18
AB	1,10	0,04	0,33
AC	0,99	0,04	0,28
BC	2,29	0,04	0,08
ABC	0,74	0,02	0,58

Como o planejamento experimental realizado não apresentou repetições, foi necessário utilizar o método do papel de probabilidade normal, a fim de fornecer uma precisão da informação mais confiável. Neste método, os efeitos principais e de interação são listados em ordem crescente e plotados contra os valores de frequência acumulada, ajustando os valores da ordenada a fim de representar uma curva de distribuição normal cumulativa como uma linha reta [64]. Os valores que podem ser aproximados por uma linha reta, iniciando com os efeitos com valores próximos de zero, representam os efeitos não significativos [66]. Estes efeitos foram utilizados para estimar o erro. A Figura 4.4 mostra os papéis de probabilidade para conversão, funcionalidade e torque final.

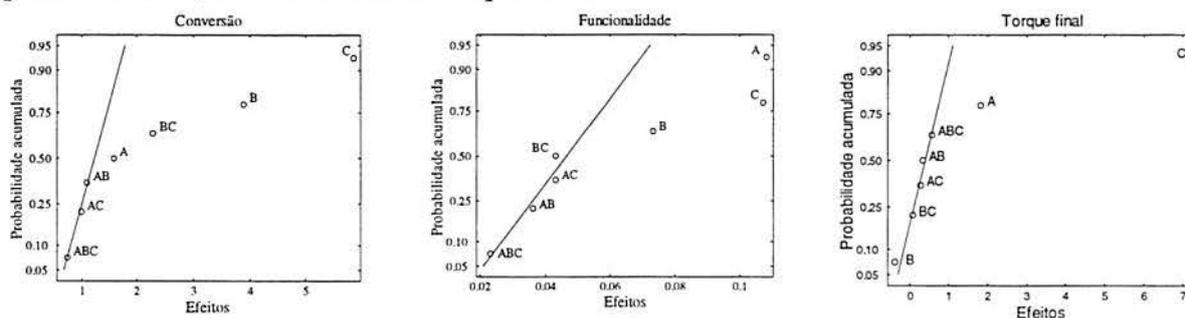


Figura 4.4: Papel de probabilidade para conversão, funcionalidade e torque final.

As análises de variância (ANOVA) para conversão, funcionalidade e torque final são mostradas nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente. Somente os efeitos que não puderam ser ajustados pela reta na Figura 4.4 são apresentados nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6. Os termos não significativos obtidos pelo papel de probabilidade aparecem aglutinados no termo de erro.

Tabela 4.4: Tabela ANOVA para conversão.

Fator	SQ	GDL	MQ	$F_{calc}$	$F_{tab}$	Fator estatisticamente Significante (S) ou Insignificante (I)
% GMA (A)	4,967	1	4,967	2,739	7,709	I
Tempo (B)	30,310	1	30,310	16,718	7,709	S
% DCP (C)	68,683	1	68,683	37,883	7,709	S
BC	10,461	1	10,461	5,770	---	I
Erro	5,439	3	1,813	---	---	---
Total	119,860	7	---	---	---	---

Tabela 4.5: Tabela ANOVA para funcionalidade.

Fator	SQ	GDL	MQ	$F_{calc}$	$F_{tab}$	Fator estatisticamente Significante (S) ou Insignificante (I)
% GMA (A)	0,02343	1	0,02343	8,428	7,709	S
Tempo (B)	0,01066	1	0,01066	3,835	7,709	I
% DCP (C)	0,02290	1	0,02290	8,234	7,709	S
Erro	0,01112	4	0,00278	---	---	---
Total	0,06811	7	---	---	---	---

Tabela 4.6: Tabela ANOVA para torque final.

Fator	SQ	GDL	MQ	$F_{calc}$	$F_{tab}$	Fator estatisticamente Significante (S) ou Insignificante (I)
% GMA (A)	6,661	1	6,661	25,304	7,709	S
% DCP (C)	102,961	1	102,961	391,116	7,709	S
Erro	1,316	5	0,263	---	---	---
Total	110,939	7	---	---	---	---

Os valores de  $F_{calc}$  nas tabelas 4.4, 4.5 e 4.6 podem ser normalizados pelo valor correspondente de  $F_{tab}$ . Os valores normalizados de  $F_{calc}$  são mostrados na Figura 4.5. Nesta figura, a linha tracejada em  $F_{calc}/F_{tab} = 1,0$  representa o limite entre os efeitos significantes e insignificantes. O valor de  $F_{calc}/F_{tab}$  maior que 1 indica que o efeito é significativo.

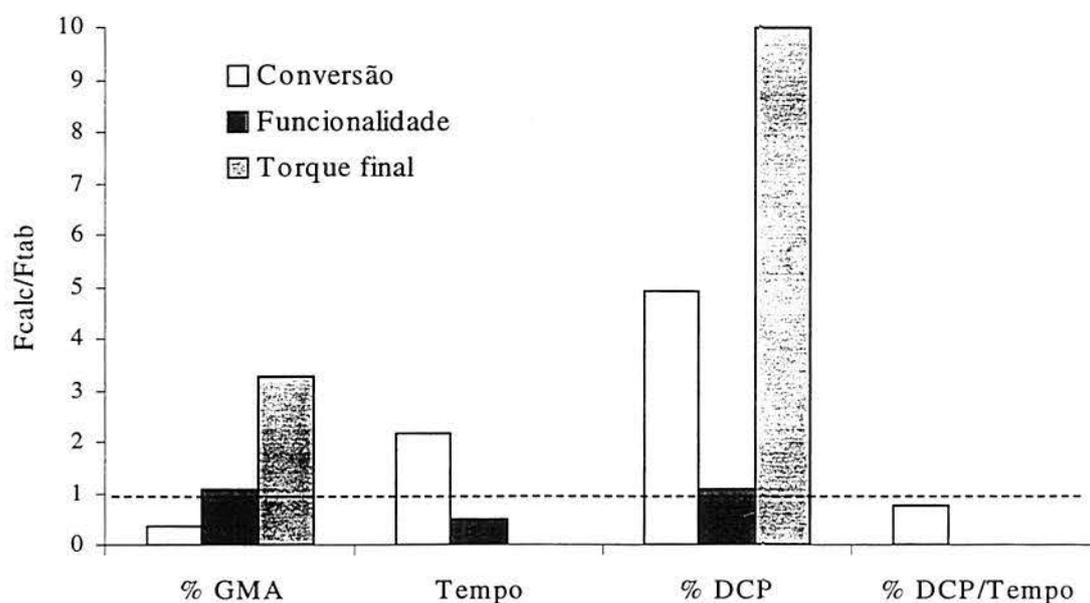


Figura 4.5: Efeitos principais e de interação sobre conversão, funcionalidade e torque final.

A Figura 4.5 mostra que somente os efeitos principais foram significativos para conversão, funcionalidade e torque final. A concentração de GMA apresenta efeito significativo sobre a funcionalidade e o torque final enquanto que o tempo teve um efeito significativo somente sobre a conversão. A concentração de DCP apresenta um efeito mais significativo para o torque final e a conversão e teve um pequeno efeito sobre a funcionalidade. Este comportamento pode ser explicado em termos do aumento na influência da concentração de radicais de GMA na probabilidade de um radical livre reagir com uma molécula de GMA, antes que este radical pudesse ser consumido pelo encontro com outro radical livre. Esta probabilidade aumenta com o aumento da concentração de GMA e pode levar a uma maior funcionalidade sem um aumento pronunciado na conversão. Por outro lado, pelo aumento do tempo de reação, um maior número de radicais livres são gerados e mais moléculas de GMA podem ser incorporadas nas moléculas de SBS, aumentando a conversão.

O fato de que todos os efeitos significativos foram positivos e que os efeitos de interação não foram significativos aponta para a possibilidade de alcançar níveis maiores de incorporação de GMA pelo aumento dos três fatores estudados. Desta forma, uma série de reações complementares foi realizada para verificar esta possibilidade.

### 4.2.3 Reações complementares

Quatro reações complementares foram realizadas. Os parâmetros de reação e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.7. Para a reação onde os três fatores foram aumentados ao mesmo tempo, não foi possível medir a funcionalidade, a conversão e a

reticulação porque a amostra não foi solúvel em clorofórmio. Como o valor de torque final não foi muito maior do que o das outras três reações, é provável que a reação de reticulação tenha continuado depois da remoção da amostra do misturador, provavelmente devido a um excesso de reagentes.

Tabela 4.7: Parâmetros de reação e resultados obtidos para a funcionalização do SBS com GMA (reações complementares).

GMA (g %)	Tempo (min)	DCP (g %)	Funcionalidade (% molar)	Conversão (% molar)	Reticulação (g %)	Torque final (Nm)
5	10	0,15	0,36	16,41	15,84	15,6
6	10	0,10	0,43	16,56	19,08	15,7
5	12	0,10	0,49	22,30	6,64	14,0
6	12	0,15	---	---	---	17,2

Os resultados da primeira série de reações e os três novos pontos da Tabela 4.7 foram utilizados para construir gráficos de superfície para cada uma das variáveis consideradas em função dos fatores que apresentaram efeitos significativos sobre as variáveis.

Nas Figuras 4.6 e 4.7 observa-se que a funcionalidade e a conversão aumentam com as variáveis que tiveram efeito significativo. A funcionalidade e a conversão tendem a um valor limite em aproximadamente 0,14% de DCP.

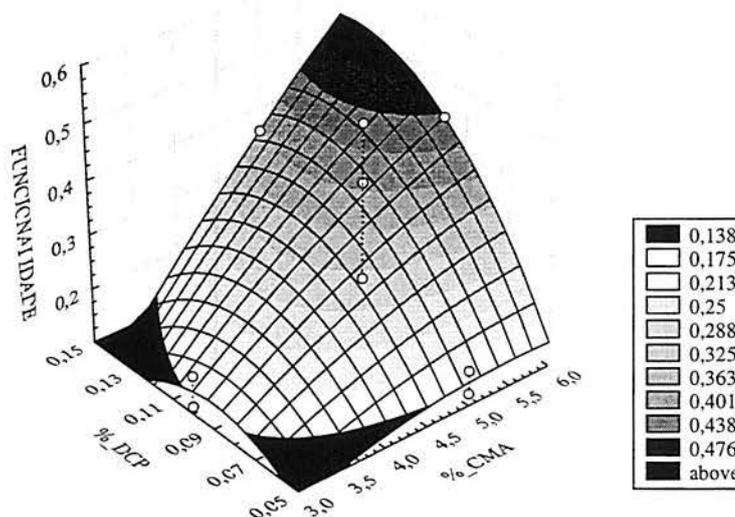


Figura 4.6: Funcionalidade do SBS (% molar) em função da % mássica de GMA e da % mássica de DCP.

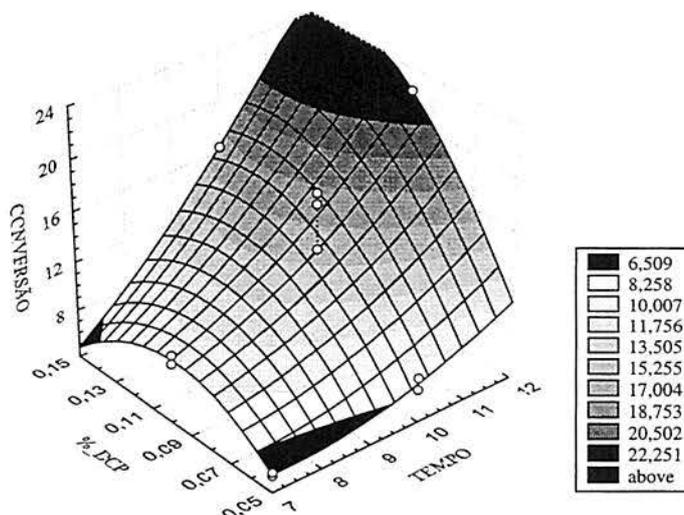


Figura 4.7: Conversão do SBS (% molar) em função do tempo e da % mássica de DCP.

A Figura 4.8 comprova os valores da Figura 4.5, onde a influência da %DCP é bem maior do que a influência da %GMA no torque final, que aparentemente tende a um valor limite, por volta de 17 Nm. Em conseqüência, pode-se concluir que seria possível aumentar a funcionalidade e a conversão sem aumentar muito o valor do torque. Como houve o problema de insolubilidade de um dos produtos do última série de reações, deveria ser feito um estudo mais detalhado na região de maior concentração.

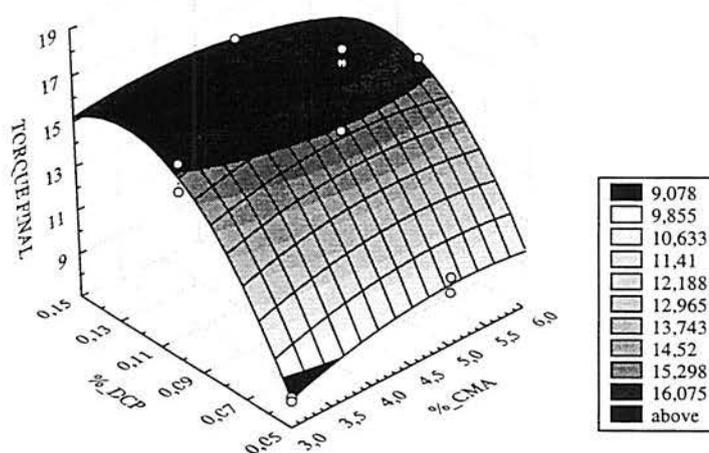


Figura 4.8: Torque final da reação em função da % mássica de GMA e da % mássica de DCP.

# **CAPÍTULO 5**

## **MISTURAS: RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às misturas de nylon 6 com SBS. Na seção 5.1 é descrita a preparação das misturas. Nas seções 5.2, 5.3 e 5.4 são discutidos os resultados referentes à análise morfológica, à análise térmica e às análises mecânicas das misturas, respectivamente.

### **5.1 Descrição das misturas preparadas**

Foram realizadas misturas de nylon 6 (N6) e SBS funcionalizado com MA e GMA, utilizado como compatibilizante e modificador de impacto. A Tabela 5.1 apresenta os elastômeros utilizados, indicando a nomenclatura adotada, a funcionalidade e o grau de reticulação de cada um deles. Conforme mostra a Tabela 5.1, a designação dos elastômeros utilizados é dada pela letra S e mais uma letra que indica o tipo de funcionalização (P → SBS puro; M → funcionalizado com MA; G → funcionalizado com GMA) e um número que representa a porcentagem molar de agente funcionalizante incorporado no elastômero multiplicado por 100.

Na Tabela 5.2 é mostrado o conjunto de misturas preparadas, com suas respectivas composições e proporções de polímero utilizadas. Conforme mostra a Tabela 5.2, a designação das misturas é feita utilizando a designação do elastômero utilizado acrescida de um segundo número, que representa a quantidade, em peso, de elastômero presente na mistura.

Tabela 5.1: Elastômeros utilizados nas misturas com nylon 6.

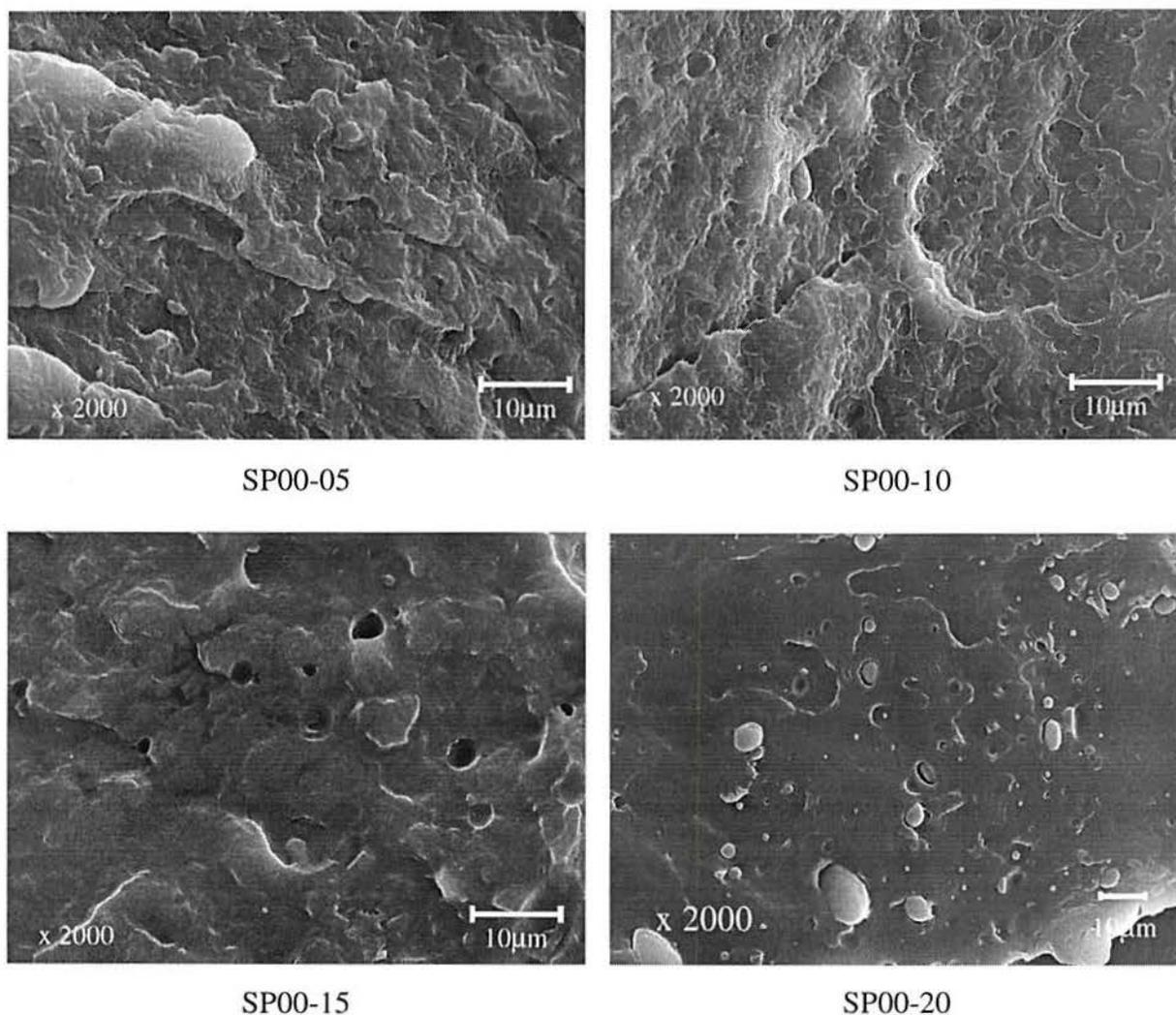
Polímero	Identificação	Funcionalidade (% molar)	Reticulação (g %)
SBS puro	SP00	---	---
SBS funcionalizado com MA	SM09	0,09	2,4
	SM14	0,14	24,8
	SM16	0,16	8,3
	SM40	0,40	11,0
SBS funcionalizado com GMA	SG12	0,12	1,5
	SG21	0,21	22,2
	SG36	0,36	15,8

Tabela 5.2: Conjunto das misturas de nylon 6 e SBS funcionalizado.

Mistura	SBS (g %)	Nylon 6 (g %)	Denominação
1	5	95	SP00-05
2	10	90	SP00-10
3	15	85	SP00-15
4	20	80	SP00-20
5	5	95	SM09-05
6	10	90	SM09-10
7	15	85	SM09-15
8	20	80	SM09-20
9	5	95	SM14-05
10	10	90	SM14-10
11	15	85	SM14-15
12	20	80	SM14-20
13	5	95	SM16-05
14	10	90	SM16-10
15	15	85	SM16-15
16	20	80	SM16-20
17	5	95	SM40-05
18	10	90	SM40-10
19	15	85	SM40-15
20	20	80	SM40-20
21	20	80	SG12-20
22	20	80	SG21-20
23	20	80	SG36-20

## 5.2 Análise morfológica

Após fratura criogênica e extração com THF, as misturas nylon 6/SBS foram submetidas a análise por microscopia eletrônica de varredura, a fim de determinar a morfologia das fases constituintes. Em todas as amostras, o nylon 6 é o componente majoritário, apresentando-se como matriz. O SBS é o componente minoritário e apresenta-se segregado em pequenos domínios de forma aproximadamente esférica. A Figura 5.1 mostra as fotomicrografias das misturas com 5, 10, 15 e 20% de SBS puro.



*Figura 5.1: Fotomicrografias das misturas de nylon 6 com SBS puro.*

As imagens mostram que, nas misturas com 5 e 10% de SBS puro, não é possível distinguir a fase dispersa, por estar em pequena quantidade. Nas misturas com maior quantidade de elastômero (15 e 20%), é possível observar os domínios grandes e uma

distribuição larga de tamanhos de partícula. Durante o processo de solubilização em THF, muitos domínios de SBS foram retirados, resultando em buracos nas superfícies.

As medidas do diâmetro de cada partícula foram feitas a partir das fotomicrografias. Nas misturas onde foi possível perceber a existência de partículas, o valor do diâmetro médio foi obtido por meio de uma média simples. Na mistura com 20% de SBS puro, foram observadas partículas com tamanho médio de  $4,1 \mu\text{m}$ , com tamanhos variando de 3 até  $10 \mu\text{m}$ . Nas misturas com SBS-g-MA, não foi possível observar a formação de partículas em qualquer quantidade de SBS e grau de funcionalidade, como mostra a Figura 5.2. Isto é um indicativo de que o MA apresenta uma boa reatividade com o nylon, produzindo uma boa dispersão das partículas.

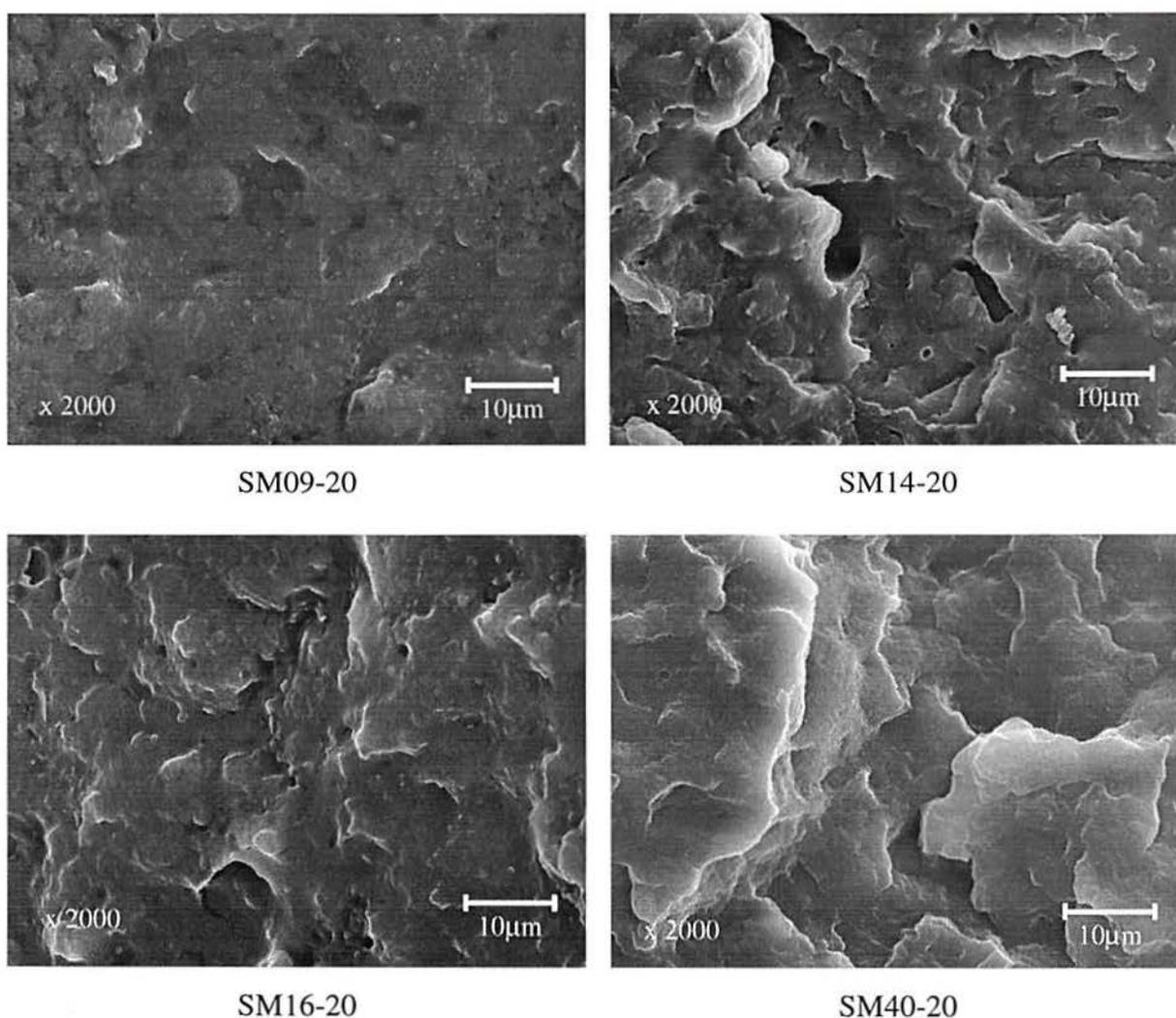


Figura 5.2: Fotomicrografias das misturas de nylon 6 com 20% de SBS funcionalizado com MA.

Neste ponto, é importante fazer uma análise comparativa com os resultados apresentados por Seo e colaboradores [5]. Estes autores obtiveram misturas de nylon 6 com

SBS funcionalizado com MA, em extrusora, variando de 0 a 30% a proporção em peso de SBS na mistura. A concentração de MA utilizada foi de 0,25 a 2% em peso e 0,3% de iniciador. Não foi fornecido o diâmetro médio das partículas, mas foram observadas algumas poucas partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$ . No trabalho de Seo e colaboradores [5], também houve uma diminuição no tamanho de partícula (0,7 a 0,9  $\mu\text{m}$ ), porém não ocorreu diminuição aparente na concentração e a distribuição de tamanhos foi mais uniforme. Isto pode ser devido a uma maior eficiência do método de preparação da superfície fraturada, usada por estes autores, na qual não foi claramente descrita.

A diminuição no tamanho de partícula sem uma diminuição aparente na concentração de elastômero, bem como a maior uniformidade com relação ao tamanho de partícula encontrada por Seo e colaboradores [5], é um indicativo de que estes autores obtiveram um maior grau de mistura dispersiva do que o encontrado neste trabalho. Uma hipótese para este comportamento seria a de que eles tenham trabalhado a taxas de cisalhamento mais elevadas. Cabe ressaltar que a mistura foi feita em extrusora, onde os valores de taxa de cisalhamento alcançáveis são maiores, podendo chegar a ser da ordem de 1000  $\text{s}^{-1}$ . Em câmara de mistura, estes valores estão na faixa de 5 a 150  $\text{s}^{-1}$  [67].

Alguns cálculos estimativos podem ser feitos utilizando os dados de taxa de deformação *versus* velocidade de rotação dos rotores apresentados por Goodrich e colaboradores [67]. Considerando a velocidade de rotação empregada neste trabalho de 50 rpm, esta seria correspondente a uma taxa de deformação de 60  $\text{s}^{-1}$ . Utilizando o gráfico de viscosidade dinâmica *versus* frequência apresentado por Seo e colaboradores [5], este valor de taxa de cisalhamento representa uma razão de viscosidades  $\eta_{\text{SBS}}/\eta_{\text{nylon}}$  de aproximadamente 2, o que talvez seja suficiente para dificultar a dispersão do SBS [68]. Para se obter uma boa mistura, a razão entre a viscosidade da fase dispersa (SBS) e da matriz (nylon) deve ser próximo a unidade. Quando esta razão é muito maior que 1, existe uma dificuldade em dispersar o elastômero na matriz. Necessitaria de uma maior taxa de cisalhamento para melhor dispersar o SBS.

Os pontos discutidos anteriormente justificam a existência de partículas grandes mesmo com o uso de SBS funcionalizado, porém, não explica a diminuição aparente da concentração (Figura 5.3). Uma explicação possível para este comportamento é a possibilidade de que, durante o processamento, as partículas de elastômero são parcialmente consumidas pela reação com o nylon, fazendo com que parte do SBS passe a fazer parte da matriz. Isto levaria a diminuição do tamanho das partículas de elastômero. O sistema em estudo é um pouco mais reativo (grupos GMA/molécula de SBS) que o do trabalho de Seo e colaboradores [5]. A razão grupos GMA/molécula de SBS e os tempos de reação utilizados são provavelmente maiores que o tempo de residência das partículas numa extrusora.

O aumento do grau de funcionalidade do SBS não provocou alterações significativas no tamanho de partícula, porém diminuiu a quantidade de partículas presentes. Quanto maior a proporção de GMA no SBS, menor a quantidade de partículas, como pode ser visualizado na Figura 5.3.

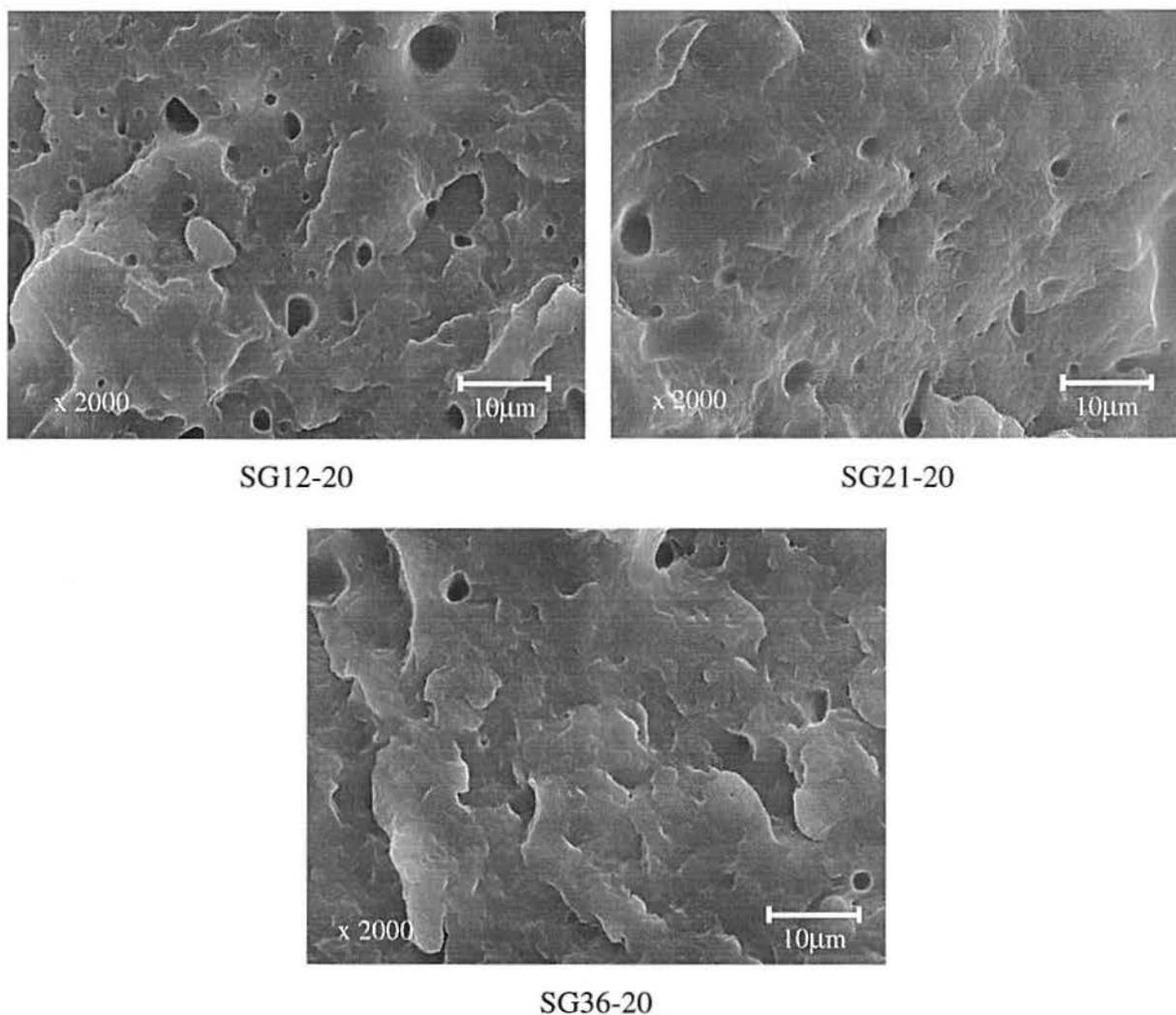


Figura 5.3: Fotomicrografias das misturas de nylon 6 com 20% de SBS funcionalizado com GMA.

### 5.3 Análise térmica

A Tabela 5.3 mostra as temperaturas de fusão ( $T_m$ ), as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e os graus de cristalinidade ( $X_c$ ) do nylon 6 nas misturas.

Tabela 5.3: Temperaturas de fusão e de cristalização e graus de cristalinidade do nylon 6.

Mistura	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	T <sub>m3</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
N6	219	212	---	185	27
SP00-05	219	212	---	184	28
SP00-10	219	212	---	185	26
SP00-15	218	212	205	185	25
SP00-20	218	212	205	185	27
SM09-05	219	212	---	185	28
SM09-10	219	212	---	185	28
SM09-15	219	212	---	185	27
SM09-20	219	212	---	184	27
SM14-05	219	212	---	185	28
SM14-10	219	212	---	185	26
SM14-15	219	213	---	187	26
SM14-20	219	212	---	183	26
SM16-05	219	213	---	187	28
SM16-10	220	212	---	185	27
SM16-15	219	212	---	183	19
SM16-20	219	212	---	184	26
SM40-05	219	212	---	184	28
SM40-10	220	212	---	184	28
SM40-15	219	212	---	184	26
SM40-20	219	212	---	184	26
SG12-20	219	213	---	185	26
SG21-20	219	212	---	183	25
SG36-20	218	211	---	184	26

A Figura 5.4 mostra os termogramas de aquecimento do N6 puro e das misturas binárias com 5, 10, 15 e 20 % em massa de SBS puro, obtidos por calorimetria diferencial de varredura. A curva de aquecimento do N6 apresenta dois picos de fusão, em aproximadamente 212°C e 219°C. De acordo com os resultados apresentados por Khanna [69], a existência do pico de menor intensidade em 212°C está relacionada com a perfeição dos cristais, sendo que os cristalitos menos perfeitos apresentam uma temperatura de fusão mais baixa. No caso da mistura com 15 e 20% de SBS, o pico tornou-se mais intenso e nota-

se o surgimento de um terceiro pico. Este pico pode estar relacionado com a formação de cristais ainda menos perfeitos, devido a presença de quantidades mais elevadas de SBS puro e da elevada tensão existente na interface nylon/SBS. Alguns autores sugerem que, numa mistura de dois polímeros, a adição de um polímero pode modificar o tipo de fase cristalina do outro [12]. No entanto, os resultados apresentados por Khanna indicam que no caso do nylon as alterações nos picos de fusão são mais influenciadas pela perfeição dos cristais do que pelo tipo de fase cristalina.

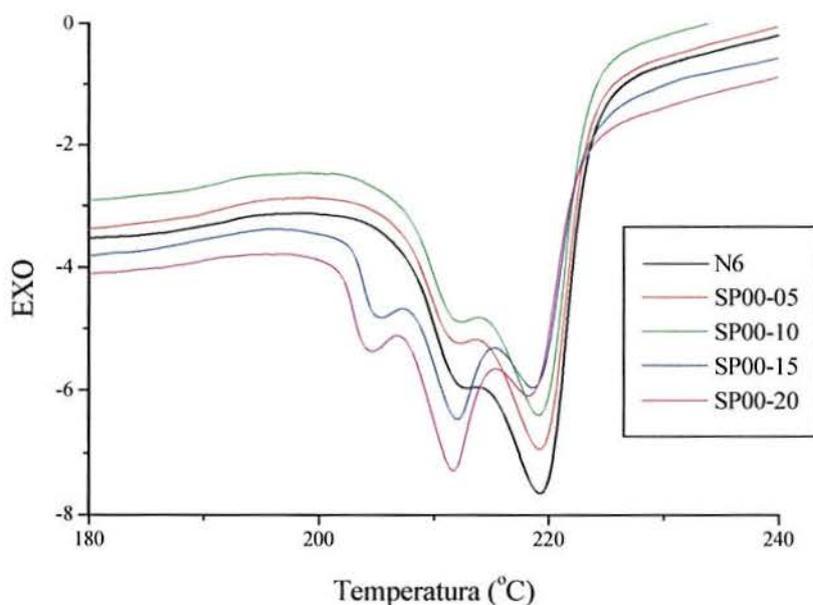


Figura 5.4: Termogramas de aquecimento das misturas com 5, 10, 15 e 20% de SBS puro.

Nas misturas com SBS funcionalizado, o terceiro pico de fusão não foi observado em nenhuma das concentrações analisadas, indicando que a presença dos grupos MA e GMA faz com que o processo de cristalização do nylon na mistura não apresente diferença significativa em relação à cristalização do nylon puro, como mostra a Figura 5.5.

Também não foram observadas variações significativas no grau de cristalinidade e na temperatura de cristalização das amostras analisadas, como mostra a Figura 5.6, com exceção da mistura SM16-15 que apresenta um valor de grau de cristalinidade inferior aos demais. Nas demais misturas a diferença máxima entre os valores de grau de cristalinidade do nylon puro em relação às misturas foi de 2%, o que está dentro do erro experimental, pois a precisão do método é da ordem de 10%. Este resultado indica que a cinética de cristalização do nylon não

é significativamente afetada pela presença do SBS. Isto pode ser devido ao fato de que a poliamida cristaliza a 185°C, temperatura na qual o SBS ainda está amolecido.

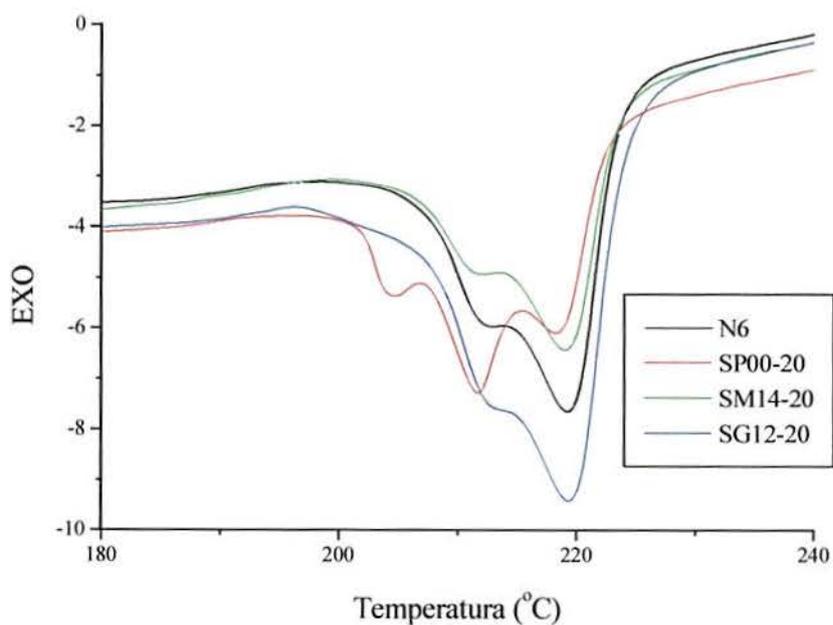


Figura 5.5: Termogramas de aquecimento de misturas com 80 % de nylon 6 e SBS puro e funcionalizado com MA e GMA.

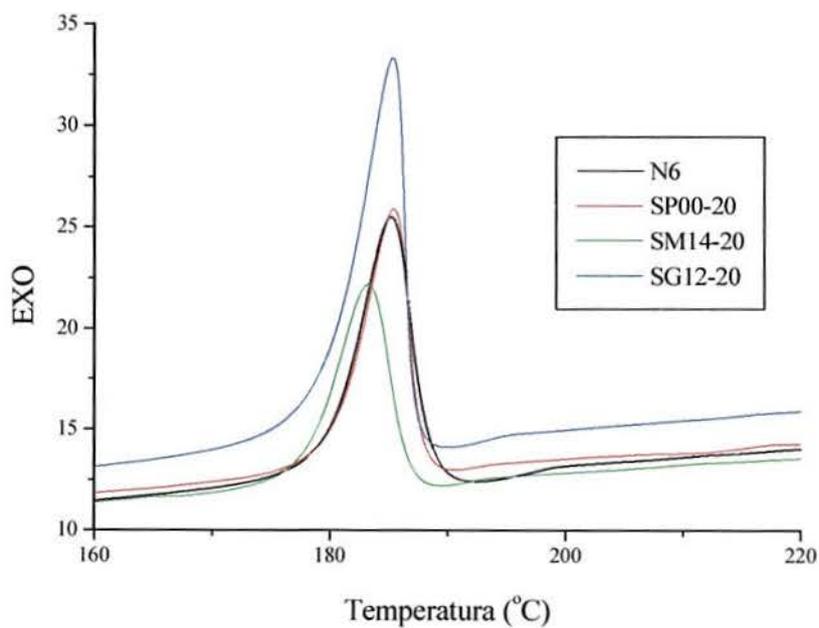


Figura 5.6: Termogramas de resfriamento de misturas com 80 % de nylon 6 e SBS puro e funcionalizado com MA e GMA.

## 5.4 Análises mecânicas

Os testes mecânicos foram realizados em um total de 5 a 8 corpos de prova para cada mistura, onde foram calculados os valores médios de tensão e deformação no ponto de ruptura, módulo e tenacidade. Os resultados destes testes estão listados na Tabela 5.4.

*Tabela 5.4: Resultados das análises mecânicas nas misturas de nylon 6 e SBS.*

Nomenclatura	Tenacidade (MPa)	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
N6	5457 ± 3250	36 ± 9,1	165 ± 79	3,9 ± 0,5
SP00-05	1262 ± 415	45 ± 6,8	29 ± 6	5,7 ± 0,7
SP00-10	926 ± 408	30 ± 3,2	34 ± 12	3,6 ± 0,4
SP00-15	1041 ± 260	31 ± 1,4	38 ± 10	4,5 ± 0,4
SP00-20	644 ± 313	23 ± 3,5	30 ± 13	3,5 ± 0,3
SM09-05	3830 ± 1840	35 ± 2,5	118 ± 53	5,0 ± 0,4
SM09-10	4302 ± 2415	34 ± 4,5	142 ± 73	4,3 ± 0,5
SM09-15	4834 ± 2381	34 ± 3,6	157 ± 69	4,1 ± 0,6
SM09-20	2062 ± 791	34 ± 3,4	66 ± 23	4,3 ± 0,8
SM14-05	4011 ± 750	36 ± 1,5	124 ± 22	4,1 ± 0,4
SM14-10	1456 ± 634	29 ± 2,1	56 ± 19	4,4 ± 0,5
SM14-15	1679 ± 456	36 ± 5,5	55 ± 15	4,7 ± 1,2
SM14-20	1552 ± 351	36 ± 1,6	47 ± 10	4,9 ± 0,7
SM16-05	2355 ± 825	33 ± 4,9	76 ± 25	4,9 ± 0,4
SM16-10	4029 ± 2154	34 ± 7,1	126 ± 59	3,8 ± 0,4
SM16-15	1834 ± 445	36 ± 1,1	57 ± 12	5,0 ± 0,3
SM16-20	1278 ± 419	29 ± 1,9	49 ± 13	3,9 ± 0,3
SM40-05	1455 ± 689	43 ± 4,8	35 ± 13	8,2 ± 0,8
SM40-10	2543 ± 1950	31 ± 5,1	89 ± 56	4,0 ± 0,4
SM40-15	2177 ± 1425	35 ± 4,2	68 ± 35	4,9 ± 0,5
SM40-20	3183 ± 1473	34 ± 2,6	106 ± 45	3,5 ± 0,3
SG12-20	1108 ± 518	34 ± 3,1	35 ± 14	4,9 ± 0,6
SG21-20	759 ± 380	32 ± 4,2	28 ± 10	3,8 ± 1,2
SG36-20	599 ± 190	29 ± 2,5	25 ± 7	3,8 ± 0,4

Para facilitar a análise dos dados da Tabela 5.4 deve-se considerar que tipo de alterações deveria ser esperado no comportamento mecânico da matriz em decorrência da adição de um agente de tenacificação. O aumento da tenacidade pode ser medido através do aumento na área sob a curva tensão-deformação, uma vez que esta área representa a quantidade de energia absorvida pelo material antes da ruptura.

A comparação das misturas (tanto com SBS puro como com SBS-g-MA e SBS-g-GMA) com o nylon puro mostra que seus valores de tenacidade são bem inferiores, enquanto que os valores de módulo mostraram-se um pouco acima dos valores no nylon. Além disso, como mostra a Figura 5.7, a adição do elastômero funcionalizado não provocou o surgimento de uma região de escoamento nas curvas de tensão-deformação. Portanto, pode-se afirmar que, nas condições de mistura empregadas, as misturas com SBS funcionalizado provocaram, ao contrário do esperado, diminuição da tenacidade do nylon.

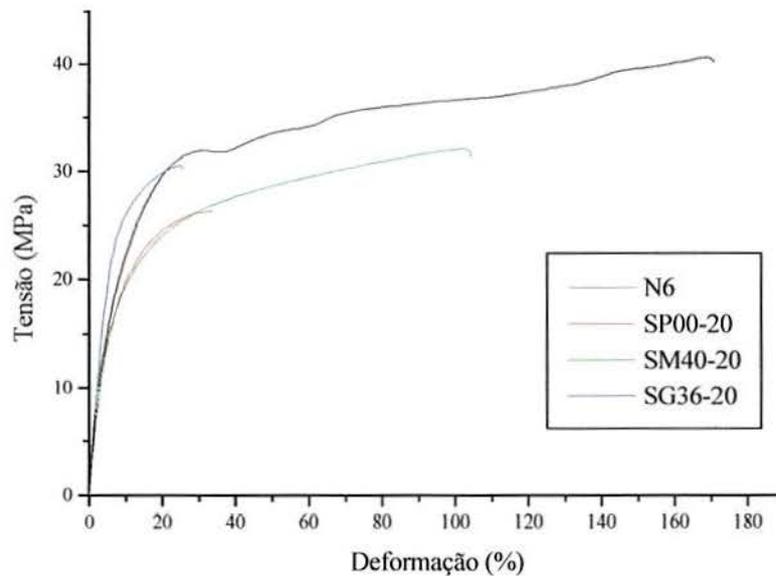


Figura 5.7: Curvas tensão-deformação de misturas com 20% de SBS.

No entanto, considerando a maior concentração de elastômero (20%), a análise dos dados da Tabela 5.4 mostra que existe uma tendência de melhoria da tenacidade com o uso de elastômero funcionalizado pois a maioria das misturas com elastômeros funcionalizados apresentam maior valor de tenacidade que a amostra SP00-20, principalmente para as amostras com SBS-g-MA.

Pelo fato das misturas com SBS funcionalizado apresentarem valores melhores de tenacidade que o SBS puro, parece haver melhoria em termos de adesão interfacial, então o fato de diminuir a tenacidade pode estar relacionado não com o problema de tensão interfacial, mas sim com os tamanhos e distribuição de partículas de elastômero. Um indicativo disto é o comportamento das misturas com SBS-g-GMA, nas quais observa-se uma diminuição na tenacidade do material (diminuição nos valores de tensão, deformação e módulo) com o aumento da funcionalidade do SBS.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível funcionalizar SBS com anidrido maleico e metacrilato de glicidila utilizando peróxido de dicumila como iniciador em câmara de mistura. A utilização de um planejamento fatorial permitiu analisar os efeitos da concentração de GMA, concentração de peróxido e tempo sobre o grau de funcionalidade, conversão e torque final dos produtos. A conversão aumentou com a concentração de DCP e tempo, enquanto que o torque final aumentou com as concentrações de GMA e DCP. Com o aumento do tempo de reação, um maior número de radicais livres são gerados e mais moléculas de GMA podem ser incorporadas nas moléculas de SBS, aumentando a conversão. O aumento da concentração de radicais de GMA influencia na probabilidade de um radical livre reagir com uma molécula de GMA, antes que este radical possa ser consumido pelo encontro com outro radical livre, fazendo com que o aumento da concentração de GMA possa levar a uma maior funcionalidade.

Foi realizada uma série de 4 reações complementares e observou-se que a funcionalidade e a conversão aumentaram com as variáveis que tiveram efeito significativo. A funcionalidade e a conversão tenderam a um valor limite de aproximadamente 0,14% de DCP. O valor de torque final tendeu a um valor limite, por volta de 17 Nm, com aumento da %DCP e %GMA, indicando que seria possível aumentar a funcionalidade e a conversão sem aumentar muito o valor do torque.

Foram realizadas misturas de nylon 6 e SBS funcionalizado com MA e GMA, utilizado como compatibilizante e modificador de impacto. Pelas análises morfológicas foram observadas partículas com tamanho médio de 4,1  $\mu\text{m}$  na mistura com 20% de SBS puro. As misturas com 20% de SBS funcionalizado com GMA apresentaram uma diminuição no tamanho médio das partículas e uma diminuição aparente da concentração das partículas.

Nas misturas com SBS-g-MA em qualquer quantidade de SBS e grau de funcionalidade, não foi possível observar a formação de partículas, indicando que o MA apresenta uma boa reatividade com o nylon, produzindo uma boa dispersão das partículas. Nas misturas com 20% de SBS funcionalizado com GMA, verificou-se uma diminuição de tamanho e de quantidade de partícula, não tão grande como no caso do MA, indicando a menor reatividade do GMA frente ao MA.

Foram observadas diferenças muito pequenas entre os valores de  $T_m$ ,  $T_c$  e grau de cristalinidade das misturas em relação ao nylon puro. Observa-se que para todos os tipos de mistura (SBS-g-MA e SBS-g-GMA), os menores valores de  $T_c$  e grau de cristalinidade ocorrem nas misturas com 20% de elastômero funcionalizado.

As misturas com SBS funcionalizado provocaram, ao contrário do esperado, uma diminuição da tenacidade do nylon. Assim, o elastômero funcionalizado não proporcionou uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas do nylon. Considerando a maior concentração de elastômero (20%), houve uma tendência de melhoria da tenacidade com o uso de elastômero funcionalizado em comparação com a mistura com SBS puro.

# **CAPÍTULO 7**

## **PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS**

Algumas propostas de trabalho estão listadas abaixo, a fim de dar continuidade ao trabalho desenvolvido:

- análise das propriedades reológicas em estado fundido dos produtos obtidos, para avaliar valores de viscosidade das misturas e dos componentes puros e taxas de cisalhamento;
- análise das propriedades dinâmico-mecânicas dos produtos obtidos, utilizando um DMA, a fim de obter valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e transições de 1ª e 2ª ordens;
- utilização de analisador de imagens para avaliar o tamanho e a quantidade de partículas presentes nas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura;
- obtenção de misturas ternárias de nylon 6 com SBS puro e funcionalizado, com o objetivo de melhorar a dispersão das partículas de elastômero na matriz;
- utilização de extrusora para obter os elastômeros funcionalizados e as misturas, para obter maior quantidade de material e avaliar a influência da taxa de cisalhamento na dispersão do SBS.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Tanaka, H.; Watanabe, K. *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 817 (1999).
2. Mano, E. B. Introdução a Polímeros, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1994).
3. Wu, C.; Kuo, J.; Chen, C.; Woo, E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1695 (1994).
4. Kayano, Y.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, **38**, 1885 (1997).
5. Seo, Y.; Hwang, S. S.; Kim, K. U.; Lee, J.; Hong, S. *Polymer*, **34**, 1667 (1993).
6. Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1175 (1995).
7. Odian, G. Principles of Polymerization, 2ª ed., John-Wiley & Sons, New York (1991).
8. Davis, C. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2237 (1996).
9. Zimmermann, J. "Poliamides", in Encyclopedia of polymer science and engineering, John-Wiley & Sons, New York, 2ª edição, vol. 11, 315 (1985).
10. Manson, J. A.; Sperling, L. H. Polymer Blends and Composites, Plenum Press Ed., New York (1981).
11. Heino, M.; Kirjava, J.; Hietaoja, P.; Seppälä, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 241 (1997).
12. Utracki, L. A. Polymer alloys and blends, Hanser Pub., Munich (1989).
13. González-Montiel, A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, **36**, 4621 (1995).

14. Tanrattanakul, V.; Hiltner, A.; Baer, E.; Perkins, W. G.; Massey, F. L.; Moet, A. *Polymer*, **38**, 4117 (1997).
15. Mason, C. D.; Young, J. A.; Haylock, J. C.; Twilley, I. C. *US Patent* 4945129 (1990).
16. Lavengood, R. E.; Patel, R.; Padwa, A. R. *US Patent* 4777211 (1988).
17. Papazoglou, E. S.; Rosenthal, J. S. *US Patent* 5420198 (1995).
18. Huang, H.; Liu, N. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1957 (1998).
19. Paul, D. R.; Newman, S. Polymer blends, Academica Press Inc., San Diego, v. 1 (1998).
20. Konning, C.; Van Duin, M.; Pagnouille, C.; Jerome, R. *Progr. Polym. Sci.*, **23**, 707 (1998).
21. Khanna, Y. P.; Murthy, N. S.; Kuhn, W. P.; Day, E. D. *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 2222 (1999).
22. Horiuchi, S.; Matchariyakul, N.; Yase, K.; Kitano, T.; Choi, H. K.; Lee, Y. M. *Polymer*, **38**, 6317 (1997).
23. Ohlsson, B.; Hassander, H.; Törnell, B. *Polymer*, **39**, 6705 (1998).
24. Aji, A.; Utracki, L. A. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1574 (1996).
25. Van Duin, M.; Aussems, M.; Borggreve, R. J. M. *J. Appl. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 179 (1998).
26. Brown, S. B.; Orlando, C. M. "Reactive extrusion", in Encyclopedia of polymer science and engineering, John-Wiley & Sons, New York, 2ª edição, vol. 14, 169 (1985).
27. Gouinlock, E. V.; Marciniak, H. W.; Shatz, M. H.; Quinn, E. J.; Hindersinn, R. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2403 (1968).
28. Bartilla, T.; Kirch, D.; Nordmeier, J.; Prömper, E.; Strauch, T. *Adv. Polym. Tech.*, **6**, 339 (1986).
29. Aharoni, S. M.; Hammond, W. B.; Szobota, J. S. Masilamani, D. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Edu.*, **22**, 2567 (1984).

30. Aharoni, S. M.; Forbes, C. E.; Hammond, W. B.; Hindenlang, D. M.; Mares, F.; O'Brien, K.; Sedgwick, R. D. *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem. Edu.*, **24**, 1281 (1986).
31. Inata, H.; Matsumura, S. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5193 (1986).
32. Cartasegna, S. *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 722 (1986).
33. Brown, S. B. "Reactive extrusion", in *Reactive extrusion: Principles and practices*, Xanthos, M. (Ed.), Hanser Publishers, New York (1992).
34. Ide, F.; Hasegawa, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
35. Hobbs, S. Y.; Bopp, R. C.; Watkins, V. H. *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 380 (1983).
36. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. "Elastomers, thermoplastic", in *Encyclopedia of polymer science and engineering*, John-Wiley & Sons, New York, 2ª edição, vol. 5, 416 (1985).
37. Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E. *Thermoplastic elastomers*, Hanser Publishers (1987).
38. Mark, S. M., *Polymer Science Dictionary*, 460 (1989).
39. Evstatiev, M.; Schultz, J. M.; Petrovich, S.; Georgiev, G.; Fakirov, S.; Friedrich, K. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 723 (1998).
40. Adedeji, A.; Grünfelder, T.; Bates, F. S.; Macosko, C. W.; Stroup-Gardiner, M.; Newcomb, D. E. *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1707 (1996).
41. Yu, Z. Z.; Ou, Y. C.; Qi, Z. N.; Hu, G. H. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **36**, 1987 (1998).
42. Zhang, X.; Yin, Z.; Li, L.; Yin, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2253 (1996).
43. Wong, B.; Baker, W. E. *Polymer*, **38**, 2781 (1997).
44. Perez-Camacho, O.; Gonzalez-Roa, C.; Navarro-Rodriguez, D.; Contreras, D. Z. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2519 (1997).
45. Singh, R. P. *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 251 (1993).
46. Gallucci, R. R.; Going, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 425 (1982).
47. Oshinski, A. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, **33**, 268 (1992).

48. Majumdar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, **35**, 1399 (1994).
49. Majumdar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, **35**, 1386 (1994).
50. Majumdar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 339 (1994).
51. González-Montiel, A.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *Polymer*, **36**, 4587 (1995).
52. Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. "Maleic and fumaric polymers", in *Encyclopedia of polymer science and engineering*, John-Wiley & Sons, New York, 2ª edição, vol. 9, 225 (1985).
53. The Index Merck, 12ª edição.
54. Portal, L. L., Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para a obtenção do Título de Mestre, Estudo da modificação química do copolímero de estireno-butadieno-estireno com anidrido maleico (2000).
55. Nachtigall, S. M. B., Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor, Poliolefinas funcionalizadas: Obtenção e utilização em misturas poliméricas (1999).
56. The Sigma-Aldrich Library of Chemical Safety Data, vol. 1 (1988).
57. Radonjic, G. *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 291 (1999).
58. Plawky, U.; Schlabs, M.; Wening, W. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1891 (1996).
59. Cigana, P.; Favis, B. D.; Albert, C.; Vu-Khanh, T. *Macromolecules*, **30**, 4163 (1997).
60. Setz, S.; Stricker, F.; Kressler, J.; Duschek, T.; Mülhaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1117 (1996).
61. Majumbar, B.; Paul, D. R.; Oshinski, A. J. *Polymer*, **38**, 1787 (1997).
62. Greco, R.; Malinconico, M.; Martuscelli, E.; Ragosta, G.; Scarinzi, G. *Polymer*, **29**, 1418 (1988).
63. Sathe, S. N.; Devi, S.; Rao, S.; Rao, K. V. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 97 (1996).
64. Ribeiro, J. L. D. Notas de aula: Projeto de experimentos na otimização de produtos e processos, março (1998).

65. Aguiar, S., Werkema, M. C. C., Planejamento e análise de experimentos: como identificar e avaliar as principais variáveis influentes em um processo – volume 8 da série Ferramentas da Qualidade. Fundação Christiano Ottoni, UFMG, 1996.
66. Box, G. E. P.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S., Statistics for Experiments, Ed. John Wiley & Sons, 1978, 653 páginas.
67. Goodrich, J. E.; Porter, R. S. *Polym. Eng. Sci.*, 45 (1967).
68. Folkes, M. J.; Hope, P.S.(editores) Polymer Blends and Alloys, Chapman & Hall, 262, (1993).
69. Khanna, Y. P., *Macromolecules*, **25**, 3298 (1992).

## **ANEXOS**

Cópia dos trabalhos apresentados no 5º Congresso Brasileiro de Polímeros.

- Modificação química do estireno-butadieno-estireno (SBS) com glicidil metacrilato.
- Estudo do comportamento do SBS-g-AM como agente compatibilizante em blendas com nylon 6.



# MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO (SBS) COM GLICIDIL METACRILATO

C. D. Cordella<sup>1</sup>, R. S. Mauler<sup>2</sup>, N. S. M. Cardozo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química - UFRGS, Rua Luiz Englert s/n - Porto Alegre - RS

<sup>2</sup> Instituto de Química - UFRGS, Av Bento Gonçalves 9500 - Porto Alegre - RS

## Abstract

Styrene-butadiene-styrene triblock copolymer (SBS) was functionalized with various amounts of glycidyl methacrylate (GMA) with the aim of improving the compatibility of nylon/SBS blends. Grafting reactions were carried out in mixer at 170°C and rotation speed of 40 rpm, using dicumyl peroxide (DCP) as initiator. The concentration values were 3 and 5 wt% GMA and 0,05 and 0,1 wt% initiator, with reaction times of 7 and 10 minutes. IR spectra showed that GMA was incorporated at rubber chain. All three variables have an influence on grafting, but wt% of DCP has the greatest effect.

---

## PALAVRAS -CHAVE

*Modificação química; estireno-butadieno-estireno (SBS); glicidil metacrilato; funcionalização; agente compatibilizante*

## INTRODUÇÃO

Blendas de dois ou mais polímeros proporcionam uma rota interessante para modificar as propriedades de termoplásticos. Muitos termoplásticos são imiscíveis entre si e as propriedades mecânicas de suas blendas insatisfatórias. O copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS) é um elastômero amplamente utilizado como modificador de impacto para materiais como PP, PET, nylon, entre outros. Uma das formas de aumentar a compatibilidade desse elastômero com polímeros polares é através de sua funcionalização com monômeros capazes de reagir com o outro componente da mistura, formando copolímeros graftizados ou em bloco<sup>1-3</sup>. Neste trabalho foram realizadas reações de funcionalização do SBS com glicidil metacrilato (GMA), utilizando peróxido de dicumila (DCP) como iniciador da reação via radicais livres.

## PARTE EXPERIMENTAL

As funcionalizações do SBS com GMA foram realizadas em câmara de mistura Rheomix 600, da Haake, utilizando DCP como iniciador para a reação por radicais livres. As reações foram realizadas a uma temperatura de 170°C, variando a proporção de GMA (3 e 5% em peso) e iniciador (0,01 e 0,5% em peso) e o tempo de reação (7 e 10 min).

A quantidade de GMA não incorporado e o excesso de DCP foram removidos submetendo o polímero à extração em clorofórmio por 3 h, seguida da precipitação em etanol e secagem em estufa à vácuo. Amostras do polímero precipitado foram submetidas à extração em tolueno em extrator tipo Soxhlet por 48 h para separar possíveis frações reticuladas. A fração solúvel foi analisada por infravermelho (IV) em filmes produzidos em prensa a temperatura de 170°C.

A quantidade de GMA incorporado à cadeia polimérica foi obtida por IV, seguindo o pico de absorção do carbonila em 1735 cm<sup>-1</sup>. Para isto foi obtida uma curva de calibração utilizando soluções de GMA em clorofórmio.

---

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão sumarizados na tabela 1, onde conversão significa a razão entre a quantidade, em % molar, de GMA incorporado e a quantidade adicionada de GMA.

Tabela 1: Parâmetros da reação e grau de funcionalização

Parâmetros de reação a 40 rpm e 170°C			Grau de funcionalização obtido	
Quantidade de GMA (% peso)	Quantidade de DCP (% peso)	Tempo (min)	Quantidade de GMA incorporado (% molar)	Conversão (% molar)
3	0,05	7	0,07	5,36
5	0,05	7	0,12	5,59
3	0,05	10	0,09	6,60
5	0,05	10	0,17	7,55
3	0,10	7	0,11	8,68
5	0,10	7	0,21	9,41
3	0,10	10	0,17	13,03
5	0,10	10	0,38	17,42
---	0,10	10	---	---
5	---	10	0,04	1,77

Os dados da tabela 1 foram submetidos a uma análise fatorial, considerando % GMA, % DCP, tempo e conversão como variáveis do sistema, que é representada na figura 2.

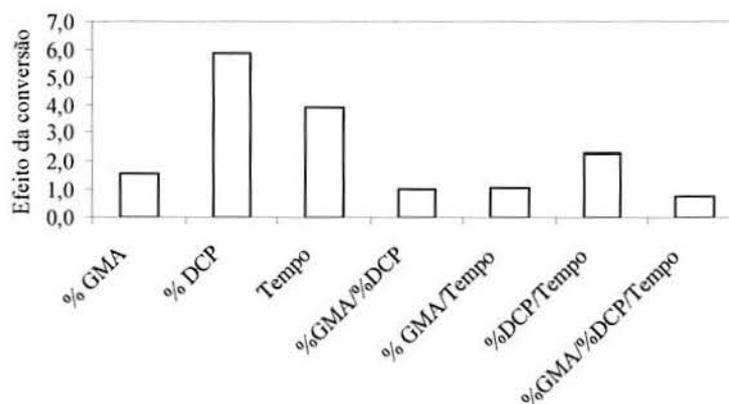


Figura 2: Análise fatorial

## CONCLUSÃO

As reações de funcionalização apresentaram baixas conversões. A figura 2 mostra que todas as variáveis apresentam um efeito positivo sobre a conversão, sendo que a incorporação final é mais sensível a % DCP. Os resultados indicam que níveis maiores de incorporação poderiam ser obtidos utilizando-se quantidades maiores de GMA e DCP e um tempo de reação maior.

## REFERÊNCIA:

- 1- M. Heino, J. Kirjava, P. Hietaoja, J. Seppälä; *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, volume 65, 241-249.
- 2- R. M. Holsti-Miettinen, J. V. Seppälä, J. T. Ikkala, I. T. Reima; *Polymer Engineering and Science*, 1994, volume 34, 395-404.
- 3- J. Oshinski, H. Keskkula, D. R. Paul; *Polymer*, 1992, volume 33, 284-292.

## AGRADECIMENTO:

CNPq, CAPES, PADCT e PETROFLEX.



# ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SBS-g-AM COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE EM BLENIDAS COM NYLON 6

C. D. Cordella<sup>1</sup>, R. S. Mauler<sup>2</sup>, N. S. M. Cardozo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química - UFRGS, Rua Luiz Englert s/n - Porto Alegre - RS

<sup>2</sup>Instituto de Química - UFRGS, Av Bento Gonçalves 9500 - Porto Alegre - RS

## Abstract

Styrene-butadiene-styrene triblock copolymer (SBS) was grafted with various amounts of maleic anhydride (MA) with the aim of improving the compatibility of nylon/SBS blends. Grafting reactions were carried out in mixer at 170°C and rotation speed of 40 rpm, using dicumyl peroxide (DCP) as initiator. The concentration values were 2, 3 and 4,5 wt% MA. Binary blends of nylon 6 and SBS and grafted SBS were carried out in mixer, with 90 and 95 wt% nylon 6, at 240°C. DSC and DMTA preliminary results indicate that the increase of grafting of SBS can promote the increase of compatibility of nylon 6/SBS blends.

---

## PALAVRAS -CHAVE

*Blendas, nylon 6, estireno-butadieno-estireno (SBS), anidrido maleico, agente compatibilizante, propriedades mecânicas*

## INTRODUÇÃO

A produção de blendas de nylon-6 com elastômeros tem sido bastante estudada, na tentativa de melhorar a tenacidade desta poliamida. O principal problema encontrado no desenvolvimento destas blendas é a incompatibilidade entre a fase semicristalina e a fase elastomérica, o que influencia negativamente as propriedades mecânicas do produto final. Portanto, o estudo de mecanismos de compatibilização entre as fases é um ponto de importância fundamental<sup>1,2</sup>. Neste trabalho foram realizadas reações de funcionalização do estireno-butadieno-estireno (SBS) com anidrido maleico (MA), utilizando peróxido de dicumila (DCP) como iniciador. Também foram realizadas blendas de nylon 6 com SBS funcionalizado, com 90 e 95 % de nylon 6.

## PARTE EXPERIMENTAL

Blendas de nylon-6 com elastômero SBS funcionalizado com MA foram obtidas. A funcionalização ocorreu a 170°C, utilizando DCP como iniciador para reação via radicais livres. As proporções utilizadas foram de 2, 3, e 4,5% em peso de MA. As blendas foram realizadas em câmara de mistura Rheomix 600, da Haake, a uma temperatura de 240°C, em atmosfera inerte, utilizando proporções de 5 e 10 % de SBS modificado.

As blendas obtidas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termodinâmico-mecânica (DMTA). Os filmes para a análise de DMTA foram confeccionados em prensa, a 240°C durante 1 min, com resfriamento controlado de 2°C/min, para evitar variações no processo de cristalização da blenda. As análises de DMTA foram realizadas a uma faixa de temperatura de -150°C até 200°C, na taxa de aquecimento de 10°C/min. As análises de DSC foram realizadas a uma velocidade de 10°C/min, na faixa de temperatura de 30°C até 270°C.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta os resultados das funcionalizações e análises de DSC.

---

Tabela 1: Parâmetros das funcionalizações e análises de DSC das blendas

Quantidade MA adicionada (% peso)	Quantidade de DCP (% peso)	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub>	Funcionalidade	Blendas	Quantidade de Nylon 6 (% peso)	Quantidade de SBS (% peso)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH (J/g)
---	---	---	---		100	0	219	50,6
0	---	---	---	1	90	10	219	44,0
				2	95	5	219	50,2
2	0,05	14,01	0,80	3	90	10	220	49,5
				4	95	5	219	49,2
3	0,05	4,93	0,28	5	90	10	220	45,0
				6	95	5	219	50,7
4,5	0,08	3,95	0,22	7	90	10	219	43,5
				8	95	5	219	49,3

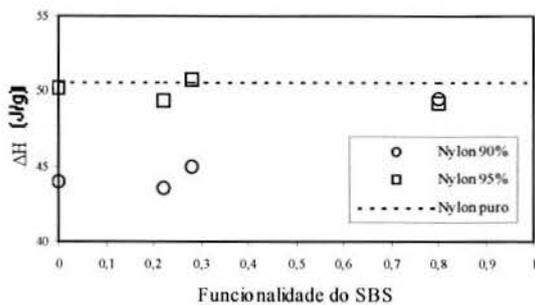


Figura 1: Calor de fusão versus funcionalidade

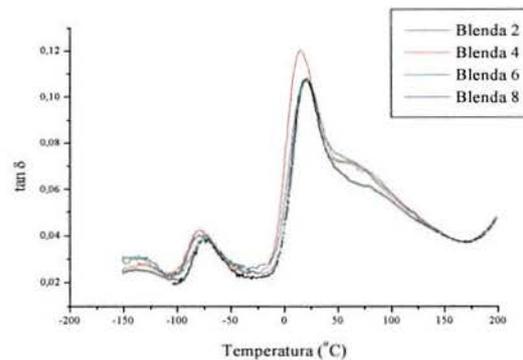


Figura 2: Análises de DMTA de blendas com 95% de nylon

Os valores do calor de fusão para as blendas com 95 % de SBS não apresentam uma diferença significativa com relação aos do nylon puro para qualquer nível de funcionalização. Isto indica que um teor de 5 % de SBS na blenda não é suficiente para alterar significativamente a estrutura cristalina do nylon. Nas blendas com 10 % de SBS observa-se que a blenda com SBS mais funcionalizado (blenda 4) apresenta calor de fusão muito próximo ao do nylon puro, enquanto que as blendas com SBS menos funcionalizado apresentam uma diminuição no calor de fusão na mesma ordem que aquela encontrada na blenda com 10 % de SBS não funcionalizado (blenda 2). Isto pode indicar que o aumento da funcionalização no SBS aumenta a compatibilidade entre o nylon e o SBS. Este comportamento também é indicado pelo deslocamento, para valores inferiores de temperatura, do pico da tan δ, na região correspondente à T<sub>g</sub> do nylon, conforme mostra a figura 2. Atualmente estão sendo realizadas análises por microscopia eletrônica e medidas de propriedades mecânicas para complementação deste estudo.

## CONCLUSÃO

Resultados preliminares indicam que o aumento da funcionalização do SBS pode promover o aumento da compatibilidade das blendas de nylon 6/SBS.

## REFERÊNCIA:

- 1- C. Wu, J. Kuo, C. Chen, E. Woo; *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, volume 52, 1695-1706.
- 2- Y. Seo, S. S. Hwang, K. U. Kim; *Polymer*, 1993, volume 34, 1667-1676.

## AGRADECIMENTO:

CNPq, CAPES, PADCT e PETROFLEX.