



GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO E COPOLÍMERO DE PROPENO COM
POLIESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

Mariele Andrade Balbi

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Rio de Janeiro

Outubro de 2016

GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO E COPOLÍMERO DE PROPENO COM
POLIESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

Mariele Andrade Balbi

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Marcos Lopes Dias, D.Sc.

Prof. Fernando Silveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2016

Balbi, Mariele Andrade

Graftização de polipropileno e copolímero de propeno com poliestireno via radicais livres/Mariele Andrade Balbi. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXV, 123 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 99 – 103.

1. polipropileno. 2. graftização. 3. ramificação. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*”Deus nos quer de pé e nos dá a
graça do Seu Espírito para não
desanimarmos.”*

Autor desconhecido

*Dedico este trabalho a meus pais,
Lucilene e Aldo, e minhas irmãs,
Verena e Poline. Sem vocês eu não
teria conseguido.*

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida.

A meus pais, Aldo e Lucilene, que são o motivo da minha existência, e que estiveram sempre ao meu lado, mesmo que distante, me dando forças para enfrentar as adversidades da vida. Meu querido pai, que me ensinou a sempre olhar o lado positivo das coisas. Minha querida mãe, mulher guerreira, que me ensinou a nunca desistir.

A minhas irmãs, Poline e Verena, pelas conversas, apoio e conforto em qualquer momento que eu precisasse.

A Rafa, por sempre acreditar em mim, em momentos que nem eu mesma acreditava. Muito obrigada por estar sempre ao meu lado.

A Braz, a Tania e a Gabriela. Obrigada por sempre me acolherem como parte da família e estarem sempre preocupados comigo.

A toda minha família, que sei que está sempre torcendo por mim.

As minhas amigas, Carol e Bárbara, que por muitas vezes entenderam minhas ausências e estão sempre torcendo por mim. Obrigada por sempre encontrarem um tempinho na semana de vocês pra mim.

As minhas amigas da vida, Bárbara, Luísa e Raíssa. Sei que o tempo nos afastou, mas nas poucas vezes que mantivemos contato durante meu mestrado, saibam que foram grandes incentivadoras e motivadoras deste trabalho.

Às grandes amigas que o mestrado trouxe: Débora, Izabella, Luciana, Maíra, Rayany e Thamiris. Obrigada pelos capuccinos, conversas e abraços nos momentos de angústia. Vocês foram muito importantes; sem vocês eu não teria chegado aqui.

A meus orientadores José Carlos Pinto e Márcio Nele, pela orientação e confiança

durante meu trabalho.

Às técnicas Rhana, Larissa e Nathalie pela colaboração e ajuda nas análises.

A Natasha e a Carla, que me ajudaram com as análises realizadas no reômetro. Obrigada pela disponibilidade e confiança.

A toda a equipe do LMSCP, especialmente a Aline, Ricardo e Rafael, que foram imprescindíveis para o início da realização dos experimentos.

Ao IMA, pelas análises de RMN; especialmente ao Eduardo, sempre disposto em ajudar e tirar minhas dúvidas.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO E COPOLÍMERO DE PROPENO COM POLIESTIRENO VIA RADICAIS LIVRES

Mariele Andrade Balbi

Outubro/2016

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Programa: Engenharia Química

Polipropilenos comerciais, também conhecidos como polipropilenos isotáticos (iPP), são constituídos por moléculas de cadeias lineares. A característica linear das cadeias do iPP confere ao material baixa resistência ao fundido durante o processo de alongação, limitando seu uso. Com a inserção de ramificações longas na cadeia, o polímero pode apresentar melhorias em relação à resistência do fundido. Uma das formas de inserir ramificações na cadeia do iPP é por meio da graftização via radicais livres. Neste trabalho, avaliou-se a graftização do iPP e do copolímero de propeno com 1,5-hexadieno, em relação à eficiência de incorporação dos ramos de poliestireno à estrutura do material formado e a suas propriedades. Os produtos obtidos apresentaram propriedades reológicas distintas, comprovando a incorporação das ramificações. As análises de FTIR permitiram avaliar as modificações na estrutura do material, sugerindo que no copolímero houve maior incorporação de ramificações a temperaturas elevadas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

FREE RADICAL GRAFTING OF POLYPROPYLENE AND PROPENE
COPOLYMER WITH POLYSTYRENE

Mariele Andrade Balbi

October/2016

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Márcio Nele de Souza

Department: Chemical Engineering

Commercial polypropylenes, also known as isotactic polypropylene (iPP), are constituted by linear chains. As a result, iPP shows poor melt strength during the elongational process, limiting its applications. The insertion of long chain branches in the polymer backbone can enhance the melt strength of the original linear polymers. Radical grafting is one of the techniques that can be used to introduce long chain branches into the polymer backbone. Commercial polypropylene and propene and 1,5-hexadiene copolymer were grafted with polystyrene and the properties of the obtained products were evaluated in terms of the incorporation of branches and structure. The obtained products presented distinctive rheological properties, indicating the incorporation of branches. FTIR analyses allowed to evaluate the modifications of the product structure, suggesting that the copolymer incorporated branches more efficiently at high temperatures .

Sumário

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xx
Lista de Símbolos	xxii
Lista de Abreviaturas	xxiv
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	2
1.2.1 Objetivos específicos	3
1.3 Estrutura da Dissertação	3
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Poliolefinas	4
2.2 Polipropileno	6
2.3 Modificação de Poliolefinas	9
2.3.1 Graftização	12
2.3.2 Copolimerização com dienos	22
2.4 Reologia	24
2.5 Comentários Finais	33
3 Metodologia Experimental	35
3.1 Reagentes e Materiais Utilizados	35

3.1.1	Reagentes	35
3.1.2	Materiais	36
3.2	Unidade Experimental	36
3.3	Reação de Graftização	37
3.4	Técnicas de Caracterização	40
3.4.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	40
3.4.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	40
3.4.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.4.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	41
3.4.5	Extraíveis em Tolueno	42
3.4.6	Análise Reológica	43
4	Resultados e Discussões	44
4.1	Estudo Preliminar	44
4.1.1	Conclusões Parciais	49
4.2	Reação de Graftização	50
4.2.1	Conclusões Parciais	53
4.3	Extraíveis em tolueno	53
4.3.1	Conclusões Parciais	58
4.4	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	58
4.4.1	Conclusões Parciais	61
4.5	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	61
4.5.1	Conclusões Parciais	69
4.6	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	69
4.6.1	Conclusões Parciais	76
4.7	Análise Termogravimétrica (TGA)	76
4.7.1	Conclusões Parciais	84
4.8	Análise Reológica	84
4.8.1	Conclusões Parciais	94

5	Conclusões e Sugestões	96
	Referências Bibliográficas	99
	Apêndices	104
A	Extrapolação das curvas de viscosidade complexa versus frequência	105
B	Espectros de infravermelho das frações solúveis das reações	115
C	DTG	118
D	Pressão final das reações e testes	123

Lista de Figuras

2.1	Estruturas de cadeia dos diferentes tipos de polietileno. (a) PEAD linear, com quase nenhuma ramificação, (b) PEBDL linear, com ramificações curtas e (c) PEBD ramificado, com grande quantidade de ramificações longas. Adaptado de ASUA (2007).	5
2.2	Fórmula estrutural do propeno.	7
2.3	Consumo de materiais plásticos no mercado brasileiro, segundo Abiplast (2014).	8
2.4	Representação dos tipos de arranjos táticos de cadeias poliméricas. Adaptado de CANEVALORO (2010).	8
2.5	Representação esquemática de alguns métodos de modificação de polímeros. Adaptado de BHATTACHARYA e MISRA (2004).	10
2.6	Representação esquemática de um copolímero graftizado.	13
2.7	Representação esquemática da reação paralela de reticulação do polietileno por abstração do hidrogênio e terminação por combinação. Adaptado de MOAD (1999).	15
2.8	Representação esquemática da reação cisão- β da cadeia do polipropileno. Adaptado de MOAD (1999).	15
2.9	Curva de calibração de análises de FTIR de misturas de iPP/PS. A_1 = área da banda a 700 cm^{-1} ; A_2 = área do banda a 1370 cm^{-1} (PICCHIONI <i>et al.</i> , 2003).	21
2.10	Esquema do mecanismo de reação de graftização proposto por PICCHIONI <i>et al.</i> (2003).	22

2.11	Deformação ϵ de uma mola, como resposta a uma tensão σ na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).	26
2.12	Deformação ϵ de um fluido em pistão, como resposta a uma tensão σ na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).	26
2.13	Modelo de Maxwell, com as componentes elástica e plástica em série, e resposta a uma tensão na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).	27
2.14	Modelo de Voigt, com as componentes elástica e plástica atuando em paralelo, e resposta a uma tensão na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).	28
2.15	Curva de resposta do modelo de Maxwell-Voigt, quando sujeito a uma tensão na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).	28
2.16	Efeito da massa molar sobre a viscosidade complexa de polietilenos lineares (150 °C). Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).	30
2.17	Viscosidade complexa de polietilenos de alta densidade em função do número de ramificações. As linhas sólidas representam os dados de viscosidade complexa. Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).	31
2.18	Efeito das ramificações nos valores de módulo de armazenamento (150 °C). Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).	32
2.19	Efeito das ramificações nos valores de ângulo de fase de polietilenos de alta densidade (150 °C). Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).	32
2.20	Tan(δ) como função da frequência para polipropilenos PPB (MI=1,8 dg/min) e PPL (MI=1,5 dg/min). Adaptado de LEE <i>et al.</i> (2000).	33
3.1	Esquema da unidade experimental. Adaptado de LIMA (2015).	37
3.2	Esquema da unidade experimental utilizada para análise de extraíveis em tolueno.	43
4.1	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do polipropileno comercial, e dos materiais resultantes dos Teste 3 e Teste 4.	46

4.2	Forma esquemática da estrutura do copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2%.	47
4.3	Viscosidade complexa a 200°C d amostras resultantes dos Testes 3 e 4 comparados com a do polímero original.	47
4.4	Viscosidade complexa a 200°C de amostras resultantes do Teste 5, comparada com a do copolímero original.	48
4.5	Gráfico em barras da fração insolúvel após a extração e da fração insolúvel teórica (imp= impelidor).	58
4.6	Representação do polipropileno e carbonos avaliados no RMN- ¹³ C.	62
4.7	Espectro de RMN- ¹³ C do polipropileno comercial.	62
4.8	Representação do polipropileno e hidrogênios avaliados no RMN- ¹ H.	63
4.9	Espectro de RMN- ¹ H do polipropileno comercial.	63
4.10	Representação do poliestireno e carbonos avaliados no RMN- ¹³ C.	64
4.11	Espectro de RMN- ¹³ C do PS produzido na reação R1 _{estireno}	65
4.12	Representação do poliestireno e carbonos avaliados no RMN- ¹ H.	66
4.13	Espectro de RMN- ¹ H da reação R1 _{estireno}	66
4.14	Espectro de RMN- ¹³ C da fração insolúvel da R1.	67
4.15	Espectro de RMN- ¹ H da fração insolúvel da reação R1.	68
4.16	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do polipropileno comercial e do poliestireno produzida na reação R1 _{estireno}	69
4.17	Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do polipropileno comercial e do copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2%.	70
4.18	Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165°C, utilizando polipropileno.	71
4.19	Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175°C, utilizando polipropileno.	72
4.20	Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165 °C, utilizando copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.	74

4.21	Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175°C, utilizando copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.	75
4.22	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.	77
4.23	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.	78
4.24	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.	79
4.25	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.	79
4.26	Termogramas comparativos do PP comercial e do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.	80
4.27	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C. . .	81
4.28	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C. . .	82
4.29	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C. . .	83
4.30	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C. . .	83
4.31	Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial realizadas a 165 °C.	86
4.32	Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial realizadas a 175 °C.	87

4.33	Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 165 °C.	88
4.34	Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 175 °C.	89
4.35	Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do polipropileno comercial realizadas a 165 °C.	92
4.36	Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do polipropileno comercial realizadas a 175 °C.	93
4.37	Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 165 °C.	93
4.38	Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 175 °C.	94
A.1	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C do PP comercial.	105
A.2	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R1 a 165°C.	106
A.3	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R1 _{iniciadorx2} a 165°C.	106
A.4	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R2 a 165°C.	107
A.5	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R3 a 165°C.	107
A.6	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R4 a 165°C.	108

A.7	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R5 a 175°C.	108
A.8	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R6 a 175°C.	109
A.9	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R7 a 175°C.	109
A.10	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R8 a 175°C.	110
A.11	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R9 a 165°C.	110
A.12	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R10 a 165°C.	111
A.13	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R11 a 165°C.	111
A.14	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R12 a 165°C.	112
A.15	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R13 a 175°C.	112
A.16	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R14 a 175°C.	113
A.17	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R15 a 175°C.	113
A.18	Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R16 a 175°C.	114
B.1	Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165 °C, utilizando o polipropileno.	115
B.2	Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175 °C, utilizando o polipropileno.	116

B.3	Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165 °C, utilizando o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.	116
B.4	Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175 °C, utilizando o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.	117
C.1	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.	118
C.2	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.	119
C.3	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C. . .	119
C.4	Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C. . .	120
C.5	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.	120
C.6	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.	121
C.7	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C. . .	121
C.8	Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C. . .	122

Lista de Tabelas

3.1	Estudo preliminar das reações de graftização.	39
3.2	Planejamento experimental das reações de graftização do PP comercial . .	39
3.3	Planejamento experimental das reações de graftização do PP dieno. . . .	40
4.1	Conversão dos experimentos testes realizados durante o estudo preliminar.	45
4.2	Massas ponderais médias e Índice de Polidispersão para os testes 1 e 2. .	45
4.3	Valores de conversão da reação de graftização da réplica e da tréplica da reação R1.	48
4.4	Condições de reação e valores de conversão dos experimentos de polimerização do estireno para avaliar a eficiência do iniciador a 165 °C. .	49
4.5	Massas ponderais médias e índice de polidispersão para as reações de polimerização do estireno.	49
4.6	Condições das reações complementares do primeiro plano experimental. .	50
4.7	Valores de conversão de estireno da primeira série de reações de graftização.	51
4.8	Valores de conversão de estireno da segunda série de reações de graftização.	51
4.9	Valores de conversão de estireno das reações de graftização complemen- tares à primeira série de reações.	52
4.10	Valores de fração solúvel e insolúvel após os ensaios de extraíveis em tolueno e seus respectivos valores teóricos.	55
4.11	Massas molares médias e índice de polidispersão das frações solúveis das reações.	59
4.12	Caracterização da microestrutura do polipropileno por meio de RMN- ¹³ C.	61
4.13	Caracterização da microestrutura do polipropileno por meio de RMN- ¹ H.	63

4.14	Caracterização da microestrutura do poliestireno por meio de RMN- ¹³ C.	64
4.15	Caracterização da microestrutura do poliestireno por meio de RMN- ¹ H.	65
4.16	Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com polipropileno a 165 °C.	73
4.17	Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com polipropileno a 175 °C.	73
4.18	Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2% a 165 °C.	74
4.19	Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2% a 175°C	75
4.20	Valores de η^o para as frações insolúveis das amostras produzidas nas reações	90
D.1	Pressão final das reações e testes	123

Lista de Símbolos

δ	Ângulo de fase [], 29
η	Viscosidade [Pa.s], p. 26
η^*	Viscosidade complexa [Pa.s], p. 86
$\eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}}$	Eficiência da reação de homopolimerização de estireno experimental [–], p. 56
$\eta_{\text{teórico}}^{\text{ps}}$	Eficiência da reação de homopolimerização de estireno teórico [–], p. 56
η°	Viscosidade de cisalhamento zero [Pa.s], p. 96
η^{ps}	Eficiência da reação de homopolimerização de estireno [–], p. 55
Φ	Eficiência da graftização [%], p. 19
σ	Tensão [Pa], p. 26
ε	Deformação [–], p. 26
E	Módulo de elasticidade ou módulo de Young [Pa], p. 26
G'	Módulo de armazenamento [Pa], p. 33
G''	Módulo de perda [Pa], p. 33
m_{estireno}	Massa de estireno [g], p. 54
$m_{\text{polímero}}$	Massa de polímero [g], p. 54

m_{ps}	Massa de poliestireno [g], p. 54
$m_{PP-g-PS}$	Massa de polipropileno graftizado com poliestireno [g], p. 56
m_{total}	Massa total [g], p. 54
Mn	Massa molar numérica média [g.mol ⁻¹], p. 61
Mw	Massa molar ponderal média [g.mol ⁻¹], p. 61
tan(δ)	Amortecimento mecânico [-], p. 33
ω	Frequência [rad.s ⁻¹], p. 86
s	Desvio-padrão [-], p. 48
s^2	Variância [-], p. 48

Lista de Abreviaturas

RMN- ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio, p. 4
1-ET	Não extraíveis em tolueno, p. 4
ABS	Poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno), p. 24
AIBN	Azobis-isobutironitrila, p. 24
DTG	Termogravimetria derivada, p. 4
EHPC	di(2-etilhexil) peroxicarbonato, p. 4
ET	Extraíveis em tolueno, p. 43
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, p. 43
GPC	Cromatografia de permeação em gel, p. 43
HTB	Hidroperóxido de terc-butila, p. 39
IP	Índice de polidispersão, p. 60
LCB	Long chain branching ou cadeia com ramos longos, p. 24
MFI	Melt flow index ou índice de fluidez (g/10 min), p. 24
PBO	Peróxido de benzoíla, p. 24
PEAD	Polietileno de alta densidade, p. 4
PEBDL	Polietileno linear de baixa densidade, p. 4

PEBD	Polietileno de baixa densidade, p. 4
PE	Polietileno, p. 15
PP-g-PS	Polipropileno graftizado com poliestireno, p. 24
PPB	Polipropileno ramificado, p. 4
PPL	Polipropileno linear, p. 4
PP	Polipropileno, p. 12
PS	Poliestireno, p. 24
RMN- ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono, p. 4
RMN	Ressonância magnética nuclear, p. 43
RPM	Rotações por minuto, p. 39
TCE	1,1,2,2-tetracloroetano, p. 4
TGA	Análise termogravimétrica, p. 43
THF	tetrahidrofurano, p. 4
T	Temperatura, p. 4
UV	Ultravioleta, p. 15
iPP	Polipropileno isotático, p. 9
t	Tempo, p. 4

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O polipropileno (PP) é um dos termoplásticos mais utilizados industrialmente e seu uso no mercado mundial encontra-se em crescimento constante. Há uma grande expectativa de crescimento na indústria de polipropileno, estima-se que ela alcance um valor de US\$ 145 bilhões em 2019 (PLASTICSEUROPE, 2016). O PP apresenta várias características desejáveis, quando comparado a outros termoplásticos, como: alto ponto de fusão, baixa densidade, alto módulo de rigidez, alta resistência química e baixo custo (BORSIG *et al.*, 2008; LAGENDIJK *et al.*, 2001; LI *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2006). Por outro lado, o PP apresenta baixa resistência do fundido, devido à estrutura essencialmente linear da cadeia e distribuição de massas molares relativamente estreitas, o que limita a aplicação do PP em espumas e produtos produzidos por sopro, moldagem e termoformagem (LI *et al.*, 2009; TIAN *et al.*, 2006).

Um outro impedimento importante na aplicação de polipropileno é a baixa compatibilidade das poliolefinas com compostos oxigenados, nitrogenados e pigmentos polares, que é necessária para que o material tenha bom desempenho para adesão e revestimento. Por isso, poliolefinas funcionalizadas podem ser utilizadas para compatibilização de polímeros polares e apolares, como poliésteres e poliamidas, aumentando a estabilidade de blendas poliméricas incompatíveis (BOAEN e HILLMYER, 2005; SADIK *et al.*, 2013).

É interessante poder modificar os polímeros para que eles se adequem a novas aplicações. A modificação de polímeros, especialmente das poliolefinas, por meio da graftização de monômeros funcionais e o uso de mecanismos de reação via radicais livres, alarga o campo de aplicações desses materiais, atraindo conseqüentemente grande interesse científico (SADIK *et al.*, 2013).

Segundo BORSIG *et al.* (2008), uma das maneiras mais eficientes para melhorar a resistência do fundido de polímeros lineares é a graftização de ramificações longas na estrutura linear do polímero. A reação de graftização pode ser feita por meio de irradiação com feixe de elétrons (RÄTZSCH, 1999), no estado fundido (LAGENDIJK *et al.*, 2001) e no estado sólido, utilizando peróxidos (BORSIG *et al.*, 2008).

Em trabalho anterior do grupo, LIMA (2015) estudou a síntese e a caracterização de copolímeros modificados com poliolefinas, com o objetivo de desenvolver novos produtos. Realizaram-se as copolimerizações de propeno com os dienos 1,5-hexadieno, 1,5-octadieno e 5-etilideno-2-norborneno. As reações com 5-etilideno-2-norborneno não se mostraram viáveis. Nas análises dos materiais em que foi possível a incorporação dos comonômeros, observou-se que foi possível adicionar os dienos na cadeia polimérica com formação de ciclos intramoleculares. Por fim, os copolímeros produzidos foram modificados por meio da graftização com estireno, utilizando como iniciador o hidróxido de terc-butila e tolueno como diluente, indicando que os sítios insaturados poderiam ser usados para promover a funcionalização do PP.

1.2 Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho é fazer uma análise comparativa da graftização do polipropileno comercial com estireno e da graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno com estireno, avaliando as condições experimentais que mais favorecem a graftização. Para isso, aprofundam-se os estudos conduzidos por LIMA (2015), com auxílio de planos experimentais mais abrangentes que os utilizados anteriormente.

1.2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- i) Realizar a graftização do polipropileno comercial e do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno, utilizando o estireno como monômero;
- ii) Realizar a extração em tolueno dos polímeros graftizados, para separar o material modificado do material não modificado;
- iii) Caracterizar os materiais modificados, a fim de confirmar e comparar os efeitos de graftização;
- iv) Avaliar a melhor condição experimental para conduzir a graftização.

1.3 Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está organizada em seis capítulos, incluindo essa breve introdução. No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica, destacando alguns trabalhos acerca da modificação de poliolefinas por meio da graftização. No Capítulo 3 são descritos os materiais e métodos adotados ao longo de toda a pesquisa, descrevendo com detalhes os procedimentos experimentais empregados em todas as fases do estudo. No Capítulo 4 os resultados obtidos são apresentados e discutidos detalhadamente. O Capítulo 5 apresenta as principais conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas.

Esse trabalho de tese foi conduzido no Laboratório de Engenharia de Química de Polímeros (EngePol) do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e no Laboratório de Engenharia de Coloides (Enge-Col). As análises de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) foram conduzidas nas dependências do IMA (Instituto de Macromoléculas).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Poliolefinas

As poliolefinas são polímeros formados a partir de monômeros alifáticos insaturados que possuem uma dupla carbono-carbono reativa. De acordo com essa classificação, destacam-se o polietileno (PE) e o polipropileno (PP), que representam pelo menos metade do mercado mundial de polímeros em termos de quantidade e valor. As poliolefinas são considerados termoplásticos convencionais (*commodities*) por apresentarem baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção e facilidade de processamento (CANEVALORO, 2010).

O polietileno é convencionalmente classificado como polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PEBDL). A diferença entre esses tipos de polietileno diz respeito à estrutura molecular da cadeia polimérica (Figura 2.1). O PEAD é um polímero de cadeia linear com quase nenhuma presença de ramificações; o PEBD é um polímero ramificado, com elevada quantidade de ramificações longas (tipicamente até 30 ramificações curtas a cada 1000 carbonos da cadeia principal); e o PEBDL é um polímero linear com uma quantidade variável de ramificações na cadeia principal (tipicamente na faixa de 0,5 a 3 ramificações curtas a cada 1000 carbonos da cadeia principal). A fase cristalina dos polietilenos diminui muito com o aumento da quantidade de ramificações, sendo que o PEBD e o PEBDL são polímeros essencialmente amorfos (ASUA, 2007).

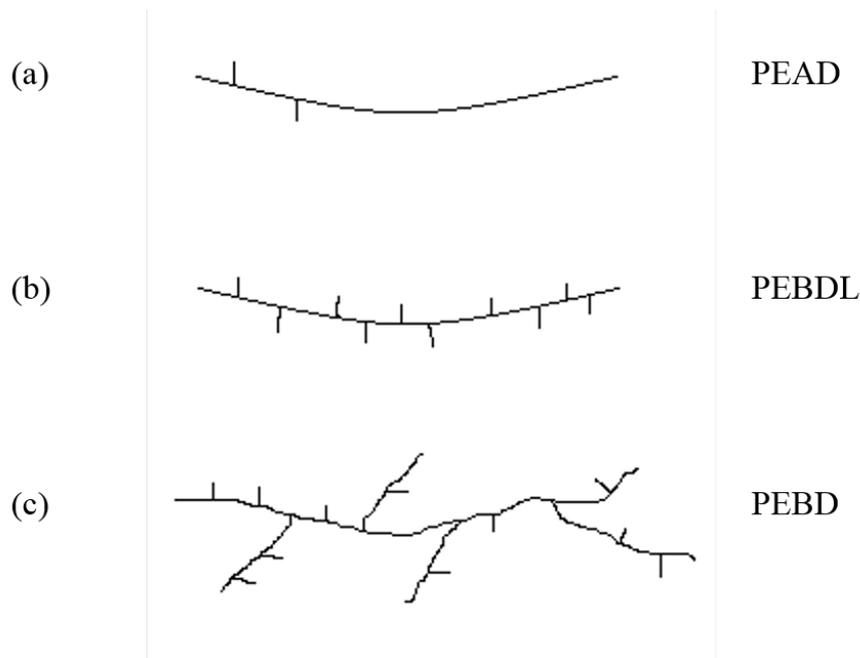


Figura 2.1: Estruturas de cadeia dos diferentes tipos de polietileno. (a) PEAD linear, com quase nenhuma ramificação, (b) PEBDL linear, com ramificações curtas e (c) PEBD ramificado, com grande quantidade de ramificações longas. Adaptado de ASUA (2007).

Apesar da grande versatilidade do PP e do PE, esses polímeros apresentam na cadeia apenas átomos de hidrogênio e carbono. A forma pela qual tais átomos estão conectados define a estrutura molecular ou microestrutura das poliolefinas. É a microestrutura das poliolefinas que desempenha o papel mais relevante, quando se deseja descrever suas propriedades (ASUA, 2007).

O maior campo de aplicação do PEBD e do PEBDL é a produção de filmes plásticos, mas a produção de cabos e fios também tem importância comercial. Comparado com o PEBD, que é produzido a partir da polimerização via radicais livres, o PEBDL possui maior ponto de fusão (materiais produzidos suportam maiores temperaturas), maior rigidez (a fabricação de paredes finas é possível) e apresenta maior resistência à tração e ao impacto (produzindo filmes mais resistentes). Porém, a processabilidade do PEBDL é pior que a do PEBD (viscosidade mais alta do fundido). O PEAD é preferido na fabricação de recipientes moldados por técnicas de sopro, com o objetivo de armazenar líquidos, pois combina uma maior resistência à tensão causada pelo meio (ocorrência de possíveis rachaduras) com uma maior rigidez. O uso majoritário de PEAD ocorre no mercado doméstico, para produção de embalagens para alvejantes, detergentes e leite. A

produção de filmes e tubulações processados por extrusão ou moldados por injeção são também áreas importantes para o uso do PEAD (ASUA, 2007).

PP e PE são materiais plásticos com aplicações em diversas áreas, incluindo a produção de itens domésticos, como sacolas de supermercado, recipientes, brinquedos e eletrodomésticos, e de itens industriais que demandam alta tecnologia, como plásticos de engenharia, peças de automóveis, aparelhos médicos e próteses (ASUA, 2007). Esses polímeros podem ser amorfos ou altamente cristalinos, comportando-se como termoplásticos, elastômeros ou termorrígidos, a depender da formulação original e estrutura molecular do material.

O ponto crucial no processo de produção das poliolefinas é o sistema usado para iniciar o crescimento de cadeia. Industrialmente, o polietileno pode ser produzido tanto por iniciação via radicais livres quanto por coordenação. Já o polipropileno é produzido apenas por coordenação catalítica. Quando a polimerização do eteno é iniciada via radicais livres, é produzido o PEBD. A microestrutura e propriedades do PEBD são muito diferentes daquelas que caracterizam os polietilenos produzidos por coordenação catalítica (ASUA, 2007).

A polimerização por coordenação catalítica proporciona uma maneira bastante versátil para a síntese de poliolefinas com estrutura molecular controlada, pois é o catalisador que determina como os monômeros se ligam à cadeia do polímero, definindo a microestrutura do polímero e, conseqüentemente, as propriedades finais do produto (ASUA, 2007).

2.2 Polipropileno

A descoberta do polipropileno tem aproximadamente 65 anos, sendo 60 anos já passados desde o início comercialização. O polipropileno se estabeleceu como um dos polímeros mais importantes por suas propriedades mecânicas nobres e baixo custo, o que anda justifica o aumento continuado da demanda e o destaque no mercado comercial (VOGL, 1999).

O polipropileno é uma resina termoplástica produzida a partir do propeno (Figura 2.2) e apresenta muitas características favoráveis quando comparada com outros ter-

moplásticos. Polipropileno possui alto ponto de fusão, baixa densidade, alto módulo tensional e baixo custo de produção. O PP comercial é produzido principalmente com catalisadores Ziegler-Natta e em menor quantidade com catalisadores metalocênicos, o que resulta em polímeros com cadeias lineares e distribuições de massas molares tipicamente largas para os catalisadores Ziegler-Natta e estreitas para os catalisadores metalocênicos (LAGENDIJK *et al.*, 2001). No mercado brasileiro, dentre os materiais plásticos, o polipropileno é o que apresenta maior consumo (Figura 2.3), quando se segmenta o mercado de PE em termos de PEBD, PEAD e PEBDL.

O PP é utilizado principalmente na fabricação de fibras e filamentos (tapetes, cordas, esteiras, roupas), filmes (embalagens de alimentos e artigos de papelaria), peças de automóveis, equipamentos eletrônicos e embalagens rígidas (ASUA, 2007).

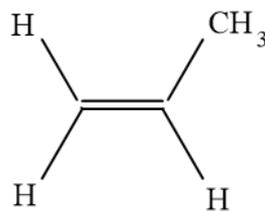


Figura 2.2: Fórmula estrutural do propeno.

No início da década de 1950, Karl Ziegler (1898-1973), na Alemanha, desenvolveu catalisadores organometálicos que foram utilizados posteriormente por Giulio Natta (1903-1979), na Itália, para a produção de polímeros estereorregulares, como o polipropileno isotático. Até então, este polímero só tinha sido obtido na forma atática, um produto viscoso e de baixa temperatura de fusão com poucas aplicações comerciais (CANEVALORO, 2010).

Como o propeno é um monômero assimétrico, o polipropileno pode ser produzido em diferentes configurações estereoquímicas (ASUA, 2007). Os tipos mais comuns de configurações são as formas isotática, sindiotática e atática. Polipropilenos isotáticos possuem o grupamento metila dispostos de um mesmo lado do plano da cadeia polimérica; polipropilenos sindiotáticos apresentam o grupamento metila de forma alternada em relação ao plano; enquanto polipropilenos atáticos não apresentam regularidade na disposição do grupamento metila em relação ao eixo principal da cadeia (Figura 2.4)

Consumo de plástico por tipo de resina no Brasil em 2014

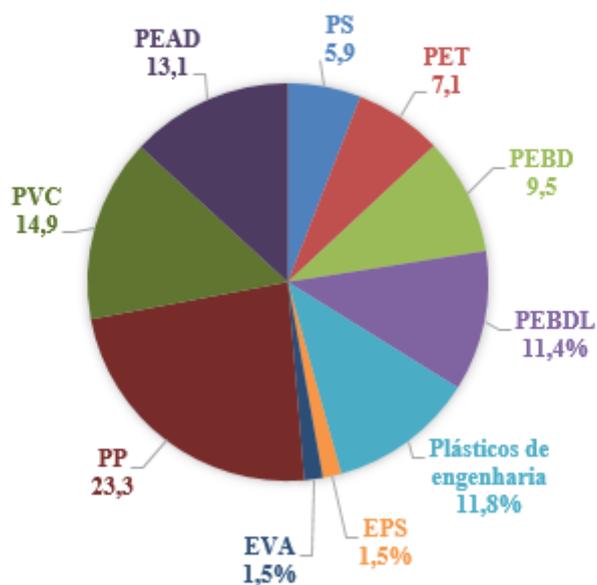
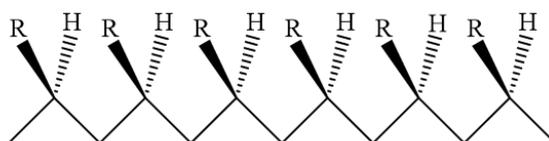


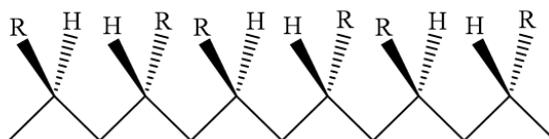
Figura 2.3: Consumo de materiais plásticos no mercado brasileiro, segundo Abiplast (2014).

(ASUA, 2007).

Isotático



Sindiotático



Atático

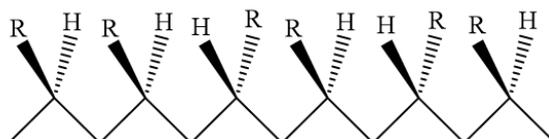


Figura 2.4: Representação dos tipos de arranjos táticos de cadeias poliméricas. Adaptado de CANEVALORO (2010).

Os polipropilenos isotáticos e sindiotáticos são polímeros semi-cristalinos e que apresentam altas temperaturas de fusão. O polipropileno isotático, chamado iPP, domina o mercado de produção de polipropileno, pois o PP sindiotático ainda não encontrou ampla aplicação comercial, só sendo produzido a partir de alguns catalisadores metalocênicos. Polipropilenos atáticos são amorfos e não apresentam valor comercial significativo, sendo ainda produzido como um subproduto da polimerização do iPP em alguns processos (ASUA, 2007; CANEVALORO, 2010) e usado como cera, mistura asfáltica e composto aditivo de lubrificantes, selantes e adesivos (ODIAN, 2004).

Portanto, o PP comercial, muitas vezes chamado de iPP, é linear, isotático e apresenta alto ponto de fusão ($T=165^{\circ}\text{C}$) (ODIAN, 2004).

2.3 Modificação de Poliolefinas

Polímeros são considerados materiais de desempenho, logo, a possibilidade de modificação da estrutura e das propriedades de materiais convencionais é válida, para que seja possível alcançar os diferentes tipos de aplicações. Existem várias maneiras de modificar os polímeros, como as técnicas de mistura, graftização e cura. O método de mistura é, literalmente, o de promover a mistura física de dois ou mais polímeros, com o objetivo de alcançar as propriedades requisitadas. Na graftização, monômeros ou polímeros ligados de forma covalente a uma cadeia polimérica pré-existente. Na cura, é feita a polimerização de uma mistura de oligômeros, normalmente para formar um revestimento capaz de aderir a um substrato por meio de forças químicas ou físicas. A Figura 2.5 ilustra alguns dos diferentes métodos propostos para modificação de polímeros (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

Mesmo sendo tão versáteis, as poliolefinas apresentam características que limitam algumas aplicações, como serem apolares e hidrofóbicas. Por isso, esses materiais apresentam baixa miscibilidade em misturas com polímeros polares, como nylon e poliésteres. Tentando reverter tais características, é possível introduzir grupos polares à cadeia apolar, atribuindo novas propriedades ao material e alterando as características do produto obtido (NAQVI e CHOUDHARY, 1996).

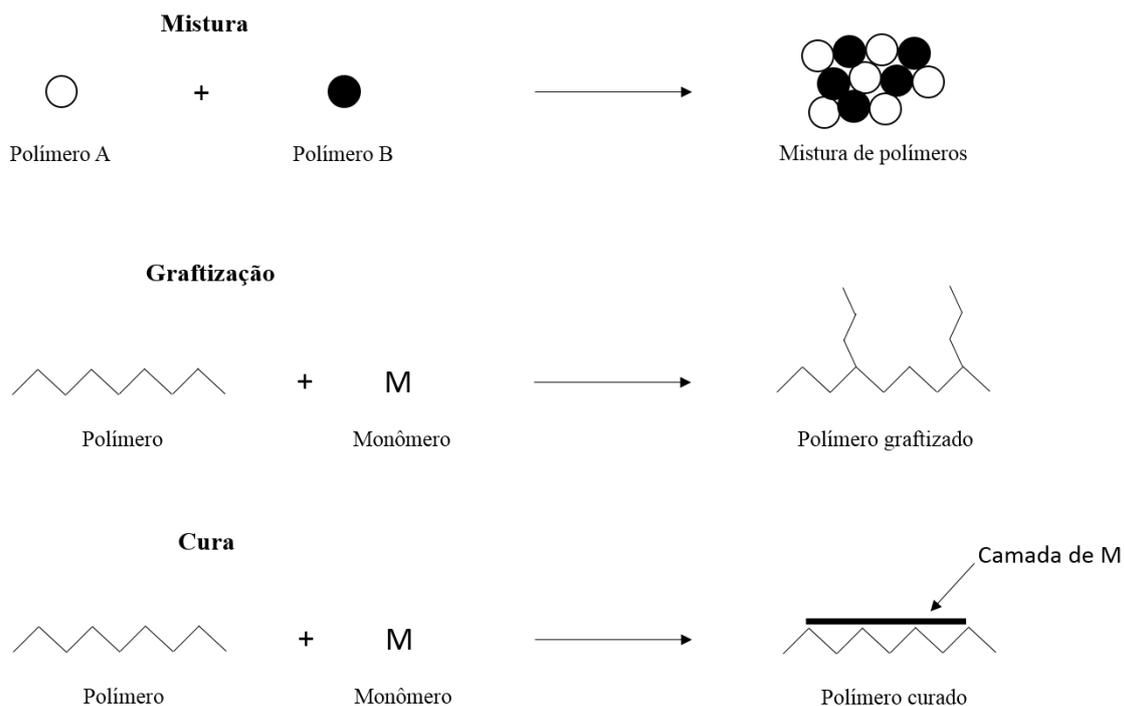


Figura 2.5: Representação esquemática de alguns métodos de modificação de polímeros. Adaptado de BHATTACHARYA e MISRA (2004).

Polioléfinas podem ser ainda modificadas com monômeros funcionais por meio de reações via radicais livres, que é o método mais usado e desenvolvido nos últimos anos (AGLIETTO *et al.*, 1990). Muitas vezes, a funcionalização das poliolefinas, principalmente o PP, é motivada pela compatibilização com outros polímeros polares, como poliésteres e poliamidas, melhorando as propriedades e estabilidade da miscibilidade das misturas desses materiais (SADIK *et al.*, 2013).

Em alguns casos, o anidrido maleico tem sido incorporado a cadeia de PP por meio da graftização nas cadeias das poliolefinas. GUO *et al.* (2011) e BETTINI *et al.* (2013), por exemplo, estudaram a inserção de anidrido maleico na cadeia do polipropileno com a intenção de melhorar a compatibilidade da poliolefina em misturas em que estão presentes materiais polares e hidrofílicos.

Uma outra forma de modificar as poliolefinas, aumentando a faixa de aplicação e a versatilidade do produto é a copolimerização. Comonômeros podem ser utilizados para modificar as propriedades de um homopolímero. Por exemplo, o polipropileno pode ser modificado por meio da copolimerização com outras olefinas com o objetivo de reduzir a

cristalinidade, a dureza, a resistência à tração, a rigidez, a densidade e o ponto de fusão do material (SILVA, 2006). Segundo LIMA *et al.* (2012), que produziu copolímeros de propeno com 1-hexeno e 1,5-hexadieno, a presença dos dienos nas cadeias reduz as temperaturas de transição e as propriedades mecânicas do material final. Além disso, a incorporação do 1,5-hexadieno leva à formação de estrutura cíclicas na cadeia polimérica, que podem ser posteriormente usadas para fins de funcionalização (LIMA *et al.*, 2012).

A relação entre estrutura do material e propriedades é um tópico bastante pertinente no estudo da ciência dos polímeros. A existência de ramos longos na cadeia principal de um polímero influencia fortemente suas propriedades, como as propriedades no estado fundido (ZHANG *et al.*, 2012). Por exemplo, o PP comercial é um polímero linear que apresenta baixa processabilidade em processos em que o escoamento elongacional é predominante. Por isso, vários esforços têm sido feitos para viabilizar a produção do LCB-PP, que é um polipropileno com longos ramos (GOTSIS *et al.*, 2004).

Segundo LU e CHUNG (1999), um dos mais importantes desenvolvimentos dos catalisadores metalocênicos é a possibilidade da preparação de polietilenos que apresentam ramificações longas em sua estrutura molecular. Mesmo havendo uma baixa concentração de ramificações longas e dificuldades para detalhar a estrutura molecular do polímero modificado, as ramificações longas existem, pois o polietileno obtido apresenta propriedades reológicas muito diferenciadas, como alta viscosidade em baixas taxas de cisalhamento e baixa viscosidade em altas taxas de cisalhamento. Ademais, o PE modificado com ramificações longas também apresenta altos valores de resistência do fundido, propriedade importante quanto se trata de processos de moldagem que envolvem sopro (LU e CHUNG, 1999).

No caso do polipropileno, não existem exemplos comerciais relevantes de polipropileno com ramificações longas e preparados *in situ* no reator. Dessa forma, o polipropileno preparado via catalisador Ziegler-Natta ou metalocênico apresenta sempre estrutura linear. Apesar do PP linear apresentar muitas características desejáveis, ele apresenta baixos valores de resistência do fundido, limitando certas aplicações finais do polímero. No geral, existe forte interesse tecnológico e científico em relação ao desenvolvimento de

novas rotas para preparar poliolefinas com ramificações longas e com estrutura molecular controlada (LU e CHUNG, 1999).

A extrusão reativa envolve a fabricação de um material diferenciado dentro da extrusora e no estado fundido. Poliolefinas têm se mostrado como excelentes materiais em experimentos em que se utiliza a extrusão reativa, devido à grande disponibilidade, baixo custo e aplicações variadas no mercado. Quando se utiliza a extrusão reativa para a produção de poliolefinas graftizadas, podem ser obtidas as seguintes vantagens: baixo ou nenhum uso de solvente, simples isolamento do produto final, pequenos tempos de reação, operação de processo em modo contínuo e baixo custo relativo à implementação da infraestrutura adicional da extrusão reativa ao processo. As principais desvantagens que podem ser relatadas são: necessidade de obter um alto nível de mistura entre reagentes e substratos, os altos valores de temperatura para que o polímero se encontre no estado fundido e a possível ocorrência de reações paralelas, como reticulação e degradação do polímero (MOAD, 1999).

É importante dizer que a extrusão reativa do PP tem sido realizada comercialmente por muitas décadas, para produzir tipos diferenciados de produtos. O processo mais comum é a degradação controlada do PP, por meio da adição de iniciadores radiculares à massa fundida (MOAD, 1999).

2.3.1 Graftização

A graftização é um dos métodos mais promissores, quando o tema é a modificação de polímeros. Segundo RODRIGUEZ *et al.* (2003), uma variação do copolímero é o copolímero graftizado. Neste caso, ocorre o crescimento de ramificações produzidas por um monômero sobre a cadeia principal de um polímero previamente formado. RUDIN (1998) define que polímeros graftizados são aqueles que se formam pelo crescimento de um polímero (A) como ramificação das cadeias que constituem um outro polímero (B) já formado (Figura 2.6).

Algumas técnicas de graftização têm sido muito estudadas, como a graftização iniciada por agentes químicos, via radiação, fotoquímica, por técnicas de plasma induzido ou

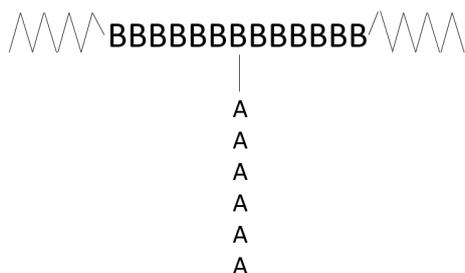


Figura 2.6: Representação esquemática de um copolímero graftizado.

enzimático. A graftização por agente químico pode ocorrer de duas formas: via radicais livres e iônica (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

Durante a graftização, é importante conhecer as variáveis controladoras do processo de modificação, como a natureza da cadeia polimérica, o monômero usado, o solvente, o iniciador, a temperatura, os eventuais aditivos dentre outros. Como a graftização envolve a formação de uma ligação covalente de um monômero a uma cadeia polimérica previamente formada, a natureza física e a composição química da cadeia constituem pontos importantes a serem analisados no processo. Um exemplo da importância da análise da cadeia polimérica é reportado por NG *et al.* (2001), que mostrou que as reações de graftização da celulose em água não ocorrem, devido à baixa solubilidade da celulose em água. Já na presença de luz UV, iniciam-se as reações de oxidação que formam os radicais livres, permitindo o acontecimento das reações de graftização da celulose na presença de outros monômeros (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

Assim como a natureza da cadeia polimérica, a reatividade do monômero também é importante. A reatividade dos monômeros depende de vários fatores, como a natureza polar e estérica, o intumescimento da cadeia polimérica na presença do monômero e a concentração do monômero (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

No mecanismo de graftização, a principal função do solvente é facilitar o transporte do monômero até a cadeia polimérica a ser graftizada. Dessa forma, a escolha do solvente depende de vários parâmetros: a solubilidade do monômero, a capacidade de inchamento da cadeia polimérica, a miscibilidade com outros solventes e a possibilidade de gerar radicais livres na presença do solvente (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

As reações de graftização baseadas em agentes químicos requerem a presença de um

iniciador químico. A natureza, solubilidade, concentração dos iniciadores devem ser consideradas nessas reações de graftização. Existem vários tipos de iniciadores e a natureza dos compostos usados é de grande importância para o sucesso da graftização. A taxa de graftização é dependente da concentração de iniciador, de monômero e do tipo da cadeia polimérica a ser graftizada (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

A graftização ou a extensão da graftização depende da presença de aditivos, como cátions, ácidos e sais inorgânicos. Muitas vezes a reação entre o monômero e a cadeia polimérica pode competir com reações entre monômeros e aditivos. Enquanto alguns aditivos podem melhorar a relação monômero/cadeia polimérica, outros podem desfavorecê-la, no caso em que a reação entre o monômero e o aditivo se torna dominante (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

A temperatura é um dos fatores mais importantes para o controle da cinética da graftização. Na maioria das vezes, a eficiência da graftização aumenta com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura facilita a difusão do monômero até a cadeia polimérica, facilitando a graftização. O aumento da temperatura também auxilia a decomposição do iniciador, quando se usam agentes químicos para gerar radicais livres no meio (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

A graftização no estado fundido, como no caso de alguns sistemas de interesse na área de poliolefinas, pode ser acompanhada das seguintes reações paralelas (MOAD, 1999):

- (a) reticulação (*crosslink*);
- (b) cisão de cadeia;
- (c) degradação do polímero;
- (d) homopolimerização do monômero.

Um dos maiores desafios da graftização conduzida na presença de um monômero é definir as condições experimentais em que as reações paralelas podem ser minimizadas ou controladas, ao mesmo tempo em que se consegue maximizar a graftização, obtendo produtos com as propriedades de interesse (MOAD, 1999). A extensão das reações de reticulação do polímero e da cisão de cadeia depende do tipo de polímero utilizado e também das condições experimentais.

O PE possui forte tendência a ramificação, e também a reticulação como apresentado na Figura 2.7. O PP também apresenta uma tendência para reticular; porém, é mais provável a degradação do polímero, causada pela formação de um radical, que leva à cisão- β da cadeia do polipropileno, como apresentado na Figura 2.8 (MOAD, 1999).

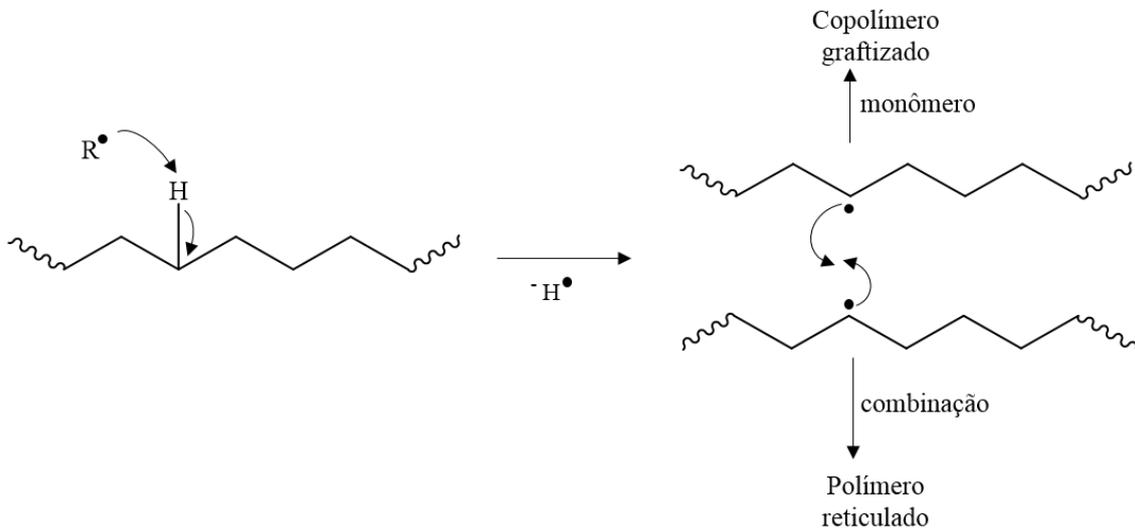


Figura 2.7: Representação esquemática da reação paralela de reticulação do polietileno por abstração do hidrogênio e terminação por combinação. Adaptado de MOAD (1999).

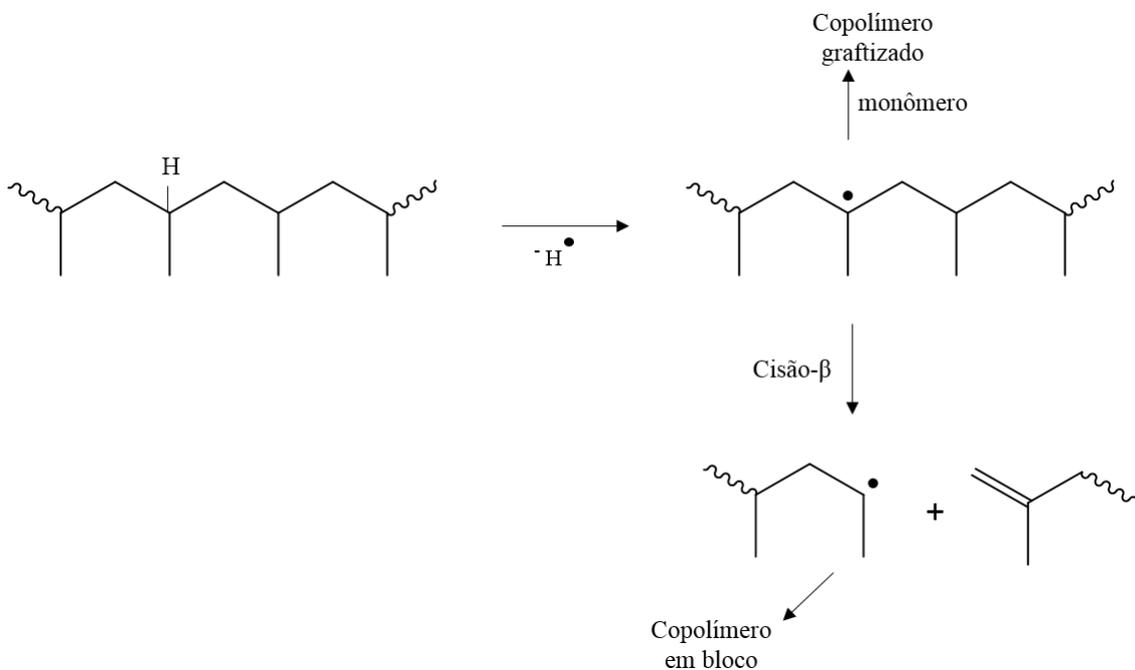


Figura 2.8: Representação esquemática da reação cisão- β da cadeia do polipropileno. Adaptado de MOAD (1999).

Graftização de Polipropileno

A graftização do polipropileno pode ser utilizada para melhorar as propriedades mecânicas do material e também para melhorar a compatibilidade do material destinado a formação de misturas.

Como o polipropileno apresenta baixo valor de resistência ao fundido, o que dificulta a aplicação em processos onde o escoamento elongacional é dominante (BORSIG *et al.*, 2008; LAGENDIJK *et al.*, 2001); as áreas de aplicação em que o escoamento elongacional é importante são dominadas pelo uso do PEBD, devido à presença de ramos longos na cadeia (DEMAIO e DONG, 1997). Por sua vez, a modificação do PP via radicais livres no estado fundido distorce a estrutura molecular original, devido à degradação do polímero.

Por isso, como já informado anteriormente, a degradação polimérica do iPP na extrusora é praticada na indústria para reduzir a massa molar do PP. A degradação ocorre a partir de reações cisão- β , que são altamente influenciadas pela temperatura. A temperaturas abaixo de 100 °C, a cisão- β pode ser negligenciada. Se houver a presença de monômeros, a cisão- β pode ser reduzido. Nesse caso, reações radiculares conduzidas até 150 °C podem ocorrer sem necessariamente promover a degradação da cadeia do PP. Portanto, a modificação radicalar, polimerização ou graftização de monômeros sobre as cadeias de PP podem ocorrer abaixo de 150 °C, podendo ser conduzidas no estado sólido do PP (RATZSCH *et al.*, 1998).

As propriedades do PP-g-PS (copolímero graftizado com poliestireno) mostra que este material tem potencial de substituir o ABS (poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)) e auxiliar na compatibilização de blendas baseadas em polipropilenos (BEENEN *et al.*, 1996). Essa operação de graftização pode ser conduzida por via radicalar.

O processo de graftização do polipropileno iniciado por radicais livres pode ser des-

critico de forma generalizada por BEENEN *et al.* (1996):



Inicialmente ocorre a decomposição do iniciador (I), formando um radical R*. O radical pode abstrair um hidrogênio da cadeia do PP (Equação 2). A graftização do estireno no PP se inicia por meio da formação do radical PP*. A homopolimerização do estireno pode também ser iniciada pelo radical gerado pelo iniciador (Equação 4), competindo com a graftização. O crescimento da cadeia de poliestireno, e a terminação do material graftizado e do material não graftizado, podem ocorrer por recombinação com outro macro-radical, por transferência de cadeia ou por desproporcionamento. A eficiência da graftização pode ser definida como a porcentagem de PS graftizado em relação ao total de PS produzido (BEENEN *et al.*, 1996).

BEENEN *et al.* (1996) realizaram um estudo sobre a cinética da reação de graftização do polipropileno em estado sólido, utilizando como monômero o estireno. Nesse estudo, observou-se um aumento na taxa de reação do estireno com o aumento da concentração do iniciador. Quando há aumento da fração de PP no meio reacional, em geral ocorre o aumento da taxa de reação de estireno, mesmo que a razão iniciador/monômero permaneça constante. À medida que a mobilidade das longas cadeias de radical diminui, principalmente quando há a polimerização do estireno no PP, o aumento da taxa de reação pode resultar da limitação da difusão do radical, que reduz a taxa de terminação.

Com o aumento da concentração de iniciador, a aceleração da taxa de polimerização parece ocorrer mesmo com baixa conversão, indicando a resistência do efeito da viscosidade no meio reacional mesmo com baixa conversão. A diminuição da taxa de reação observada a altas conversões, especialmente quando é utilizado maior concentração de iniciador, pode ser atribuída à limitação difusional do monômero, devido ao aumento da

viscosidade do meio reacional. O aumento de viscosidade do meio reacional pode ser atribuído às ramificações formadas na presença de altas concentrações de iniciador, não foi observado pelo autor qualquer formação de reticulação (*crosslink*) no PP.

BEENEN *et al.* (1996), também investigaram a eficiência da graftização do estireno na cadeia do PP como uma função do tempo de reação, com base em reações conduzidas em ampolas de vidro e a uma mesma concentração média de iniciador. Em baixas conversões (>15%) não foi observada graftização. A eficiência da graftização aumentou em altas conversões (<70%), atingindo um platô. A baixas conversões ocorre preferencialmente a homopolimerização do estireno, o que pode ser explicado pela preferência do iniciador em reagir com o monômero estireno, que apresenta maior concentração relativa no meio e uma maior facilidade difusional, quando comparado ao PP.

A influência da estrutura molecular dos polímeros nas propriedades de resistência do fundido foi estudada para alguns tipos de polietilenos comerciais. Segundo GHIJSELS *et al.* (1990), a resistência do fundido aumenta com a diminuição do MFI (*Melt Flow Index* ou índice de fluidez) e diminui com o aumento da temperatura, da mesma forma que acontece com a viscosidade. A resistência do fundido do polietileno de baixa densidade mostrou-se 2 vezes maior que a resistência do fundido do polietileno linear de baixa densidade e do polietileno de alta densidade. O maior valor de resistência do fundido do polietileno de baixa densidade é consequência da presença de ramificações longas, o que induz um endurecimento por deformação (*strain hardening*) na viscosidade elongacional do fundido.

Estudos já mostraram que baixíssimas quantidades de ramificações longas na cadeia melhoram as propriedades de resistência do fundido, aumentam a viscosidade à cisalhamento zero e a região de pseudoplasticidade. Devido a esses resultados, a incorporação de ramificações longas nas poliolefinas constitui um tema bastante estudado recentemente. A literatura tem reportado vários estudos na área de síntese e caracterização reológica das poliolefinas com ramificações longas, principalmente no caso do polietileno (YE *et al.*, 2004).

PICCHIONI *et al.* (2001) estudaram a reação de graftização do estireno sobre as

cadeias do polipropileno atático, considerando que este seria um bom modelo para avançar no estudo da reação de graftização no polipropileno isotático em fase sólida. A modificação do polipropileno em fase sólida constitui uma rota de interesse para a modificação das propriedades do PP, pois ocorre em temperaturas relativamente baixas e não utiliza solvente. Os autores definiram como conversão da reação de graftização a razão entre o total de PS presente no produto final e a quantidade inicial adicionada de estireno (Equação 2.5). A conversão total da reação e a eficiência da graftização (Equação 2.6), que avalia a quantidade relativa de PS no produto final, foram avaliadas por meio de análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR¹) e análises gravimétricas.

$$\text{Conversão} = \frac{\text{quantidade total de PS no produto de reação}}{\text{quantidade de estireno no início da mistura de reação}} \times 100 \quad (2.5)$$

$$\Phi = \frac{\text{quantidade de PS graftizado}}{\text{quantidade total de PS formado}} \times 100 \quad (2.6)$$

Segundo PICCHIONI *et al.* (2001), um esquema bem aceito para as reações de graftização em fase sólida é aquele em que o monômero estireno pode ser adicionado aos radicais primários formados pela cisão do iniciador, levando à formação do homopolímero poliestireno. O radical primário pode também abstrair um átomo de hidrogênio da cadeia do PP, levando à formação de um macrorradical. O macrorradical pode reagir com uma molécula de estireno, gerando o PP-g-PS, mas também pode reagir com outro radical, formando uma reticulação. Deve-se enfatizar que a polimerização térmica do estireno e a degradação do macrorradical pelo mecanismo de cisão- β constituem reações paralelas importantes. Um dos grandes problemas do processamento do PP é a ocorrência da cisão- β , favorecida pelas temperaturas elevadas geralmente necessárias para o processamento (maior que 200 °C), acarretando na diminuição da massa molar média do produto. Propõe-se o uso da graftização em fase sólida principalmente em razão das baixas temperaturas necessárias (100 °C), o que diminuiria a degradação do material durante a

¹700 cm⁻¹ - comprimento de onda referente à ligação C-H fora do plano presente no anel aromático; 1370 cm⁻¹ - comprimento de onda referente à ligação alifática C-H (PICCHIONI *et al.*, 2001).

reação.

PICCHIONI *et al.* (2003) estudaram a modificação do iPP pela inserção do estireno na cadeia, com a finalidade de determinar a eficiência da graftização como função da composição e da taxa de alimentação da reação (ou seja, a taxa com que a mistura monômero/iniciador é adicionada ao iPP sólido). Além da eficiência da graftização, PICCHIONI *et al.* (2003) realizaram uma análise de espectroscopia detalhada das partículas em pó, com o objetivo de determinar a distribuição da fase de poliestireno ao longo do raio da partícula de polipropileno.

Uma das técnicas de caracterização utilizadas por PICCHIONI *et al.* (2003) foi a espectroscopia de infravermelho (FTIR). Para isso, dissolvia-se pequena quantidade da amostra em clorobenzeno e espalhava-se a solução sobre a pastilha de KBr seco. Depois da evaporação do solvente, o material era analisado. Uma curva de calibração também foi construída para tornar possível a análise quantitativa do poliestireno presente na cadeia do polipropileno. A curva de calibração foi construída com base nos espectros de misturas de iPP e *pellets* de PS, dissolvidas com auxílio de uma quantidade fixa de tolueno. Os pontos experimentais da curva de calibração foram ajustados com auxílio de um método não-linear, como ilustrado na Figura 2.9.

Os parâmetros a e b foram determinados por comparação dos dados teóricos e experimentais, em que y é a porcentagem em massa de PS na amostra e x é a razão entre as áreas das bandas de absorção das amostras em 700 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} . A quantidade total de poliestireno no produto final pode ser determinada então, permitindo o cálculo da conversão de estireno (Equação 2.5). Segundo PICCHIONI *et al.* (2003), o esquema apresentado na Figura 2.10 pode ser usado para representar o mecanismo de reação da polimerização estudada.

BORSIG *et al.* (2008) afirmam que existem 3 métodos principais para identificar ramificações longas na cadeia principal: GPC (cromatografia em gel) equipada com sensor triplo, RMN (ressonância magnética nuclear) e análises de reologia. Como a cadeia ramificada possui um volume hidrodinâmico menor do que uma cadeia linear de mesma massa molar, a viscosidade intrínseca de um polímero ramificado é mais baixa que a

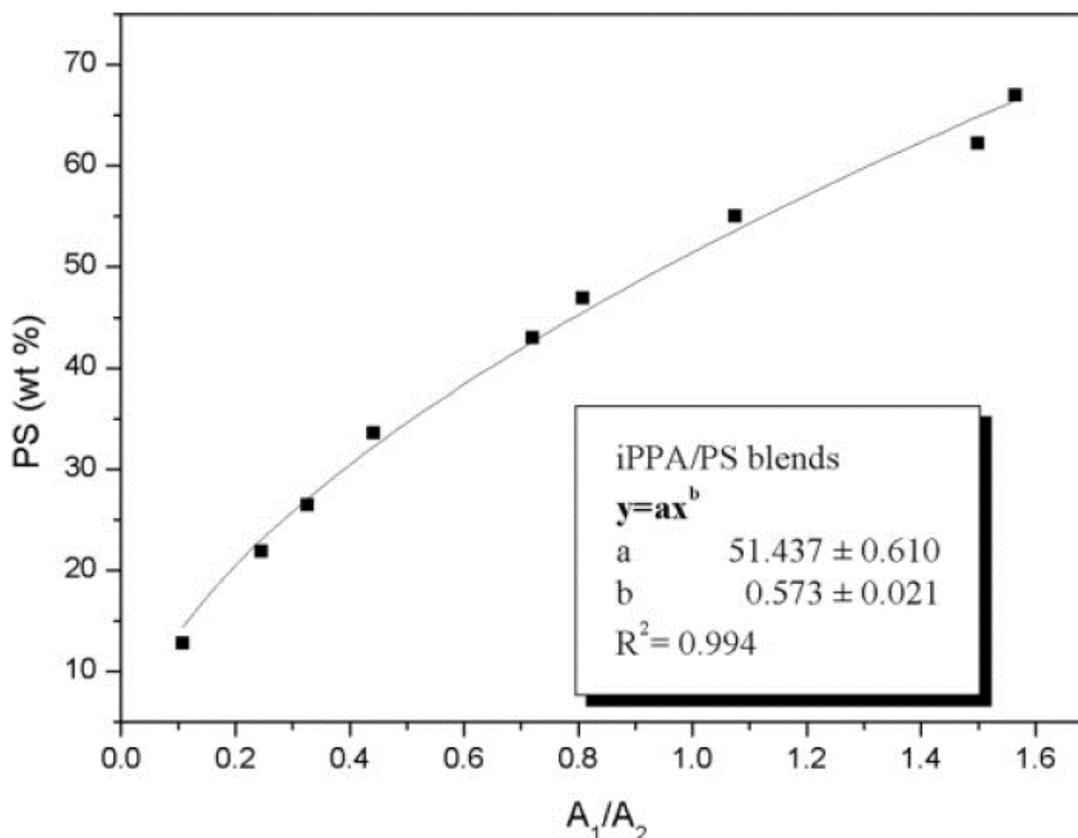


Figura 2.9: Curva de calibração de análises de FTIR de misturas de iPP/PS. A_1 = área da banda a 700 cm^{-1} ; A_2 = área do banda a 1370 cm^{-1} (PICCHIONI *et al.*, 2003).

do seu polímero linear equivalente. Portanto, se a viscosidade intrínseca das frações do polímero são medidas na saída da coluna, é possível inferir a existência de ramificações longas na cadeia por meio do GPC. Há a necessidade de utilizar mais de um sensor simultaneamente para que sejam realizadas medidas de massa molar (por exemplo, por espalhamento de luz) e viscosidade intrínseca das frações de forma independente.

Por meio da técnica de RMN, é possível detectar a presença das ramificações pela identificação e quantificação dos sinais de RMN relacionados com estruturas de ramificação. No caso do PP, utiliza-se a medida de ressonância do pico referente aos átomos de carbono metila, que correspondem a ramificações maiores que 4 ou 5 carbonos (SHROFF e MAVRIDIS, 2001). Como desvantagem, o RMN apresenta dificuldade para distinguir ramificações longas. Além disso, a quantidade de ramificações necessária para mudar a propriedade de resistência do fundido do PP é muito pequena (1 ramificação por 10^5 átomos de carbono) para ser detectada por meio de medições comuns de RMN

metalocênicos. Comparado com catalisadores convencionais Ziegler-Natta, esses catalisadores permitem obter polímeros mais homogêneos. Além disso, pode ser observada melhor incorporação do comonômero em reações de olefinas quando se utilizam catalisadores metallocênicos (ARNOLD *et al.*, 2002).

Copolímeros funcionais de propeno podem ser produzidos por intermédio da copolimerização do propeno com olefinas funcionais. Porém, poucos grupos funcionais puderam ser obtidos nos copolímeros até hoje, segundo ARNOLD *et al.* (2002). Dessa forma, um caminho promissor para a obtenção de polipropilenos funcionais pode ocorrer por meio da copolimerização de propeno com dienos não conjugados (ARNOLD *et al.*, 2002).

A utilização de catalisadores metallocênicos na produção de polímeros à base de propeno e dieno permite melhor controle da estrutura molecular do polímero. O estudo da produção desses copolímeros utilizando catalisadores metallocênicos já apresenta alguns importantes desenvolvimentos na literatura (LEE *et al.*, 1997; NAGA *et al.*, 1999; PAAVOLA *et al.*, 2004; TYNYS *et al.*, 2007). Como sistemas metallocênicos têm sido bem estudados, LIMA *et al.* (2012) estudou as propriedades de copolímeros de propeno com 1-hexeno e 1,5-hexadieno utilizando catalisadores Ziegler-Natta, dado que esses catalisadores são ainda mais usados no ambiente industrial. Diferentes teores de comonômeros foram utilizados na produção dos copolímeros, usando processos de produção em lama e em massa com catalisadores Ziegler-Natta de alta atividade.

Os resultados dos estudos de LIMA *et al.* (2012) mostraram que a presença dos comonômeros reduz um pouco a atividade dos catalisadores e que ocorre uma perda das propriedades térmicas e mecânicas do produto final. Contudo, a incorporação do monômero provocou reduções de densidade dos polímeros, das temperaturas de transição térmica, do módulo de rigidez, da massa molar média e da cristalinidade, efeitos úteis para algumas aplicações na área de filmes e embalagens. Nos materiais em que foi utilizado como comonômero o 1,5-hexadieno, os efeitos de densidade foram mais intensos, enquanto nos materiais em que se utilizou o 1-hexeno como comonômero, os efeitos térmicos foram mais evidentes. A incorporação do 1,5-hexadieno também levou à formação de estrutu-

ras cíclicas na cadeia polimérica. LIMA *et al.* (2012) e LIMA (2015) mostraram que a incorporação dos dienos no copolímero à base de propeno pode eventualmente permitir a funcionalização do polipropileno.

2.4 Reologia

A área de Reologia pode ser definida como a parte da física que estuda os mecanismos de deformação plástica (escoamento) dos materiais. A partir desses estudos é possível compreender o comportamento dos materiais, quando sujeitos a diferentes tipos de força. A deformação é um fenômeno que está essencialmente associado à modificação da forma de elementos de volume sujeitos à ação de forças externas. Quando se estuda a reologia de polímeros, deve-se ter em mente que as respostas dos materiais à deformação encontram-se muitas vezes nos limites entre os estado líquido e o sólido, por conta da estrutura majoritariamente amorfa desses materiais (LENK, 1978).

O comportamento Newtoniano² usualmente é restrito a líquidos de baixa massa molecular. Polímeros fundidos obedecem a Lei de Newton apenas para valores de taxa de cisalhamento próximas de zero e em soluções poliméricas em que a concentração de polímero também é próxima de zero (LENK, 1978). Contudo, o comportamento do material polimérico fundido (e, portanto, em condições bastante distintas da condição idealizada) é de grande importância durante a produção do polímero e no seu processamento (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009). Da mesma forma que o comportamento dos polímeros sólidos pode ser descrito em termos de módulos (razões entre tensão aplicada e deformação), o comportamento de polímeros fundidos durante o escoamento pode ser caracterizado pela viscosidade (razões entre tensão aplicada e taxas de deformação) (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

Em líquidos comuns, a viscosidade do material é constante e depende apenas da temperatura e pressão, não dependendo da taxa de deformação nem do tempo. Para polímeros líquidos, a situação é mais complexa, já que a viscosidade depende das condições de

²Diz-se que um fluido é Newtoniano quando a taxa de deformação é proporcional à tensão de cisalhamento aplicada.

deformação. Como polímeros fundidos são materiais viscoelásticos, o escoamento desses materiais apresenta efeitos elásticos, dependendo do tempo e das taxas de deformação aplicadas (KREVELEN e NIJENHUIS, 2009).

Em um material idealmente elástico (Hookeano), o efeito do tempo não tem qualquer importância; ou seja, quando uma força é aplicada ao material, o mesmo sofre uma deformação quase que instantaneamente. Assim que a força é removida, o material retorna às dimensões originais de forma rápida. Além disso, em materiais idealmente elásticos, a deformação é sempre proporcional à força aplicada, independentemente da taxa de deformação (RUDIN, 1998).

Polímeros apresentam estrutura molecular capaz de apresentar comportamento viscoso, como nos líquidos, e comportamento elástico, como nos sólidos. Por isso, o comportamento viscoso de plásticos e fibras é avaliado na forma de viscoelasticidade. A viscoelasticidade é o fenômeno em que o polímero apresenta, simultaneamente, características de um fluido e de um sólido elástico. Modelos foram desenvolvidos para representar fisicamente o comportamento viscoelástico e tratá-los matematicamente (CANEVALORO, 2010).

Em um modelo de viscoelasticidade linear, representa-se o comportamento elástico como em uma mola, dispositivo de comportamento elástico ideal, em que a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada. Neste caso, o coeficiente de proporcionalidade é o módulo de elasticidade E ou o Módulo de *Young* (Figura 2.11). O comportamento plástico pode ser representado como em um pistão em que o fluido apresenta comportamento Newtoniano, em que a tensão é diretamente proporcional à taxa de deformação. Neste caso, o coeficiente de proporcionalidade é a viscosidade η (Figura 2.12). As equações que representam as relações entre tensão e deformação dos comportamentos descritos são apresentadas a seguir (CANEVALORO, 2010):

$$\text{Comportamento elástico: } \sigma = E\varepsilon \quad (2.7)$$

$$\text{Comportamento plástico: } \sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.8)$$

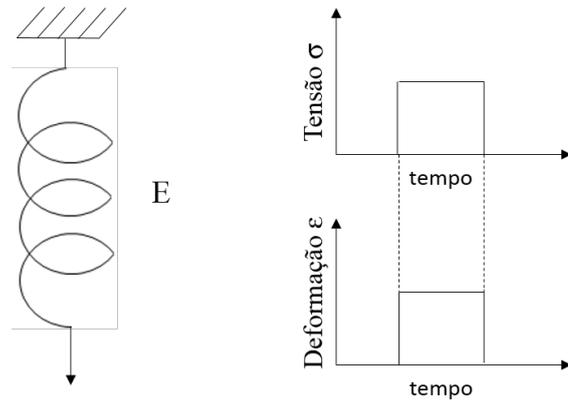


Figura 2.11: Deformação ϵ de uma mola, como resposta a uma tensão σ na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).

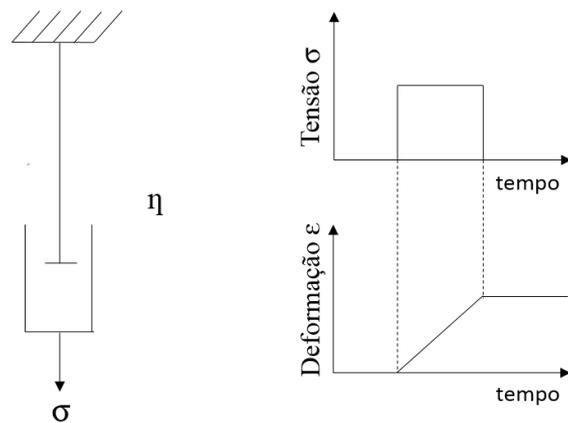


Figura 2.12: Deformação ϵ de um fluido em pistão, como resposta a uma tensão σ na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).

Relaciona-se o módulo E com a energia necessária para deformar os ângulos e distância das ligações entre os átomos da cadeia poliméricas, quanto mais rígida a cadeia, maior o módulo E . A viscosidade η relaciona-se com o atrito que ocorre entre as moléculas durante a deformação: quanto maior o atrito, maior é o valor de η . A taxa de deformação $\frac{d\epsilon}{dt}$ mostra a influência do tempo na resposta de um polímero sujeito a uma determinada deformação (Canevarolo, 2010).

No modelo de Maxwell, um fluido viscoelástico apresenta as duas componentes de deformação: plástica e elástica. Sugere-se que a presença dessas duas componentes pode ser representada por uma associação em série de uma mola e um pistão que contém um fluido. Ou seja, quando uma tensão constante é aplicada durante um intervalo de tempo

determinado, a resposta da deformação com o tempo é a soma do comportamento individual da componente plástica (mola) e da componente elástica (pistão com fluido). Enquanto se admite que a resposta da mola é instantânea, a resposta do pistão com fluido acontece na forma linear como função do tempo (Figura 2.13) (CANEVALORO, 2010).

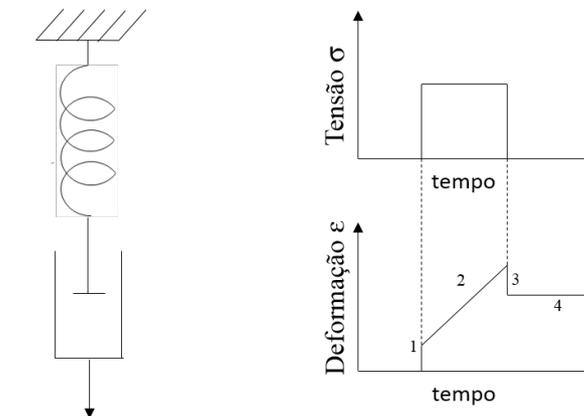


Figura 2.13: Modelo de Maxwell, com as componentes elástica e plástica em série, e resposta a uma tensão na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).

No modelo de Voigt, a associação entre a mola e o pistão com fluido é feita em paralelo. Quando se aplica uma tensão constante durante um determinado intervalo de tempo, a resposta da deformação com o tempo é uma curva, como mostrado na Figura 2.14. Na região 1, a deformação plástica é retardada pela componente viscosa da fração elástica; na região 2, a recuperação elástica é retardada pela mesma componente viscosa da região 1. Para que haja recuperação total da deformação, o tempo necessário é infinito (CANEVALORO, 2010).

O modelo de Maxwell-Voigt sugere a associação dos dois últimos modelos em série, pois esses modelos individualmente não são capazes de representar a maior parte dos casos reais do comportamento de fluidos viscoelásticos. Aplicando-se novamente a mesma tensão constante durante determinado intervalo de tempo, obtém-se a curva-resposta da Figura 2.15. Cada parte da curva-resposta é função da ação de um componente individual ou da ação conjunta dos dois componentes, de maneira que o modelo tem maior capacidade de representar o comportamento real do material, pois leva em conta a resposta instantânea da fase elástica e a deformação plástica residual (CANEVALORO, 2010).

Como discutido, polímeros sólidos e líquidos apresentam comportamento inter-

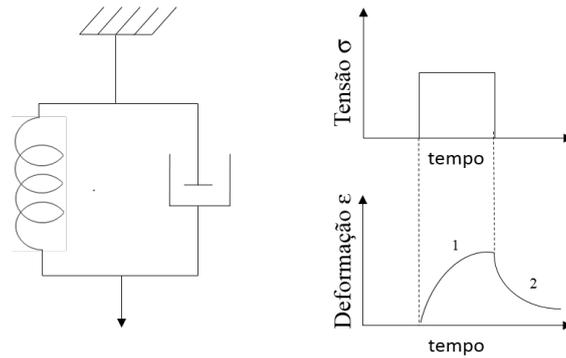


Figura 2.14: Modelo de Voigt, com as componentes elástica e plástica atuando em paralelo, e resposta a uma tensão na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).

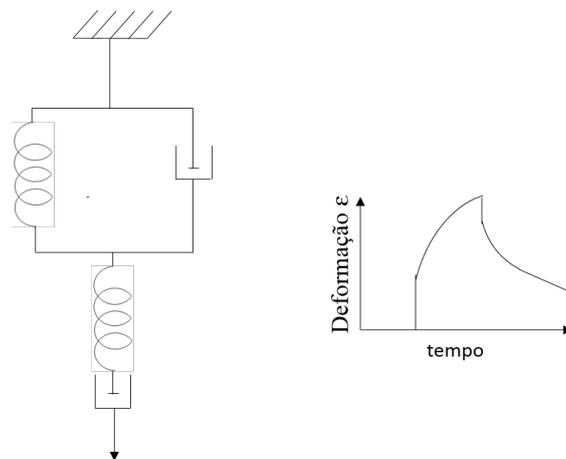


Figura 2.15: Curva de resposta do modelo de Maxwell-Voigt, quando sujeito a uma tensão na forma de onda quadrada. Adaptado de CANEVALORO (2010).

mediário entre sólidos elásticos (*Hookeanos*) e fluidos puramente viscosos (Newntonianos). Frequentemente, materiais poliméricos apresentam elementos dos dois tipos de resposta, dependendo da escala de tempo dos experimentos. Quando uma tensão é aplicada por um tempo relativamente longo, pode ocorrer escoamento e deformação permanente em polímeros sólidos; contudo, mesmo rápidos testes de cisalhamento podem induzir o comportamento elástico em certas macromoléculas líquidas. Observa-se também que os valores de módulo ou viscosidade apresentam dependência com o tempo e refletem a maneira em que o experimento de medição foi realizado. Esses fenômenos ilustram o comportamento viscoelástico dos materiais poliméricos (RUDIN, 1998).

No estudo da viscoelasticidade, são realizados usualmente três tipos de experimentos: ensaios de fluência, ensaios de relaxamento de tensão e técnicas dinâmicas. Du-

rante o ensaio de fluência, um corpo é normalmente submetido a uma tensão constante e suas dimensões são monitoradas com o tempo. Assim que o polímero é submetido à tensão, alguma deformação ocorre imediatamente, seguida da diminuição progressiva das mudanças dimensionais. O ensaio de relaxação de tensão é um procedimento alternativo, em que um corpo de prova é submetido a uma taxa de deformação constante, observando-se a queda da tensão com o tempo. Um terceiro tipo de ensaio envolve a variação periódica da tensão ou deformação, ao invés de aplicar tensão ou taxa de deformação constantes (RUDIN, 1998).

Uma melhor descrição das propriedades viscoelásticas do material pode ser obtida com experimentos conduzidos por tempos mais longos. As medidas de ensaios de fluência e relaxação de tensão são limitadas pela inércia e pela duração dos experimentos. Com o intuito de suprir as limitações destes métodos, é possível variar de maneira senoidal a tensão ou deformação em um experimento mecânico dinâmico (RUDIN, 1998). Durante este experimento mecânico dinâmico, pode-se avaliar algumas variáveis como: G' (módulo de armazenamento), capaz de medir a elasticidade do material, é a habilidade do material de armazenar energia; G'' (módulo de perda), é a habilidade do material em dissipar energia; η^* (viscosidade complexa), uma função de G' , G'' e a frequência (ω) utilizada no experimento; δ (ângulo de fase), é o ângulo de defasagem da resposta do material em relação a tensão (VASQUEZ, 2007).

WOOD-ADAMS e DEALY (2000) estudaram o efeito da estrutura molecular no comportamento da viscosidade linear do polietileno. Neste estudo, foi possível avaliar o efeito da massa molar de polietilenos lineares, todos com índice de polidispersão próximos de 2. Na Figura 2.16, a diferença entre as curvas de viscosidade complexa foram atribuídas primariamente às variações dos valores de massa molar. O aumento da massa molar causa aumento no valor de viscosidade de cisalhamento zero e diminui os valores das frequências em que se inicia o comportamento pseudoplástico.

As Figuras 2.17 e 2.18 mostram o efeito da presença de ramificações na cadeia dos polímeros. Os polímeros HDB1, HDB2, HDB3 e HDB4 são polietilenos ramificados, enquanto o polímero HDL1 representa um polietileno linear. Os polietilenos ramificados

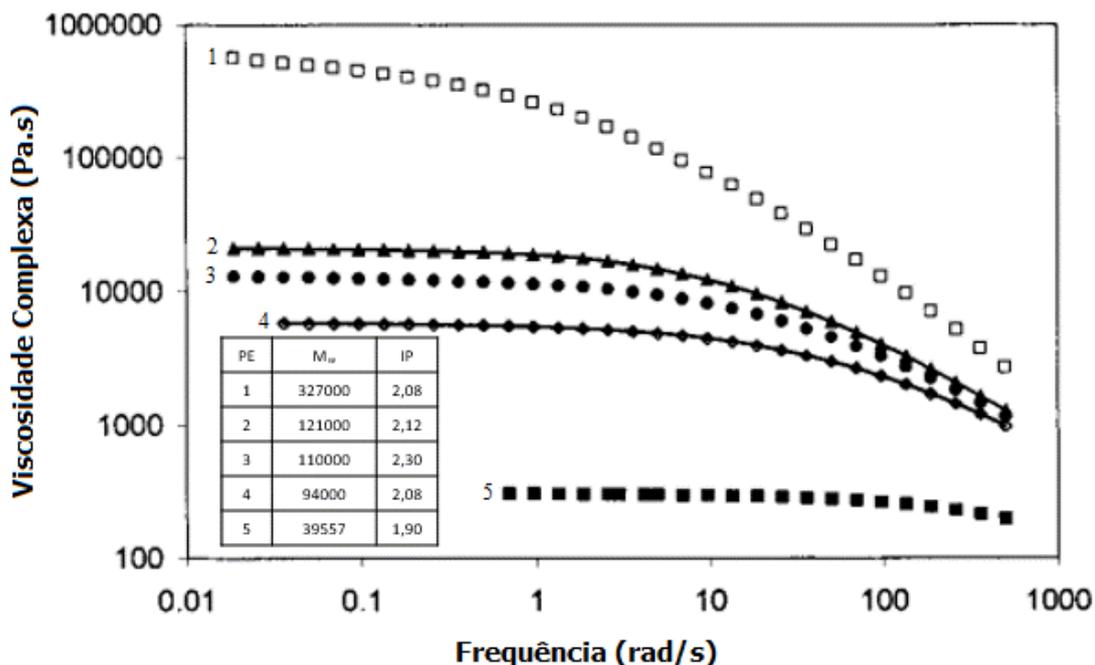


Figura 2.16: Efeito da massa molar sobre a viscosidade complexa de polietilenos lineares (150 °C). Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).

foram organizados em ordem crescente de número de ramificações e valores próximos de massa molar. Observa-se na Figura 2.17 que o aumento das ramificações aumenta os valores de viscosidade à cisalhamento zero e também a região de pseudoplasticidade. Além disso, a zona de transição entre a viscosidade à cisalhamento zero e a zona de Lei de Potência é ampliada.

Na Figura 2.18, analisa-se o módulo de armazenamento como função da frequência de oscilações dos polietilenos de alta densidade. A presença das ramificações adiciona uma região de módulo de relaxação a baixos valores de frequência, que não está presente no polietileno linear. Além disso, o aumento das ramificações aumenta os valores de módulo de armazenamento (WOOD-ADAMS e DEALY, 2000). Segundo KASEHAGEN *et al.* (1996), o módulo de armazenamento pode ser um indicador bastante sensível para a presença de ramificações para uma série de polibutadienos ramificados de forma aleatória. A ramificação destes materiais parece resultar em um novo regime, bem definido, de relaxação. O mesmo comportamento observado na Figura 2.18 foi também observado por HINGMANNAND e MARCZINKE (1994) em polipropilenos ramificações longas.

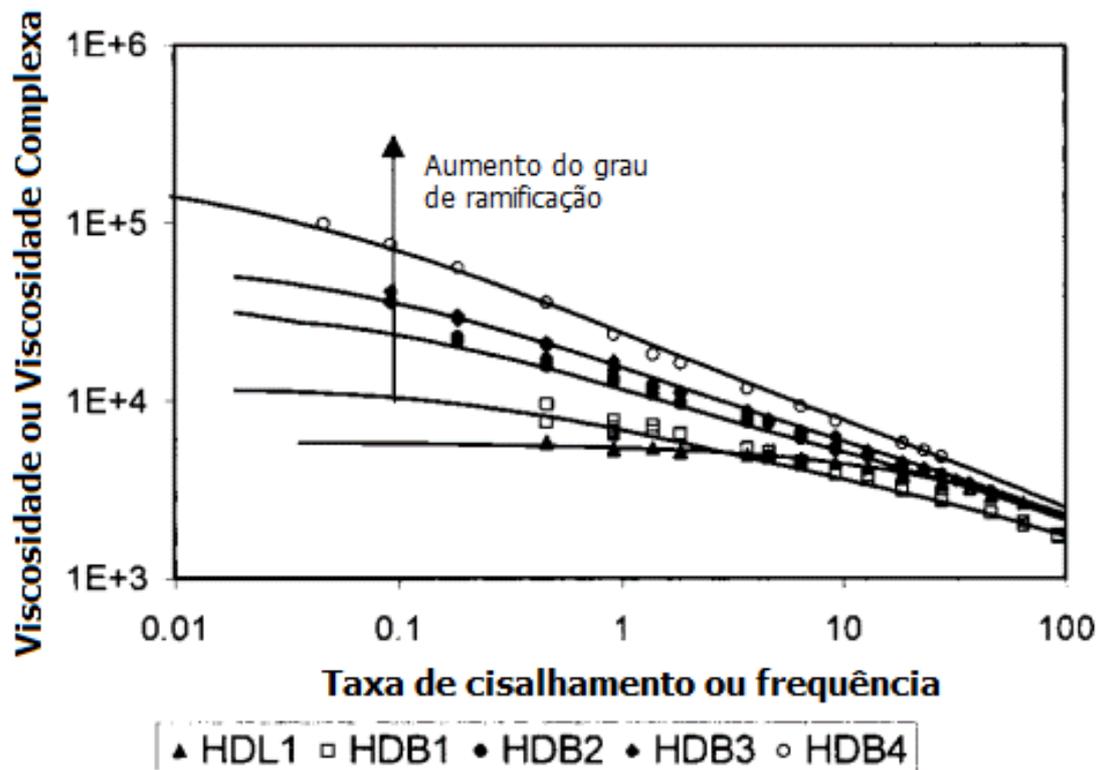


Figura 2.17: Viscosidade complexa de polietilenos de alta densidade em função do número de ramificações. As linhas sólidas representam os dados de viscosidade complexa. Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).

Segundo WOOD-ADAMS e DEALY (2000), um indicador ainda mais sensível da presença de ramificações é o ângulo de fase (Figura 2.19). O material linear (HDL1) apresenta curva de ângulo de fase característica de um polímero linear e com distribuição de massas molares estreita. As curvas dos materiais ramificados são diferentes. Pode-se observar um platô intermediário nos valores de ângulos de fase, com magnitude e amplitude que dependem do grau de ramificação dos materiais.

LEE *et al.* (2000) fizeram um estudo sobre o efeito da estrutura da cadeia do polipropileno sobre o comportamento de escoamento no estado fundido. O polipropileno linear foi denominado PPL e o polipropileno ramificado foi denominado PPB. Uma das medidas obtidas durante experimentos oscilatórios utilizadas neste estudo foi a medida de $\tan(\delta)$. Esta medida tem sido usada para caracterizar a elasticidade do polímero.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad (2.9)$$

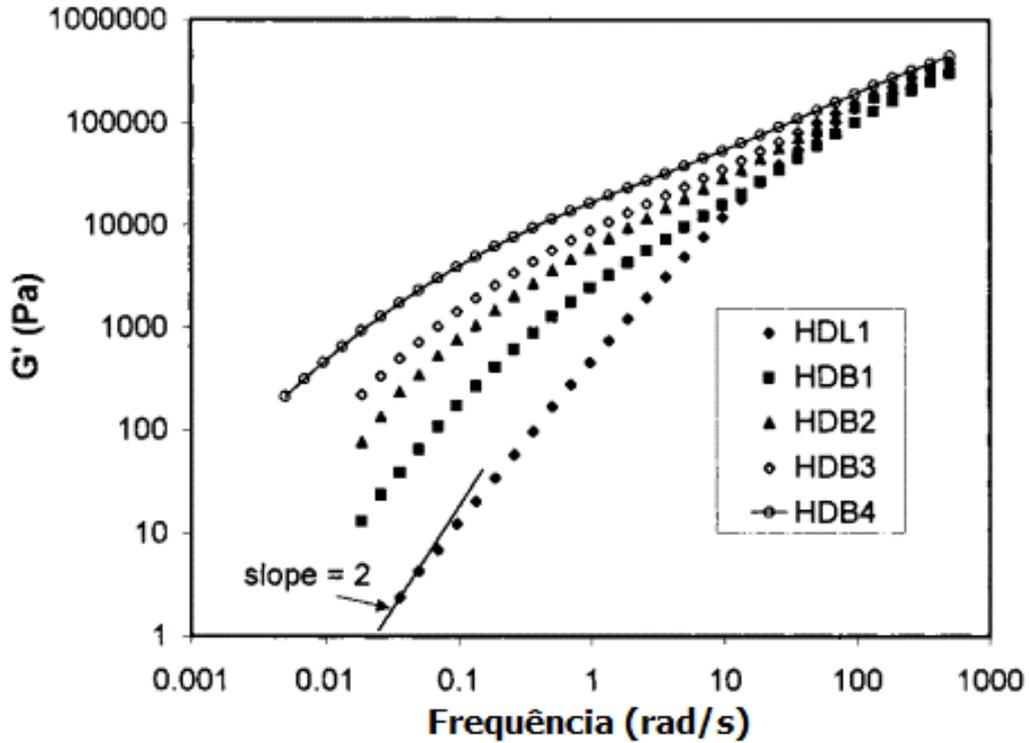


Figura 2.18: Efeito das ramificações nos valores de módulo de armazenamento (150 °C). Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).

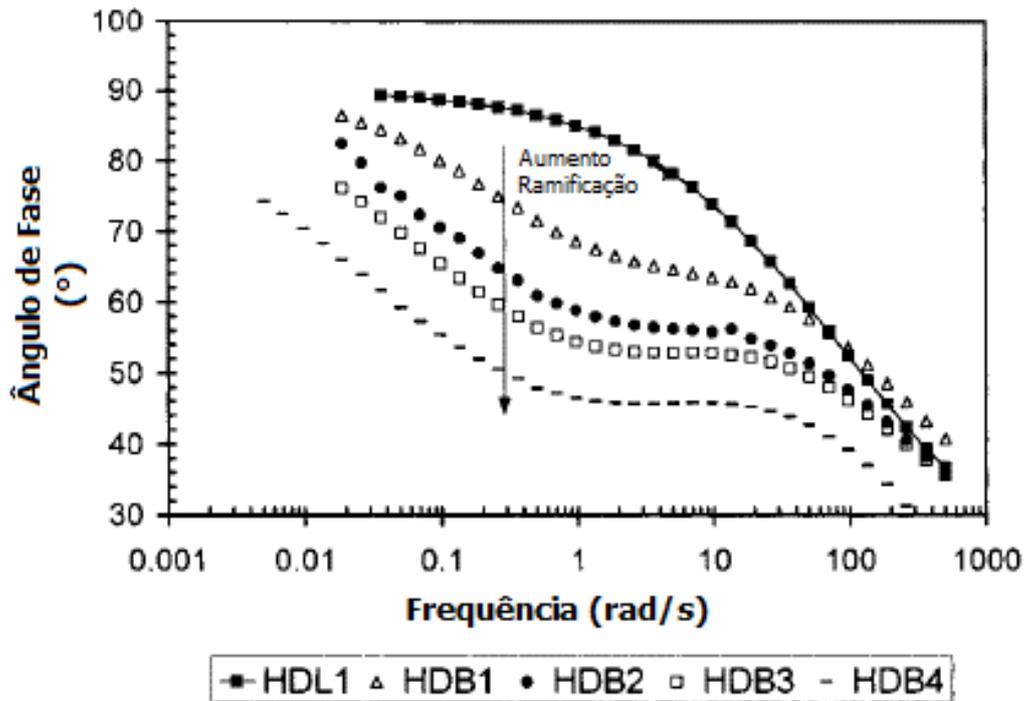


Figura 2.19: Efeito das ramificações nos valores de ângulo de fase de polietilenos de alta densidade (150 °C). Adaptado de WOOD-ADAMS e DEALY (2000).

O valor de $\tan(\delta)$ é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento. Portanto, baixos valores de $\tan(\delta)$ significam que a elasticidade (módulo de armazenamento) está contribuindo mais que a parte viscosa (módulo de perda). A Figura 2.20 apresenta os valores de $\tan(\delta)$ como função da frequência de oscilações para amostras dos materiais PPL e PPB. Observa-se em regimes de baixa frequência (menor que 10 rad/s) que os valores de $\tan(\delta)$ para PPB são menores que os valores para o PPL. Entretanto, em regiões de altas frequências, o PPB apresenta maiores valores de $\tan(\delta)$ que o PPL. Esse resultado reforça que ensaios dinâmicos podem dar informações úteis sobre a natureza ramificada de materiais poliméricos.

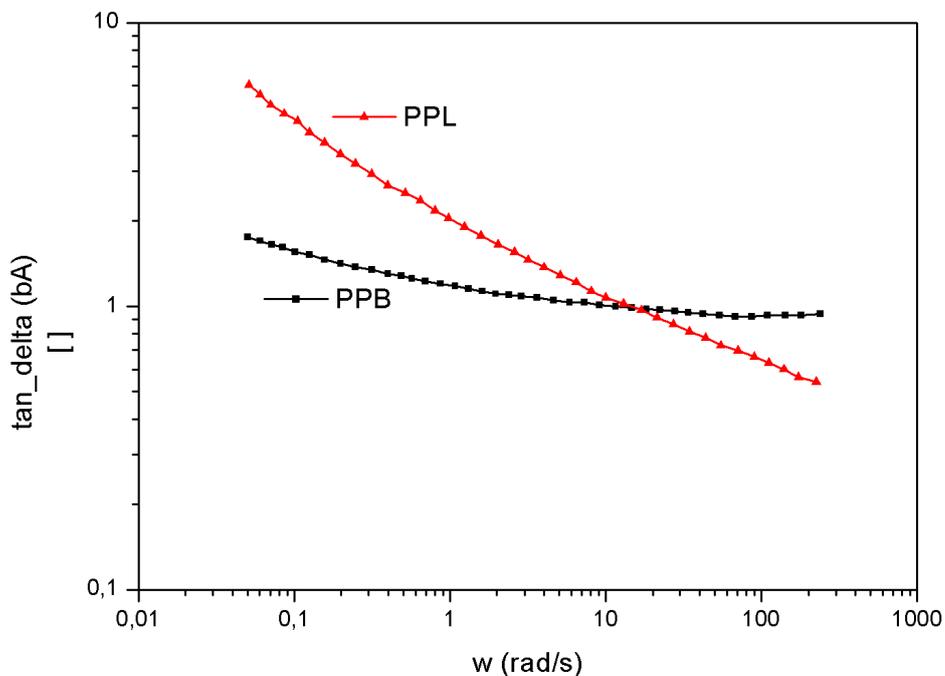


Figura 2.20: $\tan(\delta)$ como função da frequência para polipropilenos PPB (MI=1,8 dg/min) e PPL (MI=1,5 dg/min). Adaptado de LEE *et al.* (2000).

2.5 Comentários Finais

Com base no que foi apresentado, pode-se afirmar que a modificação do polipropileno por meio da graftização é interessante para a incorporação de ramos no polímero,

melhorando propriedades como a resistência do fundido e ampliando a aplicação deste material.

Durante a graftização é importante conhecer e estudar as variáveis do processo, como a natureza da cadeia polimérica, o monômero usado, o solvente, o iniciador e a temperatura, com a finalidade de obter maior eficiência de incorporação de ramos na cadeia principal do polímero.

O estudo da reologia dos materiais graftizados auxiliam na confirmação da modificação dos polímeros pois é possível observar diferenças em propriedades como a viscosidade complexa do material, quando há um aumento das massas molares e incorporação de ramificações.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

3.1 Reagentes e Materiais Utilizados

3.1.1 Reagentes

- Acetona P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usada para limpeza das vidrarias;
- Álcool etílico P.A., fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usado para a recuperação dos polímeros obtidos;
- Tolueno, fornecido pela Vetec Química Fina com 99,5% de pureza, usado como solvente da reação e nos testes de extraíveis em tolueno;
- Luperox® TBH70X (tert-Butyl hydroperoxide solution), 70% em água, usado como iniciador da reação;
- Polipropileno Comercial (HP 550 Braskem), com índice fluidez igual a 16 g/10 min, usado como comonômero da reação de graftização;
- Copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%, doado pela Braskem e sintetizado em planta piloto durante trabalho do grupo (LIMA, 2015), massa molar= 294.157 g/mol, IP= 1,44, usado como comonômero na reação de graftização;

- Estireno, fornecido pela Sigma-Aldrich com 99,5% de pureza, usado como monômero nas reações de graftização;
- Nitrogênio A.P., fornecido pela Linde Gas Ltda. (Rio de Janeiro, Brasil) com 99,999% de pureza, usado para inertizar o reator antes do início da reação.

3.1.2 Materiais

- Condensador de bolas, utilizado no teste de extraíveis em tolueno;
- Balão de fundo redondo de 200 ml, utilizado no teste de extraíveis em tolueno;
- Funil de Büchner, utilizado no teste de extraíveis em tolueno;
- Papel de filtro (Qualy, gramatura 80, maioria dos poros com diâmetro de 14 μm), utilizado na etapa de filtração;
- Balão Erlenmeyer de 500 ml, utilizado na filtração;
- Dedo frio, utilizado como *trap* na filtração;
- Recipiente térmico, utilizado para manter refrigerado com gelo o dedo frio.

3.2 Unidade Experimental

As reações de graftização via radicais livres foram realizadas na unidade representada na Figura 3.1, constituída pelas partes descritas abaixo:

1. Sistema de armazenamento de nitrogênio gasoso, utilizado para inertizar o reator;
2. Módulo controlador PARR 4848 (Parr Instruments, Illinois, USA), utilizado para monitorar a temperatura e monitorar a pressão e a agitação do reator;
3. Banho de resfriamento HAAKE AC 200 (ThermoFisher Scientific, Newington, USA) com bomba de recirculação e controlador de temperatura, utilizado para o suprimento de água fria do reator;

4. Reator PARR 4563, confeccionado em aço 316 com capacidade de 600 ml (Parr Instruments, Illinois, USA), equipado com serpentina interna para refrigeração e controle da temperatura;
5. Válvula solenóide ASCO 8262 (ASCO, New Jersey, USA), utilizada na malha de controle de temperatura, permitindo a passagem de água de refrigeração pela serpentina interna do reator;
6. Transdutor ASHCROFT K2 (Dresser Instruments, Connecticut, USA), usado para medir a pressão no interior do reator.

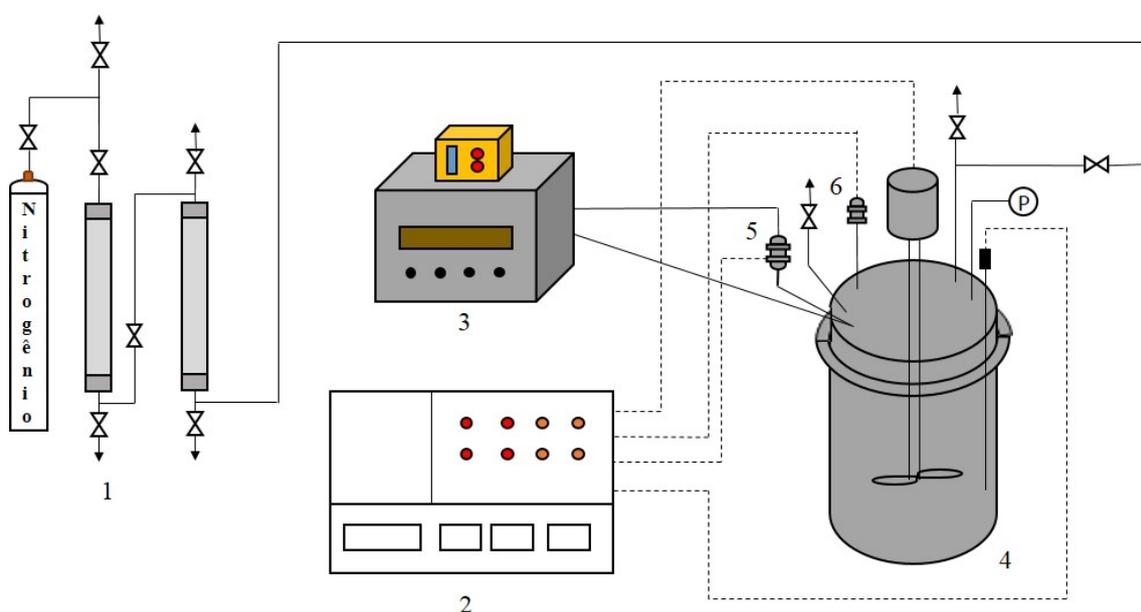


Figura 3.1: Esquema da unidade experimental. Adaptado de LIMA (2015).

3.3 Reação de Graftização

Para a produção do material ramificado, foram realizadas reações de graftização via radicais livres em solução. O iniciador utilizado foi o hidroperóxido de tert-butila (HTB), que possui tempo de meia vida de 10 horas a 165 °C e o solvente utilizado foi o tolueno. Durante a reação, o reator foi aquecido com auxílio de uma manta de aquecimento (taxa de aquecimento de 5 °C/min) externa acoplada ao reator até atingir a temperatura de reação.

Após atingir a temperatura desejada, o que durava aproximadamente 30 minutos, a reação foi mantida a temperatura constante por 15 minutos, tempo este designado como tempo de reação. Assim, o tempo de reação era contado a partir do momento em que se atingia a temperatura desejada. Durante a reação de graftização, o sistema operacional foi mantido sob agitação de 700 RPM com auxílio de um agitador equipado com um impelidor do tipo turbina.

Os reagentes foram adicionados, em temperatura ambiente, ao reator. Convencionou-se a seguinte ordem para a adição dos reagentes, primeiro o solvente, o polímero a ser modificado, o monômero e, por fim, o iniciador. Antes da adição de reagentes, o reator era limpo com solventes, na maioria das vezes, tolueno e acetona. Com o reator limpo, adicionavam-se os reagentes e o reator era fechado. Antes do início de cada reação, fazia-se a inertização do reator com nitrogênio gasoso. Na etapa de inertização, alimentava-se o reator com nitrogênio gasoso e era realizada a purga. Esse procedimento era repetido 3 vezes.

Ao término do tempo de reação, a pressão final do reator foi anotada, o aquecimento foi desligado e a manta de aquecimento desacoplada do reator. A agitação foi desligada e aguardou-se o resfriamento do sistema. Próximo à temperatura ambiente, o reator foi depressurizado e em seguida aberto. O produto da reação foi vertido em um becher e levado à estufa de recirculação a 50 °C, para que todo o solvente e monômero residual fossem evaporados.

Realizou-se um estudo preliminar antes do início das reações do planejamento experimental, como apresentado da Tabela 3.1. Este estudo foi realizado para entender o comportamento dos polímeros nas condições reacionais e estabelecer condições de comparação com os ensaios de graftização. Foram realizados 5 testes, o teste 1 em que conduziu-se a polimerização térmica do poliestireno, o teste 2 em que foi conduzida a polimerização térmica do poliestireno na presença do polipropileno. Durante o teste 3 realizou-se o tratamento térmico do polipropileno, no teste 4 realizou-se o tratamento térmico do PP mais iniciador e no teste 5 foi realizado o tratamento térmico PP dieno mais iniciador.

Tabela 3.1: Estudo preliminar das reações de graftização.

Teste	Tolueno (g)	Estireno (g)	PP comercial (g)	PP dieno (g)	HTB (g)	Temperatura (°C)	t (min)
Teste 1	160	40	0	0	0	165	15
Teste 2	160	40	4	0	0	165	15
Teste 3	160	0	4	0	0	165	15
Teste 4	160	0	4	0	1,6	165	15
Teste 5	120	0	0	3	1,2	165	15

Os experimentos foram realizados de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3. Inicialmente os experimentos foram realizados utilizando o PP comercial, variando a quantidade de PP e estireno, a 165 °C e a 175 °C. Em seguida, experimentos similares foram repetidos utilizando o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%, também referenciado como PP dieno. Como havia pouca quantidade de PP dieno, utilizaram-se cargas com 25% a menos de todos os reagentes.

Tabela 3.2: Planejamento experimental das reações de graftização do PP comercial

Reação	Tolueno (g)	Estireno (g)	PP comercial (g)	PP dieno (g)	HTB (g)	Temperatura (°C)	t (min)
R1	160	40	4	—	1,6	165	15
R2	160	36	8	—	1,6	165	15
R3	160	32	12	—	1,6	165	15
R4	160	28	16	—	1,6	165	15
R5	160	40	4	—	1,6	175	15
R6	160	36	8	—	1,6	175	15
R7	160	32	12	—	1,6	175	15
R8	160	28	16	—	1,6	175	15

Tabela 3.3: Planejamento experimental das reações de graftização do PP dieno.

Reação	Tolueno (g)	Estireno (g)	PP comercial (g)	PP dieno (g)	HTB (g)	Temperatura (°C)	t (min)
R9	120	30	—	3	1,2	165	15
R10	120	27	—	6	1,2	165	15
R11	120	24	—	9	1,2	165	15
R12	120	21	—	12	1,2	165	15
R13	120	30	—	3	1,2	175	15
R14	120	27	—	6	1,2	175	15
R15	120	24	—	9	1,2	175	15
R16	120	21	—	12	1,2	175	15

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para o efeito de temperatura sobre as taxas de degradação dos polímeros. Esta análise consiste na análise de variação de massa do material como função do aumento da temperatura (ou tempo) quando submetido a um tratamento térmico especificado (por exemplo, aquecimento a taxa constante).

Para a realização das análises foram utilizados 10 mg das amostras em um analisador térmico (Perkin Elmer, modelo STA-6000) na faixa de 50 a 700°C, sob taxa de aquecimento constante de 10°C/min. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, utilizando-se fluxo nitrogênio constante na vazão de 20 mL/min.

3.4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de ressonância magnética nuclear baseia-se na observação das frequências de ressonância, quando uma variação é imposta a um campo magnético externo, na faixa de frequências natural de vibração dos núcleos atômicos presentes em uma amostra. A partir do espectro de RMN, pode-se avaliar a estrutura, conformação da molécula e interações intermoleculares, devido à sensibilidade do espectro a esses fatores; uma

vez que as frequências naturais de vibração dos núcleos atômicos dependem da estrutura eletrônica da vizinhança (BOVEY e MIRAU, 1996; TONELLI, 1989).

A análise de RMN foi realizada em um equipamento da marca Varian Mercury (modelo VX300) e foi conduzida com frequência de 300 MHz para RMN-¹H e 75 MHz para o RMN-¹³C com intervalo de tempo de 1 s, pulso de 90° e sonda de 5 mm. Os polímeros foram solubilizados em 1,1,2,2-tetracloroetano (TCE) e as análises foram conduzidas na temperatura de 90 °C.

3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho próximo é umas das técnicas de caracterização mais utilizadas para polímeros. Esta técnica baseia-se na observação da frequência (análise qualitativa – identifica o tipo de ligação química) e intensidade (análise quantitativa – mede a concentração da ligação química) de radiação infravermelha que é absorvida quando um feixe de radiação passa através da amostra (CANEVALORO, 2010).

As análises de infravermelho foram realizadas na região do infravermelho médio (4000-400 cm⁻¹) em modo de reflexão total e com resolução de 4 cm⁻¹. O equipamento utilizado foi um espectrômetro, dotado de um detector MCT/B SmartOrbit, modelo Nicolet 6700, fabricado por ThermoScientific, que permitia a análise do material em fase sólida. O objetivo desta análise era avaliar a composição molecular do material modificado após a reação de graftização.

3.4.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de cromatografia de permeação em gel é utilizada para determinar as distribuições de massas molares e as massas molares médias dos polímeros. O polímero é solubilizado inicialmente em um solvente adequado e depois injetado em uma coluna de gel poroso. Por conta da porosidade da coluna, promove-se a separação das moléculas de diferentes tamanhos de cadeia. Moléculas com volumes hidrodinâmicos maiores não penetram nos poros da coluna, sendo eluídas primeiro. Moléculas menores penetram nos

poros da coluna e requerem um volume maior de solvente para percorrer a coluna, sendo eluídas por último.

As análises de cromatografia de permeação em gel foram realizadas em um cromatógrafo de permeação em gel da marca Viscotek (modelo GPC Max VE 2000), equipado com um detector refratométrico da marca Viscotek (modelo VE 3580) e um conjunto de colunas lineares da marca Shodex (modelos KF-804L e KF-805L), com tamanhos máximos de poros de $1,5 \times 10^3$ e 5×10^3 Å. A calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno de massas molares na faixa de 5×10^3 a 1×10^6 Da. Para a realização das análises foram utilizados 3 mg da amostra em 3 mL de solvente tetrahidrofurano (THF). Utilizou-se como fase móvel o solvente THF, com vazão constante de 1 mL/min e na temperatura de 40 °C.

3.4.5 Extraíveis em Tolueno

A análise de extraíveis em tolueno (ET) foi realizada para separar o homopolímero de poliestireno produzido durante a reação do polipropileno e do polipropileno graftizado (modificado). O tolueno foi utilizado como solvente na extração porque o poliestireno é totalmente solúvel neste solvente.

Para a realização da análise eram pesados 1 g da amostra da reação e 50 ml de tolueno. Em seguida, os materiais pesados eram adicionados a um balão de 200 mL, em que era conectado um condensador de bolas. O conjunto balão e condensador foi aquecido até o aparecimento da primeira bolha e mantido nesta temperatura, sob refluxo, por 1 h. O aquecimento foi feito com o auxílio de uma placa de aquecimento equipada com termopar e um banho de etilenoglicol. Ao fim do aquecimento, aguardavam-se aproximadamente 20 minutos e era feita a filtração a vácuo do material presente no balão. A Figura 3.2 representa o esquema da análise de ET. O material que permanecia no papel de filtro era a fração insolúvel, chamada de 1-ET. O material que passava para o erlenmeyer era a fração solúvel, chamado ET.

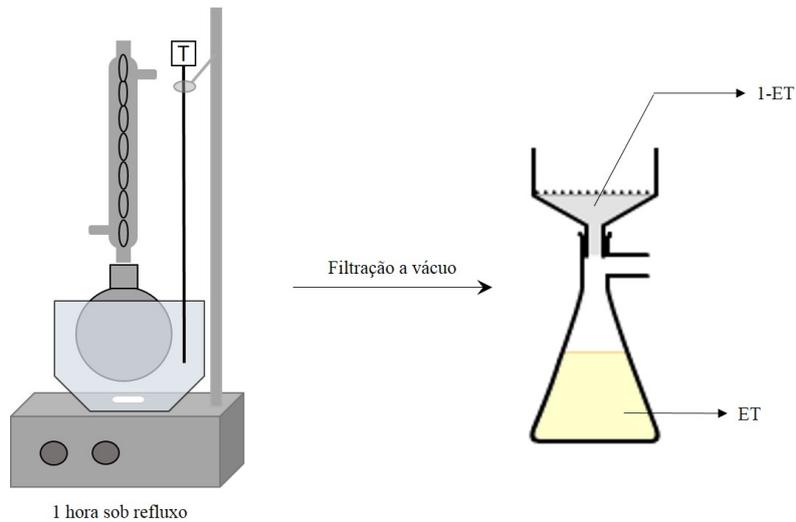


Figura 3.2: Esquema da unidade experimental utilizada para análise de extraíveis em tolueno.

3.4.6 Análise Reológica

As análises reológicas foram realizadas com auxílio do reômetro AR-G2 (TA Instruments Ltda). A análise foi feita para verificar mudanças das propriedades reológicas dos polímeros modificados devido à graftização. Para a realização das análises, as amostras foram prensadas em forma de disco com auxílio de um molde de papel alumínio, com diâmetro aproximadamente igual a 20 mm e espessura de 1 mm. Para prensagem, utilizou-se prensa hidráulica da marca M.S. Misturas (Modelo MAM 710/AR), sem controle de resfriamento, a 175 °C por aproximadamente 10 min. Em seguida, as amostras sólidas prensadas foram levadas ao reômetro e as análises foram realizadas a 200° C, utilizando placas paralelas de diâmetro igual a 20 mm, com 1 % de deformação e varredura de frequência de 1 a 100 Hz.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Estudo Preliminar

Realizou-se um estudo preliminar dos materiais poliméricos utilizados como referência: o PP comercial e o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2 %, utilizados como comonômeros nas reações de graftização. A reação de polimerização de estireno também foi estudada utilizando como referência as mesmas condições da reação de graftização.

Primeiramente, os materiais poliméricos e o estireno foram submetidos a tratamento térmico nas condições próximas das condições de reação da graftização, como apresentados na Tabela 3.1. O objetivo principal foi o de estabelecer condições de comparações para os ensaios de graftização.

Para o cálculo de conversão da reação, utilizou-se como referência a quantidade de estireno adicionado inicialmente e a quantidade de produto final da reação, descontando a massa de polímero adicionada inicialmente. Sendo assim, a conversão da reação admite a reação de polimerização de estireno durante a reação de graftização, como apresentado a seguir:

$$\text{Conversão} = \frac{m_{\text{produto final}} - m_{\text{polímero adicionado}}}{m_{\text{monômero}}} \times 100 \quad (4.1)$$

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de conversão da reação dos Testes 1 e 2 realizados, enquanto a Tabela 4.2 mostra os valores de massas molares médias dos materiais

obtidos.

Tabela 4.1: Conversão dos experimentos testes realizados durante o estudo preliminar.

Teste	Conversão (%)
Teste 1	5,8
Teste 2	4,0

Tabela 4.2: Massas ponderais médias e Índice de Polidispersão para os testes 1 e 2.

Teste	Mn	Mw	IP
Teste 1	32.137	75.317	2,3
Teste 2	26.154	54.377	2,1

O Teste 1 e o Teste 2 apresentaram baixos valores de rendimento de estireno, o que era esperado por conta da ausência do iniciador, ocorrendo apenas a polimerização térmica do estireno. Os dois testes resultam em valores próximos, sugerindo que a presença do polímero não afetou a reação de polimerização térmica do estireno nestes casos. Nos Testes 3, 4 e 5, o monômero estireno não foi adicionado, variando-se apenas a quantidade de iniciador. Os valores de recuperação de polímero no final do experimento foram iguais a 99,45%, 98,47% e 99,73%, respectivamente.

Pode-se observar nos experimentos teste a mudança da estrutura e propriedades do material, quando se adiciona iniciador. Durante a reação de graftização, umas das reações paralelas é a de degradação do polímero (MOAD, 1999), causada pelo iniciador ou aumento de temperatura. Deseja-se avaliar o efeito da degradação analisando os Testes 3 e 4. Na Figura 4.1 pode-se notar que não houve mudanças significativas na estrutura do material, na presença ou ausência de iniciador, quando se avaliam os espectros de infravermelho.

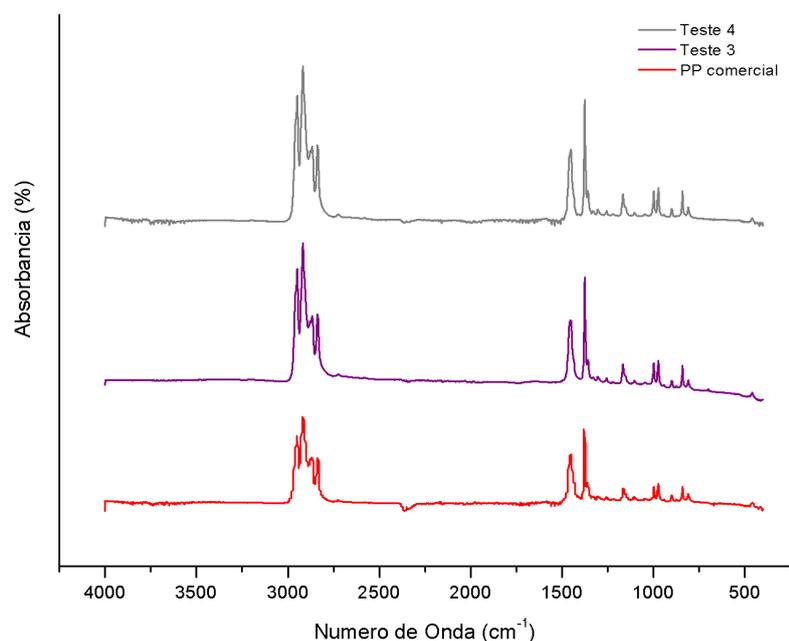


Figura 4.1: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do polipropileno comercial, e dos materiais resultantes dos Teste 3 e Teste 4.

Com o auxílio dos Teste 3, 4 e 5, foram avaliadas as mudanças das propriedades reológicas dos materiais, quando adicionado o iniciador e também com o aumento da temperatura. Na Figura 4.3, observa-se que o polipropileno comercial foi parcialmente degradado com o aumento da temperatura, pois a curva do polímero proveniente do Teste 3 apresenta valores menores de viscosidade complexa. A degradação foi ainda maior no Teste 4, quando se adicionou iniciador ao meio nas mesmas condições do Teste 3. a degradação térmica do PP já poderia ser esperada, como reportado na literatura (MOAD, 1999). O tratamento térmico de PP na presença de iniciador é amplamente usado para modificar *grades* de PP de forma a obter materiais com propriedades diferenciadas.

A degradação do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%, Teste 5, pode ser observada na Figura 4.4. A baixos valores de frequência observa-se a diminuição dos valores de viscosidade complexa na presença do iniciador. Um outro ponto a ser analisado no Teste 5 é que, quando são comparados os diagramas do copolímero original e do copolímero tratado termicamente, as curvas apresentam inclinações diferentes, sendo que a curva do Teste 5 se aproxima bastante da inclinação da curva do PP comercial. O com-

portamento, portanto, é distinto do observado para o PP comercial. O resultado sugere ainda a modificação da estrutura do copolímero tratado termicamente.

Como a porcentagem do comonômero é pequena, apenas 2%, e como a curva do Teste 5 e do PP comercial apresentaram inclinações próximas, admite-se que ocorra degradação e modificação da estrutura a partir do hexadieno presente na estrutura do copolímero. Observa-se também que reogramas de materiais que apresentam ramificações se assemelham às curvas do PP dieno, com altos valores de viscosidade de cisalhamento zero, que caem para valores mais altos de frequência, chegando de maneira mais rápida na região de pseudoplasticidade. A Figura 4.2 representa a estrutura molecular esquemática do copolímero proposta por LIMA (2010).

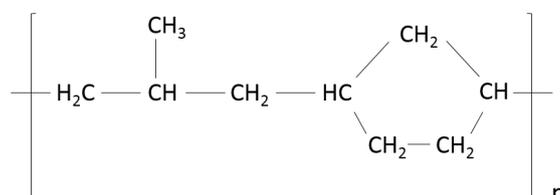


Figura 4.2: Forma esquemática da estrutura do copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2%.

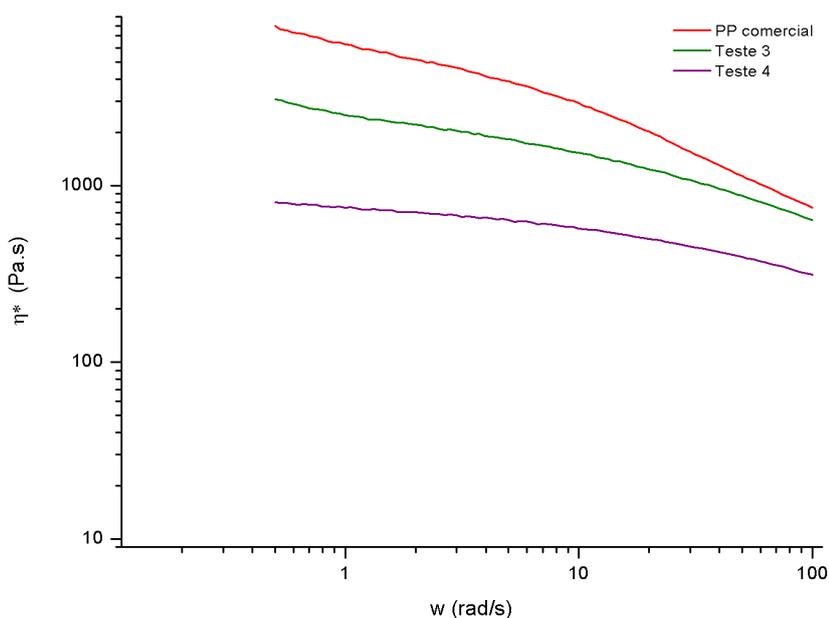


Figura 4.3: Viscosidade complexa a 200°C d amostras resultantes dos Testes 3 e 4 comparados com a do polímero original.

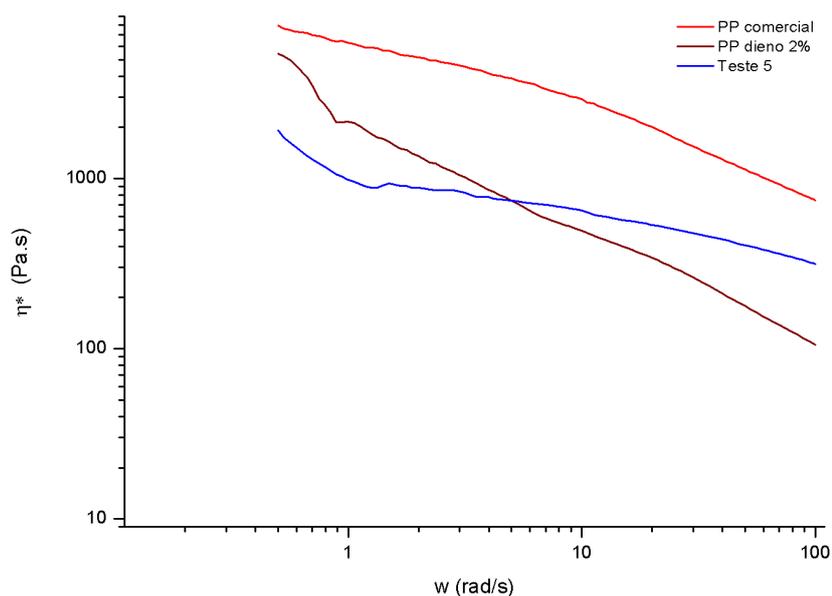


Figura 4.4: Viscosidade complexa a 200°C de amostras resultantes do Teste 5, comparada com a do copolímero original.

Durante a etapa de estudos preliminares foram realizadas réplicas de uma das reações, para determinação do erro experimental presente na reação de graftização via radicais livres. Fez-se a réplica da reação 1 (R1) da Tabela 3.2 e as conversões das 3 reações encontram-se na Tabela 4.3. Os resultados da réplica mostram que o erro experimental de conversão é pequeno, conferindo boa confiança aos resultados obtidos. A diferença entre os resultados foi sempre menor que 0,5 %. Os resultados preliminares mostram ainda que, na presença do iniciador, as conversões de estireno podem ser muito elevadas.

Tabela 4.3: Valores de conversão da reação de graftização da réplica e da réplica da reação R1.

Reação	Conversão (%)
R1	50,48
Réplica R1	50,51
Tréplica R1	50,74
s^2	0,020
s	0,142

Como parte dos experimentos preliminares, realizaram-se reações de polimerização do estireno com a finalidade de testar a eficiência do iniciador. Nestas reações utilizaram-se 160 g de tolueno, 40 g de estireno e 1,6 g de iniciador. Este experimento foi realizado antes das reações R1 até R8 e repetido antes das reações R9 até R16. A Tabela 4.4 apresenta as condições de reação e os valores de conversão da reação. Analisando os dados presentes na Tabela 4.4 pode-se inferir que o iniciador manteve sua eficiência durante as séries de reações e não perdeu atividade. Os resultados de massa molar das reações R1_{estireno} e R9_{estireno}, obtidos por GPC, são apresentados na Tabela 4.5. Observa-se mais uma vez a boa reprodutibilidade experimental.

Tabela 4.4: Condições de reação e valores de conversão dos experimentos de polimerização do estireno para avaliar a eficiência do iniciador a 165 °C.

Reação	Tolueno (g)	Estireno (g)	HTB (g)	Temperatura (°C)	t (min)	Conversão (%)
R1 _{estireno}	160	40	1,6	165	15	53,5
R9 _{estireno}	120	30	1,2	165	15	56,2

Tabela 4.5: Massas ponderais médias e índice de polidispersão para as reações de polimerização do estireno.

Reação	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IP
R1 _{estireno}	8.451	13.866	1,6
R9 _{estireno}	7.806	13.120	1,7

4.1.1 Conclusões Parciais

O estudo preliminar foi realizado para estabelecer parâmetros de comparação para o comportamento dos polímeros utilizados nas condições de reação (Testes 2 a 5) e também para avaliar a importância relativa da polimerização térmica do poliestireno (Teste 1). Observou-se degradação dos materiais por conta da alta temperatura utilizada, sendo que

a degradação foi acentuada quando se adicionou o iniciador, como esperado. Observou-se ainda que ocorreu a polimerização térmica do estireno, mas com baixa conversão. Foi também muito importante observar que as reações são reprodutíveis tanto em termos de extensão como de qualidade do polímero formado. Além disso, o iniciador manteve a mesma eficiência durante todos os experimentos, de acordo com os resultados das reações $R1_{\text{estireno}}$ e $R9_{\text{estireno}}$. Finalmente, observou-se que o perfil de degradação do homopolímero de PP é diferente do perfil de degradação do copolímero.

4.2 Reação de Graftização

As reações de graftização via radicais livres foram realizadas segundo o planejamento experimental apresentado na seção 3.3, 2 reações adicionais foram realizadas para a complementação do estudo. As condições das reações complementares realizadas são apresentadas na Tabela 4.6. O objetivo destas reações foi avaliar o que aconteceria quando o dobro de iniciador fosse utilizado e quando a reação fosse terminada logo após atingir a temperatura de reação (ou seja, $t=0$).

Tabela 4.6: Condições das reações complementares do primeiro plano experimental.

Reação	Tolueno (g)	Estireno (g)	PP comercial (g)	HTB (g)	T (°C)	t (min)
$R1_{\text{iniciador} \times 2}$	160	40	0	3,2	165	15
$R1_{t=0}$	160	40	4	1,6	165	0

As Tabelas 4.7 e 4.8 apresentam os valores de conversão em relação ao estireno da primeira e segunda série de reações, quando utilizou-se como polímero o PP comercial e o copolímero de polipropileno e 1,5 hexadieno 2%, respectivamente. A Tabela 4.9 apresenta os valores de conversão em relação ao estireno das reações complementares. No Apêndice D encontram-se os valores finais de pressão de cada reação e teste.

Os resultados parecem sugerir que, embora os valores de conversão obtidos na presença de PP e do copolímero serem similares, as conversões parecem ser um pouco inferiores na presença do copolímero a 175 °C. Isso pode ser indicativo de maior facilidade

dade de transferência de cadeia para o copolímero, por causa da presença do anel do comonômero. Esse aspecto pode ser relevante para explicar resultados nas próximas seções.

Tabela 4.7: Valores de conversão de estireno da primeira série de reações de graftização.

Reação	Estireno (g)	PP comercial (g)	T (°C)	Conversão (%)
R1	40	4	165	50,5
R2	32	8	165	50,3
R3	28	12	165	47,4
R4	24	16	165	47,9
R5	40	4	175	76,5
R6	32	8	175	66,5
R7	28	12	175	64,3
R8	24	16	175	64,9

Tabela 4.8: Valores de conversão de estireno da segunda série de reações de graftização.

Reação	Estireno (g)	PP dieno (g)	T (°C)	Conversão (%)
R9	30	3	165	56,1
R10	27	6	165	49,1
R11	24	9	165	48,7
R12	21	12	165	44,1
R13	30	3	175	75,4
R14	27	6	175	63,9
R15	24	9	175	61,9
R16	21	12	175	59,0

Tanto nas reações que utilizaram o PP comercial, quanto nas reações que utilizaram o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%, pode-se observar que, quando é aumentada a quantidade de polímero e reduzida a quantidade de estireno, os valores de conversão diminuem levemente devido à menor concentração de monômero. Nas reações conduzidas com maior quantidade de estireno, o iniciador reage preferencialmente com o monômero

Tabela 4.9: Valores de conversão de estireno das reações de graftização complementares à primeira série de reações.

Reação	Tolueno (g)	Estireno (g)	PP comercial (g)	HTB (g)	T (°C)	t (min)	Conversão (%)
R1 _{iniciadorx2}	160	40	0	3,2	165	15	56,9
R1 _{t=0}	160	40	4	1,6	165	0	17,9

estireno na solução. A maior concentração e maior mobilidade difusional do monômero e do respectivo radical formado explica os maiores valores de conversão, já que o radical capturado pelo polímero deve apresentar menor reatividade por conta da mobilidade.

É importante observar que a teoria clássica de polimerização radicalar em solução indica que as taxas de reação aumentam 43 % quando a concentração de iniciador é dobrada. Portanto, a conversão do estireno parece não ser controlada pela quantidade de iniciador adicionada ao sistema, o que sugere novamente a existência de interações com o polímero presente no meio reacional.

As reações realizadas a 175 °C apresentaram maiores valores de conversão, quando comparadas às reações realizadas a 165 °C, o que já era esperado, já que o aumento da temperatura aumenta as taxas de decomposição do iniciador, de iniciação térmica espontânea e de propagação (BHATTACHARYA e MISRA, 2004).

Na reação R1_{iniciadorx2} foi utilizado o dobro da quantidade de iniciador da reação R1 e o valor de conversão obtido foi somente 6% maior que na reação R1. O aumento pode ser considerado relevante, mas a temperatura parece influenciar mais fortemente o andamento da reação. Tanto no caso do PP comercial quanto no caso do copolímero, a conversão apresentou valores pelo menos 19% maiores quando temperatura foi aumentada em 10 °C. A reação R1_{t=0} mostra também que há reação significativa antes do sistema chegar ao ponto considerado teoricamente como a temperatura de reação; contudo, a maior parte da reação ocorre mesmo após atingida a temperatura de referência de 165 °C.

4.2.1 Conclusões Parciais

A temperatura exerce grande influência sobre a conversão de estireno nas reações. A reação R1 conduzida a 165 °C apresentou valor de conversão igual a 50,5%, enquanto a reação R5 conduzida a 175 °C apresentou conversão igual a 76,5%. As reações em que se utilizou polipropileno comercial a 175 °C apresentou valores maiores de conversão, enquanto nas reações conduzidas 165 °C os valores de conversão foram similares. Ao dobrar o teor de inicial de iniciador observou-se um aumento de 6% no valor da conversão, que é pouco expressivo, quando comparado ao aumento que ocorre com a temperatura. A reação $R1_{t=0}$ mostrou que há reação significativa durante a etapa de aquecimento aquecimento e aumento de temperatura, embora a maior parte da reação ocorra após ser atingido o valor de temperatura de referência da reação.

4.3 Extraíveis em tolueno

Após as reações de graftização, foram obtidos ao término de cada ensaio 3 produtos potenciais: homopolímero de poliestireno (solúvel em tolueno), polímero não reagido adicionado no início da reação (polipropileno comercial ou copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2%, insolúvel em tolueno) e polímero graftizado com poliestireno (PP-g-PS). O intuito da extração em tolueno é separar os possíveis materiais e estudar propriedades dos materiais que permanecem na fração solúvel da extração e que permanecem na fração insolúvel. Ao final da reação R1 e $R1_{iniciadorx2}$, a agitação não foi desligada, por isso parte do material aderiu ao impelidor e outra parte permaneceu no fundo do reator. Os diferentes materiais foram secos separadamente. As partes que aderiram ao impelidor foram chamadas de $R1_{imp}$ e $R1_{iniciadorx2_{imp}}$, enquanto as partes que permaneceram no fundo do reator foram chamadas de $R1_{sol}$ e $R1_{iniciadorx2_{sol}}$.

A Tabela 4.10 apresenta os valores de fração solúvel e insolúvel após a realização dos ensaios de extração dos produtos da reação. Calcularam-se também, para fins de comparação, os valores de fração solúvel e insolúvel teóricos. Neste cálculo, considerou-se que a mistura final era constituída de PP e PS, sendo o PP totalmente insolúvel em

tolueno e o PS totalmente solúvel em tolueno. O cálculo foi realizado com base nas Equações 4.2 a 4.5:

$$\text{fração solúvel}_{\text{teórica}} = \frac{m_{\text{ps}}}{m_{\text{total}}} \quad (4.2)$$

$$m_{\text{ps}} = m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão} \quad (4.3)$$

$$m_{\text{total}} = m_{\text{ps}} + m_{\text{polímero}} \quad (4.4)$$

$$\text{fração insolúvel}_{\text{teórica}} = 1 - \text{fração solúvel}_{\text{teórica}} \quad (4.5)$$

em que m_{ps} é a massa de poliestireno, m_{estireno} é a massa de estireno, $m_{\text{polímero}}$ é a massa de polímero e m_{total} é a massa total.

A Figura 4.5 ilustra os valores de fração insolúvel teórica, quando comparados com os valores de fração insolúvel experimental. Observa-se que a maioria das frações insolúveis experimentais é menor que os valores das frações insolúveis teóricas. Isso indica que parte do estireno convertido permanece na fração insolúvel, sugerindo a ocorrência de graftização. As reações R1_{sol} e R1_{iniciadorx2_sol} apresentaram valores experimentais da fração insolúvel iguais a zero, sugerindo que na parte do polímero que ficou no fundo do reator havia apenas material totalmente solúvel em tolueno (poliestireno). Já nas reações R1_{imp} e R1_{iniciadorx2_imp}, os valores experimentais da fração insolúvel foram muito maiores do que os valores de fração insolúvel teóricos, sugerindo que no material que ficou preso no impelidor havia maior presença de material insolúvel em tolueno (polipropileno).

Os resultados da fração insolúvel teórica e experimental para a reação R1_{estireno} é o mesmo, confirmando a total solubilidade do poliestireno no tolueno. O valor da fração insolúvel experimental do PP comercial é igual a 97% e não igual a 100%, como esperado. Os 3% presentes na fração solúvel podem ser atribuídos à presença de uma pequena parte de PP atático e oligômeros no PP comercial, que é predominantemente composto do PP isotático de alta massa molar.

O monômero estireno pode ser polimerizado e ser incorporado na cadeia do poli-propileno, formando o PP-g-PS, ou então, pode ser homopolimerizado, formando o PS. Denomina-se η^{ps} a eficiência da homopolimerização do poliestireno. Quando $\eta^{ps} = 1$,

Tabela 4.10: Valores de fração solúvel e insolúvel após os ensaios de extraíveis em tolueno e seus respectivos valores teóricos.

Amostra	Fração solúvel	Fração insolúvel	Fração solúvel _{teórica}	Fração insolúvel _{teórica}
PP comercial	0,03	0,97	0	1
PP dieno	0,05	0,95	0	1
R1estireno	1	0	1	0
R1imp	0,59	0,41	0,83	0,17
R1sol	1	0	0,83	0,17
R1iniciadorx2_imp	0,64	0,36	0,85	0,15
R1iniciadorx2_sol	1	0	0,85	0,15
R2	0,74	0,26	0,69	0,31
R3	0,81	0,19	0,56	0,44
R4	0,59	0,41	0,46	0,54
R5	0,9	0,1	0,88	0,12
R6	0,75	0,25	0,75	0,25
R7	0,65	0,35	0,63	0,37
R8	0,71	0,29	0,53	0,47
R9	0,87	0,13	0,85	0,15
R10	0,7	0,3	0,69	0,31
R11	0,58	0,41	0,56	0,44
R12	0,51	0,49	0,55	0,56
R13	0,88	0,12	0,88	0,12
R14	0,74	0,26	0,74	0,26
R15	0,63	0,37	0,62	0,38
R16	0,44	0,56	0,51	0,49

forma-se apenas o poliestireno; quando $\eta^{PS} \leq 1$, parte do poliestireno produzido está presente no PP-g-PS.

No cálculo da fração teórica, pode-se avaliar o PS como produto de uma reação em que todo o monômero foi transformado em PS; logo, a eficiência de PS é igual a 1. Rees-

crevendo a equação de fração solúvel teórica, tem-se:

$$\eta_{\text{teórico}}^{\text{ps}} = 1 \quad (4.6)$$

$$m_{\text{ps}} = m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão} \cdot \eta_{\text{teórico}}^{\text{ps}} \quad (4.7)$$

$$m_{\text{total}} = m_{\text{ps}} + m_{\text{polímero}} \quad (4.8)$$

$$\text{fração solúvel}_{\text{teórica}} = \frac{m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão} \cdot \eta_{\text{teórico}}^{\text{ps}}}{m_{\text{total}}} = \frac{m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão}}{m_{\text{total}}} \quad (4.9)$$

em que $\eta_{\text{teórico}}^{\text{ps}}$ é a eficiência teórica da reação de polimerização do estireno.

Admitindo que todo o PP-g-PS produzido é insolúvel, $\eta^{\text{ps}} \leq 1$ e a fração solúvel experimental é:

$$\eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}} \leq 1 \quad (4.10)$$

$$m_{\text{ps}} = m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão} \cdot \eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}} \quad (4.11)$$

$$m_{\text{total}} = m_{\text{ps}} + m_{\text{polímero}} + m_{\text{PP-g-PS}} \quad (4.12)$$

$$\text{fração solúvel}_{\text{experimental}} = \frac{m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão} \cdot \eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}}}{m_{\text{total}}} \quad (4.13)$$

em que $\eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}}$ é a eficiência experimental da reação de polimerização do estireno, $m_{\text{PP-g-PS}}$ é a massa de polipropileno graftizado com poliestireno.

A razão entre a fração solúvel teórica e experimental pode então ser definida da seguinte forma:

$$\frac{\text{fração solúvel}_{\text{teórica}}}{\text{fração solúvel}_{\text{experimental}}} = \frac{\frac{m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão}}{m_{\text{total}}}}{\frac{m_{\text{estireno}} \cdot \text{conversão} \cdot \eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}}}{m_{\text{total}}}} \quad (4.14)$$

Como a massa total é sempre a mesma:

$$\frac{\text{fração solúvel}_{\text{teórica}}}{\text{fração solúvel}_{\text{experimental}}} = \frac{1}{\eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}}} \quad (4.15)$$

$$\eta_{\text{experimental}}^{\text{ps}} = \frac{\text{fração solúvel}_{\text{experimental}}}{\text{fração solúvel}_{\text{teórica}}} \quad (4.16)$$

Lembrando que $\eta^{ps} \leq 1$:

$$\frac{\text{fração solúvel}_{\text{experimental}}}{\text{fração solúvel}_{\text{teórica}}} \leq 1 \quad (4.17)$$

$$\text{fração solúvel}_{\text{experimental}} \leq \text{fração solúvel}_{\text{teórica}} \quad (4.18)$$

Em termos de fração insolúvel:

$$1 - \text{fração insolúvel}_{\text{experimental}} \leq 1 - \text{fração insolúvel}_{\text{teórica}} \quad (4.19)$$

$$\text{fração insolúvel}_{\text{experimental}} \geq \text{fração insolúvel}_{\text{teórica}} \quad (4.20)$$

Entretanto, os resultados de fração insolúvel experimental apresentaram-se quase sempre menores que os valores de fração insolúvel teórica, como se nota na Figura 4.5, que representa os valores da Tabela 4.10. Dessa forma, não se pode afirmar que o material modificado, PP-g-PS, é totalmente insolúvel em tolueno, como inicialmente admitido. Portanto, tudo indica que o aumento da fração solúvel indique a formação do produto graftizado e a dissolução parcial do PP graftizado em tolueno.

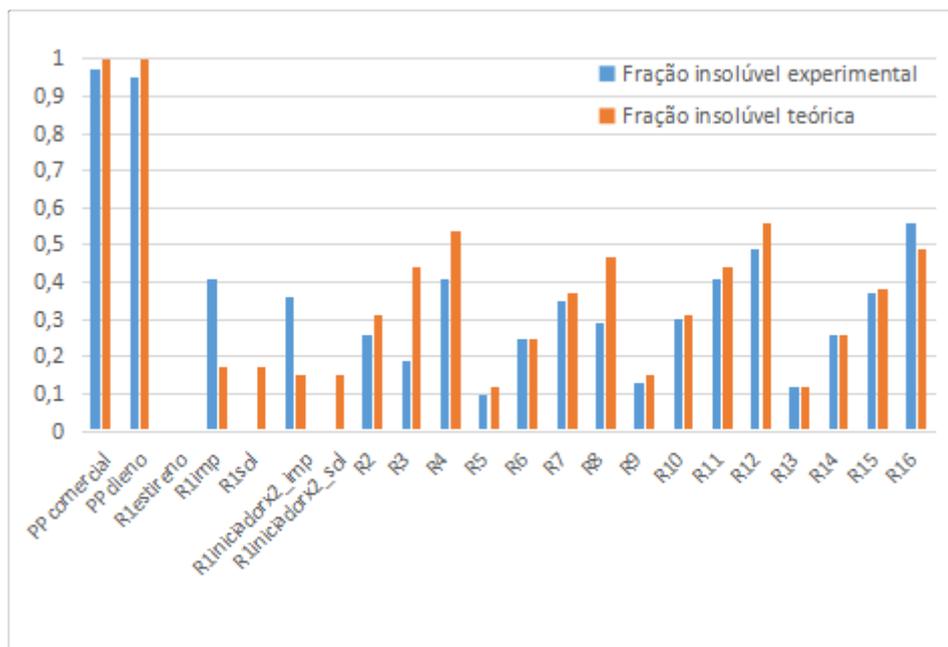


Figura 4.5: Gráfico em barras da fração insolúvel após a extração e da fração insolúvel teórica (imp= impelidor).

4.3.1 Conclusões Parciais

Depois dos ensaios de extração, os materiais foram divididos em duas partes, fração solúvel (ET) e fração insolúvel em tolueno (1-ET). Realizaram-se cálculos das frações solúvel e insolúvel teóricas, que foram comparados com os valores experimentais. De acordo com os cálculos realizados, caso o material modificado, PP-g-PS, estivesse todo na fração insolúvel, os valores de fração insolúvel teóricos deveriam ser menores que os valores experimentais, embora ocorra predominantemente o contrário. Logo, não se pode garantir que o PP-g-PS se encontra apenas na fração insolúvel, ou que haja apenas PS na fração solúvel. É possível afirmar que todo o PS é solúvel em tolueno, e que pequena parte do PP encontra-se na fração solúvel, podendo caracterizar a presença de PP atático ou oligômeros de PP presentes PP comercial.

4.4 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Foram realizadas apenas análises de GPC das frações solúveis das reações, pois não foi possível realizar as análises de GPC da fração insolúvel, que requeria condições de

temperatura não suportadas pelo equipamento disponível. Essas análises poderão ser feitas eventualmente no futuro, mas não se mostraram necessárias para o presente estudo.

As análises de GPC foram realizadas utilizando o THF como fase móvel. O objetivo desta análise foi avaliar as massas molares médias das frações solúveis obtidas após os ensaios de extração em tolueno e compará-los com os padrões obtidos nos ensaios preliminares.

A Tabela 4.11 apresenta as massas molares médias em número e em massa (Mn e Mw) das frações solúveis das reações, assim como os índices de polidispersão (IP).

Tabela 4.11: Massas molares médias e índice de polidispersão das frações solúveis das reações.

Fração solúvel	T (°C)	Mn	Mw	IP
R1 _{imp}	165	6.218	16.794	2,7
R1 _{sol}	165	8.197	18.669	2,3
R1 _{iniciadorx2_imp}	165	4.129	10.389	2,6
R1 _{iniciadorx2_sol}	165	3.860	10.365	2,7
R2	165	6.313	16.554	2,6
R3	165	5.935	14.769	2,5
R4	165	5.242	13.700	2,6
R5	175	6.192	14.217	2,3
R6	175	3.551	13.870	3,9
R7	175	4.069	12.000	3,0
R8	175	3.499	10.792	3,0
R9	165	6.663	10.433	1,6
R10	165	6.069	9.562	1,6
R11	165	5.849	8.996	1,5
R12	165	5.679	8.967	1,6
R13	175	7.685	12.450	1,6
R14	175	5.621	8.965	1,6
R15	175	5.303	8.238	1,6
R16	175	4.671	7.190	1,5

Em relação aos dados da Tabela 4.5, é potente o deslocamento das massas molares médias para valores menores, o que parece indicar que a presença do polímero de fato

promove uma ação de transferência de cadeia, afetando a qualidade do polímero produzido na fração solúvel e indicando a possível ocorrência de graftização.

Em valores de temperaturas iguais, os valores de M_n e M_w tendem a diminuir com a redução da quantidade de estireno e aumento da quantidade de polímero no início da reação de graftização. Então, para maiores valores dos teores iniciais do monômero estireno, obtêm-se as maiores massas molares, como descrito pela cinética clássica.

A reação $R1_{iniciador \times 2}$, em que foi utilizado o dobro de iniciador em relação à reação $R1$, pode ser comparada com o grupo de reações conduzidas na mesma temperatura e utilizando o mesmo polímero PP comercial. Ao dobrar o teor inicial de iniciador, obtêm-se valores de massa molar média da fração solúvel mais baixos que os valores de massa molar média de todas as demais reações do grupo. Logo, o aumento da quantidade do iniciador leva à diminuição da massa molar do polímero produzido e presente na fração solúvel, como já poderia ser esperado (KUMBHARE, 2014).

No grupo de reações $R9$ até $R16$, utilizou-se como polímero o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%. As reações $R9$ até $R12$ resultaram em materiais com massas molares próximas às das reações $R1$ até $R4$, também realizadas a 165 °C. As reações $R13$ até $R16$ também resultaram em materiais com massas molares médias próximas as das reações $R5$ a $R8$, realizadas a 175 °C. Portanto, o tipo de polímero utilizado na reação parece não afetar muito os valores de massas molares médias das frações solúveis. No entanto, é patente o desvio consistente das massas molares médias dos copolímeros para valores mais baixos que os obtidos com o homopolímero de PP a 175 °C. Além disso, parece também patente nesse caso a mudança do índice de polidispersão, que se aproxima a 1,5 para o copolímero. Esses fatores parecem indicar uma vez mais que a interação com o copolímero com o estireno parece ser distinta em certo grau da interação com o PP.

Com o aumento da temperatura, era esperado que os valores de massa molar média diminuíssem (HUI e HAMIELEC, 1972). No entanto, o aumento de 10 °C parece não exercer muito efeito sobre as massas molares médias, pois observa-se apenas uma discreta diminuição das massas molares quando as reações são realizadas a 175 °C.

4.4.1 Conclusões Parciais

Em geral, a temperatura e o tipo de polímero utilizado não exerceram efeito muito significativo em relação aos valores de massa molar média das frações solúveis. Apesar disso, a presença do copolímero parece ter mudado as massas molares médias e os índices de polidispersão para valores menores. Por outro lado, a concentração de iniciador e de estireno mostraram influência sobre os valores de massa molar média. Ao dobrar o teor de iniciador, a massa molar do produto diminuiu, como esperado. Quando foi diminuída a quantidade de estireno e aumentada a quantidade de polímero, a maioria dos valores massa molar diminuíram, também como esperado. Quando comparadas as massas molares médias do PS produzido na ausência e presença de polímero, verifica-se a provável ocorrência de transferência de cadeia para o polímero, indicando a graftização.

4.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Avaliou-se a estrutura dos materiais por meio de análises de RMN-¹³C. A Tabela 4.12 apresenta os sinais referentes aos carbonos presentes no polipropileno isotático, de acordo com BRANDOLINI e HILLS (2000). Nesta tabela, encontram-se também os sinais experimentais referentes aos carbonos presentes no polipropileno comercial utilizado nas reações após a realização da análise de RMN-¹³C.

Tabela 4.12: Caracterização da microestrutura do polipropileno por meio de RMN-¹³C.

Sinal	Tipo de Carbono	Deslocamento (ppm) (BRANDOLINI e HILLS, 2000)	Deslocamento (ppm) (experimental)
A1	CH	30,8	28,86
A2	CH ₂	48,4	46,5
B1	CH ₃	23,6	22,21

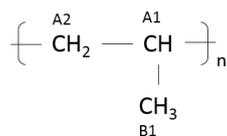


Figura 4.6: Representação do polipropileno e carbonos avaliados no RMN-¹³C.

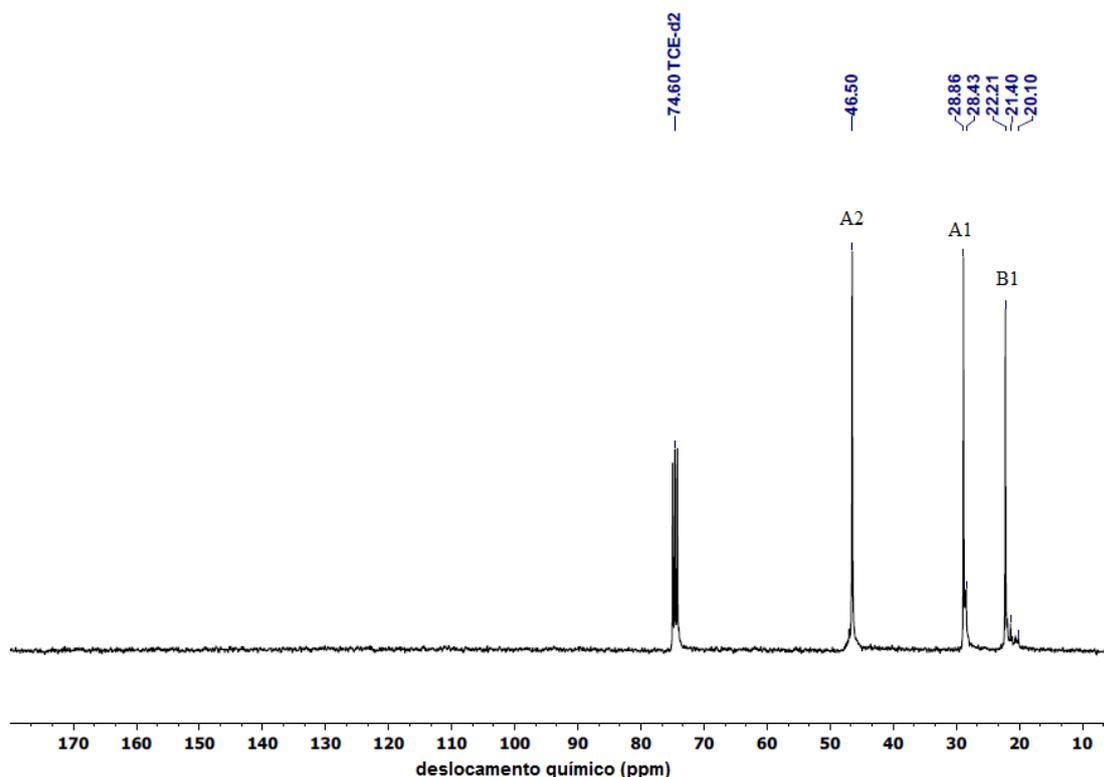


Figura 4.7: Espectro de RMN-¹³C do polipropileno comercial.

A mesma avaliação foi realizada para as análises de RMN-¹H. A Tabela 4.13 apresenta a posição dos sinais referentes aos prótons presentes no polipropileno isotático, de acordo com BRANDOLINI e HILLS (2000). Nesta tabela, encontram-se também a posição dos sinais encontrados nos prótons presentes no polipropileno comercial utilizado nas reações.

Tabela 4.13: Caracterização da microestrutura do polipropileno por meio de RMN-¹H.

Sinal	Tipo de Próton	Deslocamento (ppm) (BRANDOLINI e HILLS, 2000)	Deslocamento (ppm) (experimental)
H1	CH	1,59	1,55
H2	CH ₂	1,27	1,27
H3	CH ₃	0,88	0,88

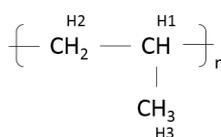


Figura 4.8: Representação do polipropileno e hidrogênios avaliados no RMN-¹H.

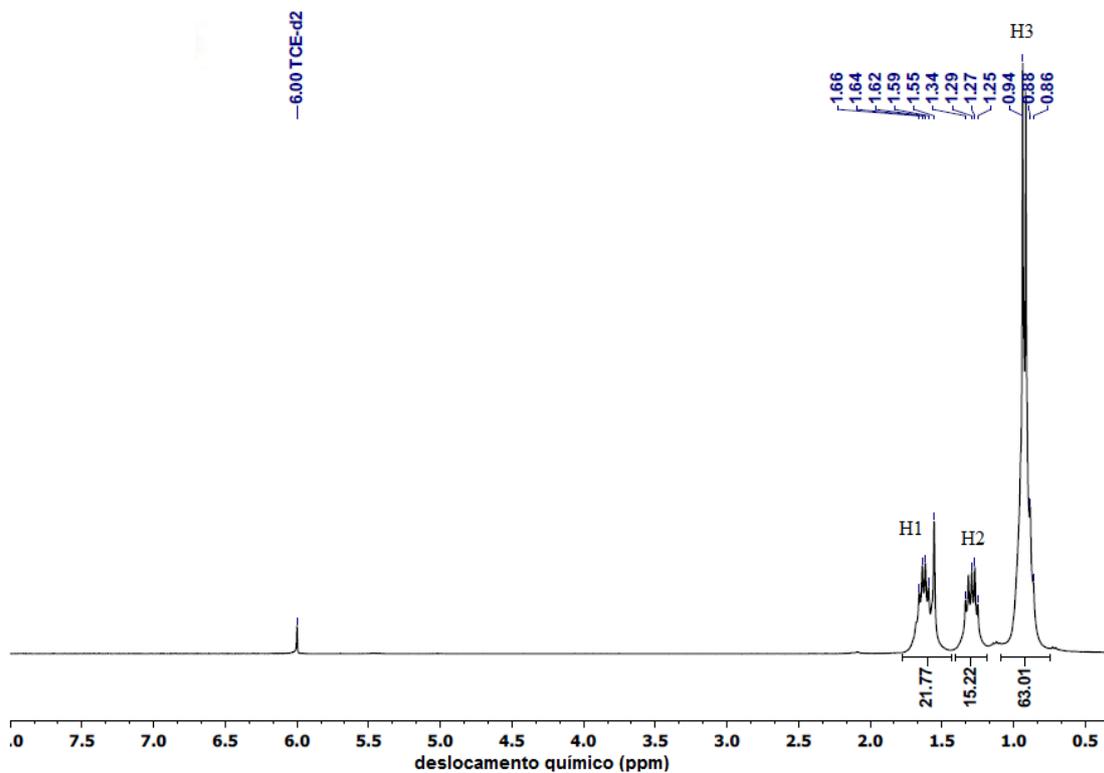


Figura 4.9: Espectro de RMN-¹H do polipropileno comercial.

Realizaram-se análises de RMN-¹³C e de RMN-¹H do poliestireno produzido. Foram então comparados os sinais de carbono e hidrogênio do poliestireno com os valores

reportados por BRANDOLINI e HILLS (2000).

A Tabela 4.14 apresenta os sinais referentes aos carbonos presentes no poliestireno atático, de acordo com BRANDOLINI e HILLS (2000). Nesta tabela, encontram-se também os sinais experimentais referentes aos carbonos presentes no poliestireno proveniente da reação $R1_{\text{estireno}}$ após a realização da análise de RMN- ^{13}C .

Tabela 4.14: Caracterização da microestrutura do poliestireno por meio de RMN- ^{13}C .

Sinal	Tipo de Carbono	Deslocamento (ppm) (BRANDOLINI e HILLS, 2000)	Deslocamento (ppm) (experimental)
A1	CH	41-46	42,65-46,65
A2	CH ₂	40,5	41,28
B1	a	145,4	146,39
B2	a	128,0	129,17
B3	a	128,0	129,02
B4	a	125,7	126,11

a - tipo de carbono representado na Figura 4.10.

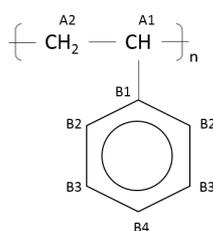


Figura 4.10: Representação do poliestireno e carbonos avaliados no RMN- ^{13}C .

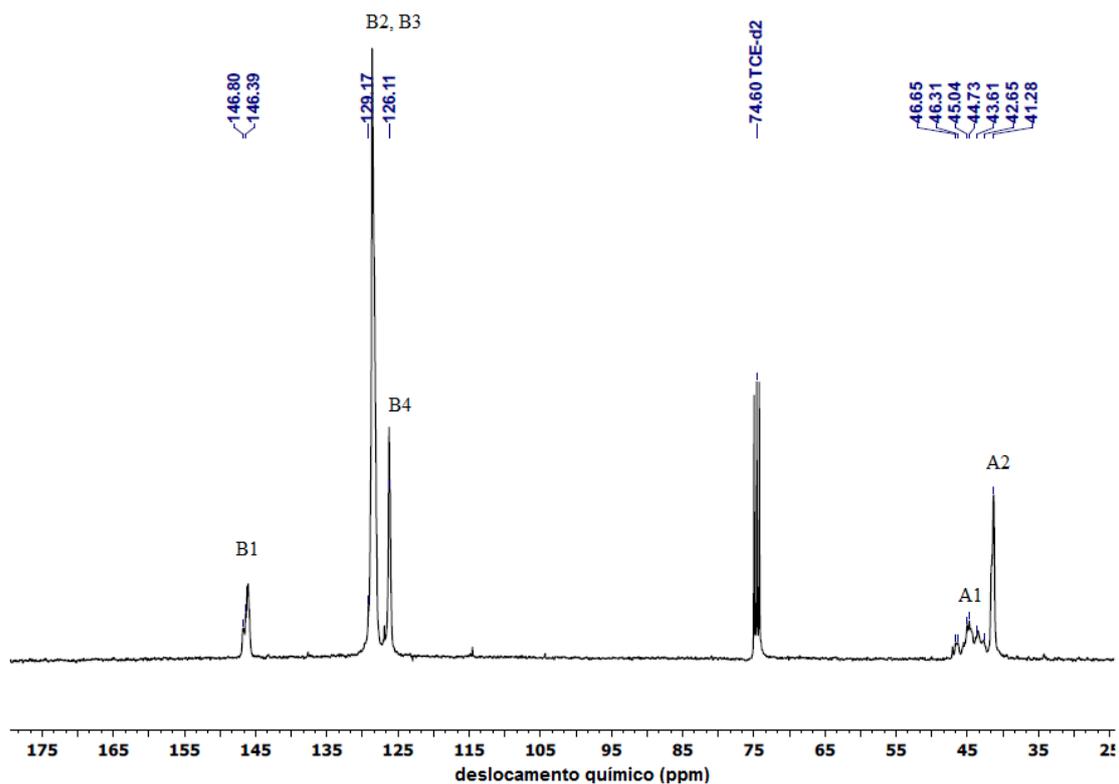


Figura 4.11: Espectro de RMN-¹³C do PS produzido na reação R1_{estireno}.

A Tabela 4.15 apresenta os sinais referentes aos prótons presentes no poliestireno atático, de acordo com BRANDOLINI e HILLS (2000). Nesta tabela, encontram-se também os sinais experimentais presentes no poliestireno proveniente da reação R1_{estireno}.

Tabela 4.15: Caracterização da microestrutura do poliestireno por meio de RMN-¹H.

Sinal	Tipo de Próton	Deslocamento (ppm) (BRANDOLINI e HILLS, 2000)	Deslocamento (ppm) (experimental)
H1	CH	2,3	1,92
H2	CH ₂	1,9	1,59
H3	b	7,0	6,65
H4	b	7,5	7,09
H5	b	7,5	7,14

b - tipo de carbono representado na Figura 4.12.

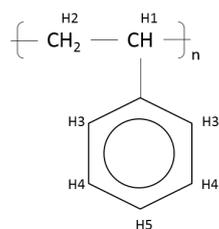


Figura 4.12: Representação do poliestireno e carbonos avaliados no RMN-¹H.

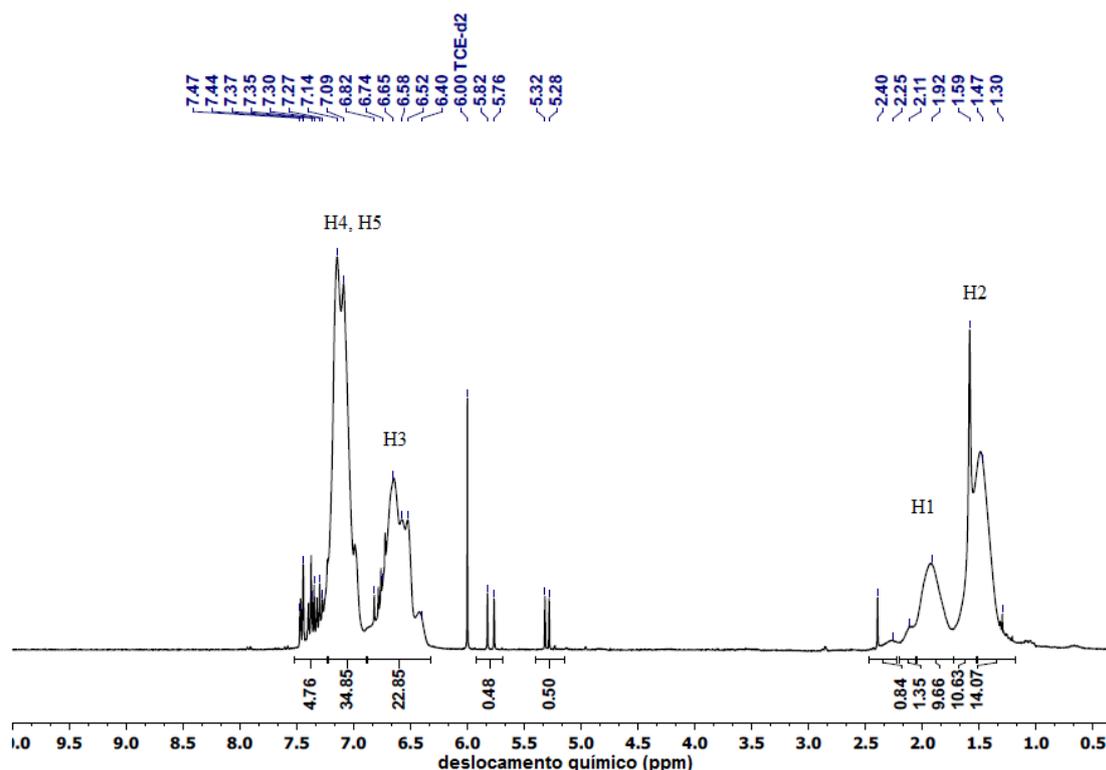


Figura 4.13: Espectro de RMN-¹H da reação R1_{estireno}.

O estudo de RMN do polipropileno comercial utilizado e do poliestireno produzido a partir da R1_{estireno} foi realizado para avaliar as possíveis modificações na estrutura do material grafitizado. Devido ao alto custo da análise de RMN, escolheu-se para avaliação o material da reação R1, que contém maior quantidade de monômero adicionado no início da reação. Sendo assim, imagina-se que o material da reação R1 seja o mais capaz de afetar a estrutura do polipropileno.

A Figura 4.14 apresenta o espectro de RMN-¹³C da fração insolúvel da reação R1. Comparando o espectro de carbono da fração insolúvel da reação R1 com o espectro de carbono do polipropileno comercial (Figura 4.7), pode-se notar que o material tra-

tado resulta em um espectro com menos ruído referentes às ligações CH, CH₂ e CH₃. A ocorrência desse espectro com menos ruído pode ser atribuída à extração de impurezas e aditivos durante o tratamento ou à quantidade de massa utilizada durante a análise. Comparando o espectro de carbono da fração insolúvel da reação R1 com o espectro de carbono do poliestireno, aparece o sinal referente ao valor de 127,85 ppm no espectro da fração insolúvel, característico das ligações B2, B3 e B4 dos carbonos do poliestireno, como se observa na Figura 4.11. Há, portanto, forte indicativo de ocorrência da graftização, embora com baixa extensão, mas em quantidade suficiente para sensibilizar a análise de RMN-¹³C.

Com a finalidade de tentar quantificar o poliestireno na amostra da fração insolúvel da reação R1, foi feita a razão entre a área dos sinais referentes ao PS e a área de todos os sinais do espectro, excluindo o solvente, chegando a um valor de 4% de PS na amostra. As áreas foram calculadas normalizando as mesmas em relação a área dos sinais referentes ao PS (a), sendo assim a área encontrada para cada sinal foi: a = 1, b = 7,56, c = 8,18 e d = 6,01.

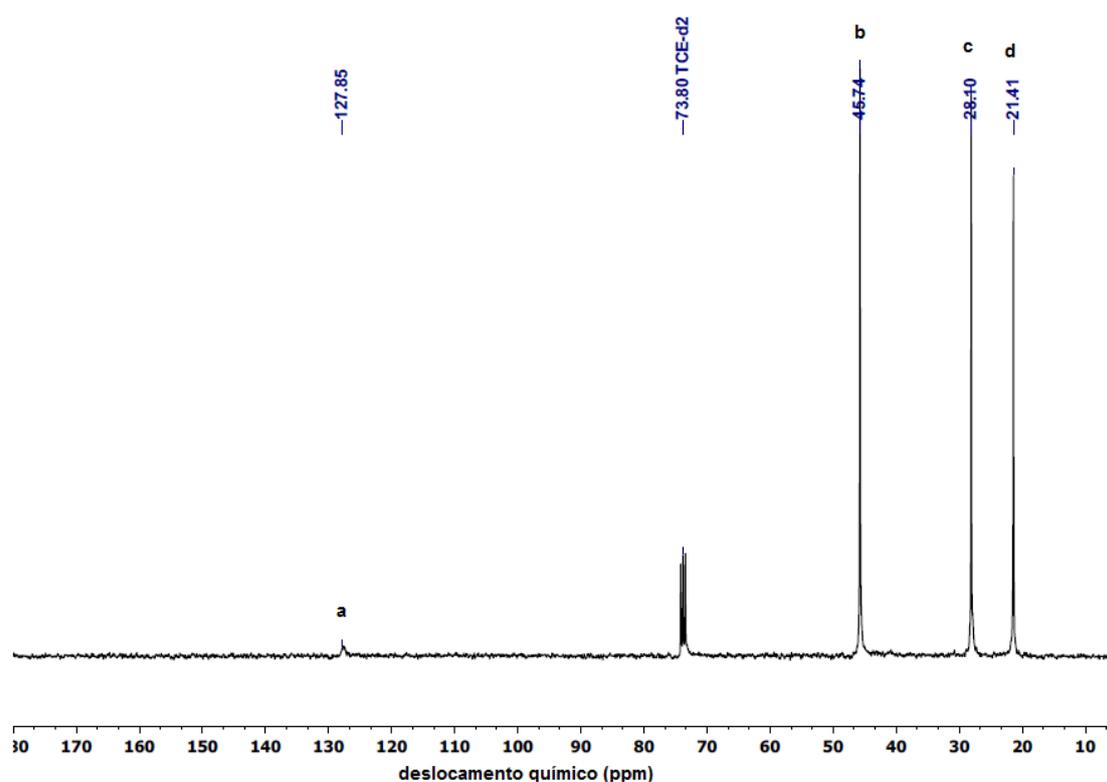


Figura 4.14: Espectro de RMN-¹³C da fração insolúvel da R1.

Realizou-se também a análise dos espectros de RMN de hidrogênio da fração insolúvel da reação R1 (Figura 4.15), comparando-se com os espectros de polipropileno comercial e os espectros de poliestireno. Observa-se a presença das ligações CH do polipropileno, H1, H2 e H3, e sinais mais discretos que também indicam a presença de ligações referentes ao hidrogênio características do poliestireno, H3 e H4. Portanto, observa-se uma vez mais a ocorrência de graftização, embora com baixa extensão, mas em quantidade suficiente para sensibilizar a análise de RMN-¹H.

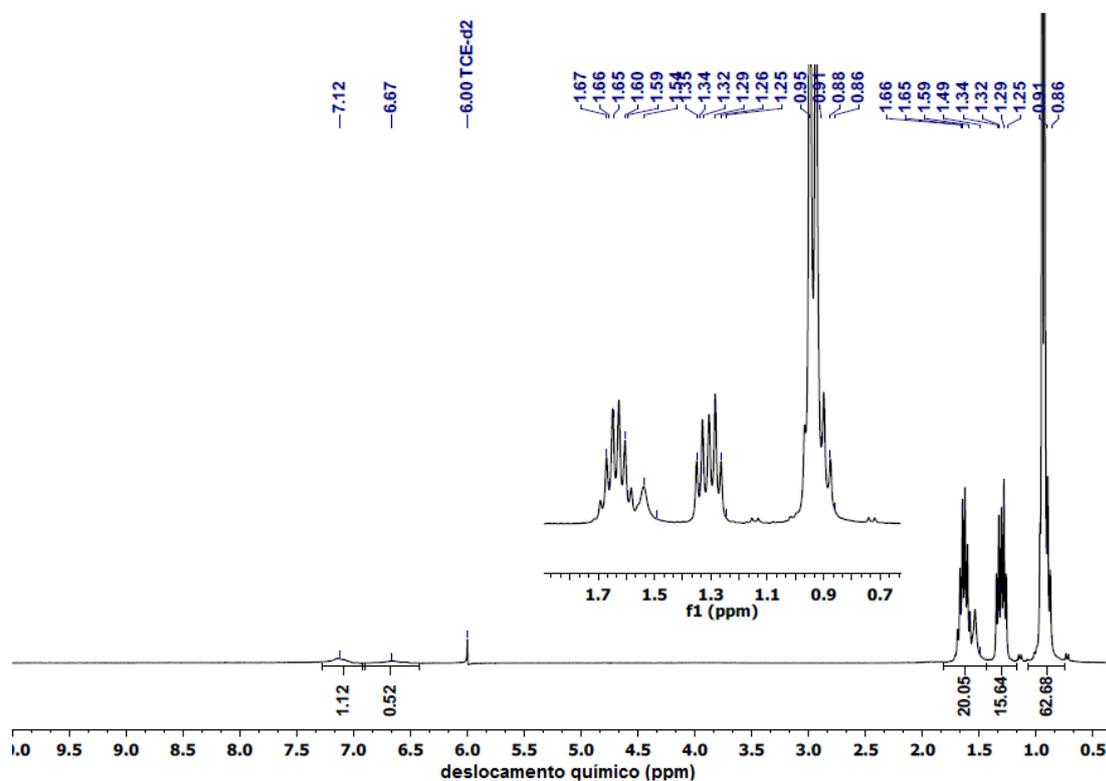


Figura 4.15: Espectro de RMN-¹H da fração insolúvel da reação R1.

Com base nas comparações do espectro da fração insolúvel da reação R1 com os espectros de polipropileno comercial e de poliestireno, pode-se especular que houve modificação na estrutura do material após a reação de graftização. Mesmo que a base do espectro seja muito próxima à do polipropileno comercial, ele apresenta sinais claros referentes à presença de ligações características do poliestireno na fração insolúvel.

4.5.1 Conclusões Parciais

A partir das análises de RMN, pode-se concluir que há presença de polipropileno e poliestireno nas frações insolúveis do material preparado, mesmo que em pequena quantidade, caracterizando a formação do PP-g-PS.

4.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utilizando os resultados das análises de FTIR, também foi possível avaliar a estrutura dos polímeros presentes na fração insolúvel e na fração solúvel provenientes dos ensaios de extração em tolueno. As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os resultados de FTIR para o polipropileno comercial, o copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2% e o poliestireno produzido na reação R1_{estireno}.

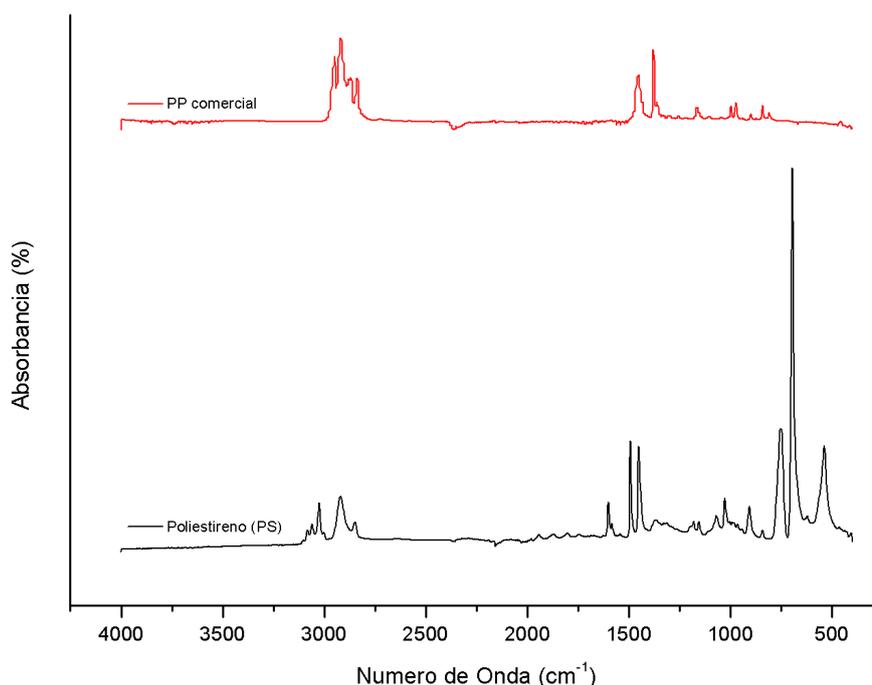


Figura 4.16: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do polipropileno comercial e do poliestireno produzida na reação R1_{estireno}.

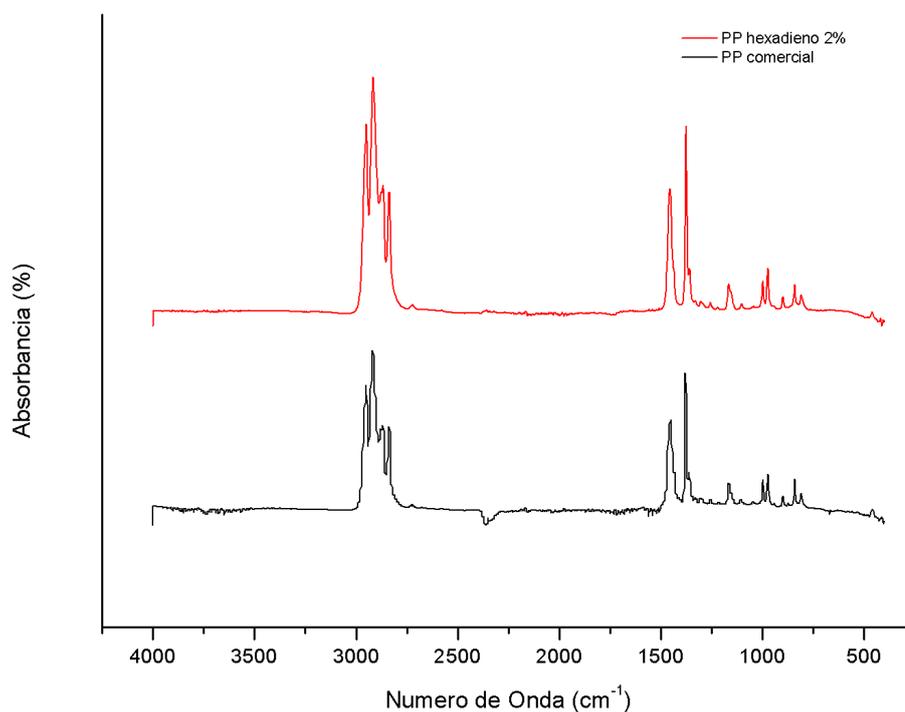


Figura 4.17: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do polipropileno comercial e do copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2%.

As bandas entre 3000 e 3100 cm^{-1} são características do anel aromático do poliestireno, como pode ser observado na Figura 4.16. Outra banda importante a ser analisada durante o trabalho é a banda posicionada em 1375 cm^{-1} , que forma geralmente um duplete (1358 cm^{-1}), característico da estrutura isopropila, presente no espectro de infravermelho do polipropileno, como pode ser observado na Figura 4.17. Observa-se também na Figura 4.17 que não existem diferenças entre o espectro característico do polipropileno e do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.

Os resultados das análises de infravermelho das frações solúveis e insolúveis das reações foram agrupados de acordo com o polímero utilizado e a temperatura de reação, mantendo-se sempre o espectro do polipropileno e da reação $\text{R1}_{\text{estireno}}$, que representa o poliestireno, para fins de comparação.

Nas Figuras 4.18 e 4.19 as mesmas observações quanto à presença das bandas de polipropileno e poliestireno podem ser feitas. Ao diminuir a quantidade de monômero, também observa-se uma diminuição das bandas de poliestireno na fração insolúvel. Os

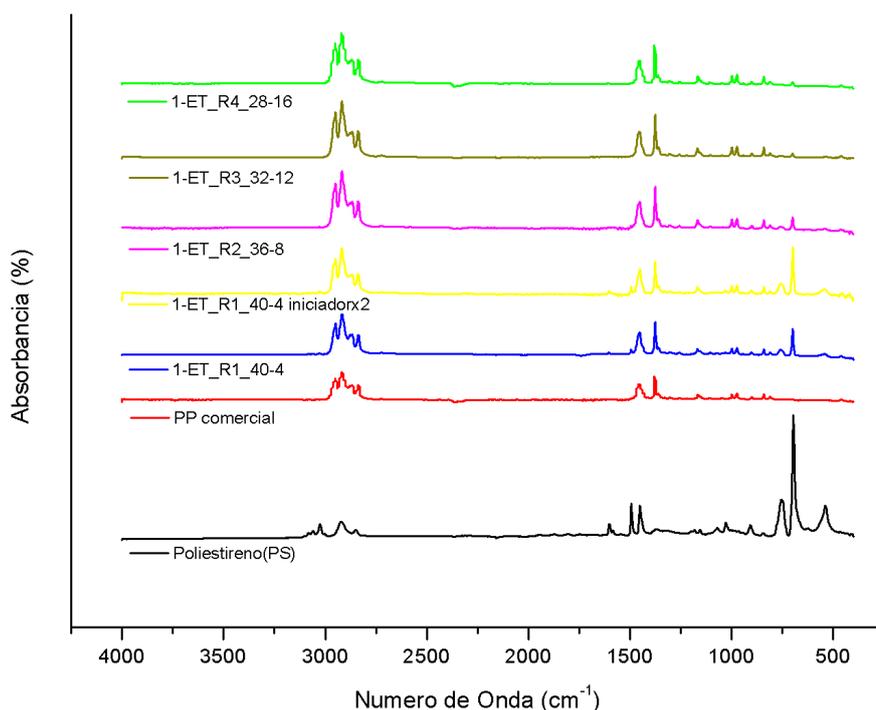


Figura 4.18: Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165°C, utilizando polipropileno.

resultados indicam claramente a existência de PS no material insolúvel, o que parece indicar a graftização.

Na tentativa de realizar uma análise semi-quantitativa do poliestireno presente na fração insolúvel, propõe-se o cálculo da razão entre as intensidades das bandas do anel aromático (698 cm^{-1}), característico do poliestireno, e da banda da isopropila (1375 cm^{-1}), característica do polipropileno. Dessa forma, é possível avaliar a quantidade de poliestireno incorporado na cadeia do polipropileno; ou seja, uma eficiência da graftização.

A Tabela 4.16 apresenta os valores das razões entre as intensidades das bandas da reação R1, R1_{iniciadorx2}, R2, R3, R4. Analisando R1, R2, R3, R4, as razões entre as bandas diminuem, mostrando a influência da quantidade de monômero estireno na incorporação de PS no material insolúvel. Quando se analisa a reação R1_{iniciadorx2}, observa-se um alto valor de razão entre as bandas. Neste caso, a banda de PS é 34 % maior que a banda de PP, evidenciando a importância da quantidade de iniciador para a incorporação do PS

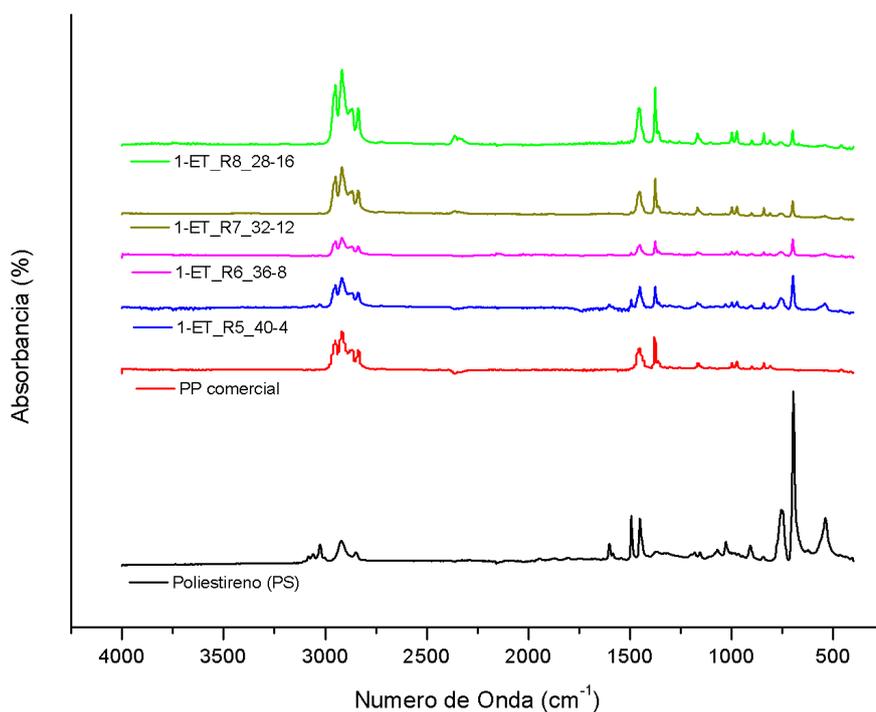


Figura 4.19: Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175°C, utilizando polipropileno.

na cadeia de PP. Contudo, uma preocupação relevante quando se usa alta quantidade de iniciador na reação de graftização é o possível aumento da reação paralela de degradação do PP.

Analisando a Tabela 4.17, percebe-se que os valores da razão entre as intensidades das bandas também decrescem no sentido em que a quantidade de monômero inicial é reduzida. Porém, o decréscimo é menor que nas reações conduzidas a 165°C, pois o aumento da temperatura potencializa a incorporação de poliestireno nas cadeias de PP, por conta das maiores taxas de reação. As reações R5 e R6 apresentam bandas de poliestireno 50% e 10% maiores, respectivamente, que as bandas do polipropileno. A reação R8 apresenta menor valor de razão das reações conduzidas a 175°C; porém, este valor ainda é maior que o observado na reação R2 conduzida a 165°C.

Ao analisar qualitativamente a Figura 4.20, que apresenta os espectros de infravermelho das reações realizadas com copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% conduzidas a 165 °C, as bandas características do poliestireno são muito pequenas e não seguem apa-

Tabela 4.16: Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com polipropileno a 165 °C.

Fração insolúvel	Banda de PS (698 cm ⁻¹)	Banda de PP (1375 cm ⁻¹)	Razão entre as bandas PS/PP
R1	0,15	0,195	0,77
R1 _{iniciadorx2}	0,31	0,231	1,34
R2	0,0583	0,236	0,25
R3	0,0316	0,256	0,12
R4	0,0133	0,225	0,06

Tabela 4.17: Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com polipropileno a 175 °C.

Fração insolúvel	Banda de PS (698 cm ⁻¹)	Banda de PP (1375 cm ⁻¹)	Razão entre as bandas PS/PP
R5	0,134	0,0892	1,5
R6	0,0787	0,0707	1,11
R7	0,0732	0,157	0,47
R8	0,0655	0,242	0,27

rentemente ordem em relação à quantidade inicial de monômero adicionada na reação.

Na Figura 4.21, reações a 175 °C, é possível observar qualitativamente que as reações conduzidas com maiores quantidades de monômero estireno inicialmente apresentam maiores bandas de poliestireno; porém esta tendência não é tão clara quanto a observada no caso em que o polímero utilizado é o polipropileno. Provavelmente, o maior valor de temperatura de reação, no caso do copolímero de propeno, é um ponto importante para explicar a incorporação do poliestireno na cadeia do polímero.

Fazendo a avaliação semi-quantitativa a partir das razões entre as intensidades das bandas de poliestireno e do copolímero de propeno (PP dieno), presentes na Tabela 4.18, não parece haver qualquer tendência linear entre os valores de razão entre as intensidades das bandas quanto à quantidade de monômero estireno adicionado na reação. Os valores de razão variam entre 0,20 e 0,35 a 165 °C. Contudo, é importante perceber que nas reações R11 e R12, conduzidas com menores quantidades de estireno, as intensidades

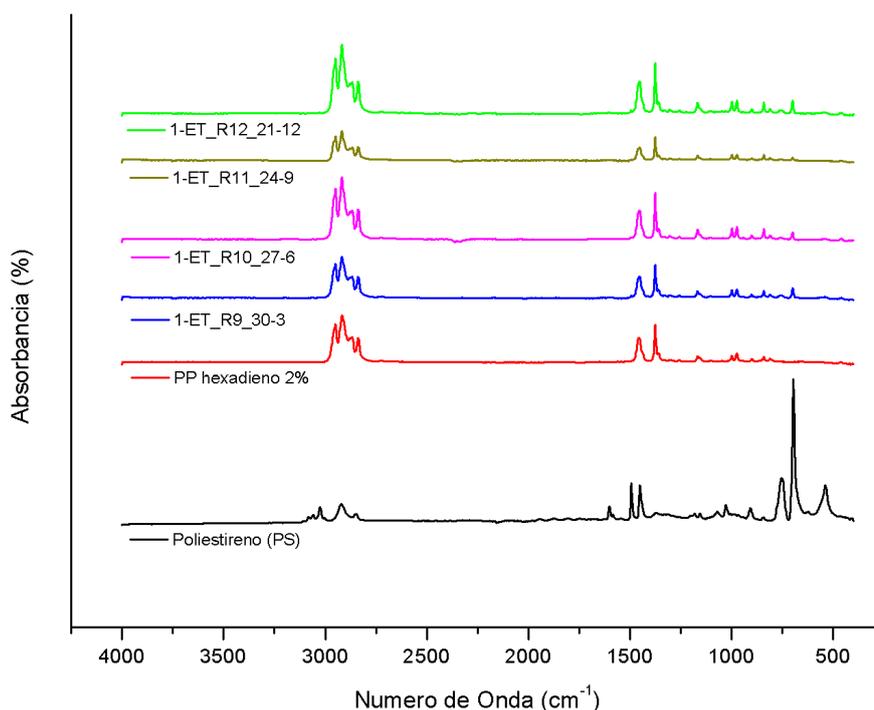


Figura 4.20: Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165 °C, utilizando copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.

relativas de estireno foram maiores para as reações conduzidas com o copolímero que nas reações R3 e R4 conduzidas com o homopolímero.

Tabela 4.18: Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2% a 165 °C.

Fração insolúvel	Banda de PS (698 cm ⁻¹)	Banda de PP (1375 cm ⁻¹)	Razão entre as bandas PS/PP dieno
R9	0,062	0,177	0,35
R10	0,0489	0,247	0,2
R11	0,0263	0,128	0,21
R12	0,0781	0,266	0,29

Analisando a Tabela 4.19, que apresenta os valores de razão entre as bandas de PS e PP dieno quando a temperatura é aumentada para 175°C, há uma tendência de redução dos valores das razões entre as bandas, quando se diminui a quantidade de monômero estireno no início da reação. As razões entre PS e PP das frações insolúveis das reações

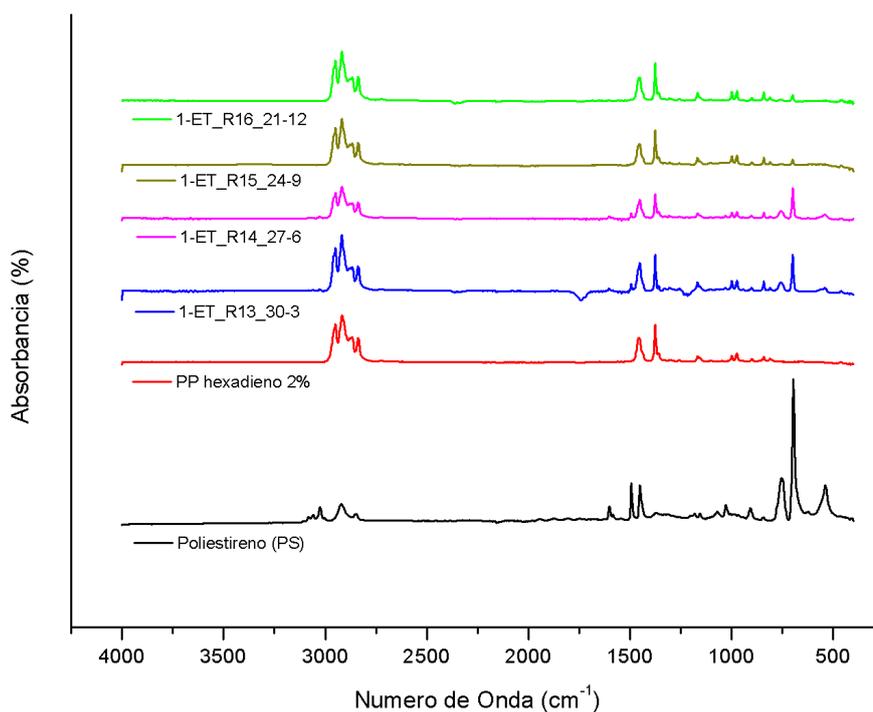


Figura 4.21: Espectros de infravermelho das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175°C, utilizando copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.

13 e 14 apresentam os maiores valores (0,99 e 1,23); porém há uma queda brusca nessas razões nas frações insolúveis das reações R15 e R16.

Tabela 4.19: Razão entre as intensidades das bandas de PS e PP das frações insolúveis das reações conduzidas com copolímero de propeno e 1,5 hexadieno 2% a 175°C

Fração insolúvel	Banda de PS (698 cm ⁻¹)	Banda de PP (1375 cm ⁻¹)	Razão entre as bandas PS/PP dieno
R13	0,225	0,227	0,99
R14	0,161	0,131	1,23
R15	0,0596	0,208	0,29
R16	0,0457	0,207	0,22

As frações solúveis das reações apresentaram apenas bandas características do poliestireno, como pode ser observado nas figuras do Apêndice B. Porém, não há como afirmar de forma conclusiva a ausência de polipropileno modificado nas frações solúveis da reação, como já mencionado na Seção 4.3.

4.6.1 Conclusões Parciais

As frações insolúveis das amostras das reações apresentam bandas características de PP e PS, indicando que ocorreu modificação do material, uma vez que se sabe que o PS homopolímero é totalmente solúvel em tolueno. A análise semi-quantitativa da presença de bandas de PP e de PS nas frações insolúveis das reações em que se utilizou PP e 165 °C indicou maiores valores de PS na reação R1, que usou maior quantidade de estireno inicialmente. As outras reações em que se utilizou PP e 165 °C apresentaram queda brusca na quantidade de PS, mostrando que o PP é mais representativo, mas que ainda há presença de PS no produto. O aumento da temperatura foi relevante em relação aos valores de razão entre PS e PP, pois as frações insolúveis de R5 e R6 apresentaram razões mais altas que a fração insolúvel da reação R1.

Ao utilizar o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno no lugar do PP, houve grande diminuição nos valores de razão nas reações realizadas a 165 °C, mostrando que a incorporação do PS na cadeia do polímero não é favorecida ao utilizar o copolímero. Quando as reações foram realizadas a 175 °C, a incorporação do PS foi favorecida, pois os valores de razão entre as intensidades ficam altos para as frações insolúveis das reações R13 e R14.

O iniciador, apesar de parecer influenciar pouco na conversão do estireno, mostrou grande importância na incorporação do PS na cadeia do polímero, pois a razão entre as intensidades de absorção da fração insolúvel da reação $R1_{\text{iniciador} \times 2}$ apresentou valores mais altos que na fração insolúvel da reação R1.

4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Foram realizadas análises termogravimétricas das frações solúveis e insolúveis dos ensaios de extração, que foram comparadas com a reação $R1_{\text{estireno}}$ (que produziu poliestireno puro) e os polímeros originais a serem graftizados, PP e o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%. A Figura 4.22 apresenta os resultados das análises de TGA das frações insolúveis das amostras das reações de graftização em que se utilizou o PP co-

mercial como polímero e as reações foram realizadas a 165°C. Observando a Figura 4.22, os termogramas das frações insolúveis estão mais próximos do PP comercial, mas eles se deslocam no sentido do poliestireno ($R1_{\text{estireno}}$), principalmente no caso da fração insolúvel da reação $R1_{\text{iniciador}x2}$, em que foi utilizado o dobro de iniciador. O termograma do poliestireno apresenta perda de massa inicial, que pode ser atribuída a presença de solvente ou monômero residual na amostra da reação $R1_{\text{estireno}}$. As curvas de DTG de todos os materiais encontram-se no Apêndice C.

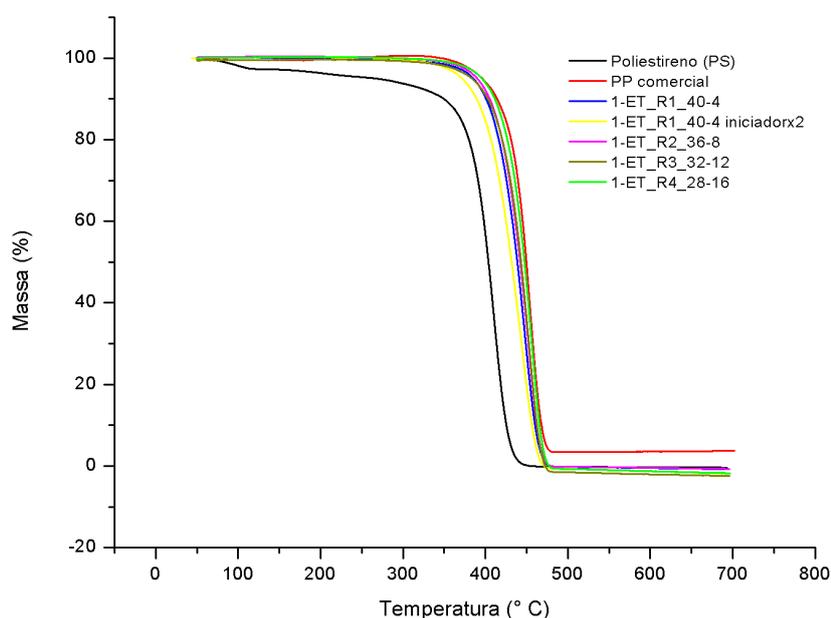


Figura 4.22: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.

A Figura 4.23 mostra os resultados das análises de TGA das frações insolúveis das reações de graftização em que se utilizou o PP comercial como polímero e as reações foram realizadas a 175°C. Neste caso, a maioria dos termogramas também apresenta maior proximidade com a curva de PP comercial; porém, elas estão ainda mais deslocadas no sentido do poliestireno, quando comparados com as curvas das amostras preparadas a 165°C.

Analisando as Figuras 4.24 e 4.25, que apresentam os resultados das análises de TGA das frações solúveis das reações de graftização conduzidas com PP comercial a 165°C

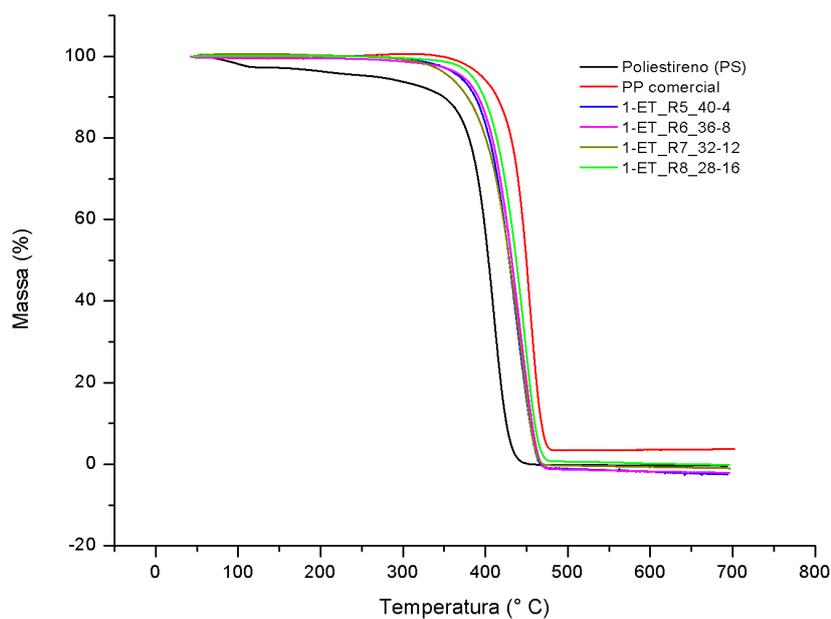


Figura 4.23: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.

e a 175°C, respectivamente, observa-se que todos os termogramas estão muito próximas ou que se sobrepõem à curva do poliestireno. Isso indica uma vez mais que a fração solúvel é constituída essencialmente por PS, embora as análises quantitativas da seção 4.3 indiquem que parte do PP é extraído nessa fração.

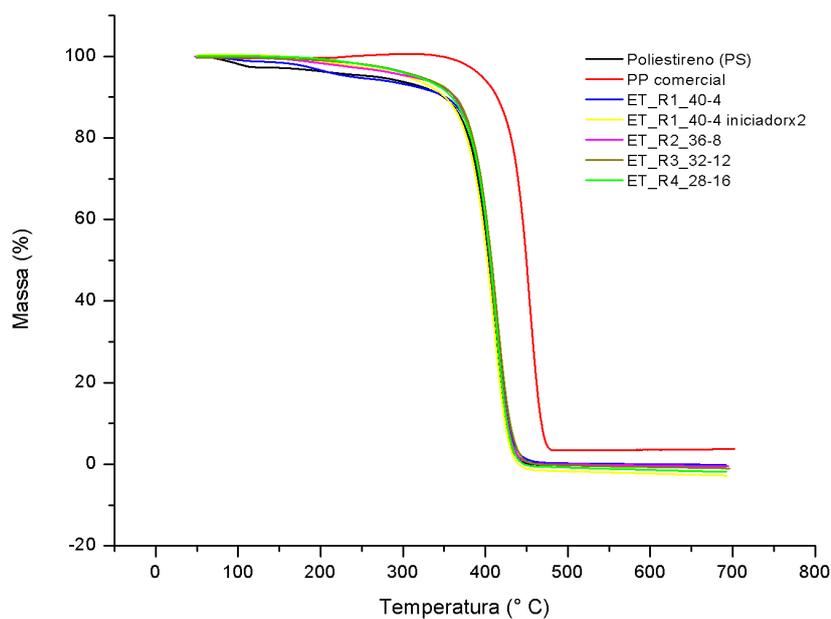


Figura 4.24: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.

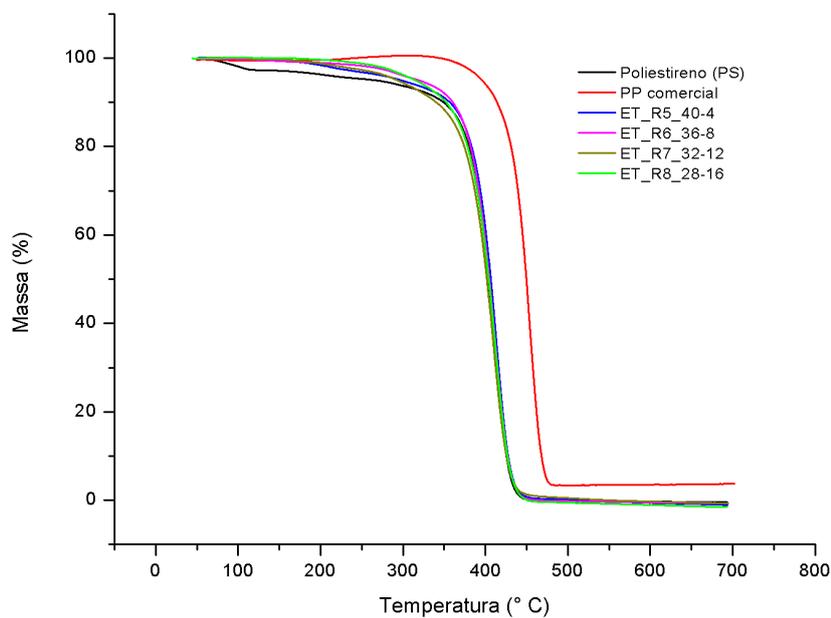


Figura 4.25: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.

A partir da análise da Figura 4.26, observa-se que há uma diferença muito pequena

entre os resultados de análise de TGA do PP comercial e do copolímero de propeno. Portanto, com base nos resultados obtidos para o PP, poderia ser esperado um comportamento similar dos termogramas para os produtos obtidos com o copolímero.

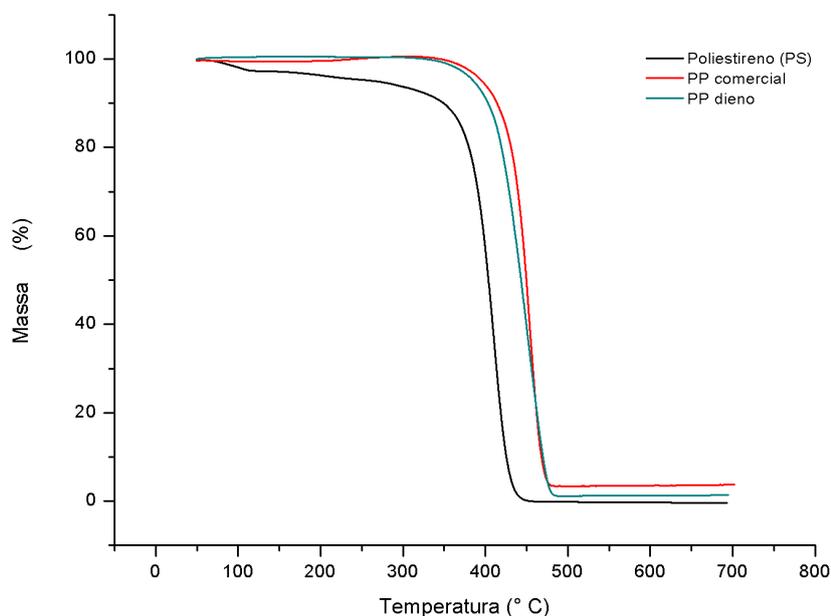


Figura 4.26: Termogramas comparativos do PP comercial e do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.

A Figura 4.27 apresenta os resultados de TGA das frações insolúveis das reações de graftização em que se utilizou o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% como polímero e as reações foram realizadas a 165°C. Observando a Figura 4.27, vê-se que os termogramas das frações insolúveis das reações R9 e R10 estão mais próximas do termograma do copolímero e que os termogramas das frações insolúveis das reações R11 e R12 estão mais próximas da curva do poliestireno, mesmo sendo estas duas últimas reações as que utilizaram maior quantidade de copolímero no início da reação de graftização, quando comparadas as reações R9 e R10.

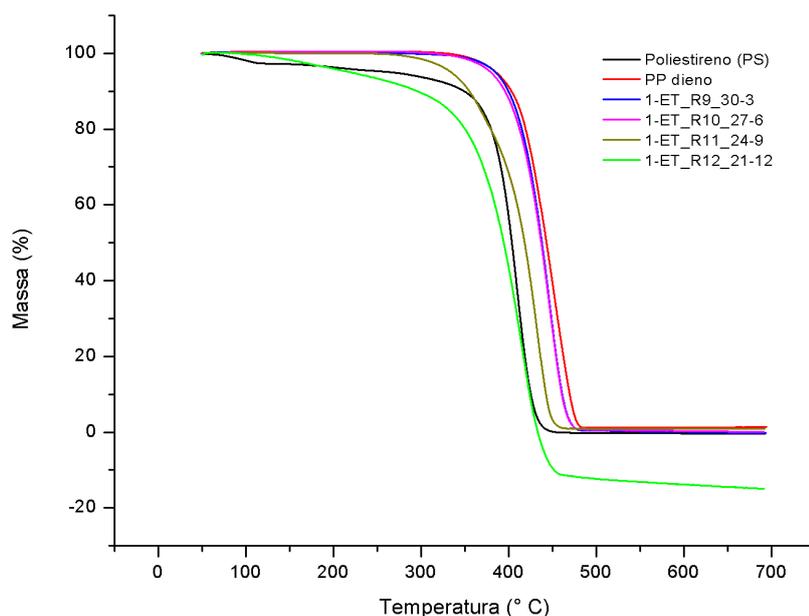


Figura 4.27: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C.

A Figura 4.28 mostra os resultados da análise de TGA das frações insolúveis das reações de graftização em que se utilizou o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% como polímero e as reações foram realizadas a 175 °C. Neste caso, os termogramas mostraram uma tendência mais homogênea de modificação do polímero e mais próximas aos resultados obtidos com o PP comercial a 175 °C. As curvas de perda de massa das frações insolúveis estão mais próximas do copolímero de propeno; porém, estão mais deslocadas no sentido da curva do poliestireno.

Os resultados de TGA sugerem estruturas diferentes para os produtos preparados com PP e com copolímero. Isso pode ser resultado da abertura do anel formado pelo comonômero na cadeia do copolímero, o que não é possível no PP comercial, capaz de gerar dois ramos distintos e próximos.

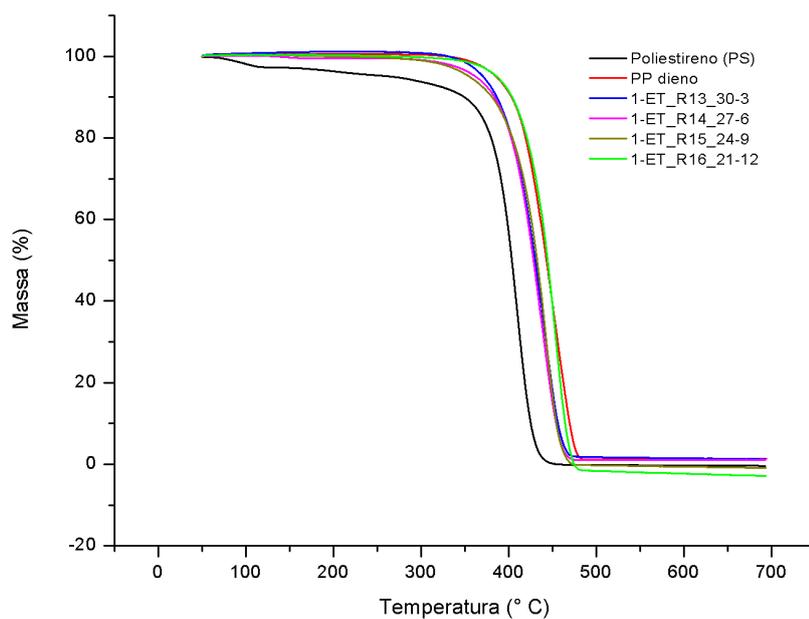


Figura 4.28: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C.

Analisando as Figuras 4.29 e 4.30, que apresentam os resultados de análise de TGA das frações solúveis das reações de graftização conduzidas com o copolímero de propeno a 165°C e a 175°C, respectivamente, observa-se que todos os termogramas estão muito próximas ou se sobrepõem à curva do poliestireno, assim como foi observado para o PP comercial. Isso reforça uma vez mais a natureza poliestirênica da fração solúvel do ensaio de extração.

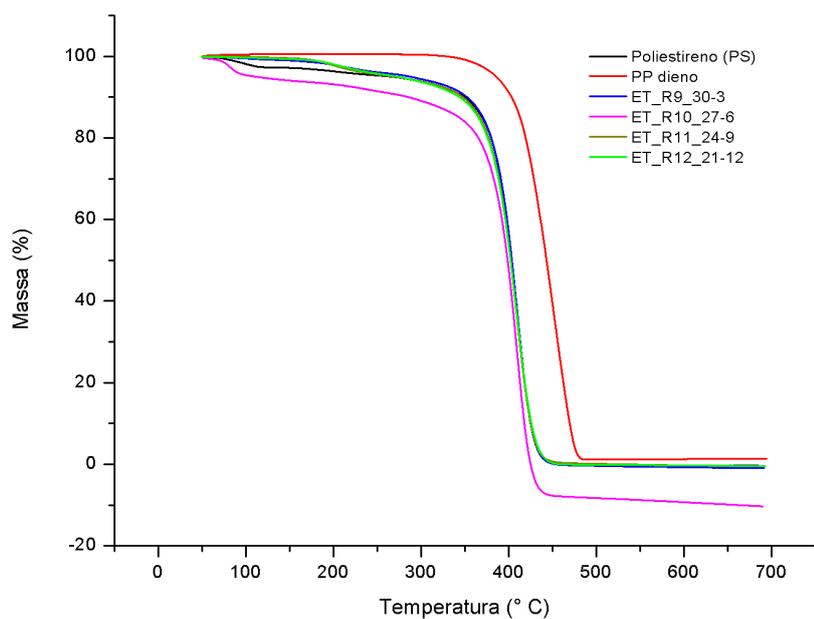


Figura 4.29: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C.

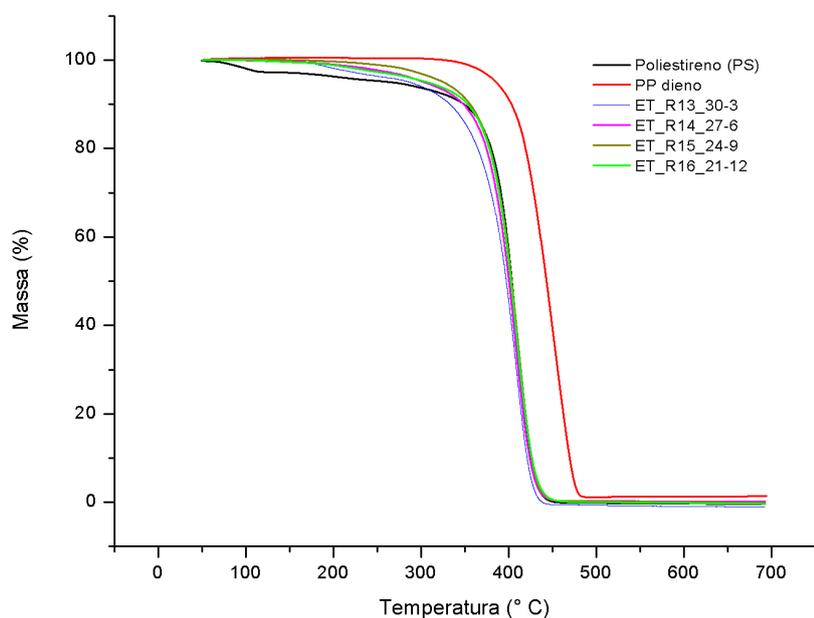


Figura 4.30: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C.

4.7.1 Conclusões Parciais

As frações insolúveis das reações em que se utilizou o PP apresentaram termogramas próximos aos do PP; porém, se deslocaram na direção do PS, indicando a graftização. Esse deslocamento foi maior quando as reações ocorreram a 175 °C. Já as frações insolúveis das reações em que se utilizou o copolímero a 165 °C não apresentaram a mesma tendência das curvas das frações insolúveis em que se utilizou o PP, deslocando na direção do PP e do PS sem uma aparente de lógica composição e possivelmente refletindo uma mudança estrutural do material produzido.

No entanto, as frações insolúveis das amostras produzidas nas reações do copolímero realizadas a 175 °C mostraram a mesma tendência das demais; ou seja, estão próximas da curva do polipropileno comercial, mas se deslocam na direção do PS. Este deslocamento do termograma das frações insolúveis na direção do PS sugere que o material foi modificado. Os termogramas das frações solúveis indicam que o material é constituído essencialmente de poliestireno.

4.8 Análise Reológica

SUGIMOTO *et al.* (1999) estudaram o efeito da estrutura da cadeia do polipropileno na reologia do fundido do material modificado. A modificação da estrutura do polipropileno foi realizada por meio de irradiação de elétrons e também por meio do tratamento do material com peróxido, no caso EHPC (di(2-etilhexil) peroxicarbonato). Gráficos de viscosidade complexa versus frequência foram construídos e as curvas do polímero não modificado ficaram acima das curvas dos polipropilenos modificados com radiação e/ou peróxido.

Nos gráficos de viscosidade complexa versus frequência, obtidos por meio das análises reológicas utilizando as frações insolúveis das reações de graftização, as curvas dos polímeros modificados encontram-se, em sua maioria, abaixo da curva do polipropileno comercial (polipropileno linear), que representa o polipropileno não modificado (polipropileno ramificado/graftizado) (Figuras 4.31, 4.32, 4.33 e 4.34). O mesmo com-

portamento também foi relatado por LI *et al.* (2009)). Para LEE *et al.* (2000), a curva de viscosidade complexa do polipropileno linear encontra-se acima da curva do polipropileno ramificado.

O Teste 4 e o Teste 5 foram os experimentos em que se avaliou a degradação do material nas condições da reação de graftização. A análise reológica mostrou que a degradação do material levou a curvas de viscosidade complexa versus frequência para os materiais tratados bem abaixo das curvas dos polímeros originais utilizados na graftização, sugerindo uma redução de massa molar devido à eliminação do hidrogênio na cisão- β .

Nos estudos reológicos realizados por ZHANG *et al.* (2012), a curva de viscosidade do polipropileno degradado encontra-se abaixo da curva do polipropileno original. Assim como em ZHANG *et al.* (2012), as curvas dos polipropilenos modificados encontram-se, em grande parte, abaixo da curva do polímero original e acima do polímero degradado, como se observou nas Figuras 4.31, 4.32, 4.33 e 4.34.

Em medidas oscilatórias de fluxo de polímeros no estado fundido, o valor de $\tan(\delta)$ é muitas vezes utilizado para avaliar a elasticidade do polímero (LEE *et al.*, 2000). LEE *et al.* (2000) avaliaram também a resistência do fundido. Nos estudos realizados, foram comparados o polipropileno linear e o ramificado, sendo que o ramificado mostrou melhora na resistência do fundido durante o fluxo elongacional.

Como não foi possível avaliar valores de frequência muito baixos, devido à falta de sensibilidade de equipamento para análise do material fundido em baixas taxas de cisalhamento, não foi possível avaliar a existência do platô Newtoniano que deveria aparecer na curva de polipropileno comercial, em que a viscosidade complexa independe da frequência.

A Figura 4.31 apresenta os resultados das análises reológicas que avaliam as mudanças nas propriedades viscoelásticas dos materiais modificados pela graftização do polipropileno comercial a 165°C. Observa-se que a maioria das curvas dos materiais modificados encontram-se entre as curvas do polipropileno comercial e o polipropileno degradado (Teste 4). Sendo que a curva do polipropileno comercial encontra-se acima da curva do material degradado, apresentando maiores valores de viscosidade complexa. Uma das

reações paralelas da graftização é a degradação do material, muitas vezes causadas pela cisão- β (MOAD, 1999).

Com a adição do estireno, a reação de polimerização do estireno passou a concorrer com a reação de degradação. Dessa forma, o material modificado, em sua maioria, apresentou curvas acima das obtidas no Teste 4. A fração insolúvel da reação R1_{iniciadorx2} se aproximou bastante da curva do polipropileno, mostrando que foi possível superar a degradação do material quando se utilizou maior quantidade de iniciador, na presença do estireno. Esse é um indicativo adicional de graftização.

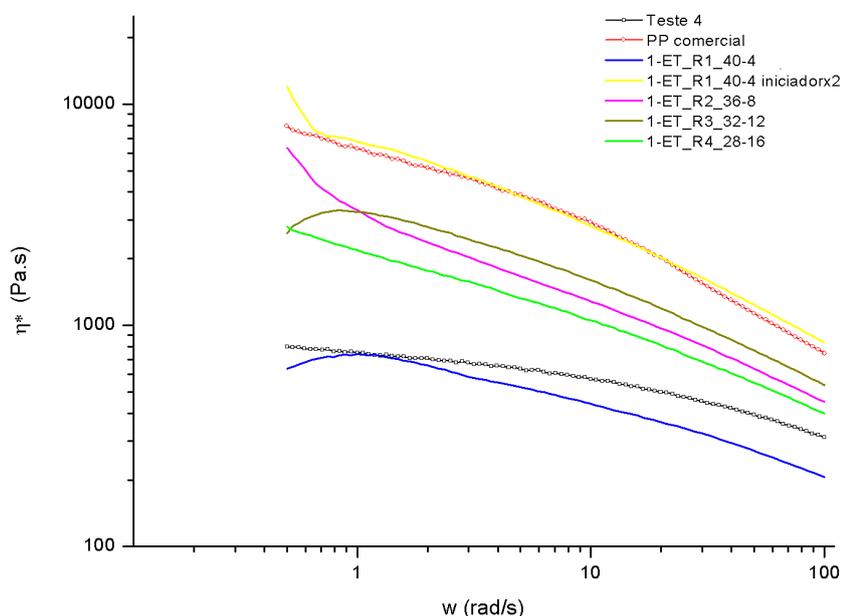


Figura 4.31: Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial realizadas a 165 °C.

A Figura 4.32 apresenta os resultados das análises reológicas que avaliam as mudanças nas propriedades viscoelásticas dos materiais modificados pela graftização do polipropileno comercial a 175°C. As curvas referentes às frações insolúveis das reações R7 e R8 mostraram-se próximas a curva do material degradado (Teste 4). As curvas referentes às frações insolúveis das reações R5 e R6 mostraram maior proximidade da curva do polipropileno comercial; inclusive, a curva da fração insolúvel R6 é superior à curva do polipropileno. Esse feito é novamente muito importante, pois indica que a graftização

compete com a degradação, inibindo parcialmente o efeito da degradação no processo.

Comparando as curvas dos materiais graftizados a 165°C com os materiais graftizados a 175°C, observa-se que ocorreu maior degradação dos materiais a 175°C, como previsto por PICCHIONI *et al.* (2001), que afirma que temperaturas elevadas favorecem a ocorrência da cisão- β . Porém, os materiais graftizados a 175°C são aqueles que parecem mostrar maior modificação em relação ao polipropileno comercial, quando se avaliam as curvas referentes às reações R5 e R6.

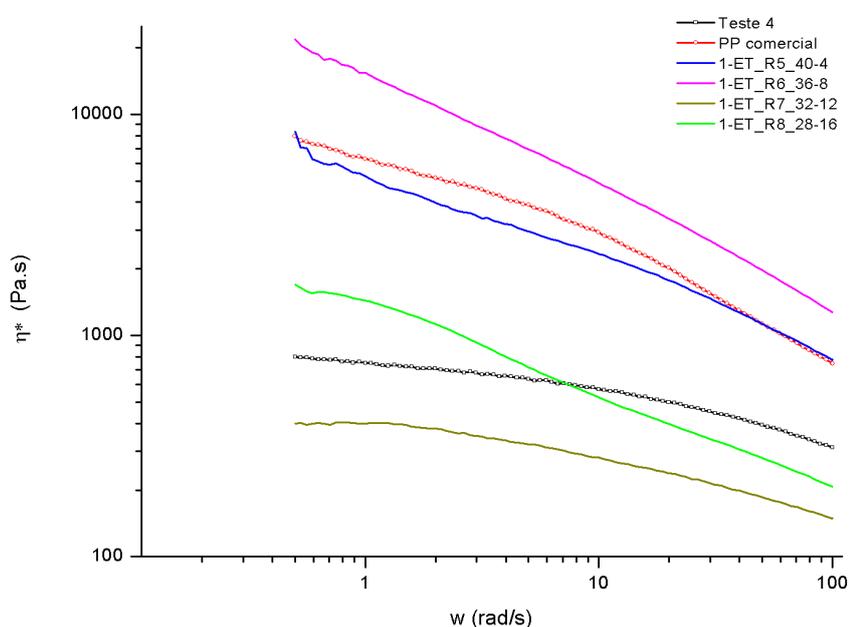


Figura 4.32: Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial realizadas a 175 °C.

A Figura 4.33 apresenta os resultados das análises reológicas que avaliam as mudanças nas propriedades viscoelásticas dos materiais modificados pela graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno a 165°C. Por meio das análises das curvas do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno e do Teste 5, percebe-se que as duas curvas possuem inclinações bem diferentes e encontram-se abaixo da curva do polipropileno comercial. Todas as curvas apresentam inclinação semelhante à Teste 5, permitindo supor que todas sofreram processo de degradação e que todas são diferentes da curva do copolímero, mostrando que foram modificadas.

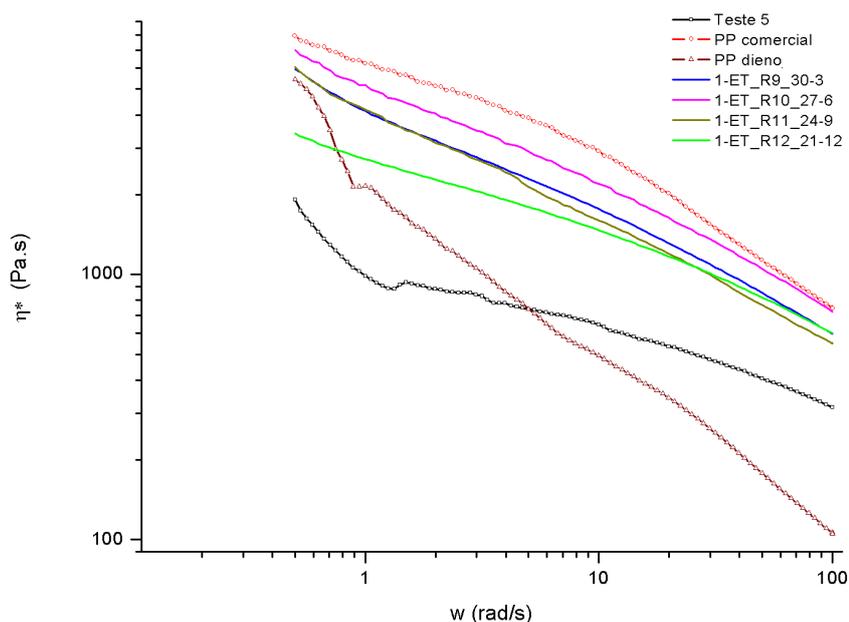


Figura 4.33: Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 165 °C.

A Figura 4.34 apresenta os resultados das análises reológicas que avaliam as mudanças nas propriedades viscoelásticas dos materiais modificados pela graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno a 175°C. A curva que representa a fração insolúvel da reação R13 possui a mesma inclinação que a curva do copolímero; porém, a curva está acima da curva do copolímero. Sendo assim, acredita-se que a degradação não afetou muito a reação R13, embora o material tenha modificado. Na reação R13 havia maior quantidade de monômero estireno inicialmente, o que pode ter sido o motivo de outras reações que não fossem a degradação terem ocorrido preferencialmente.

As curvas que representam as reações R14, R15 e R16 apresentam a mesma inclinação da curva referente ao Teste 5, sugerindo que houve degradação desses materiais. Além disso, as curvas das amostras preparadas a 175°C encontram-se mais próximas da curva do material degradado, quando comparadas com as curvas das amostras preparadas a 165° C, pois altas temperaturas favorecem a degradação. Porém, pode-se afirmar que esses materiais foram modificados/graftizados, pois as curvas são diferentes da curva do copolímero e do Teste 5.

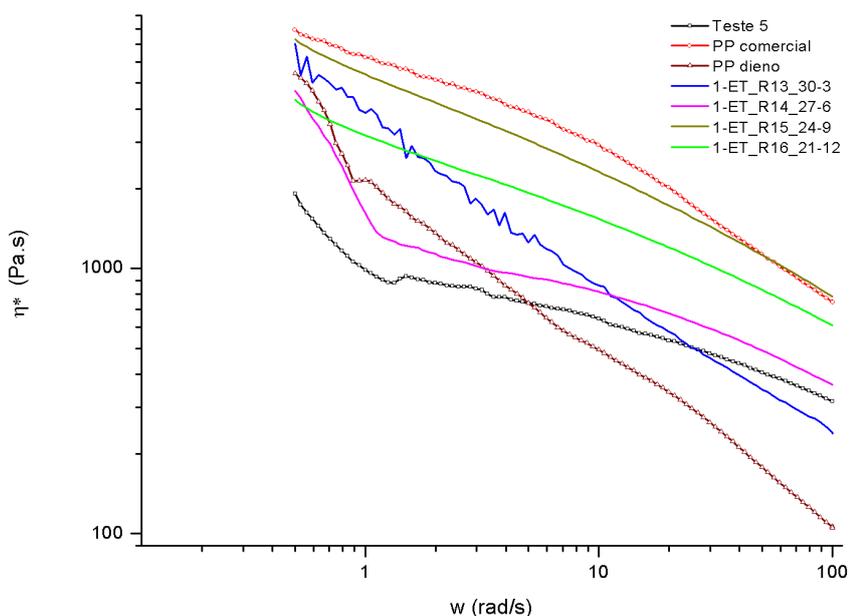


Figura 4.34: Viscosidades complexas a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 175 °C.

A partir da análise reológica, em que se avaliaram os valores de viscosidade complexa, foi possível afirmar que os materiais foram graftizados, pois após extração, as frações insolúveis mostraram resultados diferentes dos polímeros originais e dos respectivos materiais degradados. Não foi possível avaliar de forma inequívoca como as quantidades iniciais de polímero e monômero afetaram esses resultados. Entretanto, o aumento da temperatura parece favorecer a degradação e o aumento do teor do iniciador parece induzir a modificação mais intensa do material.

A viscosidade de cisalhamento zero dos materiais também deve ser avaliada, pois segundo WOOD-ADAMS e DEALY (2000), o material ramificado possui valores mais altos de viscosidade de cisalhamento zero e valores menores de frequência para o início da região de pseudoplasticidade. Porém, o mesmo efeito ocorre quando há aumento na massa molar do material. Dessa forma, a análise a presença de ramificação e o aumento da massa molar podem mostrar resultados conflitantes.

Caso durante a reação de graftização não ocorressem reações paralelas, o material seria graftizado e teria também seu valor de massa molar aumentado. Entretanto, sabe-se

que também ocorre a degradação do material, que diminui valores de massa molar, e que a eficiência da graftização pode ser baixa. Por isso, as avaliações a seguir não podem ser consideradas definitivas.

Para os valores de viscosidade de cisalhamento zero dos materiais (η^o), foi realizada a extrapolação das curvas de viscosidade complexa versus frequência até o valor de $\omega = 0,5$ rad/s. Os gráficos com as curvas extrapoladas encontram-se no Apêndice A. A Tabela 4.20 mostra os valores aproximados de η^o das frações insolúveis das reações.

Tabela 4.20: Valores de η^o para as frações insolúveis das amostras produzidas nas reações

Fração insolúvel	η^o (Pa.s)
PP comercial	7717,0
Teste 4	801,02
PP dieno	3543,0
Teste 5	963,2
R1 _{imp}	852,5
R1 _{iniciadorx2_imp}	8326,0
R2	4472,0
R3	3877,0
R4	2682,0
R5	6535,0
R6	21330,0
R7	440,6
R8	1862,0
R9	5314,0
R10	6438,0
R11	5589,0
R12	3255,0
R13	7153,0
R14	1846,0
R15	6855,0
R16	3963,0

Os maiores valores de η^o encontrados foram das frações insolúveis das reações R6, R1_{iniciadorx2_imp} e R13, em ordem decrescente. A reação R6 foi realizada a 175 °C e com a segunda maior quantidade de monômero das reações em que se utilizou o PP comercial. A reação R1_{iniciadorx2_imp} foi a reação em que se utilizou a maior quantidade de iniciador, o dobro da reação R1. A reação R13 foi realizada a 175 °C e com a segunda maior quantidade de monômero das reações em que se utilizou o PP dieno. Portanto, os resultados são consistentes e parecem indicar formação de ramos nas altas temperaturas e altos teores de

iniciador e monômero.

A reação R13, além de possuir um dos mais altos valores de η^o , manteve a mesma inclinação da curva do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno, indicando que a estrutura no material pode não ter sido degradada, mas graftizada e apresentando maiores valores de massa molar.

Outra propriedade reológica estudada foi o ângulo de fase (δ). Sabe-se que a $\tan(\delta)$ é a razão entre o módulo de perda (G'') e o módulo de armazenamento (G'). O valor máximo de ângulo de fase é igual a 90° , correspondente ao fluido Newtoniano. Para um sólido Hookeano, o valor do ângulo de fase é nulo. Logo, materiais viscoelásticos apresentam valores de ângulo de fase entre 0 e 90 graus.

O módulo de armazenamento representa a energia armazenada pelo material e recuperada após a deformação. Para o material sólido perfeitamente elástico, tem-se que G'' é igual a zero. O material fluido que não apresenta qualquer característica elástica possui valor de G' igual a zero. Quando G' e G'' são iguais, $\tan(\delta)=1$, e o valor do ângulo de fase é igual a 45° . Acima de 45° , prevalece o comportamento viscoso, do material líquido. Abaixo de 45° prevalece o comportamento do material sólido.

As Figuras 4.35, 4.36, 4.37, 4.38 apresentam as curvas de ângulo de fase versus frequência das frações insolúveis de todas as reações de graftização realizadas com PP comercial e com o copolímero de propeno. Os polímeros degradados, Teste 4 e Teste 5, apresentam prevalência de comportamento do material líquido, viscoso. Nas reações de graftização conduzidas a 165°C , o material que apresentou maior presença de comportamento elástico foi obtido quando se dobrou o teor de iniciador. O aumento da temperatura em 10°C fez com que os materiais com maior quantidade de monômero no início da reação apresentassem comportamento elástico.

O copolímero de propeno apresentou uma grande região de comportamento elástico; porém, após a reação de graftização, que tem como reação concorrente a degradação do material, esta região diminui para a maioria dos polímeros modificados. Apenas a fração insolúvel da reação R13, realizada a 175°C e com maior quantidade de monômero, apresentou região com valores de ângulo de fase próximos a 45° a baixas frequências. A

curva da reação R13 apresentou muito ruído e por isso foi realizada a suavização da curva utilizando-se uma função do tipo sigmoidal.

Esses resultados são muito interessantes pois sugerem a mudança de comportamento dos materiais após a graftização. Isso indica que o procedimento pode ser eventualmente realizado para modificar as propriedades dos materiais e permitir a geração de novas aplicações para estes polímeros.

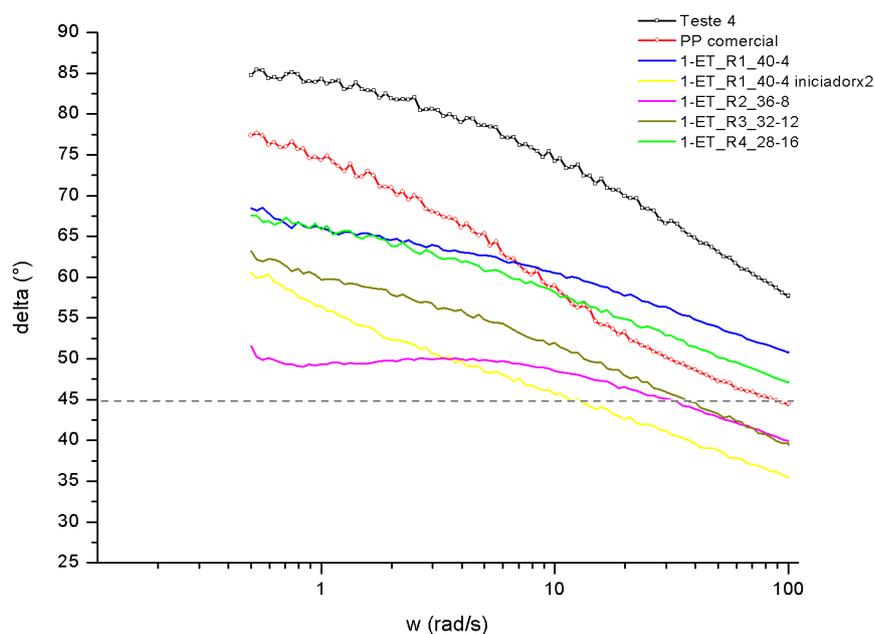


Figura 4.35: Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do polipropileno comercial realizadas a 165 °C.

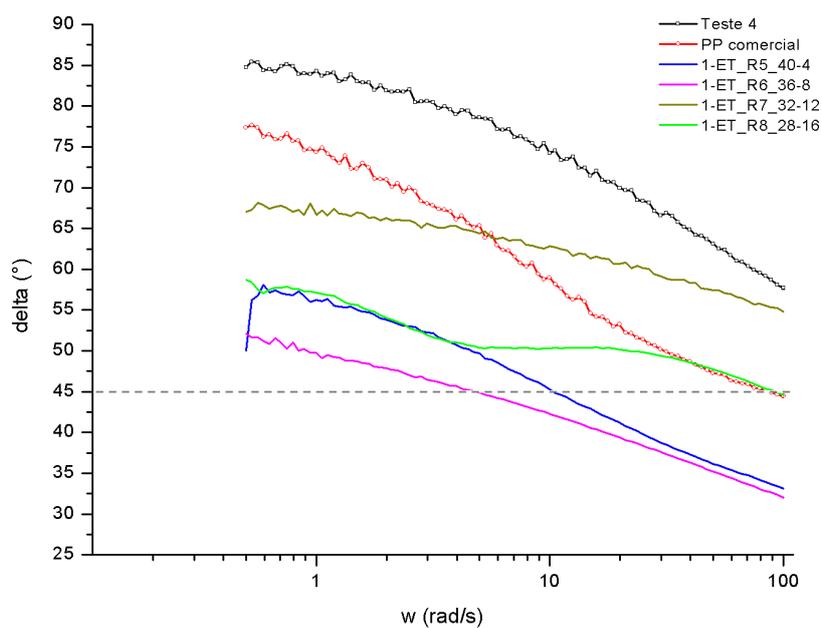


Figura 4.36: Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do polipropileno comercial realizadas a 175 °C.

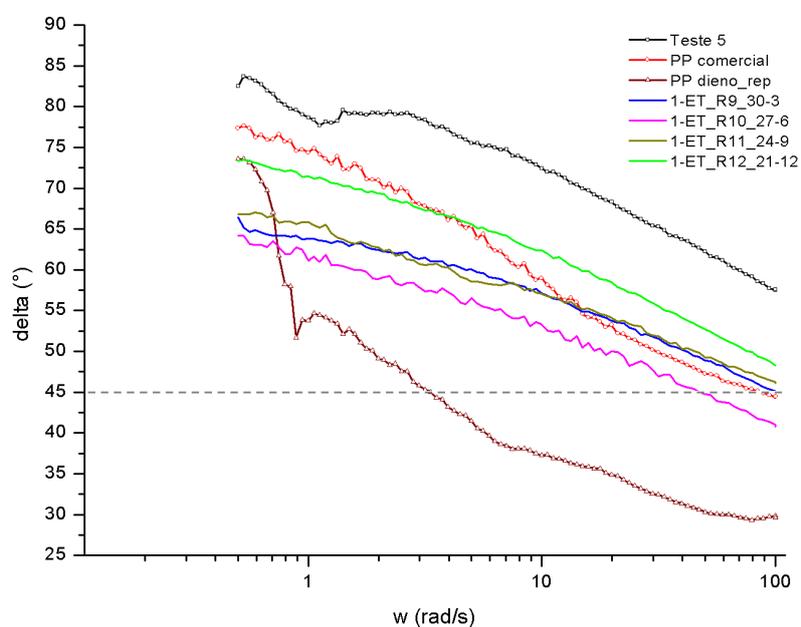


Figura 4.37: Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 165 °C.

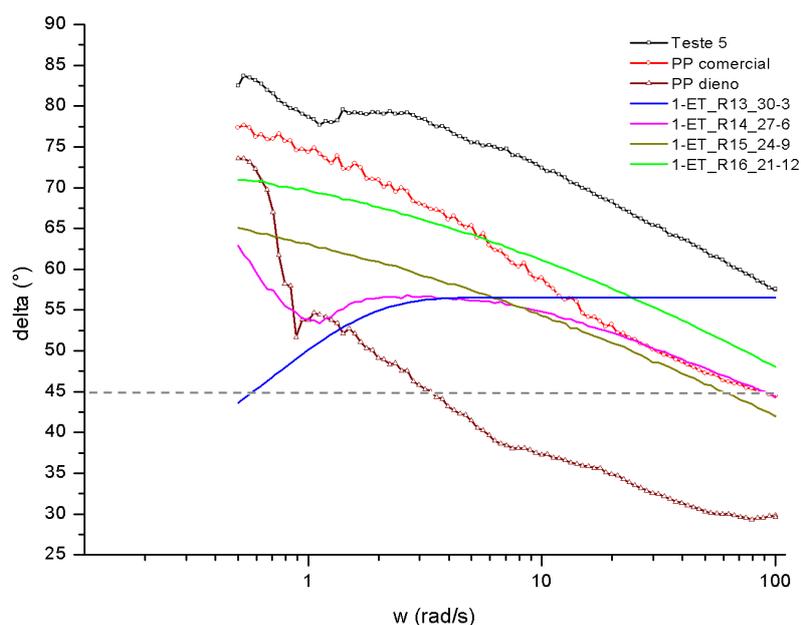


Figura 4.38: Ângulo de fase a 200°C das frações insolúveis em tolueno das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% realizadas a 175 °C.

4.8.1 Conclusões Parciais

As análises reológicas indicaram que ocorre modificação do material após a graftização, assim como observado com as análises de FTIR e TGA. As análises das frações insolúveis se mostraram diferentes daquelas realizadas com o polímero original utilizado no início da reação de graftização. Mesmo que os cálculos de fração solúvel teórica, quando comparados com os valores experimentais, mostrem que o material modificado também pode estar na fração solúvel, as análises de FTIR e TGA mostraram o contrário; portanto, acredita-se que a maior parte do material modificado encontra-se na fração insolúvel, para os quais as análises reológicas foram realizadas.

Analisando as curvas de viscosidade complexa como função da frequência, pode-se inferir que a reação de graftização degrada o material; porém, na presença de estireno e iniciador, a importância relativa da reação paralela de degradação diminui. Para as reações de graftização com PP, as frações insolúveis que mais apresentaram modificação

e superação da degradação foram as obtidas nas reações R1_{iniciadorx2}, R5 e R6. As reações R5 e R6 foram conduzidas a temperatura mais altas, 175 °C. Neste caso, a fração insolúvel obtida na reação R5, assim como R1_{iniciadorx2}, teve desempenho bastante próximo do desempenho do PP comercial, enquanto a fração insolúvel obtida na reação R6 pareceu superar totalmente a degradação com desempenho acima da curva do PP comercial.

As curvas de viscosidade complexa como função da frequência das frações insolúveis das reações em que se utilizou o copolímero de propeno a 165 °C e a 175 °C parecem ter sofrido degradação, pois resultaram em inclinações diferentes das curvas do polímero original.

Com relação aos valores de viscosidade de cisalhamento zero, as reações R6, R1_{iniciadorx2_imp} e R13 foram as que apresentaram maiores valores, sugerindo que possuem maior quantidade de ramificação na cadeia e/ou maiores valores de massa molar.

As curvas de ângulo de fase versus frequência corroboraram a degradação dos materiais que ocorre nos testes 4 e 5, pois apresentaram predominantemente comportamento de material líquido. Além disso, o aumento da temperatura, para o caso do PP comercial, foi importante para que houvesse a superação da degradação do material e ele pudesse ser graftizado.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Com base nos resultados apresentados, é possível concluir que ocorre a graftização do PP comercial e do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2 %, quando tratado termicamente na presença de estireno e iniciador radicalar nas temperaturas de 165 °C e 175 °C. Além disso, é possível afirmar que os produtos obtidos com o PP comercial e o copolímero são distintos.

A conversão das reações de graftização é afetada pela quantidade de reagentes iniciais, polímero e monômero estireno. Maiores valores de conversão são encontrados quando a quantidade de monômero estireno é maior. A temperatura também afeta significativamente os valores de conversão, chegando a aumentá-la em quase 26% a 175 °C em relação ao dado obtido a 165 °C.

A graftização dos dois materiais, polipropileno comercial e copolímero de propeno e 1,5-hexadieno, foi realizada com sucesso, pois os materiais apresentarem estrutura e propriedades diferentes dos materiais originais. Não foi possível avaliar quantitativamente a composição da fração solúvel e da fração insolúvel após a extração. Mesmo que as análises de FTIR, TGA e RMN tenham mostrado a ausência de qualquer traço da estrutura do polipropileno na fração solúvel, cálculos de fração solúvel e insolúvel teóricos levam a crer que parte do polipropileno modificado pode estar presente na fração solúvel.

A quantidade de iniciador, valores de temperatura e quantidade de monômero influenciam o andamento da reação de graftização dos polímeros. Ao dobrar o teor inicial de iniciador, a avaliação semi-quantitativa do FTIR indicou maior presença de estireno

no produto final. As reações que ocorreram a altas temperaturas e usaram maior quantidade do monômero estireno no início da reação também resultaram em graftização mais eficiente.

Comparando a graftização do polipropileno e do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno, com base nas análises de FTIR, o material com maior teor de poliestireno foi obtido na temperatura de 175 °C e com o maior teor inicial de monômero estireno, utilizando como polímero o PP comercial. A modificação dos copolímeros em relação aos resultados de viscosidade complexa não se mostraram conclusivas a baixas temperaturas (165 °C), não sendo possível enxergar uma tendência clara, como no PP comercial. Entretanto, ao aumentar a temperatura (175 °C), os resultados ficaram mais parecidos com o do PP comercial, sugerindo que o PP dieno apresente maior capacidade de graftização a temperaturas mais altas.

A análise reológica confirmou a modificação dos materiais, pois as frações insolúveis dos materiais em que se realizou a reação de graftização apresentaram diferenças muito significativas nos resultados desta análise. Os materiais das reações R1_{iniciadorx2}, R6 (PP comercial) e R13 (PP dieno) apresentaram os melhores resultados para presença de ramificação e/ou aumento da massa molar.

Com base no que foi exposto, não foi observada maior tendência de graftização na presença do comonômero (em relação às amostras de PP comercial), embora os materiais tenham estruturas e propriedades distintas que merecem ser investigadas com mais detalhes em trabalhos futuros.

Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se que em trabalhos futuros seja avaliado como a quantidade de solvente e o tempo de reação afetam os resultados de graftização, pois foram variáveis não estudadas neste trabalho. O sistema de reação utilizado limitou a redução da quantidade de solvente utilizado e como a altas temperaturas foi possível atingir conversões de até 76 % durante 15 min, neste trabalho, o tempo de reação foi mantido sempre igual a 15 min. Entretanto, é interessante avaliar como o aumento do tempo de reação pode afetar os resultados de

incorporação de ramos e de conversão do estireno;

Além disso, estudar melhor a fração solúvel da extração para entender se há ou não PP-g-PS nesta fração, pois durante o trabalho, a caracterização da fração solúvel em relação a presença ou não de material modificado mostrou resultados conflitantes.

Referências Bibliográficas

- AGLIETTO, M., BERTANI, R., RUGGERI, G., et al., 1990, “Functionalization of polyolefins: determination of the structure of functional groups attached to polyethylene by free radical reactions”, *Macromolecules*, v. 23, n. 7 (jan.), pp. 1928–1933.
- ARNOLD, M., BORNEMANN, S., SCHIMMEL, T., et al., 2002, “Modified polypropylenes by copolymerization with nonconjugated dienes and additional chemical reactions”, *Macromolecular Symposia*, v. 181, n. 1 (may), pp. 5–16.
- ASUA, J. M., 2007, *Polymer Reaction Engineering*. 2 ed. , Blackwell Publishing.
- BEENEN, W., V.D. WAL, D. J., JANSSEN, L. P. B. M., et al., 1996, “Graft-copolymerization of styrene on polypropylene in the solid phase”, *Macromolecular Symposia*, v. 102, n. 1 (jan.), pp. 255–263.
- BETTINI, S. H. P., DE MELLO, L. C., MUÑOZ, P. A. R., et al., 2013, “Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene, in the Presence and Absence of Styrene, for Compatibilization of Poly(ethylene terephthalate)/(ethylene–propylene) Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 2 (jan), pp. 1001–1009.
- BHATTACHARYA, A., MISRA, B. N., 2004, “Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications”, *Progress in Polymer Science*, v. 29, n. 8 (ago.), pp. 767–814.
- BOAEN, N. K., HILLMYER, M. A., 2005, “Post-polymerization functionalization of polyolefins”, *Chemical Society Reviews*, v. 34, pp. 267–275.
- BORSIG, E., V. DUIN, M., GOTSIS, A. D., et al., 2008, “Long chain branching on linear polypropylene by solid state reactions”, *European Polymer Journal*, v. 44, n. 1 (jan.), pp. 200–212.
- BOVEY, F. A., MIRAU, P. A., 1996, *NMR of Polymers*. San Diego, Academic Press.
- BRANDOLINI, A. J., HILLS, D. D., 2000, *NMR spectra of Polymers and Polymer Additives*. New York, Marcel Dekker Inc.

- CANEVALORO, S., 2010, *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 3 ed. São Paulo, Artliber.
- DEMAIO, V. V., DONG, D., 1997, “The Effect of Chain Structure on Melt Strength of Polypropylene and Polyethylene”, *SPE/ANTEC 1997 Proceedings*, pp. 1512–1516.
- GHIJSELS, A., ENTE, J. J. S. M., RAADSEN, J., 1990, “Melt Strength Behaviour of PE and its Relation to Bubble Stability in Film Blowing”, *International Polymer Processing*, v. 5, n. 4 (dez.), pp. 284–286.
- GOTSIS, A. D., ZEEVENHOVEN, B. L. F., HOGT, A. H., 2004, “The effect of long chain branching on the processability of polypropylene in thermoforming”, *Polymer Engineering and Science*, v. 44, n. 5 (maio), pp. 973–982.
- GUO, L., LI, B., WANG, H., 2011, “Effect of Maleic Anhydride/Vinyltrimethoxysilane-co-Grafting Polypropylene on the Properties of Wood-Flour/Polypropylene Composites by Electron-Beam Preirradiation”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, n. 1 (jul), pp. 402–409.
- HINGMANNAND, R., MARCZINKE, B. L., 1994, “Shear and elongational flow properties of polypropylene melts”, *Journal of Rheology*, v. 38, pp. 573–587.
- HUI, A. W., HAMIELEC, A. E., 1972, “Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, pp. 749–769.
- KASEHAGEN, L. J., MACOSKO, C. W., TROWBRIDGE, D., et al., 1996, “Rheology of longchain randomly branched polybutadiene”, *Journal of Rheology*, v. 40, pp. 689–709.
- KREVELEN, D. W. V., NIJENHUIS, K. T., 2009, *Polymer Rheology*. 4 ed. Amsterdam, Elsevier.
- KUMBHARE, M. B., 2014, “Effect of Initiator-Monomer Ratio in Polymerization of Vinyl Acetate”, *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, v. 5, n. 2, pp. 80–83.
- LAGENDIJK, R., HOGT, A., BUIJTENHUIJS, A., et al., 2001, “Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties”, *Polymer*, v. 42, n. 25 (dez.), pp. 10035–10043.
- LEE, D.-H., YOON, K.-B., PARK, J.-R., et al., 1997, “Copolymerizations of olefins and dienes with homogeneous and heterogeneous catalysts”, *European Polymer Journal*, v. 33, n. 4 (april), pp. 447–451.

- LEE, Y. J., SOHN, H. S., PARK, S. H., 2000, "Effect of chain structure of polypropylenes on the melt flow behavior", *Korea-Australia Rheology Journal*, v. 12, n. 3/4, pp. 181–186.
- LENK, R. S., 1978, *Polymer Rheology*. 1 ed. London, Applied Science Publishers LTD.
- LI, S., XIAO, M., WEI, D., et al., 2009, "The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene", *Polymer*, v. 50, n. 25, pp. 6121–6128.
- LIMA, A. F., 2010, *Produção de Copolímeros Contendo Olefinas e Diolefinas com Catalisadores Ziegler-Natta*. Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIMA, A. F., 2015, *Síntese e caracterização de polipropilenos modificados com diolefinas*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- LIMA, A. F., BORGES, G. R., CANDECO, L. M., et al., 2012, "Síntese e Caracterização de Copolímeros de Propeno com 1-Hexeno e 1,5-Hexadieno", *Polímeros*, v. 22, n. 3, pp. 253–259.
- LU, B., CHUNG, T. C., 1999, "Synthesis of long chain branched polypropylene with relatively well-defined molecular structure", *Macromolecules*, v. 32, n. 25 (nov.), pp. 8678–8680.
- MOAD, G., 1999, "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion", *Progress in Polymer Science*, v. 24, n. 1 (april), pp. 81–142.
- NAGA, N., SHIONO, T., IKEDA, T., 1999, "Copolymerization of Propene and Nonconjugated Diene Involving Intramolecular Cyclization with Metallocene/Methylaluminoxane", *Macromolecules*, v. 32, n. 5 (march), pp. 1348–1355.
- NAQVI, M. K., CHOUDHARY, M. S., 1996, "Chemically Modified Polyolefins and Their Blends", *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, v. C36, n. 3, pp. 601–629.
- NG, L., GARNETT, J. L., ZILIC, E., et al., 2001, "Effect of monomer structure on radiation grafting of charge transfer complexes to synthetic and naturally occurring polymers", *Radiation Physics and Chemistry*, v. 62, n. 1 (jul.), pp. 89–98.
- ODIAN, G., 2004, *Principles of Polimerization*. 4 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc.

- PAAVOLA, S., SAARINEN, T., LOFGRENA, B., et al., 2004, “Propylene copolymerization with non-conjugated dienes and α -olefins using supported metallocene catalyst”, *Polymer*, v. 45, n. 7 (march), pp. 2099–2110.
- PICCHIONI, F., GOOSSENS, J., VAN DUIN, M., 2001, “Solid-state modification of polypropylene (PP): grafting of styrene on atactic PP”, *Macromolecular Symposia*, v. 176, n. 1, pp. 245–264.
- PICCHIONI, F., GOOSSENS, J. G. P., VAN DUIN, M., et al., 2003, “Solid-State Modification of Isotactic Polypropylene (iPP) via Grafting of Styrene. I. Polymerization Experiments”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 12, pp. 3279–3291.
- PLASTICSEUROPE, 2016. “Polypropylene (PP)”. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polyolefins/polypropylene.aspx>>.
- RATZSCH, M., BUCKA, H., HESSE, A., et al., 1998, “CHALLENGES IN POLYPROPYLENE BY CHEMICAL MODIFICATION”, *Macromol. Symp.*, v. 129, n. 1 (mar.), pp. 53–77.
- RODRIGUEZ, F., COHEN, C., OBER, C., et al., 2003, *Principles of Polymer Systems*. 5 ed. New York, Taylor & Francis Routledge.
- RÄTZSCH, M., 1999, “Reaction mechanism to long chain branched PP”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. A36, n. 11, pp. 1759–1769.
- RUDIN, A., 1998, *Elements of Polymer Science and Engineering: An Introductory Text and Reference for Engineers and Chemists*. 2 ed. , Elsevier Science & Technology Books.
- SADIK, T., MASSARDIER, V., BECQUART, F., et al., 2013, “Radical Grafting of Polar Monomers onto Polypropylene by Reactive Extrusion”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 4 (jan.), pp. 2177–2188.
- SHROFF, R. N., MAVRIDIS, H., 2001, “Assessment of NMR and rheology for the characterization of LCB in essentially linear polyethylenes.” *Macromolecules*, v. 34, n. 21, pp. 7362–7367.
- SILVA, F. M., 2006, *Estudos sobre a Produção de Resinas Poliolefinicas: Prepolimerização e Síntese de Copolímeros de Propeno/1-Buteno*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- SUGIMOTO, M., TANAKA, T., MASUBUCHI, Y., et al., 1999, “Effect of Chain Structure on the Melt Rheology of Modified Polypropylene”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, n. 8, pp. 1493–1500.
- TIAN, J., YU, W., ZHOU, C., 2006, “The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene”, *Polymer*, v. 47, n. 23, pp. 7962–7969.
- TONELLI, A. E., 1989, *NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection*. New York, VCH.
- TYNYS, A., EILERTSEN, J. L., SEPPALA, J. V., et al., 2007, “Copolymerisation of 1,9-decadiene and propylene with binary and isolated metallocene systems”, *Polymer*, v. 48, n. 10 (may), pp. 2793–2805.
- VASQUEZ, A. M. A., 2007, *Estudo das propriedades reológicas de polipropilenos em fluxos de cisalhamento e fluxos alongacionais*. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.
- VOGL, O., 1999, “POLYPROPYLENE: AN INTRODUCTION”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 36, n. 11 (nov.), pp. 1547–1559.
- WOOD-ADAMS, P. M., DEALY, J. M., 2000, “Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene”, *Macromolecules*, v. 33, n. 20, pp. 7489–7499.
- YE, Z., ALOBAIDI, F., ZHU, S., 2004, “Synthesis and Rheological Properties of Long-Chain-Branched Isotactic Polypropylenes Prepared by Copolymerization of Propylene and Nonconjugated Dienes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, n. 11 (april), pp. 2860–2870.
- ZHANG, Z., WAN, D., XING, H., et al., 2012, “A new grafting monomer for synthesizing long chain branched polypropylene through melt radical reaction”, *Polymer*, v. 53, n. 1 (jan.), pp. 121–129.

Apêndices

Apêndice A

Extrapolação das curvas de viscosidade complexa versus frequência

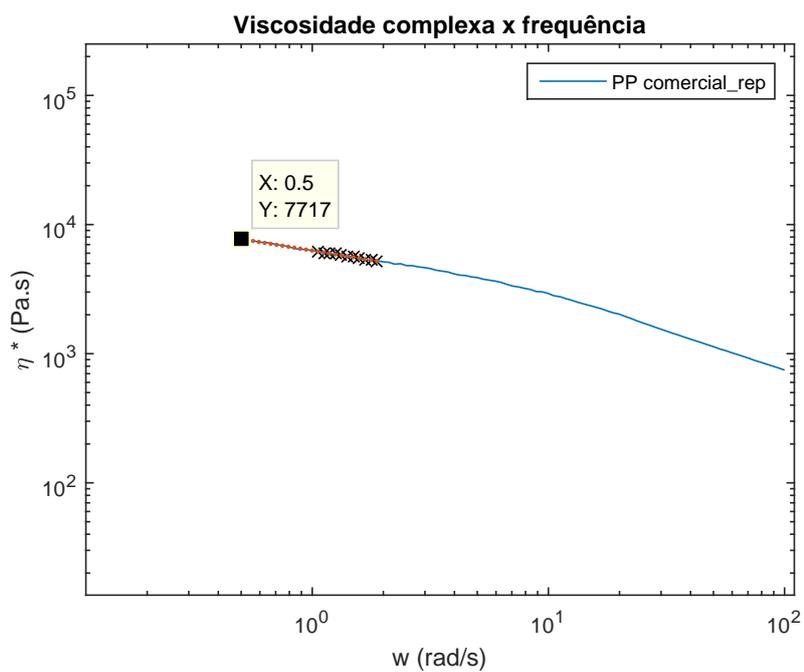


Figura A.1: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C do PP comercial.

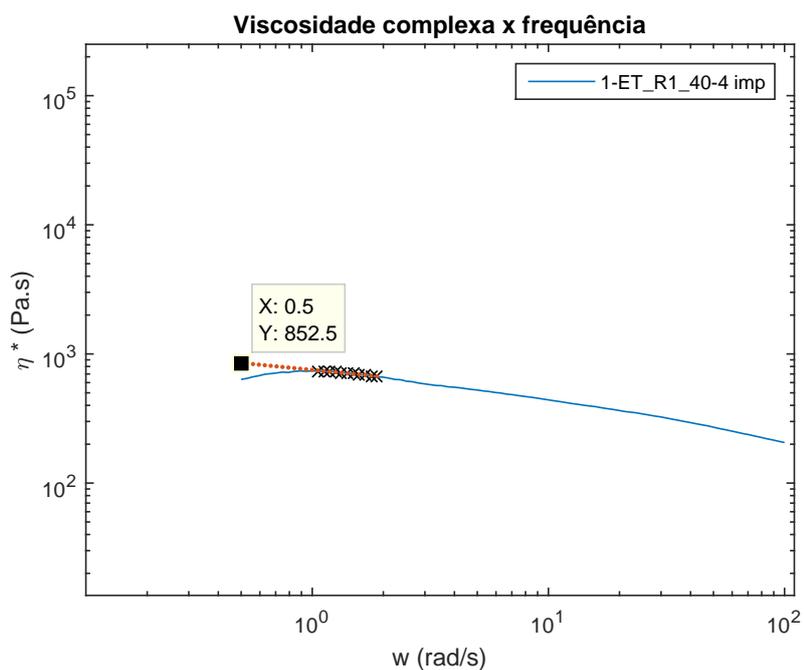


Figura A.2: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R1 a 165°C.

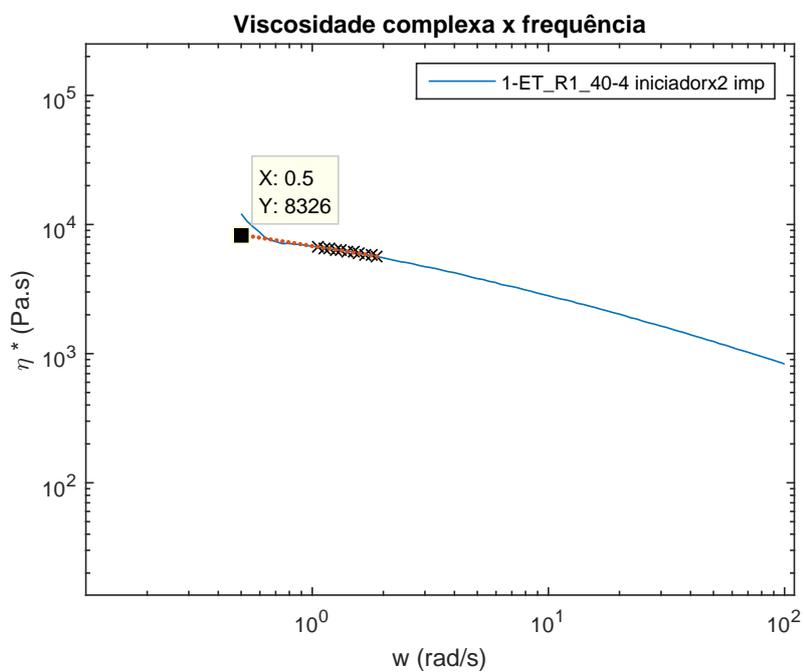


Figura A.3: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R1_{iniciadorx2} a 165°C.

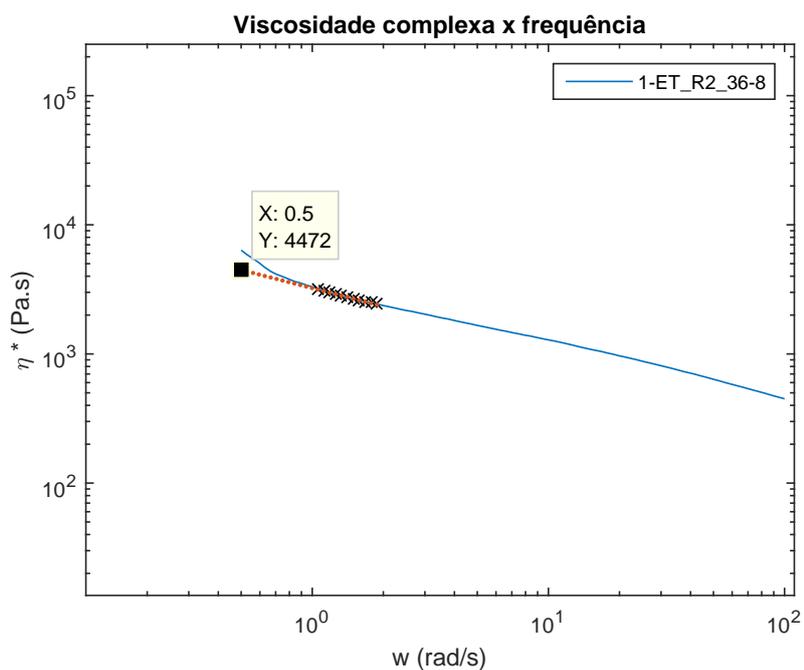


Figura A.4: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R2 a 165°C.

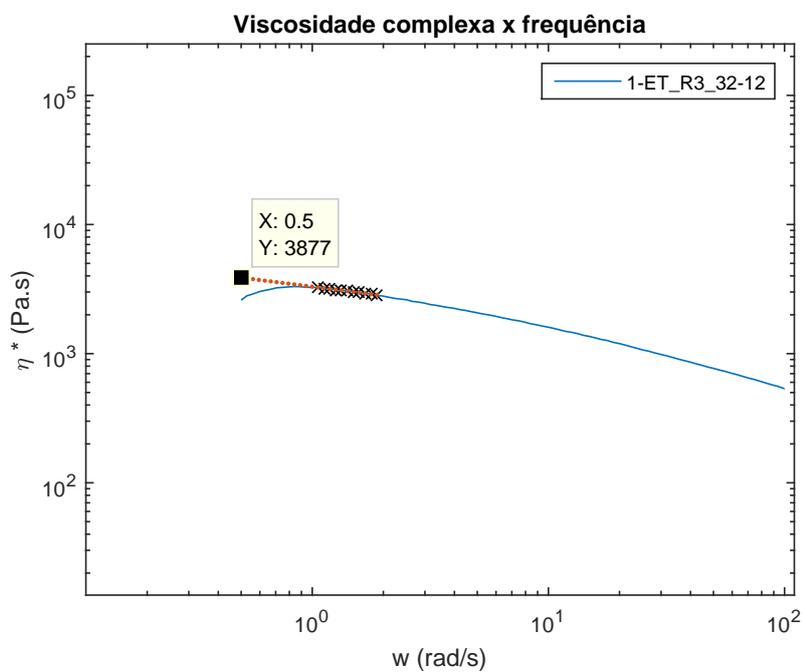


Figura A.5: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R3 a 165°C.

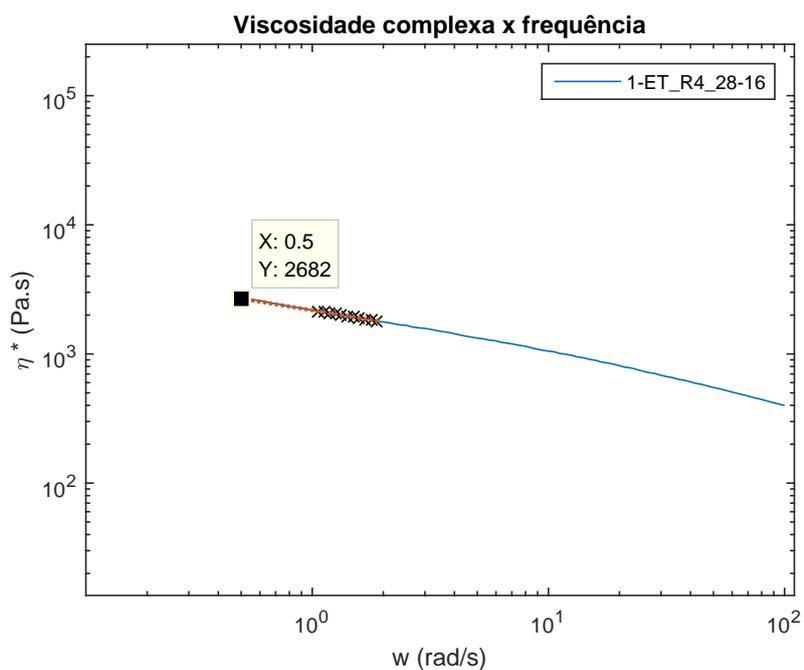


Figura A.6: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R4 a 165°C.

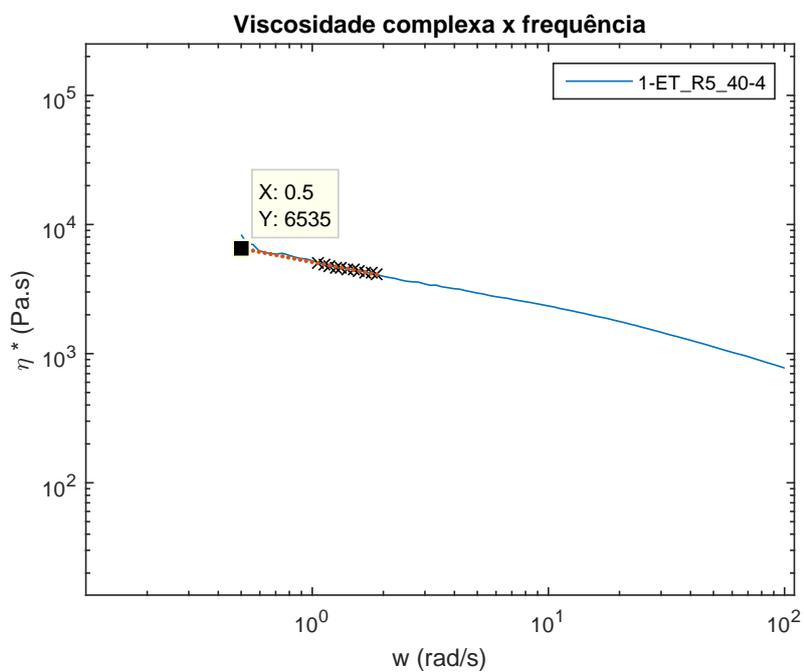


Figura A.7: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R5 a 175°C.

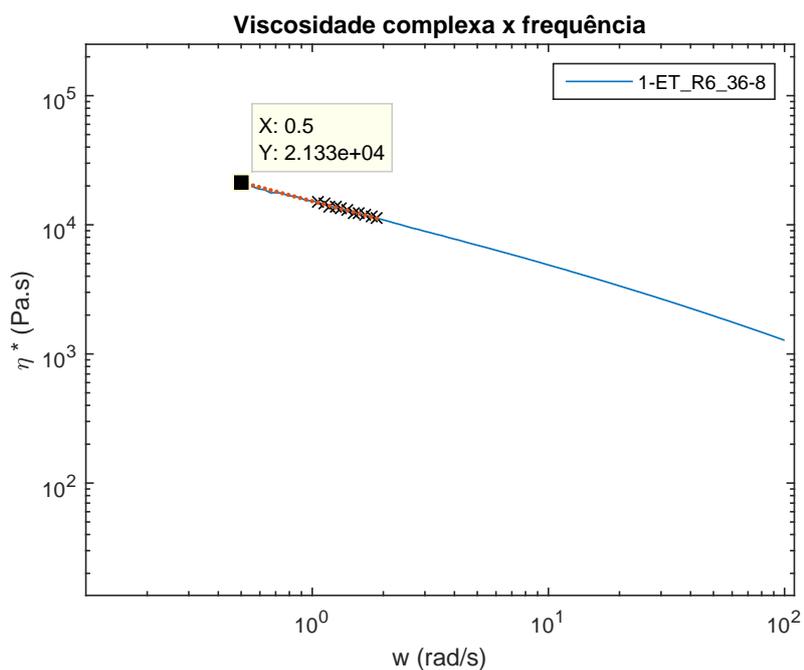


Figura A.8: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R6 a 175°C.

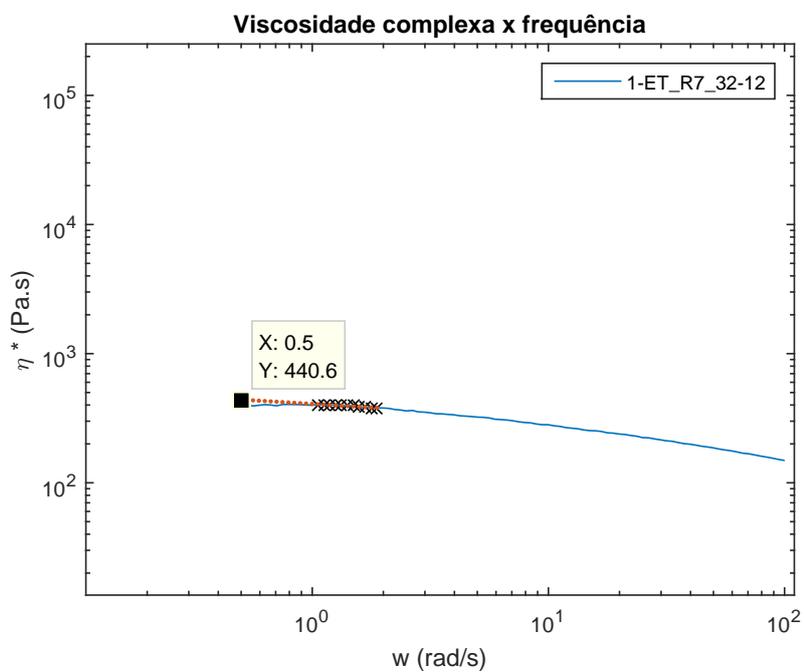


Figura A.9: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R7 a 175°C.

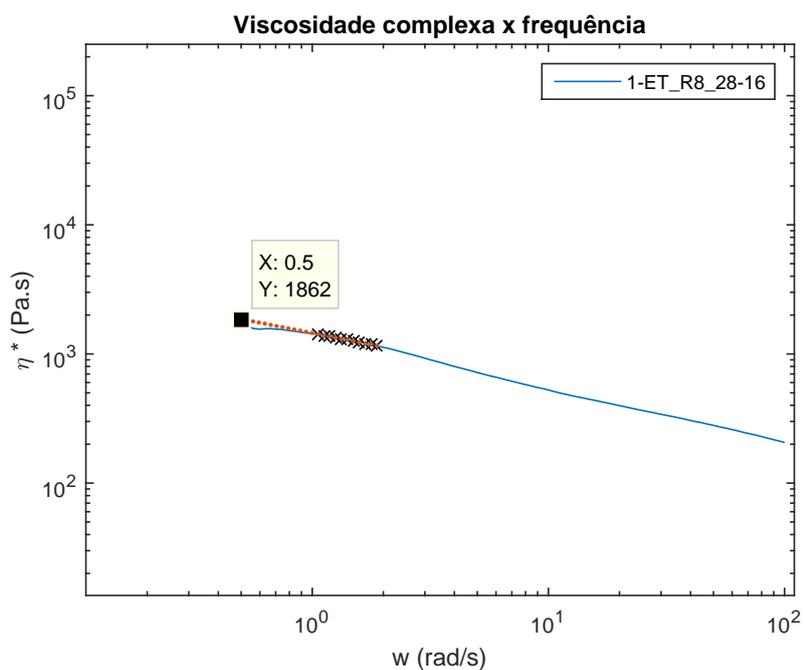


Figura A.10: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R8 a 175°C.

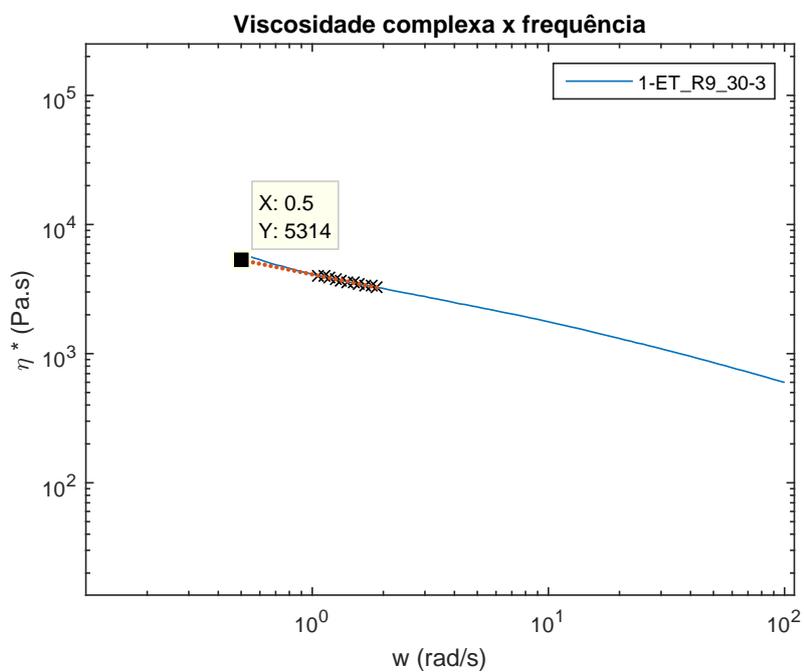


Figura A.11: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R9 a 165°C.

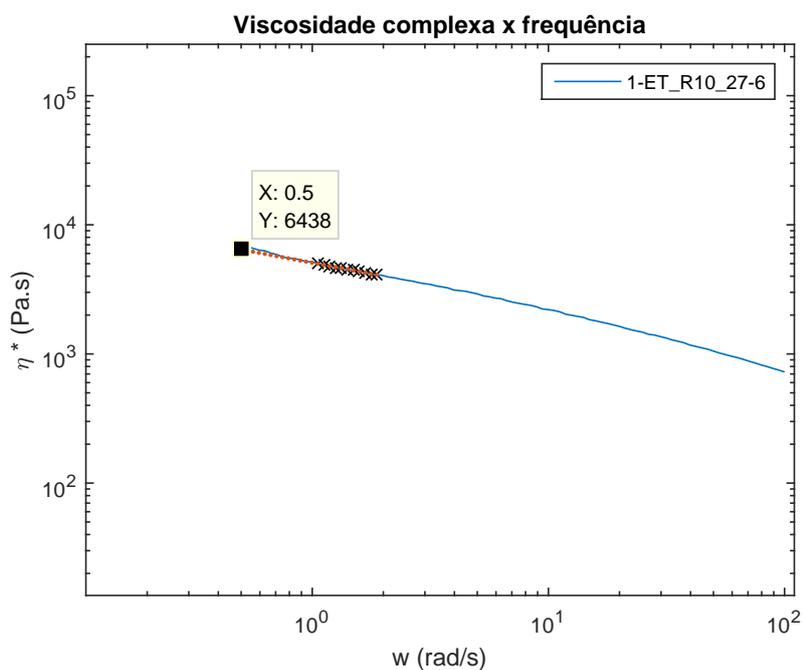


Figura A.12: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R10 a 165°C.

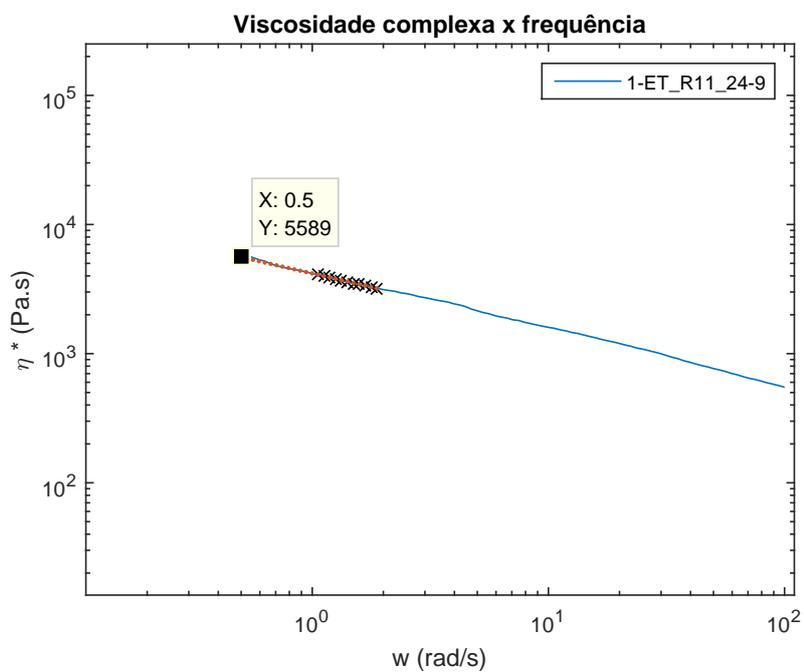


Figura A.13: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R11 a 165°C.

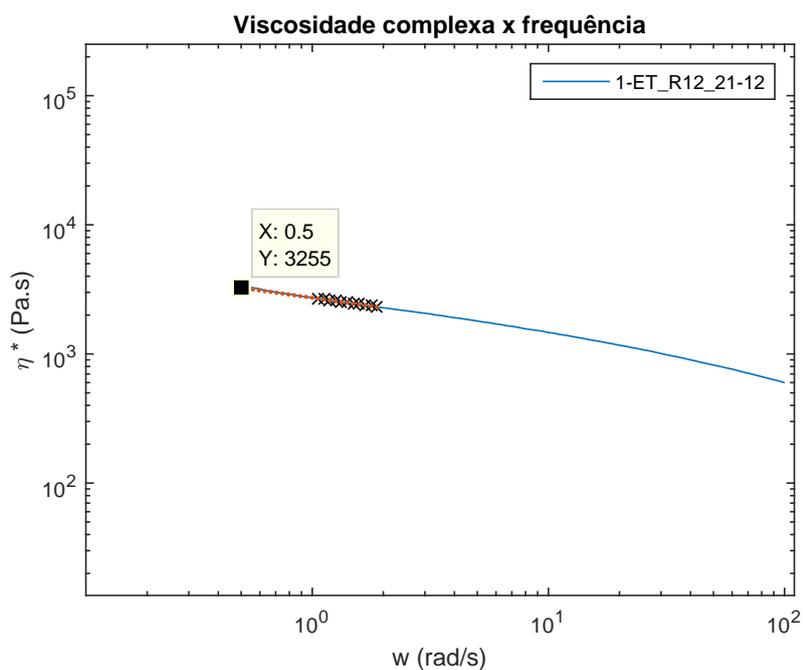


Figura A.14: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R12 a 165°C.

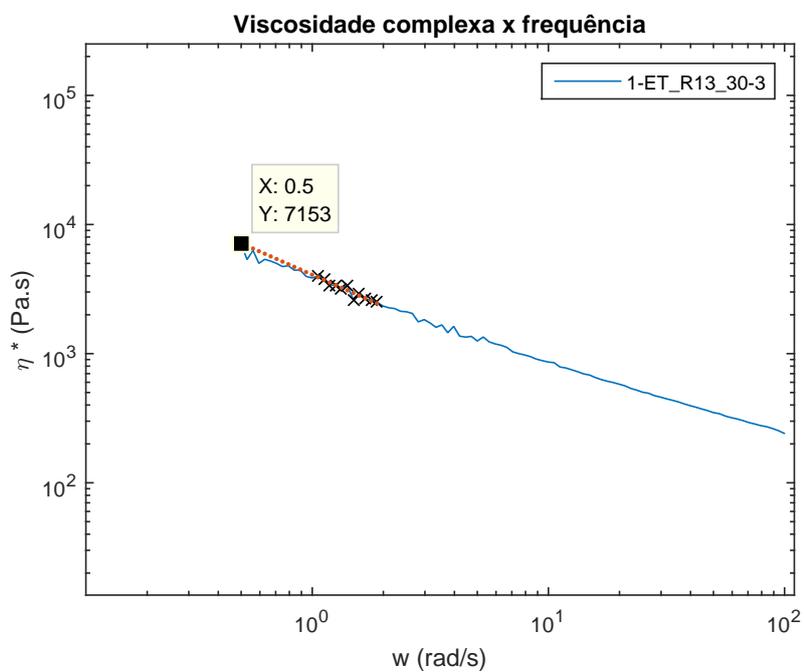


Figura A.15: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R13 a 175°C.

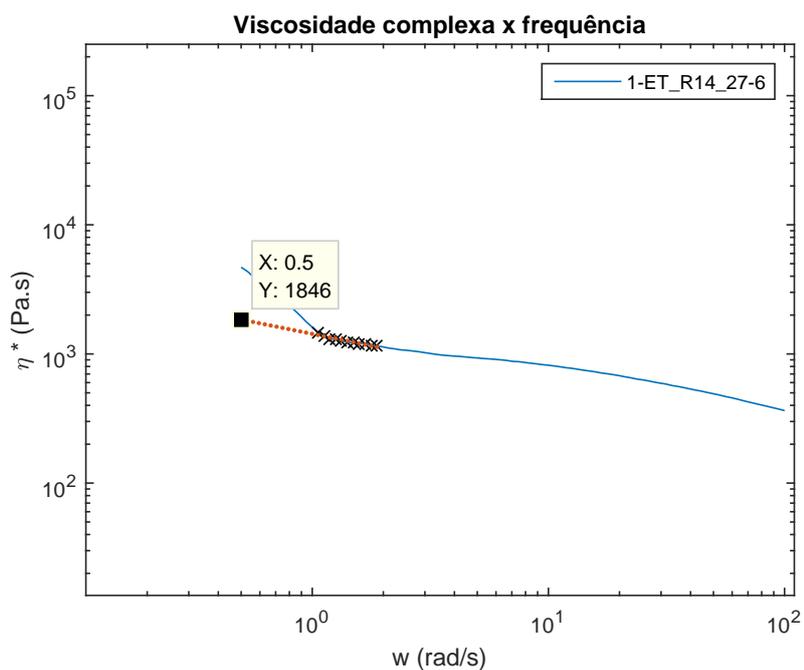


Figura A.16: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R14 a 175°C.

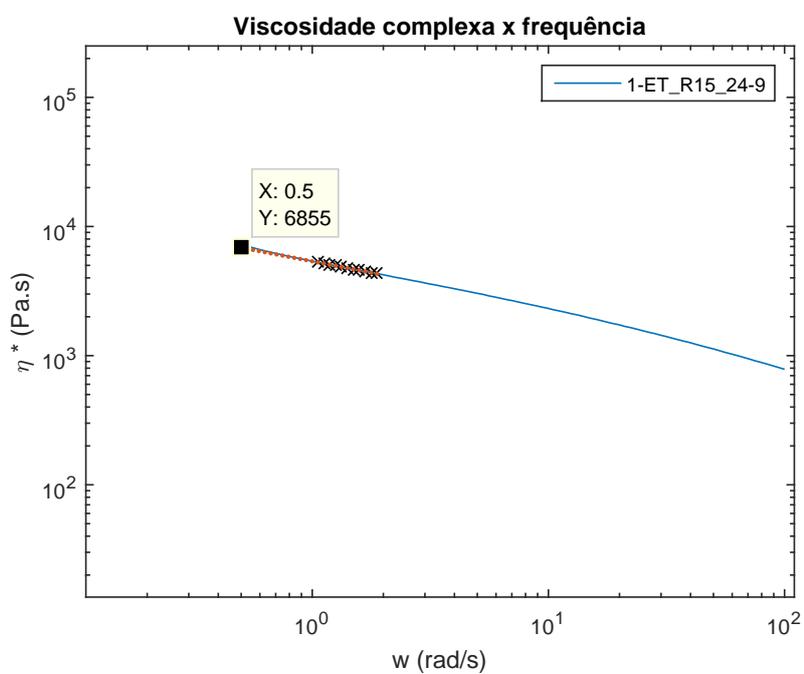


Figura A.17: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R15 a 175°C.

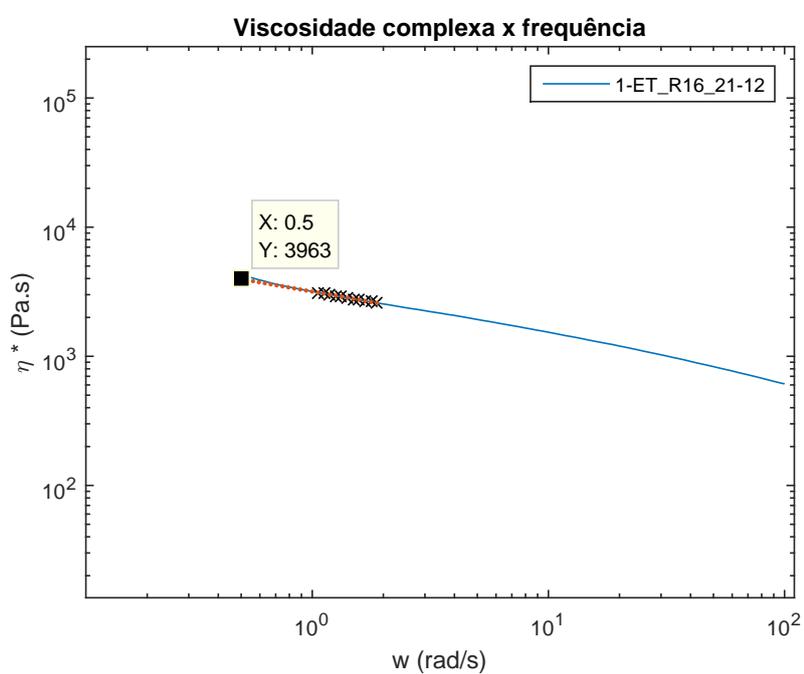


Figura A.18: Extrapolação da curva de viscosidade complexa a 200°C da fração insolúvel em tolueno obtida na reação de graftização R16 a 175°C.

Apêndice B

Espectros de infravermelho das frações solúveis das reações

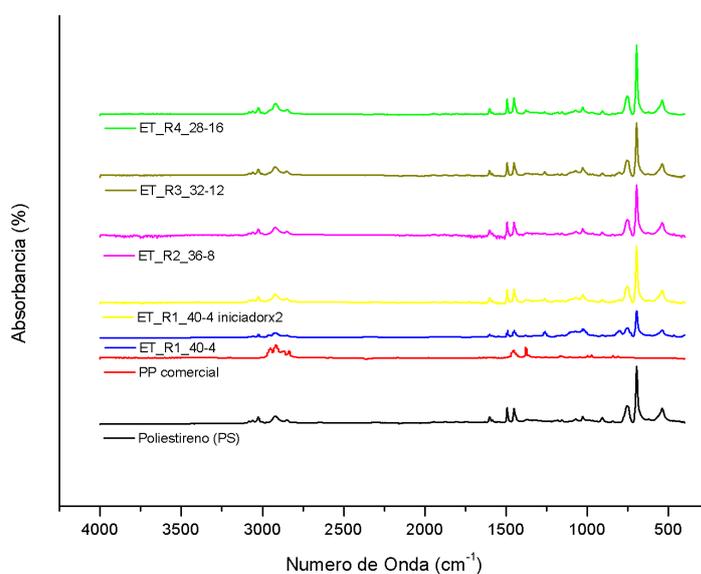


Figura B.1: Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165 °C, utilizando o polipropileno.

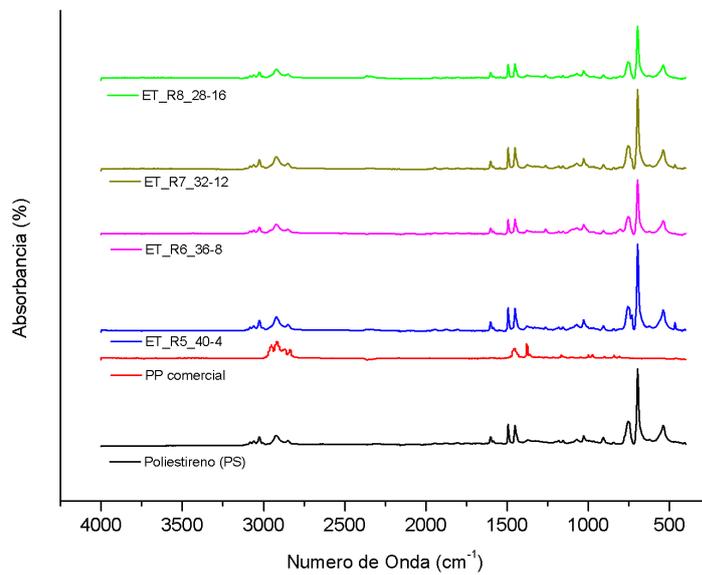


Figura B.2: Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175 °C, utilizando o polipropileno.

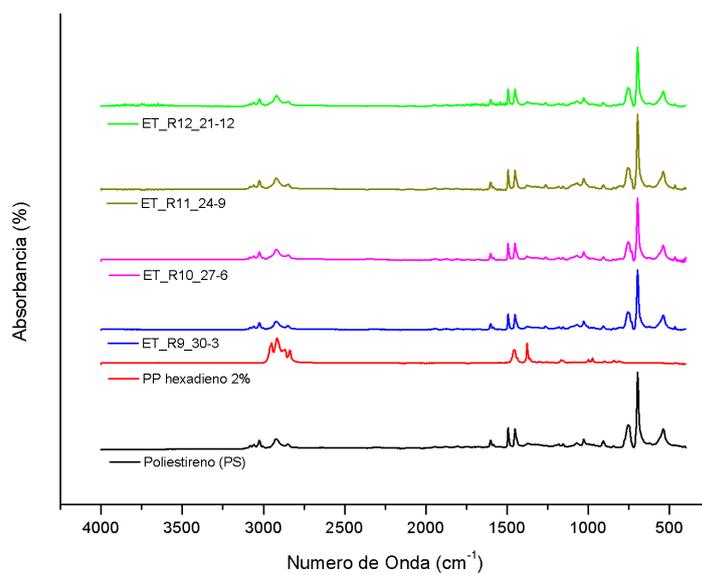


Figura B.3: Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 165 °C, utilizando o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.

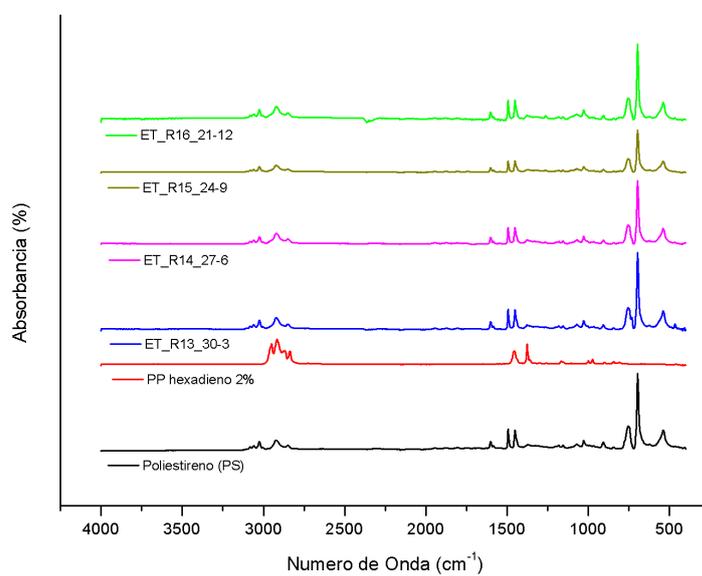


Figura B.4: Espectros de infravermelho das frações solúveis das amostras produzidas nas reações conduzidas a 175 °C, utilizando o copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2%.

Apêndice C

DTG

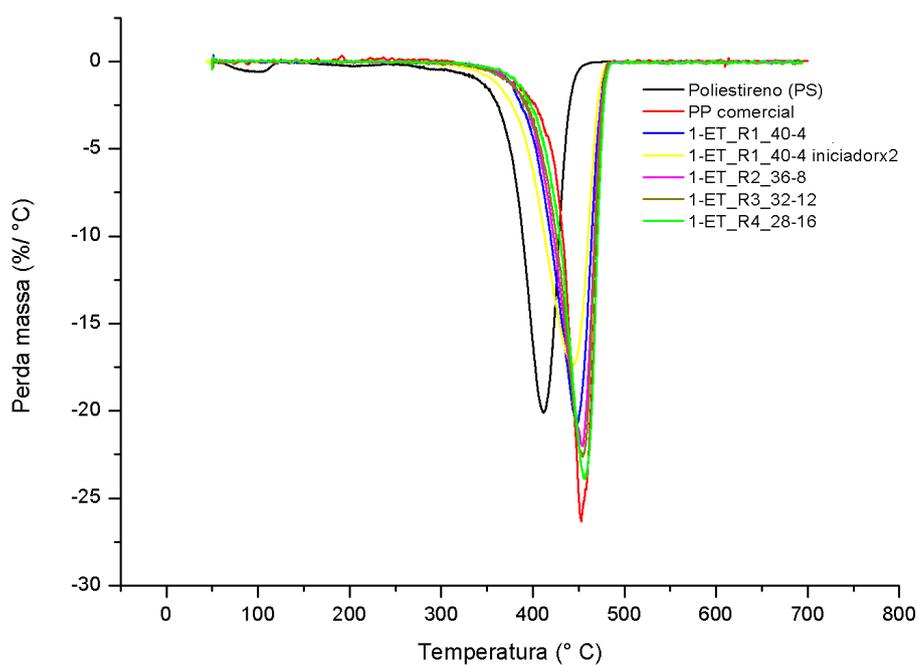


Figura C.1: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.

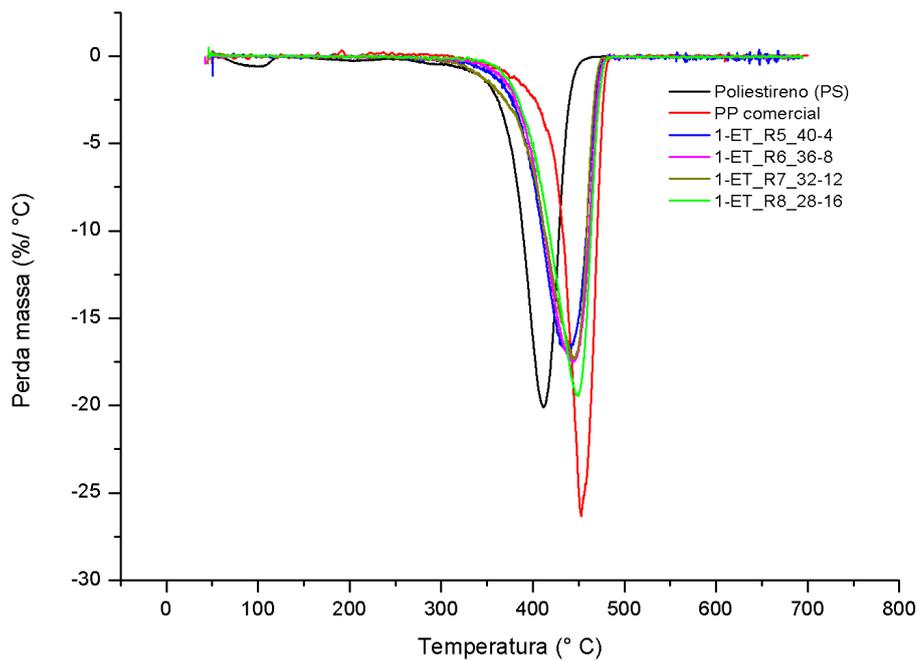


Figura C.2: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.

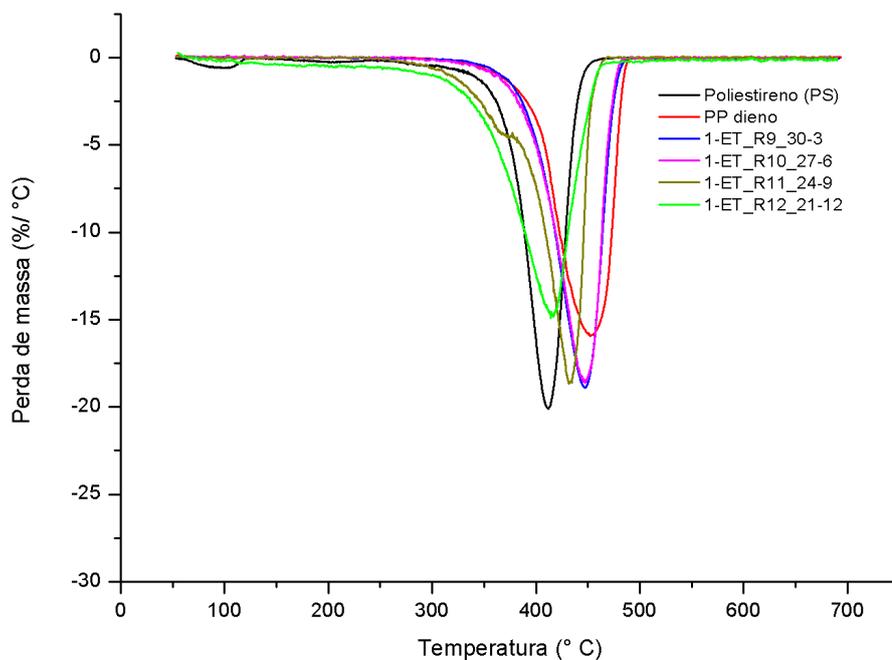


Figura C.3: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C.

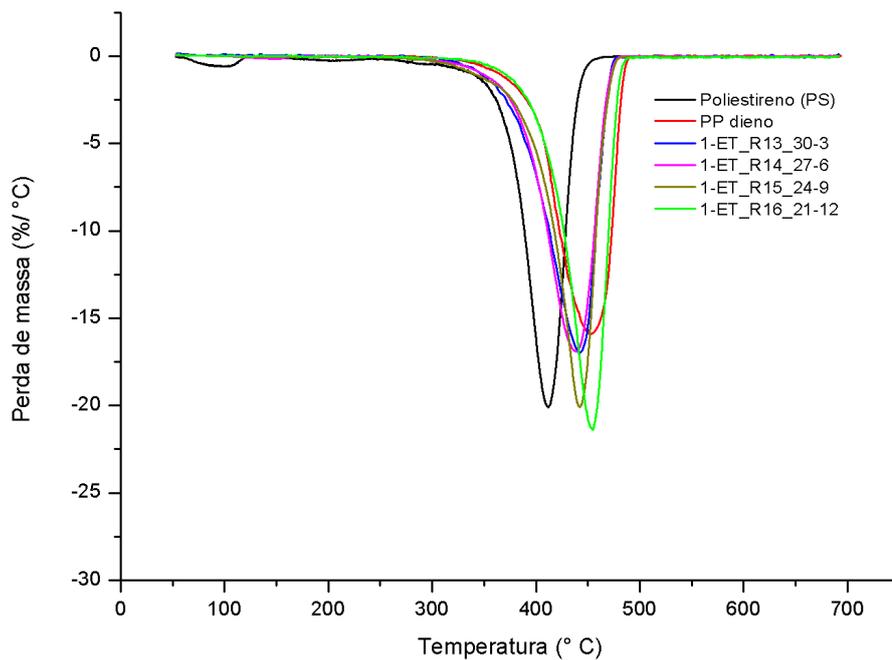


Figura C.4: Termogramas das frações insolúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C.

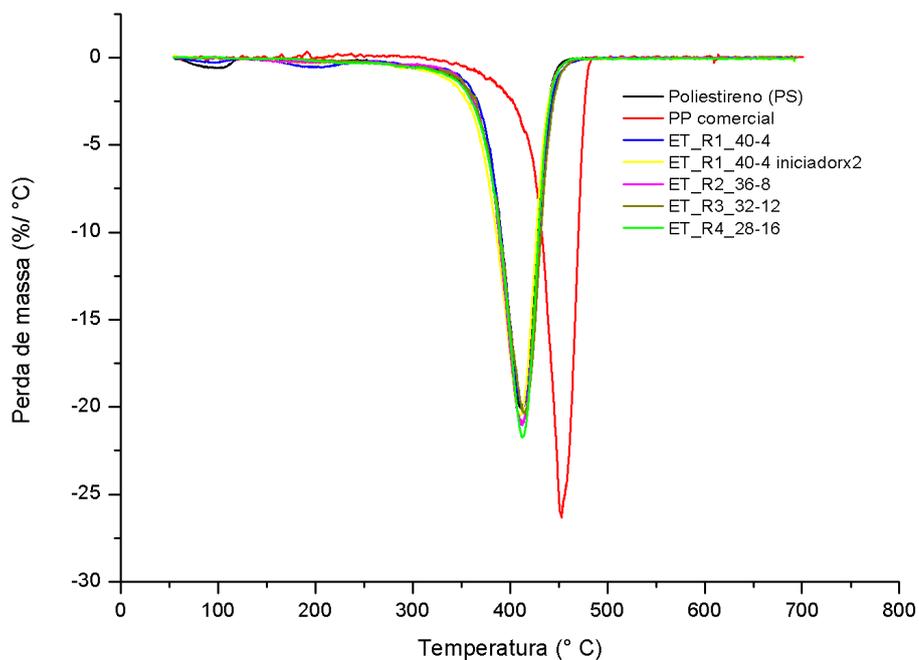


Figura C.5: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 165°C.

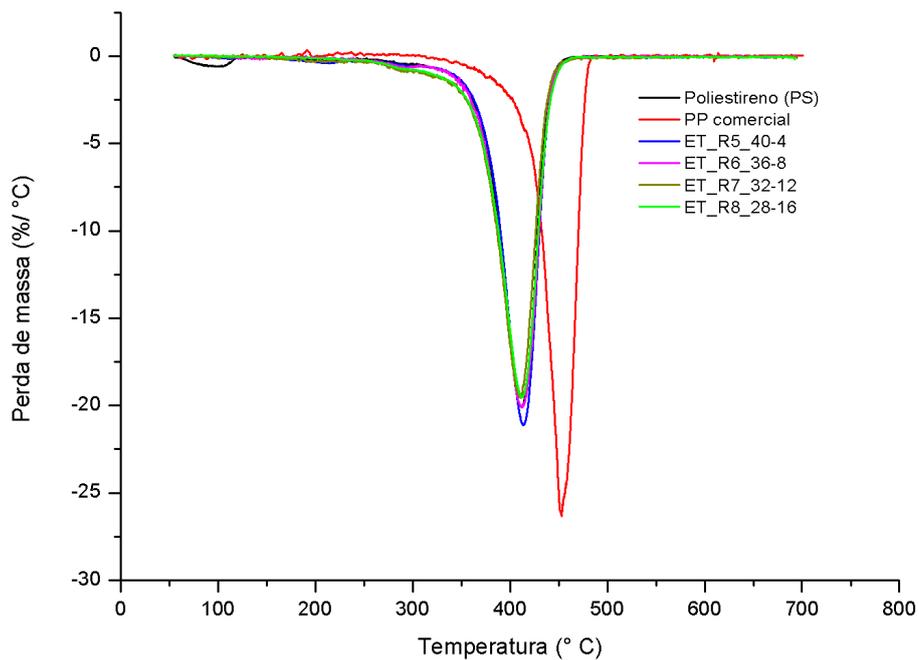


Figura C.6: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do PP comercial a 175°C.

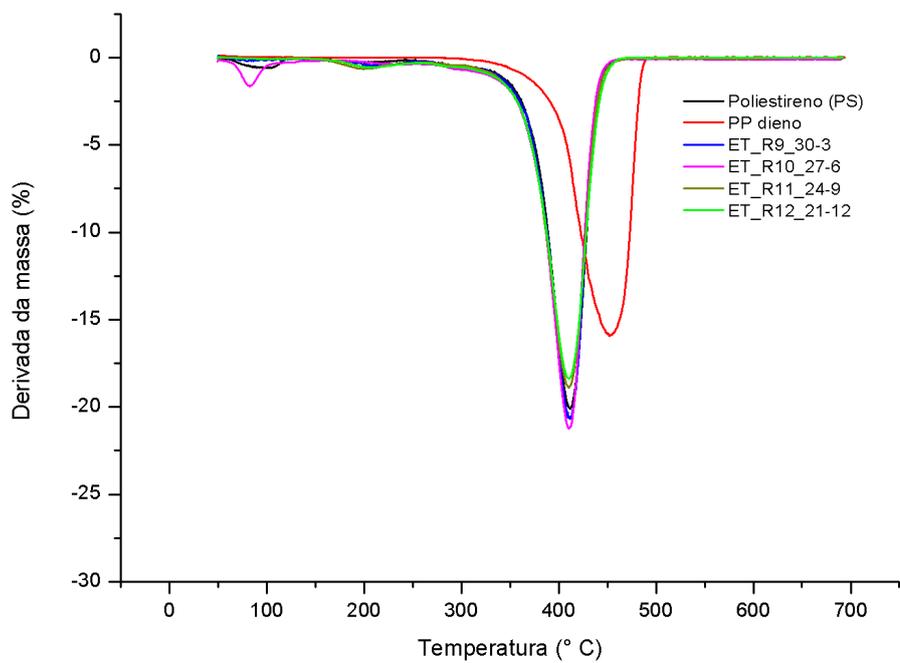


Figura C.7: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 165°C.

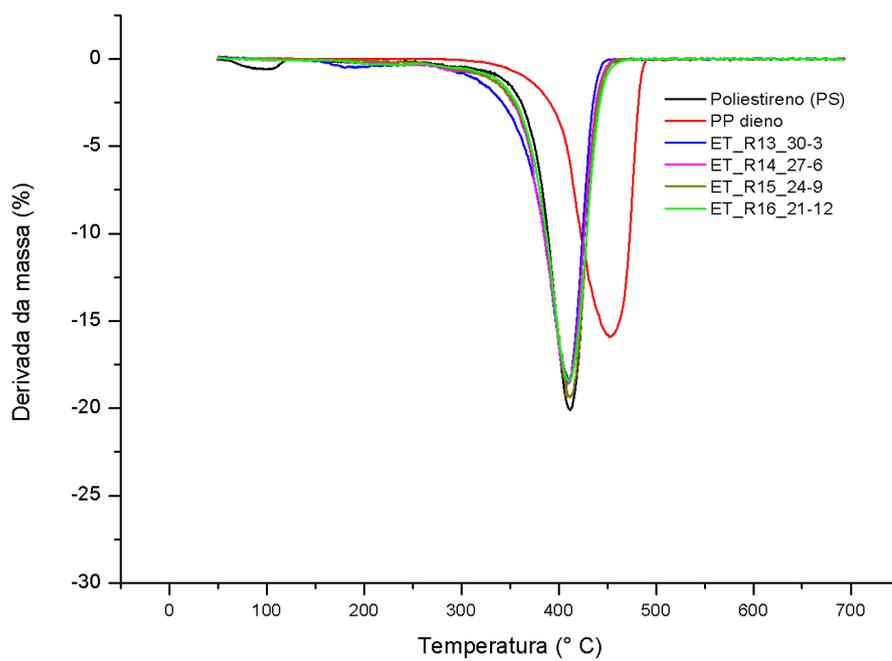


Figura C.8: Termogramas das frações solúveis das amostras produzidas nas reações de graftização do copolímero de propeno e 1,5-hexadieno 2% a 175°C.

Apêndice D

Pressão final das reações e testes

Tabela D.1: Pressão final das reações e testes

Reação	Pressão (kgf/cm ²)
Teste 1	3,2
Teste 2	3,3
Teste 3	3,2
Teste 4	3,5
Teste 5	3,1
R1 _{estireno}	3,3
R1	3,4
R1 _{iniciadorx2}	3,7
R2	3,5
R3	3,6
R4	3,8
R5	4,7
R6	4,8
R7	5
R8	5
R9 _{estireno}	4
R9	3,9
R10	3,9
R11	3,9
R12	3,8
R13	5,1
R14	5,1
R15	5
R16	4,8