

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Estudo da modificação química de copolímeros de  
etileno e  $\alpha$ -olefinas com anidrido maleico**

*Carlota Helena Fialho Maurano*

**Dissertação apresentada no Curso de Pós-Graduação  
em Química para obtenção do Título de Mestre**

**Porto Alegre, 31 de outubro de 1997.**

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1995 e setembro de 1997, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Profª. Dra. Raquel Santos Mauler.

Como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, esta Dissertação foi julgada no dia 31 de outubro de 1997, pela comissão examinadora formada pelos doutores:

Bluma Guenter Soares  
Instituto de Macromoléculas  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Ricardo Baumhardt Neto  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Griselda Barrera de Galland  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela orientação deste trabalho, pela amizade e pelo apoio sempre demonstrados.
- Aos Prof. membros da banca examinadora do exame de qualificação, Dr. Ricardo Baumhardt Neto e Dr. Aloir Antônio Merlo, pelas valiosas sugestões.
- Aos Prof. membros da banca examinadora da tese, Dra. Bluma G. Soares, Dr. Ricardo Baumhardt Neto e Dra. Griselda Barrera de Galland.
- À Profa. Dra. Bluma G. Soares e ao Prof. Dr. Ailton S. Gomes, do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela amizade e ajuda na minha estada no Rio de Janeiro.
- À Profa. Dra. Griselda Barrera de Galland pela doação dos copolímeros.
- À Joyce Martins, e ao Cristiano Krug pelas análises de espectroscopia no infravermelho.
- Ao Prof. Paulo Bröhnner pelas análises de calorimetria diferencial de varredura.
- À Maria Andréa Torres pelas valiosas discussões e pelas análises de cromatografia de permeação em gel.
- À amiga Patrícia Fernanda Krey pela ajuda e dedicação.
- À Sônia Bohnz Nachtigall pelo auxílio, companheirismo e amizade.
- Aos demais colegas do laboratório K212.
- À DOW Chemical pela doação dos copolímeros de etileno e octeno.
- À Killing S.A. pela doação do anidrido maleico.
- Ao projeto RHAE, pela concessão da bolsa que possibilitou o meu estágio no Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- À CAPES pela bolsa de Mestrado concedida.
- Ao PADCT, FAPERGS e CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa.
- Ao Cesar André Heck, que sempre me apoiou, pelo amor, compreensão e paciência.
- Aos meus pais, que sempre me incentivaram, pelo amor, apoio e exemplo de vida.
- A todos aqueles que de alguma maneira colaboraram na realização deste trabalho.

## RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

1 “LLDPE and Kraton<sup>®</sup> functionalization with maleic anhydride”, apresentado no VII International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, outubro de 1996.

2 “Modificação química de poliolefinas com anidrido maleico através de reação radicalar”, apresentado no 4<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, BA, outubro de 1997.

3 “Modificação química de copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas com anidrido maleico através de reação radicalar”, apresentado no V Encontro de Química da Região Sul, Porto Alegre, RS, outubro de 1997.

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da modificação química de copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas com anidrido maleico através de reação radicalar. As reações foram realizadas inicialmente em solução de xileno e posteriormente em câmara de mistura e em extrusora.

Os produtos foram caracterizados por Titulometria de Neutralização, Espectroscopia no Infravermelho, Cromatografia de Permeação em Gel e por Calorimetria Diferencial de Varredura.

Os estudos mostraram que a funcionalidade dos copolímeros modificados aumenta com o aumento do teor de comonômero até atingir um máximo e depois decresce. Os copolímeros de etileno e hexeno modificados apresentaram tendência à quebra de cadeia, enquanto que os copolímeros de etileno com 1-octeno e com 1-deceno modificados, apresentaram tendência à extensão de cadeia. A temperatura de fusão e a cristalinidade dos copolímeros, não apresentaram mudança significativa após a incorporação do monômero, entretanto os copolímeros de etileno-octeno que não apresentavam temperatura de fusão e cristalinidade, passaram a apresentar.

## ABSTRACT

This work is about the study of chemical modification of ethylene  $\alpha$ -olefins copolymers with maleic anhydride by radical reaction. The reactions were achieved in solution, melt mixing and extrusion.

The products were characterized by Titration, Infrared Spectroscopy, Differential Scanning Calorimetry and Gel Permeation Chromatography.

The maleic anhydride incorporation in the copolymers increases with the amount of comonomers until it achieves a maximum and then decreases. The modified ethylene-hexene copolymers showed tendency to chain cleavage. The modified ethylene-octene and ethylene-decene copolymers showed tendency to crosslinking. The melt temperature and crystallinity not modify significantly.

## ÍNDICE GERAL

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>001</b>
<b>1 POLIETILENO</b>	<b>001</b>
1.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES	001
1.1.1 Polietileno de baixa densidade	002
1.1.2 Polietileno linear de baixa densidade	003
1.1.3 Polietileno de alta densidade	005
1.1.4 Polietileno de ultra alto peso molecular	006
1.2 ANIDRIDO MALEICO	006
1.3 MODIFICAÇÃO DE POLIOLEFINAS	008
1.3.1 Tipos de reação de modificação	009
1.3.2 Reações de funcionalização de poliolefinas	014
1.3.3 Funcionalização de poliolefinas com anidrido maleico	020
1.4 PROPRIEDADES DAS POLIOLEFINAS MODIFICADAS	032
1.5 APLICAÇÃO DAS POLIOLEFINAS MODIFICADAS	035
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>042</b>
<b>3 EXPERIMENTAL</b>	<b>043</b>
3.1 Identificação das amostras	043
3.2 Produtos químicos	044
3.3 Reação de modificação com anidrido maleico	046
3.3.1 Reação em solução	046
3.3.2 Reação em estado fundido	046
3.3.2.1 Reação em câmara de mistura	046

3.3.2.2 Reação em extrusora	047
3.4 Extração	047
3.4.1 Extração com acetona	047
3.4.2 Extração com tolueno	047
3.5 Caracterização	048
3.5.1 Reação de hidrólise e titulometria de neutralização	048
3.5.2 Espectroscopia no infravermelho	049
3.5.3 Calorimetria diferencial de varredura	050
3.5.4 Cromatografia de permeação em Gel	050
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>051</b>
4.1 Reação de funcionalização em solução	051
4.2 Caracterização dos copolímeros funcionalizados em solução	051
4.2.1 Titulometria de neutralização	051
4.2.2 Espectroscopia no infravermelho	058
4.3 Efeito da concentração de peróxido na reação de funcionalização	068
4.4 Efeito da concentração do anidrido maleico na reação de funcionalização	083
4.5 Efeito da concentração de peróxido e de anidrido na reação de funcionalização	087
4.6 Efeito da estrutura	091
4.7 Efeito da funcionalização no peso molecular	096

4.8	Análise térmica	106
4.8.1	Calorimetria diferencial de varredura	106
4.9	Reação de funcionalização em câmara de mistura	112
4.9.1	Efeito da concentração de peróxido	113
4.9.2	Efeito da concentração de anidrido maleico e de peróxido	114
4.10	Reação de funcionalização em extrusora	118
	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>120</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>125</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 4.2.2.1:</b> Espectro de infravermelho do copolímero de etileno e $\alpha$ -olefina antes da reação de funcionalização	058
<b>Figura 4.2.2.2:</b> Espectro de infravermelho do copolímero modificado com anidrido maleico	060
<b>Figura 4.2.2.3:</b> Espectro de infravermelho do copolímero modificado com anidrido maleico	061
<b>Figura 4.2.2.4:</b> Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 5,4% de hexeno	064
<b>Figura 4.2.2.5:</b> Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 19,3% de hexeno	064
<b>Figura 4.2.2.6:</b> Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 5,4% de hexeno	064
<b>Figura 4.2.2.7:</b> Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 19,3% de hexeno	065
<b>Figura 4.2.2.8:</b> Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 10% de octeno	065
<b>Figura 4.2.2.9:</b> Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 17% de octeno	065
<b>Figura 4.2.2.10:</b> Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 24% de octeno	066
<b>Figura 4.2.2.11:</b> Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 10% de octeno	066
<b>Figura 4.2.2.12:</b> Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 17% de octeno	066
<b>Figura 4.2.2.13:</b> Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 24% de octeno	067
<b>Figura 4.2.2.14:</b> Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 1,6% de deceno	067

<b>Figura 4.2.2.15:</b> Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 9,4% de deceno	067
<b>Figura 4.2.2.16:</b> Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 1,6% de deceno	068
<b>Figura 4.2.2.17:</b> Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 9,4% de deceno	068
<b>Figura 4.3.1:</b> Efeito da concentração de peróxido na reação com os copolímeros de etileno hexeno	070
<b>Figura 4.3.2:</b> Efeito da concentração de peróxido na reação com os copolímeros de etileno-octeno	071
<b>Figura 4.3.3:</b> Efeito da concentração de peróxido na reação com os copolímeros de etileno-deceno	072
<b>Figura 4.4.1:</b> Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para o copolímero de etileno-hexeno	084
<b>Figura 4.4.2:</b> Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para o copolímero de etileno-octeno	085
<b>Figura 4.4.3:</b> Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para o copolímero de etileno-deceno	085
<b>Figura 4.5.1:</b> Efeito da concentração de anidrido maleico na reação do copolímero de etileno-hexeno	088
<b>Figura 4.5.2:</b> Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para o copolímero de etileno-octeno	089
<b>Figura 4.5.3:</b> Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para o copolímero de etileno-deceno	090
<b>Figura 4.6.1</b> Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-hexeno para três níveis de peróxido	093
<b>Figura 4.6.2</b> Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-octeno para três níveis de peróxido	094
<b>Figura 4.6.3</b> Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-deceno para três níveis de peróxido	095

<b>Figura 4.7.1</b> Variação de peso molecular em função da concentração de peróxido na reação de funcionalização dos copolímeros de etileno-hexeno	100
<b>Figura 4.7.2</b> Variação de peso molecular em função da concentração de peróxido na reação de funcionalização dos copolímeros de etileno-octeno	101
<b>Figura 4.7.3</b> Variação de peso molecular em função da concentração de peróxido na reação de funcionalização dos copolímeros de etileno-deceno	102
<b>Figura 4.8.1.1:</b> Termograma do copolímero com $X_c$ igual a 41%	107
<b>Figura 4.8.1.2:</b> Termograma do copolímero com $X_c$ igual a 6%	108
<b>Figura 4.8.1.3:</b> Termograma do copolímero de etileno-octeno antes da funcionalização	111
<b>Figura 4.8.1.4:</b> Termograma do copolímero de etileno octeno depois da funcionalização	111
<b>Figura 4.9.1.1:</b> Efeito da variação da concentração de peróxido no torque do copolímero de etileno com 10% de octeno	113
<b>Figura 4.9.1.2:</b> Efeito da variação da concentração de peróxido no torque do copolímero de etileno com 24% de octeno	114
<b>Figura 4.9.2.1:</b> Efeito da concentração de anidrido e peróxido na funcionalização do copolímero de etileno com 24% de octeno	115
<b>Figura 4.9.2.2:</b> Efeito da concentração de AM e peróxido no torque do copolímero de etileno com 10% de octeno	116
<b>Figura 4.9.2.3:</b> Efeito da concentração de AM e peróxido no torque do copolímero de etileno com 24% de octeno	117

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.1.1:</b> Estrutura simplificada de diferetes polietilenos.	001
<b>Esquema 1.2.1:</b> Estrutura do anidrido maleico	007
<b>Esquema 1.3.2.1:</b> Reação de cisão com formação de carbono terciário	018
<b>Esquema 1.3.2.2:</b> Reação de cisão com formação de carbono secundário	018
<b>Esquema 1.3.3.1:</b> Equação de formação de anidrido maleico excitado	023
<b>Esquema 1.3.3.2:</b> Formação de radicais poliméricos	023
<b>Esquema 1.3.3.3:</b> Incorporação de AM* no polímero	024
<b>Esquema 1.3.3.4:</b> Equação de reticulação e desproporcionamento	026
<b>Esquema 1.3.3.6:</b> Participação de composto eletrodoador na funcionalização	030
<b>Esquema 4.2.2.1:</b> Equação de interação de anidrido e ácido	062
<b>Esquema 4.3.1:</b> Equações de formação de radical	073
<b>Esquema 4.3.2:</b> Equações de transferência de cadeia	075
<b>Esquema 4.3.3:</b> Equações de incorporação do AM no polímero	076
<b>Esquema 4.3.4:</b> Equações de terminação	077
<b>Esquema 4.3.5:</b> Equação de cisão	081

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.2.1:</b> Solubilidade do AM em solventes orgânicos	007
<b>Tabela 3.1.1:</b> Copolímeros de etileno e $\alpha$ -olefinas	044
<b>Tabela 4.2.1.1:</b> Funcionalidade dos copolímeros de etileno e 1-hexeno	055
<b>Tabela 4.2.1.2:</b> Funcionalidade dos copolímeros de etileno e 1-octeno	056
<b>Tabela 4.2.1.3:</b> Funcionalidade dos copolímeros de etileno e 1-deceno	057
<b>Tabela 4.6.1:</b> Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno e $\alpha$ -olefinas na funcionalidade	092
<b>Tabela 4.7.1:</b> Efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e 1-hexeno	097
<b>Tabela 4.7.2:</b> Efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e 1-octeno	098
<b>Tabela 4.7.3:</b> Efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e 1-deceno	099
<b>Tabela 4.7.4:</b> Efeito da concentração de anidrido maleico no peso molecular dos copolímeros de etileno e $\alpha$ -olefinas	104
<b>Tabela 4.8.1.1:</b> Resultados de DSC dos copolímeros de etileno e $\alpha$ -olefinas antes e após a reação de funcionalização	109
<b>Tabela 4.9.2.1:</b> Efeito da concentração de anidrido e peróxido na funcionalidade	115
<b>Tabela 4.10.1:</b> Funcionalidade do copolímero de etileno com 24% de octeno	118
<b>Tabela 4.10.2:</b> Efeito do tipo de processo na funcionalidade do copolímero de etileno com 24% de octeno	119

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\Delta H_f$ : calor de fusão

$\Delta H_f^\circ$ : calor de fusão padrão

**AIBN**: azobisisobutironitrila

**AM**: anidrido maleico

**AM•**: anidrido maleico radical

**AM\***: anidrido maleico excitado

**DPM**: dispersão de peso molecular

**DSC**: calorimetria diferencial de varredura

**DTBP**: peróxido de diterbutila

**E**: eletrodoador

**ED**: etileno-deceno

**EH**: etileno-hexeno

**EO**: etileno-octeno

**EPDM**: copolímero de etileno propileno e dienos

**EPR**: borracha de etileno propileno

**F**: funcionalidade

**FTIR**: espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

**GPC**: cromatografia de permeação em gel

$\bar{M}_n$ : peso molecular numérico médio

$\bar{M}_w$ : peso molecular ponderal médio

**RMN-<sup>1</sup>H**: ressonância magnética nuclear de prótons

**PB**: peróxido de dibenzoíla

**PC**: peróxido de dicumila

**PEAD**: polietileno de alta densidade

**PEBD**: polietileno de baixa densidade

**PELBD**: polietileno linear de baixa densidade

**PEUAPM**: polietileno de ultra alto peso molecular

**RO•**: peróxido radical

**T<sub>g</sub>**: temperatura de transição vítrea

**T<sub>m</sub>**: temperatura de fusão

**X<sub>c</sub>**: cristalinidade

# INTRODUÇÃO

## 1 POLIETILENO

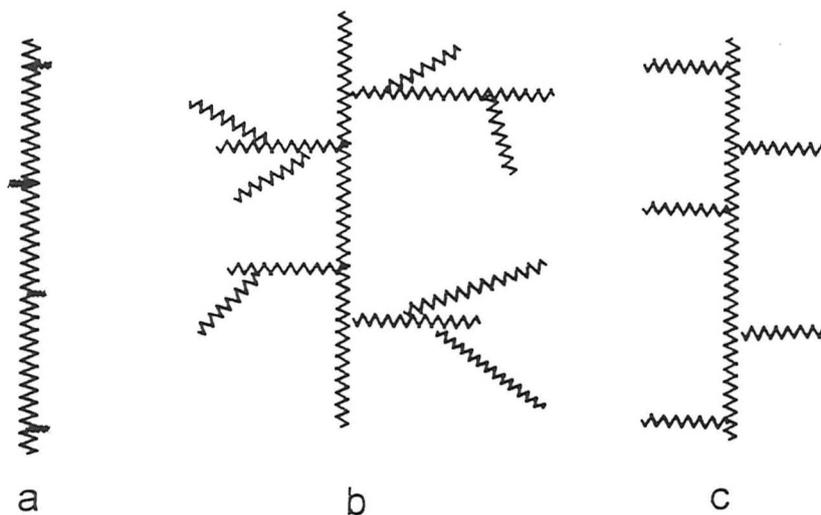
### 1.1 CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

O polietileno é constituído por unidades  $-CH_2-$  e pode ser classificado de acordo com algumas características básicas, como método de obtenção, densidade e como número e comprimento de ramificações. No Esquema 1.1.1, são mostradas, de maneira simplificada, a estrutura de diferentes polietilenos.

---

**Esquema 1.1.1:** Estrutura simplificada de diferentes polietilenos

---



---

<sup>a</sup> polietileno de alta densidade, <sup>b</sup> polietileno de baixa densidade e <sup>c</sup> polietileno linear de baixa densidade

### 1.1.1 Polietileno de baixa densidade

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é obtido através de reações radicalares a alta pressão. É parcialmente cristalino, com densidade que varia entre 0,916 a 0,940 g/cm<sup>3</sup> e com ramificações longas, sua fase cristalina é rígida e apresenta alta temperatura de amolecimento. A fase amorfa tem flexibilidade e alta resistência ao impacto. A estrutura da fase cristalina é ortorrômbica. As ramificações do PEBD reduzem os valores de sua cristalinidade de 70-90% para 40-50% e de sua temperatura de fusão ( $T_m$ ) de 135 °C para 105-115 °C [1].

O polietileno apresenta três temperaturas de transição denominadas de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , que ocorrem a 100, -25 e -110 °C, respectivamente. A transição  $\alpha$  é atribuída à rotação da fase cristalina, seguida pela translação ao longo do eixo da cadeia. A transição  $\beta$  é atribuída ao movimento de segmentos existentes na região interfacial das fases cristalinas e a  $\gamma$  na fase amorfa, devido à rotação das ligações nesta fase. Estudos mais recentes mostraram que as transições  $\beta$  e  $\gamma$  são manifestações mecânicas da transição vítrea em polímeros ramificados [2].

O PEBD é rígido, com alta resistência ao impacto e baixa temperatura de quebra. Seus filmes são transparentes, é quimicamente resistente e com baixa permeabilidade a água e gases [1].

O PEBD é lentamente atacado por oxidantes e os solventes aromáticos, alifáticos e clorados causam somente o inchamento do polímero, à temperatura ambiente. O inchamento aumenta próximo a 70 °C, onde inicia o processo de fusão e a altas temperaturas ocorre dissolução [1].

O polietileno pode ser classificado como fluido pseudo-plástico, ou seja, sua viscosidade aparente diminui com o aumento da tensão de cisalhamento, ao contrário de um fluido newtoniano no qual a viscosidade, a temperatura constante, independe da tensão e da velocidade de cisalhamento [1].

### **1.1.2 Polietileno linear de baixa densidade**

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno e  $\alpha$ -olefinas cuja densidade varia entre 0,880 e 0,918 g/cm<sup>3</sup> e sua cristalinidade varia entre 25 a 75% em volume. Pode ser obtido por catalisadores de coordenação do tipo Ziegler, Phillips e metalocênicos [1, 3] . Apresenta ramificações que são o resultado da copolimerização com as  $\alpha$ -olefinas. O comprimento das ramificações depende do tamanho da  $\alpha$ -olefina utilizada. Os filmes de PELDB apresentam alta deformação elástica, resistência ao rompimento e à elongação. O PELBD apresenta maior dureza e melhores propriedades a temperaturas mais baixas do que o PEBD. As partes mais reativas deste polímero são as duplas ligações terminais originadas após a reação de eliminação  $\beta$  de hidrogênio e a eliminação  $\beta$  de metila [3] e os

carbonos terciários nas ramificações [1], provenientes da copolimerização com  $\alpha$ -olefinas.

Entre os PELBD, tem-se o polietileno de ultra baixa densidade, denominado de plastômero, com densidades que variam entre 0,880 e 0,914 g/cm<sup>3</sup> [3]. Devido sua alta flexibilidade, sua aplicação principal é como filmes flexíveis para embalagens e podem ser utilizados em blendas a fim de aumentar a resistência ao impacto.

Os copolímeros de etileno-octeno têm sido obtidos industrialmente por catalisadores metalocênicos constituídos por um metal de transição do grupo IV e por um grupo ciclopentadienila unido por uma ponte a um heteroátomo [4]. São denominados de poliolefinas plastoméricas ou elastoméricas e comercialmente são conhecidos como Affinity ou Engage, respectivamente. As poliolefinas plastoméricas apresentam propriedades plásticas e elásticas e as elastoméricas apresentam alta elasticidade [3].

Estes copolímeros de etileno-octeno são classificados em quatro grupos, de acordo com sua estrutura cristalina [4]. O primeiro grupo não contém lamelas, nem esferulitas. O segundo grupo apresenta lamelas finas e desordenadas, o tamanho das esferulitas diminui com o aumento do teor de comonômero. O terceiro grupo apresenta uma morfologia mista, com lamelas pequenas e cristais empacotados e

esferulitas pequenas. O quarto grupo apresenta uma morfologia lamelar com uma superestrutura de esferulita bem desenvolvida.

As  $\alpha$ -olefinas, como 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno, têm sido polimerizadas por vários tipos de catalisadores metallocênicos. Os copolímeros de etileno obtidos com estes catalisadores podem ser cristalinos, semi-cristalinos e amorfos. Os copolímeros de etileno-octeno podem apresentar propriedades de termoplástico semi-cristalino a elastomérico, dependendo do teor de comonômero utilizado [3, 5, 6].

### **1.1.3 Polietileno de alta densidade**

O polietileno de alta densidade (PEAD) é obtido através de catálise de coordenação, com baixa pressão e apresenta densidades na faixa de 0,940 a 0,970 g/cm<sup>3</sup>. A principal forma cristalina do PEAD é ortorrômbica que pode ser modificada para uma estrutura pseudo monoclínica ou triclínica. Devido à alta cristalinidade e a diferença no índice de refração entre as fases amorfa e cristalina, os filmes de PEAD são translúcidos e quando estirados, apresentam alta birrefringência. O PEAD é um bom isolante e é largamente utilizado em fios e cabos.

O polietileno não é solúvel a temperatura ambiente, sendo que em xilenos ocorre inchamento. O PEAD solubiliza em muitos hidrocarbonetos alifáticos (tetralina, decalina), em solventes aromáticos (xilenos, 1,2,4-trimetilbenzeno) e em solventes halogenados (orto-diclorobenzeno, 1,2,4-triclorobenzeno), em temperaturas elevadas.

#### **1.1.4 Polietileno de ultra alto peso molecular**

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é essencialmente não ramificado, com alta densidade e com peso molecular em torno de  $3 \times 10^6$  g/mol e sua cristalinidade é cerca de 45% [1]. Quimicamente, o PEAD e o PEUAPM são idênticos, ambos são polímeros de cadeia linear. O PEUAPM apresenta elevada resistência à abrasão, ao impacto, à corrosão, à tensão ambiental, e também apresenta propriedades de isolamento acústico, superfície anti-aderente e resistência à radiação. A reticulação melhora a resistência à abrasão, reduz a deformação sob tensão e afeta a resistência ao impacto.

## **1.2 ANIDRIDO MALEICO**

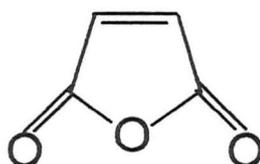
O anidrido maleico (AM) ou 2,5-furanodiona ou anidrido *cis*-butenodióico é um sólido branco, higroscópico e com forte odor ácido. O AM era, inicialmente, obtido por desidratação do ácido maleico, atualmente é obtido pela oxidação

catalítica em fase vapor de hidrocarbonetos e em pequena escala através do anidrido ftálico. Seu peso molecular é 98,06 g/mol, o ponto de fusão 52,8 °C e o ponto de ebulição 202 °C [7] . A estrutura cristalina do anidrido maleico tem a forma de agulhas ortorrômbicas. A molécula é planar, com o átomo de oxigênio levemente fora do plano do anel e apresenta um eixo de simetria  $C_2$ . A estrutura do AM é mostrada no Esquema 1.2.1 e sua solubilidade em alguns solventes é descrita na Tabela 1.2.1. As suas duplas ligações conjugadas podem participar de reações químicas juntas ou separadas. É suscetível a reações de abertura de anel e reações na dupla ligação C=C.

---

**Esquema 1.2.1:** Estrutura do anidrido maleico

---



**Tabela 1.2.1:** Solubilidade do AM em solventes orgânicos

solvente	AM <sup>a</sup>
<i>o</i> -xileno	19,4
acetona	227
tolueno	23,4

<sup>a</sup> gramas de anidrido maleico em 100g de solvente a 25 °C [7] .

A enxertia de AM e seus copolímeros na cadeia de polímeros saturados e insaturados tem sido feita a fim de melhorar as propriedades físico-químicas, aumentar a polaridade, promover a hidrofiliabilidade, adesão e absorção de corantes. Os grupos anidridos enxertados podem promover reticulação, compatibilidade com outros polímeros e com fibras e melhorar a resistência ao calor. A enxertia pode ser feita por reações Diels-Alder, reações radicalares e por reações eno [1].

### **1.3 MODIFICAÇÃO DE POLIOLEFINAS**

As poliolefinas compõem uma classe muito importante dos polímeros comerciais. A apolaridade das cadeias alifáticas confere às poliolefinas características como baixa higroscopicidade e baixa capacidade de absorção de corantes. As poliolefinas também apresentam baixa dispersão em compósitos com substâncias inorgânicas como talco e mica e baixa miscibilidade em blendas com polímeros polares. Também foi verificada a incompatibilidade entre diferentes amostras de uma mesma poliolefina devido a diferenças de ramificações e de peso molecular [8-10].

A modificação química tem sido largamente desenvolvida e apresenta grande interesse industrial, pois apresenta várias vantagens: utilização de poliolefinas comerciais como material de partida, a grande variedade de espécies que podem ser utilizadas como agentes funcionalizantes e ainda, a grande variedade de métodos de

modificação. Também é muito útil na extensão das aplicações das poliolefinas como componentes de compósitos e de blendas com polímeros polares, como poliamidas e poliésteres. Na modificação química, as propriedades originais da poliolefina podem ser mantidas em grande extensão, além de possibilitar a funcionalização da superfície e a possibilidade de realizar a modificação durante a obtenção de uma blenda [10].

### **1.3.1 Tipos de reação de modificação**

A funcionalização das poliolefinas pode ser feita por modificação química de polímeros pré-formados ou pela copolimerização de olefinas com comonômeros polares [10]. A modificação química pode ser realizada através da incorporação de um grupo funcional na cadeia da poliolefina, ou pela modificação de grupos funcionais já existentes.

As reações de modificação podem ser classificadas por vários métodos, de acordo com o mecanismo, isto é, radicais livres, iônico, polimerização por acoplamento de coordenação e transformação de centro ativo [11].

A reação de modificação química de poliolefinas através de mecanismo com carbenos tem sido feita para inserção de grupos ésteres na cadeia de polipropileno isotático e atático, polietileno de alta densidade, em copolímero de etileno e

propileno (EPR) e em poli (isobutileno), utilizando diazoacetato de etila ou diazoacetato de cloroetila como carbenos precursores. Embora, em geral, estas reações ocorram sem reações laterais, como degradação ou reticulação, o método não pode ser utilizado em grande escala, pois os diazocompostos, são freqüentemente explosivos. Isto implica na utilização de pequenas quantidades de diazocompostos e como consequência não é possível obter um alto grau de funcionalização [10].

A modificação química de poliolefinas por mecanismo radicalar é o método mais antigo, mais largamente utilizado e o mais barato. Os mecanismos radicalares podem ser classificados de acordo com o processo de iniciação, ou seja, iniciação química, fotoquímica, por radiação de alta energia, plasma e iniciação mecanoquímica [10-12].

A iniciação química pode ocorrer por transferência de cadeia, onde um iniciador radicalar abstrai um átomo de hidrogênio da cadeia do polímero [12]. Os sítios de ataque podem ser os átomos de hidrogênio ligados a um carbono terciário. Também pode ser gerado um monômero radical, o qual deve adicionar à cadeia polimérica.

A eficiência do iniciador é um fator importante. O iniciador ideal não deve ser oxidante e deve ser bom abstrator de hidrogênio, com meia vida ( $t_{1/2}$ )

relativamente curta nas condições de reação [11]. Muitos peróxidos têm sido utilizados como iniciadores, entre eles, peróxido de dicumila (PC), peróxido de dibenzoíla (PB), peróxido de di-terc-butila e peróxido de lauroíla entre outros [13-16].

Entre os monômeros utilizados estão anidrido maleico, estireno, acetato de vinila, acrilato de etila, ácido acrílico, cloreto de vinila, anidrido metil maleico (anidrido citracônico), anidrido itacônico, entre outros [11, 15, 17, 19].

A iniciação química também pode ocorrer por introdução de grupos funcionais na cadeia polimérica, como hidroperóxidos e halogênios. A hidroperoxidação pode ocorrer por aquecimento ao ar ou ao oxigênio, com utilização de iniciadores, por ozonólise, ou com catalisadores redox. Tem sido observado que a hidroperoxidação está restrita à superfície ou a regiões intercristalinas amorfas. Vários monômeros podem ser enxertados por esta técnica [11].

A halogenação aumenta a polaridade da poliolefina, que melhora as propriedades de superfície para tingimento e adesão. A ativação das moléculas por cloro pode ser utilizada para enxertar diversos monômeros na cadeia polimérica através de iniciação por peróxidos ou por luz ultra violeta. A cloração ocorre nos átomos de carbono primários, secundários e terciários. Foi observado a

dehidrocloração, de cloração e reticulação durante a enxertia. Também tem sido realizada a clorossulfonação e sulfonação de polipropileno [11].

A adição de bromo por reação radicalar com e sem iniciadores em compostos modelos tem sido estudada [19]. A reação com bromo é mais específica frente aos átomos de hidrogênio que a reação com o cloro. A cloração é pouco seletiva e leva à formação de diferentes produtos clorados. O bromo é melhor grupo de saída do que o cloro, assim uma poliolefina bromada pode ser modificada mais facilmente. Tem sido observado que a bromação do esqualano ocorre preferencialmente nos carbonos terciários, mas também há formação de alguns compostos bromados em carbono secundário e a formação de moléculas insaturadas. Tem sido proposto que a halogenação das poliolefinas ocorre inicialmente na região amorfa, seguida pela gradual halogenação da fase cristalina. Jois e Bronk [19] propõem que ocorre uma bromação múltipla nos compostos modelos estudados, pois a monobromação cria um próton ácido no hidrocarboneto, levando à bromação múltipla.

No processo de iniciação fotoquímica, é utilizada radiação eletromagnética na região do ultra violeta e visível. A exposição de um substrato polimérico à radiação ultra violeta resulta em uma molécula excitada, que pode dissociar, gerando radicais que iniciarão a copolimerização. A iniciação fotoquímica pode ser feita por introdução de grupos cromóforos ou por agentes fotossensibilizantes. Os grupos cromóforos na cadeia polimérica absorvem radiação eletromagnética,

resultando em quebra de ligação e subsequente geração de radicais que iniciarão efetivamente a reação. Os fotossensibilizantes absorvem a luz e transferem a alta energia para a molécula de polímero, formando sítios para a enxertia. Podem ser utilizados como sensibilizantes benzofenona, antraquinona e peróxido de benzoíla. A reação pode ocorrer em fase vapor ou líquida [11, 12].

A iniciação por radiação de alta energia ocorre sempre que uma radiação eletromagnética passa através do material a ser modificado e sua energia é dissipada por vários mecanismos físicos, ou seja, por efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e por produção de pares de elétrons. Esta iniciação resulta em dois processos, um é a formação de íons e o outro é a excitação das moléculas. Os íons e as moléculas excitadas, suportam reações secundárias incluindo a captura de elétrons, a neutralização de cargas, a transferência de energia inter e intramolecular e a dissociação molecular para formar radicais livres. Os radicais livres são as espécies que efetivamente iniciam a reação [12].

A utilização de plasma, como iniciador, é um novo método para melhorar as propriedades de superfície, adesão, resistência à abrasão e umidade, sem afetar as propriedades internas, provavelmente devido ao forte bombardeamento de uma descarga incandescente na superfície com fraca penetração. A exposição de polímeros à descarga incandescente produz radicais livres na superfície e estes macrorradicais iniciam a copolimerização [11].

A iniciação mecanoquímica é devida a forças mecânicas e de cisalhamento que podem causar cisão de ligação ou degradação do polímero produzindo radicais livres. Estes radicais na presença de monômeros iniciam a reação de enxertia na superfície do polímero [11].

### **1.3.2 Reações de funcionalização de poliolefinas**

A funcionalização, também chamada de graftização ou de enxertia, tem sido muito utilizada a fim de modificar as propriedades das poliolefinas, ampliando suas aplicações [15-17].

A modificação de diferentes tipos de polietileno, como PEAD e PELBD, com maleato de dietila como monômero funcional e PC como iniciador, tem sido investigada e têm sido determinadas as condições para obter um grau de funcionalização controlado, com baixa quantidade de produtos degradados e sem reticulação [10].

Joshi e Natu [20] estudaram a reação de clorocarboxilação do polietileno. O polietileno clorocarboxilado é produzido por reações simultâneas do polímero com cloro e com anidrido maleico. O polietileno clorocarboxilado pode ser utilizado como elastômero e como base para revestimento de superfície. Podem ser formados

derivados deste polímero, como ácidos, cloreto de ácido e ésteres, que podem reagir com aminas primárias e secundárias e formar reticulados, ampliando sua utilização.

O PEAD, tem sido funcionalizado com acrilato de butila [21]. Tem sido proposto que o mecanismo para esta reação envolve a transferência de cadeia para o polímero. O efeito da temperatura também foi estudado e foi verificado que acima de 90 °C a funcionalidade diminui, provavelmente, devido à degradação das cadeias laterais. A influência do tempo de reação também foi estudada e foi verificado que aumentando o tempo de reação há um aumento da funcionalidade até um valor constante, provavelmente por atingir a total decomposição do iniciador [21].

A reticulação do PELBD, induzida pela decomposição de PC tem sido estudada [22]. Os radicais formados pela abstração do hidrogênio levam a muitas reações, sendo as mais importantes o acoplamento de macrorradicais para produzir a reticulação, a cisão de cadeia e o desproporcionamento, que são reações de depolimerização sem e com destruição do radical, respectivamente.

Estudos experimentais e teóricos da energia de dissociação sugerem que os átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários são mais reativos que os átomos de hidrogênio dos carbonos primários ou secundários [23-25]. A razão de reatividade para abstração de átomos de hidrogênio em carbonos terciários e secundários tem sido estimada de 6:1 no estudo da reticulação de EPR com

peróxidos [25]. Por outro lado, a relação entre a reatividade dos radicais formados nos carbonos terciários, secundários e primários é inversa, sendo maior para os radicais primários e secundários e menor para os terciários [26].

Os efeitos estéricos são especialmente importantes em sistemas ramificados. Tem sido proposto que as reações de acoplamento no EPR podem ter impedimentos estéricos, necessitando rotações bem definidas e concertadas antes do acoplamento ser efetuado [23]. Isto favorece aos macrorradicais primários a acoplarem entre si. No caso de macrorradicais terciários, impedimentos estéricos levam, preferencialmente, a reações de cisão que apresentam mecanismo monomolecular [25].

É esperado que o mecanismo de reticulação do PELBD seja similar ao do EPR, ou seja, que o grau de reticulação diminua com o aumento do teor de ramificações. Entretanto, foi mostrado que esta relação é limitada. O grau de reticulação diminui com o aumento inicial do teor de ramificações somente para PELBD altamente ramificado, onde os carbonos terciários são responsáveis pela cisão de cadeia. No PELBD, com poucas ramificações, o aumento inicial do teor de ramificação é acompanhado pelo aumento do grau de reticulação [27].

Sendo assim, foi apresentado um modelo mecanístico cujos macrorradicais terciários levam à cisão de cadeia e os secundários à reticulação. Isto explica o

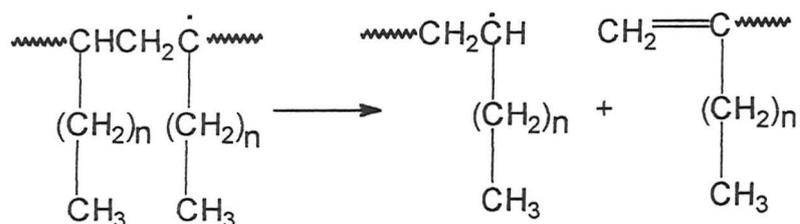
aumento da probabilidade de reações de cisão com o aumento do conteúdo de propileno no EPR [25, 27]. O polipropileno foi degradado térmica e fotoquimicamente e foi verificado que os átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários estão envolvidos na degradação [12]. Portanto, é provável que os átomos de carbono terciários sejam sítios para a degradação e que impliquem em uma alta probabilidade de cisão de cadeia no PEBD, em comparação com o polietileno linear [28].

Abaixo de determinada concentração de ramificações, a distância média entre as mesmas aumenta e não há efeitos de impedimento estérico nas reações de acoplamento entre os radicais terciários. Nesta situação, o parâmetro determinante na habilidade dos radicais terciários em ser um sítio de cisão ou de acoplamento, tem natureza termodinâmica [22].

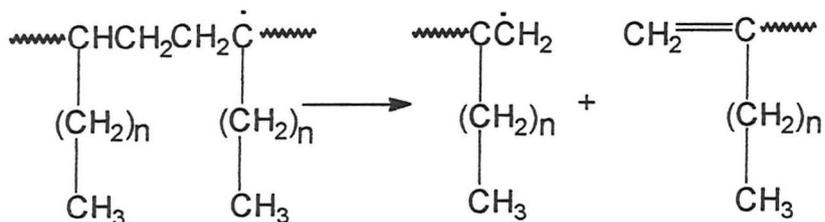
Loan [29] mostrou que para a reticulação do EPR, a reação de cisão iniciada por carbono terciário é favorável somente quando leva à formação de um novo macrorradical terciário. Isto só é possível quando há dois átomos de carbono terciários na cadeia separados por somente um átomo de carbono como mostra o Esquema 1.3.2.1. Quando dois radicais terciários estão separados por mais de um átomo de carbono a reação de cisão produz um radical primário frente ao carbono terciário original, desfavorecendo sua formação, como é mostrado no Esquema

1.3.2.2. Os resultados também indicam que não há diferença essencial no mecanismo de reticulação entre o PELBD com ramificações de metila, etila e hexila.

**Esquema 1.3.2.1:** Reação de cisão com formação de carbono terciário



**Esquema 1.3.2.2:** Reação de cisão com formação de carbono secundário



O PELBD também foi modificado com 2-(dimetilamina) metacrilato de etila em extrusora de dupla rosca utilizando peróxido como iniciador [18]. Foi verificado que é necessário uma alta concentração de iniciador para obter um alto teor de incorporação. Porém, foi verificada a existência de um produto muito reticulado, o que limita a quantidade de peróxido a ser utilizada.

Song e Baker [31] investigaram a incorporação, em estado fundido, de diferentes tipos de diaminas em polietileno contendo ácidos carboxílicos e em poliestireno contendo anidridos. Os grupos anidridos do polietileno mostraram maior atividade em direção às aminas primárias e secundárias do que os grupos carboxílicos do poliestireno.

Rieke e colaboradores [31] estudaram a introdução de grupos alquila, ésteres, carboxilato, amina, hidroxila e fosfato na superfície do polietileno. Mulhaupt e colaboradores [32] sintetizaram uma variedade de polipropileno com grupos funcionais terminais como anidridos, ésteres, ácidos carboxílicos, silanos, boranos, álcoois e tióis. O polipropileno modificado foi utilizado como agente de transferência de cadeia, na obtenção de copolímeros em bloco de polipropileno com poliestireno e com acrilonitrila. O polipropileno modificado também foi utilizado na obtenção de blendas de polipropileno com poli (estireno-co-acrilonitrila). Yamauchi e colaboradores [33] estudaram a enxertia de metacrilato de metila em polipropileno e em polietileno oxidados com ozônio.

A modificação do polipropileno atático e isotático com  $\alpha$ -metilestireno, fumarato de dietila e maleato de dietila, em solução e em estado fundido, mostrou que a incorporação no polipropileno isotático ocorre preferencialmente em regiões menos táticas por causa da maior mobilidade conformacional e menor impedimento estérico. Estes dados indicam que a funcionalização do polipropileno isotático

ocorre nos radicais no final da cadeia carbônica, rompendo as ligações C-C e degradando a cadeia. No caso do polipropileno atático a funcionalização ocorre provavelmente nos radicais ao longo da cadeia, sem degradação. Isto sugere que as cadeias ou blocos menos estereorregulares do polipropileno isotático são funcionalizados mais facilmente, resultando em uma distribuição não homogênea de grupos funcionais no polímero [34].

Parafinas de baixo peso molecular foram utilizadas como compostos modelos, a fim de estabelecer as condições sob as quais o acoplamento entre parafinas e monômeros insaturados ocorre. Foi verificada a seguinte ordem decrescente de facilidade de abstração do hidrogênio: polietileno > EPR > polipropileno atático > polipropileno isotático, sugerindo que os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono secundários dos grupos metilenos são abstraídos com maior facilidade do que os átomos de hidrogênio ligados a átomos de carbono terciários e primários. Este resultado é exatamente oposto ao que já foi estudado por diversos autores [23-26] e foi atribuído a efeitos de impedimento estérico, que é menor nos átomos de carbono secundários do que nos terciários [34].

### **1.3.3 Funcionalização de poliolefinas com anidrido maleico**

O AM tem sido enxertado em muitas poliolefinas por reações em solução [34, 35], em estado fundido [36, 38], em suspensão [39-41], em estado sólido [42, 43] e

por reações eno [32]. O AM tem sido utilizado também para modificar EPDM [44-45], EPR [46-49], eicosano e esqualano [50].

Inicialmente, as reações de incorporação de AM foram estudadas apenas em elastômeros na presença de peróxido de benzoíla e foi proposto que o anidrido maleico se adiciona nas duplas ligações e nos grupos  $\alpha$ -metilenos da cadeia da borracha. A reação do AM com a borracha natural foi realizada em fase sólida e em solução [40, 51-52].

Para a incorporação do AM por reações eno, o polímero deve ter massa molecular muito baixa, alta concentração de duplas ligações e de AM, e as reações devem ser realizadas em temperatura e pressão altas, durante um longo tempo [55].

A reação do AM com poliolefinas fundidas, na presença de peróxidos, é uma reação heterogênea, devido à insolubilidade do AM em hidrocarbonetos alifáticos. Esta reação resulta em ramificações de unidades individuais de AM na cadeia da poliolefina [56, 57], acompanhada por reticulação no caso do polietileno [58, 59], por degradação no caso do polipropileno e reticulação e degradação no caso do EPR [60]. Alguns autores sugerem a homopolimerização do AM durante a enxertia [57].

Liu e colaboradores [61] estudaram a enxertia de AM em PEBD em solução e verificaram a incorporação de unidades individuais de anidrido succínico através de

espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier e através de RMN  $^1\text{H}$ . Rusell e Kelusky [62, 63] estudaram a incorporação de AM em eicosano e mostraram, por RMN- $^1\text{H}$ , que o AM incorpora apenas uma unidade por graftização.

A incorporação de AM em PEAD em extrusora de dupla rosca, tem sido realizada na presença de um segundo monômero, tais como estireno, ácido metacrílico, ácido fumárico, fumarato de etila, maleinato de dimetila, anidrido metil nádico, anidrido dodecenil succínico e anidrido tetrahidroftálico, a fim de reduzir as reações laterais [64].

A modificação de filmes de PEBD, foi estudada com anidrido maleico e com seu homopolímero [65-67]. Foi mostrado que a incorporação de poli (anidrido maleico) é menor quando é utilizado azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador, do que PB. Esta diferença não foi acentuada quando a incorporação foi realizada com AM. Foi proposto que as reações laterais resultam da combinação dos macrorradicais de poli (anidrido maleico). Também foi verificado que incorporação de poli (anidrido maleico) aumenta com o aumento de seu peso molecular.

Minoura et al. [35] estudaram a influência da estrutura de peróxidos na reação de enxertia de anidrido maleico em polipropileno, utilizando o processo em solução. A eficiência dos radicais peróxidos mostrou a seguinte ordem crescente AIBN < PB < DTBP < PC. Tem sido sugerido que a estabilidade dos radicais

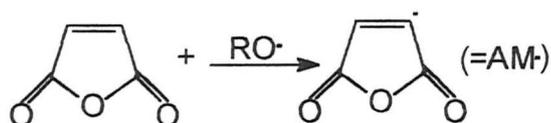
formados durante a reação afetam a abstração do hidrogênio, que é responsável pela incorporação do anidrido maleico e que sua incorporação se dá nos carbonos terciários ao longo e no final da cadeia do polipropileno degradado.

Gaylord et al. [57] estudaram a reação de enxertia de AM em PELBD (etileno-1-buteno) e propuseram que a espécie reativa é o AM excitado (AM\*). A formação do AM\* é mostrada no Esquema 1.3.3.1.

---

**Esquema 1.3.3.1:** Equação de formação do anidrido maleico excitado

---

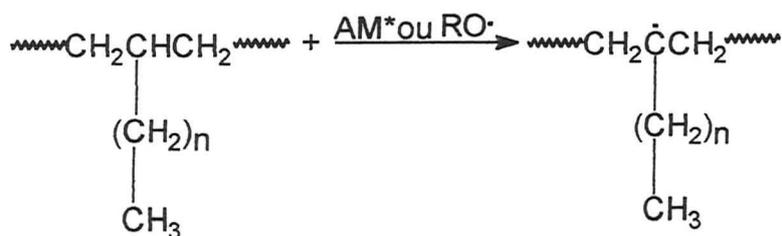


O AM\* é uma espécie atratora de elétrons, portanto pode gerar sítios radiculares no polímero, da mesma maneira que o radical alcóxido, oriundo da decomposição do peróxido iniciador (Esquema 1.3.3.2).

---

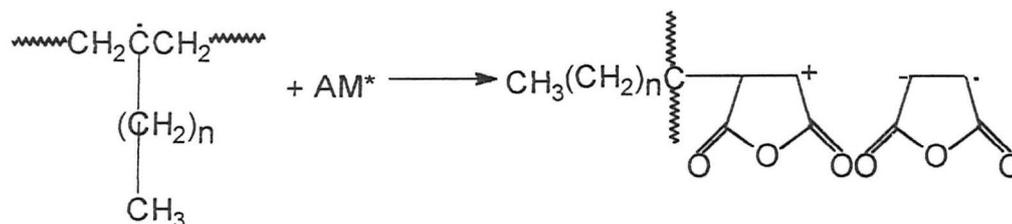
**Esquema 1.3.3.2:** Formação de radicais poliméricos

---



O AM\* pode adicionar ao polímero, nos sítios radiculares gerados pelo ataque do radical alcóxido (Esquema 1.3.3.3).

**Esquema 1.3.3.3:** Incorporação de AM\* no polímero



De Roover e colaboradores [55] propuseram que o mecanismo para incorporação de AM em polipropileno, em estado fundido, divide-se em duas etapas genéricas. A primeira consiste na cisão homolítica do peróxido orgânico para produzir dois radicais e que a velocidade de decomposição destes radicais só depende da temperatura. Os radicais formados abstraem um átomo de hidrogênio, gerando um radical terciário na cadeia do polipropileno.

Na segunda etapa, o polipropileno macrorradical pode levar à cisão  $\beta$  ou à incorporação de AM. A cisão  $\beta$  é uma reação intramolecular rápida que parece ocorrer, predominantemente, no estado fundido e na presença de peróxidos orgânicos [58, 62, 68-70], mas a incorporação de AM antes da cisão parece ser preferencial [36].

O mecanismo proposto para a incorporação de AM em EPR é considerado como um híbrido dos mecanismos do polipropileno e do polietileno. O copolímero modificado apresenta desde cadeias curtas altamente degradadas a cadeias parcialmente reticuladas [47].

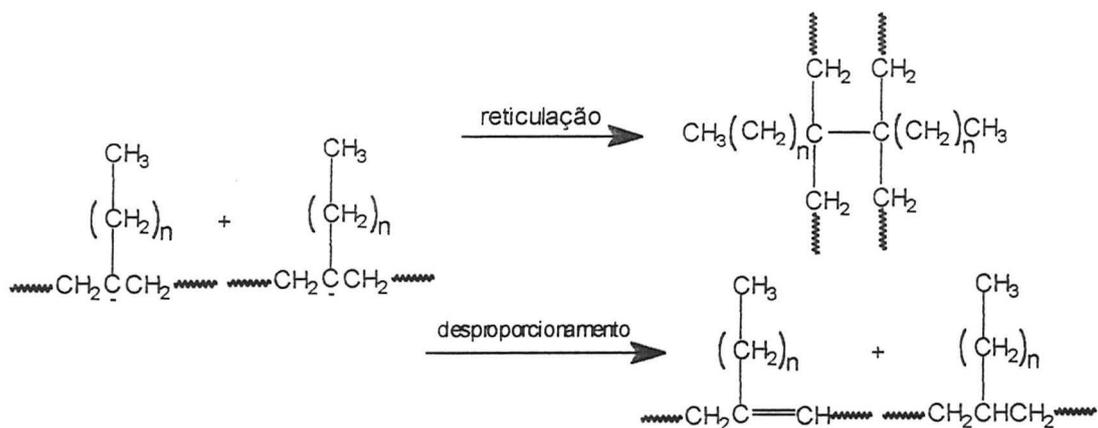
A incorporação do AM na cadeia da poliolefina ocorre na presença de um peróxido em uma temperatura onde ele tenha uma meia vida ( $t_{1/2}$ ) curta. As reações de reticulação e de degradação resultam da geração de sítios radiculares na cadeia polimérica, seguida pelo acoplamento ou pela cisão  $\beta$ , respectivamente. Quando o AM está presente, o número de sítios e portanto, a extensão de reticulação e/ou degradação, aumentam [57].

Durante a reação de funcionalização podem ocorrer reações secundárias como acoplamento e desproporcionamento (Esquema 1.3.3.4). A reação de acoplamento é responsável pela reticulação e conseqüente aumento do peso molecular da poliolefina. A reação de desproporcionamento é responsável pela formação de duplas ligações vinílicas no polímero [71]. O desproporcionamento e a reticulação são reações de terminação.

---

**Esquema 1.3.3.4:** Equação de reticulação e de desproporcionamento

---



A reação de cisão de cadeia, cisão  $\beta$ , foi mostrada no Esquema 1.3.2.1, também é uma reação lateral na funcionalização de poliolefinas. Com a reação de cisão de cadeia, há degradação do polímero, com conseqüente decréscimo do peso molecular.

As reações de cisão de cadeia, de desproporcionamento e de reticulação seguem mecanismos diferentes. As reações de cisão de cadeia apresentam um mecanismo monomolecular, enquanto que as reações de desproporcionamento e recombinação apresentam um mecanismo bimolecular, sendo este último mais provável de ocorrer nas reações em estado fundido [46]. A reticulação pode ocorrer entre as cadeias de polietileno macrorradical, entre as cadeias de polietileno enxertados com polietileno macrorradical, ou ainda entre as cadeias de polietileno

modificado. A terminação por desproporcionamento mantém a estrutura do polietileno linear [64].

A modificação de polipropileno com AM tem sido estudada, e tem sido verificada a degradação do polímero. A adição de peróxidos diminui a degradação do polipropileno. A utilização de uma baixa concentração de anidrido em conjunto com peróxido aumenta sua degradação, entretanto, com a utilização de altos níveis de AM a cisão de cadeia do polipropileno vem a ser menos pronunciada [72]. Com o aumento da concentração de AM a degradação parece diminuir, o que pode ser explicado em termos da competição entre as reações de transferência de cadeia / cisão  $\beta$  e as reações de combinação [35, 38, 72]. O alto teor de AM no polímero degradado sugere a formação de poli (anidrido maleico) [72].

Também tem sido proposto que a reação de polipropileno com AM, na presença de peróxidos, ocorre com aumento das reações de reticulação, diminuindo as reações de cisão de cadeia [73] e que a presença de dimetilformamida e de dimetilacetamida implica no decréscimo da degradação e do teor de anidrido maleico no polímero, inibindo a homopolimerização do AM [38].

Gaylord e Mehta [58] propõem a homopolimerização do AM e que esta requer um catalisador com meia vida menor do que 30 min na temperatura da reação. Esta condição é obtida quando a reação se processa a 180 °C, temperatura na

qual a meia vida do PC é de 50 s, porém não é obtida a 140 °C, onde a meia vida do PC é de 50 min. A 180 °C há um aumento das reações de reticulação e um alto teor de AM no polímero reticulado sugerindo a formação de poli (anidrido maleico).

Foi proposto que produtos coloridos são gerados durante a homopolimerização do AM, e durante a copolimerização do AM em poliolefinas fundidas, sob as mesmas condições. A interação do AM, como um forte receptor de elétrons, e um composto doador de elétrons, resulta na formação de complexos coloridos, ou seja, a formação de intermediários catiônicos, que produzem produtos com insaturações conjugadas [57]. Tem sido observado que o produto da reação pode ser o polímero enxertado e pode ocorrer a homopolimerização do AM em pequena escala [50].

A formação de poli (anidrido maleico) na enxertia do polipropileno tem sido proposta por Gaylord e Mishra [38], porém foi excluída por Russell e Kelusky [62] baseado nas considerações da temperatura teto. As análises de RMN de carbono mostram que o AM enxertado pode formar reticulação entre as cadeias de polipropileno [42].

O comportamento da polimerização do anidrido maleico está de acordo com estudos de Joshi [74, 75] que mostrou que esta é caracterizada por uma alta

constante de transferência de cadeia para o monômero devido a presença de átomos de hidrogênio vizinhos ao grupo anidrido.

O poli (anidrido maleico) é quebradiço e com coloração marrom, medidas de espalhamento de luz indicam a formação de alto peso molecular e as medidas viscosimétricas, um baixo peso molecular. Isto é um indicativo da estrutura altamente ramificada, que está de acordo com reações de transferência de hidrogênio no polímero, provavelmente pelos monômeros excitados ou cadeias propagantes. As mesmas considerações podem ser validadas para a homopolimerização de AM em presença de uma poliolefina fundida.

Tem sido verificado que a presença de compostos orgânicos com átomos eletrodoadores, como nitrogênio, fósforo e enxofre, inibe a homopolimerização do AM e reduz ou previne as reações laterais como reticulação e/ou degradação. O PEBD foi modificado com AM através de reação radicalar na ausência de solvente por Gaylord e Mehta [58], que verificaram a ausência de reticulados quando a reação ocorreu a 140 °C, utilizando PC com e sem a presença de dimetilformamida, a fim de prevenir reações laterais, como a homopolimerização do AM e a reticulação do polietileno. Quando a reação ocorreu a 180 °C houve formação de 59% de polímero reticulado, sendo que na presença de dimetilformamida a reticulação foi prevenida. Provavelmente, compostos como a dimetilformamida doam um elétron a espécie catiônica resultante da adição do dímero excitado no polímero radical, como



quando o polímero modificado é purificado por precipitação ele se torna claro e sem cor [57].

Kellou e Jenner [76] mostraram que o AM não homopolimeriza em benzeno a 145 °C e que em concentrações de 0,1 M, 1 M e 0,4 M, sua temperatura teto estimada é de 50, 180 e 90 °C, respectivamente. A temperatura teto, uma característica das polimerizações em cadeia, é a temperatura de equilíbrio, onde as velocidades de propagação e depropagação são iguais [79]. Em temperaturas superiores a temperatura teto, a depropagação é favorecida, ou seja, a constante de equilíbrio nesta etapa é favorável aos reagentes [50, 56, 62, 71].

Estudos mostraram que a formação de poli (anidrido maleico) não é favorecida, quando a reação é conduzida a alta temperatura [57]. Nesta situação, os radicais e os cátions nos finais de cadeia tendem a participar de reações de terminação por desproporcionamento e por transferência de hidrogênio, respectivamente. As reações de transferência de hidrogênio, principalmente as que envolvem uma espécie catiônica parecem ser responsáveis pela enxertia de uma única unidade de anidrido.

## 1.4 PROPRIEDADES DAS POLIOLEFINAS MODIFICADAS

As poliolefinas modificadas com monômeros polares têm suas propriedades físicas e mecânicas modificadas, assim como as blendas compostas por estas poliolefinas, apresentam melhorias em diversas propriedades.

Estudos relativos à mudança na cristalinidade mostraram que o polietileno modificado com acetato de vinila tem a cristalinidade reduzida e com altos teores do monômero, a cristalinidade é destruída e o copolímero passa a apresentar características de um elastômero [1]. A incorporação de monômeros polares em polipropileno mostrou que não há mudança significativa na cristalinidade do polímero, indicando que a enxertia se dá em regiões amorfas, devido à dificuldade de difusão do monômero na região cristalina, entretanto, houve um aumento da velocidade de cristalização com a funcionalização [78-81]. O polipropileno modificado com anidrido maleico pode mudar o comportamento da cristalização e a estrutura do cristal em blendas de polipropileno e nylon-6, mesmo quando presente em pequena quantidade [79].

A temperatura de fusão também pode ser alterada pela incorporação de monômeros polares em poliolefinas. O polietileno modificado com acetato de vinila apresentou uma redução em sua temperatura de fusão. Porém, copolímeros alternados de etileno com tetrafluoretileno, clorotrifluoretileno, monóxido de

carbono ou dióxido de enxofre, se mostraram cristalinos com maior ponto de fusão. Este fato foi atribuído à estrutura do copolímero, cuja unidade repetitiva é um copolímero alternado de etileno e comonômero, resultando em um cristal empacotado com alto ponto de fusão [1].

Durante a reação de modificação das poliolefinas com monômeros vinílicos, elas podem reticular. Quando isto ocorre, há um aumento na resistência ao aquecimento, devido ao aumento das interações intercadeias, embora haja perda da cristalinidade, da mobilidade da cadeia e da termoplasticidade [10]. A enxertia de anidrido maleico ou ácido acrílico melhora a resistência ao calor das fibras de vidro reforçadas com polipropileno [82]. A estabilidade térmica de filmes e fibras de polipropileno foi melhorada, quando modificados com monômeros vinílicos, possibilitando sua utilização a temperaturas elevadas. A presença de acrilonitrila em fibras de polipropileno aumentaram a temperatura de decomposição de 298°C para 423°C [83].

Blendas de polipropileno com nylon-6, compatibilizadas com EPR modificado com anidrido maleico apresentam um abaixamento na temperatura de transição de dúctil para quebradiço [84]. O polietileno clorossulfonado, com o aumento da concentração de cloro, apresenta um aumento da temperatura de transição vítrea, da resistência a lubrificantes e da viscosidade [1].

Estudos sobre modificação de poliolefinas modificadas e sua utilização em blendas, mostraram que as propriedades mecânicas tanto das blendas quanto das poliolefinas são melhoradas. O polipropileno modificado com cloreto de vinila e com ácido metacrílico teve diversas propriedades mecânicas melhoradas, como dureza, alongação, tensão-deformação e resiliência, devido à redução da mobilidade das cadeias do polímero [83]. A incorporação de estireno e de metacrilato de metila no polipropileno melhorou sua resistência ao impacto e sua transparência [83].

Blendas com polietileno foto oxidado como agente interfacial apresentaram maior viscosidade e melhores propriedades mecânicas do que o polietileno sem modificação [85]. As propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno e fibra de celulose foram melhoradas quando foi utilizado polipropileno enxertado com anidrido maleico [86-89]. A adição de peróxido de benzoíla em compósitos de celulose e PELBD, melhorou suas propriedades mecânicas [85]. O PEBD modificado com acrilato de butila, quando utilizado como compatibilizante, melhorou a resistência ao impacto da blenda de poliamida-6 e diminuiu a absorção de água [90].

A incorporação de monômeros vinílicos em polietileno e em EPR, melhoraram as propriedades de adesão em metais e a resistência ao impacto de blendas com estes componentes [85].

Os agentes compatibilizantes reduzem a tensão interfacial de várias blendas. Os agentes compatibilizantes não são igualmente efetivos para diferentes blendas [91]. A utilização de anidrido maleico em EPDM melhora a dispersão do EPDM no nylon-6 [85]. Blendas de polipropileno com nylon-6, compatibilizadas com o terpolímero estireno-etileno-butadieno-estireno modificado com anidrido maleico apresentam maior grau de dispersão do polipropileno [84]. Blendas de poliestireno modificado com grupos oxazolinas e polietileno com grupos anidridos succínicos, aumentam a compatibilidade entre o poliestireno e o polietileno [73].

O polietileno modificado com anidrido maleico e N-fenilmaleimida, apresenta redução na velocidade de transmissão de oxigênio e melhor resistência a lubrificantes [92]. A solubilidade e a formação de filmes de polipropileno atático são melhoradas pela enxertia de anidrido maleico [82].

## **1.5 APLICAÇÕES DAS POLIOLEFINAS MODIFICADAS**

Em blendas de polímeros heterogêneos, o componente que está presente em maior quantidade forma uma matriz contínua, enquanto que a fase dispersa forma domínios pequenos. As propriedades finais destas blendas são fortemente afetadas pelo tamanho e pela forma da fase dispersa, que dependem de vários fatores, como as propriedades viscoelásticas dos seus componentes, tensão interfacial e adesão entre as duas fases [93-95].

A estabilidade de uma blenda não implica necessariamente em miscibilidade ou que a mistura atinja um estado de equilíbrio termodinâmico durante seu tempo de vida útil, mas é necessário que seus componentes apresentem uma aderência boa o bastante para manter a integridade mecânica para uma determinada aplicação e que esta seja mantida durante a vida útil do produto [96].

Para que dois polímeros formem uma mistura compatível, é necessário que eles apresentem uma ou mais das seguintes características. Identidade estrutural de algum segmento, diferença no parâmetro de solubilidade menor que 1,0, ou que apresentem grupos funcionais capazes de interagir [97].

A miscibilidade pode ser definida pela existência de um estado de equilíbrio no qual os componentes da mistura sejam solúveis, o que implica em uma energia livre de Gibbs de mistura menor que zero. As misturas termodinamicamente estáveis formarão blends estáveis com miscibilidade a nível molecular [96].

Uma mistura polimérica pode ter sua miscibilidade aumentada pela redução do peso molecular de seus componentes. Um aumento na entropia de mistura, torna a energia livre de mistura mais negativa. De acordo com a teoria Flory-Huggins [98] a entropia ganha na mistura polimérica está inversamente relacionada ao peso molecular numérico médio. Por exemplo, o poliestireno e o poli (metacrilato de metila) de baixo peso molecular são miscíveis, mas estes polímeros com peso

molecular em torno de 100000 g/mol não o são. Um copolímero contendo segmentos com peso molecular acima de 100000 g/mol é um fraco compatibilizante, pois as interações inter e intramoleculares e o entrelaçamento das cadeias podem reduzir o acesso do compatibilizante ao homopolímero.

Também tem sido proposto que a estabilidade de uma blenda pode ser melhorada pelo aumento do peso molecular dos componentes. Como a segregação é um processo de difusão, ela pode ser reduzida a um nível aceitável com o uso de polímeros de maior peso molecular e maior viscosidade. A dificuldade de dispersão de tais materiais implica no retardamento da velocidade de segregação [96].

O agente compatibilizante atua como um surfactante orgânico, que se localiza na interface de dois polímeros imiscíveis, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases. Também promove a formação das partículas da fase dispersa das blendas e controla o tamanho destas partículas [99].

Muitos polímeros sintéticos são essencialmente apolares e não participam de interações específicas como as reações ácido-base, ligação de hidrogênio, ou interações dipolo-dipolo. Neste caso, as interações intermoleculares são do tipo van der Waals e a variação de entalpia de mistura é positiva. A contribuição para uma energia livre de mistura negativa é proveniente apenas da variação de entropia de mistura. Se interações específicas ocorrerem entre os componentes da blenda, o

processo de mistura será exotérmico, a variação de entalpia será negativa e ocorrerá a miscibilidade [96].

A co-cristalização pode melhorar a estabilidade da blenda. Os componentes co-cristalizados não podem segregar, pois uma porção de cada componente está ancorada em regiões ordenadas das quais ambos participam [96,100].

A velocidade de segregação de uma mistura pode ser diminuída ou eliminada por processos como a reticulação, a interpenetração de redes ou pelo entrelaçamento mecânico dos seus componentes [96].

Um método que tem sido muito utilizado a fim de melhorar as propriedades mecânicas, a estabilidade e a compatibilidade das poliolefinas com outros polímeros é a utilização de polímeros modificados, denominados de agentes de compatibilização [63, 91]. Inicialmente, Gaylord [101] definiu compatibilizante como um composto que torna uma mistura de dois ou mais materiais poliméricos permanentemente miscível, formando uma composição homogênea a qual tem propriedades plásticas úteis e que não segregam. Mais tarde, o termo compatibilização foi definido, também por Gaylord [102], como a ausência de separação ou estratificação dos componentes de uma liga polimérica durante o tempo de vida útil do produto. Coran e Patel [103], definiram o termo compatibilização tecnológica como o resultado de um processo ou técnica com

objetivo de melhorar as propriedades através da obtenção de uma blenda polimérica menos incompatível, ou seja, não se trata de uma técnica que induz a uma compatibilidade termodinâmica.

Os agentes compatibilizantes, em geral, são copolímeros em blocos ou enxertados onde cada monômero ou seu segmento adere melhor com um ou outro componente da blenda ou espécies quimicamente reativas [93, 96, 91]. Os compatibilizantes também podem ser copolímeros reativos ou polímeros funcionalizados do tipo A-C, onde C é um segmento reativo longo ou um grupo funcional incorporado na cadeia polimérica, que é capaz de reagir quimicamente com um polímero B promovendo um certo grau de miscibilidade com um polímero A [104, 105].

As poliolefinas enxertadas com AM têm sido muito utilizadas como agentes compatibilizantes para blendas de poliolefinas e poliamidas, pois podem formar copolímeros enxertados quando interagem com poliamidas [11, 91, 106-112].

Foi mostrado que a presença de um copolímero em bloco ou enxertado de estrutura química similar aos componentes da blenda pode reduzir o tamanho da fase dispersa por redução da tensão interfacial entre as duas fases, melhorando o comportamento mecânico da blenda [91, 93-95, 106, 113, 114].

Os agentes compatibilizantes podem ser adicionados como um terceiro componente da blenda, ou podem ser gerados durante o processo de obtenção da mesma. A compatibilização pode ser feita através da formação de copolímeros ou através de efeitos combinados de formação de copolímero e de reticulação [93, 115, 116].

As poliolefinas modificadas com AM tem sido utilizadas como interpolímero de blendas de poliamidas e poliolefinas. Os compatibilizantes aumentam a dispersão entre os componentes da blenda, provavelmente pela formação de ligação entre os grupos carboxílicos dos polímeros modificados e os grupos amina da poliamida. As blendas com compatibilizantes apresentam melhores propriedades físicas do que as obtidas por mistura mecânica sem interpolímeros [106, 117-119].

As poliamidas podem formar blendas compatíveis com polietileno foto oxidado através de reação dos grupos amins com os grupos carboxílicos possibilitando a reciclagem de filmes de polietileno fotodegradados [12].

Têm sido estudadas blendas de polietileno e poli (cloreto de vinila), de polietileno linear e polietileno altamente ramificado e blendas de poliolefinas funcionalizadas com poli (cloreto de vinila), poli (fluoreto de vinilideno) e poliestireno [10, 120, 121].

O polipropileno modificado tem sido utilizado como agente interfacial em compósitos de polipropileno com talco, celulose e como compatibilizante de blenda de polipropileno e poliamida. Tem sido proposto o aumento da compatibilidade do polietileno com caulim e bentonite na presença de AM enxertado in situ [87, 106, 122, 123].

A enxertia de ácido acrílico em filmes de polietileno peroxidados tem sido investigada e o material resultante pode ser utilizado como membrana trocadora de íons [124]. As poliolefinas modificadas também podem ser utilizadas como emulsificantes [112].

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a modificação química de copolímeros de etileno e  $\alpha$  - olefinas como, 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno, com anidrido maleico através de reação radicalar. Neste trabalho serão avaliados os tipos e de  $\alpha$ -olefinas e o teor de ramificação na reação de funcionalização em função das concentrações de anidrido maleico e de peróxido.

Comparar os resultados obtidos nas reações de funcionalização em solução, em câmara de mistura e em extrusora.

Desenvolver uma técnica para determinação da funcionalidade, baseada na relação entre a Titulometria de Neutralização e a Espectroscopia na região do infravermelho.

Avaliar o efeito da reação de funcionalização no peso molecular dos copolímeros modificados.

Avaliar o efeito da funcionalidade dos copolímeros modificados em suas propriedades térmicas.

## **3 EXPERIMENTAL**

### **3.1 Identificação das amostras**

Neste trabalho foram utilizados doze copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas, (1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno), que foram obtidos neste Instituto através de catálise metalocênica, a fim de verificar a influência de diferentes comprimentos de ramificação e do teor de comonômero na funcionalização destes copolímeros com anidrido maleico. Também foram utilizados dois copolímeros comerciais, um da série Affinity com 10% de octeno e um da série Engage, com 24% de octeno, ambos da DOW Chemical. Os copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas estão descritos na Tabela 3.1.1.

**Tabela 3.1.1:** Copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas

1-hexeno (%) <sup>a</sup>	T <sub>m</sub> <sup>b</sup>	X <sub>c</sub> <sup>c</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	DPM
5,4	96	28	40000	78000	1,9
7,7	100	21	28200	68800	2,4
11,9	87	14	29000	65000	2,2
19,3	*	*	19000	35000	1,8
<b>1-octeno (%)<sup>a</sup></b>					
2,8	118	48	31000	71000	2,2
4,1	114	35	9000	37000	4,5
8,8	99	7	27000	67000	2,4
10 <sup>d</sup>	94	24	39000	79000	2,0
17	*	*	25000	51000	2,0
24 <sup>c</sup>	*	*	61000	112000	1,8
<b>1-deceno (%)<sup>a</sup></b>					
1,6	114	46	53000	102000	1,9
4,7	114	13	42000	102000	2,4
9,4	72	4	30000	56000	1,9
11	86	9	29000	46000	1,5

<sup>a</sup> teor de  $\alpha$ -olefina, % mol; <sup>b</sup> temperatura de fusão, °C; <sup>c</sup> cristalinidade, %; <sup>d</sup> affinity (Dow); <sup>e</sup> Engage (Dow) copolímeros comerciais; \* não apresentou valor de T<sub>m</sub>, nem X<sub>c</sub>.

### 3.2 Produtos químicos

Os principais solventes e reagentes utilizados neste trabalho foram:

- Acetona, procedência Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza pa (para análise), usada como recebida.

- Álcool etílico, procedência Reagen, grau de pureza 95%, usado como recebido.
  
- Anidrido maleico, procedência Produtos Químicos Elekeiroz S.A., grau de pureza 99,5%, triturado em gral.
  
- Hidróxido de sódio, procedência Merck, grau de pureza pa, concentração 0,01 N, solução padrão em etanol.
  
- Nitrogênio, procedência White Martins, grau de pureza analítico, utilizado como gás inerte.
  
- Peróxido de cumila, procedência, Aldrich Chemical Company, Inc. grau de pureza 98%, usado como recebido.
  
- Peróxido de benzoíla, procedência Aldrich Chemical Company, Inc. grau de pureza 70%, usado como recebido.
  
- Tolueno, procedência Vetec Química Fina Ltda., grau de pureza pa, usado como recebido.
  
- Xileno, procedência Polisul, grau de pureza técnico ou comercial destilado.

### **3.3 Reação de modificação com anidrido maleico**

#### **3.3.1 Reação em solução**

A reação de enxertia de AM foi realizada em um balão de três bocas munido de um condensador de refluxo, com entrada para N<sub>2</sub> e agitador magnético. Foram colocados 60 mL de xileno destilado, 2,5 g de polímero e a solução foi mantida a 60 °C até dissolução do polímero. Após a dissolução, a temperatura foi elevada a 139 °C e foram adicionados AM e PB. A reação foi refluxada por 3 horas.

#### **3.3.2 Reação em estado fundido**

##### **3.3.2.1 Reação em câmara de mistura**

As reações foram realizadas em um misturador fechado, Rheomix 600 da Haake (IMA/UFRJ) e foram utilizados os copolímeros de etileno-octeno da Dow Chemical. As reações ocorreram a temperatura de 180 °C e rotação de 60 rpm. Foram colocados na câmara de mistura aproximadamente 40 g de polímero. Após 2,5 min foi adicionada uma mistura de AM e PC. A mistura permaneceu na câmara até completar 10 min de reação.

### **3.3.2.2 Reação em extrusora**

Foram realizadas duas reações em extrusora, Rheocord 9000 da Haake (IMA/UFRJ) com os copolímeros de etileno-octeno da DOW Chemical. Foi adicionada na extrusora uma mistura do copolímero com anidrido maleico e peróxido de cumila, nas seguintes proporções: 2% de AM e 0,1% de PC em relação a quantidade de polímero utilizada.

## **3.4 Extração**

### **3.4.1 Extração com acetona**

Os produtos obtidos por reação em solução foram precipitados e lavados com acetona. Os polímeros modificados por reação em câmara de mistura e em extrusora foram purificados por extração simples em acetona, durante 16 horas. Os produtos foram secos em estufa a vácuo até peso constante.

### **3.4.2 Extração com tolueno**

Após a purificação com acetona os copolímeros modificados em solução foram submetidos à extração com tolueno em um Soxhlet por 16 horas. Os copolímeros modificados em estado fundido foram submetidos a uma extração

simples com tolueno, por 16 horas. A extração teve como objetivo separar o polímero reticulado do não reticulado. Os produtos extraídos foram secos em estufa a vácuo.

### **3.5 Caracterização**

#### **3.5.1 Reação de hidrólise e titulometria de neutralização**

Um dos métodos de caracterização utilizados foi a reação de hidrólise dos copolímeros modificados e posterior titulação dos grupos ácidos formados. Desta maneira foi possível determinar a quantidade de grupos anidrido incorporados na cadeia polimérica. As reações de hidrólise foram feitas apenas nos polímeros enxertados por reação em solução. Nos polímeros enxertados em estado fundido não foi possível realizar a hidrólise, pois estes polímeros se mostraram reticulados após a modificação.

A reação de hidrólise foi feita por dissolução de 0,2 g de polímero modificado em 40 mL de tolueno, à temperatura de refluxo do tolueno, foram adicionados 0,2 mL de água deionizada, para converter os grupos anidridos em grupos ácidos carboxílicos. A reação foi mantida em refluxo por 1 hora. A concentração dos grupos ácidos foi determinada por titulação, utilizando-se uma solução padrão de KOH 0,01 N em etanol, com fenolftaleína como indicador.

### 3.5.2 Espectroscopia no infravermelho

As análises de infravermelho dos polímeros modificados em solução foram realizadas em um Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Mattson, série Galaxy, modelo 3020. Os polímeros modificados em estado fundido foram analisados em um BOMEM MB-102 (FTIR), ATR com cristal de ZnSe e ângulo de incidência de  $45^{\circ}$ .

Todas as amostras foram preparadas em forma de filme. Os filmes foram preparados em uma Prensa Carver, Monarch Series, modelo 3710-ASTM, com 5 ton. x força, por um minuto.

Nas análises por espectroscopia na região do infravermelho foram utilizados como padrões internos as áreas dos picos em  $1455-1465\text{ cm}^{-1}$  (A2) ou em  $720-724\text{ cm}^{-1}$  (A3) referentes à vibração angular simétrica e assimétrica no plano dos grupos metilenos presentes nos polímeros, respectivamente. Estas bandas foram comparadas com a banda em  $1850-1790\text{ cm}^{-1}$  (A1) que refere-se à deformação axial das carbonilas, característica do AM.

Foram calculadas as razões  $A1/A2$  e  $A1/A3$  e foram construídos gráficos da funcionalidade em função destas razões.

### 3.5.3 Calorimetria diferencial de varredura

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer DSC-4. Foram utilizadas cerca de 5 mg de amostra em placas de alumínio. As amostras foram aquecidas de 40 °C a 170 °C, resfriadas e reaquecidas novamente, a uma velocidade de 10 °C/min..

A calorimetria diferencial de varredura permite obter o calor de fusão ( $\Delta H_f$ ), a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e o teor de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras. O teor de cristalinidade dos polímeros foi obtido pela equação  $X_c = \Delta H_f \times 100 / \Delta H_f^\circ$ , onde,  $\Delta H_f^\circ$  é o calor de fusão do polietileno completamente cristalino (64,5 cal/g ou 269,9 J/g) [1].

### 3.5.4 Cromatografia por permeação em gel

As análises de GPC foram efetuadas em um equipamento GPC modelo Waters 150CVplus, equipado, com detetor de índice de refração, detetor viscosimétrico e três colunas HT3, HT4, e HT6 com poros  $10^6 \text{Å}^\circ$ ,  $10^4 \text{Å}^\circ$  e  $10^2 \text{Å}^\circ$ . O solvente utilizado foi 1,2,4-triclorobenzeno.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Reação de funcionalização em solução**

As reações de funcionalização com anidrido maleico foram realizadas em diversos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefina em que se variou o conteúdo de comonômero e seu tipo. Foram variadas as concentrações de AM e de PB, com o intuito de verificar as melhores relações para se obter a funcionalização, minimizando as reações de reticulação e degradação.

Os polímeros purificados são brancos e solúveis em xileno, tolueno e 1,2-diclorobenzeno a quente. A coloração branca pode ser um indicativo da não formação de poli (anidrido maleico) durante a enxertia, pois este é marrom, e a solubilidade destes polímeros em tolueno indicam que não houve reação de reticulação. Os produtos se mostraram insolúveis em acetona.

### **4.2 Caracterização dos copolímeros funcionalizados em solução**

#### **4.2.1 Titulometria de Neutralização**

A titulometria tem sido muito utilizada para determinar a funcionalidade das poliolefinas modificadas [41, 44, 59, 66, 70]. A funcionalidade foi definida como o número de grupos funcionais enxertados na cadeia da poliolefina por 100 unidades

repetitivas (% em mol). O peso molecular da unidade repetitiva foi calculado como a média ponderal do peso molecular do etileno e da  $\alpha$ -olefina, multiplicado pelo seu percentual no copolímero. O cálculo do peso molecular da unidade monomérica (PMu.m.) do copolímero de etileno com 24% de octeno é mostrado a seguir, como exemplo.

peso molecular do etileno: 28g/mol

peso molecular do 1-octeno: 112g/mol

peso molecular da unidade monomérica:

$$\text{PMu.m.} = (0,76 \times 28) + (0,24 \times 112)$$

$$\text{PMu.m.} = 48,16 \text{g/mol}$$

Um dos métodos utilizados, neste trabalho, para caracterizar as poliolefinas foi a titulometria de neutralização, alcalimetria, que consiste da titulação de uma solução ácida com uma solução padrão alcalina [125]. A solução padrão utilizada foi uma solução alcoólica de KOH 0,01N. A padronização foi realizada pelo método convencional, utilizando como padrão primário o biftalato de potássio. A solução ácida titulada foi obtida a partir da hidrólise dos grupos anidridos do polímero modificado. A titulação foi realizada a quente e foi utilizada fenolftaleína como indicador.

A fenolftaleína é um indicador ácido, que se ioniza parcialmente originando uma espécie aniônica, que ao perder o segundo próton, produz uma espécie com

estrutura quinódica, colorida. A mudança de coloração da fenolftaleína, se dá na faixa de pH 8,0 a 10,0. Como a titulação foi realizada com álcool etílico, solvente orgânico que apresenta constante dielétrica mais baixa que a água, o equilíbrio da reação é modificado, e a zona de transição é deslocada para valores de pH mais altos [125].

A titulação foi realizada a quente, devido à baixa solubilidade do polímero à temperatura ambiente. Sendo assim, a titulação foi realizada imediatamente após a reação de hidrólise.

Durante a titulação não houve precipitação de polímero, assegurando a determinação total de grupos anidrido.

A determinação da funcionalidade apresentou alguns inconvenientes:

- a titulação a quente implica no lançamento de vapores de tolueno e de etanol ao ar,
- a detecção do ponto final é difícil pois, muitas vezes, a permanência da coloração rósea durava apenas de 10 a 20 segundos, tornando o ponto final “duvidoso”,
- a fim de minimizar o erro, foram realizadas entre três e cinco titulações para cada reação de funcionalização.

Mesmo com estes inconvenientes, os resultados obtidos apresentaram boa reprodutibilidade. Nas Tabelas 4.2.1.1, 4.2.1.2 e 4.2.1.3 são mostradas as concentrações de anidrido maleico e de peróxido utilizadas e a funcionalidade obtida para os copolímeros de etileno com 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno, respectivamente.

**Tabela 4.2.1.1:** Funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1-hexeno.

Condições experimentais		Teor de 1-hexeno (% em mol)			
		5,4	7,7	11,9	19,3
AM <sup>a</sup>	PB <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>
30	3	-	-	-	0,39
20	2	0,05	0,33	0,30	0,39
10	1	-	-	-	0,18
5	0,5	-	-	-	0,23
3	0,3	-	-	-	0,19
20	10	0,54	0,50	0,34	1,61
20	8,5	0,62	-	-	-
20	7	0,65	-	-	-
20	6	0,52	-	-	-
20	5	0,24	0,51	0,27	2,36
20	1	-	-	-	0,22
60	10	1,57	-	-	-
30	10	0,80	-	-	-
15	10	0,25	-	-	-
10	10	0,20	-	-	-

<sup>a</sup> concentração de AM, % em massa; <sup>b</sup> concentração de peróxido, % em massa;  
<sup>c</sup> funcionalidade, % em mol de unidade monomérica.

**Tabela 4.2.1.2:** Funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1-octeno.

Condições		Teor de 1-octeno (% em mol)					
experimentais		2,8	4,1	8,8	10	17	24
AM <sup>a</sup>	PB <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>
30	3	-	-	-	0,32	0,51	0,67
20	2	0,47	1,41	0,18	0,39	0,31	0,34
10	1	-	-	-	0,18	0,17	0,27
5	0,5	-	-	-	0,17	0,06	0,16
3	0,3	-	-	-	0,05	0,04	0,03
20	10	0,89	1,60	0,44	0,55	0,30	0,85
20	8,5	-	-	-	-	-	1,16
20	7	-	-	-	0,31	0,30	0,82
20	5	0,54	1,93	0,37	0,26	0,21	0,88
20	1	-	-	-	0,27	-	-
60	10	-	-	-	0,60	0,98	1,65
30	10	-	-	-	-	0,38	0,96
10	10	-	-	-	0,15	0,15	0,30
5	10	-	-	-	-	0,08	0,26
2	0,1	-	-	-	-	-	0,07

<sup>a</sup> concentração de AM, % em massa; <sup>b</sup> concentração de peróxido, % em massa;  
<sup>c</sup> funcionalidade, % em mol de unidade monomérica.

**Tabela 4.2.1.3:** Funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1-deceno.

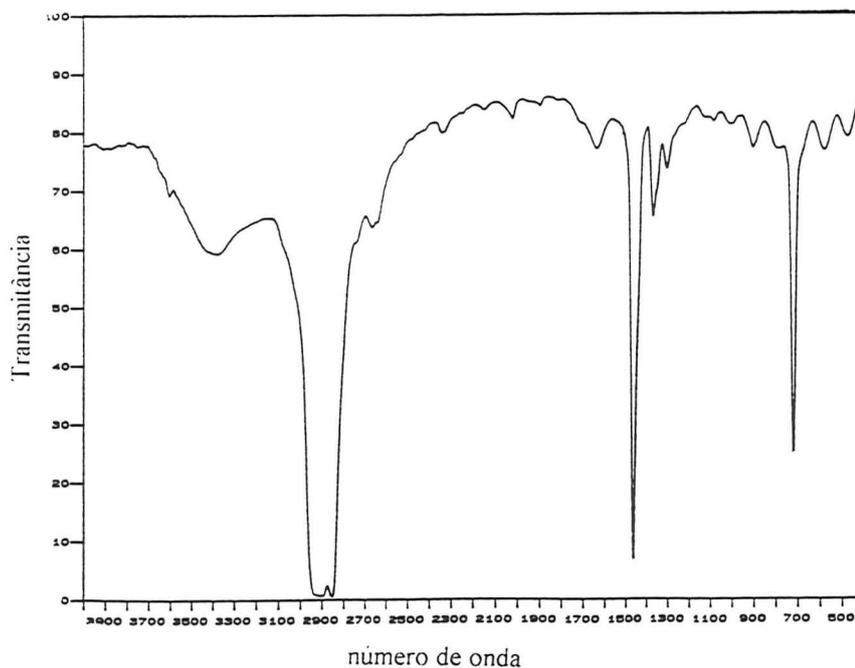
Condições		Teor de 1-deceno (% em mol)			
experimentais		1,6	4,7	9,4	11
AM <sup>a</sup>	PB <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>	F <sup>c</sup>
30	3	0,27	-	0,09	-
20	2	0,13	0,50	0,10	0,13
10	1	0,05	-	0,06	-
5	0,5	0,08	-	0,03	-
3	0,3	0,06	-	0,01	-
20	10	0,15	0,41	0,30	0,55
20	8,5	0,12	-	0,14	-
20	5	0,41	0,61	0,20	0,15
60	10	0,42	-	0,59	-
30	10	0,18	-	0,30	-
10	10	0,15	-	0,05	-
5	10	0,05	-	0,08	-

<sup>a</sup> concentração de AM, % em massa; <sup>b</sup> concentração de peróxido, % em massa;  
<sup>c</sup> funcionalidade, % em mol de unidade monomérica.

## 4.2.2 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho é um método amplamente utilizado para caracterizar as poliolefinas funcionalizadas [34, 38, 41, 42, 44, 47, 55, 64, 72, 126-130).

A Figura 4.2.2.1 mostra o espectro de um copolímero de etileno e  $\alpha$ -olefina, antes da reação de funcionalização. Podem ser verificadas as bandas fortes em 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , características da vibração de deformação axial assimétrica e simétrica da ligação C-H dos grupos metila e metileno. Em 1375  $\text{cm}^{-1}$  há uma banda proveniente da deformação angular simétrica da ligação C-H do grupo metila [131].

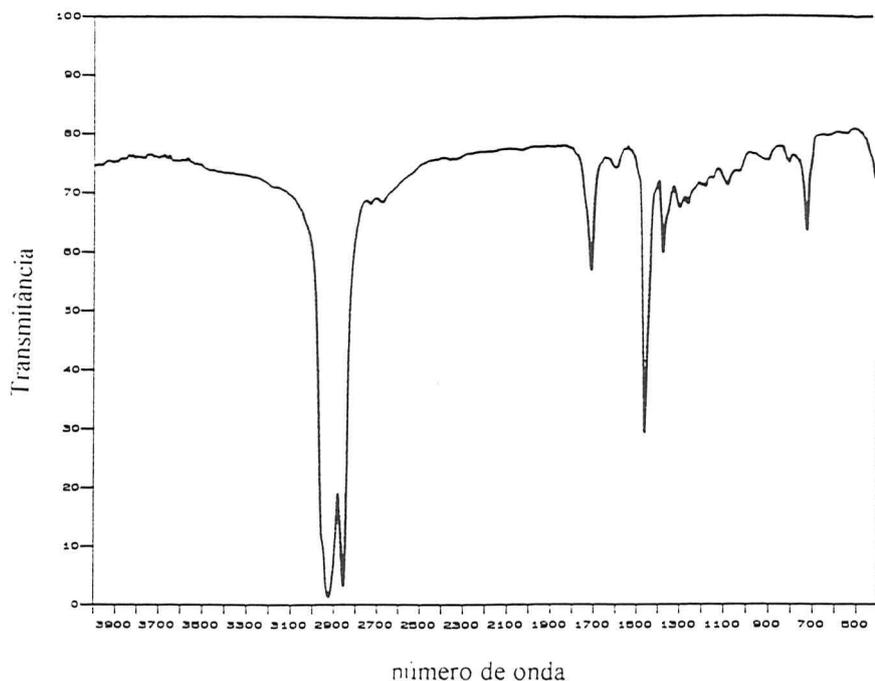


**Figura 4.2.2.1:** Espectro de infravermelho do copolímero de etileno e  $\alpha$ -olefina antes de reação de funcionalização.

Em torno de  $1640\text{ cm}^{-1}$  aparece uma pequena banda devido à deformação axial da dupla ligação C=C terminal, que pode ser confirmada pela banda em  $905\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular simétrica da ligação C-H de alqueno terminal, fora do plano. Estas duplas ligações C=C são resultado das reações de  $\beta$  eliminação que ocorrem na copolimerização do etileno com as  $\alpha$ -olefinas [3]. As bandas descritas acima não são observadas nos espectros dos copolímeros comerciais de etileno com 24% e 10% de octeno, o que pode indicar a ausência de dupla ligação nestes polímeros.

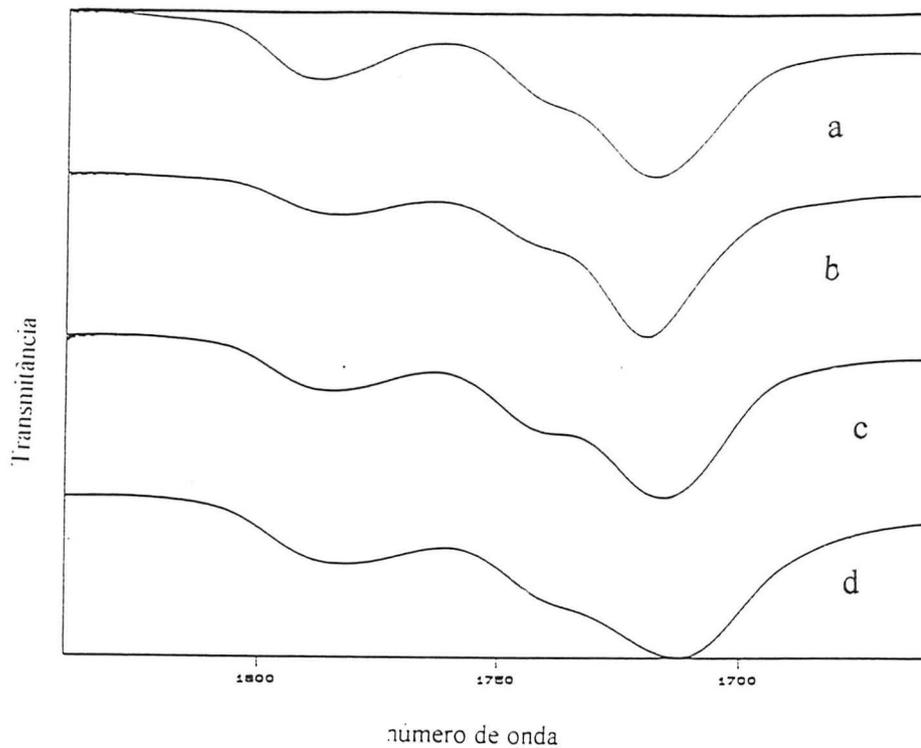
Em  $1465\text{ cm}^{-1}$  pode ser observado um pico agudo referente à deformação angular simétrica da ligação C-H de grupo metileno. Na região entre  $728\text{-}722\text{ cm}^{-1}$  há uma banda de deformação angular assimétrica da ligação C-H de grupos  $(\text{C-H}_2)_n$ , onde  $n > 4$  [131]. Foram calculadas as áreas destas bandas e denominadas de A2 e A3, respectivamente, que foram utilizadas como padrão interno a fim de determinar a funcionalidade.

Uma forte banda em  $1715\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$  e uma banda de menor intensidade em  $1780\text{ cm}^{-1}$  são observadas na Figura 4.2.2.2. Estas bandas são características da deformação axial da carbonila de ácido carboxílico, que é resultante da hidrólise ao ar do anidrido [126].



**Figura 4.2.2.2:** Espectro de infravermelho do copolímero modificado com anidrido maleico.

As bandas em  $1715\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$  e em  $1780\text{ cm}^{-1}$  são deslocadas para  $1722\text{ cm}^{-1}$  e  $1790\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, com o decréscimo da funcionalidade. Ao mesmo tempo que estas bandas deslocam para frequências mais altas, pode ser observado o surgimento de um ombro em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser observado na Figura 4.2.2.3.



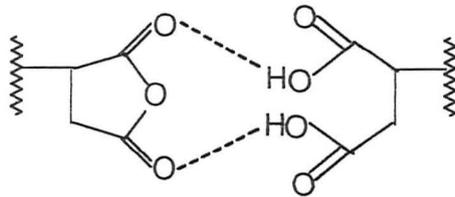
**Figura 4.2.2.3:** Espectro do copolímero modificado com anidrido maleico

Pode ocorrer ligação de hidrogênio entre as carbonilas do anidrido, como grupo receptor de prótons, e os grupos OH do ácido, como doador de prótons. (Esquema 4.2.2.1). Estas interações causam um deslocamento da absorção a um número de onda menor, devido ao enfraquecimento da dupla ligação da carbonila [126].

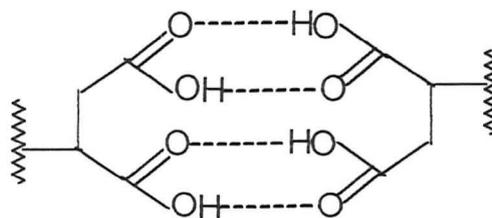
---

**Esquema 4.2.2.1:** Equação de interação de anidrido e ácido

---



(Eq. 1)



(Eq. 2)

---

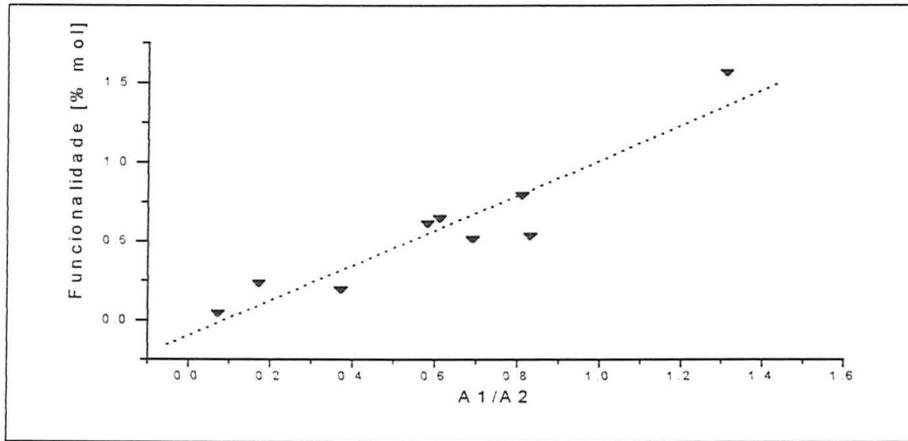
O surgimento do ombro em  $1740\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido à carbonila de ácido não associada, que aparece em frequência mais alta  $30\text{ cm}^{-1}$ , comparada com a banda em torno de  $1712\text{ cm}^{-1}$ , característica de ácido succínico associado.

A Figura 4.2.2.3 refere-se ao copolímero com 17% de octeno, cuja funcionalidade é 0,51%, 0,31%, 0,17% e 0,06%, nas curvas a, b, c e d, respectivamente. Os polímeros com baixa funcionalidade, apresentam maior dificuldade em associar os grupos ácido e anidrido, conseqüentemente estes polímeros têm maior quantidade de ácidos não associados, justificando o aumento da banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  com o decréscimo da funcionalidade.

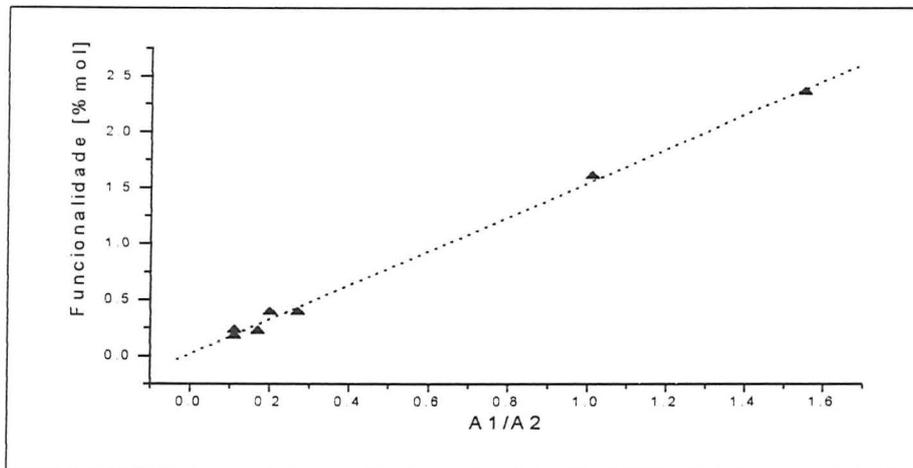
Tem sido proposto que uma banda em  $1784\text{ cm}^{-1}$  seja proveniente da carbonila do poli (anidrido maleico). Como esta banda não é observada nos espectros analisados, acredita-se que não houve formação de poli (anidrido maleico) [55]. Este resultado está de acordo com a coloração do produto, que é branco e o poli (anidrido maleico) é marrom.

Quanto à formação de ácido carboxílico, não chega a ser um problema, pois a reação é termicamente reversível, como foi mostrado por vários estudos [55,126]. Com o aquecimento do polímero, a banda em  $1780\text{ cm}^{-1}$  desaparece e a banda em torno de  $1790\text{ cm}^{-1}$  atinge seu máximo.

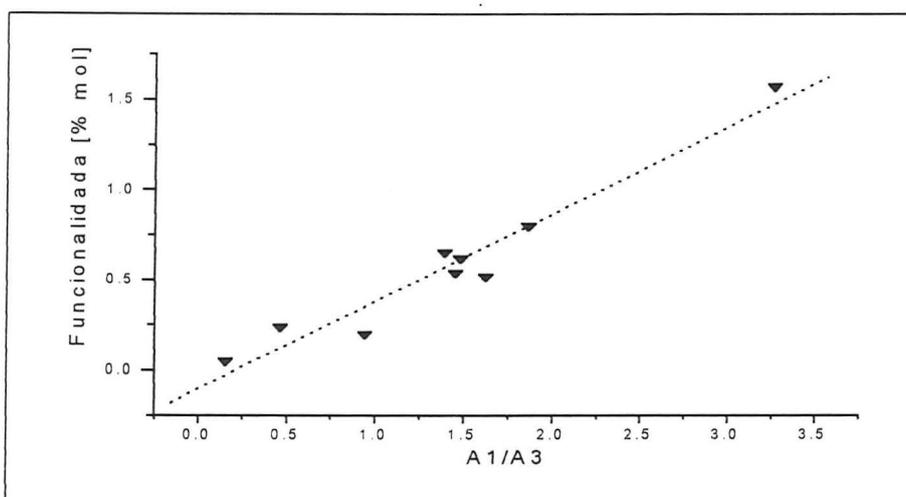
Foram calculadas as áreas das bandas da carbonila e foram denominadas de  $A_1$ , e então as razões  $A_1/A_2$  e  $A_1/A_3$ . Foram construídos gráficos da funcionalidade em função de  $A_1/A_2$  e  $A_1/A_3$ , como mostram as Figuras 4.2.2.4 a 4.2.2.17. Estes gráficos mostram a existência de uma relação linear entre a funcionalidade e as razões das áreas e podem ser utilizados como uma curva de calibração para determinar a funcionalidade destes polímeros, a partir de análises de infravermelho, eliminando-se assim as reações de hidrólise e posterior titulação.



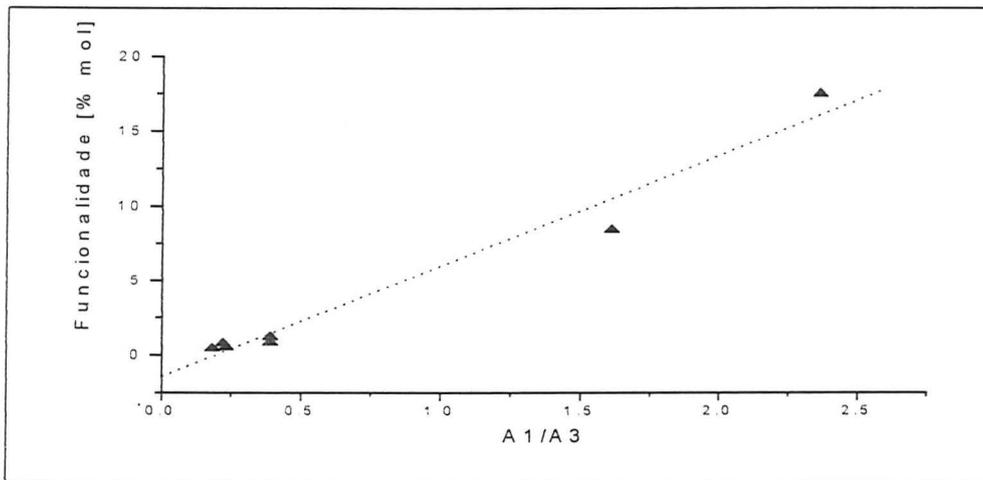
**Figura 4.2.2.4:** Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 5,4% de hexeno.



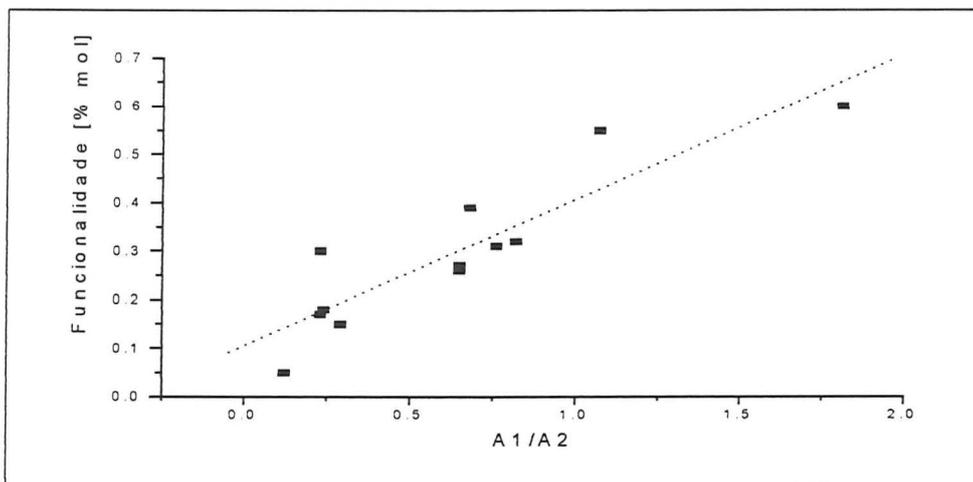
**Figura 4.2.2.5:** Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 19,3% de hexeno.



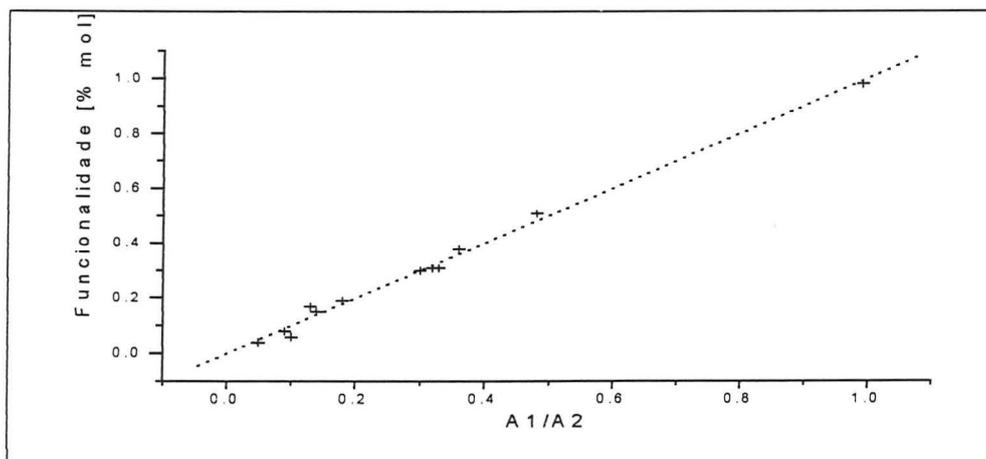
**Figura 4.2.2.6:** Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 5,4% de hexeno.



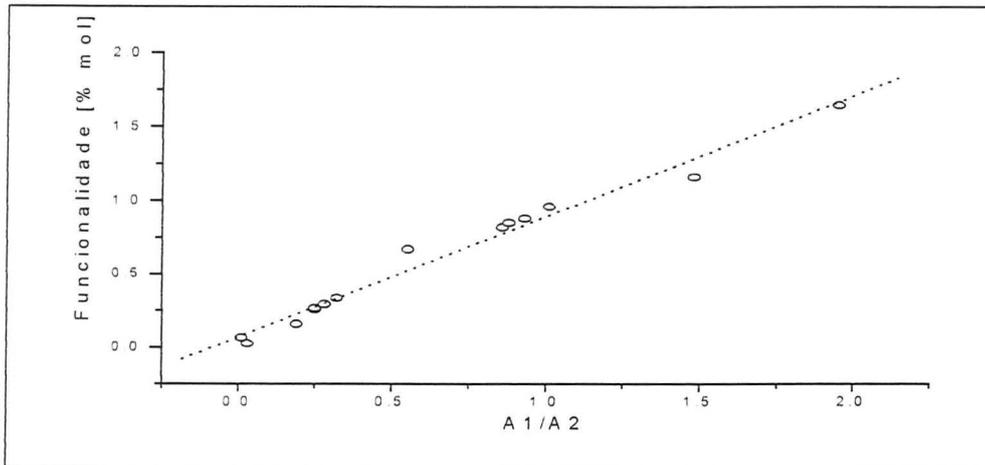
**Figura 4.2.2.7:** Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 19,3% de hexeno.



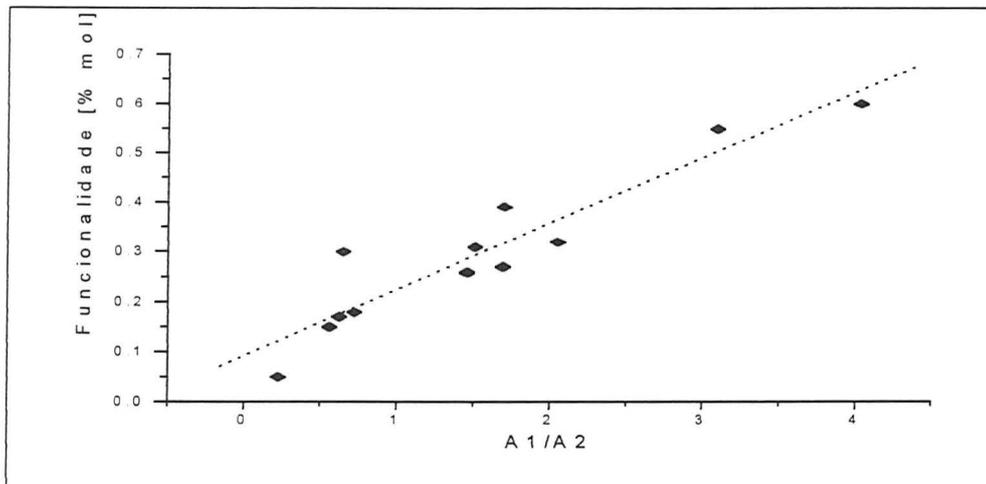
**Figura 4.2.2.8:** Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 10% de octeno.



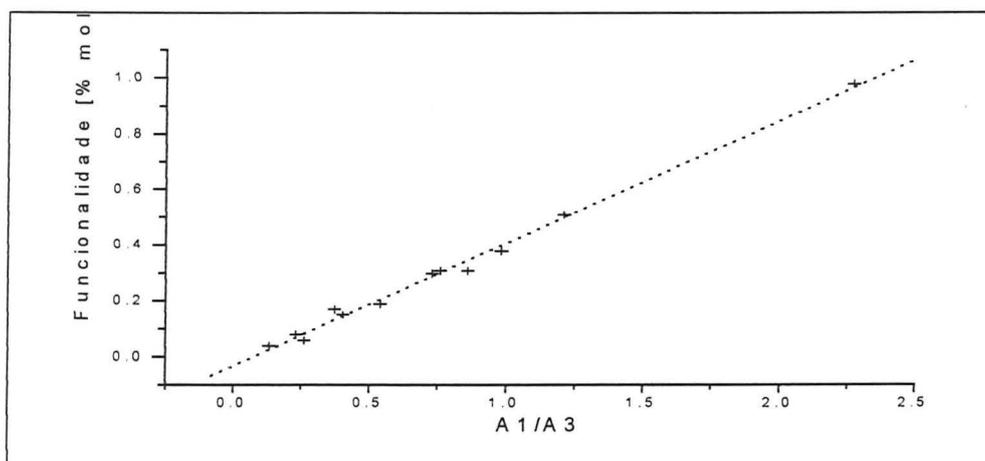
**Figura 4.2.2.9:** Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 17% de octeno.



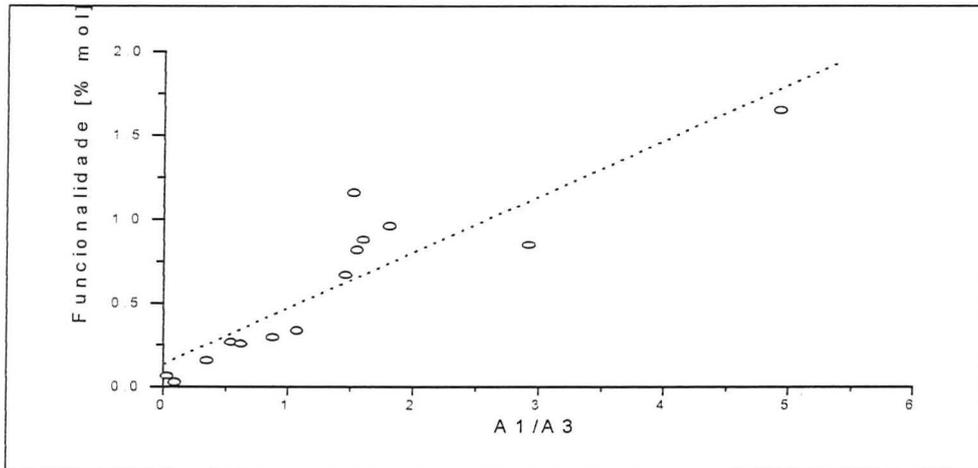
**Figura 4.2.2.10:** Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 24% de octeno.



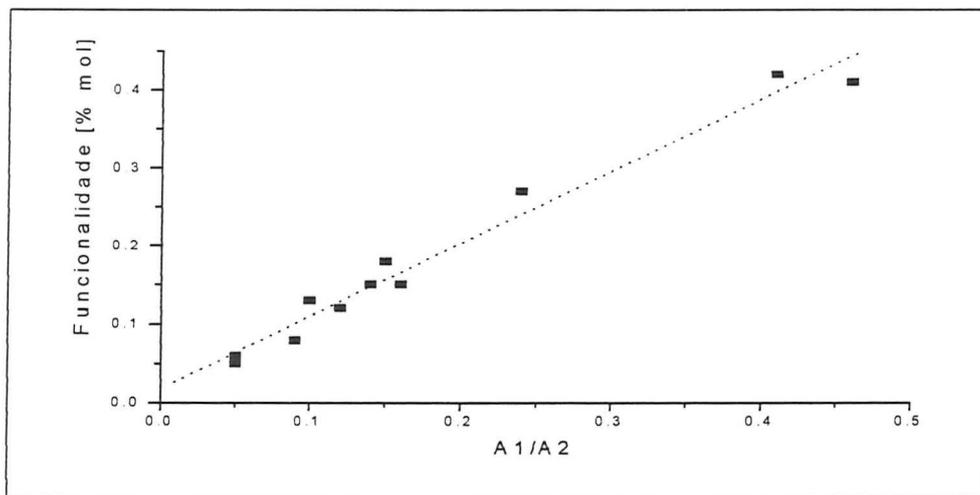
**Figura 4.2.2.11:** Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 10% de octeno.



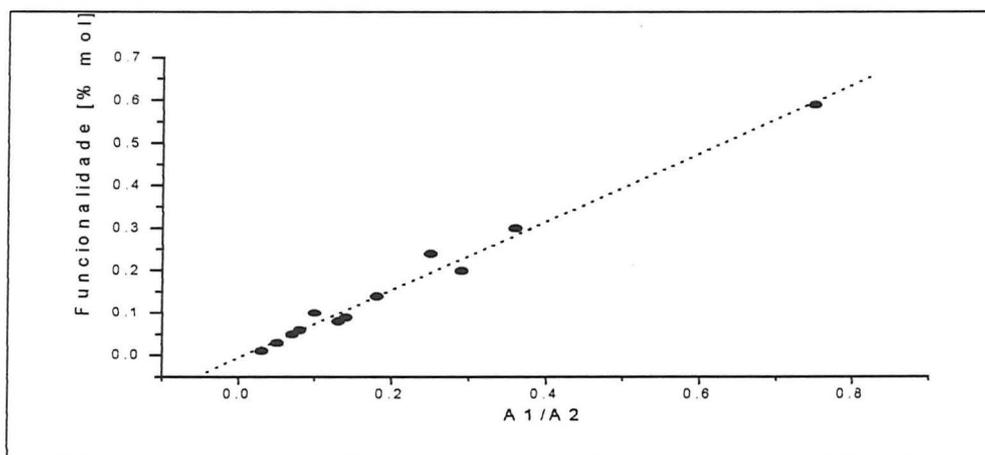
**Figura 4.2.2.12:** Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 17% de octeno.



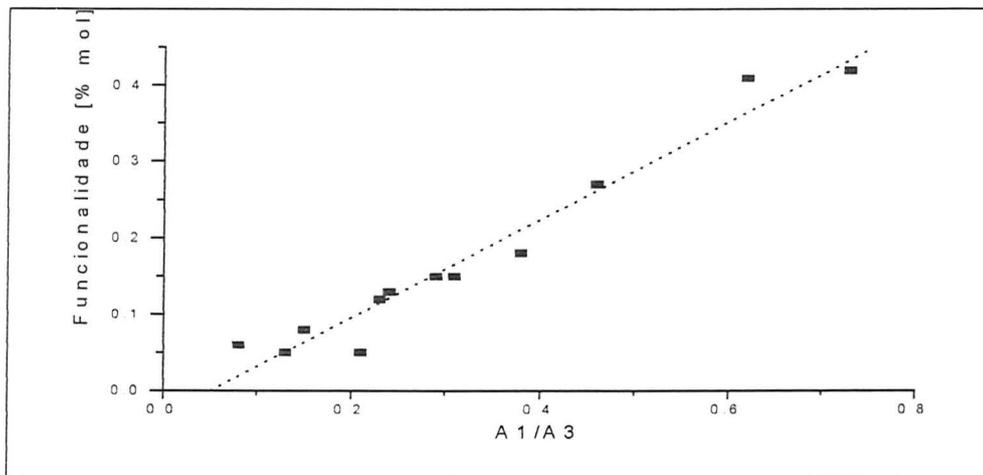
**Figura 4.2.2.13:** Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 24% de octeno.



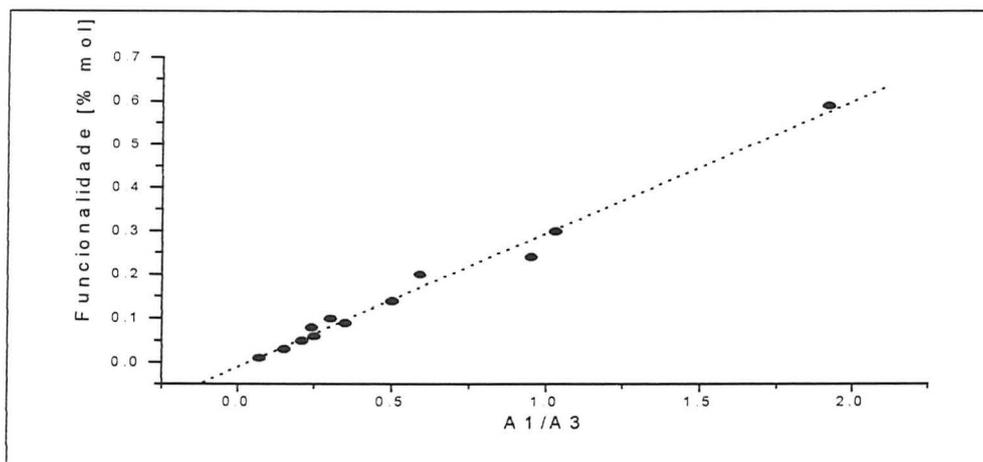
**Figura 4.2.2.14:** Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 1,6% de deceno.



**Figura 4.2.2.15:** Curva de calibração A1/A2 para o copolímero de etileno com 9,4% de deceno.



**Figura 4.2.2.16:** Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 1,6% de deceno.



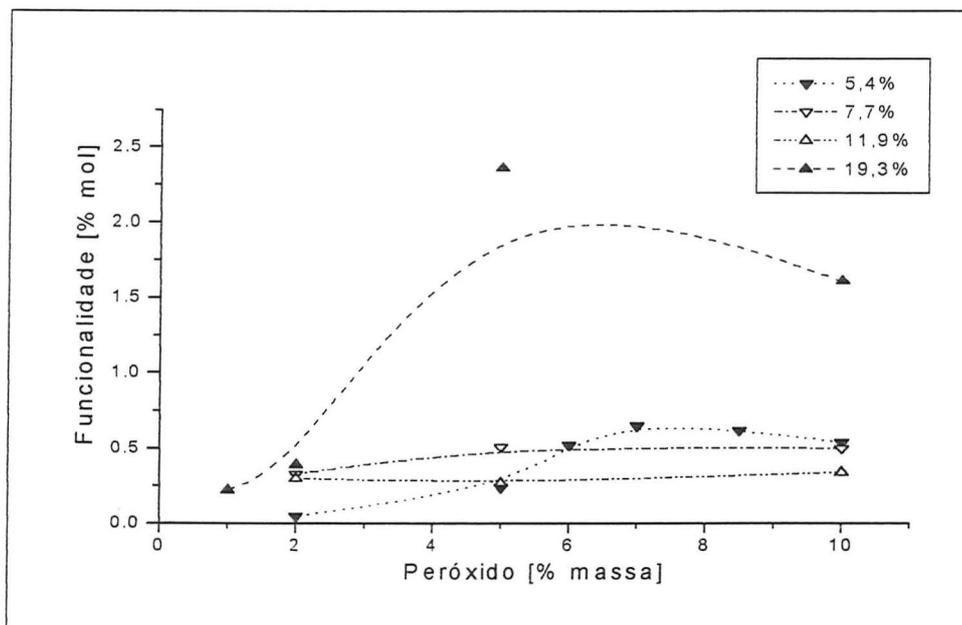
**Figura 4.2.2.17:** Curva de calibração A1/A3 para o copolímero de etileno com 9,4% de deceno.

### 4.3 Efeito da concentração de peróxido na reação de funcionalização

O estudo do efeito da concentração de peróxido na incorporação do AM foi realizado para todos os copolímeros, em solução de xileno. A concentração de AM foi mantida constante em 20% em relação à massa de polímero.

A Figura 4.3.1 mostra o efeito da concentração do peróxido para o copolímero de etileno, com diferentes teores de 1-hexeno. Pode ser observado que para os copolímeros com baixa concentração de  $\alpha$ -olefina, a funcionalidade não apresenta um crescimento acentuado, com o aumento da concentração de peróxido. A maior funcionalidade obtida foi de 2,36%, quando se utilizou 5% de iniciador, para o copolímero com 19,3% de hexeno. Entretanto, ao comparar os copolímeros com 5,4%, 7,7% e 11,9% de hexeno, pode ser verificado que o copolímero com menor teor de hexeno apresenta funcionalidade mais alta que os demais, para concentração de peróxido maior de que 6%.

Ao utilizar o copolímero com 19,3% em mol de 1-hexeno, a funcionalidade aumenta significativamente, com o aumento da concentração de iniciador, atinge um máximo e depois decresce. Este comportamento também pode ser observado para o copolímero com 5,4% de hexeno.

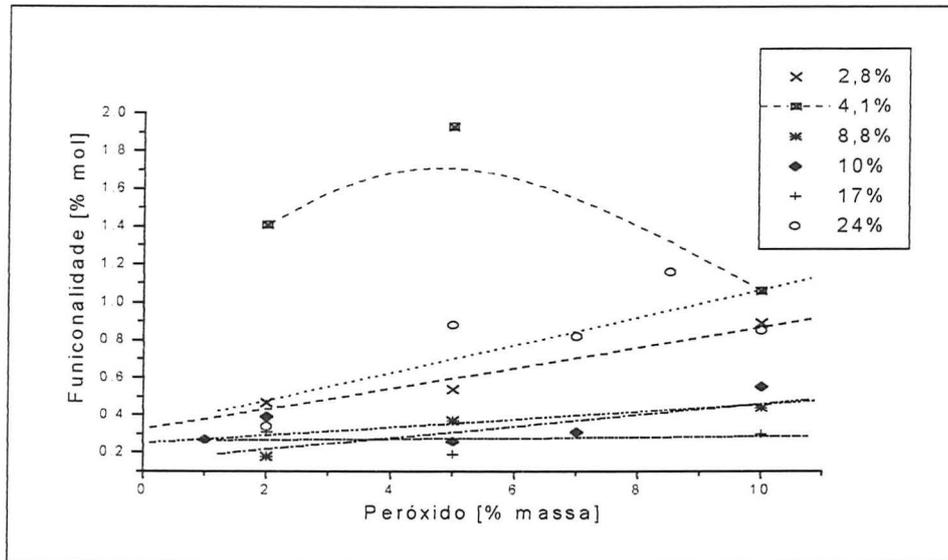


**Figura 4.3.1:** Efeito da concentração do peróxido na reação em solução com os copolímeros de etileno-hexeno.

A Figura 4.3.2 mostra o comportamento da funcionalidade em relação à variação da concentração de peróxido, para copolímeros de etileno com diversos teores de octeno. Nesta figura, pode ser observado que os copolímeros que apresentam maior funcionalidade são aqueles cuja concentração de 1-octeno é 4,1% e 24% (Engage), com funcionalidades máximas de 1,93% e 1,16%, respectivamente. O copolímero com 4,1% de octeno apresenta um aumento inicial da funcionalidade com o aumento da concentração de peróxido até um máximo, seguido por um decréscimo.

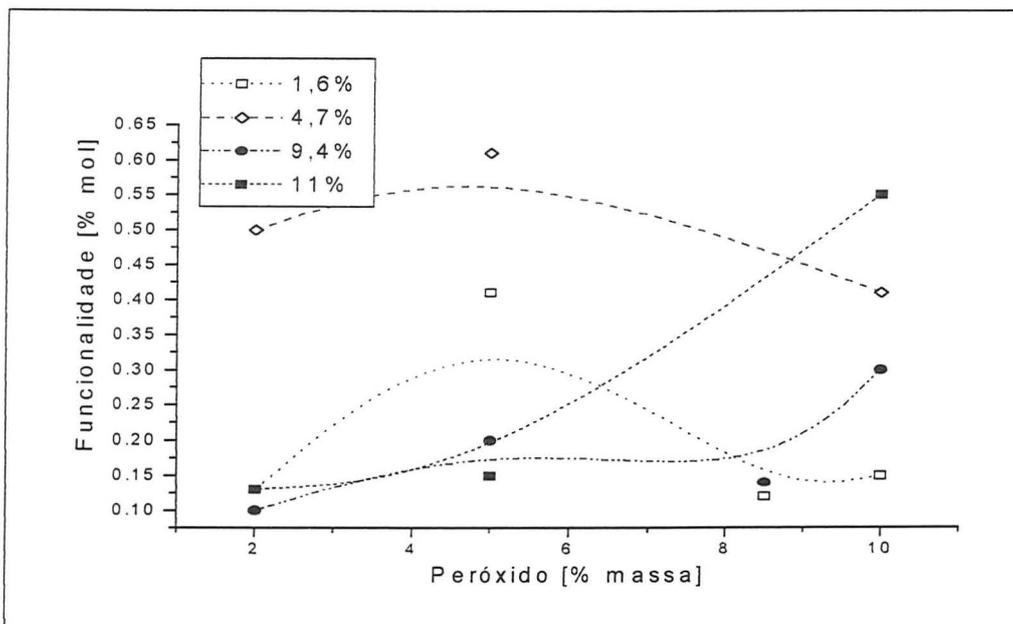
Ao comparar os demais copolímeros de etileno-octeno, verifica-se ainda que o copolímero com 2,8% de octeno apresenta funcionalidade superior aos demais. Para estes copolímeros, nas condições estudadas, a funcionalidade tende a aumentar

com o aumento da concentração de peróxido. Entretanto, os valores são inferiores se comparados aqueles obtidos para os copolímeros com 4,1% e 24% de octeno.



**Figura 4.3.2:** Efeito da concentração do peróxido na reação com os copolímeros de etileno-octeno.

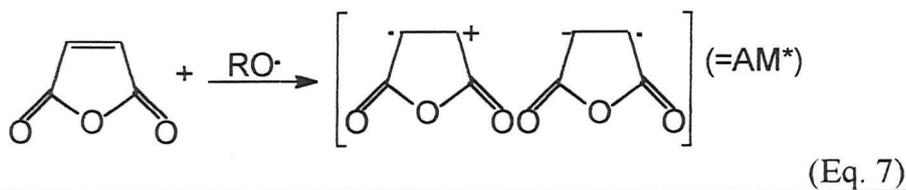
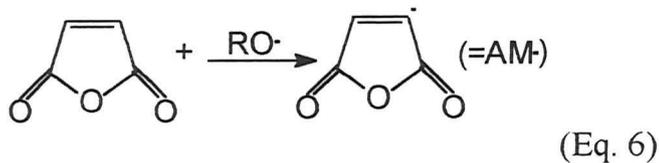
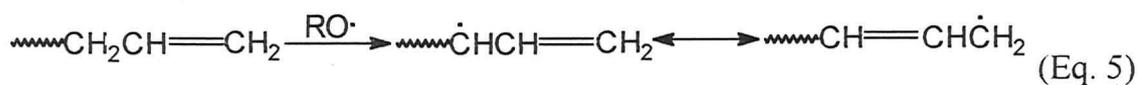
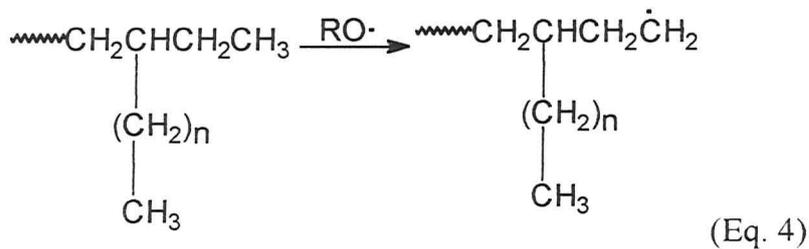
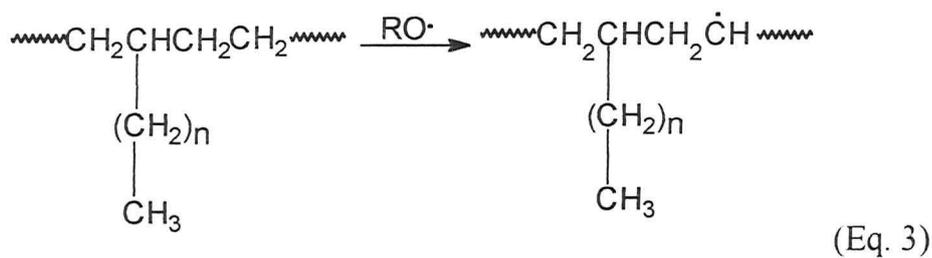
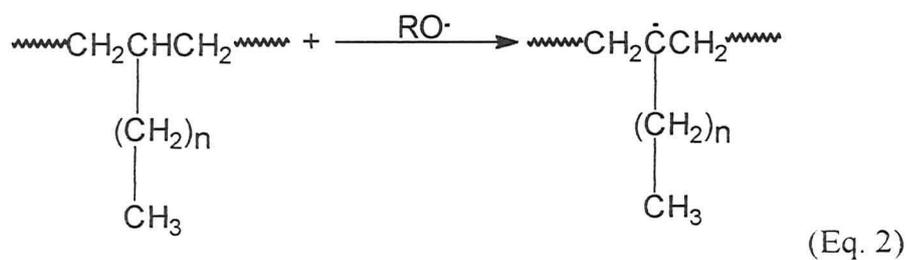
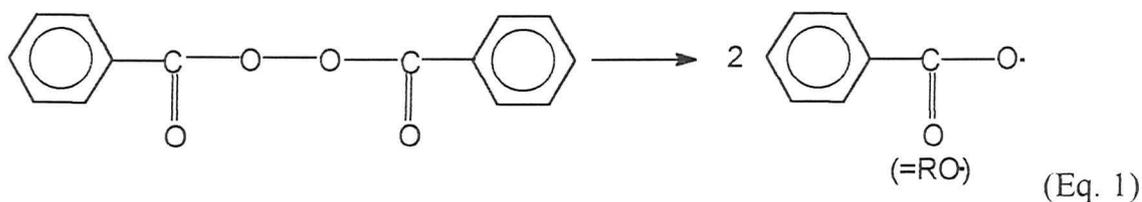
A funcionalidade dos copolímeros de etileno com baixos teores de deceno apresenta um aumento inicial com o aumento da concentração de PB, até atingir um máximo e um posterior decréscimo, como mostra a Figura 4.3.3. Entretanto, para os copolímeros com teores mais altos de deceno, a funcionalidade aumenta lentamente com o aumento da concentração de peróxido. A maior funcionalidade foi 0,61% para o copolímero com 4,7% de deceno, quando se utilizou 5% de iniciador.



**Figura 4.4.3:** Efeito da concentração do peróxido na reação com os copolímeros de etileno-deceno.

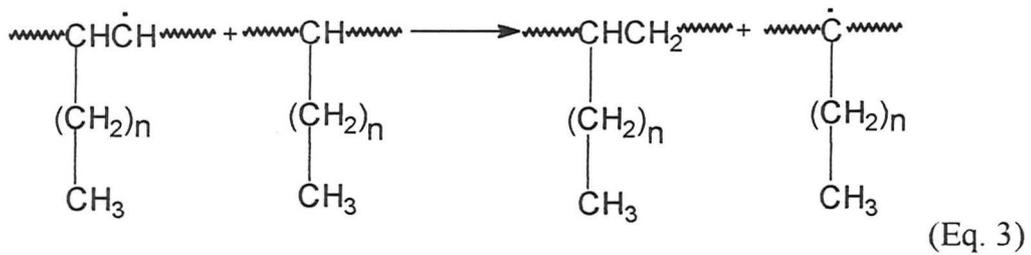
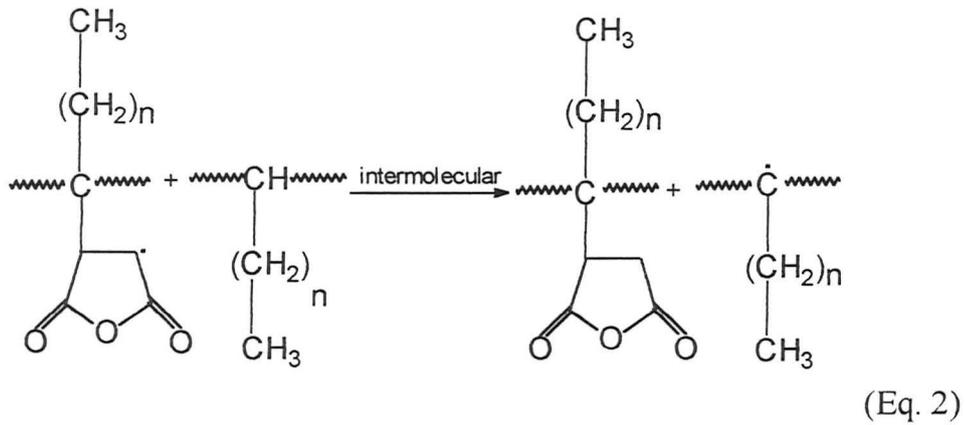
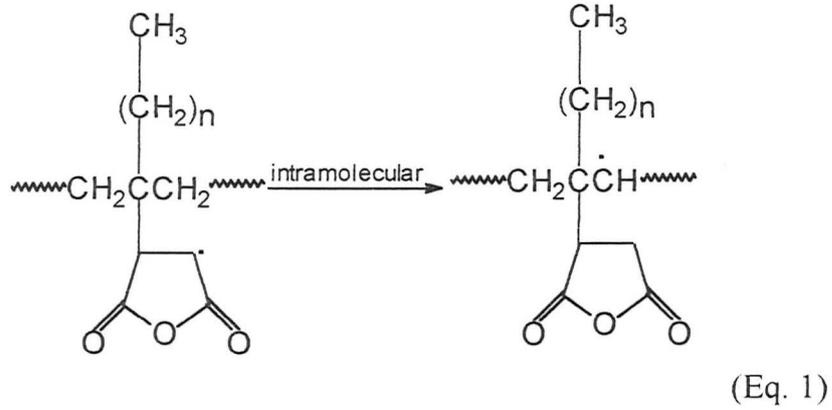
A concentração de peróxido afeta a concentração total de radicais no meio reacional, como pode ser observado no Esquema 4.3.1. O peróxido sofre uma decomposição térmica, gerando radicais alcóxidos (Eq.1), que podem abstrair átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, formando macrorradicais, (Eq. 2, 3, 4 e 5) [66]. Os radicais alcóxidos também podem abstrair hidrogênio do AM, gerando anidrido radicalar (Eq.6) [65], ou ainda uma espécie de anidrido na forma de um dímero excitado (Eq.7) [57].

Esquema 4.3.1: Equações de formação de radical



O aumento da funcionalidade com o aumento inicial da concentração de peróxido até 5%, observado para todos os polímeros, exceto para o polímero com 11,9% de hexeno, cuja funcionalidade se mantém praticamente constante, pode ser explicado pelo aumento do número de radicais formados no meio reacional. O aumento da concentração de radicais aumenta a velocidade da reação de transferência de cadeia para o polímero, formando um radical na cadeia polimérica, mesmo após a incorporação do AM, Eq.1 e 2 do Esquema 4.3.2. Nesta etapa, as reações de transferência ocorrem com mais facilidade do que as reações de terminação [21, 40, 44, 52, 65-67, 72]. Conseqüentemente, há um aumento da incorporação do monômero.

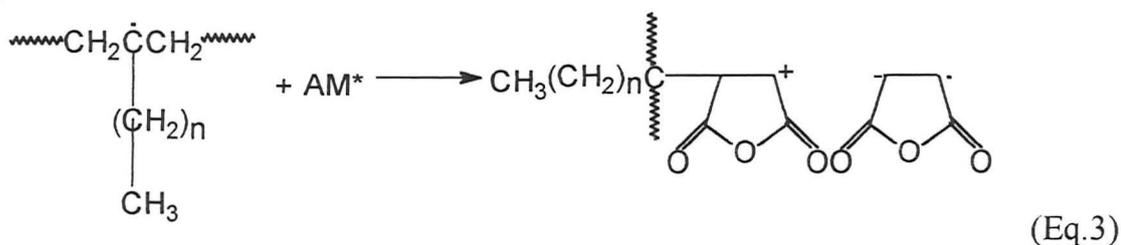
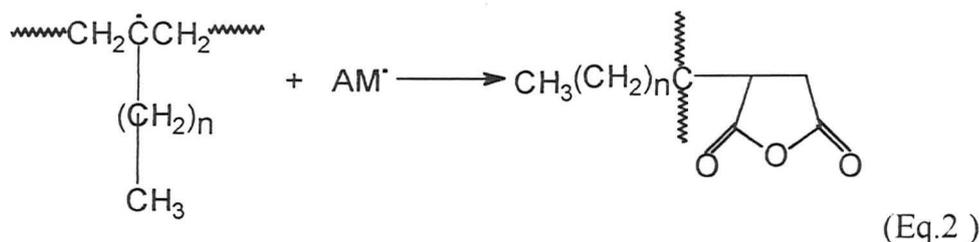
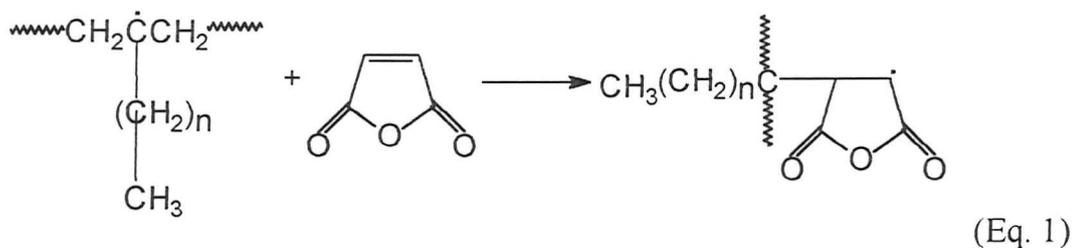
Esquema 4.3.2: Equações de transferência de cadeia



Nos copolímeros de etileno-hexeno, a funcionalidade mais alta foi obtida para o copolímero com maior teor de  $\alpha$ -olefina. Como era esperado, o comportamento

deste copolímero sugere a participação de carbonos terciários [23] na reação de funcionalização com anidrido maleico, Esquema 4.3.3.

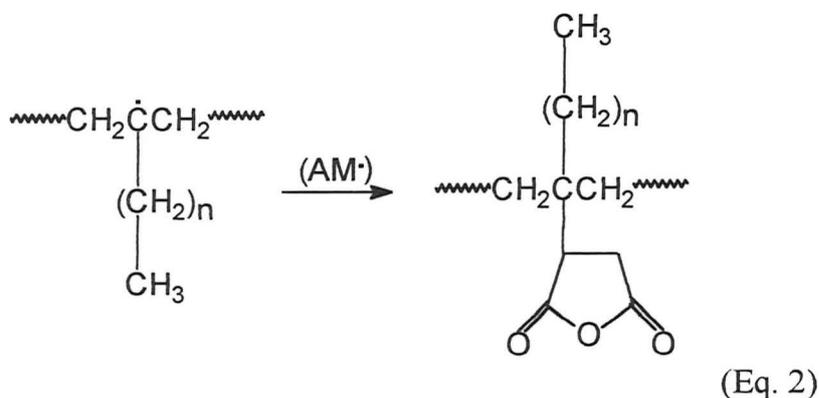
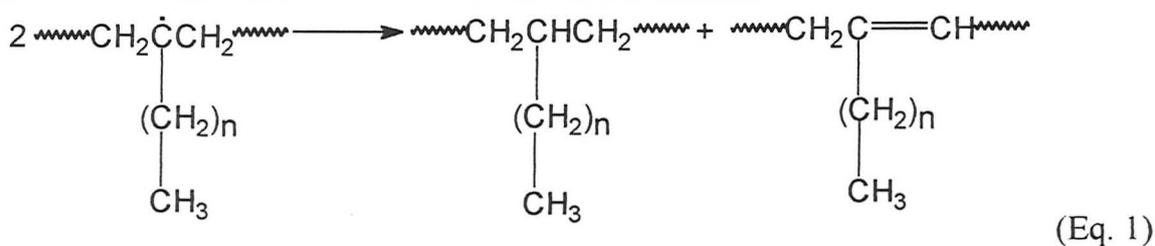
**Esquema 4.3.3:** Equações de incorporação do AM no polímero



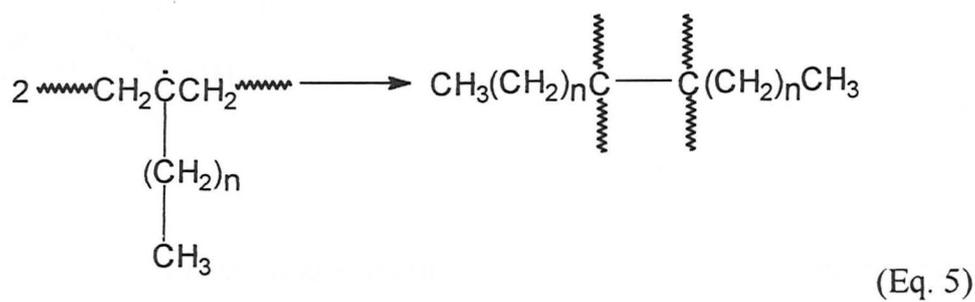
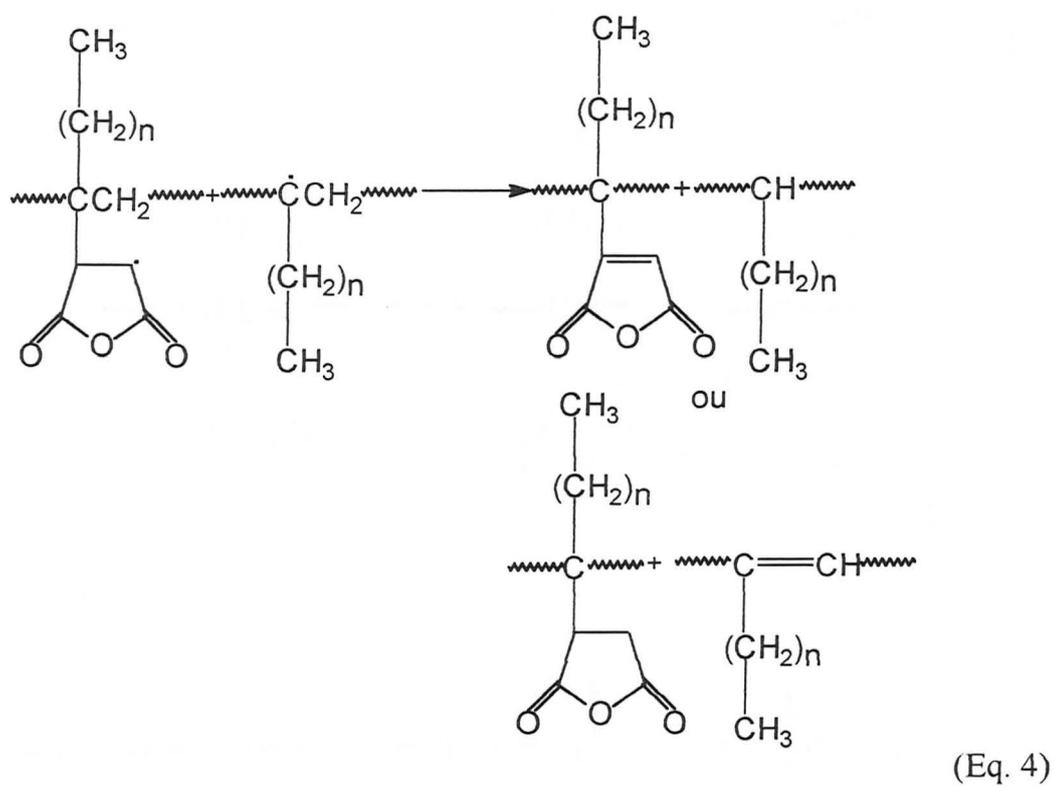
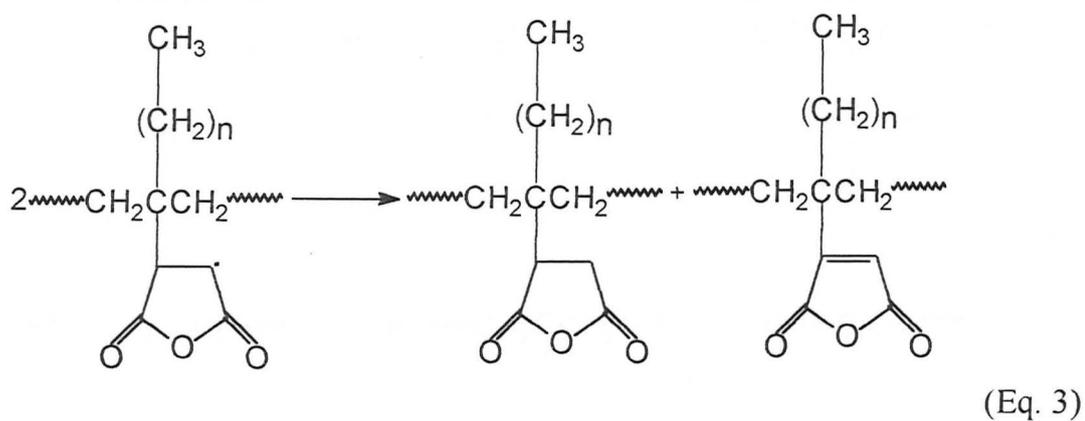
Na reação com os copolímeros de etileno com 5,4% e 19,3% de hexeno, com 4,1% e 24% de octeno e com 1,6% e 4,7% de deceno, a funcionalidade decresce, com valores de concentração de iniciador acima de 5%. Como a concentração de iniciador afeta a concentração total de radicais, pode estar ocorrendo uma saturação parcial dos sítios de ataque do polímero, pelo decréscimo na eficiência do iniciador

ou pela participação do solvente. O decréscimo na eficiência do iniciador pode ser devido a ocorrência de reações de recombinação e de cisão de radicais poliméricos (Esquema 4.3.4) [66]. A velocidade de terminação dos radicais é mais alta quando eles estão em concentrações elevadas, pois a uma concentração muito alta a probabilidade deles se combinarem aumenta [30]. As reações de recombinação dos radicais poliméricos são responsáveis pela extensão de cadeia e pela reticulação do polímero e conseqüente término da reação, como mostram as Eq. 5, 6 e 7 do Esquema 4.3.4. Estas reações causam um aumento no peso molecular. A alta concentração de iniciador pode levar a uma baixa eficiência de reação e alta probabilidade de terminação, envolvendo radicais primários, os quais não produzem reticulação Eq.6 Esquema 4.3.4 [41, 65-67].

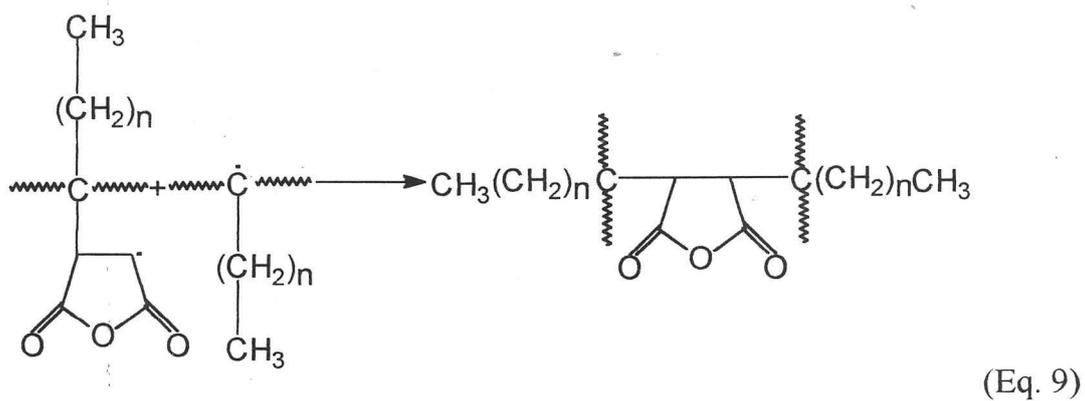
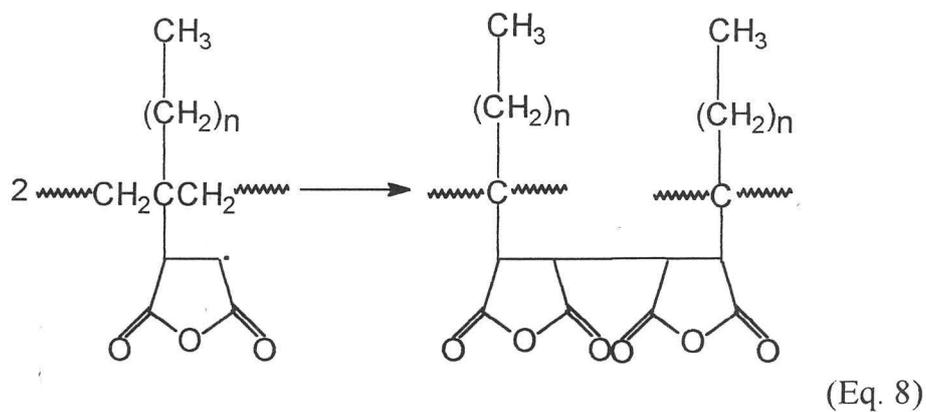
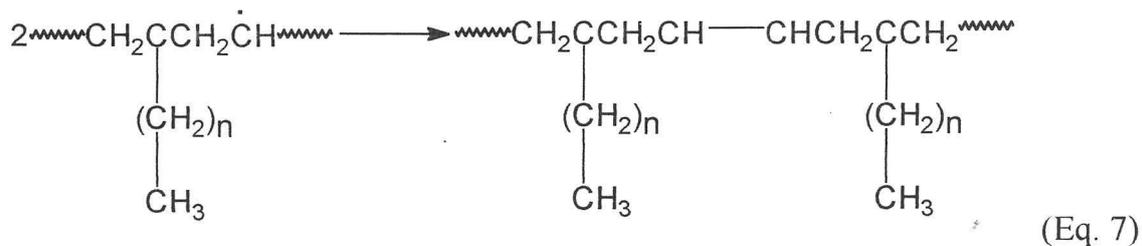
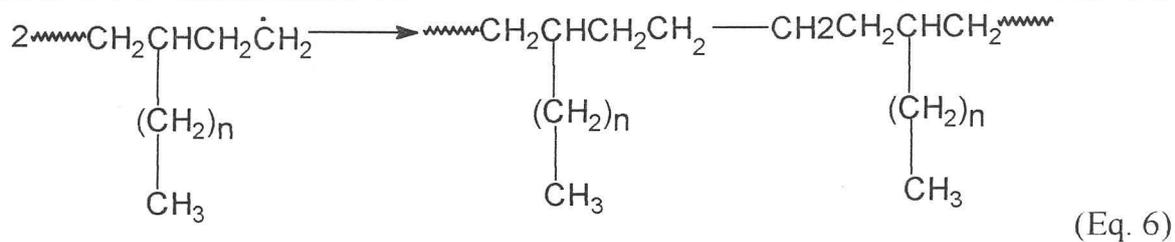
**Esquema 4.3.4:** Equações de terminação



Esquema 4.3.4 (continuação)



Esquema 4.3.4 (continuação)



Tem sido proposto que solventes de alquil benzeno, podem formar radicais [66]. Com base nesta informação, é possível que o solvente esteja competindo com

os demais reagentes na formação de radicais, devido a alta concentração destes no meio reacional, dificultando a incorporação do monômero na cadeia polimérica.

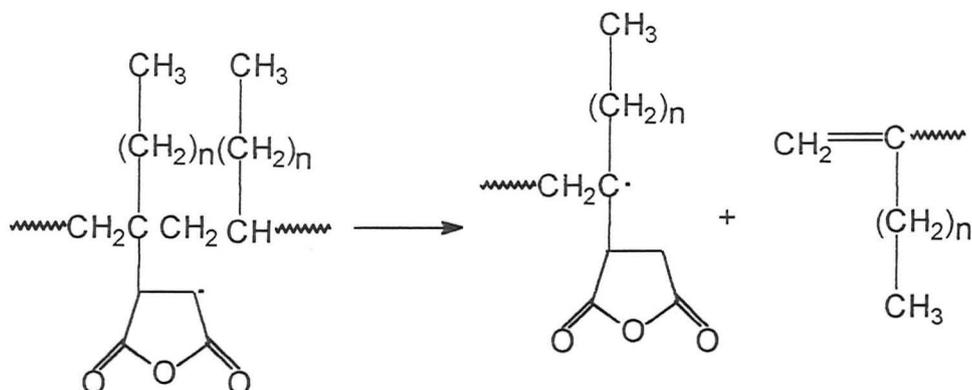
Nos copolímeros funcionalizados em solução, não foi observado reticulação. Isto sugere a não participação de radicais secundários, durante a reação, como mostra a Eq. 7 do Esquema 4.3.4, pois estudos realizados sobre a reticulação de poliolefinas, têm mostrado que os radicais secundários são responsáveis pela reação de reticulação [25, 27, 28].

Os radicais terciários podem estar envolvidos na reação de cisão de cadeia, Esquemas 1.3.2.1, 1.3.2.2 e 4.3.5 [25, 27]. As reações de cisão de cadeia são responsáveis pela redução do peso molecular e pela formação de duplas ligações vinílicas. A partir das análises de espectroscopia na região do infravermelho, pode ser verificada uma banda característica de insaturações vinílicas, como já foi abordado no item 4.2.2.

---

**Esquema 4.3.5: Equação de cisão**

---



Estudos da reticulação do EPR, mostraram que a reação de cisão iniciada por carbono terciário é favorável somente quando leva à formação de um novo macrorradical terciário. Isto só é possível quando há dois átomos de carbono terciários na cadeia separados por somente um átomo de carbono, Esquema 1.3.2.1. Quando dois radicais terciários estão separados por mais de um átomo de carbono a reação de cisão produz um radical primário, o que parece ser desfavorável frente ao radical terciário original, Esquema 1.3.2.2 [29].

Um parâmetro adicional que influencia a seletividade do radical peróxido está relacionada a fatores estéricos [25]. Os efeitos estéricos são especialmente importantes em sistemas ramificados. Tem sido proposto que as reações de acoplamento em EPR podem ter impedimentos estéricos, requerendo rotações bem definidas e concertadas antes do acoplamento ser efetuado [23]. De acordo com

estas considerações, é possível que as ramificações de hexila e octila, sejam responsáveis pelo surgimento de impedimento estérico, durante a reação de funcionalização.

Para os copolímeros com alto teor de  $\alpha$ -olefina, que apresentaram funcionalidade inferior aos copolímeros com teores mais baixos de  $\alpha$ -olefina, é possível que esteja ocorrendo algum impedimento estérico dos carbonos terciários, dificultando a formação de radicais na cadeia polimérica. Nestes copolímeros, as ramificações estão mais próximas e podem estar dificultando o ataque dos radicais alcóxidos, no novelo polimérico, impedindo a formação de sítios radicalares na cadeia polimérica, resultando em uma baixa incorporação de anidrido maleico.

Os copolímeros de etileno com baixos teores de  $\alpha$ -olefina, apresentaram maior funcionalidade. É possível que abaixo de uma determinada concentração de ramificação, a distância média entre as mesmas aumenta e não há efeitos de impedimento estérico nas reações de incorporação do monômero, envolvendo os radicais terciários da cadeia do polímero. Nesta situação o parâmetro determinante na habilidade dos radicais terciários em ser um sítio de cisão ou de acoplamento, tem natureza termodinâmica [22].

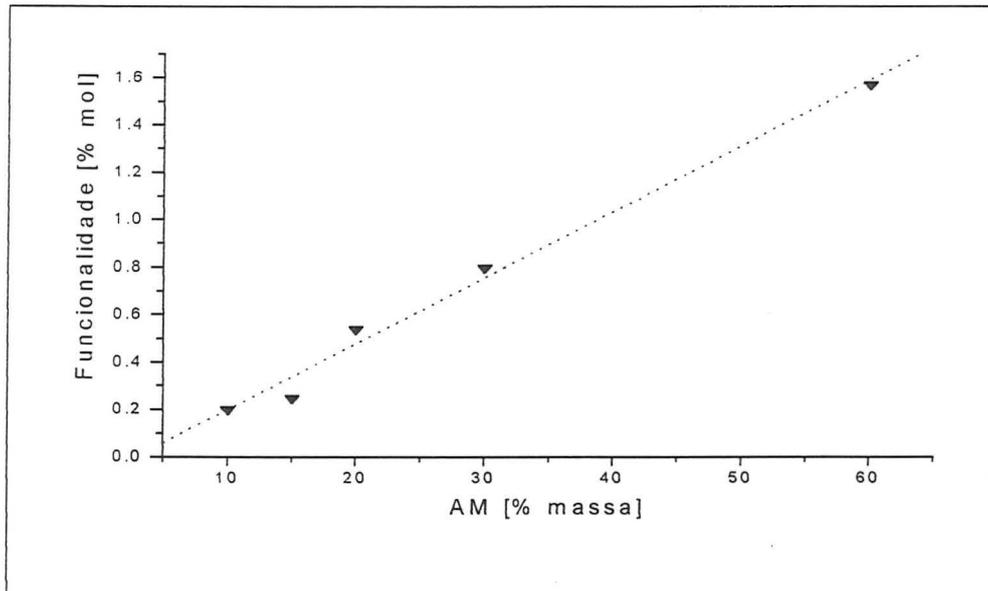
O copolímero de etileno com 24% de octeno (Engage), apresentou o segundo maior teor de funcionalidade, entre todos os copolímeros de octeno. Neste caso pode

estar ocorrendo a incorporação de AM em outros pontos da cadeia, como nos radicais secundários. A participação dos radicais secundários na reação, para este copolímero, também pode ser observada pelo aumento do peso molecular, comportamento que será discutido com mais detalhes na avaliação do efeito da funcionalização no peso molecular dos copolímeros.

#### **4.4 Efeito da concentração do anidrido maleico na reação de funcionalização**

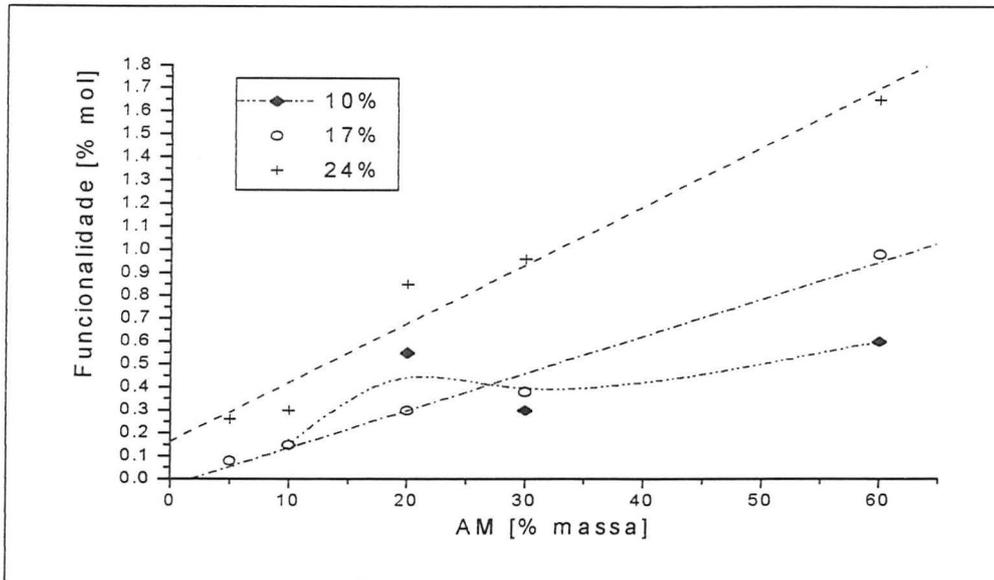
O estudo do efeito da concentração de AM na reação de funcionalização foi realizado nos copolímeros de etileno com 5,4% de hexeno, com 10%, 17% e 24% de octeno e com 1,6% e 9,4% de deceno. As reações foram realizadas em solução e a concentração de iniciador foi mantida constante em 10% em relação à massa de polímero.

A Figura 4.4.1 mostra o comportamento da funcionalidade em relação à variação da concentração de anidrido maleico para o copolímero de etileno com 5,4% de hexeno. Pode ser verificado que a funcionalidade aumenta de maneira linear, com o aumento da concentração de monômero, para esta concentração de peróxido.



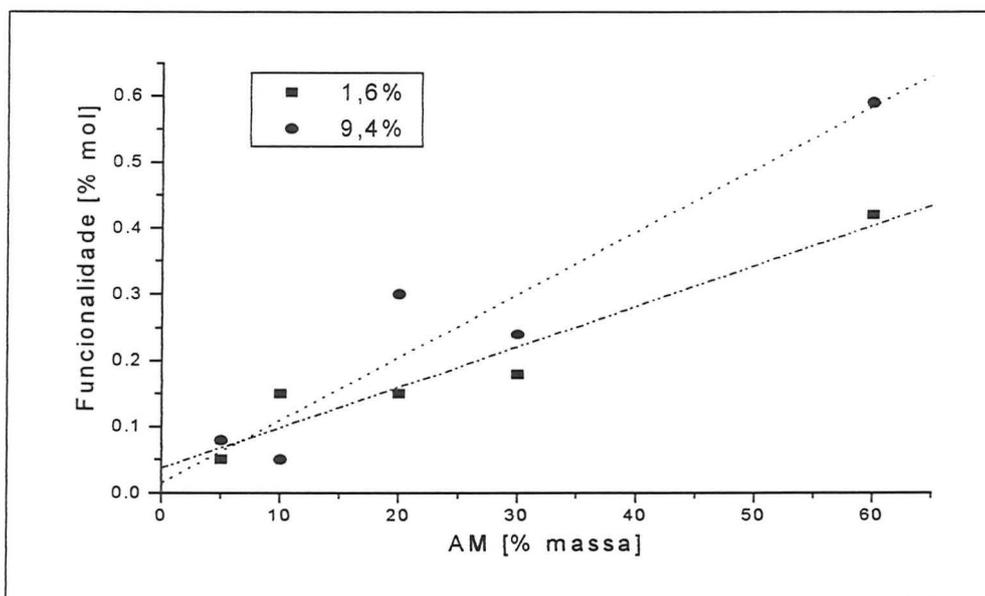
**Figura 4.4.1:** Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para o copolímero de etileno-hexeno.

Os copolímeros com 24% e 17% de octeno apresentaram um comportamento semelhante ao do copolímero de etileno-hexeno, como pode ser observado na Figura 4.4.2. Entretanto, a funcionalidade do copolímero de etileno com 10% de octeno apresentou um crescimento inicial, com o aumento da concentração de monômero, seguido por uma estabilização.



**Figura 4.4.2:** Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para os copolímeros de etileno-octeno.

A funcionalidade dos copolímeros de etileno-deceno aumenta com o aumento da concentração de AM, como mostra a Figura 4.4.3.



**Figura 4.4.3:** Efeito da concentração de anidrido maleico na reação em solução para os copolímeros de etileno-deceno.

O crescimento da funcionalidade com o aumento da concentração de anidrido maleico, observado em todos os copolímeros estudados, pode ser explicado pela alta reatividade do anidrido maleico, proporcionada por suas duplas ligações conjugadas [77]. Esta alta reatividade possibilita a rápida formação de anidrido radicalar, ou do seu dímero excitado Eq. 6 e 7 do Esquema 4.3.1 [57], com posterior incorporação na cadeia polimérica. O aumento da concentração de anidrido maleico também pode diminuir a probabilidade dos radicais livres poliméricos se combinarem, antes da incorporação do monômero, evitando as reações de extensão de cadeia [30].

Após a incorporação do anidrido maleico na cadeia do polímero, um novo radical polimérico pode ser formado, através de reações de transferência de hidrogênio inter e intramolecular, possibilitando a incorporação de outra unidade de AM, em outro ponto da cadeia, aumentando a funcionalidade Eq. 1 e 2 do Esquema 4.3.2 [132].

Após a reação intramolecular pode haver formação de radicais secundários ou terciários. Os radicais secundários são responsáveis pela reação de reticulação, que não foi verificada para os copolímeros funcionalizados em solução. Deste modo, é possível, que os radicais secundários passem a terciários, através de rearranjo. Sendo assim, as reações inter e intramoleculares favorecem à formação de radicais terciários, que são sítios para a incorporação do monômero, resultando em um

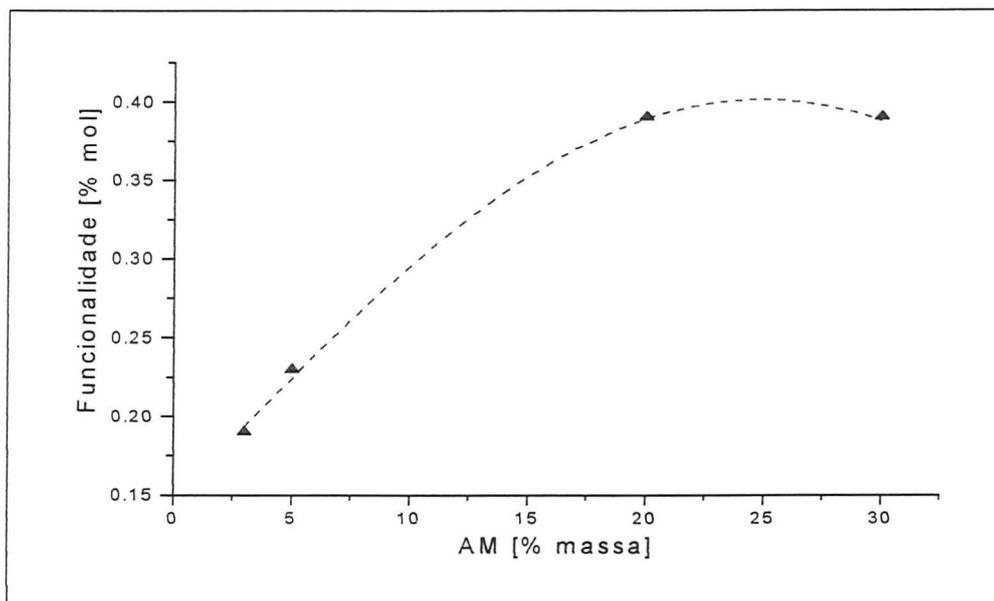
aumento da funcionalidade. Estas reações são favorecidas com o aumento da concentração de anidrido maleico.

A funcionalidade foi maior para os copolímeros com maior teor de ramificação, do que com o menor. Estes resultados estão de acordo com o esperado para a incorporação preferencial do AM em átomos de carbono terciários.

#### **4.5 Efeito da concentração de peróxido e de anidrido na reação de funcionalização**

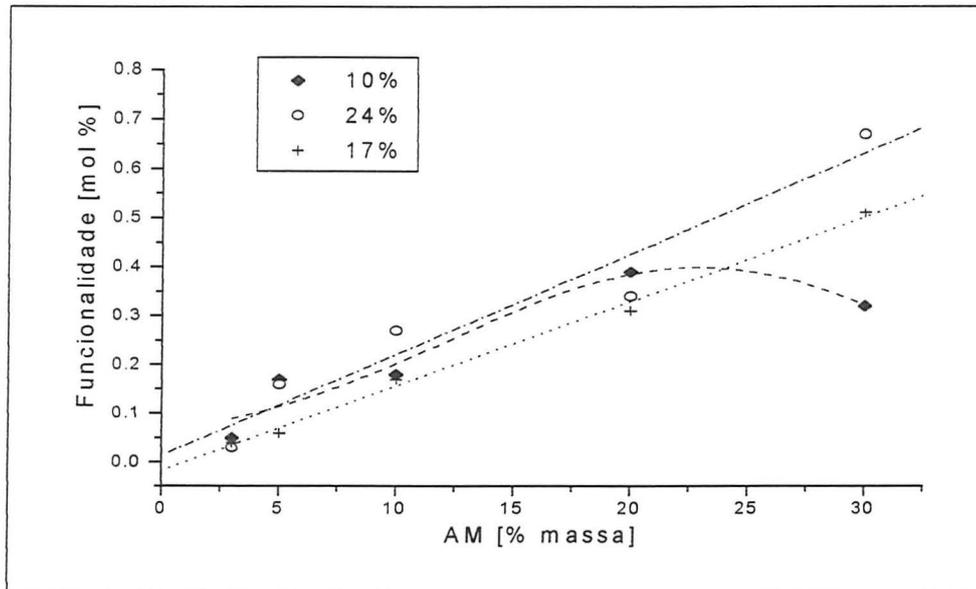
O estudo do efeito da variação simultânea das concentrações de anidrido maleico e de peróxido foi realizado nos copolímeros de etileno com 19,3% de hexeno, com 10%, 17% e 24% de octeno e com 1,6% e 9,4% de deceno. Todas as reações foram realizadas em solução de xileno, e a razão entre as concentrações de anidrido e peróxido foi mantida em 10.

A Figura 4.5.1 refere-se ao estudo da influência da variação da concentração do monômero na funcionalidade do copolímero de etileno com 19,3% de hexeno ( $[AM]/[PB]=10$ ). Pode ser verificado que a funcionalidade aumenta com o aumento simultâneo do teor de AM e de PB até um valor máximo e tende a estabilizar.



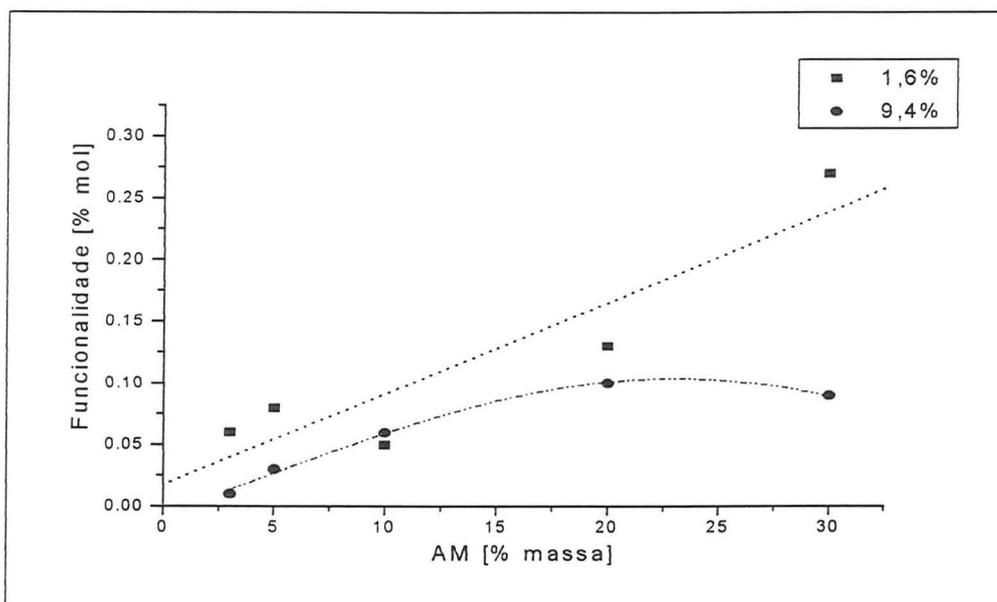
**Figura 4.5.1:** Efeito da concentração de anidrido maleico na reação do copolímero de etileno-hexeno. Condições de reação  $[AM]/[PB] = 10$ .

A Figura 4.5.2 mostra a funcionalidade dos copolímeros de etileno com diversos teores de octeno, em relação à variação da quantidade de AM, ( $[AM]/[PB]=10$ ). Para estes copolímeros a funcionalidade tende a aumentar com o aumento da concentração de AM e de PB. De acordo com esta Figura, pode ser verificado que a funcionalidade dos copolímeros de etileno com alto teor de octeno, tende a aumentar com a concentração de AM. A funcionalidade de copolímero com menor teor de octeno, aumenta com o aumento da concentração de AM e tende a estabilizar.



**Figura 4.5.2:** Efeito da concentração de peróxido na reação dos copolímeros de etileno-octeno. Condições de reação  $[AM]/[PB] = 10$ .

A Figura 4.5.3 mostra a funcionalidade dos copolímeros de etileno com 1,6% e 9,4% de deceno, em função da concentração de AM e de PB. O copolímero com menor teor de deceno apresentou maior funcionalidade, comparado com o polímero com maior teor de deceno. Na Figura 4.5.3, também pode ser observado que a funcionalidade do copolímero com 9,4% de deceno aumenta até atingir um máximo, com o aumento da concentração de AM e tende a estabilizar ( $[AM]/[PB]=10$ ).



**Figura 4.5.3:** Efeito da concentração de anidrido maleico na reação dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas. Condições de reação  $[AM]/[PB] = 10$ .

Como as concentrações de peróxido e de AM foram aumentadas simultaneamente, as reações de formação de radical polimérico e de formação do AM radicalar ou do seu dímero excitado são favorecidas (Esquema 4.3.1), aumentando a concentração total de radicais no meio reacional, possibilitando o aumento da funcionalidade.

Os copolímeros de etileno com 19,3% de hexeno e 10% de octeno apresentaram comportamento semelhante. A funcionalidade aumenta com o aumento das concentrações de anidrido e de peróxido até uma estabilização. A estabilização da funcionalidade pode estar ocorrendo devido à saturação dos carbonos terciários.

O copolímero de etileno com 10% de octeno apresentou menor funcionalidade, seguido pelos copolímeros com 17% e 24% de octeno. O aumento da funcionalidade dos copolímeros de etileno-octeno parece estar relacionado ao aumento do teor de  $\alpha$ -olefina, sugerindo que a incorporação do AM ocorre em carbonos terciários da poliolefina. Este comportamento será analisado com mais detalhes na avaliação do efeito da estrutura dos copolímeros na reação de funcionalização.

O comportamento da funcionalidade do copolímero de etileno com 9,4% de deceno pode ser explicado pela existência de impedimento estérico, causado pelas ramificações de octila, que são longas e podem estar dificultando o ataque dos radicais alcóxidos no novelo polimérico, resultando em uma baixa funcionalidade. No copolímero com menor teor de deceno, as ramificações estão mais distanciadas, o que diminui o efeito do impedimento estérico, facilitando a incorporação do monômero com conseqüente aumento da funcionalidade.

#### **4.6 Efeito da estrutura dos copolímeros**

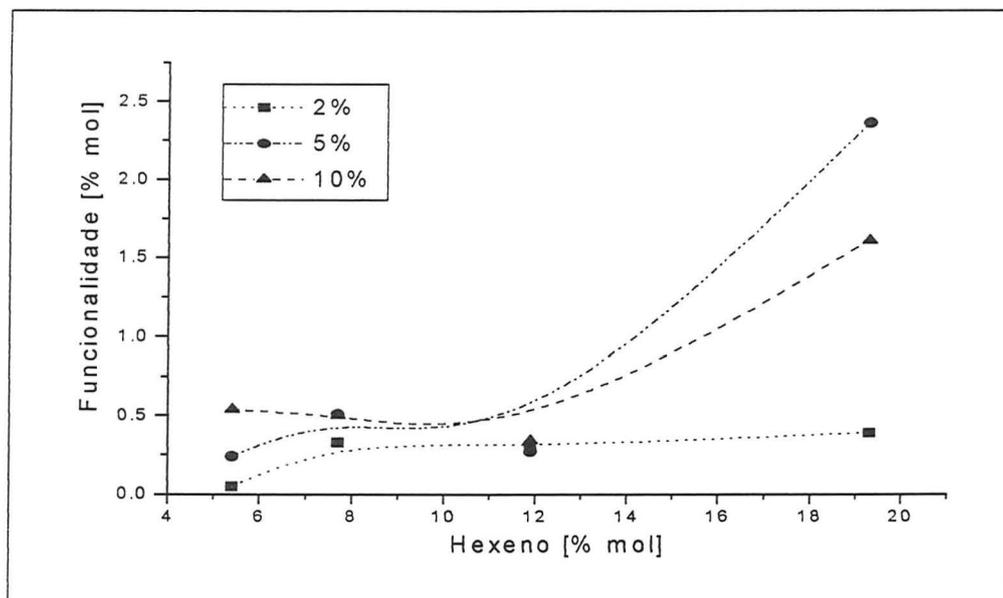
O estudo do efeito da estrutura dos copolímeros na reação de funcionalização de diversos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas, foi realizado em solução de xileno e foram utilizados três níveis de peróxido para uma concentração constante de AM em 20% em massa. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 4.6.1.

**Tabela 4.6.1:** Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas na funcionalidade.

<b>Funcionalidade <sup>a</sup></b>			
<b>Hexeno <sup>b</sup></b>	<b>2 <sup>c</sup></b>	<b>5 <sup>c</sup></b>	<b>10 <sup>c</sup></b>
5,4	0,05	0,24	0,54
7,7	0,33	0,51	0,50
11,9	0,30	0,27	0,34
19,3	0,39	2,36	1,61
<b>Octeno <sup>b</sup></b>			
2,8	0,47	0,54	0,89
4,1	1,41	1,93	1,60
8,8	0,18	0,37	0,44
10	0,39	0,26	0,55
17	0,31	0,21	0,30
24	0,34	0,88	0,85
<b>Deceno <sup>b</sup></b>			
1,6	0,13	0,41	0,15
4,7	0,50	0,61	0,41
9,4	0,10	0,20	0,30
11	0,13	0,15	0,55

<sup>a</sup> funcionalidade, % em mol, <sup>b</sup> teor de comonômero, % em mol <sup>c</sup> concentração de peróxido, % em massa.

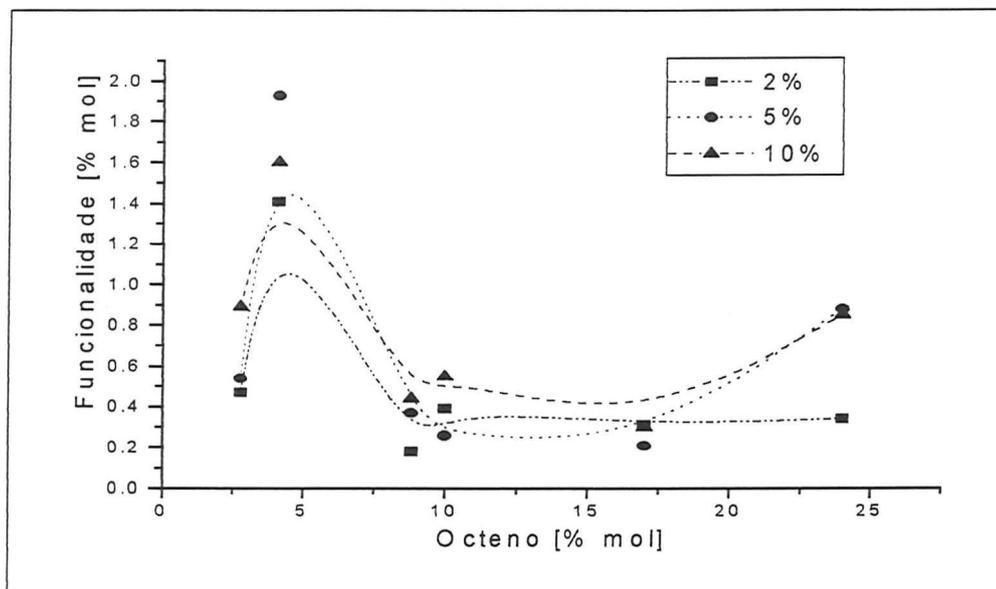
O comportamento da funcionalidade em função do teor de hexeno, para três níveis de peróxido, pode ser observado na Figura 4.6.1. Quando se utilizou 2% de peróxido, a funcionalidade apresentou um pequeno aumento, com o aumento do teor de hexeno e estabilizou. Nestas condições são obtidos os menores valores de funcionalidade para o copolímero com hexeno, comparando-se com os demais teores de peróxido.



**Figura 4.6.1:** Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-hexeno para três níveis de peróxido.

Quando foi utilizado 5% e 10% de peróxido, a funcionalidade apresentou um pequeno aumento, com o aumento da concentração de 1-hexeno até 11,9%. Para concentrações de 1-hexeno superiores a 11,9%, a funcionalidade apresentou um aumento significativo. A maior funcionalidade foi obtida quando se utilizou 5% de iniciador.

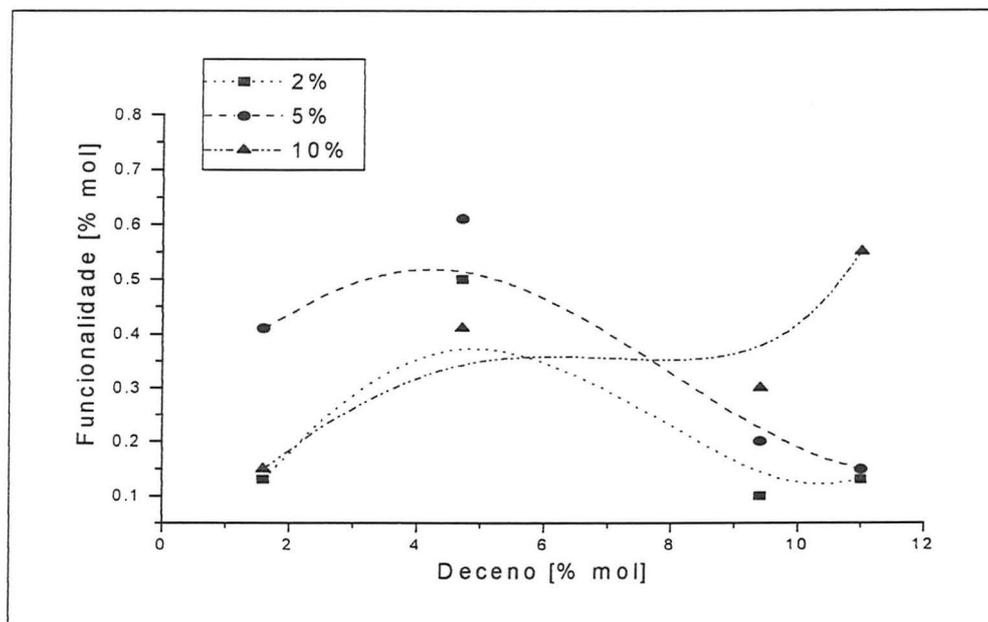
O comportamento da funcionalidade em função do percentual de octeno pode ser visto na Figura 4.6.2, para 2%, 5% e 10% de peróxido. A funcionalidade aumentou acentuadamente no início, com o aumento do teor de octeno, depois decresceu, tendendo a uma estabilização. No caso da concentração de PB de 5% e 10%, houve um novo aumento da funcionalidade para o copolímero com 24% de octeno.



**Figura 4.6.2:** Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-octeno para três níveis de peróxido.

A Figura 4.6.3 mostra que o comportamento da funcionalidade em função do teor de deceno é semelhante ao comportamento dos copolímeros de octeno. Inicialmente, a funcionalidade aumenta de modo acentuado com o aumento do teor de  $\alpha$ -olefina, atinge um máximo com 4,7% de deceno e depois decresce. Para

concentração elevada de peróxido (10%) e com teor elevado de deceno (11%), ocorreu um novo aumento pronunciado da funcionalidade.



**Figura 4.6.3:** Efeito da estrutura dos copolímeros de etileno-deceno para três níveis de peróxido.

O aumento da funcionalidade com o aumento do teor de  $\alpha$ -olefina, suporta a explicação de que a incorporação do AM se dá em radicais terciários da cadeia polimérica. O aumento do teor de carbonos terciários, aumenta o número de sítios de ataque do radical alcóxido no meio reacional.

Para os copolímeros de etileno com 1-octeno e com 1-deceno, o aumento da funcionalidade, com o aumento do teor de comonômero, é limitado. Para concentrações de  $\alpha$ -olefina entre 5% e 11%, a funcionalidade decresce. Este decréscimo ocorre para os três níveis de peróxido estudados e pode ser explicado

pela existência de impedimento estérico, causado pelas ramificações de hexila e octila. Com o aumento do teor de ramificação, estas ficam mais próximas, dificultando o ataque dos radicais alcóxidos no novelo polimérico.

#### **4.7 Efeito da funcionalização no peso molecular**

Foi estudado o efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas, mantendo constante a concentração de AM em 20%. Os resultados para os copolímeros de etileno-hexeno, etileno-octeno e etileno-deceno, estão descritos nas Tabelas 4.7.1, 4.7.2 e 4.7.3, respectivamente.

**Tabela 4.7.1:** Efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e 1-hexeno.

hexeno <sup>a</sup>	peróxido <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	DPM
5,4	0	-	40000	78000	1.95
5,4	2	0.05	31000	71000	2.21
5,4	5	0.24	28000	59000	2.11
5,4	6	0.52	26000	66000	2.49
7,7	0	-	10000	37000	3.85
7,7	2	0.33	18000	60000	3.29
7,7	10	0.51	9000	51000	5.57
11,9	0	-	29000	65000	2.21
11,9	2	0.3	28000	69000	2.50
11,9	10	0.34	18000	67000	3.70
19,3	0	-	19000	35000	1.83
19,3	2	0.39	16000	39000	2.38

<sup>a</sup> teor de hexeno, % mol; <sup>b</sup> concentração de peróxido, % massa; <sup>c</sup> funcionalidade, % mol; [AM]=20 %.

Pode ser observado na Tabela 4.7.1 que com o aumento da concentração de peróxido, houve um decréscimo do peso molecular e um aumento da funcionalidade dos copolímeros de etileno-hexeno.

**Tabela 4.7.2:** Efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e 1-octeno.

octeno <sup>a</sup>	peróxido <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	DPM
2,8	0	-	31000	70000	2,26
2,8	2	0,47	33000	67000	2,02
2,8	10	0,89	25000	54000	2,15
4,1	0	-	9000	37000	4,5
4,1	2	1,41	20000	41000	2,05
4,1	5	1,93	16000	48000	2,96
8,8	0	-	27000	67000	2,46
8,8	2	0,18	28000	60000	2,17
8,8	10	0,44	30000	61000	2,04
10	0	-	39000	79000	2,01
10	2	0,39	40000	80000	1,99
10	5	0,26	39000	75000	1,92
10	10	0,55	48000	77000	1,61
24	0	-	61000	112000	1,85
24	2	0,34	65000	118000	1,80
24	5	0,88	62000	116000	1,86

<sup>a</sup> teor de octeno, % mol; <sup>b</sup> concentração de peróxido, % massa; <sup>c</sup> funcionalidade, % mol; [AM]=20%.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.7.2, para os copolímeros de etileno-octeno, parece que o efeito da concentração de peróxido é mais pronunciado na variação da funcionalidade, do que nas reações laterais de cisão ou

de extensão de cadeia. Houve um aumento significativo da funcionalidade, enquanto que o peso molecular, praticamente não variou.

**Tabela 4.7.3:** Efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e 1-deceno.

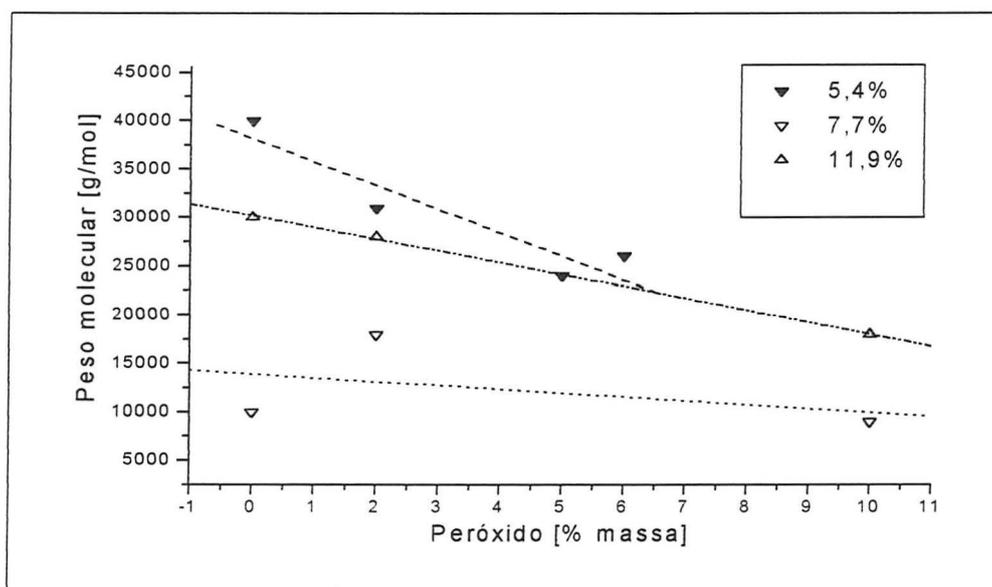
deceno <sup>a</sup>	peróxido <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>	$\bar{M}_n$ (g/mol)	$\bar{M}_w$ (g/mol)	DPM
1,6	0	-	53000	102000	1.94
1,6	5	0.41	47000	104000	2.20
1,6	10	0.15	52000	107000	2.04
4,7	0	-	42000	102000	2.40
4,7	2	0.50	38000	120000	3.18
4,7	5	0.61	38000	113000	3.00
4,7	10	0.41	55000	122000	2.20
9,4	0	-	30000	56000	1.91
9,4	2	0.1	31000	52000	1.67
11	0	-	29000	46000	1.57
11	10	0.55	35000	54000	1.52

<sup>a</sup> teor de hexeno, % mol; <sup>b</sup> concentração de peróxido, % massa; <sup>c</sup> funcionalidade, % mol; [AM]=20%. <sup>c</sup>

Pode ser observado na Tabela 4.7.3 que com o aumento da concentração de peróxido, houve um aumento da funcionalidade e um aumento do peso molecular praticamente não variou. Também pode ser observado que os copolímeros com maiores teores de deceno, a 10% de peróxido, apresentaram um aumento no peso

molecular, enquanto que o copolímero com 1,6% de deceno não variou o peso molecular.

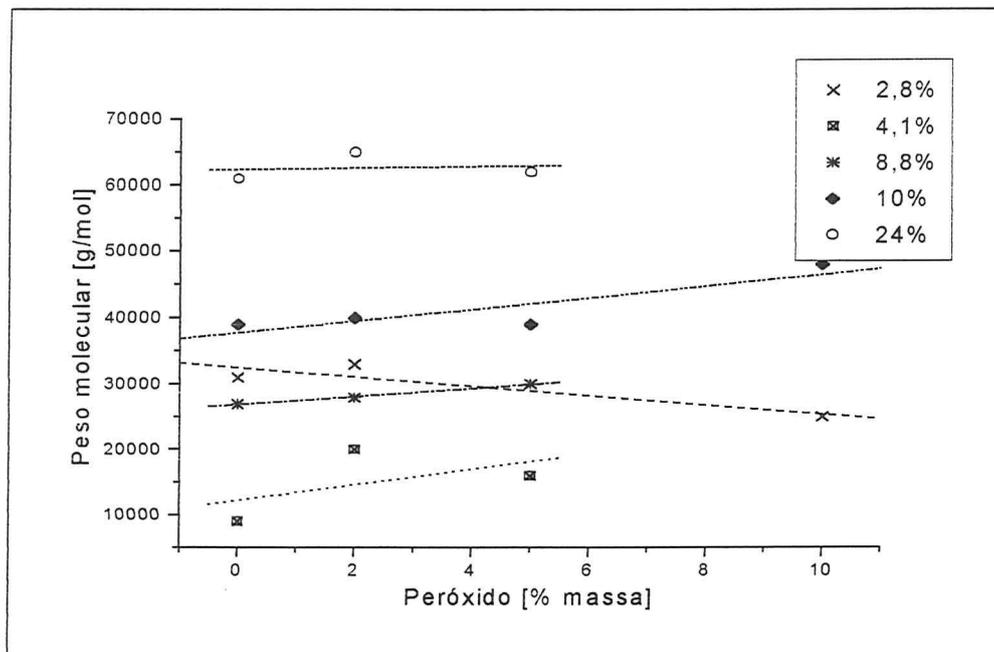
O comportamento do peso molecular numérico médio em função de concentração de peróxido, para os copolímeros de etileno e hexeno é mostrado na Figura 4.7.1. Pode ser observado que estes copolímeros apresentaram uma redução do peso molecular, com o aumento da concentração de peróxido.



**Figura 4.7.1:** Variação do peso molecular em função da concentração de peróxido, na reação de funcionalização dos copolímeros de etileno e 1-hexeno.

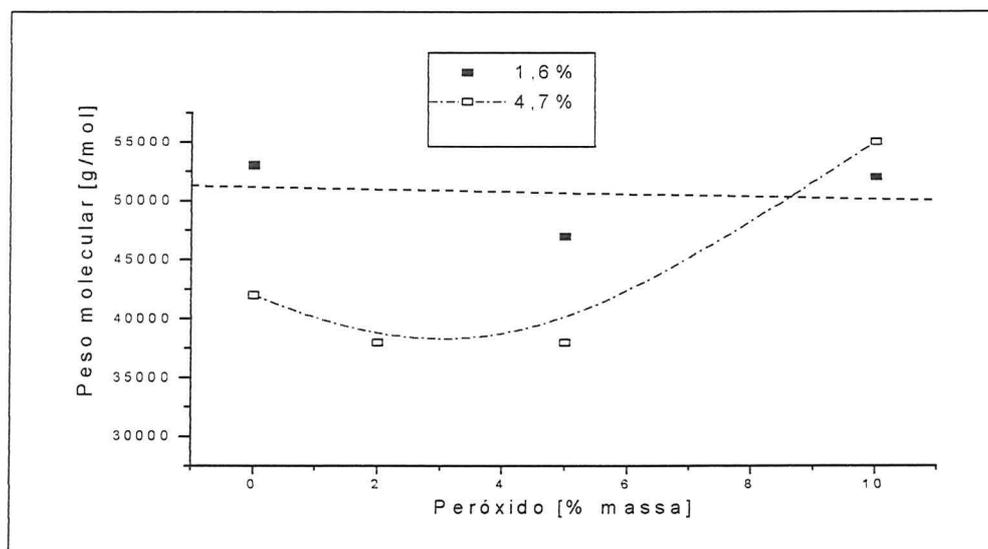
A variação do peso molecular dos copolímeros de etileno com 1- octeno, em função da concentração de peróxido, é mostrada na Figura 4.7.2, onde pode ser verificado que estes copolímeros não apresentaram uma grande variação do peso molecular, durante a reação de incorporação de AM. O copolímero com baixo teor

de octeno (2,8%) apresentou um ligeiro decréscimo do peso molecular, enquanto os copolímeros com teores mais altos apresentaram um ligeiro aumento.



**Figura 4.7.2:** Variação do peso molecular em função da concentração de peróxido, na reação de funcionalização dos copolímeros de etileno e 1-octeno.

O efeito da concentração de peróxido no peso molecular dos copolímeros de etileno e deceno pode ser observado na Figura 4.7.3. O copolímero com maior teor de 1-deceno apresentou um aumento em seu peso molecular, quando foi aumentada a concentração de peróxido. O copolímero com 1,6% de deceno não apresentou uma variação significativa do peso molecular com o aumento da concentração de peróxido.



**Figura 4.7.3:** Variação do peso molecular em função da concentração de peróxido, na reação de funcionalização dos copolímeros de etileno e 1-deceno.

O decréscimo do peso molecular observado para os copolímeros de etileno-hexeno é um indicativo da existência da reação lateral de cisão  $\beta$  durante a reação de funcionalização, para estes copolímeros. A ocorrência de reações de cisão  $\beta$  é um indicativo da formação de radicais terciários, pois como já foi discutido, estes radicais são sítios para reação de quebra de cadeia, devido a impedimentos estéricos. Após a reação de cisão há formação de um novo radical polimérico, proporcionando a incorporação de AM, fato que justifica o aumento da funcionalidade, mesmo com a existência desta reação lateral.

O comportamento dos copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno, indica que a reação de cisão de cadeia é pouco favorecida para ramificações mais longas. O ligeiro aumento do peso molecular, com o aumento da concentração de peróxido, para estes copolímeros, indica a existência de extensão de cadeia durante a reação

de funcionalização. As reações de extensão de cadeia são favorecidas pela formação de radicais secundários, nesta situação é possível que a reação de incorporação do AM esteja ocorrendo também em carbonos secundários, justificando a alta funcionalidade dos copolímeros de etileno-octeno.

Os copolímeros de etileno-deceno não apresentaram uma alta funcionalidade, é possível que esteja ocorrendo algum efeito de impedimento estérico, causado pelas ramificações longas, dificultando a incorporação do AM. O ligeiro aumento do peso molecular dos copolímeros com 4,7% e 11% de 1-deceno em relação ao copolímero com 1,6% de deceno também é um indicativo da ocorrência do impedimento estérico associado aos carbonos terciários. O copolímero com maior teor de ramificação apresenta maior impedimento estérico nos carbonos terciários, favorecendo a reação de extensão de cadeia, característica de carbonos secundários.

O aumento do peso molecular destes copolímeros não foi acentuado, sugerindo que a extensão de cadeia não ocorreu em grande escala, não havendo formação de reticulados. A ausência de reticulação também pode ser observada pela solubilidade dos copolímeros em diversos solventes.

A influência da concentração de anidrido maleico no peso molecular dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas também foi estudada. A concentração de

peróxido foi mantida constante em 10%. Os resultados para os três tipos de copolímero estão descritos na Tabela 4.7.4.

**Tabela 4.7.4:** Efeito da concentração de anidrido maleico no peso molecular dos copolímeros de etileno com  $\alpha$ -olefina.

comonômero <sup>a</sup>	AM <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>	$\overline{M}_n$ (g/mol)	$\overline{M}_w$ (g/mol)	DPM
hexeno 5,4%	0	-	40000	78000	1,95
hexeno 5,4%	60	1,57	28000	67000	2,39
octeno 10%	0	-	39000	79000	2,01
octeno 10%	20	0,55	48000	77000	1,61
octeno 10%	30		37000	76000	2,04
octeno 17%	0	-	25000	51000	2,06
octeno 17%	60	0,98	23000	46000	2,06
octeno 24%	0	-	61000	112000	1,85
octeno 24%	60	1,65	32000	86000	2,70
deceno 1,6%	0	-	53000	102000	1,94
deceno 1,6%	20	0,15	52000	107000	2,04
deceno 1,6%	30	0,18	54000	101000	1,87
deceno 1,6%	60	0,42	47000	98000	2,10
deceno 9,4%	0	-	30000	56000	1,91
deceno 9,4%	60	0,59	31000	62000	2,00

<sup>a</sup> teor de  $\alpha$ -olefina. % mol; <sup>b</sup> concentração de anidrido maleico, % massa; <sup>c</sup> funcionalidade. % mol; [PB]=10%.

Para o copolímero de etileno-hexeno, o aumento da concentração de AM, aumenta a funcionalidade e decresce o peso molecular.

Os copolímeros de etileno com baixos teores de octeno (10% e 17%), não apresentaram uma variação significativa no peso molecular, com o aumento da concentração de AM, mas apresentaram aumento da funcionalidade. O copolímero com maior teor de octeno (24%), apresentou uma queda no peso molecular e um grande aumento da funcionalidade.

Os copolímeros de etileno-deceno apresentaram um aumento da funcionalidade, mas não houve uma variação acentuada no peso molecular, com o aumento da concentração de AM.

O aumento da concentração de AM parece ter um efeito de prevenção das reações laterais para os copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno. De acordo com estes resultados, a alta reatividade do anidrido maleico, pode estar possibilitando a formação de anidrido radicalar, ou do seu dímero excitado, com posterior incorporação na cadeia polimérica, diminuindo a probabilidade dos radicais terciários de se envolverem em reações de cisão  $\beta$ .

## 4.8 Análise térmica

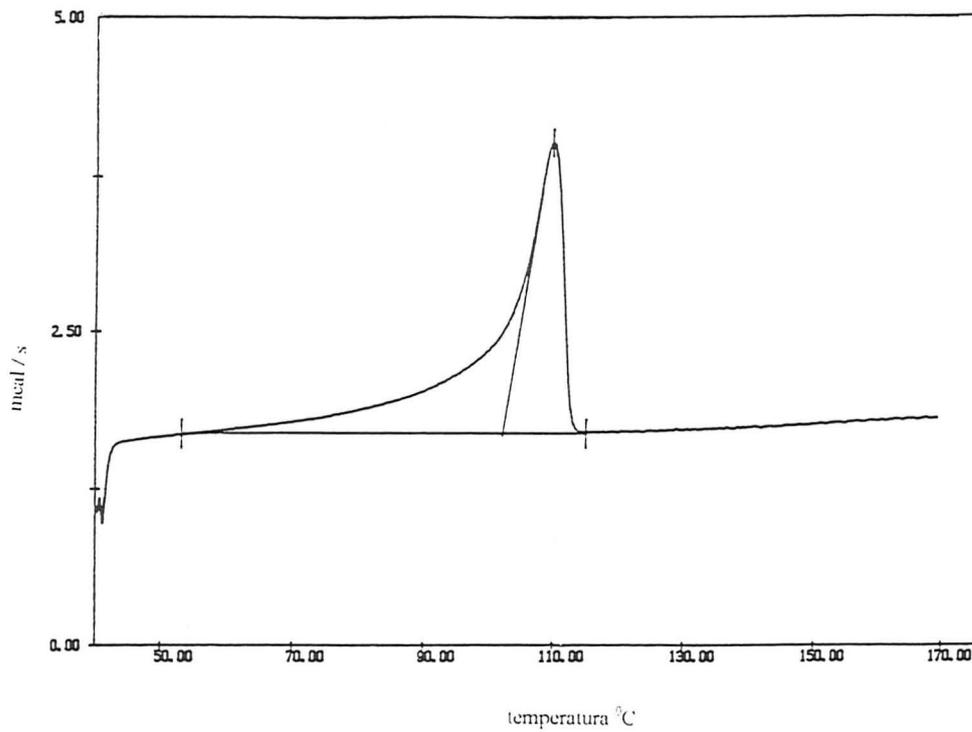
Os materiais poliméricos são caracterizados por dois tipos de temperatura de transição. A  $T_m$ , que é a temperatura de fusão dos domínios cristalinos e a  $T_g$  é a temperatura na qual os domínios amorfos de um polímero apresentam características de um estado vítreo [133, 134].

### 4.8.1 Calorimetria diferencial de varredura

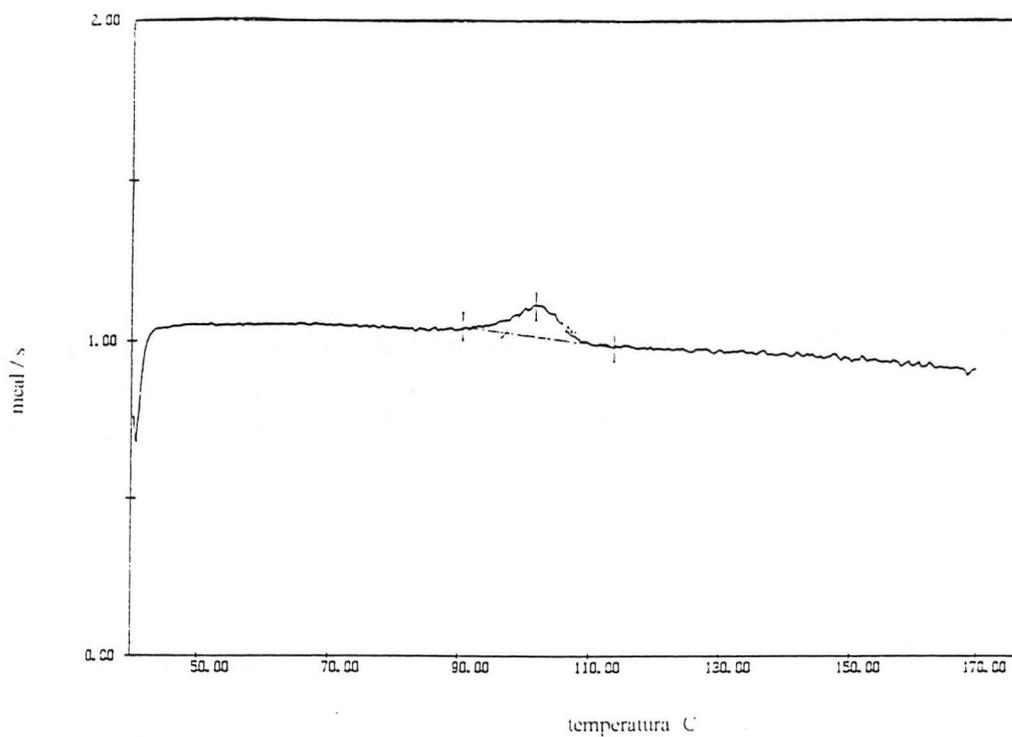
Estudos sobre influência do teor e do tipo de  $\alpha$ -olefina, em copolímeros de etileno mostraram que o comprimento da cadeia lateral, parece não ter influência na cristalinidade, esta depende unicamente do número de ramificações e não do seu tipo. O decréscimo da cristalinidade observado para o aumento do teor de comonômero, é uma consequência natural da estrutura dos copolímeros aleatórios. Também foi observado que a temperatura de fusão dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas, decresce com o aumento do teor de comonômero, independente do comprimento da ramificação. Comportamento de acordo com o esperado para copolímeros aleatórios [3].

As curvas de DSC, de copolímeros aleatórios, são estreitas quando a cristalinidade é alta, mas são largas quando a cristalinidade é baixa. Este alargamento foi atribuído a uma larga distribuição do tamanho do cristal e não a

uma heterogeneidade na composição [3]. Os copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefínas funcionalizados com anidrido maleico, apresentaram curvas de DSC largas, quando a cristalinidade foi baixa e curvas estreitas para alta cristalinidade, como pode ser observado nos termogramas das Figuras 4.8.1.1 e 4.8.1.2, respectivamente.



**Figura 4.8.1.1:** Termograma do copolímero com  $X_c$  igual a 41%



**Figura 4.8.1.2:** Termograma do copolímero com  $X_c$  igual a 6%.

Os resultados para temperatura de fusão e cristalinidade, obtidos por DSC, estão descritos na Tabela 4.8.1.1.

**Tabela 4.8.1.1:** Resultados de DSC dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas antes e após a reação de funcionalização.

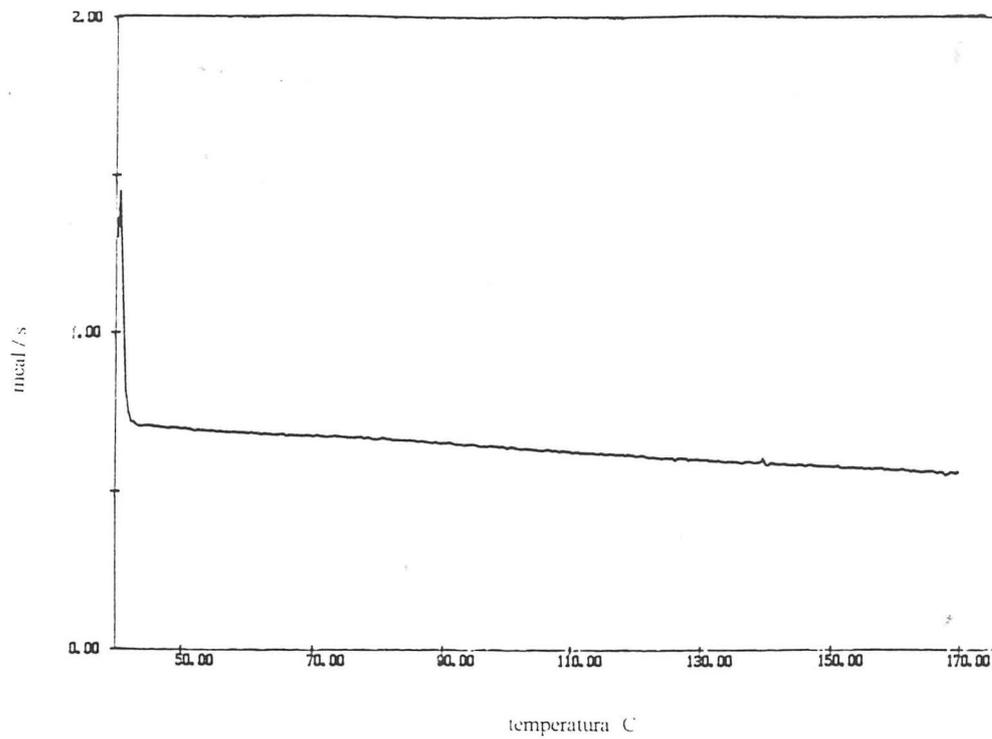
Teor de $\alpha$ -olefina <sup>a</sup>	F <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> <sup>c</sup> (°C)	T <sub>mAM</sub> <sup>d</sup> (°C)	X <sub>c</sub> <sup>e</sup> (%)	X <sub>cAM</sub> <sup>f</sup> (%)
5,4% de hexeno	0,80	96	107	28	23
19,3% de hexeno	0,19	*	*	*	*
19,3% de hexeno	0,39	*	*	*	*
10% de octeno	0,32	94	92	24	10
17% de octeno	0,51	*	101	*	6
17% de octeno	0,31	*	102	*	4
17% de octeno	0,17	*	102	*	4
17% de octeno	0,06	*	102	*	5
17% de octeno	0,04	*	102	*	4
24% de octeno	0,67	*	64	*	2
1,6% de deceno	0,27	114	110	46	41
4,7% de deceno		114		13	
9,4% de deceno	0,36	72	71	4	4
11% de deceno		86		9	

<sup>a</sup> % mol; <sup>b</sup> funcionalidade, % mol; <sup>c</sup> temperatura de fusão sem AM; <sup>d</sup> temperatura de fusão com AM; <sup>e</sup> cristalinidade sem AM; <sup>f</sup> cristalinidade com AM; \* não apresentaram valores de T<sub>m</sub> nem X<sub>c</sub>.

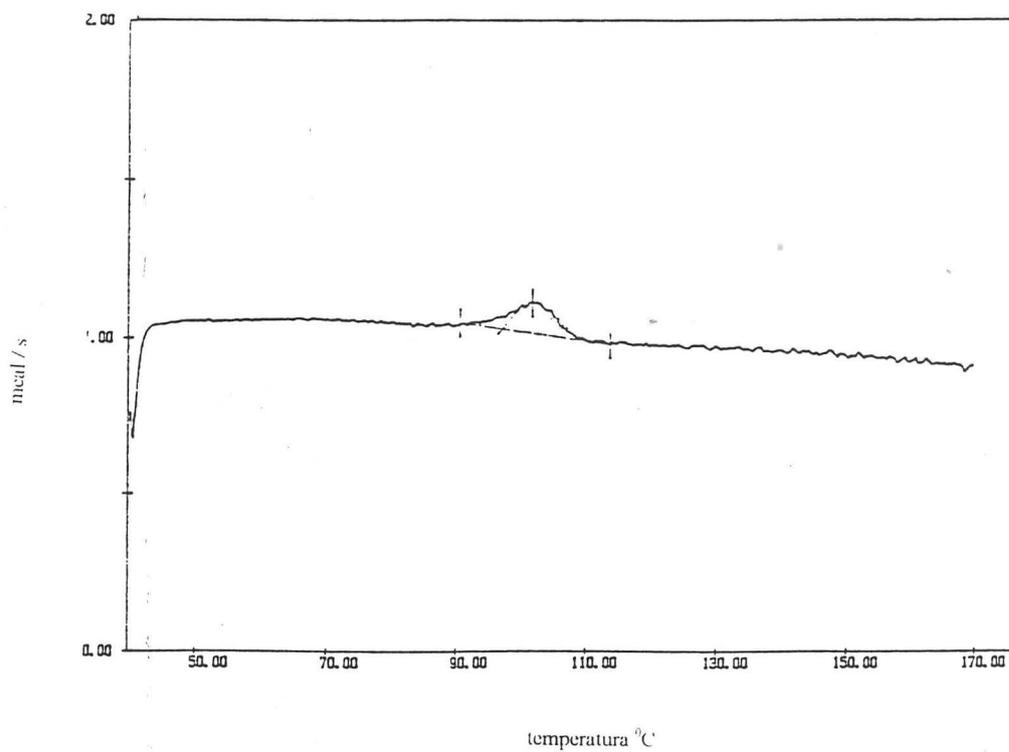
Pode ser observado que o copolímero de etileno com menor teor de hexeno e também com o maior grau de funcionalização, apresentou um aumento na temperatura de fusão e uma pequena diminuição na cristalinidade após a

incorporação do anidrido maleico. O copolímero com maior teor de hexeno não apresentou temperatura de fusão nem cristalinidade, mesmo após a reação de incorporação de anidrido maleico.

A incorporação de AM no copolímero de etileno com 10% de octeno não afetou o valor de sua temperatura de fusão, mas decresceu um pouco sua cristalinidade. Entretanto, os copolímeros com maior teor de 1-octeno, que inicialmente não apresentaram  $T_m$  nem cristalinidade, após a funcionalização, passaram a apresentar. Também pode ser observado que a cristalinidade e a temperatura de fusão permanecem invariáveis com o aumento da funcionalidade para o copolímero de etileno com 17% de octeno. Os termogramas do copolímero de etileno-octeno antes e depois da funcionalização são mostrados nas Figuras 4.8.1.3 e 4.8.1.4, respectivamente.



**Figura 4.8.1.3:** Termograma do copolímero de etileno-octeno antes da funcionalização.



**Figura 4.8.1.4:** Termograma do copolímero de etileno-octeno depois da funcionalização.

Na Tabela 4.8.1.1. também pode ser observado que a temperatura de fusão e a cristalinidade, dos copolímeros de etileno e deceno não são afetadas após a funcionalização, independente do teor de 1-deceno.

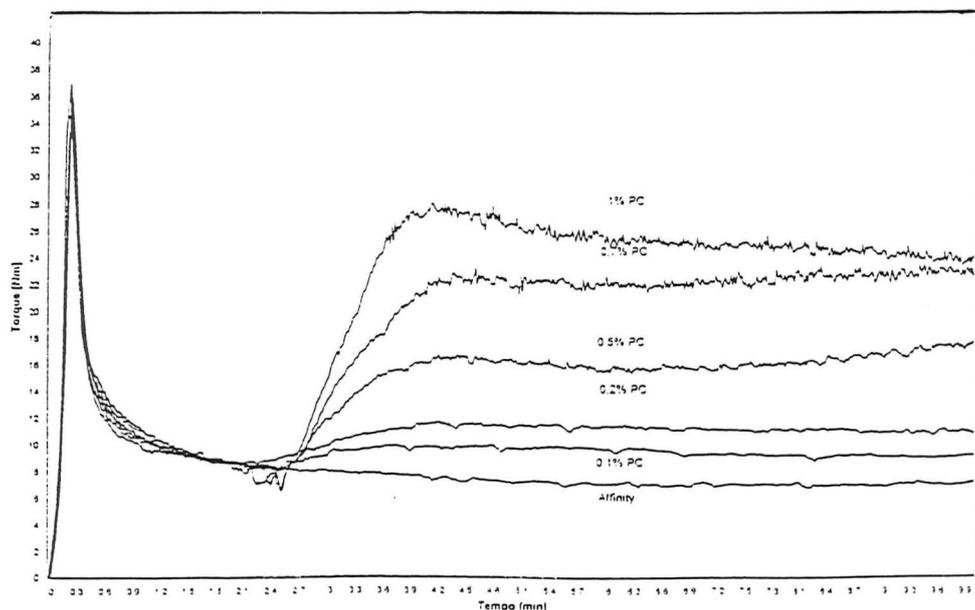
#### **4.9 Reação de funcionalização em câmara de mistura**

Muitos autores têm realizado a funcionalização de poliolefinas em estado fundido [38, 42, 56]. Este processo de funcionalização foi realizado para os copolímeros de etileno e octeno comerciais. A funcionalidade dos copolímeros foi calculada por espectroscopia no infravermelho. Foi estudado o efeito da variação da concentração de peróxido e o efeito da variação da concentração de anidrido e de peróxido na funcionalidade. O acompanhamento da variação do torque durante a reação também foi realizado.

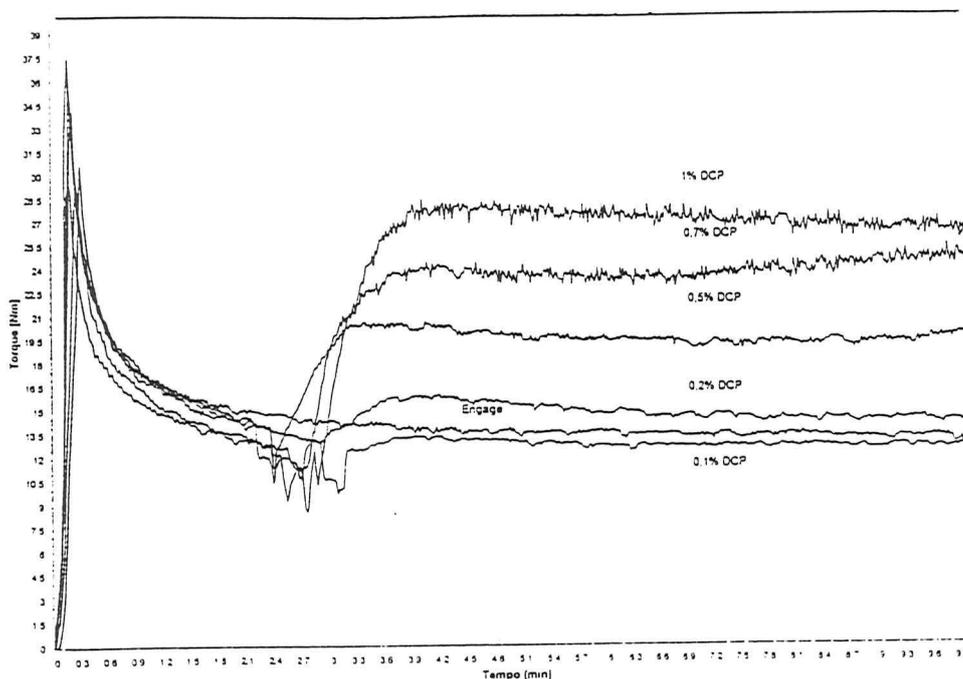
Os polímeros modificados em câmara de mistura apresentaram uma variação na coloração do branco ao amarelo e a intensidade da coloração aumentou com o aumento da concentração de peróxido. Estes copolímeros se mostraram insolúveis em tolueno e xileno, indicando a ocorrência de reação de reticulação no processo. Outra evidência da reticulação é o aumento acentuado do torque durante a execução da mistura.

#### 4.9.1 Efeito da concentração de peróxido

O estudo do efeito da concentração de peróxido foi realizado a uma concentração de AM constante em 2% em massa. A variação do torque de mistura, para os copolímeros de etileno com 10% de octeno e com 24% de octeno, em função da concentração de peróxido é mostrada nas Figuras 4.10.1.1 e 4.10.1.2, respectivamente. Estes copolímeros reticularam e não foi possível determinar suas funcionalidades.



**Figura 4.9.1.1:** Efeito da variação da concentração de peróxido no torque do copolímero de etileno com 10% de octeno.



**Figura 4.9.1.2:** Efeito da variação da concentração de peróxido no torque do copolímero de etileno com 24% de octeno.

#### 4.9.2 Efeito da concentração de anidrido maleico e de peróxido

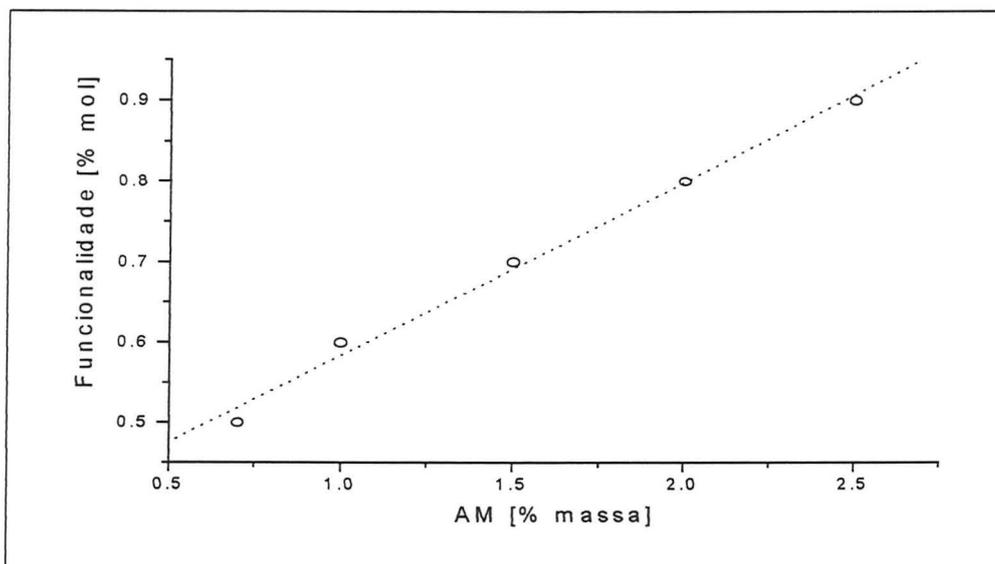
No estudo do efeito da variação da concentração de anidrido e de peróxido na funcionalização, a razão entre eles foi mantida constante (igual a 10). A variação do torque também foi acompanhada durante o processo. Não foi possível calcular a funcionalidade do copolímero de etileno com 10% de octeno. Os resultados da funcionalidade para o copolímero com 24% de octeno pode ser observado na Tabela 4.10.2.1 e na Figura 4.10.2.1.

**Tabela 4.9.2.1:** Efeito da concentração de anidrido e de peróxido na funcionalidade no copolímero com 24% de octeno.

AM <sup>a</sup>	PC <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>
0,7	0,07	0,50
1,0	0,1	0,60
1,5	0,15	0,70
2,0	0,20	0,80
2,5	0,25	0,90

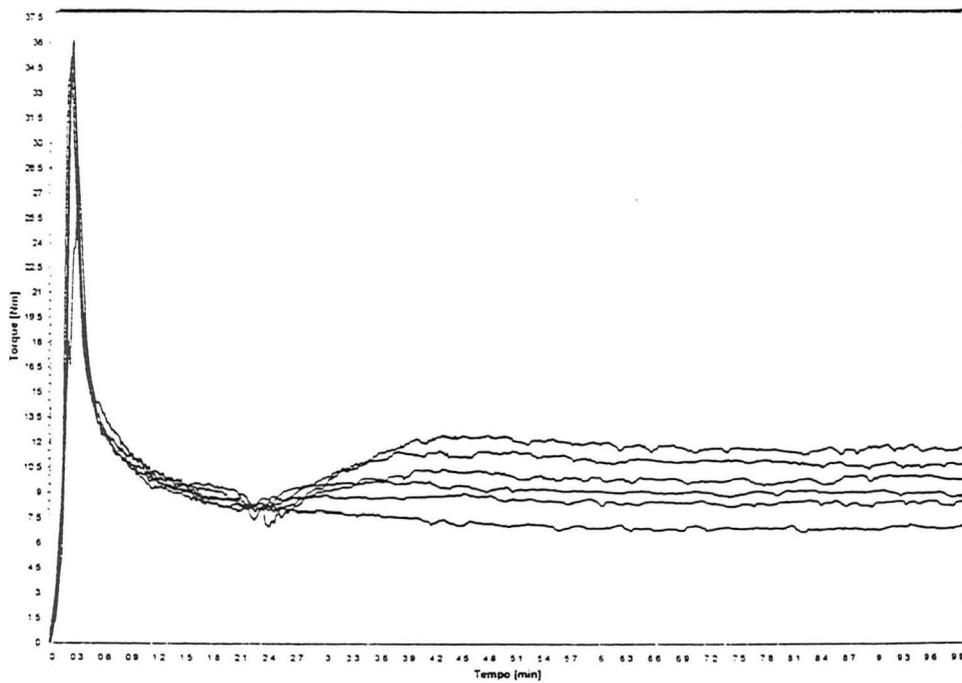
<sup>a</sup> teor de anidrido maleico, % massa; <sup>b</sup> teor de peróxido, % massa; <sup>c</sup> funcionalidade, % mol.

Pode ser observado que a funcionalidade do copolímero com 24% de octeno aumenta com o aumento da concentração de AM e de peróxido.

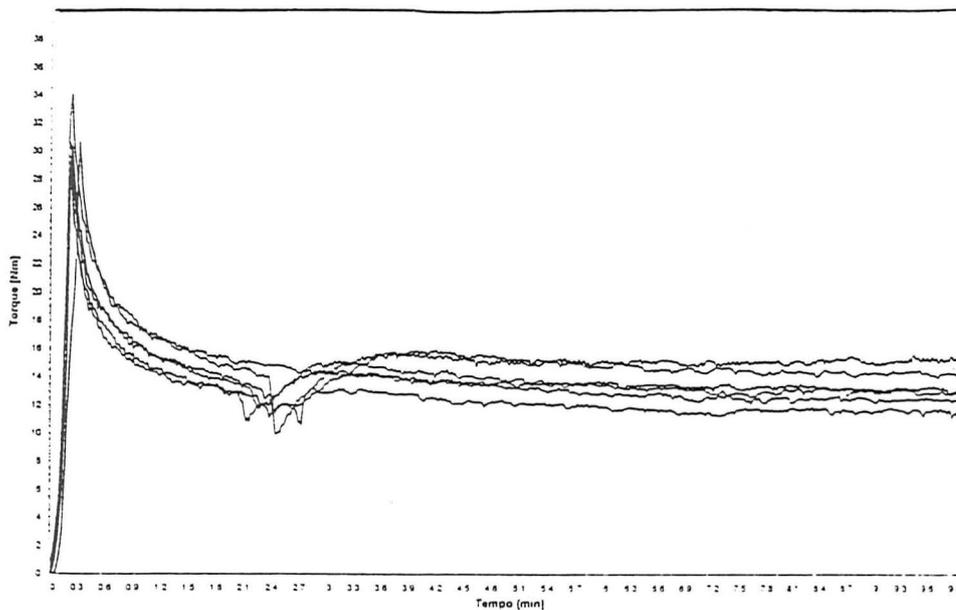


**Figura 4.9.2.1:** Efeito da concentração de anidrido e peróxido na funcionalização do copolímero de etileno com 24% de octeno.

O torque dos copolímeros também apresenta um aumento, porém não tão acentuado como no estudo da variação de peróxido a uma concentração constante de AM. A variação do torque para os copolímeros de etileno com 10% e 24% de octeno pode ser observada nas Figuras 4.9.2.2 e 4.9.2.3, respectivamente.



**Figura 4.9.2.2:** Efeito da variação da concentração de AM e de peróxido no torque do copolímero de etileno com 10% de octeno.



**Figura 4.9.2.3:** Efeito da variação da concentração de AM e de peróxido no torque do copolímero de etileno com 24% de octeno.

O aumento do torque é um indicativo da ocorrência de reações de extensão de cadeia, causadas pelo acoplamento dos radicais.

O aumento da funcionalidade, com o aumento da concentração de anidrido e de peróxido, pode ser explicado pelo aumento do número de radicais no meio reacional. Pode ser verificado que os valores da funcionalidade do copolímero com 24% de octeno, modificado em câmara de mistura, são superiores aos valores da funcionalidade obtida em solução, mesmo a concentrações inferiores de AM e de peróxido. Este comportamento pode ser atribuído a ausência de solvente, nas reações em estado fundido, pois foi proposto que os alquilbenzenos, como o xileno,

podem formar radicais livres, na presença de iniciadores [66]. Desta maneira, o xileno pode ser um sítio de ataque do radical, concorrendo com as demais espécies do meio reacional, pela abstração do hidrogênio, diminuindo a concentração iniciador na solução, limitando, parcialmente, a reação de incorporação.

#### 4.10 Reação de funcionalização em extrusora

Foram realizadas duas reações de funcionalização em extrusora, uma para cada copolímero. Os copolímeros modificados em extrusora não apresentaram variação em sua coloração após a reação. Novamente não foi possível calcular a funcionalidade do copolímero de etileno com 10% de octeno. A funcionalidade do copolímero com 24% de octeno é mostrada na Tabela 4.11.1.

**Tabela 4.10.1:** Funcionalidade do copolímero de etileno com 24% de octeno

AM <sup>a</sup>	PC <sup>b</sup>	F <sup>c</sup>
2,0	1,0	0,36

<sup>a</sup> anidrido maleico, % massa; <sup>b</sup> peróxido, % massa; <sup>c</sup> funcionalidade, % mol.

Ao comparar a funcionalidade do copolímero com 24% de octeno, modificado em solução, em câmara de mistura e em extrusora, com as mesmas concentrações de AM e de peróxido (2% e 1%, respectivamente) pode ser verificado que em extrusora, a funcionalidade foi superior em relação aos outros processos. Este resultado é mostrado na Tabela 4.11.2.

**Tabela 4.10.2:** Efeito do tipo de processo na funcionalidade do copolímero de etileno com 24% de octeno.

<b>processo</b>	<b>solução</b>	<b>misturador</b>	<b>extrusora</b>
F <sup>a</sup>	0,03	0,15	0,36

<sup>a</sup> funcionalidade, % em mol.

## CONCLUSÕES

A determinação quantitativa da funcionalidade pode ser realizada por titulometria de neutralização. Os resultados obtidos mostraram que há uma boa relação entre a funcionalidade e a área das bandas de absorção da carbonila e dos grupos metilenos, obtidas por espectroscopia na região do infravermelho, possibilitando a construção de curvas de calibração.

O estudo do efeito da variação da concentração de peróxido, mantendo-se constante a concentração de AM em 20%, mostrou que a funcionalidade dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas aumenta com o aumento da concentração de peróxido. A funcionalidade dos copolímeros de etileno com 19,3% de 1-hexeno, com 4,1% de 1-octeno e com 1,6% e 4,7% de 1-deceno aumenta até um valor máximo e tende ao decréscimo.

Os copolímeros de etileno-octeno e de etileno-deceno com teores mais elevados de  $\alpha$ -olefinas, apresentaram um lento aumento da funcionalidade com o aumento da concentração de peróxido, provavelmente devido a efeitos de impedimento estérico, causados pelas longas ramificações de hexila e octila, respectivamente, dificultando o ataque dos radicais alcóxidos.

em 10%, mostrou que os copolímeros com 5,4% de hexeno, com 17% e 24% de octeno e com 1,6% e 9,4% de deceno, apresentam um aumento linear da funcionalidade com o aumento da concentração de anidrido. O copolímero de etileno com menor teor de octeno apresentou um aumento da funcionalidade, seguido por uma estabilização. A saturação dos radicais terciários pode ser responsável pela estabilização da funcionalidade.

Os copolímeros de etileno-octeno com maior teor de ramificações apresentam maior funcionalidade do que os copolímeros com menor teor, sugerindo que a incorporação ocorreu nos carbonos terciários.

O estudo da variação simultânea da concentração de AM e de peróxido, mantendo a razão entre elas em 10, mostrou que a funcionalidade dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas aumenta de maneira linear com o aumento da concentração de peróxido e de AM, pois há um aumento do número total de radicais no meio reacional.

A funcionalidade dos copolímeros de etileno com 19,3% de hexeno, com 10% de octeno e com 9,4% de deceno, aumenta com o aumento das concentrações de AM e de peróxido e tende a estabilizar.

A funcionalidade dos copolímeros de etileno-octeno aumenta com o aumento da concentração de  $\alpha$ -olefina, sugerindo a incorporação do AM nos carbonos terciários.

A avaliação do efeito da estrutura dos copolímeros de etileno e  $\alpha$ -olefinas, variando a concentração de peróxido e mantendo constante a concentração de AM em 20%, mostrou que a funcionalidade aumenta acentuadamente com o teor de comonômero, para os copolímeros de etileno-hexeno, para altas concentrações de peróxido (5% e 10%), indicando que a incorporação se deu nos carbonos terciários.

A funcionalidade dos copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno aumenta com o aumento do teor de  $\alpha$ -olefina, até 5%, para todos os níveis de peróxido estudados. A funcionalidade destes copolímeros decresce para teores de comonômero entre 5% e 10%, acima deste valor a funcionalidade tende a estabilizar. Para os copolímeros com 24% de octeno e 11% de deceno, a funcionalidade volta a aumentar. O decréscimo da funcionalidade pode estar ocorrendo por causa de impedimentos estéricos, causados pela ramificações longas de hexila e octila. A alta funcionalidade do copolímero com 24% de octeno pode ser devido à incorporação do AM em outros pontos da cadeia, além dos carbonos terciários.

A avaliação do efeito da funcionalização no peso molecular, variando a concentração de peróxido e mantendo constante a concentração de AM em 20%, mostrou que o aumento da concentração de peróxido, decresce o peso molecular dos copolímeros de etileno-hexeno. As ramificações mais curtas parecem favorecer à cisão de cadeia, reação que ocorre preferencialmente nos carbonos terciários. Para os copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno, o peso molecular praticamente não foi alterado, quando se utilizou baixa concentração de peróxido (2% e 5%), entretanto, ao utilizar 10% de peróxido, houve um ligeiro aumento do peso molecular. O aumento do peso molecular sugere reações entre os radicais secundários.

A avaliação do efeito da funcionalização no peso molecular, variando a concentração de AM mantendo constante a concentração de peróxido em 10%, mostrou que o peso molecular dos copolímeros praticamente não é alterado, durante a reação.

Os estudos de análise térmica mostraram que a cristalinidade e a temperatura de fusão dos copolímeros estudados não variou significativamente após a reação de funcionalização.

Os copolímeros de etileno com 17% e 24% de octeno, que inicialmente não apresentavam temperatura de fusão nem cristalinidade, após a reação de

funcionalização passaram a apresentar. O aumento da funcionalidade não alterou os valores da temperatura de fusão nem da cristalinidade para o copolímero com 17% de octeno.

O estudo da funcionalização em estado fundido mostrou que o torque dos copolímeros comerciais de etileno-octeno aumentou acentuadamente com o aumento da concentração de peróxido, para uma concentração de AM constante em 2,0%. O aumento do torque indica a ocorrência de reação de reticulação, o que impossibilitou a caracterização destes produtos.

Quando a reação foi realizada em câmara de mistura, a funcionalidade dos copolímeros de etileno-octeno, aumentou com o aumento simultâneo da concentração de AM e de peróxido, mantendo a razão entre as concentrações em 10.

A funcionalidade foi maior quando as reações foram realizadas em extrusora, seguida pela reação em câmara de mistura e pela reação em solução.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C.G., Menges, G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, USA (1985)
- 2 Laredo, E. Suarez, N., Bello, A. e Marquez L., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Physics*, **34**, 641-648 (1996)
- 3 Galland, G. B. *Correlação da microestrutura com as propriedades dos copolímeros de etileno com  $\alpha$ -olefinas*. UFRGS Tese de Doutorado (1996)
- 4 Wood, A. *Chemical Week*, **58**, june, 16 (1993)
- 5 Ito, M. e Shiomura, T., *Makromol. Chem., Rap. Commun.*, **14**, 315-322 (1993)
- 6 Johnson, L. K., Killian, C. M. e Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414-6415 (1995)
- 7 Windholtz, M. *The Index Merck*, 9th ed., N.Y. (1978)
- 8 Walsh, D. J. et al. *Adv. Polym. Sci.*, **70**, 119 (1985)
- 9 Datta, N. K. et al. *Plast. Rubber Proc. Appl.*, **3**, 237 (1983)
- 10 Aglietto, M. et al. *Materials Engineering*, **4**, 253 (1993)
- 11 Xu, G. e Lin, S. J. M. S. *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C **34**(4), 555-606 (1994)
- 12 Mukherjee, A. K. e Gupta, B. D. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A **19** (7) 1069 (1983)
- 13 Guhaniyogi, S. C., Shashikaert, e Y. N, Sharma, *J. Macromol. Sci. Chem. A* **22**, 1601 (1983)
- 14 Smets, G. Roovers, J. e Van Humbeek, W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 149 (1961)
- 15 Schellenberg J., Hamann, B. e Kaltmasser, H., *Ang. Makromol. Chem.*, **130**, 99 (1985)
- 16 Pradellok, W., *J. Polym. Sci, Polym. Chem Ed.*, **19**, 3307 (1981)
- 17 Rao, M. H. e Rao, K N, *Polym. Bull.* **1**, 727 (1979)
- 18 Oliphant, K. E., Russell, K. E. e Baker, W. E., *Polymer*, **36**, 1597-1603 (1995)
- 19 Jois, Y. H. R. e Bronk, J. M., *Polymer*, **37**, 4345-4356 (1996)
- 20 Joshi, S. G. e Natu, A.A., *Ang. Makromol. Chem.*, **143**, 1986 (1986)
- 21 Raval, H. et al. *Polymer International*, **29**, 261 (1992)

- 22 Sajkiewicz, P. e Phillips, P. J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 856-862 (1996)
- 23 Baldwin, F. B. e Strate, G. ver, *Rub. Chem Technol.*, **45**, 709 (1972)
- 24 Lal, J. McGrath, J. E. e Board, R. D., *J Polym. Sci. ,A-1*, **6**, 821 (1968)
- 25 Loan, L. D., *J. Polym. Sci. A2*, 3053 (1964)
- 26 Harpel, G A e Walrod, D. H., *Rub. Chem Technol.*, **46**, 1007 (1973)
- 27 Borzel, P., Cohen, C.A., Makowski H. S. e Castle J. F. van de, *Rub. Chem Technol.*, **43**, 522 (1970)
- 28 Narkis, M. e Miltz, J., *J Appl. Polym. Sci.*, **13**, A13 (1969)
- 29 Loan, L. D., *Pure Appl. Chem.*, **30**, 173 (1972)
- 30 Song, Z. e Baker, W. E., *J Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1589 (1992)
- 31 Rieke, P. C. et al. , *Ibid*, **44**, 965 (1992)
- 32 Mulhaupt, R., Dushek, T. e Rieger, B., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **48/49** 1317 (1991)
- 33 Yamauchi, J., Yamaoka, A., Kemoto, K. I. e Kakugo, M., *J. Polym. Eng.*, **10**, 123 (1991)
- 34 Ruggeri, G. et al. *Eur. Polym. J.* **19**, 863 (1983)
- 35 Minoura, Y., Ueda, M., Mizunuma, S. e Oba, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1625 (1969)
- 36 Watanabe, Y. e Hatakeyama, T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1141 (1989)
- 37 Ho, R. M., Su, A. C. e Chen, S. I., *Polymer*, **34**, 3264 (1993)
- 38 Gaylord, N. G. e Mishra, M. K., *J. Polym. Sci. Polym Lett. Ed.*, **21**, 23 (1983)
- 39 Rengarajan, R. Vicic, M. e Lee, S., *Polymer*, **30**, 933 (1989)
- 40 Delalande, A. *Rub. Chem. Technol.*, **21**, 344 (1948)
- 41 Liu, N. C et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2285 (1990)
- 42 Rengarajan, R., Parameswaran, V. R., Lee, S. e Rinaldi, P. L., *Polymer*, **31**, 1703 (1990)
- 43 Singh, R. P., *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 251 (1992)
- 44 Oostenbrink, A. J. e Gaymans, R. J. *Polymer*, **33**, 3086 (1992)
- 45 Borggreve, R.. J. M. e Gayman,s R. J., *Polymer*, **30**, 63 (1989)

- 46 Vito, G. de et al. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1335 (1984)
- 47 Wu, C. H. e Su, A. C. *Polymer*, **33**, 1987 (1992)
- 48 Greco, R., Maglio, G., Martuscelli, E. Musto, P. e Palumbo, R., *Pol. Process. Eng.*, **4**, 253, (1986)
- 49 Immirzi, B., Lanzetta, N., Laurienzo, P. Maglio, G., Malinconico, M., Martuscelli, B. e Palumbo, R., *Makromol. Chem.*, **188**, 951 (1987)
- 50 Russell, K. E. et al. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **33**, 555 (1995)
- 51 Bacon, R. G. R, e Farmer, E. H. *Rub. Chem. Technol* , **12**, 200 (1939)
- 52 Farmer, E. H. *Rub. Chem. Technol* , **15**, 765 (1942)
- 53 Bras, J. Le e Compagnon, P. *Rub. Chem. Technol.*, **20**, 938 (1947)
- 54 Pinazzi, C., Danjard, J. -C. e Pautrat, R. *Rub. Chem. Technol.*, **36**, 282 (1963)
- 55 De Roover, B., Sclavons, M, Carlier, V., Devaux J., Legras, R. e Momtz, A., *J. Polym. Sci.: Part A: Pol. Chem.*, **33**, 829-842 (1995)
- 56 Gaylord, N. G. e Mehta, R. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **26**, 1189 (1988)
- 57 Gaylord ,N. G. Mehta, R. Mohan, D. R. e Kumar, V. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1941 (1992)
- 58 Gaylord, G. et al. *J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed.*, **20** 481 (1982)
- 59 Gaylord, N. G., Mehta, R., Kumar, V. e Tazi, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 359 (1989)
- 60 Gaylord ,N. G. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2558 (1987)
- 61 Kim, B. K. et al. *Eur. Polym. J.* **27**, 349 (1991)
- 62 Russell, K. E. e Kelusky, E.C. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **26**, 2273 (1988)
- 63 Deanin, R. D. et al. *Polym. Plast. Technol. Eng*, **29**, 289 (1990)
- 64 Samay, G. et al. *J. Polym. Sci.*, **56** 1423 (1995)
- 65 Gabara, W. e Porejko, S. *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **5**, 1539 (1967)
- 66 Gabara, W. e Porejko, S. *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **5**, 1547 (1967)
- 67 Gabara, W. e Porejko, S. *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **5**, 1563 (1967)
- 68 Pabedinskas, A., Cluett, N. R., e Balke S. T., *Polym. Eng. Sci.*, **29**,993 (1989)

- 69 Tzoganakis, C., Y. Tang, e Vlachopoulos, J. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **28**, 319 (1989)
- 70 Tzoganakis, C., Vlachopoulos, J. e Hamielec, A. E., *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 170 (1988)
- 71 Liu, N. C et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2285 (1990)
- 72 Ho, R. M, Su, A.C. e Wu, C. H., *Polymer*, **34**, 3264 (1993)
- 73 Chodak, I e Lazar, M. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5431 (1986)
- 74 Joshi, R.M. *Makromol. Chem.*, **53** 33 (1962)
- 75 Joshi, R.M. *Makromol. Chem.*, **55**, 35 (1962)
- 76 Kellou, M. S. e Jenner, G., *Eur. Polym. J.*, **12**, 883 (1976)
- 77 Odian, G., *Principles of Polymers Science* 3th ed., N. Y. (1991)
- 78 Toi, K., Igarashi K. e Tokuda, T., *Ibid.*, **20**, 703 (1976)
- 79 Chung, T. C., Rhubright, D. e Jiang, G. J., *Macromolecules*, **26**, 3467 (1993)
- 80 Mukherjee, A. K. e Gupta, B. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3479 (1985)
- 81 Sundardi, F., Kadariah, e Martianta, I., *J. Appl. Pol. Sci.*, **28**, 3123 (1983)
- 82 Sasaki, I. e Ide, F., *Ibid.*, **38**, 67 (1981)
- 83 Xu, G. e Lin, S. *J. S. M. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C34** (4), 555-606 (1994)
- 84 Gonzalesz-Montiel, A., Keskkula, H. e Paul, D. R., *Polymer*, **36**, 4587-4603 (1995)
- 85 Naqvi, M. K. e Hhoudhary, M., *J. S. M. Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C36** (3), 601-629 (1996)
- 86 Ray, R. G., Kokta, B. V e Daneault, C.. *Int. Pol. Mat.*, **12** 239 (1989)
- 87 Takese, S. e Shinaishi, N., *J. Appl. Pol. Sci.*, **37**, 645 (1989)
- 88 Felix, J. M. e Gatenholm, P., *J. Appl. Pol. Sci.*, **42**, 609 (1991)
- 89 Myers, G. E., Chahyadi, I. S., Coberly, C. A. e Ermer, D. S., *J. Pol. Mater.* **15**, 21 (1991)
- 90 Raval, H. et al., *Polymer*, **32** 493 (1991)
- 91 Chen, C. C. e White, J. L., *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 923 (1993)
- 92 Vijayalakshmi, N.S. e Murthy, R. A. N., *J. Appl. Pol. Sci.*, **44**, 1377 (1992)
- 93 Park, S. J. et al. *Eur. Polym. J.*, **26**, 131 (1990)

- 94 Macknight, W. J. et al. *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1124 (1985)
- 95 Wu, S. *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987)
- 96 Rudin, A., *J. Macromol. Sci. Rev.; Macromol. Chem.*, **C19** (2), 267 (1980)
- 97 Gaylord, G. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2560 (1988)
- 98 Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., (1953)
- 99 Gaylord, N. G. et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2558 (1988)
- 100 Starkeather, H. W. Jr. *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 139 (1980)
- 101 Gaylord, N.G., U.S. Patent 3,485,777 (1969)
- 102 Beltrame, P. L., Castelli, A., Canauz, M., *Macromol. Chem. Phys.*, **196** 2751 (1995)
- 103 Coran, A. Y e Patel, R, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 1045 (1983)
- 104 Xanthos, M. e Dagli, S.S. *Pol. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991)
- 105 Markham, R. L. *Advances Polym. Technol.*, **10**, 231 (1990)
- 106 Ide, F. e Hasegawa, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974)
- 107 Moon, H.-S., Ryoo, B.-K. e Park, J.-K., *J. Pol. Sci.: Part B: Pol. Phys.*, **32**, 1427 (1994)
- 108 Duvall, J., Sellitti, C., Topolkaev, V., Hiltnes, A., Baer, E. e Myers, C., *Polymer*, **35**, 3948 (1994)
- 109 Woodhams, R. T., Thomas, G. e Rogers, D. K., *Pol. Eng Sci.*, **24**, 1166 (1984)
- 110 Tang, T. e Huang, B., *J. Appl. Pol. Sci.*, **53**, 355 (1994)
- 111 Lin, J. S., Sheu, E. Y. e Jois, Y. H. R., *J Appl. Pol. Sci.*, **55**, 655 (1995)
- 112 Busfield, W. K. e Morley, B. T., *Eur. Pol. J.*, **19**, 113 (1985)
- 113 Rösch, J. e Mülhaupt, R.(1993)
- 114 Heikens, D. e Barentsen, *Polymer*, **18**, 69 (1979)
- 115 Xanthos, M. e Dagli, S.S. *Pol. Eng. Sci.*, **31**, 929 (1991)
- 116 Markham, R. L. *Advances Polym. Technol.*, **10**, 231 (1990)
- 117 Montiel A. G., Keeskkula H. e Paul D. R., *Polymer*, **36**, 4587 (1995)
- 118 Montiel A. G., Keeskkula H. e Paul D. R., *Polymer*, **36**, 4605 (1995)
- 119 Montiel, A. G., Keeskkula, H. e Paul, D. R., *Polymer*, **36**, 4621 (1995)

- 120 Ruggieri, G., Bertani R., Aglietto, M., D. Alessio, A. e Benedetti, E., *Pol. Int.*, **34**, 1 (1994)
- 121 Puig, C., Odell, J. A., Hill, M. J. e Barham, P. J. e Folkes, M. J., *Polymer*, **35**, 2452 (1994)
- 122 Woodhams, R. T., Thomas, G. e Rogers, D. K., *Pol. Eng Sci.*, **24**, 1160 (1984)
- 123 Woodhams, R. T., Thomas, G. e Rogers, D. K., *Pol. Eng Sci.*, **24**, 1166 (1984)
- 124 Gupta, B. D. e Chapiro, A., *Eur. Pol. J.*, **25**, 1137 (1989)
- 125 Ohlweiler, O. A., *Química Analítica Quantitativa*, vol.1, 3<sup>a</sup> ed., RJ, (1982)
- 126 Abbate, M. et al., *Polymer*, **33**, 2940-2948 (1992)
- 127 Sclavons, M. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1205-1210 (1996)
- 128 Aglietto, M. Bertani, R. Ruggieri, G. Ciardelli, F. *Makromol. Chem.*, **193**, 179-186 (1992)
- 129 Mehrdad, Y.-P., Vega, H. e Quijada, R., *Macromol Rapid Commun.* **17**, 577-582 (1996)
- 130 Aglietto, M. Benedetti, E. Ruggieri, G., Pracella, M., D'Alessio, A e Ciardelli, F., *Makromol. Chem., Macromol Symp.*, in press
- 131 Silverstein, R. M., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, (1975)
- 132 Borsig, E. Fiederová, A. e Hrcková, L., *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, **A32** (12) 2017-2024 (1995)
- 133 Hiemenz, P. C., *Polymer Chemistry The Basic Concepts*, (1984)
- 134 Cowie, J. M. G., *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, International textbook Company Limited (1980)

