

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

**MARCO ANTÔNIO DA SILVA**

***FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIETILENO E POLIPROPILENO  
POR ENXERTIA COM ÁCIDO ITACÔNICO***

**Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química**

**Profa. Dra. Griselda Barrera Galland  
Orientador**

**Porto Alegre, 10 junho/2013.**

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (março 2009 e junho de 2013, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Griselda Barrera Galland. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso – PUCRS

Prof. Dr. Fernando Franceschini – Braskem S/A

Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall – UFRGS

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – UFRGS

Profa. Dra. Griselda Barrera Galland

Doutorando. Marco Antônio da Silva

*Arrisque-se! Toda vida é um risco. O homem que vai mais longe é geralmente aquele que está disposto a fazer e ousar. O barco da segurança nunca vai além da margem.*

*Dale Carnegie*

## AGRADECIMENTOS

Em especial a Dra. Griselda B. Galland pela orientação no trabalho e principalmente pelo incentivo, apoio e amizade para conclusão desta tese.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem fazer parte deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório K106, em especial ao prof. Dr. João Henrique, por toda ajuda, disponibilidade e atenção.

A toda minha família pela compreensão da minha ausência e incentivo nos momentos difíceis, em especial à minha mãe, esteio de tudo, e ao meu irmão, ombro amigo de todas as horas.

Aos meus colegas da Braskem, principalmente Bruna, Marcia Pires, Adriane, Mariele, Lilian, Marcio Vargas, Márcio Agarralua, Jander, Farah, Cheuza, Regina, Cátia, Tamara, Adair, Francisco, Ferdina e Priscila pelo apoio na execução e discussão dos resultados.

Aos meus líderes da Braskem que sempre me apoiaram e incentivaram: Euclides, Mônica, Fernanda, Nércio e Cris.

Aos meus grandes amigos: Bonoto, Casal, PC, Sandro, Renner, Mauricio e todos do antigo LCQ PP1. Valeu galera!

Em especial aos meus filhos, Thomás e Lívia, que nem sempre souberam entender a ausência do pai para brincar e se divertir com eles, mas que aprenderam pelo exemplo o comprometimento e a dedicação para superar desafios.

E à minha esposa Rosália, que com sua ajuda e sacrifício foi a peça chave para conclusão deste sonho.

**Partes deste trabalho foram publicadas ou apresentadas como segue:**

- **Title: Preparation and characterization of Polyethylene-g-Itaconic Acid.** Marco A. da Silva, Griselda B. Galland, Macromolecular Symposia 2013, Manuscript ID: masy.201300025, aceito.
- **Influence of polar comonomer incorporation in polyolefin's crystallization,** Marco A. da Silva, Griselda B. Galland, 2nd Brazilian Workshop on Olefin Polymerization - November 7-10, 2010, Bento Gonçalves, RS, Brasil.
- **Preparation and characterization of PE-g-Alt.,** Marco A. da Silva, Griselda B. Galland, 4th International Conference on Polyolefin Characterization & Short Course on Polyolefin Characterization Techniques, 21-24/10/2012, Houston, TX.
- **Obtenção e caracterização de polipropileno enxertado com ácido itacônico (PP-g-Alt).** Marco Antônio da Silva, Griselda B. Galland, Mariele K. Stocker, 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol) – 21 - 24 de setembro 2013, Florianópolis-SC. Aceito 05/06/2013.
- **Técnicas avançadas de caracterização de poliolefinas (composição química e peso molecular).** Marco Antônio da Silva, Griselda B. Galland, 12° Congresso Brasileiro de Polímeros (12°CBPol) – 21 - 24 de setembro 2013, Florianópolis-SC. Aceito 12/06/2013.

## RESUMO

Neste trabalho foi utilizado ácido itacônico para realizar experimentos de enxertia, seguindo diferentes rotas de reação, com o polímero fundido em câmara de mistura e extrusora e também reação em solução, usando diferentes tipos de polietileno e polipropileno como matriz. A fim de avaliar as principais variáveis de processo que influenciam no produto final foi realizado um planejamento de experimentos, onde foi comprovada que uma das principais variáveis é a concentração de peróxido.

Para comprovação da eficiência da reação de enxertia e quantificação do teor de ácido incorporado utilizou-se a técnica de FTIR em que foram identificados os principais picos relativos à presença do ácido e seus subprodutos. A quantificação do percentual de ácido incorporado foi realizada com base a área das bandas relativas às carbonilas de ácido e anidrido presentes na amostra. A validação das curvas de calibração foi efetuada por fluorescência de raios-X.

Para a caracterização estrutural dos polímeros obtidos foram utilizadas técnicas de fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF), fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF), microcalorimetria em solução, fracionamento por cromatografia de permeação em gel (GPC), fracionamento preparativo por peso molecular, calorimetria diferencial de varredura (DSC). Também foi avaliada a propriedade de adesão apresentada pelo polímero após adição do ácido itacônico.

Conclui-se que a adição de peróxido e ácido itacônico ao polímero provoca modificação de ordem química e estrutural nos polímeros gerados. Os resultados mostraram um estreitamento no perfil de cristalização nas amostras testadas resultante da maior interação entre fases cristalinas e amorfas, muito provavelmente pela presença de pontes de hidrogênios provenientes do ácido. Os resultados de fracionamento preparativo indicaram a tendência do ácido a incorporar de forma homogênea ao longo da cadeia polimérica.

## ABSTRACT

In this work itaconic acid was used to accomplish grafting experiments, following different reaction routes, such as, melt mixing, reactive extrusion and solution, using different types of polyethylene and polypropylene as the matrix. In order to assess the main process variables on the final product, a design of experiments was performed, where it was proven that one of the key variables in the process is the concentration of peroxide.

The incorporated acid was quantified by FTIR to prove the efficiency of the grafting reaction. The main peaks identifying the presence of the acid and by products were assigned. The quantification of the percentage of acid incorporated was based on the area of the carbonyl bands of acid and anhydride in the sample. The validation of the calibration curves was done by X-ray fluorescence.

For the structural characterization of the grafted polymers the following techniques were used: Crystallization Analysis Fractionation (CRYSTAF), preparative and analytical Temperature Rising Elution Fractionation (TREF), microcalorimetry in solution, fractionation by gel permeation chromatography (GPC), preparative fractionation by molecular weight and differential scanning calorimetry (DSC). The adhesion property presented by the polymer upon addition of the acid was also studied.

It has been concluded that the addition of peroxide and itaconic acid to the polymer causes changes of chemical and structural order in the generated polymers. The results showed a narrowing in the profile of crystallization in the samples tested resulting of the higher interaction between crystalline and amorphous phases, due to the presence of hydrogen bridges arising from the acid. Results from the preparative fractionation indicated the tendency of the acid to incorporate homogeneously throughout the polymer chain.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	24
2.1 POLIOLEFINAS .....	25
2.1.1 Polietileno.....	25
2.1.2 Polipropileno .....	27
2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIOLEFINAS .....	29
2.2.1 Peróxidos .....	33
2.3 MECANISMOS PARA GERAÇÃO DO RADICAL.....	35
2.4 COAGENTES .....	37
2.5 PRINCIPAIS MONÔMEROS UTILIZADOS .....	38
2.6 GRAFTIZAÇÃO DE POLIETILENO .....	41
2.7 GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO .....	42
2.8 O ÁCIDO ITACÔNICO COMO AGENTE DE FUNCIONALIZAÇÃO .....	45
2.9 MOTIVAÇÃO .....	54
3.0 OBJETIVO GERAL .....	55
3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	55
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	56
4.1 POLÍMEROS, REAGENTES E SOLVENTES.....	56
4.2 CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO PARA OS HOMOPOLÍMEROS E COPOLÍMEROS DE ETILENO.....	57
4.3 CONDIÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO VIA CÂMARA DE MISTURA.....	58
4.4 CONDIÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO VIA EXTRUSÃO .....	59
4.5 CONDIÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO EM SOLUÇÃO .....	59



4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL .....	60
4.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	61
4.7.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).61	
4.7.2 Analise termogravimetrica acoplada ao infravermelho com transformada de Fourier (TGA-FTIR).....	62
4.7.3 Fluorescência de RAIOS-X .....	62
4.7.4 Determinação de solúveis em xileno a 25°C .....	62
4.7.5 Fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF) .....	63
4.7.6 Fracionamento analítico por eluição com gradiente de temperatura (a-TREF).....	65
4.7.7 Fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura (p-TREF).....	67
4.7.8 Fracionamento preparativo por peso molecular .....	69
4.7.9 Cromatografia por permeação em gel (GPC).....	70
4.7.10 Microcalorimetria (DSC solução).....	70
4.7.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	72
4.7.12 Adesão ao alumínio.....	73
4.7.13 Voláteis .....	74
4.7.14 Procedimento de purificação do ácido itacônico em excesso na resina74	
4.7.15 Testes de neutralização de amostras graftizadas com Alt para quantificação por fluorescência de raio-X. ....	75
4.7.16 Determinação indice de fluidez (IF).....	76
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	77
5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	79
5.1.1 Avaliação planejamento realizado em câmara de mistura .....	80
5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL EM EXTRUSORA.....	93
5.2.1 Incorporação de Ácido Itacônico .....	94
5.2.2 Índice de Fluidez .....	95

5.2.3 Grau de Adesão ao alumínio.....	97
5.2.4 Índice de Amarelecimento (IA) .....	98
5.2.5 Teor de Voláteis Totais. ....	99
5.2.6 Conclusões do planejamento experimental em extrusora.....	104
5.3 GRAFTIZAÇÃO EM SOLUÇÃO .....	105
5.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	110
5.4.1 Caracterização estrutural por FTIR .....	110
5.6 ESTRUTURA E PROPRIEDADES .....	120
5.6.1 Avaliação estrutural dos polietilenos .....	120
5.6.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade.....	131
5.6.3 Avaliação do processo de grafting em amostras de polipropileno. ....	136
5.7 CONCLUSÕES PARCIAIS SOBRE AVALIAÇÃO ESTRUTURAL .....	157
6. CONCLUSÕES .....	159
7. SUGESTÃO TRABALHOS FUTUROS.....	161
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	162

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Polymer Science, I&T UNPOL, Triunfo .....	20
<b>Figura 2:</b> Estrutura química de uma poliolefina enxertada com monômero polar...	21
<b>Figura 3:</b> Configurações estereoquímicas do PP .....	28
<b>Figura 4:</b> Esquema de funcionalização do PELBD com anidrido maléico através do mecanismo de radical livre. ....	31
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de reticulação entre cadeias de Polietileno .....	32
<b>Figura 6:</b> Mecanismo de degradação do polipropileno por cisão $\beta$ . ....	32
<b>Figura 7:</b> Mecanismo para formação de radicais livres a partir do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano (DHPB) .....	36
<b>Figura 8:</b> Estrutura química do triacrilato .....	38
<b>Figura 9:</b> Estrutura química principais produtos usados em reações de enxertia ..	39
<b>Figura 10:</b> Estrutura química de PP graftizado com ácido itacônico .....	41
<b>Figura 11:</b> Possíveis reações que podem ocorrer com PP na presença de peróxido e de anidrido maléico .....	43
<b>Figura 12:</b> Proposta de mecanismo da reação de adição de ácido itacônico ao PP na presença de peróxido .....	49
<b>Figura 13:</b> Formula estrutural ácido itacônico e seus derivados .....	51
<b>Figura 14:</b> Vista frontal da câmara de mistura .....	58
<b>Figura 15:</b> Esquema simplificado da análise de solúveis em xileno e recuperação das frações .....	63
<b>Figura 16:</b> Desenho esquemático do sistema Crystaf .....	64
<b>Figura 17:</b> Desenho esquemático do sistema a-TREF .....	65
<b>Figura 18:</b> Etapa onde ocorre o fracionamento .....	66
<b>Figura 19:</b> Mecanismo de separação e eluição da amostra .....	66
<b>Figura 20:</b> Curva de distribuição de composição química analisada no modo a-TREF para um PELBD sintetizado com catalisador ZN .....	67
<b>Figura 21:</b> Desenho esquemático de um sistema p-TREF .....	68
<b>Figura 22:</b> Gráfico de gradientes de solventes e não solvente empregado no sistema de fracionamento por peso molecular .....	69
<b>Figura 23:</b> Desenho esquemático de um sistema DSC Solução .....	71

<b>Figura 24:</b> Desenho esquemático do mecanismo de fracionamento de um sistema DSC Solução para uma amostra PELBD metaloceno.....	72
<b>Figura 25:</b> Desenho esquemático de um sistema para teste de adesão .....	73
<b>Figura 26:</b> Reação química de neutralização do ácido itacônico com NaOH .....	75
<b>Figura 27:</b> Efeito da variação da concentração de peróxido e acido no torque do PEAD .....	78
<b>Figura 28:</b> Estrutura química Trigonox 101. ....	81
<b>Figura 29:</b> Estrutura química Trigonox 117. ....	81
<b>Figura 30:</b> Gráficos teores de peróxido ativo em função do tempo de mistura, durante o processo a 220°C.....	82
<b>Figura 31:</b> Espectro FTIR do PE puro (a) e da amostra grafitizada PE 3 % Alt (b) .	83
<b>Figura 32:</b> Curva de calibração para a funcionalização de PEAD modificado com Alt.....	84
<b>Figura 33:</b> Gráficos dos principais efeitos sobre a incorporação de ácido itacônico ao polímero. ....	86
<b>Figura 34:</b> Gráfico de Pareto referente ao planejamento experimental sobre a influência das condições experimentais sobre a incorporação de ácido itacônico ao polímero. ....	87
<b>Figura 35:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre avaliação do índice de fluidez..	88
<b>Figura 36:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental sobre influência das condições experimentais sobre o Índice de Fluidez .....	89
<b>Figura 37:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre a cor da resina. ....	90
<b>Figura 38:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental sobre influencia das condições experimentais sobre a cor da resina.....	90
<b>Figura 39:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre o teor de voláteis .....	91
<b>Figura 40:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 1 sobre influencia das condições experimentais sobre o teor de voláteis .....	92
<b>Figura 41:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre a incorporação de Alt.....	94
<b>Figura 42:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre a incorporação Alt .....	95
<b>Figura 43:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre a IF .....	95
<b>Figura 44:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre o IF .....	96
<b>Figura 45:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre a adesão.....	97

<b>Figura 46:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre a adesão .....	97
<b>Figura 47:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre o índice de amarelecimento.....	98
<b>Figura 48:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre o índice de amarelecimento .....	99
<b>Figura 49:</b> Gráficos sobre principais efeitos sobre teor de voláteis .....	100
<b>Figura 50:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia do teor de peróxido e Alt sobre o teor de voláteis .....	100
<b>Figura 51:</b> Reação de regeneração do ácido itacônico a partir do anidrido .....	101
<b>Figura 52:</b> Reação de conversão do ácido itacônico em anidrido .....	101
<b>Figura 53:</b> Termograma de TGA da amostra de ácido itacônico .....	102
<b>Figura 54:</b> Gráfico 3D da relação FTIR (absorbância x comprimento de onda) com o tempo de análise em minutos.....	102
<b>Figura 55:</b> Espectros de FTIR dos vapores de decomposição do ácido itacônico, no intervalo de 12 a 15 minutos de análise .....	103
<b>Figura 56:</b> Gráficos dos principais efeitos sobre o teor ácido itacônico incorporado ao polímero pelo processo em solução.....	106
<b>Figura 1:</b> Gráfico de Pareto referente planejamento experimental em solução, sobre influencia do teor de peróxido, tempo de reação e % de Alt dosado sobre o teor de Alt incorporado.....	106
<b>Figura 2:</b> Espectro FTIR de PEAD graftizado em solução usando decalina	1108
<b>Figura 3:</b> Espectro de FTIR do ácido itacônico puro.....	109
<b>Figura 4:</b> Espectro FTIR de uma amostra de PEAD graftizado com acido itacônico.....	112
<b>Figura 5:</b> Deconvolução de espectro de FTIR de uma amostra de PEAD enxertado com 3% Ait.....	114
<b>Figura 6:</b> Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras de (A) PEAD puro, (B) PEAD graftizado (pós purificação); e (C) PEAD graftizado após reação de neutralização parcial. ....	115
<b>Figura 7:</b> Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras de PEAD puro, PEAD graftizado e PEAD graftizado após completa reação de neutralização.....	116
<b>Figura 8:</b> Espectros de FTIR de amostras de PEAD graftizadas em solução usando xileno como solvente .....	115
<b>Figura 9:</b> Espectro de FTIR de amostras de PEAD graftizadas em solução.....	116

<b>Figura 66:</b> Sobreposição de espectros de FTIR de PELBD puro, PELBD-g-Alt 0,5 e 3% e PELBD+peróxido.....	117
<b>Figura 67:</b> DCQ obtida por microcalorimetria em amostras PEAD puro e após a adição de 0,5% de peróxido em câmara de mistura..	122
<b>Figura 68:</b> DCQ obtida por microcalorimetria em amostras PEAD + 0,5 % perox e PEAD com 0,9% Alt e PEAD com 1,1% Alt em câmara de mistura.....	122
<b>Figura 10:</b> Esquema simplificado interação entre cadeias PE-g-Alt.....	121
<b>Figura 70:</b> Mecanismo proposto neste trabalho para formação de macromoléculas resultantes da reação de enxertia de acido itacônico em PE .....	123
<b>Figura 71:</b> Curva de distribuição de peso molecular para amostras de PEAD graftizadas em câmara de mistura. ....	124
<b>Figura 72:</b> DCQ obtida por CRYSTAF em amostras PEAD puro e após a adição de 0,5% de peróxido e acido itacônico em extrusora. ....	126
<b>Figura 73:</b> Curva de distribuição de peso molecular para amostras de PEAD graftizadas em extrusora dupla rosca. ....	126
<b>Figura 74:</b> Perfil CRYSTAF para amostras de PEAD graftizadas em solução. ....	128
<b>Figura 75:</b> Gráfico de distribuição de percentual mássico de cada fração obtida por p-TREF e seu respectivo percentual de ácido incorporado.....	130
<b>Figura 76:</b> DCQ para PELBD com catalisador metaloceno obtida por CRYSTAF	132
<b>Figura 77:</b> DCQ para PELBD com catalisador Ziegler obtida por CRYSTAF .....	133
<b>Figura 78:</b> Curva DPM amostra de PELBD sintetizado catalisador Ziegler-Natta	133
<b>Figura 79:</b> Resultados obtidos nas frações oriundas do P-TREF para amostras PELBD com catalisador Ziegler-Natta.....	136
<b>Figura 80:</b> Espectro de FTIR de uma amostra de polipropileno enxertada com 3 % Alt na alimentação.....	137
<b>Figura 81:</b> DCQ obtida por CRYSTAF para PP 0, PP 1 e PP 2 graftizados via extrusão .....	139
<b>Figura 82:</b> Curva de distribuição de peso molecular para o polipropileno homopolímero. ....	140
<b>Figura 83:</b> DCQ obtida por CRYSTAF para PP 0, PP 3%Alt graftizados em solução com decalina. ....	140
<b>Figura 84:</b> Perfil de percentual mássico das frações obtidas no p-TREF para amostras de polipropileno homopolímero .....	141
<b>Figura 85:</b> DCQ obtida por CRYSTAF para PR0 e PR1.....	143

<b>Figura 86:</b> Perfil de DPM para amostras de polipropileno random .....	143
<b>Figura 87:</b> Perfil de percentual mássico das frações obtidas no p-TREF para amostras de polipropileno randômico.....	144
<b>Figura 88:</b> Perfil DCQ obtida por CRYSTAF para amostras de polipropileno heterofásico CP 0 e CP 1 .....	146
<b>Figura 89:</b> DCQ obtida por CRYSTAF para amostras de polipropileno heterofásico CP0, CP 1 e PC 2 .....	147
<b>Figura 90:</b> Termograma ponto de fusão para amostras de polipropileno heterofásico.....	148
<b>Figura 91:</b> Espectro FTIR das frações amorfa e cristalina de polipropileno provenientes da análise de solúveis em xileno .....	149
<b>Figura 92:</b> Termograma temperatura de fusão da fração cristalina dos copolímeros heterofásicos.....	150
<b>Figura 93:</b> Termograma da temperatura de fusão da fração amorfa dos copolímeros heterofásicos.....	151
<b>Figura 94:</b> Perfil de percentual mássico obtido nas frações polipropileno heterofásico.....	152
<b>Figura 95:</b> Perfil de DCQ obtido por a-TREF em blendas de PP+PE+Alt enxertados em solução .....	154
<b>Figura 96:</b> Perfil de percentual mássico obtido nas frações da blenda de polietileno/polipropileno .....	155

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Principais tipos de peróxidos e suas propriedades .....	34
<b>Tabela 2:</b> Principais compostos utilizados como agentes compatibilizantes .....	44
<b>Tabela 3:</b> Condições de síntese para polietileno produzido em reator de bancada	57
<b>Tabela 4:</b> Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475 .....	70
<b>Tabela 5:</b> Variáveis testadas em câmara de mistura .....	79
<b>Tabela 6:</b> Condições testadas com Trigonox 101 e resultados do planejamento experimental 1.....	79
<b>Tabela 7:</b> Condições testadas com Trigonox 117.....	80
<b>Tabela 8:</b> Comparativo do percentual de Alt incorporado, FTIR x FRX.....	85
<b>Tabela 9:</b> Condições testadas e resultados do planejamento experimental 2. ....	93
<b>Tabela 10:</b> Condições testadas e resultados do processo de enxertia em solução usando xileno como solvente. ....	105
<b>Tabela 11:</b> Condições testadas e resultados do processo de enxertia em solução usando decalina como solvente .....	108
<b>Tabela 12:</b> Identificação de bandas de PEAD graftizado com ácido itacônico .....	113
<b>Tabela 13:</b> Avaliação peso molecular em amostra de PEAD graftizadas em extrusora .....	127
<b>Tabela 14:</b> Resultados GPC e DSC para amostras de PEAD graftizadas em solução.....	128
<b>Tabela 15:</b> Resultado de GPC nas frações de PEAD com 0,9% Alt.....	129
<b>Tabela 16:</b> Resultado de GPC nas frações de PEAD com 1,1% Alt.....	130
<b>Tabela 17:</b> Avaliação do peso molecular em amostras de PELBD metaloceno graftizadas em extrusora. ....	132
<b>Tabela 18:</b> Avaliação peso molecular em amostra de PELBD Ziegler Natta graftizadas em extrusora .....	134
<b>Tabela 19:</b> Avaliação DSC nas frações obtidas no p-TREF .....	135
<b>Tabela 20:</b> Amostras de polipropileno selecionadas para caracterização .....	138



<b>Tabela 21:</b> Avaliação do peso molecular em amostra de polipropileno graftizadas em extrusora .....	140
<b>Tabela 22:</b> Avaliação do percentual de ácido incorporado nas frações de PP oriundas do p-TREF.....	142
<b>Tabela 23:</b> Peso molecular determinado por GPC nas amostras de polipropileno .....	144
<b>Tabela 24:</b> Avaliação do percentual de ácido incorporado nas frações de PP random oriundas do p-TREF.....	145
<b>Tabela 25:</b> Resumo das condições e resultados obtidos para o PP heterofasico.	147
<b>Tabela 26:</b> Teor de Alt incorporado em cada fração dos solúveis .....	149
<b>Tabela 28:</b> Resultados de teor de Alt incorporado nas frações obtidas por p-TREF .....	153

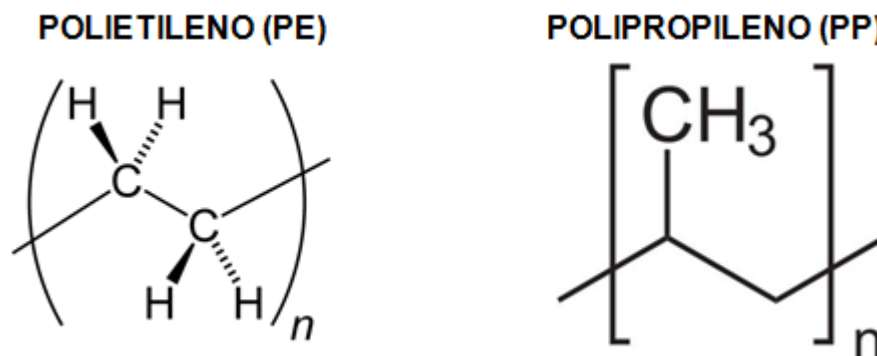
## LISTA DE ABREVIATURAS

Alt	- Ácido itacônico
CP	- Copolímero propileno-etileno heterofásico
CRYSTAF	- Fracionamento por cristalização em solução
DCP	- Peróxido de dicumila
DCQ	- Distribuição da composição química
DHPB	- 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peróxi-hexano
DOE	- Planejamento de experimentos
DPM	- Distribuição de peso molecular
DSC	- Calorimetria diferencial de varredura
DTBD	- di-terc-butila
EPR	- Borracha de eteno propeno
FRX	- Fluorescência de raios-X
FTIR	- Infravermelho com transformada de Fourier
g	- Graftizado
GMA	- Glicidil metacrilato
GPC	- Cromatografia de permeação em gel
IA	- Índice de amarelecimento
IF	- Índice de Fluidez
m	- Metalloceno
MAH	- Anidrido maleico
MET	- Polietileno linear baixa densidade oriundo da planta industrial com catalisador metalloceno
Mn	- Peso molecular numérico médio
m-PEA	- Polietileno alta densidade sintetizado em bancada com catalisador metalloceno
m-PEL	- Polietileno linear de baixa densidade sintetizado em bancada com catalisador metalloceno

Mw	- Peso molecular ponderal médio
Mz	- Peso molecular centrifugal médio
nd	- Não determinado
PD	- Polidispersão
PE	- Polietileno
PEAD	- Polietileno de alta densidade
PEBD	- Polietileno de baixa densidade
PELBD	- Polietileno linear de baixa densidade
PP	- Polipropileno
PP Heco	- Polipropileno heterofásico
PR	- Polipropileno random
p-TREF	- Fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura
SX	- Solúveis em xileno
Tc	- Temperatura de cristalização
TGA	- Análise termogravimétrica
Tm	- Temperatura de fusão
Xc	- Teor de cristalinidade
ZN	- Ziegler Nafta
TCB	- 1,2,4-triclorobenzeno
oDCB	- ortodichlorobenzeno

## 1. INTRODUÇÃO

As poliolefinas são os mais importantes polímeros sintéticos comerciais com uma produção anual ultrapassando os cem milhões de toneladas/ano, estes materiais se caracterizam pelo seu baixo custo, capacidade de ser reciclável, apresentarem uma alta processabilidade, terem um baixo impacto ambiental, pois apresentam somente carbono e hidrogênio em sua estrutura (figura 1), podendo os mesmo ser obtidos a partir de fontes renováveis como exemplo, a desidratação do álcool etílico para obtenção do eteno, matéria prima básica para a produção do polietileno.

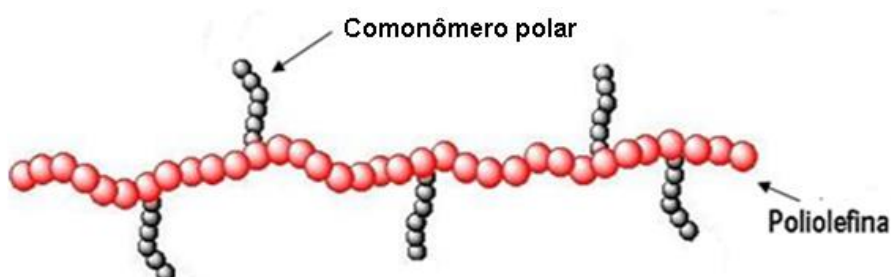


**Figura 11:** Polymer Science, I&T UNPOL, Triunfo

As poliolefinas estão presentes nos mais variados segmentos que vão deste a indústria automobilística, como também em bens de consumo e indústria alimentícia.

Embora a estrutura alifática do polietileno e do polipropileno proporcione uma boa resistência química, a natureza não polar destes materiais limita a sua aplicação em determinados segmentos, como também compromete suas

propriedades de mistura, como por exemplo: polipropileno e nylon. A modificação de poliolefinas como polipropileno e polietileno pela introdução de grupamentos polares (figura 2).



**Figura 12:** Estrutura química de uma poliolefina enxertada com monômero polar

A reação de poliolefinas com anidrido maléico e ácidos carboxílicos, entre outros, tem sido objeto de intensos estudos, vários destes tem demonstrado que é possível enxertar um grupamento polar a uma poliolefina visando melhorar determinada propriedade final. <sup>1,2,3,4,5,6,7</sup>

O potencial comercial de derivados poliolefinicos que proporcionem uma boa adesão e propriedades diferenciadas tem despertado grande interesse, assim duas rotas principais tem sido estudadas: a inserção do monômero polar *in situ* via catálise, homogênea ou heterogênea, e a extrusão reativa com auxílio de peróxido. A primeira tem a dificuldade de o grupamento polar ser um veneno para o catalisador, fazendo com que o mesmo diminua ou perca a atividade, a segunda tem vários problemas, como o difícil controle da reação, a possibilidade de degradação da resina, a reticulação do material e a utilização de peróxido.

As poliolefinas provaram serem os substratos preferidos para experiências de extrusão reativa, este fato pode ser largamente atribuído à disponibilidade destes materiais, ao seu baixo custo e a sua aplicação comercial difundida. <sup>8,9</sup>

Entre as principais vantagens da funcionalização via extrusão reativa, podem se destacar:

- o curto tempo de reação;
- o processo que é contínuo;
- o custo relativamente baixo com infraestrutura;
- a não utilização de solvente no processo ou quando se utiliza este o volume é relativamente baixo;
- a obtenção de um produto com alto valor agregado.

Como desvantagens potenciais ou dificuldades associadas com a extrusão reativa, destaca-se:

- a necessidade de se estabelecer condições ótimas para que se obtenha uma boa mistura dos reagentes e substrato;
- as altas temperaturas de reação para que ocorra completa fusão do polímero;
- a possível degradação do polímero ou até mesmo uma possível reticulação do mesmo que podem ocorrer durante o processo.

O sucesso de uma experiência de graftização está normalmente medido em termos de percentual de material enxertado versus percentual de composto polar dosado na extrusão. Para isso um número grande de fatores interdependentes precisa ser avaliado para minimizar reações laterais, e para que se tenha um melhor controle da natureza do produto enxertado, entre estes fatores podemos destacar: eficiência da mistura, temperatura, pressão, tempo de residência, ventilação ou vácuo, tipo de poliolefina empregada, composto polar, iniciador, coagentes e tipo de rosca empregado.

A incompatibilidade entre os materiais pode ocasionar uma alteração na morfologia e em suas propriedades. Uma forma de superar estes inconvenientes é a adição de pequenos grupamentos polares ao polímero por meio de reações de graftização. Estas modificações não afetam significativamente as propriedades do polímero e tem-se assim um ganho em suas aplicações industriais, principalmente como compatibilizantes e na propriedade de adesão que estes novos materiais adquirem.

Vários tipos comerciais de adesivos à base de poliolefina foram criados usando a introdução de um composto polar, um dos líderes neste segmento é a adição de anidrido maléico ao polietileno produzindo derivados contendo 1-2 % em peso de anidrido. Outros exemplos incluem a enxertia de moléculas tais como vinil pirrolidona, ácido acrílico, acrilamida, anidrido e outros materiais de baixo custo que, mesmo em pequenas quantidades, visam melhorar as propriedades físicas de compósitos poliolefínicos e misturas.

O principal objetivo na preparação de blendas é de aprimorar as propriedades dos polímeros, para isso é comum misturar diferentes compostos em

busca de melhorias em algumas propriedades como resistência mecânica, propriedades de barreira, adesão, etc... Estas blendas têm despertado grande interesse comercial, por isso têm sido realizados diversos estudos na busca de método de misturas e tipos de compatibilizantes<sup>10,11,12</sup>.

Como alternativa aos compatibilizantes utilizados comercialmente para PE e PP, o ácido itacônico é uma molécula que tem despertado grande interesse, devido a sua dupla funcionalidade, pois a molécula apresenta dois grupamentos ácidos (COOH) em sua estrutura, a presença destes dois grupos funcionais espacialmente distribuídos, faz com esta molécula tenha uma maior área molecular, aumentando assim a área de interação entre as cadeias poliméricas. O ácido itacônico e seus derivados oferecem possibilidades interessantes como monômeros potenciais para a modificação de poliolefinas e para o uso de novos compostos como agentes compatibilizantes, além do apelo de ser um produto de fonte renovável obtido a partir da cana de açúcar (proveniente da fermentação gerada pelo *aspergillusitaconicus*).

O ácido itacônico, quando enxertado no PE ou PP, oferta grupos polares a uma matriz apolar, favorecendo a interação de fases com diferentes polaridades, que são incompatíveis. Este ácido é enxertado como monômero polar no polímero, em estado fundido, usando peróxido orgânico como iniciador radicalar. Embora uma grande quantidade de trabalho tenha sido publicada nas últimas duas décadas sobre a produção, caracterização e aplicação destes materiais, uma visão detalhada do processo de graftização e das propriedades estruturais do produto final, ainda são inexistentes.

O estudo da funcionalização com ácido itacônico foi realizado através de um planejamento de experimentos, possibilitando assim avaliar o impacto das variáveis selecionadas nas propriedades finais das resinas de PEAD após reação de enxertia com o ácido.

O presente trabalho também utiliza técnicas de caracterização como difração de Raios-X e o infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), aliadas a técnicas de caracterização avançadas de polímeros como Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e GPC acoplado ao Infravermelho (GPC-IR), Fracionamento por Cristalização em Solução (CRYSTAF), Fracionamento Preparativo por Eluição com Gradiente de Temperatura (p-TREF), Microcalorimetria (DSC Solução), dentre outras, para caracterização de amostras

de polipropileno e polietileno graftizado com ácido itacônico. Os dados obtidos correlacionam as mudanças na estrutura química da resina com as propriedades micro estruturais e estruturais apresentadas pelo material.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros distinguem-se entre si pela sua estrutura, propriedades, escala de produção, nível de consumo e conseqüentemente valor agregado. Assim os materiais poliméricos podem ser classificados comercialmente em três grandes grupos:<sup>13</sup>

*Commodities*: destinados para usos gerais, produzidos em grande escala, possuem baixo valor agregado e são consumidos em grandes quantidades, exemplo: polipropileno e polietileno.

Quase commodities: polímeros para uso específico, os quais apresentam desempenhos diferenciados e propriedades que os fazem ideais para determinadas aplicações. Como por exemplo, poli(tereftalato de polietileno) (PET) que apresenta características específicas de plástico de engenharia e possui um mercado bem direcionado.

Especialidades: São polímeros fabricados para uso específico, apresentam alto desempenho com propriedades específicas pouco comuns em outros materiais, exemplo cristais líquidos.

Para escolha do polímero adequado com a finalidade de aplicação, torna-se fundamental, além de conhecer suas propriedades químicas e físicas, comparar a produção da matéria prima com relação ao custo, que é fator preponderante para viabilização de uma posterior comercialização do produto, visando um baixo custo de produção e um alto valor agregado.<sup>14</sup>



## 2.1 POLIOLEFINAS

Os principais tipos de poliolefinas são o polietileno (PE) e o polipropileno (PP). Quase 75% do polietileno são utilizados na forma de filmes ou folhas, já a maior parte do polipropileno é utilizada em produtos extrudados, principalmente como filmes lisos, devido à superfície de alta qualidade formada, excelente resistência química e possibilidade de aplicação em altas temperaturas.

### 2.1.1 Polietileno

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos, no entanto certos aditivos podem ser agressivos. No passado, o polietileno era classificado pela sua densidade e pelo tipo de processo usado em sua fabricação. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares.<sup>14,15</sup> Dependendo das condições de polimerização e catalisador empregado, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser obtidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- Polietileno de alta densidade (PEAD)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD)

Entre estes tipos de polietileno se destacam o PEBD, PELBD e PEAD, pois são os de maior consumo mundial e conseqüentemente maior produção.

### **2.1.1.1 Polietileno de baixa densidade**

Polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão ( $T_m$ ) está na região de 110 a 115°C. O processo de produção de PEBD utiliza pressões entre 1000 e 3000 atmosferas e temperaturas entre 100 e 300°C, produzindo assim um polímero altamente ramificado. O PEBD tem uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis.

### **2.1.1.2 Polietileno linear de baixa densidade**

Resinas de PELBD contendo diferentes  $\alpha$ -olefinas, como propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, incorporadas na cadeia polimérica têm sido produzidas tanto em nível acadêmico, como comercial. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição é função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Toda molécula de monômero que é inserida na cadeia polimérica sofre a influência do catalisador. Geralmente, catalisadores metallocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curta mais homogênea do que os catalisadores Ziegler – Natta.<sup>15</sup> O PELDB apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de peso molecular estreita quando comparada com a do polietileno de baixa densidade (PEBD).<sup>16</sup> A microestrutura da cadeia dos copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas depende do tipo e da distribuição do comonômero usado, do teor de ramificações e do peso molecular dos polímeros. Esses parâmetros influenciam as propriedades físicas do produto final, pois atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia semicristalina.<sup>14</sup>

### **2.1.1.3 Polietileno de alta densidade**

O polietileno de alta densidade é altamente cristalino (acima de 90%), pois apresenta um baixo teor de ramificações. Esse polímero contém menos que uma cadeia lateral por 200 átomos de carbono da cadeia principal, sua temperatura de fusão cristalina é aproximadamente 132°C e sua densidade está entre 0,95 e 0,97 g/cm<sup>3</sup>. O peso molecular tem influência sobre as propriedades do PEAD, principalmente devido ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. O peso molecular também exerce influência sobre algumas propriedades do PEAD, como resistência ao impacto. Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas, uma vez que causa um aumento no alongamento na ruptura e uma redução da resistência à tração.

### **2.1.2 Polipropileno**

O polipropileno é um polímero semicristalino que pode ser produzido comercialmente em diferentes formas:

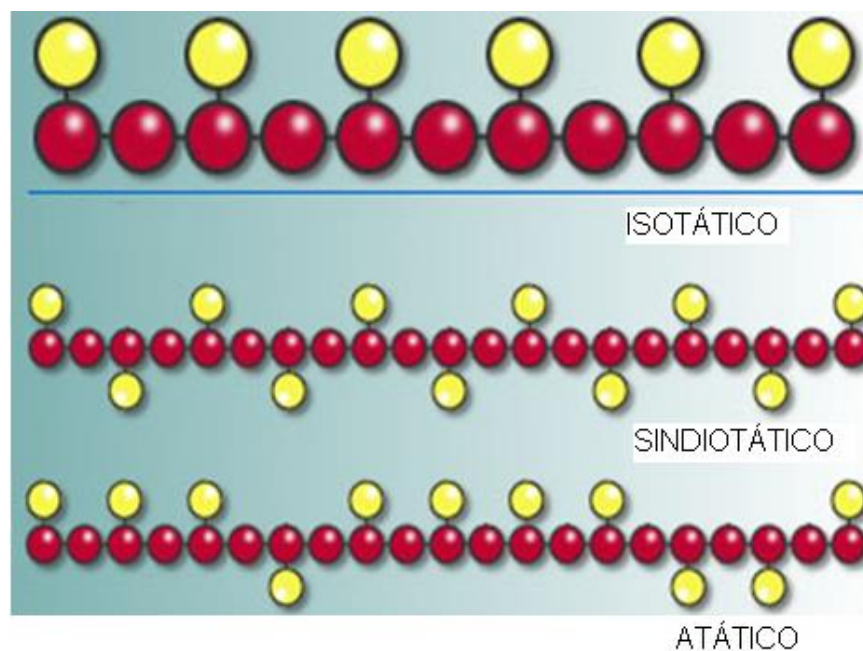
- Homopolímero: contém somente propeno na cadeia polimérica e apresenta alta rigidez e resistência, porém baixa resistência ao impacto sob baixas temperaturas e propriedades ópticas não adequadas para algumas aplicações.

- Copolímeros aleatórios ou random: possuem um ou mais diferentes tipos de comonômeros na cadeia polimérica. Os copolímeros aleatórios são utilizados em aplicações que requerem excelentes propriedades ópticas ou baixa temperatura de fusão. São produzidos pela adição de um comonômero, tal como o eteno ou, menos comumente, o 1-buteno ou o 1-hexeno no reator durante a reação de polimerização.

- Copolímeros de impacto ou heterofásicos: utilizados na indústria automotiva e em outras aplicações que requeiram elevada resistência ao impacto, mesmo sob baixas temperaturas. Os copolímeros de impacto são formados pela adição de borracha de eteno-propeno (EPR), etileno-propileno-dieno (EPDM),

polietileno ou plastômeros aos homopolímeros ou copolímeros aleatórios. Os teores de copolímero nos copolímeros de impacto variam de 5 a 25%.

O polipropileno como mostrado na figura 3, pode ser dividido ainda quanto a sua estereoespecificidade: isotático (iPP), sindiotático (sPP) ou atático (aPP) dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente. Devido à regularidade no arranjo sequencial o polipropileno isotático possui um alto grau de cristalinidade. As proporções de segmentos iPP, sPP e aPP no polímero são determinadas pelo tipo de catalisador utilizado na reação, assim como pelas condições de polimerização. A grande maioria dos polímeros de PP são predominantemente isotáticos com pequenas quantidades de segmentos atáticos. A quantidade de aPP existente no polipropileno é indicada pelo teor de solúveis em xileno (SX) e pode variar de 1 a 20% em massa.



**Figura 13:** Configurações estereoquímicas do PP

## 2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE POLIOLEFINAS

As poliolefinas, apesar de apresentarem excelentes propriedades físicas e químicas, sendo consideradas as principais *commodities* termoplásticas, possuem uma limitação em sua estrutura por não apresentar um grupo funcional reativo. Isso resulta em desvantagem em relação à sua reatividade e sua interatividade com outros materiais, limitando algumas de suas aplicações, como por exemplo, aquelas em que a interação com outros materiais (fibras, metais, materiais cerâmicos, outros polímeros) é um fator importante.

Com o objetivo de melhorar as propriedades das poliolefinas, elas podem ser submetidas ao processo de modificação química por radicais livres e enxerto de monômero reativo, processo este conhecido por “grafting” ou enxerto de grupos funcionais. Os polímeros assim modificados podem ser utilizados como compatibilizantes com outros materiais, como revestimentos para tubulações metálicas, adesivos em folhas de papel com multicamadas para embalagem de alimentos e produtos químicos.<sup>17</sup> O processo de modificação de poliolefinas mais utilizado é a extrusão reativa e é conhecida como modificação de polímeros por radicais livres, com enxerto de monômero reativo. Este processo é iniciado pela geração de radicais livres, através de moléculas de iniciadores, geralmente peróxidos, que geram radicais livres através de sua decomposição. Esses radicais reagem com a molécula do polímero, gerando radicais poliméricos que podem sofrer a adição, ou enxerto, do grupo reativo.

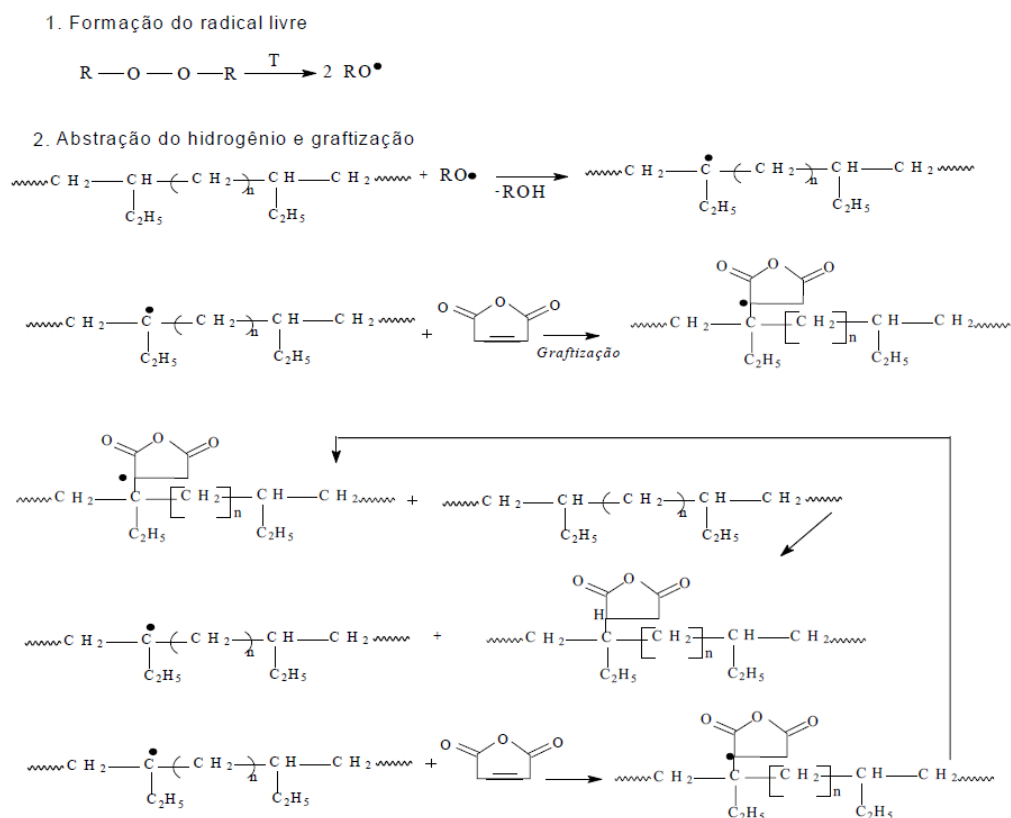
A modificação química de poliolefinas, através do mecanismo de radicais livres, tem sido o método mais utilizado e o mais econômico, entretanto este processo é complexo, pois depende de diversas variáveis, tais como: quantidade e tipo de iniciador, quantidade de monômero funcional, temperatura e tempo de reação, sendo difícil a determinação das mudanças estruturais do polímero e da estrutura real do grupo funcional inserido na cadeia.<sup>5-11</sup>

Um dos maiores problemas associados à modificação de polímeros é a interferência de reações laterais competitivas com a reação de graftização. Uma revisão criteriosa da química de graftização foi apresentada por Malaika<sup>10</sup> apontando o desenvolvimento de métodos mais eficientes que favorecem a formação de radical para promover a graftização, e também o uso de comonômeros para favorecer a incorporação do monômero funcional desejado.

Neste trabalho ainda são relatados o efeito dos mecanismos de reação sobre a microestrutura do polímero graftizado, a importância das reações laterais (ou secundárias) e as reações de graftização que ocorrem entre o monômero funcional e o polímero, na eficiência do processo de graftização.

Um sistema de graftização por radical livre, usualmente, contém três tipos de reagentes: o polímero a ser modificado, um monômero vinílico funcionalizado e um iniciador de radical livre. Um radical primário é gerado por decomposição a partir de um iniciador na presença do monômero funcional e do polímero. Este radical pode reagir com o monômero funcional direcionando a reação (dependendo das condições de reação) para uma homopolimerização indesejável. Se mais radicais continuam a reagir com mais moléculas de monômero um oligômero ou polímero será formado. Entretanto se o radical abstrair um hidrogênio da cadeia do polímero, um macro radical será formado, direcionando a reação para a graftização desejada. Dependendo da estrutura do macro radical há probabilidade de ocorrer: cisão de cadeia, reticulação e graftização. Esta última ocorre quando o macro radical reage com a molécula do monômero funcional.<sup>18</sup>

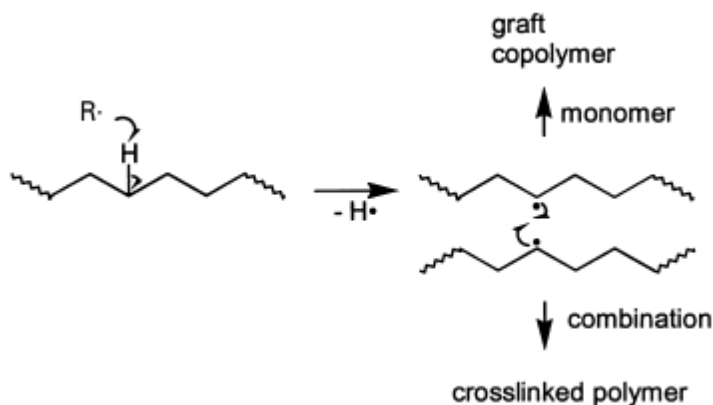
Na figura 4 é apresentado um esquema típico de graftização do polietileno com anidrido maléico (MAH) através do mecanismo radical livre, elaborado com base nas representações descritas por Navqvi.<sup>19</sup>



**Figura 14:** Esquema de funcionalização do PELBD com anidrido maléico através do mecanismo de radical livre.<sup>19</sup>

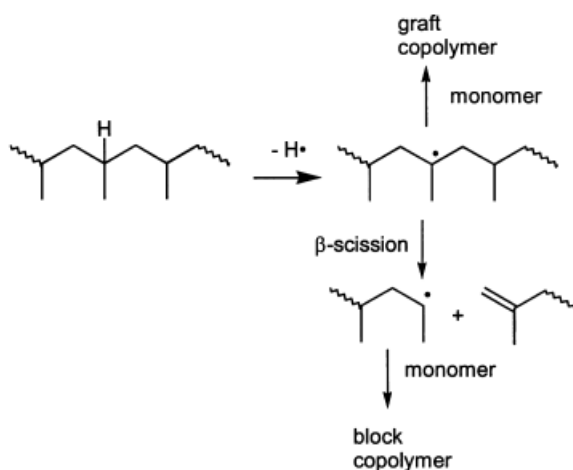
O mecanismo da reação divide-se em duas etapas, a primeira consiste na cisão homolítica do peróxido orgânico para produção de radicais livres. Os radicais formados abstraem um átomo de hidrogênio da cadeia do PELBD, gerando um radical secundário ou terciário.<sup>1-3</sup> Os hidrogênios de carbonos terciários são mais reativos que os carbonos secundários.<sup>20</sup> Na segunda etapa, o macro radical de PE pode levar à reticulação ou à incorporação do anidrido. As reações formadas por abstração do hidrogênio permitem um número de possíveis reações: reticulação, incorporação do anidrido ou cisão da cadeia. Estas reações ocorrem simultaneamente e de maneira competitiva no polímero, dependendo de parâmetros como estrutura do polímero, tipo de peróxido e condições de processamento.<sup>1-3</sup>

A literatura descreve que para o polietileno ocorre a formação de um radical secundário (figura 5), podendo ocorrer a reticulação do polímero favorecida pela combinação do cisalhamento e de altas concentrações do iniciador.



**Figura 15:** Mecanismo de reticulação entre cadeias de Polietileno<sup>9</sup>

Enquanto que o polipropileno, o radical formado é terciário (figura 6), esta sujeito a reações de degradação por indução de cisão  $\beta$  na cadeia principal, formando um radical secundário em final de cadeia e outro segmento com uma insaturação, estabilizada pela presença da metila.<sup>9,10,21,22</sup>



**Figura 16:** Mecanismo de degradação do polipropileno por cisão  $\beta$ .<sup>9</sup>

O aumento da graftização não está diretamente ligado à concentração de iniciador, pois este induz também o aumento de reações secundárias. Portanto a eficiência do iniciador é um fator importante. O iniciador ideal não deve ser oxidante e deve ser um abstrator de hidrogênio, com tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) relativamente curto nas condições de reação, para que este seja completamente convertido em radicais. Por outro lado, tempos de meia vida muito curtos, podem provocar uma alta concentração de radicais livres no início da reação e como consequência



dificulta a difusão destes no meio reacional, limitando assim as reações de graftização.

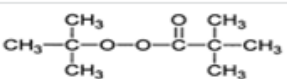
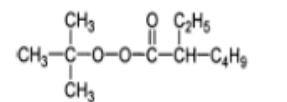
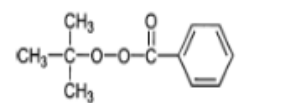
Os iniciadores preferidos para a reação de graftização são os peróxidos. Tais iniciadores suprem o meio reacional com espécies radicalares, geradas a partir da cisão homolítica da ligação O-O que é favorecida a temperaturas altas. As espécies radicalares geradas a partir do peróxido tem um elétron desemparelhado e são muito reativas, com tempo de meia vida menor que  $10^{-3}$  segundos. Os peróxidos úteis são aqueles cujo radical gerado consegue ser suficientemente reativo para abstrair o átomo de hidrogênio da cadeia polimérica e formar os macro radicais correspondentes.<sup>20</sup> Os fatores estéricos também parecem ser importantes em sistemas ramificados.<sup>21</sup>

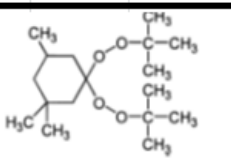
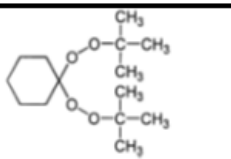
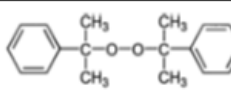
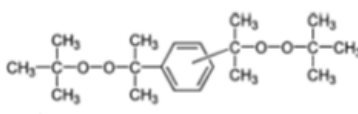
### 2.2.1 Peróxidos

As diferentes temperaturas de decomposição do peróxido são fatores determinantes na sua escolha para determinada aplicação. A faixa de temperatura de decomposição dos peróxidos inicia em torno de 0°C e pode se estender até aproximadamente 200°C. Segundo Moad<sup>3</sup> outros fatores importantes que devem ser considerados na escolha do peróxido a ser utilizado são: o tipo de polímero a ser graftizado, o monômero funcional a ser incorporado, o tempo de meia vida do iniciador, a solubilidade do iniciador, a concentração utilizada, os subprodutos da reação e as condições de processamento. Entre os principais tipos de peróxidos usados em reações radicalares destacam-se os peróxidos éster e os dialquilperóxidos.<sup>3</sup> Na tabela 1 são listados alguns peróxidos e suas principais características.

**Tabela 1:** Principais tipos de peróxidos e suas propriedades

Principais tipos de peróxidos e suas propriedades<sup>3</sup>

Iniciador	Radical Formado		t <sub>1/2</sub> (min)			Forma Física 25°C
	Primário	Secundário	100°C	150°C	200°C	
<p><b>Peróxidos Ester</b></p>  <p><i>tert</i>-butylperoxy pivalate (TBPP)</p>	Ter-butil	Metil-terbutoxi	3,6	0,064	0,0027	líquido
 <p><i>tert</i>-butylperoxy 2-ethylhexanoate (TBEH)</p>	Ter-butoxi	metil 3-heptil	20	0,019	0,0471	líquido
 <p><i>tert</i>-butylperoxy benzoate (TBPB)</p>	Ter-butoxi oxi-benzoila	metil fenil	700	4,3	0,76	líquido

Dialquil peróxidos						
 <p>1,1-di(<i>tert</i>-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane (BBTCH)</p>	Ter-butoxi	metil	97	1,1	0,032	líquido
 <p>1,1-di(<i>tert</i>-butylperoxy)cyclohexane (BBCH)</p>	Ter-butoxi	metil	170	1	0,019	líquido
 <p>Dicumyl peroxide (DCP)</p>	oxi cumila	metil	890	0,92	0,25	solido
 <p><math>\alpha,\alpha'</math>-di(<i>tert</i>-butylperoxy)diisopropylbenzene (usually a mixture of <i>m</i>- and <i>p</i>- isomers) (DIPB)</p>	ter-butoxi alquil	metil alquil	150	0,13	0,32	solido

### 2.2.1.1 Tempo de meia vida

Um importante fator a ser considerado no processo de graftização com peróxidos é a dispersão uniforme deste no polímero a ser modificado. Como pequenas quantidades de peróxidos provocam mudanças significativas na estrutura do material, a fim de se obter resultados consistentes no processo de extrusão reativa, é necessário que todo o peróxido adicionado seja decomposto. A melhor forma de assegurar-se da completa dissociação do peróxido é utilizar um tempo de residência do material na extrusora equivalente a seis tempos de meia vida de decomposição do primeiro. O tempo de meia vida de um peróxido é o tempo necessário para que a concentração de oxigênio ativo do peróxido seja reduzida a metade a uma determinada temperatura.<sup>23</sup>

O tempo de meia-vida a determinada temperatura pode ser calculado usando as seguintes equações e constantes.<sup>24</sup>

$$K_d = K_o \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$I = I_o \cdot e^{K_d \cdot t}$$

$$t_{1/2} = \ln 2 / K_d$$

Onde:

K<sub>d</sub>: constante de dissociação

I: Concentração final

K<sub>o</sub>: constante de iniciação

I<sub>o</sub>: Concentração inicial

E<sub>a</sub>: energia de ativação

t: tempo (s)

R: 8,3142J/mol

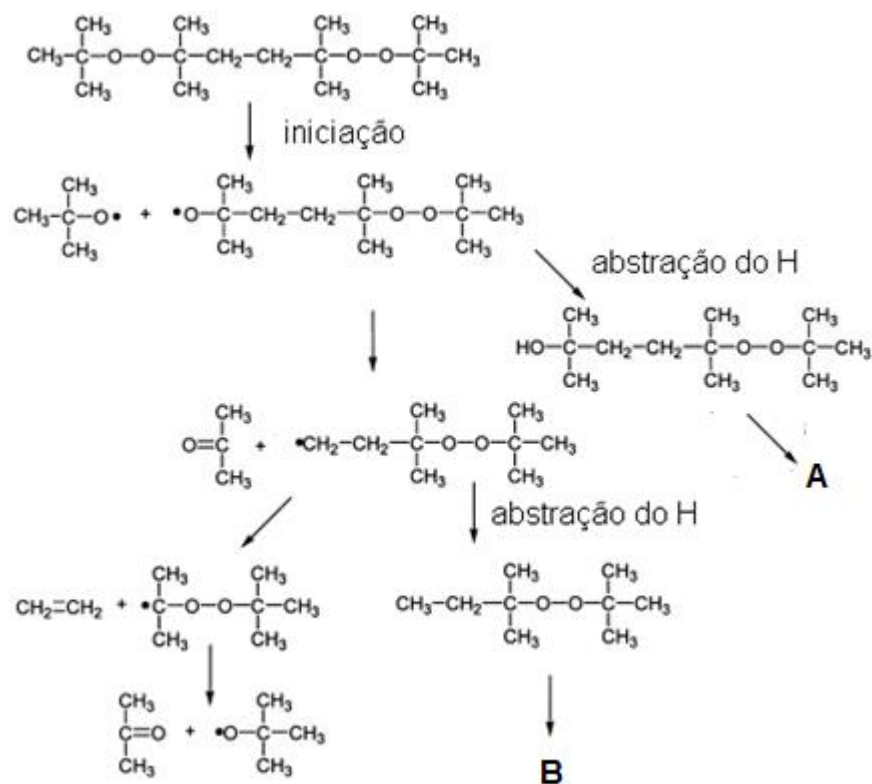
T: temperatura Kelvin

ln: logaritmo natural

## 2.3 MECANISMOS PARA GERAÇÃO DO RADICAL

Entre os iniciadores mais utilizados podemos destacar os peróxidos de dialquil. O mecanismo de decomposição dos peróxidos de dialquil está bem estabelecido como envolvendo a quebra da ligação O-O para formação do radical alcoxila, que é favorecida a altas temperaturas.<sup>3</sup> Na primeira etapa ocorrem às

reações de formação dos radicais livres e a abstração do átomo de hidrogênio para formação de radicais poliméricos (figura 7). Os radicais livres são formados pela decomposição térmica dos peróxidos. O 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano decompõe-se originando quatro radicais livres como pode ser visto pelo mecanismo abaixo.



**Figura 17:** Mecanismo para formação de radicais livres a partir do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano (DHPB)

Dois peróxidos (A e B) são formados como intermediários. Ambos são lábeis e têm sido mostrado que estes sofrem decomposição com tempo de meia vida da mesma ordem de magnitude que a do DHPB.<sup>25</sup>

Outros importantes parâmetros a serem considerados na escolha do peróxido são:<sup>3</sup>

- a solubilidade do iniciador no polímero fundido
- a volatilidade do iniciador. Isso é uma preocupação na escolha do método de introdução por motivos de segurança.
- a forma física do iniciador.

- o método de introdução do iniciador: na extrusão reativa, o iniciador pode ser introduzido com a matéria-prima juntamente com a poliolefina principal, com o monômero funcional, ou como uma alimentação separada.
- o grau de reação e a formação de subprodutos. O grau de reação irá depender da natureza do iniciador e aumenta em importância com a viscosidade do meio.
- a susceptibilidade do iniciador para decomposição induzida, particularmente as reações dos peróxidos diácila e hidroperóxidos são propensas à decomposição induzida.

## 2.4 COAGENTES

Vários coagentes são importantes para o rendimento de enxerto e ou ajudam a reduzir as reações secundárias como reticulação, cisão de cadeia ou homopolimerização do monômero funcional durante o processamento.<sup>26,27,28</sup>

Entre os coagentes mais utilizados estão os destacados por Moad:<sup>3</sup>

*Monômeros:* A fim de minimizar as reações laterais, é importante que os radicais formados durante o processo de extrusão reativa, reajam rapidamente com a poliolefina. Alguns monômeros são mais eficazes do que outros em prender esses radicais à poliolefina. Tal fato pode ocorrer devido à solubilidade relativa dos monômeros funcionais na poliolefina fundida ou à reatividade inerente dos monômeros. Uma estratégia para reduzir reações colaterais e para aumentar o rendimento de enxerto, envolve a escolha de uma combinação de monômero funcional e coagente, de tal modo que este seja eficaz tanto na captura dos radicais formados sobre a cadeia polimérica bem como na propagação do radical.

Vários solventes, agentes de transferência e inibidores têm sido utilizados para melhorar rendimentos de enxertia ou como limitantes de reações colaterais que ocorrem durante a modificação de polímeros. Um exemplo disto é a adição do estireno nas reações de funcionalização, como segundo monômero, que tem sido amplamente utilizada em função de sua alta densidade eletrônica. O estireno reage com o polímero e forma uma espécie radicalar que atua efetivamente sobre o monômero a ser graftizado, reduzindo reações secundárias, exemplo disto são as reações em anidrido maléico (MAH)<sup>25,26,27</sup> e monômeros metacrílicos (por exemplo, glicidil metacrilato (GMA)<sup>25</sup>) ambos sobre PP<sup>25</sup> e PELBD.<sup>27</sup> Outro ponto a destacar

na utilização do estireno em processos de extrusão reativa com PP, é o fato do mesmo ser eficaz na redução da degradação de PP, evitando assim um aumento elevado do índice de fluidez do material.<sup>29,30</sup>

*Monômeros polifuncionais:* Al-Malaika e colaboradores<sup>31,32</sup> têm descrito a utilização de monômeros polifuncionais, em particular o monômero triacrilato (figura 8), como um coagente para melhorar os rendimentos de enxerto de diversos monômeros funcionais para PP, em uma técnica que denominam "novo" processamento reativo (PNR).



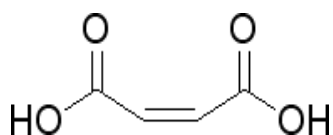
**Figura 18:** Estrutura química do triacrilato

*Eneófilos:* Vários estudos têm relatado eneófilos como coagentes<sup>25</sup> ou o uso de adutos Diels-Alder para certos monômeros (monômeros acrílicos, MAH) como ciclopentadieno ou furano em experimentos de enxertia.<sup>33</sup> Uma reação de retro-Diels-Alder pode ocorrer sob as condições da experiência para gerar o monômero *in situ* na zona de reação da extrusora. É também possível que adutos de Diels-Alder possam ser enxertados diretamente na poliolefina.<sup>27</sup>

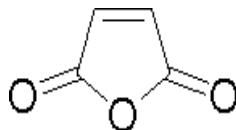
## 2.5 PRINCIPAIS MONÔMEROS UTILIZADOS

A modificação de polímeros comerciais tem sido citada na literatura desde a década de 50. Inúmeros materiais de partida, como o polipropileno, polietileno, copolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de etileno-acetato de vinila, entre outros, têm sido quimicamente modificados pela utilização de moléculas reativas como: ácido acrílico, ácido itacônico, anidrido maléico (MAH), vinil silanos, tióis, epóxidos e ésteres vinílicos.<sup>34,35,36</sup> A seguir são apresentadas as estruturas químicas de alguns compostos empregados como modificadores e algumas de suas características (Figura 9).

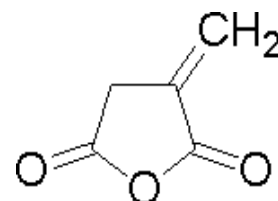
**Xi** -irritante      **Xn** – Nocivo      **N** – Perigoso para o meio ambiente  
**F** – Altamente Inflamável      **C** – Corrosivo



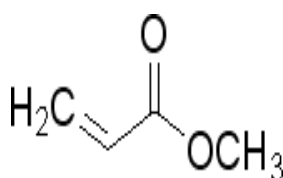
Ácido maléico  
 Toxicidade: **Xn**  
 Tf = 137°C



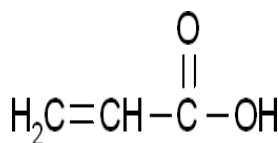
Anidrido maléico  
 Toxicidade: **C**  
 Tf = 51°C



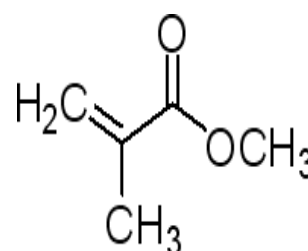
Anidrido Itacônico  
 Toxicidade: **Xn**  
 Tf = 66°C  
 Te = 158°C



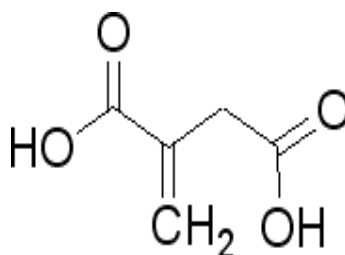
Acrilato de metila  
 Toxicidade: **F, Xn**  
 Tf = -75°C  
 Te = 80°C



Ácido acrílico  
 Toxicidade: **C, N**  
 Tf = 13°C  
 Te = 139°C



metacrilato metila  
 Toxicidade: **F, Xi**  
 Tf = -48°C  
 Te = 100°C



Ácido Itacônico  
 Toxicidade: **Xi**  
 Tf = 165°C

**Figura 19:** Estrutura química principais produtos usados em reações de enxertia

Os agentes de funcionalização deverão ser avaliados pela sua toxicidade conforme a aplicação desejada. Eles também devem ser avaliados de acordo com a análise dos tipos de interações intermoleculares que se apresentam com diferentes fases, para determinada aplicação. Abaixo, são listados os tipos de interações e as características dos agentes.

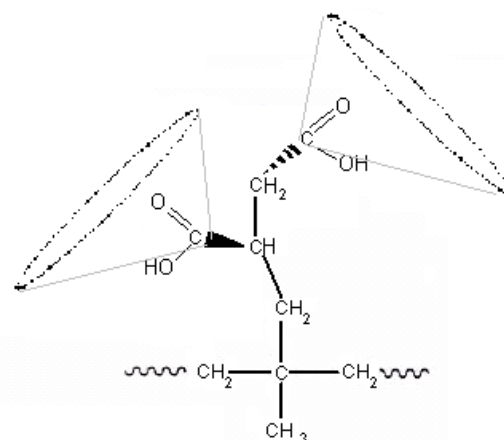
- Ligações de hidrogênio: é o principal tipo de interação apresentado pelos agentes de funcionalização. Pois proporcionam interações intermoleculares fortes e eficazes. Existem, principalmente nos agentes que possuem hidroxilas (-OH), carbonila (-C=O), e grupos aminos primários e secundários (-NH<sub>2</sub>, -NH).
- Interações iônicas e dipolares (íon-íon, íon-dipolo, dipolo-dipolo): a inserção de grupos que apresentam interações do tipo ácido-base com os componentes de uma blenda, por exemplo, promove uma interação íon-íon interessante. Ou então, quando um dos polímeros já apresenta um grupo que potencialmente forme dipolo, a inserção de um grupo de polaridade oposta, facilita a miscibilidade pelas interações de íon-dipolo ou dipolo-dipolo.
- Interações via Elétron-  $\pi$ : algumas evidências de interações envolvendo elétrons  $\pi$  em sistemas que apresentam polímeros contendo anéis fenila são conhecidas. Uma melhor dispersão é favorecida pelas forças de interação entre os anéis de compostos diferentes.<sup>37</sup>

Entre os agentes de funcionalização o mais utilizado é o anidrido maléico.<sup>38</sup> Ele se destaca pelo fato de ser uma molécula que apresenta boa reatividade e por gerar produtos termicamente estáveis.

Outro agente de funcionalização que tem despertado grande interesse comercial é o ácido itacônico, ou ácido metileno succínico, sendo este um composto químico que pode ser obtido por via fermentativa a partir da cana de açúcar, ou por destilação do ácido cítrico. Este se caracteriza por apresentar polaridade superior aos outros, pois apresenta dois grupos polares espacialmente



distribuídos e uma maior área molecular, indicando melhor desempenho, conforme se pode ver na figura 10.



**Figura 20:** Estrutura química de PP graftizado com ácido itacônico

Esta maior área molecular aumenta a interação entre as cadeias tornando os polímeros enxertados com Alt, excelentes agentes compatibilizantes.

## 2.6 GRAFTIZAÇÃO DE POLIETILENO

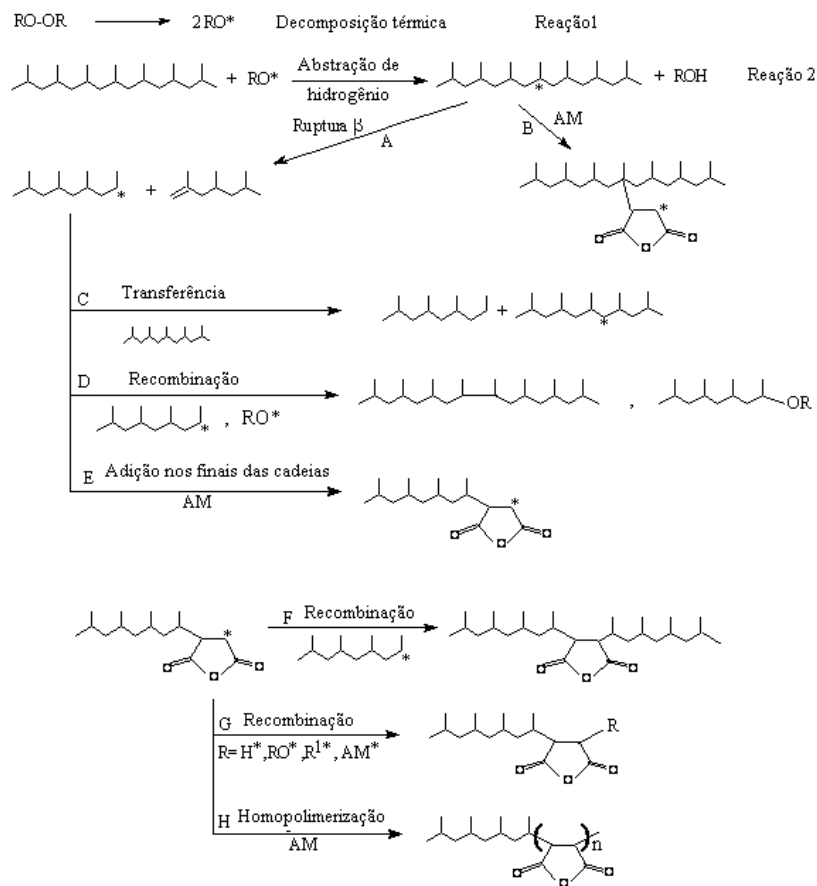
Polietilenos são amplamente utilizados como revestimentos de tubos metálicos e outras embalagens com revestimentos metálicos, eles proporcionam melhorias, no que diz respeito à resistência, ductilidade, resistência ao impacto, intemperismo, corrosão e resistência à degradação.

O polietileno, devido ao seu caráter altamente não polar, não adere fortemente a superfícies metálicas, como também possui baixa compatibilidade com outros materiais. O enxerto de um comonômero polar pode melhorar sua aderência a superfícies metálicas, bem como, sua compatibilidade com outros materiais para a obtenção de blendas poliméricas, adição de pigmentos e printabilidade. Para isto a incorporação de grupos polares como o ácido carboxílico, anidrido maléico, mesmo a muito baixas concentrações, melhora drasticamente estas propriedades.

O interesse pelo ácido itacônico se justifica pelas excelentes propriedades como compatibilizante que proporciona ao polímero, bem como seu baixo custo e também pelo mesmo ser obtido a partir de fonte renovável.

## **2.7 GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO**

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos de maior consumo. É comum misturá-lo com outros polímeros, para obter-se blendas, com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas, especialmente a resistência ao impacto a baixas temperaturas. Para chegar a um material mesclado que possua boas características, usualmente grupos funcionais são enxertados sobre o PP que permitem maior interação com outros polímeros e a diminuição da tensão superficial entre as fases dos componentes de uma mistura. Os compostos mais utilizados para inserção de grupos polares em PP são isocianatos, anidrido maléico e ácido acrílico<sup>39</sup>. A figura 11 mostra as possíveis reações que podem ocorrer com PP na presença de peróxido e de anidrido maléico, desde a etapa de decomposição do peróxido até as possíveis recombinações da estrutura de PP. Mostra também as adições do anidrido na matriz de PP, outras adições de grupos funcionais e a homopolimerização do anidrido maléico.



**Figura 21:** Possíveis reações que podem ocorrer com PP na presença de peróxido e de anidrido maléico.<sup>39</sup>

O PP modificado com metacrilato de glicidila (PP-GMA) tem sido muito estudado por seu efeito mais significativo na compatibilização de blendas uma vez que copolímeros contendo a funcionalidade epóxi podem reagir com grupamentos ácidos ou básicos.<sup>40</sup>

A tabela 2 apresenta as fórmulas químicas dos compostos utilizados como agentes compatibilizantes, bem como suas estruturas quando graftizadas com PP.

**Tabela 2:** Principais compostos utilizados como agentes compatibilizantes

Nome	Principal fonte de obtenção	Fórmula Estrutural	Fórmula estrutural da unidade monomérica enxertada em PP	Número de possíveis ligações de hidrogênio
Ácido Acrílico	Obtido pela decomposição do poliácido de sódio.			3
Anidrido Maleico	Obtido pela oxidação do benzeno ou outros compostos aromáticos.			3
Ácido Itacônico	Obtido mediante fermentação aeróbia da sacarose.			6

Analisando os modelos da tabela 2, e levando em consideração as interações por ligações de hidrogênio, o ácido itacônico enxertado em PP (PP-g-AI), apresenta-se como melhor alternativa como agente compatibilizante entre os componentes de uma mistura imiscível, pois apresenta seis posições passíveis de efetuar ligações de hidrogênio, como mostrado na tabela anterior.

O sucesso no uso de um agente compatibilizante depende basicamente da escolha certa do polímero a ser enxertado. Os pontos básicos a serem analisados na hora da escolha são: o tipo de componentes da mistura, qual interação intermolecular é esperada, qual o mecanismo de inserção do agente na matriz polimérica e quais são as possíveis modificações que podem ocorrer no decorrer do processamento. A partir desses dados, podem-se iniciar os testes que comprovarão, ou não, a eficácia do agente compatibilizante.

## 2.8 O ÁCIDO ITACÔNICO COMO AGENTE DE FUNCIONALIZAÇÃO

O ácido itacônico tem sido estudado como agente de funcionalização alternativo com os mais variados tipos de polímeros, como exemplo quitina, visando à formação de complexos de quitina enxertada com diferentes cátions bivalentes como cobre níquel, cobalto, etc.<sup>41</sup>

A utilização do ácido itacônico em experimentos de enxertia também foi apresentada por Coskun<sup>42</sup> onde foi realizado o grafting de ácido Itacônico em fibras de PET usando metacrilamida (MAAm) como comonômeros. Neste trabalho foi visto que nos grafting realizados somente com fibra de PET e Alt a incorporação máxima do ácido foi de 2 %, com a adição do metacrilamida MAAM a incorporação chegou a 14%, este aumento foi atribuído a efeito sinérgico. Além disto, foi observado que fatores como percentual de peróxido, temperatura, tipo de iniciador e percentual de Alt na alimentação afetam diretamente o grau de grafting.

Em polímeros comerciais como PP e PE a dupla funcionalidade do ácido itacônico e seus derivados oferecem possibilidades interessantes nas mais variadas aplicações, como a modificação de poliolefinas e como agentes compatibilizantes para a obtenção de novos compostos.

Dentro dos diversos trabalhos apresentados sobre o processo de graftização de diferentes poliolefinas com o ácido itacônico, alguns se destacam pelo estudo da influência dos parâmetros de processo na reação de grafting, e pela influencia do ácido sobre determinadas propriedades visando determinada aplicação final, entre estes trabalhos podemos destacar:

Pesetskii e colaboradores<sup>43</sup> avaliaram diferentes tipos de peróxidos, na obtenção de PEBD-g-Alt. (Os peróxidos testados foram: peróxido de dicumila (DCP), 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butil-peróxido)hexano (L101), 2,2-di(terc-butil peróxido)-5,5,6-trimetil biciclo [2.2.1] heptano (D-1), 2,2-di(3-metil-1-1-butino-3-peróxido) )-5,5,6-trimetil biciclo [2.2.1] heptano (D-2) e 2,5-dimetil-2-hidroxi-5-terc-butil peróxido-3-hexino (OP-2). Entre os peróxidos testados a ordem de maior rendimento para a incorporação de ácido, maior influência sobre o grau de reticulação e propriedades reológicas dos polímeros obtidos foram: L-101 > D-2 > DCP > D-1 > OP2.

Em outro trabalho, destes mesmos pesquisadores<sup>44</sup> foi avaliado o efeito da solubilidade do iniciador na fase fundida, para obtenção de PEBD-g-Ait. Os peróxidos testados foram: peróxido de dicumila (DCP), 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butilperóxido)hexano (L101), terbutil peróxido (TBP), 2,2-di(tert-butil peróxido)-5,5,6-trimetil biciclo [2.2.1] heptano (D-1), 2,2-di(3-metil-1-1-butino-3-peróxido)-5,5,6-trimetil biciclo [2.2.1] heptano (D-2) e 2,5-dimetil-2-hidroxi-5-terc-butil peróxido-3-hexino (OP-2). Nas condições testadas, foi detectado que parâmetros de solubilidade similares entre o peróxido e o polímero são de extrema importância para um bom rendimento do grafting. Entre os peróxidos testados, os que se destacaram, foram o L101 e o D-1, que possuem parâmetros de solubilidade mais próximos do polímero PEBD em fase fundida. Outro fator muito importante é a estabilidade térmica do iniciador. O peróxido deve ter um tempo de meia vida longo o suficiente para reagir com a poliolefina formando o macro radical, e este reagir com o monômero. Na preparação dos produtos enxertados pela extrusão reativa, peróxidos que se decompõem a temperaturas muito inferiores ao ponto de fusão do Alt podem ser utilizados para iniciar reações de enxertia. É muito provável que os radicais formados a partir da decomposição do peróxido interajam primeiro com macromoléculas PEBD. Neste trabalho também foram avaliadas as condições de extrusão, onde velocidades mais altas de processamento geram um maior grau de reticulação e conseqüentemente uma menor incorporação de ácido. Também foi avaliada a utilização do agente antioxidante Irganox 1010, este contribui na redução das reações secundárias, como degradação e permite a produção de PEBD-g-Alt com elevado índice de fluidez, sem causar diminuição na eficiência de enxerto.

Verbeek<sup>45</sup> avaliou o grau de enxertia de Alt em PE usando os peróxidos de di-cumila (DCP) e di-terc-butilo (DTBP). Verificou-se que um aumento na concentração de Alt aumenta o grau de enxertia, mas até o limite de 6%, acima deste valor este percentual tende a estabilizar. O aumento da concentração de Alt também resultou em um aumento da ligação cruzada, aumentando o grau de reticulação. É de conhecimento que um elevado teor de material reticulado pode levar a uma redução na processabilidade do polímero e a um elevado teor de géis. O uso DCP como iniciador resultou numa incorporação superior e menor tempo de reação em comparação com DTBP. Neste trabalho também foi avaliado o tempo de residência, onde se concluiu que um tempo de residência insuficiente, leva a uma

baixa incorporação. No entanto, constatou-se, igualmente, que um aumento do tempo de residência resulta em um aumento nas reações de degradação do polímero.

O emprego de agentes neutralizantes como  $Zn(OH)_2$ ,  $ZnO$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $MgO$  também foram avaliados<sup>46</sup> na obtenção de PEBD graftizado com Alt em presença do peróxido DCP. O efeito destes agentes na estrutura do polímero permite processar e utilizar estes materiais a temperaturas mais elevadas. Verificou-se que a introdução de agentes neutralizantes propiciaram um leve aumento no grau de enxertia e que os grupos carboxílicos foram parcial ou totalmente neutralizados por meio de reações químicas. A estrutura física do PEBD-g-Alt não sofreu quaisquer alterações substanciais. Do ponto de vista de atividade de neutralização, os agentes neutralizantes estudados poderiam ser organizados da seguinte forma:  $Zn(OH)_2 > ZnO > Mg(OH)_2 > MgO$ .

No caso de processo em uma etapa (neutralização simultaneamente com enxerto), o efeito da neutralização aparece mais forte do que no processo em duas etapas (neutralização após reação de enxerto), ou seja, a neutralização de grupos carboxílicos em Alt foi menos eficaz quando agente neutralizante era introduzido ao PEBD-g-Alt já graftizado. A neutralização do PEBD enxertado com Alt gerou um produto com uma maior resistência à oxidação térmica e maior estabilidade térmica do fundido.

Pesetskii e colaboradores<sup>47</sup> também avaliaram a influencia de aditivos estabilizantes em diferentes iniciadores e sua influencia sobre a reação de enxertia em misturadores dinâmicos e estáticos. Neste trabalho, foram testados os seguintes iniciadores: um monoperóxido, 2,5-dimetil-2-hidroxi-5-terc-butil-peroxi-3-hexino e um diperóxido, 2,5-dimetil-2,5-di (terc-butil-peroxi)-hexano. Na mistura reacional foram testados os seguintes estabilizantes: 2,6-diterc-butil-4-metil-fenol; éster de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil-propanóico e pentaeritritol, 4-alcoxi-2-hidroxi-benzofenona e 1,4-dihidroxibenzeno. O emprego de estabilizantes no processo de grafting visa reduzir as reações paralelas que ocorrem durante a reação, como degradação e reticulação, como também aumentar a eficiência processo. O efeito destes estabilizantes na inserção do monômero ao polímero e na redução das reações paralelas vai depender da sua solubilidade no polímero e no monômero. Estabilizantes como, por exemplo, 1,4-dihidroxibenzeno, com maior afinidade para com o monômero, reduzem o rendimento da reação e inibem a

reticulação. O rendimento de enxerto pode ser aumentado com concentrações entre 0,3 - 0,5% em peso do estabilizante insolúvel no monómero e com maior afinidade pela poliolefina. Os testes realizados indicaram que os estabilizantes testados inibem as reações paralelas independente do peróxido utilizado. O emprego destes estabilizantes permite realizar reações de enxerto em condições mais adequadas para cada tipo de poliolefina, como temperaturas mais elevadas, mais altas taxas de cisalhamento e com elevada concentração de monômero. Eles também ajudam a obter um elevado rendimento de enxerto e reduzem o grau de reticulação. Um agente estabilizante, com uma estreita afinidade com o PEBD, tem influencia na estrutura do PEBD-g-Alt. Um teor de estabilizante de 0,5% em peso pode estreitar a distribuição de peso molecular (DPM) ou alargar, dependendo da concentração do iniciador usado.

Em outro trabalho deste mesmo grupo<sup>48</sup> foi avaliado a influencia do ácido itacônico na estrutura do PEBD enxertado em função do tipo de misturador. Foi detectado que o tipo de misturador e as condições de reação, têm grande influencia sobre o grau de enxertia e consequentemente sobre a estrutura do material, principalmente sobre a fase amorfa. A razão para a bimodalidade da distribuição de peso molecular PEBD-g-Alt na mistura dinâmica é o elevado grau de homogeneização da mistura reativa e o maior rendimento de produto enxertado em comparação com misturadores estáticos.

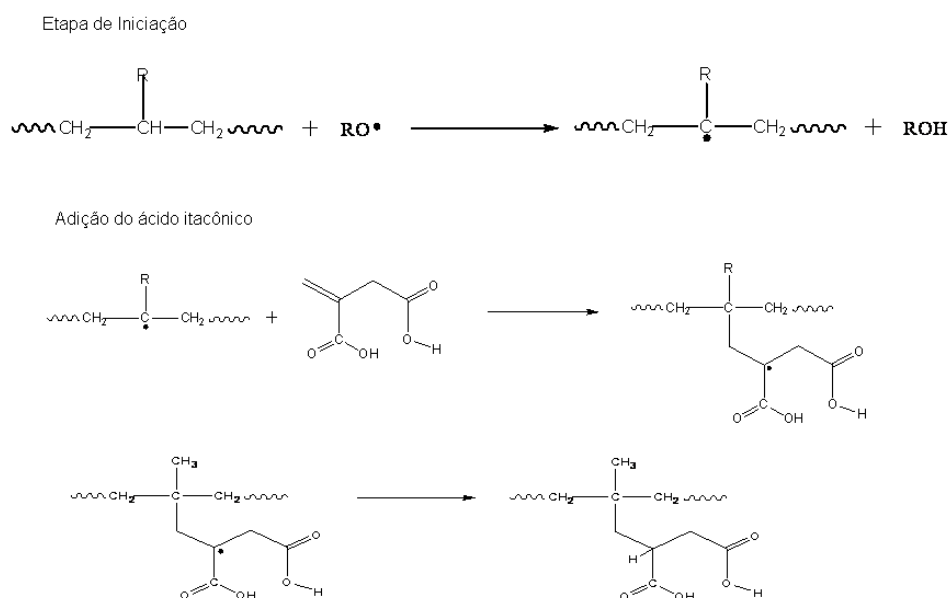
Em trabalho de Wojtala e colaboradores<sup>49</sup> polietileno enxertado com ácido itacônico foi submetido à ação do tempo, em condições laboratoriais aceleradas. O processo de degradação foto-oxidativa do material foi estudado por espectroscopia de FTIR, qualitativa e quantitativa. Primeiramente foi realizado um levantamento detalhado das bandas observadas e dos possíveis produtos formados. A quantificação foi realizada por meio de mudanças nos valores de absorbância nos comprimentos de onda selecionados, através de medições de valores de áreas de bandas de absorção que foram separadas por meio de deconvolução. Neste estudo concluiu-se que o processo de oxidação foi iniciado a partir da irradiação, que produziu cetonas, ácidos, ésteres, perácidos, perésteres, hidroperóxidos, e álcoois. Também foi observados uma reticulação do material e uma alteração no peso molecular. Os resultados obtidos mostraram que PEBD enxertado com Alt é sensível à radiação UV, a qual pode causar a degradação do material em condições naturais.



O processo de oxidação pela radiação UV de PELBD e PEBD graftizados com Alt em contato com água quente, em soluções eletrolíticas, em álcoois etílico e isobutilico também foi avaliado por Pesetskii.<sup>50</sup> Este trabalho revelou que a funcionalização do polietileno acelerou a sua foto-oxidação térmica em água e que o processo de oxidação é mais rápido em soluções alcalinas.

Sailaja e Seetharamu<sup>51</sup> avaliaram que a resistência à tração e o módulo são melhorados mais de 80% com a adição de Alt ao PEBD com respeito aos valores do PEBD puro. Porém a análise por TGA mostrou que os produtos enxertados degradam a temperaturas mais baixas do que o PEBD puro.

O ácido itacônico, quando enxertado no PP, oferta grupos polares a uma matriz apolar, favorecendo a interação de fases com diferentes polaridades, que são incompatíveis. O ácido itacônico é enxertado como monômero polar no PP, em estado fundido, usando peróxido orgânico como iniciador radicalar.<sup>52</sup> Um esquema de reação é mostrado na figura 12.



**Figura 22:** Proposta de mecanismo da reação de adição de ácido itacônico ao PP na presença de peróxido

O enxerto de polipropileno com Alt também foi realizado pelo processo em solução<sup>53</sup> usando como solvente xileno e decalina, e 2,5-dimetil-2,5-bis(terc-butilperoxi)hexano (Lupersol 101) como iniciador de radicais. Foi verificado que a temperatura influencia diretamente a percentagem de monômero enxertado no

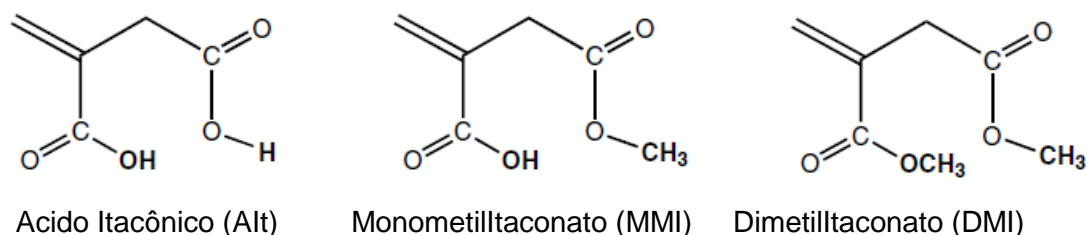
polipropileno, que o uso de decalina resultou em uma maior incorporação de ácido e que a quantidade de monómero incorporado foi praticamente constante depois de 5 min de reação. Os resultados também mostraram que a quantidade de monômero polar incorporado é proporcional à concentração inicial do mesmo, e que maiores concentrações de iniciador reduzem a percentagem de enxerto. No presente estudo não foi detectada nenhuma evidência de oxidação do polímero nas condições de reação utilizadas. Além disso, verificou-se que não há nenhuma degradação significativa da cadeia de polipropileno durante a funcionalização, uma vez que os valores de índice de fluidez do PP modificado não foram significativamente afetados.

A fim de melhorar a afinidade do polipropileno com outros polímeros, alguns pesquisadores estudaram a funcionalização do PP com Alt e seus derivados e avaliaram as suas propriedades como compatibilizante. Em trabalho de Yasdani<sup>54</sup> PP e PELBD (sintetizado com catalisador metaloceno e comonômero hexeno) foram enxertados com ácido itacônico ou monometilitaconato de (MMI) obtendo-se blendas destes materiais. A reação de enxerto foi confirmada por espectroscopia de FTIR. A adição de polímeros enxertados melhorou a tenacidade e alongamento na ruptura de todas as misturas que mantiveram a sua resistência e rigidez. Este efeito é particularmente evidente quando ambos os polímeros foram enxertados com Alt.

A influência do Alt em blendas de PP com PEBD foram avaliadas por Krivoguz<sup>55</sup>. No presente estudo, foi realizada, primeiramente, uma mistura mecânica entre o PP e o PEBD e posteriormente a reação de enxertia pelo processo de extrusão reativa. Assim, foram detectadas interações favoráveis na fase amorfa, porém, foi detectada uma incompatibilidade entre as fases cristalinas do [PP/PEBD]-g-Alt. Devido a estas interações a temperatura de cristalização do PP e do PEBD aumentam e também uma aproximação nas respectivas temperaturas de transição vítreas foi observada.

Yazdani<sup>56</sup> realizou um estudo da enxertia de Alt, Monometilitaconato (MMI) e Dimetilitaconato (DMI) em EPR, onde foi determinado que a polaridade relativa destes monómeros determina a extensão do enxerto. A percentagem mais elevada de enxertia foi obtida com o DMI que é o monómero menos polar, o que foi atribuído à maior solubilidade do DMI em relação à massa fundida de EPR. Além disso, a extensão de enxerto foi dependente da concentração inicial do monômero

e iniciador e em todos os casos, obteve-se um ótimo grau enxerto. Medidas de ângulo de contato indicaram que a polaridade da EPR é aumentada por meio da inserção destes monômeros funcionais, figura 13.



**Figura 23:** Formula estrutural ácido itacônico e seus derivados

EPR enxertado pode ser utilizado como um potencial compatibilizante para poliolefinas e misturas de elastômero. As medidas reológicas revelaram que um forte aumento nas taxas de cisalhamento e de viscosidade zero para o EPR enxertado. Em particular, este efeito foi mais evidente quando DMI foi utilizado como monômero, indicando que o EPR modificado com DMI tem um maior grau de material reticulado, conseqüentemente, uma maior viscosidade.

O efeito compatibilizante de PP enxertado com derivados de ácido itacônico como Monometiltaconato (MMI) e Dimetiltaconato (DMI) em blendas de PP/PET também foi avaliado.<sup>57</sup> A Morfologia das misturas de PP enxertado revelou uma dispersão muito fina e uniforme da fase de PP, em comparação com misturas de PP não enxertado com a mesma composição, mostrando que o enxerto conduz a uma melhor aderência entre as duas fases. Comparando os dois monômeros testados, o composto monometil itaconato apresentou resultados superiores de resistência ao impacto em mistura PP/ PET que o monômero dimetil itaconato. Isto foi atribuído à natureza hidrófila da parte Monometiltaconato como compatibilizante. A resistência à tração de PET em misturas não enxertadas diminui gradualmente com o aumento do conteúdo de PP, enquanto em misturas contendo PP funcionalizado obtiveram-se melhores resultados.

Em outro trabalho<sup>58</sup> com este mesmo monômero foi detectado que, quando Dimetiltaconato (DMI) foi utilizado como monômero polar, um máximo de 1,5% do enxerto foi alcançado. Um valor semelhante foi encontrado para enxertia de Monometiltaconato (MMI), onde um máximo de 1,6% em peso deste monómero foi incorporado ao PP. Um estudo sistemático das variáveis da reação permitiu a

otimização do processo de enxertia. Uma vez mais, foi verificado que a percentagem de enxerto obtido depende diretamente da concentração inicial de monómero e do iniciador. Verificou-se que o peso molecular do polímero enxertado diminuiu com o aumento da percentagem de enxertia. Medições de DSC indicaram que as amostras de PP funcionalizadas apresentam uma maior cristalinidade, mas temperaturas de fusão idênticas ao PP. A degradação dos PP foi atribuída ao processo de extrusão, através do mecanismo de cisão beta, induzido pelo peróxido utilizado como iniciador radicalar. Concluiu-se que a MMI e / ou DMI foram enxertados ao PP como cadeias curtas e que o enxerto se daria em ligações de finais de cadeia.

Para melhorar a compatibilidade e propriedades das misturas com base em polietileno de alta densidade (PEAD) e o copolímero de etileno-propileno (EPR), a funcionalização de ambos por meio de enxerto com um derivado do ácido itacônico, monometil itaconato (MMI), foi investigada.<sup>59</sup> O peróxido 2,5 - dimetil-2,5-bis (terc-butil-peroxi)-hexano foi utilizado como radical iniciador para a funcionalização de PEAD e o peróxido de dicumila foi utilizado como iniciador radicalar para a modificação de EPR. O grau de enxertia foi de 1,56% em peso para PEAD e 0,8% em peso para o EPR. Os resultados também mostraram que a reação de enxerto aumenta a dureza e alongamento à ruptura de todas as misturas testadas e mantiveram a sua resistência e rigidez. Além disto, os polímeros enxertados comportaram-se como agentes de nucleação, acelerando a cristalização do PEAD.

Estes resultados são mais relevantes quando ambas as fases poliméricas são modificadas. Estudos morfológicos estão em concordância com a caracterização mecânica, mostrando a redução do tamanho das partículas de borracha e a melhora da interação interfacial. A microscopia mostrou que os domínios de borracha nas misturas contendo polímeros enxertados são muito melhor distribuídos, mais regulares e menores do que os das misturas não modificadas, o que melhora a aderência entre as duas fases poliméricas.

Polipropileno graftizado com ácido itacônico também foi testado como compatibilizante em nanocompositos com argila.<sup>60</sup> A interação destes compostos com argila se dá possivelmente através de ligações de hidrogénio com grupos OH na superfície das argilas. O grupamento polar enxertado ao PP interage com a superfície da argila, gerando uma região menos polar. Isto facilita a entrada de

cadeias não polares PP para a galeria da argila. O grau de dispersão de argila na matriz de PP e as propriedades mecânicas dos nanocompósitos melhoram consideravelmente, por incorporação de PP-g-IAt como compatibilizante. No entanto, esta melhoria depende da extensão do enxerto, do tipo de compatibilizante, da argila e da massa molar do PP utilizado como matriz. Um estudo comparativo foi realizado com o PP enxertado com anidrido maléico. Os resultados de tração e de módulo indicaram que o PP enxertado com Alt é muito mais eficiente como compatibilizante para a formação de nanocompósitos do que os produtos disponíveis comercialmente com anidrido maléico.

## **2.9 MOTIVAÇÃO**

Com base no levantamento bibliográfico, a motivação para a execução deste trabalho, se deu, principalmente, pela inexistência de trabalhos sobre a influência do monômero polar, sobre as propriedades estruturais do polímero. Interrogantes de como ocorre sua incorporação, se em cadeias de baixo peso molecular ou de alto peso molecular, se em cadeias mais modificadas ou mais cristalinas, etc., tentaram de ser elucidadas. Em fim, modificações estas, só possíveis de serem avaliadas pelo emprego de técnicas avançadas de caracterização de polímeros, técnicas estas que foram empregadas na execução deste trabalho. Também, em se tratando de um projeto para a indústria outra motivação importante foi a obtenção de produto com maior valor agregado.

### **3.0 OBJETIVO GERAL**

Estudar diferentes processos modificação de poliolefinas utilizando ácido itacônico como monômero polar e avaliar a influência da modificação nas propriedades estruturais e físicas dos produtos obtidos.

#### **3.1 OBJETIVO ESPECÍFICO**

- ⇒ Estudar o enxerto de ácido itacônico, por processos em solução e no estado fundido em polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD), sintetizados com catalisador metaloceno, bem como em amostras de PEAD, PELBD e PP (homopolímero e copolímero randômico) obtidos com catalisador Ziegler-Natta.
- ⇒ Estudar os efeitos dos parâmetros reacionais nas reações realizadas em câmara de mistura por meio de um planejamento experimental.
- ⇒ Determinar o percentual de ácido itacônico incorporado e correlacionar com as propriedades dos produtos obtidos, utilizando as técnicas de FTIR, GPC, CRYSTAF,  $\rho$ -TREF, DSC, índice de amarelecimento, fluidez e testes de adesão.
- ⇒ Comparar as propriedades dos materiais produzidos

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 POLIMEROS, REAGENTES E SOLVENTES

- 1,2,4-triclorobenzeno: Tédia, usado como recebido
- Acetona: Grupo Química e Nuclear; grau de pureza PA, usado como recebido
- Ácido itacônico: RUDNIK – Comercio de produtos químicos Ltda  
Lote: 19271, usado como recebido
- Dietilenoglicolmonobutieter: Tédia, usado como recebido
- Etanol: Nuclear, grau de pureza PA, usado como recebido
- Etilenoglicolmonobutieter:
- Hidróxido de Sódio: Grupo Química e Nuclear; grau de pureza PA, usado em solução alcoólica 1N
- Metanol: LabSynth, usado como recebido
- orto-diclorobenzeno: Tédia, usado como recebido
- PEAD: IF= 29 g/10', densidade: 0,924 g/cm<sup>3</sup> oriundo planta industrial Braskem
- PELBD: IF= 29 g/10', densidade: 0,924 g/cm<sup>3</sup> oriundo planta industrial Braskem
- PP heterofásico: IF= 0,85 g/10min; densidade=0,895 g/cm<sup>3</sup>, teor de eteno 9,0% na amostra total, e 35% de eteno na fração amorfa oriunda planta industrial Braskem
- PP homopolímero: IF= 1,6 g/10min; densidade=0,905 g/cm<sup>3</sup> oriundo planta industrial Braskem
- PP random: IF=1,8 g/10min; densidade=0,902 g/cm<sup>3</sup>; teor de eteno 3,3% oriundo planta industrial Braskem
- Trigonox 101: Ankzo Nobel, usado como recebido
- Trigonox 117: Ankzo Nobel, usado como recebido
- Xileno: LabSynth, usado como recebido



## 4.2 CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO PARA OS HOMOPOLÍMEROS E COPOLÍMEROS DE ETILENO

As amostras m-PEA e m-PEL são, respectivamente, homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno-1-hexeno sintetizadas em reatores de bancada de acordo como segue.

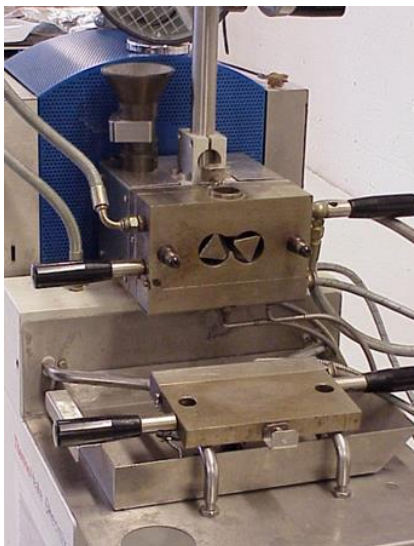
A polimerização foi conduzida em suspensão tendo como solvente o n-hexano e utilizando  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  suportado em sílica esferoidal como sistema catalítico. As condições de reação bem como as concentrações do meio reacional estão listadas na tabela 3. A síntese destes materiais teve como objetivo obter materiais mais puros, livre de possíveis contaminantes do processo industrial, que dificultassem a caracterização e identificação das bandas relativas ao grafting por FTIR.

**Tabela 3:** Condições de síntese para polietileno produzido em reator de bancada

	m-PEA	m-PEL
Al/Zr	50	50
Temperatura (C°)	60	70
Tempo (h)	2	2
H <sub>2</sub> (bar)	5	0
Pressão (bar de C <sub>2</sub> )	16	29
1-Hexeno (mL)	0	200

### 4.3 CONDIÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO VIA CÂMARA DE MISTURA

A incorporação do ácido itacônico ao polímero foi feita através de processamento reativo em uma câmara de mistura (Figura 14), onde foram adicionados 30g de polímero. Após fusão do polímero, foram adicionados 0,5 – 3,0% em massa de peróxido Trigonox 101 ou Trigonox 107 e a concentração de ácido itacônico foi variada entre 2 á 5 %. A reação foi realizada a 220°C para amostras de PEAD oriundas da planta industrial Braskem e os PEAD sintetizados com metalocenos (m-PEA) e a 200°C para os PELBD obtidos com catalisador metaloceno (m-PEL). O tempo de mistura para todas as amostras foi de 3 minutos.



**Figura 24:** Vista frontal da câmara de mistura

#### **4.4 CONDIÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO VIA EXTRUSÃO**

Utilizou-se como matriz para a incorporação de ácido, peletes de amostras oriundas de grades comerciais da Braskem (PEAD, PELBD, PP Homo, PP random, PP Heterofásicoco) sendo que o planejamento experimental foi realizado somente no grade de PEAD, as demais amostras foram avaliadas somente a influência do ácido na microestrutura do material.

A definição dos parâmetros de extrusão foi realizada com base no histórico interno da Braskem, de modo a se comparar os diferentes processos. O detalhamento das condições empregadas para extrusão, como perfil de rosca, temperatura para cada matriz polimérica, não serão abordadas neste trabalho, devido a regimento interno da empresa.

As condições básicas de extrusão foram:

Extrusora: ZSK-16

Perfil de rosca: rosca dupla

Vazão 4,5 kg/h

Rotação: 300 rpm

Perfil temperatura: 190/200/205/210/215/215°C

O perfil de temperatura variou conforme o tipo de matriz empregada, PEAD, PELBD, PP homo e PP random.

#### **4.5 CONDIÇÕES DE GRAFTIZAÇÃO EM SOLUÇÃO**

A metodologia utilizada foi: Pesou-se 2 g de amostra em balão de 2 bocas e acrescentou-se 200 ml de xileno, deixou-se em agitação por 15 min a 90 °C. Após adicionou-se peróxido trigonox 101 e o ácido itacônico, elevou-se a temperatura para 137°C e deixou-se em refluxo por 3 horas, a reação foi realizada sob a atmosfera inerte. Processo semelhante foi realizado utilizando decalina como solvente, para este caso a temperatura de reação foi de 160°C e o tempo de reação foi de 1 hora. Em ambos os casos após termino do tempo de reação, desligou-se o aquecimento e esperou-se baixar a temperatura para 70-80°C antes de acrescentar ao balão 100 ml de acetona e 100 ml de metanol. Logo deixou-se

30 min sob agitação vigorosa (fora da manta). O precipitado foi filtrado e lavado 2x com acetona e colocado em estufa a vácuo a 70°C por no mínimo 3h.

#### 4.6 PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial constitui uma classe de planejamento estatístico, que é utilizado em experimentos que envolvem muitos fatores e onde é necessário estudar o efeito interligado destes fatores sobre a resposta.<sup>61</sup> Este método proporciona uma grande quantidade de informações úteis a partir de um pequeno número de experimentos, permitindo identificar os fatores mais importantes e, também, as interações entre estes fatores.

Para o estudo da síntese de polímeros funcionalizados com ácido itacônico foram utilizados 3 séries de experimentos, uma para cada tipo de processo empregado. Primeiramente, para o processo via câmara de mistura, foi elaborado um conjunto de experimentos através de um planejamento fatorial  $2^4$  de 4 variáveis envolvendo dois níveis para cada um destes fatores: concentração de peróxido e ácido itacônico, velocidade de rotação dos rotores e temperatura. Assim o sistema foi avaliado através de um conjunto inicial de 16 condições experimentais mais um ponto central totalizando 17 condições experimentais.

Para o processo via extrusora as variáveis testadas foram somente teor de peróxido e concentração de ácido itacônico; as demais condições foram baseadas em histórico de metodologia interna da Braskem para extrusão reativa. Assim partiu-se para um planejamento  $2^3$  com 3 níveis.

Para o processo de graftização em solução foram avaliadas as seguintes variáveis: concentração de peróxido e ácido e tempo de reação, sendo assim um planejamento  $2^3$  com dois níveis totalizando 9 experimentos.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

A análise de resultados de DOE (Design of Experiments) foi realizada utilizando o software "MINITAB 15". Os resultados foram avaliados plotando gráficos dos principais efeitos (main effects) e gráfico de Pareto para avaliar as interações entre as variáveis testadas. Este tipo de gráfico ordena a frequência das ocorrências, da maior para a menor, permitindo uma melhor visualização das variáveis sobre determinado resultado.

## 4.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

### 4.7.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de infravermelho Nicolet modelo 470 com resolução nominal de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos são uma média de 32 varreduras na faixa de número de onda compreendida entre 4800 e  $400\text{ cm}^{-1}$  sob fluxo constante de nitrogênio. As amostras foram prensadas entre folhas de filme poliéster em uma prensa a uma temperatura de  $170^{\circ}\text{C}$  sob pressão de 5 a 7 toneladas durante 30 segundos. A espessura média do filme obtido variou entre 50 e  $300\text{ }\mu\text{m}$ .

A presença de ácido na amostra é caracterizada principalmente pelas bandas referentes às carbonilas de ácido e de anidrido (gerado pela desidratação do ácido) localizadas a aproximadamente  $1715\text{ cm}^{-1}$  e  $1780\text{ cm}^{-1}$ . Um estudo mais detalhado da caracterização estrutural por FTIR será apresentado no capítulo 5.4.1

A área da banda a  $4323\text{ cm}^{-1}$  ( $4482$  a  $3950\text{ cm}^{-1}$ ) que corresponde às combinações de vibrações do tipo axial e angular dos segmentos metilenos da cadeia polimérica (banda da espessura) foi utilizada para normalizar os valores de absorção com respeito à espessura dos filmes.

Para confecção da curva de calibração foram usados padrões com concentração conhecida de ácido itacônico, preparados pelo processo em solução. Foi realizada uma curva de calibração específica para cada tipo de matriz polimérica, PEAD, PELBD, PP e PP random, eliminando assim possíveis interferentes da matriz na curva de calibração.

#### **4.7.2 Análise termogravimétrica acoplada ao infravermelho com transformada de Fourier (TGA-FTIR).**

Para a análise termogravimétrica foi utilizado um equipamento de TGA-SDT, no qual é possível analisar por FTIR os vapores residuais do TGA.

Na análise de TGA, o ácido itacônico foi aquecido até 400°C com uma rampa de aquecimento de 20°C/min. Os vapores residuais desta análise seguem diretamente para o leitor de infravermelho, onde são feitas leituras a cada 15 segundos, obtendo assim os espectros dos produtos oriundos da degradação do material.

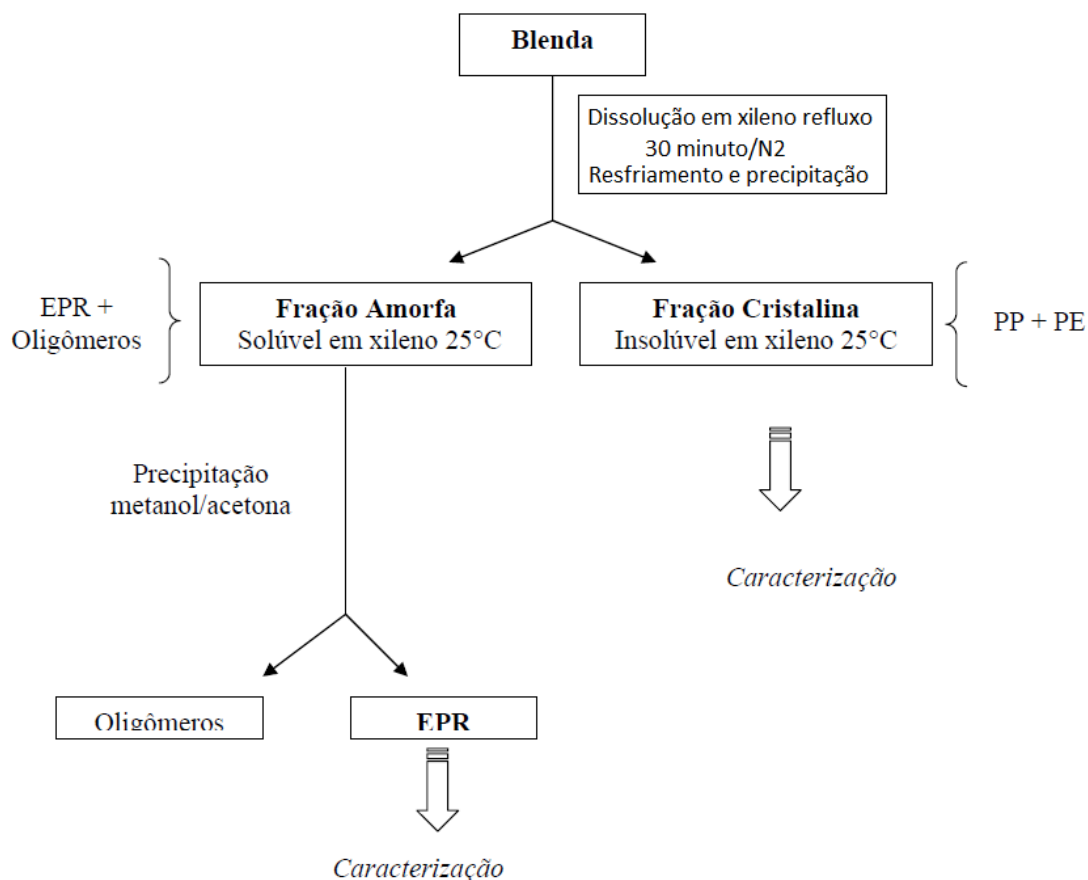
#### **4.7.3 Fluorescência de RAIOS-X**

O polímero obtido foi analisado por fluorescência de RX em equipamento Bruker modelo S4. A amostra foi analisada pelo método de varredura de elementos do próprio equipamento. Foi utilizado vácuo e a amostra foi analisada em forma de filme a 180°C. O presente método foi usado somente para validar a curva de calibração para quantificação por FTIR, mediante a determinação de sódio presente na resina após reação de neutralização e purificação da amostra conforme descrito no item 4.6.10.

#### **4.7.4 Determinação de solúveis em xileno a 25°C**

As amostras foram inicialmente dissolvidas em xileno a 135°C sob refluxo e atmosfera inerte de nitrogênio, durante 30 minutos. Após completa dissolução, o sistema foi resfriado até temperatura ambiente em banho termostático. Após 30 minutos a 25°C a amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo (IP41 com porosidade de 28 µm) e a fração solúvel em xileno foi precipitada em uma mistura de acetona e metanol. A precipitação da fração solúvel foi realizada a fim de separar os oligômeros e o material não reagido da fração amorfa (EPR). A fração cristalina foi transferida para um Becker com metanol e acetona para remoção do resíduo de xileno e ácido não reagido, após ambos os processos as amostras foram lavadas com acetona e secas em estufa de vácuo a 70°C. Estas frações

foram então caracterizadas por FTIR e por p-TREF. A figura 15 mostra um esquema simplificado da análise de solúveis e recuperação das frações.

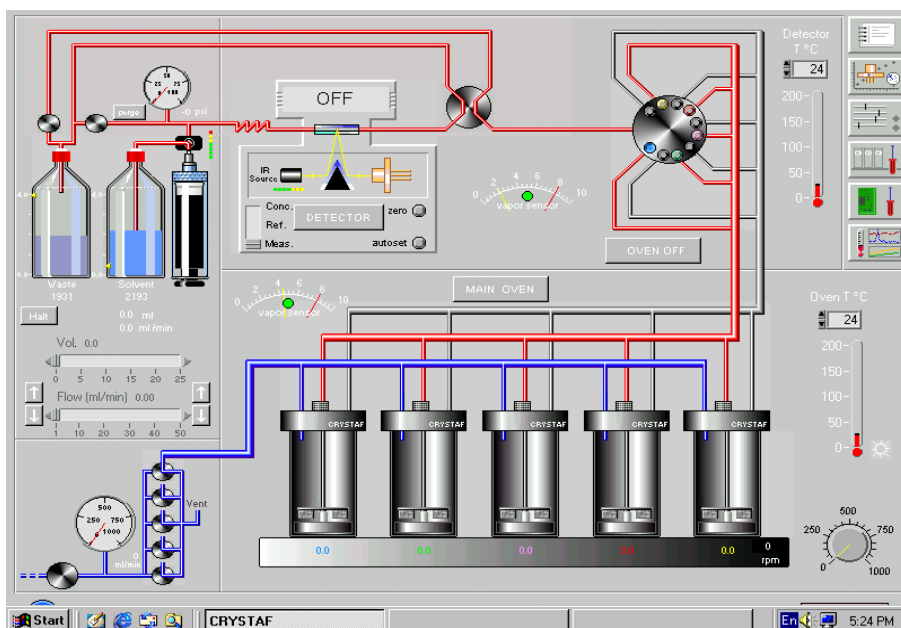


**Figura 25:** Esquema simplificado da análise de solúveis em xileno e recuperação das frações

#### 4.7.5 Fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF)

CRYSTAF é uma técnica para a análise da distribuição do comonômero em polímeros semicristalinos e taticidade no polipropileno<sup>62</sup>.

Em CRYSTAF, a análise é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Uma alíquota da solução é filtrada e analisada por um detector de infravermelho (IR) com comprimento de onda fixado em 3,4  $\mu\text{m}$ . A figura 16 mostra o desenho esquemático do sistema CRYSTAF<sup>63</sup>.



**Figura 26:** Desenho esquemático do sistema Crystaf

Procedimento:

Pesa-se aproximadamente 270 mg da amostra, coloca-se dentro do reator, juntamente com 30 ml de ODCB. Esta mistura é aquecida até 160°C e ficará dissolvendo o polímero durante 1h.

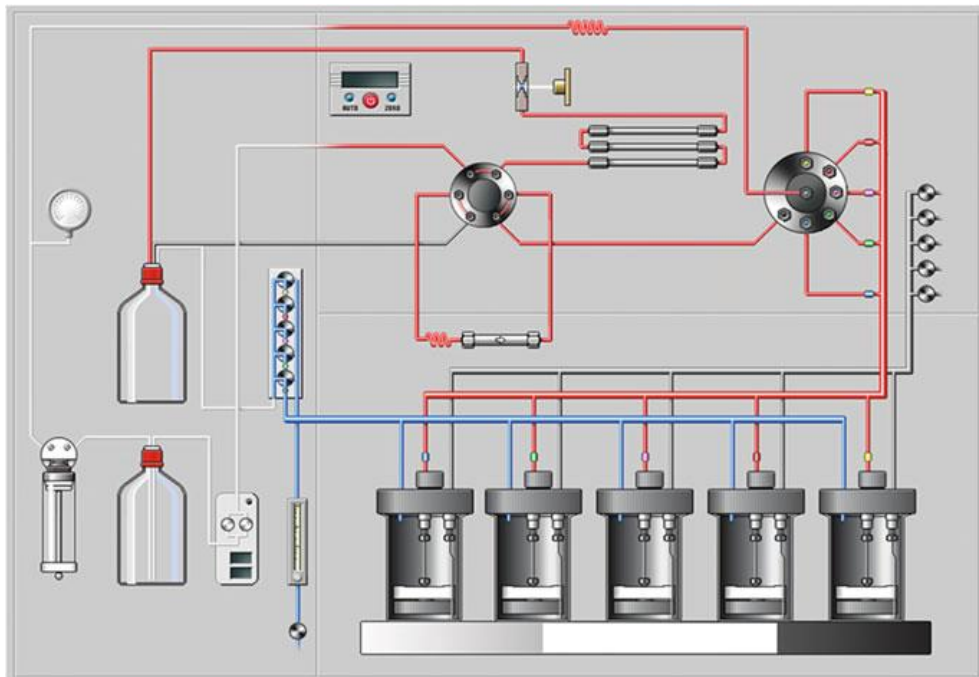
A temperatura de 160°C estabiliza-se por 1h. Baixa-se a temperatura até 100°C e estabiliza-se mais 1h. Depois se baixa de 100° a 30°C em um tempo de 350 min com uma rampa de temperatura de 0,2°C/min. Neste período são realizadas 36 leituras, ou seja, teremos 36 pontos na curva.

Atingida a temperatura de 100°C, o equipamento coleta uma alíquota da solução que passa pelo detector IR. Com a temperatura de 100°C toda a amostra está solúvel na solução, conforme vai baixando a temperatura, as frações mais cristalinas tendem a precipitarem, com isso vai aumentando a quantidade de material mais modificado na solução.



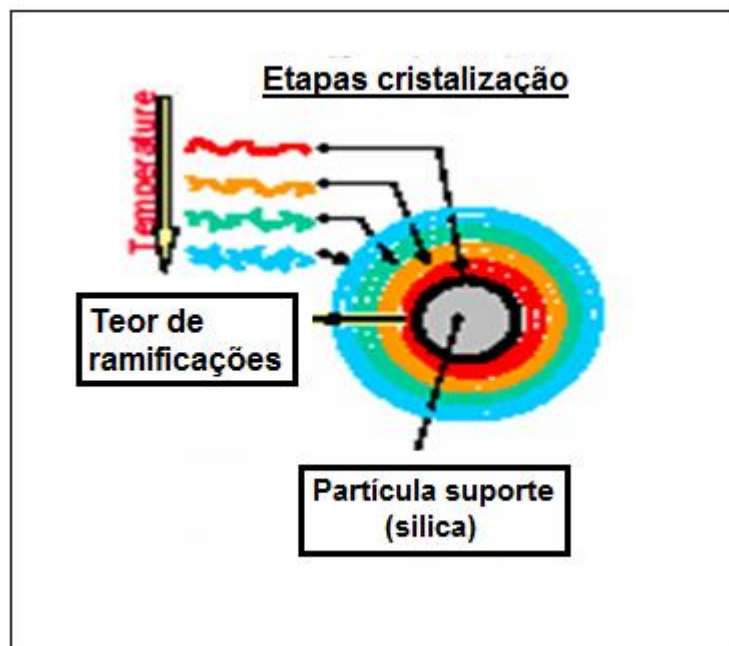
#### 4.7.6 Fracionamento analítico por eluição com gradiente de temperatura (a-TREF)

Em a-TREF a amostra é primeiramente dissolvida em uma temperatura apropriada. Logo, a solução é introduzida em uma coluna que contém um suporte (Figura 17)



**Figura 27:** Desenho esquemático do sistema a-TREF

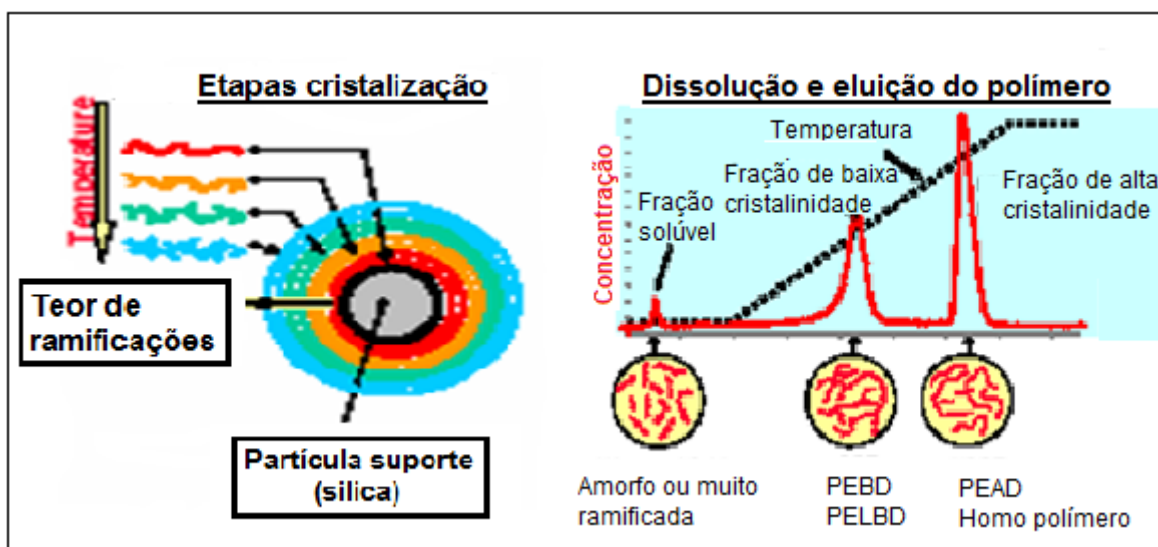
O que é seguido por uma etapa de cristalização, a uma taxa de resfriamento lento, durante a qual o fracionamento de polímeros ocorre por deposição de camadas, em função da diminuição da cristalinidade ou do aumento do teor de ramificação (Figura 18).



**Figura 28:** Etapa onde ocorre o fracionamento

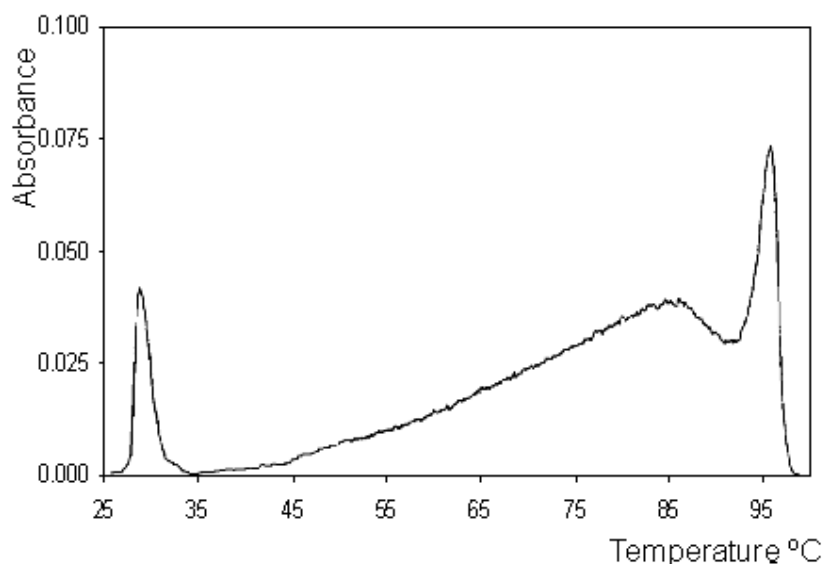
O fracionamento ocorre dentro deste ciclo que é normalmente realizado a baixas taxas de resfriamento, normalmente 0,1 – 0,5°C/min, demorando 1-3 dias para esfriar a temperatura ambiente.

Após completo resfriamento, o polímero já está separado em camadas ou estruturas cristalinas de composição diferente. Neste momento começa a etapa de eluição que permite quantificar ou recolher as frações. Isto é conseguido através de um sistema de bombeamento, onde o eluente passa pela coluna e dissolve frações de cristalinidade crescente ou grau de ramificação decrescente (Figura 19).



**Figura 29:** Mecanismo de separação e eluição da amostra

O eluente é monitorado por um detector infravermelho (TREF analítico) para gerar a curva distribuição de composição química (CCD) (Figura 20).



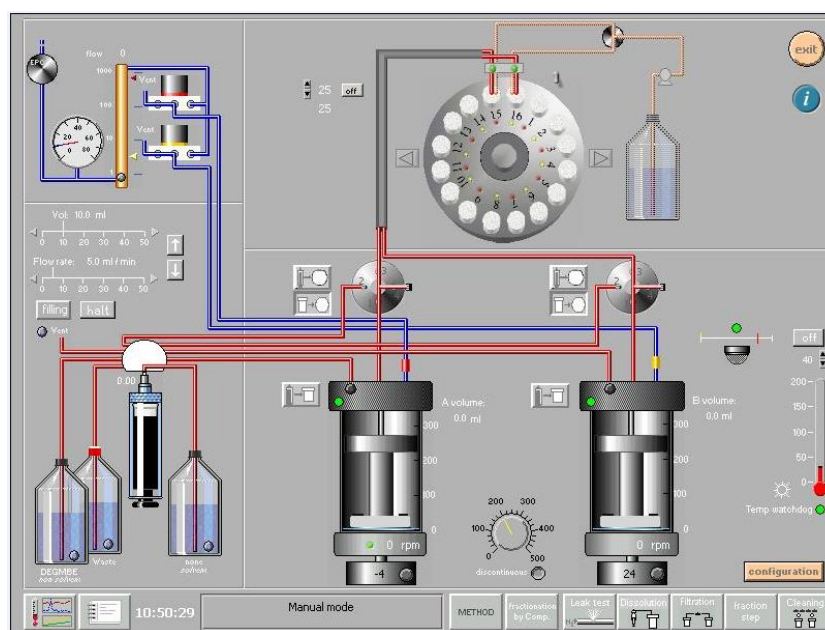
**Figura 30:** Curva de distribuição de composição química analisada no modo a-TREF para um PELBD sintetizado com catalisador ZN

#### 4.7.7 Fracionamento preparativo por eluição com gradiente de temperatura (p-TREF)

O fracionamento por gradiente de temperatura é uma técnica muito eficiente para estudar a heterogeneidade da composição das poliolefinas<sup>15</sup>. O fracionamento por gradiente de temperatura é baseado na diferença de solubilidade entre as moléculas que depende da sua composição, da maneira como o comonômero está incorporado na cadeia, do grau de taticidade e do comprimento das sequências cristalizáveis. Este é um procedimento de fracionamento baseado na relação cristalização-temperatura e pode ser dividido em duas etapas: cristalização e eluição.

O fracionamento foi realizado em um equipamento de marca PREP da PolymerCHAR, onde cerca de 2 gramas do polímero foram pesadas e colocadas em reator de inox. Logo foram adicionados 100 ml de xileno p.a. e aquecidos a 130°C por 60 min. Após este tempo inicia-se o abaixamento da temperatura da

solução a uma taxa de  $0,1^{\circ}\text{C} / \text{min}$  até atingir uma temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$ , é nesta etapa que o verdadeiro fracionamento acontece, pois as frações mais cristalinas cristalizam antes das menos cristalinas. Na etapa de eluição, a temperatura foi aumentada até a temperatura desejada, aguardando um tempo de 40 min para estabilização nesta temperatura. Após, a solução é eluída para o frasco coletor. São adicionados mais 50 ml de xileno para dentro do reator e, depois de 20 min, é feita a eluição deste volume para o frasco coletor. Novamente adiciona-se 100 ml de xileno e a temperatura aumenta para a próxima temperatura programada repetindo novamente o processo até ter obtido todas as frações desejadas. A solução coletada é precipitada com 200 ml de acetona e 100 ml de metanol e filtrada em filtro de teflon previamente tarado. O resíduo é secado em estufa até peso constante. A figura 21 mostra o desenho esquemático do sistema p-TREF.<sup>64</sup>

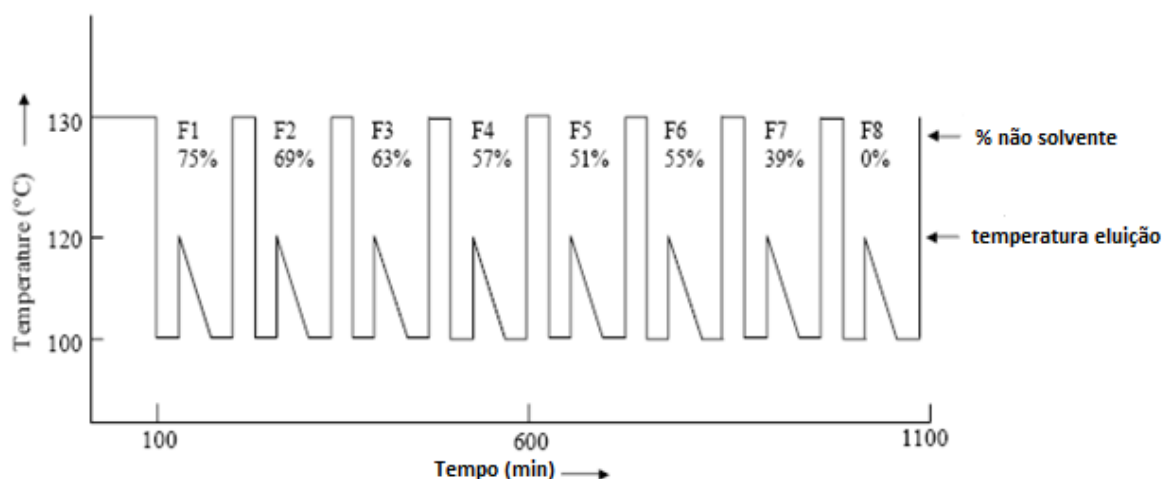


**Figura 31:** Desenho esquemático de um sistema p-TREF<sup>64</sup>

Os parâmetros utilizados para montagem do método são: o número de frações, perfis de temperaturas (dissolução, estabilização, cristalização e fracionamento), gradientes de solvente, modo de agitação, pressão de  $\text{N}_2$  durante a transferência das frações, limpeza dos reatores, etc. Estes parâmetros irão variar de acordo com as características das amostras. Para montagem do método foi utilizado como base o perfil CRYSTAF das amostras. Estas frações depois foram caracterizadas por DSC e FTIR.

#### 4.7.8 Fracionamento preparativo por peso molecular

O fracionamento por mistura de solvente e não solvente é baseado na diferença de solubilidade entre as cadeias de baixo peso molecular e de alto peso molecular, em que as cadeias de menor peso possuem maior solubilidade que cadeias de maior peso molecular. Tipicamente um grama de amostra é adicionado ao vaso, ao qual se agrega determinado volume de xileno (solvente) conforme método a seguir (figura 22). A dissolução ocorre a 130°C, depois diminui a temperatura até 120°C, adiciona-se o dietileno-glicol-monobutil-eter (não solvente). Com a adição de não solvente as cadeias com maior peso molecular irão precipitar, ficando solúvel somente a fração de baixo peso. Logo, a temperatura é elevada novamente até 125°C sendo realizada a transferência e assim sucessivamente até coletar todas as frações programadas. Inicia-se com uma menor quantidade de solvente e um maior volume de não solvente sendo que o volume total é de 180 ml.



**Figura 32:** Gráfico de gradientes de solventes e não solvente empregado no sistema de fracionamento por peso molecular

Estas frações depois de coletadas são precipitadas com metanol e acetona, filtradas em filtro de teflon, secas em estufa e pesadas para se determinar o percentual mássico de cada fração.

#### 4.7.9 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

As médias e a distribuição de pesos moleculares das amostras foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno. Para checagem da curva de calibração, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. Os valores de peso molecular e DPM teóricos e os obtidos para o padrão NBS 1475 estão descritos na Tabela 4.

As condições de análise utilizadas foram as seguintes:

Colunas: 4 colunas Toso-Hass (HT<sup>3</sup>, HT<sup>4</sup>, HT<sup>5</sup>, HT<sup>6</sup>) e uma pré-coluna 500 Å;

Solvente: 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1g/L de BHT;

Temperatura: 140°C;

Fluxo: 1 ml/min;

Volume de injeção: 250 µl;

Calibração: Tipo universal;

Concentração da amostra: 1 mg/ml;

**Tabela 4:** Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	DPM
Valor teórico <sup>65</sup>	18.000	53.000	138.000	2,9
Valor obtido	17.300	55.000	142.000	3,2

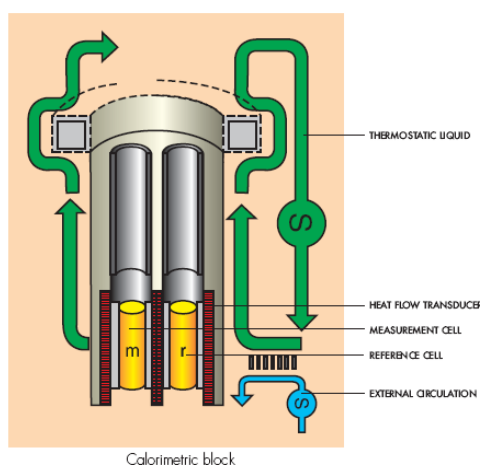
#### 4.7.10 Microcalorimetria (DSC solução)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura e microcalorimetria (DSC)<sup>66</sup>: Técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância em solução e a um material de referência (solvente puro), em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um programa controlado de temperatura.

Quando um material é aquecido ou arrefecido há uma mudança em sua estrutura e composição química. Estas transformações são geralmente ligadas a uma troca de calor. O DSC (calorimetria diferencial de varredura) é usado para medir esse fluxo de calor, uma vez que é possível obter informação sobre o comportamento e as propriedades térmicas dos materiais, tais como fusão, cristalização, polimerização, decomposição, assim como oxidação, redução, juntamente com calor específico, condutividade térmica.

O microcalorímetro DSC III é um equipamento que possui alta sensibilidade, e é particularmente adequado para todos os tipos de medição de DSC. A sua gama de temperaturas é de  $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ , podendo se utilizar taxas de resfriamento de até  $0,001^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , o que aumenta a sensibilidade às pequenas modificações na estrutura do material.

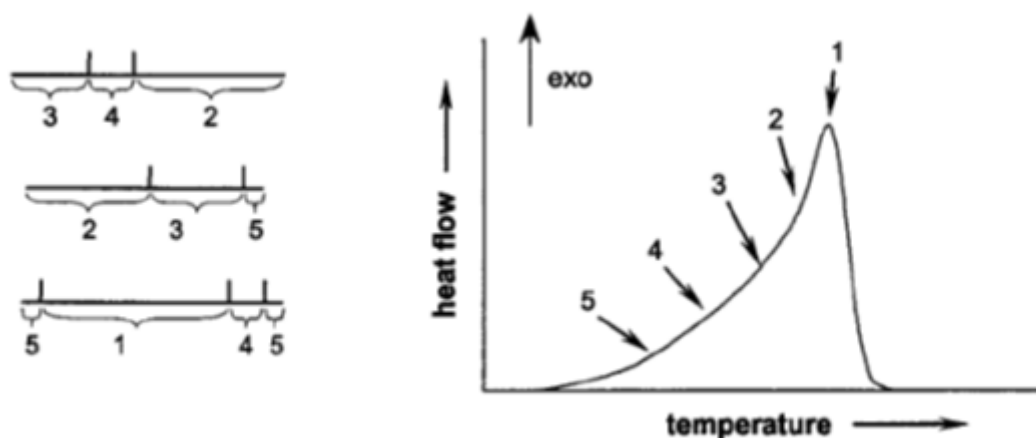
O microcalorímetro DSC III é similar a um DSC convencional, sendo que a principal diferença está na forma de apresentação da amostra que é em **solução** (figura 23).



**Figura 33:** Desenho esquemático de um sistema DSC Solução<sup>64</sup>

O método consiste no aquecimento e resfriamento do material em teste, que é pesado em um vial contendo 1 g de TCB (1, 2, 4 – Triclorobenzeno). A amostra é aquecida até  $120^{\circ}\text{C}$ , o sistema fica em estabilização por 1 hora e após é realizado o resfriamento a uma taxa de  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$ . A taxa de aquecimento/resfriamento, bem como, a temperatura e a atmosfera são controladas durante toda a análise que tem duração de 18 horas.

O resultado obtido é uma curva de perfil de cristalização onde segmentos da cadeia do polímero e suas interações (figura 24), são avaliados.



**Figura 34:** Desenho esquemático do mecanismo de fracionamento de um sistema DSC Solução para uma amostra PELBD metaloceno<sup>67</sup>

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

Para avaliar as propriedades térmicas das amostras e suas frações foi utilizado um analisador térmico da Perkin Elmer modelo DSC-4. Para determinação da temperatura de fusão ( $T_m$ ) e o calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) de cada amostra, foram pesados cerca de 3-6 mg de amostra, e aquecidos da temperatura ambiente até 160°C, a uma taxa de 10°C/min, em dois ciclos (aquecimento /resfriamento). Os valores da  $T_m$  e  $\Delta H_f$  foram obtidos no segundo aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} * 100$$

Onde:

$X_c$ : grau de cristalinidade

$\Delta H_f$ : calor de fusão da amostra

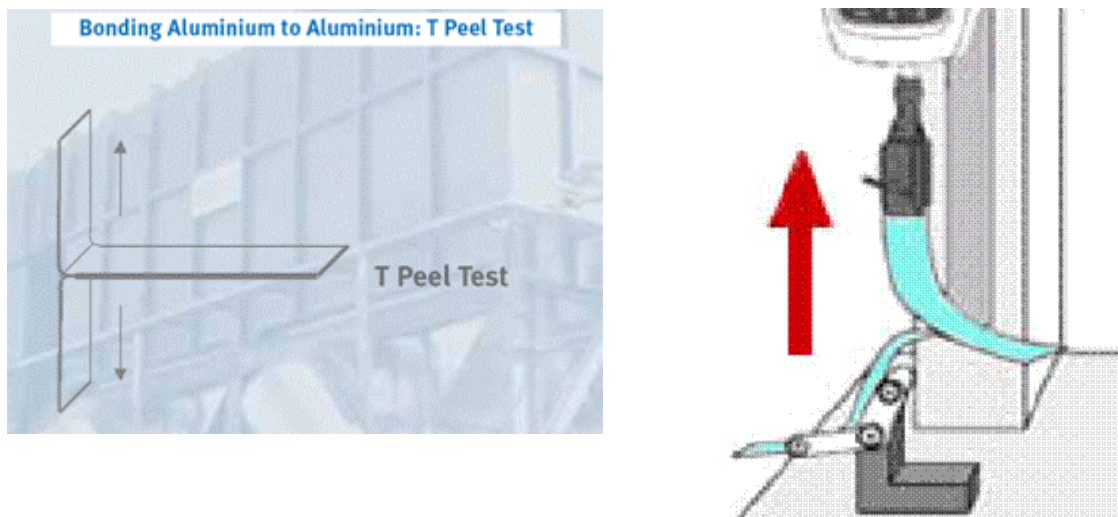
$\Delta H_f^0$  : entalpia de fusão do polietileno 100 % cristalino (69,4 cal/g)<sup>68</sup> usado para cálculo nas amostras sintetizadas com 100, 95 e 90 % de vazão de etileno na fase gás.



$\Delta H_f^0$  : entalpia de fusão do polipropileno 100 % cristalino (49,9 cal/g)<sup>69</sup>, usado para cálculo nas amostras sintetizadas com 100, 95 e 90 % de vazão de propileno na fase gás.

#### 4.7.12 Adesão ao alumínio

O grau de adesão ao alumínio foi avaliado conforme ASTM D 1876 e refere-se à adesão do material ao alumínio (figura 25). Conforme esquema na figura a seguir.



**Figura 35:** Desenho esquemático de um sistema para teste de adesão

Os filmes foram confeccionados por prensagem seguindo as seguintes condições:

Prensa: G403.3

Temperatura: 170°C

Tempo de fusão: 1 minuto

Tempo prensagem : 30 s

Pressão: 200 Pa

Corpo de prova: 25 mm de largura por 4 cm de comprimento, espessura do molde ~0,35mm.

O material era prensado na forma de filme e recortado nas dimensões do molde. Após era prensada entre duas folhas de alumínio no mesmo molde.

Este ensaio foi realizado em um equipamento Instron, modelo 4466, seguindo as seguintes condições:

Velocidade das garras: 254 mm/min

Curva tensão x deformação

Temperatura: 23°C

Umidade: 50%

#### **4.7.13 Voláteis**

O teor de voláteis foi determinado pesando-se 2 g de amostra em uma cápsula de alumínio limpa e seca, previamente pesada, e colocando em estufa a 110°C por 1 hora. Após este período a amostra foi retirada da estufa, colocada em um dessecador por 30 minutos, pesada novamente e a diferença percentual entre a massa inicial e final foi considerado percentual de voláteis.

#### **4.7.14 Procedimento de purificação do ácido itacônico em excesso na resina**

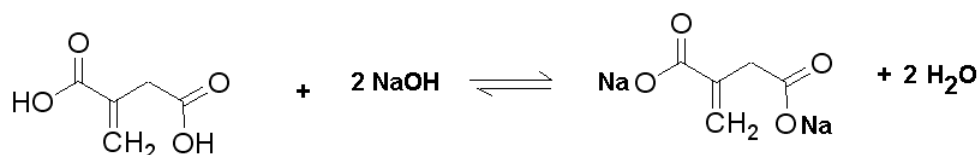
Após obtenção dos polímeros graftizados, o produto precisa ser purificado a fim de eliminar os monômeros não reagidos. A presença destes monômeros interfere na quantificação da graftização.

Vários métodos de purificação são vistos na literatura, alguns envolvendo dissolução do polímero com posterior precipitação e outros apenas com lavagem do polímero com solventes polares.<sup>17,70,71,72,73</sup> Com base nestes trabalhos algumas metodologias foram testadas como, refluxo com metanol, acetona, água e xileno. A eficiência do processo era avaliada pela quantificação do teor ácido presente na amostra pela análise de FTIR. Após vários testes de eficiência da purificação, uma nova metodologia foi desenvolvida com base no trabalho de Yasdani.<sup>17</sup> A metodologia utilizada neste trabalho foi a seguinte: pesar 1 g de amostra em balão de 2 bocas e acrescentar 100 mL de xileno, deixar em refluxo por 60 min, esperar

baixar a temperatura para 70-80°C e acrescentar ao balão 200 ml de acetona, deixar 30 min sob agitação vigorosa (fora da manta). Filtrar e lavar o precipitado 2x com acetona em ebulição. Colocar em estufa a vácuo 70°C por no mínimo 3 h.

#### 4.7.15 Testes de neutralização de amostras graftizadas com Alt para quantificação por fluorescência de raio-X.

A metodologia baseia-se na neutralização dos grupamentos ácidos presentes na cadeia polimérica com NaOH alcoólico (figura 26), e posterior purificação da amostra para completa remoção do sódio em excesso. O sódio reagido ligado à cadeia polimérica foi então quantificado por fluorescência de raio X. Pela concentração de Na<sup>+</sup> presente na amostra é calculado o teor de ácido incorporado ao polímero conforme equação abaixo.



**Figura 36:** Reação química de neutralização do ácido itacônico com NaOH

PM ácido Itacônico = 130

PM pós neutralização = 176

Cálculo

$$\% \text{ Ac. Itacônico} = \frac{\text{ppm Na} \times \text{PM neutralizado}}{\text{n}^\circ \text{ Na} \times \text{PM Na} \times 10.000}$$

#### **4.7.16 Determinação índice de fluidez (IF)**

O Índice de Fluidez (IF) é definido como a taxa de fluxo mássico do polímero através de um capilar específico em condições controladas de temperatura e pressão, sendo determinado através de medidas da massa do termoplástico fundido que escoou pelo capilar em um determinado intervalo de tempo.

Este método de ensaio é particularmente utilizado para indicar a uniformidade da taxa de fluxo do polímero em um processo, sendo por isto um indicativo de outras propriedades, como uma medida indireta da massa molecular e da processabilidade.

Assim sendo, a taxa de fluxo obtida com o plastômetro, não é uma propriedade intrínseca do polímero, e sim, um parâmetro empiricamente definido e influenciado criticamente pelas propriedades físicas e pela estrutura molecular do polímero nas condições de teste.

A resina a ser ensaiada é devidamente compactada no cilindro do barril do plastômetro à temperatura de 190°C para amostras de polietileno (PE) e 230°C para amostras de polipropileno (PP). Após o tempo de pré-fusão e estabilização térmica, o peso é liberado e, ao passo que o material sofre ação de uma determinada pressão, imposta pelo pistão e peso, vai estabilizando seu fluxo na matriz. A determinação do IF pode ser feita através de dois procedimentos: Procedimento B (automático) por deslocamento do pistão ou Procedimento A (manual) por corte do polímero, com uma espátula, num determinado intervalo de tempo, na região de leitura do IF que é de 46mm a 20,6mm da base superior da matriz.

O Índice de Fluidez (IF) é definido como a taxa de fluxo mássico do polímero através de um capilar específico em condições controladas de temperatura e pressão, sendo determinado através de medidas da massa do termoplástico fundido que escoou pelo capilar em um determinado intervalo de tempo.

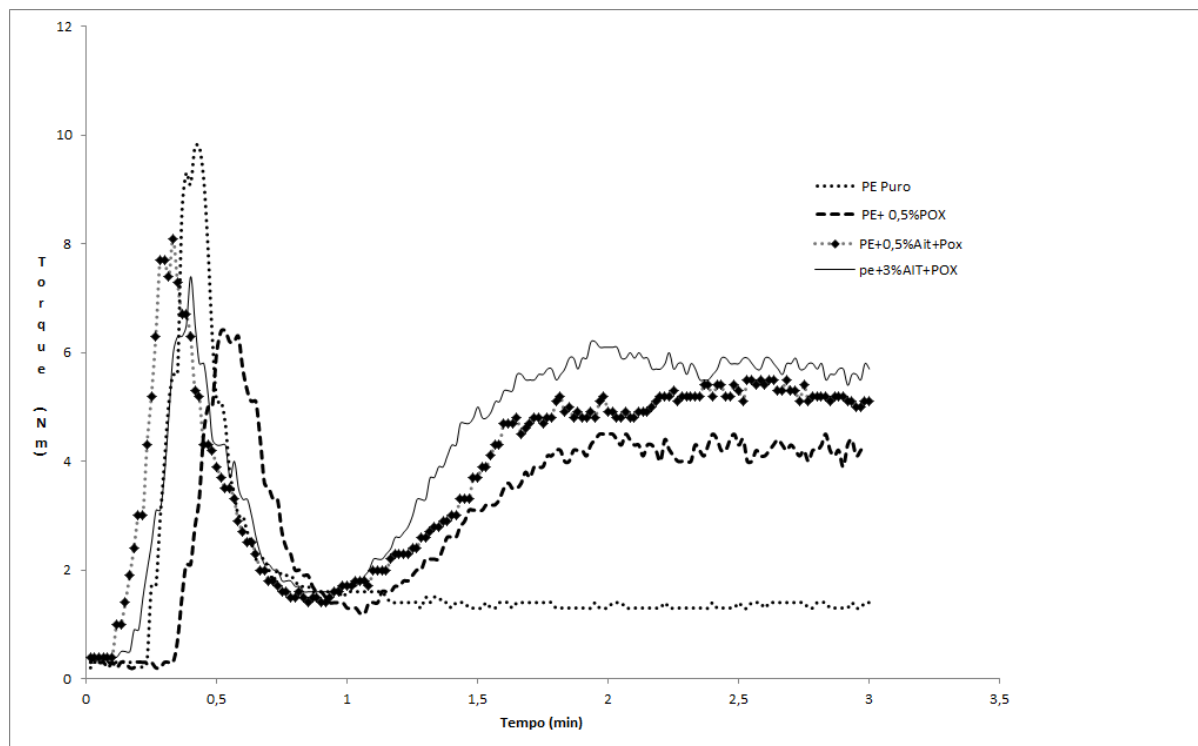
## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O desenvolvimento da melhor rota tecnológica para a obtenção do polímero funcionalizado foi feito através de estudo estatístico envolvendo planejamentos experimentais, em que as variáveis de processamento e de composição foram investigadas em câmara de mistura. Tendo em vista o número de variáveis em estudo para cada processo, a modificação do polietileno com o Alt foi realizada segundo um planejamento fatorial envolvendo uma série de experimentos, conforme descrito no item 4.6.

Utilizou-se como matriz para a reação de graftização do polietileno com ácido itacônico, peletes de PEAD da planta industrial da Braskem cujo índice de fluidez (IF) (190/2,16) é de ~20 g/10min e densidade de ~0,955 g/cm<sup>3</sup>.

As variáveis de composição testadas foram o teor de ácido itacônico e tipo e teor de peróxido. No caso do tipo de peróxido, somente os peróxidos Trigonox 101 e Trigonox 117 foram testados, os testes gerados foram realizados em duplicata e triplicata, dependendo dos resultados apresentados, buscando sempre definir qual seria a melhor condição para a obtenção do polímero funcionalizado e ao mesmo tempo não proporcionar grandes variações nas propriedades da matriz polimérica. As variáveis de processamento testadas foram rotação e temperatura. O tempo de mistura foi de 3 minutos.

O comportamento da reação de funcionalização de PEAD com ácido itacônico pode ser verificado através do efeito de torque apresentado na figura 27. Para o processamento do polietileno puro observam-se menores valores de torque já que ele apresenta maior índice de fluidez. Com a adição do peróxido aumentamos nos valores de torque são observados em relação ao polímero puro. Estes aumentos ocorrem, provavelmente, devido às reações de extensão de cadeia resultantes da adição de peróxido que reduzem a fluidez do material.<sup>74,75</sup> A adição de 0,5 % de Alt aumenta os valores de torque devido às reações de recombinação e reticulação ocasionadas pela introdução dos grupos polares de Alt nas cadeias de polietileno. A adição de 3% de Alt no sistema favorece ainda mais as reações de recombinação e com isto tem-se um aumento no valor de torque (figura 27).



**Figura 37:** Efeito da variação da concentração de peróxido e ácido no torque do PEAD

Podemos resumir a influência do ácido e do peróxido no torque da seguinte maneira: quanto maior a funcionalidade do PE-g-Alt, menor seu índice de fluidez e maior a viscosidade do material, sugerindo reações de extensão ou reticulação das cadeias.

## 5.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Os níveis experimentais máximos e mínimos para cada uma das variáveis testadas no processo de graftização via câmara de mistura são apresentados na tabela 5.

**Tabela 5:** Variáveis testadas em câmara de mistura

	Variável	Mínimo	Máximo
A	Teor de Peróxido	500 ppm	2000 ppm
B	Teor de Ácido Itacônico	2 %	5 %
C	Temperatura de extrusão	190°C	250°C
D	Rotação	30 rpm	80 rpm
E	Tipo de peróxido	Trigonox 101	Trigonox 117

Para este primeiro conjunto de experimentos foi utilizado o peróxido Trigonox 101 e 117. Como matriz polimérica foi utilizado peletes de PEAD provenientes da planta industrial (IF= 20 g/10', densidade: 0,955 g/cm<sup>3</sup>). Foi realizado um planejamento fatorial tipo 2<sup>4</sup> com um ponto central (tabela 6) como comentado no item 4.6.

**Tabela 6:** Condições testadas com Trigonox 101 e resultados do planejamento experimental 1.

Amostras	Váriaveis processamento				Resultados			
	Peroxido (ppm)	% Ácido dosado	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	IF (g/10')	% Ácido incorporado	Cor	% Convecção
Teste 1 M	2000	5	250	450	0,3	1,2	38	24
Teste 2 M	2000	5	190	150	1,3	1	48	20
Teste 3 M	500	5	190	150	1,2	0,8	21	16
Teste 4 M	500	5	250	150	15,4	0,1	40	2
Teste 5 M	2000	5	250	150	1	1,1	57	22
Teste 6 M	500	2	190	150	10,4	0,9	13	45
Teste 7 M	2000	2	190	450	0,1	1	28	50
Teste 8 M	1250	3,5	220	300	3,1	1	39	29
Teste 9 M	500	2	250	150	14,8	0,7	30	35
Teste 10 M	2000	2	250	150	0,6	1	52	50
Teste 11 M	500	2	250	450	13,1	0,7	40	35
Teste 12 M	500	5	250	450	13,8	0,9	38	18
Teste 13 M	2000	2	190	150	1,3	1,1	46	55
Teste 14 M	2000	2	250	450	0,2	0,8	40	40
Teste 15 M	500	2	190	450	12,5	0,5	22	25
Teste 16 M	500	5	190	450	11,6	0,7	32	14
Teste 17 M	2000	5	190	450	1,2	1	45	20

Os experimentos efetuados usando o peróxido Trigonox 117 são mostrados na Tabela 7:

**Tabela 7:** Condições testadas com Trigonox 117

Amostra	Peróxido (ppm)	Ácido Itaconico (%)	Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	IF (g/10')	Ait Incorporado (%)
Teste 1	500	2	190	30	13,6	0
Teste 2	500	5	190	80	26	0
Teste 3	2000	5	190	80	13	0
Teste 4	2000	5	250	30	2,7	0
Teste 5	2000	2	250	80	0,7	0

Todas as medidas do percentual de ácido itacônico enxertado no polímero mostraram que o ácido não incorporou no polímero, indicando que este peróxido não é indicado para processos de extrusão reativa com PEAD e ácido itacônico nas condições testadas. As possíveis causas para esta baixa eficiência será discutida a seguir com base no tempo de meia vida do peróxido.

### 5.1.1 Avaliação planejamento realizado em câmara de mistura

#### 5.1.1.1 Tipo de peróxido

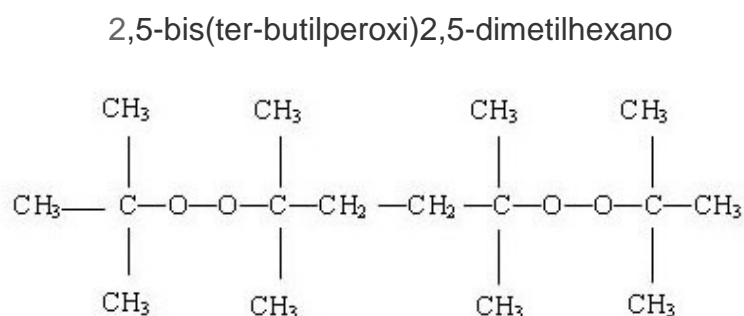
Um iniciador de radical livre térmico deve ser relativamente estável à temperatura ambiente, mas deve decompor-se rapidamente na temperatura de processamento do polímero para assegurar uma rápida velocidade de reação.

Destaca-se que em função da necessidade de se decompor todo o peróxido adicionado ao sistema durante a extrusão, um maior tempo de mistura deve ser buscado. De forma a se verificar qual é o tempo de mistura mínimo necessário para promover a completa decomposição do peróxido utilizado, fez-se a análise do tempo de meia vida do peróxido, segundo a equação de Arrhenius (primeira ordem), em função das condições de mistura empregadas.

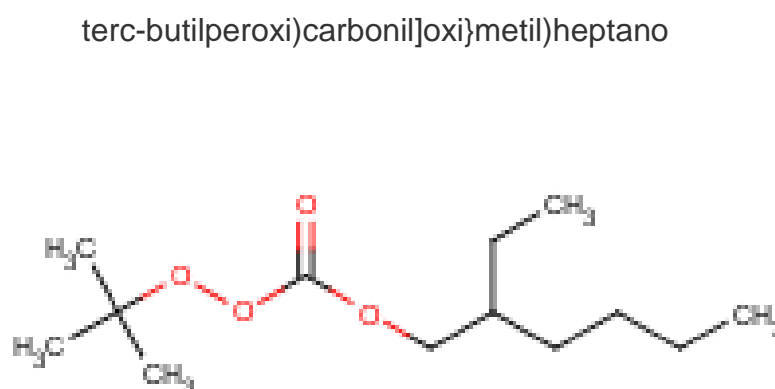
O tempo de meia vida é definido como o tempo necessário para que a metade da quantidade inicial do peróxido se decomponha a uma dada temperatura. Em se tratando de taxa de decomposição, quanto maior a temperatura, menor o tempo de meia vida. Normalmente em solventes inertes, a reação de decomposição ocorre segundo uma cinética de Arrhenius de primeira ordem. Há uma temperatura mínima para início da reação de decomposição e esta é dependente diretamente da energia de ativação. O consumo de peróxido, depois de fornecida a energia



necessária, será determinado pela constante de velocidade e depende da natureza química do peróxido. Hidroperóxidos (R-O-O-H) e alquilperóxidos (R-O-O-R') (figura 28) tendem a ser mais estáveis que seus similares com dois radicais orgânicos (R-CO-O-O-R') (figura 29).<sup>76</sup>



**Figura 38:** Estrutura química Trigonox 101.<sup>74</sup>



**Figura 39:** Estrutura química Trigonox 117.<sup>77</sup>

Os gráficos mostram a redução da quantidade residual de peróxido ativo no sistema em função do tempo de residência na câmara de mistura (figura 30). Para esta análise foram considerados as condições testadas e os dados da literatura<sup>74,75</sup> de energia de ativação e fator de frequência de Arrhenius referente ao Trigonox 101 e o Trigonox 117 e calculado conforme seguintes equações:

$$K_d = K_o \cdot e^{-E_a/RT}$$

$$T_{1/2} = \ln 2 / K_d$$

Onde:

$K_d$ : constante dissociação

$K_o$ : constante de iniciação

$E_a$ : energia de ativação

$R$ : 8,3142 J/mole-K

$T$ : temperatura em kelvin

$$I = I_0 \cdot e^{K_d \cdot t}$$

Onde

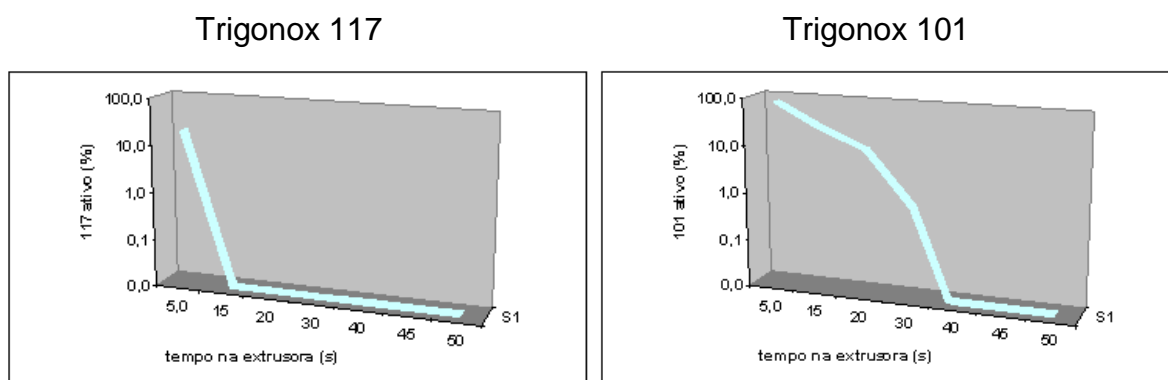
$I$ : Concentração final

$I_0$ : Concentração Inicial

$t$ : tempo (s)

Trigonox 101:  $K_o=1,6810e+16 \text{ s}^{-1}$      $E_a=155.490 \text{ J/mol}$

Trigonox 117:  $K_o=4,07e+16 \text{ s}^{-1}$      $E_a=151.720 \text{ J/mol}$



**Figura 40:** Gráficos teores de peróxido ativo em função do tempo de mistura, durante o processo a 220°C

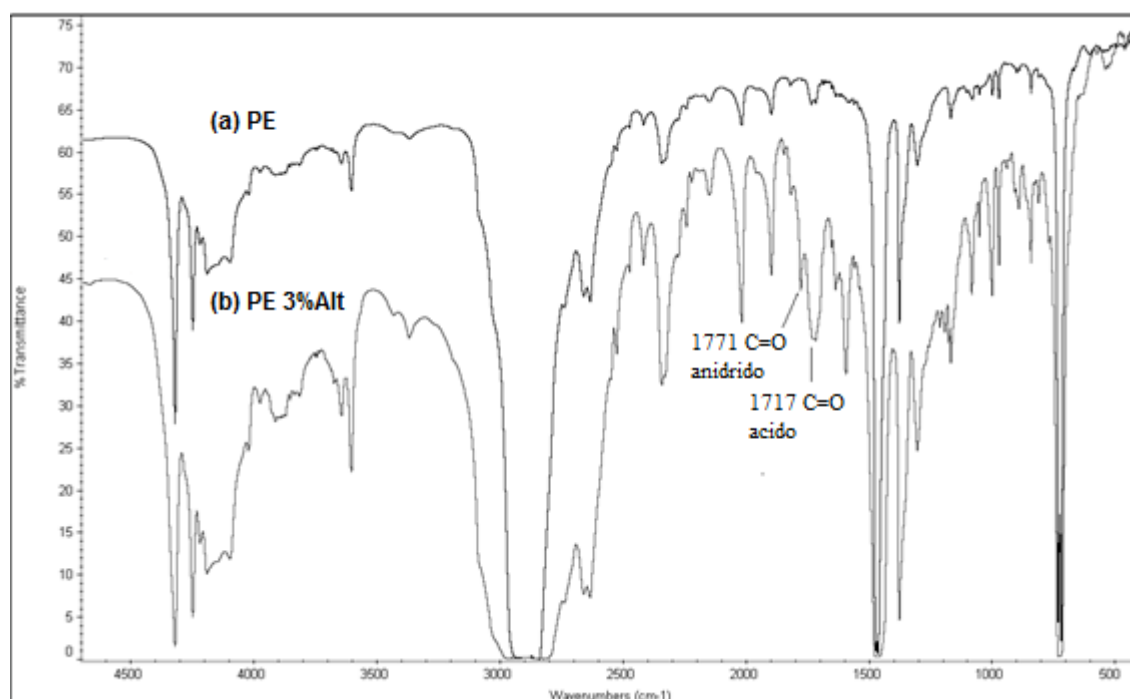
Observa-se que o peróxido 117 rapidamente se decompõe e o número de espécies ativas cai bruscamente no início do processamento, o que provavelmente ocorre antes do polímero estar totalmente fundido, o que deve prejudicar sua eficiência. O peróxido 101, por sua vez, permanece mais tempo ativo no processo gerando radicais livres para reagir com as moléculas do polímero fundido.

A seguir são apresentados os gráficos dos efeitos das variáveis nas propriedades avaliadas segundo análise estatística. As propriedades avaliadas foram: incorporação de ácido itacônico, índice de fluidez, grau de adesão, índice de amarelecimento e teor de voláteis.

### 5.1.1.2 Eficiência da reação de funcionalização

As propriedades químicas e físicas de sistemas poliméricos dependem, em primeiro lugar, dos constituintes químicos, da configuração das macromoléculas e da molécula enxertada, o que torna evidente a importância da identificação e quantificação das bandas por FTIR originadas a partir do processo de enxertia. Um estudo mais detalhado das bandas originadas após a reação de enxertia será apresentada a seguir.

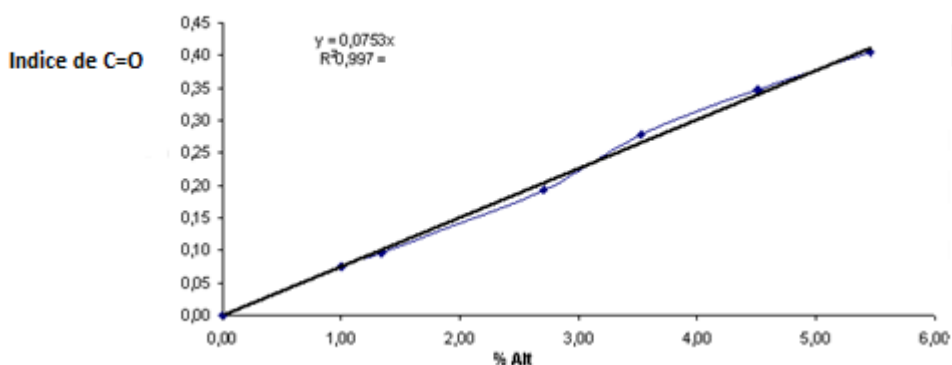
Um espectro de FTIR comparativo entre o PEAD puro e o polímero funcionalizado com Alt pode ser visto na figura 31. A presença das bandas de carbonilas em aproximadamente 1717 e 1771  $\text{cm}^{-1}$  no polímero, após o processo de purificação, comprovam a eficiência do grafting. O teor total de incorporação foi calculado pelo somatório das contribuições individuais das bandas de absorção das carbonilas presentes no sistema nas regiões típicas de ácidos ( $\sim 1717 \text{ cm}^{-1}$ ) e anidrido ( $\sim 1771 \text{ cm}^{-1}$ ), conforme espectro de FTIR abaixo (Fig. 31; a: PE não modificado; b: PE modificado).



**Figura 41:** Espectro FTIR do PE puro (a) e da amostra graftizada PE 3 % Alt (b)

Foi elaborada uma curva de calibração (figura 32) com valores conhecidos de Alt incorporado, para cada uma das matrizes empregadas (PEAD, PELB, PP homo, random e heterofásico), para minimizar as possíveis causas de erros na quantificação devido a interferentes da matriz. Os padrões com concentração conhecida de ácido foram gerados pelo processo em solução, tendo em vista que por este processo foi obtido uma maior incorporação de Alt, como será discutido no decorrer no trabalho. A validação dos padrões foi realizada por fluorescência de Raio X, através da determinação do teor de sódio presente no polímero após reação de neutralização da amostra com NaOH e purificação da amostra, para retirada do NaOH não reagido, conforme descrito no item 4.6.14 e 4.6.15. A quantificação do teor de ácido presente se dá pelo índice total de carbonilas (Índice C=O) que é igual à soma das áreas da carbonila do ácido ( $1717\text{cm}^{-1}$ ) e da carbonila do anidrido a ( $1771\text{ cm}^{-1}$ ) dividido pela área da espessura, conforme formula a seguir.

$$\text{Índice C=O} = \frac{(\text{Área ácido } 1717\text{ cm}^{-1}) + (\text{área anidrido } 1771\text{ cm}^{-1})}{(\text{Área } 4482\text{-}3950\text{cm}^{-1})}$$



**Figura 42:** Curva de calibração para a funcionalização de PEAD modificado com Alt.

### 5.1.1.3 Validação da quantificação

Após a reação de modificação das cadeias poliméricas e comprovação da incorporação do ácido itacônico à poliolefina é necessário quantificar o grau de graftização. De modo a escolher a melhor metodologia e confiabilidade dos resultados gerados foram empregadas duas técnicas diferentes, sendo elas FTIR e fluorescência de raios-X (tabela 8). Por fluorescência de raios-X (FRX) a incorporação do ácido foi determinada em função da presença de sódio resultante do processo de neutralização conforme descrito anteriormente.

**Tabela 8:** Comparativo do percentual de Alt incorporado, FTIR x FRX

Amostra	% Alt por FTIR	% FRX
m-PEAD 1	0,9	0,9
m-PELBD1	0,7	0,7
Ind PEAD 3	0,3	0,3
Ind PEAD 1	0,9	0,9

A Tabela 8 mostra que os resultados obtidos por FTIR e Raios-X se equivalem. Sendo que a metodologia por FTIR se mostrou uma metodologia mais rápida, robusta e menos sujeita a variáveis intervenientes que o processo de neutralização com NaOH ocasiona, tendo em vista, que a determinação de sódio, sempre requer maiores cuidados com possíveis contaminantes.

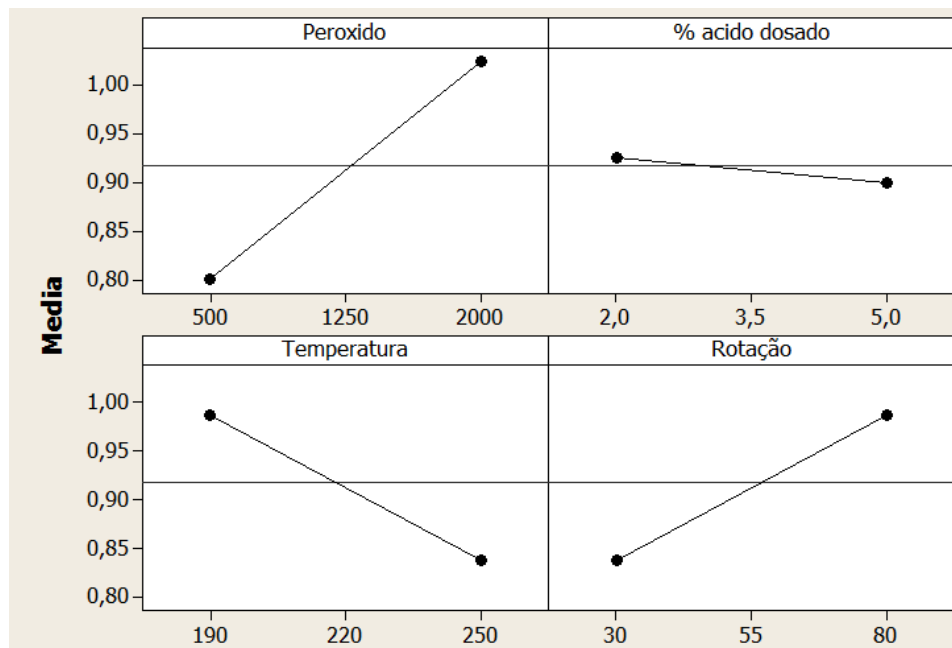
### 5.1.1.4 Avaliação da Incorporação de Ácido Itacônico

De modo a estudar a influência de cada variável sobre a incorporação de ácido, foram plotados gráficos dos principais efeitos em relação aos valores máximos e mínimos de cada variável e também foram plotados gráficos de Pareto visando avaliar as interações entre estas variáveis testadas (figuras 33 e 34).

Pelos dados obtidos os parâmetros que apresentam maiores influencia sobre o percentual de Alt incorporado são: teor de peróxido e temperatura. Sendo que neste processo foi obtida uma conversão média de 29%, ou seja, aproximadamente somente 1/4 do ácido adicionada incorpora ao polímero.

## Principais efeitos para % Alt incorporado

### Dados médios



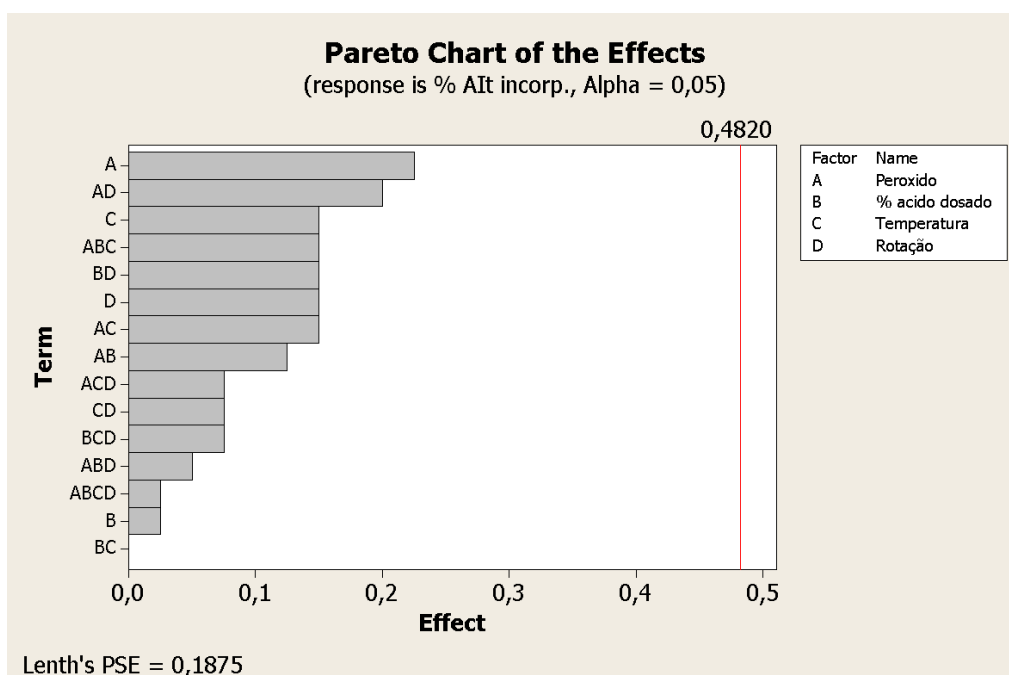
**Figura 43:** Gráficos dos principais efeitos sobre a incorporação de ácido itacônico ao polímero.

A concentração de iniciador ou teor de peróxido (termo A, fig. 34) encontra-se entre os mais importantes parâmetros que afetam a incorporação do ácido itacônico ao polímero. Este resultado evidencia a necessidade de se gerar elevada quantidade de radicais livres no sistema de forma a propiciar que o ácido itacônico disponível reaja com o polímero sendo assim incorporado ao mesmo.

O aumento da concentração de ácido (termo B, fig. 34) não necessariamente leva a um aumento da graftização, ao contrário, um excesso de ácido no meio reduz a incorporação do mesmo no polímero. Um elevado teor de peróxido e um elevado teor de ácido podem favorecer as reações de homopolimerização do ácido, reduzindo assim a incorporação.

A temperatura tem efeito significativo devido ao fato que é necessário que ocorra completa fusão do material e que ocorra a quebra do peróxido para formação do radical. O aumento da temperatura pode ocasionar a redução do tempo de meia vida do iniciador, a conversão ou degradação do monômero a ser inserido e a degradação da poliolefina.<sup>1,3,10</sup>

O termo AD (fig. 34), teor de peróxido e rotação associados, apresenta o efeito significativo mais relevante se comparado às variáveis isoladas. Além dos efeitos já descritos acima, outro fator importante a ser considerado é a solubilidade do peróxido no meio. Uma baixa velocidade de rotação dificulta a miscibilidade entre o peróxido e o polímero, que é necessária para que o radical formado durante a decomposição do peróxido interaja primeiro com o polímero, formando macros radicais que iniciarão a reação de graftização com o ácido itacônico.<sup>78</sup>



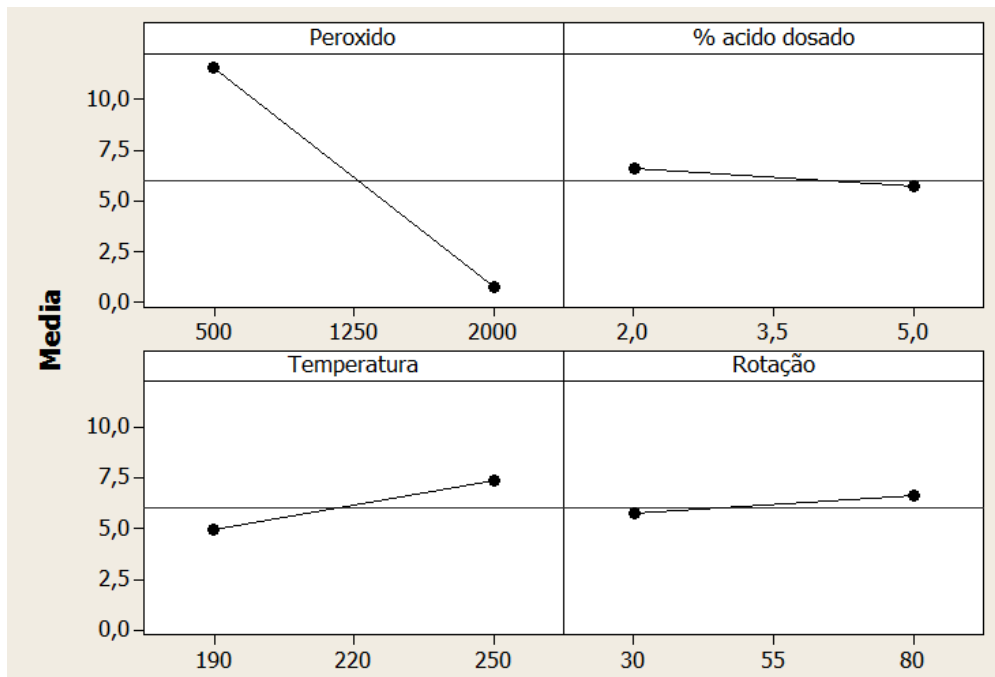
**Figura 44:** Gráfico de Pareto referente ao planejamento experimental sobre a influência das condições experimentais sobre a incorporação de ácido itacônico ao polímero.

### 5.1.1.5 Índice de Fluidez

Conforme resultados obtidos o teor de peróxido mostra efeito significativo na alteração da fluidez das amostras (fig. 35). Quanto maior o teor de peróxido utilizado, menor o índice de fluidez indicando aumento de ramificações e/ou reticulação pela reação entre radicais gerados nas moléculas poliméricas conforme já descrito em literatura.<sup>1,3,9,79</sup>

## Principais efeitos para IF (g/10min)

### Dados médios

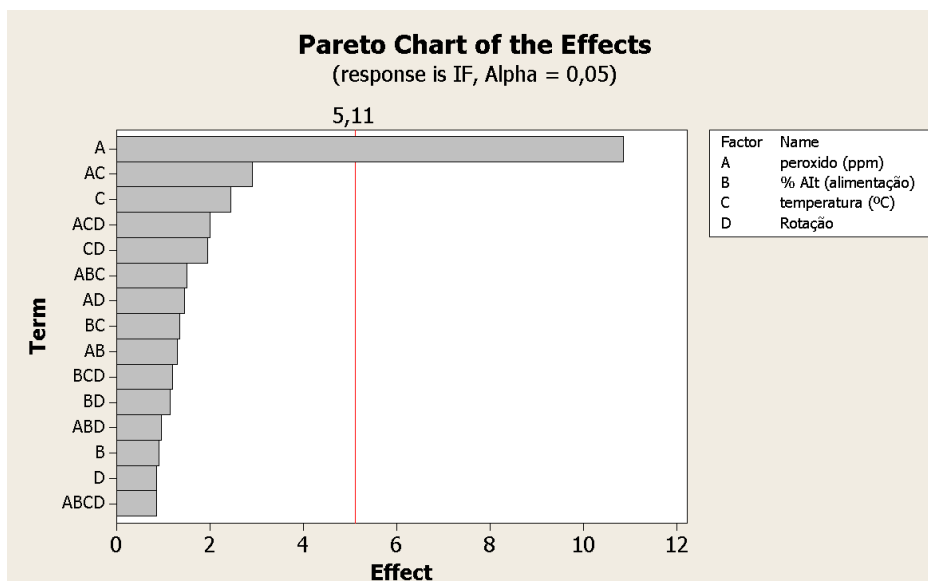


**Figura 45:** Gráficos sobre principais efeitos sobre avaliação do índice de fluidez

Outra variável a ser considerada sobre o índice de fluidez é a temperatura, onde o aumento da temperatura tende a um aumento no índice de fluidez, devido ao favorecimento das reações de degradação do material.

O gráfico de Pareto (fig. 36) que avalia as interações entre as variáveis confirma que a principal variável a ser considerada é o teor de peróxido (termo A). Considerando a interação entre as variáveis, as que apresentam um maior efeito sobre o sistema se comparado às demais interações, são o teor de peróxido (termo A) associado à temperatura (termo C).





**Figura 46:** Gráfico de Pareto referente planejamento experimental sobre influência das condições experimentais sobre o Índice de Fluidez

.

### 5.1.1.6 Índice de Amarelecimento (IA)

A variável temperatura de processamento e teor de peróxido utilizado demonstra ter efeito significativo na mudança de cor do sistema (figuras 37 e 38). Tanto uma maior temperatura quanto um maior teor de peróxido devem propiciar uma maior degradação do material polimérico, fazendo com que a cor do sistema varie do branco ao amarelo e aumente em função da formação de estruturas cromóforas geradas pelo próprio entrecruzamento oxi-radicalar e/ou ação das moléculas de antioxidante, irganox 1010, já presente no produto oriundo do processo industrial.

## Principais efeitos para IA

### Dados médios

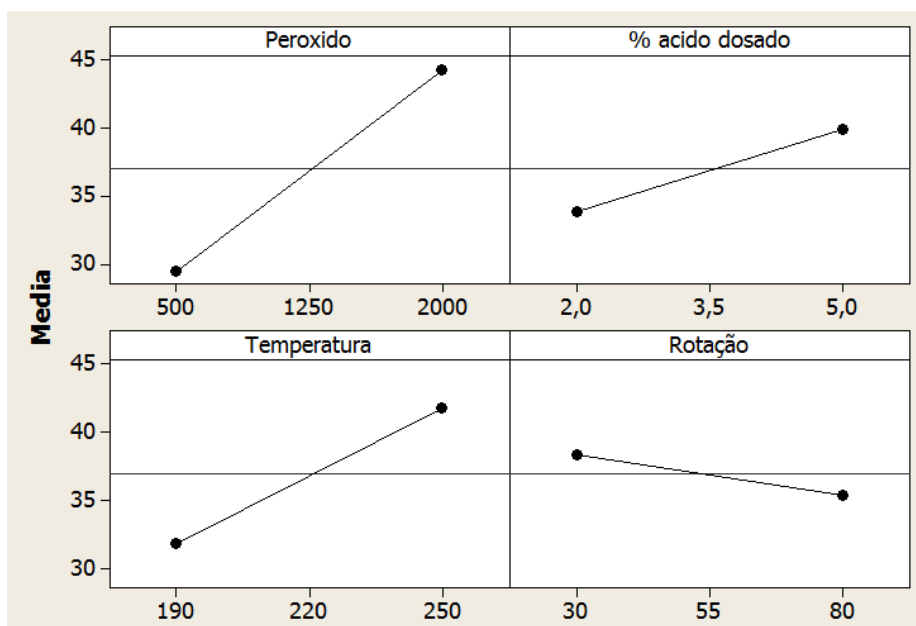


Figura 47: Gráficos sobre principais efeitos sobre a cor da resina.

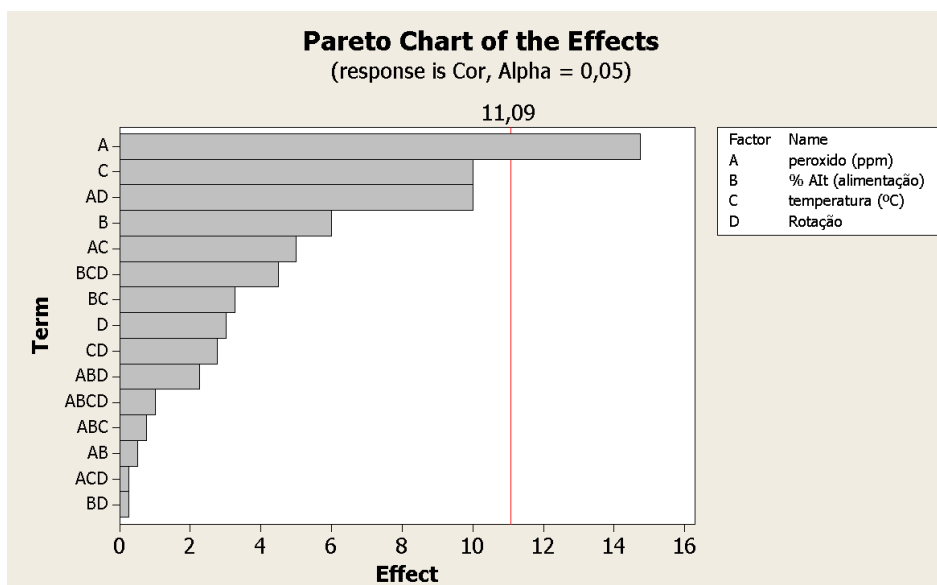


Figura 48: Gráfico de Pareto referente planejamento experimental sobre influencia das condições experimentais sobre a cor da resina.

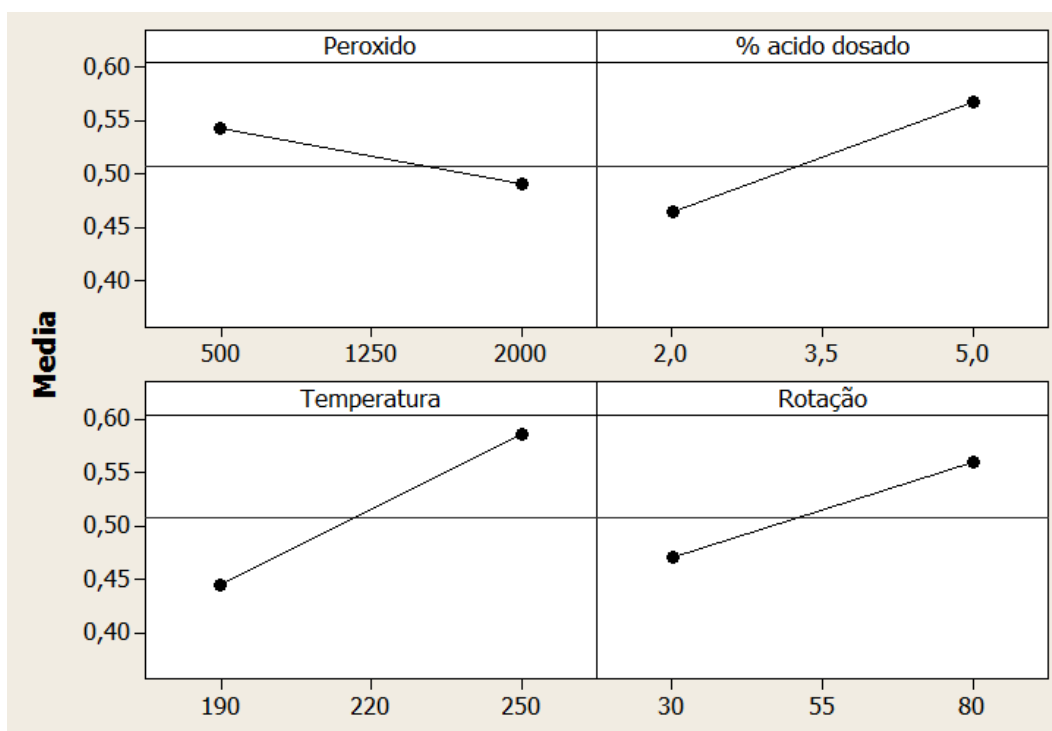
O gráfico de Pareto também indica uma forte influência da rotação da câmara de mistura (Termo D) na cor da resina, associada ao teor de peróxido (Termo A), este fato pode estar associado à miscibilidade entre as fases, conforme comentado anteriormente no item 5.1.1.4.

### 5.1.1.7 Teor de voláteis

No caso do teor total de voláteis determinado a 110°C, diferente do que era esperado, a análise estatística dos resultados indica que o aumento do teor peróxido diminui o teor de voláteis, pois provavelmente, embora o peróxido gere resíduos de decomposição como acetona e álcoois, o mesmo favorece a incorporação do ácido itacônico ao polímero reduzindo o teor de anidrido livre, o que ocasiona uma menor geração de voláteis. Já o aumento das demais variáveis, aumenta o teor de voláteis (fig. 39).

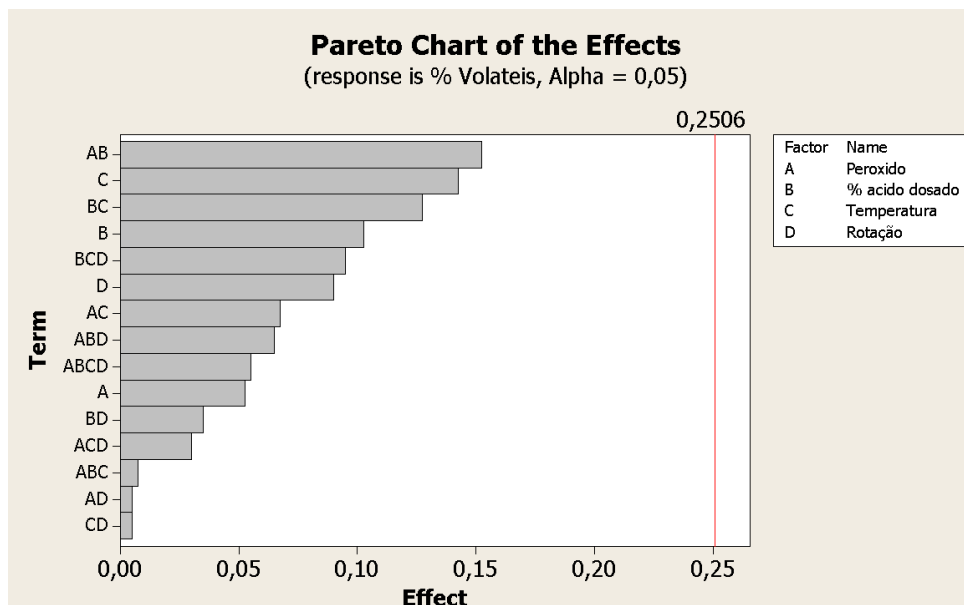
#### Principais efeitos para % de voláteis

##### Dados médios



**Figura 49:** Gráficos sobre principais efeitos sobre o teor de voláteis

O teor de peróxido e a quantidade de ácido itacônico adicionado ao sistema, associados (termos A e B, fig. 40) apresentam o maior efeito. Provavelmente este resultado está atrelado ao fato desta análise refletir, além dos voláteis residuais da decomposição do peróxido, a quantidade de água gerada durante o processamento, oriunda da conversão do ácido itacônico livre ou graftizado em anidrido. O anidrido livre pode também contribuir na geração de voláteis.



**Figura 50:** Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 1 sobre influencia das condições experimentais sobre o teor de voláteis

A temperatura (termo C, fig. 40), assim como esperado, também apresenta bastante influencia sobre o teor de voláteis, pelo fato que o aumento da temperatura favorece a formação de subprodutos oriundos do próprio processo de enxertia, bem como da quebra do peróxido e também de reações de degradação do ácido, o que se comprova pela interação entre variáveis B e C (B= teor de ácido e C= temperatura).

#### 5.1.1.8 Conclusões planejamento experimental em câmara de mistura.

O teor de peróxido utilizado é a principal variável com efeito significativo na incorporação de ácido, IF e índice de amarelecimento, sendo este último também afetado pela temperatura de processamento.

O uso de 500 ppm de trigonox 101 tem pouca eficiência na incorporação, enquanto que o teor de 2.000 ppm deste peróxido acarretou a redução drástica do IF, sugerindo possível reticulação de parte das amostras. É visto em literatura<sup>80</sup> que o aumento do teor do peróxido aumenta o teor de grafting até um valor

máximo, e que depois tende a estabilizar, sendo este valor máximo de incorporação dependente do tipo de poliolefina, tipo de iniciador, monômero a ser inserido e condições de processamento. O aumento do teor de peróxido aumenta a formação de géis e o teor de grafting como um resultado da geração de macro radicais. Apesar disto, como a taxa de grafting com relação à concentração inicial de macro radicais é de primeira ordem e a reação de terminação é de segunda ordem, um aumento elevado da concentração de iniciador, direciona o consumo de radicais livres para a terminação, o que pode reduzir a incorporação do ácido e o favorecimento da reação de homopolimerização do Alt, quando este também se encontra em concentrações mais elevadas. Além disto, a alta concentração de peróxido pode aumentar as reações de reticulação elevando o teor de géis e reduzindo assim a fluidez do material.

## 5.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL EM EXTRUSORA

Para a avaliar a influencia do teor de peróxido na incorporação do ácido em extrusora, foi realizada a graftização de amostras de PEAD conforme descrito no item 4.4. As variáveis foram percentuais de ácido e teor de peróxido e os parâmetros avaliados teor de ácido incorporado, IF, índice de amarelecimento, voláteis e adesão, os resultados obtidos são vistos na tabela 9.

**Tabela 9:** Condições testadas e resultados do planejamento experimental 2.

Amostra	ppm peroxido	% Ácido dosado	IF (g/10min)	% ácido incorporado	Índice de Amarelecimento	Voláteis (%) 110°C/1h	Adesão (N)	% Conversão
TESTE 1 G	6150	1	0,3	0,8	13	0,24	26	80
TESTE 2 G	3700	3	9,5	0,8	20	0,56	23	27
TESTE 3 G	3700	2	8	0,8	15	0,44	27	40
TESTE 4 G	3700	2	7	0,9	15	0,4	29	45
TESTE 5 G	3700	2	7	0,7	17	0,42	27	35
TESTE 6 G	3700	2	7,4	0,9	14	0,4	27	45
TESTE 7 G	6150	2	1,4	1	22	0,28	36	50
TESTE 8 G	6150	3	2,8	0,9	28	0,36	40	30
TESTE 9 G	3700	1	3,6	0,9	2	0,24	29	90
TESTE 10 G	1250	3	20,4	0,7	19	1,04	0	23
TESTE 11 G	1250	2	17,6	0,3	6	0,6	< 1	15
TESTE 12 G	1250	1	18	0,5	-2	0,44	< 1	50
TESTE 13 G	3700	0	2,9	0	-6	0,18	0	0
TESTE 14 G	0	2	22,4	0	1	0,54	0	0

### 5.2.1 Incorporação de Ácido Itacônico

Os gráficos de principais efeitos (fig. 41) e Pareto (fig. 42) indicam aumento da incorporação de ácido com o aumento do teor de peróxido. Com base no gráfico de Pareto o teor de ácido adicionado não apresentou efeito relevante na incorporação comparado ao peróxido. Este resultado mostra que para a incorporação não adianta adicionar elevada quantidade de ácido itacônico ao sistema sem que se tenha elevada quantidade de radicais livres gerados pelo peróxido para reagir com o ácido <sup>3,9</sup>. Neste processo a conversão média foi de 38% sendo superior ao percentual de conversão média obtido em câmara de mistura que foi de 29%.

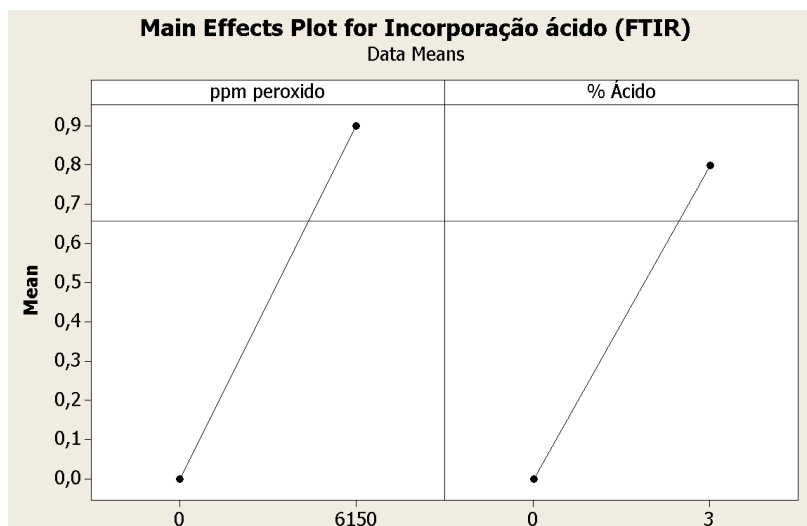
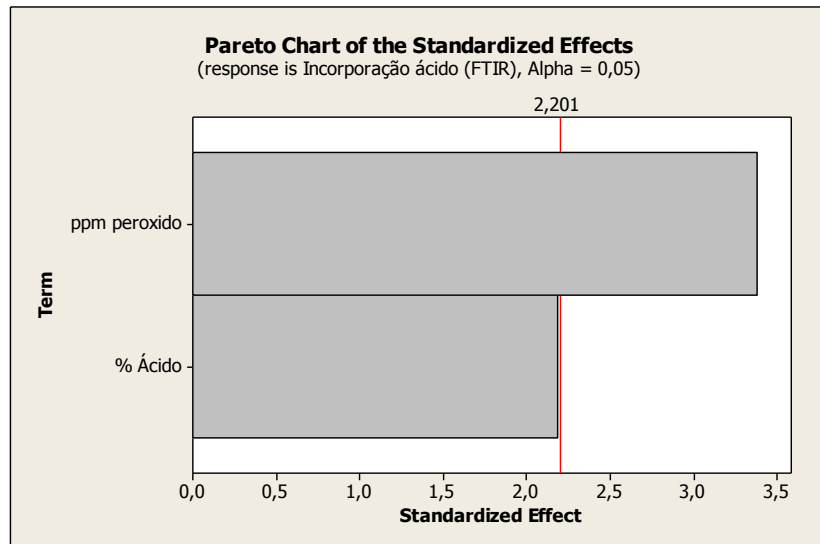


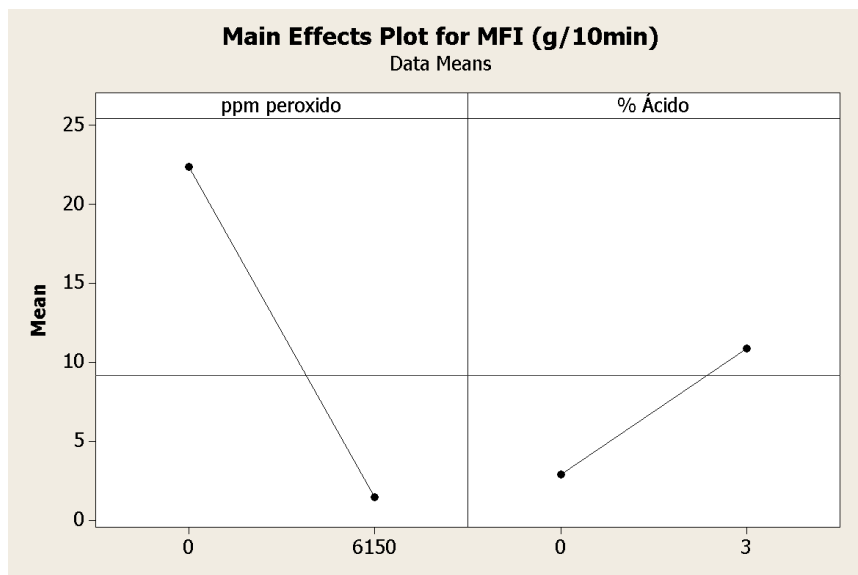
Figura 51: Gráficos sobre principais efeitos sobre a incorporação de Alt



**Figura 52:** Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre a incorporação Alt

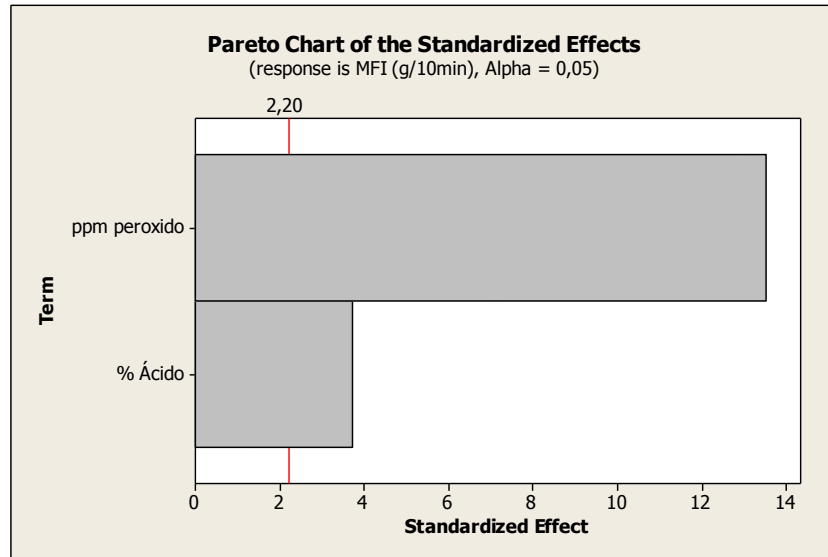
### 5.2.2 Índice de Fluidez

O aumento do teor de peróxido causa significativa redução do IF (Figura 43), provavelmente pela reticulação e/ou aumento de ramificações causadas pelos radicais livres gerados pelo peróxido conforme já descrito para o processo em câmara de mistura.



**Figura 53:** Gráficos sobre principais efeitos sobre a IF

A quantidade de ácido adicionado tem baixa influência sobre o índice de fluidez (Figura 44) se comparado ao teor de peróxido. A adição do ácido pode favorecer a reações de recombinação entre um segmento que já tenha o ácido enxertado a outro macro radical ou a outra cadeia que também tenha um segmento ácido enxertado.



**Figura 54:** Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre o IF



### 5.2.3 Grau de Adesão ao alumínio

Os dados da tabela 9 e as figuras 45 e 46 mostram que é necessário um elevado teor de peróxido para se ter adesão, não necessariamente devido ao peróxido, mas sim devido ao fato que a presença de um maior teor de peróxido acarreta em um aumento na quantidade de radicais formados o que favorece uma maior incorporação de ácido.

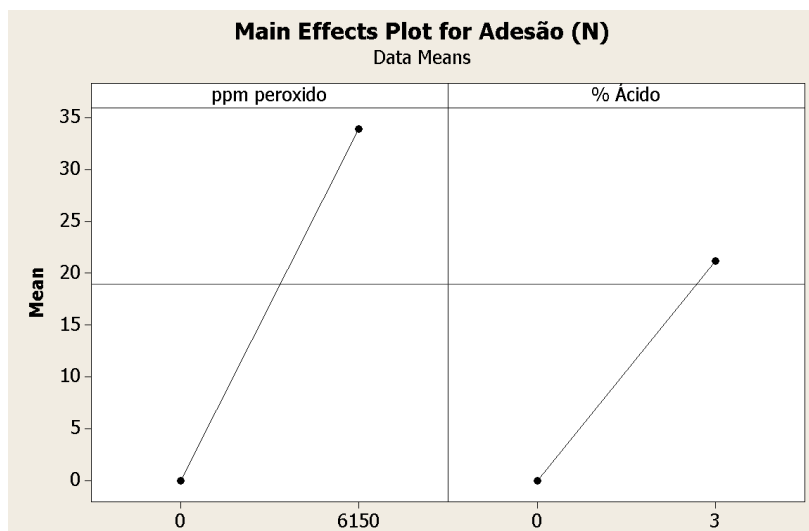


Figura 55: Gráficos sobre principais efeitos sobre a adesão

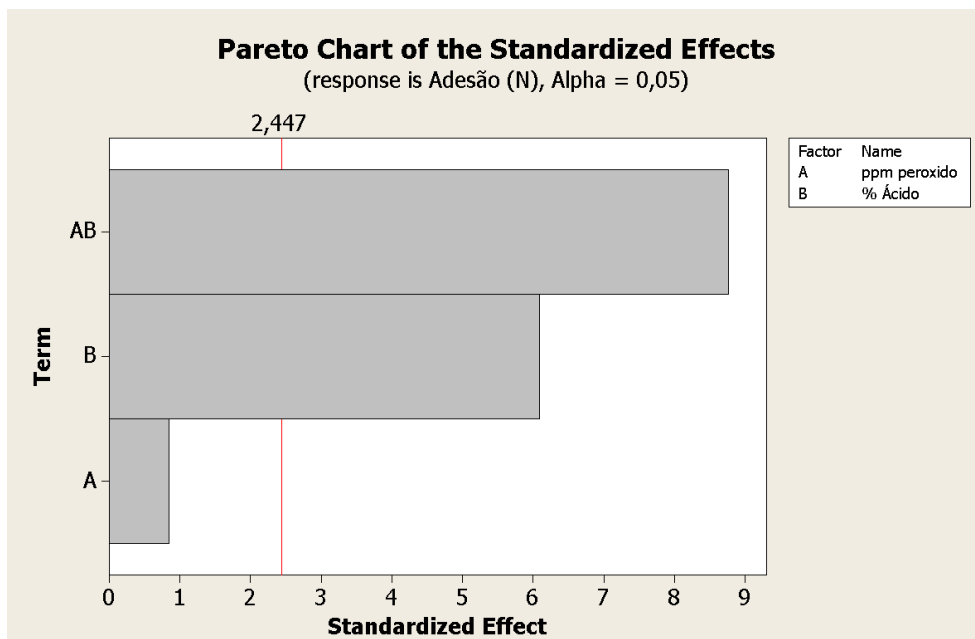
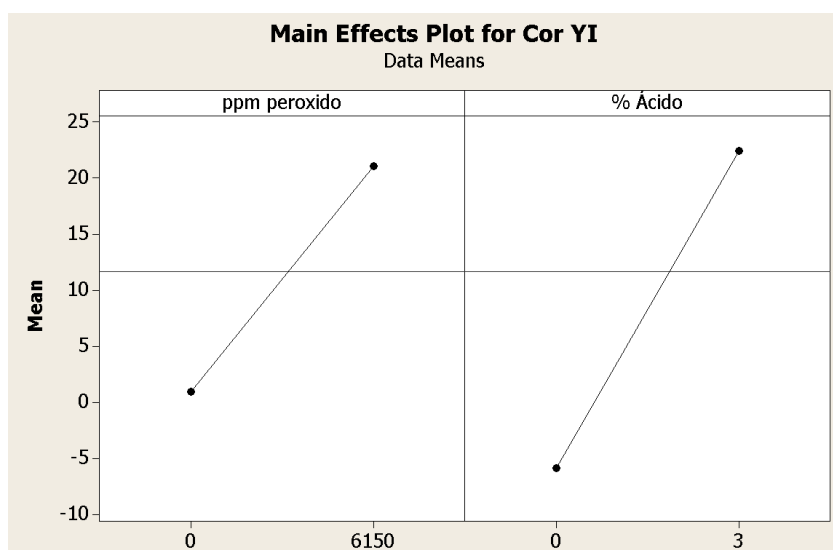


Figura 56: Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre a adesão

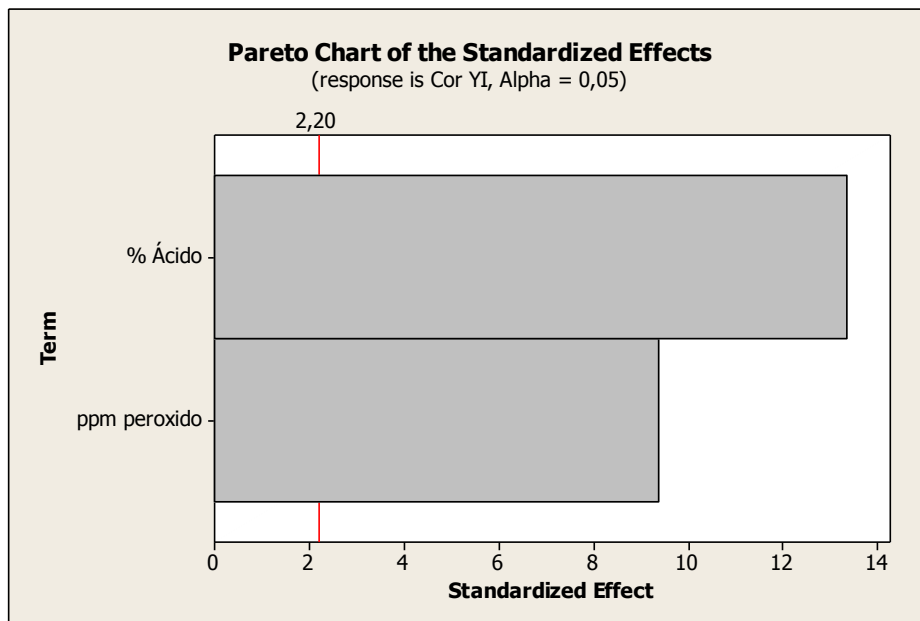
### 5.2.4 Índice de Amarelecimento (IA)

Os gráficos gerados (figuras 47 e 48) indicam que tanto o percentual de peróxido como o percentual de ácido tem efeito significativo na cor da resina. Os resultados mostram que o índice de amarelecimento aumenta tanto com o aumento do teor de ácido quanto com o teor de peróxido no sistema.

Os polímeros modificados em extrusora apresentaram uma variação na coloração do branco a um vermelho alaranjado, sendo a cor predominante na maioria das amostras o amarelo. A intensidade da coloração aumentou com o aumento da concentração de peróxido. A coloração provavelmente é devida à interação do Alt, que é um forte receptor de elétrons, resultando na formação de complexos coloridos.<sup>81</sup> Também ocorre interação do ácido com antioxidantes presentes na resina ocasionando a formação de grupos cromóforos, gerando assim complexos coloridos.



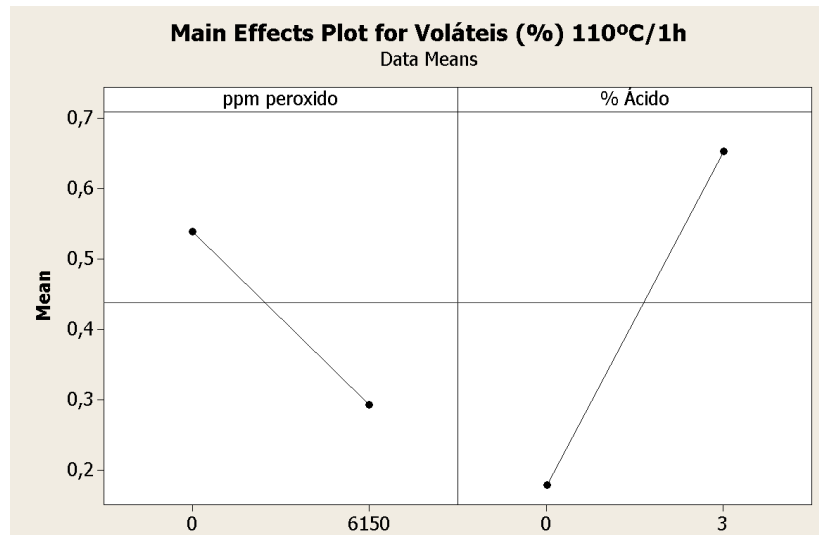
**Figura 57:** Gráficos sobre principais efeitos sobre o índice de amarelecimento



**Figura 58:** Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia das condições experimentais sobre o índice de amarelecimento

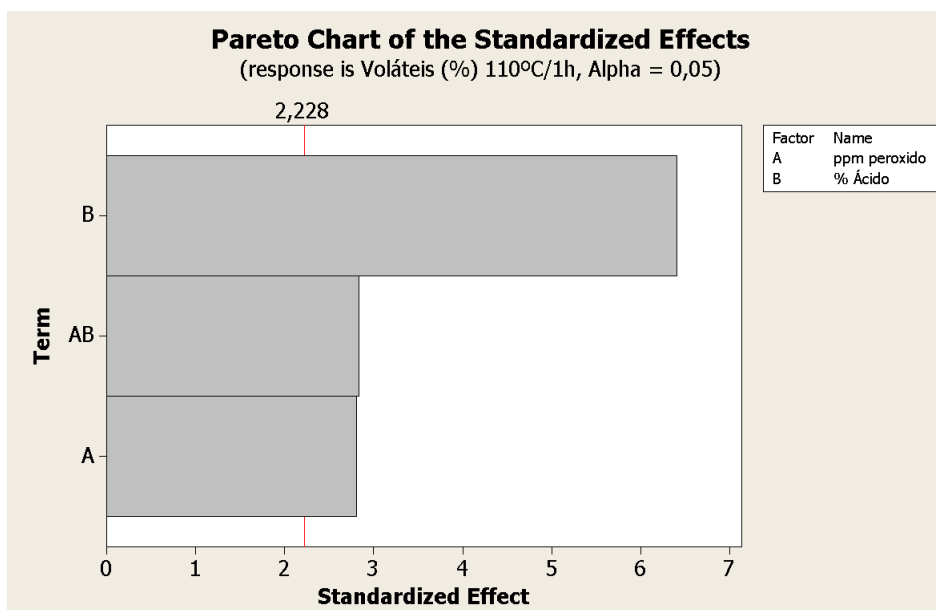
### 5.2.5 Teor de Voláteis Totais.

O aumento do teor de ácido adicionado acarreta aumento dos voláteis (Figura 49 e Figura 50), provavelmente devido a geração de água e de anidrido itacônico não reagido no sistema. O maior teor de peróxido indica redução dos voláteis totais, pois provavelmente, embora o peróxido gere resíduos de decomposição como acetona e álcoois, o mesmo favorece a incorporação do ácido itacônico ao polímero reduzindo o teor de anidrido livre.



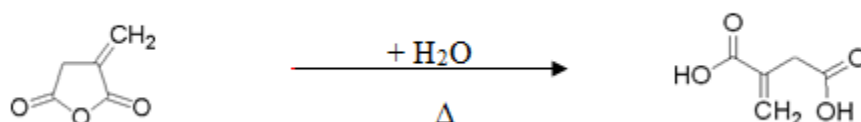
**Figura 59:** Gráficos sobre principais efeitos sobre teor de voláteis

Os voláteis residuais do peróxido, provavelmente são extraídos mais facilmente, na degasagem, que o ácido não reagido em forma de anidrido e água (ácido itacônico se converte em anidrido e água em  $\sim 170^{\circ}\text{C}$  (Figura 51), conforme dados de TGA que serão abordados no decorrer do trabalho). O anidrido itacônico tem ponto de ebulição em torno de 150 a 160  $^{\circ}\text{C}$ .



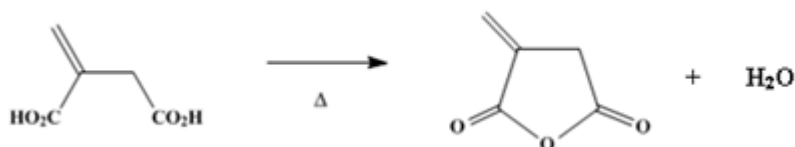
**Figura 60:** Gráfico de Pareto referente planejamento experimental 2 sobre influencia do teor de peróxido e Alt sobre o teor de voláteis

Observa-se que as amostras graftizadas com ácido itacônico absorvem mais água que a amostra não modificada, o que era esperado em função da presença dos grupamentos polares incorporados na poliolefina que podem favorecer a absorção da água. Além disso, o anidrido itacônico gerado no sistema e incorporado ou não ao polímero, pode, por sua vez em função de sua elevada instabilidade/reactividade, reagir com a água do meio (absorver água) e regenerar o ácido<sup>2</sup> (figura 52).



**Figura 61:** Reação de regeneração do ácido itacônico a partir do anidrido

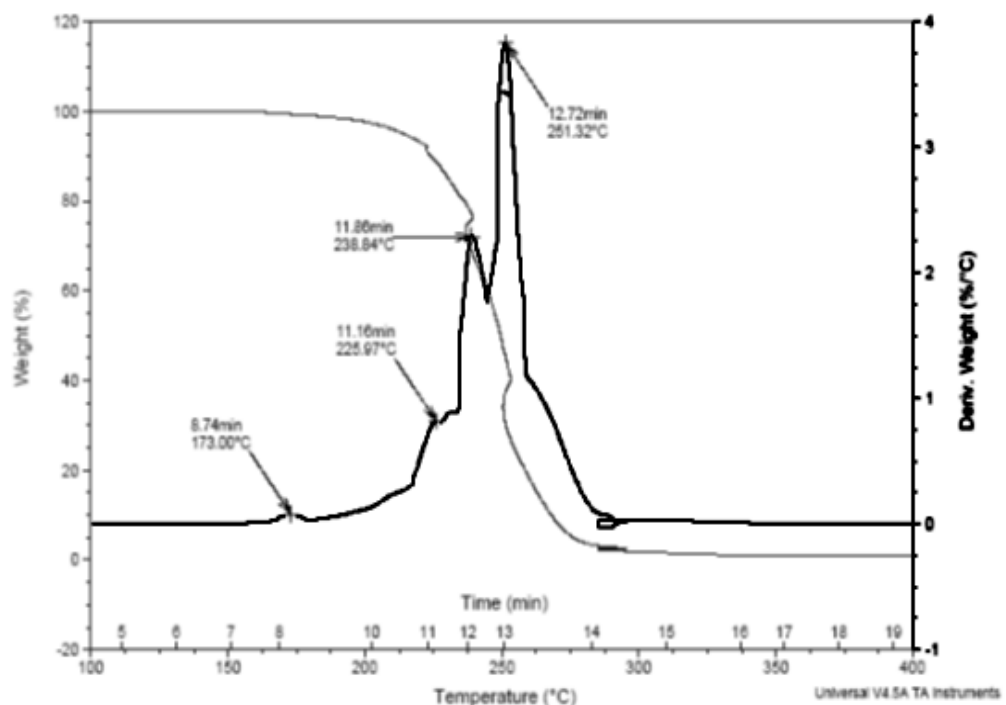
Os resultados mostram que o enxerto produzido a partir do ácido itacônico nas condições experimentais apresenta alto teor de voláteis. O teor de água nas amostras de PE produzidas com adição de 2 % de ácido itacônico (~1 % de incorporação) é da ordem de 1300 ppm. Destaca-se, contudo, que o ácido itacônico é um diácido carboxílico e, portanto suscetível à conversão a anidrido itacônico quando submetido ao aquecimento, liberando ao sistema uma molécula de água conforme reação abaixo.



**Figura 62:** Reação de conversão do ácido itacônico em anidrido

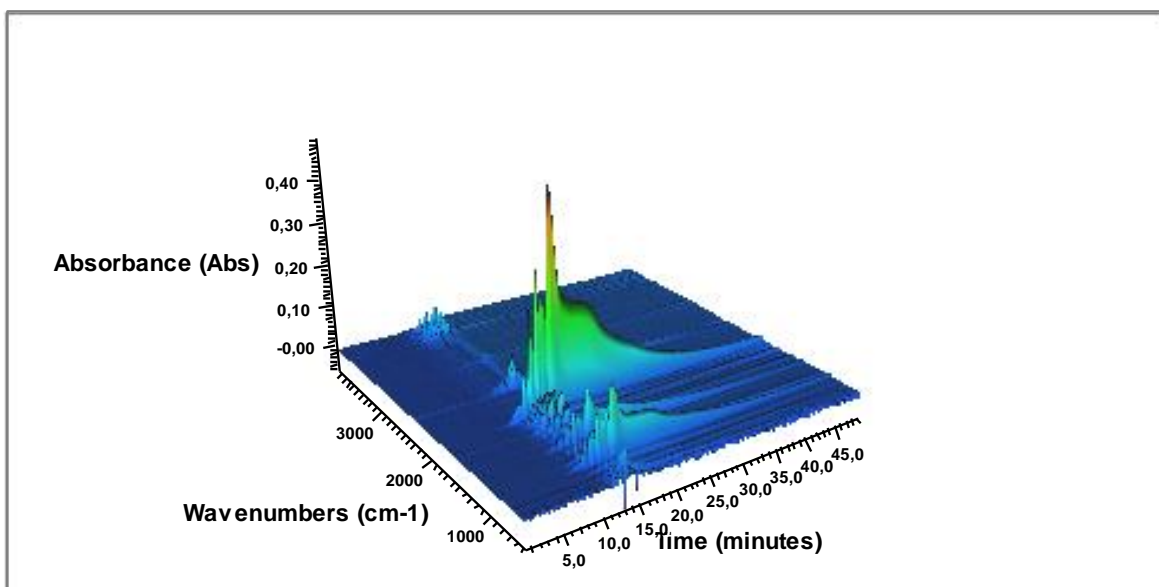
De modo a avaliar os produtos de decomposição do ácido itacônico, foi realizada a análise de TGA acoplado ao FTIR. Na análise de TGA, o ácido itacônico foi aquecido até 400°C com uma rampa de aquecimento de 20°C/min. A amostra apresentou um único decaimento mássico significativo, no qual se destaca

picos nas temperaturas 226, 239 e 251°C, no intervalo de tempo de 11,2 a 12,7 minutos de análise (figura 53).



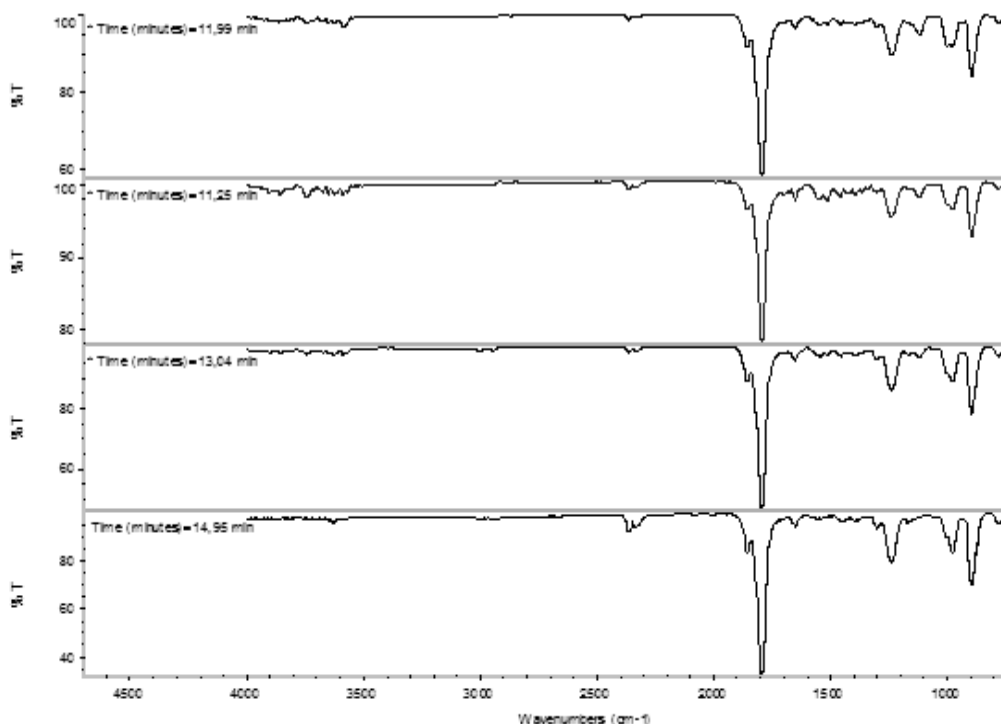
**Figura 63:** Termograma de TGA da amostra de ácido itacônico

Os vapores residuais desta análise seguem diretamente para o leitor de infravermelho, onde são feitas leituras a cada 15 segundos. É possível construir um gráfico 3D relacionando a curva de FTIR (absorbância x comprimento de onda) com o tempo de análise (figura 54).



**Figura 64:** Gráfico 3D da relação FTIR (absorbância x comprimento de onda) com o tempo de análise em minutos.

É possível isolar os espectros de FTIR por tempo de análise. A região que demonstrou a maior intensidade de sinais está no intervalo de tempo de 12 a 15 minutos de análise. Este intervalo de tempo está em concordância com a análise de TGA, estando um pouco à frente do tempo de degradação do ácido itacônico, já que os vapores não chegam imediatamente no leitor infravermelho. Analisando os espectros neste intervalo de tempo, é possível dizer que se trata de um único produto de degradação (Figura 55).



**Figura 65:** Espectros de FTIR dos vapores de decomposição do ácido itacônico, no intervalo de 12 a 15 minutos de análise.

Escolheu-se analisar o espectro de maior nitidez, gerado após 15 minutos do início da análise. O espectro de transmitância apresentou bandas em  $2360\text{ cm}^{-1}$ ,  $1849\text{ cm}^{-1}$ ,  $1789\text{ cm}^{-1}$ , referentes à deformação simétrica e assimétrica de  $\text{C}=\text{O}$  de anidrido cíclico, além das bandas de  $1235\text{ cm}^{-1}$ ,  $975\text{ cm}^{-1}$  também referentes a anidridos cíclicos. A forte banda em  $890\text{ cm}^{-1}$  pode se tratar de um alceno do tipo vinilideno.<sup>77</sup>

É importante observar que os dados de FTIR da poliolefina modificada mostram bandas de absorção que indicam incorporação tanto do ácido itacônico quanto do anidrido itacônico gerado durante o processo de extrusão reativa como foi detectado nas amostras geradas, bem como já a registro em literatura.<sup>50,57,58,82</sup>

### **5.2.6 Conclusões do planejamento experimental em extrusora**

A quantidade de peróxido adicionada ao sistema é a principal variável de controle das propriedades, sendo necessário teor acima de 0,5% de peróxido trigonox 101 para se ter boa incorporação e adesão. A adição de elevado teor de ácido itacônico não gera melhor adesão ou maior incorporação se não houver quantidades suficientes de peróxido, para que ocorra a quebra do peróxido e a reação com o polímero para formação do macro radical. O aumento do teor de peróxido leva ao aumento da viscosidade, o que restringe o uso de elevado teor deste componente. O produto final contém tanto o ácido itacônico quanto o anidrido itacônico, este último resultante da transformação do ácido em anidrido, pela ação da temperatura, liberando água. A quantidade adicional de ácido adicionado ao sistema e que não é incorporado ao polímero acarreta aumento do teor de voláteis. Tanto o ácido quanto o peróxido adicionados geram maior amarelecimento do produto final.



### 5.3 GRAFTIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

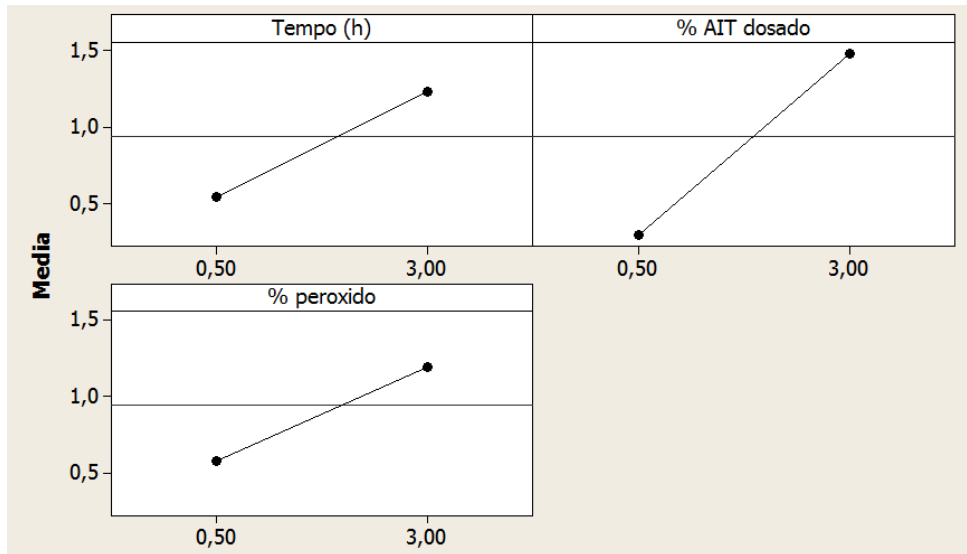
A obtenção de polímero funcionalizado com ácido itacônico também foi obtido em solução conforme descrito no item 4.5. As variáveis foram (tempo de reação, percentual de AIT e de peróxido. As amostras foram avaliadas quanto ao teor de ácido incorporado, para este processo também foram utilizados péletes de PEAD do mesmo grade utilizado nos processos de câmara de mistura e extrusora.

**Tabela 10:** Condições testadas e resultados do processo de enxertia em solução usando xileno como solvente.

Teste	Tempo (h)	% AIT dosado	% peróxido	% AIT Incorporado	% conversão
1	3	0,5	0,5	0,2	40
2	3	3	3	1,8	60
3	0,5	3	0,5	1,0	11
4	1,75	1,75	1,75	1,4	78
5	3	0,5	3	0,4	86
6	0,5	0,5	0,5	0,2	40
7	3	3	0,5	1,6	53
8	0,5	3	3	1,6	43
9	0,5	0,5	3	0,4	70

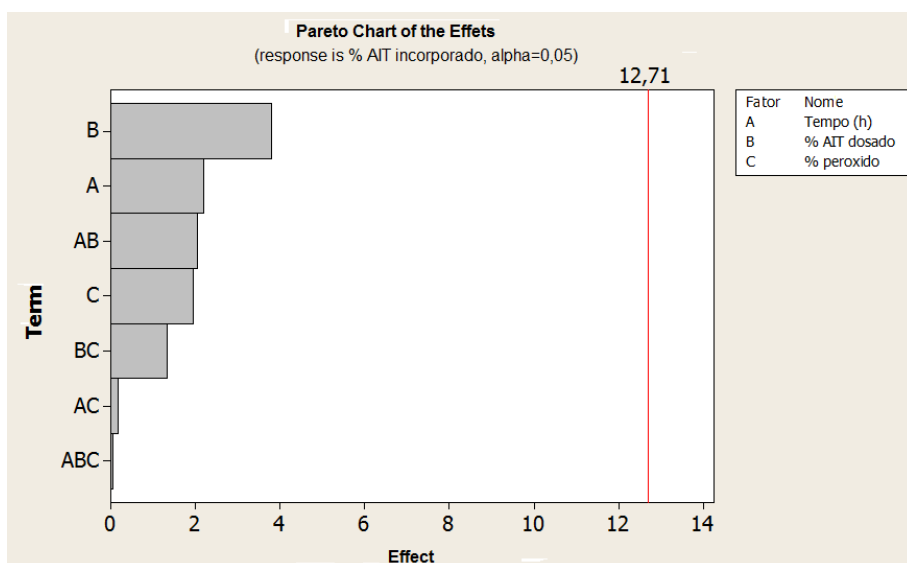
A graftização por solução com xileno se mostrou mais efetiva, que os processos em estado fundido, apresentando uma incorporação média de 54%, sendo possível uma maior incorporação de ácido ao polímero. Embora como pode visualizado no gráfico dos principais efeitos (figura 56), para que ocorra uma maior incorporação de ácido, é necessário um maior teor de peróxido dosado no sistema, como também um maior tempo de reação.

### Principais efeitos para % Alt incorporado Dados médios



**Figura 66:** Gráficos dos principais efeitos sobre o teor ácido itacônico incorporado ao polímero pelo processo em solução

Para o processo em solução o termo B (figura 57), teor de ácido itacônico dosado, tem efeito mais significativo sobre a incorporação que os demais fatores. Outro fator a ser considerado no processo em solução é o tempo de análise (termo A), pois é necessário um tempo superior à uma hora para que ocorram resultados superiores a 50% de conversão. Os dois fatores associados tempo e teor de Alt dosado (termo AB) também apresentando efeito superior ao efeito apresentado pelo teor de peróxido (termo C).



**Figura 67:** Gráfico de Pareto referente planejamento experimental em solução, sobre influencia do teor de peróxido, tempo de reação e % de AIt dosado sobre o teor de AIt incorporado

Outro ponto a destacar é a maior miscibilidade do ácido e do peróxido no polímero em solução do que em estado fundido. Para este estudo particular, vê-se que a percentagem de enxerto depende da concentração inicial de monômero e do iniciador, onde para concentrações mais elevadas de ácido, peróxido e maior tempo, o valor de incorporação aumenta. Como no processo em solução a quantidade de massa de polímero graftizado foi pequena (2 g), a avaliação do grau de adesão foi dificultada.

A fim de estudar a influência da temperatura e tipo de solvente nas reações de enxerto, foram realizadas algumas reações em decalina a 160°C, tabela 11. Também foi avaliado se o ácido tem preferência por incorporar em PP ou PE.

**Tabela 11:** Condições testadas e resultados do processo de enxertia em solução usando decalina como solvente

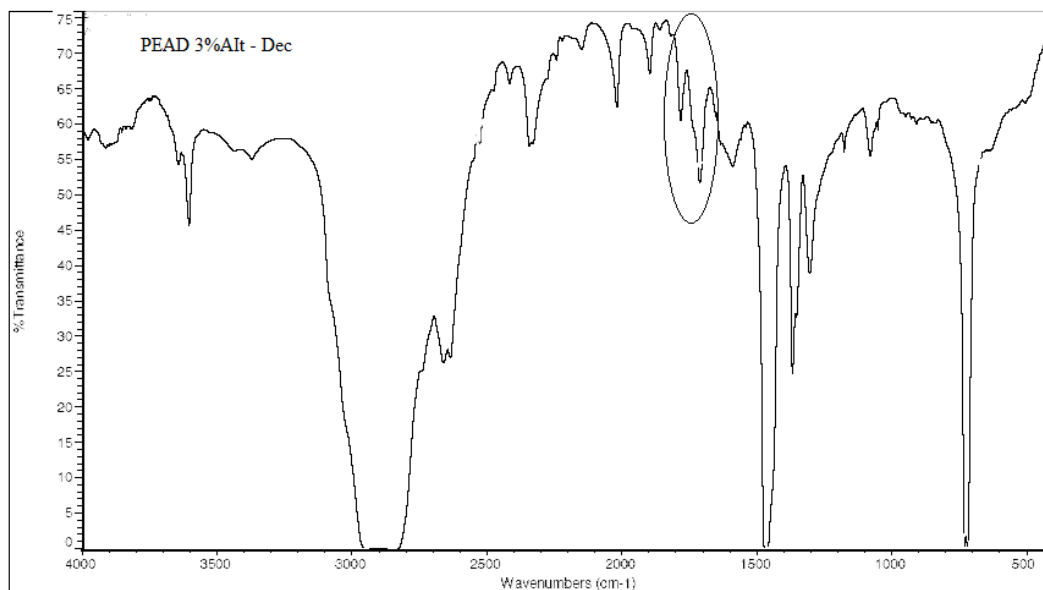
	Condições testadas			Resultado	
	Tempo (horas)	% Alt dosado	% peróxido	% AIT Incorporado	% Conversão
PE				2,7	90
PE75/PP25				2,1	70
PE50/PP50	0,5	3	0,5	1,4	47
PE25/PP75				1,0	33
PP				0,8	27

É relatado em literatura que o tempo não tem efeito significativo na incorporação de ácido para processos de enxertia em solução usando decalina como solvente, onde 5 minutos de reação é suficiente para a reação, e que a percentagem do monômero enxertado é dependente das concentrações iniciais de ácido itacônico dosado no sistema.<sup>51</sup> A variável peróxido também tem influência sobre a incorporação.

Nas condições testadas o processo em decalina se mostrou mais eficaz que o processo em xileno, como já era esperado, principalmente pelo fato do processo ocorrer em uma temperatura mais elevada, favorecendo a formação do radical peróxido, como também ao fato que solventes alquil benzenos, como o xileno, podem formar radicais livres, na presença de iniciadores.<sup>83</sup> Desta maneira, o xileno pode ser um sítio de ataque do radical, concorrendo com as demais espécies do meio reacional, formando um radical menos reativo, diminuindo assim a concentração de iniciador na solução e limitando parcialmente a reação de incorporação.

A quantificação do teor de ácido incorporado ao polímero indica que o ácido tem preferência por incorporar mais em PE do que PP, na série de amostras testadas, pois à medida que aumenta o percentual de polipropileno nas amostras, ocorre uma redução no percentual de ácido incorporado.

Para o processo em solução usando decalina como solvente também ocorre à conversão do ácido em anidrido, como pode ser visto na figura 58.



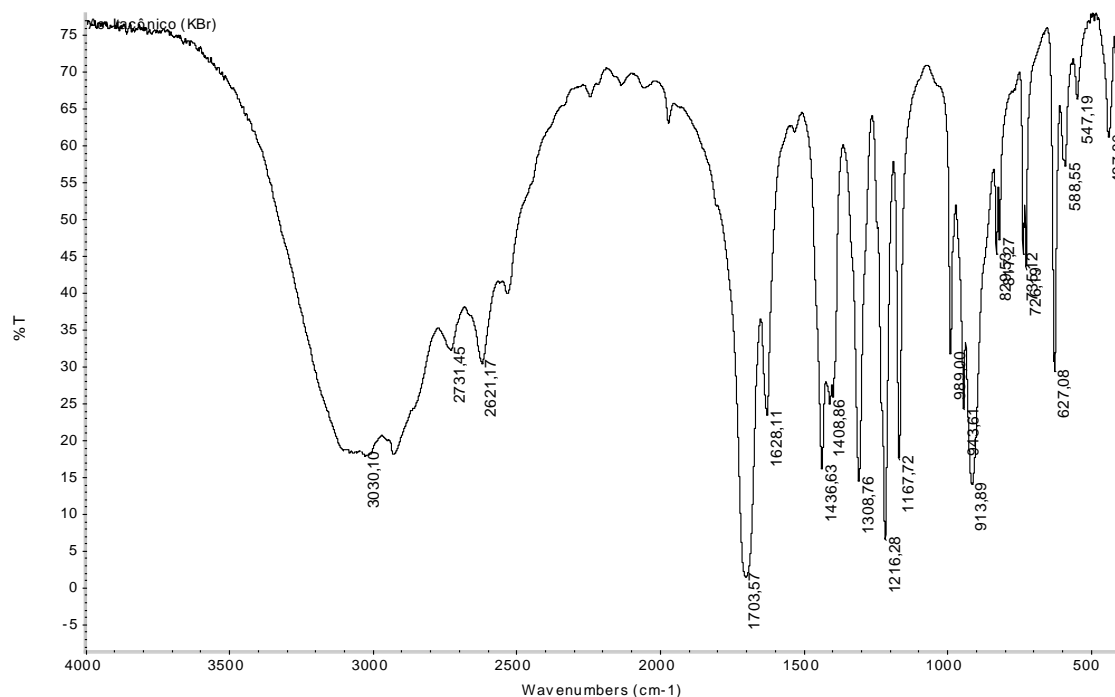
**Figura 68:** Espectro FTIR de PEAD graftizado em solução usando decalina

## 5.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Com o objetivo de se fazer uma avaliação da incorporação de ácido itacônico ao polímero e os possíveis subprodutos formados durante o processo de graftização as amostras de todos os experimentos foram caracterizadas por FTIR.

### 5.4.1 Caracterização estrutural por FTIR

Primeiramente foi realizada a análise do ácido itacônico puro e a identificação das principais bandas presentes por FTIR (Figura 59).



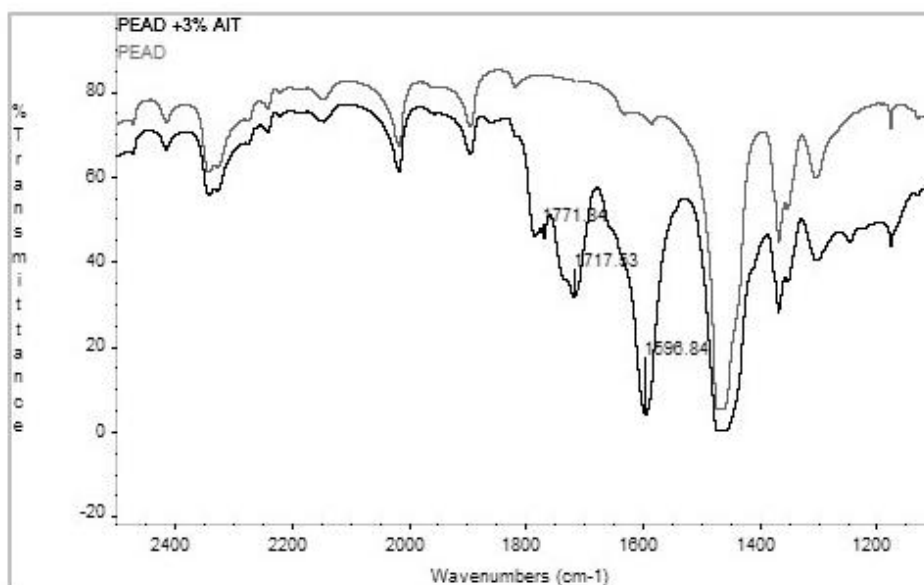
**Figura 69:** Espectro de FTIR do ácido itacônico puro

Após purificação da amostra para remoção do ácido não reagido, conforme procedimento descrito no item 4.7.14, foi realizada a caracterização de amostras de polietileno de alta densidade enxertadas com ácido itacônico. Para a identificação das principais bandas provenientes da reação de enxertia em polietileno foi utilizado o trabalho de Wotjala<sup>84</sup>. Devido à natureza complexa da amostra algumas

bandas podem estar deslocadas em função das condições do processo de enxertia e também devido à sobreposição de bandas.

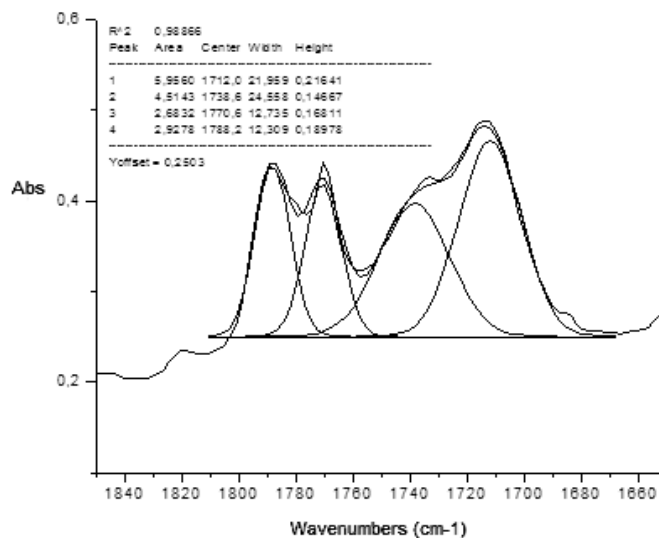
#### 5.4.1.1 Avaliação realizada em amostras de PEAD

A presença do ácido enxertado foi comprovada pelas bandas na região das carbonilas entre  $1600 - 1870 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 60), principalmente pelas bandas fortes em  $1717$  e  $1771 \text{ cm}^{-1}$ , relativas à presença de ácido e anidrido.<sup>80,82</sup> Também é possível perceber claramente a presença de uma terceira banda intensa em  $1596 \text{ cm}^{-1}$ , que não está presente em amostras de PEAD não modificado, e que aparentemente aumenta com o aumento da concentração de ácido na alimentação. A presença desta banda é difícil de explicar, pois a mesma não foi detectada em todas as amostras enxertadas. A mesma banda também foi detectada em trabalho de Yasdani<sup>56</sup> e atribuída a um produto gerado a partir da decomposição do monômero. É visto em literatura que esta região é característica de estiramentos assimétricos de íon carboxilato.<sup>80</sup> podendo este ser formado a partir da degradação do ácido a alta temperatura ou até mesmo pela reação do ácido com o metal da extrusora.



**Figura 70:** Espectro FTIR de uma amostra de PEAD graftizado com ácido itacônico.

Através da deconvolução da região das carbonilas entre 1660 – 1840  $\text{cm}^{-1}$  foi possível fazer um levantamento mais detalhado das estruturas presentes conforme pode ser visto na figura 61 e relatada na tabela 12.



**Figura 71:** Deconvolução de espectro de FTIR de uma amostra de PEAD enxertado com 3% Ait

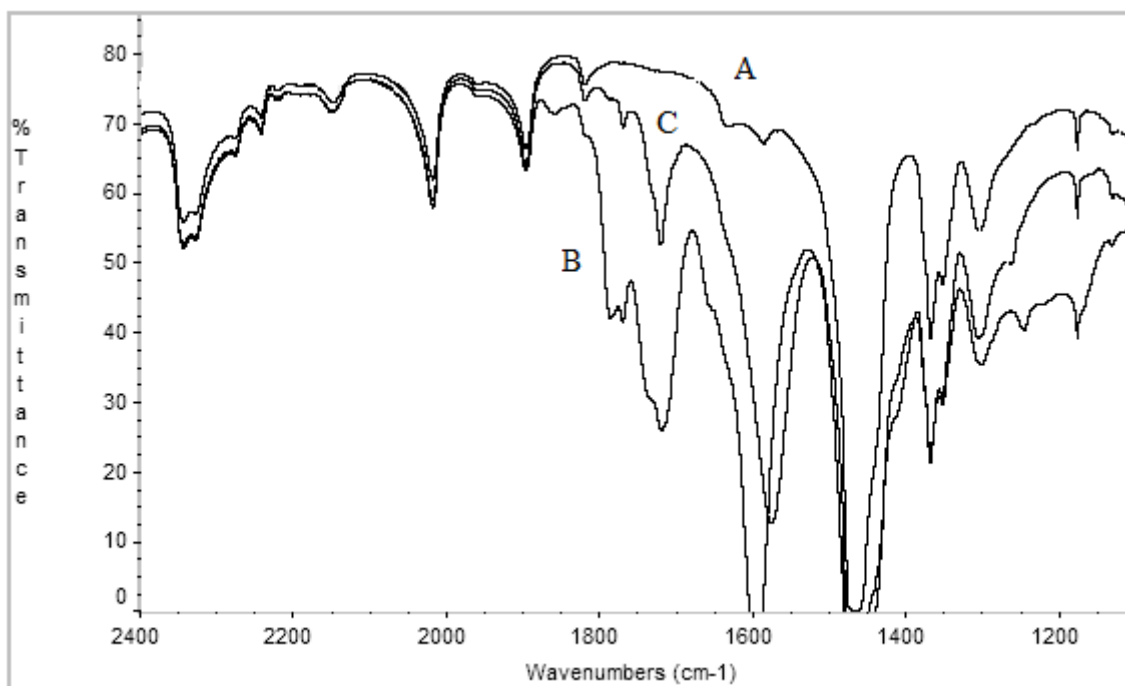
Pela deconvolução foi possível identificar quatro espécies de carbonilas diferentes, de ácidos, anidrido e éster.



**Tabela 12:** Identificação de bandas de PEAD graftizado com ácido itacônico

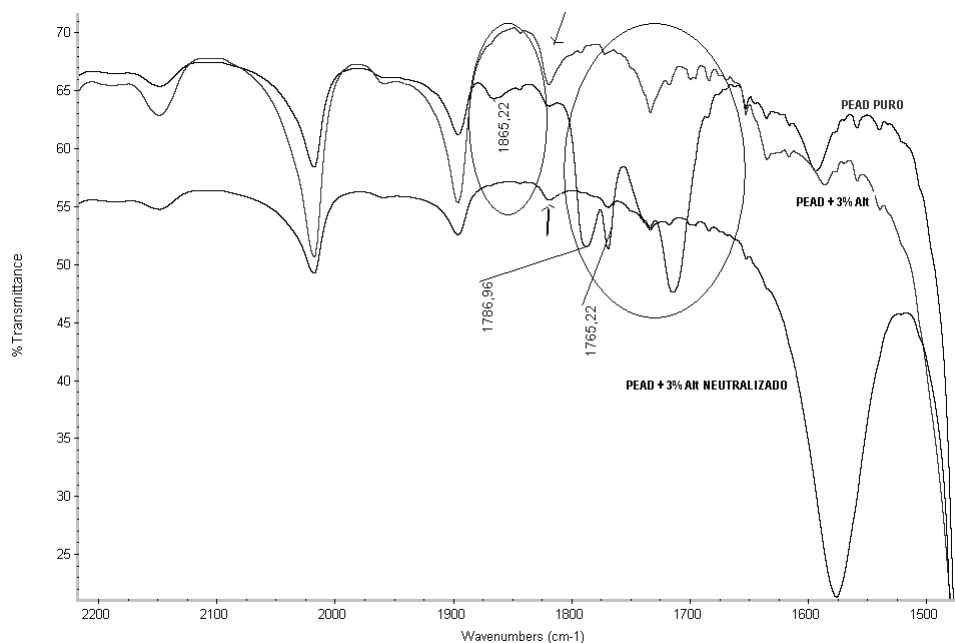
Banda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibração	Absorção Característica
719 e 730	CH <sub>2</sub>	Pico duplo característico de CH <sub>2</sub> in polietileno fase amorfo e cristalina
816 e 830	=CH <sub>2</sub>	Grupo vinilideno de ácido carboxílico
913	WAG OH ...O <sub>AC</sub>	Deformação angular fora do plano O-H em ligação hidrogênio (banda alargada)
989	STR C – O	C – O ácidos carboxílicos
1170	STR/S C – C – O	C – C(O) – O grupos ácidos
1216	STR/A C – C – O	C – C(O) – O grupos ácidos
1310	DEF OH <sub>AC</sub>	Deformação de grupo OH em ácidos
410	DEF CH <sub>2</sub> (C <sup>•</sup> ) <sub>AC</sub>	Grupos metilênicos de ácidos carboxílicos CH <sub>2</sub> C=O
1590	STR COO	íon carboxilato
1628	STR C = C	Característica de estiramento C=C
1695 – 1710	STR C = O ...H <sub>AC</sub>	Ácidos carboxílicos -pontes de hidrogênio
1717	STR C = O <sub>AC</sub>	Ácidos carboxílicos livres C(O)OH
1739	STR C = O <sub>EST</sub>	C = O grupo Ester
1771	STR C = O <sub>na</sub>	C = O grupo anidrido
3030	STR O – H	Característica de estiramento O-H

Sabe-se que o uso de excesso de base faz com que o anel anidrido abra formando ácido.<sup>85,86</sup> Desta forma, uma reação de neutralização do polímero graftizado foi utilizada, para ajudar a identificar as bandas referentes ao grafting. Após a reação de neutralização com excesso de NaOH foi observado que a banda ~1771 cm<sup>-1</sup>, referente ao estiramento assimétrico da C=O do anidrido, desaparece, (figuras 62 e 63).



**Figura 72:** Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras de (A) PEAD puro, (B) PEAD graftizado (pós purificação); e (C) PEAD graftizado após reação de neutralização parcial.

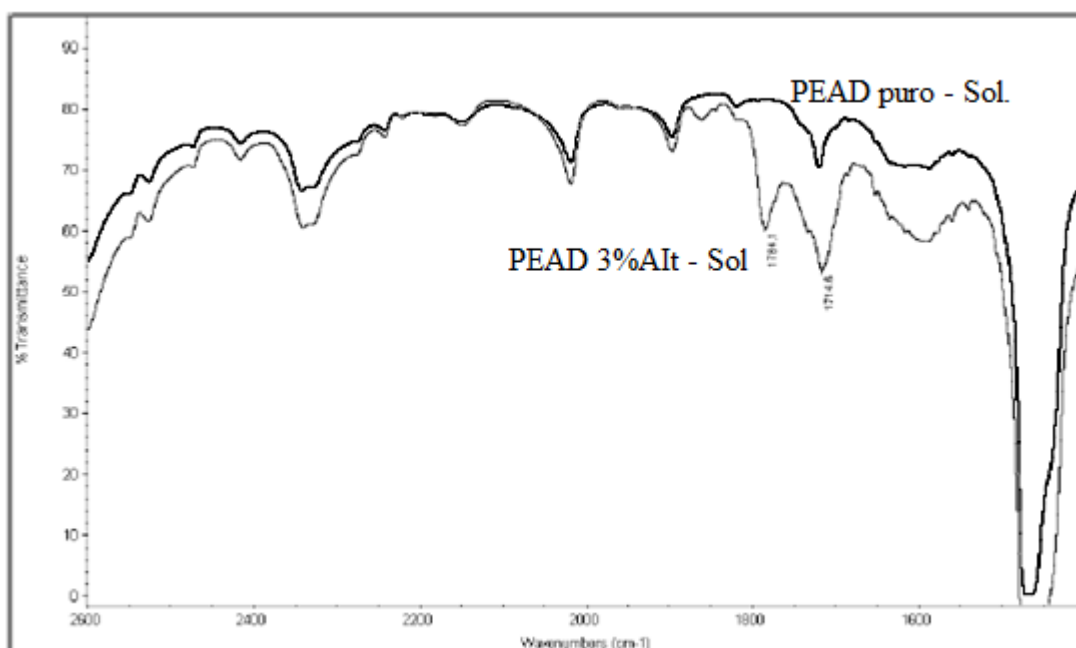
Com a adição de NaOH ocorre uma redução da intensidade do pico a  $\sim 1730$   $\text{cm}^{-1}$ . Em nova tentativa de neutralização, figura 60, observa-se que a banda a  $\sim 1730$   $\text{cm}^{-1}$ , desaparece, indicando que provavelmente trata-se de uma banda característica de ácido. Também desaparecem as bandas de estiramento simétrico da C=O do anidrido e estiramento da C=O do ácido, confirmando a identificação das bandas referentes ao grafting.



**Figura 73:** Sobreposição dos espectros de FTIR das amostras de PEAD puro, PEAD graftizado e PEAD graftizado após completa reação de neutralização

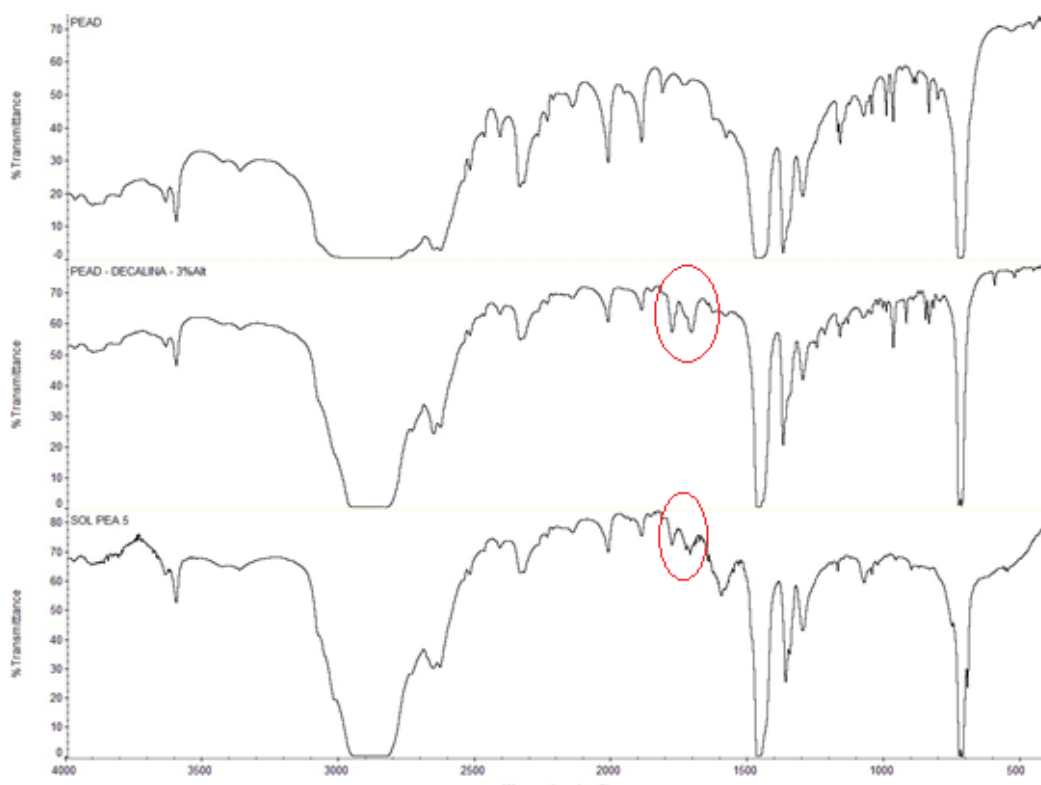
#### 5.4.1.2 Avaliação PEAD graftizado em solução.

Na graftização realizada em solução usando xileno como solvente é possível visualizar a presença da banda a  $1714\text{ cm}^{-1}$  (figura 64) indicando a incorporação do ácido itacônico nas condições testadas, novamente é notada a presença de uma segunda banda em  $1784\text{ cm}^{-1}$  relativa a anidrido, mostrando que a transformação do ácido em anidrido durante a reação de graftização ocorre tanto em processos de extrusão como também em solução. Nos processos em solução não foi detectada a presença da banda intensa a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , indicando que a mesma só ocorre em processos em estado fundido, e que requer uma maior temperatura para ser formada ou que é um produto de uma reação entre o ácido e algum aditivo presente no polímero, tipo estearato de cálcio, ou até mesmo de algum outro metal da própria extrusora, tendo em vista que esta banda pode ser relativa à carboxilato.<sup>80</sup>



**Figura 74:** Espectros de FTIR de amostras de PEAD graftizadas em solução usando xileno como solvente

As amostras graftizadas usando decalina como solvente também apresentaram as bandas características de ácido e de anidrido (Figura 65). Neste processo a banda referente ao anidrido se mostrou mais intensa se comparada à amostra graftizada com xileno com a mesma concentração de ácido adicionada no início da reação. Uma das prováveis causas desta diferença é a temperatura de reação em que em xileno é de 135°C e em decalina de 160°C, o que pode favorecer a conversão do ácido em anidrido. A banda intensa em 1590 cm<sup>-1</sup>, também não foi detectada pelo processo em solução usando decalina como solvente, indicando que, mesmo a uma temperatura mais elevada de reação em solução, este subproduto de reação não se forma, sendo exclusivamente formado em processos em fase fundida com maiores concentrações de ácido.



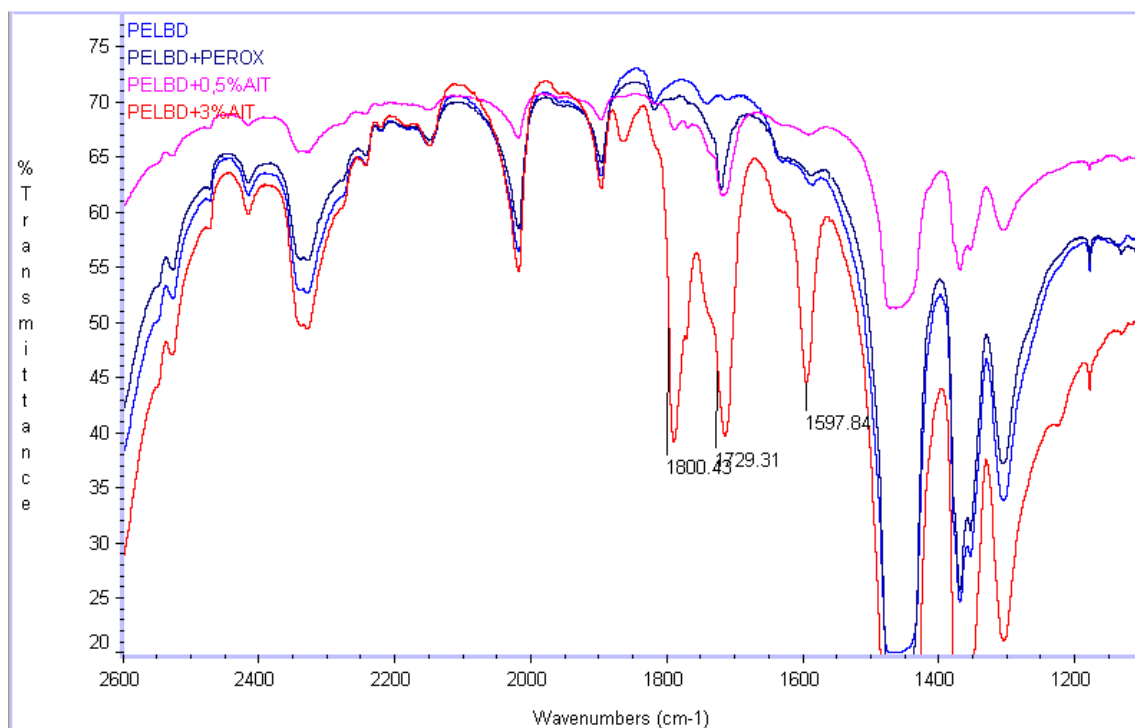
**Figura 75:** Espectro de FTIR de amostras de PEAD graftizadas em solução

Comparando os dois processos em solução com o mesmo tempo de reação e igual concentração de ácido e iniciador, o processo em decalina se mostrou mais eficiente, pois se necessita um menor tempo de reação para que ocorra a reação com o ácido, conforme comentado no item 5.3.

#### 5.4.1.3 Avaliações feitas em PELBD

O espectro de FTIR de Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) mostra picos característicos semelhantes ao PEAD.

A presença da banda em  $\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$  foi identificada em todas as amostras, inclusive na amostra pura em menor intensidade. Na figura 66 pode ser observado que com uma maior dosagem de Alt na mistura esta banda se torna mais intenso.



**Figura 76:** Sobreposição de espectros de FTIR de PELBD puro, PELBD-g-Alt 0,5 e 3% e PELBD + peróxido

A banda em  $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$  característica de éster também está presente na amostra pura, esta banda fica mais destacada com adição de peróxido e tem aumento de intensidade com a adição de maiores percentuais de Alt, ocorrendo à provável sobreposição com a banda do ácido. A banda a  $\sim 1800\text{ cm}^{-1}$  característica de anidrido está presente somente após a adição de Alt.

#### 5.4.1.4 Conclusão caracterização FTIR

Após o estudo de diversas amostras de polímero modificado com ácido itacônico, foi possível avaliar a eficiência do grafting em todos os processos testados, através da identificação das bandas características de ácido e anidrido ( $1717$  e  $1771\text{ cm}^{-1}$ ). Estas bandas serviram como base para quantificar o percentual de inserção do ácido ao polímero. Também foi possível a identificação de subprodutos da reação com peróxido ou degradação do Alt pela temperatura, pela presença de bandas de ésteres, álcoois e acetato. A presença de uma banda

forte em  $1590\text{ cm}^{-1}$  para os processos em fase fundida com altas concentrações de ácido indica a formação de carboxilato, muito provavelmente, favorecido pela alta temperatura.

## **5.6 ESTRUTURA E PROPRIEDADES**

Para um melhor entendimento da influência do peróxido e da presença do ácido itacônico na estrutura do polímero conforme o tipo de processo para enxertia empregado: extrusão, câmara de mistura, processo em solução com xileno ou decalina, algumas amostras graftizadas foram selecionadas para serem caracterizadas por CRYSTAF, p-TREF, microcalorimetria, GPC e DSC. Como microcalorimetria e CRYSTAF são técnicas em que os resultados se assemelham, para algumas resinas de PEAD, foi realizada somente a análise de microcalorimetria, devido à presença de géis nas amostras, impossibilitando a análise de CRYSTAF. A escolha das amostras foi definida com base nos pontos centrais de cada condição testada anteriormente e com comprovada incorporação de ácido em sua estrutura.

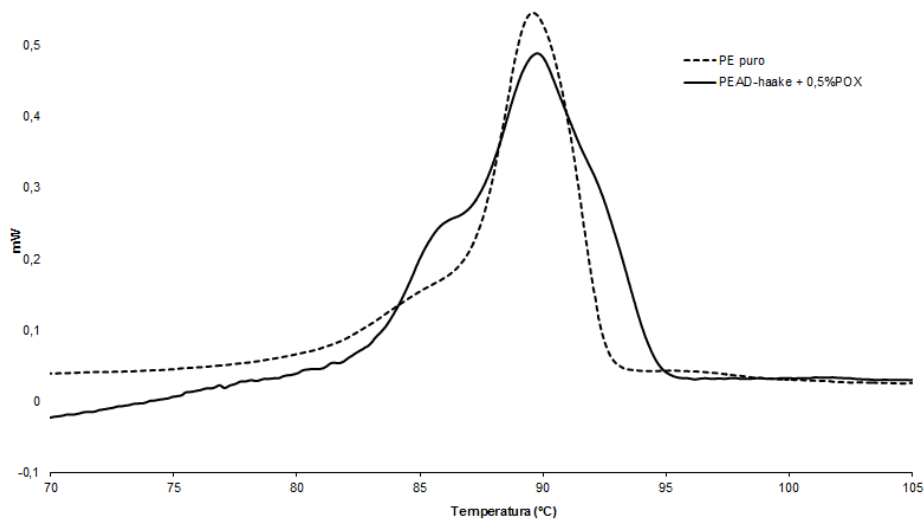
### **5.6.1 Avaliação estrutural dos polietilenos**

#### **5.6.1.1 Análise da distribuição de composição química realizada em amostras de PEAD graftizadas em câmara de mistura.**

A análise de microcalorimetria (DSC em solução) avalia a cristalização da amostra em solução, onde é possível perceber claramente que mesmo uma pequena quantidade de ácido tem um efeito significativo na estrutura do material. A análise de DSC em solução tem uma sensibilidade superior ao CRYSTAF, permitindo assim avaliar todas as sequências cristalizáveis na amostra, inclusive sequências de baixa cristalinidade não detectadas por CRYSTAF. Como nesta técnica não ocorre uma separação das cadeias, as interações intra e intermoleculares são também melhor avaliadas. A amostra de PEAD pura tem um pico de cristalização entre 81 – 94°C (figura 67), com a presença de um ombro em aproximadamente 85°C, com a adição do peróxido ocorre um alargamento do perfil de cristalização que passa a ter o início da cristalização a 96°C e o término a 86°C. Esta diferença de perfil de cristalização ocorre devido as diferentes conformações de cadeia originadas após a adição do peróxido, sugerindo a formação de material

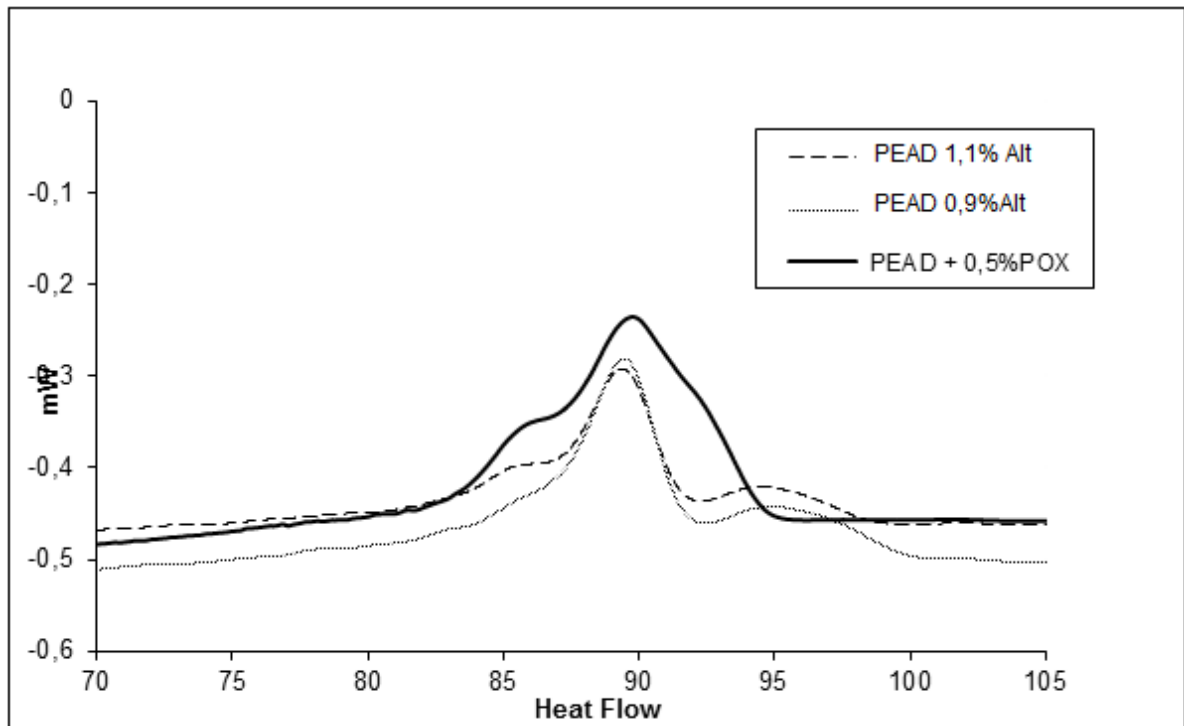


reticulado ou recombinação de macro radicais formando cadeias de maior tamanho com ramificações.<sup>87,88</sup>



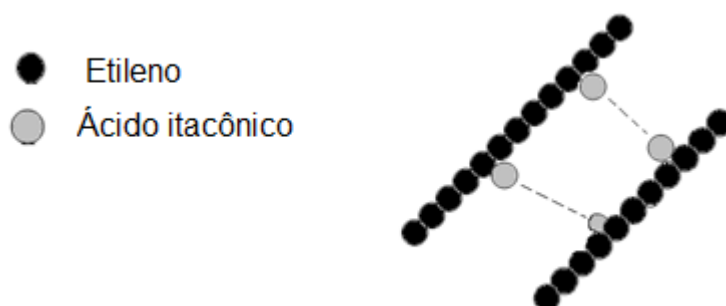
**Figura 77:** DCQ obtida por microcalorimetria em amostras PEAD puro e após a adição de 0,5% de peróxido em câmara de mistura.

Com a adição do ácido (PEAD com 0,9% Alt e PEAD com 1,1 % Alt), tem-se novamente uma alteração do perfil de cristalização como pode ser visto na figura 68. A incorporação do ácido faz com que o maior percentual de amostra cristalize em uma faixa de temperatura entre 87- 92°C. Este estreitamento do perfil de cristalização após a adição do ácido pode estar associado a dois fenômenos:



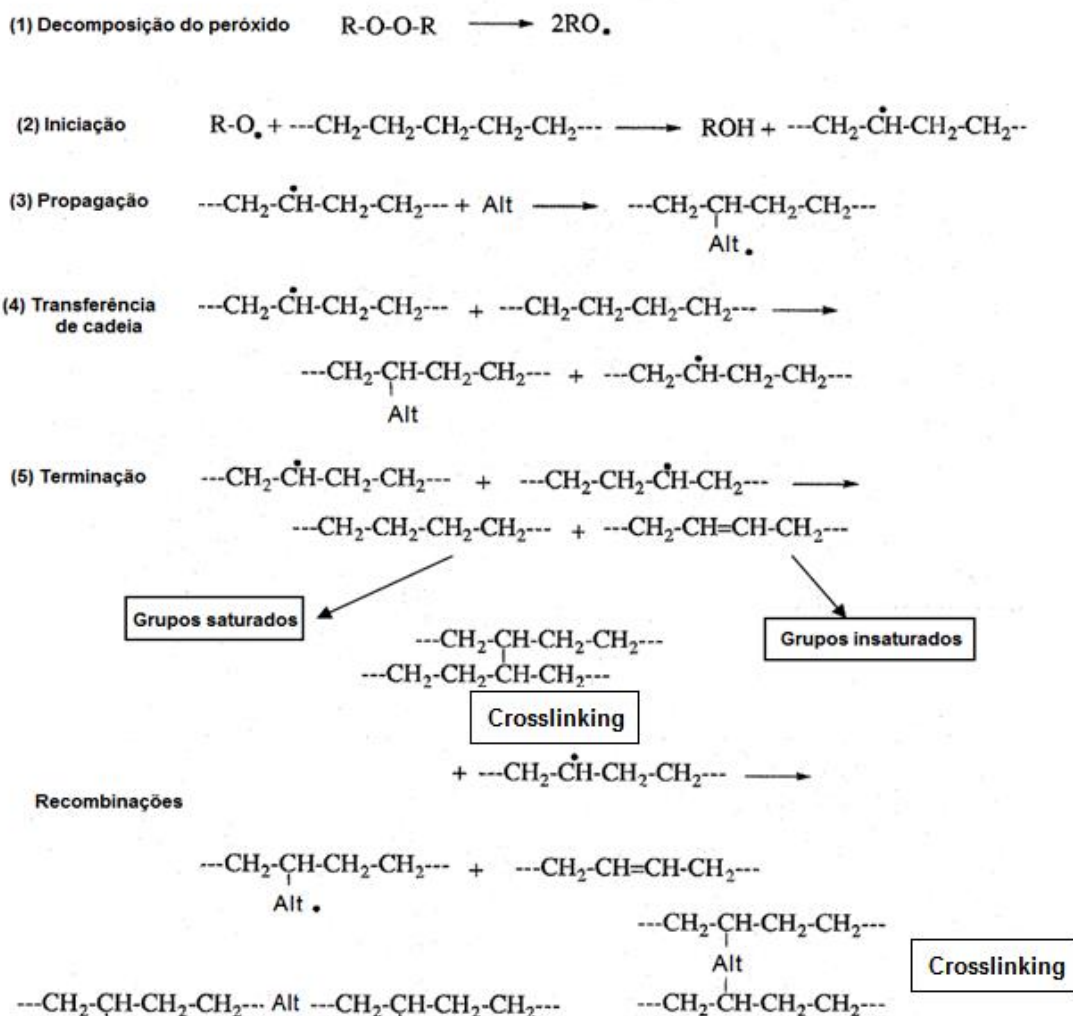
**Figura 78:** DCQ obtida por microcalorimetria em amostras PEAD + 0,5 % perox e PEAD com 0,9% Alt e PEAD com 1,1% Alt em câmara de mistura.

O primeiro seria o efeito do ácido em que a adição do mesmo à cadeia do polietileno diminui a cristalinidade deslocando o perfil de cristalização para temperaturas mais baixas. O segundo seria que a adição do ácido aumenta a interação entre as cadeias por ligações de ponte de hidrogênio, fazendo com que as mesmas tenham uma maior aproximação, reduzindo assim o volume intermolecular e provocando uma cristalização mais rápida (figura 69).



**Figura 79:** Esquema simplificado interação entre cadeias PE-g-Alt

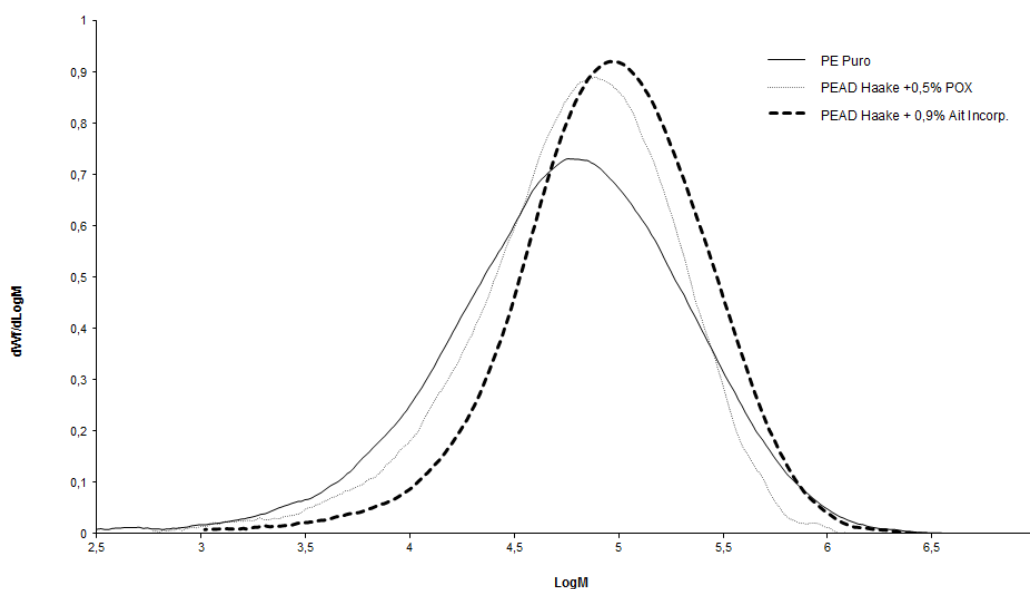
Também é possível perceber que ocorre a formação de um segundo pico em 95°C em PEAD 0,9 % Alt e PEAD 1,1% Alt. A presença deste segundo pico, pode estar associada à distribuição do ácido itacônico nas cadeias, sendo possível que durante o processo de enxertia macro radicais PE-Alt• combinem com um macroradical •PE podendo formar segmentos de material de alto peso molecular, ramificado ou até mesmo reticulado, o que ocasionaria a formação de segmentos de polietileno de diferentes cristalinidades, conforme mecanismo proposto para geração de macromoléculas (figura 70).



**Figura 80:** Mecanismo proposto neste trabalho para formação de macromoléculas resultantes da reação de enxertia de ácido itacônico em PE.

A formação deste material reticulado ou de altíssimo peso molecular foi percebido pela presença de micro géis durante a tentativa de solubilização para

análise de GPC, em que não foi possível injetar a amostra PEAD 1,1% de Alt. Somente a amostra PEAD com 0,9% Alt incorporado pode ser injetada no equipamento (Figura 71). Na curva de DPM foi possível detectar um aumento do peso molecular após a adição do ácido e do peróxido.



**Figura 81:** Curva de distribuição de peso molecular para amostras de PEAD grafitizadas em câmara de mistura.

Além da própria ação do peróxido que ocasiona um aumento do peso molecular em polietileno por meio de reações de reticulação, a adição do ácido pode ocasionar reações de recombinação onde o ácido ou anidrido atua como uma ponte ligando dois macros radicais de polietileno.

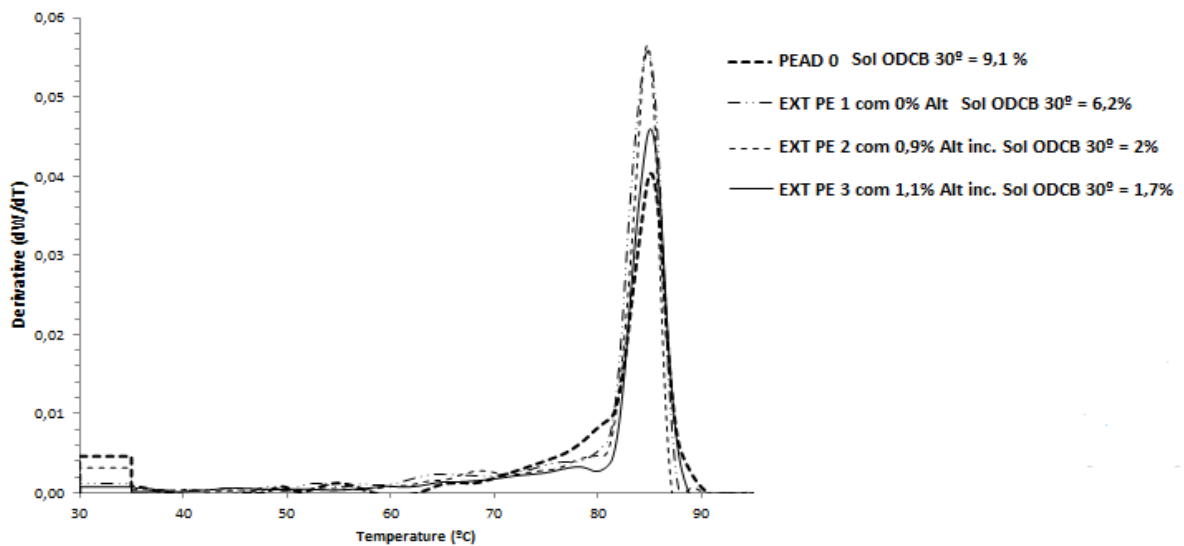
Com base nos resultados de GPC comparando as amostras PEAD puro e a amostra PEAD com 0,5% de peróxido, vemos que esta já provoca alteração na distribuição de peso molecular, indicando que a formação de radical macromolecular ocorre a partir da adição do peróxido.

### **5.6.1.2 Análise da distribuição de composição química (DCQ) realizada por CRYSTAF em amostras de polietileno de alta densidade graftizadas em extrusora.**

Sabe-se que as curvas de distribuição química obtidas por CRYSTAF expressam a distribuição de estéreos regularidades destes polímeros e, portanto sua distribuição de composição química. Valores de cristalização em solução mais elevados representam cristalinidade mais elevada. A área retangular entre 25-30°C, na figura 72, representa a fração de material que permanece solúvel, muito provavelmente, frações de material amorfo ou frações de baixíssimo peso molecular.

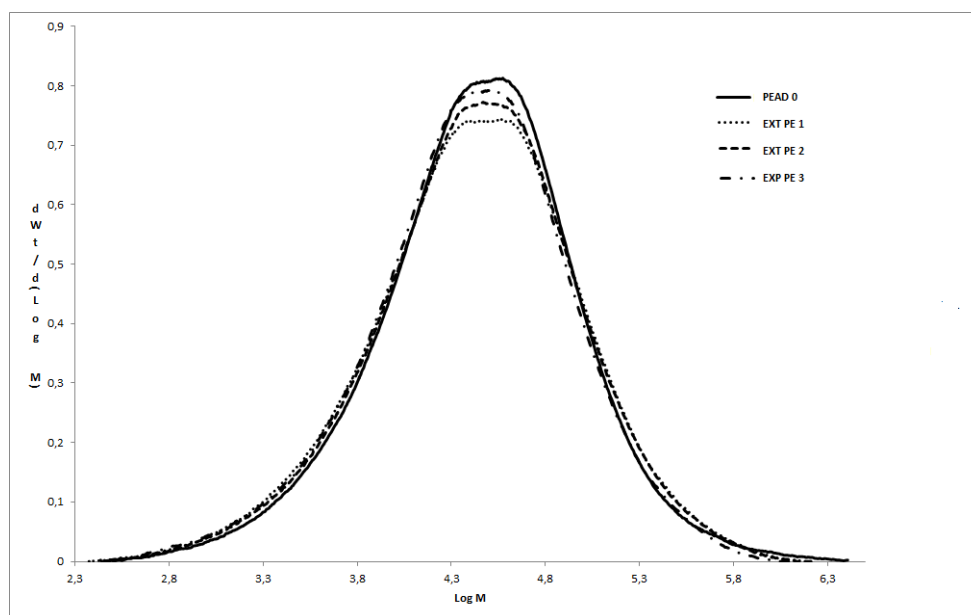
A reação de enxertia de ácido itacônico ao polietileno de alta densidade via extrusão reativa, provoca um leve estreitamento do pico nas amostras enxertadas e uma redução no percentual de material amorfo (fig. 72). A literatura indica que a cristalinidade é afetada pelo tamanho do cristal e pelas interações entre as cadeias, neste caso a adição do ácido provoca uma maior interação entre a fração amorfa e a fração cristalina do material, fazendo com que parte da fração amorfa tenha uma maior compatibilidade com a fração cristalina, sendo aderida à mesma e com isto cristalizando na mesma faixa de temperatura.

Este efeito da interação entre a fração amorfa com a fase cristalina, também já foi verificado por Yasdani<sup>59</sup> em estudos de EPR com PEAD, onde foi visto que a incorporação do ácido ao polímero faz com que o mesmo atue como compatibilizante favorecendo a interação entre as duas fases.



**Figura 82:** DCQ obtida por CRYSTAF em amostras PEAD puro e após a adição de 0,5% de peróxido e ácido itacônico em extrusora.

A análise de DPM (figura 73 e Tabela 13) destas amostras enxertadas com ácido via extrusão reativa, apresentaram uma leve tendência de redução do peso molecular nas condições testadas. Mesmo que a adição do peróxido e o ácido gerem reações de acoplamento e aumento da macromolécula, gerando cadeias de alto peso molecular, o processo por extrusão reativa em extrusora de dupla rosca, provoca um maior cisalhamento do material, evitando assim a formação de cadeias de elevado peso molecular.



**Figura 83:** Curva de distribuição de peso molecular para amostras de PEAD grafitizadas em extrusora dupla rosca.

**Tabela 13:** Avaliação peso molecular em amostra de PEAD graftizadas em extrusora

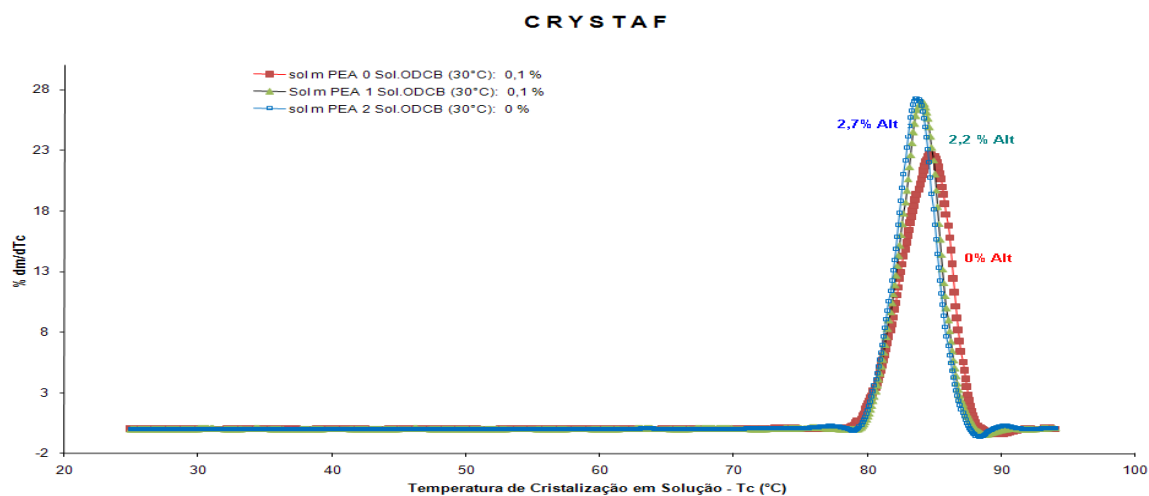
	<b>Teor ácido incorp. (%)</b>	<b>Mn (Dalton)</b>	<b>Mw (Dalton)</b>	<b>Mz (Dalton)</b>	<b>PD</b>
<b>PEAD 0</b>	0,0	13.631	52.133	223.096	3,82
<b>EXT PE 1</b>		12.405	51.855	173.549	4,18
<b>EXT PE 2</b>		12.814	51.329	167.643	4,01
<b>EXT PE 3</b>		12.227	46.932	139.688	3,84

### **5.6.1.3 Análise da distribuição de composição química (DCQ) realizada por CRYSTAF em amostras de polietileno de alta densidade graftizadas em solução.**

Em amostras graftizadas em solução usando xileno e caracterizadas por CRYSTAF (figura 74), o comportamento também foi semelhante ao que acontece nos demais processos, onde foi detectado também um estreitamento do pico com a adição do peróxido e do ácido. As amostras enxertadas apresentaram um decaimento na temperatura inicial de cristalização, que diminui de 89°C da amostra de PEAD puro, para 87°C nas amostras graftizadas. Avaliando o percentual mássico das frações que cristalizam durante o resfriamento, as amostras Sol PEA 1 (2,2%Alt) e Sol PEA 2 (2,7%Alt) possuem 100% do seu percentual mássico cristalizando entre as temperaturas de 79 e 87°C, se comparado à amostra Sol PEA 0 (0%Alt) nesta mesma faixa de temperatura, este percentual é de 88%. É de conhecimento que a inserção de ramificações (efeito comonômero) à cadeia polimérica, desloca o perfil de distribuição da composição química (DCQ) determinado por CRYSTAF para temperaturas mais baixas.<sup>62</sup>

Os perfis de DCQ das amostras enxertadas em solução, também indicaram a formação de ramificações que são originadas pela formação de macro radicais que interagem com a cadeia polimérica. A maior interação entre as cadeias por pontes de hidrogênio, também pode ser comprovada pela redução do percentual de material solúvel, que mesmo presente em pequena quantidade, decai após a adição do ácido, e também pelo fato que mesmo com a redução da temperatura

inicial de cristalização, a temperatura final se manteve constante, indicando uma forte interação entre as moléculas.



**Figura 84:** Perfil CRYSTAF para amostras de PEAD graftizadas em solução.

A presença de ramificações pode ser comprovada pela redução da temperatura de fusão, cristalização e também pela redução da cristalinidade (tabela 14) que decaiu de 70% para 63% com uma maior incorporação de ácido. Os dados de GPC (tabela 14) também indicam tendência à redução de peso molecular durante o processo em solução com a adição do ácido. Este comportamento é diferente do percebido pelo processo em fase fundida via câmara de mistura em que o peso molecular aumentava, indicando que de certa forma a presença de solvente reduz as reações paralelas de acoplamento entre os macros radicais, este fato se evidencia pela ausência de material reticulado nos processos de enxertia em solução.

**Tabela 14:** Resultados GPC e DSC para amostras de PEAD graftizadas em solução.

Amostra	% Ait incorp.	Mn (Dalton)	Mw (Dalton)	Mz (Dalton)	Mw/Mn	Tm (°C)	Tc (°C)	Xc %
Sol PEA0	0	14.000	52.000	223.000	3,82	135	118	70
Sol PEA1	2,2	14.000	46.000	184.000	3,30	134	116	66
Sol PEA2	2,7	12.000	49.000	194.000	4,03	133	116	63

Os dados de DSC também indicam uma mudança estrutural a partir da adição do ácido. Observa-se uma redução no ponto de fusão, na temperatura de



cristalização e no percentual de cristalinidade do material que podem ser devidos a possíveis ramificações enxertadas na cadeia principal, originadas dos radicais formados pela ação do peróxido.

#### 5.6.1.4 Fracionamento preparativo por peso molecular

De modo a avaliar a incorporação do ácido na micro estrutura do material foi realizado o fracionamento preparativo, em amostras de PEAD graftizado em extrusora (tabela 15 e tabela 16), por meio de gradiente de solvente – não solvente, realizando assim a separação das cadeias por diferente peso molecular, Para verificar se o fracionamento foi efetivo, cada fração recolhida do material foi caracterizada por GPC e também por FTIR para avaliar o teor de ácido em cada fração.

Os resultados de GPC demonstram que o peso molecular aumenta em ordem crescente, assim como esperado, e também o estreitamento da DPM nas frações, indicando o perfeito fracionamento do material nas condições estabelecidas.

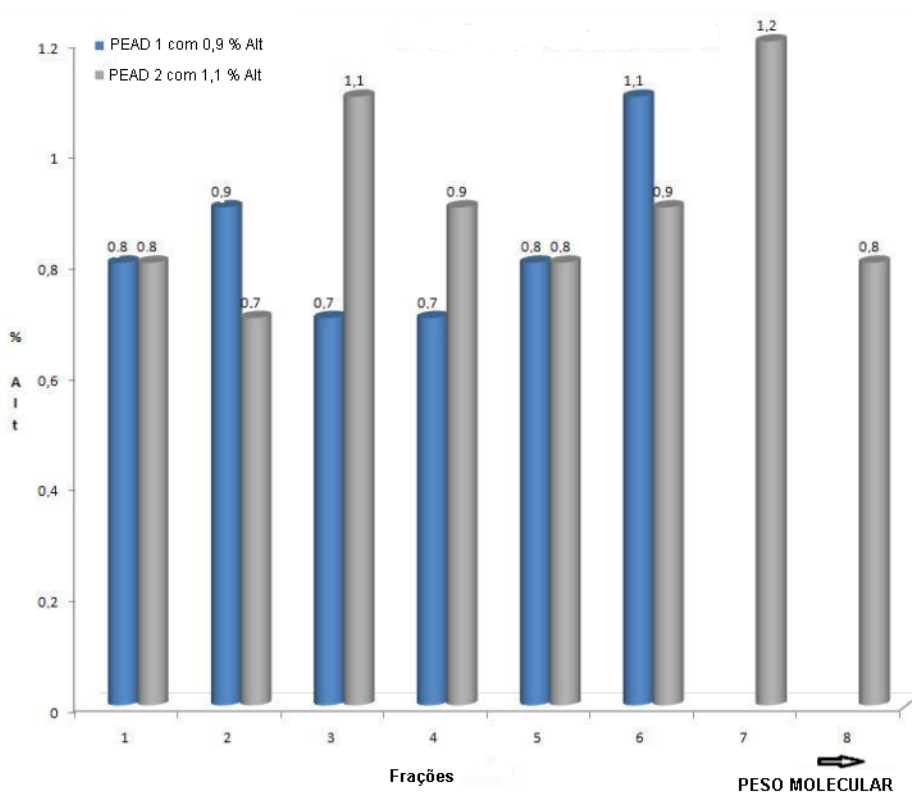
**Tabela 15:** Resultado de GPC nas frações de PEAD com 0,9% Alt

	<b>Mn (Dalton)</b>	<b>Mw (Dalton)</b>	<b>DPM</b>
PEAD 0,9% Alt	11.000	51.000	4,64
Fração 1	3.000	12.000	4,00
Fração 2	8.000	23.000	2,88
Fração 3	12.000	38.000	3,17
Fração 4	13.000	43.000	3,31
Fração 5	19.000	50.000	2,63
Fração 6	27.000	57.000	2,11

**Tabela 16:** Resultado de GPC nas frações de PEAD com 1,1% Alt

	<b>Mn (Dalton)</b>	<b>Mw (Dalton)</b>	<b>DPM</b>
PEAD 1,1% Alt	13.000	60.000	4,62
Fração 1	4.000	40.000	10,00
Fração 2	7.000	51.000	7,29
Fração 3	17.000	55.000	3,24
Fração 4	22.000	64.000	2,91
Fração 5	35.000	82.000	2,34
Fração 6	36.000	88.000	2,44
Fração 7	43.000	95.000	2,21
Fração 8	35.000	97.000	2,77

A figura 75 mostra o percentual de ácido quantificado em cada fração, onde foi detectado que o ácido tem a tendência a incorporar de forma homogênea ao longo das cadeias, independente da faixa de peso molecular.



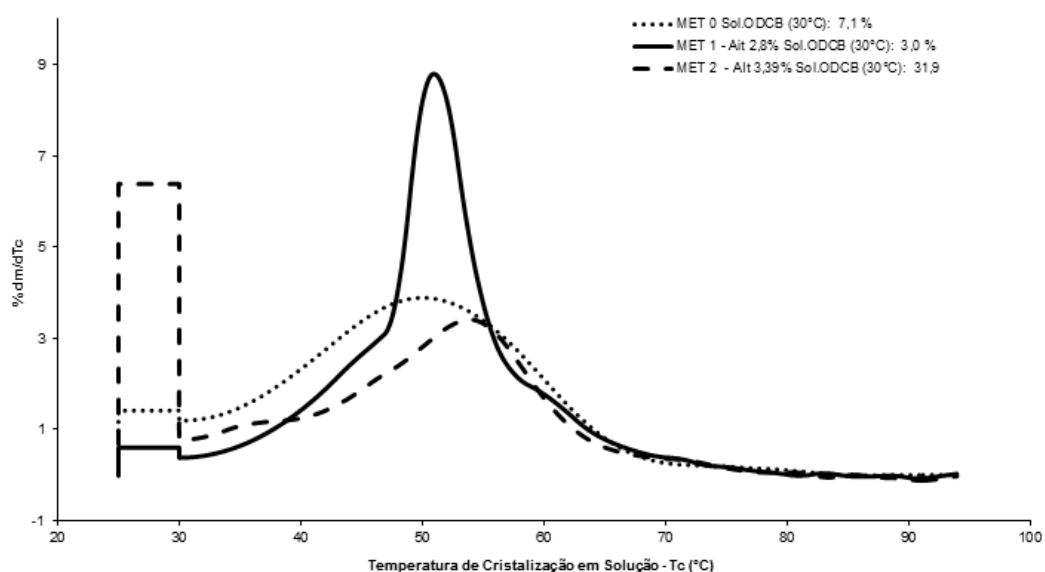
**Figura 85:** Gráfico de distribuição de percentual mássico de cada fração obtida por p-TREF e seu respectivo percentual de ácido incorporado

## 5.6.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade

### 5.6.2.1 Análise de CRYSTAF das amostras de PELBD.

As amostras de polietileno linear oriundas da planta industrial produzidas com catalisador ZN e com catalisador metaloceno, graftizadas em extrusora, foram submetidas ao fracionamento por cristalização no CRYSTAF. A área entre 25 e 30°C (Figura 76) corresponde ao teor de material solúvel. A amostra MET 0 apresentou um perfil largo típico de polietileno linear de baixa densidade sintetizado com catalisador metaloceno e um teor de material solúvel em 30°C de 7,1%. Com a adição do ácido itacônico (amostra MET 1, Alt 2,8%), ocorre um estreitamento do pico, um aumento de material modificado que cristaliza entre 48 - 55°C, e também uma redução no teor de material solúvel em 30°C que cai para 3,0 %. Esta redução do material solúvel pode ser provocada pela maior interação entre fases amorfa e cristalina, como já comentado para amostras de PEAD. Para a amostra MET 2 (Alt 3,4%) também é possível notar um estreitamento do pico, embora não tão acentuado como na MET 1. Para esta amostra ocorreu um aumento considerável no teor de material solúvel em 30°C que foi para 31,9%. Este valor elevado pode estar associado ao fato de que amostra não foi completamente solúvel o que pode ser a uma causa de erro na análise CRYSTAF. A presença de material insolúvel foi detectada durante a preparação das soluções para análise de GPC, onde amostra MET 2 não solubilizou completamente, não sendo possível fazer a análise de GPC (tabela 17). Estes micros géis são frações de altíssimo peso ou de material reticulado formado durante o processo de extrusão, pela presença do peróxido e do ácido.

Para estas amostras testadas o ponto inicial da cristalização ocorreu sempre na mesma temperatura, em aproximadamente 73°C.



**Figura 86:** DCQ para PELBD com catalisador metalloceno obtida por CRYSTAF

A análise de GPC da amostra MET 1 com 2,8 % Alt (tabela 17), mostrou um aumento de aproximadamente 100 % no valor de Mw, que aumenta de 54.000 para 120.000 dalton). Já o valor de Mz aumenta de 80.000 para 300.000 Dalton. Este aumento de peso molecular ocorre devido às reações de acoplamento formadas pela presença do ácido, provocando a reticulação do material.

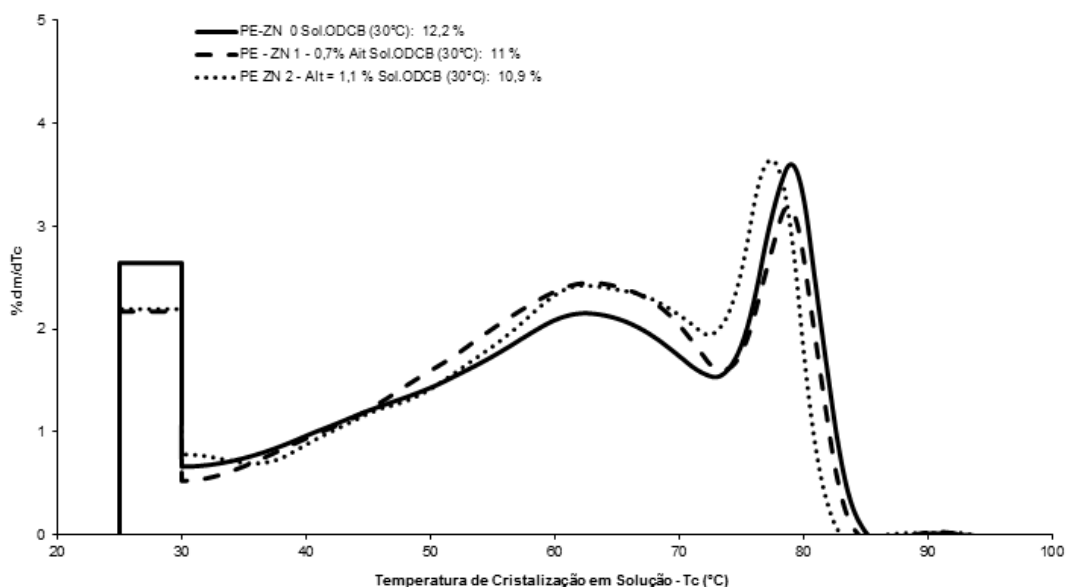
**Tabela 17:** Avaliação do peso molecular em amostras de PELBD metalloceno graftizadas em extrusora.

	<b>Mn (Dalton)</b>	<b>Mw (Dalton)</b>	<b>Mz (Dalton)</b>	<b>PD</b>
<b>MET 0</b>	32.000	54.000	80.000	1,69
<b>MET 1</b>	42.000	120.000	300.000	2,86
<b>MET 2</b>	NA	NA	NA	NA

NA: Não analisado

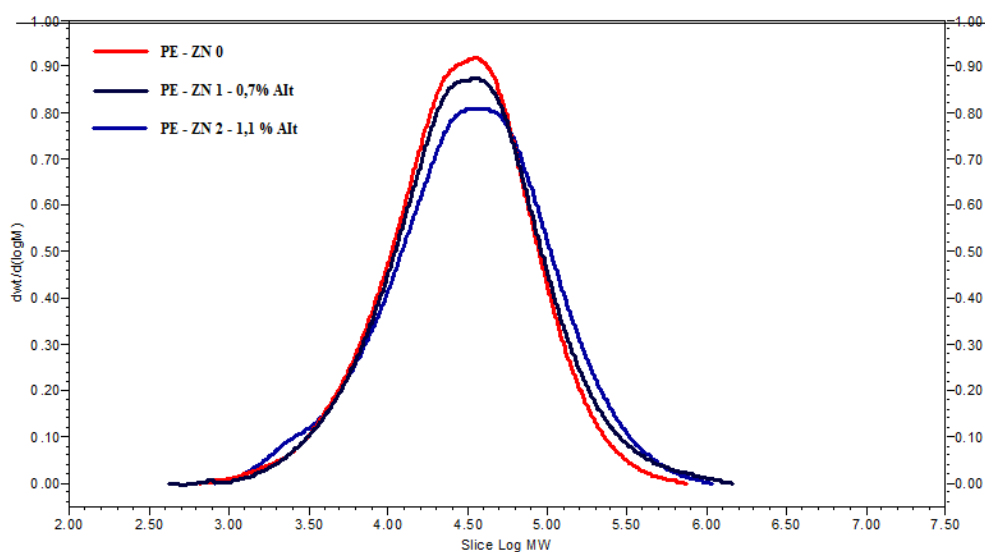
Para as amostras oriundas do polietileno linear de baixa densidade produzido em planta industrial com catalisador Ziegler Natta o efeito sobre a cristalização não foi tão acentuado. A figura 77 mostra uma redução no teor de material solúvel a 30°C de 12,2% para 10,9% com o aumento da incorporação de

ácido e uma leve redução do início da cristalização de aproximadamente 85°C para 82°C.



**Figura 87:** DCQ para PELBD com catalisador Ziegler obtida por CRYSTAF

A análise de distribuição de peso molecular por GPC para amostras de PELBD com catalisador Ziegler-Natta mostrou que, após a reação de enxertia, ocorre um aumento do peso molecular e da polidispersão. A figura 78 e tabela 18 indicam um pequeno aumento nos valores de  $M_n$  e um aumento considerável para  $M_w$  e  $M_z$ . De maneira geral o processo de enxertia parece ter influência sobre o peso molecular.



**Figura 88:** Curva DPM amostra de PELBD sintetizado catalisador Ziegler-Natta

**Tabela 18:** Avaliação peso molecular em amostra de PELBD Ziegler Natta graftizadas em extrusora

	<b>Alt incorp. (%)</b>	<b>Mn (Dalton)</b>	<b>Mw (Dalton)</b>	<b>Mz (Dalton)</b>	<b>PD (Dalton)</b>
<b>PE - ZN 0</b>	0	16.000	46.000	110.000	2,88
<b>PE - ZN 1</b>	0,7	17.000	57.000	193.000	3,35
<b>PE - ZN 2</b>	1,1	17.000	60.000	170.000	3,53

### 5.6.2.2 Avaliação estrutural por fracionamento preparativo por cristalização (p-TREF) em amostras de PELBD sintetizadas com catalisador Ziegler Natta

Com o objetivo de avaliar a incorporação de ácido conforme a cristalinidade da amostra foi realizado um fracionamento preparativo (p-TREF), onde com base no perfil CRYSTAF da amostra pura realizou-se a coleta das frações. Estas amostras foram então caracterizadas por DSC, GPC e quantificadas por FTIR.

Os resultados estão de acordo com o esperado, pois à medida que aumenta a temperatura de eluição, aumenta a  $T_m$ ,  $T_c$  e a cristalinidade.

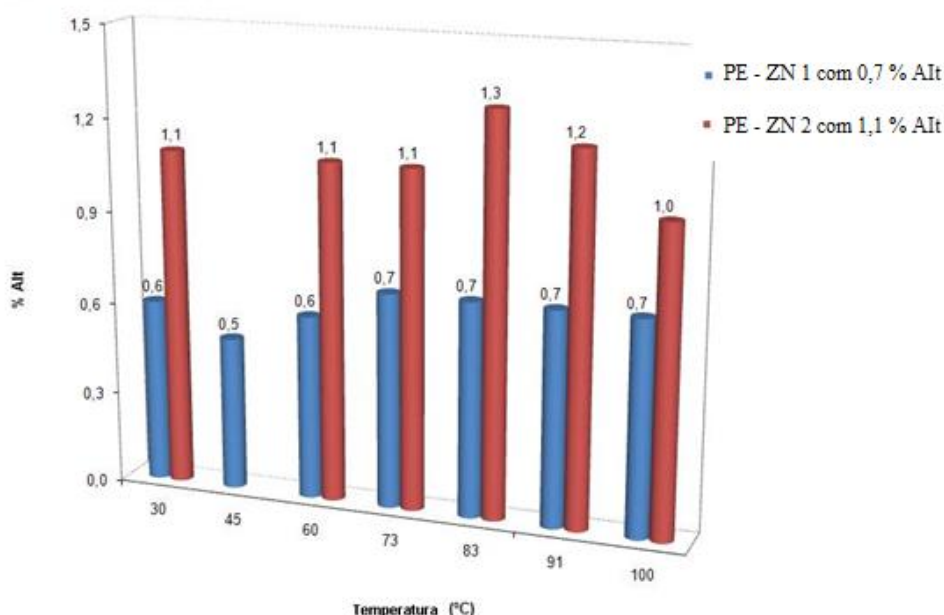
**Tabela 19:** Avaliação DSC nas frações obtidas no p-TREF

	Fração	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)
PE-ZN 0	Fração 30°C	45°C / 81°C	80°C / 95°C	20% / 7%
	Fração 45°C	50°C / 88°C	91°C / 102°C	30% / 8%
	Fração 60°C	54°C / 91°C	103°C	44%
	Fração 73°C	61°C / 97°C	111°C	49 7%
	Fração 83°C	70°C / 111°C	124°C	63 7%
	Fração 91°C	67°C / 104°C	118°C	56%
	Fração 100°C	74°C / 113°C	128°C	67%
	Fração 130°C	72°C / 112°C	126°C	64%
PE-ZN 1	Fração 30°C	56°C / 86°C / 94°C	93°C / 108°C	27% / 12%
	Fração 45°C	53°C / 84°C / 94°C	92°C / 108°C	31% / 11%
	Fração 60°C	56°C / 96°C	101°C / 109°C	30% / 17%
	Fração 73°C	62°C / 100°C	112°C	50%
	Fração 83°C	66°C / 106°C	119°C	56%
	Fração 91°C	71°C / 111°C	123°C	65%
	Fração 100°C	72°C / 113°C	126°C	60%
	Fração 130°C	X	X	X
PE-ZN 2	Fração 30°C	55°C / 96°C	98°C / 110°C	26% / 17%
	Fração 45°C	X	X	X
	Fração 60°C	57°C / 97°C	110°C	46%
	Fração 73°C	62°C / 100°C	114°C	50%
	Fração 83°C	67°C / 106°C	120°C	55%
	Fração 91°C	71°C / 111°C	125°C	61%
	Fração 100°C	72°C / 112°C	125°C	59%
	Fração 130°C	X	X	X

X: Algumas frações não teve massa suficiente para análise

Como pode ser visto (figura. 79) pelos resultados de Alt incorporado nas frações obtidas, os resultados demonstram que esta ocorre de modo homogêneo em todo o polímero. Este comportamento é diferente do que se esperava, pois era

esperado que à medida que aumentasse a temperatura de eluição ocorresse uma redução do teor de ácido em cada fração e que o mesmo deveria estar mais concentrado nas frações que eluíram em uma temperatura mais baixa.



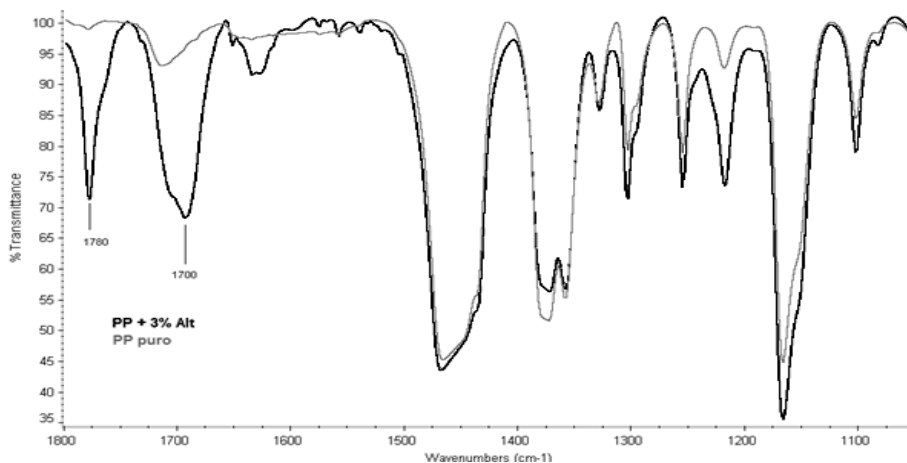
**Figura 89:** Resultados obtidos nas frações oriundas do P-TREF para amostras PELBD com catalisador Ziegler-Natta.

### 5.6.3 Avaliação do processo de grafting em amostras de polipropileno.

O processo de grafting em polipropileno se mostrou de mais difícil obtenção devido à baixa incorporação do ácido nas condições testadas. Em geral as reações de graftização são muito rápidas<sup>89</sup> e dependem muito da dispersão do peróxido na fase fundida. Para o polipropileno o processo de degradação é mais rápido se comparado à reação de graftização. Esta degradação ocorre pelo mecanismo de cisão beta, induzido pelo peróxido utilizado como iniciador radicalar<sup>90,91</sup> e pelas condições de processamento, como temperatura e pressão a qual o polímero é submetido, como pode ser visto pelas curvas de DPM.

Em análise de FTIR das amostras de polipropileno (Figura 80) é possível perceber as bandas características da reação de enxerto com ácido itacônico, sendo também detectadas as bandas de ácido  $1700\text{ cm}^{-1}$  e anidrido  $1780\text{ cm}^{-1}$ .





**Figura 90:** Espectro de FTIR de uma amostra de polipropileno enxertada com 3 % Alt na alimentação.

A quantificação do percentual de ácido incorporado foi realizada do mesmo modo utilizado com as amostras de polietileno, onde padrões com concentrações conhecidas de ácido itacônico foram sintetizados em processo em solução. Foram utilizadas os seguintes grades comerciais de polipropileno da Braskem: homopolímero, copolímero random propileno-eteno ou copolímero heterofásico (ou belnda de reator) de propileno-eteno conforme especificações abaixo.

PP homo: MFI=1,6g/10min; densidade=0,905g/cm<sup>3</sup>

PP random: MFI=1,8g/10min; densidade=0,902g/cm<sup>3</sup>; teor de eteno 3,3%

PP heterofásico: MFI=0,84/10min; densidade=0,895g/cm<sup>3</sup>; teor de eteno 9%

Como parte deste trabalho é relativo a um projeto em desenvolvimento na Braskem, os dados relativos a condições de processamento, não serão abordados. Nesta etapa do trabalho, foram avaliados os seguintes parâmetros: a influência do ácido nas propriedades estruturais da resina, a sua distribuição ao longo das cadeias, a sua preferência de incorporação conforme a isotaticidade do polipropileno e o seu comportamento em blendas de polipropileno/polietileno.

Para isto foram selecionadas 8 amostras de polipropileno obtidas por extrusão reativa usando 0,5% de peróxido como iniciador, conforme a tabela 20.

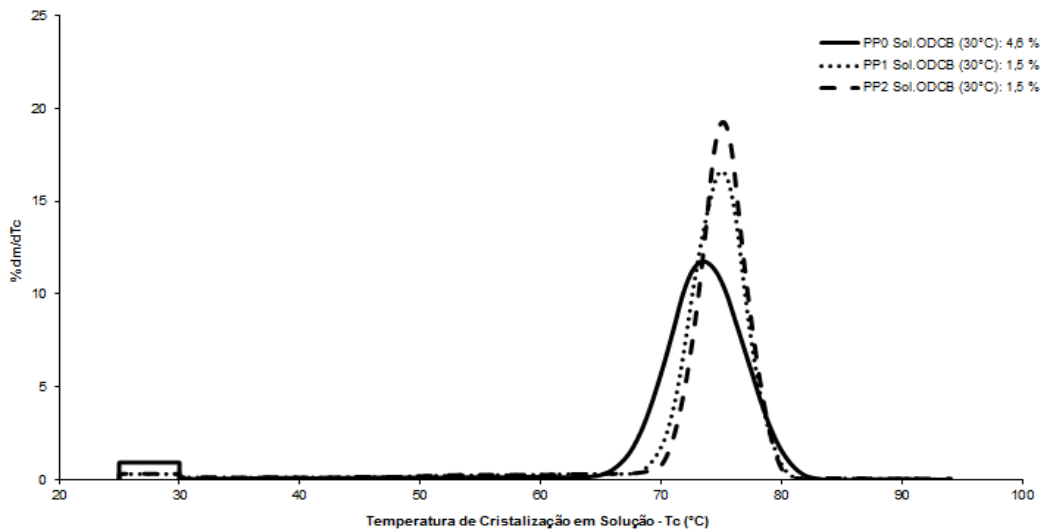
**Tabela 20:** Amostras de polipropileno selecionadas para caracterização

<b>Amostra</b>	<b>% Alt dosado</b>	<b>Composição</b>	<b>% Alt incor.</b>
PP 0	0	Homo	0
PP 1	2	Homo	0,3
PP 2	3	Homo	0,4
PR 0	0	Random	0
PR 1	3	Random	0,4
CP 0	0	Heco	0
CP 1	3	Heco	0,4
CP 2	3	Heco	0,6
PP50+PE50	0	Blenda	0
PP50+PE50	3	Blenda	1,4

### **5.6.3.1 Caracterização estrutural das amostras de polipropileno Homopolímero.**

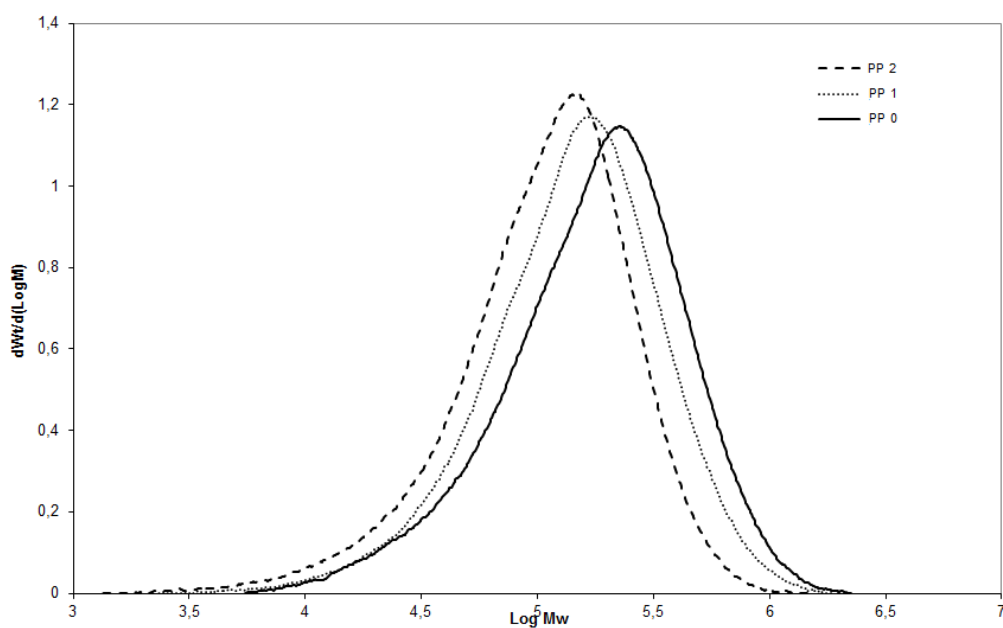
Cada uma das resinas de polipropileno homopolímero foi submetida ao fracionamento por cristalização no CRYSTAF (Figura 81).

A área entre 25 e 30°C corresponde ao teor de material solúvel nesta faixa de temperatura. As curvas de DCQ obtidas por CRYSTAF indicam que, mesmo em baixas concentrações, o ácido itacônico provoca alterações no perfil de cristalização do polipropileno. Pode ser visto que ocorre uma redução do percentual de material solúvel a 30°C e um estreitamento do perfil de cristalização, semelhante ao que ocorre com o polietileno. A temperatura inicial de cristalização apresentou uma pequena redução após a adição do ácido, de 82°C para 80,5°C. Já a temperatura final de cristalização aumentou de 63°C para 68°C. Outro ponto a destacar é a redução do teor do material solúvel, que para a matriz de PP homopolímero é de 4,6 % e decai para 1,5 % no material graftizado via extrusão. Esta redução no percentual solúvel é devido a maior interação entre as fases, fazendo com que a cristalização ocorra mais rápido, conforme já comentado anteriormente.



**Figura 91:** DCQ obtida por CRYSTAF para PP 0, PP 1 e PP 2 grafitizados via extrusão

Em todas as amostras de PP ocorre uma redução do peso molecular e um estreitamento da distribuição de peso molecular após o processo de enxertia, como pode ser visto na figura 82. Esta redução de peso molecular não está associada à adição do ácido, mas sim à reação de cisão  $\beta$ , que o processo acarreta no polipropileno.<sup>92</sup> Sendo que as cadeias maiores tem maior probabilidade de quebra, diminuindo a polidispersão.



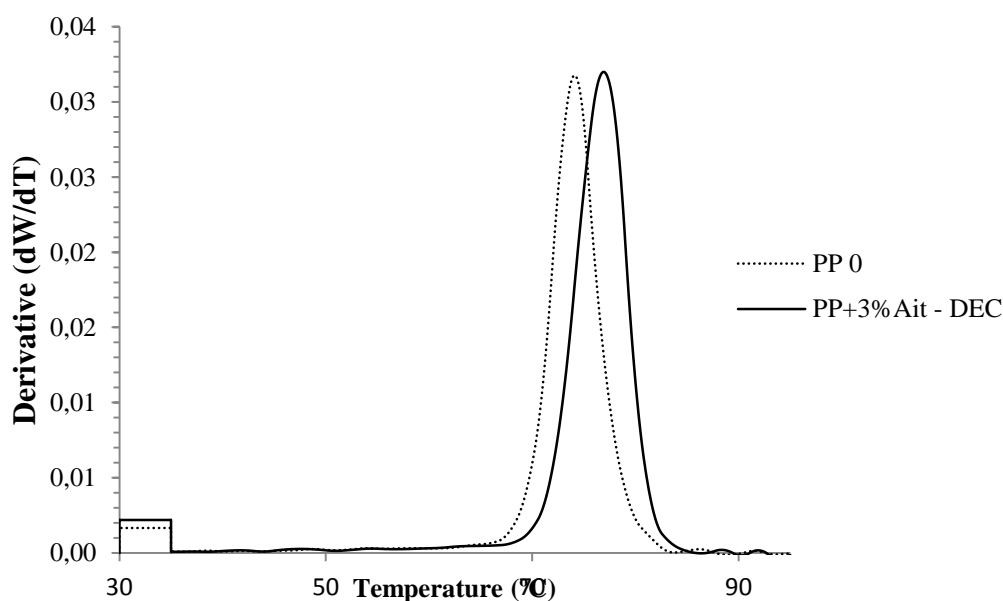
**Figura 92:** Curva de distribuição de peso molecular para o polipropileno homopolímero.

**Tabela 21:** Avaliação do peso molecular em amostra de polipropileno graftizadas em extrusora

	<b>Mn (Dalton)</b>	<b>Mw (Dalton)</b>	<b>Mz (Dalton)</b>	<b>Pd</b>	<b>Tm (°C)</b>	<b>Tc (°C)</b>	<b>Xc (%)</b>
PP 0	98.185	480.000	1.300.225	4,89	165	117	53
PP 1	80.307	330.312	779.157	4,11	163	116	56
PP 2	68.185	248.756	426.913	3,65	161	115	57

Os resultados da análise de DSC indicam a diminuição da temperatura de fusão com a adição do ácido e do peróxido. Isso se deve, provavelmente, aos menores tamanhos de cadeia, cujos cristalitos vão fundir mais facilmente.

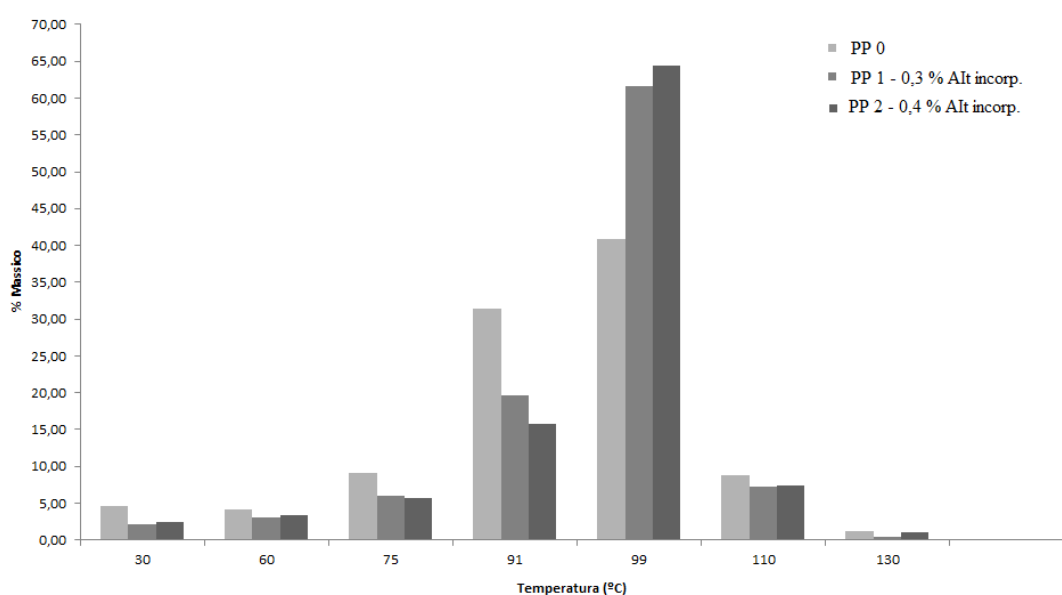
Para a amostra de PP homopolímero graftizado em solução usando decalina como solvente (Figura 83), o comportamento foi semelhante ao processo em extrusão, ocorrendo o deslocamento do perfil de cristalização para uma temperatura mais elevada. Para esta resina o percentual de solúveis em ODCB a 30°C aumentou de 4,2 para 5,1%.



**Figura 93:** DCQ obtida por CRYSTAF para PP 0, PP 3%Ait graftizados em solução com decalina.

Para avaliar a incorporação de acordo com a cristalinidade das amostras de PP foi realizado o fracionamento preparativo das amostras selecionadas.

Para a amostra de polipropileno homopolímero a adição do ácido reduz o percentual mássico nas frações obtidas nas temperaturas de 30, 60, 75, 90, 110 e 130°C e aumenta o percentual de massa na fração a 100°C (figura 84), confirmando o que se observa na análise de CRYSTAF (figura 81) onde a maior fração de amostra cristaliza na mesma faixa temperatura.



**Figura 94:** Perfil de percentual mássico das frações obtidas no p-TREF para amostras de polipropileno homopolímero

A avaliação do percentual de ácido incorporado em cada fração dos polipropilenos apresentou resultados semelhantes ao obtido para os polietilenos, ou seja, a incorporação de ácido ao longo das cadeias de polipropileno ocorre de forma homogênea (tabela 22). Algumas frações tiveram massa insuficiente para analisar.

**Tabela 22:** Avaliação do percentual de ácido incorporado nas frações de PP oriundas do p-TREF.

<b>Fração</b>	<b>PP 1 (%)</b>	<b>PP 2 (%)</b>
Amostra pura	0,3	0,4
Fração 30°C	na	na
Fração 60°C	na	na
Fração 75°C	0,3	0,4
Fração 90°C	0,4	0,4
Fração 100°C	0,3	0,4
Fração 110°C	0,3	0,4
Fração 130°C	na	na

Este efeito de incorporação homogênea ao longo das cadeias pode estar associado ao efeito compatibilizante que o ácido atribui ao polipropileno, ocasionando com que ocorra uma maior interação entre as fases de diferentes isotaticidades, fazendo com que a maioria do material cristalize em uma estreita faixa de temperatura.

O perfil de percentual mássico obtido no p-TREF confirma a tendência de estreitamento da faixa de cristalinidade com a adição do ácido como foi determinado por CRYSTAF. Este mesmo comportamento ocorre com o percentual de material solúvel, referente à fração coletada a 30°C, que teve uma redução em todas as amostras de polipropileno enxertadas com ácido. Este efeito de interação entre a fração amorfa e a fase cristalina, também já foi presenciado por Yasdani<sup>59</sup> em estudos de EPR com PEAD, onde foi visto que a incorporação do ácido atua com um agente nucleante, reduzindo o tamanho do cristal e fazendo com que a cristalização ocorra mais rápido.

### 5.6.3.2 Caracterização estrutural das amostras de polipropileno random.

Para o PP random (PR1) o valor de material solúvel é de 6,6% e decai para 2,6% após a adição do ácido. Também ocorre um estreitamento do perfil de cristalização, onde o maior percentual mássico de amostra cristaliza entre 55 e 70°C. (Figuras 85 e 86).

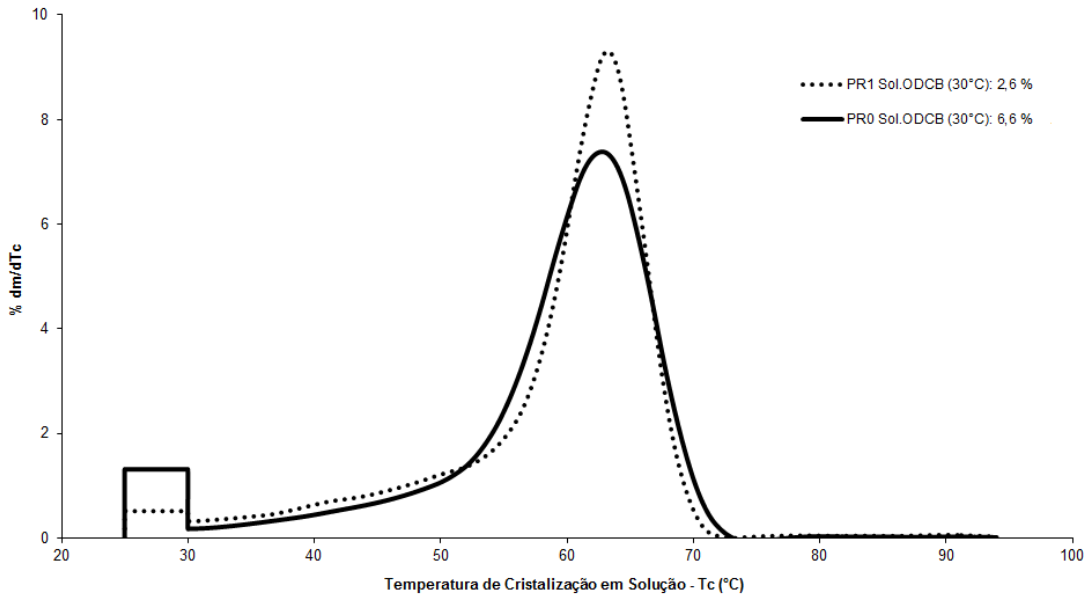


Figura 95: DCQ obtida por CRYSTAF para PR0 e PR1

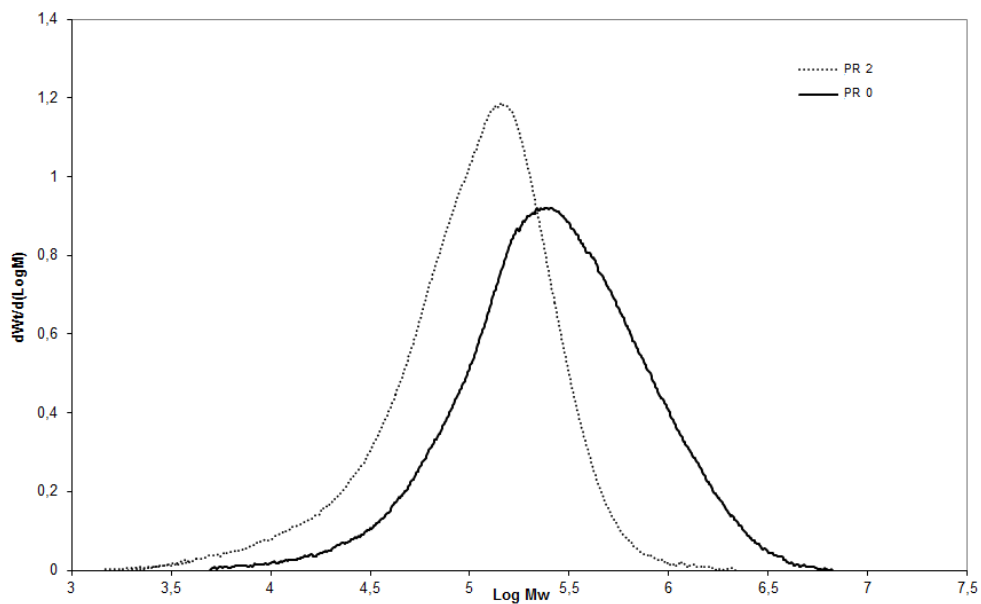


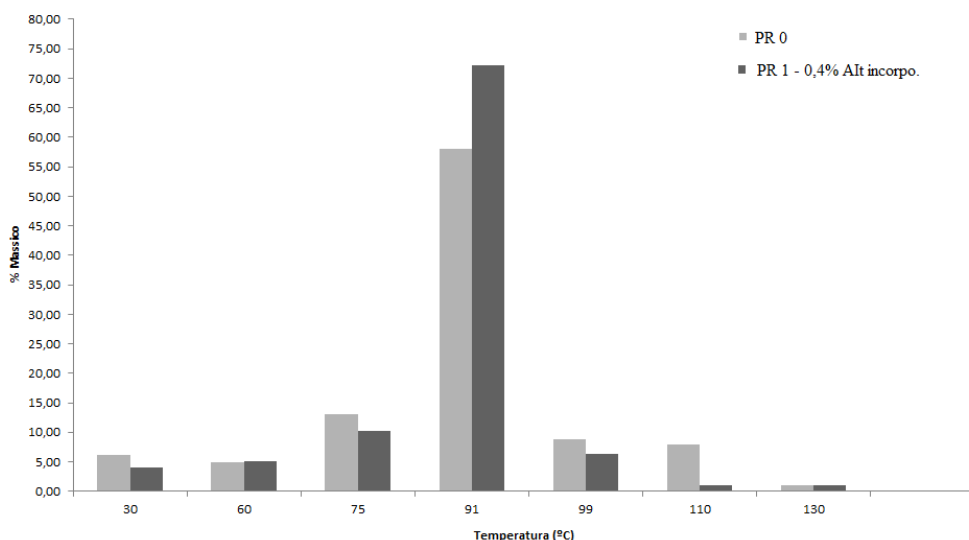
Figura 96: Perfil de DPM para amostras de polipropileno random

Igualmente ao que acontece nos homopolímeros o processo de grafting diminui o peso molecular e provoca um estreitamento da DPM (Tabela 23), devido à degradação do polipropileno durante o processo.

**Tabela 23:** Peso molecular determinado por GPC nas amostras de polipropileno

	<b>Mn (Dalton)</b>	<b>Mw (Dalton)</b>	<b>Mz (Dalton)</b>	<b>Pd</b>
PR 0	84.126	338.172	1.076.906	4,02
PR 1	71.883	147.327	238.000	2,08

O gráfico de percentual mássico das frações obtidas por p-TREF confirma esta tendência de estreitamento do perfil de cristalização, como pode ser observado na figura. 87, onde o maior percentual mássico foi obtido na fração a 90°C.



**Figura 97:** Perfil de percentual mássico das frações obtidas no p-TREF para amostras de polipropileno randômico

Novamente o valor de ácido incorporado nas frações se manteve constante. Nem todas as frações foram possíveis de serem analisadas devido à baixa concentração de massa obtida.

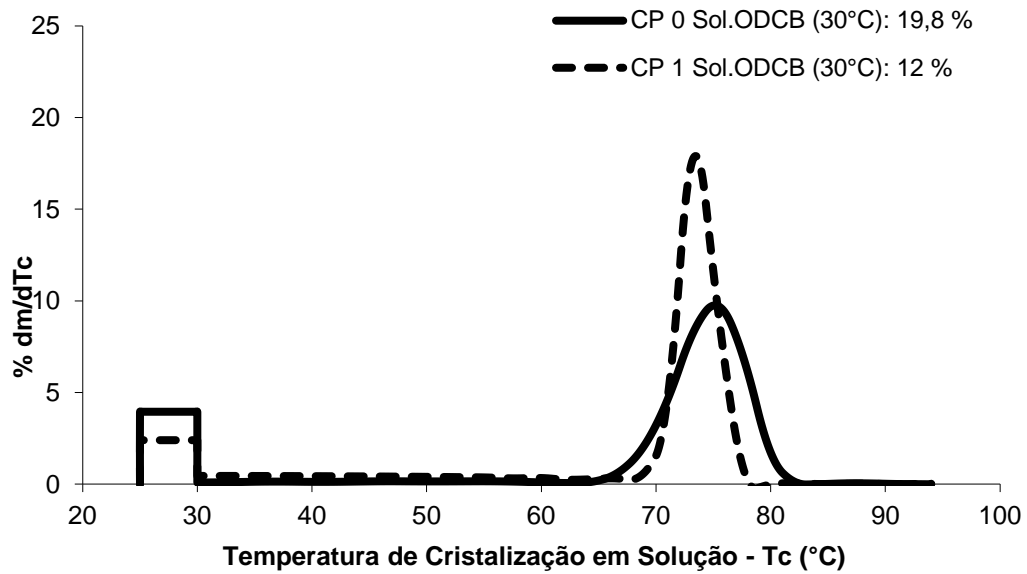


**Tabela 24:** Avaliação do percentual de ácido incorporado nas frações de PP random oriundas do p-TREF.

<b>Fração</b>	<b>PR (%)</b>
Amostra pura	0,4
Fração 30°C	na
Fração 60°C	na
Fração 75°C	0,5
Fração 90°C	0,4
Fração 100°C	0,4
Fração 110°C	na
Fração 130°C	na

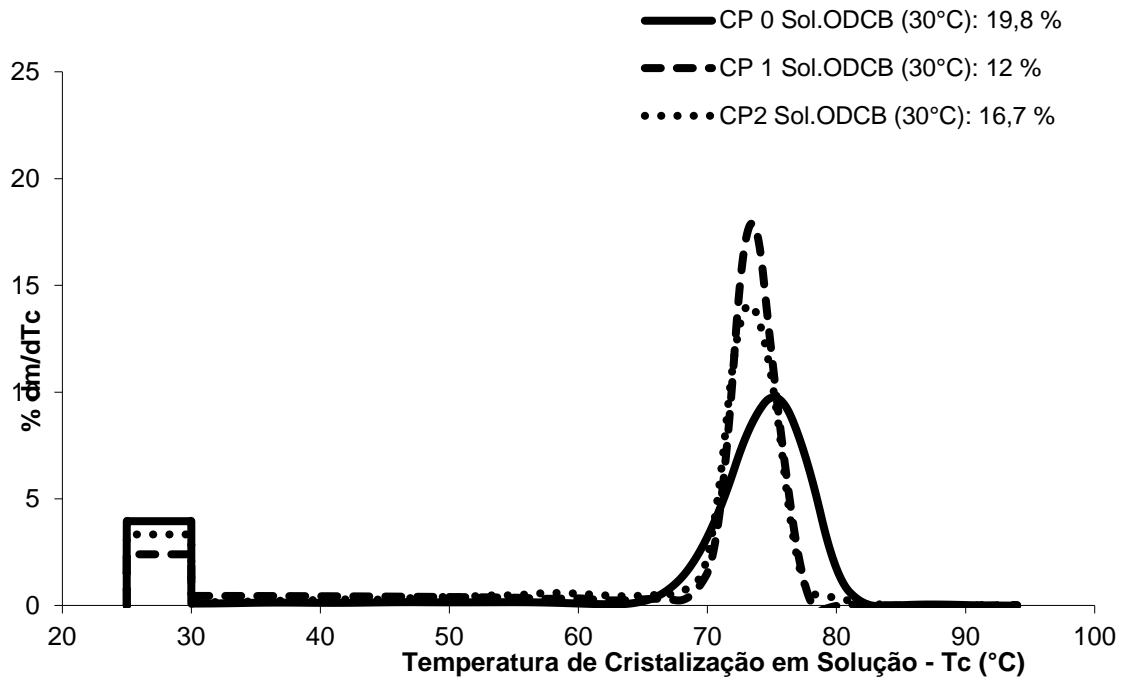
#### **5.6.3.3 Caracterização estrutural das amostras de polipropileno heterofásico.**

As amostras de copolímero heterofásico ou de impacto (EPR) possuem um alto valor de material solúvel, 19,8% para a amostra CP 0 (Figura 88). Após a adição do ácido este valor decai para 12% (amostra CP1 com 0,4% de Alt incorporado). Como já foi assinalado, isto pode estar ocorrendo devido ao fato do ácido estar atuando como agente compatibilizante, onde existem sequências de etileno, maior probabilidade de entrecruzamento, aumentando a interação entre as duas fases amorfa e cristalina.



**Figura 98:** Perfil DCQ obtida por CRYSTAF para amostras de polipropileno heterofásico CP 0 e CP 1

Com a finalidade de aumentar a incorporação de ácido no polímero foi adicionando 10 % de PELBD a amostra CP2. A adição de 10 % de PELBD provocou uma maior incorporação de ácido (CP2 = 0,6% Alt incorporado), manteve a temperatura inicial de cristalização e aumentou o valor de solúveis em relação a amostra CP1, conforme resultados apresentados na tabela 25. Na curva de DCQ (Figura 89) é possível perceber a presença de uma pequena quantidade de material que cristaliza em uma temperatura aproximada de 60°C, relativa à fração de polietileno, que cristaliza no modo CRYSTAF em uma temperatura inferior ao PP.



**Figura 99:** DCQ obtida por CRYSTAF para amostras de polipropileno heterofásico CP0, CP 1 e PC 2

Para o copolímero heterofásico ocorre um aumento considerável no valor do índice de fluidez de 0,85 g/10min. Na resina matriz para 44 g/10min. na amostra PC1, conforme tabela abaixo.

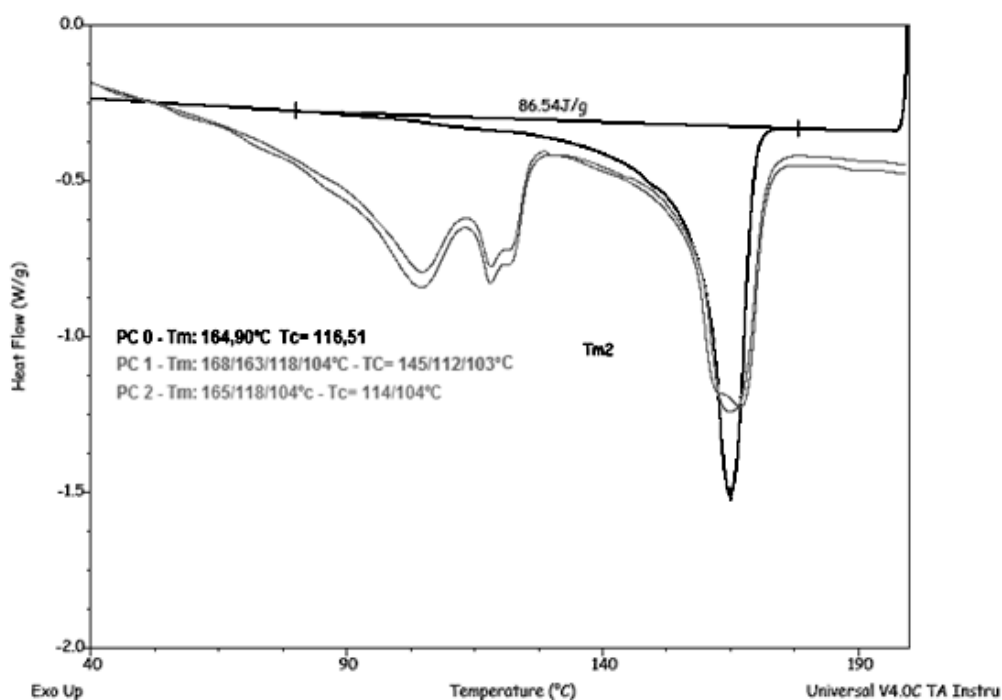
**Tabela 25:** Resumo das condições e resultados obtidos para o PP heterofásico

Amostras	Composição			Análises				
	teor Ait. (%)	% peróxido	PELBD (%)	IF (g/10min)	(%) Ait Incorp	Voláteis (%)	Adesão	Solúveis em Xileno (%)
PC 0	0	0	0	0,85	0	0,10	0	17,62
PC 1	2	0,5	0	44	0,4	0,30	47	12,35
PC 2	2	0,5	10	28	0,6	0,35	48	16,95

A adição de PELBD ao PP heterofásico aumentou de 0,4 % de Ait incorporado, para 0,6 % a incorporação de ácido no polímero, indicando que o ácido tem preferência pela incorporação no polietileno. A adição de polietileno também ocasiona uma redução na degradação do material, tendo em vista que o índice de fluidez ficou em 28 g/10 min na amostra PC 2. O percentual de solúveis

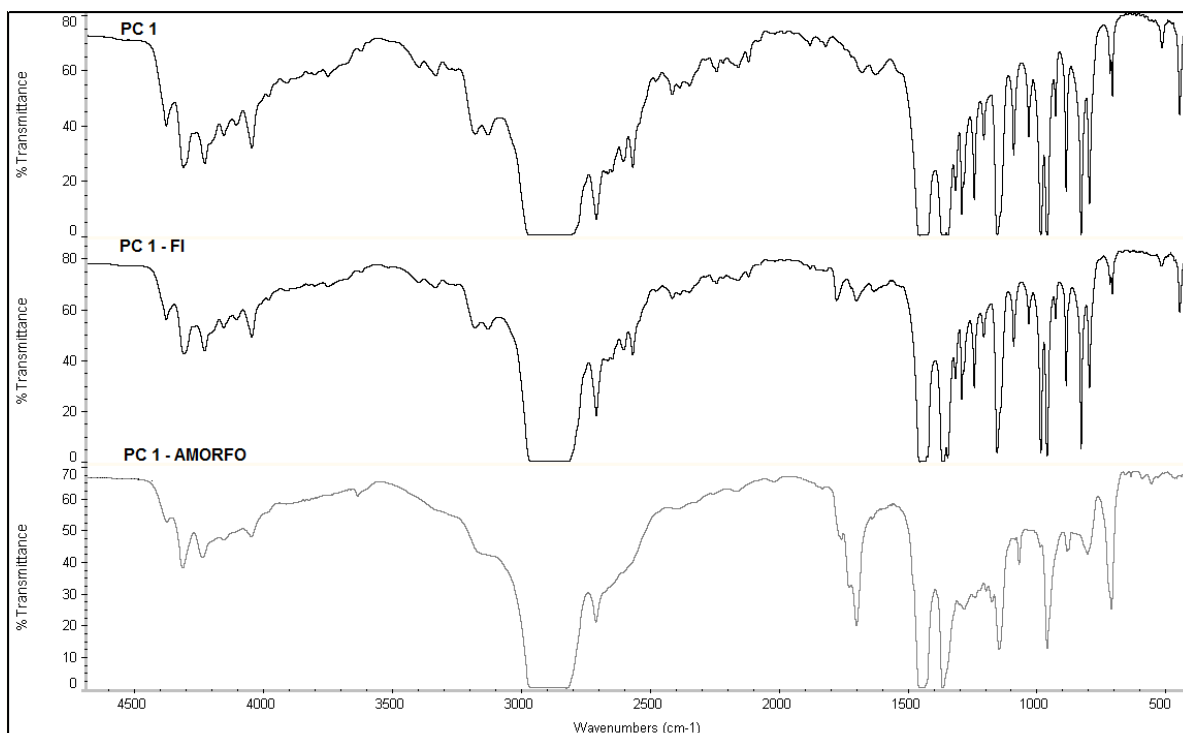
decai com a inserção de ácido (PC1) e aumenta com a adição de PELBD na amostra (PC 2).

Os resultados de DSC evidenciaram o surgimento de diferentes segmentos de cadeias com  $T_m$  e  $T_c$  diferentes após a reação de enxertia, como pode ser visto para os picos em 104 e 118°C, picos estes não existentes na amostra pura (PC 0) (Figura 90).



**Figura 100:** Termograma ponto de fusão para amostras de polipropileno heterofásico

Com a análise de solúveis foi possível separar qualitativamente e quantitativamente as frações de polipropileno amorfo da fase cristalina, sendo estas duas fases analisadas por FTIR para quantificar o teor de ácido em cada fração (Figura 91). O espectro de FTIR indica que as bandas relativas à presença de anidrido estão presentes nas duas fases, cristalina e amorfa.



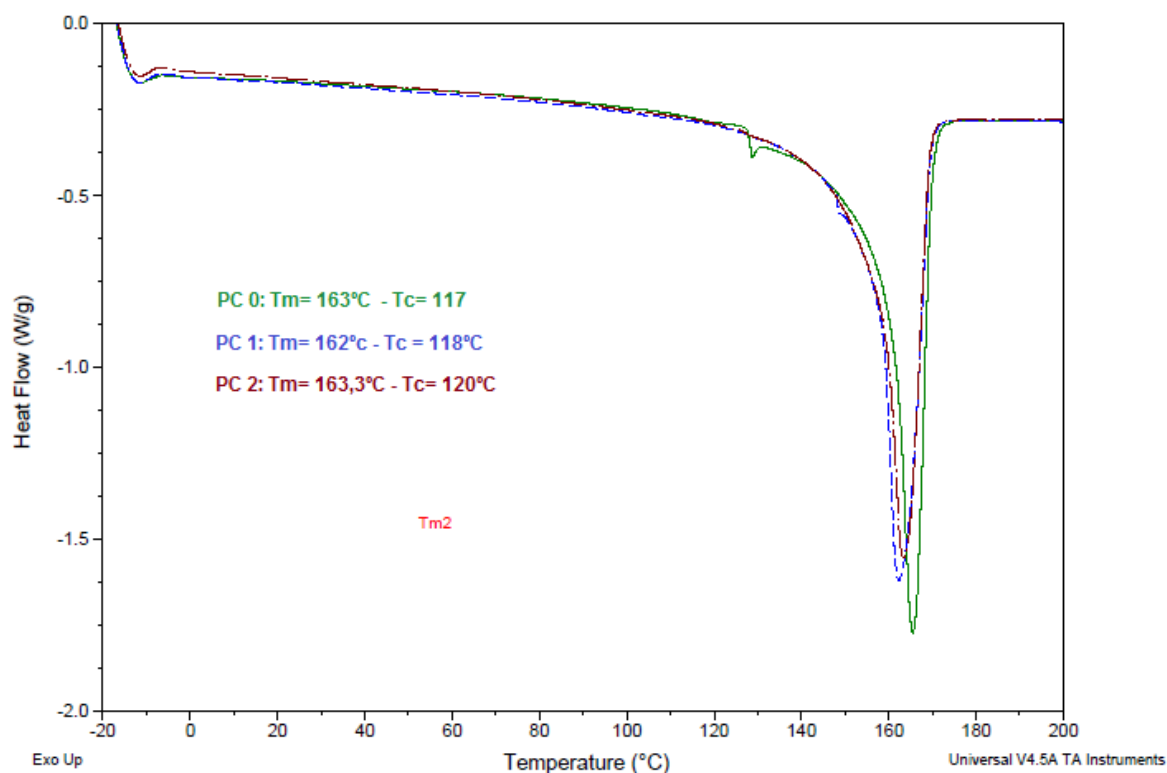
**Figura 101:** Espectro FTIR das frações amorfa e cristalina de polipropileno provenientes da análise de solúveis em xileno.

E com base na análise de FTIR a fração amorfa possui um valor superior de ácido incorporado, como pode ser visto na tabela 26. Isto se explica pela maior presença de sequências de etileno na fração amorfa.

**Tabela 26:** Teor de Alt incorporado em cada fração dos solúveis

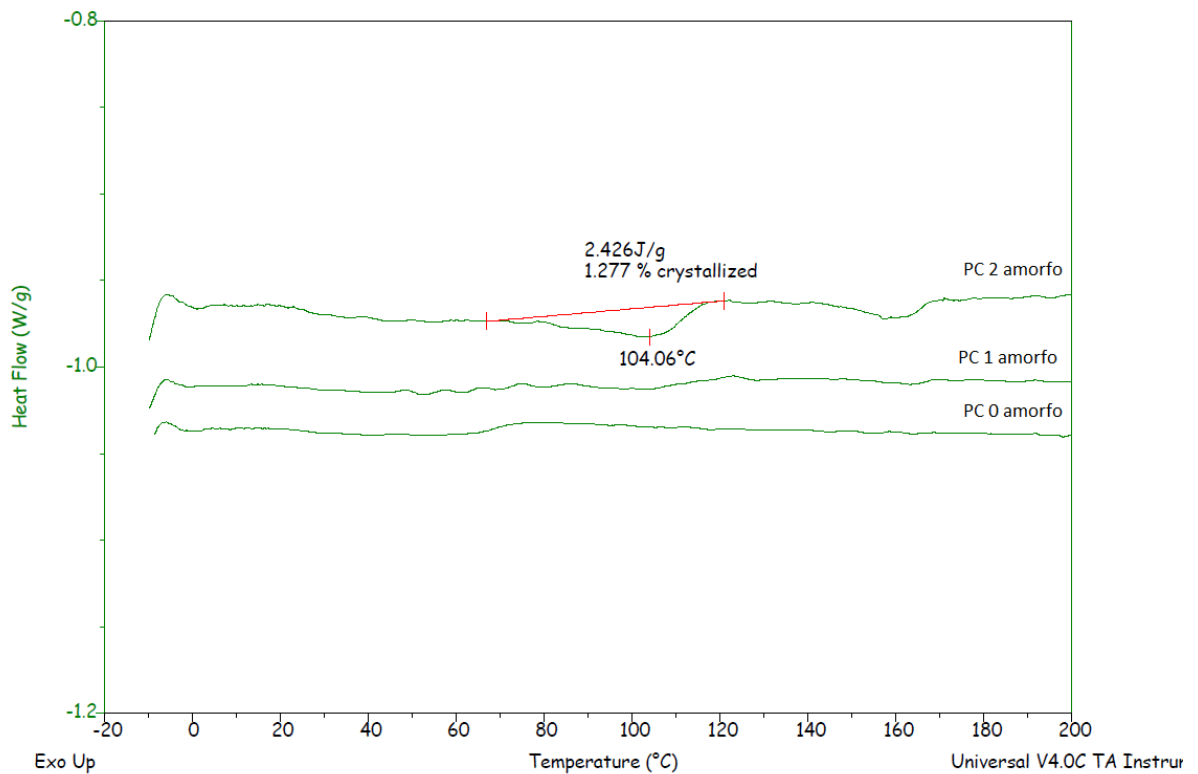
<b>Amostra</b>	<b>Amorfo (%)</b>	<b>Cristalina (%)</b>
CP 1 com 0,4 % Alt incorp.	0,5	0,4
CP 2 com 0,6 % Alt incorp.	0,7	0,6

Na análise de DSC das frações cristalina (figura 92) e amorfa (figura 93) não foi detectada a presença dos picos de fusão intermediários entre 118 e 104°C.



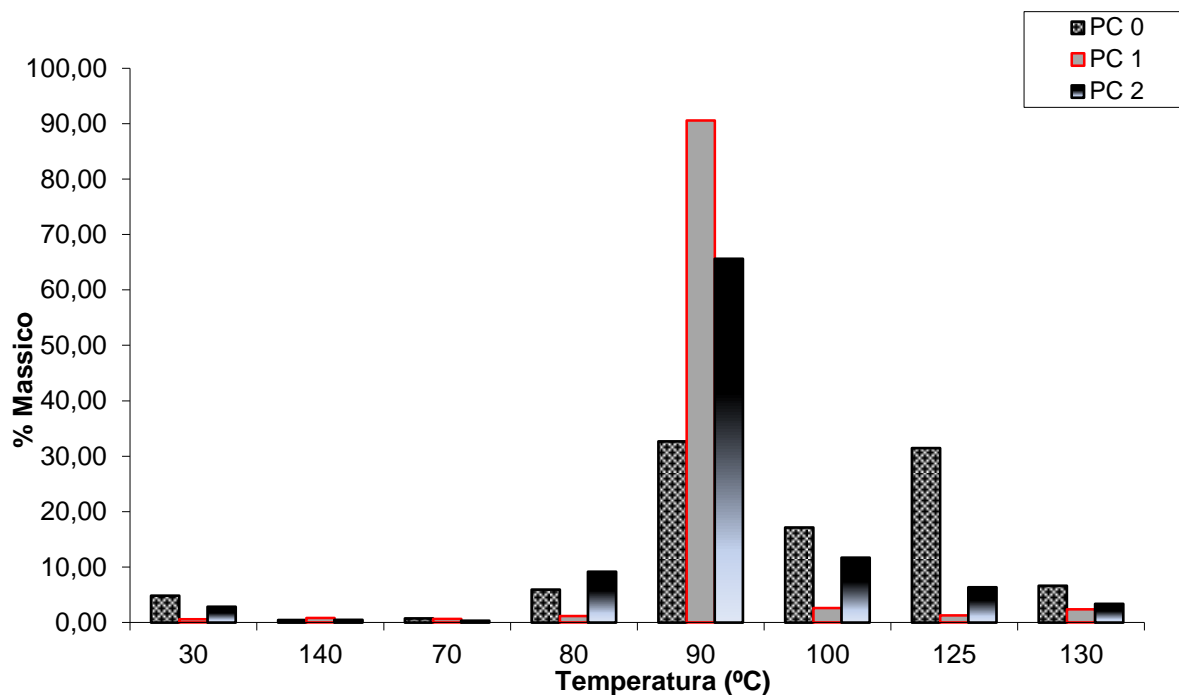
**Figura 102:** Termograma temperatura de fusão da fração cristalina dos copolímeros heterofásicos.

O termograma da fração amorfa das amostras PC 0 e PC 1 não apresentou nenhum pico de fusão, já na amostra PC 2 foi detectado um pequeno pico em 104°C, com cristalinidade igual a 1,27% (figura 93). Este mesmo pico estava presente de forma intensa nas amostras PC 1 e PC 2 originais. Com a separação das fases após a análise de solúveis, este pico não está presente em nenhuma das fases caracterizadas por DSC. Conclui-se que a interação entre a fase amorfa e cristalina após a adição do ácido origina novos segmentos com temperatura de fusão intermediária entre as duas fases. E que pela ação do xileno a quente, ocorre a separação das fases amorfa e cristalina, fazendo com que esta interação desapareça e conseqüentemente o desaparecimento destes segmentos com temperatura de fusão a 104°C.



**Figura 103:** Termograma da temperatura de fusão da fração amorfa dos copolímeros heterofásicos.

Para a realização do fracionamento preparativo (Figura 94) nas amostras de polipropileno heterofásico primeiramente foi realizada a separação da fração solúvel a 25°C em xileno (material amorfo). Este material foi recuperado, lavado com acetona e seco em estufa. O fracionamento foi realizado somente na fração insolúvel. Este procedimento tem por objetivo facilitar o fracionamento, evitando assim possíveis obstruções no equipamento. O fracionamento é realizado com xileno, com exceção da fração a 140°C, em que se utiliza um solvente de diferente solubilidade (etilenoglicolmonobutileter). Esta operação tem como objetivo solubilizar somente as frações de polipropileno de baixo peso molecular, evitando assim que as mesmas eluem juntamente com a fração de polietileno nas temperaturas entre 80 e 90°C.



**Figura 104:** Perfil de percentual mássico obtido nas frações polipropileno heterofásico.

Novamente os resultados do perfil obtido por p-TREF coincidem com os resultados gerados por CRYSTAF, confirmando o perfeito fracionamento da amostra nas condições testadas. Para a amostra PC 0 o maior percentual mássico elui em 125°C, com a incorporação do ácido a temperatura de cristalização da amostra em solução reduz para 90°C, temperatura esta mais comum para a cristalização de frações de polietileno em solução.

Na quantificação do percentual de ácido itacônico incorporado, o percentual de ácido nas frações a 90°C foi um pouco superior que nas demais frações, indicando a preferência do ácido em reagir mais facilmente com o polietileno do que com o polipropileno.



**Tabela 27:** Resultados de teor de Alt incorporado nas frações obtidas por p-TREF

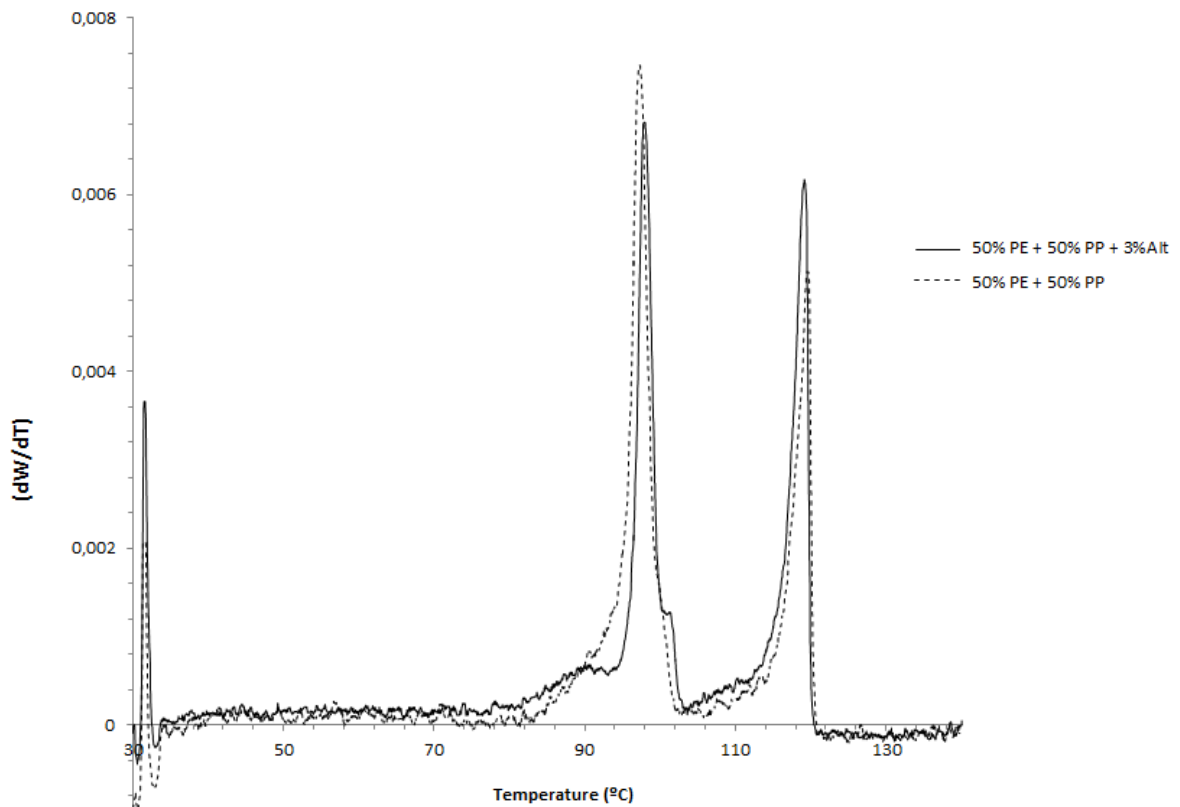
<b>Fração</b>	<b>PC 1 (%)</b>	<b>PC 2 (%)</b>
Amostra pura	0,4	0,7
30 °C	na	na
140 °C	na	na
70 °C	na	na
80 °C	na	0,6
90 °C	0,4	0,7
100°C	na	0,5
125 °C	na	0,5
130 °C	na	na

na: Não teve amostra suficiente para análise

A fim de avaliar o comportamento do Alt em blendas de PP + PE, foram realizadas misturas destes dois polímeros na proporção 50/50 em solução, usando decalina como solvente. Com a finalidade de avaliar se o Alt tem preferência de reagir com radicais de polietileno ou de polipropileno, foram preparadas duas soluções na mesma proporção de PP e PE e somente em uma delas foi colocado 3% de Alt. Após precipitação e secagem da resina a mesma foi caracterizada por FTIR onde o percentual de Alt incorporado foi de 1,4%.

Para poder comparar o efeito da presença de ácido na cadeia polimérica primeiramente foi realizado a análise por a-TREF (Figura 95), onde é possível ter uma melhor separação entre as misturas destes polímeros.<sup>93</sup>

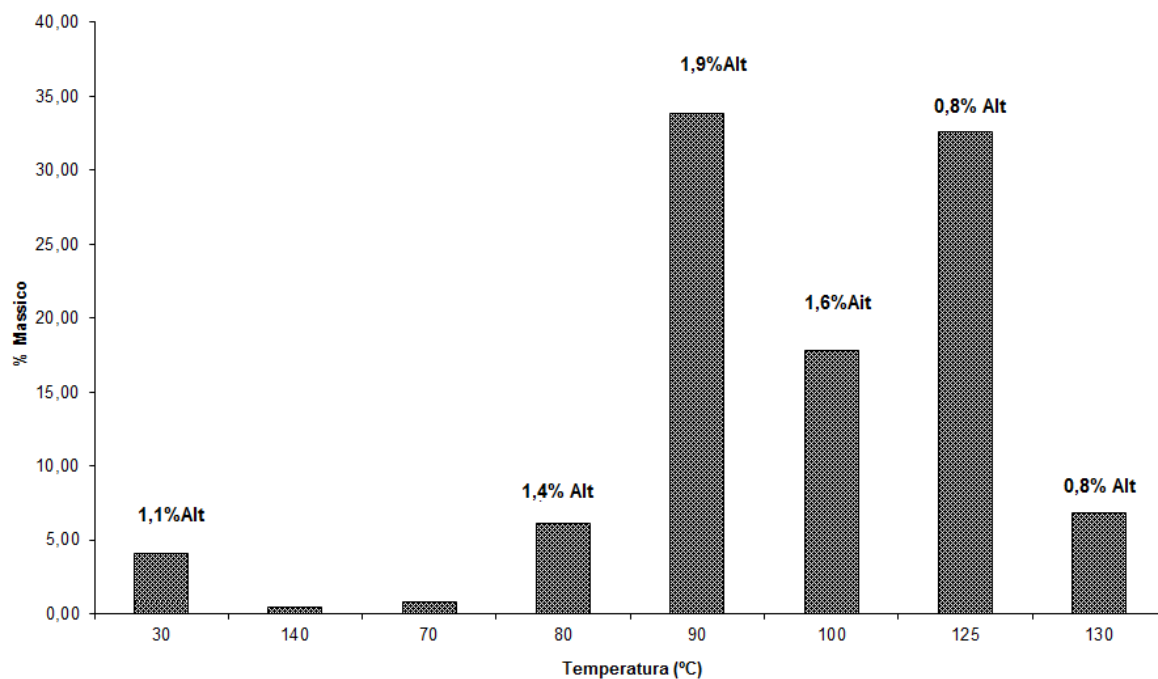
Comparando os perfis de DCQ, os resultados obtidos indicam certa preferência do ácido em reagir com o polietileno, tendo em vista o maior efeito sobre o perfil de cristalização. Em efeito, a amostra de polietileno apresenta um maior estreitamento do pico na região de maior percentual mássico e o surgimento de um ombro em aproximadamente 100°C. Já para a amostra de PP não são observadas alterações no perfil de DCQ.



**Figura 105:** Perfil de DCQ obtido por a-TREF em blendas de PP+PE+Alt enxertados em solução

Um dos possíveis motivos para a preferência do Alt em reagir com o polietileno seria o tipo de radical produzido pela abstração de um hidrogênio pelo peróxido na cadeia da poliolefina. No PP o macroradical formado é terciário, enquanto que no PEAD este macroradical é secundário.<sup>94</sup> O radical alquila formado pode sofrer adição do Alt ou reagir com outros radicais em reações de acoplamento ou até mesmo sofrer degradação. Devido à baixa atividade do Alt, o radical alquila na cadeia de PP tende a cisão antes de reagir com o Alt. Por outro lado, os radicais alquila na cadeia de PE também tendem a combinar-se uns com os outros, mas a probabilidade de sua reação com o Alt é maior devido à baixa mobilidade da cadeia de PE, o que acaba favorecendo a reação de enxerto. Esta preferência do comonômero polar pelo polietileno também já foi observada em blendas de PP+PE+MA.<sup>95</sup>

Nestas amostras também foi realizado fracionamento preparativo (Figura 96) nas mesmas condições que para as amostras de copolímero heterofásico.



**Figura 106:** Perfil de percentual mássico obtido nas frações da blenda de polietileno/polipropileno

Através do fracionamento preparativo é possível separar o material pela sua composição química, onde uma amostra de polipropileno heterofásico característica apresenta 6 tipos de segmentos com diferentes cristalinidades. A fração a 30°C é composta por copolímero EPR (borracha de etileno-propileno), material este com alto teor de etileno em sua estrutura, sendo de baixíssima cristalinidade ou amorfo. A fração a 140°C retirada com etilenoglicolmonobutil éter, é rica somente em polietileno de baixo peso molecular. A fração a 80°C é composta de copolímero etileno-propileno, sendo mais rica em etileno, a fração a 90°C deve possuir exclusivamente polietileno, as frações a 100°C, devem conter somente segmentos mais ricos em polipropileno e as frações 125° e 130°C exclusivamente segmentos de polipropileno.

O fracionamento preparativo das amostras modificadas confirmam a tendência de uma maior preferência do ácido em reagir com o polietileno, sendo que nas frações mais ricas em etileno, (frações 30°C, 80°C, 90°C e 100°C) o valor de ácido enxertado foi superior o das frações mais ricas em polipropileno (frações 125°C e 130°C).

Durante a quantificação por FTIR do teor de ácido incorporado nas frações, foi possível detectar a presença de bandas características de polipropileno nas frações que deveriam conter exclusivamente polietileno, o mesmo foi detectado nas frações mais ricas em polipropileno.

Esta dificuldade de separação ocorre devido ao efeito compatibilizante provocado pelo ácido, aumentando a interação entre as fases de diferente composição química.

Comparando os perfis de DCQ, gerados pelas duas metodologias p-TREF e a-TREF, estes se assemelham. O perfil de DCQ obtido pelo a-TREF apresenta dois picos bem distintos relativos à fração PE e outro relativo à fração PP. Já no modo p-TREF o perfil de percentual mássico obtido das frações, apresenta um pico intermediário entre as temperaturas de eluição características do PE e do PP. O espectro de FTIR indicou que este material é uma blenda de PP/PE, formada pela interação entre diferentes fases modificadas.

Esta diferença de perfil se justifica pela diferença de metodologia, embora o princípio de separação seja o mesmo, a cristalização em solução. No modo a-TREF a cristalização do polímero se dá em uma coluna cromatográfica recheada com sílica e após é realizado o aquecimento gradativamente, eluindo solvente pela coluna com auxílio de uma bomba de HPLC a fluxo de 1 ml por minuto, fazendo assim a separação por diferença de cristalinidade. Já no sistema p-TREF empregado à cristalização ocorre em solução, diretamente no vaso, o que acaba provocando uma maior interação entre as diferentes fases cristalinas. Como o ácido atua como um agente de compatibilização entre as diferentes fases acaba dificultando o fracionamento, o que foi detectado pelas análise de FTIR das frações.

## 5.7 CONCLUSÕES PARCIAIS SOBRE AVALIAÇÃO ESTRUTURAL

Nas amostras grafitizadas caracterizadas por microcalorimetria e CRYSTAF foi constatado um estreitamento no perfil de cristalização com a incorporação do ácido. A inserção do ácido aumenta as interações entre as cadeias por ligação de pontes de hidrogênio provocando a cristalização de todas as cadeias poliméricas em uma mesma faixa de temperatura. Isto também é evidenciado pela redução do material solúvel em ODCB após o processo de grafitização conforme resultados de CRYSTAF.

Para as amostras de PEAD grafitizadas via câmara de mistura, a presença do ácido e do peróxido ocasionou um aumento de peso molecular, o mesmo não ficou evidenciado nos demais processos. Muito provavelmente, o processo de extrusão causa um maior cisalhamento do material fazendo com que, mesmo que ocorram reações de acoplamento de radicais, gerando segmentos de maior peso molecular, no decorrer do processo estes efeitos se equivalem, não apresentando variação de peso molecular o que foi comprovado por GPC. Já no processo em solução a presença do solvente inibe a recombinação de macroradicaís, prevalecendo às reações de quebra de cadeia, reduzindo assim o peso molecular.

O mesmo acontece para as amostras de polipropileno, onde a reação de enxertia acarreta uma redução de peso molecular, resultado do mecanismo de cisão beta que prevalece nas cadeias de PP.

Foi possível realizar o fracionamento preparativo por composição química e por peso molecular onde foi detectado que a incorporação de ácido ocorre de forma homogênea ao longo da cadeia polimérica, independente da composição química e do peso molecular.

Nas amostras de polipropileno heterofásico foi realizada a separação entre as fases cristalina e amorfa através da análise de solúveis em xileno. A caracterização de cada uma destas fases por FTIR indicou certa preferência do ácido em incorporar mais na fração amorfa.

A caracterização da fração insolúvel por DSC mostrou que com a separação das fases amorfa e cristalina desaparecem os picos a 118 e 104°C, picos estes muito provavelmente formados a partir da interação entre as fases amorfa e cristalina, o que faz surgir segmentos de diferentes pontos de fusão.

O fracionamento preparativo por composição química da fração insolúvel destas amostras de PP heterofásico, indicou que o ácido tem preferência por incorporar mais em polietileno do que em polipropileno.

## 6. CONCLUSÕES

Com as condições testadas foi possível fazer a inserção do monômero polar ao polímero em níveis consideráveis, como foi possível detectar e quantificar por FTIR.

As variáveis do processo para a preparação desta resina foram avaliadas e definidas com base em respostas de diversas propriedades e características obtidas a partir de um planejamento experimental.

Para que ocorra a reação de graftização, o teor de peróxido dosado se mostrou o fator mais importante, em função de que ele reage primeiro com o polímero formando o macro radical que logo deve reagir com o ácido. A dosagem de elevado teor de ácido pode resultar na homopolimerização do ácido, reduzindo assim a eficiência do grafting.

Nas três metodologias testadas, a que se obteve maior incorporação foi para os processos em solução. Sendo que o processo em câmara de mistura foi que se obteve menor resultado de conversão.

Os resultados de adesão indicam que mesmo em baixas concentrações de ácido incorporado ao polímero já é suficiente para dar adesão.

O teor de voláteis detectados nas amostras modificadas com ácido itacônico nas condições experimentais utilizadas é bastante elevado e resulta muito provavelmente, da degradação do peróxido e da conversão do ácido itacônico em anidrido.

Tanto o teor de ácido enxertado como o teor de peróxido tem influência direta sobre a cor da amostra.

A análise estrutural realizada por CRYSTAF e microcalorimetria mostra um estreitamento do pico com a inserção do ácido, sendo possivelmente devido, à interação por pontes de hidrogênio entre os segmentos do polímero. Esta interação faz com que parte da fração amorfa seja atraída pela fase cristalina, cristalizando na mesma faixa de temperatura, como foi detectado pelos resultados de CRYSTAF e DSC.

Foi possível realizar o fracionamento por composição química e por peso molecular nas amostras de polietileno e polipropileno onde se constatou que a incorporação de ácido ocorre de forma homogênea, ao longo de toda a cadeia polimérica.

Na caracterização das blendas de PP/PE foi detectado que o ácido tem preferência em incorporar mais em polietileno do que em polipropileno. Este fato é atribuído à estabilidade dos radicais formados. Onde os radicais formados no PP tem preferência à cisão  $\beta$ , frente a reagir com o ácido. Já o radical secundário formado no PE tem preferência à reação com ácido, frente aos demais mecanismos possíveis.



## **7. SUGESTÃO TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestão de trabalhos futuros um estudo detalhado da microestrutura do material, pelas técnicas de microscopia de força atômica, bem como ensaios dinâmicos mecânicos, iriam proporcionar informações sobre as interações entre a região amorfa, interfacial e cristalina do polímero, podendo assim esclarecer algumas propriedades observadas neste trabalho. .

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1 Russel. K.E. Prog. Polym. Sci. 27 1007–1038, 2002.

2 Brown S.B. In: Xanthos M, ed. Reactive Extrusion, Munich: Hanser, p. 75, 1992.

3 Moad G, Solomon DH. The Chemistry of Free Radical Polymerization. Oxford: Vol. 42, Issue 3, page 346, 1997.

4 Xu, G. Lin, S. Functional Modification of Propylene. J. Macromol. Sci. – rev. macromol Chem. Phys., C 34, p.555-606, 1994.

5 Rudin, A. Copolymers In polymer Blends, J Macromol Sci-Ver. Macromol Chem. C19(2), p.267-292, 1980.

6 Willis, J.M.; Favis, B.D. Processing-Morphology relationships of Compatibilized polyolefin/polyamide blends. Part I: The Effect of ionomer Compatibilizer on Blend morphology. Polym. Eng. Sci., v.28, nº21, p.1416, 1988.

7 Gonzáles-Montiel, A.; Keskkula, H.; Paul, D.R. Impact-Modified Nylons6/PP blends: Morphology-property relationships. Polymers, 36, 24, 4587-4603, 1995.

8 Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Luppichini, E.; D'Alessio, A.; Benedetti, E.; Funcionalized Polyolefins. Materials engineering's, v.4, p.253-266, 1993.

9 Moad, G.; Prog. Polym, Sci. 24, 81 – 142, 1999.

10 Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G.; Funcionalized Polyolefins. Determination of the Structure of Functional groups Attached to Polyethylene by Radical Reactions. Macromolecules, v.23, p.1928-1933, 1990.

---

11 Malaika, S. A. L. Reactive Modifiers for Polymers, Blackie Academic & Professional, cap. 1, p. 1-83: HU, G. H.; Flat, J. J.; Lambla, M. Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: Principles and Applications 1997.

12 Lanchtermacher, M. G.; Rudin, A. Reactive Processiga of LLDPEs in Corotatiing Intermeshing twin-Screw Extruder. I. Effect of peroxide treatment on polymer Molecular Structure. J. Appl. Polym. Sci., v 58, p2077-2093, 1995.

13 Hemais, A. C., Polímeros e a indústria automobilística. Polímeros: Ciência e tecnologia. V. 13, n. 2, p. 107-114, jun. 2003.

14 Kaminsky, W. Polyolefins in Hans, R. K., Hand book of Polymer Synthesis cap 1, New York, marcel Dekker Inc, 1992.

15 COUTINHO, M. F. et al. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros, São Paulo, v.13, p.1-13, mar, 2003.

16 COWIE, J.M.G, Polymers: Chemistry & Physics of modern materials. 2 ed, US: Blackie Academic & Professional, 1991.

17 Lu, B., Chung, C., Journal of Polymer Sci. Part A: polymer chemistry, Vol 38, 1337-1343, 2000.

19 Naqvi, M. K; Choudhary, M. S. chemically Modified Polyolefins and Their Blends. J. macromol.SCi. – Rev. macromol. Chem. Phys., C 63 (3), p. 601-629, 1996.

20 Sajkiewicz, P.; Plilips, P. J.; Peroxide Crosslinking of Linear Low-Density Polyethylenes with Homogeneous Distribution of Short Chain Branching, J. polym. Sci. Part. A. Polym Chem., v.33, p.853-862, 1995.

21 Wong, B.; Baker. W.E. Melt rheology of graft modified polypropylene, Polymer, v.38, p.2781-2789, 1997.

---

22 Obtención de nanocompositos de polipropileno utilizando arcillas y nano partículas sintéticas. Edwin Moncada; Tese de doutorado, Universidad de Chile, 2006.

23 Dialkil peroxides product Buletin – organic peroxides – Atofina Chemical, disponível em [www.atofinachemicals.com/orgper/pdf/diakyl.cfm](http://www.atofinachemicals.com/orgper/pdf/diakyl.cfm) acessado em novembro 2010.

24 Akzo Nobel - Product Data Sheet – Initiators – Trigonox 101, HP 65662.12/March 2006.

25 Tang F, Huyser ES. J Org Chem;42: 2160–2163, 1977.

26 Hu GH, Flat J-J, Lambla M. In: Al-Malaika S, editor. Reactive Modifiers for Polymers, London: Chapman & Hall, p. 1, 1996.

27 Gaylord N.G. In: Xanthos M, editor. Reactive Extrusion, Munich: Hanser, p. 55, 1992.

28 Samay G, Nagy T, White JL. J Appl Polym Sci;56:1423–1433, 1995.

29 Vainio T, Hu G-H, Lambla M, Seppala JV. J Appl Polym Sci 61:843–852, 1996.

30 Vainio T, Hu G-H, Lambla M, Seppala JV. J Appl Polym Sci 63:883–894, 1997.

31 Al-Malaika S, Suharty N. Polym Degrad Stab;49:77–89, 1995.

32 Al-Malaika S. In: Al-Malaika S, editor. Reactive Modifiers for Polymers, London: Chapman & Hall, p. 266, 1996.

33 Tabor R.L, Neill P.L, Davis Bl. US Pat. 4,739,017, assigned to Dow Chemical Co, 1988.

---

34 Barboza, R.V., Baumhard neto, R., Mauler, R.S., Gorga, C.J.P.; polymer testing; 2001, 20, 357, 2001.

35 Nachtigall, S.M.B.; Felix, A.H.O., Ojeda, T., Mauler, R.S., Polímeros – Ciência e tecnologia, VIII (4), 1998.

36 Nachtigall, S.M.B.; Stedile, F.C., Felix, A.H.O., Mauler, R.S., Polímeros – Ciencia e tecnologia, VIII (4), 1998.

37 Paul, D.R, Newman, Seymour; Polymer Blends, Volume 2, Academic Press, New York, 1978

38 Nachtigall, S.M.B.; Baumhard Neto, R., Mauler, R.S., Polymer – Engineering & Science, 39 (4), 630, 1999

39 Estudio de mezclas de polímeros reciclados para elmejoramiento de suspropiedades. K Gallego, BL López, C Gartner - Revista Facultad de Ingeniería, 2006.

40 Tedesco, A.; Dissertação apresentada no programa de Pós Graduação em Química. UFRGS, como requisito para obtenção do título de mestre em Química, Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6, 2001.

41 Mostafa, T.B., Naguib, H.F., Sabaa, M.W. and Mokhtar, S.M., Polym. Int 54 pages 221–225, 2005

42 Coskun, R., European Polymer Journal 43, p 1428–1435, 2007.

43 Pesetskii, S.S., Jurkowiski, B., krivoguz, Y.M., Urbanowicz, R., Journal of Applied Polymer Science Vol. 65, Issue 8, 1493–1502, 1997.

---

44 Pesetskii, S.S., Jurkowski, B., Krivoguz, Y.M., Kelar, K., Polymer 42, 469–475, 2001.

45 Verbeek, C.J.R., Hanipah, S.H., J ApplPolymSci 116: 3118–3126, 2010

46 Krivoguz, Y.M, Pesetskii, S.S., Jurkowski, B., Polymer.Volume 42, Issue 2, Pages 469–475, 2001.

47 Pesetskii, S.S., Jurkowski, B., Krivoguz, Olkhov, Y.A., Journal of Applied Polymer Science Vol.81, Issue 14, pages 3439–3448, 2001.

48 Pesetskii, S.S., Jurkowski, B., Krivoguz, Y.M., Olkhov, Y.A, Kelar, K, Journal of Applied Polymer Science Vol.71, Issue 11, pages 1771–1779, 1999.

49 Wojtala, A., Czaja, K., Sudol, M., Semeniuk, I., J Appl Polym Sci 124: 1634–1642, 2012.

50 Pesetskii, S.S., Jurkowski, B., Krivoguz, Kuzavkov, A.I., Polymer 42, 469 – 475, 2001.

51 Sailaja, R.R.N. \*, Seetharamu,S., Reactive & Functional Polymers 68 831–841, 2008.

52 Preparación de nanocompósitos basados en copolímeros de etileno-1-octeno (Engage)/ arcillas y mezclas de polipropileno/Engage/arcilla y estudio de sus propiedades. Rafael Cristian Sepúlveda Molina; Tese de maestrado; Universidad de Chile; Facultad de Ciencias Químicas y Farmacêuticas, 2006.

53 Yazdani, P.M., Vega, H., Quijada, R., Macromol. Rapid Commun. 11, 577-582 , 1996.

---

54 Yazdani, P. M., Bruna, J., H., Quijada, R., Gonzales, B., Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium Budapest, Hungary, 13-16 September 2005.

55 Krivoguz, Y.M., Pesetskii, S.S., Jurkowiski, B., Tomczyk, T., J Appl Polym Sci 102: 1746–1754, 2006.

56 Bruna, J., Yazdani, P. M., Quijada, R., Valentine, J.L., Lopez, M.A., Reactive & Functional Polymers 64, p. 169–178, 2005.

57 Yazdani, P. M., Quijada, R., Veja, H., Retuert, J., Polymer engineering and science Volume 43, Issue 4, pages 960–964, April 2003.

58 Yazdani, P.M., Vega, H., Quijada, R., Polymer 42, p. 4751 – 4758, 2001.

59 Lopez, M.A., Retuert, J., Yazdani, P. M., Quijada, R., J. of App. Polymer Sci. Vol. 89, Issue 8, pages 2239–2248, 2003.

60 Moncada, E., Lieberwirth, I., Yazdani, P. M., Quijada, R., Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 207, Issue 15, pages 1376–1386, 2006.

61 Livro Design and analysis of experiments , autor Angela M. Dean, Daniel Voss editor Springer-Verlag New York (1º ed.) 1997.

62 Soares, J. B. P., Anantawaraskul, S.; J. Polym. Sci., part B: Polym Physic, Vol. 43, Issue 13 , Pages 1557 – 1570, 2005.

63 Crystaf: Manual do equipamento. 1998

64 PREP: Manual do equipamento. 2002

65 Hoeve, C. A. J. et. al. The Characterization of linear polyethylene SEM 1475. In: National Bureau of Standards. Special publication 260-42, 39p. 1972

---

66 Microcalorimetro: Manual do equipamento – 2002

67 Sarzotti, D.M., Soares, J.B.P., Simon, L.C., Britto, L.J.D., Polymer 45, 4787-4799, 2004.

68 Maldelkem, L.; Alamo, R. G.; Macromolecules, 28, 2988, 1995

69 Seki, M.; Nakano, H., Yamouchi, S., Susuki, J., Matsushita, Y.; Macromol., 32, 3227, 1999.

70 Yazdani M. P; Veja H.; Macromolecules Rapid Communication, 577, 1996.

71 Simonida, L.J; Polymer Bulletin, 52, 355-364, 2004.

72 Huang H. Et al ; Reactive and Functional Polymers, 50, 49-55, 2004.

73 Sclavons M. et al; Polymer, 41, 1989-1999, 2000.

74 Andersson L. H. U., Hjertberg T.: The effect of different structure parameters on the crosslinking behavior and network performance of LDPE. Polymer, 47, 200–210, 2006.

75 Aizan W., Abdul Rahman W.: Design of silane crosslinkable HDPE compounds for automotive fuel tank application. Project no. 03-02-06-0089, Faculty of Chemical and Natural Resource Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, 2006.

76 Catalogo informações técnicas sobre peróxidos orgânicos da ArChema – Chemical 2006.

77 Pagina <http://www.chemnet.com/ChinaSuppliers/9847/TRIGONOX-117--1303194.html> em fevereiro 2012.



---

78 Pesetskii, S.A.S, Jurkowsk, B., Krivoguz, Y.M., Kelar, K.; Polymer, 42, 469-475, 2001.

80 Sheshkali, H.R.Z., Assempour, H., Nazockdast, H, Journal of Applied Polymer Sci., V. 105, 1869-1881, 2007

81 Gaylord, N. G., Mehta, R., Mohan, D. R. e Kumar,V. - J. Appl. Polym. Sci., 44, 1841, 1992

82 Silverstein, Identificação espectroscópia de compostos orgânicos, 7ª. Edição, Editora LTC

83 Sclavons, M. - J. Appl. Polym. Sci., Vol. 62, 1205-1210,1996.

84 Wotjala, A.; Czaja, K., Sudol, M., Semeniuk, I., J. Appl. Polym. Sci, Vol. 124, 1634-1642, 2012.

85 S.H.P.Bettini and J.A.M.Agnelli , Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion, J. Appl. Polym. Sci, Vol. 85, 2706-2717, 2001.

86 Qiu, W. and Hirotsu, T., A new method to prepare maleic anhydride grafted poly(propylene), Macromolecular Chemistry and Physics, (206), 2470- 2482, 2005.

87 Andersson L. H. U., Hjertberg T.: The effect of different structure parameters on the crosslinking behavior and network performance of LDPE. Polymer, 47, 200–210, 2006.

88 Morshedian, J., Hoseinpour, P. M., Azizi, H., Parvizzad, R., Express Polymer Letters Vol.3, No.2 105–11, 2009.

89 Dorscht, B. M., Tzoganakis C., J. Appl. Polym. Sci, Vol. 87, 1116-1122, 2003.

---

90 Azizi, H., Ghasemi, I., *Polymer Testing* 23, p. 137–143, 2004

91 Suwanda, D., Lew, R., Balke, S.T., *J. Appl. Polym. Sci.* V. 35, 1019-1032, 1988.

92 H. Huang, C.Y. Zhu, Z.F. Zhou, N.C. Liu, *Reactive & Functional Polymers* 50 ,  
p. 49–55, 2001.

93 Pasch, H., Malik, M.I., Macko, T., “Recent Advances in High-Temperature  
Fractionation of Polyolefins”. *Adv Polym Sci* 2012.

94 Hu, G.H., Cartier, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, V.71, p 125-133, 1999.

95 Yang-Zhong Zhang, Zhi-qiang Fan, Bai-geng Wu, Jun-Ting Xu and Qi Wang,  
*Chinese Journal Polymer Science* Vol. 22, N° 3, 231-238, 2004.