

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Funcionalização de elastômeros termoplásticos com anidrido maleico
e sua utilização como modificador das propriedades de impacto do nylon-6

Carlota Helena Fialho Maurano

Tese de Doutorado

T
541.64
M 453 F

Porto Alegre, 30 de setembro de 2003.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Funcionalização de elastômeros termoplásticos com anidrido maleico
e sua utilização como modificador das propriedades de impacto do nylon-6**

Carlota Helena Fialho Maurano

**Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais,
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciência dos Materiais**

Orientador: Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Porto Alegre, 30 de setembro de 2003.

Banca Examinadora

Dra. Susana Alcira Liberman

Braskem

Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Escola de Engenharia – UFRGS

Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa

Instituto de Química – UFRGS

Prof. Dr. Lívio Amaral

Instituto de Física – UFRGS

Agradecimentos

- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela orientação deste trabalho, pelo apoio, incentivo e disposição sempre demonstrados.
- Aos professores membros da banca examinadora do exame de qualificação Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, Dra. Maria Madalena de Camargo Forte e Dr. Ailton de Souza Gomes, pelas valiosas contribuições.
- Aos professores membros da banca examinadora da tese de doutorado Dra. Susana Liberman, Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, Dra. Maria Madalena de Camargo Forte e Dr. Lívio Amaral.
- Ao Dr. Ricardo Baumhardt Neto pelo auxílio no planejamento experimental e pelas valiosas discussões.
- Às colegas e amigas Partícia Fernanda Krey, Adriana Tedesco, Laura Berasain Gonella e Márcia Elizabeth Ribeiro Schultz, pelas valiosas discussões, pelo companheirismo, apoio, carinho e incentivo fundamentais durante todo este período.
- Aos alunos de iniciação científica Gianna, Andrey e Guilherme pela colaboração e aos demais colegas do laboratório K212.
- À Profa. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall pela amizade, companheirismo e colaboração.
- À Repsol Química, à Petroflex Indústria e Comércio S.A., e à De Millus S.A pela doação dos polímeros.
- À Capes, pela bolsa concedida.
- Ao PADCT, FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.
- À Ivone Montenegro Alves Fontana, pela amizade e indispensável apoio e estímulo muito importantes no decorrer deste trabalho.
- Aos meus pais Maria Helena e José Elídio que sempre me incentivaram, pelo amor e confiança que sempre me dedicaram.
- Ao Cristiano Stadtlober, meu marido, pelo amor, apoio, companheirismo e compreensão fundamentais nesta caminhada.
- À Laura Maurano Stadtlober, minha filha, por sua existência.
- A todos amigos e familiares que me ajudaram na realização deste trabalho.
- A Deus, pela vida.

Artigos Publicados

Resultados parciais deste trabalho foram publicados como segue:

Maurano, CHF, Portal, LL, Baumhardt Neto R, Mauler RS, Functionalization of Styrene-Butadiene-Styrene (SBS) Triblock Copolymer with maleic anhydride, *Polymer Bulletin* **46**, 491-498 (2001)

Maurano, CHF, Baumhardt Neto R, Mauler RS, Functionalization of thermoplastic elastomer – SEBS with maleic anhydride, enviado

Trabalhos Apresentados em Congresso

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes eventos:

VII International Macromolecular Colloquium em *CHEMICAL MODIFICATION OF STYRENE-BUTADIENE-STYRENE WITH MALEIC ANHYDRIDE*, de 07 a 10 de setembro de 1998, Gramado RS

5º Congresso Brasileiro de Polímeros em *PLANEJAMENTO ESTATÍSTICO NA FUNCIONALIZAÇÃO DE ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS - SEBS - COM ANIDRIDO MALEICO*, de 07 a 10 de novembro de 1999, Águas de Lindóia SP

6º Congresso Brasileiro de Polímeros e IX International Macromolecular Colloquium em *FUNCIONALIZAÇÃO DO COPOLÍMERO TRIBLOCO SBS COM ANIDRIDO MALEICO*, de 11 a 15 de novembro de 2001, Gramado RS

6º Congresso Brasileiro de Polímeros e VII International Macromolecular Colloquium em *FUNCIONALIZAÇÃO DO SBS COM ANIDRIDO MALEICO EM EXTRUSORA REATIVA*, de 11 a 15 de novembro de 2001, Gramado RS

7º Congresso Brasileiro de Polímeros *ELASTÔMEROS TERMOPLÁSTICOS COMO MODIFICADORES DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLIAMIDA-6* aceito

Resumo

Neste trabalho foi realizada a funcionalização de elastômeros termoplásticos (SBS e SEBS) com anidrido maleico (AM). Foi utilizado um planejamento fatorial para avaliar o efeito das concentrações de AM e de peróxido de dicumila (DCP) e da temperatura na funcionalidade, conversão, peso molecular, polidispersão e torque. A determinação da funcionalidade foi realizada por titulometria de neutralização e por espectroscopia na região do infravermelho.

Os três polímeros SEBS foram funcionalizados em câmara de mistura. O SEBS com peso molecular superior apresentou separação de fase durante a reação, sendo que as fases apresentaram composição similar. Os três SEBS estudados apresentaram aumento da funcionalidade com o aumento da concentração de AM e da temperatura. O efeito da concentração de DCP na funcionalidade foi dependente da estrutura dos polímeros. Foi observado que existe uma relação ótima entre a concentração de AM e de DCP resultando em uma área de funcionalidade máxima. O peso molecular diminuiu com o aumento da temperatura de reação.

Nas reações de funcionalização do SBS em câmara de mistura foi observado que a funcionalidade aumentou com o aumento da concentração de AM e diminuiu com o aumento na concentração de DCP. Os polímeros SBS também foram funcionalizados em extrusora e foi verificado que houve incorporação de AM mesmo sem a utilização de peróxido. Os resultados de funcionalidade e teor de insolubilidade foram dependentes da presença de aditivos no material de partida.

Foram obtidas blendas de nylon-6/SEBS e nylon-6/SEBS-AM. As blendas de nylon-6/SEBS sem AM apresentaram fraca adesão entre as fases com partículas dispersas grandes. Isto caracteriza a incompatibilidade do sistema, como mostram as análises reológica, morfológica e das propriedades mecânicas (tensão *versus* deformação e teste de impacto Izod). As blendas de nylon-6/SEBS-AM apresentaram morfologia homogênea devido à redução do tamanho das partículas da fase dispersa. A melhora da compatibilidade entre as fases melhorou as propriedades mecânicas do material,

confirmado pela análise reológica e o teste de impacto Izod. A análise térmica mostrou que os valores de T_m do nylon-6 não foram afetados, entretanto a cinética de cristalização foi afetada. O teor de cristalinidade das blendas nylon-6/SEBS-AM foi levemente afetada pela funcionalidade do elastômero.

Abstract

In this work was accomplished the functionalization reaction of thermoplastic elastomers (SBS and SEBS) with maleic anhydride (MA). A factorial design was performed to evaluate the effect of MA and dicumyl peroxide (DCP) concentrations and temperature on functionality, conversion, molecular weight, polydispersity and torque. The functionality was determined by titration and infrared spectroscopy.

The three SEBS copolymers were functionalized in the melt mixing process. The SEBS with high molecular weight presented phase separation during the melt processing and the results showed that both phases presented the same composition. The results showed that the functionality increases with both MA concentration and temperature for all SEBS studied. The DCP concentration effect was dependent of polymers structure. The maximum functionality was obtained when was used a MA and DCP optimum ratio. The molecular weight decreases when temperature decreases.

In the functionalization reaction of SBS using melt mixing process the functionality increases with MA concentration and decreases with DCP concentration. The SBS copolymers also functionalized by extrusion. There were MA incorporation on polymer chain without peroxide. The functionality and insolubility values was dependent of the additives presents on the polymers.

Blends of nylon-6/SEBS and nylon-6/SEBS-MA were prepared. The morphological and mechanical properties (strength *versus* elongation and Izod impact tests) showed that the nylon-6/SEBS blends were incompatible, with weak adhesion between phases, large particles of disperse phase, small fracture energy and small elongation. The nylon-6/SEBS-MA blends presented homogeneous morphology due to the reduction of the dispersed particles size. The improved in the compatibility between phases improved mechanical properties of materials, confirmed by rheological analysis and impact Izod test. The thermal analysis showed that the T_m values were not affected however the kinetic of crystallization was affected. The crystallinity of the blends was affected by the functionality of the elastomers.

Índice Geral

Artigos Publicados	v
Trabalhos Apresentados em Congresso	vi
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice Geral	x
Índice de Esquemas	xii
Índice de Tabelas	xiii
Índice de Figuras	xiv
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xviii
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Elastômeros termoplásticos	2
1.2 Funcionalização de polímeros	10
1.2.1 Funcionalização de SBS e SEBS	12
1.3 Blendas	15
1.3.1 Aplicação de elastômeros termoplásticos em blendas	19
1.4 Poliamidas.....	23
1.5 Comportamento mecânico de polímeros	24
1.5.1 Comportamento de tensão <i>versus</i> deformação	24
1.5.2 Resistência ao impacto	27
1.6 Tenacificação de polímeros	28
1.6.1 Mecanismos de tenacificação	28
1.6.2 Mecanismos de fratura	30
1.6.3 Morfologia da tenacificação	32
1.6.4 Aplicação de elastômeros termoplásticos como modificadores de impacto	33
1.7 Processamento reativo	42
2 OBJETIVOS	45

3 EXPERIMENTAL	46
3.1 Materiais	46
3.2 Reação de funcionalização em câmara de mistura	47
3.2.1 Planejamento experimental	48
3.2.2 Purificação dos produtos funcionalizados em câmara de mistura	48
3.2.3 Caracterização dos polímeros funcionalizados em câmara de mistura	49
3.2.3.1 Ressonância magnética nuclear	49
3.2.3.2 Cromatografia de permeação em gel	49
3.2.3.3 Espectroscopia no infravermelho	49
3.2.3.4 Determinação da funcionalidade	50
3.3 Reação de funcionalização em extrusora reativa	50
3.3.1 Purificação dos produtos funcionalizados em extrusora	51
3.3.2 Determinação da funcionalidade	52
3.4 Obtenção das blendas	52
3.4.1 Caracterização das blendas	52
3.4.1.1 Reologia	52
3.4.1.2 Morfologia	52
3.4.1.3 Comportamento mecânico - ensaio de tensão <i>versus</i> deformação	52
3.4.1.4 Comportamento mecânico - ensaio de impacto Izod	53
3.4.1.5 Análise térmica	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1 Funcionalização dos polímeros SEBS 1, SEBS 2 e SEBS 3	55
4.1.1 Funcionalidade e conversão	56
4.1.2 Peso molecular e polidispersão	69
4.1.3 Torque	79
4.2 Funcionalização de SBS 1 em câmara de mistura	85
4.2.1 Funcionalidade e conversão	86

4.2.1.1 Influência da concentração de AM na funcionalidade do SBS 1	90
4.2.1.2 Influência da concentração de DCP na funcionalidade do SBS	91
4.2.2 Torque	92
4.3 Funcionalização do SBS 1 e SBS 2 em extrusora	95
4.4 Blendas de nylon 6 com elastômeros termoplásticos	97
4.4.1 Comportamento reológico das blendas	98
4.4.2 Morfologia das blendas	101
4.4.3 Comportamento mecânico – tensão <i>versus</i> deformação	109
4.4.4 Comportamento mecânico – impacto (Izod).....	113
4.4.5 Comportamento térmico	115
 5 CONCLUSÃO	 120
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 123

Índice de Esquemas

Esquema 1.1.1	Obtenção do SBS por polimerização aniônica.....	5
Esquema 1.1.2	Obtenção do SEBS por hidrogenação catalítica do SBS	7
Esquema 1.2.1	Representação esquemática do macrorradical terciário.....	11
Esquema 1.2.2	Representação esquemática do macrorradical secundário.....	12
Esquema 1.2.1.1	Mecanismo proposto para a reação de funcionalização do SBS com AM.....	13
Esquema 1.3.1	Representação da reação entre a grupo anidrido e o grupo amina.....	18
Esquema 1.3.2	Representação da reação entre a grupo anidrido e o grupo amida.....	18

Índice de Tabelas

Tabela 1.1.1	Comparação das propriedades de tensão do SBS e do polibutadieno	6
Tabela 2.1.1	Polímeros termoplásticos utilizados na reação de funcionalização com anidrido maleico	46
Tabela 4.1.1.1	Resultados obtidos na funcionalização do SEBS 1	57
Tabela 4.1.1.2	Resultados obtidos na funcionalização do SEBS 2	58
Tabela 4.1.1.3	Resultados obtidos na funcionalização do SEBS 3	59
Tabela 4.1.1.4	Efeitos significantes e quase-significant nos resultados da reação de funcionalização – Fatorial A	60
Tabela 4.1.1.5	Efeitos significantes e quase-significant nos resultados da reação de funcionalização – SEBS 2 e SEBS 3 Fatorial B	64
Tabela 4.2.1	Resultados da funcionalização do SBS 1 em câmara de mistura	85
Tabela 4.3.1	Resultados da funcionalização do SBS 1 e SBS 2 em extrusora reativa	96
Tabela 4.4.1.1	Resultados de torque das blendas de nylon-6/SEBS	98
Tabela 4.4.2.1	Tamanho e número de partículas da fase dispersa das blendas nylon-6/SEBS2	103
Tabela 4.4.2.2	Tamanho e número de partículas da fase dispersa das blendas nylon-6/SEBS3	106
Tabela 4.4.3.1	Propriedades mecânicas das blendas nylon-6/SEBS2 – ensaio de tensão <i>versus</i> deformação	109
Tabela 4.4.3.2	Propriedades mecânicas das blendas nylon-6/SEBS3 – ensaio de tensão <i>versus</i> deformação	109
Tabela 4.4.4.1	Tensão de impacto Izod das blendas nylon-6/SEBS	113
Tabela 4.4.5.1	Resultados da análise térmica das blendas nylon-6/SEBS	115

Índice de Figuras

Figura 1.1.1	Representação esquemática da estrutura multifásica dos elastômeros termoplásticos.....	3
Figura 1.1.2	Constituição do segmento elastomérico do SBS.....	5
Figura 1.3.1	Representação esquemática do agente compatibilizante.....	17
Figura 1.5.1.1	Curva de tensão <i>versus</i> deformação: (a) região de deformação elástica (b) região de deformação plástica (c) ruptura do material.....	25
Figura 1.5.1.2	Curva de tensão <i>versus</i> deformação de acordo com a classificação dos polímeros.....	26
Figura 3.3.1	Configuração dos parafusos da extrusora Haake Rheomex PTW16/25.....	51
Figura 4.1.1.1	Efeitos sobre funcionalidade e conversão: (a) SEBS 1-E (b) SEBS 1-P	61
Figura 4.1.1.2	Efeitos sobre funcionalidade e conversão – fatorial A: (a) SEBS 2 (b) SEBS 3	62
Figura 4.1.1.3	Efeitos sobre funcionalidade e conversão – fatorial B: (a) SEBS 2 (b) SEBS 3	65
Figura 4.1.1.4	Influência da concentração de AM, para 0,1g% DCP e 200°C (a) funcionalidade e (b) conversão	66
Figura 4.1.1.5	Gráficos de superfície de resposta da funcionalidade em função das concentrações de AM e DCP fatorial A e reações complementares: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3	68
Figura 4.1.1.6	Gráficos de superfície de resposta da conversão em função das concentrações de AM e DCP – fatorial A e reações complementares: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3	82

Figura 4.1.2.1	Cromatograma de GPC fatorial A: (a) SEBS 1-E 200°C (b) SEBS 1-E 190°C; ___ SEBS 1, -.-.-. 3% AM 0,05% DCP, -.-.-. 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP	69
Figura 4.1.2.2	Cromatograma de GPC fatorial A: (a) SEBS 1-P 200°C (b) SEBS 1-E 190°C; ___ SEBS 1, -.-.-. 3% AM 0,05% DCP, -.-.-. 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP	71
Figura 4.1.2.3	Cromatogramas de GPC - fatorial A: (a) SEBS 2 200°C (b) SEBS 2 190°C; ___ SEBS 1, -.-.-. 3% AM 0,05% DCP, -.-.-. 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP	73
Figura 4.1.2.4	Cromatogramas de GPC - fatorial A: (a) SEBS 3 200°C (b) SEBS 3 190°C; ___ SEBS 1, -.-.-. 3% AM 0,05% DCP, -.-.-. 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP	74
Figura 4.1.2.5	Efeitos dos fatores no peso molecular e polidispersão - fatorial A (a) SEBS 1-E (b) SEBS 1-P	75
Figura 4.1.2.6	Efeitos dos fatores no peso molecular e polidispersão - fatorial A (a) SEBS 2 (b) SEBS 3	76
Figura 4.1.2.7	Gráficos de superfície de resposta do peso molecular em função das concentrações de AM e DCP: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3	78
Figura 4.1.2.8	Gráficos de superfície de resposta da polidispersão em função da concentrações de AM e DCP: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3	79
Figura 4.1.3.1	Curvas de torque - SEBS 1 fatorial A: ___ SEBS não modificado, -.-.-. 3% AM 0,05% DCP, -.-.-. 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP	80

Figura 4.1.3.2	Curvas de torque - fatorial A: (a) SEBS 2 190°C (b) SEBS 2 200°C; ___ SEBS não modificado, -.-.- 3% AM 0,05% DCP, -.-.- 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP	81
Figura 4.1.3.3	Curvas de torque - fatorial A: (a) SEBS 3 190°C (b) SEBS 3 200°C; ___ SEBS não modificado, -.-.- 3% AM 0,05% DCP, -.-.- 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP	82
Figura 4.1.3.4	Efeito dos fatores sobre o torque - fatorial A (a) SEBS 1 (b) SEBS 2 (c) SEBS 3	83
Figura 4.1.3.5	Gráficos de superfície de resposta do torque em função das concentrações de AM e DCP (a) SEBS 1 (b) SEBS 2 (c) SEBS 3	84
Figura 4.2.1.1	Efeitos dos fatores na funcionalidade e conversão: (a) fatorial A (b) fatorial B	86
Figura 4.2.1.2	Efeitos dos fatores na funcionalidade e conversão: (a) fatorial C (b) fatorial D	88
Figura 4.2.1.3	Gráficos de superfície de resposta em função das concentrações de AM e DCP: (a) funcionalidade (b) conversão	90
Figura 4.2.1.1.1	Influência da concentração de AM na funcionalidade - 0,1g% DCP e 170°C	90
Figura 4.2.1.1.2	Influência da concentração de DCP na funcionalidade - 0,1g% DCP e 170°C	92
Figura 4.2.2.1	Efeitos dos fatores no torque: (a) fatorial A (b) fatorial B	93
Figura 4.2.2.2	Efeitos dos fatores no torque: (a) fatorial C (b) fatorial D	94
Figura 4.4.2.3	Gráfico de superfície de resposta do torque em função das concentrações de AM e DCP	95
Figura 4.3.1	Influência da concentração de AM – SBS 1 e SBS 2: (a) funcionalidade (b) insolubilidade	97

Figura 4.4.1.1	Curvas de torque das blendas: (a) nylon-6/SEBS 2 90/10 (b) nylon-6/SEBS 2 80/20	99
Figura 4.4.1.2	Curvas de torque das blendas: (a) nylon-6/SEBS 3 90/10 (b) nylon-6/SEBS 3 80/20	100
Figura 4.4.2.1	Fotomicrografias: (a) SEBS 2 (b) SEBS 3 (c) nylon-6	102
Figura 4.4.2.2	Fotomicrografias das blendas nylon-6/SEBS 2 (90/10): (a) SEBS 2 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F=0,16 mol% (d) F=0,38 mol%	104
Figura 4.4.2.3	Fotomicrografias das blendas nylon-6/SEBS 2 (80/20): (a) SEBS 2 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F=0,16 mol% (d) F=0,38 mol%	105
Figura 4.4.2.4	Fotomicrografias das blendas nylon-6/SEBS 3 (90/10): (a) SEBS 3 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F=0,16 mol% (d) F=0,26 mol%	107
Figura 4.4.2.3	Fotomicrografias das blendas nylon-6/SEBS 3 (80/20): (a) SEBS 2 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F=0,16 mol% (d) F=0,26 mol%	108
Figura 4.4.3.1	Curvas de tensão versus deformação das blendas nylon-6/SEBS2 (a) 90/10 (b) 80/20	110
Figura 4.4.3.2	Curvas de tensão versus deformação das blendas nylon-6/SEBS3 (a) 90/10 (b) 80/20	111
Figura 4.4.5.1	Comportamento térmico das blendas nylon-6/SEBS2 na fusão: (a) 90/10 (b) 80/20	116
Figura 4.4.5.2	Comportamento térmico das blendas nylon-6/SEBS3 na fusão: (a) 90/10 (b) 80/20	117
Figura 4.4.5.3	Comportamento térmico das blendas nylon-6/SEBS2 na cristalização: (a) 90/10 (b) 80/20	118
Figura 4.4.5.4	Comportamento térmico das blendas nylon-6/SEBS3 na cristalização: (a) 90/10 (b) 80/20	119

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- AM: Anidrido maleico
- ATR: Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada
- BHT: 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol
- CDCl_3 : Clorofórmio deuterado
- DCP: Peróxido de dicumila
- DEM: Maleato de dietila
- DSC: Calorimetria diferencial de varredura
- EB: etileno-buteno
- EPR: Copolímero de etileno-propileno
- EPR-AM: Copolímero de etileno-propileno funcionalizado com anidrido maleico
- EVA: Copolímero de etileno-acetato de vinila
- EVA-AM: Copolímero de etileno-acetato de vinila funcionalizado com anidrido maleico
- F: Funcionalidade
- FTIR: Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
- GPC: Cromatografia de permeação em gel
- HDPE-AM: Polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico
- LCST: Temperatura inferior crítica de solução
- LDPE: Polietileno de baixa densidade
- LLDPE: Polietileno linear de baixa densidade
- LLDPE-AM: Polietileno linear de baixa densidade funcionalizado com anidrido maleico
- M_w/M_n : Polidispersão de peso molecular
- M_w : Peso molecular ponderal médio
- PB: Polibutadieno
- PET: polietilenotereftalato
- PP: Polipropileno
- PP-AM: Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
- PPO: Poli (óxido de fenileno)
- PS: Poliestireno
- RMN de C^{13} : Ressonância magnética nuclear de carbono
- RMN de H^1 : Ressonância magnética nuclear de próton

SBS: Copolímero de estireno/butadieno/estireno

SBS-AM: Copolímero de estireno/butadieno/estireno funcionalizado com anidrido maleico

SEBS: Copolímero de estireno/eteno-buteno/estireno

SEBS-AM: Copolímero de estireno/eteno-buteno/estireno modificado com anidrido maleico

SEM: Microscopia eletrônica de varredura

Tg: Temperatura de transição vítrea

THF: tetrahidrofurano

Tm temperatura de fusão

UCST: Temperatura superior crítica de solução

Xc: Cristalinidade

INTRODUÇÃO

Os elastômeros termoplásticos são materiais que vêm ganhando espaço na indústria de polímeros. Estes materiais se diferenciam dos elastômeros convencionais por apresentarem propriedades das borrachas vulcanizadas, porém são recicláveis e podem ser processados como os termoplásticos. O comportamento diferenciado dos elastômeros termoplásticos é atribuído a sua estrutura em forma de rede tridimensional e a sua composição multifásica.

Entre as principais propriedades dos elastômeros termoplásticos podem ser citadas resistência térmica e química, boa flexibilidade em baixas temperaturas, elevada dureza e rigidez e alta tensão no ponto de ruptura. Estas propriedades tornam os elastômeros termoplásticos materiais atrativos para a indústria gerando um grande campo de aplicação.

Os elastômeros termoplásticos podem ser utilizados em substituição à borracha natural e às borrachas vulcanizadas convencionais. Podem ser utilizados como adesivos e selantes, na área médica, em artigos esportivos e em peças automotivas. Outra aplicação importante dos elastômeros termoplásticos é em combinação com outros materiais como em blendas e compósitos.

Para utilização dos elastômeros termoplásticos na obtenção de blendas é necessário que exista um certo grau de compatibilidade entre o elastômero e os demais componentes da blenda. No caso de elastômeros termoplásticos estirênicos a presença dos blocos de estireno aumenta sua faixa de aplicação, podendo ser utilizados com vários materiais, principalmente na obtenção de blendas imiscíveis. Entretanto na obtenção de blendas com termoplásticos polares há perda de propriedades devido à fraca adesão entre as fases. A compatibilidade destes sistemas pode ser melhorada pela inserção de monômeros polares na cadeia do elastômero, processo esse denominado de funcionalização.

1.1 Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos são polímeros que apresentam propriedades físicas das borrachas, como maciez e flexibilidade e podem ser processados em extrusoras, injetoras e sopradoras como os termoplásticos. São materiais importantes para a indústria e a pesquisa de polímeros, devido as suas propriedades mecânicas e a possibilidade de reutilização. Estes materiais são recicláveis e a transformação do material fundido para o estado sólido é feita por resfriamento. Este processo é rápido e reversível diferenciando-o da borracha vulcanizada. Por serem materiais macios e flexíveis podem ser utilizados na fabricação de utensílios domésticos e em peças do interior de automóveis. A resistência mecânica à fadiga e à temperatura dos elastômeros termoplásticos permite que estes materiais sejam utilizados em peças do motor de carros [1-5].

Os elastômeros termoplásticos apresentam composição multifásica, onde as fases estão intimamente dispersas e quimicamente ligadas em forma do copolímero em bloco ou graftizado, como mostra a Figura 1.1.1. Uma das fases consiste de um material rígido a temperatura ambiente que flui quando aquecido e a outra fase consiste de um material elastomérico [1,2,6]. Uma nova tecnologia para obtenção de elastômeros termoplásticos de fase simples já foi desenvolvida e consiste na utilização de catalisadores metalocênicos [3].

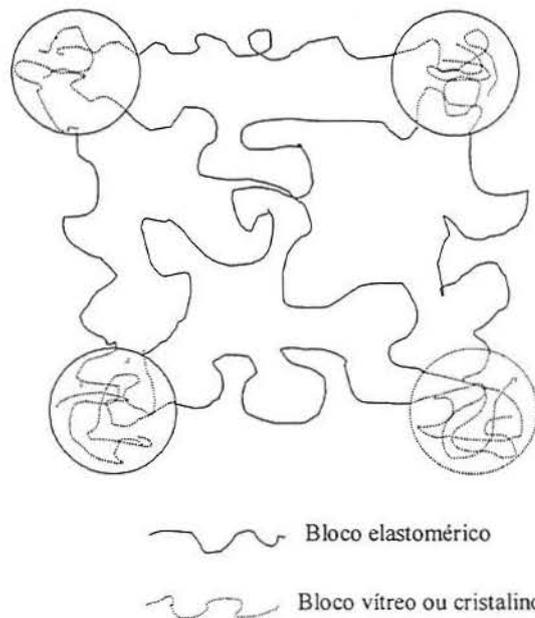


Figura 1.1.1: Representação esquemática da estrutura multifásica dos elastômeros termoplásticos.

Existem diversos tipos de elastômeros termoplásticos que são classificados de acordo com a composição. São eles vulcanizados e não vulcanizados em base olefínica, copoliésteres, copolímeros em bloco com poliuretanos e com poliamidas, plastômeros, elastômeros poliolefinicos e as borrachas termoplásticas estirênicas. As blendas de vulcanizados em base olefínica consistem de EPDM vulcanizado disperso em uma base polimérica fundida. Estes materiais são utilizados em peças automotivas, em embalagens e em cabos de utensílios domésticos. As blendas de não vulcanizados em base olefínica são obtidas pela mistura a frio e sem vulcanização de poliolefinas e elastômeros. Estes materiais são menos nobres que os anteriores e são utilizados em revestimentos de cabos e peças automotivas [2,3].

Os copoliésteres são materiais de alto desempenho que podem ser utilizados em aplicações que exigem resistência à fadiga, rigidez, mecânica e química, como artigos médicos e materiais de engenharia. Os copolímeros em bloco com poliuretanos com base de poliésteres ou poliéteres são materiais que apresentam elevada dureza e resistência à abrasão. As formulações com poliéster apresentam melhor resistência a óleos, enquanto que as formulações com poliéter apresentam maior estabilidade hidrolítica. São utilizados em solados de sapatos, em revestimento de fios e cabos e em peças automotivas. Os copolímeros em bloco com poliamidas apresentam elevada resistência à temperatura, com

boas características de envelhecimento sob calor e excelente resistência a solventes. Estes copolímeros são utilizados como materiais de engenharia. Os plastômeros e elastômeros poliolefinicos são polietilenos lineares de baixa densidade e de baixo peso molecular que podem ser utilizados em filmes para embalagens e em utensílios domésticos [2,3].

A aplicação na área médica dos copoliésteres, dos copolímeros em bloco com poliuretanos e com poliamidas, dos elastômeros e dos plastômeros vem sendo expandida. Estes materiais são utilizados em substituição à borracha natural em luvas cirúrgicas, na obtenção de bandagens nas quais se faz necessário a permeabilidade ao oxigênio e a medicamentos e também a resistência química. Também são feitas bolsas de sangue, em substituição ao polipropileno, pois estes materiais apresentam maior resistência à quebra por estresse e suportam temperaturas negativas de até -40°C [3].

As borrachas termoplásticas estirênicas apresentam estrutura química em duas fases, com a fase estirênica dispersa na fase elastomérica. A fase elastomérica pode ser constituída de isopreno, originando o copolímero tribloco estireno/isopreno/estireno (SIS), ou pode ser constituída de butadieno, formando o copolímero estireno/butadieno/estireno (SBS). Em ambos os casos, o segmento elastomérico contém duplas ligações, as quais são reativas e limitam a estabilidade do produto frente à degradação por oxigênio, ozônio e radiação ultravioleta [2]. No caso do SBS o segmento elastomérico pode ser constituído de duplas ligações *cis* e *trans* originadas na polimerização 1,4 do butadieno e de duplas vinílicas obtidas na polimerização 1,2, conforme mostra a Figura 1.1.2. Estudos sobre a reticulação do SBS através de radiação ultravioleta mostraram que no butadieno as duplas ligações vinílicas são mais reativas do que as duplas *cis* e as *trans* frente à radiação [7]. Os blocos de poliestireno (PS) apresentam natureza termoplástica com T_g acima da temperatura ambiente e o bloco B é elastomérico e apresenta T_g abaixo da temperatura ambiente [1,2,5,6,8].

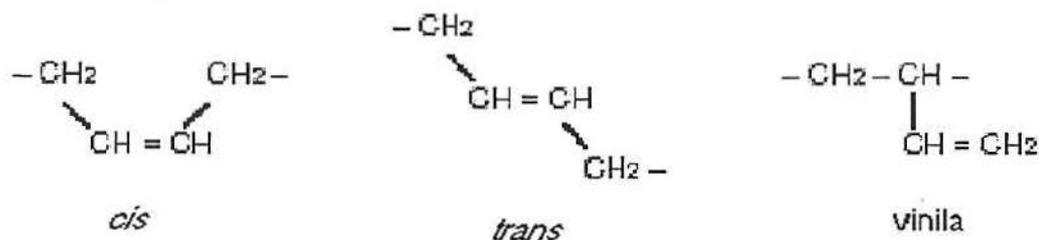
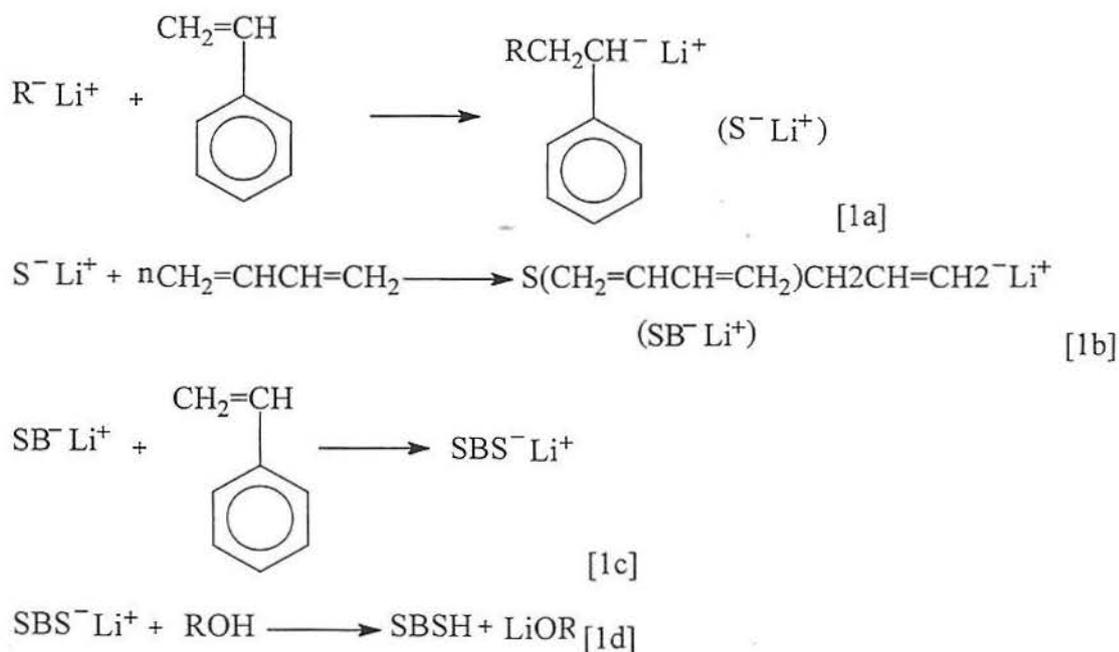


Figura 1.1.2: Constituição do segmento elastomérico do SBS.

Os elastômeros termoplásticos, SBS, são considerados pela indústria como copolímeros em bloco de primeira geração e são obtidos por polimerização aniônica, como mostra um exemplo no Esquema 1.1.1. O PS é obtido por polimerização em solução do estireno iniciada por iniciadores do tipo alquil lítio (RLi) [1a], seguida da adição do monômero butadieno [1b] e a conversão em copolímero tribloco [1c]. A terminação da polimerização é feita pela adição de um álcool (ROH) [1d], ou de um agente de acoplamento (organo halogenado). O polímero formado pode possuir estrutura linear em bloco ou em estrela, dependendo do tipo de agente de acoplamento utilizado. O controle do peso molecular do polímero ou da relação entre os pesos moleculares dos blocos permite projetar materiais com propriedades aceitáveis ou necessárias para uma determinada aplicação do produto [2,8,9].



Esquema 1.1.1: Obtenção do SBS por polimerização aniônica.

Os blocos de PS formam domínios esféricos ou cilíndricos finamente dispersos em uma matriz contínua de PB formando um copolímero em bloco com estrutura de rede tridimensional. O que resulta em uma combinação de propriedades de elasticidade e de uma carga altamente reforçante típica de uma borracha vulcanizada ou de outros polímeros reticulados. A morfologia dos domínios depende de sua fração volumétrica no copolímero. Os domínios esféricos são preferenciais quando a fração volumétrica está abaixo de 0,20, domínios cilíndricos ocorrem em frações volumétricas entre 0,20- 0,40 e a estrutura lamelar é observada em frações acima de 0,40 [10,11]. No caso de microdomínios cilíndricos foi verificada a sua orientação paralela ao substrato [12]. A morfologia dos microdomínios dos copolímeros em bloco também depende das condições de processamento [9]. Os pequenos domínios de PS (300 \AA) não permitem difração da luz visível no polímero, que é transparente e garantem a alta resistência à tensão do material se comparado com polibutadieno (Tabela 1.1.1). Quando aquecidos em temperaturas acima da T_g do PS, os domínios se desfazem e o material passa a apresentar comportamento termoplástico e flui sob tensão. Este processo é reversível, pois quando o material é resfriado retorna a sua estrutura tridimensional, possibilitando a sua reutilização. A matriz de PB garante o comportamento elastomérico do produto, como baixo módulo e excelentes propriedades a baixa temperatura. Para que o material apresente um comportamento elástico verdadeiro é necessário que a fração total de PS seja inferior a 40%. Estes materiais apresentam excelente resistência à água, aos ácidos e bases [2,8,9,13].

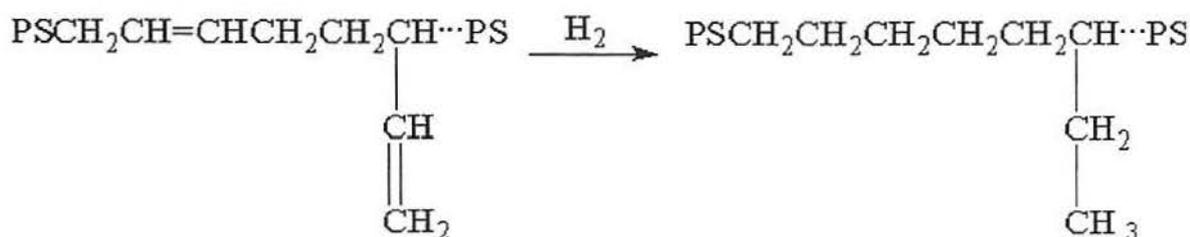
Tabela 1.1.1: Comparação da propriedade de resistência à tensão do SBS e do polibutadieno [8]

Material	Resistência à tensão (MPa)
Polibutadieno	0,3-0,5
Polibutadieno vulcanizado (Enxofre)	3-5
Polibutadieno vulcanizado (Enxofre + negro de fumo)	15-20
SBS	30-35

A presença de ligações covalentes nos copolímeros em bloco confere um impedimento no número de arranjos possíveis das cadeias, resultando em uma perda de entropia configuracional de mistura. Devido a esta perda de entropia, o peso molecular

dos blocos para que ocorra separação de fase nos copolímeros em bloco, é maior do que o peso molecular de misturas de homopolímeros análogos. A estabilidade configuracional depende da fração volumétrica dos blocos no copolímero.

Os copolímeros de estireno/eteno-buteno/estireno (SEBS) são obtidos pela hidrogenação catalítica completa do polibutadieno do SBS precursor, conforme mostra o Esquema 1.1.2. Os blocos poliestirênicos e poliolefinicos são termodinamicamente incompatíveis, levando à formação de um sistema de duas fases com T_g 's bem diferenciadas (T_g do bloco PS 95°C e do bloco poli(eteno-buteno) -50°C). São denominados de copolímeros em bloco de segunda geração, cuja fase elastomérica é um polímero olefínico saturado, composto de polietileno derivado dos isômeros *cis* e *trans* do polibutadieno e de polibuteno derivado do componente vinílico. Normalmente o SEBS apresenta um teor de PS menor do que 35% em peso [2,8,14].



Esquema 1.1.2: Obtenção do SEBS por hidrogenação catalítica do SBS

A estrutura olefínica saturada do SEBS o torna um material resistente à degradação por oxigênio, ozônio e radiação ultravioleta, mesmo sob condições severas de exposição. Este copolímero apresenta maior força coesiva e mantém sua integridade estrutural a temperaturas mais altas que o SBS [2,5,15]. O SEBS apresenta maior estabilidade durante o processamento, seja por extrusão ou moldagem por injeção. Estas características garantem uma grande aplicação industrial do SEBS, podendo ser utilizado quando se requer um alto nível de resistência ao envelhecimento a altas temperaturas, resistência a intempéries, ou ainda em processamentos a elevadas temperaturas típicas de plásticos de engenharia [8]. São utilizados na indústria automotiva, em artigos esportivos e em artigos domésticos com uma excelente combinação de propriedades.

A morfologia dos copolímeros em bloco é responsável por suas propriedades e por isto tem sido objeto de estudo [5]. Estes materiais apresentam separação de microfase devido à incompatibilidade dos blocos. Foi verificado que a distância entre os domínios diminui com o aumento da temperatura, como uma consequência do decréscimo da segregação dos blocos. Também foi mostrado que o aumento da temperatura pode aumentar a mistura dos dois componentes a ponto de levar a uma inversão de fases.

O ordenamento e a estrutura das fases dos copolímeros em bloco foram estudados [16-18]. Nesses sistemas é mostrada a existência de duas transições térmicas, uma transição vítrea dos domínios de poliestireno e uma temperatura de transição ordem-desordem. A temperatura na qual ocorre a transição ordem-desordem depende da história térmica da amostra. Sua formação é reversível e sofre influência da concentração do polímero e da temperatura de recozimento. O recozimento estabiliza a separação de fase e aumenta o grau de ordem [17].

A importância comercial dos elastômeros termoplásticos estirênicos tem crescido nos últimos anos. Estes materiais podem ser utilizados em combinação com diversos polímeros, com fibras inorgânicas e óleos minerais gerando uma grande variedade de compostos [2,19,20].

SBS e SEBS são amplamente utilizados como substitutos da borracha natural, em embalagens que ficam em contato direto com alimentos, como isolantes de fios e aplicações farmacêuticas. São utilizados em aplicações onde são necessárias baixas temperaturas, pois o segmento de PB garante a flexibilidade do material sob estas condições. Na indústria automotiva são utilizados em peças do exterior dos automóveis, devido as suas propriedades combinadas de dureza e flexibilidade e resistência ao impacto. Também podem ser pintados a fim de se parecer com a parte metálica dos carros. Para estas aplicações podem ser feitas formulações com óleos para melhorar a processabilidade, com fibras inertes para melhorar a dureza e com polímeros semicristalinos para melhorar a resistência ao ozônio, também visando a redução dos custos e a otimização das propriedades desejadas. Outras aplicações do SBS e SEBS são

como adesivos, selantes e revestimentos, para estas aplicações são misturados com resinas e óleos [2,3,21].

Os elastômeros termoplásticos (SEBS e SBS) são também utilizados como modificadores de impacto para asfalto, pois melhoram as propriedades físicas, mecânicas e reológicas dos pavimentos, como deformação permanente, fadiga e ruptura a baixas temperaturas, resistência ao uso e ao envelhecimento [3,22-25].

Estes materiais também são amplamente utilizados na tenacificação de plásticos suscetíveis a fraturas como poliamidas e poliésteres, atuando como concentradores de tensão. A melhora das propriedades de impacto de blendas imiscíveis e de compósitos pela utilização de elastômeros termoplásticos está associada ao mecanismo de dissipação de energia na interface destes materiais [2,3,8,14,26].

Polímeros orgânicos condutores têm sido objeto de estudo, pois apresentam uma ampla escala de aplicação, porém apresentam dificuldades no processamento. A fim de minimizar esta dificuldade tem sido realizada a obtenção de compósitos condutores, os quais apresentam propriedades mecânicas e elétricas interessantes. Estes compósitos podem ser obtidos por diversos métodos e a polianilina tem sido amplamente utilizada nestes compósitos, devido a sua alta condutividade, estabilidade ambiental e propriedades de oxidação e redução [27]. O SBS foi utilizado em compósitos com polímeros condutores como a polianilina [28,29]. Medidas elétricas mostraram que estas blendas exibem bons níveis de condutividade elétrica, com teor de polianilina em torno de 20% em peso, a condutividade foi melhorada com o aumento da temperatura, porém houve geração de material reticulado [30,31].

A obtenção de compósitos de elastômeros termoplásticos com nanomateriais também tem sido realizada [32,33]. Estes nanocompósitos apresentam propriedades mecânicas atrativas, como aumento da rigidez sem perda da tenacidade do material que dependem do grau de dispersão do nanomaterial na matriz polimérica.

Estes elastômeros termoplásticos (SBS e SEBS) também são utilizados como agentes compatibilizantes em blendas de polímeros imiscíveis, como em blendas de poliestireno/polietileno [2,14,34]. Entretanto para este fim muitas vezes é necessário que se faça a funcionalização do elastômero para melhorar sua interação com materiais polares, como os plásticos de engenharia.

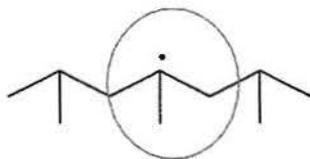
1.2 Funcionalização de polímeros

A reação de funcionalização de polímeros tem sido utilizada como uma importante técnica para a modificação de suas propriedades químicas e físicas [35,36]. Atualmente uma das principais aplicações desta reação é a introdução de grupos polares em polímeros de baixa polaridade a fim de aumentar sua interação com polímeros polares. Um exemplo típico é a obtenção de blendas de poliamidas ou poliésteres com poliolefinas funcionalizadas [37]. Quando um polímero funcionalizado é utilizado para esse fim, ele é denominado de compatibilizante ou agente interfacial. Nesses casos eles diminuem a tensão interfacial e aumentam o entrelaçamento das cadeias na interface das blendas [38,39].

Diversos polímeros (PP, polietilenos e copolímeros de etileno-propileno, entre outros) têm sido funcionalizados com monômeros polares a fim de serem utilizados como agentes compatibilizantes em blendas com polímeros polares como as poliamidas e poliésteres [40]. Entre os monômeros utilizados podem ser citados o anidrido maleico (AM), maleato de dietila, maleato de dibutila, metacrilato de glicidila, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, oxazolinas, estireno e vinilsilanos [37,41-46].

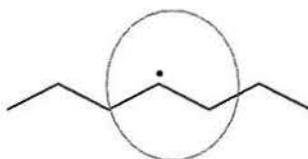
As reações de funcionalização podem ser realizadas em solução ou em estado fundido e a iniciação da reação pode ser feita pela adição de peróxidos [37,47]. Estas reações apresentam um mecanismo complexo e o controle do grau de funcionalização e das reações secundárias depende das condições de processamento [4]. Tem sido mostrado que não ocorre homopolimerização do anidrido durante a reação de funcionalização.

Estudos sobre a reação de funcionalização de poliolefinas alifáticas indicam que a presença de ramificações no polímero favorece sua degradação sobre a funcionalização e reticulação, enquanto esta última é favorecida em polímeros lineares de etileno [37,48]. No caso do PP, a primeira etapa da reação de funcionalização é a abstração de átomos de hidrogênio de carbonos terciários da cadeia polimérica formando macrorradicais terciários (Esquema 1.2.1) que podem levar à reação de cisão β ou à incorporação do anidrido. A reação preferencial dependerá da concentração local de AM e da temperatura de reação [49]. A terminação da reação pode ocorrer por transferência de hidrogênio, combinação, desproporcionamento ou por transferência de elétrons. Copolímeros de etileno e α -olefinas de baixa densidade também apresentam a degradação como reação lateral por formar macrorradicais que também levam à cisão β [37].



Esquema 1.2.1: Representação esquemática do macrorradical terciário.

A reação de incorporação de AM em polietilenos, em geral, é acompanhada de reticulação, devido à formação de macrorradicais em carbonos secundários (Esquema 1.2.2). A reação de reticulação pode ser verificada pelo aumento do torque durante o processamento. Sendo que em condições apropriadas de processamento pode levar a produtos completamente solúveis com alto grau de funcionalização. Pode ocorrer aumento da viscosidade do material, mesmo sem ter ocorrido reticulação, devido a interações específicas entre os grupos polares introduzidos na cadeia polimérica. O AM pode atacar os radicais terciários ou secundários. No caso de copolímeros de etileno-propileno e LLDPE há preferência pelos carbonos terciários, pois é necessária a existência de uma seqüência de três ou mais carbonos metilênicos para ser observada a incorporação nestes carbonos [37,49].



Esquema 1.2.2: Representação esquemática do macrorradical secundário.

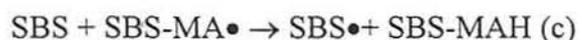
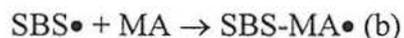
A quantificação dos grupos AM incorporados na cadeia polimérica pode ser feita por diversas técnicas, como titulometria potenciométrica, titulometria de neutralização e por espectroscopia na região do infravermelho [49].

1.2.1 Funcionalização de SBS e SEBS

Os copolímeros SBS e SEBS podem ser funcionalizados com diversos monômeros e passam a ser denominados de copolímeros em bloco de terceira geração [4,8,39,50-52]. A funcionalização aumenta sua interação com materiais polares, como os plásticos de engenharia, podendo ser utilizados como agentes de compatibilização e melhorando as propriedades mecânicas de blendas de polímeros imiscíveis [53-56]. O grupo funcional do agente compatibilizante deve ser reativo frente à fase contínua (como a poliamida) da blenda enquanto que a cadeia elastomérica deve ser solúvel e entrelaçar-se com a fase elastomérica. A sua eficiência como compatibilizante depende do seu peso molecular, do tipo de grupo funcional incorporado e da concentração destes grupos na cadeia polimérica [49].

A reação de funcionalização do SBS é iniciada pelo ataque dos radicais alcóxidos, gerados pela decomposição térmica do iniciador, à cadeia polimérica que abstrai um hidrogênio alílico (Esquema 1.2.1.1a). O AM incorpora no macrorradical formando a espécie SBS-AM radicalar (Esquema 1.2.1.1b). A reação de terminação pode ocorrer por transferência de um hidrogênio alílico para o SBS-AM radicalar (Esquema 1.2.1.1c) [57-61]. Pode ocorrer a reticulação do polímero devido à presença de duplas ligações na fase elastomérica. A formação de macrorradicais alílicos é altamente favorecida e a reticulação pode ocorrer pela combinação de macrorradicais ou pela adição desse radical ou SBS-AM radical à dupla ligação do SBS, onde a adição nas duplas vinílicas é favorecida [58,62]. Não é esperado que o segmento estirênico participe da reação [63].

Embora os hidrogênios benzílicos sejam mais lábeis que os hidrogênios alílicos do butadieno, o radical formado por abstração daqueles é menos reativo devido à sua maior estabilidade [58].



Esquema 1.2.1.1: Mecanismo proposto para a reação de funcionalização do SBS com AM.

O SEBS é o SBS hidrogenado e, conseqüentemente, não apresenta duplas ligações na cadeia principal. Foi estudada a funcionalização do SEBS com maleato de dietila (DEM) em estado fundido [4,64]. O mecanismo proposto para a reação (baseado em mecanismo proposto para poliolefinas alifáticas), sugere que os radicais formados pela decomposição do peróxido podem abstrair átomos de hidrogênio tanto das unidades alifáticas quanto das unidades aromáticas do SEBS. O ataque às unidades aromáticas ou alifáticas também pode ser realizado pelo monômero radicalar. Entretanto em misturas de SEBS/PS e LLDPE/PS foi mostrado que somente os macrorradicais alifáticos é que participam da reação de funcionalização devido ao fato dos radicais benzílicos serem mais estáveis que os radicais alifáticos e, portanto menos reativos. Outro fato que deve ser levado em consideração é a melhor compatibilidade do monômero com a fase elastomérica do que com a fase estirênica. Esta conclusão foi baseada em análises de RMN em estado sólido, as quais indicaram que os grupos carboxilatos estão localizados na fase eteno-buteno. Durante as reações podem ocorrer reações de transferência de cadeia gerando novos macrorradicais, o que pode ser evidenciado pela eficiência da funcionalização, que é o número de grupos funcionais por molécula de peróxido, esse número geralmente é maior do que dois [4]. O grau de incorporação de DEM no elastômero foi determinado por FTIR e foi observado um valor muito baixo. Esta baixa incorporação do DEM no SEBS foi atribuída à alta viscosidade do SEBS durante o processamento [64]. O grau de incorporação de AM é superior ao DEM, pois o AM é um dienófilo mais forte [4].

Também em relação ao mecanismo da funcionalização de AM em polidienos hidrogenados, com baixos níveis de insaturação em solução de benzeno através de reações ene sugere a formação de um aduto com AM. Esta reação consiste da adição de um composto com uma dupla ligação (enófilo) a uma olefina com hidrogênio alílico (ene). Ela é puramente térmica, não necessitando de iniciador e também pode ser realizada em massa [65].

SEBS funcionalizado com DEM apresentou um aumento do peso molecular, no entanto este material mostrou-se totalmente solúvel o que excluiu a ocorrência de reticulação durante a reação de funcionalização e indicou que a reação de extensão de cadeia é limitada. As reações de incorporação do monômero, de transferência de cadeia e de degradação são preferenciais por serem reações de primeira ordem em relação ao macrorradical, enquanto que as reações de extensão de cadeia são reações bimoleculares.

A reação de funcionalização do SBS com metacrilato de glicidila em estado fundido também já foi realizada [66]. Os resultados da funcionalização na presença de peróxidos orgânicos indicaram que existe uma concentração ótima de iniciador necessária para atingir um melhor nível de incorporação, minimizando as reações laterais de reticulação.

Existem poucos estudos sobre a reação de funcionalização do SBS com AM e sobre os fatores que a influenciam como as condições de processamento e de concentração de AM e de iniciador a fim de se obter uma funcionalidade adequada com o mínimo de reações laterais. Nos estudos já realizados foi observado que uma alta eficiência de funcionalização quando uma razão adequada entre as concentrações de iniciador e de AM é utilizada, mas apesar disso ocorreu a formação de reticulados [67].

Portal [68] fez um estudo preliminar da reação de funcionalização do SBS com AM e verificou que o aumento da concentração de AM levou a um aumento da sua incorporação e que este aumento também estava associado à quantidade inicial de peróxido (DCP) utilizada na reação de funcionalização. A funcionalidade aumentou com

a concentração de AM até um valor limite e depois decresceu. O aumento do torque durante a reação foi um indicativo da ocorrência de reação de extensão de cadeia.

1.3 Blendas

A maioria dos pares de polímeros formam blendas imiscíveis. Estas blendas apresentam propriedades mecânicas pobres, devido à fraca adesão entre a matriz e a fase dispersa [69,70]. O termo miscibilidade tem sido utilizado para descrever blendas com comportamento similar a um sistema de fase única, onde ocorre uma mistura molecular ideal com propriedades macroscópicas de um material monofásico. Do ponto de vista microscópico uma blenda miscível consiste de uma única fase em nível molecular [10,71]. O termo compatibilidade tem sido utilizado para descrever a boa adesão entre os componentes imiscíveis de uma blenda. Do ponto de vista prático é útil se referir a uma blenda como compatível quando não ocorre separação de fase grosseira entre os seus componentes. Muitas blendas aparentemente miscíveis tendem a separar fase com uma variação de temperatura [71].

Uma mesma mistura pode ser miscível ou imiscível, dependendo das condições ambientais, pois a transição do estado miscível para o imiscível é de origem termodinâmica e não depende da intensidade da mistura. Para uma determinada aplicação prática, a miscibilidade de uma blenda implica em homogeneidade da mistura, para garantir a integridade dimensional da peça durante sua vida útil [70].

A medida da T_g de uma blenda é utilizada como critério para determinar o grau de miscibilidade. Em geral, uma blenda de polímeros miscíveis apresenta uma única T_g com valor localizado entre as T_g 's dos componentes. Uma blenda de polímeros imiscíveis apresenta dois valores de T_g que são consistentes com os constituintes não misturados. Enquanto que para sistemas poliméricos parcialmente miscíveis os valores das T_g 's se deslocam ficando um próximo ao outro [72].

Blendas de polímeros imiscíveis podem oferecer uma combinação de propriedades não obtidas ao se utilizar os polímeros puros, como boa resistência mecânica, baixa

absorção de umidade e custo reduzido. Produzir blendas que apresentem uma combinação de propriedades, e que estas sejam melhores do que as propriedades dos componentes individuais, depende da compatibilidade do sistema [71,73].

O processamento de blendas imiscíveis deve levar em consideração que estas podem separar fase e pode ocorrer orientação dos componentes sob cisalhamento. Quando dois polímeros imiscíveis são misturados por extrusão uma fase é mecanicamente dispersa na outra. Ou seja, um componente forma uma fase dispersa no outro componente que forma a fase contínua, resultando em um sistema de duas fases [53]. A estrutura e a morfologia destas blendas dependem de interações entre as propriedades físicas dos componentes e das condições de processamento. A coalescência da fase dispersa durante a obtenção das blendas pode ser prevenida se a tensão interfacial for suficientemente baixa [40]. A forma das partículas também pode variar, por exemplo, de esféricas para elípticas. O grau de orientação depende de muitos fatores, incluindo a viscosidade relativa das fases individuais e do grau de cisalhamento [71]. As propriedades finais das blendas estão diretamente relacionadas a sua morfologia, que depende das propriedades reológicas das fases, de sua composição, do tamanho das partículas, das condições de processamento, da compatibilidade, da tensão interfacial, da viscosidade de seus componentes e de interações específicas como ligações covalentes, ou ligações de hidrogênio [53,48,49,74-76].

A compatibilidade entre as fases de blendas imiscíveis pode ser melhorada por vários métodos. Entre eles está a co-cristalização e a co-reticulação que podem resultar em morfologias estáveis que são resistentes a coalescência. Interações fortes como ácido-base, ou íon dipolo, ligações de hidrogênio e complexação com metais de transição também apresentam melhora na miscibilidade termodinâmica de componentes funcionalizados [49].

Outro método para melhorar a compatibilidade destas blendas é pela adição de um agente compatibilizante [14,69]. Os agentes compatibilizantes são, em geral, copolímeros em bloco ou graftizados. Cada bloco do copolímero deve possuir segmentos capazes de interagir com os componentes da blenda através de interações específicas e/ou reações

químicas, como mostra a Figura 1.3.1 [1,49,69,77]. Os copolímeros em bloco podem atuar migrando para a interface entre os homopolímeros, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases [71,78]. Os copolímeros em bloco ou graftizados podem ser obtidos separadamente ou *in situ* durante a obtenção da blenda através de reação entre o grupo funcional introduzido na cadeia polimérica e o grupo funcional terminal do outro polímero [48,79].

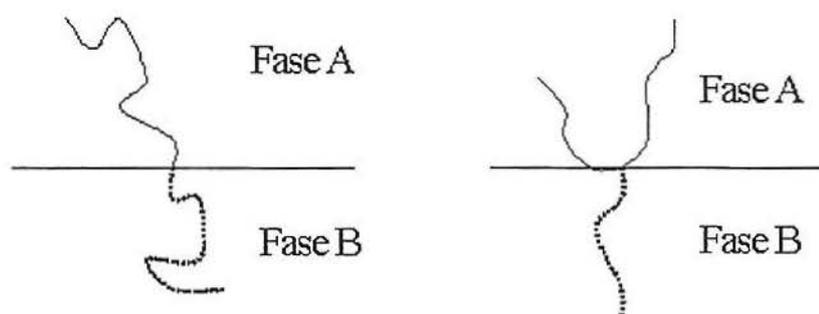
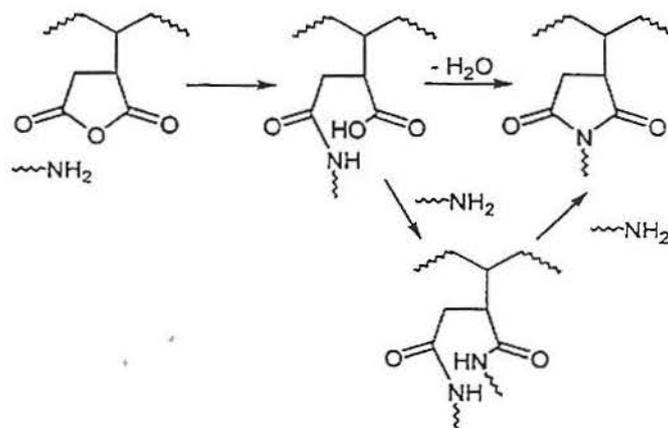
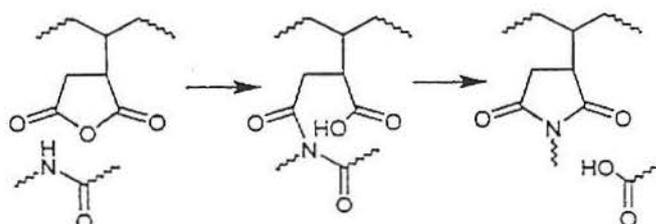


Figura 1.3.1: Representação esquemática do agente compatibilizante.

Os agentes compatibilizantes obtidos *in situ* mais estudados têm sido os obtidos pela reação química entre o AM incorporado no polímero e o grupamento amina da poliamida [38]. Estudos cinéticos e de variação de peso molecular durante a graftização mostraram que a reação amina-anidrido é o mecanismo dominante, resultando na formação de ligações imida (Esquema 1.3.1) [49,38]. Entretanto o mecanismo é complexo com formação de vários intermediários. A ligação entre o grupo anidrido e o grupo amida da poliamida (Esquema 1.3.2) é menos reativa e resulta na quebra de cadeia do nylon, porém dependendo do peso molecular do nylon, a concentração de ligações com o grupo amida será maior do que com os grupos amina [49].



Esquema 1.3.1: Representação da reação entre o grupo anidrido e o grupo amina.



Esquema 1.3.2: Representação da reação entre o grupo anidrido e o grupo amida.

Os agentes compatibilizantes podem penetrar em ambas as fases de uma blenda imiscível, atuando como um surfactante ou como agente de acoplamento, melhorando e reduzindo o tamanho das partículas dispersas. Ele se localiza na interface devido à miscibilidade de seus diferentes segmentos com os componentes da blenda. A adesão interfacial é melhorada devido à interpenetração e ao entrelaçamento dos segmentos compatíveis, prevenindo a segregação ou a coalescência das fases e permitindo uma dispersão fina entre os componentes das blendas estabilizando a morfologia das fases. Entretanto o tamanho dos domínios não depende apenas da tensão interfacial, ele também é afetado por outros fatores cinéticos da separação de fase, como temperatura e o mecanismo de ordenamento do domínio [48,69,71,74,79,80].

O peso molecular dos segmentos do copolímero em bloco ou graftizado, a composição dos blocos e a arquitetura molecular influenciam fortemente a eficiência do agente compatibilizante [70]. Se o peso molecular do compatibilizante for muito baixo, a

penetração deste nos domínios é baixa, resultando em uma fraca adesão interfacial. Se o peso molecular for muito elevado também dificulta a penetração nos domínios [71,76].

A quantidade ótima do agente compatibilizante a ser utilizada nas blendas depende do tipo e grau de mistura, da afinidade do compatibilizante com a fase dispersa, do tamanho das partículas formadas, da velocidade de adsorção e da orientação do compatibilizante na interface [81].

Para quantificar a eficácia de um agente compatibilizante em blendas pode ser realizada uma curva de emulsificação. Esta curva relaciona o tamanho médio das partículas da fase dispersa com a concentração de agente interfacial adicionada ao sistema. A curva é caracterizada pelo decréscimo brusco no tamanho das partículas a baixas concentrações de agente compatibilizante, seguida por um nivelamento próximo a um diâmetro de equilíbrio para uma determinada concentração do compatibilizante. Esta concentração corresponde ao ponto de saturação da interface. A forma da curva de emulsificação depende do tipo de agente compatibilizante utilizado e das condições de processamento [78,81].

Outro método para monitorar o efeito do agente compatibilizante é a medida da tensão interfacial dos sistemas com diferentes concentrações do compatibilizante. Geralmente a tensão interfacial diminui com a adição do agente compatibilizante até uma determinada concentração ser atingida, na qual a tensão interfacial permanece praticamente constante. Este fenômeno pode estar associado com a saturação interfacial. A avaliação da compatibilidade também pode ser feita através da relação entre a morfologia da blenda e as propriedades mecânicas do material obtido [78].

1.3.1 Aplicação de elastômeros termoplásticos em blendas

Os elastômeros termoplásticos são utilizados em diversas blendas como agentes compatibilizantes, entre elas blendas de PET/SEBS [82], PET/PP [83], PS/EPR [78], PPS/SEBS [41], PE/PET [84] e com policarbonato [84]. Contudo, os agentes compatibilizantes não são igualmente efetivos para sistemas de blendas diferentes, por

esta razão são realizados muitos estudos comparativos entre os mais variados tipos de agentes compatibilizantes.

Blendas de HDPE/PET foram compatibilizadas com diversos agentes compatibilizantes. Como o HDPE e o PET são altamente incompatíveis, é esperado que as blendas destes materiais tenham alta tensão interfacial. Estudos mostraram que SEBS-AM foi mais efetivo na redução da tensão interfacial das blendas HDPE/PET do que HDPE-AM, EVA-AM, PP-AM e polímeros não funcionalizados como SEBS e EPR. O AM presente nos polímeros funcionalizados pode reagir com as cadeias finais do PET para formar um copolímero graftizado, atuando então como um agente compatibilizante [84].

Em blendas de SEBS/PP isotático e SEBS/PP sindiotático foi observada uma boa compatibilidade entre o SEBS e os diferentes tipos de PP e foi mostrado também que o SEBS tende a difundir no PP sob a forma de micela. Esta difusão pode ser uma desvantagem quando o SEBS é utilizado em blendas ternárias, pois nestes casos é esperado que o SEBS se localize na interface. A adição de SEBS funcionalizado diminuiu a tensão entre o copolímero em bloco e o PP isotático [14].

Em blendas de polibutadieno/SBS o componente estirênico formou uma fase dispersa na matriz de polibutadieno e houve um certo grau de miscibilidade entre as fases [85]. A viscosidade da blenda aumentou com o aumento do teor de poliestireno. Isto foi atribuído aos domínios pequenos de -PS que atuaram como fibras rígidas na matriz de polibutadieno, indicando também a existência de uma forte interação entre o estireno e o butadieno devido às ligações químicas existentes.

O SEBS modifica a interface entre os componentes de blendas de PP/PE contudo, este comportamento não é esperado devido à sua arquitetura, pois supõem-se que este copolímero compatibilize apenas misturas estirênicas com poliolefinas. Entretanto o SEBS atuou em blendas de PP/PE como matriz reforçante pela formação de uma rede termorreversível. A razão para a boa compatibilidade entre SEBS e PP pode estar no caráter randômico dos blocos EB, que podem ser considerados como um copolímero

randômico com segmentos de eteno e buteno-1, que seriam mais miscíveis do que pares de homopolímeros altamente imiscíveis como PE/PP [79].

O estudo da cristalização de blendas de PP/LLDPE com SEBS como compatibilizante foi realizado [79]. A presença do SEBS tem um efeito na cinética de nucleação e de cristalização do polipropileno. O tempo de nucleação, a densidade e o crescimento dos esferulitos foram influenciados pela presença do copolímero. Foi mostrado que o SEBS atuou nestas blendas aumentando a adesão entre a matriz de PP e os domínios de LLDPE e também como um reforço para a matriz.

SEBS tem sido utilizado também em blendas de polietileno de alta densidade e poliestireno sindiotático [54]. Outros estudos sobre a compatibilização de PS/poliolefinas utilizando diferentes tipos de SEBS como agentes compatibilizantes tem sido realizado. Os resultados mostraram que os copolímeros tribloco de baixo peso molecular foram mais efetivos na compatibilização do que os copolímeros dibloco de baixo peso molecular e os copolímeros tribloco de elevado peso molecular [86]. SBS também tem sido utilizado para compatibilizar blendas de PS/LDPE através da reticulação entre PE e SBS [76]. A reticulação entre a poliolefina e o SBS causou uma significativa melhora nas propriedades de impacto e deformação no ponto de ruptura destes materiais. Através da reticulação o SBS formou uma fina camada interfacial que encapsulou as partículas de polietileno, resultando na melhoria das propriedades da blenda.

A modificação da tensão interfacial em blendas de PP/PS pela utilização de SBS e SEBS foi estudada através de medidas reológicas e morfológicas e foi avaliado o efeito da quantidade de copolímeros na tensão interfacial destas blendas. Os resultados mostraram que a adição do agente compatibilizante resultou em uma redução do tamanho das partículas da fase dispersa e na redução da tensão interfacial. A análise da morfologia, da viscosidade e da tensão interfacial mostrou que o SEBS foi melhor compatibilizante para as blendas de PP/PS do que o SBS. Também foi mostrado que o SBS em altas concentrações formou uma terceira fase quando adicionado à blenda, isto foi atribuído ao decréscimo da viscosidade. Quando foi utilizado SBS e SEBS em pequena quantidade, foi verificado um aumento na viscosidade da blenda atribuída ao efeito compatibilizante dos

copolímeros e, nestes casos, o SEBS ficou localizado na interface da blenda [48].

No estudo comparativo entre SEBS e EVA como agentes compatibilizantes em blendas de PS/PP foi verificado [53] que a incorporação do SEBS nas blendas resultou em uma fina dispersão das partículas, resultando em uma boa adesão interfacial.

Matos e Favis fizeram um estudo comparativo sobre a eficiência do SEBS e do SBS como agentes compatibilizantes em blendas de PS/EPR [70]. Foi analisada a influência do peso molecular, da composição química e da estrutura molecular dos diferentes copolímeros na compatibilização destas blendas. Nestas blendas o SEBS foi mais efetivo na redução do tamanho das partículas da fase dispersa do que o SBS, devido à presença de duplas ligações neste último. A variação do peso molecular do SEBS apresentou um pequeno efeito na compatibilização.

A compatibilização de blendas de PET/PP também tem sido investigada [83]. Já foi estudada a eficiência de diferentes agentes compatibilizantes nestas blendas. SEBS-AM se mostrou melhor agente compatibilizante para este sistema do que PP-AM e LLDPE-AM. Blendas de PET/PP apresentam uma combinação de propriedades interessantes como o abaixamento da permeabilidade a água e oxigênio do PET devido à natureza hidrofóbica do PP. White [41,84] também estudou o sistema PP/PET utilizando diversos agentes compatibilizantes e verificou que SEBS-AM mostrou ser um agente de compatibilização mais eficiente na redução da tensão interfacial destas blendas do que EPR-AM, EVA-AM, HDPE-AM e PP-AM e SEBS não funcionalizado. Este fato se deve à presença de segmentos de eteno e buteno em sua estrutura que são capazes de interagir com os segmentos olefínicos da blenda e também à presença do grupo funcional que é capaz de formar interações específicas com os componentes da blenda.

A utilização de elastômeros termoplásticos em blendas com poliamidas é crescente. Estudos comparativos entre SEBS e SEBS-AM na compatibilização de blendas de PP/nylon-6 e PP/nylon-6,6 mostraram que o SEBS funcionalizado foi o melhor compatibilizante para estes sistemas [87].

Chen e White [69] estudaram a compatibilização de blendas de PE/PS, PE/nylon-6, PS/nylon-6 e PS/PET com diferentes agentes compatibilizantes, como estireno-AM, SAN, SEBS, PP-AM, SEBS-AM, entre outros. Eles verificaram que sem agente compatibilizante as blendas que apresentaram maior tensão interfacial e maior tamanho das partículas da fase dispersa foram, em ordem decrescente, PE/nylon-6, PS/PET e PE/PS. Este comportamento foi atribuído à diferença do caráter polar entre os componentes. A adição de agentes compatibilizantes resultou na redução da tensão interfacial, estabilizaram a morfologia das fases e preveniram a coalescência destas blendas. Nas blendas de PE/nylon-6 PS/nylon-6 o agente compatibilizante mais efetivo foi o SEBS-AM. Os agentes compatibilizantes também apresentaram um amplo efeito nas propriedades mecânicas das blendas estudadas.

Na obtenção de blendas ternárias de nylon-6/PE/SEBS-DEM foi observado que estas apresentaram um decréscimo do tamanho das partículas da fase dispersa e não ocorreu coalescência quando foi utilizado SEBS-DEM como compatibilizante e nem quando o nylon-6 foi a fase dispersa. [64].

1.4 Poliamidas

As poliamidas pertencem a uma classe de polímeros importante e têm aplicação tecnológica como plástico e como fibra [88]. A policaprolactama ou nylon-6, juntamente com o nylon-6,6 são as poliamidas mais importantes para produção comercial. O nylon-6 apresenta T_m de 223°C e temperatura de amolecimento de 210°C e é utilizado como fibras e como resinas de engenharia. [89].

O nylon-6, o nylon-6,6 e o nylon-6,10 apresentam alta cristalinidade devido a sua estrutura simétrica regular que permite um bom alinhamento das cadeias e um alto grau de ligações de hidrogênio. A alta cristalinidade destes polímeros é responsável por suas propriedades mecânicas como dureza e resistência à abrasão [89]. O grupo amina terminal presente nas poliamidas é um receptor de prótons capaz de interagir com polímeros que contenham espécies funcionais como grupos ácidos, ésteres, anidrido e oxazolinias [10]. Entretanto, as poliamidas apresentam algumas deficiências para certas aplicações, como

fragilidade, alta absorção de umidade com conseqüente redução na sua resistência ao impacto [74]. As propriedades mecânicas e morfológicas das poliamidas e de suas blends com poliolefinas podem ser melhoradas pela adição de polímeros funcionalizados, devido a sua funcionalidade inerente (grupos amina e carboxila) [49,90].

A modificação das poliamidas com elastômeros ainda é a maneira mais efetiva de melhorar a resistência ao impacto destes materiais. A facilidade com que as poliamidas podem ser modificadas permite que os produtos sejam continuamente aperfeiçoados de forma a atender as necessidades do mercado [91].

1.5 Comportamento mecânico de polímeros

1.5.1 Comportamento de tensão versus deformação

Ao ser submetido a um ensaio de tensão *versus* deformação o polímero apresenta como resposta uma deformação elástica, que é resultante dos mecanismos de estiramento e de distorção das ligações covalentes. Neste processo as cadeias se alongam elasticamente e quando a tensão é removida, há recuperação destas distorções instantaneamente, desde que a deformação não tenha ultrapassado o limite elástico e as ligações químicas e arranjos moleculares não tenham sido destruídos. A Figura 1.5.1.1 mostra uma curva de tensão *versus* deformação onde se verifica que a região inicial da curva é linear, de onde se obtém o valor do módulo e é nesta região que ocorre a fratura frágil. A deformação plástica ocorre quando a tensão aplicada excede o ponto de escoamento. Neste tipo de deformação as moléculas estiram, sofrem rotação, deslizam umas sobre as outras sofrendo cisalhamento e se desentrelaçam sob tensão causando uma deformação permanente. As cadeias tornam-se alinhadas perpendiculares à força aplicada até que em um determinado ponto da tensão aplicada ocorre a ruptura do material [92].

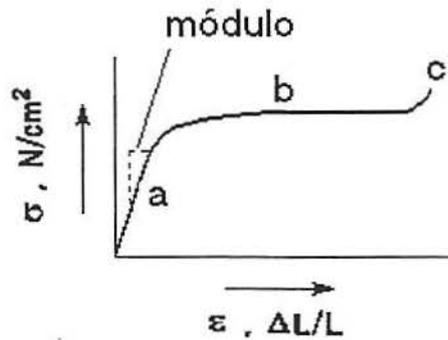


Figura 1.5.1.1: Curva de tensão *versus* deformação: (a) região de deformação elástica, (b) região de deformação plástica (c) ruptura do material.

Utilizando uma curva de tensão *versus* deformação de um polímero submetido a este tipo de ensaio, podem ser obtidas informações sobre o módulo elástico, que é a resistência à deformação como medida da tensão inicial dividida pela deformação na região de pequena deformação da curva tensão *versus* deformação. O módulo elástico dá uma idéia da dureza do polímero, quanto maior o módulo, mais resistente e menos flexível é o material. A tensão no ponto de ruptura é a força máxima suficiente para romper o corpo de prova, que é determinado dividindo o valor da força pela área do corpo de prova que foi submetido ao teste. A deformação é o quociente entre o comprimento do corpo submetido ao teste e o ganho de comprimento [93].

De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros são divididos em elastômeros, fibras, plásticos rígidos e plásticos flexíveis, como mostra a Figura 1.5.1.2. Os elastômeros apresentam baixo módulo devido a sua alta capacidade de deformação, logo não são rígidos e apresentam alta alongação reversível se a deformação não for capaz de começar a destruir as ligações químicas (à tensão relativamente baixa). As fibras e os plásticos rígidos apresentam alta resistência à deformação, ou seja, apresentam alto módulo a baixos percentuais de alongação [88,93,94]. Para ser considerado uma fibra, o polímero precisa ser altamente cristalino e conter cadeias polares com possibilidade de interações secundárias. Os plásticos rígidos são polímeros amorfos [1]. No caso dos polímeros cristalinos, o valor do módulo é diretamente proporcional ao grau de cristalinidade da amostra [88]. No caso de polímeros semicristalinos, quando uma tensão é aplicada, os cristalitos lamelares dentro dos esferulitos deslizam uns sobre os outros e começam a se separar à medida que as moléculas da região amorfa começam a ser

estiradas. Algumas cadeias dobradas nas lamelas se soltam e se alinham na direção da tensão. Os esferulitos se quebram em unidades menores que deslizam umas sobre as outras, as cadeias tornam-se orientadas paralelamente à tensão aplicada e os esferulitos tornam-se alongados. Com o aumento da tensão há ruptura do polímero. Os plásticos flexíveis apresentam comportamento intermediário entre as fibras e os elastômeros com moderado a alto grau de cristalinidade e diferem dos elastômeros por apresentar pequena alongação reversível [1,88,93,94].

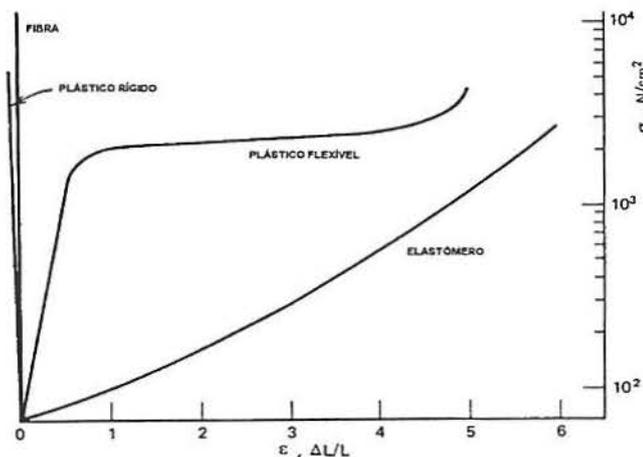


Figura 1.5.1.2: Curvas de tensão *versus* deformação de acordo com a classificação dos polímeros.

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos dependem da sua natureza química e física e das condições ambientais em que está sendo solicitado mecanicamente (temperatura, solvente, luz,...) A resposta mecânica é profundamente influenciada pelo grau de cristalinidade, pelo grau de reticulação e pelos valores de T_g e T_m da amostra, pela presença de plastificantes, pela carga adicionada e por vários outros fatores que alterem a microestrutura do polímero [93].

Em polímeros dúcteis, a fratura ocorre num ponto de inflexão, este ponto é determinado como tensão no ponto de ruptura e a deformação neste ponto, como deformação no ponto de ruptura.

1.5.2 Resistência ao impacto

A tenacidade de polímeros, na forma de resistência ao impacto é a medida da habilidade de um material ou artigo de resistir à aplicação de uma carga súbita sem romper [95]. A resistência ao impacto é uma propriedade mecânica complexa que relaciona a absorção de energia de impacto durante os diferentes processos que precedem a fratura, como a deformação viscoelástica, escoamento, buracos, fissuras e, finalmente, a formação e propagação de trincas que levam à fratura [67]. A resistência ao impacto depende da velocidade de aplicação da carga, do ambiente térmico e químico e das propriedades do material, como comprimento, empacotamento, taticidade e alinhamento das cadeias e das forças de ligação [95].

A altas taxas de deformação, como em um teste de impacto, não há tempo suficiente para que as moléculas deslizem ou se deformem adequadamente, dificultando a capacidade da estrutura em absorver impacto. Nestas condições os termoplásticos comportam-se de maneira frágil e apresentam baixa resistência ao impacto. A adição de elastômeros em polímeros termoplásticos aumenta a resistência ao impacto destes materiais, desde que o elastômero esteja intimamente associado com a fase contínua [96]. O tamanho dos esferulitos afeta a resposta mecânica dos polímeros. Esferulitos grandes e em pequeno número conferem ao material baixa resistência ao impacto (alto módulo). Enquanto que esferulitos menores e em maior número conferem alta resistência ao impacto (baixo módulo) [88].

A inclusão de elastômero aumenta a absorção de energia pelo escoamento por cisalhamento ou pelo microfibrilamento. O mecanismo dominante depende da matriz polimérica e as propriedades microestruturais, como tamanho e distância interpartícula afetam o balanço dos mecanismos. Quando a matriz é frágil, o mecanismo dominante é o de múltiplas fibrilas e requer um tamanho mínimo de partículas dispersas maior que $1\mu\text{m}$. Quando a matriz é dúctil, o mecanismo dominante é o escoamento por cisalhamento e o tamanho mínimo efetivo da fase dispersa é menor ($0,2\mu\text{m}$ a $0,4\mu\text{m}$) [75].

1.6 Tenacificação de polímeros

Os elastômeros termoplásticos (SBS e SEBS) também são amplamente utilizados para aumentar a resistência mecânica de plásticos suscetíveis a fraturas, pois atuam como concentradores de tensão [6]. Os sistemas plástico-elastômero são resistentes por absorver grandes quantidades de energia sem ruptura do material. Para que os elastômeros termoplásticos sejam efetivos na tenacificação de materiais é necessário um certo grau de compatibilidade entre o elastômero e o plástico. A incompatibilidade total ou a completa compatibilidade das fases plástica e elastomérica levam a um material com fraca resistência mecânica.

Para atingir o grau de compatibilidade ideal entre as fases, os elastômeros termoplásticos são funcionalizados com monômeros polares capazes de reagir com os grupos funcionais dos plásticos de engenharia [2,6,8,26,97]. As blendas de poliamidas e elastômeros não funcionalizados não são tenazes porque as partículas do elastômero formadas durante a obtenção da blenda são grandes [74]. As partículas grandes de elastômeros podem favorecer a coalescência gerando um material com propriedades mecânicas pobres. A modificação na interface promovida pelos polímeros funcionalizados serve para reduzir a tensão interfacial entre os componentes da mistura e resulta na diminuição do tamanho das partículas da fase dispersa, levando a uma melhoria na resistência ao impacto, na deformação no ponto de ruptura e nas propriedades de barreira [98].

1.6.1 Mecanismos de tenacificação

Os principais mecanismos de tenacificação envolvem escoamento por cisalhamento e microfibrilamento, interação entre ambos e diversificação e multiplicação do crescimento das trincas [99]. Estes mecanismos são influenciados pelas propriedades da matriz e pela morfologia da blenda [67].

A inserção de elastômeros em uma matriz plástica tem como principal objetivo induzir a formação de muitas microfibrilas, dissipando energia e dificultando assim, o

crescimento da trinca e conseqüente a ruptura do material [99]. O mecanismo pelo qual um polímero modificado com elastômero dissipa energia depende do teor, tipo e tamanho das partículas do elastômero, da matriz, e do grau de adesão entre as fases [67]. Se as partículas do elastômero estão suficientemente juntas, a interação dos campos de tensão pode aumentar a intensidade das fibrilas e aumentar a energia necessária para a fratura [99]. O elastômero serve para compartilhar a carga com a matriz após o microfibrilamento ter ocorrido. Buracos e outros concentradores de tensão também podem ser efetivos na tenacificação da matriz.

O processo dominante de absorção de energia é diferente para as diferentes blendas [67]. Quando uma tensão é aplicada em um material polimérico, a primeira deformação que ocorre envolve escoamento por cisalhamento das moléculas. Com o aumento da deformação (ou da tensão), pode ocorrer a formação de uma trinca que se propaga originando a ruptura do material. O escoamento por cisalhamento é a medida efetiva da dissipação de energia e requer um movimento molecular viscoelástico. A ocorrência de bandas de cisalhamento, que são entidades birrefringentes a 45° da direção da tensão aplicada, indica que o escoamento molecular ocorre em uma região altamente localizada com alta orientação do polímero. Estas bandas podem servir para terminar as microfibrilas e assim impedir o crescimento de trincas [96,99].

Em um material sob tensão, as ligações químicas são tensionadas e, com o aumento desta tensão, as ligações quebram formando microfibrilamentos [95]. No mecanismo de microfibrilamento um-vazio é atravessado pelos segmentos de moléculas longas, originando microfibrilas que são pequenas trincas com fibrilas [99]. Estes microfibrilamentos coalescem a grandes rachaduras que se propagam resultando na fratura do material [95,96].

1.6.2 Mecanismos de fratura

Há dois mecanismos gerais de fratura de polímeros, frágil e dúctil. A fratura frágil ocorre em nível microscópico e macroscópico. É o resultado de microfibrilamentos altamente localizados em um pequeno volume de material, que crescem e quebram

originando rachaduras. Os microfibrilamentos são orientados na direção da tensão e atravessam pelas fibrilas alongadas do material, as quais podem conduzir a carga e manter a integridade estrutural da amostra. A fratura frágil é explicada pelo mecanismo de defeitos e pela energia necessária para quebra de ligação [95,99]. Na fratura frágil de blendas de nylon/elastômero foi verificado a existência de partículas de borracha na superfície da fratura, sugerindo que a quebra ocorre através destas partículas ou da interface entre partículas e matriz [100].

A fratura dúctil requer mobilidade suficiente dos segmentos da cadeia polimérica para ocorrer um fluxo plástico local. A temperatura elevada e ausência de ambiente agressivo são parâmetros que favorecem o comportamento dúctil [95]. Em blendas nylon/elastômero tem sido mostrado que a fratura dúctil ocorre inteiramente dentro da matriz de poliamida e as partículas de borracha não foram observadas na superfície deste tipo de fratura [100].

Múltiplas microfibrilas e escoamento por cisalhamento são considerados dúcteis em nível microscópico. Em nível macroscópico o escoamento por cisalhamento por deformação plástica homogênea e contínua é mais dúctil do que processos heterogêneos de cavitação, de nucleação, de propagação e quebra de microfibrilas e de propagação da rachadura, os quais são estágios de fratura por microfibrilamento [95].

Um material polimérico pode suportar uma transição dúctil-frágil dependendo de sua estrutura, morfologia, geometria e do tipo e velocidade do ensaio a uma determinada temperatura. Quando a T_g está abaixo da temperatura de transição dúctil-frágil, o material quebra de uma maneira frágil, com baixa energia de impacto. Acima desta temperatura o material quebra de maneira dúctil com alta energia de impacto. A transição dúctil-frágil será deslocada a altas temperaturas com o aumento da velocidade do evento de impacto [95]. A orientação das moléculas, devido aos processos de moldagem, também influencia o comportamento de fratura. Na direção normal à injeção os materiais anisotrópicos são menos tenazes do que na direção paralela à injeção [100].

Em blendas de PP/elastômero a transição dúctil-frágil foi atribuída à competição entre dois mecanismos de deformação (escoamento por cisalhamento e fissuras) [100]. As fissuras são preferenciais quando a tensão necessária para sua formação é menor do que a tensão para iniciar o escoamento por cisalhamento e ocorrer a fratura frágil do material. Quando a tensão para ocorrer o escoamento por cisalhamento é menor do que a tensão para formação de fissuras, o escoamento por cisalhamento é o mecanismo principal, desta forma o material pode absorver muita energia resultando na fratura dúctil.

A transição dúctil-frágil também tem sido atribuída à distância interpartículas. Estudos mostraram que a temperatura na qual ocorre a transição dúctil frágil diminuiu com a distância interpartículas. Sugerindo que o diâmetro da fase dispersa no equilíbrio é diretamente proporcional a tensão interfacial e inversamente proporcional à velocidade de cisalhamento e à viscosidade da matriz [40]. Se a distância interpartículas é maior que um valor crítico a fratura que ocorre é frágil e se ela é menor que este valor crítico a fratura será dúctil. O valor da distância interpartículas crítico é independente do tamanho das partículas e da fração volumétrica da borracha, este valor é característico de cada a matriz [100].

Em blendas de nylon/EPDM foi verificado que a presença do elastômero cria uma transição dúctil-frágil a qual foi independente da T_g no nylon. Quando o teor de borracha destas blendas foi aumentado a temperatura de transição dúctil-frágil foi deslocada para valores baixos e as energias de impacto dúctil e frágil apresentaram valores elevados [100]. Em blendas de nylon-6 com SEBS, SEBS-AM, EPR e EPR-AM foi observado que a temperatura de transição dúctil-frágil diminuiu com o aumento do peso molecular do nylon-6 [101].

Foi observado que em blendas de nylon-6/PP/SEBS-AM e nylon-6/PP/EPR-AM a temperatura de transição dúctil-frágil foi dependente da quantidade e do tipo de elastômero utilizado e do seu grau de dispersão, bem como da fração em peso e do grau de dispersão do PP. Quando o agente compatibilizante foi o EPR-AM, a temperatura de transição dúctil-frágil foi mais baixa do que com o SEBS-AM. Este fato foi atribuído ao menor módulo do EPR a temperatura ambiente. O SEBS-AM foi considerado melhor

compatibilizante devido ao grau de dispersão do PP e do elastômero na matriz de poliamida [73].

Alguns materiais apresentam um alto grau de embranquecimento sob tensão quando estirados mesmo em pequena extensão. O início deste embranquecimento pode estar relacionado à ocorrência do escoamento sob cisalhamento e estiramento. No sistema HIPS e ABS, o embranquecimento sob tensão é uma consequência de microfibrilas na matriz adjacente às partículas de borracha [99]. A diferença no índice de refração entre a borracha e a matriz pode ser responsável pelo espalhamento de luz para desenvolver o embranquecimento sob tensão.

1.6.3 Morfologia da tenacificação

A morfologia dos polímeros é afetada pelo tipo de processamento, como moldagem por injeção e extrusão. A temperatura e velocidade de processamento também influenciam a morfologia dos materiais. Mudanças morfológicas como orientação e cristalização também absorvem energia e favorecem a resistência ao impacto [100].

As propriedades de impacto de polímeros semicristalinos são relativamente boas quando comparadas com polímeros vítreos. Embora a T_g e o peso molecular sejam propriedades importantes dos polímeros, o fator que controla o comportamento de fratura é a morfologia do material. Polímeros em massa geralmente são esferulíticos, os esferulitos são agregados esféricos de cristalitos e constituintes das lamelas cristalinas [95,100]. Os polímeros semicristalinos apresentam alta tensão de impacto se sua T_g for bem abaixo da temperatura de realização do ensaio. Neste caso, a tensão de impacto varia inversamente com o percentual de cristalinidade. Se os cristalitos forem pequenos e imperfeitos pode resultar em um aumento da resistência ao impacto. Se os valores da T_g estiverem cima da temperatura do teste, o aumento da cristalinidade diminuirá a tensão de impacto, devido a não orientação do material. Nesta situação os cristalitos atuam como concentradores de tensão, causando tensão em um pequeno volume de material, maior do que a tensão média aplicada [95].

Durante a cristalização ocorre um processo de fracionamento, onde os defeitos que não participam do crescimento do cristal se acumulam nas fronteiras entre os esferulitos. Estes defeitos passam a ser ligações intercristalinas, resultando em uma fase cristalina semicontínua e são responsáveis pela capacidade de estiramento dos polímeros. O comportamento destas moléculas pode ser comparado como os entrelaçamentos em polímeros amorfos [95].

O tamanho e o número dos esferulitos influenciam a resistência ao impacto dos polímeros. Quanto maior o tamanho dos esferulitos, menor é a resistência ao impacto do material. Isto pode ser explicado pela presença de material amorfo deformado entre os esferulitos grandes, ou de defeitos formados durante o crescimento do cristal [95,96,100].

Estudos sobre a influência da estrutura e morfologia do nylon-6 em suas propriedades mecânicas mostraram que amostras com alto grau de cristalinidade são quebradiças e com pequena cristalinidade, o material ficou dúctil. O tamanho dos esferulitos apresentou em efeito secundário no comportamento mecânico deste material. Em amostras de nylon-6,6 e nylon-6,10 a tensão de impacto diminuiu com o aumento da cristalinidade da amostra e em um nível constante de cristalinidade a resistência ao impacto aumentou com o peso molecular [95].

1.6.4 Aplicação de elastômeros termoplásticos como modificadores de impacto

O comportamento de impacto pode ser melhorado pela otimização da morfologia cristalina no caso de polímeros semicristalinos, pela incorporação de uma fase elastomérica (obtenção de blenda ou copolimerização) [40] ou pela adição de uma carga reforçante, como as fibras, à matriz polimérica [2,89].

A utilização de elastômeros termoplásticos é a maneira mais efetiva de melhorar a resistência ao impacto das poliamidas [91]. A efetividade das partículas do elastômero em tenacificar poliamidas está relacionada com a habilidade dos elastômeros em gerar uma concentração de tensão em torno de suas partículas no campo de aplicação da tensão. A diferença no módulo entre o elastômero e a poliamida faz com que a tensão seja

concentrada em torno das partículas de elastômero, as quais levam a uma nucleação local da deformação plástica como fissuras ou bandas de cisalhamento. Quando as partículas do elastômero estão suficientemente juntas os campos de tensão se sobrepõem resultando na tenacificação do material [36].

O grau de resistência ao impacto depende da quantidade de borracha utilizada, da distribuição do elastômero na matriz de poliamida e do método de obtenção da blenda [99]. Os parâmetros estruturais do elastômero, como peso molecular, T_g , funcionalidade e as suas propriedades mecânicas afetam a tenacidade do material, pois influenciam a compatibilidade entre as fases, a dispersão das partículas e a morfologia [40,79,98,99,100]. A eficiência do modificador de impacto nas blendas também é afetada pelo peso molecular da matriz polimérica.

É necessário também que o elastômero seja termicamente estável durante o processamento da blenda e na temperatura de uso do material. Elastômeros saturados são mais resistentes à degradação oxidativa do que os insaturados. Contudo elastômeros insaturados podem ser utilizados na presença de antioxidantes adequados [95].

O comprimento das cadeias do elastômero afeta as propriedades mecânicas das blendas. Aparentemente as cadeias curtas atuam no sentido de aumentar a tensão de ruptura apesar de sua deformabilidade limitada. As cadeias longas impedem a propagação dos núcleos de ruptura que levam ao rompimento catastrófico do material [50].

Em elastômeros reticulados a distância entre os pontos de reticulação é proporcional à capacidade de tenacificação do sistema. Aumentando a densidade de reticulação diminui a tenacidade. Nos termoplásticos, os entrelaçamentos atuam como pontos de reticulação, influenciando a tenacificação de uma matriz polimérica [95]. A reticulação das partículas de elastômero é desejável quando a fase elastomérica é submetida a uma tensão muito grande durante o impacto. Nestas condições os entrelaçamentos dos elastômeros não reticulados são incapazes de prevenir o fluxo rápido e a fratura em resposta a tensão aplicada. Sendo assim, um moderado grau de reticulação permite ao elastômero atingir uma alta deformação por fibrilação e ao mesmo tempo

confere uma tensão mecânica sobre as fibrilas [36]. A reticulação também interfere na viscosidade do elastômero afetando os processos de obtenção das blendas e o tamanho das partículas do elastômero [68].

Estudos mostram que o valor da T_g do elastômero deve ser da ordem de 60°C abaixo da temperatura de ensaio. Em experimentos de impacto realizados a 20°C , a T_g da borracha deve ser da ordem de -40°C , para atingir uma significativa melhora na resistência ao impacto. A importância da T_g e das transições secundárias na resistência ao impacto está relacionada com a absorção de energia dos movimentos moleculares e o aquecimento do material [50]. A temperatura ambiente ao elastômero está muito acima da sua T_g e o tempo de relaxação é muito curto. Um moderado grau de reticulação permite ao elastômero atingir alta deformação [68].

O tamanho das partículas de borracha determina o número e o espaçamento entre as partículas a uma composição constante. Existe um tamanho de partículas específico para cada par de polímeros que resultará em uma tenacidade ótima. Domínios muito grandes ou muito pequenos resultam em uma tenacidade reduzida [37,56]. O tamanho ótimo das partículas de elastômero depende do tipo de matriz a ser modificada. Entretanto para que ocorra a cavitação é necessário que o tamanho das partículas de borracha seja da ordem de 400 \AA [50].

Os elastômeros termoplásticos têm sido utilizados para tenacificar polímeros semicristalinos, como poliamidas e poliésteres [1,26,41,74,102-105]. O polímero semicristalino é misturado com o elastômero para melhorar as propriedades mecânicas. SBS e SBS funcionalizado foram utilizados como modificadores de impacto em blendas com nylon-6 [68], polibutadieno [106], polietileno [76], entre outros [84,88,107,108,109]. O SEBS tem sido utilizado na tenacificação de diversas blendas como, PP/PE, PP/policarbonato, PE/PS [79], nylon-6,6/PP [41], nylon-6/SEBS [1], nylon-6,6/SEBS [54,97], nylon-6/SEBS-AM [110] e nylon-6/policarbonato [111]. Existem muitas patentes sobre a utilização de elastômeros termoplásticos funcionalizados como modificadores de

propriedades térmicas e de impacto de vários materiais como, resinas epóxi, materiais de engenharia para utilização em peças de automóveis poliamidas, entre outras [20,112-114].

O aumento da resistência mecânica dos polímeros semicristalinos pela utilização de um elastômero aumenta a ductibilidade, a resistência à rachadura e a tenacidade do material e é acompanhada por uma pequena perda da rigidez [95]. A melhora das propriedades de impacto está associada à dissipação de energia na interface entre os componentes das blendas e compósitos [52]. Uma teoria propõe que a borracha é estirada durante o processo de fratura e absorve uma grande quantidade de energia. Também tem sido proposto que as partículas de borracha atuam como pontos de concentração de tensão, promovendo múltiplas fissuras as quais levam a rachaduras que se propagam durante o processo de fratura, necessitando de maior energia para a ruptura. A cavitação da fase elastomérica alivia a tensão triaxial da rachadura em andamento permitindo o escoamento por cisalhamento da matriz. Isto ocorre com absorção de energia dificultando a propagação da rachadura [95,115,116].

O controle do tamanho das partículas da fase dispersa na poliamida é muito importante para atingir as propriedades desejadas. Quando uma espécie compatibilizada é imiscível com a segunda fase e tem grupos funcionais capazes de formar ligações na interface com o nylon, isto leva a uma redução do tamanho dos domínios através da redução da tensão interfacial e aumento da resistência à coalescência [90]. O tamanho das partículas da fase dispersa pode ser afetado por diversos fatores como método de processamento, viscosidade relativa das duas fases, tensão interfacial, diluição do elastômero com seu precursor não reativo e concentração de grupos terminais da poliamida [117].

Estudos mostram que em blendas de nylon-6/SEBS-AM e nylon-6,6/SEBS-AM o tamanho da partícula de elastômero pode variar de acordo com a extensão do copolímero graftizado formado na interface polímero-polímero, nas mesmas condições de processamento. O tamanho das partículas de borracha nestas blendas deve ser inferior a um valor crítico para gerar uma blenda supertenaz. Em blendas de SEBS-AM com poliamidas que contenham duas aminas terminais há um efeito tipo reticulação com a

formação de partículas complexas. Estas partículas complexas são formadas através da ligação de duas cadeias de borracha por cadeia de poliamidas bifuncionais. Nas poliamidas monofuncionais há apenas um único ponto de ligação que leva à formação de partículas esféricas pequenas [26,90,117].

A concentração de grupos funcionais interfere na compatibilização das blendas e conseqüentemente afeta as propriedades finais destes materiais [38,39,118]. Estudos sobre a compatibilização de blendas de nylon-6/SEBS utilizando SEBS-AM como agente compatibilizante têm mostrado que a compatibilidade da blenda melhora com o aumento do teor de AM incorporado no SEBS até um valor limite. Após este valor a compatibilidade diminui, indicando que existe uma concentração ótima de AM incorporado no elastômero necessária para atingir a compatibilidade desejada. As propriedades mecânicas da blenda também são afetadas pelo teor de AM. O aumento da funcionalidade também melhorou a resistência ao impacto destas blendas [39]. Também foi verificado em blendas de nylon-6/SEBS-AM que o tamanho médio das partículas de elastômero diminuíram com o aumento da quantidade de AM e isto resultou no aumento da tenacificação do material [56]. Entretanto blendas de nylon-6/EPDM-AM não apresentaram modificação no seu comportamento de impacto com o aumento da concentração de anidrido maleico [40].

Em blendas de nylon/SEBS-AM foi verificado que sob tensão triaxial a cavitação do SEBS-AM ocorreu antes das múltiplas fibrilas do nylon, as quais foram seguidas pelo escoamento por cisalhamento até a fratura do material. A cavitação e as fibrilas serviram para aliviar a tensão triaxial [38]. Também foi verificado que o tamanho das partículas da fase dispersa pode variar com a extensão do copolímero graftizado na interface, para as mesmas condições de processamento [90]. No caso de blendas de SEBS-AM com poliamidas que contenham dois grupos terminais (bifuncional), foram observadas partículas complexas, freqüentemente alongadas, atribuídas a um efeito tipo reticulação, enquanto que em blendas com poliamidas monofuncionais foi verificada a formação de partículas pequenas e esféricas, uniformemente distribuídas na matriz [90,97].

Blendas binárias super duras de nylon-6,6/SEBS-AM foram obtidas, porém quando foi utilizado nylon-6, altos níveis de tenacificação foram obtidos em blendas ternárias, utilizando uma combinação de SEBS e SEBS-AM [1,97,117]. Foi verificado que nas blendas de nylon-6/SEBS-AM as partículas de borracha foram muito pequenas para produzir uma tenacificação efetiva e a diluição com SEBS não modificado aumentou o tamanho das partículas dentro de uma escala ótima. Em blendas nylon-6 utilizando SEBS-AM e outros elastômeros funcionalizados com AM foi verificado que a concentração do elastômero afetou sensivelmente as propriedades mecânicas do material. A tensão de impacto aumentou com o aumento do teor de elastômero. O aumento no teor de AM funcionalizado no elastômero termoplástico resultou na melhora da tensão de impacto [39,65].

Foi estudada a influência da quantidade de grupos amina terminais presentes no nylon-6 nas propriedades mecânicas das seguintes blendas: nylon-6/SEBS, nylon-6/SEBS-AM, nylon-6/EPR e nylon-6/EPR-AM. Foi observado um aumento da tensão de impacto quando foi utilizado um nylon-6 com maior concentração de grupos amina terminais [65,73]. Com a variação do peso molecular do nylon-6, sua viscosidade e o número de grupos amina terminais são afetados e isto tem influência sobre o tamanho, a forma e a distribuição das partículas elastoméricas na matriz de poliamida. Foi verificado que com o aumento do peso molecular do nylon-6 houve um decréscimo na quantidade e no tamanho das partículas de elastômero (SEBS e SEBS-AM) dispersas. Em amostras de nylon-6 com elevado peso molecular também houve uma grande fração de cadeias de poliamida graftizada com a fase elastomérica o que acarretou no aumento da viscosidade do fundido [119]. As blendas de nylon com EPR e EPR-AM apresentaram uma morfologia mais complexa que resultou em partículas mais dispersas e maiores. Em blendas de nylon-6 com SEBS, SEBS-AM, EPR e EPR-AM também foi verificado que altos níveis de tenacificação foram atingidos quando foi utilizada uma poliamida de elevado peso molecular [120].

Na tenacificação de diferentes blendas de poliamidas (nylon-6,12, nylon-11, nylon-12 e nylon-12,12) com SEBS, utilizando SEBS-AM como agente compatibilizante foi verificado que nas poliamidas com alto teor de grupos CH_2 foi necessária uma baixa

concentração do compatibilizante como consequência da maior ductibilidade da matriz [121].

Estudos comparativos foram realizados sobre as propriedades de impacto de blendas ternárias de PA/PP/SEBS-AM e blendas binárias de PP/SEBS-AM e PA/SEBS-AM [75]. Os resultados das propriedades mecânicas destas blendas sugerem que a PA forma a fase contínua, o SEBS-AM forma uma fase co-contínua e o PP forma uma dispersão separada. As blendas ternárias apresentaram propriedades de impacto superiores. Nas blendas binárias PA/SEBS-AM as propriedades de impacto são menos evidentes, sugerindo que o PP exerce um papel importante na ativação de algum mecanismo de tenacificação. As medidas reológicas confirmaram o aumento das interações entre os dois polímeros (PA e PP) através da utilização do SEBS-AM como agente compatibilizante. Sugerindo que novas ligações podem ser formadas através da reação entre os grupos amina da poliamida e anidrido.

Em blendas ternárias nylon-6,6/PP/SEBS-AM com maior quantidade de nylon houve aumento da tensão de impacto com o aumento do teor de compatibilizante. Enquanto que nas blendas com a mesma proporção entre nylon e PP a tensão de impacto diminuiu com o aumento da quantidade de compatibilizante. Este comportamento foi explicado pela migração do SEBS-AM da fase PP para os domínios de nylon-6,6 nas blendas 50/50. Foi verificado que o tamanho das partículas da fase dispersa diminuiu com o aumento do teor de SEBS-AM. Em altas concentrações de AM o SEBS forma agregados na matriz de nylon-6,6 e quando a concentração de AM foi baixa o SEBS apareceu disperso na matriz de poliamida e na interface nylon-6,6/PP. As blendas que apresentaram melhores propriedades mecânicas foram aquelas em que o AM estava presente em concentrações intermediárias [118].

A morfologia das blendas de nylon-6/PP/SEBS-AM e nylon-6/PP/EPR-AM foi afetada pela funcionalidade do elastômero. Os elastômeros não funcionalizados apresentaram dificuldade de dispersar na matriz, levando à obtenção de blendas com baixa tenacificação. A concentração ótima de AM foi considerada de aproximadamente

1%. Nestas condições também foi verificado um abaixamento da temperatura de transição dúctil-frágil destas blendas [122].

SEBS e SEBS-AM foram utilizados na tenacificação de PPO e PPS [41,55]. O tamanho das partículas e as propriedades do elastômero, bem como as interações entre as fases, determinam as propriedades mecânicas do plástico tenacificado. A incorporação do AM no elastômero aumentou a polaridade dos blocos EB afetando as interações como o PPO, aumentando a tendência a agregação das partículas. As blendas PPO/SEBS-AM e PPS/SEBS-AM apresentaram melhora na tensão de impacto, resultado da alta tenacificação do material, enquanto que as blendas PPS/SEBS e PPO/SEBS apresentaram uma tenacificação moderada. A utilização do SEBS-AM resultou na redução dramática da viscosidade das blendas, melhorando a processabilidade do PPO. Quando foi utilizado SEBS-AM foi verificado que o elastômero formou uma fase finamente dispersa devido à alta compatibilidade com a matriz. Nas blendas PPS/SEBS foram observados partículas de elastômeros com diâmetro grande.

Foi estudado o efeito da funcionalidade do SEBS-AM na tenacificação do PET [82,105]. Um copolímero graftizado foi obtido *in situ* através da reação dos grupos hidroxila terminais do PET com o AM, que atuou como um emulsificante diminuindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases. Houve um aumento da viscosidade do PET, entretanto a quantidade e a funcionalidade do elastômero não apresentaram efeitos na reologia das blendas. O tamanho das partículas da fase dispersa foi fortemente dependente da funcionalidade do elastômero. Quanto maior foi a funcionalidade, menor o tamanho das partículas e mais estreita a distribuição do tamanho destas partículas. O teor de elastômero apresentou um efeito pequeno no tamanho das partículas que foi atribuído ao aumento no grau de funcionalização. As partículas do SEBS apresentaram um formato alongado e as do SEBS-AM apresentaram formato esférico. Em geral o SEBS-AM foi mais efetivo na tenacificação do PET que o SEBS não funcionalizado.

Na tenacificação de compósitos com aramididas utilizando SEBS e SEBS-AM foi verificado que o módulo destes compósitos aumentou e que a tensão diminuiu com o

aumento do teor de fibra. A melhora da adesão interfacial foi obtida pela hidrólise alcalina da fibra para aumentar o número de grupos reativos frente ao AM. Os resultados obtidos sugerem que o SEBS-AM é um bom agente compatibilizante para esses compósitos de aramida/SEBS [123].

SEBS tem sido utilizado em blendas de polietileno de alta densidade e poliestireno sindiotático [54]. A análise morfológica destas blendas mostrou que o tamanho das partículas de poliestireno disperso na matriz de polietileno diminuiu e a adesão entre as fases foi melhorada. Também foi observado que as propriedades mecânicas destas blendas não dependem apenas do tamanho das partículas da fase dispersa e da adesão interfacial, mas também dependem da quantidade do agente compatibilizante e de suas propriedades mecânicas. A tensão no ponto de ruptura das blendas aumentou quando o teor de compatibilizante foi baixo e diminuiu quando este foi aumentado. Houve aumento da deformação no ponto de ruptura com o aumento da concentração de compatibilizante. SEBS de diversos pesos moleculares foram utilizados como agentes compatibilizantes de blendas de PS/EPR [78]. Análise morfológica e do mecanismo de fratura foram utilizadas para determinar o efeito da compatibilização destas blendas. Os resultados mostraram que ao utilizar um agente compatibilizante de baixo peso molecular houve um aumento da tensão de impacto e a ocorrência de uma transição dúctil-frágil no mecanismo de fratura. Quando foi utilizado SEBS de alto peso molecular não houve aumento significativo da tensão de impacto e não foi observada a transição dúctil-frágil. A análise morfológica mostrou que o copolímero de alto peso molecular não foi eficiente na emulsificação, indicando que ele não migrou efetivamente para a interface. Este comportamento pode explicar a incapacidade do agente compatibilizante de alto peso molecular em melhorar a tenacidade da blenda.

Elastômeros termoplásticos (SEBS, SBS e EVA) também têm sido utilizados como modificadores de impacto para asfalto, por melhorar diversas propriedades físicas, mecânicas e reológicas como deformação permanente, fadiga e ruptura a baixas temperaturas, resistência ao uso e ao envelhecimento. A fratura de asfaltos devido à fadiga é um dos principais problemas nos pavimentos e a adição de polímero nestes materiais melhora seu desempenho mecânico [124,125]. A adição do elastômero

termoplástico em asfalto confere a estes materiais maior aderência, elasticidade e resistência à deformação, e estabilidade a altas temperaturas, aumentando a vida útil dos pavimentos [22-25,106,126,127]. As propriedades finais da mistura asfalto-polímero são dependentes das características do elastômero, da quantidade e da natureza do betumem e das condições de processamento. Para ser utilizado como modificador de asfalto, o polímero deve apresentar uma certa compatibilidade com o betumem e ser capaz de ser processado por métodos convencionais de mistura. Também é necessário que o polímero mantenha suas propriedades durante o processamento, na armazenagem e na aplicação final [124].

A compatibilidade entre o polímero e o asfalto é um parâmetro crítico na determinação das propriedades finais da mistura [3]. A microestrutura do asfalto modificado depende do tipo e da quantidade de polímero utilizado, e isto influencia as propriedades reológicas do produto final. A uma concentração suficientemente alta de polímero, este forma uma fase contínua resultando em uma significativa melhora das propriedades reológicas [124]. Os efeitos da estrutura do polímero e o tipo de asfalto na viscosidade do betumem modificado com SBS também têm sido investigados [3,126-128].

1.7 Processamento reativo

O processamento reativo envolve a ocorrência de reação química durante a obtenção do material [129]. A extrusora reativa ou a câmara de mistura são utilizadas como um reator químico e a reação química ocorre no polímero em estado fundido. Este método apresenta vantagens como a utilização de pouco ou nenhum solvente, curto tempo de reação, fácil purificação do produto e relativo baixo custo [91,96,129,130]. A extrusão reativa atinge uma mistura íntima entre reagente e substrato, requer alta temperatura de processamento e reações laterais podem ocorrer como a degradação ou reticulação.

Em uma extrusora reativa podem ser realizados diversos tipos de reações, como polimerização em massa, copolimerização, funcionalização e modificação de grupos funcionais [24]. Cada uma destas reações requer um perfil específico de extrusora reativa.

A funcionalização de monômeros insaturados em polímeros através de iniciação radicalar pode ser realizada por extrusão reativa. Para que se consiga atingir um grau de funcionalização desejável, minimizando as reações laterais é necessário o ajuste de vários parâmetros. A eficiência da mistura pode ser obtida pelo controle de temperatura e pressão, pelo tipo de parafuso utilizado, pelo conhecimento das propriedades reológicas do polímero, pelo tempo de residência e concentração de monômero e iniciador. O aumento da temperatura pode favorecer a degradação ou a reticulação dos polímeros, reduz a meia vida do iniciador, modifica a velocidade da reação e interfere em parâmetros reológicos e de solubilidade dos materiais envolvidos. O polímero funcionalizado praticamente não apresenta modificação em suas propriedades mecânicas, porém suas propriedades químicas podem ser bastante afetadas [24,129].

Diversos polímeros podem ser funcionalizados por esta técnica, entre eles estão polipropileno, polietilenos, EPR, EPDM, SBS e polímeros vinílicos. Os monômeros mais utilizados para a funcionalização são anidrido maleico, metacrilato de glicidila e viniltrióxido de silano [24,129].

A obtenção de blendas por extrusão reativa pode gerar novos materiais com melhores propriedades térmicas e mecânicas. Quando dois polímeros imiscíveis são misturados por extrusão, uma fase é mecanicamente dispersa na outra e as propriedades finais do material são obtidas pelo controle da morfologia da blenda. O tamanho e a forma da fase dispersa dependem de vários parâmetros de processamento incluindo a reologia, propriedades interfaciais e a composição da blenda. Tem sido mostrado que a morfologia da blenda não varia significativamente com o tempo de mistura e com o comprimento da extrusora. Isto é explicado pelo rápido estabelecimento do equilíbrio entre a formação das gotas e a coalescência [131].

As extrusoras de dupla rosca garantem uma mistura mais intensa dos componentes da blenda. Entretanto a intensidade da mistura necessária para atingir um determinado grau de dispersão em um sistema reativo depende de diversos fatores, como a reologia e a tensão interfacial entre os componentes. Uma extrusora de dupla rosca é mais efetiva na

dispersão da fase elastomérica em blendas de nylon-6,6/SEBS-AM, entretanto não apresenta a mesma eficiência em blendas de nylon-6,6/ABS. As blendas de poliamidas monofuncionais são menos sensíveis ao tipo de extrusora [104]. As blendas de poliamidas bifuncionais com SEBS-AM apresentaram uma dispersão fina da fase elastomérica quando processadas em extrusora de dupla rosca. Estas blendas também apresentaram um abaixamento da temperatura de transição dúctil-frágil. Nas blendas com poliamida monofuncional houve a formação de partículas muito pequenas da fase dispersa, o que dificultou a tenacificação do material, independentemente do tipo de extrusora utilizada.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a reação de funcionalização dos elastômeros termoplásticos SEBS e SBS com anidrido maleico através do processamento reativo. Um planejamento experimental do tipo fatorial será utilizado a fim de estabelecer o efeito das condições de processamento, como temperatura, concentração de anidrido maleico e concentração de iniciador no grau de funcionalidade e a fim de minimizar as reações laterais decorrentes do processo. Será estudada, também, a influência da estrutura e do peso molecular dos elastômeros termoplásticos na reação de funcionalização.

Tem como objetivo também, utilizar o SEBS funcionalizado com anidrido maleico em blendas binárias com nylon-6 a fim de verificar a influência da estrutura, peso molecular e funcionalidade do SEBS nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas destas blendas.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os elastômeros termoplásticos utilizados neste trabalho foram três tipos de copolímero em bloco estireno/eteno-buteno/estireno - SEBS (Kraton/Shell, Calprene/Repsol) e dois tipos de copolímeros em bloco estireno/butadieno/estireno - SBS (Petroflex). Os polímeros foram caracterizados e os resultados estão descritos na Tabela 3.1.1.

Tabela 3.1.1: Polímeros termoplásticos utilizados na reação de funcionalização com anidrido maleico

Polímero	Estireno ^a (%mol)	Adição 1,4 ^a (%mol)	Adição 1,2 ^a (%mol)	Mw ^b (x10 ⁻³ g/mol)	Mw/Mn ^b
SEBS 1 Kraton G1651/Shell	25	42	33	219	1,09
SEBS 2 Calprene H6110/Repsol	17	55	28	74	1,07
SEBS 3 Calprene H6120/Repsol	20	63	17	93	1,07
SBS 1 TR1061/Petroflex	20	60	20	119	1,35
SBS 2 TR1073/Petroflex ^c	20	60	20	130	1,23

a teor determinado por RMN de H¹, como descrito no item 3.4

b peso molecular determinado por GPC, como descrito no item 3.4

c contém estabilizante não manchante TNPP com Irganox 1076

Os polímeros SBS 1 e SBS 2 apresentam estrutura linear com microestrutura diênica com densidade 0,94g/mL e os copolímeros SEBS apresentam densidade 0,91g/mL.

A poliamida utilizada foi um nylon 6 (Nylodur /Companhia De Millus S.A. Ind. e Com.), com as seguintes características [132]:

- concentração de grupos carboxílicos terminais: $5,54 \times 10^{-5}$ mol/g.
- concentração de grupos amino terminais: $5,18 \times 10^{-5}$ mol/g.
- $M_n = 18700$ g/mol.

Também foram utilizados os seguintes solventes e reagentes:

- Anidrido maleico (AM), procedência Produtos Químicos Elekeiroz S.A., grau de pureza 99,5%.
- Peróxido de dicumila (DCP), procedência Aldrich Chemical Company, grau de pureza 70%, usado como recebido.
- Argônio, procedência White Martins, grau analítico, utilizado como gás inerte.
- Luperox 101, 2,5-dimetil-2,5-di (t-butil peroxi) hexano, procedência Atofina Brasil Química Ltda.
- Acetona, procedência Vetec Química Fina Ltda, grau analítico, previamente destilada.
- Nitrogênio, procedência White Martins, grau analítico, utilizado como gás inerte.
- Tolueno, procedência Vetec Química Fina Ltda, grau analítico, usado como recebido.
- BHT, 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol, procedência Merck.
- THF, procedência Nucler, grau analítico, usado como recebido.
- Hidróxido de sódio, procedência Merck, grau analítico.
- Etanol, procedência Reagen, grau de pureza 95%, usado como recebido.

3.2 Reação de funcionalização em câmara de mistura

As reações de funcionalização foram realizadas em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600 equipada com rotores tipo roller. O polímero (aproximadamente 42 g) foi colocado no misturador previamente aquecido e saturado com atmosfera inerte (Ar). Após

2 min, foi adicionada uma mistura de AM e DCP. A mistura permaneceu na câmara até completar 10 min com os rotores a 40 rpm.

3.2.1 Planejamento experimental

As reações de funcionalização foram realizadas com base em um planejamento experimental do tipo fatorial, que é um método estatístico de análise multivariada. No planejamento fatorial tipo 2^k os fatores estudados são usados em dois níveis e k corresponde ao número de fatores analisados. O planejamento fatorial permite calcular o efeito de cada fator, bem como o efeito de interação entre as variáveis. O efeito de cada fator ou de interação entre os fatores é definido como a mudança média na resposta calculada quando o nível do fator é alterado de um nível baixo para um alto [133].

As variáveis analisadas na funcionalização dos polímeros foram concentração de AM, concentração de DCP e temperatura, cada uma em dois níveis, resultando em um fatorial 2^3 com oito experimentos. As respostas estudadas foram funcionalidade, conversão (razão entre a funcionalidade obtida e a concentração de AM utilizada), peso molecular, polidispersão (M_w/M_n) e torque final.

3.2.2 Purificação dos produtos funcionalizados em câmara de mistura

Os produtos SEBS-AM foram purificados por duas extrações em acetona, por 3 h cada, a fim de remover o excesso de AM não reagido. Após secagem em estufa a vácuo os produtos foram submetidos à extração com tolueno sob atmosfera inerte (N_2), em Soxhlet, para separar a fração reticulada. Os produtos se mostraram totalmente solúveis após 6 h de extração, indicando que não houve reticulação.

Os polímeros SBS-AM foram purificados por duas extrações com acetona por 2 h cada, nos últimos 30 minutos de extração foi adicionado antioxidante (BHT) e os produtos foram secos em estufa a vácuo. Foi realizada extração com tolueno, em Soxhlet, por 48 h e os polímeros se mostraram solúveis.

3.2.3 Caracterização dos polímeros funcionalizados em câmara de mistura

3.2.3.1 Ressonância Magnética Nuclear

A estrutura dos polímeros de partida e funcionalizados foi caracterizada por ressonância magnética nuclear de próton (RMN de H^1), em um equipamento Varian modelo YH-300 (7,05T), usando $CDCl_3$ como solvente.

O copolímero SEBS1 apresentou separação de fase durante o processamento em câmara de mistura e as fases foram caracterizadas separadamente. A estrutura destes copolímeros e do material de partida também foi determinada por ressonância magnética nuclear de carbono (RMN de C^{13}), no mesmo equipamento.

3.2.3.2 Cromatografia de Permeação em Gel

A determinação do peso molecular dos polímeros de partida e dos polímeros modificados foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC), em um equipamento de GPC modelo Waters 410 com quatro colunas HR1, HR3, HR4 e ultrastyrigel 02 a 45°C, solvente tetrahydrofurano (THF), usando uma curva de calibração universal com padrões de poliestireno e com detector de índice de refração a 45°C.

3.2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica muito utilizada na caracterização de polímeros. A espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada para análise qualitativa e quantitativa. Na análise qualitativa o objetivo é a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra pela posição das bandas de absorção. Na análise quantitativa aplica-se a Lei de Beer a partir de curvas de calibração [134,135].

Os polímeros SEBS e SEBS-AM foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). As análises foram realizadas em um equipamento BOMEM MB-102, com as amostras em filme evaporado sobre cristal de KBr.

As análises de infravermelho dos polímeros SBS-AM foram realizadas por refletância total atenuada (ATR), por serem amostras opacas à radiação eletromagnética na região do infravermelho. Foi utilizado um cristal de seleneto de zinco e ângulo de incidência de 45°, no mesmo equipamento. As análises foram realizadas com filmes obtidos em uma prensa hidráulica Carver, Monarch Series, modelo 3710 ASTM, com 5 kN, durante 2 min a 120°C.

3.2.3.4 Determinação da funcionalidade

A determinação da funcionalidade dos copolímeros SBS-AM foi realizada por análises no infravermelho. Foi realizada a integração da área do pico referente à carbonila do AM (1780 cm⁻¹) que foi denominada de A1 e da área do pico em 840 cm⁻¹ referente à ligação C-H do anel aromático denominada de A2. A funcionalidade foi determinada de acordo com a expressão $F(\text{g}\%) = 0,04259 (A1/A2) + 0,0453$, (R = 0,9878), obtida em estudos anteriores para a reação de funcionalização do SBS com AM [66].

A determinação da funcionalidade dos polímeros SEBS-AM foi feita por hidrólise seguida de titulação. Para a hidrólise, o polímero foi solubilizado em THF na presença de 0,3 mL de água deionizada. A solução foi refluxada durante 1 h e, ainda quente, foi titulada com uma solução padrão de NaOH/EtOH 0,01 N com fenolftaleína como indicador. O espectro de infravermelho dos copolímeros SEBS-AM apresentou uma sobreposição das bandas da carbonila e de overtone do anel aromático do segmento de estireno, impossibilitando a determinação da funcionalidade destes por esta técnica.

3.3 Reação de funcionalização em extrusora reativa

As reações de funcionalização foram realizadas em uma extrusora Haake Rheomex PTW16/25 de duplo parafuso com L/D=25 co-rotatória, com uma matriz cilíndrica de 20 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro. As condições de processamento foram rotação de 113 rpm com o seguinte perfil de temperatura: 140°C, 150°C, 160°C, 180°C, 190°C e 200°C. O leito da extrusora é composto de cinco zonas de aquecimento com as seguintes funções:

- zona de aquecimento conectada a um dosador de sólidos,
- zona de alimentação secundária,
- zona intermediária de mistura,
- zona de vácuo,
- zona de compressão contra a matriz.

Os parafusos da extrusora são segmentados com elementos amassadores na zona que antecede a alimentação e com elementos helicoidais de transporte nas zonas de alimentação, fusão e de vácuo. A Figura 3.3.1 mostra os parafusos da extrusora e suas zonas de aquecimento.

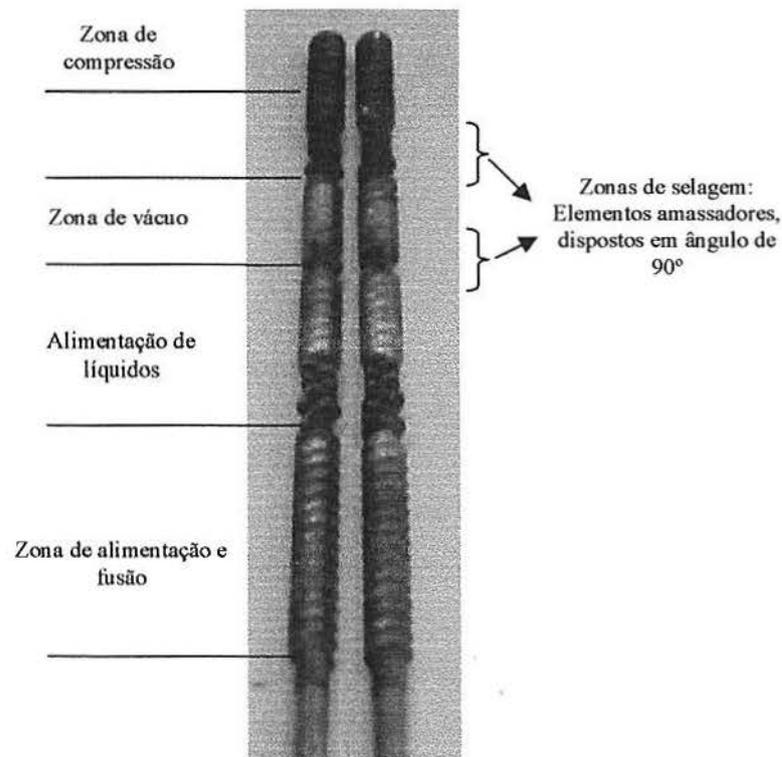


Figura 3.3.1: Configuração dos parafusos da extrusora Haake Rheomex PTW16/25.

3.3.1 Purificação dos produtos funcionalizados em extrusora

Os polímeros funcionalizados foram purificados por extração em acetona e após secagem foram submetidos à extração em Soxhlet com tolueno durante 48h.

3.3.2 Determinação da funcionalidade

A determinação da funcionalidade dos polímeros funcionalizados em extrusora foi realizada por análises de infravermelho como descrito no item 3.2.2.4.

3.4 Obtenção das blendas

As blendas binárias de nylon-6/SEBS e nylon-6/SEBS-AM foram obtidas em uma câmara de mistura Haake Rheomix 600. O nylon-6 foi previamente seco sob vácuo a temperatura de 80°C durante 5 dias. Uma mistura de nylon-6 e SEBS, de aproximadamente 50g, foi colocada no misturador pré aquecido e saturado com atmosfera inerte. A mistura permaneceu na câmara até completar 10 min, com os rotores a 40 rpm e temperatura de 240°C.

3.4.1 Caracterização das blendas

3.4.1.1 Reologia

A caracterização reológica das blendas foi feita pelo acompanhamento da variação do torque durante a obtenção das mesmas.

3.4.1.2 Morfologia

A análise morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico de JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram obtidas por fratura criogênica (sob N₂ líquido) de filmes obtidos por prensagem e a superfície a analisar foi recoberta com ouro.

3.4.1.3 Comportamento mecânico – ensaio de tensão versus deformação

Os corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos (tração e impacto) foram obtidos por prensagem a temperatura de 240°C durante 4min sem pressão, para a fusão do

polímero, após este tempo o material foi submetido a uma pressão de 4 kN durante 2 min, e resfriamento controlado a uma taxa de 10°C/min até 120°C.

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento EMIC Modelo DL 10000 com garras pneumáticas e célula de 500N e velocidade de 10mm/min. As dimensões dos corpos de prova foram, em média, de 100mm x 10mm x 0,4mm. Para cada amostra foram utilizados 10 corpos de prova.

3.4.1.4 Comportamento mecânico – ensaio de resistência ao impacto (Izod)

Os testes de impacto método IZOD foram realizados em um equipamento EMIC Modelo AIC-1, utilizando-se pêndulos com 327mm de comprimento, 2,7J e 5,4J de energia. Velocidade do impacto de 3,45m/s na temperatura ambiente e corpos de prova com dimensões 62mm x 12mm x 3mm, sem entalhe. Para cada amostra foram utilizados 8 corpos de prova.

3.4.1.5 Análise térmica

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) mede a diferença de energia fornecida a uma substância e a um material de referência, termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura. As diferenças de temperatura entre amostra e referência são convertidas em fluxo de calor necessário para mantê-las em condições isotérmicas. Esta técnica permite verificar transições de primeira ordem (variações de entalpia, ex. fusão) e transições de segunda ordem (variação da capacidade calorífica, ex. transição vítrea) [136].

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento DSC Thermal Analyst 2100 TA Instruments, foram utilizadas de 5 a 10 mg de amostra em painéis de alumínio abertas, ΔH° do nylon-6 100% cristalino de 260J/g [137]. As condições de análise foram as seguintes:

- temperatura de equilíbrio 45°C, seguida por uma isoterma de 1 min;

- aquecimento de 45°C a 200°C a 10°C/min, seguido por uma isoterma de 5min; para eliminar a história térmica da amostra;

- resfriamento de 240°C a 30°C a 10°C/min, seguido por uma isoterma de 1min, coleta de dados;

- aquecimento de 30°C a 240°C a 10°C/min, seguido por uma isoterma de 1min, coleta de dados;

- resfriamento do material.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Funcionalização dos polímeros SEBS 1, SEBS 2 e SEBS 3 em câmara de mistura

O polímero SEBS 1 apresentou separação de fase durante a reação na câmara de mistura, uma fase com aspecto elastomérico (SEBS-E) e uma fase pó (SEBS-P) que foram analisadas separadamente. Estudos sobre degradação de copolímeros de estireno-butadieno demonstraram que existe uma competição entre as reações de cisão de cadeia e de reticulação que pode ser controlada por parâmetros cinéticos de reação termoxidativa [1,5,138]. No processo de degradação termoxidativa, o SBS é atacado pelo oxigênio atmosférico a temperaturas elevadas. A reação de termoxidação origina separação de macrofase composta de um copolímero rico em poliestireno e segmentos de polibutadieno. Esta degradação envolve reações de cisão de cadeia na etapa inicial e reticulação na etapa final do processo e afeta as propriedades físicas e mecânicas do material [138]. A reação de degradação parece ocorrer em duas fases distintas com predominância na região elastomérica [1]. As análises de RMN de H^1 e RMN de C^{13} do SEBS 1 mostraram que as fases P e E apresentam composição similar (SEBS-P: 29 g% estireno, 23 g% buteno, 48 g% eteno, e SEBS-E: 30 g% estireno, 26 g% buteno, 44 g% eteno). É possível que o alto peso molecular do SEBS 1 esteja colaborando para a segregação do SEBS 1 durante a reação de funcionalização. Quando uma mistura de polímeros homogênea suporta uma separação de fase com diminuição da temperatura,

diz-se que esta apresenta uma temperatura superior crítica de solução (UCST) e o ponto máximo da curva de solubilidade se desloca para temperaturas elevadas com o aumento do peso molecular [139]. Foi verificado que blendas de PS e de PB apresentam uma temperatura superior crítica de solução com um ponto crítico que varia com os constituintes do polímero e com o parâmetro de interação intermolecular [5]. Quando a temperatura é mantida acima de um certo valor crítico, a estrutura de microdomínio desaparece, originando uma fase homogênea desordenada. A temperatura na qual ocorre a transição ordem-desordem em copolímeros em bloco depende do comprimento dos blocos e do teor de estireno, os quais determinam o estado morfológico dos copolímeros em bloco e o peso molecular. As misturas poliméricas com ponto de turvação associado com a separação de fase a altas temperaturas apresentam uma temperatura inferior crítica de solução (LCST), acima deste valor a mistura apresenta separação de fase. O valor da temperatura crítica de mínimo desloca para baixas temperaturas com o aumento do peso molecular [139]. Provavelmente o SEBS 1 apresenta um comportamento do tipo LCST com separação de fase em temperaturas elevadas.

4.1.1 Funcionalidade e conversão

Os resultados de funcionalidade, conversão, torque, peso molecular (M_w) e polidispersão do SEBS 1 SEBS 2 e SEBS 3 estão descritos nas Tabelas 4.1.1.1, 4.1.1.2 e 4.1.1.3, respectivamente.

Tabela 4.1.1.1: Resultados obtidos na funcionalização do SEBS 1 em câmara de mistura

AM (g%)	DCP (g%)	Temperatura (°C)	Funcionalidade (mol%)	Torque (Nm)	M _w ^a (x10 ⁻³ g/mol)	M _w /M _n ^b	Conversão ^c (%)
Fatorial A: fase E							
3	0,05	190	0,08	15	229	1,14	3,7
5	0,05	190	0,07	14	213	1,12	2,0
3	0,10	190	0,10	15	215	1,17	4,7
5	0,10	190	0,05	16	212	1,12	1,6
3	0,05	200	0,08	21	358	1,63	4,0
5	0,05	200	0,16	19	320	1,48	4,6
3	0,10	200	0,09	21	285	1,30	4,3
5	0,10	200	0,08	20	371	1,65	2,2
0 ^d	0	190	-	15	209	1,07	-
0 ^d	0	200	-	16	241	1,33	-
4 ^d	0,075	190	0,08	21	301	1,43	3,0
4 ^d	0,075	200	0,14	21	398	1,77	5,3
Fatorial A: fase P							
3	0,05	190	0,08	15	208	1,08	2,7
5	0,05	190	0,09	14	207	1,10	1,8
3	0,10	190	0,06	15	234	1,11	2,0
5	0,10	190	0,14	16	191	1,11	2,8
3	0,05	200	0,13	21	294	1,55	4,3
5	0,05	200	0,12	19	288	1,35	2,4
3	0,10	200	0,23	21	183	1,07	7,7
5	0,10	200	0,10	20	353	1,60	2,0
0 ^d	0	190	-	15	219	1,09	-
0 ^d	0	200	-	16	210	1,38	-
4 ^d	0,075	190	0,10	21	314	1,49	3,5
4 ^d	0,075	200	0,11	21	370	1,60	4,0

velocidade do rotor 40 rpm, tempo de residência 10 min

^a Mw 219 x 10³g/mol do material de partida

^b Mw/Mn 1,09 do material de partida

^c conversão = F(g%)*100/AM(g%)

^d experimentos complementares

Tabela 4.1.1.2: Resultados obtidos na funcionalização do SEBS 2 em câmara de mistura

AM (g%)	DCP (g%)	Temperatura (°C)	Funcionalidade (mol%)	Torque (Nm)	M _w ^a (x10 ³ g/mol)	Mw/Mn ^b	Conversão ^c (%)
Fatorial A							
3	0,05	190	0,09	13	45	1,33	4,7
5	0,05	190	0,11	13	45	1,28	3,4
3	0,10	190	0,13	13	73	1,08	6,3
5	0,10	190	0,14	14	79	1,08	4,2
3	0,05	200	0,12	11	77	1,11	6,0
5	0,05	200	0,13	11	74	1,07	4,0
3	0,10	200	0,17	11	71	1,06	8,7
5	0,10	200	0,15	11	68	1,07	4,4
0 ^d	0	190	-	11	46	1,29	-
0 ^d	0	200	-	13	88	1,18	-
4 ^d	0,075	190	0,38	13	83	1,12	14,3
4 ^d	0,075	200	0,19	11	85	1,14	7,0
Fatorial B							
2	0,10	200	0,10	11	102	1,21	7,5
3	0,10	200	0,17	11	71	1,06	8,7
2	0,15	200	0,16	10	95	1,23	11,5
3	0,15	200	0,13	10	90	1,57	6,3

velocidade do rotor 40 rpm, tempo de residência 10 min.

^a Mw 74 x 10³g/mol do material de partida

^b Mw/Mn 1,07 do material de partida

^c conversão = F(g%)*100/AM(g%)

^d experimentos complementares

Tabela 4.1.1.3: Resultados obtidos na funcionalização do SEBS 3 em câmara de mistura

AM (g%)	DCP (g%)	Temperatura (°C)	Funcionalidade (mol%)	Torque (Nm)	M _w ^a (x10 ⁻³ g/mol)	M _w /M _n ^b	Conversão ^c (%)
Fatorial A							
3	0,05	190	0,14	13	112	1,16	6,7
5	0,05	190	0,15	12	113	1,18	4,4
3	0,10	190	0,15	15	114	1,17	7,3
5	0,10	190	0,26	13	105	1,17	7,6
3	0,05	200	0,18	14	157	1,54	8,7
5	0,05	200	0,19	16	106	1,16	5,6
3	0,10	200	0,25	12	128	1,39	12,3
5	0,10	200	0,20	13	104	1,11	6,0
0 ^d	0	190	-	15	115	1,17	-
0 ^d	0	200	-	11	92	1,14	-
4 ^d	0,075	190	0,22	12	93	1,10	8,5
4 ^d	0,075	200	0,20	14	92	1,11	7,5
Fatorial B							
5	0,10	200	0,20	13	104	1,11	6,0
6	0,10	200	0,13	15	122	1,15	3,2
5	0,15	200	0,23	13	99	1,20	7,0
6	0,15	200	0,17	12	105	1,16	4,3

velocidade do rotor 40 rpm, tempo de residência 10 min.

^a Mw 93 x 10³ g/mol do material de partida

^b Mw/Mn 1,07 do material de partida

^c conversão = F(g%)*100/AM(g%)

^d experimentos complementares

As análises dos resultados das reações de funcionalização foram realizadas utilizando um planejamento fatorial tipo 2³ e os resultados se encontram na Tabela 4.1.1.4.

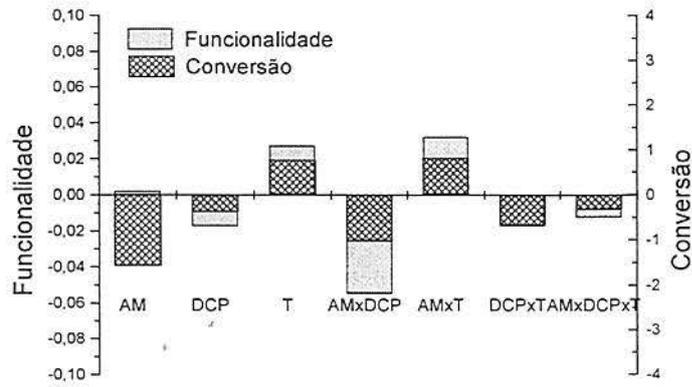
A concentração de AM apresentou efeito positivo na funcionalidade para o SEBS 1-E, SEBS 2 e SEBS 3 e efeito negativo na conversão para todos os polímeros estudados no fatorial A. O efeito significativo foi somente o negativo da concentração de AM na conversão dos polímeros SEBS 1-E, SEBS 2 e SEBS 3.

Tabela 4.1.1.4: Efeitos significantes e quase significantes nos resultados da reação de funcionalização - Fatorial A

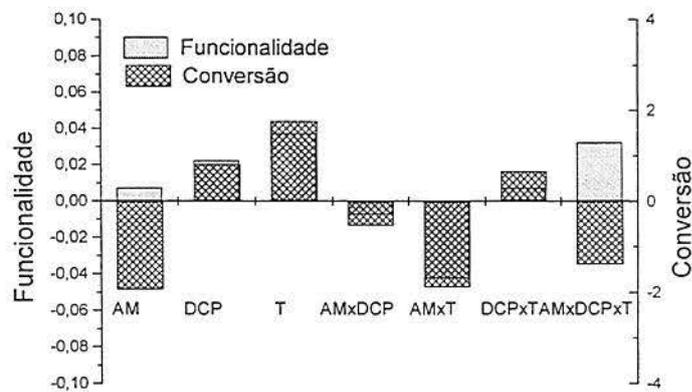
SEBS 1-E					
	Funcionalidade	Conversão	Torque	Mw	Mw/Mn
AM	-	-1,58	-	-	-
DCP	-	-	-	-	-
T	<i>0,04</i>	<i>0,78</i>	5,25	116,3	0,38
AM x DCP	<i>-0,045</i>	<i>-1,03</i>	-	34,3	<i>0,12</i>
AM x T	<i>0,4</i>	<i>0,83</i>	-	-	-
DCP x T	-	-	-	-	-
AM x DCP x T	-	-	-	<i>27,8</i>	<i>0,13</i>
SEBS 1-P					
AM	-	<i>-1,93</i>	-	-	-
DCP	-	-	-	-	-
T	0,053	<i>1,78</i>	5,25	69,5	0,29
AM x DCP	-	-	-	-	<i>0,18</i>
AM x T	-0,058	<i>-1,88</i>	-	<i>52</i>	-
DCP x T	-	-	-	-	-
AM x DCP x T	-0,047	<i>-1,38</i>	-	<i>54</i>	<i>0,19</i>
SEBS 2					
AM	-	-2,43	-	-	-
DCP	0,048	<i>1,38</i>	-	12,5	-0,13
T	0,038	<i>1,13</i>	-2,25	12	-0,11
AM x DCP	-	-	-	-	-
AM x T	-	-	-	-	-
DCP x T	-	-	-	-18,5	0,1
AM x DCP x T	-	-	-	-	-
SEBS 3					
AM	-	-2,85	-	<i>-20,75</i>	-0,16
DCP	<i>0,078</i>	1,95	-	-	-
T	-	1,65	-	<i>12,75</i>	0,13
AM x DCP	-	-	-	-	-
AM x T	<i>-0,058</i>	-1,85	<i>1,5</i>	<i>-16,75</i>	-0,17
DCP x T	-	-	-2	-	-
AM x DCP x T	<i>-0,058</i>	-1,45	-	-	-

Efeito significativo (negrito), quase significativo (itálico)

As Figuras 4.1.1.1 e 4.1.1.2 mostram o efeito dos fatores sobre a funcionalidade e a conversão para SEBS 1, SEBS 2 e SEBS 3. O aumento da funcionalidade com o aumento da concentração de AM pode ser explicado pela alta reatividade do monômero, que também pode reduzir a probabilidade de macrorradicais se combinarem antes da incorporação, dificultando a reação de extensão de cadeia [140]. O efeito negativo da concentração de AM na conversão está relacionado com a saturação do sistema em relação ao monômero, fazendo com que uma quantidade adicional deste não participe da reação.

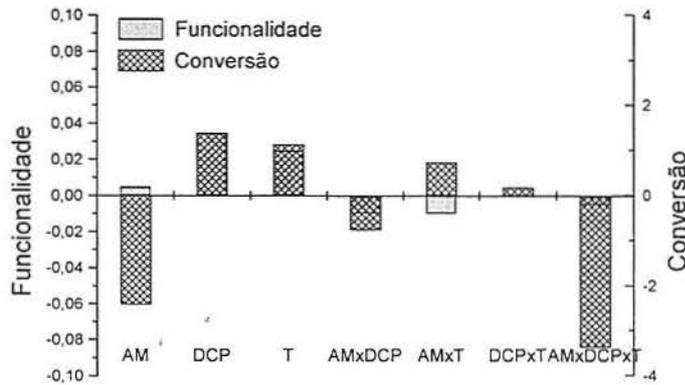


(a)

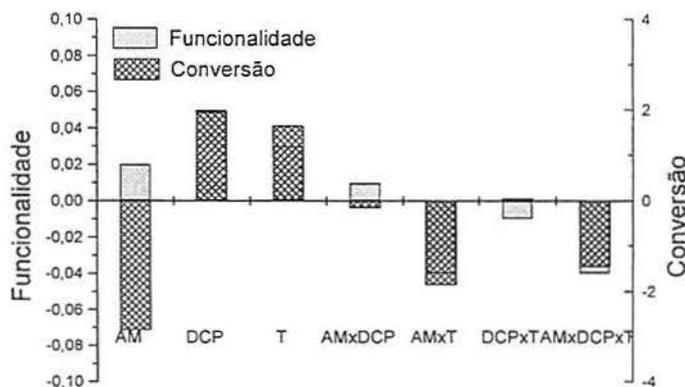


(b)

Figura 4.1.1.1: Efeitos sobre funcionalidade e conversão – fatorial A: (a) SEBS 1-E (b) SEBS 1-P.



(a)



(b)

Figura 4.1.1.2: Efeitos sobre funcionalidade e conversão - fatorial A: (a) SEBS 2 (b) SEBS 3.

O efeito da temperatura na funcionalidade e conversão foi positivo para os três SEBS estudados. Os resultados significativos foram na funcionalidade do SEBS 1-P e SEBS 2 e na conversão do SEBS 3 (Tabela 4.1.1.4). Estudos mostram que os radicais cumilox são hábeis para abstrair átomos de hidrogênio e esta tendência é maior em temperatura elevada [141]. Conseqüentemente o aumento da temperatura facilita a incorporação do AM por aumentar a concentração de radicais no meio reacional. A cisão homolítica da ligação C-H também é facilitada com o aumento da temperatura de 190°C para 200°C, aumentando a concentração de macrorradicais e fazendo com que a incorporação de AM se torne maior.

A concentração de DCP apresentou efeito negativo na funcionalidade e conversão para SEBS 1-E e efeito positivo para os outros SEBS. O resultado significativo da concentração de DCP foi observado na funcionalidade do SEBS 2 e na conversão do

SEBS 3 (Tabela 4.1.1.4). O efeito positivo da concentração de DCP pode estar relacionado ao aumento da concentração de radicais. Estudos sobre funcionalização de poliolefinas mostram que o aumento da concentração de radicais aumenta a velocidade de reações de transferência de cadeia, formando novos macrorradicais mesmo após a incorporação do AM, justificando o aumento da funcionalidade. Também tem sido demonstrado que as reações de transferência de cadeia ocorrem mais facilmente que as reações de terminação [141-143]. Por outro lado, a velocidade de terminação dos radicais é maior quando eles estão em concentrações elevadas, devido ao aumento da probabilidade de recombinação.

O decréscimo na eficiência do iniciador para o SEBS 1-E pode estar ocorrendo devido às reações de recombinação de macrorradicais, já que este polímero apresentou pequeno aumento no peso molecular [140]. Concentrações elevadas de iniciador podem levar a baixa eficiência e alta probabilidade de terminação envolvendo radicais primários os quais não produzem reticulação [144]. SEBS 1 apresentou aumento de peso molecular em relação ao material de partida e apesar deste aumento, os resultados da extração mostram que o material não reticulou. Sendo assim, é possível que radicais primários estejam participando, preferencialmente, da reação. A participação de radicais primários também pode explicar a baixa funcionalidade deste polímero, já que a incorporação do AM parece ser preferencial em carbonos terciários. Como no SEBS 1-E, houve maior aumento do Peso molecular do que no SEBS 1-P, é possível que na fase E, as reações de extensão de cadeia ocorram preferencialmente em detrimento da incorporação de AM, já que nesta fase o Peso molecular é ligeiramente mais baixo.

Como a concentração de AM não apresentou efeito na funcionalidade para o SEBS 2 e a concentração de DCP e a temperatura apresentaram um pequeno efeito positivo, foi desenvolvido um novo fatorial (Fatorial B), onde a temperatura foi utilizada no nível superior, a concentração de AM foi diminuída e a concentração de DCP foi aumentada. Os resultados apresentaram um efeito positivo e significativo da concentração de AM na funcionalidade e um efeito negativo na conversão (Tabela 4.1.1.5 e Figura 4.1.1.3 a).

Para o SEBS 3, um segundo fatorial foi desenvolvido (Fatorial B), onde a concentração de AM foi aumentada devido ao efeito positivo mais acentuado na funcionalidade e com um aumento também na concentração de DCP. Neste fatorial a concentração de AM apresentou efeito negativo na funcionalidade e conversão (Figura 4.1.1.3 b). Este efeito pode estar relacionado à estrutura do SEBS 3, que apresenta menor teor de carbonos terciários, implicando na saturação dos sítios radiculares da cadeia polimérica. A concentração de DCP apresentou efeito positivo na funcionalidade e conversão nos fatoriais B, sendo significativo na funcionalidade do SEBS 3.

Tabela 4.1.1.5: Efeitos significantes e quase significantes nos resultados da reação de funcionalização – SEBS 2 e SEBS 3 Fatorial B

SEBS 2 Fatorial B					
	Funcionalidade	Conversão	Torque	Mw	Mw/Mn
AM	0,035	-2	0	-18	0,095
DCP	<i>0,005</i>	0,8	1	6	0,27
AM x DCP	-0,075	-3,2	0	13	0,25
SEBS 3 Fatorial B					
	Funcionalidade	Conversão	Torque	Mw	Mw/Mn
AM	<i>-0,1</i>	-2,75	0,5	12	0
DCP	0,06	1,05	-1,5	-11	0,05
AM x DCP	<i>0,01</i>	<i>0,05</i>	-1,5	-6	-0,04

Efeito significativo (negrito), quasi-significant (itálico).

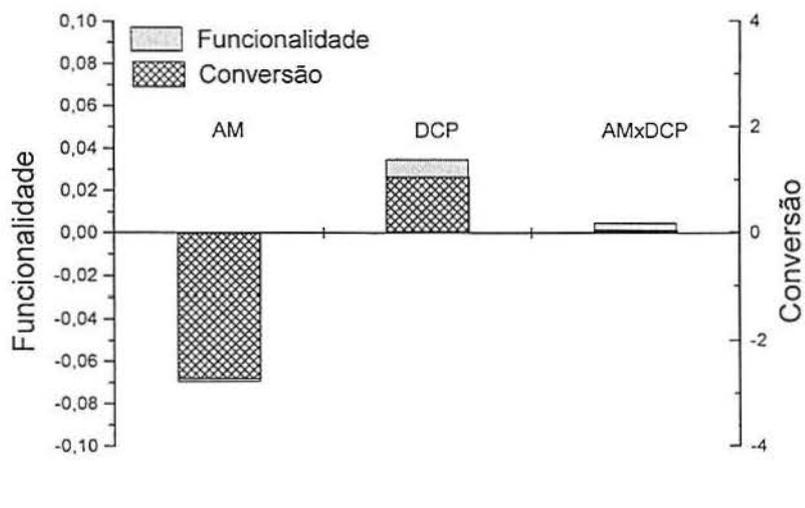
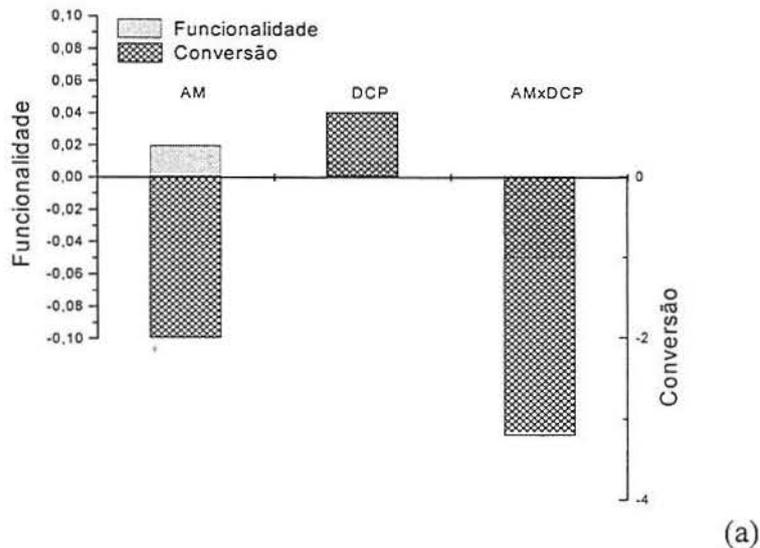
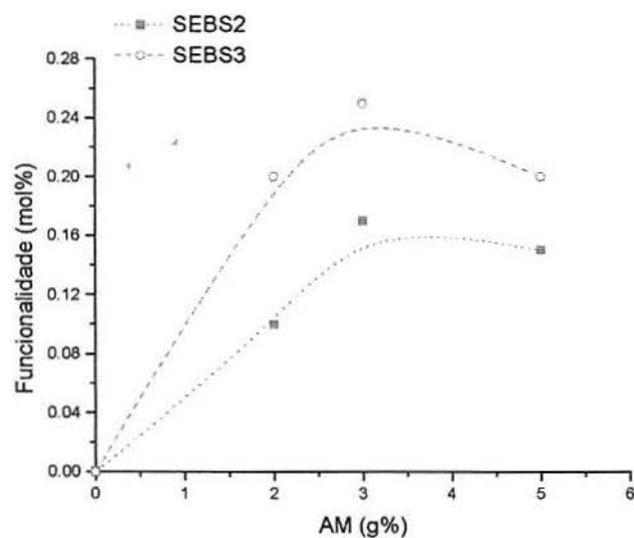


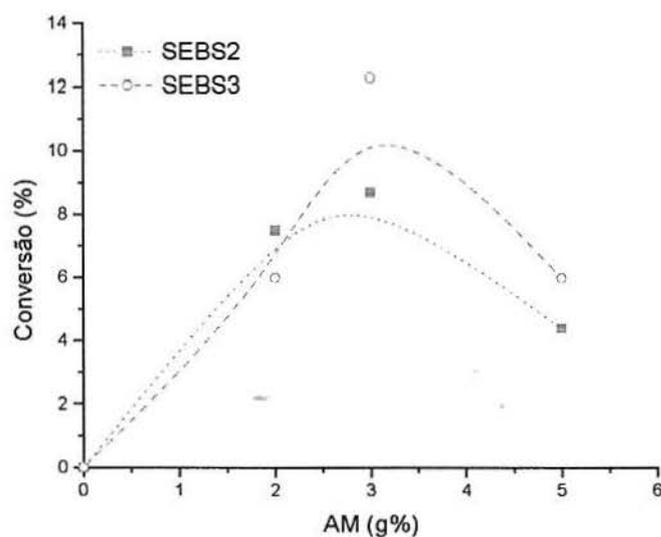
Figura 4.1.1.3: Efeitos sobre funcionalidade e conversão – fatorial B: (a) SEBS 2 (b) SEBS 3.

O efeito da concentração de AM nos fatoriais A e B para SEBS 2 e SEBS 3, mostrou que a funcionalidade tende a aumentar com o aumento da concentração de AM até um valor máximo, após este valor a funcionalidade tende a estabilizar (SEBS 2) ou diminuir (SEBS 3), como mostra a Figura 4.1.1.4a. Este comportamento pode ser um indicativo de que há uma saturação dos sítios radiculares da cadeia polimérica, limitando a incorporação do monômero. Na Figura 4.1.1.3b pode ser verificado que a conversão aumenta até um valor limite e que a partir de 3 g% de AM, o sistema torna-se saturado em relação ao AM. Sendo assim, uma quantidade adicional de AM não participa da reação de

funcionalização (nestas condições de reação), fazendo com que a conversão tenha valores mais baixos.



(a)



(b)

Figura 4.1.1.4: Influência da concentração de AM, para 0,1 g% DCP e 200°C: (a) funcionalidade e (b) conversão.

O mecanismo da reação de funcionalização do SEBS com AM é complexo [82]. Tem sido proposto que os radicais primários formados pela decomposição do peróxido extraem átomos de hidrogênio tanto das unidades alifáticas quanto das unidades

aromáticas do SEBS. Entretanto, em misturas de SEBS e LLDPE/PS, parece que somente os radicais alifáticos participam da reação de funcionalização [4].

O SEBS 1 apresentou funcionalidade inferior aos demais SEBS estudados e também o aumento do peso molecular em relação ao material de partida. Este comportamento sugere a participação dos carbonos secundários do SEBS 1 (42% em mol) na reação de extensão de cadeia em detrimento da funcionalização.

O SEBS 2 apresentou diminuição do peso molecular em relação ao material de partida, quando foi processado em temperatura inferior, entretanto na temperatura de reação superior, o peso molecular se manteve. Isto sugere o aumento do cisalhamento do polímero na temperatura inferior, pois nestas condições ele se encontra menos fluido do que na temperatura superior.

A estrutura do SEBS 3, com o maior teor de carbonos secundários (63 % em mol) entre os polímeros estudados, favorece a extensão de cadeia, o que é confirmado pelo aumento de seu Peso molecular em relação ao material de partida. Porém, as reações de extensão de cadeia são bimoleculares em relação ao macrorradical, enquanto que as reações de funcionalização, transferência de cadeia e cisão são de primeira ordem [4]. Sendo assim, a incorporação do AM pode estar ocorrendo preferencialmente em detrimento da reação de extensão de cadeia, justificando a maior funcionalidade do SEBS 3 em relação aos demais SEBS.

Foram construídos gráficos de superfície de resposta utilizando os resultados obtidos no fatorial A e os resultados dos experimentos complementares. Estes gráficos mostram o comportamento da funcionalidade em função da concentração de AM e da concentração de DCP (Figura 4.1.1.5). A Figura 4.1.1.5c mostra que existe uma relação ótima entre as concentrações de AM e de DCP, resultando em uma área de funcionalidade máxima para o SEBS 2. Para os demais polímeros (SEBS 1 e SEBS 3) esta relação também existe, porém não é tão acentuada (Figura 4.1.1.5 a, b, d).

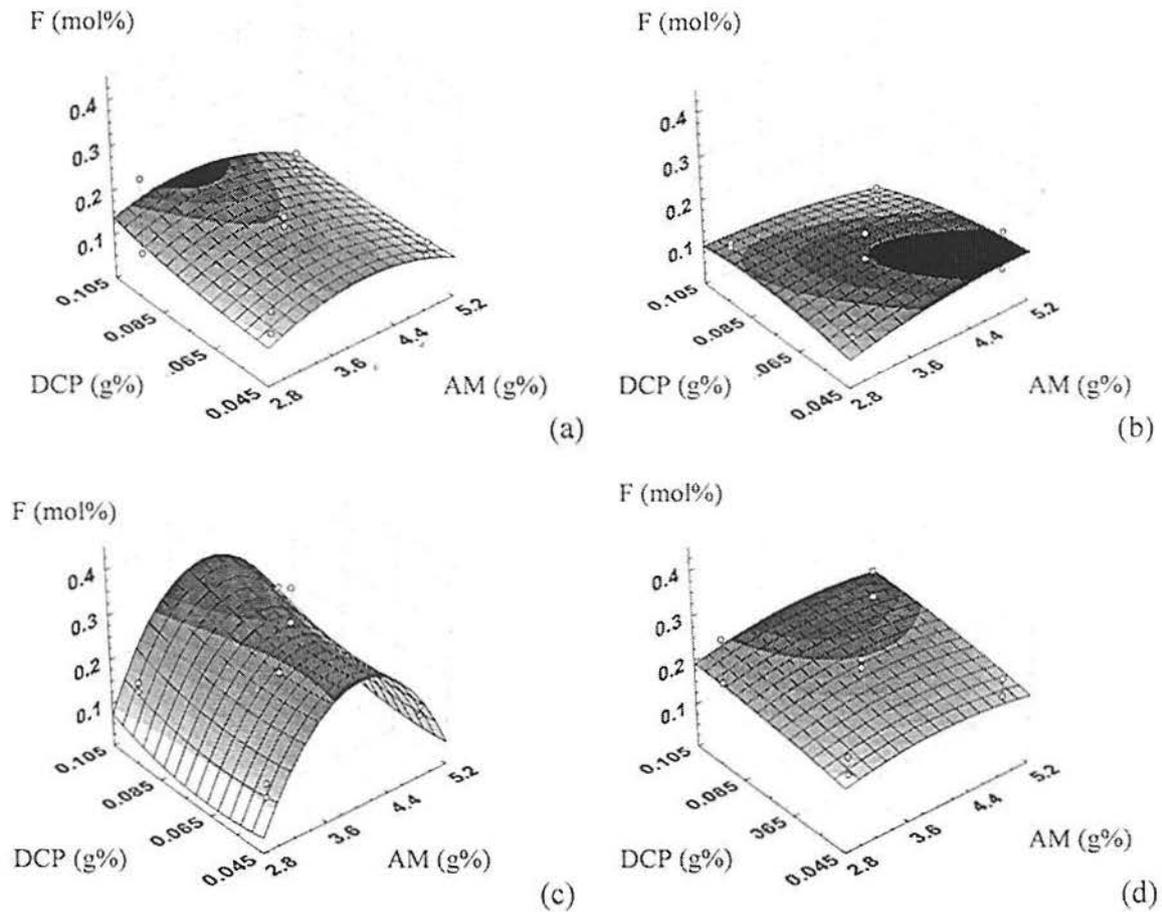


Figura 4.1.1.5: Gráficos de superfície de resposta da funcionalidade em função das concentrações de AM e DCP – fatorial A e reações complementares: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3.

O comportamento da conversão em função da concentração de AM e DCP também é mostrado em gráficos de superfície de resposta. Pode ser observado que existe uma região de conversão máxima para o SEBS 2 em concentrações intermediárias de AM e DCP (Figura 4.1.1.6 c) e para os demais polímeros este comportamento não é observado (Figura 4.1.1.6 a, b, d).

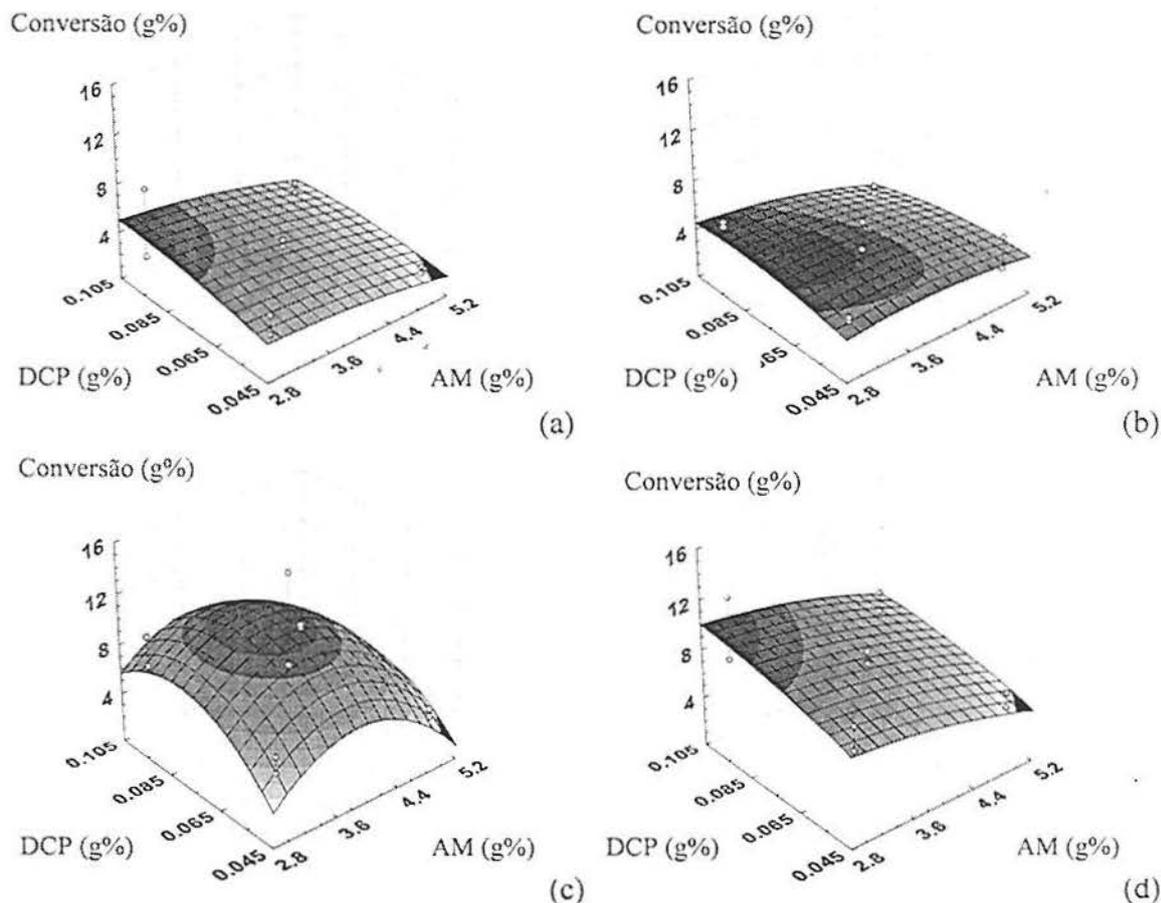


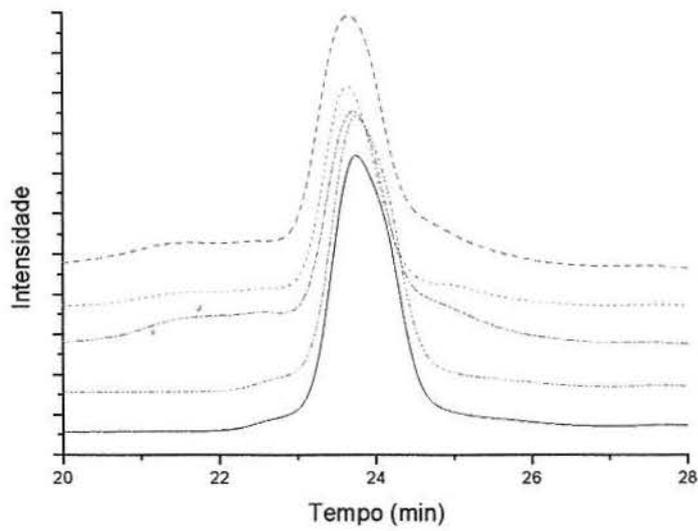
Figura 4.1.1.6: Gráficos de superfície de resposta da conversão em função das concentrações de AM e DCP - fatorial A e reações complementares: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3.

4.1.2 Peso molecular e polidispersão

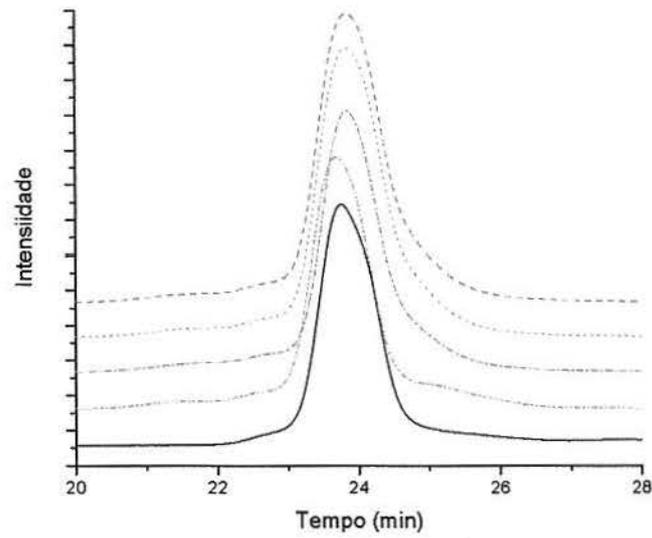
Os resultados de M_w , polidispersão e torque dos polímeros SEBS 1, SEBS 2 e SEBS 3 estão descritos nas Tabelas 4.1.1.1, 4.1.1.2 e 4.1.1.3, respectivamente.

SEBS 1 não apresentou variação no M_w quando foi processado a 190°C e a 200°C na ausência de AM e de DCP. As Figuras 4.1.2.1 e 4.1.2.2 mostram os cromatogramas de GPC do SEBS 1-E e SEBS 1-P, respectivamente, onde pode ser verificado o surgimento de um pico na região de menor tempo de retenção, que corresponde à região de alto peso molecular, com M_p que variou entre $800 \times 10^3 \text{ g/mol}$ e $1400 \times 10^3 \text{ g/mol}$, quando os experimentos foram realizados a 200°C , sendo que o M_p do pico principal, nas mesmas condições é de aproximadamente $200 \times 10^3 \text{ g/mol}$.

Estes picos surgem quando as concentrações utilizadas são: AM 3 g% e DCP 0,05 g% (SEBS 1-E); AM 5 g% e DCP 0,1 g% (SEBS 1-E e SEBS 1-P); AM 5 g% e DCP 0,05 g% (SEBS 1-E). Também no processamento a 200°C pode ser verificado o deslocamento dos picos principais para a região de alto peso molecular (menor tempo de retenção). Este comportamento sugere a ocorrência de reação de extensão de cadeia, que está relacionada com a participação de carbonos secundários da cadeia. A reação de extensão de cadeia ocorreu em detrimento da incorporação do AM, já que este copolímero apresentou baixa funcionalidade. Embora tenha ocorrido extensão de cadeia, não houve formação de reticulados, pois o polímero modificado se mostrou solúvel nos mesmos solventes e temperatura que o polímero de partida. No processamento a 190°C houve um leve deslocamento dos picos em direção a região de baixo peso molecular (maior tempo de retenção). Nesta temperatura o SEBS 1 apresentou um leve decréscimo do peso molecular.

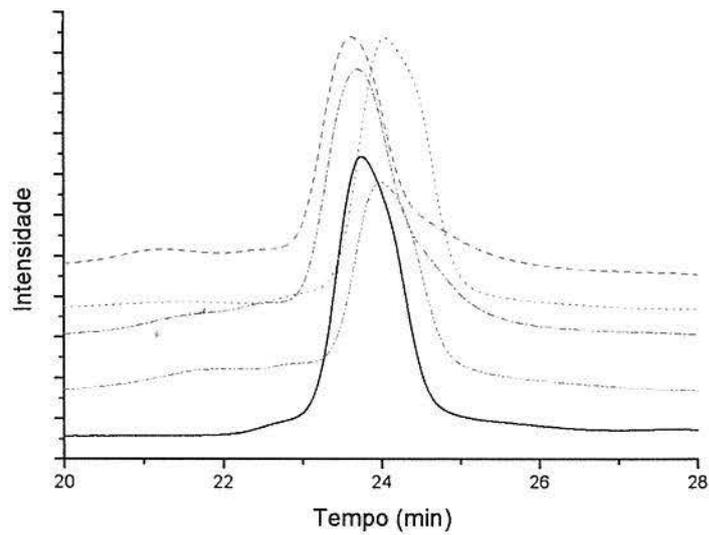


(a)

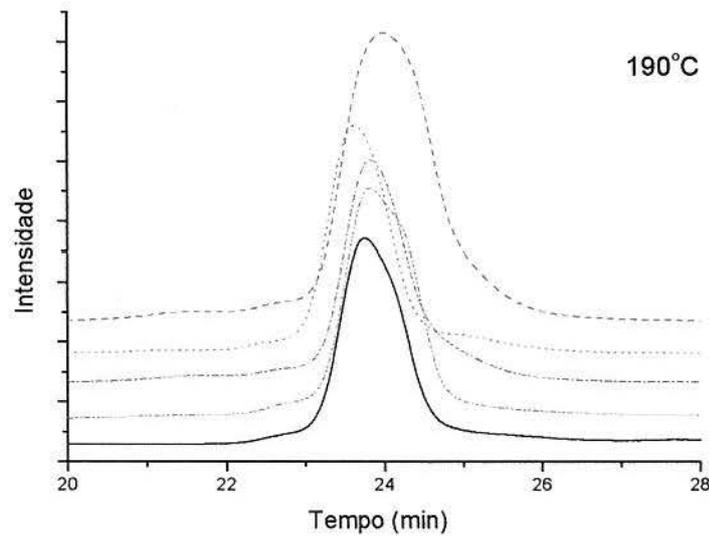


(b)

Figura 4.1.2.1: Cromatograma de GPC – fatorial A: (a) SEBS 1-E 200°C (b) SEBS 1-E 190°C; SEBS 1, - - - 3% AM 0,05% DCP, - · - · 5% AM 0,05% DCP, ····· 3% AM 0,1% DCP, - - - - 5% AM 0,1% DCP.



(a)

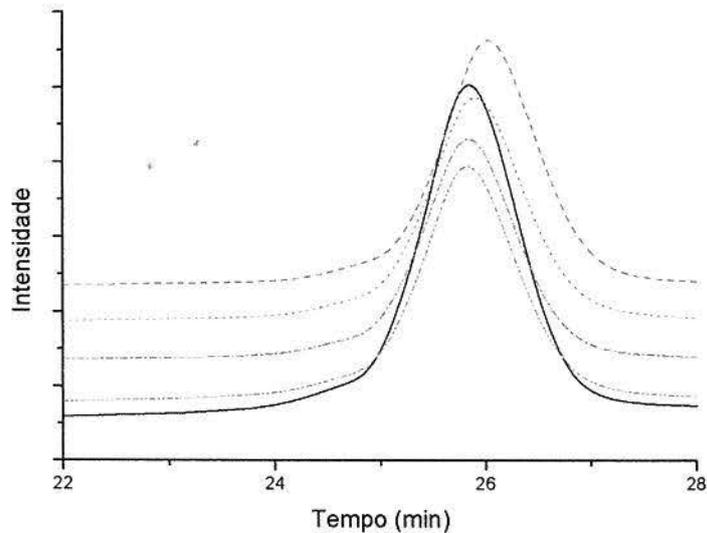


(b)

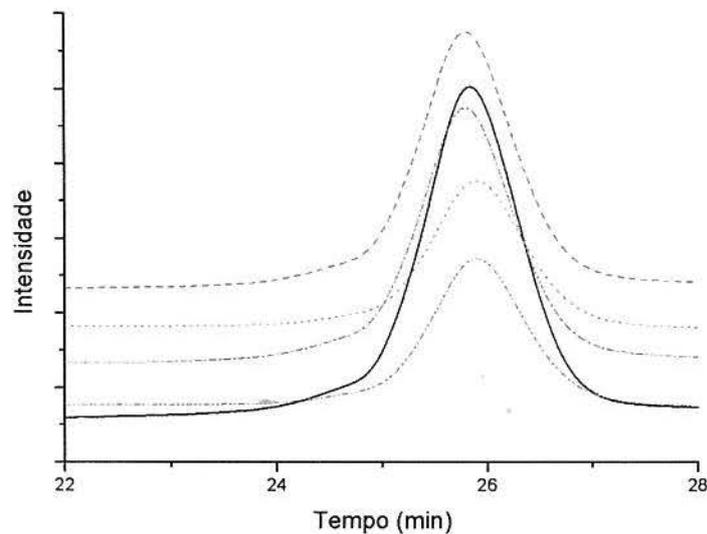
Figura 4.1.2.2: Cromatograma de GPC – fatorial A: (a) SEBS 1-P 200°C (b) SEBS 1-P 190°C; SEBS 1, 3% AM 0,05% DCP, 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, 5% AM 0,1% DCP.

Ao realizar os experimentos, sem AM e DCP, a 190°C o Mw do SEBS 2 diminuiu em relação ao material de partida, enquanto que a 200°C este se manteve, sugerindo o maior cisalhamento do polímero na temperatura inferior [143]. No cromatograma de GPC do SEBS 2 (Figura 4.1.2.3), observa-se que este polímero não apresentou variação nos picos com a reação de funcionalização. Os cromatogramas sugerem uma tendência de

deslocamento das curvas a 200°C para região de baixo peso molecular (menor tempo). Esse comportamento não é claro a 190 °C.



(a)

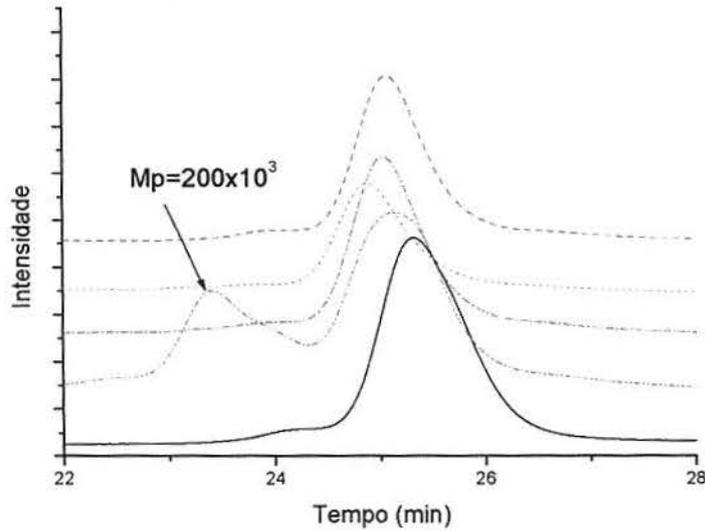


(b)

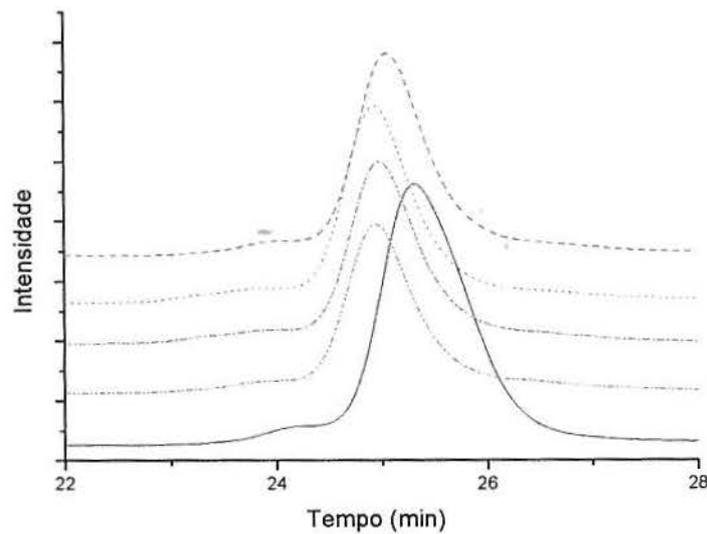
Figura 4.1.2.3: Cromatogramas de GPC - fatorial A: (a) SEBS 2 200°C (b) SEBS 2 190°C; _____ SEBS não modificado, 3% AM 0,05% DCP, - - - - 5% AM 0,05% DCP, - . - . - 3% AM 0,1% DCP, - - - - - 5% AM 0,1% DCP.

Após as reações de funcionalização, o SEBS 3 não apresentou variação de Mw no processamento a 200°C, sendo que a 190°C houve um ligeiro aumento do Mw, nos dois processamentos houve deslocamento dos picos para a região de alto peso molecular

(menor tempo) como pode ser observado nos cromatogramas de GPC (Figura 4.1.2.4). No SEBS 3 também pode ser verificado o surgimento de um pico em região de alto peso molecular, com M_p em torno de 200×10^3 g/mol, (M_p do pico principal 100×10^3 g/mol) quando as concentrações utilizadas são: AM 3 g% e DCP 0,05 g%; AM 5 g% e DCP 0,1 g%, tanto no processamento a 190°C como a 200°C .



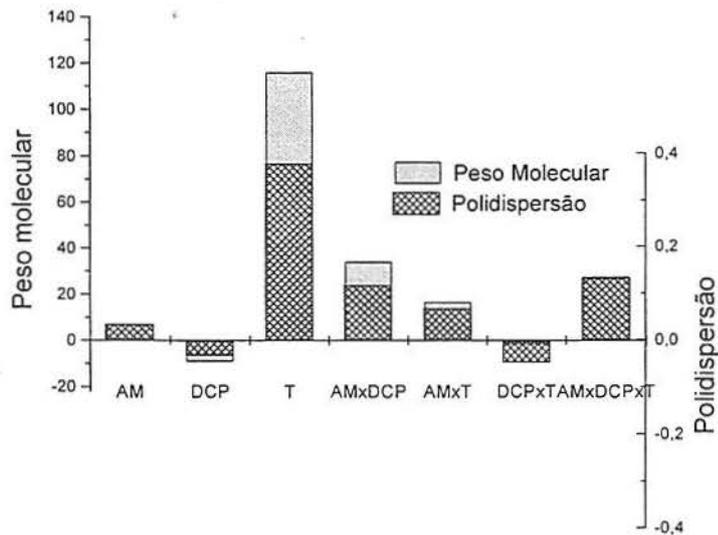
(a)



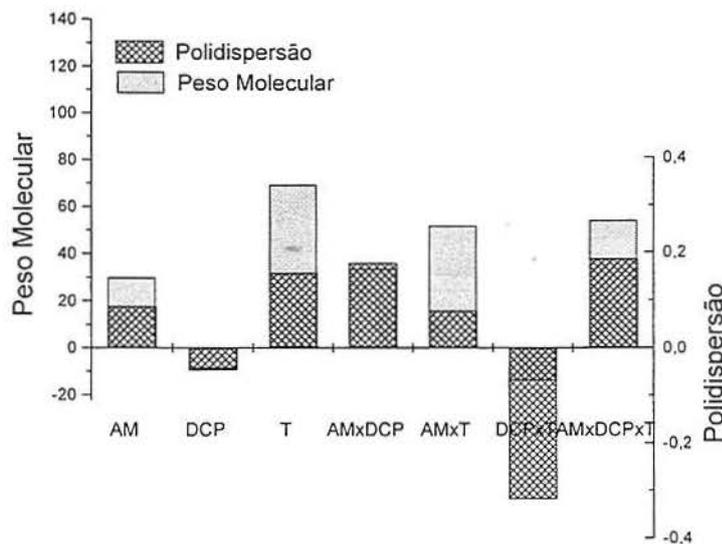
(b)

Figura 4.1.2.4: Cromatogramas de GPC - fatorial A: (a) SEBS 3 200°C (b) SEBS 3 190°C ; _____ SEBS não modificado, -.-.- 3% AM 0,05% DCP, -.-.- 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP.

A temperatura apresentou efeito positivo no Mw para os três polímeros estudados, como mostram as Figuras 4.1.2.5 e 4.1.2.6. No caso do SEBS 1 e do SEBS 3 o aumento da temperatura favorece a reação de extensão de cadeia, de acordo com o aumento do Mw destes polímeros durante a reação de funcionalização. Para o SEBS 2 o efeito positivo da temperatura indica que não houve variação do Mw durante o processamento do material.

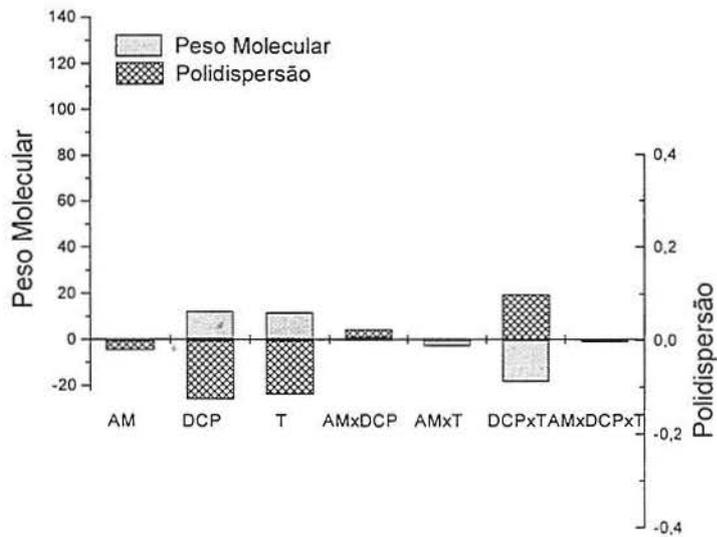


(a)

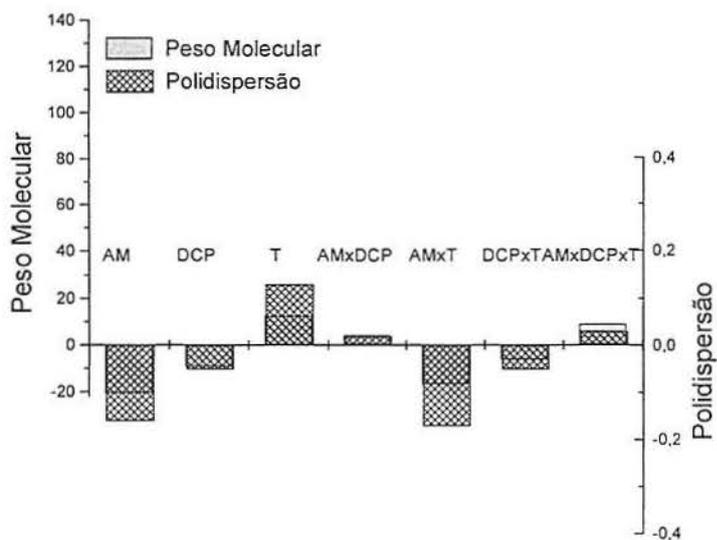


(b)

Figura 4.1.2.5: Efeitos dos fatores no peso molecular e polidispersão - fatorial A: (a) SEBS 1-E (b) SEBS 1-P.



(a)



(b)

Figura 4.1.2.6: Efeitos dos fatores no peso molecular e polidispersão - fatorial A: (a) SEBS 2 (b) SEBS 3.

A concentração de AM apresentou efeito positivo no Mw do SEBS 1-E e SEBS 1-P, efeito negativo no peso molecular do SEBS 3 e não apresentou efeito para o SEBS 2. No caso do SEBS 1, a extensão de cadeia foi preferencial em relação à incorporação do monômero, justificando o efeito positivo no Mw e a baixa funcionalidade. A presença do AM desfavorece a extensão de cadeia do SEBS 3, devido sua alta reatividade que faz com que a incorporação do AM na cadeia polimérica seja preferencial [145].

A concentração de DCP apresentou efeito negativo no Mw do SEBS 1-E, SEBS 1-P e SEBS 3 e efeito positivo e significativo no SEBS 2, como mostram a Tabela 4.1.1.4 e as Figuras 4.1.2.5 e 4.1.2.6. O efeito negativo da concentração de DCP no SEBS 3 pode ser explicado pela participação preferencial dos radicais livres poliméricos (formados pela abstração de hidrogênio pelo radical alcóxido) na reação de funcionalização em detrimento da extensão de cadeia, pois o aumento da concentração de DCP favoreceu a incorporação de AM para o SEBS 3. O efeito positivo do DCP no Mw do SEBS 2, está relacionado à manutenção deste peso molecular no copolímero.

A temperatura ocasionou um aumento da polidispersão do pico principal dos polímeros SEBS 1-E, SEBS 1-P e SEBS 3, definido como efeito positivo e diminuição da polidispersão do SEBS 2, considerado efeito negativo. Estes efeitos da temperatura na polidispersão estão descritos na Tabela 4.1.1.4 e Figuras 4.1.2.5 e 4.1.2.6. O efeito positivo está relacionado com o alargamento da polidispersão para o SEBS 1 e SEBS 3, pois há formação de uma fração de alto Mw. O efeito negativo no SEBS 2 significa que não houve aumento da polidispersão com o aumento da temperatura, pois não houve variação de Mw.

A concentração de AM apresentou efeito positivo pequeno na polidispersão do SEBS 1 e efeito negativo para o SEBS 2 e SEBS 3, sendo significativo apenas para o SEBS 3 (Tabela 4.1.1.4 e Figuras 4.1.2.5 e 4.1.2.6). Praticamente não houve variação na polidispersão do SEBS 2 e SEBS 3, como é mostrado pelo efeito negativo da concentração de AM nesta resposta. O efeito positivo no SEBS 1 indica a ocorrência de reação de extensão de cadeia, o que está de acordo com os resultados de aumento de Mw.

A concentração de DCP apresentou efeito negativo na polidispersão dos três polímeros estudados. Este efeito, no SEBS 2 mostra que não houve variação da polidispersão, pois não houve mudança no peso molecular. No caso do SEBS 1 e SEBS 3, o efeito negativo explica o menor alargamento da polidispersão quando DCP foi utilizado na concentração superior, pois nestas condições houve aumento de peso molecular.

Foram construídos gráficos de superfície de resposta para avaliar a modificação do peso molecular (Figura 4.1.2.7) em função das concentrações de AM e DCP, para os três SEBS estudados. O comportamento do Mw é o mesmo para o SEBS 1-P e SEBS 1-E (Figura 4.1.2.7 a, b), há uma região de máximo em concentração intermediária de DCP, para todas as concentrações de AM utilizadas. Isto sugere que existe uma relação entre as concentrações de AM e de DCP, onde as reações de extensão de cadeia são favorecidas. Para o SEBS 2 (Figura 4.1.2.7 c) o comportamento é o mesmo, porém em menor escala, enquanto que para o SEBS 3 (Figura 4.1.2.7 d), o comportamento é oposto, existe uma região de mínimo nestas mesmas condições, onde as reações de extensão de cadeia são dificultadas.

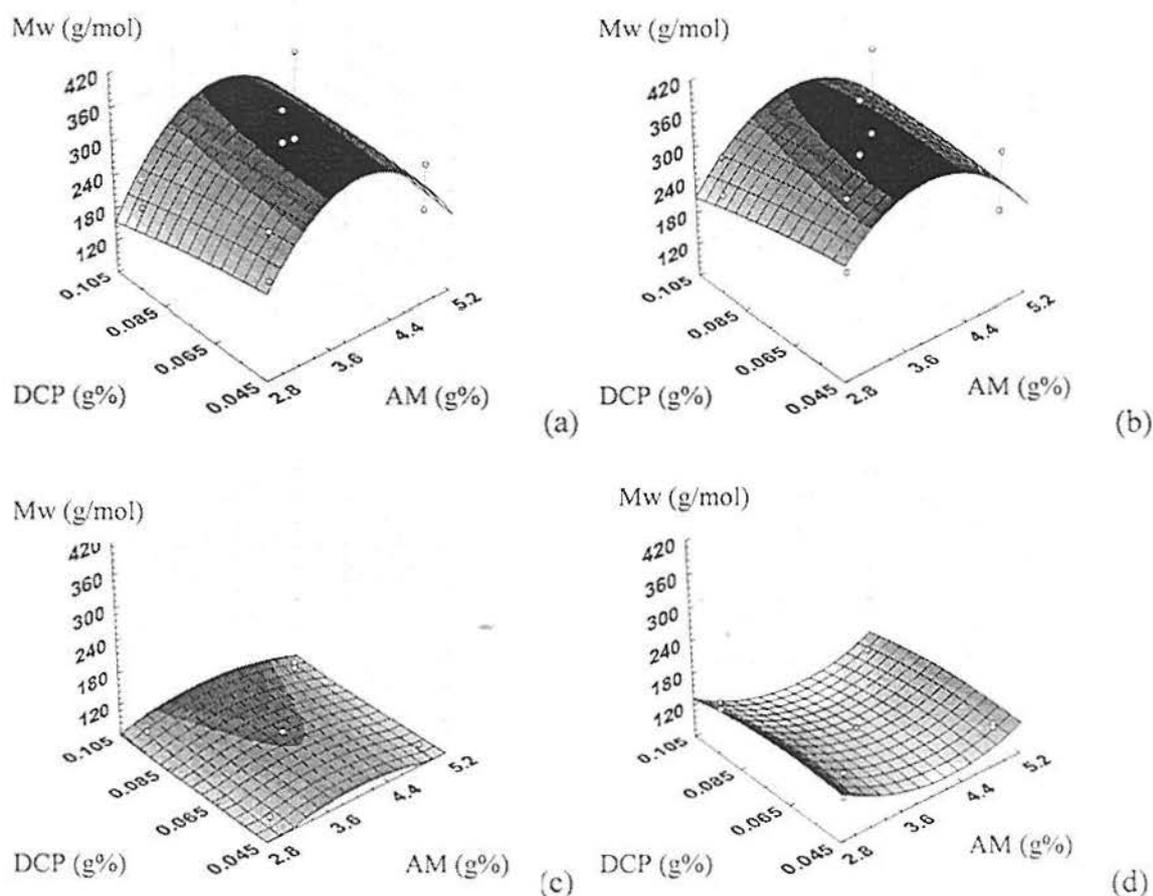


Figura 4.1.2.7: Gráficos de superfície de resposta do peso molecular (Mw) em função das concentrações de AM e DCP: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3.

Foram construídos gráficos de superfície para avaliar a polidispersão do pico principal (Figura 4.1.2.8) em função das concentrações de AM e DCP, para os três SEBS

estudados. O comportamento da polidispersão é o mesmo para o SEBS 1-P e SEBS 1-E (Figura 4.1.2.8a,b), há uma região de máximo em concentrações intermediárias de AM e DCP. Para o SEBS 2 (Figura 4.1.2.8c) a polidispersão não varia muito, enquanto que para o SEBS 3 (Figura 4.1.2.8d), existe uma região de polidispersão mínima também em concentrações intermediárias de AM e DCP.

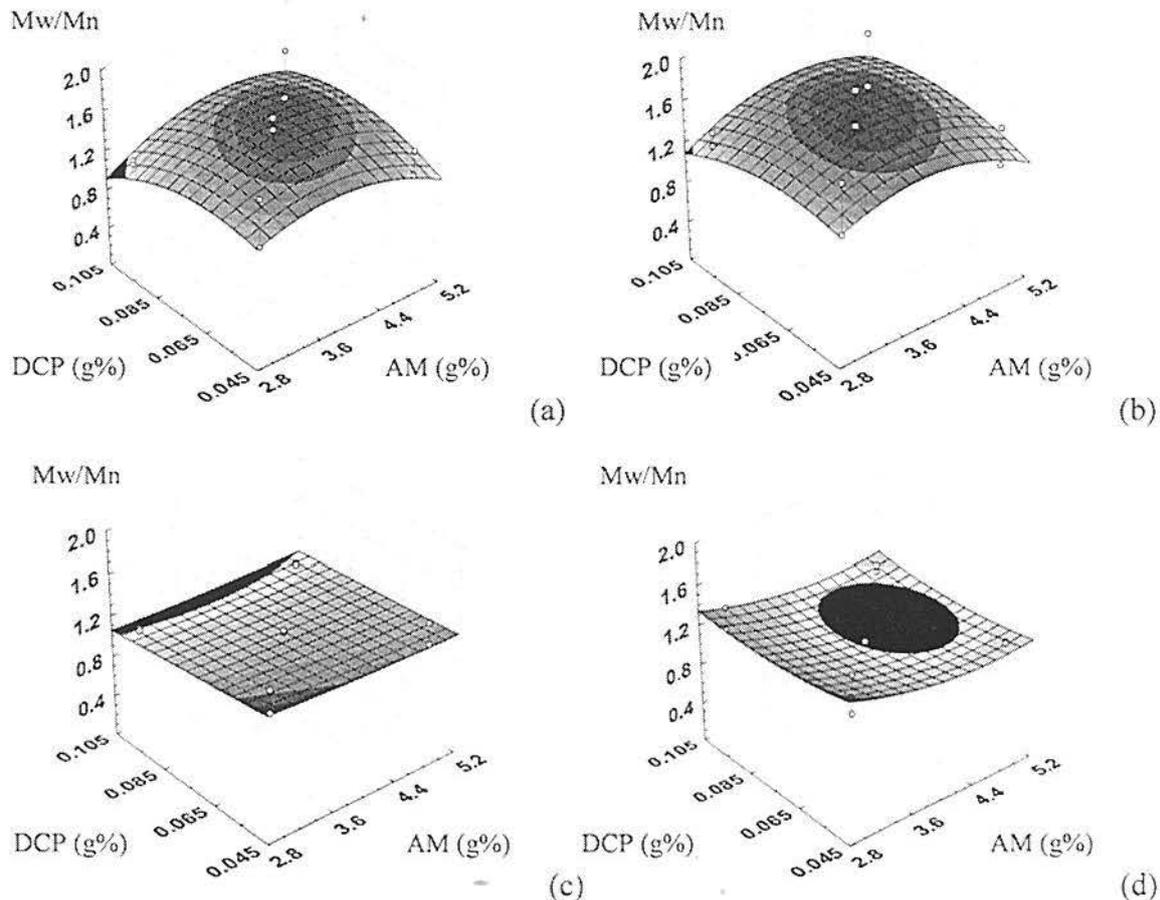


Figura 4.1.2.8: Gráficos de superfície de resposta da polidispersão em função das concentrações de AM e DCP: (a) SEBS 1-P (b) SEBS 1-E (c) SEBS 2 (d) SEBS 3.

4.1.3 Torque

Na temperatura de 190°C, SEBS 1 apresentou valores de torque inicial inferiores aos valores obtidos no processamento a 200°C (Figura 4.1.3.1). O SEBS 1 apresentou um leve aumento do torque em função do tempo de reação na temperatura de 200°C, como mostra a Figura 4.1.3.1. Neste gráfico pode ser observado que a 200°C a formação do

radical livre é rápida, levando à extensão de cadeia e a 190°C o processo demora em torno de 2 min para ocorrer e estabilizar o torque.

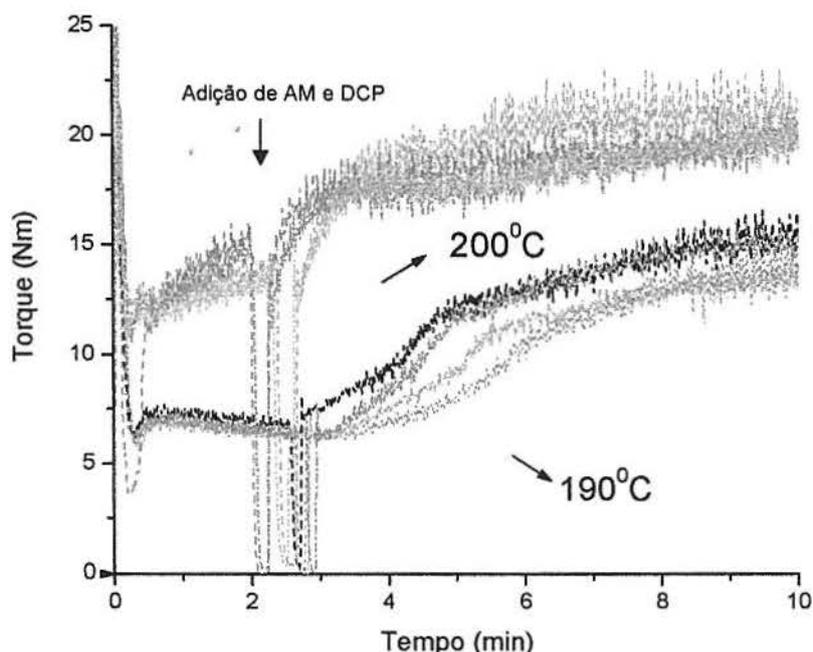
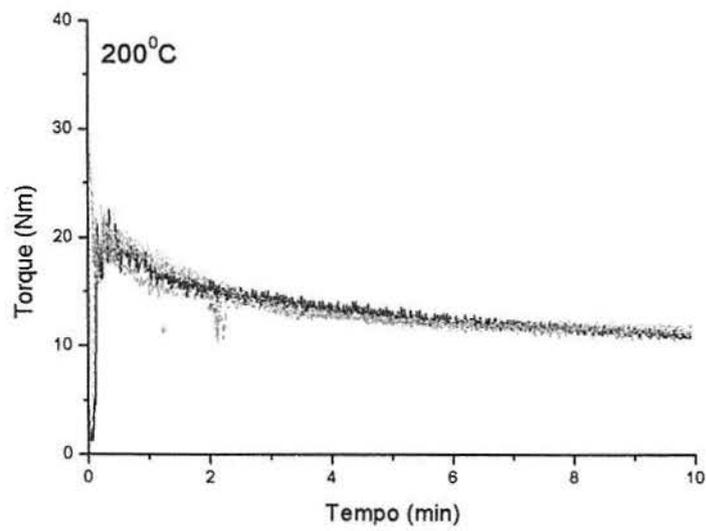
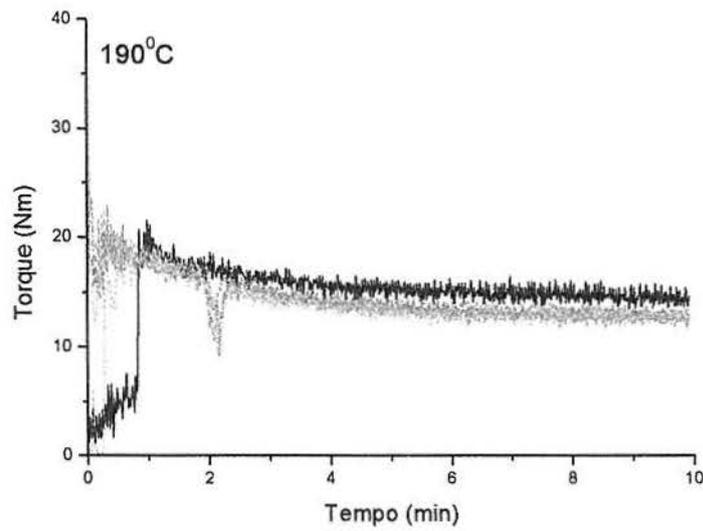


Figura 4.1.3.1: Curvas de torque – SEBS1 fatorial A (a) reação a 200°C (b) reação a 190°C: _____ SEBS1 não modificado, - - - - 3% AM 0,05% DCP, - - - - 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, - - - - 5% AM 0,1% DCP.

SEBS 2 apresentou valores de torque inicial superiores ao SEBS 3. Este comportamento pode ser explicado pela estrutura do SEBS 2 com maior quantidade de ramificações que torna o material menos fluido (Figura 4.1.3.2). O SEBS 2 praticamente não apresentou variação de torque durante o processamento e também pode ser verificado que o torque não se alterou com a temperatura de reação, este comportamento é coerente com a manutenção do M_w durante a funcionalização. A Figura 4.1.3.3. mostra que o SEBS 3 apresentou maior valor de torque que os demais polímeros, e que estes valores aumentam com o tempo de reação e com a variação de temperatura, conforme o que foi observado nos resultados de M_w para este polímero, indicando a extensão de cadeia.

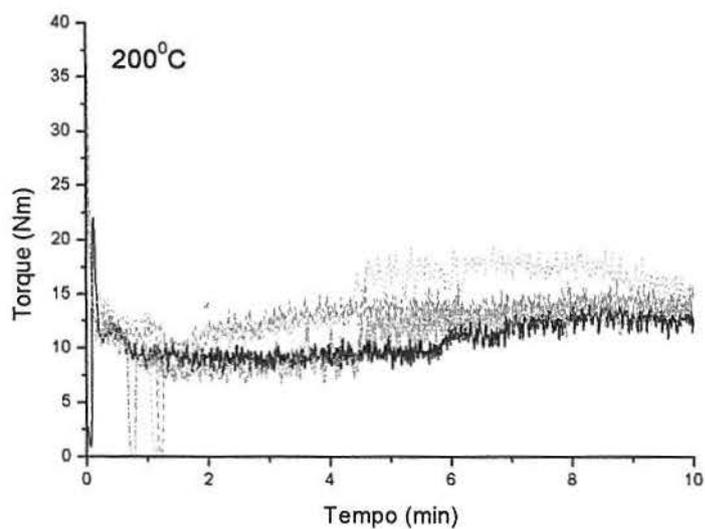


(a)

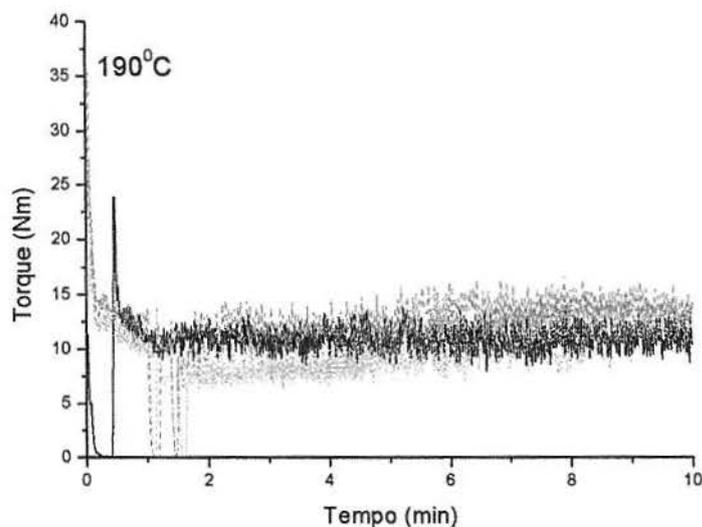


(b)

Figura 4.1.3.2: Curvas de torque - fatorial A: (a) SEBS 2 200°C, (b) SEBS 2 190°C; _____ SEBS2 não modificado, -.-.-.- 3% AM 0,05% DCP, -.-.-.- 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP.



(a)

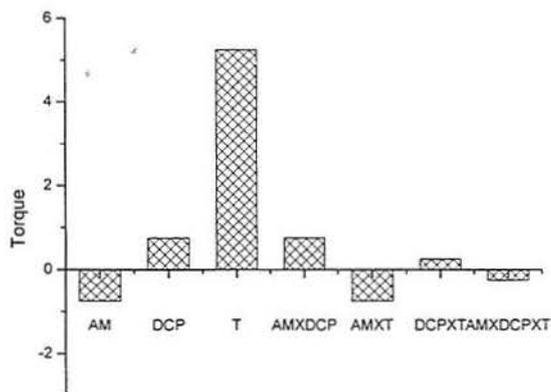


(b)

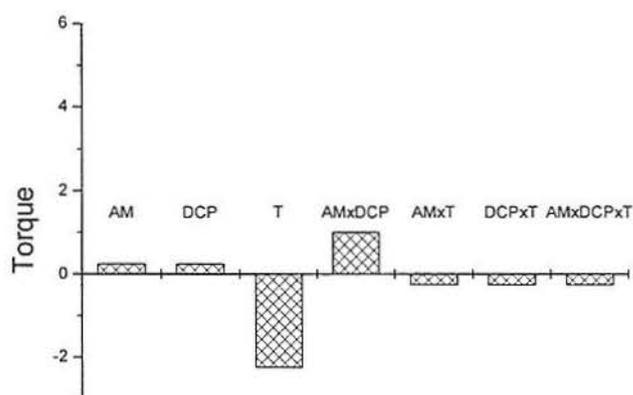
Figura 4.1.3.3: Curvas de torque - fatorial A: (a) SEBS 3 200°C, (b) SEBS 3 190°C; _____ SEBS3 não modificado, - - - - 3% AM 0,05% DCP, - - - - 5% AM 0,05% DCP, 3% AM 0,1% DCP, ----- 5% AM 0,1% DCP.

As Figuras 4.1.3.1 e 4.1.3.4 mostram que houve aumento do torque com o aumento da temperatura de reação de 190°C a 200°C para SEBS 1e SEBS 3, no fatorial A. A Figura 4.1.3.2 mostra que neste mesmo fatorial o SEBS 2 não apresentou variação no torque com a elevação da temperatura de reação.

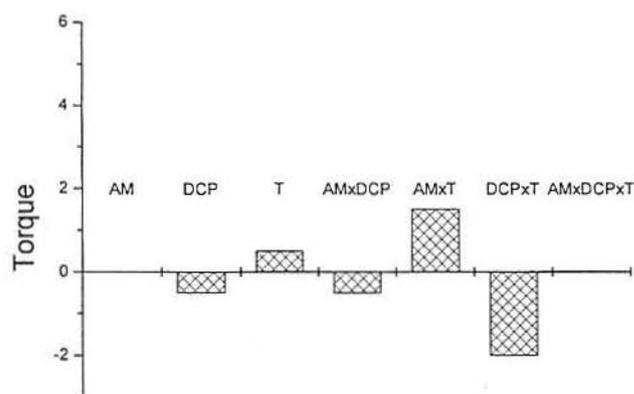
A concentração de DCP apresentou efeito positivo no torque para o SEBS 1 e SEBS 2 e efeito negativo para o SEBS 3. No caso do SEBS 3, este efeito significa que os radicais livres participam, preferencialmente, da reação de funcionalização, em detrimento da reação de extensão de cadeia. Para o SEBS 2, o efeito da concentração de DCP indica a manutenção do peso molecular.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.1.3.4: Efeito dos fatores sobre o torque – fatorial A: (a) SEBS 1 (b) SEBS 2 (c) SEBS 3.

Também foram construídos gráficos de superfície para verificar a variação do torque dos polímeros em função das concentrações de AM e DCP, como mostra a Figura 4.1.3.5. Pode ser observado que o SEBS 1 apresenta uma região de torque máximo em concentrações intermediárias de AM e DCP. SEBS 2 praticamente não apresenta variação no torque ao variar as concentrações de AM e DCP. Para o SEBS 3 existe uma região de torque mínimo em concentrações intermediárias de DCP, para todas as concentrações de AM utilizadas.

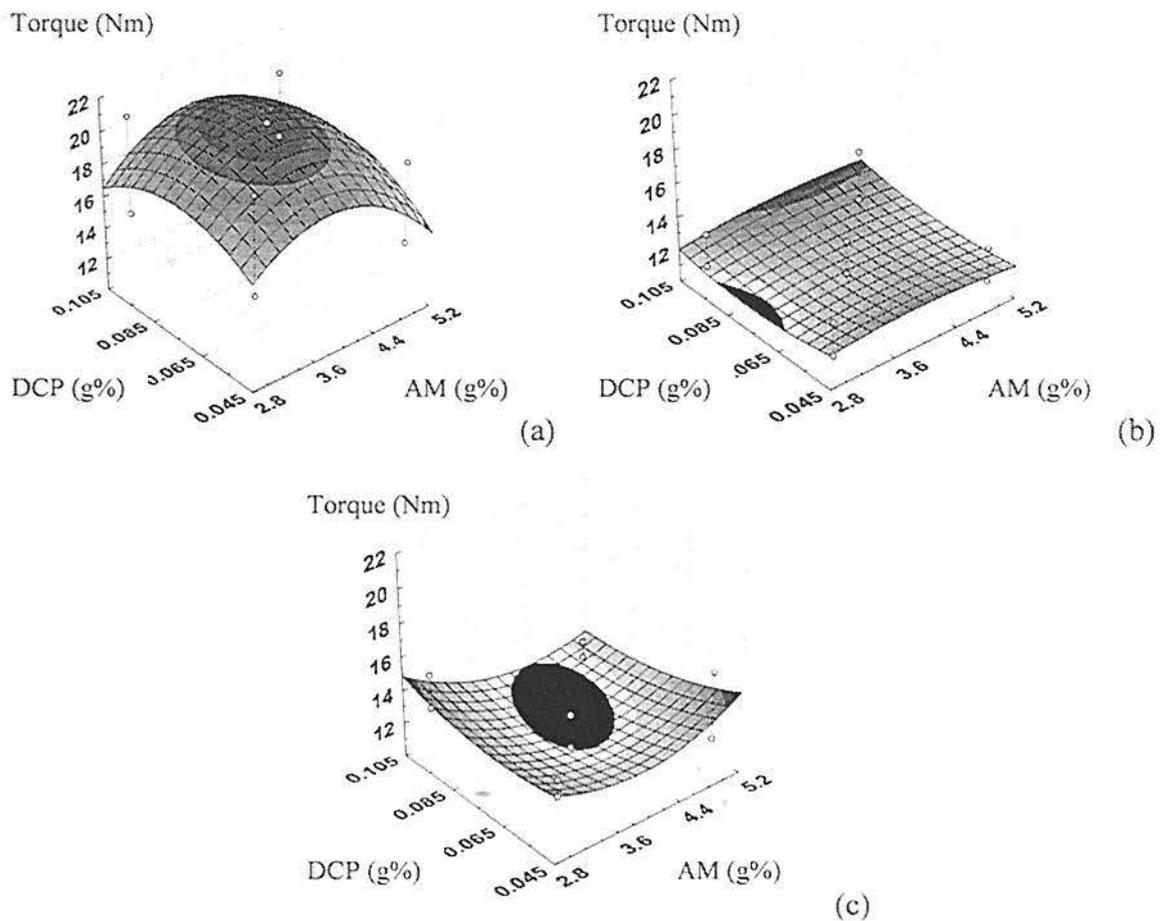


Figura 4.1.3.5: Gráficos de superfície de resposta do torque em função das concentrações de AM e DCP: (a) SEBS 1 (b) SEBS 2 (c) SEBS 3.

4.2 Funcionalização do SBS em câmara de mistura

As reações de funcionalização do SBS 1 também foram realizadas com base em um planejamento experimental tipo fatorial. As variáveis foram concentração de AM e de DCP, cada uma em dois níveis, formando um fatorial 2^2 com quatro experimentos. O SBS 1 apresenta em sua estrutura 20%mol de estireno, 20%mol de butadieno adição 1,2 e 60%mol de butadieno adição 1,4, com peso molecular 119×10^{-3} g/mol e índice de fluidez 0,2 g/10min. Os dois primeiros conjuntos de experimentos foram realizados a 160°C (fatoriais A e B) e os demais foram realizados a 170°C (fatoriais C e D e reações complementares). Os resultados de funcionalidade, conversão e torque de todos os experimentos são mostrados na Tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1: Resultados da funcionalização do SBS 1 em câmara de mistura

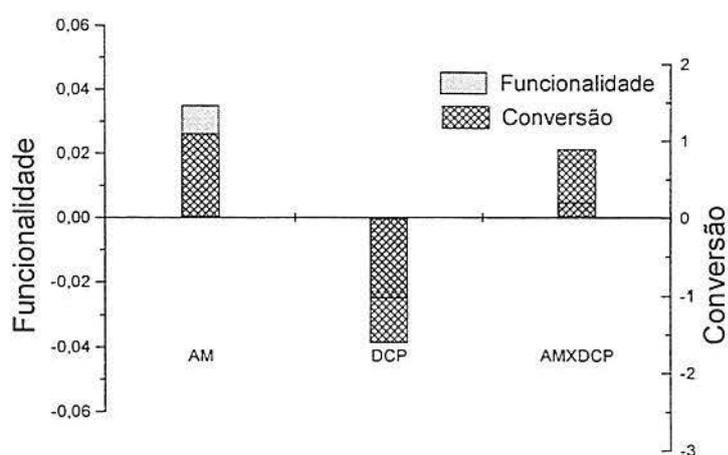
AM (g%)	DCP (g%)	Torque (Nm)	Funcionalidade (mol%)	Conversão ^a (%)
Fatorial A – T160°C				
0	0	-	-	-
2	0,05	8	0,03	2,5
3	0,05	10	0,06	2,7
2	0,10	10	0,00	0,0
3	0,10	9	0,04	2,0
Fatorial B – T160°C				
4	0,05	10	0,04	1,5
5	0,05	9	0,05	1,4
4	0,10	10	0,03	1,3
5	0,10	9	0,06	1,6
Fatorial C – T170°C				
0	0	-	-	-
2	0,05	10	0,07	5,5
3	0,05	11	0,07	3,3
2	0,10	12	0,07	5,0
3	0,10	11	0,06	2,7
Fatorial D – T170°C				
4	0,05	12	0,14	5,5
5	0,05	14	0,07	2,2
4	0,10	12	0,07	2,5
5	0,10	14	0,08	2,6
Experimentos complementares – T170°C				
0	0,100	-	-	-
3	0	-	0,05	2,3
4	0,075	15	0,02	0,9
5	0,075	14	0,07	2,2
6	0,050	12	0,04	1,0
6	0,075	13	0,11	2,8

velocidade do rotor 40 rpm, tempo de residência 10 min

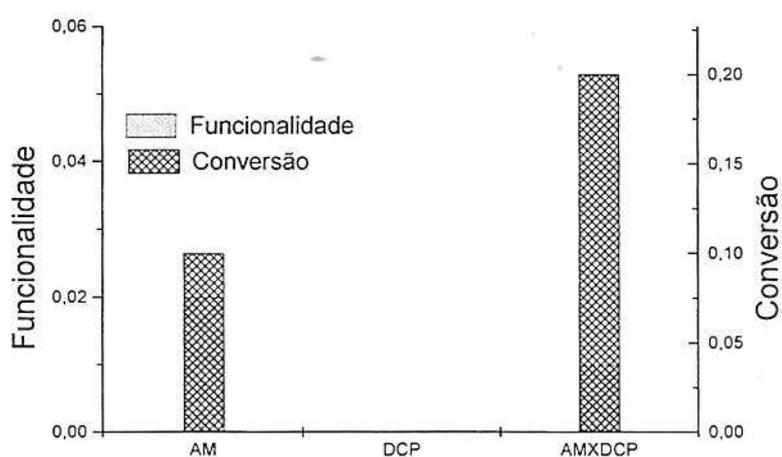
^a conversão = $F(g\%) \cdot 100 / AM(g\%)$

4.2.1 Funcionalidade e conversão

Os efeitos das variáveis estudadas na funcionalidade e conversão são mostrados na Figura 4.2.1.1a. No fatorial A, a concentração de AM apresentou efeito positivo na funcionalidade e conversão devido à sua alta reatividade, favorecendo a incorporação do monômero no polímero. O aumento na concentração de DCP diminuiu a funcionalidade e a conversão, provavelmente por ocorrência de reações laterais [140], pois este aumento na concentração de DCP colaborou para o aumento do torque nestas condições, como será discutido no item 4.4.2. O efeito de interação entre AM e DCP foi positivo para ambas as respostas, devido ao aumento da concentração de radicais.



(a)



(b)

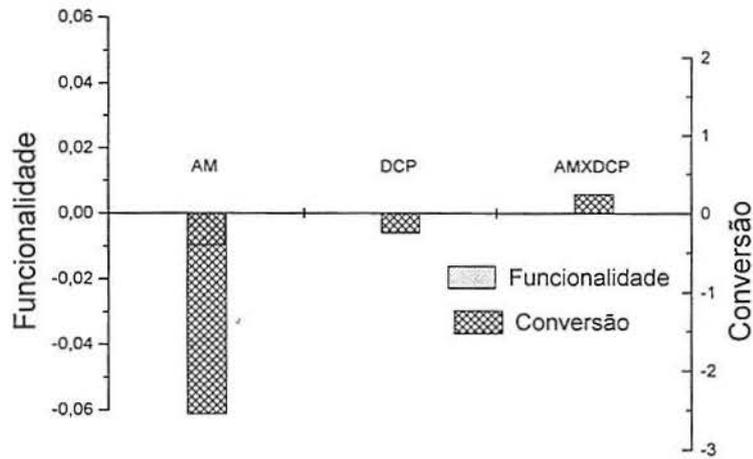
Figura 4.2.1.1: Efeitos dos fatores na funcionalidade e conversão: (a) fatorial A (b) fatorial B.

Portal [66] fez um estudo preliminar da funcionalização do SBS com AM e verificou que o aumento da concentração de AM apresentou efeito positivo na funcionalidade e também foi observado reticulação do material quando o AM foi utilizado em nível superior (5%). Entretanto em seu trabalho não foi estudada a influência da temperatura na reação de funcionalização.

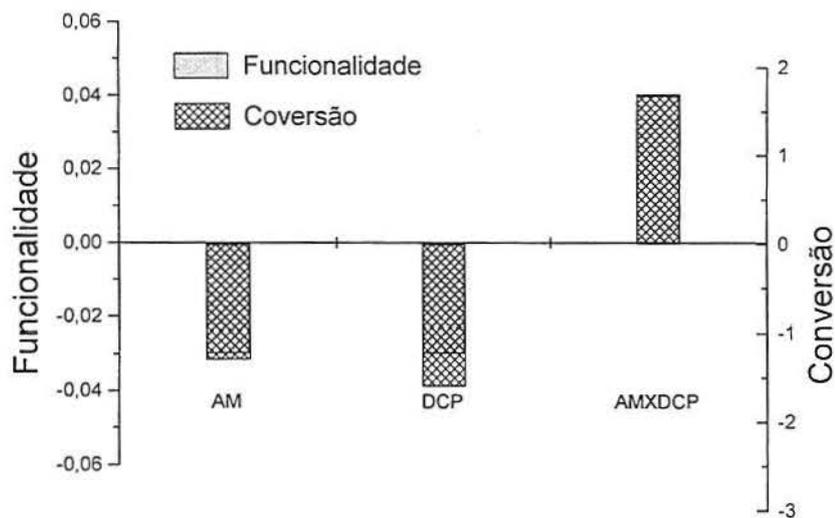
A partir do efeito positivo da concentração de AM na funcionalidade do SBS 1, foi desenvolvido um novo fatorial (fatorial B), onde a concentração de AM foi aumentada e as outras variáveis foram mantidas. Os resultados do fatorial B estão na Tabela 4.2.1 e os efeitos dos fatores são mostrados na Figura 4.2.1.1b.

Neste novo fatorial a concentração de AM apresentou efeito positivo na funcionalidade e conversão, porém não houve aumento significativo dos valores de funcionalidade em relação aos obtidos no fatorial A. Na temperatura de 160°C a concentração de radicais formados pela decomposição do iniciador, não foi suficiente para promover uma incorporação de AM satisfatória.

Novos experimentos foram realizados a 170°C (fatoriais C e D), cujas concentrações de AM e DCP foram mantidas como nos fatoriais A e B e os resultados são mostrados na Tabela 4.2.1. Os efeitos das variáveis dos fatoriais C e D foram calculados e podem ser observados na Figura 4.2.1.2.



(a)



(b)

Figura 4.2.1.2: Efeitos dos fatores na funcionalidade e conversão: (a) fatorial C (b) fatorial D.

Quando os experimentos foram realizadas a 170°C , a funcionalidade aumentou comparado com os fatoriais A e B. A 170°C , a meia-vida do DCP é menor favorecendo a formação de radicais e a tendência dos radicais livres para abstrair átomos de hidrogênio é maior em temperatura elevada [141]. Entretanto as concentrações de AM e DCP apresentaram efeito negativo na conversão e pouco efeito na funcionalidade (fatorial C, Figura 4.2.1.2a).

No fatorial D, as concentrações de AM e DCP apresentaram efeito negativo na funcionalidade e conversão. Entretanto o efeito de interação entre AM e DCP foi positivo para estas duas respostas.

A partir dos resultados obtidos no fatorial D, foram realizados experimentos complementares a fim de encontrar as melhores condições de processamento. Nestes experimentos foram utilizadas concentrações intermediárias de DCP (0,075 g%), pois DCP em nível alto apresentou efeito negativo na funcionalidade e conversão. Apesar da concentração de AM ter apresentado efeito negativo na funcionalidade, seu efeito de interação com DCP foi positivo, portanto os níveis de AM foram mantidos e um experimento com nível superior (6,0 g%) foi realizado. Os resultados dos experimentos complementares estão descritos na Tabela 4.2.1. Quando os experimentos foram realizados sem DCP na presença de 3 g% de AM, foi possível incorporar 0,11 g% de AM com baixo aumento do torque. Alguns autores sugerem que a incorporação do AM na cadeia polimérica ocorra através de reações ene, que é uma reação de adição de um enófilo a uma olefina com hidrogênio alílico. Esta reação é puramente térmica, não necessita de iniciador e pode ser realizada em solução ou em massa [65]. Entretanto, as reações ene necessitam de condições severas de processamento, como altíssima concentração de AM, polímero com muito baixo peso molecular, alta temperatura e alta pressão e longo tempo de reação [146,147]. Sendo assim, é possível que a incorporação do AM no SBS tenha ocorrido devido à formação de macrorradicais por cisalhamento e não por reações ene. A presença de DCP sozinho não provocou aumento significativo do torque.

Com os resultados obtidos a 170°C e dos experimentos complementares foram construídos gráficos de superfície de resposta a fim de melhor visualizar a tendência dos resultados. A Figura 4.2.1.4 sugere uma razão ideal entre as concentrações de AM e DCP, para atingir um alto nível de funcionalidade. A funcionalidade aumentou com o aumento simultâneo das concentrações de AM e DCP. O gráfico de superfície (Figura 4.2.1.4b) mostra as mudanças na conversão com as concentrações de AM e DCP e a conversão máxima é obtida com baixo nível de AM e o nível de DCP varia de baixo a intermediário.

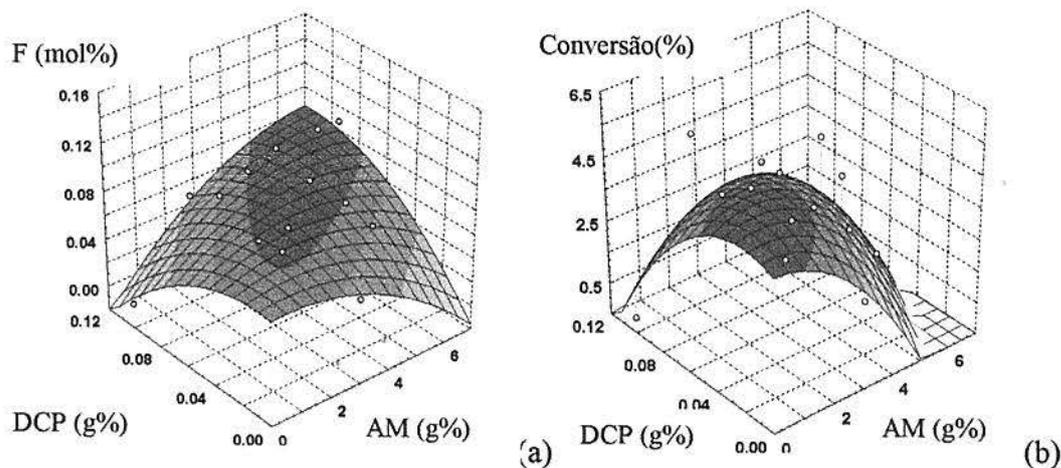


Figura 4.2.1.3: Gráficos de superfície de resposta em função das concentrações de AM e DCP: (a) funcionalidade (b) conversão.

4.2.1.1 Influência da concentração de AM na reação de funcionalização do SBS 1

Utilizando os resultados dos fatoriais e dos experimentos complementares, foram construídos gráficos que mostram a variação da funcionalidade no SBS 1 em função da concentração de AM para 0,05g% de DCP a 170°C (Figura 4.2.1.3). Pode ser observado que a funcionalidade aumenta com a concentração de AM até um valor limite, a partir do qual o sistema torna-se saturado em relação ao AM, fazendo com que a funcionalidade apresente valores mais baixos.

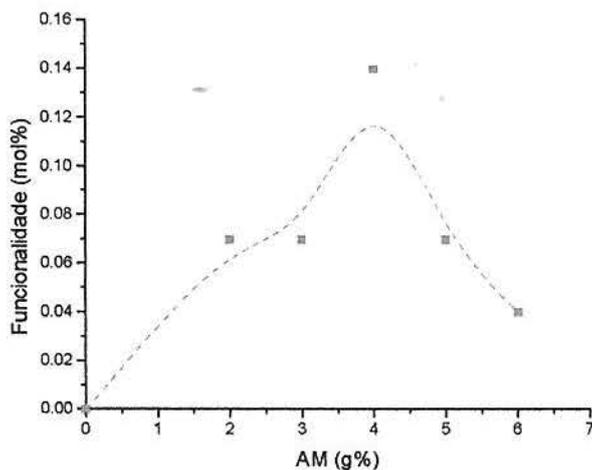
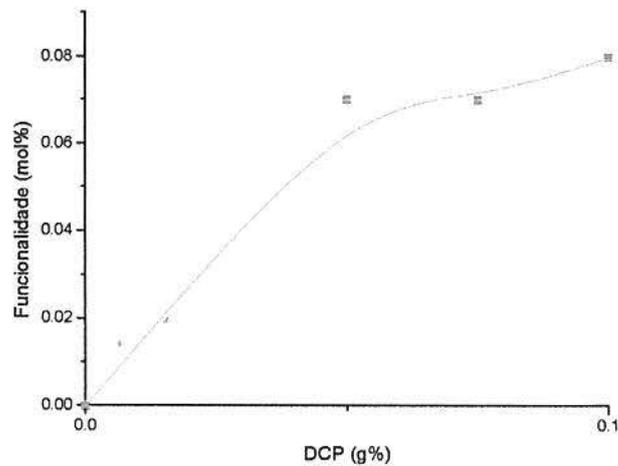


Figura 4.2.1.1.1: Influência da concentração de AM na funcionalidade do SBS 1 (0,05 g% DCP 170°C).

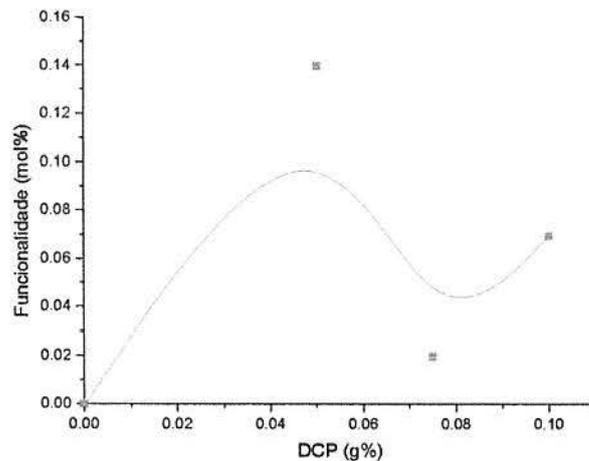
Portal [66] mostrou que o aumento da concentração de AM levou a um aumento da incorporação e que este aumento está associado à quantidade de DCP utilizada durante a reação de funcionalização. Nesse trabalho, utilizando um nível baixo de DCP, a funcionalidade aumentou com a concentração de AM até um valor limite e depois decresceu. Quando as reações foram realizadas com uma quantidade superior de DCP, a funcionalidade aumentou com o aumento da concentração de AM.

4.2.1.2 Influência da concentração de DCP na reação de funcionalização do SBS

O aumento da concentração de peróxido aumenta a funcionalidade como mostra a Figura 4.2.1.2.1 a devido ao aumento da concentração de radicais no meio reacional. Na Figura 4.2.1.2.1 b é observado o decréscimo da funcionalidade em níveis altos de DCP. Este declínio está associado ao aumento da concentração de radicais favorecendo as reações de combinação de macrorradicais e decrescendo a eficiência do iniciador para a reação de incorporação do monômero [145]. O aumento do torque é um indicativo da ocorrência de reação de extensão de cadeia. Este comportamento também foi observado por Portal [66], sendo que neste trabalho os polímeros apresentaram alto teor de reticulação.



(a)



(b)

Figura 4.2.1.2.1: Influência da concentração de DCP na funcionalidade do SBS 1: (a)AM=4g%; T170°C (b) AM=5g%; T170°C.

4.2.2 Torque

Os efeitos das variáveis estudadas no torque (fatorial A e B) são mostrados na Figura 4.2.2.1. No fatorial A, a concentração de AM apresentou efeito positivo no torque. Este efeito positivo no torque não indicou reticulação, mas extensão de cadeia, pois os polímeros foram solúveis após 48 h de extração (com tolueno) em Soxhlet. No fatorial B a concentração da AM apresentou efeito negativo no torque e os outros fatores não apresentaram efeito. O efeito negativo no torque pode ser explicado pela participação preferencial do AM na reação de funcionalização em detrimento da reação de extensão de

cadeia. Neste fatorial a funcionalidade média foi superior à funcionalidade média obtida no fatorial A.

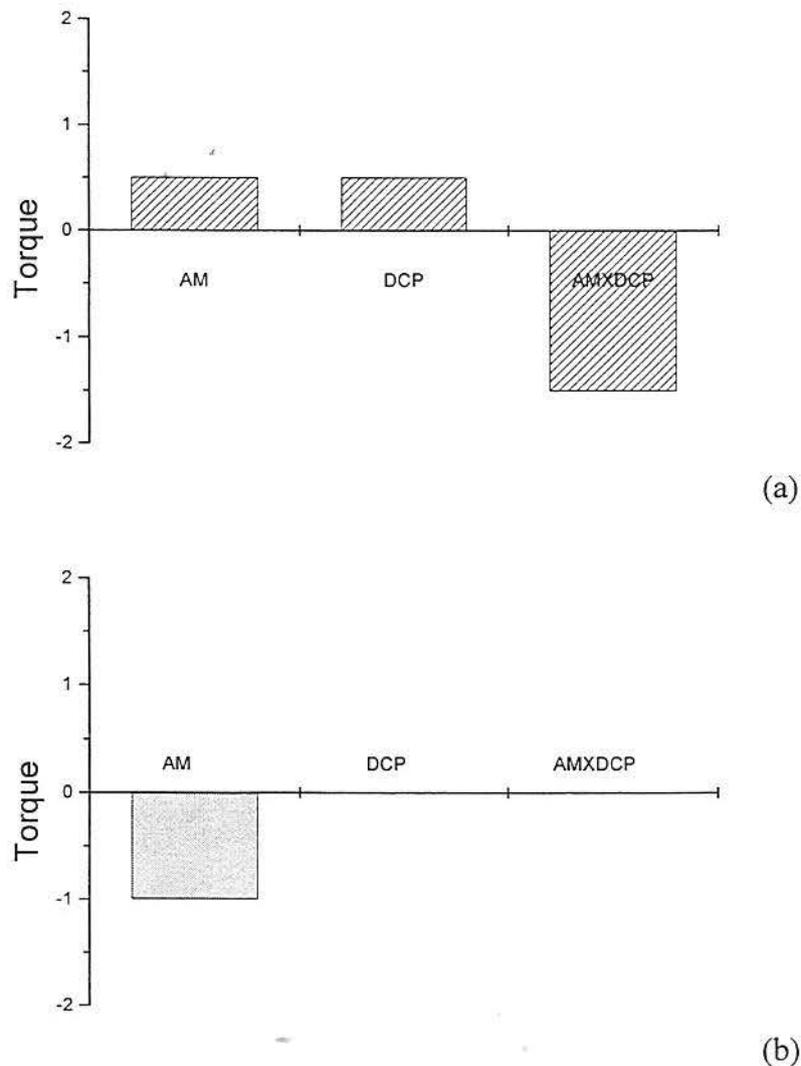
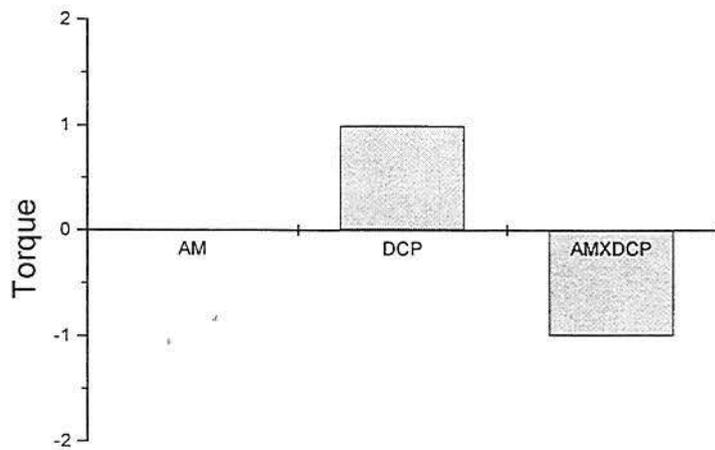
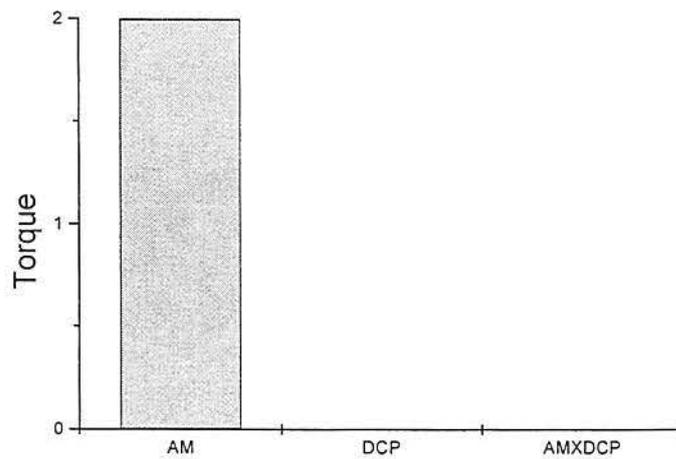


Figura 4.2.2.1: Efeitos estimados dos fatores no torque: (a) fatorial A (b) fatorial B.

Os efeitos dos fatores sobre o torque nos fatoriais C e D podem ser observados na Figura 4.2.2.2. No fatorial C, a concentração de AM não apresentou efeito sobre o torque, e no fatorial D, seu efeito foi positivo. A concentração de DCP apresentou efeito positivo no torque (fatorial C) e não apresentou efeito no fatorial D. Estas reações também apresentaram pequeno aumento do torque em relação aos fatoriais A e B, porém sem reticulação dos polímeros.



(a)



(b)

Figura 4.2.2.2: Efeitos estimados dos fatores no torque: (a) fatorial C (b) fatorial D.

Com os resultados obtidos a 170°C e dos experimentos complementares foram construídos gráficos de superfície de resposta a fim de melhor visualizar a tendência dos resultados. A Figura 4.2.2.3 mostra que o torque apresenta uma região de máximo em torno de 4 g% de AM e 0,08 g% de DCP.

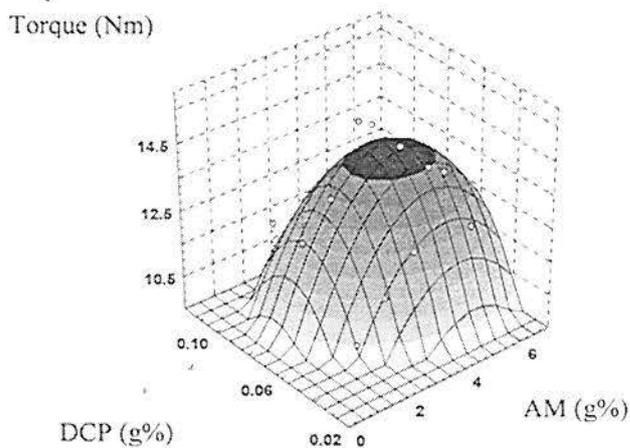


Figura 4.4.2.3: Gráfico de superfície de resposta do torque em função das concentrações de AM e DCP.

4.3 Funcionalização do SBS em extrusora reativa

Os polímeros SBS 1 e SBS 2 diferem pela presença de aditivo no SBS 2. As condições e os resultados das reações de funcionalização do SBS 1 e SBS 2 em extrusora reativa estão descritos na Tabela 4.3.1. Pode ser verificado que houve formação de uma pequena fração insolúvel (1,7 %) no SBS 2 quando este foi processado na ausência de AM e de DCP. Provavelmente houve formação de macrorradicais, devido ao cisalhamento do polímero dentro da extrusora, que participaram de reações de combinação gerando uma fração de polímero reticulado. Nesta Tabela, também, pode ser observado que houve incorporação de AM no SBS 1 (0,06%) e no SBS 2 (0,06%) mesmo sem a utilização de DCP. Este comportamento também é um indicativo de que houve formação de macrorradicais por cisalhamento durante o processamento. A utilização do AM, mesmo na ausência de peróxido, ocasionou o aumento da fração insolúvel dos polímeros (SBS 1= 0,2% e SBS 2= 18,2%). Este fato também pode ser explicado pela formação de uma espécie de AM radicalar [148], que pode incorporar no polímero aumentando a funcionalidade ou pode gerar macrorradicais por transferência de cadeia. Estes macrorradicais podem, então, se combinar, resultando em um polímero com reticulação.

Tabela 4.3.1: Resultados da funcionalização do SBS 1 e SBS 2 em extrusora reativa

AM (g%)	LUPEROX (g%)	Funcionalidade (g%)		Insolubilidade (%)	
		SBS 1	SBS 2	SBS 1	SBS 2
0	0	0	0	0	1,7
0,8	0	0,06	0,06	0,2	18,2
0	0,02	0	0	0,5	7,8
0,2	0,02	0,13	0,06	4,1	51,0
0,8	0,02	0,11	0,12	4,9	51,5
1,2	0,02	0,14	0,26	0	72,5

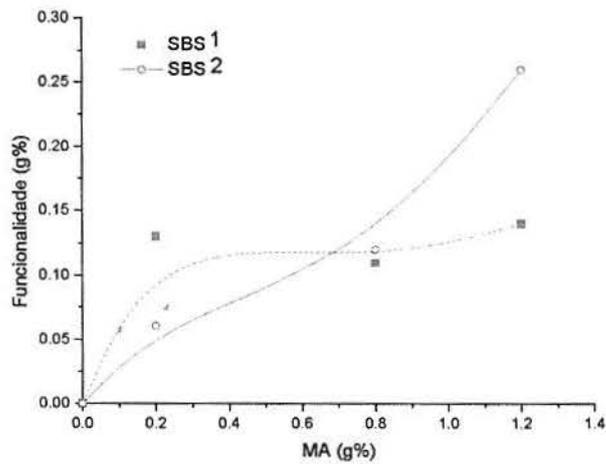
Perfil de temperatura: 140°C, 150°C, 160°C, 180°C, 190°C e 200°C; rotação 113 rpm.

O processamento do polímero, com a utilização de apenas peróxido, resultou em um aumento do teor de insolubilidade do SBS 1 se comparado com o processamento onde foi utilizado apenas AM (de 0,2% a 0,5%). Entretanto o SBS 2 apresentou um teor de insolubilidade menor, nestas condições (de 18,2% a 7,8%). É possível que a decomposição térmica do iniciador não seja tão eficiente gerando poucos radicais, dificultando assim, a formação de macrorradicais. É importante ressaltar que o aumento do teor de insolubilidade não é um fator desejável nas reações de funcionalização.

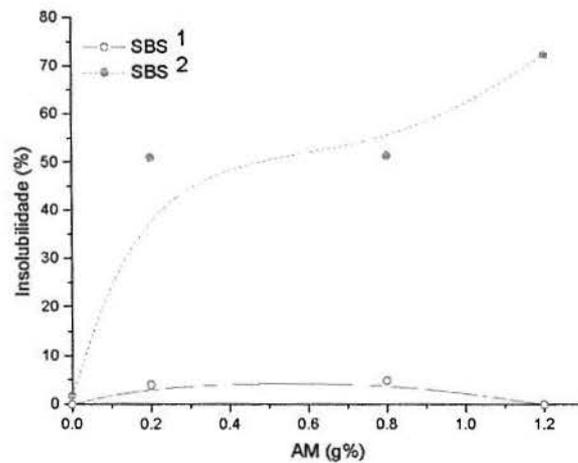
Na Figura 4.3.1.a pode ser observado que o SBS 1 apresentou uma funcionalidade praticamente constante com o aumento da concentração de AM. Este polímero parece ter menos sítios reativos que o SBS 2 que apresentou um aumento da funcionalidade quando a concentração de AM foi aumentada. O comportamento do SBS 2 pode ser explicado pela alta reatividade do monômero.

A Figura 4.3.1.b mostra a variação do teor de insolubilidade do SBS 1 e SBS 2 com o aumento da concentração de AM. O SBS 2 apresentou maior teor de insolubilidade que o SBS 1. Como estes polímeros apresentam estrutura similar é possível que as diferenças observadas após a reação de funcionalização sejam em função da presença de aditivos no SBS 2.

O estudo da funcionalização do SBS em extrusora reativa não teve continuidade, pois a nova remessa de polímero recebida estava reticulada o que inviabilizou seu processamento.



(a)



(b)

Figura 4.3.1: Influência da concentração de AM SBS 1 e SBS 2: (a) funcionalidade (b) insolubilidade.

4.4 Blendas de nylon-6 com elastômeros termoplásticos

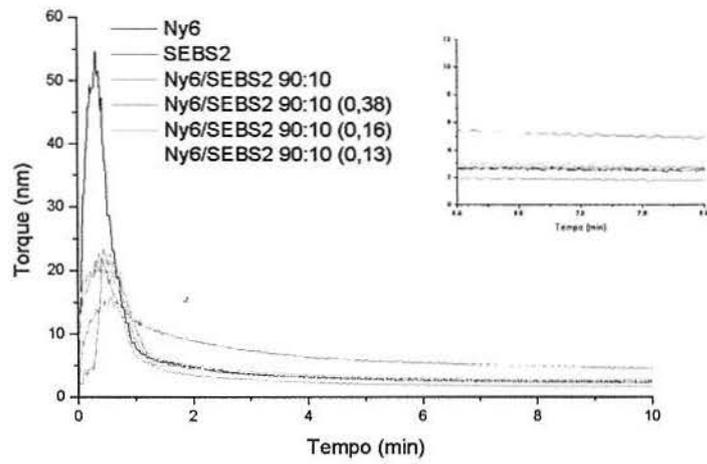
Foram obtidas blendas de nylon-6/SEBS2 e nylon-6/SEBS3, foi avaliada a influência do tipo e do teor de elastômero (10 e 20% em peso) e da sua funcionalidade nas propriedades reológicas, mecânicas, morfológicas e térmicas destas blendas.

4.4.1 Comportamento reológico das blendas

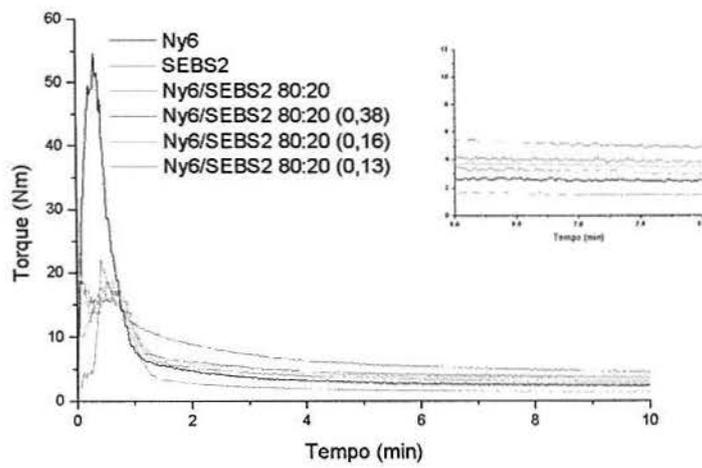
A avaliação reológica das blendas nylon-6/SEBS pode ser realizada através do monitoramento do torque durante a reação [149,150]. Pode ser observado nas Figuras 4.4.1.1 e 4.4.1.2 que o torque dos polímeros puros não muda com o tempo de reação e os valores de torque final são: nylon-6 2,4 Nm, SEBS 2 4,6 Nm e SEBS3 7,7 Nm, como mostra a Tabela 4.4.1.1.

Tabela 4.4.1.1: Blendas de nylon-6 / SEBS 2

Nylon-6 (g%)	SEBS2 (g%)	F (mol%)	Torque (Nm)
SEBS 2			
100	0		2,4
0	100		4,6
90	10		1,7
90	10	0,13	2,3
90	10	0,16	2,7
90	10	0,38	2,6
80	20		1,4
80	20	0,13	3,0
80	20	0,16	3,4
80	20	0,38	3,6
SEBS 3			
100	0		2,4
0	100		7,7
90	10		1,7
90	10	0,13	2,5
90	10	0,16	2,5
90	10	0,26	2,5
80	20		1,8
80	20	0,13	3,2
80	20	0,16	3,7
80	20	0,26	3,3

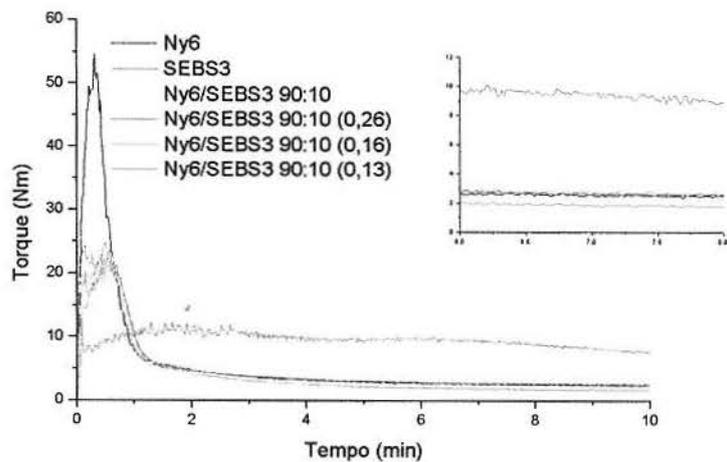


(a)

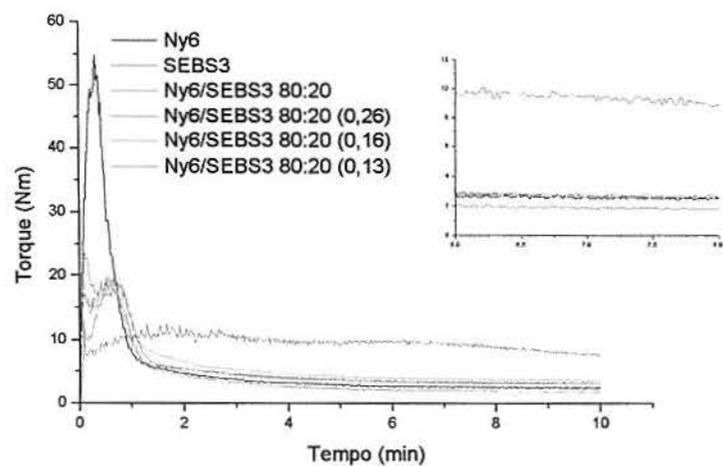


(b)

Figura 4.4.1.1: Curvas de torque das blendas: (a) nylon-6/SEBS2 90/10 (b) nylon-6/SEBS2 80/20



(a)



(b)

Figura 4.4.1.2: Curvas de torque das blendas: (a) nylon-6/SEBS3 90/10 (b) nylon-6/SEBS3 80/20

Em uma mistura, a razão de viscosidade dos dois componentes é importante. O componente de menor viscosidade tende a encapsular o componente mais viscoso (ou mais elástico) durante a realização da mistura, pois este reduz a velocidade de dissipação de energia, formando uma matriz com uma fase dispersa do outro componente [151]. As propriedades reológicas dos componentes individuais influenciam a estrutura morfológica do produto final [6]. Em geral a fase dispersa tem maior viscosidade e sua forma é de gotas e quando a fase dispersa tem menor viscosidade ela forma longos filamentos. É esperado que a poliamida forme a fase contínua, enquanto o elastômero tende a formar os domínios dispersos [151].

Nas blendas nylon-6/SEBS-AM os valores de torque se situaram entre os valores do torque dos componentes puros e as blendas nylon-6/SEBS apresentaram valores de torque levemente abaixo do valor obtido para o nylon-6 puro. Com o aumento do teor de borracha de 10% para 20% em peso, houve um leve aumento do torque, devido ao aumento do teor do componente de maior viscosidade. As medidas reológicas podem ser utilizadas como uma maneira de demonstrar a ocorrência de reações químicas nos sistemas funcionalizados [6,97]: A reação química entre os componentes da blenda é refletida na viscosidade. Um aumento na viscosidade pode indicar que há uma forte interação na interface [6,75]. O aumento relativo do torque nas blendas nylon-6/SEBS-AM pode ser relacionado com a reação entre os grupos anidrido do elastômero e os grupos amina terminais do nylon.

Quando foi utilizado 10% de elastômero, a funcionalidade deste não interferiu no resultado do torque das blendas. Porém com 20% de elastômero houve um leve aumento do torque das blendas com o aumento da funcionalidade. Este aumento do torque pode estar relacionado com o aumento da extensão da reação de graftização, resultando em um polímero com elevado peso molecular e conseqüentemente com maior viscosidade. Os resultados do torque final não sofreram influência do tipo de elastômero e sim do grau de funcionalidade deste. Sugerindo que a extensão de graftização é a principal responsável pela reologia das blendas.

4.4.2 Morfologia

A morfologia das blendas reflete as condições de processamento, o comportamento reológico de cada componente puro e a extensão de graftização. A extensão de graftização depende da composição da blenda e do tipo de elastômero utilizado [151]. A Figura 4.4.2.1 mostra as micrografias do SEBS 2 (a), SEBS 3 (b) e do nylon-6 (c), obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

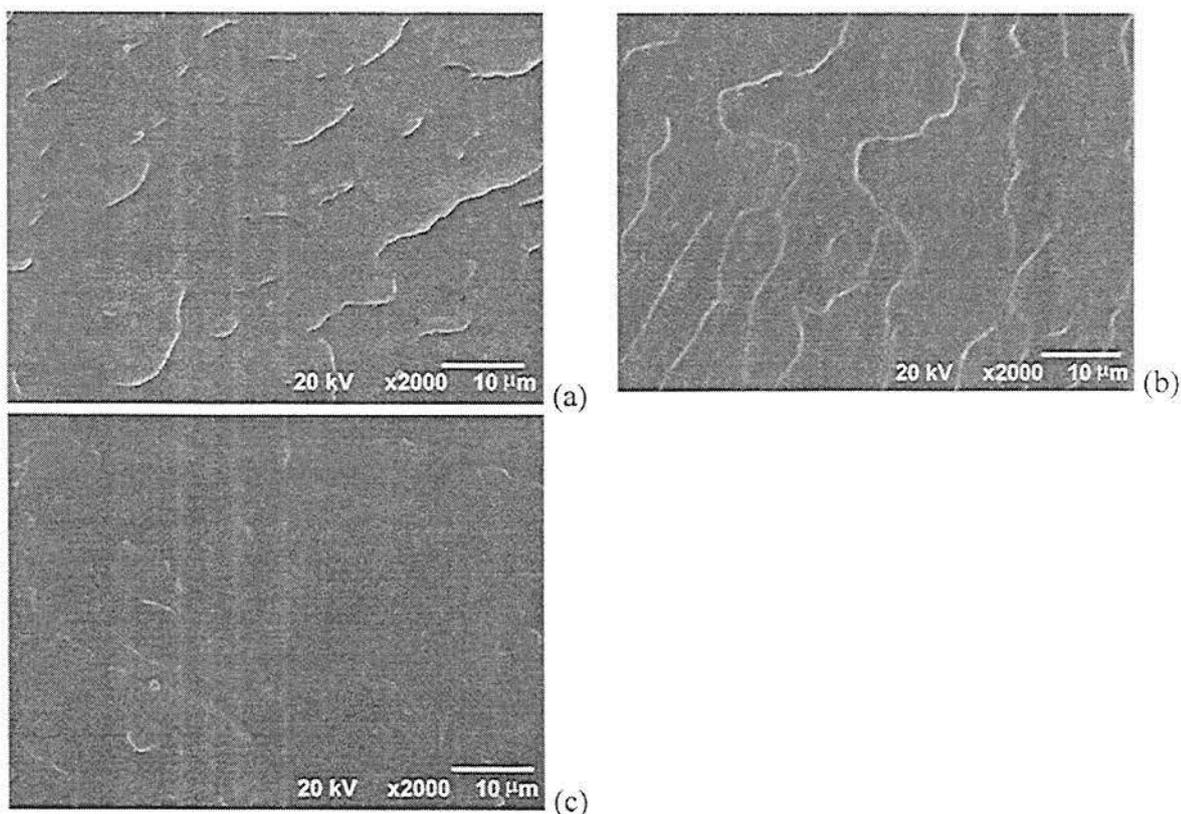


Figura 4.4.2.1: Fotomicrografias: (a) SEBS 2 (b) SEBS 3 (c) nylon-6

Foram calculados o tamanho e o número de partículas da fase dispersa e os resultados das blendas de nylon-6/SEBS2 estão descritos na Tabela 4.4.2.1. Pode ser observado que a blenda nylon-6/SEBS 2 (90/10) sem anidrido maleico apresentou tamanho de partícula da ordem de $3\mu\text{m}$, este tamanho de partícula sugere que esta blenda tenha um comportamento frágil. Quando foi utilizado SEBS-AM houve uma redução no tamanho das partículas da fase dispersa e o aumento da funcionalidade levou a formação de partículas menores ainda (Figura 4.4.2.2). O aumento da funcionalidade ocasionou o aumento do número de partículas por área. Este comportamento sugere a redução da tensão interfacial que resultou em partículas menores da fase dispersa e conseqüentemente a compatibilização do sistema e que as blendas com AM tenham um comportamento dúctil. Nas blendas nylon-6/SEBS2 (80/20) também houve decréscimo do tamanho das partículas com o aumento da funcionalidade, sendo que estes valores foram superiores aos das blendas 90/10, sugerindo que o aumento do teor de elastômero interfere na morfologia do material (Figura 4.4.2.3). O número de partículas por área das blendas com 20% de SEBS foi inferior às blendas com 10% de SEBS.

sendo que este valor aumentou com o aumento da funcionalidade. Não foi possível determinar o tamanho das partículas na blenda 80/20 sem AM, devido a sua maior heterogeneidade.

Tabela 4.4.2.1: Tamanho e número de partículas da fase dispersa nas blendas nylon-6/SEBS2

Nylon-6 (g%)	SEBS 2 (g%)	F (mol%)	Tamanho médio das partículas (μm)	Número de partículas (em $10\mu\text{m}^2$)
100	0		ND	ND
0	100		ND	ND
90	10		$3,03 \pm 1,66$	1,16
90	10	0,13	$0,33 \pm 0,13$	10,34
90	10	0,16	$0,24 \pm 0,09$	18,32
90	10	0,38	$0,21 \pm 0,09$	35,05
80	20		ND	ND
80	20	0,13	$0,51 \pm 0,15$	12,0
80	20	0,16	$0,38 \pm 0,18$	14,46
80	20	0,38	$0,25 \pm 0,13$	23,37

ND não determinado

As micrografias das blendas (Figuras 4.4.2.2 a 4.4.2.5) mostram que o nylon-6 formou a fase contínua e o elastômero formou os domínios dispersos nestas blendas. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos na análise reológica.

Estudos morfológicos de blendas de poliamida e elastômero mostram que a fraca adesão entre as fases de uma blenda resulta em uma distribuição não homogênea do tamanho e da distribuição das partículas do domínio [151]. Pode ser observado nas Figuras 4.4.2.2 a e 4.4.2.3 que as blendas nylon-6/SEBS 2 apresentaram morfologia heterogênea, causada provavelmente pela fraca adesão entre a poliamida e o elastômero, já que este não apresenta grupos funcionais reativos. A estrutura morfológica das blendas com 20% de SEBS 2 (Figura 4.4.2.2 a) foi mais heterogênea em relação a blenda com 10% de SEBS 2 (Figuras 4.4.2.3 a).

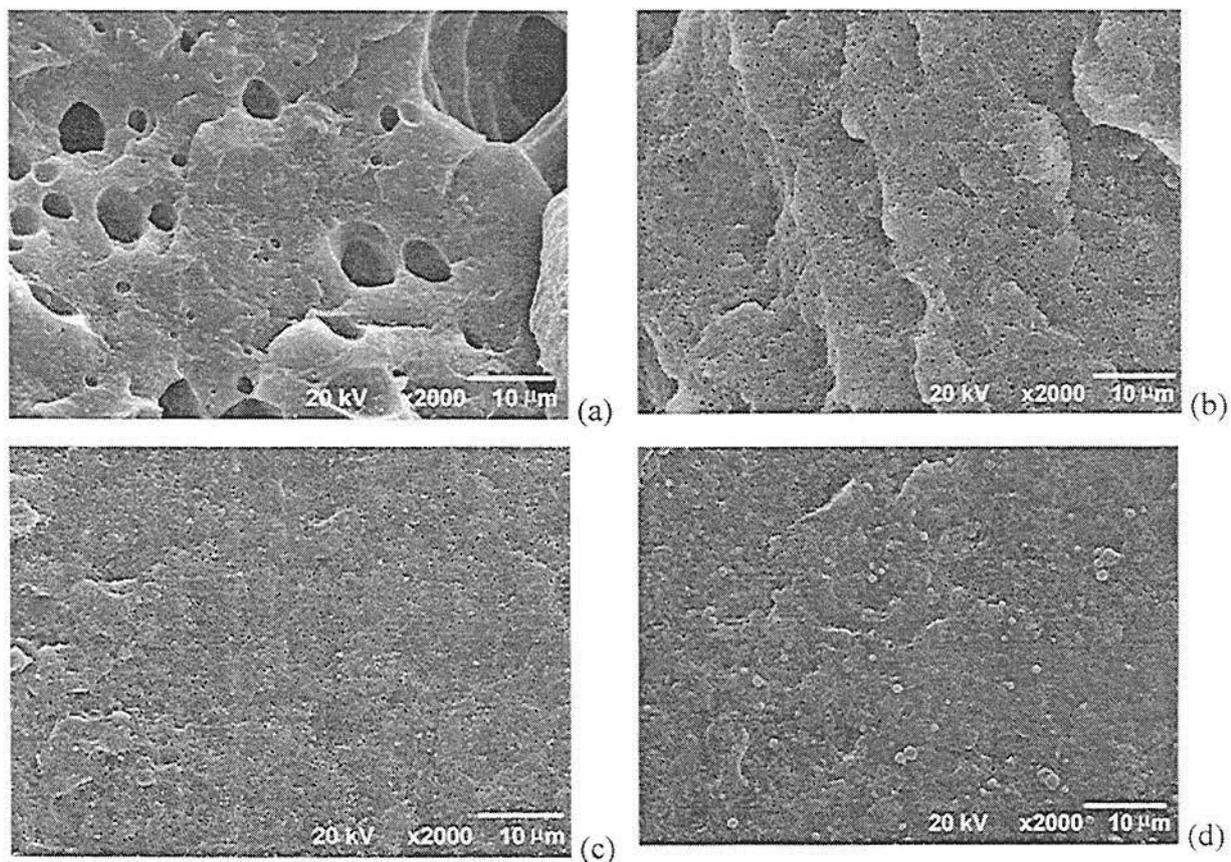


Figura 4.4.2.2: Fotomicrografia das blendas nylon-6/SEBS2 (90/10): (a) SEBS 2 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F= 0,16 mol% (d) F=0,38 mol%.

O efeito da funcionalidade do elastômero na morfologia das blendas de nylon-6/SEBS 2 (90/10) é mostrado na Figura 4.4.2.2. A presença do AM resultou na diminuição do tamanho das partículas de elastômero e gerou uma fase elastomérica finamente dispersa na matriz. O aumento da funcionalidade ocasionou uma redução do tamanho das partículas da fase dispersa. Este comportamento está associado ao aumento do teor de polímero graftizado, pois o nylon-6 pode suportar uma reação de graftização simples com os grupos anidrido que envolve um único ponto de ataque por cadeia de poliamida, levando a um decréscimo da tensão interfacial melhorando a estabilização contra a coalescência [97]. Comportamento semelhante foi observado nas blendas de nylon-6/SEBS 2 (80/20), como mostra a Figura 4.4.2.3.

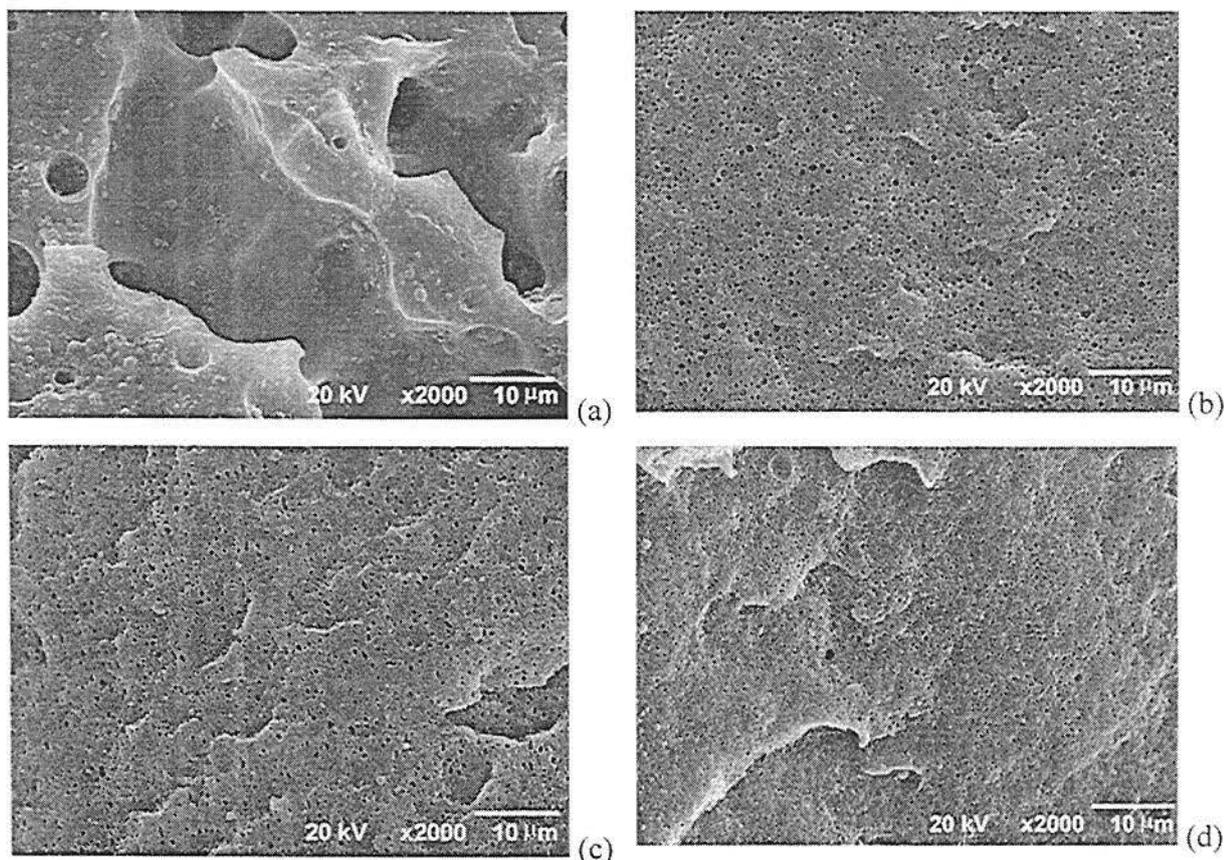


Figura 4.4.2.3: Fotomicrografia das blendas nylon-6/SEBS2 (80/20): (a) SEBS 2 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F= 0,16 mol% (d) F=0,38 mol%.

Também foram calculados o tamanho e o número de partículas da fase dispersa das blendas nylon-6/SEBS3-AM, sendo que não foi possível determinar o tamanho e a dispersão das partículas da fase dispersa das blendas sem AM, devido a sua maior heterogeneidade. O tamanho das partículas das blendas nylon-6/SEBS3 (90/10 e 80/20) foi dependente da funcionalidade do elastômero. Houve redução do tamanho das partículas com o aumento da funcionalidade de 0,13 mol% para 0,16 mol%, entretanto quando a funcionalidade foi aumentada para 0,26 mol% o tamanho das partículas aumentou, como mostra a Tabela 4.4.2.1. Em geral o tamanho médio das partículas da fase dispersa foi maior nas blendas de nylon-6/SEBS3 do que nas blendas nylon-6/SEBS2, o que também pode ser observado nas fotomicrografias (Figuras 4.4.2.4 e 4.4.2.5). O número de partículas dispersas aumentou com a diminuição do tamanho das mesmas.

Tabela 4.4.2.2: Tamanho e número de partículas da fase dispersa nas blendas nylon-6/SEBS3

Nylon-6 (g%)	SEBS 3 (g%)	F (mol%)	Tamanho médio das partículas (μm)	Número de partículas (em $10\mu\text{m}^2$)
0	100		ND	ND
90	10		ND	ND
90	10	0,13	$1,02 \pm 0,47$	1,80
90	10	0,16	$0,36 \pm 0,15$	10,92
90	10	0,26	$0,97 \pm 0,40$	2,77
80	20		ND	ND
80	20	0,13	$0,90 \pm 0,44$	3,60
80	20	0,16	$0,44 \pm 0,20$	14,68
80	20	0,26	$0,69 \pm 0,21$	5,35

ND não determinado

As blendas de nylon-6/SEBS 3 também apresentaram uma estrutura morfológica heterogênea (Figuras 4.4.2.4.e 4.4.2.5) e mais heterogênea em relação às blendas com SEBS 2 e com tamanho de partículas maiores. As blendas com SEBS-AM também apresentaram uma morfologia mais homogênea. Estas diferenças entre o SEBS 2 e SEBS 3 podem estar associadas a maior diferença entre a viscosidade do nylon-6 e SEBS 3 do que entre o nylon-6 e SEBS 2.

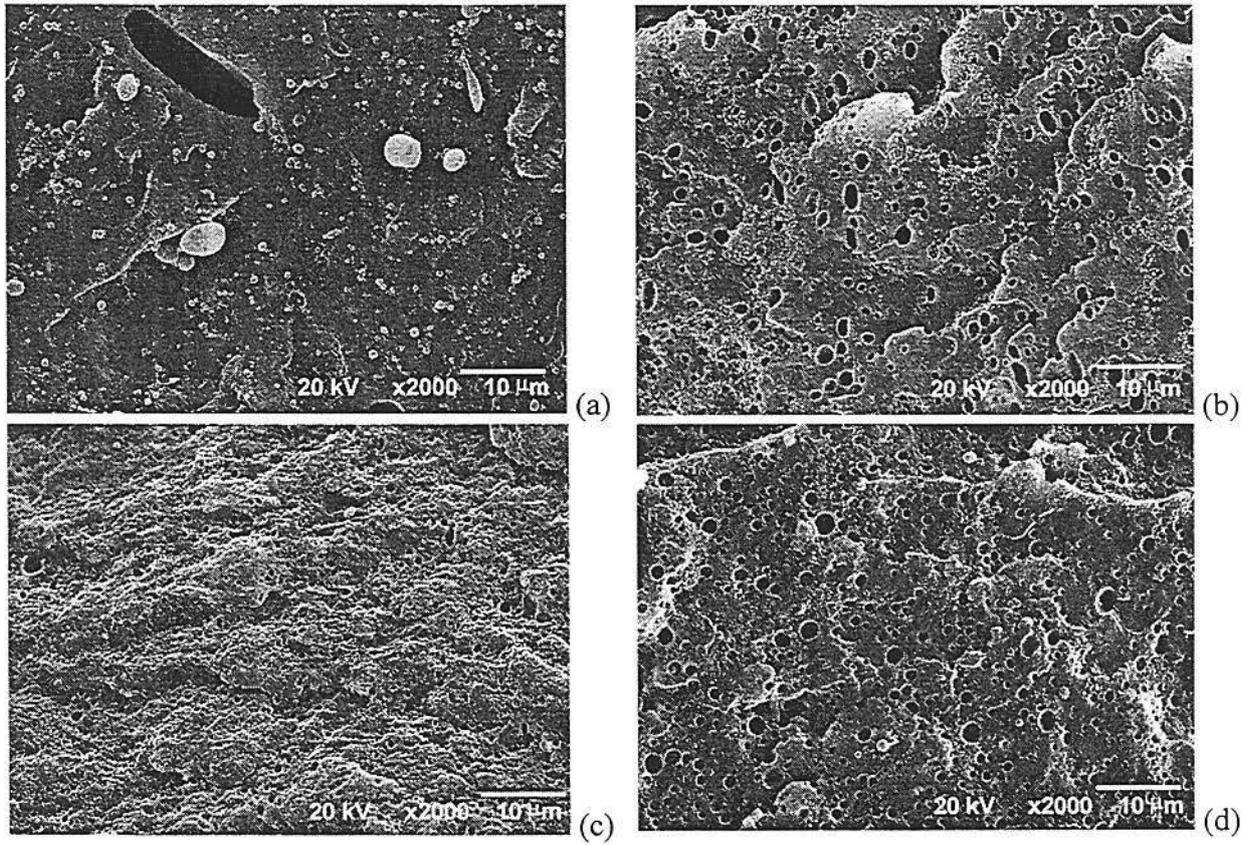


Figura 4.4.2.4: Fotomicrografia das blendas nylon-6/SEBS3 (90/10): (a) SEBS 3 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F= 0,16 mol% (d) F=0,26 mol%.

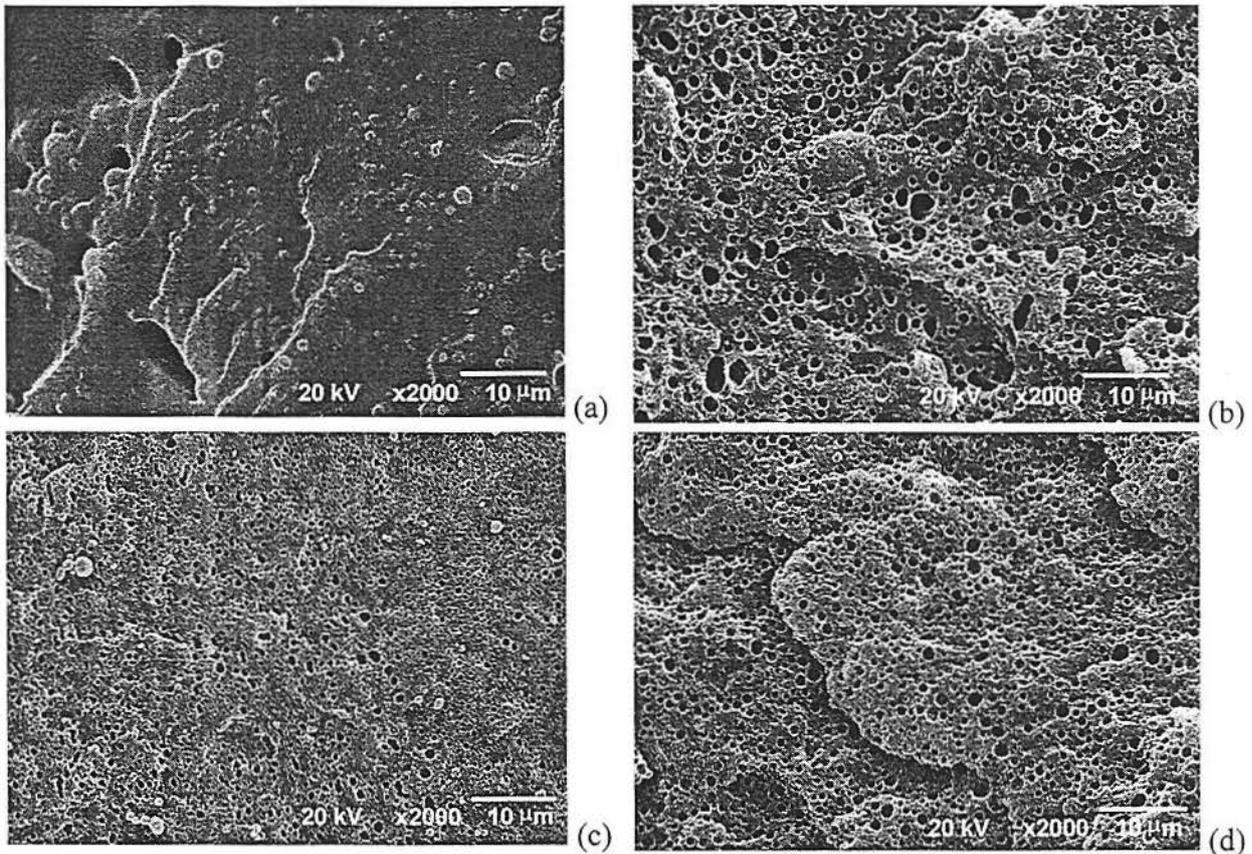


Figura 4.4.2.5: Fotomicrografia das blendas nylon-6/SEBS3 (80/20): (a) SEBS 3 não funcionalizado (b) F=0,13 mol% (c) F= 0,16 mol% (d) F=0,26 mol%.

4.4.3 Comportamento mecânico – tensão versus deformação

Nas Tabelas 4.4.3.1 e 4.4.3.2 são mostrados os resultados do ensaio tensão *versus* deformação. Pode ser verificado que as blendas nylon-6/SEBS apresentaram valores de módulo inferior ao nylon-6 puro e superior ao SEBS puro. As blendas nylon-6/SEBS-AM apresentaram valores de módulo e de tensão no ponto de ruptura maior do que os valores encontrados na blenda nylon-6/SEBS sem agente interfacial (AM). Este comportamento indica que o anidrido maleico incorporado no SEBS foi capaz de reagir com os grupos reativos do nylon e alterar as propriedades mecânicas da blenda, o que reflete na tensão e no módulo, indicando uma melhor compatibilidade do sistema.

O aumento do módulo e da tensão no ponto de ruptura tende a aumentar em relação à blenda não funcionalizada, com o aumento de anidrido maleico incorporado no SEBS. O aumento destes valores mostra que quanto maior o grau de funcionalização,

melhor é o comportamento mecânico devido a melhor compatibilidade entre o nylon e o SEBS funcionalizado com anidrido maleico.

Tabela 4.4.3.1: Propriedades mecânicas das blendas nylon-6/SEBS2 – ensaio de tensão *versus* deformação

Nylon-6 (g%)	SEBS2 (g%)	F ^a (mol%)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Módulo elástico (MPa)
100	0		38,6 ± 3,0	35,0 ± 4,5	750,5 ± 91,7
0	100		286 ± 13	4,41 ± 0,7	23,6 ± 11
90	10		30,0 ± 2,5	24,8 ± 2,0	447 ± 80
90	10	0,13	47,7 ± 6,2	24,5 ± 1,5	470 ± 82
90	10	0,16	65,3 ± 5,2	19,3 ± 1,3	582 ± 64
90	10	0,38	87,3 ± 5,0	24,4 ± 2,2	495 ± 76
80	20		41,4 ± 8,5	16,7 ± 3,3	396 ± 83
80	20	0,13	81,7 ± 1,1	21,7 ± 2,6	494 ± 51
80	20	0,16	84,2 ± 6,8	34,5 ± 3,4	576 ± 75
80	20	0,38	93,1 ± 9,4	42,6 ± 3,6	582 ± 66

a Funcionalidade do SEBS

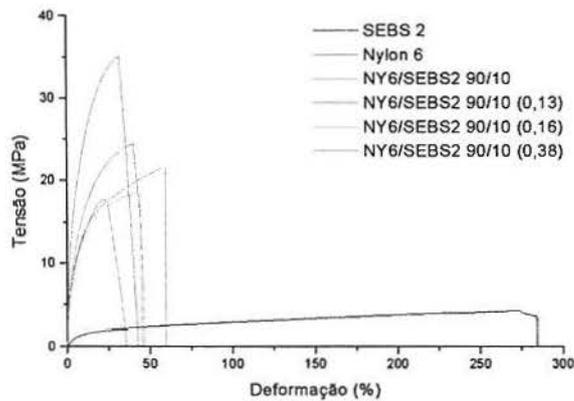
Tabela 4.4.3.2: Propriedades mecânicas das blendas nylon-6/SEBS3 – ensaio de tensão *versus* deformação

Nylon-6 (g%)	SEBS3 (g%)	F ^a (mol%)	Deformação no ponto de ruptura (%)	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Módulo elástico (MPa)
100	0		38,6 ± 3,0	35,0 ± 4,5	750 ± 91
0	100		121,7 ± 11	1,41 ± 0,2	28,5 ± 6,2
90	10		25,1 ± 2,8	28,5 ± 2,5	433 ± 86
90	10	0,13	67,1 ± 5,8	21,7 ± 3,0	539 ± 58
90	10	0,16	88,8 ± 10	40,0 ± 3,3	582 ± 97
90	10	0,26	93,3 ± 4,3	22,2 ± 2,8	589 ± 48
80	20		27,7 ± 4,5	12,5 ± 3,6	325 ± 14
80	20	0,13	85,3 ± 4,7	18,7 ± 2,7	427 ± 76
80	20	0,16	94,2 ± 6,8	21,6 ± 3,2	638 ± 98
80	20	0,26	97,1 ± 5,6	23,0 ± 1,7	665 ± 68

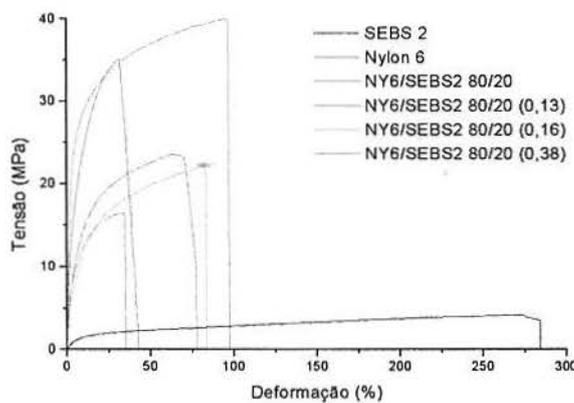
a Funcionalidade do SEBS

A Figura 4.4.3.1 mostra as curvas de tensão *versus* deformação das blendas de nylon-6/SEBS2. As blendas nylon-6/SEBS2 (90/10) com SEBS não funcionalizado apresentaram deformação e tensão no ponto de ruptura inferior aos resultados dos valores para o polímero puro, mostrando que o polímero que corresponde à fase contínua não consegue se compatibilizar com o polímero disperso, devido à alta tensão interfacial, o que resulta numa perda das propriedades mecânicas. [74]. As blendas nylon-6/SEBS2-AM (90/10) apresentaram um aumento da deformação com o aumento da incorporação de

anidrido maleico, devido à melhora da compatibilidade do sistema, por um aumento do número de ligações da reação de grafização entre os grupos anidrido e os grupos amina terminais da poliamida. Estes resultados estão de acordo com a estrutura morfológica destas blendas, que foi mais homogênea com o aumento da funcionalidade do SEBS2. Quando o teor de elastômero foi aumentado a deformação também aumentou. A deformação também aumentou com o aumento do teor de elastômero, de 10% para 20%, que neste caso é o responsável pela capacidade de deformação do sistema. As blendas de nylon-6/SEBS3 apresentaram comportamento semelhante na deformação, como mostra a Figura 4.4.3.2.

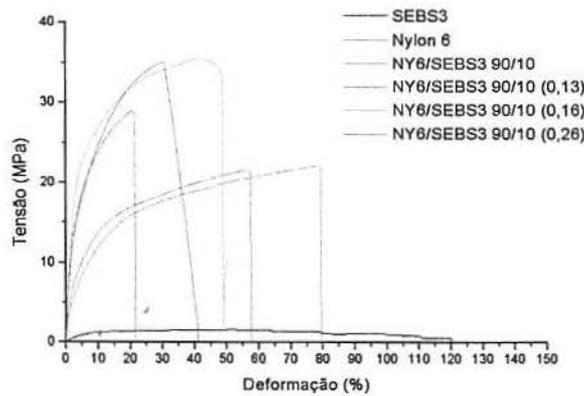


(a)

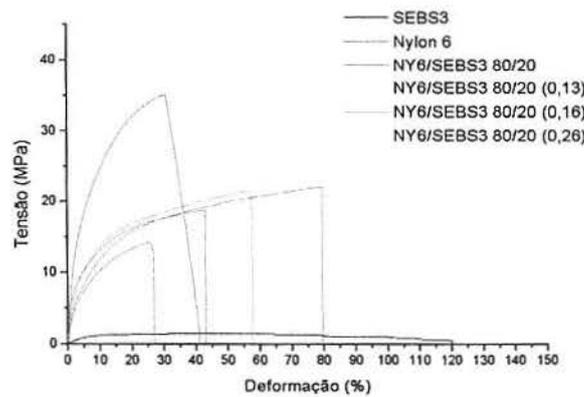


(b)

Figura 4.4.3.1: Curvas de tensão versus deformação das blendas (a) nylon-6/SEBS2 90/10 (b) nylon-6/SEBS2 80/20.



(a)



(b)

Figura 4.4.3.2: Curvas de tensão versus deformação das blendas (a) nylon-6/SEBS3 90/10 (b) nylon-6/SEBS3 80/20.

Comparando as Figuras 4.4.3.1. e 4.4.3.2 também pode ser verificado que o SEBS 2 puro apresenta deformação no ponto de ruptura superior ao SEBS 3. A deformação no ponto de ruptura inferior do SEBS 3 pode estar associada a sua estrutura com maior teor de unidades CH_2 , favorecendo a cristalização induzida sob tensão, fazendo com que o material tenha uma deformação no ponto de ruptura inferior ao SEBS 2.

Nas blendas nylon-6/SEBS 2 houve diminuição da tensão em relação ao nylon puro (Figura 4.4.3.1), o que está de acordo com a baixa compatibilidade desse sistema. E a tensão no ponto de ruptura foi menor ainda quando o teor de elastômero utilizado foi de 20%. O aumento da compatibilidade do sistema quando foi utilizado SEBS2-AM também pode ser observado pelo aumento da tensão em relação às blendas com SEBS não

funcionalizado e que este aumento foi dependente do grau de funcionalidade. As blendas com SEBS 3 não funcionalizado e SEBS3-AM também apresentaram tensão inferior ao nylon-6 puro e estes valores praticamente não sofreram influência do teor de elastômero e nem da funcionalidade, como é mostrado na Figura 4.4.3.2.

4.4.4 Comportamento mecânico – impacto (Izod)

Os resultados do teste de impacto são apresentados na Tabela 4.4.4.1. A energia de impacto necessária para romper o nylon-6 puro foi de 179 J/m e os elastômeros puros não romperam durante o teste. A não ruptura dos SEBS está em acordo com a sua estrutura. Como os elastômeros são materiais com capacidade de deformação elevada, conseguem absorver energia, e devolver esta energia sem que ocorra a destruição do corpo de prova. Tal comportamento é devido o ensaio ser realizado em uma temperatura acima da T_g do material. As blendas nylon-6/SEBS2 (90/10) e nylon-6/SEBS3 (90/10) apresentaram energia de impacto inferior ao nylon-6 puro o que pode ser explicado pela fraca adesão entre as fases, demonstrando que o nylon-6 é incompatível com os SEBS, e por consequência a dificuldade da fase contínua (nylon-6) em transferir para a fase dispersa (SEBS) a energia recebida, sofrendo a ruptura. Já as blendas nylon-6/SEBS2 (80/20) e nylon-6/SEBS3 (80/20), não romperam no ensaio realizado, pois nesta condição o teor de elastômero já era suficiente para absorver a energia, sem que a fase contínua fosse solicitada. Este comportamento não implica na compatibilidade do sistema (os testes de tensão *versus* deformação demonstraram que as blendas não funcionalizadas foram incompatíveis).

Tabela 4.4.4.1: Teste de impacto Izod das blendas nylon-6/SEBS

Nylon-6 (g%)	SEBS (g%)	F (mol%)	Impacto (J/m)
SEBS 2			
100	0	-	179 ± 16
0	100	-	NR
90	10	-	155 ± 15
90	10	0,13	194 ± 18
90	10	0,16	246 ± 26
90	10	0,38	294 ± 21
80	20	-	NR
80	20	0,13	NR
80	20	0,16	NR
80	20	0,38	NR
SEBS 3			
0	100	-	NR
90	10	-	126 ± 14
90	10	0,13	248 ± 17
90	10	0,16	261 ± 25
90	10	0,26	263 ± 23
80	20	-	NR
80	20	0,13	NR
80	20	0,16	NR
80	20	0,26	NR

NR: não rompeu; pêndulos: 2,7J e 5,4J; velocidade: 3,45m/s; T 16°C e 19°C.

Ao se utilizar o SEBS funcionalizado com AM houve a tenacificação do material, as blendas de nylon-6/SEBS-AM (90/10) apresentaram energia de impacto superior ao nylon-6 puro e às blendas não funcionalizadas (blenda padrão). O aumento da resistência ao impacto das blendas funcionalizadas é um indicativo de que o agente interfacial está atuando de modo a diminuir a tensão interfacial entre as fases, e desta forma permitindo que a energia de impacto recebida pelo corpo de prova possa ser absorvida pela fase elastomérica sem ruptura da fase contínua (nylon) ou está atuando na interface dos dois polímeros. Estudos mostram que a adesão entre as fases aumenta com o aumento do teor de SEBS-AM e que o número de ligações formadas na interface é proporcional à quantidade de SEBS-AM, até um valor limite, a partir do qual uma superfície graftizada muito extensa pode levar a uma concentração de tensão local, causando uma aparente redução na tensão e originando um material frágil [6].

A tenacificação das blendas de nylon-6/SEBS2-AM está em concordância com a morfologia destas onde a fase elastomérica ficou finamente dispersa na matriz com o

tamanho das partículas variando de 0,21 μm a 0,51 μm . Estudos sobre blendas de nylon-6/SEBS-AM mostram que a tenacificação efetiva do nylon-6 ocorre quando o tamanho das partículas de elastômero se encontra entre valores críticos de mínimo e de máximo [74,120]. Como as blendas com SEBS-AM apresentaram uma distribuição homogênea das partículas de borracha, partículas menores e em maior número, em relação às blendas com SEBS não funcionalizado, é esperado que aquelas blendas apresentem melhores resultados de tenacificação, pois a dispersão dos domínios e a distância interpartículas também são fatores críticos para a tenacificação do nylon-6 [74,119]. A energia de impacto das blendas nylon-6/SEBS2 aumentou com a funcionalidade do elastômero, sugerindo uma maior compatibilidade destes sistemas.

4.4.5 Comportamento térmico

O nylon-6 apresenta duas estruturas possíveis de fase cristalina, as quais apresentam diferentes valores de T_m , a forma α com T_m 225°C e a forma γ com T_m 215°C [152,153]. A formação destas estruturas depende da história térmica do material [149]. O agente compatibilizante pode afetar as formas cristalinas de uma blenda com polímero semicristalino, bem como o grau de cristalinidade [163].

Os resultados da análise térmica das blendas de nylon-6/SEBS2 e nylon-6/SEBS3 são mostrados na Tabela 4.4.5.1. Neste trabalho, os valores de T_m encontrados para o nylon-6 foram: T_{m1} 220°C para a forma γ e T_{m2} 226°C para a forma α . Todas as blendas obtidas também apresentaram dois valores de T_m , e estes valores foram praticamente os mesmos encontrados para o nylon-6. Este resultado indica que a presença do SEBS ou SEBS-AM não alterou as formas cristalinas do nylon-6.

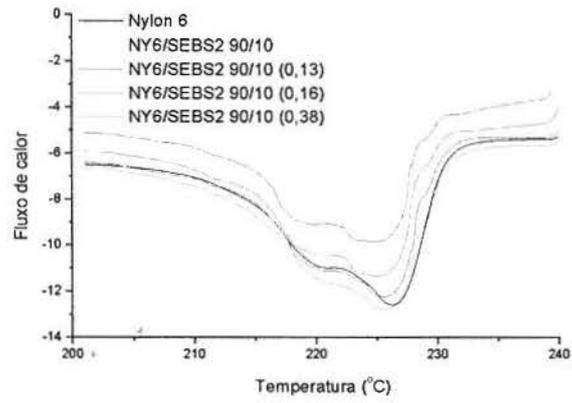
Tabela 4.4.5.1: Resultados da análise térmica das blendas nylon-6/SEBS2

Nylon-6 g%	SEBS (g%)	F mol%	T_{c1} °C	T_{c2} °C	T_{c3} °C	T_{m1} °C	T_{m2} °C	Xc %
SEBS2 (%g)								
100	0	-	-	191	-	220	226	41
90	10	-	189	191	-	220	226	45
90	10	0,13	189	191	-	220	226	46
90	10	0,16	189	191	-	219	224	42
90	10	0,38	189	191	-	220	226	40
80	20	-	189	192	193	219	225	46
80	20	0,13	189	192	193	220	225	47
80	20	0,16	189	192	193	219	224	43
80	20	0,38	189	192	193	219	224	42
SEBS3 (g%)								
90	10	-	189	192	193	219	225	45
90	10	0,13	189	192	193	218	223	44
90	10	0,16	189	191	193	218	225	42
90	10	0,26	189	191	193	220	226	41
80	20	-	189	191	193	218	225	43
80	20	0,13	189	192	193	219	225	42
80	20	0,16	189	192	193	219	224	41
80	20	0,26	189	192	193	219	224	46

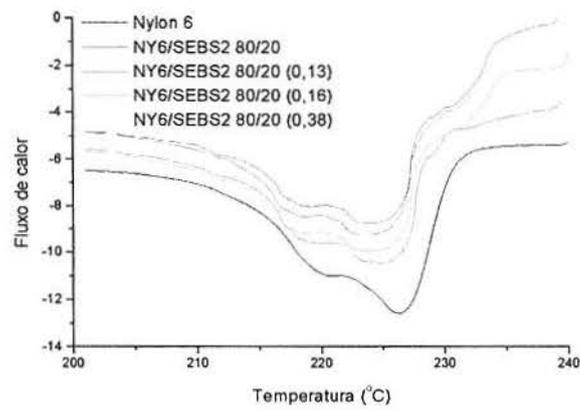
Xc cristalinidade

O teor de cristalinidade (Xc) do nylon-6 foi de 41%, como mostra a Tabela 4.4.5.1. As blendas de nylon-6/SEBS2 apresentaram um pequeno aumento na cristalinidade. Entretanto este valor apresentou um leve decréscimo com o aumento da funcionalidade nas blendas nylon-6/SEBS2-AM. Isto sugere que o polímero graftizado dificulta a formação dos cristalitos. Praticamente não houve variação da cristalinidade com o aumento do teor de elastômero de 10% para 20% nas blendas com SEBS 2. As blendas nylon-6/SEBS3 também apresentaram um pequeno aumento da cristalinidade em relação ao nylon-6 puro. As blendas de nylon-6/SEBS3-AM (90/10) apresentaram um pequeno decréscimo da cristalinidade com o aumento da funcionalidade, entretanto nas blendas nylon-6/SEBS3-AM 80/20 o efeito da funcionalidade na cristalinidade não é tão evidente.

As Figuras 4.4.5.1 e 4.4.5.2 mostram os termogramas de DSC da região de fusão das blendas de nylon-6/SEBS2 e nylon-6/SEBS3, respectivamente, onde podem ser observadas as duas inflexões nas curvas referentes aos valores de T_{m1} e T_{m2} .

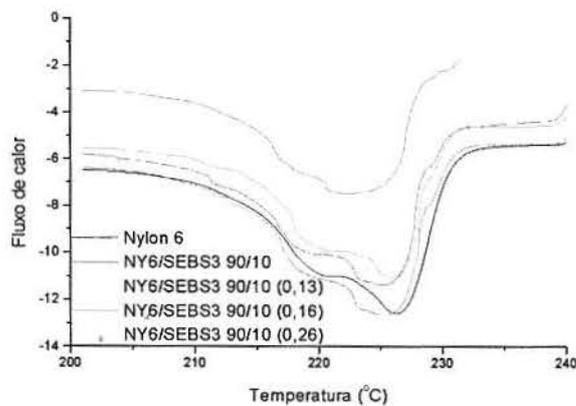


(a)

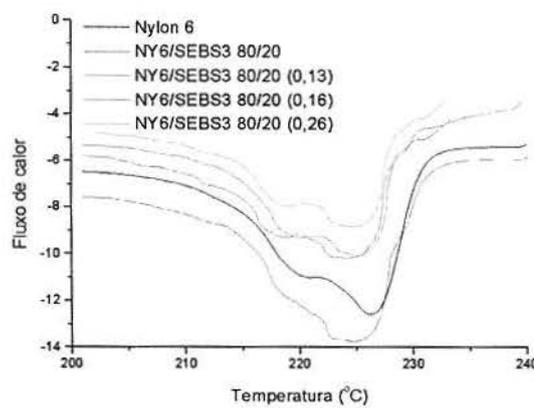


(b)

Figura 4.4.5.1: Termogramas de fusão na faixa de 200°C a 240°C das blendas nylon-6/SEBS2 (a) 90/10 (b) 80/20.



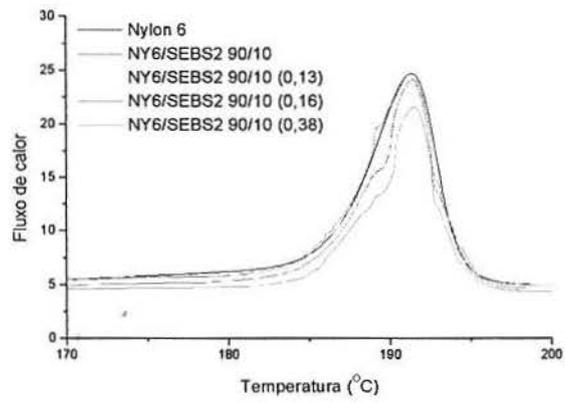
(a)



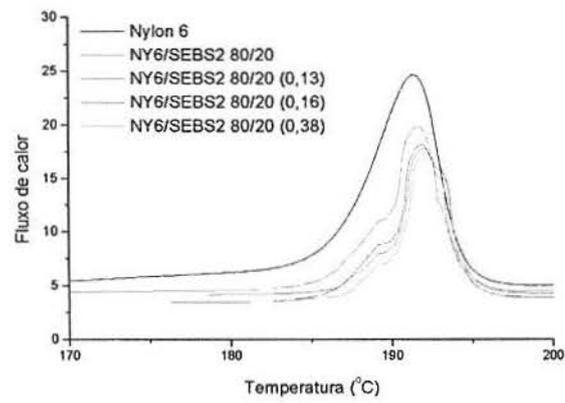
(b)

Figura 4.4.5.2: Termogramas de fusão na faixa de 200°C a 240°C das blendas nylon-6/SEBS3 (a) 90/10 (b) 80/20.

O valor da T_c no nylon-6 puro (denominado T_{c2}) foi de 191°C e este valor praticamente não sofreu alteração nas blendas de nylon-6/SEBS (Tabela 4.4.5.1). As Figuras 4.4.5.3 e 4.4.5.4 mostram os termogramas de cristalização das blendas nylon-6/SEBS2 e nylon-6/SEBS3, respectivamente. Pode ser verificado que nas blendas nylon-6/SEBS2 (90/10) houve o surgimento de um ombro em temperatura inferior a T_c do nylon-6, que foi denominado de T_{c1} . Nas blendas com 20% de elastômero, além do ombro T_{c1} , houve o surgimento de um outro ombro (T_{c3}) em temperatura superior à T_{c1} . Sugerindo que o SEBS e o SEBS-AM afetam a cinética de cristalização, entretanto ela não foi afetada pelo teor de elastômero nem pela funcionalidade deste. Nas blendas nylon-6/SEBS3 houve o surgimento dos ombros em T_{c1} e T_{c3} tanto com 10% de SEBS como com 20%. A quantidade de SEBS3 e sua funcionalidade não afetaram os valores de T_{c1} e T_{c3} .

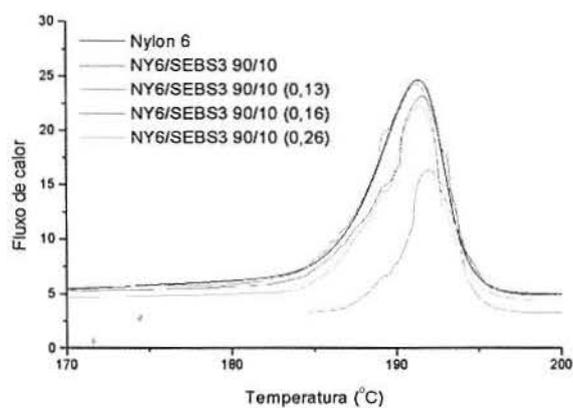


(a)

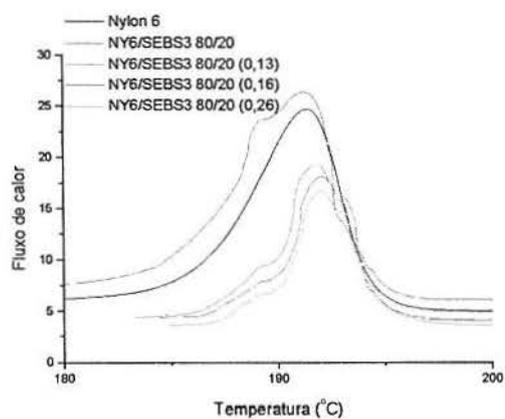


(b)

Figura 4.4.5.3: Termogramas de cristalização na faixa de 170°C a 200°C das blendas nylon-6/SEBS2 (a) 90/10 (b) 80/20.



(a)



(b)

Figura 4.4.5.4: Termogramas de cristalização na faixa de 170°C a 200°C das blendas nylon-6/SEBS3 (a) 90/10 (b) 80/20.

CONCLUSÃO

Reações de funcionalização

Nas reações de funcionalização em câmara de mistura o polímero SEBS de elevado peso molecular (SEBS 1) apresentou separação de fase, sendo que as fases apresentaram composição similar. Este comportamento pode estar relacionado com o elevado peso molecular do SEBS 1, favorecendo a segregação durante a reação de funcionalização. Provavelmente o SEBS 1 apresenta um comportamento do tipo LCST com separação de fase em temperaturas elevadas.

Os três SEBS estudados apresentaram aumento da funcionalidade com o aumento da concentração de anidrido maleico até um valor limite, provavelmente devido à saturação dos sítios radiculares da cadeia polimérica. O efeito da concentração de peróxido na funcionalidade foi dependente da estrutura dos polímeros. No SEBS 1-E, esta concentração teve efeito negativo na funcionalidade por favorecer a ocorrência de reações laterais já que este polímero apresentou tendência à reação de extensão de cadeia. Nos demais polímeros a funcionalidade aumentou com a concentração de peróxido, devido ao aumento da concentração de radicais no meio reacional.

Foi observado que existe uma relação ótima entre as concentrações de anidrido maleico de peróxido resultando em uma região de funcionalidade máxima. Esta relação entre as concentrações também foi observada nos resultados de peso molecular e de torque. O aumento da temperatura de reação favoreceu o aumento da funcionalidade dos polímeros por facilitar a cisão homolítica das ligações C-H, aumentando a concentração de macrorradicais no meio reacional.

Nas reações de funcionalização do SBS com anidrido maleico foi possível obter SBS-AM sem sua reticulação.

A funcionalidade do SBS aumentou com a concentração de anidrido maleico, devido à sua alta reatividade, entretanto diminuiu com o aumento na concentração de DCP, provavelmente por ocorrência de reações laterais em concentrações elevadas de iniciador. Também existe uma razão ideal entre as concentrações de AM e DCP, para atingir um alto nível de funcionalidade do SBS.

Na reação em extrusora, houve incorporação de AM mesmo sem a utilização de DCP, indicando que houve formação de macrorradicais por cisalhamento durante o processamento. Os resultados de funcionalidade e teor de insolubilidade foram dependentes da presença de aditivos no material de partida.

Blendas de nylon-6/SEBS e nylon-6/SEBS-AM

A análise reológica mostrou que os valores do torque das blendas de nylon-6/SEBS-AM foi superior às demais blendas, indicando a compatibilidade do sistema. Houve um pequeno aumento do torque com o aumento da quantidade de elastômero, devido ao aumento do teor do componente de maior viscosidade.

As blendas de nylon-6/SEBS apresentaram uma fraca adesão entre as fases, com morfologia heterogênea, com baixa deformação no ponto de ruptura e energia de impacto Izod inferior ao nylon-6 puro.

As blendas de nylon-6/SEBS-AM apresentaram uma diminuição do tamanho das partículas de elastômero, indicando a compatibilização do sistema. A compatibilidade destas blendas também pode ser verificada pela sua maior deformação no ponto de ruptura e energia de impacto Izod superior em relação na nylon-6 puro e estes valores aumentaram com o aumento da funcionalidade. As blendas com maior teor de SEBS não romperam durante o ensaio de impacto.

As propriedades térmicas do nylon-6 praticamente não foram afetadas pela obtenção das blendas com elastômeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Allen, N.S., Edge, M., Wilkinson, A., Liauw, C.M., Mourelatou, D., Barrio, J., Martinez-Zaporta, M.A. *Polymer Degradation and Stability*, 2001 **71** 113
- 2 Holden, G. *in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1985 **5** 416 John-Wiley & Sons, New York, 2ª edição USA
- 3 Muggiati, A., *Plástico Moderno*, 1999 **296** 16
- 4 Passaglia E., Ghetti S., Picchioni F., Ruggieri G. *Polymer*, 2000 **41** 4389
- 5 Wang Y., Shen J.S., Long C.F. *Polymer*, 2001 **42** 8443
- 6 Oshinski A.J., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 1992 **33** (2) 268
- 7 Mateo J.L., Bosch P., Serrano J., Calvo M., *European Polymer Journal* 2000 **36** 1903
- 8 Catálogo Kraton Shell Química
- 9 Wang C., *Macromolecules*, 2001 **34** 9006
- 10 Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T., *Polymer-Polymer Miscibility*, 1979, Academic Press, NY, USA
- 11 Huy T.A., Adhikari R., Michler G.H., *Polymer*, 2003 **44** 1247
- 12 Konrad M., Knoll A., Krausch G., Magerle R., *Macromolecules*, 2000 **33** (15) 5518
- 13 Paul D.R., Okada O., Keskkula H., *Polymer*, 2001 **42** 8715
- 14 Setz S., Stricker F., Kressler J., Duschek T., Mühlhapt R., *J Appl Pol Sci*, 1996 **59** 1117

- 15 Catálogo Calprene H SEBS Repsol Química 1998
- 16 Sakurai S., Aida S., Tamura T., Kota T., Okamoto S., Sakurai K., Tanaka N., Kunugi S., Nomura S., *Polymer*, 2002 **43** 1959
- 17 Soenen H., Liskova A., Reynders K., Berghmans H., Winter H.H., Overbergh N., *Polymer*, 1997 **38** (22) 5661
- 18 Han C.D., Kim J., Kim J.K. *Macromolecules*, 1989 **22** 383
- 19 Mischenko N., Reynders K., Mortensen K., Scherrenberg R., Fontaine F., Graulus R., Reynaers H., *Macromolecules*, 1994 **27** 2345
- 20 Jpn Kokai Tokkyo Koho JP01 132 665 [89 132 665] (1989)
- 21 Staeger M., Finot E., Brachais C.-H., Auguste S., Durand H. *Applied surface science*, 2002 **185** (3-4) 231
- 22 Becker Y., Mendez M.P., Rodriguez Y., *Vision tecnológica*, 2001 **9** (1) 39
- 23 Navarro F.J., Martinez-Boza F.J., Partal P., Gallegos C., Munoz M.E., Areizaga J., Santamaria A. *Polym Eng Sci*, 2001 **41** (12) 2216
- 24 Huo K.F., Ma Y.W., Liao K.J. *Petroleum Science and Technology*, 2002 **20** (3-4) 333
- 25 Yang P., Liu D.S., Yan F., Wei Y., Liu G.M., Dai Y.L., Huo K.F., Liao K.J., *Petroleum Science and Technology*, 2002 **20** (3-4) 367
- 26 Majumdar B., Keskkula H., Paul D.R. *Polymer*, 1994 **35** 1386
- 27 Xie H.-Q., Ma Y.-M., Guo J.-S., *Polymer*, 1998 **40** 261
- 28 Soares B.G., Leyva M.E., Barra G.M.O., *Synthetic Metals*, 2001 **123**: (3) 443
- 29 Ma Y.M., Liu X.W., Guo J.S., Xie H.Q., *Acta Polimérica Sinica*, 1998 (1) 14
- 30 Soares B.G., Sens M., Leyva M.E., Barra G.M.O., Gorelova M.M., *J Appl. Pol. Sci*, 2001 **80**: (4) 626
- 31 Cruz-Estrada R.H., Folkes M.J., *J of Materials Science*, 2000 **35**: (20) 5065
- 32 Takeichi T., Keidam R., Agag T., *Polymer*, 2002 **43** 45
- 33 Dennis H.R., Hunter D.L. Chang D., White J.L., Cho J.W., Paul D.R., *Polymer*, 2001 **42** 9513
- 34 Tasdemir M., Yildirm H., *J Appl. Pol. Sci.*, 2002 **83**: (14) 2967
- 35 Baetzold J.P., Keberstein J.T., *Macromolecules*, 2001 **34** 8986
- 36 Borggreve R.J.M., Gaymans R.J., Schuiler J., *Polymer*, 1989 **30** 71
- 37 Moad G., *Prog Polym Sci*, 1999 **24** 81

- 38 Wong S.-C., Mai Y.-W., *Polymer*, 2000 **41** 5471
- 39 Wu C.-J., Kuo J.-F., Chen C.-Y., Woo E., *J Appl Pol Sci*, 1994 **52** 1695
- 40 Borggreve R.J.M., Gaymans R.J., *Polymer*, 1989 **30** 63
- 41 Hisamatsu T., Nakano S., Adachi T., Ishikawa M., Iwakura K., *Polymer*, 2000 **41** 4803
- 42 Xu G., Lin S., *JMS Macromol Chem. Phys.*, 1994 **C34** 555
- 43 Schellenberg J., Hamann B. Kaltmasser H. *Ang. Makromol Chem*, 1985 **130**, 99
- 44 Jois Y.H.R. Bronk J.M. *Polymer*, 1996 **37** 4345
- 45 Aglietto M., Ruggeri G., Luppichini E., D'Alessio A., Benedetti E., *Materials Eng.*, 1993 **4** (2) 253
- 46 Nachtigall S.M.B., *Poliolefinas funcionalizadas: Obtenção e utilização em misturas poliméricas*. Porto Alegre 1999. Tese de Doutorado apresentada no Program de Pós-Graduação em Ciência dos Materiassi Universidade Federal do rio Grande do Sul
- 47 Minoura Y., Ueda M., Mizunuma S., Oba M., *J Appl. Pol. Sci*, 1969 **13** 1625
- 48 Macaúbas P.H.P., Demarquete N.R., *Polymer*, 2001 **42** (6) 2543
- 49 Xanthos M., Dagli S.S. *Polym Eng Sci*, 1991 **31** 929
- 50 Aglietto M., Alterio R., Bertani R., Gallescghi F., Ruggeri G., *Polymer* 1989 **30** 1133
- 51 Perez-Camacho O., Gonzalez-Roa C., Navarro-Rodriguez D., Zaragoza-Contreras, D., *J Appl Pol Sci*, 1997 **64** 2519
- 52 Picchioni F., Giorgio I., Passaglia E., Ruggieri G., Aglietto M, *Polymer International*, 2001 **50** (6) 714
- 53 Halimatudahliana, Ismail H., Nasir M., *Polymer Testing*, 2002 **21** (3) 263
- 54 Chen B., Li X., Xu S., Tang T., Zhou B., Huang B., *Polymer*, 2002 **43** 953
- 55 Wang X., Feng W., Li H., Ruckenstein E., *Polymer*, 2002 **43** (1) 37
- 56 Kayano Y., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 1997 **38** (8) 1885
- 57 Sundberg D.C., Huang N.-J., *Pol Sci Part A Pol Chem.*, 1995 **33** 2533
- 58 Sundberg D.C., Huang N.-J., *Pol Sci Part A Pol Chem.*, 1995 **33** 2571
- 59 Sundberg D.C., Huang N.-J. *Pol Sci Part A Pol Chem.*, 1995 **33** 2587
- 60 Sundberg D.C., Huang N.-J. *Pol Sci Part A Pol Chem.*, 1995 **33** 2551
- 61 Gaylord N.G., Mehta R., Mohan D.R., Kumar V., *J Appl Pol Sci.*, 1992 **44** 1941
- 62 Decker C., Viet T.N.T., *Macromol Chem Phys.*, 1999 **200** 358

- 63 Mateo J.L., Bosch P., Serrano J., Calvo M., *Eur Pol Journal*, 2000 **36** 1903
- 64 Rosales C., Perera R., Rojas H., Mejías K., Sánchez A., *JMS Pure Appl Chem*, 1998 **A35** (7-8) 1187
- 65 Lawson D.F., Hergenrother W.L., Matlock M.G., *J Appl, Pol Sci*, 1990 **39** 2331
- 66 Portal L.L., *Estudo da modificação química do copolímero de estireno-butadieno-estireno com anidrido maleicotese* Porto Alegre 2000. Dissertação de mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 67 Cordella C., *Funcionalização de estireno-butadieno-estireno com metacrilato de glicidila* 2001 Dissertação de mestrado apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 68 Seo Y., Hwang S.S., Kim K.U., Lee J., Hong S., *Polymer*, 1993 **34** (8) 1667
- 69 Chen C.C., White J.L., *Pol Eng Sci*, 1993 **33** (14) 923
- 70 Matos M., Favis B.D., Lomellini P., *Polymer*, 1995 **36** (20) 3899
- 71 Allen R.B., Fox D.W. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1985 **3**, 758-775 John-Wiley & Sons, New York, 2^a edição
- 72 Chu L.H., Chiu W.Y., Chen C.H., Tseng H.C., *J Appl Pol Sci*, 1999 **71** 39
- 73 González-Montiel A., Keskkula H., Paul D.R. *Polymer*, 1995 **36** (24) 4587
- 74 Yu Z.Z., Ou Y.C., Hu G.H. *J Appl Pol Sci*, 1995 **58** 1175
- 75 Holsti-Miettinen R.M., Seppälä J.V., *Pol Eng Sci*, 1994 **34** (5) 395
- 76 Shen J., Wang Z., Chan C.-M., Zhu S.H., *Polymer*, 1998 **39** (26) 6801
- 77 Rudin A., *J Macromol Sci-Rev: Macromol Chem*, 1980 **C19** 267
- 78 Cigana P., Favis B.D., Albert C., Vu-Khanh T., *Macromolecules*, 1997 **30** 4163
- 79 Plawky U., Schlabs M., Weng W., *J Appl Pol Sci*, 1996 **59** 1891
- 80 Sung L., Han C.C., *J Pol Sci: Part B Pol Phys*, 1995 **33** 2405
- 81 Favis B.D., *Polymer*, 1999 **35** (7) 1552
- 82 Tanrattanakul V., Hiltner A., Baer E., Perkins W.G., Massey F.L., Moet A., *Polymer*, 1997 **38** (16) 4117
- 83 Papadopoulou C.P., Kalfoglou N.K., *Polymer*, 2000 **41** 2543
- 84 Ihm D.J., White J.L., *J Appl Pol Sci*, 1996 **60** 1
- 85 Chu L.-H., Chiu W.-Y., Chen C.-H., Tseng H.-C., *J Appl. Pol. Sci.*, 1999 **71** 39

- 86 Appleby T., Cser F., Moad G., Rizzardo E., Stavropoulos, *Polymer, Bulletin* 1994 **32** 479
- 87 Ohlsson B., Hassander H., Törnell B., *Polymer*, 1998 **39** (26) 6705
- 88 Cowie J.M.G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* Intertext Books 1973
- 89 Zimmerman J. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1985, **11**, 315-381 John-Wiley & Sons, New York, 2^a edição
- 90 Majumdar B., Paul D.R., Oshinski A.J., *Polymer*, 1997 **38** 1787
- 91 Möller B., Allert E., Matschiner B., *Plástico Industrial*, 2002 dez 32
- 92 Hiemenz P.C., *Polymer Chemistry The Basic Concepts* 1984 Marcel Dekker, Inc USA
- 93 Odian G., *Principles of Polimerization*, 1993, 3rd ed., USA, Wiley-Interscience
- 94 Mano E.B., *Introdução a Polímeros*, Editora Edgard Blücher Ltda. SP Brasil 1994,
- 95 Perkins W.G., *Pol Eng Sci.*, 1999 **39** (12) 2445
- 96 Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science* 2001 Jonh Wiley & Sons, Inc., Publication 3rd edition USA
- 97 Paul D.R., Oshinski O. Keskkula H., *Polymer*, 1992 **33** (2) 284
- 98 Favis B.D., *Polymer*, 1994 **35** (7) 1552
- 99 Manson J.A., Sperling L.H., *Polymer blends and composites* 1981 Plenum Press NY, USA
- 100 Borgreve R.J.M., Gaymans R.J., Schuijjer J., Ingen Housz J.F., *Polymer*, 1987 **28** 1489
- 101 Oshinski O., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 1996 **37** (22) 4919
- 102 Yu Z.-Z., Lei M., Ou Y.-C., Hu G.-H., *J Appl. Pol. Sci. Part B Pol Phys*, 1999 **37** 2664
- 103 Paul D.R., Laura D.M., Keskkula H., Barlow J.W., *Polymer*, 2000 **41** 7165
- 104 Majumdar B., Keskkula H., Paul D.R., *J Appl Pol Sci*, 1994 **54** 339
- 105 Tanrattanakul V., Hiltner A., Baer E., Perkins W.G., Massey F.L., Moet A., *Polymer*, 1997 **38** 2191
- 106 Kamiya S., Tasaka S., Zhang X.M., Dong D.W., Inagaki N., *Polymer Journal*, 2001 **33** (3) 209

- 107 Perez A.A., Ferrer G.G., Ribelles J.L.G., Pradas M.M., Sanchez E.V., *J Macromol Sci-Phys*, 2001 **B40** (3-4) 443
- 108 Picchioni F., Passaglia E., Ruggeri G., Ciardelli F *Macromol Chem and Phys* 2001 **202**: (11) 2142
- 109 Wu J.S., Guo B.H., Chan C.M., Li J.X., Tang H.S., *Polymer*, 2001 **42**: (21) 8857
- 110 Kelnar I., Stephan M., Jakisch L., Fortelny I., *J Appl Pol Sci*, 2000 **78** 1597
- 111 Oriuchi S., Matchariyakult N., Yase K., Kitano T., Choi H.K., Lee Y.M., *Polymer*, 1997 **38** (926) 6317
- 112 Papazoglou E.S., Rosenthal J.S., Arco Chemical Technology Inc., Eur. Pat Appl. EP 455 507 (1992)
- 113 Greak J.L., Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Eur Pat Appl. EP 461 726 (1992)
- 114 Fujikawa T., Kimura T., Kakiuchi H., Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 04 31 438 [92 31 438] (1992)
- 115 Dijkstra K., Van der Wal A., Gaymans R. J., *J Materials Science*, 1994 **29** 3489
- 116 González-Montiel A., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 1995 **36** (24) 4621
- 117 Takeda Y., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 1992 **33** (15) 3173
- 118 Wong S.-C., Mai Y.-W., *Polymer*, **40** 1999 1553
- 119 Paul D.R., Oshinski A.J., Keskkula H., *Polymer*, 1996 **37** (22) 4891
- 120 Paul D.R., Oshinski A.J., Keskkula H., *Polymer*, 1996 **37** (22) 4909
- 121 Majumdar B., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 1994 **35** (7) 1399
- 122 González-Montiel A., Keskkula H., Paul D.R., *Polymer*, 1995 **36** (24) 4605
- 123 Amornsakchai T., Sinpatanapan-B., Bualek-Limcharoen S., Meesiri W., *Polymer*, 1999 **40** 2993
- 124 Lu X., Isacson U., *Polymer Testing*, 2001 **20** 77
- 125 Braz D., Lopes R.T., Motta L.M.G., *Applied Radiation and Isotopes*, 2000 **53** (4-5) 725
- 126 Lu X., Isacson U., *Fuel*, 1997 **76** (14-15) 1353
- 127 Isacson U., Lu X., *J Appl Pol Sci*, 2000 **76** (12) 1811
- 128 Isacson U., Lu X., *Construction and Building Materials*, 2000 **14** 79
- 129 Orlando C.M., Brown S.B. in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 1985, **14**, 169-189 John-Wiley & Sons, New York, 2^a edição

- 130 Wilhelm H.M., Felisberti M.I. *J Appl Pol Sci*, 2002 **83** (13) 2953
- 131 Sundararaj U., Macosko C.W., *Macromolecules*, 1995 **28** 2647
- 132 Gonella L.B., *Compatibilização de blendas de polipropileno/nylons* Porto Alegre 2001 Dissertação de mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 133 Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments* USA (1997)
- 134 Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C., *Spectrometric identification of organic compounds* 1991 John Wiley & Sons, Inc. USA
- 135 Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., *Introduction to Spectroscopy* 1979 Sanders College Publishing USA
- 136 Garn P.D., *Thermoanalytical methods of Investigation* Academic Press USA 1965
- 137 Introduction to the Advanced Thermal Analysis System Athas, em <http://web.utk.edu/~athas/databank/list.html>, acessado em 05.11.2002
- 138 Fan S., Kyu T., *Macromolecules* 2001 **34** 645
- 139 Paul D.R., Newman S., *Polymer Blends* Academic Press USA 1978
- 140 Song Z., Baker W.E., *J Appl Pol Sci* 1992 **30** 1589
- 141 Raval H., et al. *Polymer International*, 1992 **29** 261
- 142 Oostenbrink A.J., Gaymans R.J., *Polymer*, 1992 **33** 3086
- 143 Ho R.M., Su A.C. Chen S.I., *Polymer*, 1992 **34** 3264
- 144 Liu N.C., Baker W., Russel K., *J Appl Pol Sci*, 1990 **41**, 2285
- 145 Han C.D., Kim J., Kim J.K., *Macromolecules*, 1989 **22** 383
- 146 Mulhault R., Suscheck, Rieger B., *Makromol Symp*, 1991 **48/49** 317
- 147 Roover B.D., Sclavons M., Carlier V., Devaux J., Legras R., Momtaz A., *J Pol Sci: Part A Pol Chem.*, 1995 **33** 829
- 148 Gaylord N.G., Mehta R., Mohan D.R., Kumar V., *J Appl Pol Sci.*, 1992 **44** 1941
- 149 Paul D.R., Oshinski A.J., Keskkula H., *Polymer*, 1999 **40** 2699
- 150 Paul D.R., Oshinski A.J., Keskkula H., *Polymer* 2001 **42** 8715
- 151 Costa S.C.G., Gonçalves M.C., Felisberti M.I., *J Appl Pol Sci.*, 1999 **72** 1827
- 152 Khanna Y.P., *Macromolecules*, 1992 **25** 3298
- 153 La Manthia F.P., Mongiovi C., *Polymer Degradation and Stability*, 1999 **66** 37

3. Informações de acesso ao documento no formato impresso

Este trabalho é documento confidencial? **

Sim Não

Este trabalho ocasionará registro de patente?

Sim Não

Este trabalho pode ser liberado para:

Consulta na Biblioteca: Sim Não

Empréstimo: Sim Não

Reprodução: Sim Não

Porto Alegre 12/15/04
Local Data

Carlota Helenof. Mourão
Assinatura do(a) autor(a) ou seu representante legal

4. Informações de acesso ao documento no formato eletrônico

Este trabalho pode ser disponibilizado na internet? Sim Não Caso afirmativo preencha a autorização abaixo.

AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAÇÃO NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES

Autorizo a UFRGS, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a disponibilizar gratuitamente, sem ressarcimento dos direitos autorais, o **texto integral** da publicação supracitada, de minha autoria, em seu *site*, em formato PDF, para fins de leitura e/ou impressão pela Internet, a título de divulgação da produção científica gerada pela Universidade a partir da data: ___/___/___

_____/_____/_____
Local Data Assinatura do(a) autor(a) ou seu representante legal

* Encaminhar cópia deste formulário ao Escritório Interação e Transferência de Tecnologia/UFRGS

** Esta classificação poderá ser mantida até um ano a partir da defesa ou conclusão do trabalho/relatório/projeto.

A extensão deste prazo suscita justificativa.

OBS.: Preencher em duas vias. A primeira via deste formulário deve ser encaminhada à Biblioteca Setorial com o(s) documento(s); a segunda via permanece no Programa de Pós-Graduação para o registro do certificado de conclusão do Curso.

COMPROVANTE DE ENTREGA NA BIBLIOTECA SETORIAL

Deve ser datado e assinado pelo servidor da biblioteca que recebe o(s) exemplar(es)

Luiz Beck

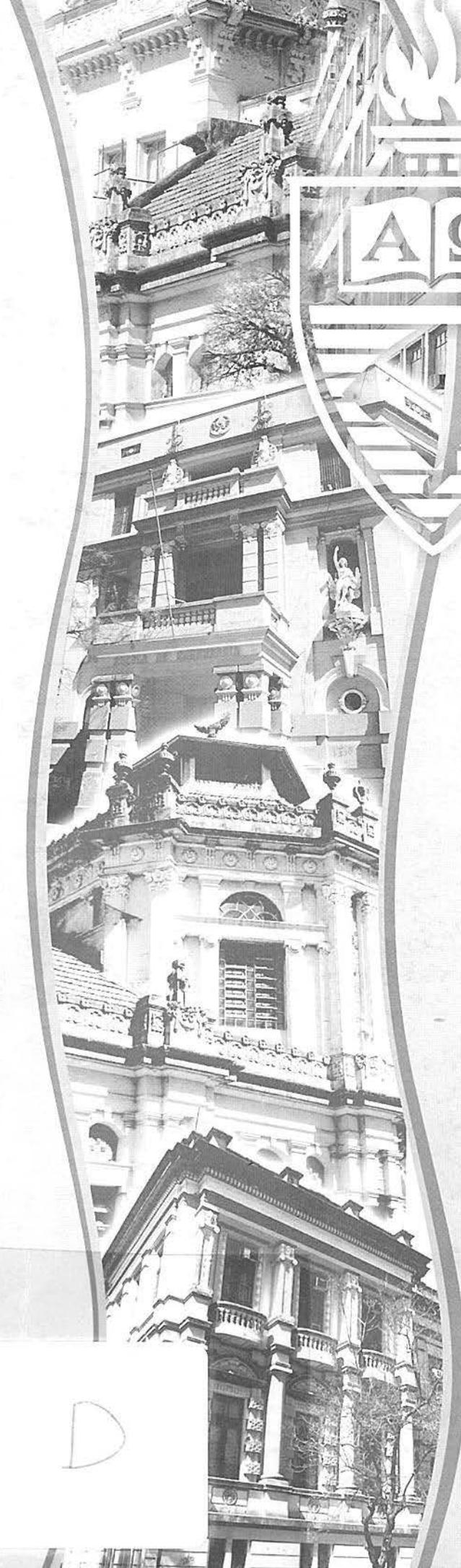
Recebemos a tese/dissertação discriminada acima. Em: 12/05/2004

Carimbo e assinatura

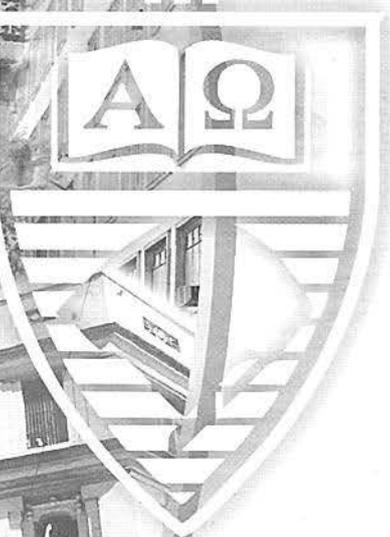
INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

Impressão:

**UFRGS**
GRÁFICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



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



Funcionalização de elastômeros
termoplásticos com anidrido maleico e
sua utilização como modificador das
propriedades de impacto do nylon-6

Tese de Doutorado

Carlota Helena Fialho Maurano

Porto Alegre, 2003