BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
Ed. 651

UNVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL E TÉRMICA DE COMPÓSITOS DE LLDPE'S FUNCIONALIZADOS E SÍLICA DE SUPERFÍCIE MODIFICADA

Ednardo Moreira Santos

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Yoshio Kawano

SÃO PAULO

19 DE JULHO – 2006

"Caracterização vibracional e térmica de compósitos de LLDPE'S modificados e sílica"

EDNARDO MOREIRA SANTOS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ – USP

Prof. Dr. HÉLIO WIEBECK
EP – USP

SÃO PAULO
24 DE ABRIL 2006

"O impossível só existe na mente dos acomodados"

A. Einstein

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano por tudo que me ensinou. Agradeço a cada dia de ter aprendido muito com esse homem, e não só na área acadêmica como também na sua maneira de lidar com a vida. Características como profissionalismo, sensatez, ética e caráter são pontos que encontrei neste homem e que eu levarei como ensinamento para a minha vida.

À Profa. Dra. Denise Petri por toda sua paciência e dedicação com a minha pessoa. Foi uma convivência muito enriquecedora e que serei eternamente grato por todos os seus ensinamentos que adquiri.

Aos amigos do laboratório de polímeros que tanto me deram força neste trabalho. Especialmente ao amigão Laércio Gomes Lage que muito me ajudou, saiba que uma parte deste trabalho eu devo a você.

Aos amigos do B4 pelos bons momentos e boas conversas que tivemos. Eu sentirei muita falta destas conversas regadas a um bom café.

Em especial à minha finada tia Rosângela Soares que me acolheu nesta cidade, e que abriu sua casa para que eu fizesse parte de sua família e de sua vida. Esta pessoa sempre estará viva dentro de meu coração.

A todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram na elaboração deste trabalho o meu muito obrigado.

Sumário

1. Introdução 01
2. Objetivos 02
2.1 Objetivo geral 02
2.2 Objetivos específicos 02
3. Revisão Bibliográfica 02
3.1 Polietileno 02
3.2 Polietileno linear de baixa densidade metalocênico 03
3.3 Funcionalização 04
3.4 Funcionalização em solução 06
3.5 Processamento reativo 07
3.6 Técnicas de caracterização 09
3.7 Espectroscopia Vibracional 09
3.7.1 Espectroscopia fotoacústica no infravermelho (PAS-IR) 10
3.7.2 Espectroscopia de espalhamento Raman 11
3.8 Análise térmica 12
3.8.1 Termogravimetria (TG) 12
3.8.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 13
3.9 Compósitos 14
3.10 Caracterização mecânica: ensaio de tensão máxima de ruptura 15
4. Materiais 17
5. Métodos 18
5.1 Processamento reativo no reômetro de torque 18
5.2 Determinação do grau de reticulação 20
5.3 Purificação das amostras funcionalizadas 21
5.4 Espectroscopia vibracional fotoacústica no IR 21
5.5 FT Raman 22
5.6 Análise termogravimétrica 22
5.7 Análise calorimétrica exploratória diferencial 22
5.8 Ensaio mecânico de tração de ruptura 23

6. Resultados e discussões 24
26.1 Processamento reativo 24
6.2 Mecanismos propostos à reação de funcionalização 31
6.3 Grau de reticulação 35
6.4 Caracterização espectroscópica vibracional fotoacústica no IR 39
6.5 Caracterização espectroscópica vibracional por espalhamento Raman 52
6.6 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial 57
6.7 Caracterização por termogravimetria 69
6.8 Caracterização mecânica de tração de ruptura 76
7. Conclusão 80
8. Referências bibliográficas 82

Lista de figuras

Figura 01 – Estrutura química dos compostos polares utilizados na funcionalização de poliolefinas. 05

Figura 02 – Esquema do equipamento de reômetro de torque acoplado a uma câmara de mistura. 08

Figura 03 – Diagrama ótico da técnica PAS. 11

Figura 04 – Esboço de um teste de ruptura mostrando um corpo de prova de formato de gravata preso às mandíbulas de um equipamento do tipo Instron. 15

Figura 05 – Curva tensão-deformação típica para fibras, compósitos, plásticos e elastômeros. 16

Figura 06 – Estruturas químicas do LLDPE-but, LLDPE-oct, AM, ATF e BPO. 17

Figura 07 – Estruturas químicas do APS, TMCISi, sílica de superfície modificada com APS e sílica de superfície modificada com TMCISi. 18

Figura 08 – Corpo de prova tipo IV segundo norma ASTM D638-03. 23

Figura 09 – Curva de torque em função do tempo do LLDPE-but funcionalizado com anidrido maléico e peróxido de benzoíla. 25

Figura 10 – Curva de torque em função do tempo do LLDPE-oct funcionalizado com anidrido maléico e peróxido de benzoíla. 26

Figura 11 – Curva de torque em função do tempo do LLDPE-but funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla. 28

Figura 12 – Curva de torque em função do tempo do LLDPE-oct funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla. 29

Figura 13 – Curva de torque em função do tempo dos compósitos de LLDPE-but, LLDPE-but-g-AM e LLDPE-but-g-ATF com Sílica modificada com APS e TMCISi. 31

Figura 14 – Mecanismo proposto para a funcionalização em LLDPE-but e LLDPE-oct com anidrido maléico e peróxido de benzoíla. 33

Figura 15 – Mecanismo proposto para a reticulação em LLDPE-but e LLDPE-oct com peróxido de benzoíla. 34

Figura 16 – Mecanismo proposto para a grafitização em LLDPE-but e LLDPE-oct com anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla. 35

Figura 17 – Grau de reticulação do LLDPE-but e LLDPE-oct em função da razão molar entre o AM e BPO misturados ao meio reacional. 37

Figura 18 – Grau de reticulação do LLDPE-but e LLDPE-oct em função da razão molar entre o ATF e BPO misturados ao meio reacional. 38

Figura 19 – Espectro vibracional fotoacústico do LLDPE-oct na região do IR. 40

Figura 20 – Espectro vibracional fotoacústico na região do infravermelho do LLDPE-but e do LLDPE-oct. 40

Figura 21 – Espectro na região do infravermelho do anidrido maléico. 41

Figura 22 – Reação de hidrólise do anidrido maléico. 42

Figura 23 – Espectro no infravermelho do LLDPE-but e do LLDPE-oct grafitizados com anidrido maléico. 43

Figura 24 – Razão molar entre o anidrido maléico e o peróxido de benzoíla em função da razão da intensidade relativa das bandas carbonila (1780 e 1710 cm^{-1}) e bending CH_2 (1470 cm^{-1}). 44

Figura 25 – Espectro na região do infravermelho do anidrido tetrahidroftálico. 45

Figura 26 – Espectro no infravermelho do LLDPE-but e do LLDPE-oct grafitizados com anidrido tetrahidroftálico. 46

Figura 27 – Razão molar entre o anidrido tetrahidroftálico e o peróxido de benzoíla em função da razão da intensidade relativa das bandas carbonila (1710 cm^{-1}) e bending CH_2 (1470 cm^{-1}). 47

Figura 28 – Reações entre sílica e 3-aminopropiltrietoxisilano, $C_9H_{23}NO_3Si$, e sílica e trimetilclorosilano, C_3H_9ClSi 48

Figura 29 – Espectro vibracional fotoacústico na região do infravermelho das microesferas de sílica de superfície modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano, trimetilclorosilano, e da sílica não modificada. 49

Figura 30 – Espectro vibracional fotoacústico na região do infravermelho dos compósitos de LLDPE-but-g-AM e microesferas de sílica de superfície modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano e trimetilclorosilano. 50

Figura 31 – Espectro vibracional fotoacústico na região do infravermelho dos compósitos de LLDPE-but-g-ATF e microesferas de sílica de superfície modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano e trimetilclorosilano. 51

Figura 32 – Espectro Raman dos copolímeros LLDPE-but e LLDPE-oct. 53

Figura 33 – Espectro Raman dos copolímeros LLDPE-but. 53

Figura 34 – Espectro Raman do LLDPE-oct funcionalizado com AM e ATF. 54

Figura 35 – Espectro Raman dos compósitos de LLDPE-but, LLDPE-oct funcionalizado com AM e ATF, com carga Sílica modificada com TMCISi. 55

Figura 36 – Espectro Raman dos compósitos de LLDPE-but, LLDPE-oct funcionalizado com AM e ATF, com carga Sílica modificada com APS 56

Figura 37 – Curva DSC do LLDPE-but recristalizado. 58

Figura 38 – Curva DSC do LLDPE-oct recristalizado. 58

Figura 39 – Curvas DSC do LLDPE-oct-g-AM, amostra $r_{AM/BPO}$=123,52 59

Figura 40 – Curva DSC do LLDPE-oct-g-ATF, amostra $r_{ATF/BPO}$=80,67 60

Figura 41 – Curva DSC do LLDPE-but-g-ATF, amostra $r_{ATF/BPO}$=242 60

Figura 42 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct com Sílica modificada e TMCISi; 63

Figura 43 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct e Sílica modificada com APS; 63

Figura 44 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct-g-AM e Sílica modificada com TMCISi; 64

Figura 45 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct-g-AM e Sílica modificada com APS; 64

Figura 46 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct-g-ATF e Sílica modificada com TMCISi; 65

Figura 47 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct-g-ATF e Sílica modificada com APS. 65

Figura 48 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but com Sílica modificada e TMCISi 66

Figura 49 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but e Sílica modificada com APS; 66

Figura 50 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but-g-AM e Sílica modificada com TMCISi; 67

Figura 51 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but-g-AM e Sílica modificada com APS; 67

Figura 52 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but-g-ATF e Sílica modificada com TMClSi. 68

Figura 53 – Curvas TG e DTG do LLDPE-but em atmosfera de N_2. 69

Figura 54 – Curvas TG e DTG do LLDPE-oct em atmosfera de N_2. 70

Figura 55 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct e Sílica de superfície modificada com APS, em atmosfera de N_2. 73

Figura 56 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct e Sílica de superfície modificada com TMClSi, em atmosfera de N_2. 73

Figura 57 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com AM e Sílica de superfície modificada com APS, em atmosfera de N_2. 74

Figura 58 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com AM e Sílica de superfície modificada com TMClSi, em atmosfera de N_2. 74

Figura 59 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e Sílica de superfície modificada com APS, em atmosfera de N_2. 75

Figura 60 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e Sílica de superfície modificada com TMClSi, em atmosfera de N_2. 75

Figura 61 – Curva de tensão em função da elongação dos compósitos de LLDPE-oct. 79

Lista de tabelas

Tabela 01 – Composições do sistema: LLDPE-but, AM e BPO 19

Tabela 02 – Composições do sistema: LLDPE-oct, AM e BPO 19

Tabela 03 – Composições do sistema: LLDPE-but, ATF e BPO 19

Tabela 04 – Composições do sistema: LLDPE-oct, ATFe BPO 20

Tabela 05 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para o LLDPE-oct funcionalizado com AM e ATF respectivamente. 61

Tabela 06 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para o LLDPE-oct funcionalizado com e ATF. 61

Tabela 07 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para o LLDPE-but funcionalizado com ATF. 61

Tabela 08 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para os compósitos com o polímero LLDPE-oct. 62

Tabela 09 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para os compósitos com o polímero LLDPE-but. 62

Tabela 10 – Valores para temperatura de maior taxa de perda de massa e porcentagem de resíduo da decomposição das amostras de LLDPE-oct original e funcionalizados com AM e ATF. 71

Tabela 11 – Valores para temperatura de início de degradação e temperatura de maior taxa de perda de massa, porcentagem de resíduo da decomposição e massa das amostras de compósitos de LLDPE-oct 72

Tabela 12 – Valores de médios de tensão de ruptura e elongação máxima para os compósitos de LLDPE-oct. 78

Lista de abreviaturas e siglas

AM – Anidrido maléico;

APS – 3-aminopropilsilano;

ATF – Anidrido tetrahidroftálico;

BPO – Peróxido de benzoíla;

DC – Grau de cristalinidade;

DSC – Calorimetria exploratória diferencial;

DTG – Termogravimetria derivada;

ΔH – Entalpia de fusão;

HDPE – Polietileno de alta densidade;

IR – Infravermelho;

LDPE – Polietileno de baixa densidade;

LLDPE – Polietileno linear de baixa densidade;

LLDPE-but – Polietileno linear de baixa densidade com co-monômero 1-buteno;

LLDPE-oct – Polietileno linear de baixa densidade com co-monômero 1-octeno;

PAS-IR – Espectroscopia Fotoacústica no Infravermelho;

$r_{AM/BPO}$, $r_{ATF/BPO}$ – Razão molar entre os anidridos maléico e tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla;

TG – Termogravimetria;

TMClSi – Trimetoxiclorosilano;

$T_{dm/dT\neq 0}$ – Temperatura de início de perda de massa;

T_m – Temperatura de fusão;

T_{pico} – Temperatura de maior taxa de perda de massa.

RESUMO

Compósitos de polímeros de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) possuem baixo desempenho mecânico devido principalmente à sua fraca interação, intermolecular, entre a cadeia polimérica e a carga. Uma maneira de minimizar esse baixo desempenho mecânico se faz com a mudança da estrutura química da poliolefina com a inserção de um grupo polar a sua cadeia, ou seja, faz-se a funcionalização das poliolefinas. O sistema de funcionalização adotado foi o processamento reativo, no qual foi utilizado para este sistema de processamento o misturador de dupla rosca acoplado a um reômetro de torque. Neste trabalho, os grupos polares inseridos à cadeia dos polímeros de LLDPE's de copolímeros 1-buteno e 1-octeno (LLDPE-but e LLDPE-oct) foram o anidrido maléico (AM) e o anidrido tetrahidroftálico (ATF). Para a confecção dos compósitos foram utilizadas as cargas de microesferas de sílica modificada, no qual foi inserido compostos silanados em sua superfície (3-aminopropilsilano – APS – e trimetoxiclorosilano – TMClSi) para estudo de interação com as poliolefinas funcionalizadas.

Neste trabalho foram realizados ensaios de caracterização térmica, vibracional além de análises de torque do polímero fundido, análises do grau de reticulação e ensaios mecânicos de tração por elongação. Na caracterização térmica foram utilizadas as técnicas: termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na caracterização vibracional utilizou-se a espectroscopia fotoacústica no infravermelho (PAS-IR) e a espectroscopia de espalhamento Raman.

Pela técnica PAS-IR foi possível comprovar a inserção dos anidridos à cadeia das poliolefinas assim como foi possível verificar a interação entre o polímero funcionalizado e a carga. Pelas técnicas térmicas de DSC e TG foi possível verificar mudanças das propriedades do compósito frente aos polímeros originais ou funcionalizados. Os ensaios mecânicos comprovaram que os compósitos de polímeros funcionalizados possuem maior elongação e tensão à ruptura comparada aos compósitos dos LLDPE's não funcionalizados.

ABSTRACT

Linear low density composites have a weak mechanical behavior due mainly to the weak interactions – intermolecular – between the polymeric back bone and the charge. The anchoring a polar group in polymeric back bone is a strategy to increase the interactions between the polymer and the charge, as mean, the polyolefin is functionalized. The functionalization process used is the reactive process by a Mixer coupled with torque rheometer. In this work the polar groups used to functionalize the LLDPE's with comonomer 1-buten and 1-octen are maleic anhydride and tetrahydrophtalic anhydride. The composites were maked adding in to graft LLDPE's the charge of modified surface silicate micro-spheres whith 3-aminepropylsilane or trimethoxyclorinesilane.

This work to composites characterization was used thermal and vibrational characterization, and torque, crystalinity degree and mechanical tests. In thermal characterizations were used: termogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). In the vibrational characterization, the photoacoustic spectroscopy (PAS-IR) and Raman spectroscopy were used.

Using the PAS-IR technique it was possible to prove the anhydride bonding in the polyolefin back bones, and also was possible verify the interactions between the functionalized polymer and the charge. With DSC and TG techniques was possible verify changes in composites properties in comparison to originals or functionalized polymers. The mechanical tests show that the functionalized polymer composites have bigger values of elongation and tensile strength in comparison to non functionalized LLDPE composites.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Este trabalho teve como objetivo o estudo das propriedades espectroscópicas vibracionais, térmicas e mecânicas de compósitos de LLDPE's modificados quimicamente com AM e ATF misturados a sílica de superfície modificada com APS e TMClSi.

2.2 Objetivos específicos:

- Estudar a relação entre o grau de graftização e o tamanho do grupo lateral dos LLDPE's;
- Estabelecer a razão molar ótima entre os anidridos, polímeros e peróxido de benzoíla para a maximização da funcionalização;
- Caracterizar pelas técnicas adotadas a inserção dos anidridos à cadeia polimérica, e consequentemente determinar o sistema de maior funcionalização e menor reticulação;
- Caracterização das cargas de microesferas de sílica de superfície modificadas;
- Preparação dos compósitos, caracterização dos mesmos e identificar os compósitos de melhor desempenho mecânico, ou seja, os compósitos que possuem interações mais efetivas entre polímero e carga.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno

O polietileno encontra-se dentro da classe das poliolefinas, e é obtido a partir de derivados de petróleo de baixo peso molecular. Dependendo da massa molecular e de sua estrutura química, o polietileno pode ser classificado em diversos tipos: polietileno de ultra massa molecular (UHMWPE), polietileno

de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). O UHMWPE é o polietileno que possui maior rigidez, atribuído ao seu elevado peso molecular e alta cristalinidade com baixa ramificação. O HDPE possui baixa ramificação e densidade acima de 0,94 $g.cm^{-3}$, este polímero é principalmente aplicado na confecção de garrafas, tambores, dutos, chapas, filmes, fios e cabos de isolamento. O LDPE é manufaturado com reatores de alta pressão com polimerização por radical livre gerando um material de cristalitos heterogêneos e alta ramificação com densidade abaixo de 0,94 $g.cm^{-3}$, sua aplicação dá-se principalmente na manufatura de filmes de embalagens, fios e cabos de isolamento, brinquedos garrafas flexíveis, utensílios domésticos e revestimentos. O LLDPE é obtido por reação com catalisadores metalocênicos possuindo baixo peso molecular e ramificações curtas, este polímero é principalmente aplicado em indústrias de embalagens.

Devido ao seu baixo custo e alta versatilidade de aplicações os polietilenos são hoje um dos polímeros mais consumidos. Segundo a Associação Brasileira da Indústria Química foram consumidos em 2000 cerca de 630 mil toneladas de HDPE, 520 mil toneladas de LDPE e cerca de 240 mil toneladas de LLDPE.[1]

3.2 Polietileno linear de baixa densidade metalocênico

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) exibe algumas propriedades superiores ao polietileno de baixa densidade (LDPE) convencional tais como maior tensão e resistência ao rasgo, assim como uma maior resistência a tensão de ruptura. Essas características fazem com que o material seja superior economicamente, pois sua alta ductilbilidade facilita o seu processamento.[3]

O LLDPE obtido por polimerização com catalisadores metalocênicos possui propriedades superiores ao LLDPE sintetizados por catalisadores Ziegler-Natta, tais como maior resistência ao impacto e a rasgo.[4] Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos sendo que o metal é um elemento de transição, tais como zircônio, háfnio ou titânio, e o grupo

ligante é um composto orgânico aromático do tipo ciclopentadieno. Estes catalisadores conferem ao polímero melhor orientação da cadeia e melhor distribuição dos comonômeros na cadeia polimérica, além do fato de serem mais econômicos que o Ziegler-Natta por possuir melhor rendimento reacional.[5]

O LLDPE é um copolímero de etileno com comonômero de uma alfa-olefina do tipo 1-buteno[3], 1-hexeno, 1-octeno[6] ou 1-deceno com distribuição randômica que confere ao polímero um grupo lateral, ou ramificações como é adotado por alguns autores[7], de tamanho definido. Quando se utiliza o copolímero 1-buteno seus grupos laterais são de 2 carbonos, para o 1-hexeno 4 carbonos e para o 1-octeno os grupos laterais são de 6 carbonos. Essas ramificações são curtas e dependendo do tipo e da quantidade da alfa-olefina utilizada suas propriedades morfológicas podem ser alteradas.[7]

3.3 Funcionalização

As poliolefinas compõem uma classe muito importante dos polímeros comerciais. A apolarirade das cadeias alifáticas confere às poliolefinas características, como baixa absorção de corantes, baixa miscibilidade em blendas com polímeros polares e baixa adesão a cargas de compósitos. A funcionalização, também chamada de graftização ou enxertia, tem sido muito utilizada a fim de modificar as propriedades da poliolefinas, ampliando suas aplicações.[8]

A introdução de um grupo polar à cadeia da poliolefina vem a minimizar sua baixa energia interfacial. Como resultado desta inserção a poliolefina adquire novas propriedades, tais como aumento na higroscopicidade[9], aumento na molhabilidade[9] e aumento na biodegradabilidade[10, 11]. A adição do grupo polar deixa o polímero suscetível ao ataque da água e ao a taque microbiológico.

A modificação química de poliolefinas com grupo funcional polar tem sido hoje objeto de extensivos estudos devido ao seu alto potencial de aplicações como materiais plásticos avançados. Existe hoje uma vasta literatura a cerca destes grupos funcionais polares utilizados na graftização das

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

poliolefinas, tais como ácido acrílico[12, 13], ácido itanóico[14, 15], ácido N-carbamil maleâmico[16], ácido 10-undecanóico[17], anidrido maléico[22-37], anidrido nádico[18], anidrido tetrahidroftálico, maleato de dietila[19], metacrilato de glicidila[20], viniltrimetoxisilano[21], dentre outros. Estes grupos funcionais têm como característica comum de possuírem em sua molécula um grupo polar e um grupo vinílico responsável pelo ancoramento destes à poliolefina. A Figura 01 mostra a estrutura química destes compostos polares citados.

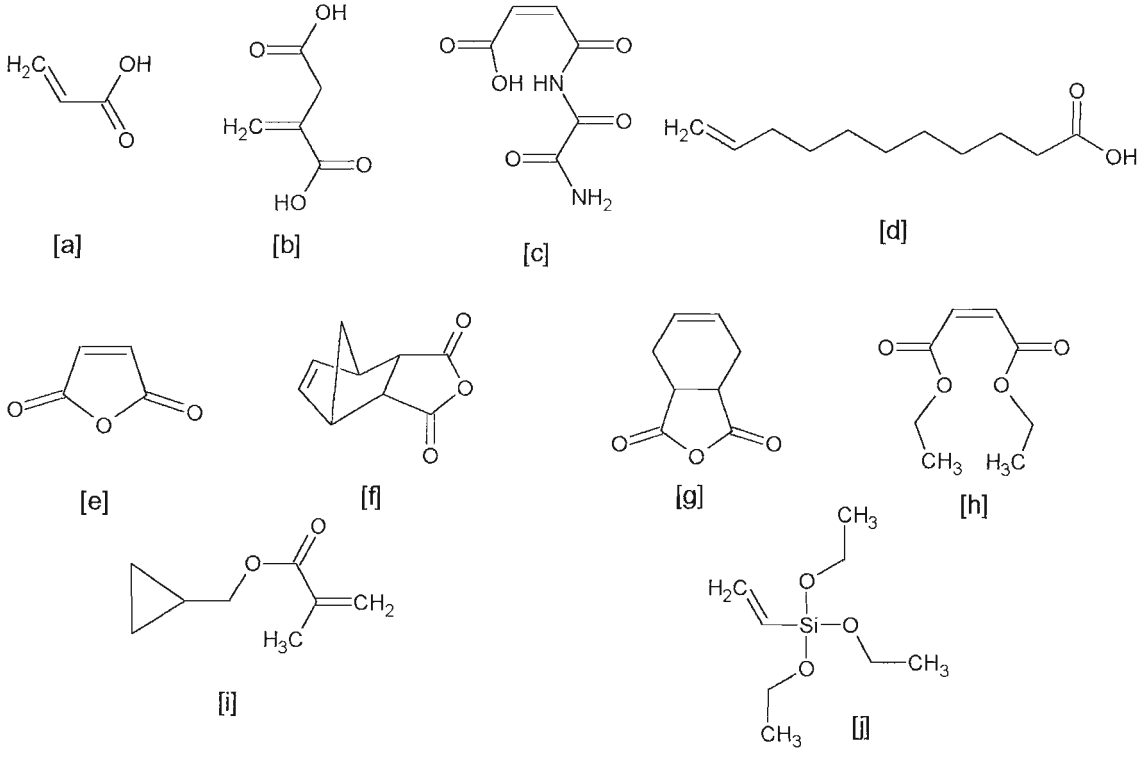


Figura 01 – Estrutura química dos compostos polares utilizados na funcionalização de poliolefinas: (a) ácido acrílico, (b) ácido itanóico, (c) ácido N-carbamil maleamico, (d) ácido 10-undecanóico, (e) anidrido maléico, (f) anidrido nádico, (g) anidrido tetrahidroftálico, (h) maleato de dietila, (i) metacrilato de glicidila, (j) viniltrimetoxisilano.

O anidrido maléico (AM) é hoje o monômero vinílico mais largamente usado para a modificação química de poliolefinas. A adição do grupo maléico à cadeia poliolefínica promove benefícios para aplicações em impressões ou revestimento assim como adesão em elastômeros polares de engenharia (poliamida), metais, fibra de vidro, fibras naturais. Poliolefinas modificadas com AM são utilizadas também como modificadoras de impacto e compatibilizante em blendas poliméricas.[22]

Na maioria dos estudos de funcionalização de poliolefinas com Anidrido maléico envolve mecanismo de graftização por radical livre na presença de agentes iniciadores tanto em solução como no estado fundido. O anidrido maléico possui baixa reatividade com radicais livre devido a sua estrutura simétrica e deficiência de densidade eletrônica a redor da dupla ligação, todavia este é um ótimo composto para mudança da hidrofilicidade de polímeros não polares. Devido a essas características do AM torna-se difícil a homo-polimerização do anidrido, por isso apenas uma unidade monomérica é graftizada a cada sítio ativo radicalar ativado. [22]

O início da graftização dá-se com a decomposição térmica do agente iniciador, geralmente um composto peróxido, que gera dois radicais. Um destes radicais abstrai um hidrogênio da cadeia polimérica gerando um macrorradical. Este macrorradical pode ligar-se a outra cadeia polimérica, no caso do polietileno, ou degradar-se como é o caso do polipropileno. Ou então este macrorradical pode ligar-se ao anidrido maléico. Como resultado a eficiência da funcionalização é baixa.[22-24]

3.4 Funcionalização em solução[25-28]

A primeira funcionalização de poliolefinas com anidrido maléico foi desenvolvida em meio de solução diluída, onde foram utilizados solventes de compostos aromáticos e cicloalcanos tais como decalina, clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno, tolueno e xilenos, adicionando ao meio reacional o solvente, polímero, agente iniciador e o anidrido maléico a uma temperatura entre 100 e 120ºC, sempre acima da temperatura de fusão do polímero.

O processo de funcionalização em solução tem sua importância no caráter investigativo, porém este método torna-se inviável de ser aplicado em larga escala devido ao seu alto custo, pois este envolve um alto consumo de solvente. Foi visando uma aplicabilidade industrial que o processamento reativo do polímero no estado fundido desenvolveu-se, e este método foi o adotado para o presente trabalho.

3.5 Processamento reativo

O processamento reativo, também chamado de funcionalização *in situ* ou reação no estado fundido, é o processo de modificação química de um polímero que ocorre em uma câmara metálica selada com controle de temperatura e agitação por roscas de evolução infinita. Existem basicamente três tipos de equipamentos utilizados nesse processo: extrusoras de rosca simples, extrusoras de rosca dupla e *mixers*, ou misturadores, de dupla rosca.[29]

Estes equipamentos têm sido utilizados como reatores químicos em estudos acadêmicos e em escala industrial por mais de 30 anos. Seu uso é mais vantajoso comparado aos processos alternativos, pois não se utiliza solventes eliminando assim etapa de isolamento do produto, além de diminuir o tempo de residência e a operação é contínua. Todavia características operacionais importantes, tais como perfil de temperatura, velocidade de rotação da rosca, grau e tipo de mistura na câmara e distribuição do tempo de residência têm que ser levados em conta.[30, 31]

O equipamento deve possuir um controle rigoroso de temperatura, garantindo uma homogeneidade na temperatura ao redor da câmara. Outro ponto a se otimizar no processo é a escolha da temperatura de processamento, pois tem que se garantir uma fluidez do polímero para uma efetiva mistura do sistema reacional além de garantir que esta temperatura não degrade as matérias primas envolvidas. Outra variável importante é a escolha da velocidade de rotação, pois caso a agitação seja muito acentuada pode ocorrer a degradação do polímero e se a agitação for muito lenta a mistura não se torna homogênea e haverá a formação de zonas de maior reatividade que outras.[32]

Combinando processamento e reação química, o método torna-se extremamente complexo para a funcionalização radicalar, sendo um desafio em termos de reatividade, seletividade, processamento, controle e otimização do produto.

Neste trabalho o equipamento utilizado foi um reômetro de torque da marca Haake, modelo Polylab Mixer. O equipamento possui um módulo, modelo Rheocord, que promove o torque por meio de dois rotores, controla e coleta os dados de temperatura do segundo módulo acoplado a este, este módulo acoplado ao Rheocord, modelo Rheomix Rx600p, possui a câmara de mistura com duas rosas onde é realizado o processamento do polímero. O módulo Rheocord é denominado de mestre (M), pois este é responsável pelo controle e coleta de dados de torque, temperatura e tempo de processamento. Este módulo está acoplado à câmara de mistura (C) pertencente ao módulo Rheomix Rx600p denominada "escravo" (E), como é apresentado na Figura 02.

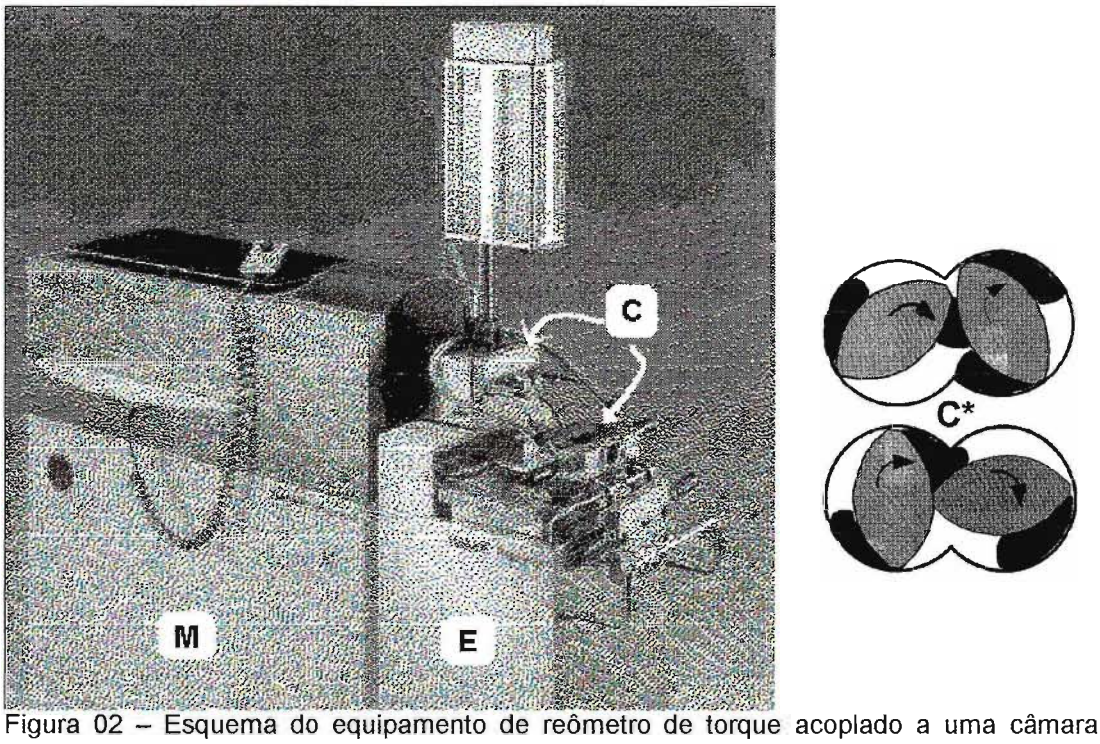


Figura 02 – Esquema do equipamento de reômetro de torque acoplado a uma câmara de mistura. Com os módulos "mestre" (M), "escravo" (E) e a câmara de mistura (C) onde é adicionado o polímero, e com mais detalhe a seção cruzada da zona de mistura (C*), onde a região escura representa a área preenchida por polímero fundido.

O torque medido pelo aparelho, é resultado da força de resistência do material sob a rotação da rosca, e sob isso se pode inferir sobre a viscosidade relativa do material fundido. Esse valor não pode ser tomado como absoluto sendo usado apenas como fins de comparação entre um sistema e outro e em controle de processos. O torque medido é acrescido com a viscosidade do meio ($\tau_M \propto \rho_R$).

3.6 Técnicas de caracterização

Neste trabalho buscou-se caracterizar as amostras de polímeros e compósitos quanto a sua estrutura molecular e suas interações nas interfaces. Para isso foram adotadas as técnicas de caracterização espectroscópica vibracional e térmica. Para a caracterização espectroscópica aplicou-se as técnicas de espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho (PAS) e o espalhamento Raman com transformada de Fourier (FT-Raman). Já para a caracterização térmica adotaram-se as técnicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.7 Espectroscopia vibracional

Técnicas espectroscópicas vibracionais têm como objetivo a elucidação estrutural de moléculas. Estas técnicas baseiam-se na excitação dos grupos funcionais da molécula provocando sua vibração, e quando esse grupo funcional retorna ao estado fundamental é emitida uma radiação de comprimento de onda definido, atribuída a um determinado modo de vibração de um determinado grupo funcional da molécula. Esta radiação emitida encontra-se na região denominada infravermelha.

Existem basicamente duas maneiras de se excitar o modo de vibração de um grupo, a primeira é por incidência de radiação ressonante, ou seja, um comprimento de onda específico ao nível de energia do modo de vibração do grupo funcional, a outra maneira de excitação é por incidência de uma radiação monocromática de alta energia, com feixe de LASER, geralmente na região do visível ou do IR que provoca a excitação de diversos níveis de energia diferentes da radiação emitida, e por conseqüência a molécula quando decai nestes níveis de energia emite radiações em diversas direções no qual chamamos de espalhamento Raman. Estas duas técnicas serão mais bem explicadas nos itens a seguir.

3.7.1 Espectroscopia fotoacústica no infravermelho (PAS-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho baseia no princípio da excitação de um grupo da molécula com um nível de energia capaz de provocar uma vibração que altere seu momento de dipolo. Estes modos de vibração normais observados no IR são chamado de ativos no infravermelho.

A técnica de espectroscopia fotoacústica no infravermelho baseia-se na leitura indireta destas absorções de energia pela molécula. Seu princípio consiste na emissão de radiação IR modulada sob uma amostra inserida em uma câmara fotoacústica.

A radiação incidente IR modulada é absorvida pelos modos vibracionais da molécula, a molécula por sua vez converte essa radiação incidente por energia térmica. A energia térmica da molécula é propagada até o gás presente na câmara fotoacústica, com o aquecimento do gás há a expansão deste que é detectado por um microfone que converte em sinal elétrico. Estes ciclos de aquecimento e resfriamento da molécula que compõe o interferograma que por meio da transformada de Fourier converte ao espectro de IR da molécula.

A análise PAS-IR atua basicamente na superfície tendo relativamente uma baixa penetração da radiação IR na amostra. A profundidade de penetração da radiação IR na amostra é dependente da freqüência incidente, pois para freqüências menores há uma maior penetração da radiação IR na amostra, aumentando assim a intensidade do sinal nessa região. O gás aplicado para a câmara fotoacústica necessita ter alta condutividade térmica e não ser ativo no infravermelho, por isso geralmente se utiliza o gás hélio.

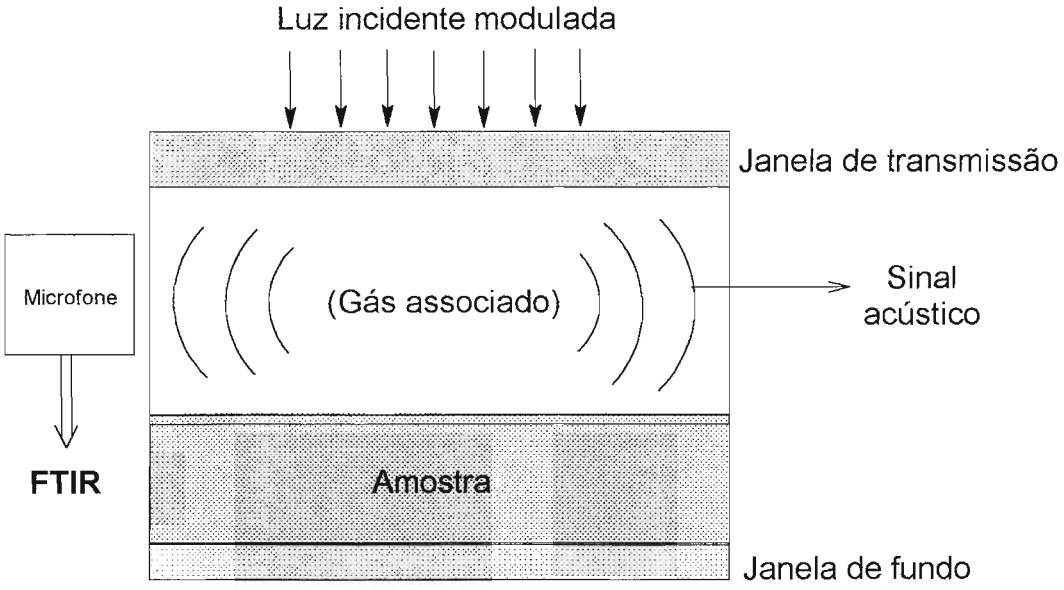


Figura 03 – Diagrama ótico da técnica PAS.[33]

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier – FT-IR – tem sido amplamente utilizada como ferramenta para caracterização das poliolefinas funcionalizadas, assim como para determinação do grau de funcionalização. Existe uma vasta literatura que aborda esse assunto.[8-11,21,24,28,34-37] Neste trabalho esta técnica foi utilizada para o mesmo fim.

3.7.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Quando a radiação passa por um meio as espécies presentes espalham uma fração do feixe em todas as direções. O comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere daquele feixe, e o deslocamento no comprimento de onda depende da estrutura química das moléculas responsáveis pelo deslocamento. Esse fenômeno resulta do mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas que estão associadas com a absorção no infravermelho. Todavia há diferenças entre os grupos que são ativos no infravermelho e no Raman que tornam essas técnicas complementares.

Os espectros Raman possuem como vantagem frente os de infravermelho o fato da água não causar interferência, além de poder ser utilizadas celas de quartzo ou de vidro. Porém espectros Raman possuem o inconveniente da interferência da fluorescência gerada pela amostras ou impurezas na mesma. Esse problema é superado hoje pelo uso de fontes no infravermelho próximo – NIR.[38]

Na área de polímeros a espectroscopia Raman é aplicada hoje como técnica complementar para caracterização espectroscópica vibracional além de ser utilizados como instrumento de elucidação da morfologia e propriedades de poliolefinas, tais como cristalinidade, densidade e temperatura de fusão. Estas propriedades são obtidas por análise de dados multivariada.[38-41]

3.8 Análise térmica

A análise térmica compreende como um grupo de técnicas na qual uma ou mais propriedades físicas de uma substância e/ou seus produtos de reação são medidas em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a substancia é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada.

São conhecidos mais de dez métodos térmicos, os quais diferem nas propriedades físicas medidas e nos programas de temperatura. Todavia existem três principais métodos, que fornecem informações químicas mais do que informação física sobre as amostras em estudo. Esses métodos incluem termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de TG e DSC.

3.8.1 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria, ou análise termogravimétrica, compreende como sendo o registro contínuo de uma massa de uma amostra em uma atmosfera controlada como função da temperatura ou do tempo á medida que a temperatura aumenta. Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo é definido como curva de decomposição térmica ou curva TG.

Há alguns fatores que podem influenciar no resultado final da curva TG, tais como massa, forma de agregação da amostra, tipo de atmosfera, rampa de aquecimento e a natureza do cadinho.

A degradação térmica é um processo importante durante a decomposição do polímero. A degradação térmica pode ser dividida em pirólise e degradação oxidativa térmica. Esta ultima indica que a degradação térmica ocorre em atmosfera com oxigênio, enquanto que a pirólise dá-se para uma degradação sob altas temperaturas com ausência de oxigênio.[42]

Os estudos de degradação térmica do polietileno estão concentrados na identificação dos produtos de pirólise, análise da cadeia ramificada, cinética de degradação e no mecanismo da degradação. Acredita-se que a degradação térmica do polietileno ocorra pela cisão randômica de sua cadeia, produzindo pequenas quantidades do monômero (etileno), e que o mecanismo de degradação térmica ocorre por processo de radical livre. [42]

Na área de polímeros, a termogravimetria tem sido utilizada basicamente na caracterização de polímeros e estudos de compatibilidade de compósitos e de blendas poliméricas.[42-45]

3.8.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)[9,11,36,46-50]

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) é uma técnica térmica na qual as diferenças no fluxo de calor na substância e referência são medidas como uma função da temperatura da amostra enquanto as duas estão submetidas a um programa controlado de temperatura. A curva DSC é obtida por dois tipos de equipamentos: DSC por compensação de potência e DSC por fluxo de calor.

No DSC por compensação de potência a amostra e o material de referência são aquecidos por aquecedores separados, de forma que suas temperaturas sejam mantidas iguais enquanto as temperaturas são aumentadas, ou diminuídas, linearmente. No DSC por fluxo de calor, a diferença no fluxo de calor sobre a amostra e a referência é medida conforme a temperatura é aumentada, ou diminuída, linearmente, onde este sinal é convertido em diferença de potência. Embora os dois métodos forneçam a

mesma informação, a instrumentação para os dois é fundamentalmente diferente. Neste trabalho foi utilizado o equipamento de DSC por fluxo de calor.

Na área de polímeros DSC tem sido uma boa ferramenta na elucidação da cristalinidade de amostras. Através do conhecimento do processo de cristalização e do grau de cristalinidade da amostra, pode-se inferir sobre a morfologia da amostra. O comportamento de cristalização do polietileno tem sido amplamente estudado devido sua significância na área acadêmica e industrial. As propriedades finais de um compósito são intimamente dependentes do grau de cristalinidade e da natureza da morfologia cristalina do polímero. Por isso torna-se necessário a elucidação da relação entre a condição de processamento e o processo, natureza e grau da cristalinidade do polímero.[46] Isso pode ser aplicado para amostras modificadas de polímeros[9,11,36,47,48] ou análise de compatibilidade de compósitos[46,49,50] ou blendas[51,52].

3.9 Compósitos[53-58]

Material de mistura de multicomponentes compreendendo de domínios multifásicos diferentes, no qual um tipo deste domínio de fase é uma fase contínua, ou seja, uma fase simples numa mistura heterogênea que é capaz de estar em toda matriz continuamente e sem interrupção.[59]

São utilizados como carga materiais inorgânicos e orgânicos. Os materiais inorgânicos que podem ser utilizados como carga são argilas[44,46,54,55], hidróxido de magnésio[42,51], carbonato de cálcio[49], boratos, silicatos, dentre outros. Já os materiais orgânicos, que podem ser utilizados como carga, são geralmente fibrosos e particulados tais como quitina, quitosana, celulose[56] e derivados[57], amido[58], madeira em pó[45], negro de fumo, fibra de sisal, juta dentre outros.

Neste trabalho foram preparados compósitos de LLDPE-but e LLDPE-oct funcionalizados com AM ou ATF misturados a sílica de superfície modificada com APS ou TMClSi.

3.10 Caracterização mecânica de compósitos – Ensaio de tensão máxima de ruptura[45,47,51,53-58]

Para se comprovar se houve compatibilidade entre a mistura polímero e a carga do compósito é necessária a realização de ensaio(s) mecânico, já que esta é uma das principais propriedades a ser investigadas nestes tipos de materiais. No caso deste projeto foi adotado o ensaio mecânico de tensão de ruptura.

Tensão de ruptura é a tensão no ponto de quebra de um teste de tensão de um corpo de prova de formato *dumbmell* (gravata). A tensão de ruptura é obtida na elongação ou extensão no ponto de quebra do corpo de prova.

Com dois módulos de fixação, também chamados de mandíbulas, prendem o corpo de prova e sob uma taxa predeterminada a amostra é elongada, e coletam-se os dados de elongação e carga de ruptura até a quebra do corpo de prova. A tensão de ruptura é a carga na quebra dividida pela área de corte longitudinal original. A elongação é a extensão na quebra dividida pela dimensão original do corpo de prova multiplicado por 100. O módulo elástico de ruptura é a tensão de ruptura dividida pela deformação. Como uma alternativa de se reportar a tensão de ruptura/elongação pode se determinar a inclinação da tangente do início da curva de elongação.

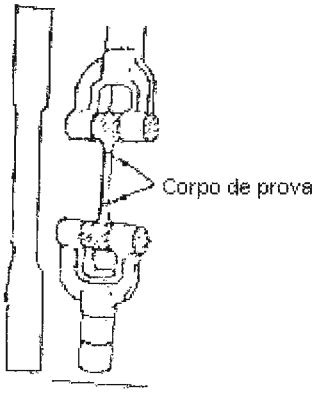


Figura 04 – Esboço de um teste de ruptura mostrando um corpo de prova de formato de gravata preso às mandíbulas de um equipamento do tipo Instron[60].

Uma curva típica de tensão-deformação (*stress-strain*) para diversas formas de polímeros é apresentada na Figura 05:

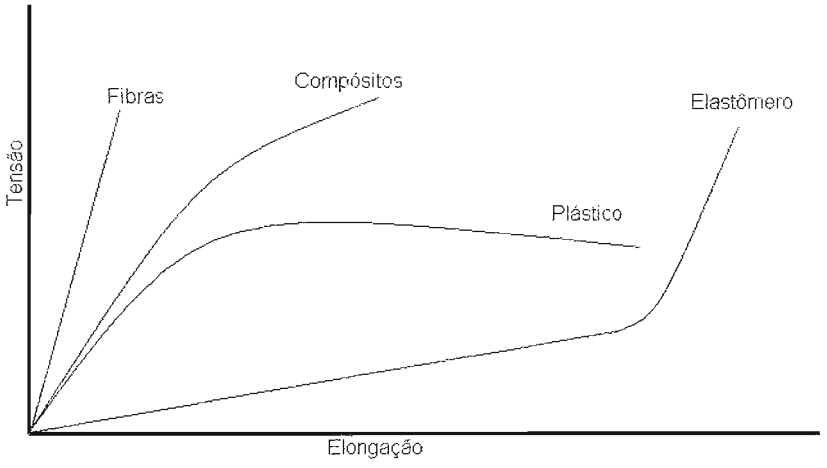


Figura 05 – Curva tensão-deformação típica para fibras, compósitos, plásticos e elastômeros[60].

4. MATERIAIS

Os polímeros utilizados neste trabalho foram o poli(etileno-co-buteno) e o poli(etileno-co-octeno), também denominados comercialmente por polietilenos linear de baixa densidade (LLDPE). Neste trabalho diferenciaremos os copolímeros de buteno e octeno por LLDPE-but e LLDPE-oct. Estes copolímeros foram obtidos por reação de polimerização com catalisadores metalocênicos. As amostras de LLDPE-but e LLDPE-oct, respectivamente de códigos FC-31D e FC-41 foram gentilmente cedidas pela Politeno, Brasil.

Os agentes funcionalizantes foram os anidridos maléico (AM) e tetrahidroftálico (ATF), e o iniciador utilizado foi o peróxido de benzoíla (BPO).

A Figura 06 apresenta a estrutura química dos polietilenos, anidridos e do peróxido de benzoíla:

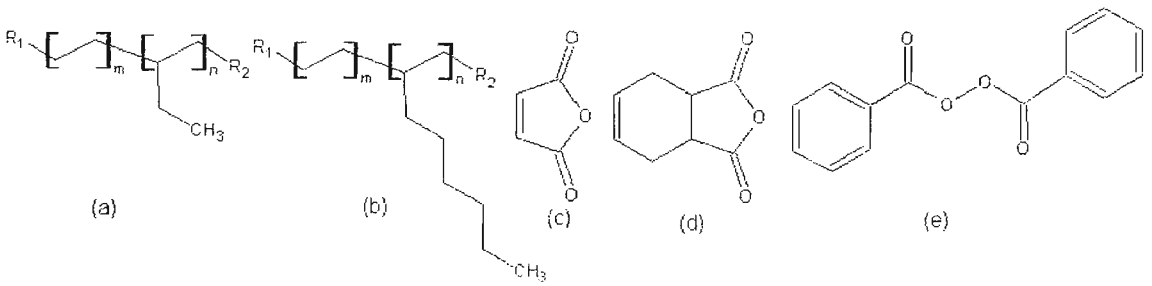


Figura 06 – Estruturas químicas do (a) LLDPE-but, (b) LLDPE-oct, (c) AM, (d) ATF e (e) BPO.

Para a carga do compósito foram utilizadas microesferas de sílica de diâmetro médio de 117 ± 20 μm, e na modificação química da superfície destas microesferas foram utilizados o 3-aminopropiltrietoxisilano PA da Merk©, $C_9H_{23}NO_3Si$, e o trimetilclorosilano PA da Merk©, C_3H_9ClSi.

As estruturas químicas do 3-aminopropiltrietoxisilano (APS), do trimetilclorosilano (TMClSi) e da sílica modificada com estes compostos estão apresentadas na Figura 07:

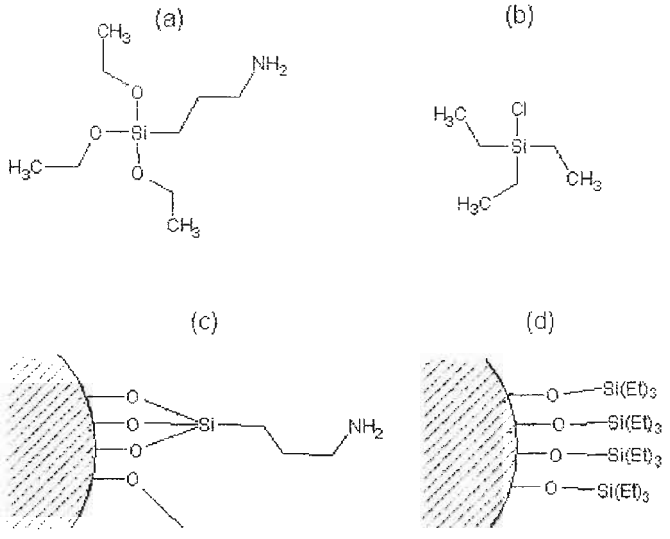


Figura 07 – Estruturas químicas do (a) 3-aminopropiltrietoxisilano e (b) trimetilclorosilano (c) sílica de superfície modificada com APS e (d) sílica de superfície modificada com TMClSi.[61]

5. MÉTODOS

5.1 Processamento reativo no reômetro de torque

O equipamento para preparação dos polietilenos funcionalizados e compósitos assim como para obtenção de suas curvas de torque em função do tempo foi um reômetro de torque da Haake© acoplado a uma câmara de mistura modelo Polylab. Foram estabelecidas as seguintes condições no equipamento: rotação de 60 rpm, temperatura inicial de 150°C e volume preenchido na câmara de mistura de ~70% do volume total, correspondendo a aproximadamente 40 g de PE (vide equação 1.1):

$$\text{Massa(g)} = \rho_{PE}.44\ cm^3 \qquad \text{Eq. (1.1)}$$

onde ρ_{PE} é a densidade do LLDPE, igual a 0,92 g/cm^3.

Para funcionalização dos polietilenos com os anidridos, primeiramente estabiliza-se a rotação e a temperatura para em seguida adicionar 40 g do polímero (LLDPE-but/LLDPE-oct), após sua completa fusão – 2,5 min – é adicionado o anidrido (AM/ATF) junto com o peróxido (BPO), a reação é finalizada com a estabilização do torque em 8 minutos de processamento.

Para a otimização da melhor concentração dos agentes funcionalizantes foram estabelecidas as seguintes porcentagens de anidrido em relação a massa do polímero adicionado: 1, 2, 5, 10 e 20%, e para o BPO: 0,1 e 0,5%, conforme são apresentados nas Tabelas 01 a 04:

Tabela 01 – Composições do sistema de funcionalização: LLDPE-but, AM e BPO:

Amostra	$m_{LLDPE\text{-}but}$ (g)	AM%	BPO%	$r_{AM/BPO}$
PEB-AM01	40	1	0,1	24,7
PEB-AM02	40	1	0,5	4,9
PEB-AM03	40	2	0,1	49,4
PEB-AM04	40	2	0,5	9,9
PEB-AM05	40	5	0,1	123,5
PEB-AM06	40	5	0,5	24,7
PEB-AM07	40	10	0,1	247,0
PEB-AM08	40	10	0,5	49,4
PEB-AM09	40	20	0,1	494,1
PEB-AM10	40	20	0,5	98,8

Tabela 02 – Composições do sistema de funcionalização: LLDPE-oct, AM e BPO:

Amostra	$m_{LLDPE\text{-}oct}$ (g)	AM%	BPO%	$r_{AM/BPO}$
PEO-AM01	40	1	0,1	24,7
PEO-AM02	40	2	0,1	49,4
PEO-AM03	40	5	0,1	123,5
PEO-AM04	40	10	0,1	247,0

Tabela 03 – Composições do sistema de funcionalização: LLDPE-but, ATF e BPO:

Amostra	$m_{LLDPE\text{-}but}$ (g)	ATF%	BPO%	$r_{ATF/BPO}$
PEB-ATF01	40	1	0,1	15,9
PEB-ATF02	40	1	0,5	3,2
PEB-ATF03	40	2	0,1	31,8
PEB-ATF04	40	2	0,5	6,4
PEB-ATF05	40	5	0,1	79,6
PEB-ATF06	40	5	0,5	15,9

Tabela 04 – Composições do sistema de funcionalização: LLDPE-oct, ATFe BPO:

Amostra	$m_{LLDPE-oct}$ (g)	ATF%	BPO%	$r_{ATF/BPO}$
PEO-ATF01	40	1	0,1	15,9
PEO-ATF02	40	2	0,1	31,8
PEO-ATF03	40	5	0,1	79,6
PEO-ATF04	40	10	0,1	159,2

Nas concentrações de 10 e 20% de AM, o anidrido fundido junto ao polímero processado, quando retirado da câmara de mistura, necessita de certo cuidado, pois os vapores do anidrido não reagido causam irritação aos olhos. Já no processamento das poliolefinas com anidrido tetrahidroftálico as amostras adquiriram um leve tom de verde, principalmente para as amostras de 10 e 20% de ATF, e o seu manuseio no misturador não envolve grandes empecilhos.

Para preparação dos compósitos se adiciona os agentes funcionalizantes – apenas nas proporções de 5% para AM, 10% para ATF e com 0,1% de BPO para ambos os anidridos – para em seguida se adicionar a carga de micro esferas de sílica de superfície modificada (Sílica-APS/Sílica-TMClSi) – 20%, 8 g – ao polímero original e funcionalizados, ou seja, foram preparados os seguintes compósitos:

a) LLDPE+Sílica-APS; b) LLDPE+Sílica-TMClSi; c) LLDPE-AM+Sílica-APS; d) LLDPE-ATF+Sílica-APS; e) LLDPE-AM+Sílica-TMClSi; f) LLDPE-ATF+Sílica-TMClSi.

Para o processamento do compósito se estabelece a mesma condição operacional descrita acima. A adição dos compostos dá-se na seguinte seqüência: são adicionados o anidrido e o peróxido ao polímero já fundido em 2,5 min, e com 5 min é adicionada à carga, continuando o processo por mais 27,5 min, quando é finalizado.

5.2 Determinação do grau de reticulação

A determinação da quantidade de material reticulado foi obtida a partir de uma adaptação de uma metodologia ASTM D 2765-a. A metodologia original

baseia-se na solubilização do polietileno com xileno dentro de uma malha metálica de 200 mesh, a adaptação deu-se na substituição desta malha metálica por uma rede de poliéster. O grau de reticulação é obtido por análise gravimétrica do material retido (não solubilizado) na rede de poliéster.

Para isso foi preparada uma rede de poliéster pré-lavada com xileno e seca para sua pesagem inicial. Em seguida foram pesados 2 g do polímero funcionalizado e cortados em pequenos pedaços. O polímero foi aprisionado no interior da rede e em seguida este arranjo é submerso em xileno numa razão de 50 mL de xileno por grama de polímero para a solubilização de todo o polímero não reticulado. Esse sistema é mantido em refluxo por 5 h, em temperatura de 130°C.

Depois de realizada a solubilização do polímero, é retirada a rede de poliéster e evaporado todo o xileno em capela e estufa sob vácuo a uma temperatura de 110°C, pesando a massa final e calculando assim a massa do polímero reticulado.

5.3 Purificação das amostras funcionalizadas

O material funcionalizado foi purificado por meio de recristalização antes de sua caracterização. A recristalização deu-se com a solubilização do polímero com xileno e sua cristalização em acetona. E depois de recristalizado foi realizada uma extração do material por meio de Soxhlet em acetona por aproximadamente 5 h.

5.4 Espectroscopia vibracional fotoacústica no infravermelho (PAS)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos pelo espectrômetro FT-IR, da Bomem©, modelo DA3, com acessório fotoacústico MTEC, modelo 200, seguindo as seguintes configurações para a análise: fonte globar, divisor de radiação de KBr, detector fotoacústico, hélio como gás utilizado na câmara fotoacústica e co-adição de 64 varreduras.

As amostras foram analisadas em suas diversas formas: grão, tarugo, placa, filme, ou pó, sendo que o único pré-tratamento realizado nestas amostras foi sua purificação, como descrito acima, para retirada de eventuais contaminantes (aditivos ou materiais não reagidos).

5.5 FT Raman

Os espectros de espalhamento Raman com excitação no infravermelho próximo foram obtidos pelo espectrômetro FT – Raman Brüker© modelo RFS100/S que emprega a linha em 1064 nm do laser Nd:YAG (Coherent COMPASS 1064-500N) para a excitação do espectro, com divisor de feixe de quartzo e detector Ge, refrigerado por nitrogênio líquido resolução 4 cm^{-1}, 64 co-adições e intervalo espectral de 4000 a 200 cm^{-1}.

5.6 Análise Termogravimétrica (TG)

As curvas de TG foram obtidas no aparelho Hi-Res TGA 2950, Termogravimeter Analyzer, da TA Instruments©, usando como gás de purga o nitrogênio, em vazão de 100 $mL.min^{-1}$, razão de aquecimento de 20 $°C.min^{-1}$, resolução 3, faixa de temperatura para análise de 60 a 690°C, massa de amostra em torno de 5±1 mg e cápsula de platina como recipiente onde o material é analisado. A curva TG foi obtida a partir de 20°C até a completa decomposição do material.

5.7 Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas com o equipamento TA Instruments-Waters LLC, modelo Q10, seguindo as condições de método descritas abaixo:

A massa dos materiais analisados foi precisamente medida, sendo que o ideal é que esta massa esteja em torno de 5 mg, pois a característica a ser medida –calor de fusão, ΔH (J/g) – é proporcional à massa do material, além do fato de amostras com massas próximas diminuem o erro na determinação do ΔH.

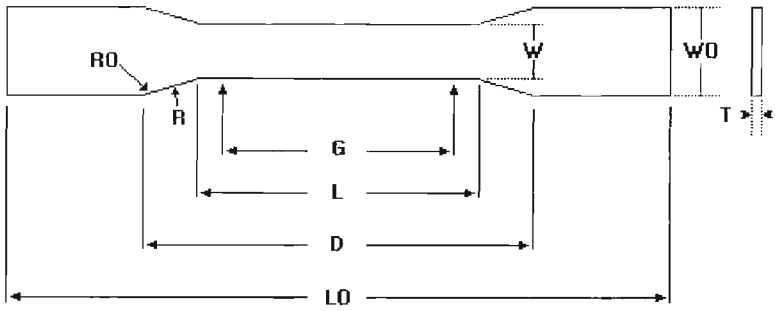
Em seguida cada material pesado é transferido para um cadinho de alumínio deixando-o semi-hermético. Antes de correr a análise, o equipamento foi calibrado com o padrão de índio (In°) inserido em um cadinho parcialmente fechado enquanto que o par de referência foi um cadinho parcialmente fechado vazio.

A vazão do gás de purga – nitrogênio – foi estabelecida para 50 $mL.min^{-1}$, e a corrida iniciou-se equilibrando à temperatura de 40 °C, daí fez-se uma primeira corrida com rampa de aquecimento em 10 $°C.min^{-1}$ até 170 °C. Esse primeiro aquecimento tem como finalidade eliminar a história térmica do material a ser analisado. Após atingir a temperatura máxima estabelecida, resfria-se o material até 40°C numa razão de -20 $°C.min^{-1}$, para então reaquecer a 10 $°C.min^{-1}$ até 170°C. Considerou-se a curva DSC obtida no segundo aquecimento para o tratamento dos dados.

5.8 Ensaio mecânico de tração de ruptura

Para realização dos ensaios de tração em função da deformação (elongação%) para os compósitos foi utilizado o equipamento Istron© modelo 4400R.

Com um auxílio de um molde de estampagem, foram confeccionados os corpos de prova para o ensaio. Estes corpos (Figura 08) de prova têm o formato de gravata com dimensões definidas segundo a norma ASTM D638-03.



W = 6 mm; L = 33 mm; WO= 19 mm; LO= 115 mm; G= 25 mm; D= 65 mm; R= 14 mm; RO= 25 mm.

Figura 08 – Dimensões do corpo de prova tipo IV segundo norma ASTM D638-03.

Os parâmetros do equipamento adotados para o ensaio mecânico universal foram: célula de carga de 50 kgf e velocidade de deslocamento 30 $mm.min^{-1}$.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES:

6.1 Processamento reativo

Ao processarmos as poliolefinas no misturador na presença de anidrido maléico, notou-se que o produto formado adquiriu uma coloração caramelo, e que essa coloração aumentava na sua tonalidade à medida que aumentávamos a quantidade de anidrido maléico para reagir.

O primeiro sistema analisado foi aquele contendo LLDPE-but, AM e BPO.

Com os resultados das curvas de torque em função do tempo pode-se afirmar que no carregamento da câmara de mistura com os grãos de polietileno há um acréscimo no torque em aproximadamente 35 Nm. Isso se deve principalmente ao carregamento do material ainda no estado sólido. Com a fusão do polímero o torque decresce atingindo um valor estável em 20 Nm.

Após a estabilização do torque e adicionado o anidrido e o peróxido (AM e BPO) observa-se uma imediata diminuição do torque, isso se deve ao poder plastificante do anidrido e peróxido que faz com que aumente o espaço entre as cadeias poliméricas e ainda à possibilidade de cisão das cadeias do polímero, diminuindo assim a viscosidade do meio.

O produto da reação entre o polímero e o AM é um material de cor caramelo com um forte odor do anidrido maléico quando aquecido, e quando resfriado se solidifica e diminuiu significativamente seu odor. Deve-se tomar cuidado na manipulação do material aquecido/fundido, pois o anidrido não reagido quando vaporizado tem a propriedade de irritar os olhos e as vias aéreas.

Para alguns sistemas se observa um aumento no torque, e isso se deve à formação da reticulação do polietileno, ou seja, há a formação excessiva de macrorradicais favorecendo a reação do polímero com polímero formando assim ligações cruzadas. Nestes casos há uma baixa disponibilidade de anidrido para haver a funcionalização, e por conseqüência uma cadeia polimérica reage com

outra cadeia. Os sistemas que apresentaram essa aparente reticulação de parte do polímero foram os que continham 1 e 2% de AM com 0,1% de BPO (vide curvas PEB-AM01 e PEB-AM03 do gráfico 09a) e os com 1 e 2% de AM com 0,5% de BPO (vide curvas PEB-AM02 e PEB-AM04 da Figura 09b). Já os outros sistemas, como são apresentados nas curvas de torque da Figura 09, apresentaram um valor de torque estável mostrando que havia AM suficiente para a funcionalização do polímero, impedindo assim a formação de reticulação no polímero. Os sistemas que apresentaram diminuição do torque foram os que utilizaram 5, 10 e 20% de AM e 0,1 e 0,5% de BPO. A diminuição no valor de torque para esses sistemas se deve a três fatores: primeiramente ao AM não reagido que atua como plastificante ao sistema, segundo à inserção de um grupo lateral volumoso na cadeia do polietileno,e terceiro à provável cisão de cadeias do polímero.

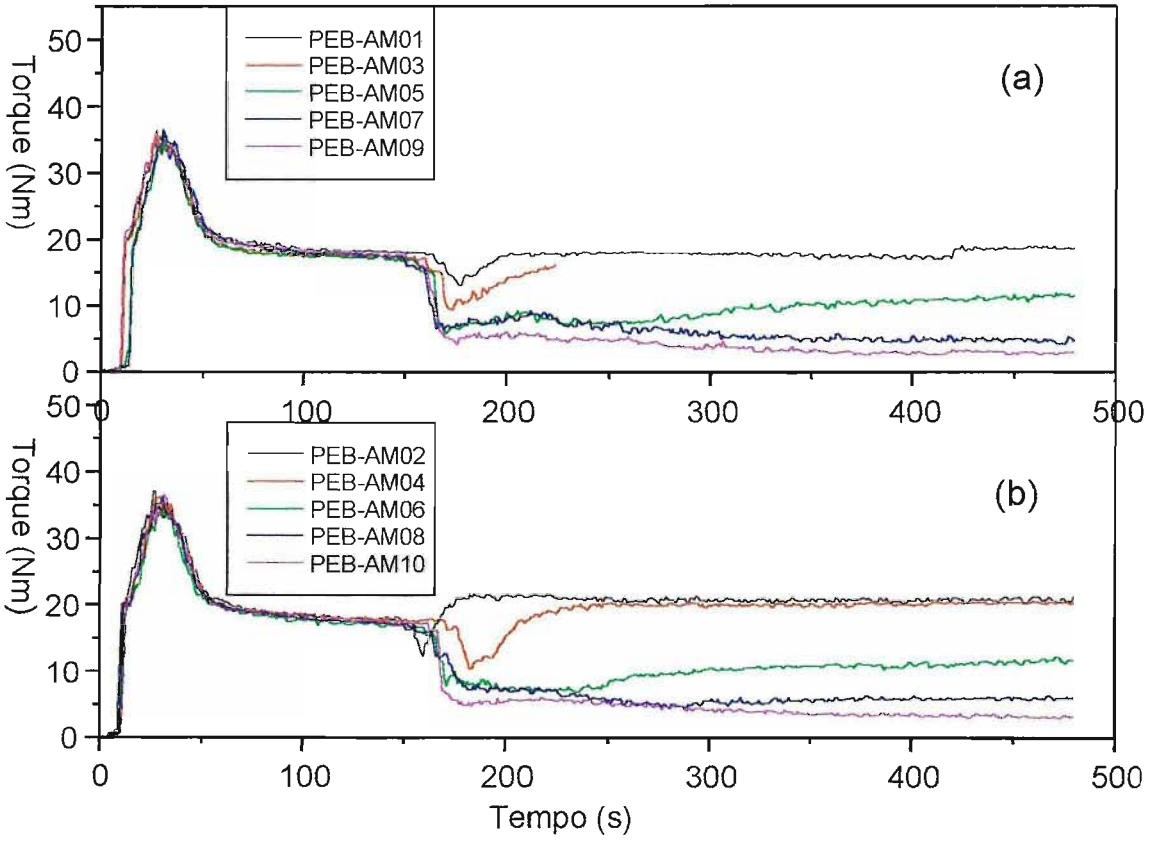


Figura 09 – Curva de torque em função do tempo do poli(etileno-*co*-1-buteno) funcionalizado com anidrido maléico e peróxido de benzoila.

Quando submetido o poli(etileno-co-1-octeno) ao processamento reativo com AM e BPO, os perfis das curvas de torque apresentaram o mesmo comportamento que o LLDPE-but (Figura 09a) para o nível de peróxido em 0,1% conforme a Figura 10. Particularmente o LLDPE-oct adquire um torque máximo de aproximadamente 45 Nm quando carregado ao misturador, e quando é completada a fusão o torque do LLDPE-oct estabiliza em cerca de 15 Nm. Este valor mostra que o LLDPE-but no estado fundido é mais viscoso que o LLDPE-oct. Depois de completa a fusão, e com a adição do peróxido e do anidrido nos níveis de AM em 1% e 2% (curvas PEO-AM01 e PEO-AM02 da Figura 10) há uma ligeira decaída no valor de torque (~3 Nm) e em seguida o torque aumenta em cerca de 4 Nm, este aumento deve-se a uma aparente formação de material reticulado, ou seja a reação radicalar de polímero com polímero.

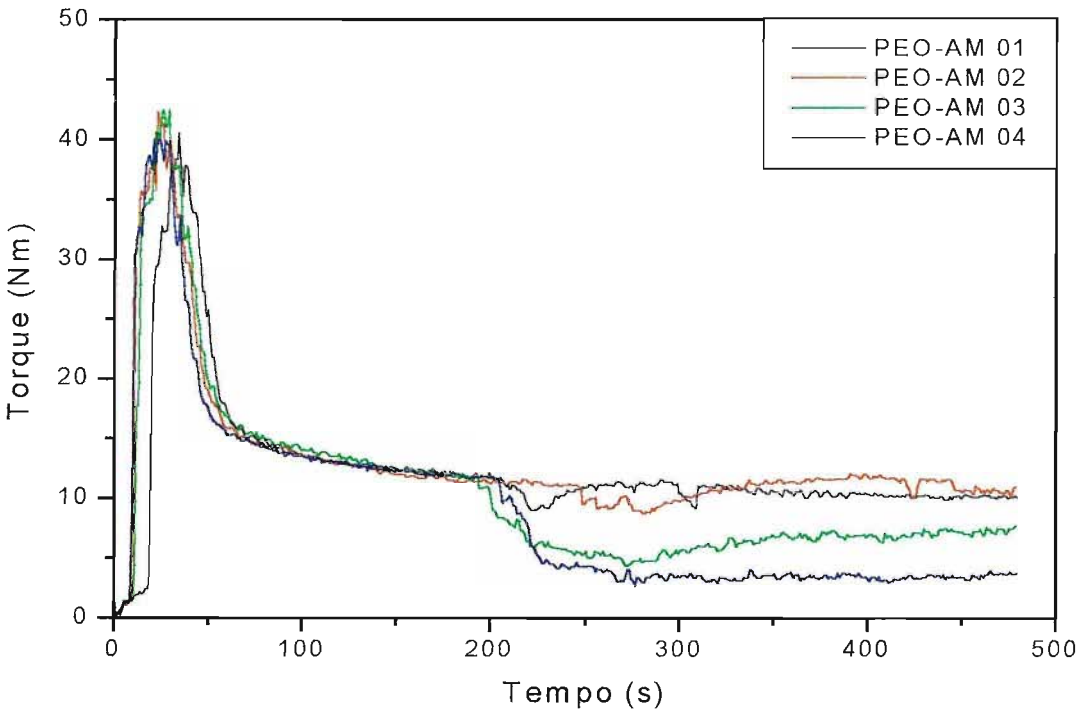


Figura 10 – Curva de torque em função do tempo do poli(etileno-*co*-1-octeno) funcionalizado com anidrido maléico e peróxido de benzoíla.

Para os resultados de torque para o poli(etileno-*co*-1-buteno) funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla é observado que há um ligeiro incremento no valor de torque quando são adicionados os agente funcionalizantes nos teores de 1 e 2% (~ 8 e 11 Nm respectivamente) para o ATF e 0,1% para o BPO (curvas PEB-ATF01 e 03 na Figura 11a) e o mesmo padrão de curva é apresentado para os teores de 1 e 2% de ATF e 0,5% de BPO (curvas PEB-ATF02 e 04 na Figura 11b), constatando assim a tendência de formação de ligações cruzadas, ou seja, a reticulação de parte do polímero. Já para os teores de 5% de ATF em 0,1 e 0,5% de BPO (curvas PEB-ATF05 e 06 na Figura 11) observa-se uma tendência à reação macrorradical com o peróxido, pois se observa que após a adição dos agentes funcionalizantes não houve um acréscimo no torque.

Outra informação importante é que, comparado ao sistema LLDPE-but/AM/BPO, o sistema LLDPE-but/ATF/BPO apresenta um menor incremento no valor do torque após a adição dos agentes funcionalizantes. Isso é explicado ao fato de que o ATF é mais reativo do que o AM, favorecendo assim uma maior enxertia do ATF à cadeia do polímero e um menor grau de reticulação do polímero.

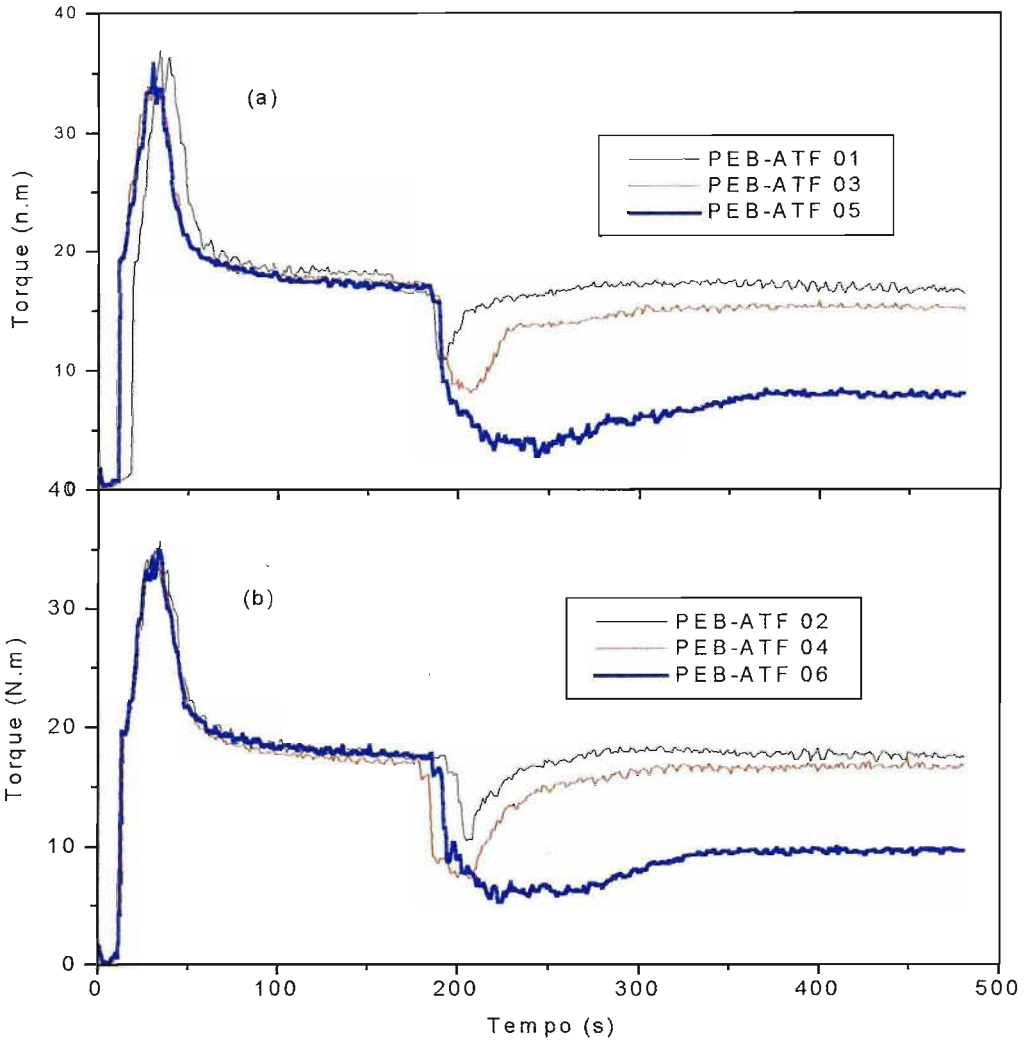


Figura 11 – Curva de torque em função do tempo do poli(etileno-*co*-1-buteno) funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla.

Pode-se notar que a curva de torque para o poli(etileno-*co*-1-octeno) funcionalizado com ATF e BPO decresce com a adição dos reagentes e volta a um valor de torque próximo ao do polímero puro fundido para as amostras de ATF em 1 e 2% com BPO em 0,1% (curvas PEO-ATF01 e 02 na Figura 12), e para as amostras em ATF de 5 e 10% com BPO em 0,1% o valor de torque decresce e mantém a um valor de aproximadamente 8 e 5 Nm (curvas PEO-ATF03 e 04 na Figura 12).

É também verificado pelas curvas de torque que praticamente não há diferenças nas curvas de torque durante o processamento para os sistemas LLDPE-but/ATF/BPO e LLDPE-oct/ATF/BPO, isso será analisado nos outros ensaios de caracterização.

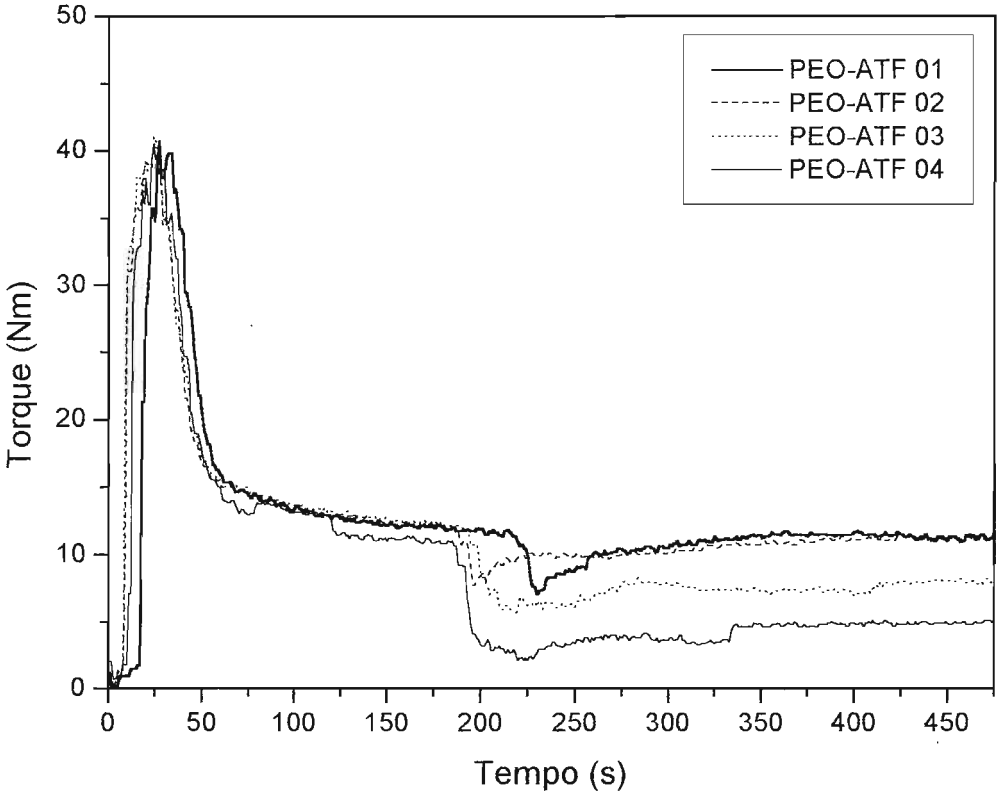


Figura 12 – Curva de torque em função do tempo do poli(etileno-*co*-1-octeno) funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Com as curvas de torque dos compósitos (Figura 13) é verificado que as amostras onde foram misturados apenas o polietileno e a carga, não houveram mudança no comportamento do torque, pois mesmo depois da adição da carga a curva mantém uma tendência decrescente, e isso é visto tanto para o compósito de polietileno e sílica com APS quanto para o compósito de polietileno e sílica com TMCISi.

Já com o compósito de polietileno funcionalizado com AM e misturado com a carga de sílica com APS é visto que há um aumento na viscosidade quando é adicionada a carga ao sistema. Isso se deve ao fato do anidrido promover maior interação entre a carga e a cadeia polimérica.

Com os compósitos de polietileno funcionalizado com ATF observa-se que a adição do agente funcionalizante promove uma diminuição da viscosidade, como já visto anteriormente em algumas curvas de torque. E quando é acrescida a carga ao sistema o valor de torque permanece praticamente constante, mostrando assim que existe uma interação entre a carga e o polímero funcionalizado, pois quando não há interação entre a carga e o polímero a curva de torque decresce. Observa também que não há diferença no comportamento reológico dos compósitos entre as cargas utilizadas. É necessário ressaltar que na curva da amostra LLDPE-but + ATF + TMCISi existe uma anomalia na curva de torque devido a falhas na coleta de dados do equipamento.

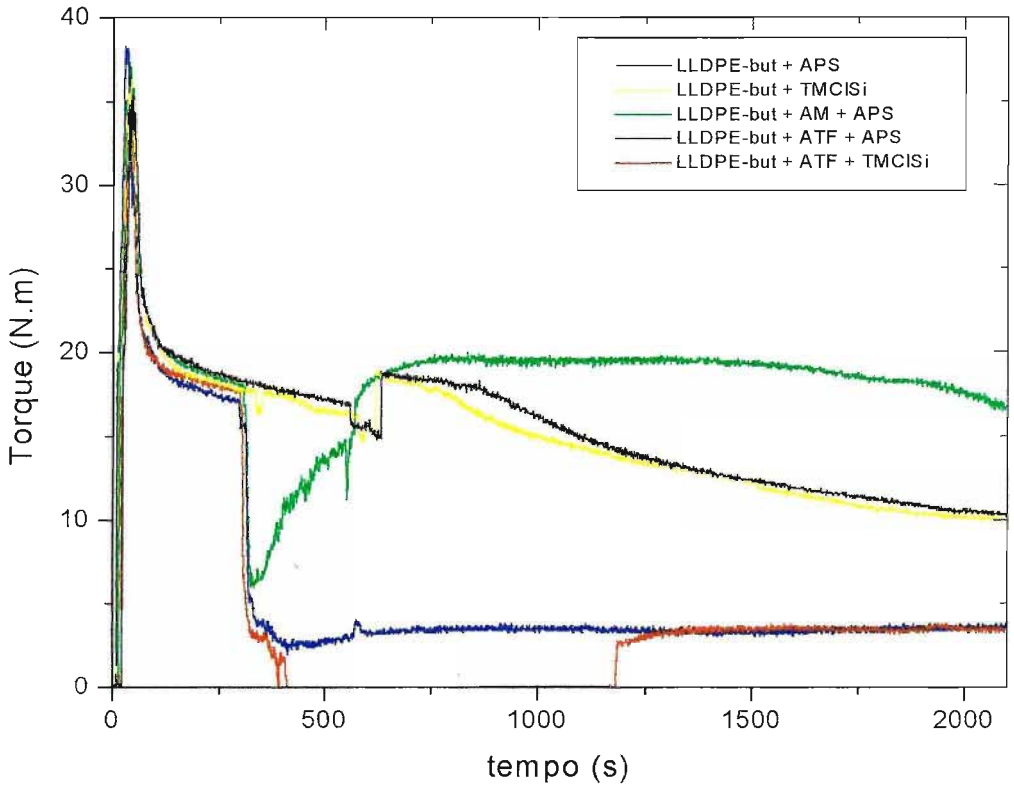


Figura 13 – Curva de torque em função do tempo dos compósitos de poli(etileno-*co*-1-buteno), poli(etileno-*co*-1-buteno-*f*-anidrido maléico) e poli(etileno-*co*-1-buteno-f-anidrido tetrahidroftálico) com Sílica modificada com APS e TMClSi.

6.2 Mecanismos propostos para a reação de funcionalização

Para uma melhor elucidação do processamento reativo envolvendo o polietileno, anidrido e o peróxido, alguns autores[08,12,62] propuseram mecanismos que envolve tanto a funcionalização como a reticulação.

Na funcionalização do LLDPE com AM e BPO, ocorre primeiramente a cisão homolítica térmica do BPO formando dois radicais a partir de uma molécula, essa cisão tem maior rendimento para temperaturas superiores a 80°C. O radical gerado pelo BPO abstrai o hidrogênio do carbono terciário do polímero (carbono mais reativo da molécula) formando o ácido benzóico e o macrorradical. Com essa

abstração do hidrogênio do polietileno e geração do macrorradical pode haver duas rotas reacionais, dependendo da disponibilidade do meio reacional em relação a presença do anidrido ou do próprio polímero. Quando há uma disponibilidade maior de AM o meio reacional tende à funcionalização do polímero, e quando a quantidade de AM é insuficiente para tal há a tendência de formação de ligações cruzadas, ou seja, a reticulação do polímero tornando o insolúvel e infusível[62]. Este mecanismo ocorre tanto para o LLDPE-but quanto para o LLDPE-oct.

Para o sistema LLDPE e AM, após a geração do macrorradical há o ataque do elétron do macrorradical ao carbono vinílico do AM, ligando-se covalentemente. O radical é transferido para o outro carbono vinílico do AM. Esse novo macrorradical abstrai um hidrogênio terciário de outra cadeia do polietileno ou pode ser estabilizado por ressonância com a carbonila do anidrido. Quando há a transferência do radical a uma nova macromolécula o ciclo se reinicia havendo uma nova funcionalização. O macrorradical poliolefínico é inativado com o oxigênio atmosférico. O mecanismo de funcionalização é descrito na Figura 14 e o mecanismo de reticulação do polímero é descrito na Figura 15.

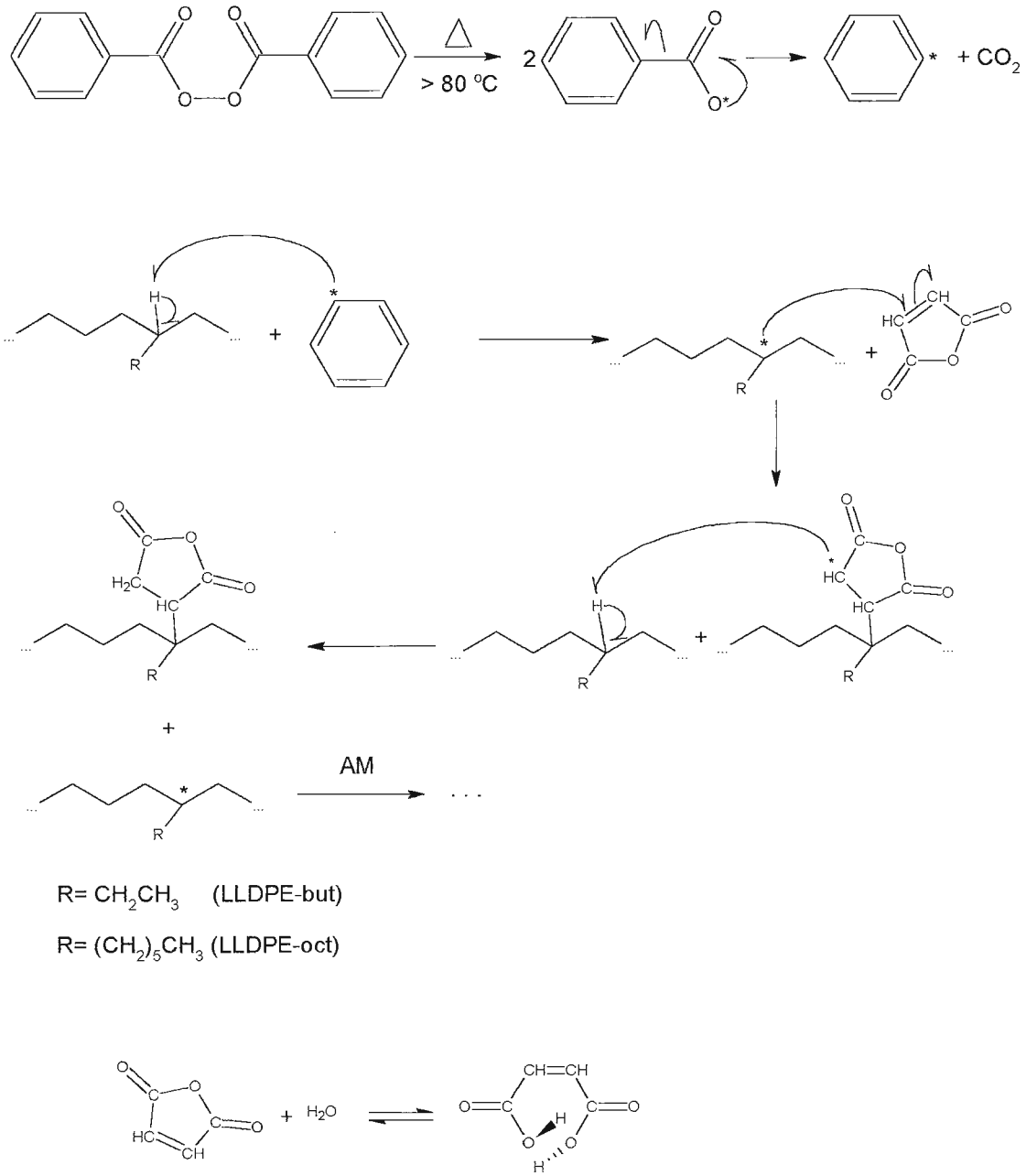


Figura 14 – Mecanismo proposto para a funcionalização em poli(etileno-*co*-1-buteno) e poli(etileno-*co*-1-octeno) com anidrido maléico e peróxido de benzoíla.

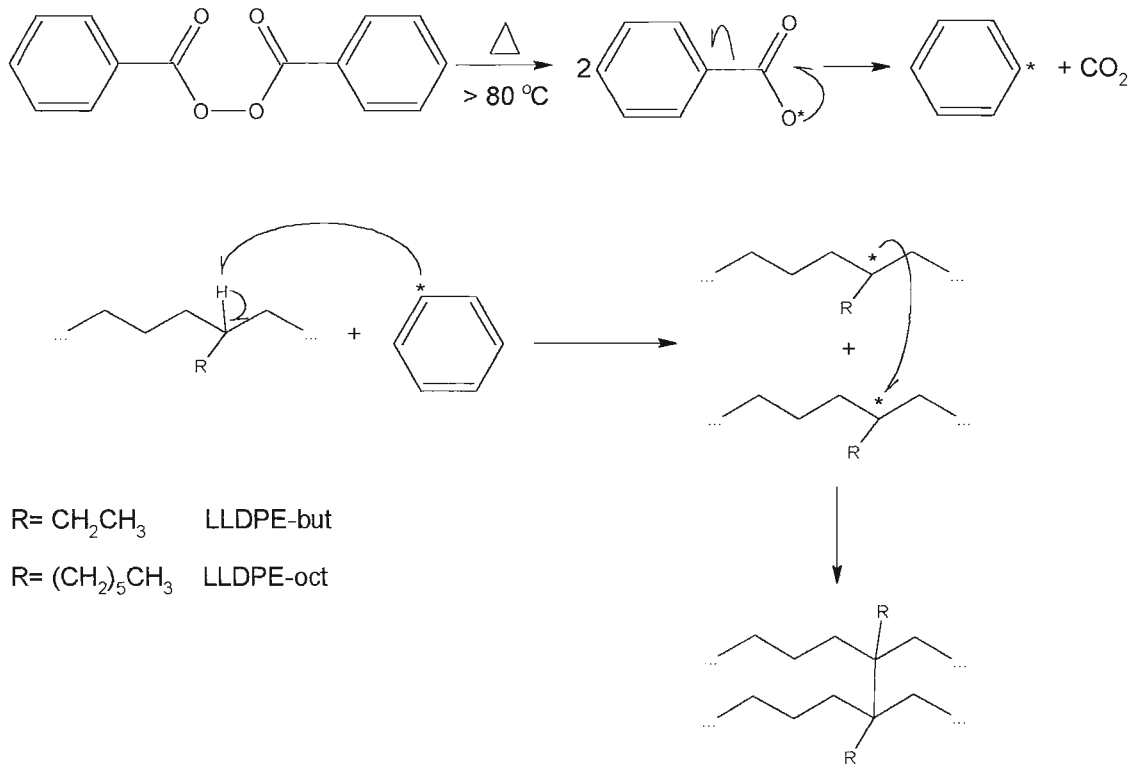


Figura 15 – Mecanismo proposto para a reticulação em poli(etileno-*co*-1-buteno) e poli(etileno-*co*-1-octeno) com peróxido de benzoíla.

O mecanismo de funcionalização do sistema LLDPE, ATF e BPO se assemelha ao sistema LLDPE, AM e BPO. Há primeiramente a cisão do peróxido, captura do hidrogênio do carbono terciário do polímero, formação do macrorradical, ataque deste ao carbono vinílico do ATF, captura do hidrogênio do carbono terciário de outra cadeia polimérica e geração de outro macrorradical. Porém diferente do AM não há a estabilização do radical à carbonila do ATF, é por esse motivo que o ATF é mais reativo do que o AM. Este mecanismo é descrito na Figura 16.

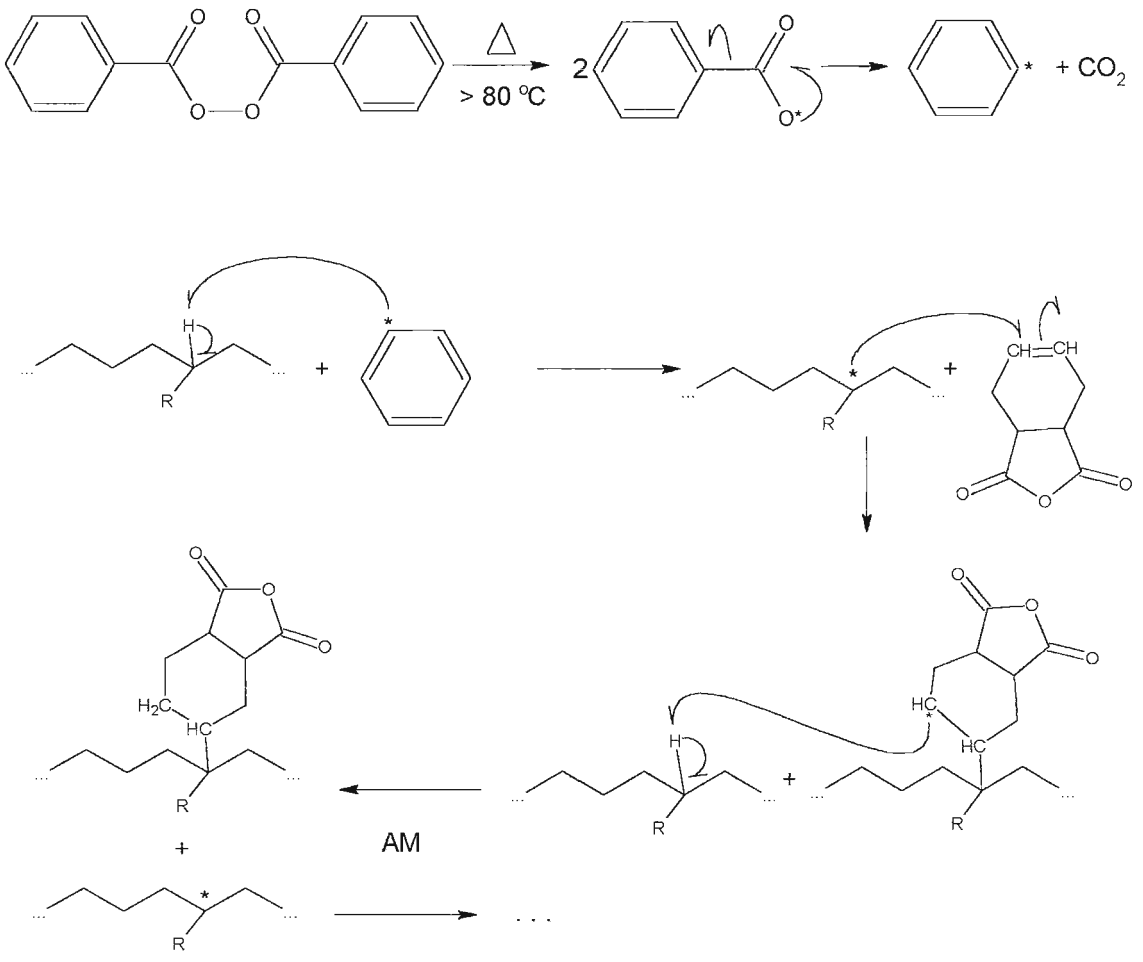


Figura 16 – Mecanismo proposto para a grafitização em poli(etileno-*co*-1-buteno) e poli(etileno-*co*-1-octeno) com anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla.

6.3 Grau de reticulação

Apesar deste procedimento ter sido uma adaptação da norma ASTM D2765a, é observado com os resultados que não se perdeu reprodutibilidade. Foram realizados ensaios em quintuplicata para cada amostra de polietileno funcionalizado, isso se deve ao fato de ser uma análise gravimétrica e a quintuplicata garante um valor mais preciso dos resultados.

Com os resultados do grau de reticulação em função da quantidade de AM adicionado ao meio, observa-se que a partir de um determinado valor o grau de reticulação se estabiliza. Isso vem a comprovar que há uma relação estequiométrica entre o anidrido e o peróxido, como já era indicado nos resultados de torque do processamento reativo. E por esse fato se plotou um gráfico do grau de reticulação em função da razão molar entre anidrido maléico e peróxido de dibenzoíla ($r_{AM/BPO}$). Observa-se que para valores de $r_{AM/BPO}$ menores que 20 o grau de reticulação chega a valores próximos a 10% ($r_{AM/BPO}$ = 9,2; %Retic=8,8), já para valores de $r_{AM/BPO}$ acima de 20 o valor do grau de reticulação mantém-se a um valor próximo a 1%. Nota-se também que em relação ao grau de reticulação não há diferença entre os sistemas utilizando o LLDPE-but ou o LLDPE-oct.

Segundo Gaylord[62], valores de razão molar AM/BPO de 92 e 184, para condições próximas à usada no projeto, o grau de reticulação atingiu valores de 67 e 65%, essa diferença se deve ao fato do polímero não ser exatamente o mesmo, a reação *in situ* ocorrer em outro tipo de equipamento, e a metodologia de quantificação do material reticulado diferir da adotada nesse projeto.

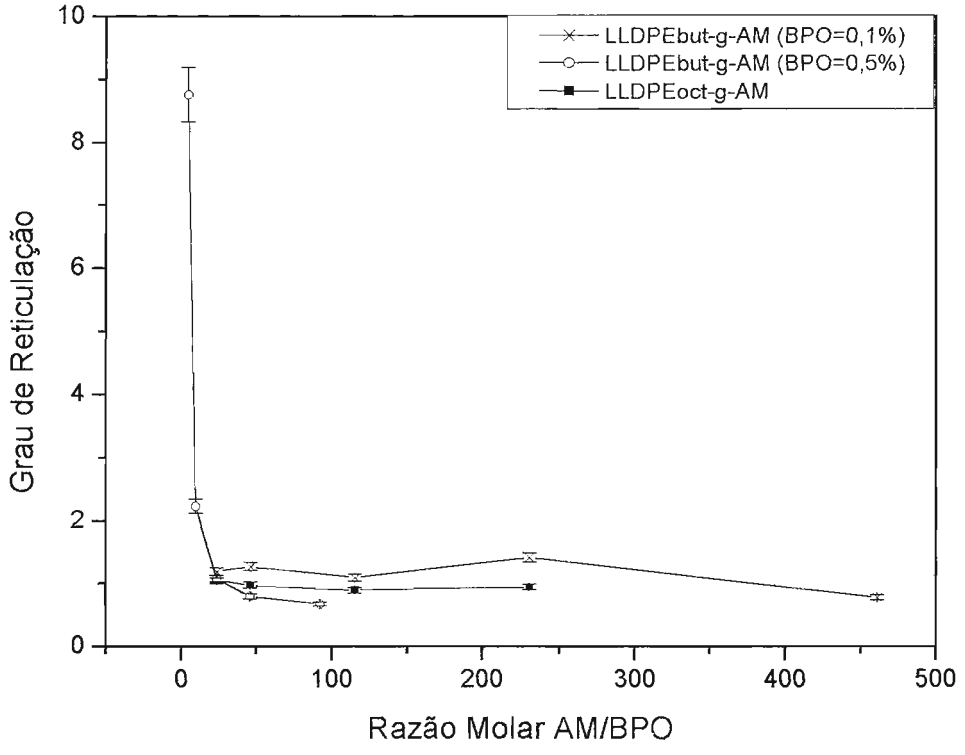


Figura 17 – Grau de reticulação do poli(etileno-*co*-1-buteno) e poli(etileno-*co*-1-octeno) em função da razão molar entre o anidrido maléico e peróxido de benzoíla misturados ao meio reacional.

No processamento reativo do LLDPE-but e LLDPE-oct com ATF, foi notado que para razão molar entre o anidrido tetrahidroftálico e o peróxido de benzoíla ($r_{ATF/BPO}$) em 3,0 o grau de reticulação é em aproximadamente 2,5% do peso do polímero bruto, e que para valores de razão molar maiores que 10 o valor do grau de reticulação permanece abaixo de 1,5%. Esses valores reforçam o que já foi observado nas curvas de torque para esse sistema, mostrando que o ATF é mais reativo e há uma tendência de formação de polímero funcionalizado em detrimento ao polímero reticulado.

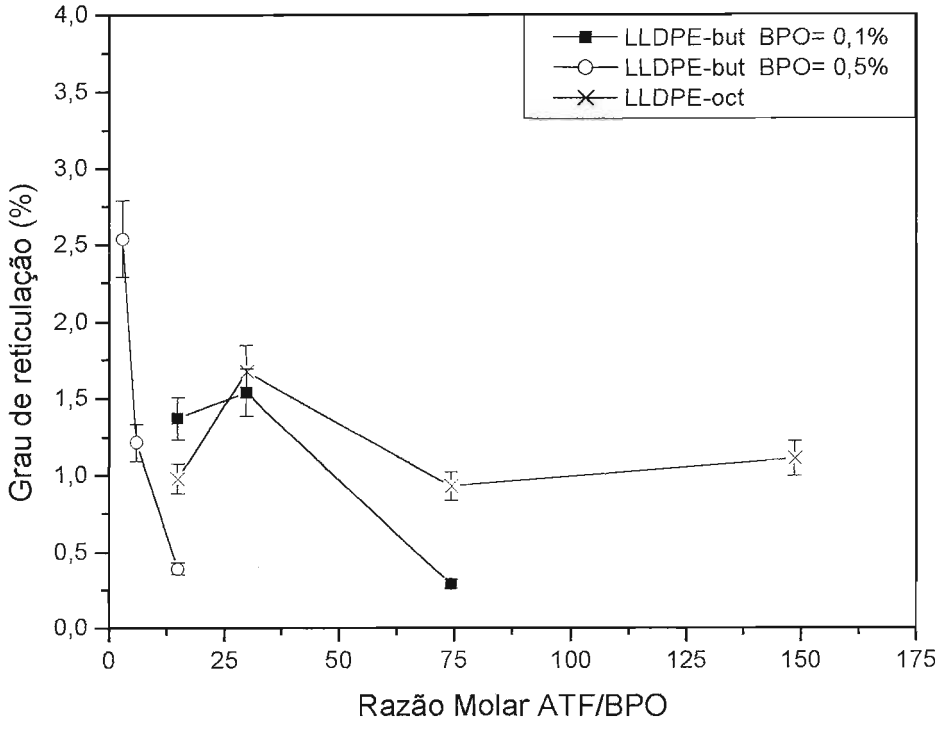


Figura 18 – Grau de reticulação do poli(etileno-*co*-1-buteno) e poli(etileno-co-1-octeno) em função da razão molar entre o anidrido tetrahidroftálico e peróxido de benzoíla misturados ao meio reacional.

6.4 Caracterização espectroscópica vibracional fotoacústica no infravermelho (PAS)

Comparando os espectros obtidos dos polímeros de partida (Figuras 19 e 20), é observado que praticamente não há diferença entre os espectros de poli(etileno-*co*-1-buteno) e o poli(etileno-*co*-1-octeno). A semelhança no perfil espectral é explicada pela semelhança na estrutura química dos polímeros, e devido a essa semelhança as atribuições das bandas de absorção para cada modo de vibração dos grupos podem ser feitas em conjunto, tanto para o LLDPE-but quanto para o LLDPE-oct.

É observada a presença de uma banda intensa em 2850 cm^{-1} referente às vibrações normais do modo de estiramento simétrico da ligação C-H do grupo CH_2, é observada uma banda intensa em 2923 cm^{-1} referente às vibrações normais do modo de estiramento assimétrico do grupo CH_2. A banda intensa em 1470 cm^{-1} corresponde à vibração de deformação angular *bending* do grupo CH_2, já a banda de absorção em 1370 cm^{-1} de intensidade fraca corresponde ao modo de vibração de deformação angular *wagging* do grupo CH_2, e a banda de baixa intensidade em 1300 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração de deformação angular *twisting* do grupo CH_2. Em ambos os polímeros são observados duas bandas intensas em 720 e 730 cm^{-1} atribuídas ao modo de vibração de deformação angular *rocking* do grupo CH_2. A única diferença marcante entre os polímeros está na intensidade relativa a estas duas bandas no qual quanto menor a diferença entre as bandas 720 e 730 cm^{-1} maior o grau de cristalinidade do polímero. Embora não há uma correlação exata para o grau de cristalinidade e intensidade relativa entre as bandas, pode-se fazer uma análise qualitativa do grau de cristalinidade dos polímeros. É observado então que o LLDPE-but apresenta maior grau de cristalinidade frente ao LLDPE-oct. O LLDPE-but possui maior grau de cristalinidade comparado ao LLDPE-oct porque apresenta um grupo lateral menor do que o segundo fazendo assim uma maior acomodação entre as cadeias do polímero, todavia a caracterização do grau de cristalinidade se dá pela análise de DSC. Pode se também interpretar estas bandas como sendo a

quantidade de grupos CH_2 vizinhos vibrando no modo *rocking*, pois a banda de absorção em 730 cm^{-1} é atribuída ao modo *rocking* de três grupos CH_2 consecutivos em uma cadeia, ou seja, $(-CH_2-)_3$. Já a banda em 720 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional *rocking* de uma seqüência maior que três grupos CH_2, ou seja, para $(-CH_2-)_{n\geq4}$.

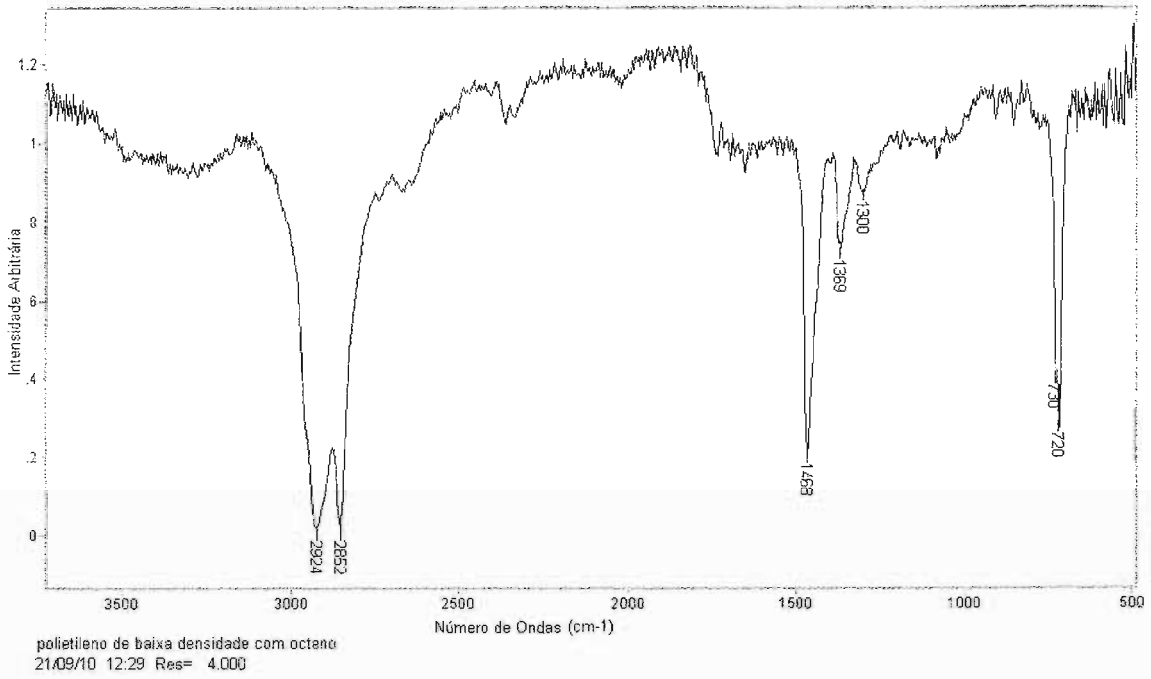


Figura 19 – Espectro vibracional fotoacústico de absorção na região do infravermelho do LLDPE-oct.

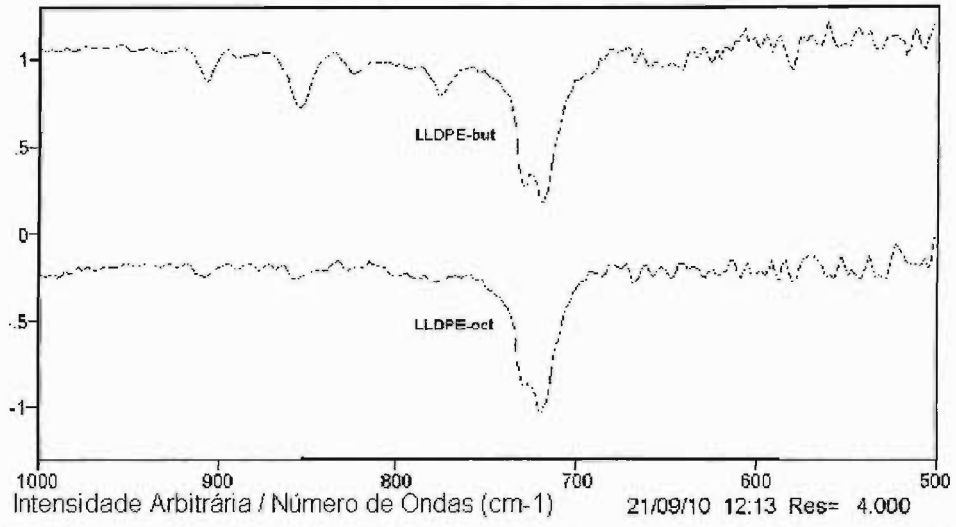


Figura 20 – Espectro vibracional fotoacústico de absorção na região do infravermelho do LLDPE-but e do LLDPE-oct.

Na caracterização espectroscópica do anidrido maléico utilizado na funcionalização dos polímeros, foi enfatizada a identificação das bandas de absorção do grupo carbonila, pois estas bandas são utilizadas como parâmetro para avaliação da funcionalização do polímero. A banda de absorção do grupo carbonila é observada em 1790 cm^{-1} para o anidrido, todavia uma fração do grupo anidrido é hidrolisada convertendo para ácido carboxílico, que possui freqüência de absorção do grupo carbonila numa região diferente do anidrido, observada em 1710 cm^{-1}. Essas bandas são características ao movimento de estiramento do grupo carbonila (C=O) sendo que o grupo anidrido possui uma freqüência de vibração maior do que o diácido devido ao anidrido possuir menor entropia, ou seja, é necessária uma maior energia para realizar o movimento de estiramento no grupo carbonila do anidrido.

Tem-se abaixo o espectro de absorção do anidrido maléico na região do infravermelho, no qual se destacam as bandas de estiramento do grupo C=O para o anidrido e diácido respectivamente.

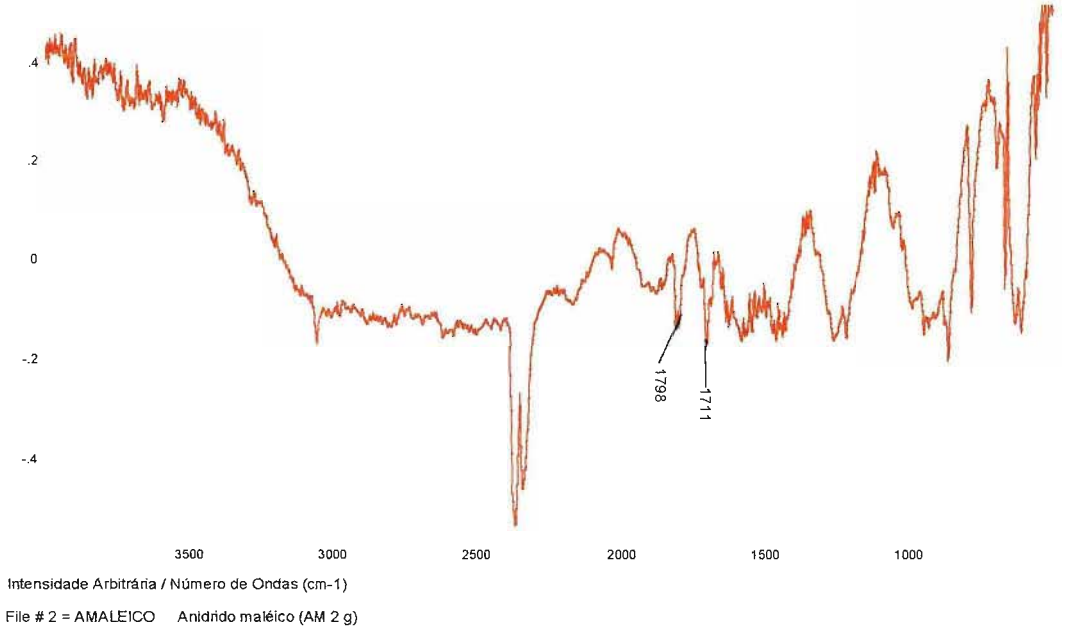


Figura 21 – Espectro de absorção na região do infravermelho do anidrido maléico.

A presença do grupo diácido no polímero deve-se ao fato dos anidridos maléico e tetrahidroftálico serem moléculas instáveis na presença de água, hidrolizando facilmente o anidrido a diácido. Para diminuir essa conversão, faz se necessário o tratamento da amostra em estufa a vácuo, antes das análises por IR. O polímero é deixado sob vácuo a uma temperatura de aproximadamente 110°C por 72h. Porém o diácido não é totalmente convertido a anidrido, e se a amostra for submetida a um processo mais intenso (maior temperatura ou maior tempo) o polímero é oxidado significando um aumento do grupo carbonila na molécula que pode interferir nas análises de caracterização do material[64].

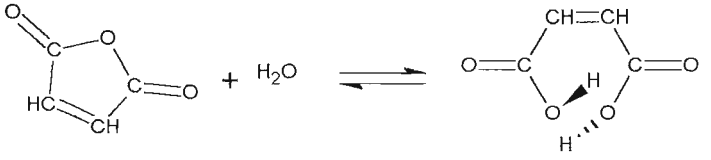


Figura 22 – Reação de hidrólise do anidrido maléico.

Quando os polímeros LLDPE-but e LLDPE-oct são submetidos ao processamento reativo e funcionalizados com AM há o surgimento de duas bandas no espectro destes polímeros, características à absorção do grupo carbonila tanto na forma de anidrido como na forma de ácido carboxílico. Observam-se em ambos os polímeros que não há alteração espectral nas bandas características á estrutura do hidrocarboneto, mas comparando os espectros dos polímeros funcionalizados nas bandas atribuídas aos grupos anidrido e diácido é observado um pequeno distanciamento entre estas. É observado também que estas bandas têm menor intensidade relativa para o polímero LLDPE-oct do que o LLDPE-but.

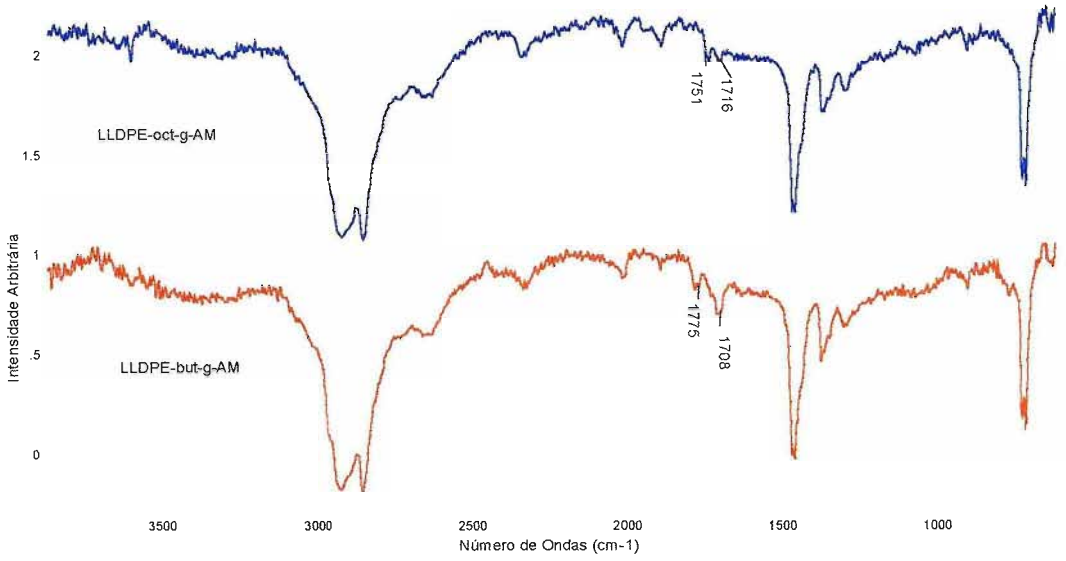


Figura 23 – Espectro de absorção na região do infravermelho do LLDPE-but e do LLDPE-oct graftizados com anidrido maléico.

Com o espectro dos polímeros funcionalizados nas diferentes frações de AM e BPO, foi realizado um estudo qualitativo do grau de funcionalização do AM nos polímeros LLDPE-but e LLDPE-oct. Para isso estabeleceu-se uma relação molar entre o anidrido e o peróxido – $\mathbf{n_{AM}/n_{BPO}}$ – e para cada relação molar foi correlacionada a respectiva função de intensidade da altura de absorção entre as bandas dos grupos carbonila (anidrido e diácido) e a banda referência do polímero (bending CH_2) – $\mathbf{(A_{1710cm-1}+A_{1785cm-1})/h_{1470cm-1}}$.

Para o grau de funcionalização do AM no LLDPE-but se observou que há uma curva de tendência, onde a partir de uma determinada relação molar AM/BPO a funcionalização do polímero é estabilizada indicando que a partir de um determinado valor de $\mathbf{n_{AM}/n_{BPO}}$ não há alteração significativa na funcionalização. Visto então que a partir de $\mathbf{n_{AM}/n_{BPO}}$ em aproximadamente 100 a curva atinge um platô. Observou também que a relação molar $\mathbf{n_{AM}/n_{BPO}}$ é o fator regente na funcionalização do LLDPE-but, não dependendo assim da quantidade de peróxido usada para formar o radical. Como é visto na figura 24 que há um desempenho similar para ambos os sistemas, tanto para o sistema utilizado com 0,1%(m_{BPO}/m_{LLDPE}) de BPO quanto para o sistema com 0,5%(m_{BPO}/m_{LLDPE}).

Foi usado apenas um sistema para o LLDPE-oct, já que não há diferença no grau de funcionalização para os sistemas utilizados BPO a 0,1% ou 0,5%. Com a curva abaixo se observa que o LLDPE-oct possui o mesmo comportamento de funcionalização do LLDPE-but, com uma curva similar de estabilização da enxertia. Porém nota-se para esse sistema que o LLDPE-oct funcionaliza menos que o LLDPE-but.

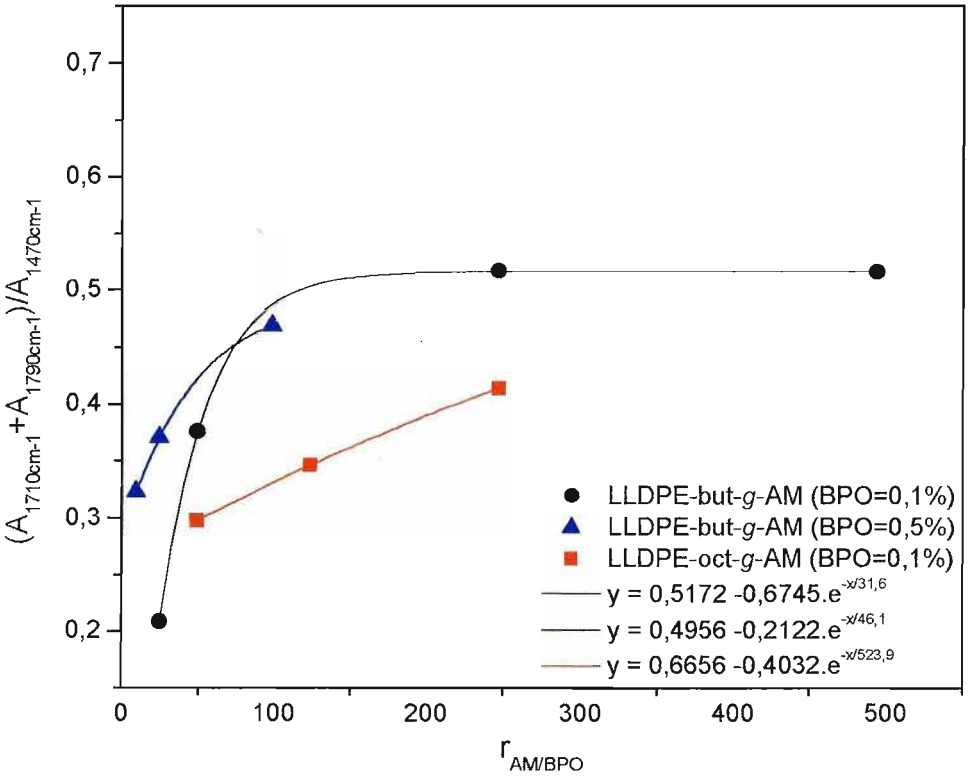


Figura 24 – Análise do grau de funcionalização por espectroscopia vibracional no IR do AM em LLDPE-but e LLDPE-oct. Razão molar entre o anidrido maléico e o peróxido de benzoíla em função da razão da intensidade relativa das bandas carbonila (1780 e 1710cm^{-1}) e bending CH_2 (1470cm^{-1}); (•) BPO à 0,1%(m/m) em LLDPE-but, (▲)BPO à 0,5%(m/m) em LLDPE-but e (■)BPO à 0,1%(m/m) em LLDPE-oct.

Na caracterização espectroscópica do anidrido tetrahidroftálico foi destacada apenas a banda de absorção do movimento de estiramento do grupo carbonila observada em 1700cm^{-1}, como é visto na figura 25.

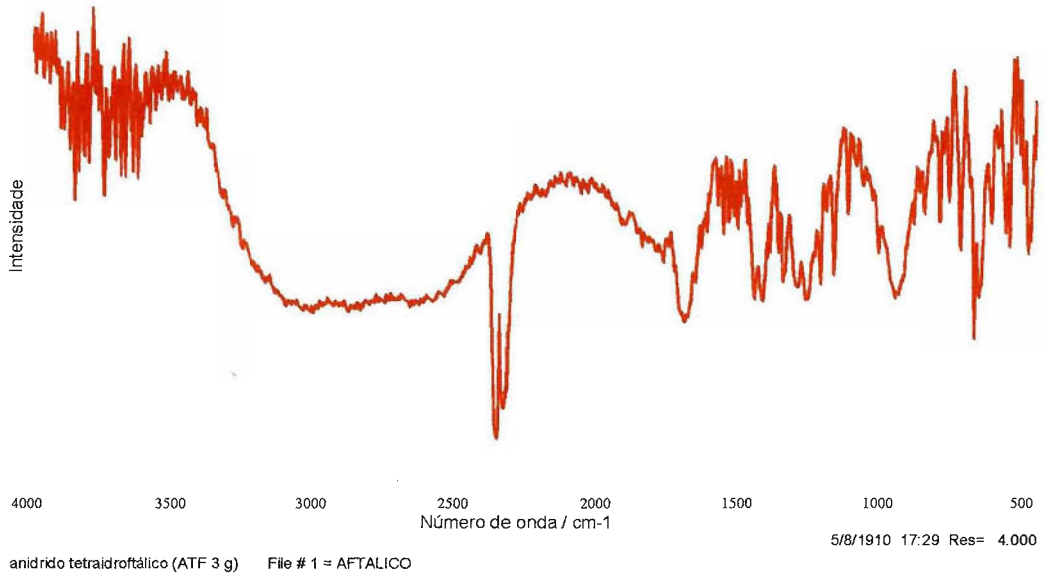


Figura 25 – Espectro de absorção na região do infravermelho do anidrido tetrahidroftálico.

Com o processamento reativo do LLDPE-but e LLDPE-oct com ATF se constata no espectro fotoacústico no infravermelho que há a inserção desta molécula à cadeia dos polímeros. A funcionalização é comprovada pelo surgimento de uma banda do grupo carbonila que não fazia parte da estrutura dos polímeros originais. A banda carbonila é observada em 1700cm^{-1} como visto no espectro a seguir. Observa-se também que com a inserção do ATF, não há alteração nas bandas do espectro dos polímeros característica á poliolefina.

B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

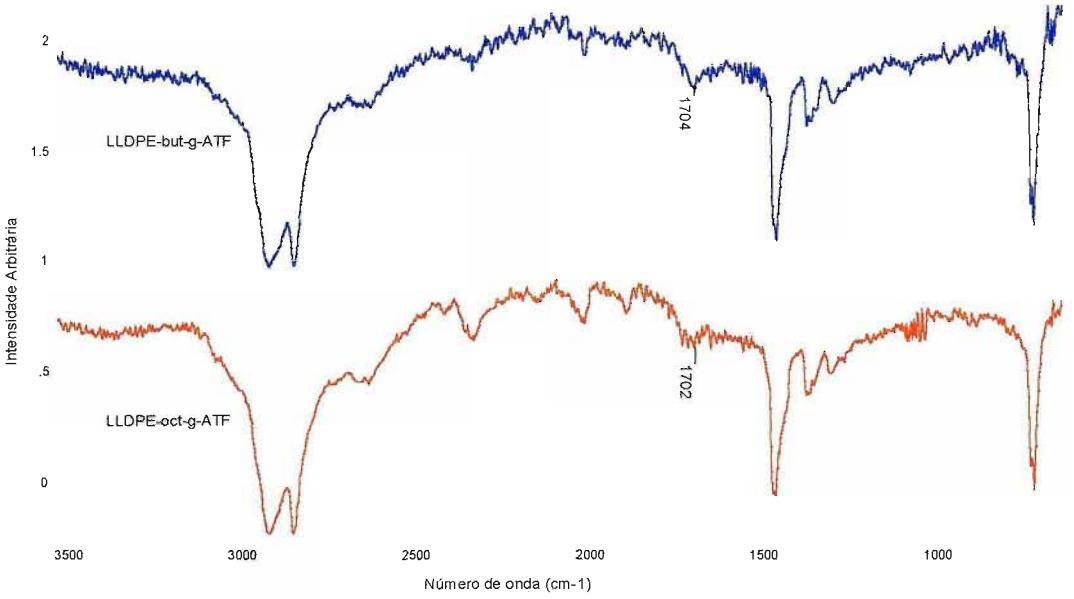


Figura 26 – Espectro de absorção no infravermelho do LLDPE-but e do LLDPE-oct grafitizados com anidrido tetrahidroftálico.

Na análise do grau de funcionalização do LLDPE-but e LLDPE-oct com ATF, foi utilizado o mesmo parâmetro do sistema de enxertia com AM. Estabeleceu-se uma relação molar entre o anidrido e o peróxido – $\mathbf{n_{ATF}/n_{BPO}}$ – e para cada relação molar foi correlacionada a respectiva função de intensidade de da altura de absorção entre a banda do grupo carbonila dividido pela banda de referência do polímero (bending CH_2) – $\mathbf{(A_{1710cm-1}+A_{1785cm-1})/h_{1470cm-1}}$.

Assim como para o sistema anterior, o sistema de enxertia LLDPE-ATF possui um comportamento de estabilização da funcionalização a partir de uma determinada relação molar ATF/BPO, haja vista curva de tendência como função logarítmica. Todavia nota-se graficamente que, particularmente para esse sistema, há uma ligeira diferença na enxertia, pois quando é utilizada uma maior quantidade de BPO (0,5%) e uma mesma quantidade de anidrido, a funcionalização torna-se mais efetiva. E não há diferença no grau de funcionalização entre os polímeros LLDPE-but e LLDPE-oct para um determinado nível de BPO, sendo que esse comportamento já foi comprovado para a enxertia realizada em solução como visto em trabalhos anteriores[64].

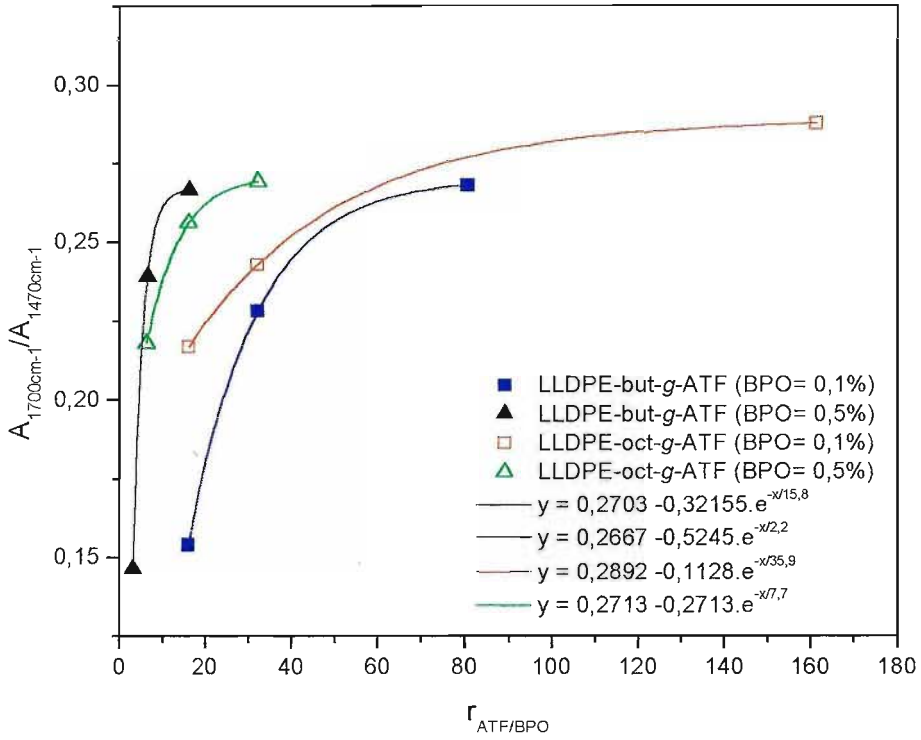


Figura 27 – Análise do grau de funcionalização por espectroscopia vibracional no IR por PAS do ATF em LLDPE-but e LLDPE-oct. Razão molar entre o anidrido tetrahidroftálico e o peróxido de benzoíla em função da razão da intensidade relativa das bandas carbonila ($1710cm^{-1}$) e bending CH_2 ($1470cm^{-1}$); (■) BPO à 0,1%(m/m) em LLDPE-but, (▲)BPO à 0,5%(m/m) em LLDPE-but, (□) BPO à 0,1%(m/m) em LLDPE-oct e (△)BPO à 0,5%(m/m) em LLDPE-oct.

Com base nos dois gráficos de grau de funcionalização dos polímeros com AM e ATF pode-se concluir que praticamente não há diferença na enxertia entre os polímeros, e que não se pode determinar com precisão a quantidade de anidrido enxertado por não haver padrões de polímero e anidrido para estabelecer uma correlação. Pois como se sabe que os anidridos e os polímeros são imiscíveis e qualquer blenda preparada formará uma mistura bifásica, impedido assim de se obter um espectro de uma mistura padrão. Constata se também que não se pode afirmar pelo espectro fotoacústico de que há uma maior enxertia de

determinado anidrido frente a outro, devido à banda de absorção da carbonila possuir diferente constante de absortividade, todavia essa diferença é notada indiretamente pelos resultados de análise mecânica de tração por elongação.

A caracterização espectroscópica por PAS no IR das cargas utilizadas para preparação dos compósitos mostrou que a reação de modificação superficial da sílica ocorreu com êxito. Pois segundo o espectro a seguir, a banda de absorção de estiramento do grupo OH – 3350cm^{-1} – não é observada para a sílica modificada com APS e para sílica modificada com TMClSi, enquanto que a sílica pura possui uma banda de alta intensidade em 3350cm^{-1} característica dos grupos silanóis presentes em sua superfície, evidenciando a eficiência das reações de silanização com APS e TMClSi. Essa reação é mostrada na figura 28:

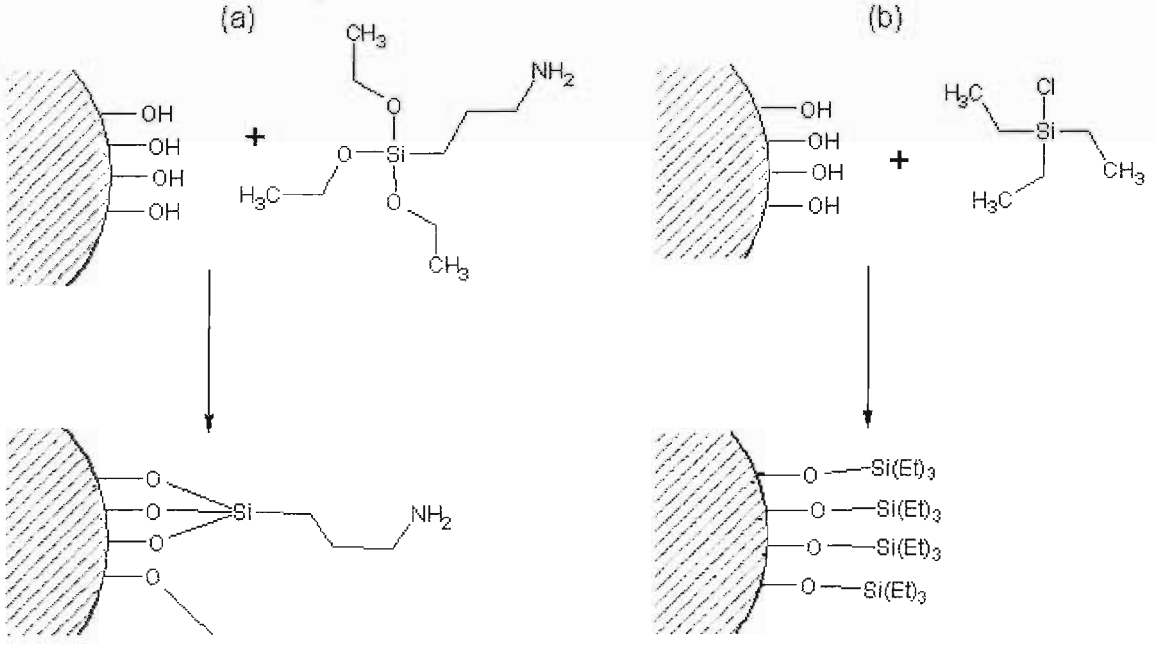


Figura 28 – Reações entre sílica e 3-aminopropiltrietoxisilano, $C_9H_{23}NO_3Si$, e sílica e trimetilclorosilano, C_3H_9ClSi.

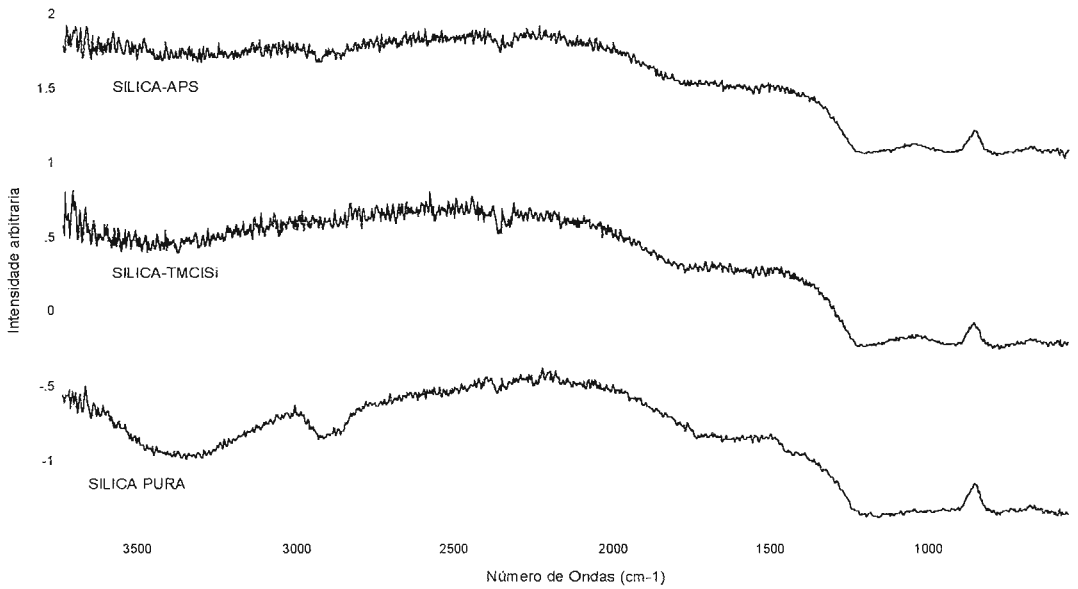


Figura 29 – Espectro vibracional fotoacústico na região do infravermelho das microesferas de sílica de superfície modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano, $C_9H_{23}NO_3Si$, trimetilclorosilano, C_3H_9ClSi, e da sílica não modificada respectivamente.

Os compósitos de LLDPE-g-but funcionalizados com AM de cargas de sílica modificada com APS e TMCISi apresentam espectros semelhantes aos espectros do polímero funcionalizado com AM. Todavia há um deslocamento das bandas atribuídas à carbonina. As bandas carbonila do polímero funcionalizado com AM estão em 1775 e 1708 cm^{-1} enquanto que os compósitos do polímero funcionalizado com AM possuem bandas em 1736 e 1702 cm^{-1}. Este deslocamento de 40 cm^{-1} atribui-se às interações intermoleculares entre o polímero e as cargas, no qual necessita de uma maior energia para promover o movimento vibracional do grupo carbonila.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

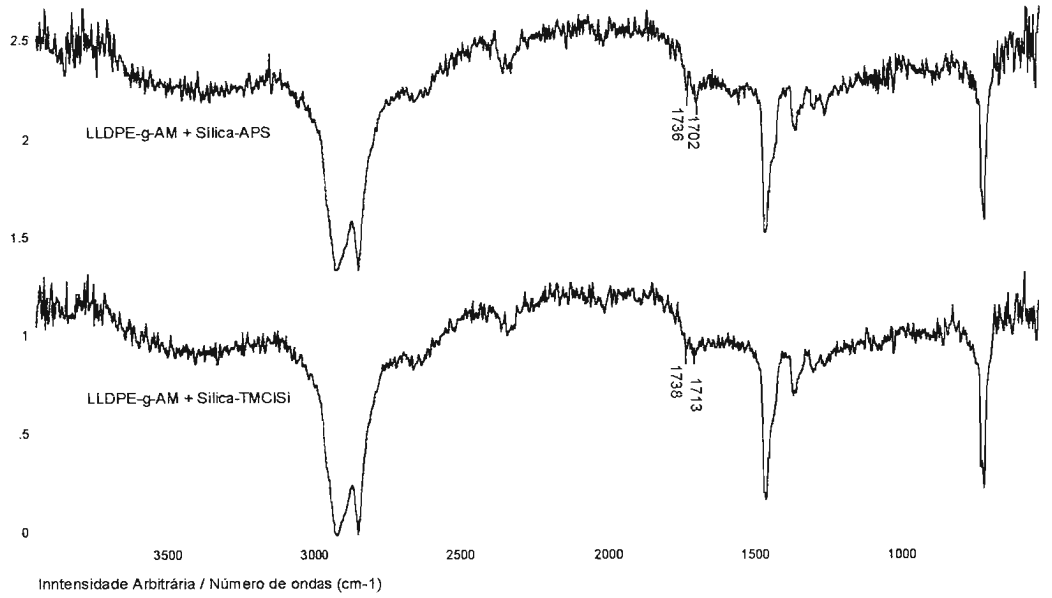


Figura 30 – Espectro vibracional fotoacústico na região do infravermelho dos compósitos de LLDPE-but-g-AM e microesferas de sílica de superfície modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano e trimetilclorosilano.

O espectro vibracional do compósito de LLDPE-g-but grafitizados com ATF de carga de sílica modificada com APS apresenta uma diferença ao espectro do polímero grafitizado. Observa-se um deslocamento da banda carbonila de 1704cm^{-1} para 1694cm-1 – *shift* de 10cm^{-1} – indicando que há uma interação entre a carga e o polímero modificado.

Já com o compósito de LLDPE-g-but grafitizados com ATF de carga de sílica modificada com TMClSi não há reação entre o polímero e a carga devido ao fato de não haver nenhuma alteração no espectro vibracional no IR, porém isso não significa que o compósito não terá boa performance mecânica já que a carga e o polímero se interagem por forças intermoleculares, com é comprovado pelo deslocamento de 9 cm^{-1} na banda atribuída ao modo de vibração do grupo carbonila.

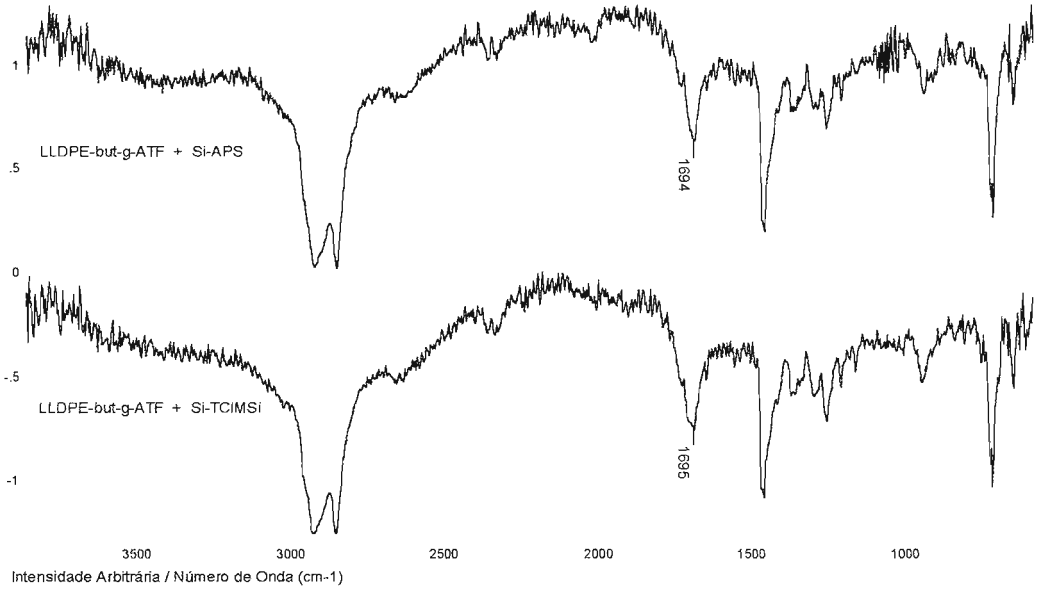


Figura 31 – Espectro vibracional fotoacústico na região do infravermelho dos compósitos de LLDPE-but-g-ATF e microesferas de sílica de superfície modificada com 3-aminopropiltrietoxisilano e trimetilclorosilano.

6.5 Caracterização espectroscópica vibracional por espalhamento Raman com transformada de Fourier (FT-RAMAN)

Os copolímeros poli(etileno-*co*-1-buteno) – LLDPE-but – e poli(etileno-*co*-1-octeno) – LLDPE-oct praticamente não apresentaram diferenças espectroscópicas quando analisados seus espectros Raman. É observada uma banda intensa em 2922 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétrico do grupo CH_2, observa-se em 2882 cm^{-1} uma banda forte atribuída ao estiramento simétrico do grupo CH_3 já a banda intensa em 2847 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico do grupo CH_2.
As bandas de intensidade média 1459, 1440 e 1417 cm^{-1} correspondem ao modo de deformação angular do grupo CH_2, a banda de baixa intensidade em 1370 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração *wagging* do grupo CH_2 (wCH_2), já a banda de média intensidade em 1295 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração de deformação angular *twisting* do grupo CH_2 (tCH_2), a abanda de baixa intensidade em 1170cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração de deformação angular *rocking* do grupo CH_2 (rCH_2), e as bandas de média intensidade 1129 e 1063 cm^{-1} correspondem ao modo de estiramento da ligação C-C (νCH_2).

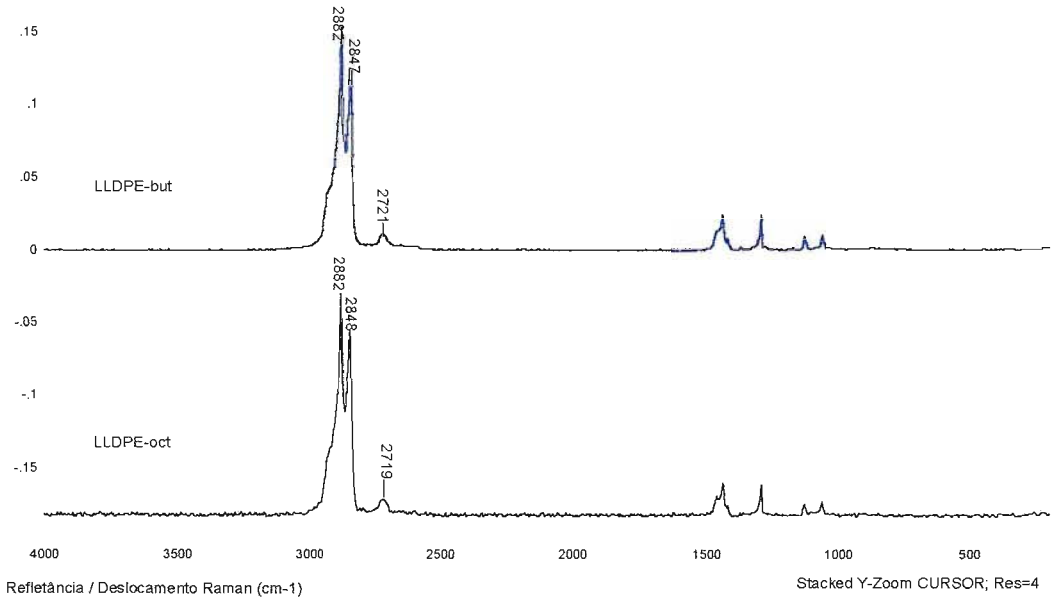


Figura 32 – Espectro Raman dos copolímeros poli(etileno-*co*-1-buteno) e poli(etileno-*co*-1-octeno).

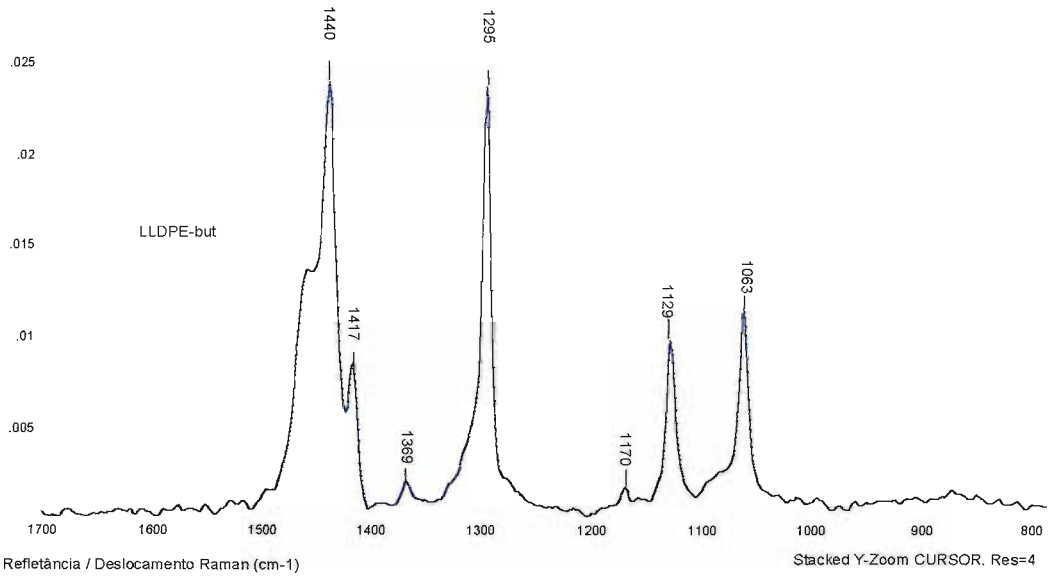


Figura 33 – Espectro Raman do copolímero poli(etileno-*co*-1-buteno).

É observado no espectro Raman abaixo que mesmo após a inserção dos grupos anidrido maléico e tetrahidroftálico a cadeia dos polímeros na há alteração espectral, isso ocorre tanto para a funcionalização com LLDPE-but quanto para a funcionalização com LLDPE-oct. Esperava-se o aparecimento da banda em 1700cm^{-1} atribuída ao estiramento C=O, todavia devido à baixa quantidade do material funcionalizado e da baixa absortividade desta banda no espalhamento Raman esta banda não é observada. Isso se deve ao fato das bandas C=O serem dominantes no espectro infravermelho, enquanto que os modos C-C são dominantes no espectro Raman.

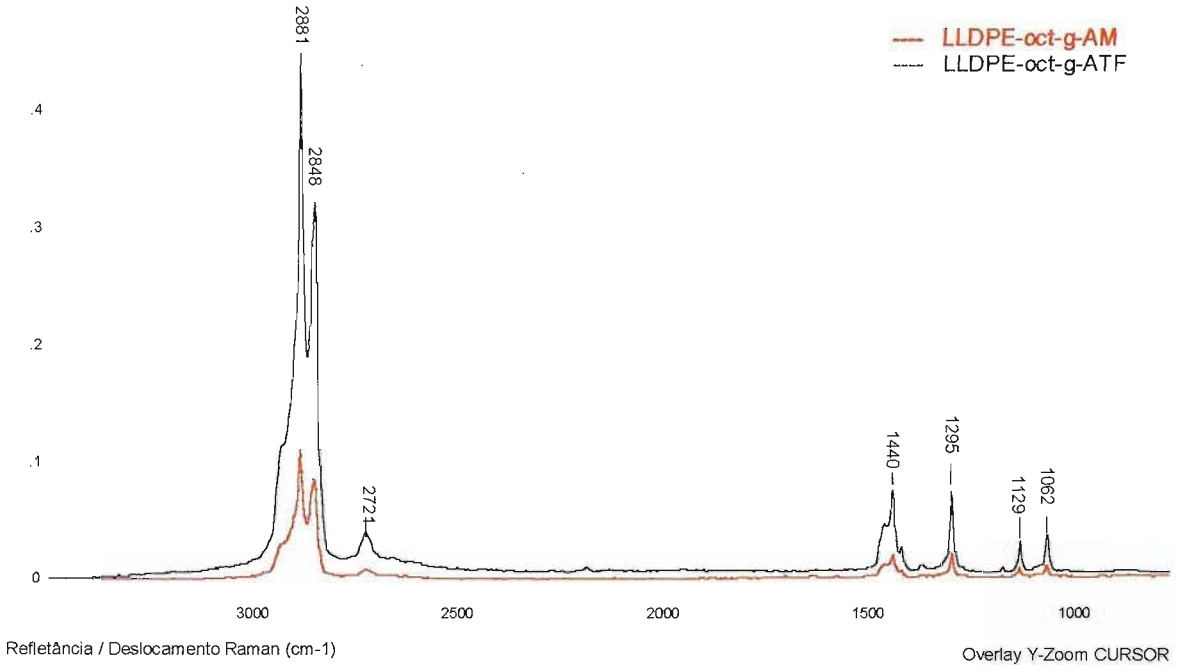


Figura 34 – Espectro Raman do poli(etileno-*co*-1-octeno) funcionalizado com anidrido maléico e anidrido tetrahidroftálico.

Nos espectros dos compósitos com os polímeros LLDPE-but e LLDPE-oct não funcionalizados e estes funcionalizados com AM e ATF com as cargas de sílica de superfície modificada com APS e TMClSi também não se observou nenhuma nova banda. Todavia o perfil espectral foi alterado, observando uma mudança na linha base apenas para os compósitos com polímeros funcionalizados. Isso leva a concluir que há uma interação entre os polímeros funcionalizados e as cargas.

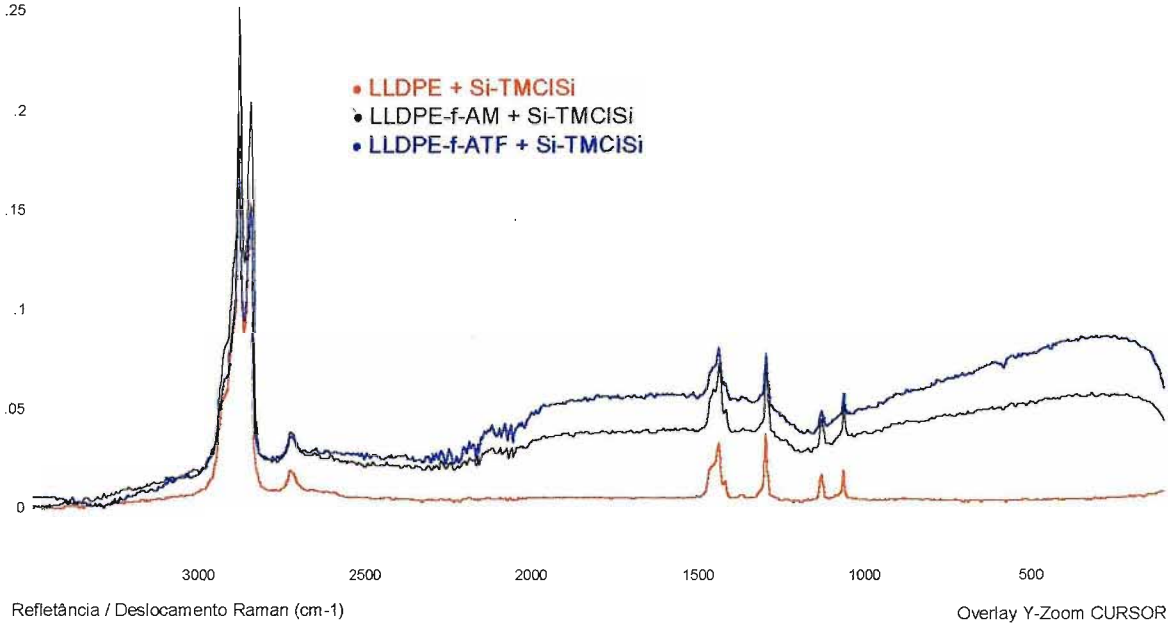


Figura 35 – Espectro Raman dos compósitos de poli(etileno-*co*-1-octeno), poli(etileno-*co*-1-octeno) funcionalizado com AM e ATF, com carga Sílica modificada com TMClSi.

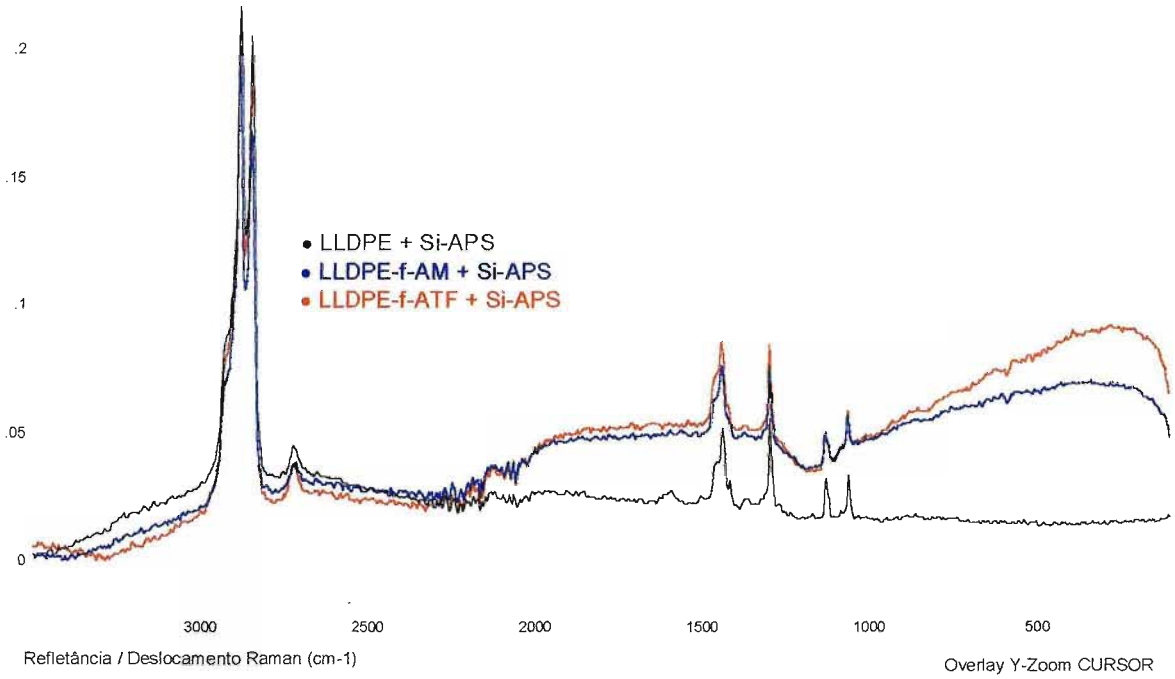


Figura 36 – Espectro Raman dos compósitos de poli(etileno-*co*-1-octeno), poli(etileno-*co*-1-octeno) funcionalizado com AM e ATF, com carga Sílica modificada com APS.

6.6 Caracterização por calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC dos polímeros LLDPE-but e LLDPE-oct (respectivamente ilustradas na Figuras 37 e 38) apresentam uma larga faixa de fusão devido aos diferentes tamanhos dos cristalitos na amostra. A curva DSC (Figura 37) do sistema LLDPE-but mostra dois eventos térmicos com temperaturas de pico em 108 e 120°C. Para o sistema LLDPE-oct o evento de fusão é indicado na curva DSC (Figura 38) pelo pico em 123°C e um ombro em 119°C. Isso ocorre porque primeiramente é iniciada a polimerização apenas do etileno em um reator, em seguida interrompe-se a reação e se transfere o material a um segundo reator para então iniciar a copolimerização entre a alfa-olefina (1-buteno ou 1-octeno) e o etileno. Essa primeira etapa de polimerização é comprovada no espectro no infravermelho com a banda em 720 cm^{-1}, pois se a primeira etapa tivesse sido realizada com o 1-buteno ou com o 1-octeno se observaria uma banda em 750 cm^{-1} no espectro vibracional de absorção no IR atribuída ao modo vibracional *rocking* do grupo CH_2, para $-(CH_2-)_{n=2}$.

Pela integração das áreas dos picos nas curvas DSC dos copolímeros, através do programa do equipamento, observa-se que o LLDPE-but e o LLDPE-oct possuem praticamente grau de cristalinidade igual, já que suas entalpias de fusão (ΔH) apresentam valores próximos, 72 e 74 J/g respectivamente. Todavia é observada diferença nas temperaturas de pico para os pontos de fusão (T_m) dos polímeros, no qual o LLDPE-but apresenta uma T_m menor do que a T_m do LLDPE-oct, 120 e 123 °C, respectivamente.

O percentual de cristalinidade (DC) foi obtido a partir da equação abaixo onde a entalpia de fusão padrão ($\Delta H°$) para PE 100% cristalino vale 287 $J.g^{-1}$.[65]

$$DC = (\Delta H/\Delta H°).100$$

Com isso as amostras de LLDPE mensuradas por DSC apresentaram grau de cristalinidade de 25,2% para o LLDPE-but e 25,7% para o LLDPE-oct.

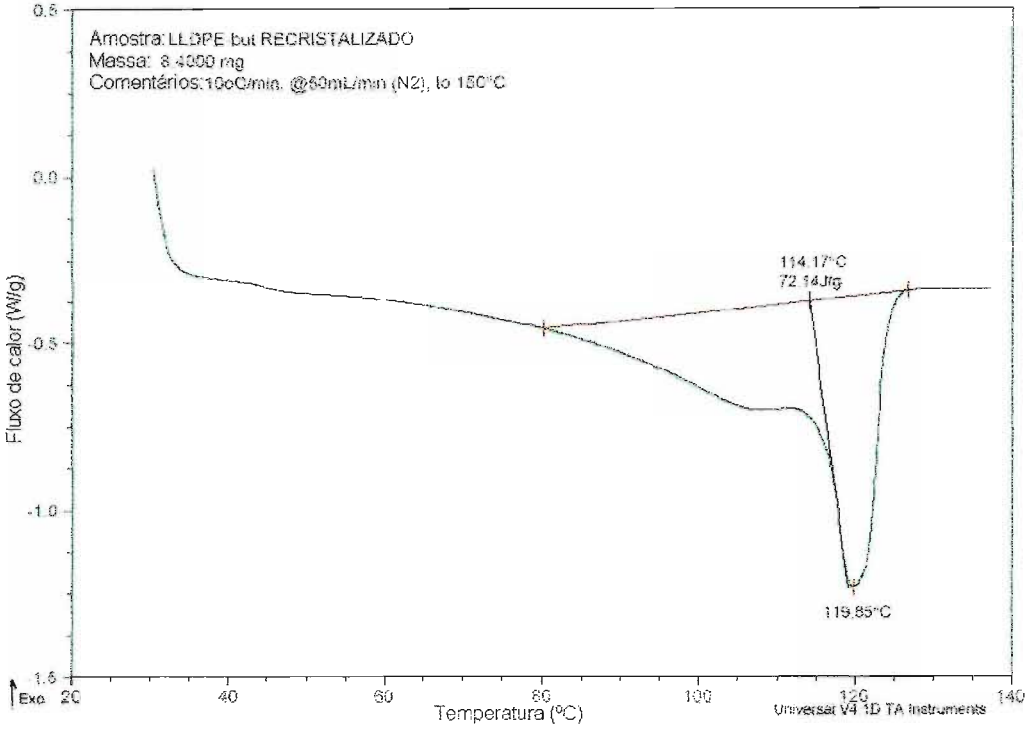


Figura 37 – Curva DSC do poli(etileno-co-buteno) recristalizado, 2ª corrida de aquecimento.

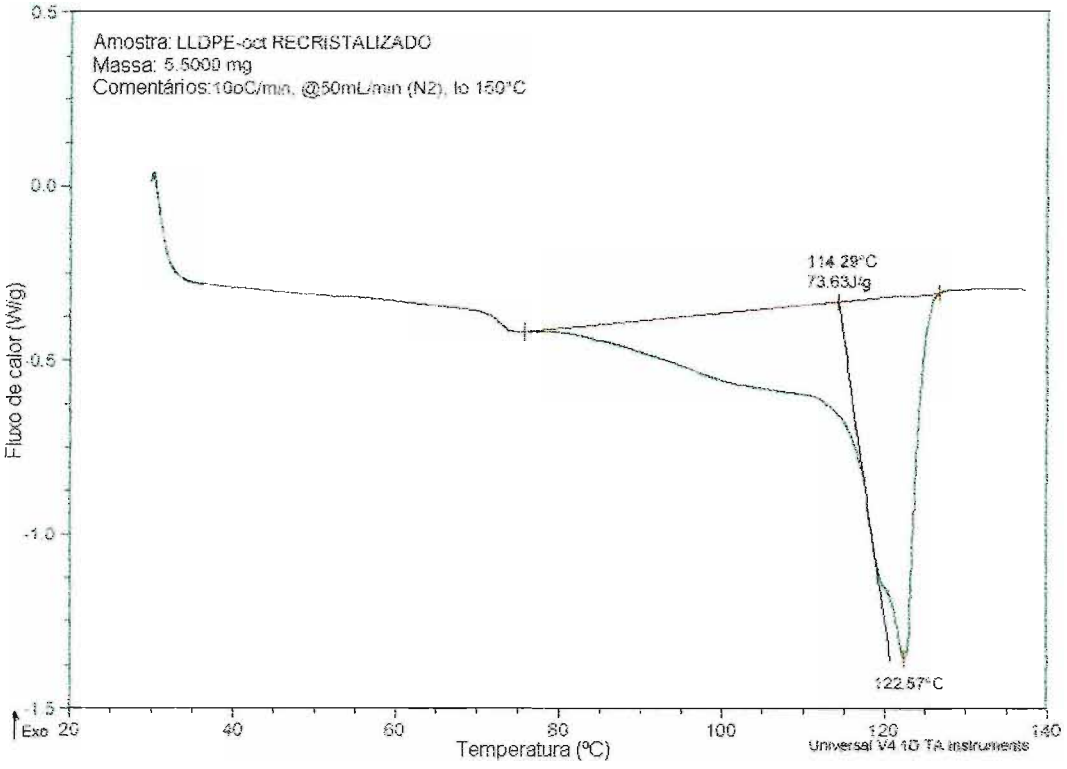


Figura 38 – Curva DSC do poli(etileno-co-octeno) recristalizado, 2ª corrida de aquecimento.

É observado nas Figuras 39, 40 e 41 pelas curvas DSC dos polímeros LLDPE-but e LLDPE-oct funcionalizados com AM e ATF que, apesar de não ter havido mudanças significativas nos valores de entalpia de fusão e na temperatura de pico para os pontos de fusão, houve mudanças significativas no perfil das curvas DSC em relação aos polímeros originais, comprovando assim uma alteração no arranjo cristalino e distribuição dos cristalitos dos polímeros funcionalizados.

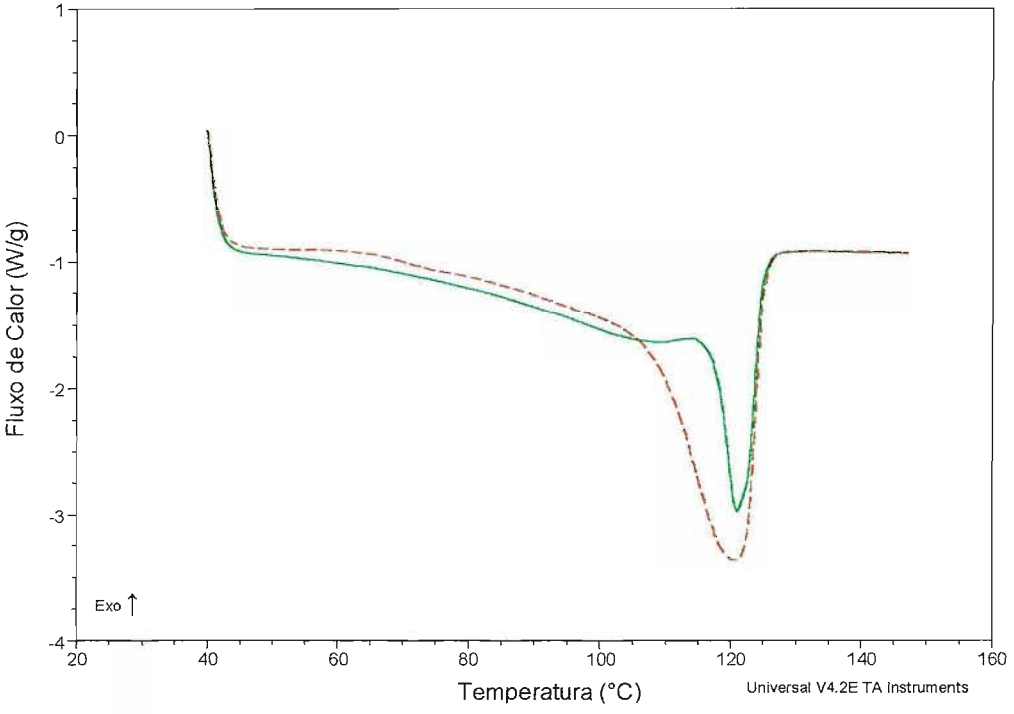


Figura 39 – Curvas DSC do LLDPE-oct-g-AM, amostra $r_{AM/BPO}$=123,52; (.–.) primeira corrida de aquecimento, (.–.) segunda corrida de aquecimento.

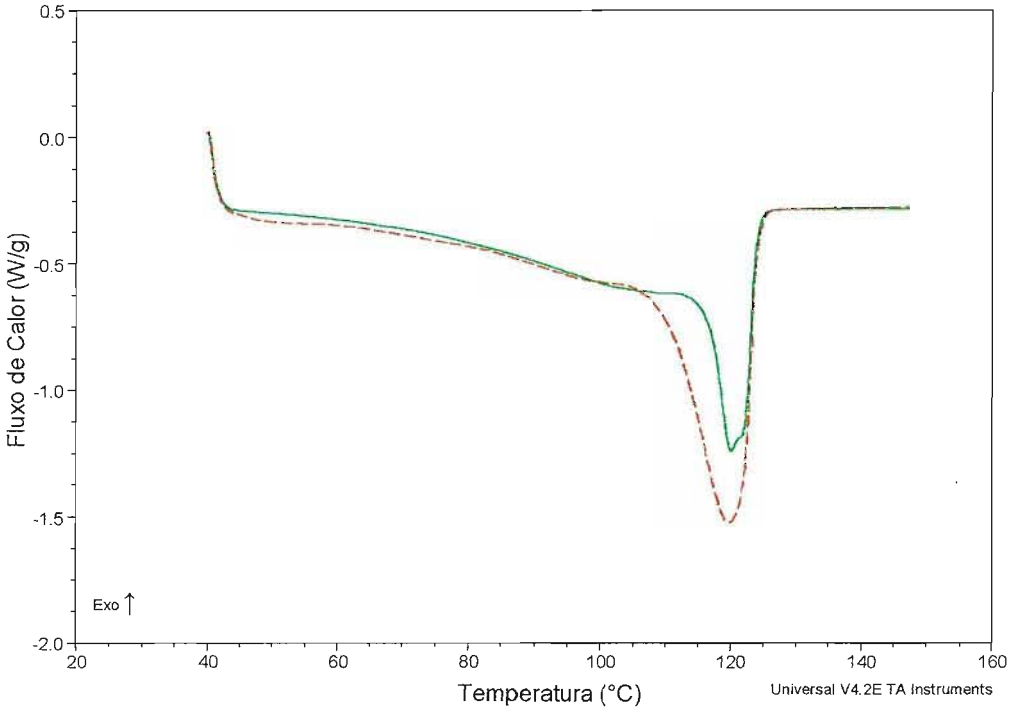


Figura 40 – Curva DSC do LLDPE-oct-g-ATF, amostra $r_{ATF/BPO}$=80,67; (–.) primeira corrida de aquecimento, (.–.) segunda corrida de aquecimento.

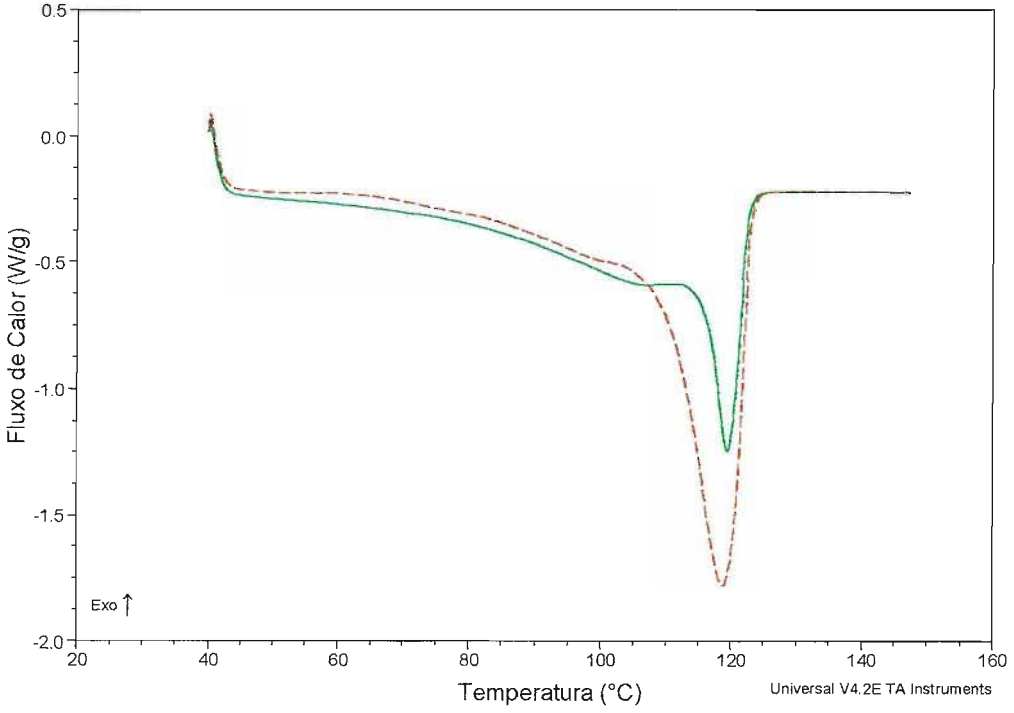


Figura 41 – Curva DSC do LLDPE-but-g-ATF, amostra $r_{ATF/BPO}$=242; (–.) primeira corrida de aquecimento, (.–.) segunda corrida de aquecimento.

É observado que para ambos os polímeros – LLDPE-but e LLDPE-oct – não há relação entre grau de funcionalização e grau de cristalinidade do polímero, assim como não há relação entre grau de funcionalização e temperatura de fusão no ponto mínimo. Mostrando assim que independente da quantidade de anidrido inserido na cadeia, as propriedades das poliolefinas se mantêm constante. Como é listado nas tabelas 05, 06 e 07.

Tabela 05 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para o poli(etileno-co-octeno) funcionalizado com anidrido maléico.

$r_{AM/BPO}$	ΔH (J/g)	DC (%)	T_m (°C)
24,70	62	21,7	119
49,41	70	24,3	121
123,52	71	24,7	121
247,03	70	24,4	121

Tabela 06 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para o poli(etileno-co-octeno) funcionalizado com e anidrido tetrahidroftálico.

$r_{ATF/BPO}$	ΔH (J/g)	DC (%)	T_m (°C)
16,13	68	23,8	120
32,27	68	23,6	120
80,67	63	22,0	121
161,34	71	24,9	120

Tabela 07 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para o poli(etileno-co-buteno) funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico.

$r_{ATF/BPO}$	ΔH (J/g)	DC (%)	T_m (°C)
16,13	81	28,3	120
32,27	84	29,1	121
80,67	76	26,6	119
161,34	80	27,8	120
242,01	80	27,7	120
322,68	71	24,6	119

São apresentadas pelas curvas DSC dos compósitos de LLDPE-oct e LLDPE-oct-*g*-AM e LLDPE-oct-*g*-ATF com carga de sílica de superfície modificada com APS e TMClSi que há uma mudança na temperatura de pico de fusão em relação aos polímeros originais, e houve uma diminuição na entalpia de fusão dos compósitos em relação ao polímero original, principalmente para os polímeros funcionalizados com AM e ATF. Isso leva a constatar que quando a carga é misturada ao polímero, ocorre um rearranjo entres as cadeias direcionando o grupo polar da cadeia polimérica - grupo anidrido – à superfície da sílica. Observa que o sistema se torna mais efetivo quando misturado o polietileno funcionalizado com ATF e carga de sílica modificada com TMClSi. Observa que para os compósitos preparados com LLDPE-but, possui comportamento semelhante na curva DSC comparado aos compósitos preparados com LLDPE-oct, tanto para os valores de entalpia quanto para os valores de temperatura de fusão, como é visto nas Tabelas 08 e 09 e Figuras 42 a 52.

Tabela 08 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para os compósitos com o polímero LLDPE-oct.

Amostra	ΔH (J/g)	DC (%)	T_m (°C)
LLDPE-oct + Si-APS	70	24,5	114
LLDPE-oct + Si-TMClSi	67	23,3	115
LLDPE-oct-g-AM + Si-APS	71	24,8	115
LLDPE-oct-*g*-AM + Si-TMClSi	82	28,7	115
LLDPE-oct-*g*-ATF + Si-APS	61	21,3	116
LLDPE-oct-*g*-ATF + Si-TMClSi	84	29,2	116

Tabela 09 – Valores de entalpia de fusão, grau de cristalinidade e temperatura de fusão para os compósitos com o polímero LLDPE-but.

Amostra	ΔH (J/g)	DC (%)	T_m (°C)
LLDPE-but + Si-APS	64	22,3	113
LLDPE-but + Si-TMClSi	46	15,9	113
LLDPE-but-*g*-AM + Si-APS	61	21,4	113
LLDPE-but-*g*-AM + Si-TMClSi	64	22,3	114
LLDPE-but-*g*-ATF + Si-TMClSi	63	22,0	114

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

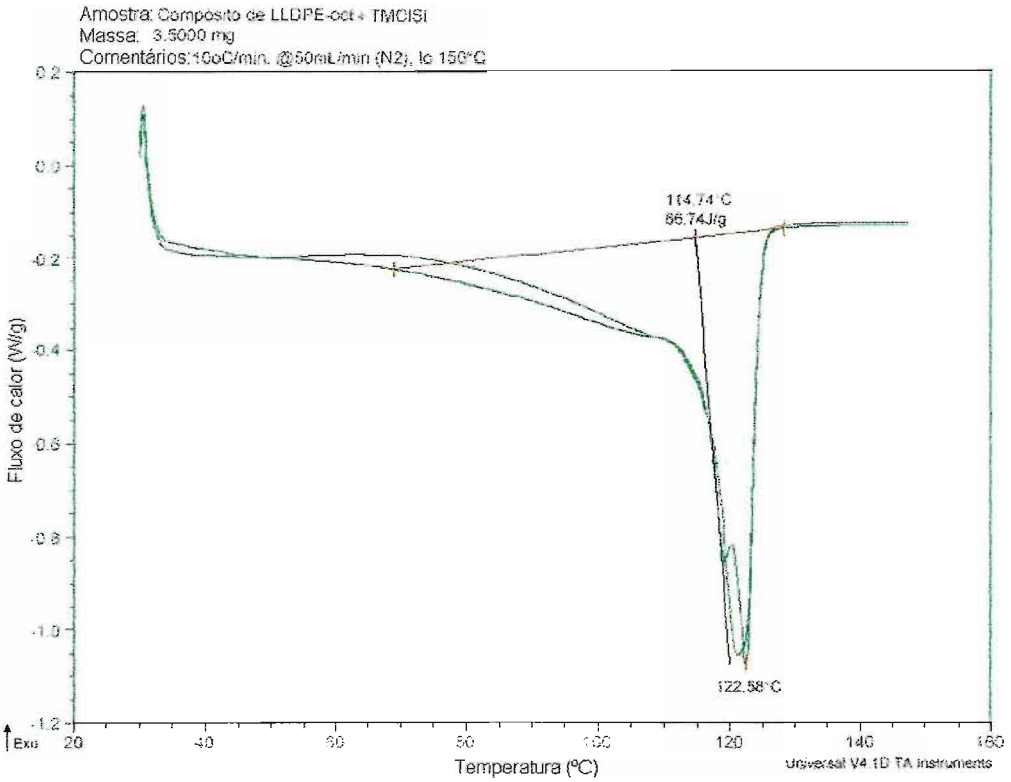


Figura 42 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct com Sílica modificada e TMCISi.

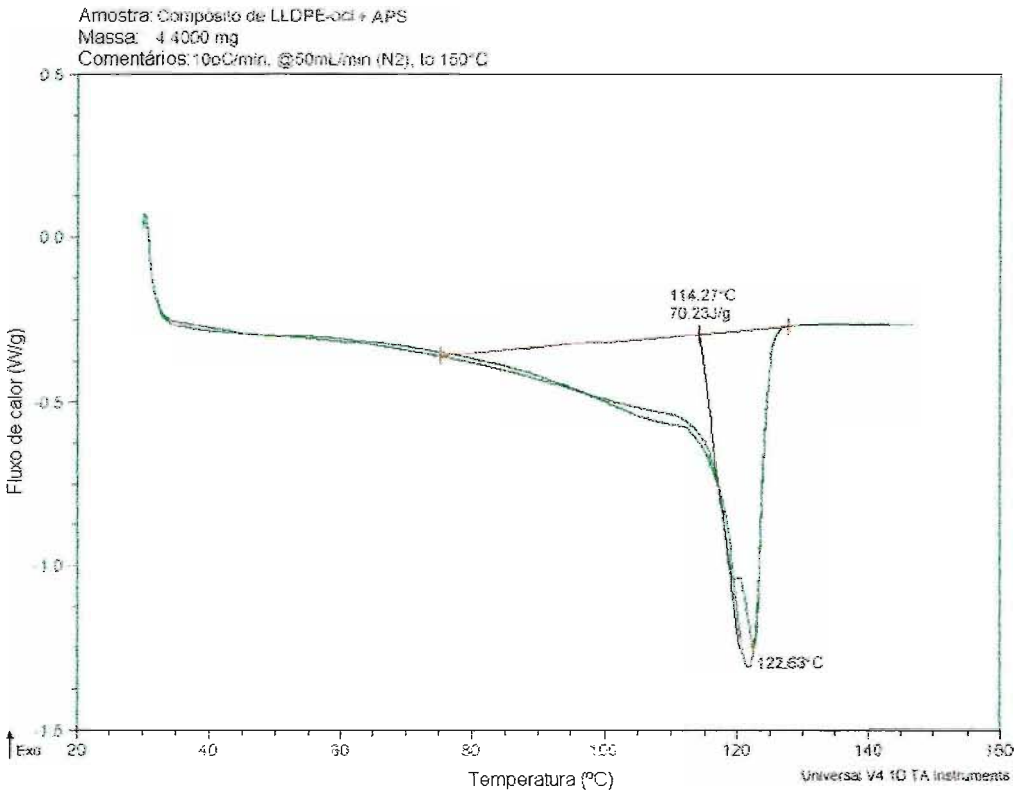


Figura 43 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct e Sílica modificada com APS.

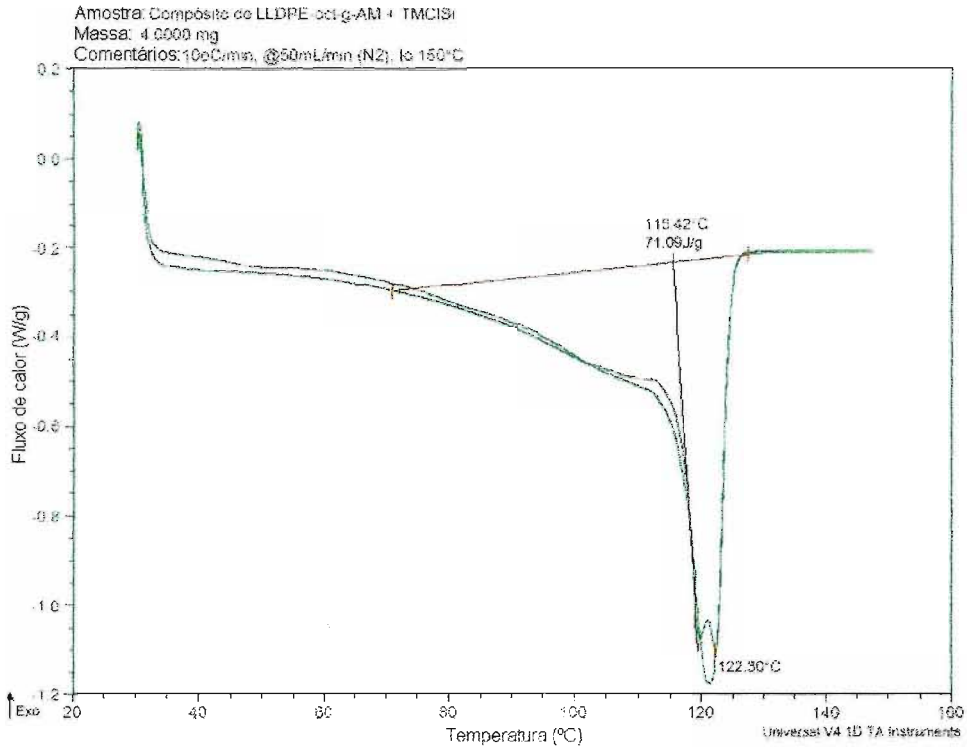


Figura 44 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct funcionalizado com AM e Sílica modificada com TMCISi.

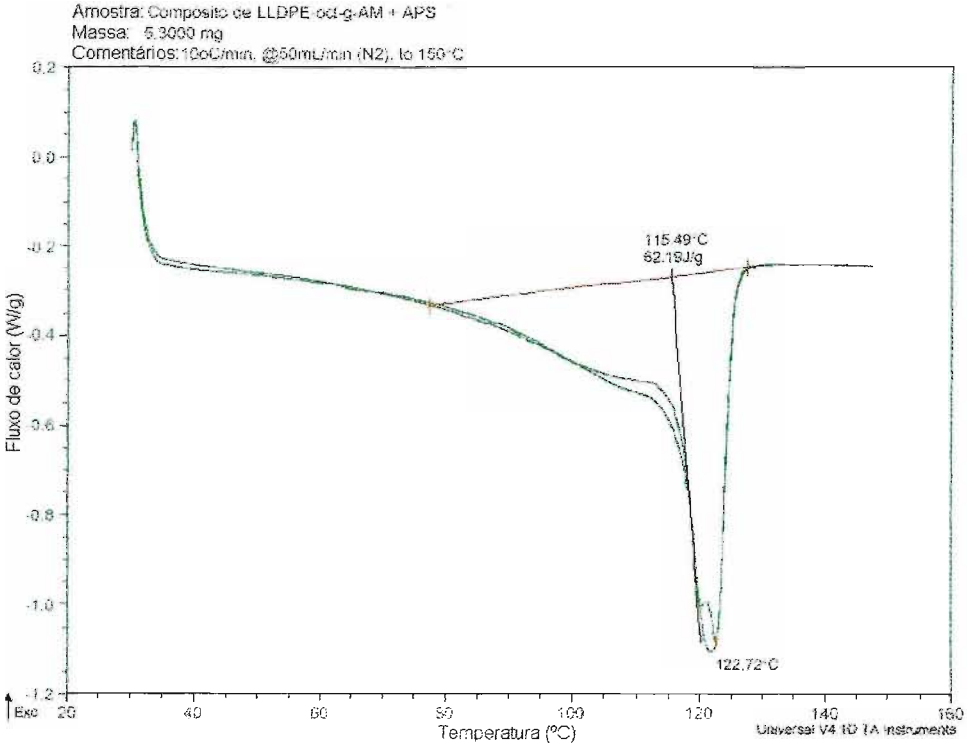


Figura 45 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct funcionalizado com AM e Sílica modificada com APS.

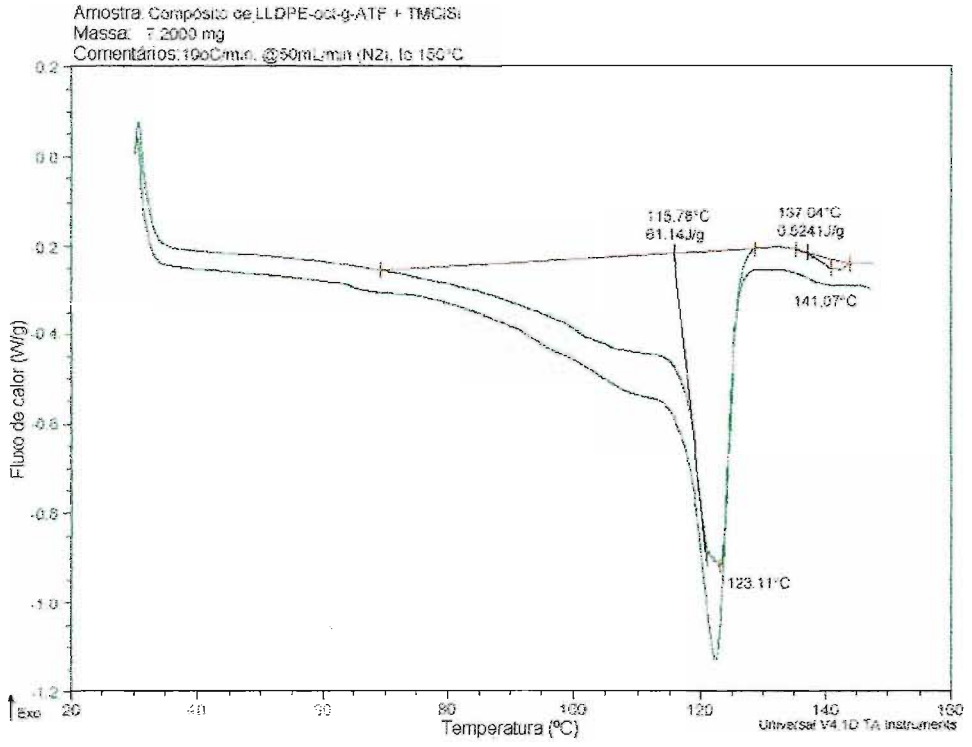


Figura 46 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e Sílica modificada com TMClSi.

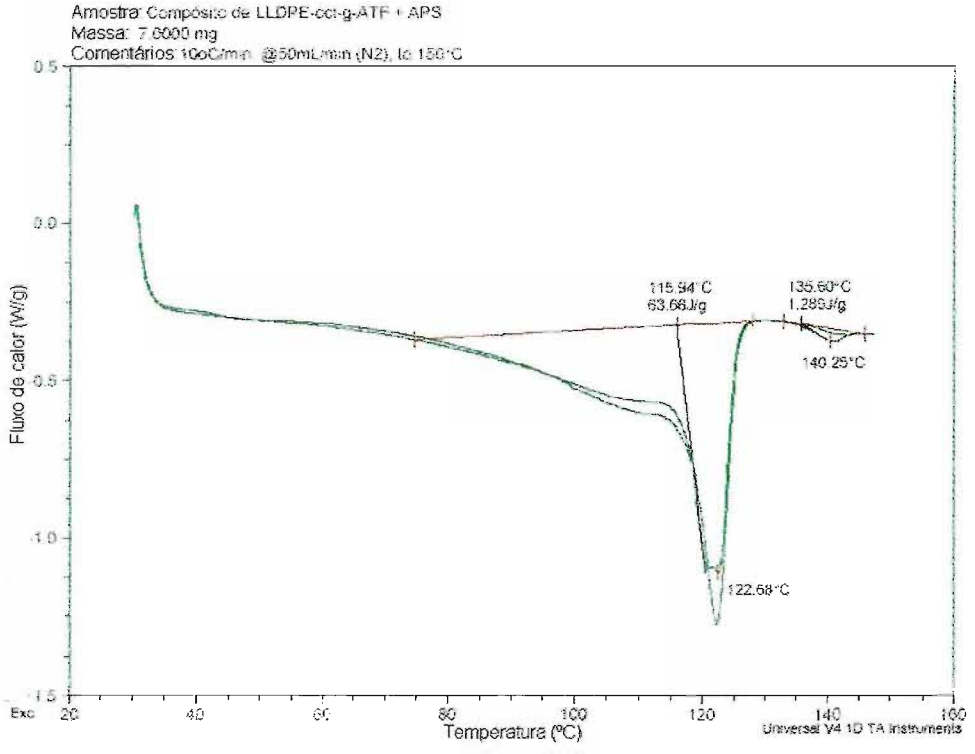


Figura 47 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e Sílica modificada com APS.

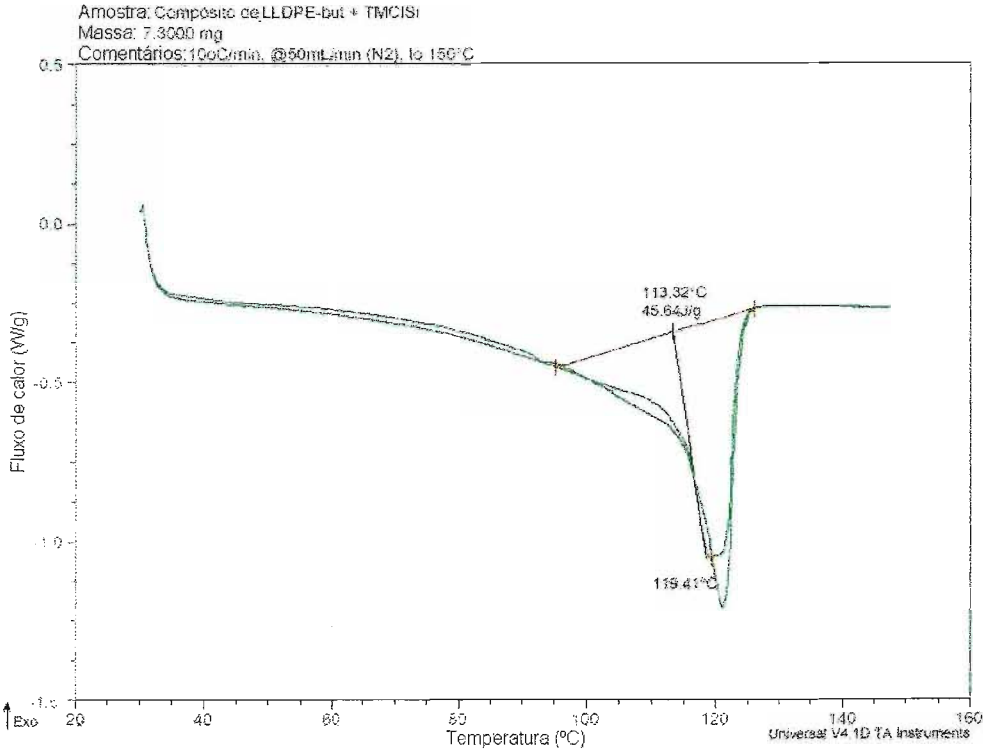


Figura 48 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but com Sílica modificada e TMCISi.

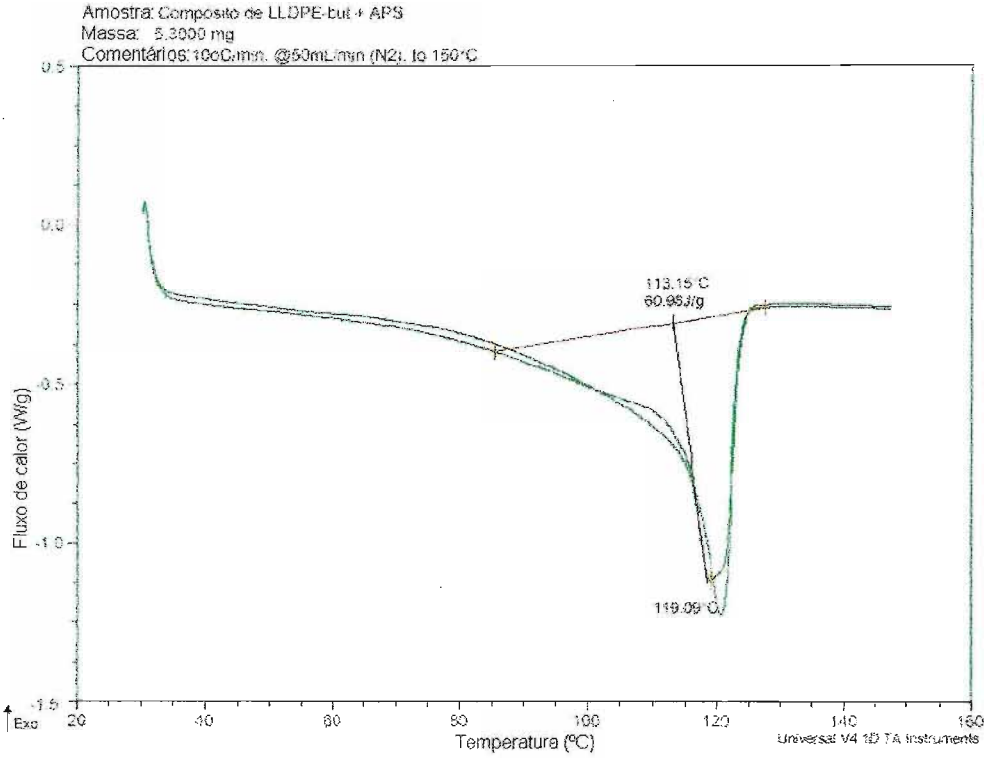


Figura 49 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but e Sílica modificada com APS,

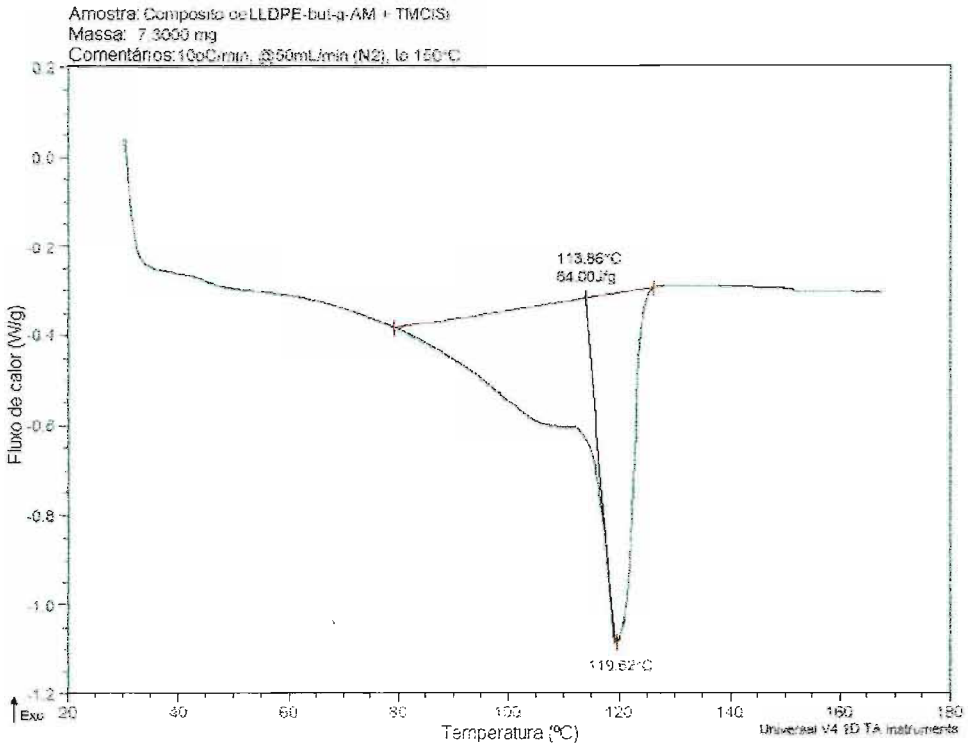


Figura 50 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but funcionalizado com AM e Sílica modificada com TMClSi,

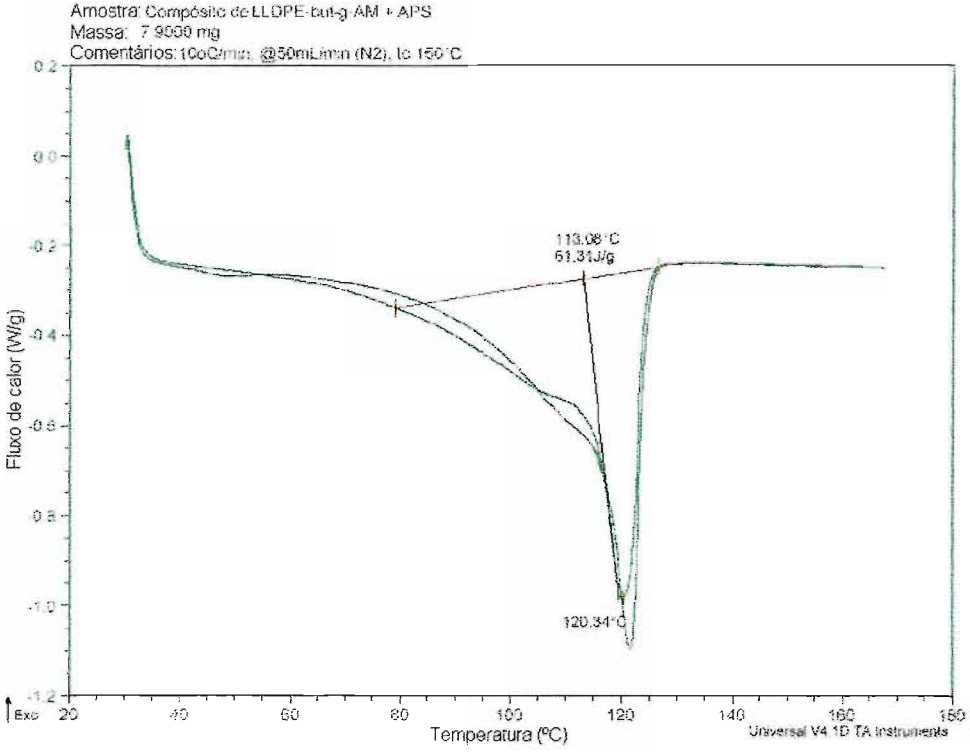


Figura 51 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but funcionalizado com AM e Sílica modificada com APS,

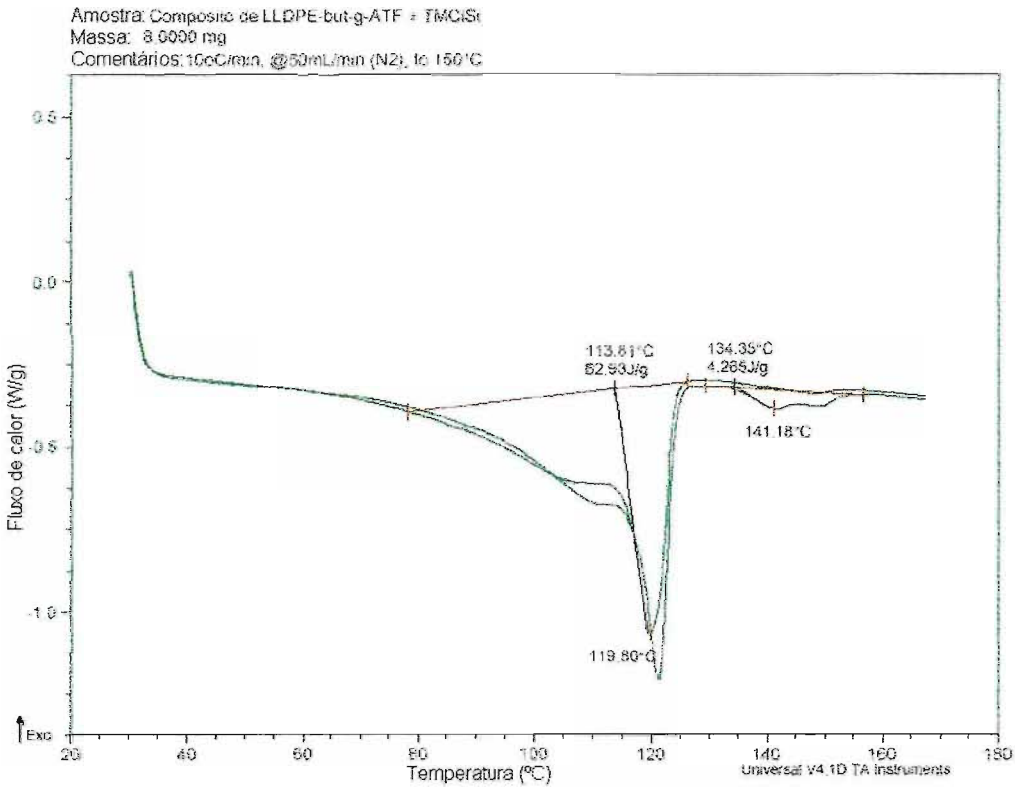


Figura 52 – Curva DSC dos compósitos de LLDPE-but funcionalizado com ATF e Sílica modificada com TMClSi.

6.7 Caracterização por termogravimetria (TG)

As curvas TG e DTG para as amostras recristalizadas de LLDPE-but (Figura 53) e LLDPE-oct (Figura 54) evidenciam apenas uma etapa de decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio. É observado que o LLDPE-oct é mais estável termicamente do que o LLDPE-but. Segundo as curvas de DTG a temperatura de maior taxa de perda de massa para o LLDPE-but é T_{pico}= 429°C enquanto que para o LLDPE-oct é T_{pico}= 457°C. Essa maior estabilidade térmica do LLDPE-oct se deve ao fato desse sistema possuir grupos laterais de cadeia maior, necessitando assim de uma maior energia para a degradação do material.

Isso também pode ser comprovado pelas temperaturas onde se inicia a perda de massa (característica mais representativa), ou seja, quando dm/dT deixa de ser zero. Para o LLDPE-but a perda de massa se inicia em ~350ºC enquanto que para o LLDPE-oct se inicia em ~415ºC.

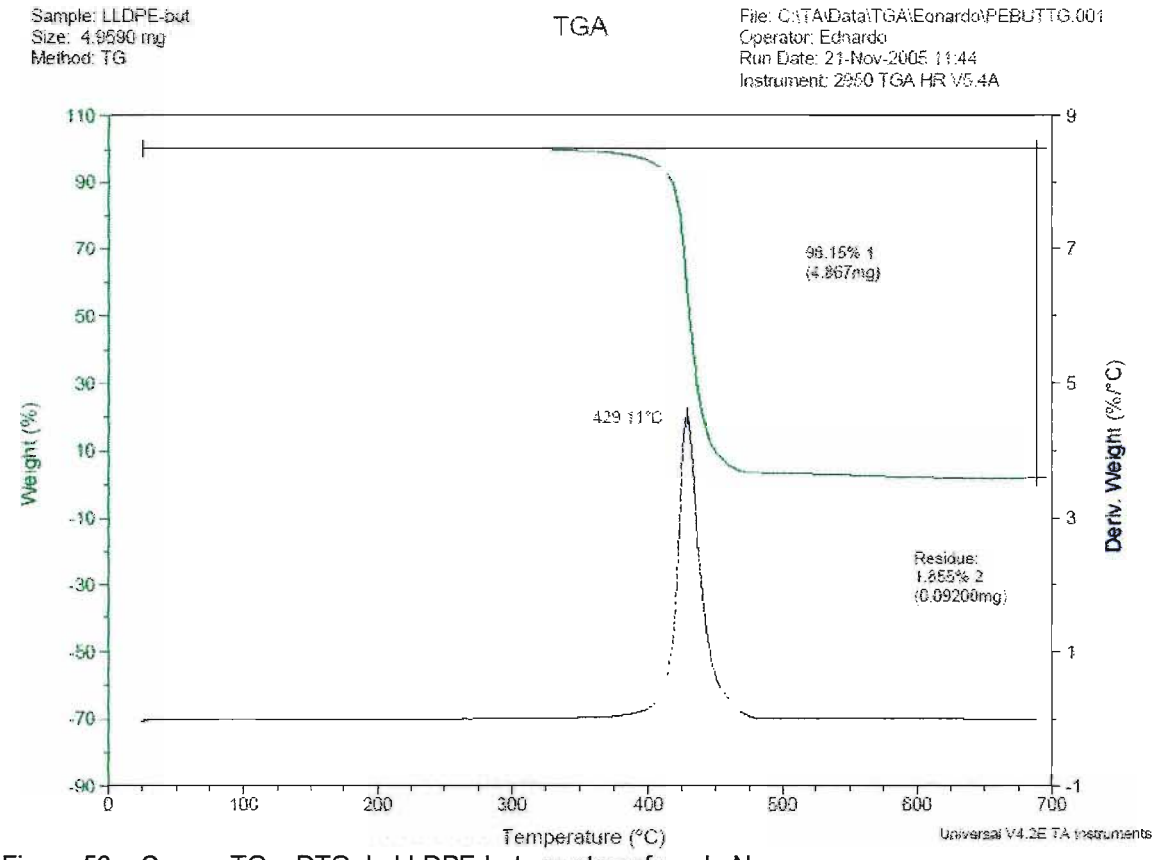


Figura 53 – Curvas TG e DTG do LLDPE-but em atmosfera de N_2.

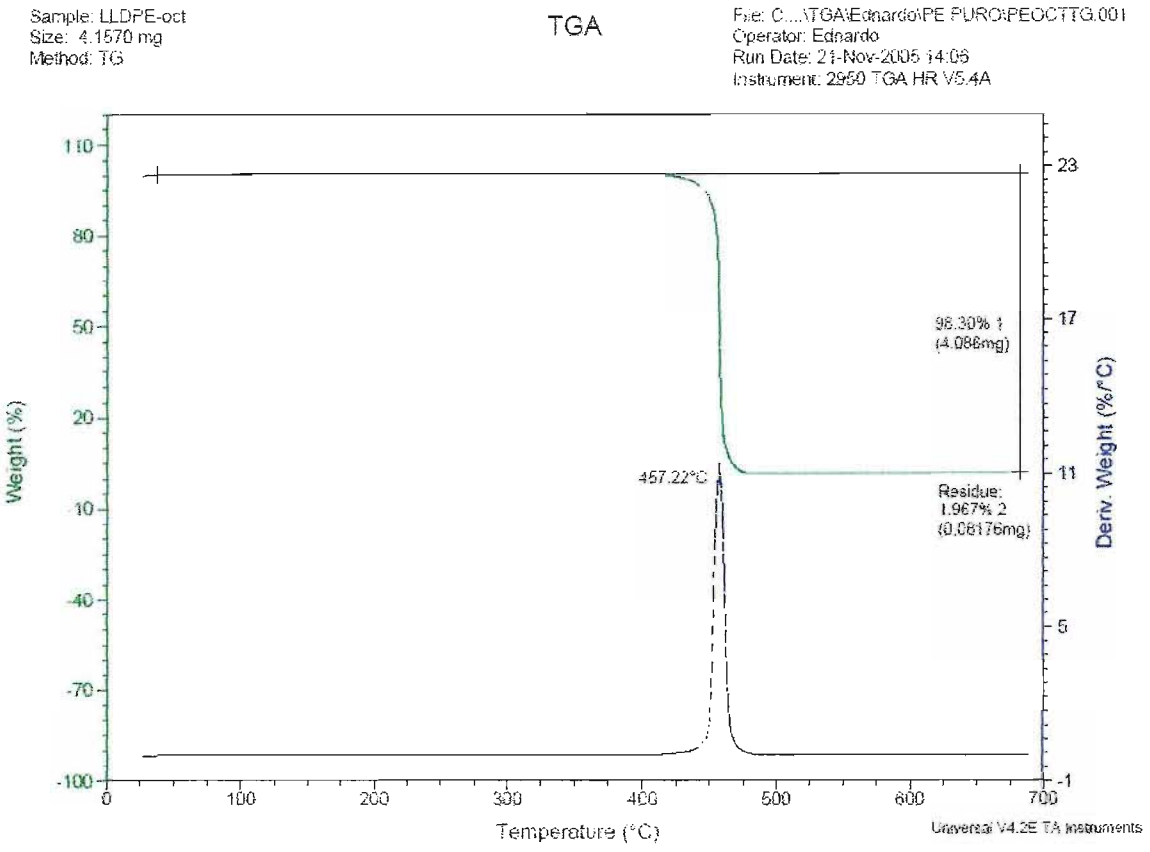


Figura 54 – Curvas TG e DTG do LLDPE-oct em atmosfera de N_2.

As curvas TG e DTG das amostras de polietileno funcionalizadas com AM e ATF não apresentaram significativas mudanças comparadas às curvas TG e DTG do polímero original. Todas as amostras tiveram uma única etapa de decomposição térmica e observou-se que não houve alteração na temperatura de maior taxa de perda de massa (T_{pico}), pois diferenças de temperaturas de decomposição em torno de 3°C (Tabela 10) não são consideradas significativas para afirmar que houve alguma alteração no sistema, já que a variação de massa de amostra a ser analisada influencia a análise e a variação das massas analisadas foi de 4,16 a 7,78 mg. Todavia, nota-se expressivas alterações nos valores de $T_{dm/dT\neq0}$ em até 25ºC (Tabela 10) comprovando alteração no sistema polimérico quando é inserido o anidrido à cadeia. Além do fato de que se observou que o resíduo de decomposição térmica dos polímeros funcionalizados é

notadamente menor que o resíduo do polímero original, salientando que ambas as amostras foram recristalizadas estando assim livres de aditivos. Com isso conclui-se que o grupo polar funcionalizado à cadeia da poliolefina diminui a quantidade de cinzas na decomposição. Estes dados estão apresentados na forma de tabela, conforme é apresentado na tabela 10:

Tabela 10 – Valores para temperatura de maior taxa de perda de massa e porcentagem de resíduo da decomposição das amostras de poli(etileno-*co*-1-octeno) original e funcionalizados com anidrido maléico e tetrahidroftálico.

Amostra	$T_{dm/dT\neq0}$ (°C)	Tpico (°C)	Resíduo (% m/m)
LLDPE-oct	410	457	1,967
LLDPE-oct-g-AM, r=123,5	410	454	0,525
LLDPE-oct-g-AM, r=247,0	425	458	0,578
LLDPE-oct-g-ATF, r=79,,6	410	458	0,587
LLDPE-oct-g-ATF, r=159,2	400	453	0,539

As amostras de compósitos apresentaram curvas TG/DTG que evidenciaram um aumento sistemático nas temperaturas de maior taxa de perda de massa (T_{pico}) e nas temperaturas de início de decomposição ($T_{dm/dT\neq0}$) comparado ao polímero original, LLDPE-oct, observa-se que há um aumento de até 7°C na T_{pico} e 50°C na $T_{dm/dT\neq0}$ evidenciando a interação entre o polímero e a carga. Observa-se também que uma diferença inexpressiva entre os compósitos na temperatura de degradação. Para os compósitos fucionalizados com ATF, observa-se uma perda de massa na região de 208°C, esta primeira de massa atribui-se à vaporização do anidrido não funcionalizado ao polímero.

Os altos valores de resíduos destas amostras se devem à carga de sílica misturada ao polímero e às cinzas do polímero. A dispersividade nos valores de resíduos dos compósitos pode ser atribuída à não homogeneidade da amostra, pois quando se faz a mistura da carga ao polímero podem-se haver zonas de maior concentração de cargas, na qual é sensivelmente notada pela análise. Estes dados são apresentados na tabela 11 e nas curvas TG/DTG (Figuras 55 a 60):

Tabela 11 – Valores para temperatura de início de degradação e temperatura de maior taxa de perda de massa, porcentagem de resíduo da decomposição e massa das amostras de compósitos de LLDPE-oct analisadas por TG:

Amostra	$T_{dm/dT \neq 0}$ (°C)	T_{pico} (°C)	Resíduo (% m/m)	$m_{amostra}$ (mg)
LLDPE-oct + Si-APS	400	463	34,55	6,3570
LLDPE-oct + Si-TMCISi	375	457	13,85	5,2280
LLDPE-oct-g-AM + Si-APS	415	460	17,77	5,8020
LLDPE-oct-g-AM + Si-TMCISi	420	463	19,10	6,2310
LLDPE-oct-g-ATF + Si-APS	425	462	11,80	7,1120
LLDPE-oct-g-ATF + Si-TMCISi	405	464	13,68	8,8230

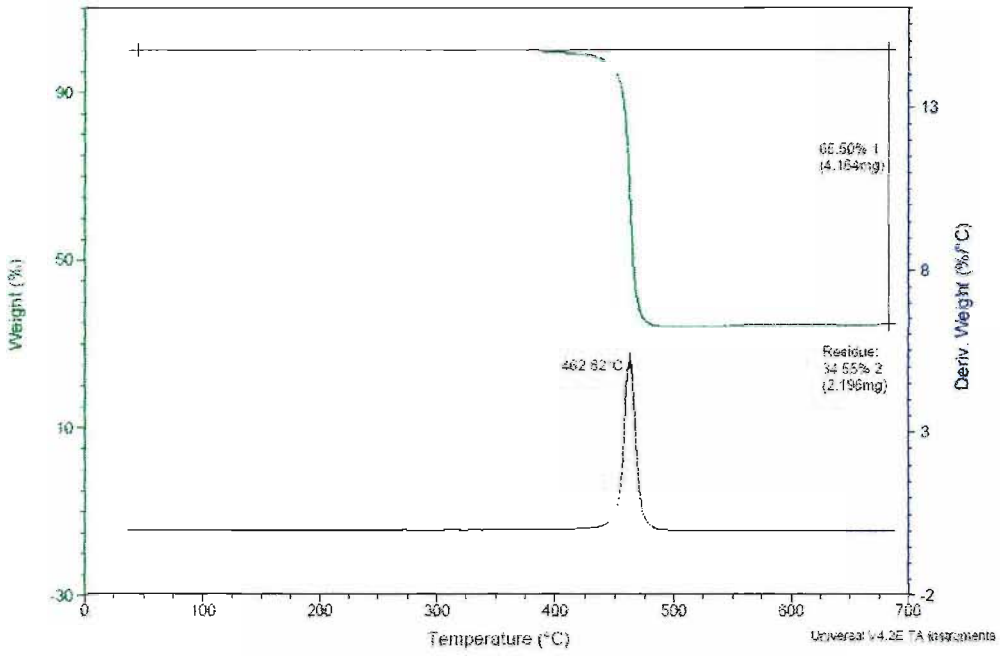


Figura 55 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct e Sílica de superfície modificada com APS, em atmosfera de N_2.

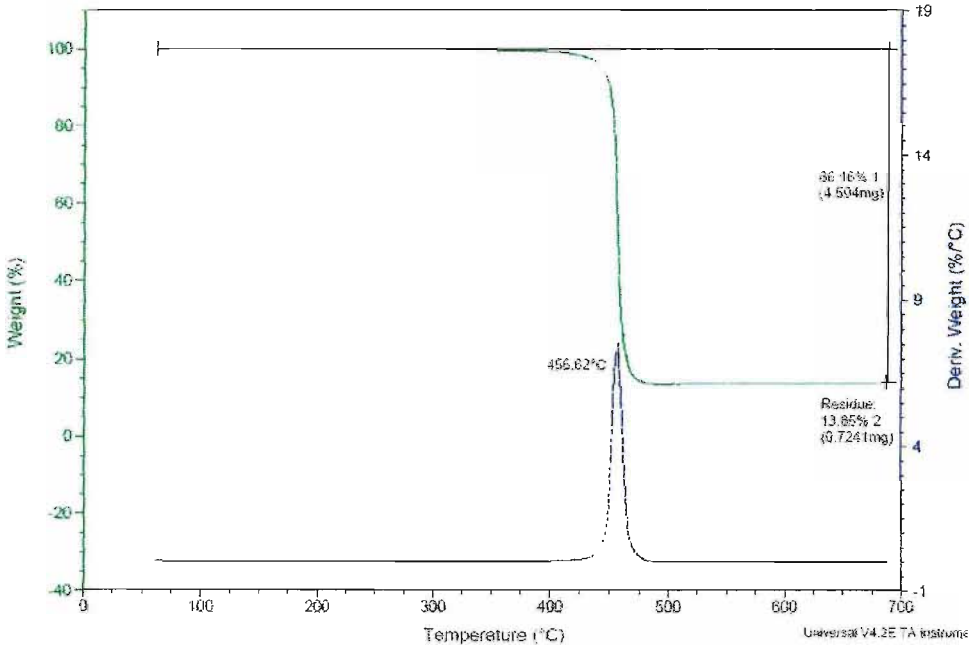


Figura 56 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct e Sílica de superfície modificada com TMClSi, em atmosfera de N_2.

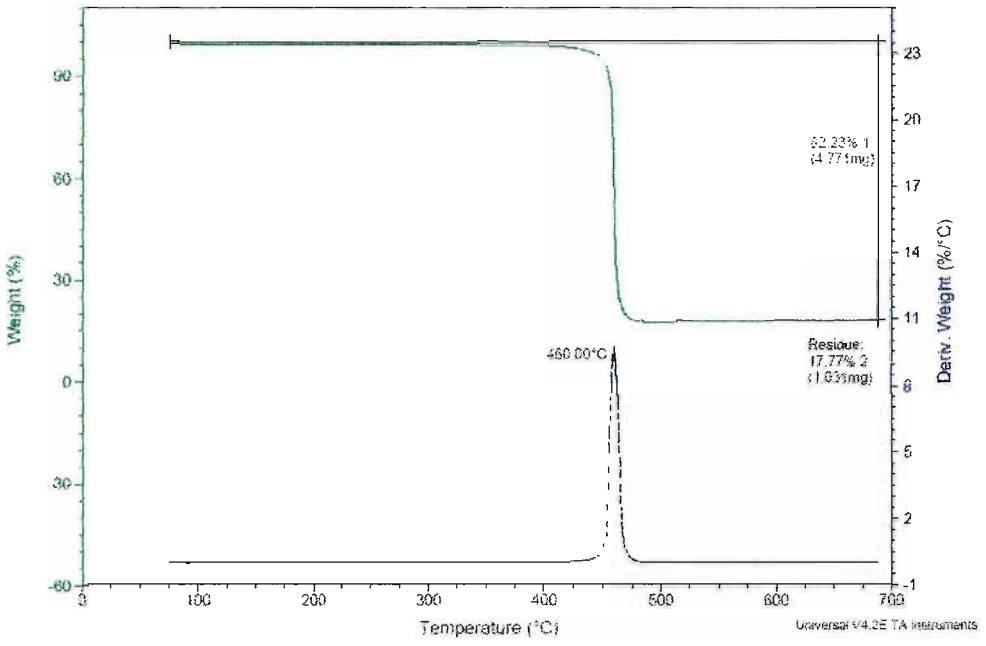


Figura 57 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com AM e Sílica de superfície modificada com APS, em atmosfera de N_2.

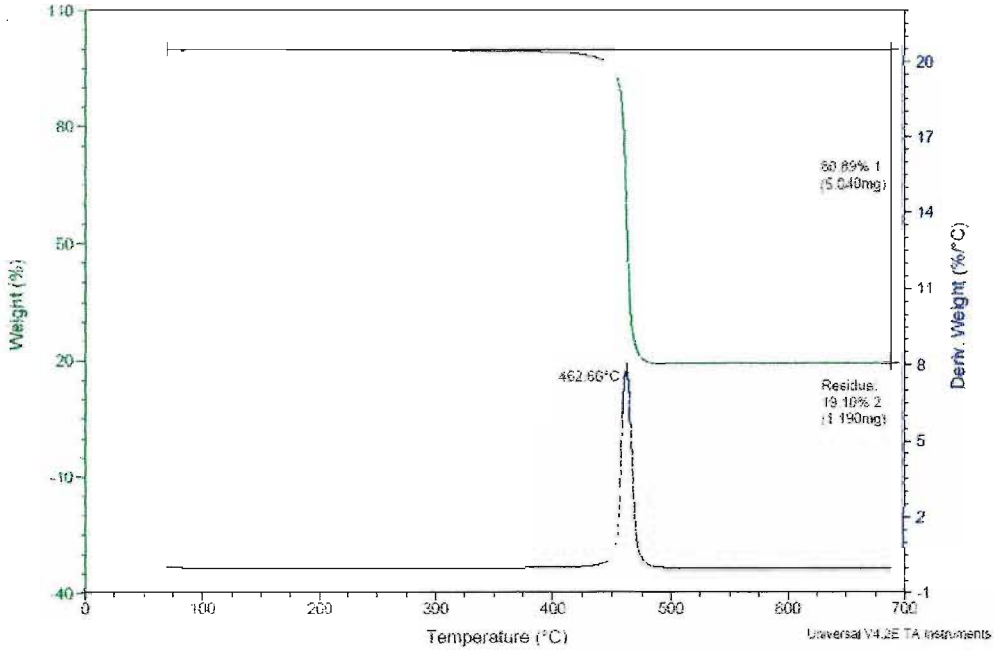


Figura 58 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com AM e Sílica de superfície modificada com TMClSi, em atmosfera de N_2.

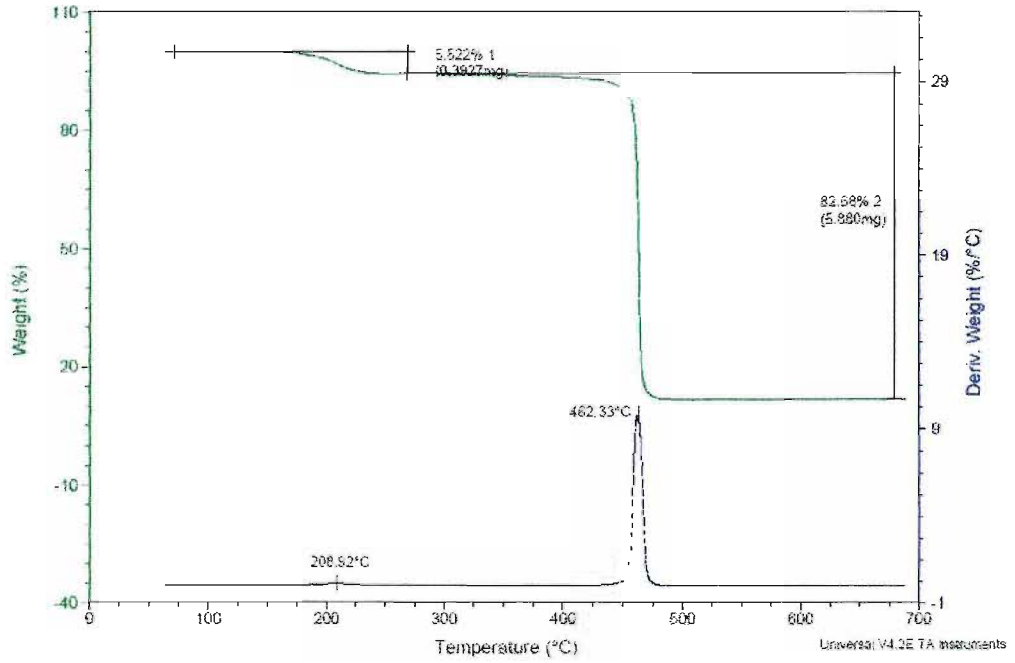


Figura 59 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e Sílica de superfície modificada com APS, em atmosfera de N_2.

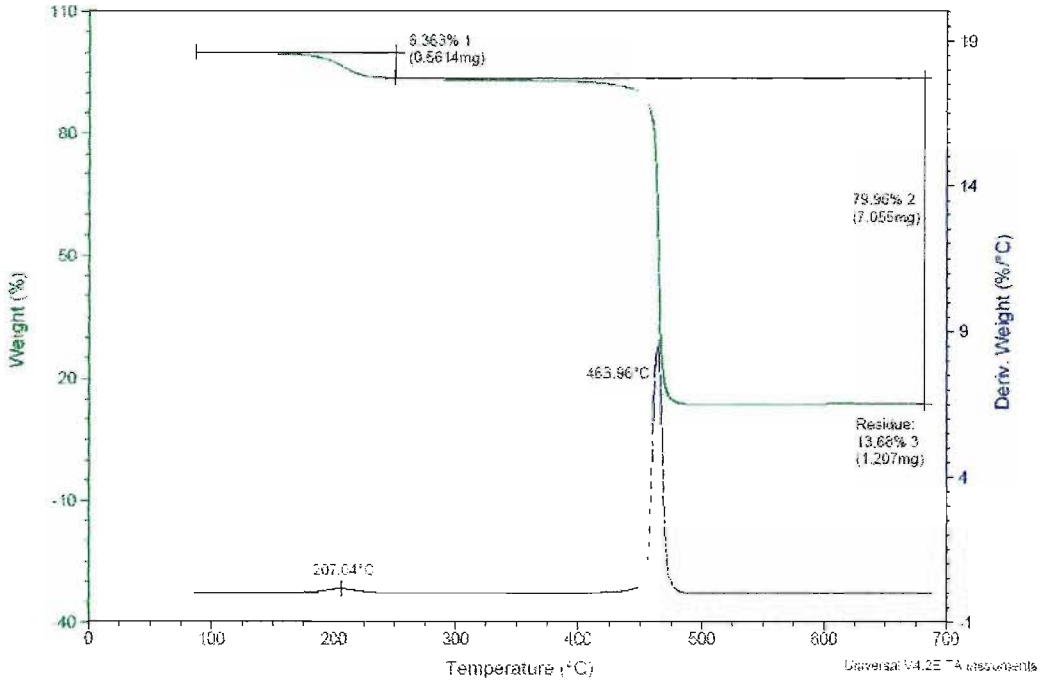


Figura 60 – Curvas TG e DTG do compósito de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e Sílica de superfície modificada com TMClSi, em atmosfera de N_2.

6.8 Caracterização mecânica de tensão máxima de ruptura

No ensaio mecânico dos compósitos de tensão de ruptura foi observado que a funcionalização dos polímeros poli(etileno-co-1-buteno) e poli(etileno-co-1-octeno) com anidrido maléico e anidrido tetrahidroftálico melhora no desempenho mecânico, tanto quando utilizado a carga de sílica modificada com APS quanto de sílica modificada com TMClSi. Como não houve diferença no grau de funcionalização entre os polímeros LLDPE-but e LLDPE-oct realizou-se apenas a caracterização mecânica dos compósitos com LLDPE-oct.

É visto que há um perfil padrão para as curvas *stress-strain* dos compósitos de polietileno funcionalizado com AM/ATF, no qual há um acréscimo acentuado no valor da tensão com uma variação mínima da elongação. Isso se deve ao tencionamento das cadeias poliméricas com seu alinhamento. Em seguida há um discreto aumento no valor da tenção em função do aumento da taxa de elongação. Isso pode ser explicado, pois com o tencionamento e alinhamento das cadeias a força aplicada será para a acomodação das cadeias com o cisalhamento entre estas cadeias. E o valor máximo de tensão se dá com a ruptura do corpo de prova e conseqüente mente coincidindo com o valor máximo da elongação. Estes valores de tensão e elongação máximos se coincidem porque a macromolécula alcança uma configuração que impede de se prosseguir no cisalhamento entre as cadeias, restado a elas romperem as ligações intermoleculares e principalmente as ligações intramoleculares. E como já se sabe, é necessária uma maior energia para romper uma ligação inter/intramolecular do que apenas um rearranjo entre as cadeias por cisalhamento.

O compósito de LLDPE-oct com sílica modificada com TMClSi possui tensão máxima em aproximadamente 4,9 kgf/mm^2 e ruptura em torno de 17% de elongação em relação às dimensões originais do corpo de prova. O compósito LLDPE-oct com sílica modificada com APS possui tensão máxima em 5,2 kgf/mm^2 e ruptura em torno de 15% de deformação máxima, vide Tabela 11 e Figura 61. Constatando que praticamente não há diferença nos compósitos entre as cargas de sílica com APS ou sílica com TMClSi.

O compósito de LLDPE-oct funcionalizado com AM e carga de sílica modificada com TMClSi apresenta tensão máxima em 5,8 kgf/mm^2 e ruptura em aproximadamente 190% de elongação, enquanto que o compósito de LLDPE-oct funcionalizado com AM e carga de sílica modificada com APS possui tensão máxima em 5,2 kgf/mm^2 e deformação máxima em 155%, vide Tabela 11 e Figura 61. Observando assim que o compósito LLDPE-oct-g-AM e Si-APS possui maior tensão de ruptura que o compósito LLDPE-oct-g-AM e Si-APS, observa-se também que ambos os compósitos que possuem LLDPE-oct funcionalizado com AM apresenta melhor desempenho mecânico (maior tensão de ruptura e maior elongação) frente aos compósitos que possuem o polímero não funcionalizado e as cargas.

O compósito de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e carga de sílica modificada com TMClSi apresenta tensão máxima em 6,2 kgf/mm e deformação máxima de 185%, enquanto que o compósito de LLDPE-oct funcionalizado com ATF e carga de sílica modificada com APS possui tensão máxima em 7,8 kgf/mm e deformação máxima de 205%, vide Tabela 11 e Figura 61. Constatando que o compósito LLDPE-oct-g-ATF e Si-APS possui um melhor desempenho mecânico em relação ao compósito LLDPE-oct-g-ATF e Si-TMClSi. Observa que o compósito LLDPE-oct-g-ATF e Si-TMClSi possui uma ligeira melhora na performance mecânica, referente a tensão máxima, frente ao compósito LLDPE-oct-g-AM e Si-TMClSi.

As curvas de tensão em função da elongação dos compósitos mostram que o compósito LLDPE-oct-g-ATF e Si-APS possui maior força de adesão entre a superfície da carga e o polímero, de onde se conclui que existe maior interação entre estes componentes. Essa interação ocorre entre o grupo ATF (C=O) – receptor de elétrons – ancorado á cadeia polimérica e o grupo polar do silano ancorado á superfície da sílica (NH_2) – doador de elétrons.

Tabela 11 – Valores de médios de tensão de ruptura e elongação máxima para os compósitos de LLDPE-oct:

Amostra	F (kgf/mm)	E (%)
LLDPE-oct + Si-APS	5,2	15
LLDPE-oct + Si-TMCISi	4,9	17
LLDPE-oct-g-AM + Si-APS	5,2	155
LLDPE-oct-*g*-AM + Si-TMCISi	5,8	190
LLDPE-oct-*g*-ATF + Si-APS	7,8	205
LLDPE-oct-*g*-ATF + Si-TMCISi	6,2	185

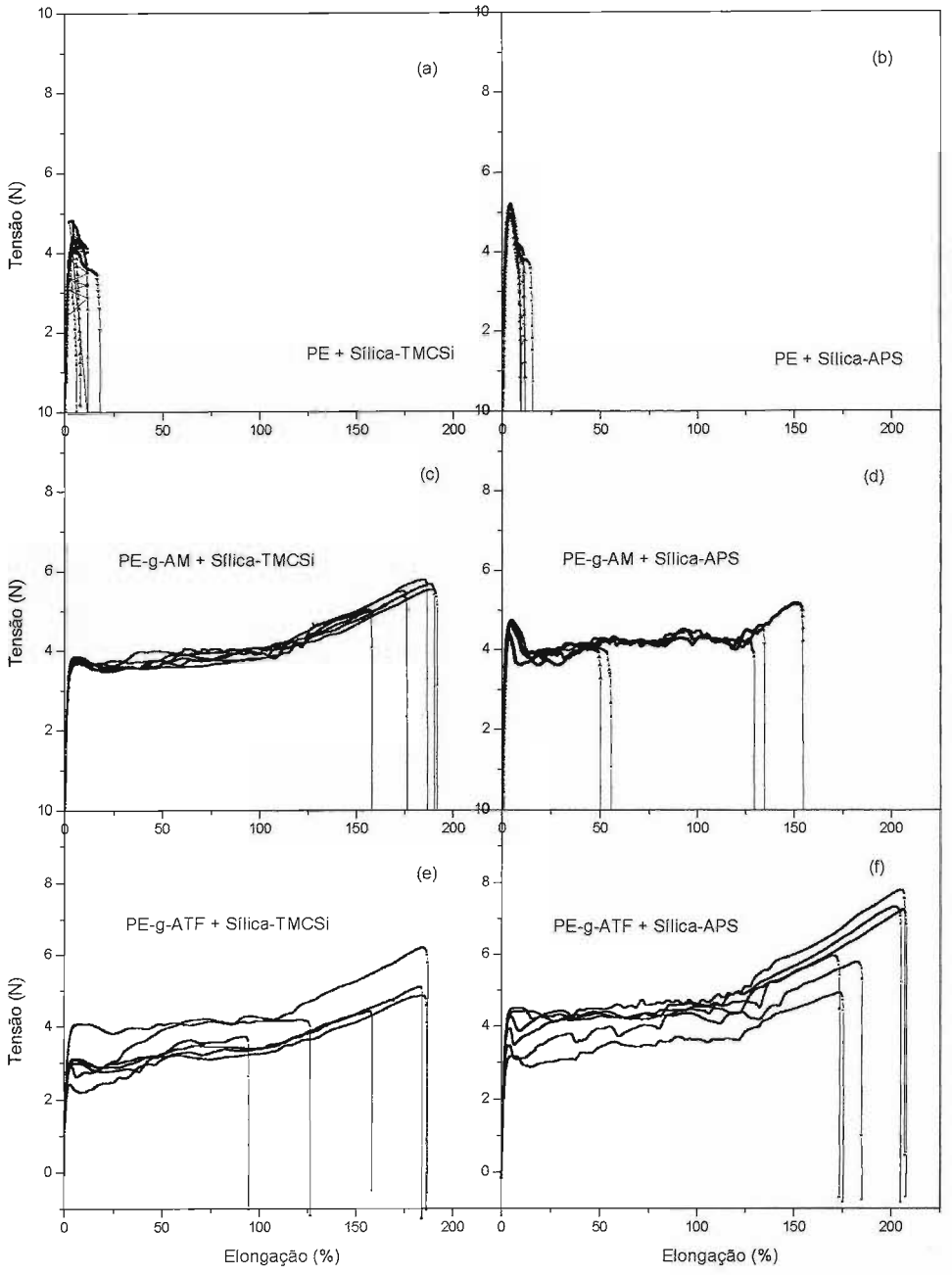


Figura 61 – Curva de tensão em função da elongação dos compósitos (a) poli(etileno-1-octeno) e Sílica de superfície modificada com TMClSi; (b) poli(etileno-1-octeno) e Sílica de superfície modificada com APS; (c) poli(etileno-1-octeno) funcionalizado com anidrido maléico e Sílica de superfície modificada com TMClSi; (d) poli(etileno-1-octeno) funcionalizado com anidrido maléico e Sílica de superfície modificada com APS; (e) poli(etileno-1-octeno) funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico e Sílica de superfície modificada com TMClSi; (f) poli(etileno-1-octeno) funcionalizado com anidrido tetrahidroftálico e Sílica de superfície modificada com APS.

7. CONCLUSÃO

Por caracterização espectroscópica vibracional fotoacústica na região do infravermelho observou-se que há a inserção do grupo polar á cadeia das poliolefinas, tanto para o anidrido maléico quanto para o anidrido tetrahidroftálico. É verificado que a quantidade do grupo polar inserido à cadeia, para este sistema, tem relação direta com a ração molar entre os anidridos e o agente iniciador (peróxido de benzoíla) misturados ao meio reacional.

Pela análise espectroscópica vibracional por PAS-IR verificou-se que há um perfil típico da quantidade de anidrido graftizado ao polímero em função da razão molar entre ambos os anidridos e o peróxido, observando que a partir de um determinado valor de $n_{(anidrido)}/n_{(peróxido)}$ não há mais aumento na graftização e a curva atinge um valor praticamente constante de anidrido inserido á cadeia polimérica, ou seja, atinge-se um platô de graftização num valor de $n_{(anidrido)}/n_{(peróxido)}$.

Por análise gravimétrica do polímero insolúvel, verificou-se que também há um perfil típico da quantidade de polímero reticulado em função da razão molar anidrido/peróxido, visto que para baixos valores de $n_{(anidrido)}/n_{(peróxido)}$ há uma quantidade elevada do grau de reticulação, e esta reticulação diminui com o aumento de $n_{(anidrido)}/n_{(peróxido)}$. A partir de um valor da razão $n_{(anidrido)}/n_{(peróxido)}$ o grau de reticulação estabelece praticamente constante (próximo a zero).

Comparando as curvas do grau de funcionalização e do grau de reticulação, conclui-se que há uma relação anidrido/peróxido que maximiza a funcionalização e minimiza a reticulação ou o excesso de anidrido. Para o sistema em que foi utilizado anidrido maléico em LLDPE-but ou LLDPE-oct a razão molar ótima é aproximadamente 100. Já para o sistema em que foi utilizado anidrido tetrahidroftálico em LLDPE-but ou LLDPE-oct a razão molar ótima está é aproximadamente 40.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Pelas técnicas de espectroscopia de espalhamento Raman não se conseguiu observar mudanças significativas em seus dados que mostre a funcionalização dos grupos anidrido à cadeia polimérica.

Pelas técnicas de análise térmica por DSC e TG, conclui-se que há a inserção do grupo anidrido á cadeia, pois há um rearranjo no sistema como é visto pela alteração das propriedades dos polímeros originais: diminuições na Tm, no ΔH e na TG. Conclui-se também que é possível caracterizar a interação entre a macromolécula graftizada e a carga de superfície modificada através das propriedades térmicas citadas acima, pois houve uma diminuição no ΔH (direcionamento da parte polar da macromolécula para a superfície da carga) e aumento na Tm e na TG (aumento das forças das ligações intermoleculares – anidrido do polímero graftizado com grupo silano da sílica de superfície modificada).

Comparando-se as bandas obtidas por PAS-IR das carbonilas dos anidridos dos polímeros funcionalizados e dos compósitos de polímero funcionalizados e carga, observa-se um deslocamento nas bandas, onde se constata que é necessária uma maior energia para se promover o mesmo movimento vibracional para a carbonila, ou seja, há um aumento na força das ligações intermoleculares, saindo da interação polímero-polímero para polímero-carga.

Esses dados são comprovados pelo ensaio de tensão de ruptura por elongação mostrando que há uma melhora no comportamento mecânico, em relação às características de maior tesão e maior elongação dos compósitos de poliolefinas funcionalizadas em relação as poliolefinas originais ou mesmo aos compósitos com a poliolefina não funcionalizada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 – Associação Brasileira da Indústria Química, *Anuário da Indústria Química Brasileira*, São Paulo, **2001**.

2 – GABARA, W; POREJKO, S; **Grafting in Reaction of Polyethylene and Polly(maleic Anhidride)**, *Journal of Polymer Science, Part A-1, Vol. 5*, 1539-1545, **1967**.

3 – SPRINGER, H; HENGSE, A; HINRICHSEN, G; **Fractionation and Characterization of a 1-Butene Linear Low Density Polyethylene**, *J. Appl. Polym. Sci., Vol. 40*, 2173-2188, **1990**.

4 – COUTINHO, FMB; MELLO, IL; SANTA MARIA, LC; **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 13, nº1*, 1-13, **2003**.

5 – MARQUES, MFV; CONTE, A; RESENDE, FC; CHAVES, EG; **Copolymerization of ethylene and 1-octene by homogeneous and different supported metallocenic catalysts**, *J. Appl. Polym. Sci., Vol. 82*, 724-730, **2001**.

6 – SPRINGER, H; HENGSE, A; HINRICHSEN, G; **An investigation of the yield behavior ethylene1-octene copolymer fractions**, *Colloid Polym. Sci., Vol. 271*, 523-528, **1993**.

7 – BRAUN, JL; MADKOUR, TM; MARK, JE; **Some simulations on crystallinity in a typical linear low-density polyethylene**, *European Polymer Journal, Vol. 40*, 245-249, **2004**.

8 – MAURANO, CHF; GALLAND, GB; MAULER, RS; **Influência da estrutura de diferentes copolímeros de etileno e alfa-olefinas na funcionalização com anidrido maléico**, *Polímeros: Ciência e Tecnologia, jul/set*, 79-88, **1998**.

9 – SÁCHEZ-VALDES, S; PICAZO-RADA, CJ; LOPEZ-QUINTANILLA, ML; **Polyethylene grafted maleic anhydride to improve wettability on polyethylene films**, *J. Appl. Polym. Sci., Vol. 79*, 1802-1808, **2001**.

10 – YOO, SI; LEE, TY; YOON, JS; LEE, IM; KIM, MN; LEE, HS; **Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer**, *J. Appl. Polym. Sci., Vol. 83*, 767-776, **2002**.

11 – PAL, J; SINGH, H; GHOSH, AK; **Modification of LLDPE using esterified styrene maleic anhydride copolymer: Study of its properties and environmental degradability**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 92*, 102-108, **2004**.

12 – YANG, J; YAO, Z; SHI, D; HUANG, H; WANG, Y; YIN, J; **Efforts to decrease crosslinking extent of polyethylene in a reactive extrusion grafting process**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 79*, 535-543, **2001**.

13 – HUANG, HL; YAO, ZH; YANG, JH; WANG, Y; SHI, DA; YIN, JH; **Morphology, structure, and rheological property of linear low-density polyethylene grafted with acrylic acid**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 80*, 2538-2544, **2001**.

14 – PESETSKII, SS; JURKOVSKI, B; KRIVOGUZ, YM; OLKHOV, YA; **Solubility of additives: Grafting of itanoic acid onto LDPE by reactive extrusion. II. Effect of stabilizers**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 81*, 3439-3448, **2001**.

15 – YANG, CQ; GU, X; **Polymerization of maleic acid and itanoic acid studied by FT-Raman spectroscopy**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 81*, 223-228, **2001**.

16 – CIOLINO, AE; FAILLA, MD; VALLÉS, EM; **Melt grafting of N-carbamil maleamic acid onto linear low-density polyethylene**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 40*, 3950-3958, **2002**.

17 – CIOLINO, A; VALLÉS, EM; FAILLA, MD; **Melt grafting of 10-undecanoic acid onto linear low-density polyethylene**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 92*, 2303-2311, **2004**.

18 – SASAKI, A; WHITE, JL; **Free-radical attachment of nadic anhydride onto poli(alkylene terephtalate)s**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 90*, 1839-1845, **2003**.

19 – GÁSCUE, BR; MÉNDEZ, B; MANOSALVA, JL; LOPEZ, J; QUITERIA, RS; MÜLLER, AJ; **Experimental analysis of the grafting products of diethyl maleate onto linear low-density polyethylenes**, *Polymer, Vol. 43*, 2151-2159, **2002**.

20 – PESNEAU, I; CHAMPAGNE, MF; HUNEAULT, MA; **Glycidyl metacrytate-grafted linear low density polyethylene fabrication and application for polyester/polyethylene bonding**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 91*, 3180-3191, **2004**.

21 – SPENCER, M; PARENT, JS; WHITNEY, RA; **Composition distribution in poly(ethylene-*graft*-vinyltrimethoxysilane)**, *Polymer, Vol. 44*, 2015-2023, **2003**.

22 – SAELAO, J; PHINYOCHEEP, P; **Influence of styrene on grafting efficiency of maleic anhydride onto natural rubber**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 95*, 28-38, **2005**.

23 – NAVARRE, S; SAULE, M; MAILLARD, B; **Chemical modification of molten polyethylene by thermal decomposition of peroxyesters**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 87*, 699-707, **2003**.

24 – NAVARRE, S; DEGUEIL, M; MAILLARD, B; **Chemical modification of molten polyethylene by thermolysis of peroxyketals**, *Polymer, Vol. 42*, 4509-4516, **2001**.

25 – RANGANATHAN, S; BAKER, WE; RUSSELL, KE; WHITNEY, RA; **Peroxide-initiated grafting of maleic anhydride onto linear and branched hydrocarbons,** *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 37*, 3817-3825, **1999**.

26 – BARRA, GMO; CRESPO, JS; BERTOLINO, JR; SOLDI, V; PIRES, ATN; **Maleic anhydride grafting on EPDM: Qualitative and quantitative determination**, *J. Braz. Chem. Soc., Vol. 10, nº1*, 31-34, **1999**.

27 – POREJKO, S; GABARA, W; BLAZEJEWICZ, T; LECKA, M; **Grafting of maleic anhydride on polyethylene. III Influence of polyethylene concentration on the course of the reaction in a homogeneous medium**, *J. Polym. Sci: Part A-1, Vol. 7*, 1647-1656, **1969**.

28 – LIU, NC; BAKER, WE; RUSSELL, KE; **Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blends**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 41*, 2285-2300, **1999**.

29 – PREMPHET, K; CHALARMTHITIPA, S; **Melt grafting of maleic anhydride onto elastomeric ethylene-octene copolymer by reactive extrusion**, *Polym. Eng. Sci., Vol. 41*, 1978-1986, **2001**.

30 – CHA, J; WHITE, JL; **Maleic anhydride modification of polyolefin in a internal mixer and a twin-screw extruder: Experiment and kinetic model**, *Polym. Eng. Sci., Vol. 41*, 1227-1237, **2001**.

31 – MACHADO, AV; van DUIN, M; COVAS, JA; **Monitoring polyolefin modification along the axis of a twin-screw extruder. II. Maleic anhydride grafting**, *J. Polim. Sci., Vol. 38*, 3919-3932, **2000**.

32 – PETTINI, SHP; AGNELLI, JAM; **Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive processing. II. Effect of rotor speed and reaction time**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 74*, 256-263, **1999**.

33 – KOENIG, JL; **Spectroscopy of polymers**, *2nd ediction, Elsevier*, 100, **1999**.

34 – BETTINI, SHP; AGNELLI, JAM; **Grafting of maleic anhydride onto polypropylene by reactive extrusion**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 85*, 2706-2717, **2002**.

35 – LI, C; ZHANG, Y; ZHANG, Y; **Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropilene blends**, *Polym. Testing, Vol. 22*, 191-195, **2003**.

36 – PASSAGLIA, E; GHETTI, S; PICHIONI, F; RUGGERI, G; **Grafting of diethyl maleate and maleic anhydride onto styrene-b-(ethylene-co-1-butene)-b-styrene triblock copolymer (SEBS)**, *Polymer, Vol. 41*, 4389-4400, **2000**.

37 – ZHANG, LF; GUO, BH; ZHANG, ZM; **Synthesis of multifunctional polypropylene via solid phase cografting and its grafting mechanism**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 84*, 929-935, **2002**.

38 – SANO, K; SHIMOYAMA, M; OHGANE, M; HIGASHIYAMA, H; WATARI, M; TOMO, M; NINOMIYA, T; OZAKI, Y; **Fourier transform Raman spectra of linear low-density polyethylene and prediction of their density by multivariate data analysis**, *Applied Spectroscopy, Vol. 53, nº5*, 551-556, **1999**.

39 – SANKHE, SY; JANORKAR, AV; HIRT, DE; **Characterization of erucamide profiles in LLDPE films: Depth-profiling attempts using FTIR photoacoustic spectroscopy and Raman microscopy**, *J. Plastic Film & Sheeting, Vol.19*, 16-29, **2003**.

40 – CHERUKUPALLI, SS; GOTTLIEB, SE; OGALE, AA; **Real time Raman spectroscopic measurement of crystallization kinetics and its effect on the morphology and properties of polyolefin blown films**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 98*, 1740-1747, **2005**.

41 – SATO, H; SHIMOYAMA, M; KAMIYA, T; AMARI, T; SASIC, S; NINOMIYA, T; SIESLER, HW; OZAKI, Y; **Raman spectra of high-density, low-density, and linear low-density polyethylene pellets and prediction of their physical properties by multivariate data analysis**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 86*, 443-448, **2002**.

42 – WANG, Z; WU, G; HU, Y; DING, Y; HU, K; FAN, W; **Thermal degradation of magnesium hydroxide and red phosphorus flame retarded polyethylene composites**, *Polym. Degradation & Stability, Vol. 77*, 427-434, **2002**.

43 – WANG, S; YU, J; YU, J; **Influence of maleic anhydride on the compatibility of thermal plasticized starch and linear low-density polyethylene**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 93*, 686-695, **2004**.

44 – WANG, KH; CHOY, MH; KOO, CM; CHOI, YS; CHUNG, IJ; **Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites**, *Polymer, Vol. 42*, 9819-9826, **2001**.

45 – MARCOVICH, NE; VILLAR, MA; **Thermal and mechanical characterization of linear low-density polyethylene/wood flour composites**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 90*, 2775-2784, **2003**.

46 – LIANG, G; XU, J; XU, W; **PE/PE-*g*-MAH/Org-MMT nanocomposites. II. Nonisothermal crystallization kinetics**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 91*, 3054-3059, **2004**.

47 – ZHOU, J; YAN, F; **Effect of polyethylene-*graft*-maleic anhydride as a compatibilizer on the mechanical and tribological behaviors of ultrahigh-molecular-weight polyethylene/copper composites**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 93*, 948-955, **2004**.

48 – MARQUEZ, L; RIVERO, I; MÜLLER, AJ; **Application of the SSA calorimetric technique to characterize LLDPE grafted with diethyl maleate**, *Macromol. Chem. Phys., Vol. 200*, 330-337, **1999**.

49 – HALE, WR; MCGUIRE, J; SAND, ID; DOHRER, KK; **Heat setting of stretched and microvoided PE/$CaCO_3$ films**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 82*, 2454-2471, **2001**.

50 – GODSHALL, D; WHITE, C; WILKES, GL; **Effect of compatibilizer molecular weight and maleic anhydride content on interfacial adhesion of polypropilene-PA6 bicomponent fibers**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 80*, 130-141, **2001**.

51 – WANG, Z; QU, B; FAN, W; HU, Y; SHEN, X; **Effects of PE-*g*-DBM as a compatibilizer on mechanical properties and crystallization behaviors of magnesium hydroxide-based LLDPE blends**, *Polym. Degradation & Stability, Vol. 76*, 123-128, **2002**.

52 – WANG, YJ; LIU, W; SUN, Z; **Effects of glycerol and PE-*g*-MA on morphology, thermal and tensile properties of LDPE and rice starch blends**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 92*, 344-350, **2004**.

53 – WERBEEK, CJR; **The influence of interfacial adhesion, particle size and size distribution on the predicted mechanical properties of particulate thermoplastic composites**, *Materials Letters, Vol. 57*, 1919-1924, **2002**.

54 – LIANG, G; XU, J; BAO, S; XU, W; **Polyethylene/Maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, miscrostructure, and mechanical properties**, *J. Appl. Polym. Sci.*, *Vol. 91*, 3974-3980, **2004**.

55 – WERBEEK, CJR; **Effect of formulation variables on the mechanical properties of compretion-moulded phlogopite/LLDPE composites**, *Composites Part A, Vol. 33*, 589-593, **2002**.

56 – CASARANO, R; MATOS, JR; FANTINI, MCA; PETRI, DFS; **Composites of allyl glycidyl ether modified polyethylene and cellulose**, *Polymer, Vol. 46*, 3289-3299, **2005**.

57 – BULLIONS, TA; GILLESPIE, RA; PRINCE-O'BRIEN, J; LOOS, AC; **The effect of maleic anhydride modified polypropilene on the mechanical properties of feather fiber, kraft pulp, polypropylene composites**, *J. Appl. Polym. Sci., Vol. 92*, 3771-3783, **2004**.

58 – NAWANG, R; DANJAJI, ID; ISHIAKU, US; ISMAIL, H; NOHD ISHAK, ZA; **Mechanical properties of sago starch-filled low density polyethylene (LLDPE) composites**, *Polymer Testing, Vol. 20*, 167-172, **2001**.

59 – WORK, WJ; HORIE, K; HESS, M; STEPTO, RFT; **Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials**; *Pure Appl. Chem., Vol. 76*, 1985-2007, **2004**.

60 – SEYMOUR, RB; **Polymer Composites**, *1st ed., The Netherlands*, 168,169, **1990**.

61 – HALLER, I; **Covalently Attached Organic Monolayers on Semiconductor Surfaces**; *J. Am. Chem. Soc.; Vol. 100*; 8050-8055, **1978**.

62 – GAYLORD, NG; MEHTA, R; MOHAN, DR; KUMAR, V; *J. Appl. Polym. Sci., Vol. 44*, 1941-1949, **1992**.

63 – SCLAVONS, M; FRANQUINET, P; CARLIER, VERFAILLIE, G; FALLAIS, I; LEGRAS, R; LAURENT, M; THYRION, FC; *Polymer, Vol. 41*, 1989-1999, **2000**.

64 – PAULO CAMPOS SOARES, Tese de Mestrado, Instituto de Química-USP, **2002**.

65 – ALLEN; G.; BEVINGTON; JC; **Compreehensive Polymer Science**; Pergamon Press, Oxford, *Vol. 2*; **1989**.