

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO-G-ANIDRIDO MALEICO SOBRE**  
**MICROESFERAS OCAS DE VIDRO POR EXTRUSÃO REATIVA**

Carlos André Baptista

São Carlos  
2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO-G-ANIDRIDO MALEICO SOBRE**  
**MICROESFERAS OCAS DE VIDRO POR EXTRUSÃO REATIVA**

Carlos André Baptista

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Jr.

São Carlos  
2018



## DEDICATÓRIA

Aos amigos queridos que me inspiram e me fazem inspirar.

## VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais. Título adquirido em 2011 pela Universidade Federal de São Carlos.





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Carlos André Baptista, realizada em 24/08/2018:

---

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior  
UFSCar

---

Profa. Dra. Sílvia Helena Prado Bettini  
UFSCar

---

Prof. Dr. Marcelo Aparecido Chinelatto  
USP





## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por ter sido a base de quem sou hoje, proporcionando assim, tudo o que é.

Agradeço aos meus amigos, por todo o apoio e sentido.

Ao Prof. Dr. Canevarolo por ter aceito o desafio de me orientar, e por ter sido tão fiel a esse título. Sua perseverança e modo de trabalhar são o que quero levar para a vida a partir dessa experiência. Gostaria que o tempo fosse menos inclemente – resta então molda-lo.

Aos colegas do grupo, especialmente ao aluno Thiago Manha Gasparini, por toda a ajuda e acolhimento.

Aos colegas da 3M, por todo apoio, discussões e incentivo. Em especial para minhas amigas do laboratório analítico, Aline Ribeiro, Thaís Macedo, Natália Rivaben e Júlia Sabadini, por terem me ajudado imensamente com as análises.

Aos amigos Marcia Ferrarezi, Susana Shimizu e Sérgio Abud Filho, por não me deixarem desistir e me ajudarem a organizar os pensamentos.

À minha companheira, Aline Ordine, por ser e estar.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.



## RESUMO

O uso de agentes compatibilizantes em compósitos contendo microesferas ocas de vidro é uma maneira conhecida de se melhorar suas propriedades mecânicas, que são prejudicadas devido à presença das partículas redondas, ocas e hidrofílicas. Neste trabalho foi estudada a reação de esterificação entre polipropileno graftizado com anidrido maleico e microesferas ocas de vidro, presentes em um compósito de polipropileno e microesferas ocas de vidro. A reação foi feita por extrusão reativa, e estudada em três diferentes temperaturas. O objetivo é quantificar a conversão e eficiência dessa reação, e a influência da temperatura nesses parâmetros. Os resultados mostram que conversão e eficiência são dependentes tanto da concentração inicial de PP-g-MAH na mistura quanto da temperatura, sendo que ambas cresceram com o aumento da concentração, porém decresceram com o aumento da temperatura, sendo que a menor temperatura estudada mostrou maior concentração de material graftizado. Um modelo teórico foi criado para a quantidade máxima de material que pode ser graftizado, tendo boa correlação com os dados experimentais. A eficiência da reação se mostrou pequena para todas as condições experimentais. Também foi possível observar por microscopia eletrônica de varredura diferenças estruturais na interface de amostras com diferentes níveis de compatibilizantes, também mostrando a formação de uma camada de PP-g-MAH sobre a superfície das microesferas, aferida por espectroscopia de energia dispersiva, confirmando a graftização do polipropileno sobre as microesferas.

**Palavras-chave:** micro esferas ocas de vidro; anidrido maleico; polipropilenos graftizado; extrusão reativa



## ABSTRACT

### POLYPROPYLENE-GRAFT-MALEIC ANHYDRIDE GRAFTIZATION OVER HOLLOW GLASS MICROSPHERES THROUGH REACTIVE EXTRUSION

Using a maleic grafted polypropylene copolymer as a compatibilizing agent on a composite with hollow glass microspheres HGM is one way to reduce the mechanical properties decrement associated to the round, hollow, hydrophilic spheres. In this work, the esterification reaction between the PP-g-MAH and hollow glass microspheres was studied, both being present in a polypropylene/hollow glass microsphere composite and have been made by reactive extrusion. The aim of this work is to quantify the yield and efficiency of this reaction and to understand the influence of temperature over these. Results show that both parameters are dependent on both the initial content of PP-g-MAH on the extruder and temperature, and that both increase with increasing the initial content, but decrease with increasing temperature, having the lower temperature the highest yield. A model was created to calculate the maximum content of material possible to graft over the microspheres, and good correlation to experimental data was found. The efficiency was low for all studied conditions, and suggestions on how to improve it were made. It was also possible to observe through SEM the differences between the interface of samples with different reaction yields, also observing the formation of an organic layer over such spheres, confirming the grafting of polypropylene.

**Keywords:** hollow glass microspheres, maleic anhydride, grafted polypropylene, reactive extrusion



## PUBLICAÇÕES

- BAPTISTA, C.A.; CANEVAROLO, S.V. Grafting polypropylene over hollow glass microspheres by reactive extrusion. In: Polímeros: Ciência e Tecnologia. A ser publicado.





**SUMÁRIO**

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1. Extrusão reativa.....	3
2.2. Polipropileno como matriz polimérica .....	3
2.3. Microesfera de vidro oca (MEVO).....	5
2.4. Compósitos.....	6
2.5. Interface / interfase .....	7
2.6. Polipropileno funcionalizado .....	8
2.7. Compósitos poliméricos contendo microesferas ocas de vidro .....	10
2.8. Uso de agentes para compatibilização interfacial em compósitos com microesferas ocas de vidro .....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1. Polipropileno (PP).....	17
3.2. Microesfera de vidro oca (MEVO).....	17
3.3. Polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) .....	18

3.4. Reação em misturador Haake de PP-g-MA com MEVOs em matriz de PP .....	19
3.5. Reação em extrusora de PP-g-MAH com MEVOs em matriz de PP em diferentes temperaturas .....	20
3.6. Picnometria de gás .....	21
3.7. Obtenção das MEVOs com superfície reagida por solubilização da matriz e filtragem a quente. ....	22
3.8. Quantificação do PP-g-MAH reagido na superfície das MEVOs por termogravimetria.....	23
3.9. Quantificação do PP-g-MAH reagido na superfície das MEVOs por FTIR. ....	23
3.10. Microscopia eletrônica de varredura .....	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1. Simulação da concentração máxima de graftização do PP .....	27
4.2. Graftização em Haake .....	27
4.3. Conversão e eficiência da reação em diferentes temperaturas – extrusora .....	30
4.4. Micrografias em diferentes níveis de graftização .....	43
5. CONCLUSÕES .....	47
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	49
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 4.1 – Propriedades típicas do PP H301 (“PP H301 Datasheet”) .....	17
Tabela 4.2 – Propriedades físicas típicas da microesfera de vidro oca iM16k [23]. .....	18
Tabela 4.3 – Propriedades típicas do PP-g-MAH, Polybond 3200. ....	18
Tabela 4.4 – Composição das misturas em Haake. ....	19
Tabela 4.5 – Composições dos compostos em extrusora. ....	21
Tabela 4.6 – Composição das misturas em balão.....	24
Tabela 5.1 – Quantidade e porcentagem de quebras das MEVOs nas amostras de Haake.....	28
Tabela 5.2 – Distribuição do tempo de residência das MEVOs na extrusora... 30	
Tabela 5.3 – Concentração e porcentagem de quebras das MEVOs nas amostras de extrusora .....	31
Tabela 5.4 – Concentração atômica de C, O, NA, Si e Ca na superfície das microesferas em pontos selecionados, como indicado na Figura 5.10. ....	45



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema da polimerização e monômero do PP .....	4
Figura 2.2 – (a) MEVO sem bom ancoramento à matriz; (b) MEVO com tratamento superficial de silano, mostrando boa aderência à matriz [35].....	6
Figura 2.3 – Esquema simplificado do sistema de graftização do PP-g-MAH em presença de peróxido como iniciador. Adaptado de [43].....	10
Figura 2.4 – Configuração de rosca para produção de compósitos com microesferas de vidro ocas. Adaptado de [54] .....	13
Figura 2.5 – Micrografia de compósito de HDPE com 30% em massa de MEVOs contendo (a) 0% em massa de PE-g-MAH; (b) e (c) 1% em massa de PE-g-MAH. [22] .....	14
Figura 2.6 – Ilustração esquemática da reação química esperada entre grupos funcionais anidrido maleico e hidroxila, adaptado de [58] .....	15
Figura 5.1 – Resultado da análise de TGA das amostras produzidas em Haake .....	29
Figura 5.2 – Curvas de TGA de MEVOs graftizadas com PP, após extração destas. Amostras feitas em extrusora a 200 °C em diferentes concentrações de PP-g-MAH, indicadas na legenda. ....	32
Figura 5.3 – Concentração de PP graftizado sobre as MEVOs extraídas medida por análise termogravimétrica em função da concentração de PP-g-MAH utilizada durante extrusão reativa. O valor extrapolado da concentração máxima de PP graftizado é de 21,6%.....	33
Figura 5.4 – Possíveis mecanismos de reação entre as MEVOs e o polipropileno graftizado com anidrido maleico.....	35
Figura 5.5 – Curvas de eficiência da reação, construídas a partir de dados obtidos por TGA em várias temperaturas, como indicado nos gráficos. ....	36
Figura 5.6 – Curva de calibração para quantidade de PP .....	38
Figura 5.7 – Espectro obtido da análise de FTIR, representativa das amostras analisadas, no caso a amostra E6%200C. Foram feitas dez medidas de cada amostra, e retirados os “outliers”.....	39
Figura 5.8 – Concentração de PP graftizado sobre as MEVOs extraídas medida por FTIR em função da concentração de PP-g-MAH utilizada durante extrusão	

reativa. O valor extrapolado da concentração máxima de PP graftizado é de 19,8%. .....	40
Figura 5.9 – Curvas de eficiência da reação, construídas a partir dos dados de FTIR-ATR em várias temperaturas, como indicado nos gráficos. Barras cinzas representam a concentração do agente compatibilizante adicionado, barras azuis a concentração de PP graftizado. ....	42
Figura 5.10 – Imagens obtidas por MEV a partir de fratura criogênica. a e b) compósito não compatibilizado de PP/MEVO, mostrando MEVO limpa e destacada da matriz ao seu redor; c e d) compósito compatibilizado PP/PP-g-MAH/MEVO, mostrando interface MEVO/PP bem ancorada. Cruzes vermelhas mostram as posições aproximadas onde EDS foi feito. ....	44

## 1. INTRODUÇÃO

A extrusão reativa acontece quando a síntese ou modificação de um material polimérico ocorre ao mesmo tempo que seu processamento e tomada de forma, em um produto intermediário ou final [1]. Uma maneira comum de promover compatibilidade entre componentes imiscíveis em uma blenda polimérica ou em um compósito, é pelo uso de copolímeros com grupos funcionais capazes de interagir e/ou reagir com outros componentes presentes. Os copolímeros podem ser adicionados separadamente ou formados *in situ*, ao se misturar de maneira adequada polímeros funcionalizados [2].

Polioléfinas funcionalizadas, e mais particularmente, polipropileno (PP) funcionalizado, vêm sendo utilizados para compatibilizar um grande número de polímeros polares, como poliésteres e poliamidas, melhorando as propriedades mecânicas e estabilidade de blends poliméricas imiscíveis [3]–[5]. A compatibilização de polipropileno com polímeros polares pode acontecer a partir de interações específicas, como ligações de hidrogênio, ou pela formação de copolímeros graftizados por reações entre grupos funcionais graftizado nas cadeias do PP e outros grupos existentes em polímeros polares.

A funcionalização por reação via radicais livres em PP durante uma extrusão reativa é um dos meios mais comum de se graftizar grupos funcionais de cadeias de PP. Dentre os possíveis monômeros reativos a serem utilizados, um dos mais importantes para o PP é o anidrido maleico (MAH). A presença de MAH graftizado geralmente melhora a adesão de PP a metais, fibras de vidro e outros polímeros [6]–[8]. A graftização de anidrido maleico em PP já foi preparada com sucesso no estado fundido, por extrusão reativa [9], [10], e na presença de solventes orgânicos líquidos [11], que sofre do problema de demandar a remoção do solvente após a reação. É geralmente aceito que o anidrido maleico é enxertado às cadeias de polipropileno pela cisão das cadeias de PP iniciadas pelos peróxidos presentes durante a reação de funcionalização [10].

O uso desse PP graftizado com anidrido maleico (PP-g-MAH) como compatibilizante em compósitos de fibra é amplamente relatado em literatura [6],

[12]–[14], e também especificamente em compósitos de fibra de vidro [15], [16]. Trabalhos feitos com fibras naturais, como o de Felix et al. [17], mostram que reações de esterificação podem ocorrer entre o anidrido maleico graftizado nas cadeias de PP e as hidroxilas presentes nas superfícies dessas fibras. Essas aplicações levaram ao uso de PP-g-MAH como agente compatibilizante também em compósitos com microesferas ocas de vidro.

O uso de microesferas ocas de vidro (MEVOs) como carga em diferentes matrizes poliméricas vem sendo continuamente explorado nos meios científico e industrial, devido às diferentes propriedades que podem ser afetadas com sua adição, como seu potencial para redução na anisotropia de propriedades em termoplásticos reforçados com fibras, diminuição da densidade do material [18], redução da condutividade térmica [18]–[26], elétrica [24], [25], [27] e impacto positivo no amortecimento do som [28], gerando benefícios importantes nos segmentos industriais que utilizam estes tipos de materiais, tais como automotivo, eletrodomésticos, engenharia mecânica leve e aeroespacial.

Apesar de sua versatilidade e impacto em diversas propriedades, a utilização de MEVOs para a melhoria nessas características pode levar ao detrimento de propriedades mecânicas, como resistência à tração e resistência ao impacto [29], [30] caso não haja: i) um tratamento na superfície das microesferas [25], ou ii) o uso de um agente compatibilizante - com tal tratamento, pode-se até melhorar tais propriedades [18], [21]. Mesmo com resultados que demonstram melhora em propriedades mecânicas, correlacionando a partir dessas os efeitos dos compatibilizantes, os estudos não demonstraram os limites das reações para ligação química entre as superfícies das microesferas e os agentes compatibilizantes – ou seja, a conversão dessa reação em dadas condições.

Dessa forma, é proposto neste trabalho estudar o grau de conversão do ancoramento químico de cadeias de polipropileno enxertado com anidrido maleico na superfície de microesferas de vidro ocas durante sua extrusão reativa com polipropileno, em diferentes temperaturas. Pretende-se confirmar a existência de tal acoplamento, validando assim as prerrogativas de trabalhos como os citados, e contribuindo tecnologicamente ao se determinar a conversão de tal reação e sua dependência da temperatura de extrusão.



## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1. Extrusão reativa**

Tradicionalmente extrusoras foram utilizadas para fundir, homogeneizar e bombear polímeros por certas matrizes. Desde a década de 60, há uma mudança na maneira como vêm sendo criados novos materiais poliméricos – a taxa de introdução de novos materiais poliméricos vem diminuindo e tem-se focado na modificação das químicas existentes para que sejam preenchidas as necessidades de propriedades para novas aplicações, seja por blendagem reativa, reforço ou outros métodos [1]. Dessa forma extrusoras de rosca simples e dupla vem sendo cada vez mais utilizadas como reatores de fluxo contínuo para modificação de polímeros. Tais modificações têm como objetivo introduzir certas mudanças químicas que resultam em propriedades preferenciais nos materiais, como melhor estabilidade térmica, melhores propriedades mecânicas, mudanças em propriedades óticas ou de adesividade [31].

Em um processo de extrusão reativa, a síntese ou modificação de um material polimérico ocorre simultaneamente ao seu processamento, podendo ser também a sua tomada final de forma, podendo combinar as etapas de polimerização e tomada de forma, ou as etapas de modificação da estrutura do material e sua tomada de forma. Nesses processos, além da fusão dos materiais, pode haver a introdução de agentes reativos em pontos ótimos para a sequência de reação, causando homogeneização e permitindo tempo suficiente para as reações acontecerem.

### **2.2. Polipropileno como matriz polimérica**

O polímero linear polipropileno é obtido a partir da reação de polimerização em cadeia, onde um iniciador desestabiliza a dupla ligação existente no propeno, seu monômero, a dissociando e dando início à reação de polimerização [32]. Existem diferentes formas de se ligar os monômeros para formar uma macromolécula de polipropileno, sendo que a forma mais amplamente utilizada é aquela produzida com catalisadores que geram cadeias de polipropileno em uma configuração isotática (i-PP), com, por exemplo, o uso de um catalisador estereoespecífico Ziegler-Natta. A estrutura química do

polipropileno isotático (i-PP) é formada exclusivamente por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) e contém grupos laterais metila (-CH<sub>3</sub>) dispostos do mesmo lado da cadeia principal, como mostrado na **Figura 2.1**.

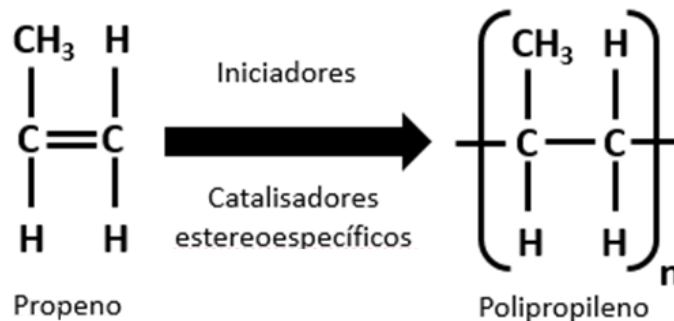


Figura 2.1 – Esquema da polimerização e monômero do PP

A estrutura regular e com os grupos metila do mesmo lado da cadeia do PP isotático possibilita às moléculas do polímero se ordenarem em cristais mais facilmente do que se ordenariam caso não existisse a periodicidade, levando, de modo geral, PPs isotáticos a maiores graus de cristalização do que PPs atáticos ou sindiotáticos. Porém, mesmo nos isotáticos, o grau de cristalização raramente excede 65 – 70%, mesmo quando o material apresenta uma isotaticidade de 95 – 97% [32].

O grau de cristalinidade e a morfologia do material têm profundos efeitos sobre o comportamento mecânico do polímero, e estes fatores podem variar numa larga faixa. Assim, as propriedades físicas deste material dependem da massa molar, do grau de cristalinidade e da porcentagem de material isotático presente [32]

A cristalização do PP a partir do fundido ocorre pela formação dos esferulitos, com nucleação heterogênea (a partir de impurezas) ou homogênea (a partir de pequenas regiões ordenadas produzidas por flutuações de densidade). Assim, a morfologia do PP cristalino é caracterizada por uma estrutura esferulítica lamelar, formada por moléculas dobradas repetidamente sobre si mesmas em uma ordem tridimensional [32].

### 2.3. Microesfera de vidro oca (MEVO)

Microesferas de vidro ocas têm efeitos quando usadas como aditivos em diversas propriedades de polímeros termoplásticos e termofixos – como redução de densidade, redução do encolhimento térmico, mudança das propriedades de impacto, rigidez, resistência à tração e acústicas.

A aplicação mais comum para o uso de MEVOs é a redução da densidade de compostos termoplásticos. Porém há um compromisso entre as propriedades mecânicas das microesferas e sua capacidade de diminuir a densidade do composto final. Se as microesferas são pouco densas – e dessa forma impactam fortemente na densidade final do produto onde estão sendo inseridas – também são mais frágeis, pois suas paredes são finas. Dessa forma, quando se formular utilizando MEVOs, deve-se atentar aos parâmetros de processo utilizados para a mistura com termoplásticos (no caso de extrusão, perfil de rosca, características do molde e viscosidade da massa plástica são os principais [18]) e às características das MEVOs em si, como densidade, resistência à quebra, composição química, tamanho médio, distribuição de tamanho de partícula e razão de aspecto / espessura da parede da microesfera [33], para que não se quebre as MEVOs durante o processo e se tenha as propriedades finais desejadas do compósito.

As microesferas ocas de vidro são recomendadas para a maior parte dos polímeros, em parte por poderem ser modificadas superficialmente para melhorar a adesão com a matriz polimérica ao redor, diminuindo o efeito decremental de sua presença nas propriedades mecânicas. A **Figura 2.2** mostra imagens de MEV da microestrutura de compósitos MEVO com e sem tratamento superficial, evidenciando a diferença na molhabilidade da matriz com a carga.

A presença de MEVOs também pode alterar propriedades de cristalização do material, e portanto suas propriedades mecânicas – a formação de  $\beta$ -cristais é aumentada em PP com o aumento da quantidade e diminuição do tamanho de MEVOs em sua matriz [34].

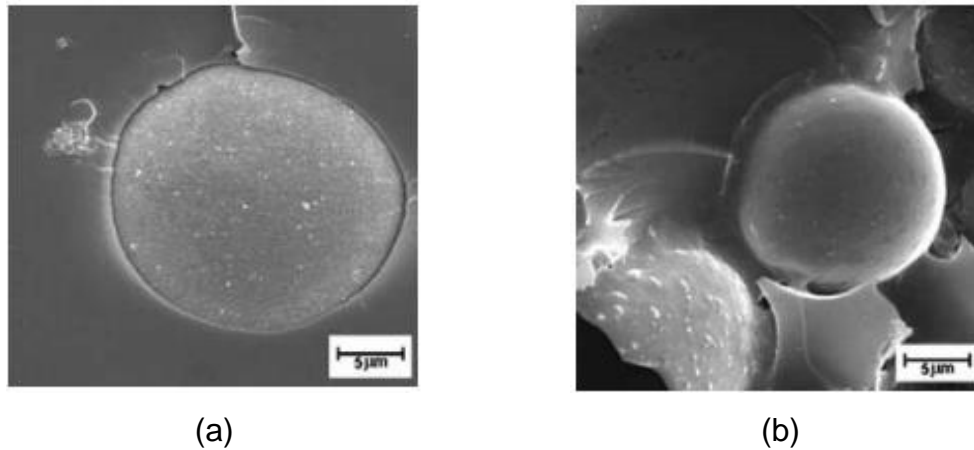


Figura 2.2 – (a) MEVO sem bom ancoramento à matriz; (b) MEVO com tratamento superficial de silano, mostrando boa aderência à matriz [35]

## 2.4. Compósitos

Materiais compósitos são formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz) que possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades mecânicas que não podem ser adquiridas por nenhum dos componentes atuando isolados, devido à presença de uma interface entre os dois. Entende-se aqui que a interface é uma superfície formada por uma fronteira comum entre o reforço e a matriz, que se encontram em contato, e que permite a transferência de carga entre tais componentes. Materiais compósitos possuem características exclusivas que não são encontradas por nenhum dos componentes que o constituem [36].

Pela escolha adequada de uma combinação de materiais para a matriz e para o reforço, as indústrias podem obter produtos sob medida, conferindo determinadas propriedades a um produto, de modo a satisfazer as demandas para um uso específico. A fabricação de produtos sob medida é possível, pois se bem projetados, os materiais compósitos exibem as melhores propriedades dos seus constituintes, além de propriedades que nenhum dos constituintes possui [37].

Alguns tipos mais comuns de materiais compósitos são:

- Fibrosos, que consistem de uma matriz reforçada por fibras;
- Laminados, constituído por camadas de diversos materiais;
- Particulados, que consistem de uma matriz reforçada por partículas, podendo essas serem esféricas, como no caso das microesferas de vidro;
- Híbridos - uma combinação entre os três tipos citados acima.

Desde as últimas décadas, os polímeros se destacaram significativamente e substituíram muitos materiais convencionais em diversas aplicações. Com os materiais compósitos não foi diferente. Matrizes poliméricas são as mais empregadas, graças às vantagens que os polímeros oferecem em relação aos materiais convencionais, como as facilidades de processamento, produção e redução de custo. Na maioria das aplicações, as propriedades dos polímeros são modificadas usando fibras e/ou materiais particulados, para adequá-las aos requisitos solicitados pelo mercado [13].

Para compósitos contendo microesferas, o objetivo principal de seu uso é a diminuição de densidade do produto final, porém deve-se atentar para a provável queda de propriedades mecânicas que pode surgir de seu uso, devido principalmente à sua baixa interação com polímeros apolares e ao seu formato esférico, com razão de aspecto igual à um, partícula que não age como um bom agente de reforço [38].

## **2.5. Interface / interfase**

A interface pode ser definida como uma superfície ou uma região “monocamada” que delimita o contato entre duas fases distintas. Já a interfase pode ser definida como uma região entre duas fases que apresenta características distintas destas e que forma, com cada uma delas uma interface, ou seja, a interfase é uma nova fase na região entre as duas fases principais e com dimensões (espessura) mensuráveis. [39]

A interface entre a carga e a matriz polimérica é essencial em compósitos poliméricos, sendo um fator importante para determinar a resistência

mecânica final do compósito, pois nela há concentração de esforços mecânicos durante a solitação de um corpo compósito. Essa concentração pode ocorrer devido à diferentes coeficientes de expansão térmica entre a carga e a matriz, fatores de forma, ou à cristalização da matriz, em termoplásticos. [40].

Uma força agindo em um compósito é transferida da matriz polimérica para a carga por meio da interface. Sua resistência e durabilidade são determinados por diversos fatores que governam a adesão da matriz à superfície do material de carga incluído. O nível de interação entre carga e matriz, a reatividade entre ambas, determina a molhabilidade da matriz sobre e carga, e como será a transferência de carga nessa interface. A superfície do material de reforço, ou carga, pode ser receber um tratamento para que se criem interações mais fortes entre carga e matriz, levando a uma maior continuidade na transferência de carga, e normalmente melhores propriedades do compósito [16].

Em blendas ou compósitos, a interface entre as duas fases ocorre devido a imiscibilidade das fases. A fase inorgânica, normalmente polar e hidrofílica, normalmente não tem uma boa interação com a matriz apolar, hidrofóbica, principalmente no caso de poliolefinas [16]. Na maior parte das vezes, um tratamento superficial é feito utilizando um composto de baixa massa molecular que contém grupos funcionais compatíveis com os do sistema imiscível. Um dos grupos reativos deve reagir com a superfície do material de reforço ou carga, preferencialmente por ligações covalentes ou parcialmente covalentes, e outra parte desse composto irá reagir ou interagir de maneira positiva com a matriz. [15]

## **2.6. Polipropileno funcionalizado**

O polipropileno enxertado, ou graftizado, com grupos funcionais, como anidrido maleico (PP-g-MAH), é utilizado como agente compatibilizante em compósitos de polipropileno reforçado. Estes agentes químicos promovem uma melhor adesão interfacial entre as fibras ou partículas de carga e a matriz polimérica.

Polipropileno funcionalizado já foi preparado com sucesso a partir de diferentes rotas – a partir de soluções em solventes orgânicos [11] e no estado fundido, principalmente em extrusões reativas [9], [10]. Diversos estudos vem sendo feitos sobre os mecanismos de graftização que ocorrem durante o processo de extrusão reativa [9], [10], [41], [42], e, apesar de ainda existir alguma controvérsia em relação às particularidades dos diferentes mecanismos e suas participações, o modelo geral é bem aceito.

A **Figura 2.3** mostra um esquema simplificado do sistema de reações que ocorrem durante a graftização do anidrido maleico em polipropileno durante extrusão reativa na presença de iniciadores. A reação se inicia pela geração de radicais a partir da quebra das ligações do peróxido iniciador (RO na **Figura 2.3**). Esses radicais irão agir nas ligações de menor energia, ou o anidrido maleico, normalmente em sua insaturação, ou nas cadeias de polipropileno, abstraindo o hidrogênio de seus carbonos secundários ou terciários [43].

Os grupos de anidrido maleico atacados formam radicais que podem atacar outros grupos de anidrido maleico, criando homopolímeros de anidrido maleico [44]. Apesar desse mecanismo ter sido proposto e contestado algumas vezes durante os anos [10], [45], hoje ele é mais aceito, e entendido como uma reação indesejada durante o processo de graftização do PP, pois diminui a disponibilidade de anidrido maleico.

As cadeias de PP tem seu hidrogênio abstraído normalmente em seu carbono terciário, que é mais reativo com os radicais dos peróxidos, sendo as reações com os carbonos secundários descartadas para fins práticos [46]. Quando reagidos com os carbonos terciários, os radicais formados podem reagir com grupos de anidrido maleico, enxertando esses no meio da cadeia, ou fazer com que a cadeia sofra uma cisão- $\beta$ , levando à diminuição da massa molar do PP e enxertando anidrido maleico no fim da cadeia – essa última é tida como a reação mais comum para a graftização [43].

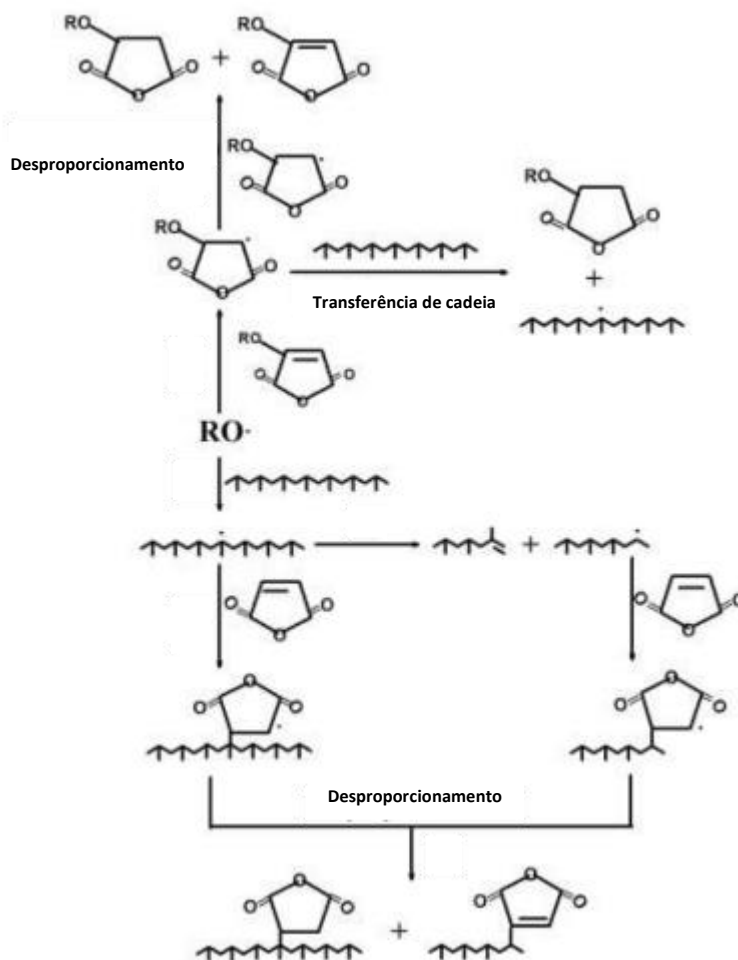


Figura 2.3 – Esquema simplificado do sistema de graftização do PP-g-MAH em presença de peróxido como iniciador. Adaptado de [43].

## 2.7. Compósitos poliméricos contendo microesferas ocas de vidro

Comparadas às investigações já feitas em compósitos poliméricos contendo metais e/ou partículas cerâmicas, o comportamento de compósitos contendo MEVOs tem sido uma área relativamente pouco estudada. Um motivo possível para falta de atenção nessa área é que as partículas perfeitamente esféricas das MEVOs tem um efeito decremental nas propriedades mecânicas, como esperado de partículas com razão de aspecto igual a um [38], e esses compósitos são gerados para redução da densidade do material.

Estudos na correlação estrutura-propriedade desses compósitos foram feitos por diversos pesquisadores ao longo dos últimos 15 anos, ganhando relevância com o desenvolvimento de novas MEVOs capazes de suportar



processos com maiores níveis de pressão/cisalhamento, como extrusão e moldagem por injeção [20]–[22], [28]–[30].

Liang e Li estudaram compósitos de PP com MEVOs, com e sem tratamento superficial de silano, [47], [48], mostrando que o tratamento superficial tem um efeito positivo nos valores de tensão na ruptura e no escoamento, e que a tenacidade e rigidez também aumentam com a adição de MEVOs, com ou sem tratamento.

Liang e Li [29], [30] também estudaram compósitos de MEVOs em PVC e ABS, e demonstraram que, a partir de 5% de concentração em volume, a tensão de escoamento dos compósitos começa a diminuir, e que a tensão na ruptura cresce até 15% de concentração em volume. Também demonstraram que a mudança na tensão de escoamento no compósito de PVC segue aproximadamente o modelo de Nicolais-Narkis, mostrando boa interação entre compósito e matriz.

Yung et al. [49] investigaram propriedades térmicas, mecânicas e dielétricas de compósitos epóxi, mostrando que com um aumento na concentração, ou decréscimo na densidade das MEVOs, há uma tendência de queda para a condutividade térmica, constante dielétrica, perda dielétrica, módulo de compressão e resistência à compressão – as mudanças nas propriedades e observações de MEV indicam também uma boa interação entre a matriz epóxi e as MEVOs tratadas com silano. Mais tarde, Zhu et al. [50] publicaram sobre as propriedades térmicas, dielétricas e compressivas de compósitos contendo MEVOs, onde tais propriedades foram investigadas em função de temperaturas de teste para o desenvolvimento de materiais termicamente isolantes e de baixa constante dielétrica. Eles apontam especificamente que compósitos tendo baixas constantes dielétricas são muito importantes para aplicação em indústrias de microeletrônica, no objetivo de aumentar a velocidade de propagação de sinal e reduzir a atenuação de sinal, especialmente quando a frequência dos aparelhos eletrônicos é aumentada. Já Ferreira et al. [51] investigaram os efeitos de compósitos híbridos contendo MEVOs, e o efeito da adição de fibras curtas nas propriedades mecânicas de compósitos base epóxi. Foi observado que tanto a rigidez em flexão quanto a rigidez em compressão aumentam com o aumento da concentração de MEVOs,

mas a adição de fibras de vidro produz uma pequena melhora na rigidez à flexão e na tenacidade à fratura em comparação à compósitos híbridos com 0,9% de fibra de carbono.

MEVOs têm uma baixa densidade e portanto reduzem o peso final de compósitos, mas de acordo com Kim e Khamis [52], sua adição tende a diminuir o módulo de Young e resistência à fratura dos compósitos. Mesmo propriedades como rigidez à flexão são apenas marginalmente aumentadas para altas concentrações em volume de MEVOs, mas tal dificuldade pode ser superada se utilizando esferas rígidas, porém sem ganho de diminuição de densidade. Já Hu et al. [53] exploraram os efeitos da porcentagem de microesferas quebradas nas propriedades mecânicas sob tração de borracha de silicone. Em seu estudo, Hu incorporou em torno de 17% em massa de microesferas de vidro ocas em uma matriz de PDMS (polidimetilsiloxano), variando a proporção de microesferas intactas e quebradas. Os resultados demonstram que as propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura aumentam com o aumento de microesferas quebradas.

Um fator importante a ser considerado quando se tem sistemas poliméricos com microesferas de vidro ocas está relacionado à “taxa de sobrevivência” das mesmas após processamento, definido como a porcentagem de MEVOs que se quebram após o processamento. Como mencionado anteriormente, recentes desenvolvimentos proporcionaram o advento de microesferas de vidro ocas de elevada resistência à quebra, o que permitiu seu emprego em técnicas tradicionais de processamento de termoplásticos. Entretanto, mesmo naqueles casos em que a resistência é bastante alta, as microesferas se quebram. O trabalho de Yalcin et al. [54] traz algumas recomendações de processamento e explora variáveis que interferem na taxa de quebra das microesferas, tais como, a alimentação na extrusão, a viscosidade do fundido e o teor de microesferas incorporado. Dentre algumas das recomendações, em primeiro lugar, deve ser considerado que as pressões sobre as microesferas durante a extrusão e injeção não devem exceder a resistência à quebra das mesmas. Outra recomendação importante está relacionada à alimentação das microesferas ocas na extrusora, que devem ser incorporadas através de um alimentador lateral ao polímero completamente fundido. É

fundamental que após a adição das microesferas de vidro ocas, sejam utilizados apenas elementos de condução com elevada profundidade de canal ( $DE/DI = 1,75$  ou mais) e que sejam evitados elementos de malaxagem após a inserção das MEVOs na massa fundida polimérica da extrusora. Estas características da extrusora e zona para alimentação estão ilustradas na **Figura 2.4**.

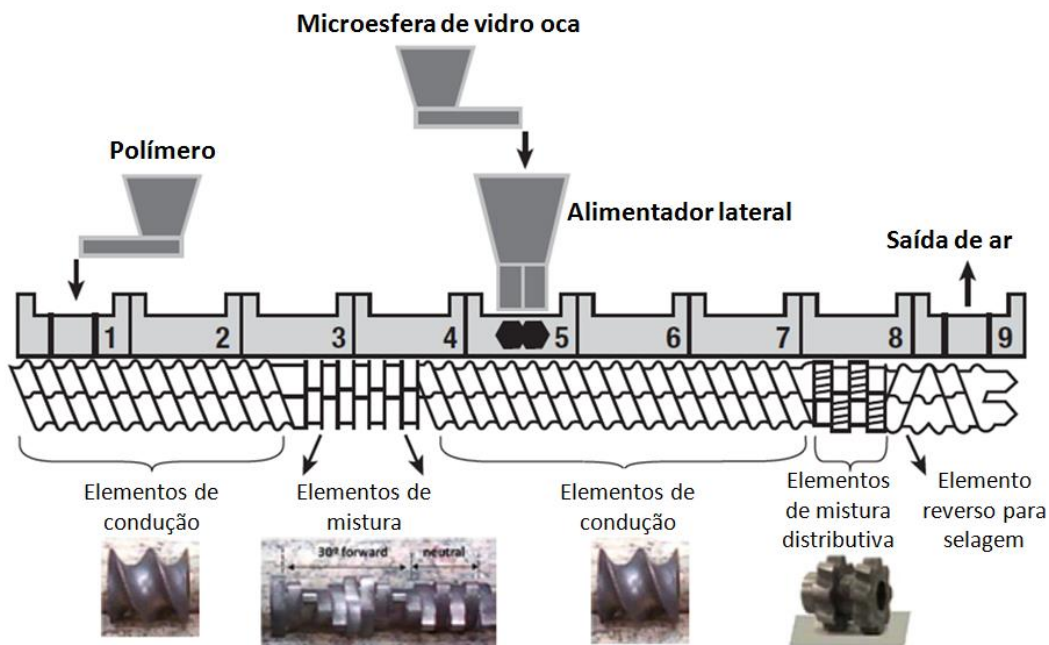


Figura 2.4 – Configuração de rosca para produção de compósitos com microesferas de vidro ocas. Adaptado de [54]

## 2.8. Uso de agentes para compatibilização interfacial em compósitos com microesferas ocas de vidro

Vários dos artigos já citados exploram o efeito de diferentes agentes compatibilizantes e tratamentos de superfície [12], [20], [22], [24], [25], [30], [49], que geram compatibilização na interface entre as MEVOs e a matriz polimérica, em diferentes propriedades mecânicas, propriedades elétricas e térmicas. Em [55], literatura técnica da 3M, a incorporação de MEVO contendo tratamento superficial aminosilano em matriz de PA6,6 resulta em propriedades superiores àquelas apresentadas pelos compósitos com microesferas sem tratamento, decorrente da melhor adesão interfacial quando a partícula possui tratamento.

Patankar et al. [21], [22] estudaram o efeito da concentração de MEVOs nas propriedades mecânicas de compósitos com matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) e copolímeros de polietileno graftizado com anidrido maleico (PE-g-MAH) utilizados como agentes compatibilizantes. Os valores de rigidez e resistência à ruptura são aumentados com a presença do compatibilizante, o que é atribuído à melhor interação entre a carga e a matriz em ocorrência de sua presença. A **Figura 2.5** mostra imagens obtidas por MEV evidenciando a diferença na interface entre carga e matriz dos compostos com e sem agente compatibilizante. A concentração de agente compatibilizante utilizada nos estudos de Patankar (1% em massa) é menor do que a utilizada nos estudos presentes na patente da 3M Co., de autoria de Yalcin et al. [56], onde PP-g-MAH é utilizado em concentrações maiores (até 4% em massa) em compósitos de PP e MEVOs, também sendo mostrado um aumento nos valores de propriedades mecânicas de resistência ao impacto com entalhe e de tensão máxima de aproximadamente 35% e 25%, respectivamente, em relação ao compósito sem compatibilizante.

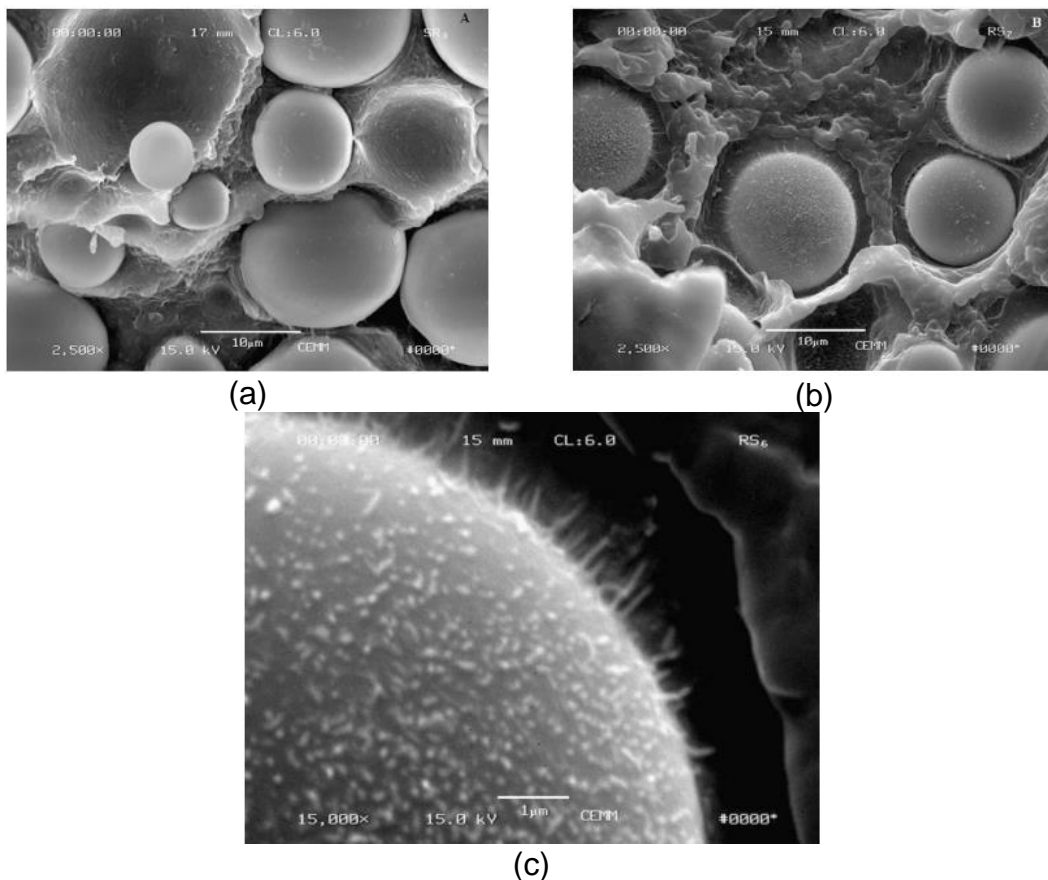


Figura 2.5 – Micrografia de compósito de HDPE com 30% em massa de MEVOs contendo (a) 0% em massa de PE-g-MAH; (b) e (c) 1% em massa de PE-g-MAH. [22]

A melhor interação entre carga e matriz ocorre devido às ligações formadas entre as hidroxilas presentes na superfície das microesferas e os grupos de anidrido maleico graftizado nas cadeias de PP, uma esterificação que ocorre pela abertura do anel do anidrido maleico. Por Orr et al. [57] foi estudada a cinética da reação de acoplamento por abertura de anel do anidrido maleico em hidroxilas – em comparação com as reações entre anidrido maleico e outros grupos funcionais estudadas neste trabalho, a reação com hidroxilas mostrou uma cinética mais lenta, não chegando a ser observada nas condições experimentais do trabalho. Porém outros trabalhos mostram que a reação existe, e é termodinamicamente favorável, sobre as condições adequadas [6], [14], [17]. Um esquema da reação é mostrado na **Figura 2.6**.

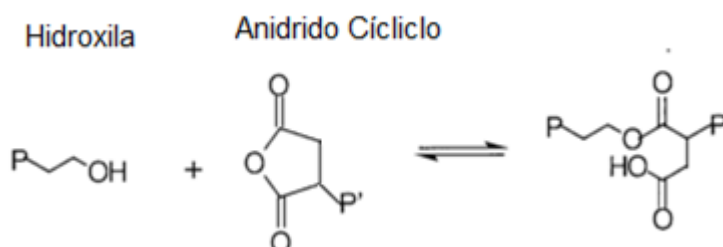


Figura 2.6 – Ilustração esquemática da reação química esperada entre grupos funcionais anidrido maleico e hidroxila, adaptado de [58]



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Polipropileno (PP)

Foi utilizado um polipropileno homopolímero isotático, em forma de grãos, fabricado e fornecido pela Braskem S.A., nome comercial H301. As propriedades típicas, de boletim técnico, estão resumidas na **Tabela 3.1**. Trata-se de um polipropileno de médio índice de fluidez (10 g/10min), com distribuição normal de massa molar.

Tabela 3.1 – Propriedades típicas do PP H301 (“PP H301 Datasheet”)

Propriedade	H301	Unidade	Método
Índice de Fluidez (230°C /2,16 Kg)	10	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,905	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N/Taxa A)	153	°C	ASTM D1525
Módulo de Flexão Secante a 1%	1350	MPa	ASTM D790
Alongamento no Escoamento	11	%	ASTM D638
Resistência à Tração no Escoamento	34	MPa	ASTM D638
Resistência ao Impacto Izod, com entalhe (23°C)	25	J/m	ASTM D256
Dureza Rockwell R	98	---	ASTM D785
HDT (0,45 MPa)	153	°C	ASTM D648

#### 3.2. Microesfera de vidro oca (MEVO)

Foi utilizada um tipo de microesfera de vidro oca produzida pela 3M Company e fornecida como amostra pela 3M do Brasil de nome comercial iM16k. É uma MEVO composta por vidro de cal-sódio para uso em compósitos feitos por moldagem por injeção, normalmente utilizado para a redução da densidade da peça injetada. Trata-se de uma MEVO com resistência mecânica ao esmagamento (pressão externa) intermediária, por isso muito usada comercialmente. Será utilizada sem qualquer tratamento químico superficial prévio. A **Tabela 3.2** mostra as principais propriedades típicas da MEVO iM16k.

Tabela 3.2 – Propriedades físicas típicas da microesfera de vidro oca iM16k [23].

Propriedade	Valor
Densidade verdadeira	0,46 g/cm <sup>3</sup>
Resistência ao esmagamento isostático ( <i>isostatic crush strength</i> ) – método 3M	Mín. 16000 psi (90% de integridade)
Fator de empacotamento ( <i>bulk density / densidade da esfera</i> )	58%
Diâmetro típico (D10)	12 µm
Diâmetro típico (D50 – mediana)	20 µm
Diâmetro típico (D90)	29 µm
Diâmetro máximo	30 µm
Dureza (escala Mohs)	5

### 3.3. Polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-MAH)

Como polímero reativo será utilizado o polipropileno grafitizado com anidrido maleico, Polybond PB 3200, fornecido pela empresa Addivant™, sendo sua concentração nominal de anidrido maleico de 1% em massa, e MFI de 115 g/10min. A **Tabela 3.3** apresenta as principais propriedades físico-químicas divulgadas pela Addivant™.

Tabela 3.3 – Propriedades típicas do PP-g-MAH, Polybond 3200.

Propriedade	Valor	Unidade	Método
Índice de Fluidez (190°C /2,16 Kg)	115	g/10 min	ASTM D1238
Densidade (23°C)	0,910	g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Temperatura de Fusão	160-170	°C	DSC
Teor de Anidrido Maleico	1,0	% em massa	---

A metodologia foi feita para que, primeiro, as técnicas de caracterização e de separação das MEVOs após mistura reativa fossem dominadas e se mostrassem corretas para o trabalho. Essa etapa aconteceu com amostras obtidas no reômetro de torque Haake. Após essa fase, foram feitas amostras na extrusora para o estudo principal do trabalho. As técnicas analíticas utilizadas foram a microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).



### 3.4. Reação em misturador Haake de PP-g-MA com MEVOs em matriz de PP

Para se obter as primeiras amostras reagidas, foi utilizado um reômetro de torque da marca Haake, modelo Rheomix 600, localizado no laboratório de polímeros do DEMa/UFSCar. As misturas foram feitas a 200 °C, 100 RPM por dez minutos. Primeiramente se adicionou à câmara do reômetro o PP e o PP-g-MA, após aproximadamente 1,5 minutos de mistura, quando o torque já se mostrava estabilizado, foi adicionado ao longo de 30 segundos as MEVOs - dessa forma há menor possibilidade de quebra das partículas. Em aproximadamente quatro minutos do início, o torque se estabilizou, e deixou-se a mistura correr até o fim dos dez minutos.

Na **Tabela 3.4** se encontram as formulações utilizadas. O volume total das misturas foi sempre de 48,6 cm<sup>3</sup>, as massas de cada componente sendo calculadas para se manter o volume constante. A proporção de 10% em massa de MEVO foi mantida (uma quantidade esperada em uma utilização típica para diminuição de densidade), e a proporção de PP-g-MAH x MEVO foi sendo modificada para valores onde se espera existir uma diferença na quantidade de PP-g-MAH reagida na superfície das MEVOs posteriormente. Também foi feita uma amostra com apenas MEVO e PP-g-MAH, que fornecerá a quantidade máxima de reação nas MEVOs.

Após a retirada da mistura, não foram observadas heterogeneidades na amostra. A amostra foi retirada da câmara do reômetro de torque, pressionada com uma espátula sobre uma placa de aço, identificada e guardada.

Tabela 3.4 – Composição das misturas em Haake.

Id composto (% de PP-g-MAH)	PP (g)	PP-g-MAH (g)	MEVO (g)
H89,5/0,5/10 (0,5%)	35,89	0,20	4,01
H89/1/10 (1%)	35,69	0,40	4,01
H86/4/10 (4%)	34,50	1,60	4,01
H80/10/10 (10%)	32,10	4,01	4,01
H0/90/10 (90%)	0	36,09	4,01

### 3.5. Reação em extrusora de PP-g-MAH com MEVOs em matriz de PP em diferentes temperaturas

A segunda etapa do trabalho foi estudar o efeito da temperatura de extrusão na conversão da reação de graftização do PP-g-MAH na superfície das MEVOs. Foi utilizada uma extrusora de rosca dupla, corrotacional da Haake, modelo Rheomex OS PTW24. Como principais características, a extrusora tem  $L/D = 25$ , seis zonas aquecidas, mais a de alimentação, rosca de 24 mm de diâmetro, com elementos intercambiáveis e alimentador lateral na zona quatro ( $L/D = 12$ ). Tanto o alimentador principal quanto o lateral são volumétricos, e precisaram ser calibrados para a dosagem correta. No alimentador principal foi alimentada uma mistura de PP e PP-g-MAH nas proporções de cada formulação, e pelo alimentador lateral eram dosadas as MEVOs, sempre em 10% de massa de concentração. O perfil de rosca utilizado foi o típico para a inserção de MEVOs em termoplásticos – com elementos de malaxagem apenas entre a zona de alimentação principal e lateral, ausentes estes após o alimentador lateral – isso ajuda a evitar a quebra das MEVOs, o que diminuiria sua função [18].

As temperaturas utilizadas para extrusão foram 200 °C, 220 °C e 240 °C ao longo de todo o barril, e a rotação da rosca foi fixada em 50 RPM. Esses parâmetros foram escolhidos baseados nos experimentos de [20], [22], [56], que estudaram compósitos de PP e PP-g-MAH com MEVOs.

O valor médio do torque da rosca para as temperaturas de 200 °C, 220 °C e 240 °C foi de 140 Nm, 110 Nm e 80 Nm, respectivamente. As formulações feitas estão na **Tabela 3.5** – para cada formulação foram medidas 700 g de mistura PP e PP-g-MAH, que foram previamente secos a 80 °C por 12 horas, e entre cada formulação esperava-se 600 s para a coleta de nova amostra. A vazão total da extrusora nessas condições era de aproximadamente 2.540 g/h. O volume de 10% em massa, o que representa aproximadamente 18% em volume, é uma recomendação industrial padrão para compósitos de PP com o objetivo de diminuição de densidade.

Tabela 3.5 – Composições dos compostos em extrusora.

Id amostra (PP-g-MAH/MEVO)	Temperatura (°C)	PP (%m/m)	PP-g-MAH (%m/m)	MEVO (%m/m)	PP-g- MAH/MEVO (%m/m)
E2%200C	200	88	2	10	20
E4%200C	200	86	4	10	40
E6%200C	200	84	6	10	60
E10%200C	200	80	10	10	100
E14%200C	200	76	14	10	140
E2%220C	220	88	2	10	20
E4%220C	220	86	4	10	40
E6%220C	220	84	6	10	60
E10%220C	220	80	10	10	100
E14%220C	220	76	14	10	140
E2%240C	240	88	2	10	20
E4%240C	240	86	4	10	40
E6%240C	240	84	6	10	60
E10%240C	240	80	10	10	100
E14%240C	240	76	14	10	140

### 3.6. Picnometria de gás

Foi utilizado um picnômetro de gás da Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, para medir a densidade das MEVOs após a mistura em reômetro de torque Haake e extrusão – a partir da densidade real das MEVOs calcula-se qual foi a porcentagem de quebra durante o processo de extrusão. Parâmetro importante nas aplicações de MEVOs em termoplásticos, pois está ligado à eficiência na redução da densidade do material final.

Para se ter essa medida primeiro deve-se calcinar a amostra em mufla. A amostra foi colocada em cadinho de alumina e levada à mufla por 550 °C por 8 horas. Com a calcinação do polímero, sobram as MEVOs, que são levadas ao picnômetro de gás. Nesse método, a amostra é colocada em um cadinho de volume conhecido do aparelho, gás nitrogênio é admitido no cadinho e depois expandido para outro compartimento de volume conhecido interno do aparelho. As pressões nesses dois compartimentos são medidas, e a diferença de pressão é calculada, e, a partir da equação do gás ideal, o volume das MEVOs é

calculado. Com a massa que se colocou no equipamento, é calculada a densidade das MEVOs.

Com a densidade real das MEVOs medida, é possível calcular a porcentagem dessas que se quebrou – como são ocas, são pouco densas enquanto mantêm sua integridade, porém quando se quebram sua densidade se aproxima a do vidro que são feitas (aproximadamente 2,54 g/cm<sup>3</sup>). A porcentagem de quebra pode ser calculada com a **Equação 4.1** [18]:

$$\%Vol\ MEVO\ quebrada = \frac{\left[ \left( \frac{1}{\rho_{real\ antes\ processo}} \right) - \left( \frac{1}{\rho_{real\ após\ processo}} \right) \right]}{\left[ \left( \frac{1}{\rho_{real\ antes\ processo}} \right) - \left( \frac{1}{\rho_{real\ do\ vidro}} \right) \right]} \times 100 \quad (4.1)$$

### 3.7. Obtenção das MEVOs com superfície reagida por solubilização da matriz e filtragem a quente.

Para se obter uma amostra apenas das MEVOs após a reação em base de PP e PP-g-MAH, foi feita solubilização dos compósitos em xileno aquecido a 90 °C por pelo menos duas horas. Aproximadamente 1,5 g do material foi inserido em um balão volumétrico de duas bocas, com 300 ml de xileno. O balão foi aquecido por uma manta térmica e na boca superior se encontrava um condensador com água circulando. A temperatura era aferida por um termômetro na outra boca do balão e mantida por volta de 90 °C. Após pelo menos duas horas, o xileno quente com PP dissolvido e MEVOs em suspensão era forçado por um filtro analítico com porosidade nominal de 10 µm por uma bomba de vácuo, coletando assim as MEVOs no filtro. Esse processo era então repetido mais uma vez utilizando o material que estava no filtro.

As MEVOs ficavam presas no filtro, o qual era raspado suavemente para que se retirasse as MEVOs retidas a serem utilizadas em futuras análises. Essa etapa foi feita nos laboratórios da 3M, em Sumaré-SP.

### **3.8. Quantificação do PP-g-MAH reagido na superfície das MEVOs por termogravimetria.**

Para a análise termogravimétrica foi utilizado um TGA da TA Instruments, modelo Q50, disponibilizado pelo laboratório analítico da 3M do Brasil, em Sumaré, SP. Foram utilizados dois diferentes ciclos de aquecimento, um para as primeiras amostras do Haake e outro para as amostras da extrusora. O resultado é o mesmo, a queima da parte orgânica ligada à superfície das MEVOs. Para o Haake foram feitas análises de 350 °C a 800 °C, com taxa de 10 °C/min. Para a extrusora as análises foram feitas a partir da temperatura ambiente até 600 °C, também com taxa de 10 °C/min. Em ambos os casos foi utilizada atmosfera de ar sintético. Para as amostras da extrusora foram feitas duplicatas.

### **3.9. Quantificação do PP-g-MAH reagido na superfície das MEVOs por FTIR.**

Para essa etapa foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier da Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50, disponibilizado pelo laboratório analítico da 3M do Brasil. A técnica utilizada foi a de Refletância Total Atenuada (ATR na sigla em inglês, mais utilizada), utilizando um cristal de diamante e 32 varreduras. Na técnica de ATR um feixe de radiação vai penetrar uma fração de comprimento de onda na amostra, interagir com o material que absorve seletivamente em um dado comprimento de onda, e ser refletido. A onda refletida, atenuada pela absorção seletiva da amostra, será medida pelo espectrofotômetro e terá sua intensidade plotada em função do comprimento de onda – dando então as características de absorção de espectro do material analisado.

Para utilizar a técnica de ATR quantitativamente, deve-se primeiro construir uma curva de calibração com concentrações conhecidas dos elementos a serem utilizados. Para tal, foram feitas misturas conhecidas de PP e MEVOs em um balão volumétrico contendo xileno a 90 °C sob agitação. Após solubilização a mistura era vertida ainda quente em vidro de relógio e colocada

para secar em estufa a 75 °C por 12 horas, tentando evitar degradação o PP. As concentrações mostradas na **Tabela 3.6** foram preparadas e depois levadas ao espectrofotômetro para análise e construção da curva de calibração.

Tabela 3.6 – Composição das misturas em balão

PP (%)	MEVO (%)
1,0	99,0
5,0	95,0
7,5	92,5
10,0	90,0
12,5	88,5

Essas amostras foram analisadas pelo espectrofotômetro em ATR e as áreas das bandas de absorção entre 2970  $\text{cm}^{-1}$  e 2840  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações alifáticas -CH e -CH<sub>2</sub>, foram utilizadas como a medição referente ao PP na amostra. Apesar do polipropileno ter bandas mais características, como em 970  $\text{cm}^{-1}$ , 1460  $\text{cm}^{-1}$  e 1170  $\text{cm}^{-1}$  (para isotáticos), foi necessário utilizar as bandas de estiramento C-H pois as outras se confundiam com o espectro da sílica presente nas MEVOs. Já para as MEVOs, a área da banda larga entre 1300  $\text{cm}^{-1}$  e 880  $\text{cm}^{-1}$  foi utilizada, sendo essa referente à ligações de sílica presentes. A área foi medida no próprio software do aparelho, fixando o início e fim nos comprimentos de onda mencionados, mas ajustando a linha de base para cada medida. A razão entre as áreas foi então utilizada para construir o gráfico de calibração – uma linha de tendência linear, de equação tipo  $y = mx + b$  foi então calculada pelo software Excel. A equação foi então utilizada para calcular a quantidade de PP graftizado na superfície das MEVOs nas amostras.

Amostras feitas em extrusora e que passaram pelo processo de extração em solvente a quente foram então analisadas no espectrofotômetro, e valores das mesmas áreas medidas e pela equação da calibração o valor de PP nessas amostras foi calculado. Para cada uma das amostras foram feitas dez análises no FTIR, e suas devidas medições.

### **3.10. Microscopia eletrônica de varredura**

Um Microscópio Eletrônico de Varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) da marca FEI Inspect, modelo S50, disponibilizado pelo laboratório analítico da 3M do Brasil, foi utilizado para analisar as MEVOs em diferentes amostras. Foram utilizados detectores de elétrons secundários (ETD) e de elétrons retro espalhados (vCD), para contrastes de topografia e composição, com tensão de 20 keV e diferentes ampliações.

As concentrações atômicas de C, O, Na, Si e Ca em algumas áreas selecionadas da superfície das microesferas foram quantificadas por espectroscopia de energia dispersiva.





## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Simulação da concentração máxima de graftização do PP

Um modelo foi construído para simular a quantidade máxima de polipropileno que poderia ser graftizada à superfície das MEVOs – dessa forma seria compara-lo ao resultado obtido e se ter um melhor entendimento e como está disposto o material sobre a superfície das microesferas.

A área a ser coberta pelo material graftizado pode ser obtida a partir do diâmetro médio (20  $\mu\text{m}$ ) e da densidade (0,46  $\text{g/cm}^3$ ) das microesferas. O número máximo de cadeias de PP que poderiam se anexar à superfície de uma MEVO pode ser estimado se assumindo que a área transversal mínima de uma única cadeia de PP estendida é aquela de máximo empacotamento de sua célula unitária cristalina. Sabendo que seus parâmetros de célula unitária são  $a = 6,65 \text{ \AA}$  e  $b = 20,96 \text{ \AA}$  e que há quatro cadeias por célula unitária, encontramos que a área mínima da seção transversal de uma cadeia de PP é  $34,85 \text{ \AA}^2$ , ou seja, um diâmetro de  $6,66 \text{ \AA}$ . Desse valor podemos calcular quantas cadeias de PP dispostas dessa forma seriam necessárias para cobrir uma microesfera, com área superficial calculada a partir de seu diâmetro médio, e, o relacionando à massa de uma esfera e à massa das cadeias, chegamos na **Equação 5.1**.

$$PP - g - MAH_{m\acute{a}x}(\%peso) = 3,11 \cdot 10^{-4} \cdot M_n \quad (5.1)$$

Sendo  $M_n$  a massa molar numérica média do PP-g-MAH. Assumindo-se a massa molar do PP-g-MAH estudado como 70.000  $\text{g/mol}$ , se encontra que a concentração máxima massa/massa esperada de cadeias de PP graftizadas sobre MEVOS é de 21,6%.

### 4.2. Graftização em Haake

#### 4.2.1. Obtenção das amostras

O estudo se iniciou em reômetro de torque Haake para se dominar técnicas de obtenção de amostras e analíticas que serão utilizadas para o estudo

da reação do PP-g-MAH na superfície de MEVOs. As formulações foram definidas baseadas no trabalho de Yalcin et al. [56].

É necessário se determinar o nível de quebra das MEVOs durante a mistura em Haake – um nível maior do que 15% seria inaceitável em uma aplicação prática, e um alto nível de quebra afetaria a área total superficial disponível para reação do PP-g-MAH. A **Tabela 4.1** mostra os resultados da análise de picnometria de gás feitas nas amostras obtidas a partir da calcinação dos compostos.

Tabela 4.1 – Quantidade e porcentagem de quebras das MEVOs nas amostras de Haake

Id amostra	Densidade MEVOs (g/cm <sup>3</sup> )	Concentração de MEVOS quebradas (%)
H89,5/0,5/10 (0,5%)	0,4831	5,6%
H89/1/10 (1%)	0,4802	4,9%
H86/4/10 (4%)	0,4788	4,5%
H80/10/10 (10%)	0,4851	6,0%
H0/90/10 (90%)	0,4819	5,3%

Os resultados mostram que a mistura em Haake não apresenta valores de pressão e cisalhamento na massa fundida altos o suficiente para quebrar as MEVOs em grande quantidade, permitindo a continuidade do trabalho.

#### 4.2.2. Quantificação do PP-g-MAH reagido na superfície das MEVOs por termogravimetria

A análise termogravimétrica foi realizada para se determinar a quantidade de PP-g-MAH reagido após a reação durante a mistura em Haake, supõe-se que ao se retirar todo o material base da matriz de PP, reste apenas o PP-g-MAH que foi reagido, e que este será retirado durante a queima na câmara do TGA, acusando assim a massa perdida do material reagido. A redução de massa de MEVOs puras após mesmo ciclo térmico da análise de TGA é de menos de 0,40%.

Para se obter apenas as MEVOs separadas da matriz, essas são extraídas como apresentado na **Seção 3.7**. O método de Soxhlet também foi

utilizado para se fazer a extração das MEVOs – mas esse mostrou-se lento e ineficaz.

Um problema apresentado pelo método utilizado era o entupimento dos filtros utilizados, o que fez com que a quantidade de amostra ideal para se solubilizar fosse pequena, em torno de 1,5 g. Isso gerava pouca quantidade de amostra por vez, e fazer a segunda “lavagem” em solvente levava a um rendimento baixo de amostra final, aproximadamente 0,1 g a cada duas lavagens.

O gráfico da **Figura 4.1** mostra a massa de cadeias de PP graftizado sobre as MEVOs extraídas em função da concentração inicial de PP-g-MAH colocado na mistura. Deve-se notar que o eixo X mostra a relação entre a massa do PP-g-MAH adicionado e das MEVOs adicionadas.

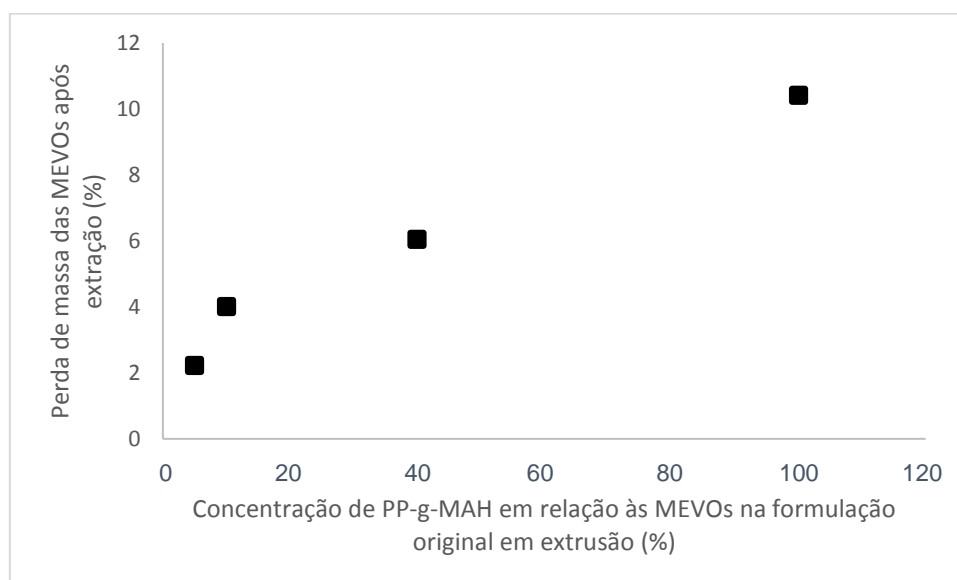


Figura 4.1 – Resultado da análise de TGA das amostras produzidas em Haake

Os resultados mostram que há uma relação direta entre a quantidade de matéria orgânica residual nas MEVOs após sua mistura reativa e extração em solvente a quente e a quantidade em massa de PP-g-MAH no início da mistura. Devemos lembrar que a quantidade em massa de MEVO é sempre fixa, 10%.

Essa relação era esperada, e o TGA se mostrou capaz de diferenciar amostras com diferentes quantidades de material reagido. Esses resultados iniciais mostram que as técnicas utilizadas serão capazes de gerar o estudo

esperado pelo trabalho da conversão e eficiência da reação de graftização durante processamento reativo em extrusora em diferentes temperaturas.

### 4.3. Conversão e eficiência da reação em diferentes temperaturas – extrusora

Além das amostras feitas em temperaturas de 200 °C, 220 °C e 240 °C, foi tentada a produção de uma amostra a 180 °C, porém o torque exercido na rosca da extrusora foi maior que o permitido (200 Nm), não sendo possível produzir a amostra.

#### 4.3.1. Tempo de residência médio durante a extrusão

Foram medidos três pontos da distribuição do tempo de residência, jogando-se um grânulo colorido pelo alimentador lateral, junto às MEVOs, enquanto se processava PP na extrusora sob as mesmas condições experimentais usadas para criação das amostras. O tempo de residência foi medido dessa maneira pois a reação esperada ocorrerá apenas enquanto as MEVOs estiverem no barril da extrusora. Os resultados estão na **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Distribuição do tempo de residência das MEVOs na extrusora.

Tempo de residência (s)	Temperatura de extrusão (°C)		
	200°C	220°C	240°C
Tempo inicial	65	60	55
Tempo de pico	90	85	75
Tempo final	180	140	110

O aumento da temperatura de extrusão reduz a viscosidade do fundido, facilitando a mistura entre polímero e partícula, mas também reduz o tempo de residência das partículas na extrusora. Isso reduz o tempo durante o qual ocorre o processamento reativo de graftização das cadeias de PP sobre a superfície das MEVOs. Esse efeito será discutido mais a frente, junto aos resultados de conversão da reação.

#### 4.3.2. Concentração de MEVOs e de MEVOs quebradas

A **Tabela 4.3** mostra os resultados da pesagem das MEVOs após calcinação das amostras, verificando se a extrusora foi corretamente calibrada, e da análise de picnometria de gás, verificando se não houve quebra em excesso das MEVOs durante extrusão.

Tabela 4.3 – Concentração e porcentagem de quebras das MEVOs nas amostras de extrusora

Id amostra (PP-g-MAH/MEVO)	Concentração de MEVOs (%)	Densidade MEVOs (g/cm <sup>3</sup> )	Concentração de MEVOS quebradas (%)
E2%200C	10,86	0,5069	11,3
E4%200C	9,97	0,4936	8,3
E6%200C	9,56	0,4987	9,5
E10%200C	9,59	0,4968	9,0
E14%200C	10,62	0,5081	11,6
E2%220C	10,06	0,4979	9,3
E4%220C	10,35	0,5010	10,0
E6%220C	9,86	0,5022	10,3
E10%220C	9,42	0,4994	9,6
E14%220C	10,85	0,4993	9,6
E2%240C	11,12	0,4986	9,5
E4%240C	10,28	0,4968	9,0
E6%240C	11,33	0,4954	8,7
E10%240C	10,57	0,5062	11,1
E14%240C	10,94	0,5098	11,9

As concentrações de MEVOs nas amostras estão dentro do esperado, perto de 10%, com média e desvio padrão de  $10,12 \pm 0,6\%$ . A porcentagem de MEVOs quebradas está dentro do esperado, em todas as temperaturas – apesar de estarmos utilizando um “grade” de alta resistência, é esperado em um processo de extrusão que se tenha de 5% a 10% de quebra [18].

A média e desvio padrão de quebra nas temperaturas de 200 °C, 220 °C e 240 °C respectivamente são  $9,95 \pm 0,64\%$ ,  $9,76 \pm 0,17\%$  e  $10,07 \pm 0,63\%$ , respectivamente. Não há diferença considerável na taxa de quebra em diferentes temperaturas, o que indica que a viscosidade do polímero fundido não é um fator crucial – provavelmente a contrapressão exercida perto da matriz é o fator de maior relevância [54].

#### 4.3.3. Conversão da reação analisada por TGA

A mesma análise de conversão da reação, feita por termogravimetria, das misturas iniciais em reômetro Haake, também foi feita para as amostras preparadas em extrusora, estudando a reação em diferentes temperaturas.

A **Figura 4.2** mostra curvas de perda de massa, obtidas por TGA, de MEVOs graftizadas com PP após o processo de extração. As MEVOs foram extraídas das amostras feitas em extrusora na temperatura de 200 °C, com a concentração relativa entre PP-g-MAH e MEVO variando entre 20% e 140% em massa, como indicado na **Tabela 3.5**.

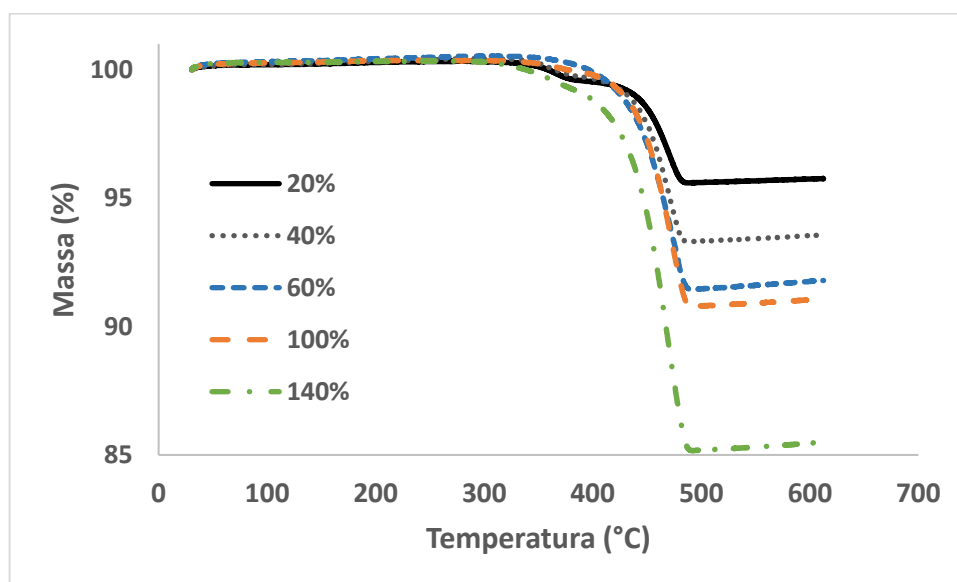


Figura 4.2 – Curvas de TGA de MEVOs graftizadas com PP, após extração destas. Amostras feitas em extrusora a 200 °C em diferentes concentrações de PP-g-MAH, indicadas na legenda.

A queda em massa começa em aproximadamente 300 °C, estendendo com a pirólise até aproximadamente 500 °C. O processo de queima acontece continuamente, e mostrando apenas um mecanismo de degradação. Acima de 500 °C a massa residual se mantém constante, indicando que toda a massa orgânica do composto foi pirolisada. Assim como nas amostras feitas em Haake, quanto maior a concentração de PP-g-MAH na formulação inicial extrudada, maior a perda de massa, ou seja, maior a quantidade de cadeias de PP graftizadas.

O gráfico da **Figura 4.3** mostra a massa de cadeias de PP graftizado sobre as MEVOs extraídas em função da concentração inicial de PP-g-MAH colocado na mistura (em termos de seu inverso  $1/\sqrt{w_{PPgMAH}}$ ), nas três temperaturas de extrusão. Também é plotado o valor da amostra de Haake produzida apenas com MEVOs e PP-g-MAH, a 200 °C ( $1/\sqrt{w_{PPgMAH}} = 1,05$ ).

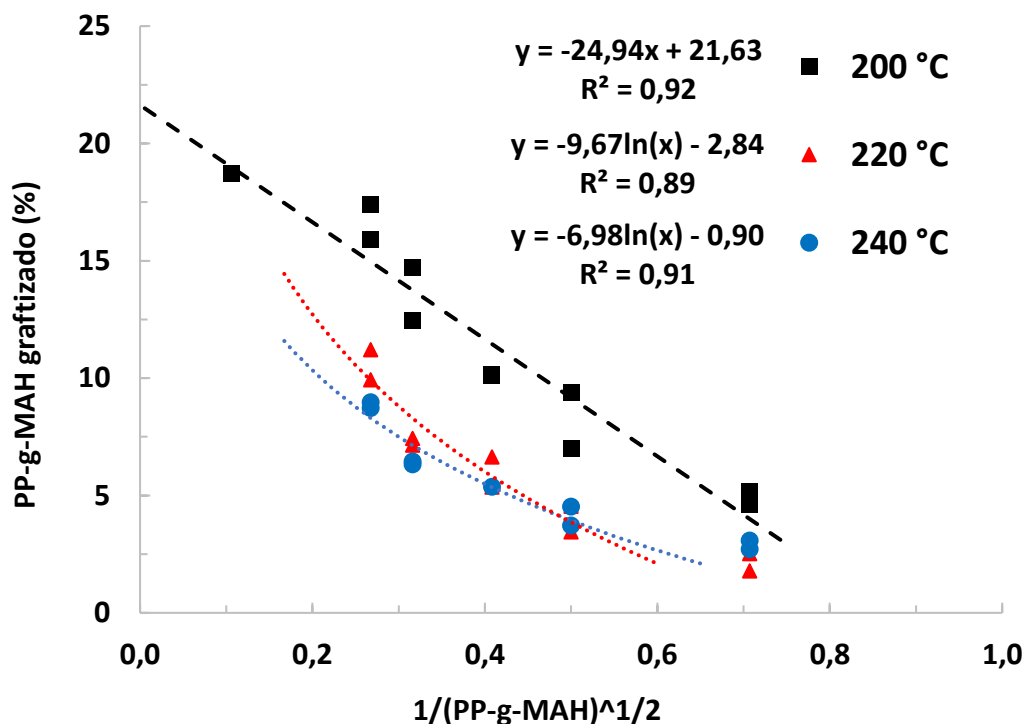


Figura 4.3 – Concentração de PP graftizado sobre as MEVOs extraídas medida por análise termogravimétrica em função da concentração de PP-g-MAH utilizada durante extrusão reativa. O valor extrapolado da concentração máxima de PP graftizado é de 21,6%.

Os resultados do gráfico mostram uma tendência crescente da concentração de PP graftizado na amostra em relação à concentração de PP-g-MAH inicialmente reagida. Isso indica que o PP-g-MAH está reagindo com as MEVOs durante a extrusão, se ligando covalentemente (ligações de hidrogênio também podem se formar) com as hidroxilas presentes em suas superfícies por meio de reações de esterificação, e resistindo à posterior lavagem com xileno quente. A **Figura 4.4** mostra tal reação, como proposta por Felix et al. [17], de graftização de PP-g-MAH sobre fibras de celulose. Os grupos funcionais de anidrido maleico graftizados nas cadeias de PP-g-MAH reagem com os grupos hidroxilas presentes na superfície das MEVOs, formando ligações éster e graftizando o copolímero. A camada de cadeias de PP sobre as microesferas as

ancoram mais eficientemente à matriz polimérica de PP, produzindo compósitos com propriedades mecânicas superiores, como mostrados em diferentes trabalhos [21], [56], melhorando a transferência de carga na interface MEVO/PP do compósito [15].

Para a extrusão reativa a 200 °C, os dados seguem uma linha reta que extrapola para o máximo de peso de cadeias de PP que podem ser graftizadas sobre as microesferas, que é  $p_{PPgMAH}^{máx} = 21.6\%$ , valor próximo ao simulado utilizando  $M_n$  do PP-g-MAH igual à 70.000 g/mol. Para alcançar esse valor, seria necessário utilizar amostras de PP-g-MAH puras, onde todas as cadeias de PP fossem graftizadas, sem os resíduos normais formados durante a reação de graftização do PP-g-MAH, como ácido maleico, formado pela hidrólise do anidrido maleico, resíduos de peróxidos utilizados e homopolímeros de AM, e de polidispersividade perto de um, para que cadeias de diferentes massas não interfiram. No entanto é sabido que em amostras comerciais, nem todas as cadeias de PP são graftizadas [8].

Ao se aumentar a temperatura de extrusão do compósito para 220 °C e 240 °C, a eficiência da graftrização de PP à superfície das microesferas se reduz. É sabido que a reação de esterificação entre estireno-anidrido maleico e álcoois alifáticos decresce com o aumento da temperatura [60]. Outro efeito é que a uma temperatura de extrusão mais alta, o tempo disponível para a reação, ou seja, o tempo de residência das MEVOs na extrusora, é diminuído de forma acentuada, como mostrado na **Tabela 4.2**, que é um importante parâmetro para reações em extrusão [31]. Juntos, ambos efeitos reduzem a eficiência da reação de graftização, levando a uma conversão total mais baixa em temperaturas mais altas.

A amostra preparada em Haake a 200 °C apenas na presença de PP-g-MAH foi feita para chegarmos o mais próximo possível nas condições do experimento à uma condição de máxima concentração de graftização. A concentração apresentada foi de 18,72%, mesmo após 600 s de mistura, valor acima do esperado para o tempo de residência do material durante uma extrusão.



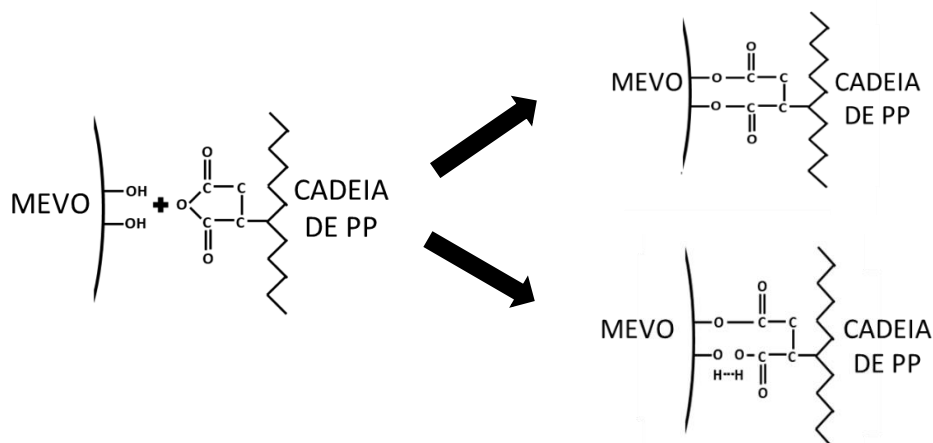


Figura 4.4 – Possíveis mecanismos de reação entre as MEVOs e o polipropileno graftizado com anidrido maleico.

#### 4.3.4. Eficiência da reação por análise em TGA

A graftização de PP sobre as microesferas é necessária para melhor ancoragem destas à matriz, o que leva a uma melhor transferência de carga durante solicitação mecânica. O método para mistura e reação utilizado nesse trabalho é o de extrusão reativa, onde a matriz polimérica e o agente compatibilizante são alimentados na extrusora pela zona de alimentação principal, no início do barril, e as MEVOs por um alimentador lateral, na zona #4, para reduzir a quebra das MEVOs. Além disso, os elementos de rosca que geram altas taxas de cisalhamento e contrapressão, como elementos de malaxagem, foram adicionados apenas antes da zona #4, não havendo nenhum após a inserção das MEVOs na mistura.

Ao se fazer isso, o agente compatibilizante PP-g-MAH é misturado e diluído na matriz de PP antes de ser possível seu contato com as microesferas. Dessa forma, a quantidade de agente compatibilizante disponível para reação com as MEVOs é diminuída proporcionalmente às concentrações de matriz e agente alimentadas na extrusora. Sendo assim, a eficiência de graftização, ou seja, quanto da quantidade de PP-g-MAH alimentada à extrusora realmente reage, produzindo a camada graftizada de PP sobre as MEVOs, deve ser calculada. Foi escolhido quantificar a eficiência por se calcular a quantidade, em porcentagem, de PP graftizado sobre MEVOs (medida por TGA), em relação à massa original total de PP/PP-g-MAH/MEVO alimentada à extrusora.

A **Figura 4.5** mostra barras denotando a concentração do agente compatibilizante PP-g-MAH presente nas formulações iniciais dos compósitos, como alimentados na extrusora (barras cinzas), e a concentração correspondente que graftizada (barras azuis), nas temperaturas de extrusão de 200 °C, 220 °C e 240°C. Todas as concentrações são mostradas em relações massa/massa, e são relativas à composição inicial alimentada à extrusora (**Tabela 3.5**). Por fim, uma curva linear é ajustada aos dados de concentração de PP graftizado.

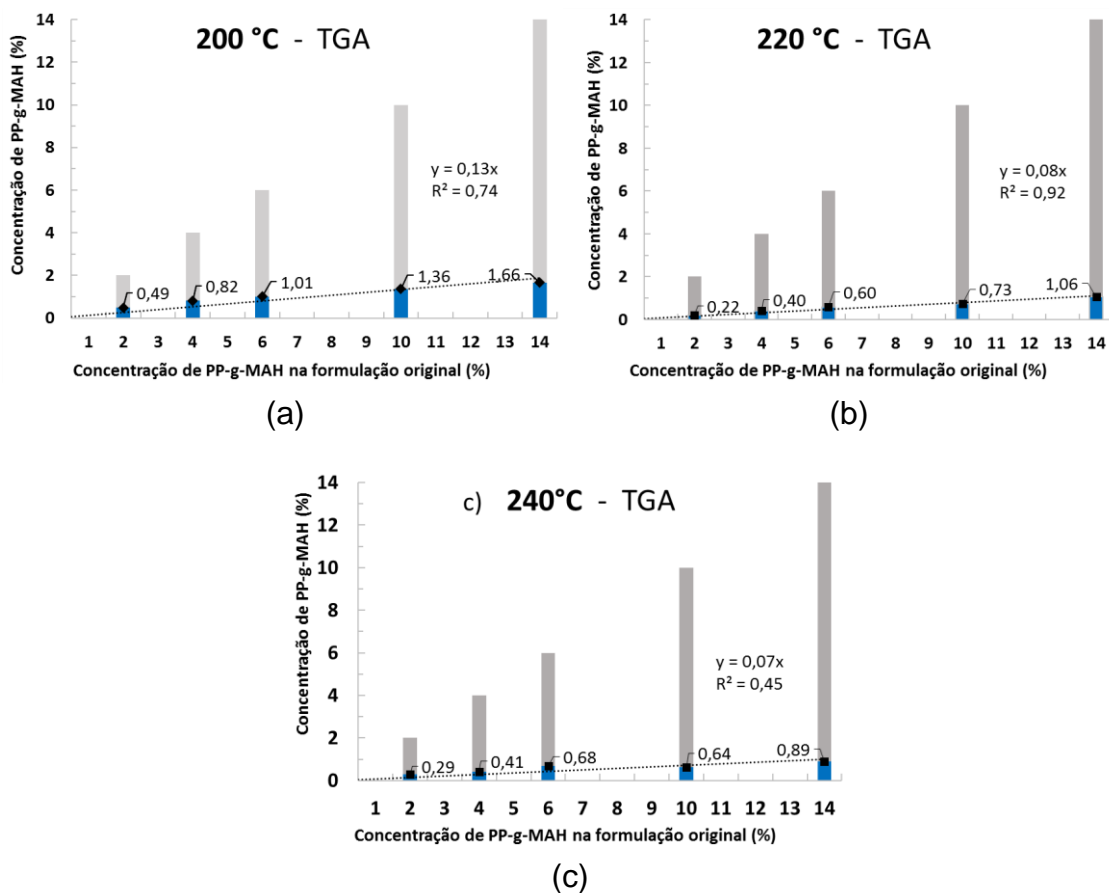


Figura 4.5 – Curvas de eficiência da reação, construídas a partir de dados obtidos por TGA em várias temperaturas, como indicado nos gráficos.

Os gráficos da **Figura 4.5** mostram que a quantidade de PP-g-MAH que é realmente graftizado sobre as microesferas em relação à quantidade inicialmente adicionada, é bastante reduzida. O efeito diluente da matriz de PP sobre o PP-g-MAH durante a mistura em extrusora, antes da massa fundida chegar à entrada do alimentador literal, reduz a concentração desse reagente para que a esterificação ocorra.

Para supormos como melhorar a eficiência, podemos analisar os dados que já temos. Como observado, o aumento da temperatura de extrusão reduz a conversão da reação. Sabendo que a concentração de MEVOs na formulação original é sempre de 10%, e que a conversão máxima calculada é de 21,6% de PP-g-MAH em massa, temos que a concentração simulada máxima de PP-g-MAH graftizado seria de 2,16%. A concentração máxima obtida experimentalmente foi de 1,66%, tendo sido reagida na temperatura mínima de extrusão de 200 °C e na concentração máxima de compatibilizante utilizado no trabalho, de 14%. Essa quantidade de agente compatibilizante já é muito alta para processos industriais, e diminuir a temperatura de extrusão ainda mais aumentaria a viscosidade do fundido e conseqüentemente o torque da rosca e pressão na extrusora, impedindo a processabilidade normal do material. De fato, como já foi mencionado, foi feita uma tentativa de se processar as mesmas formulações desse trabalho, nas mesmas condições, a 180 °C, e não foi possível devido ao torque elevado causado nessas condições.

Dessa forma, algumas estratégias podem ser analisadas para se remediar até certo ponto a baixa eficiência da reação, como: i) desenhar um perfil de rosca que melhore a dispersão das microesferas, sem piorar a taxa de sobrevivência destas; ii) aumentar o tempo de residência das microesferas em contato com o agente compatibilizante ao se utilizar elementos reversos de rosca; iii) alimentar o agente compatibilizante após a zona de alimentação principal, o mais próximo possível da entrada das MEVOs na extrusora; iv) fazer uma pré-mistura das microesferas com o compatibilizante, como em um concentrado; v) definir a temperatura de extrusão na zona de reação, após a inserção das MEVOs e com o agente compatibilizante já disponível, o mais baixo possível.

As estratégias mencionadas podem levar a uma melhor eficiência da reação, porém trazem com elas alguns desafios tecnológicos, como manter a integridade das MEVOs com mudanças do perfil de rosca, ou ao se fazer um concentrado, ou de custo/produktividade, como no caso do aumento do tempo de residência, ou diminuição de temperatura, devendo assim serem estudadas para se aferir sua eficiência.

#### 4.3.5. Conversão da reação analisada por FTIR

Primeiramente foi aferida a sensibilidade do método para se aferir as pequenas quantidades de PP esperadas. As amostras produzidas em balão volumétrico, utilizadas para contruir a curva de calibração para o FTIR, como descrito na **Seção 3.9**, foram analisadas no espectrofotômetro e as áreas dos picos entre  $2970\text{ cm}^{-1}$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$ , e entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  foram medidas, inferindo a quantidade de PP e de MEVOs, respectivamente. Os picos entre  $2970\text{ cm}^{-1}$  e  $2840\text{ cm}^{-1}$  se referem aos picos de estiramento simétrico e assimétrico das ligações alifáticas  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$  [61], e os picos entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  se referem à sílica.

A **Figura 4.6** mostra a curva de calibração obtida – as razões entre as áreas são plotadas no eixo y e a relação, em massa, de PP e MEVOs na mistura feita em balão é plotada no eixo x.

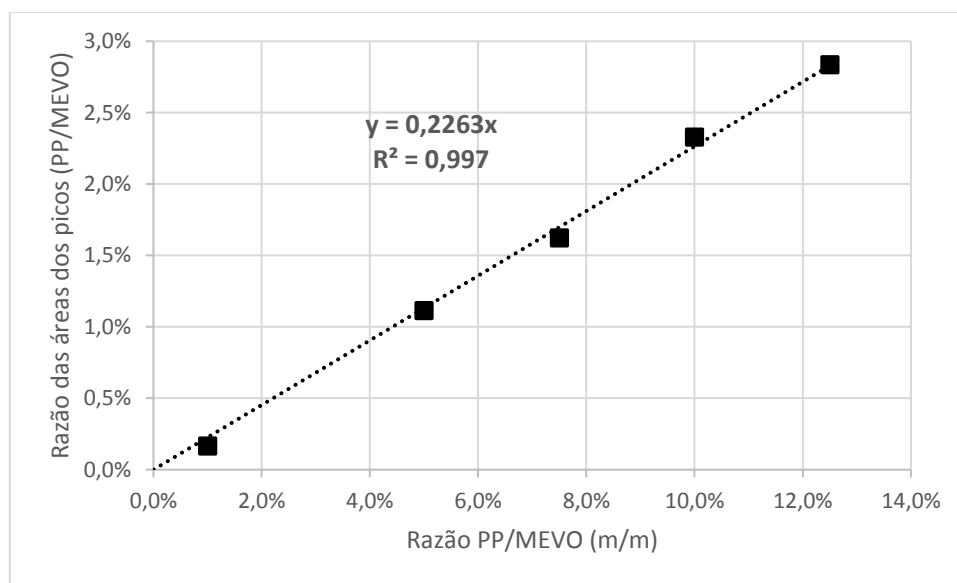


Figura 4.6 – Curva de calibração para quantidade de PP

A reta se adequa bem aos dados ( $R^2 = 0,997$ ), indicando que a calibração é válida, e o método pode ser utilizado para verificar a quantidade de PP remanescente na superfície das MEVOs.

A **Figura 4.7** mostra um dos conjuntos de espectros obtidos por FTIR que foram utilizados para se determinar a concentração de PP na superfície das MEVOs. É possível notar a diferença na amplitude e área dos picos utilizados para a quantificação.

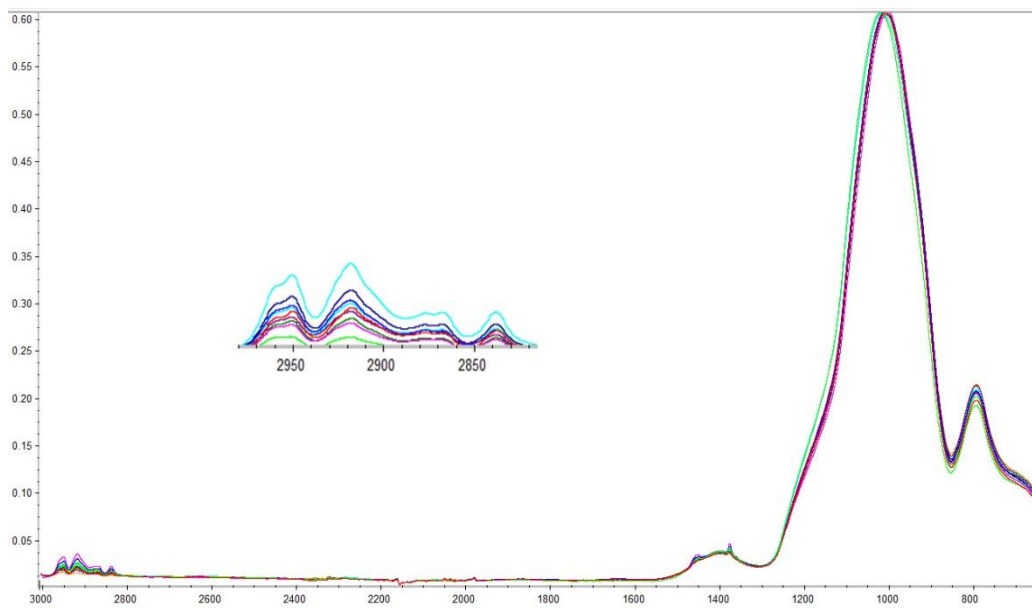


Figura 4.7 – Espectro obtido da análise de FTIR, representativa das amostras analisadas, no caso a amostra E6%200C. Foram feitas dez medidas de cada amostra, e retirados os “outliers”.

O gráfico da **Figura 4.8** mostra as outras amostras analisadas por FTIR, após terem as áreas dos picos medidas e sua relação calculada.

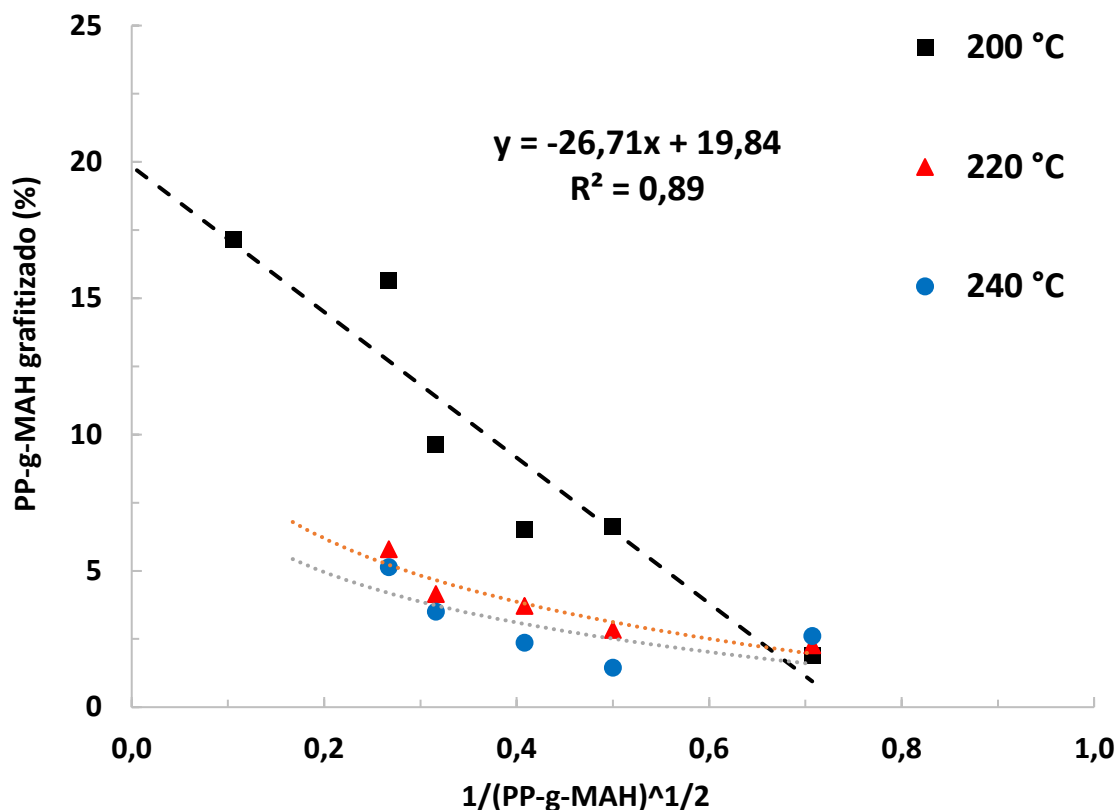


Figura 4.8 – Concentração de PP grafetizado sobre as MEVOs extraídas medida por FTIR em função da concentração de PP-g-MAH utilizada durante extrusão reativa. O valor extrapolado da concentração máxima de PP grafetizado é de 19,8%.

O gráfico mostra um comportamento muito parecido com a curva construída a partir de dados do TGA, apresentada na **Figura 4.3**, como esperado. Ambas as técnicas se mostraram capazes de quantificar a conversão da reação de grafetização. Novamente, para as amostras feitas a 200 °C na extrusora, os dados seguem uma tendência linear, que extrapola para uma conversão máxima de reação de  $p_{PPgMAH}^{m\acute{a}x} = 19,8\%$ , dentro do erro experimental observado no TGA. O comportamento em temperaturas mais altas também se mostra o mesmo, sendo que o aumento da temperatura reduz a concentração máxima de PP grafetizado sobre a superfície das MEVOs em ambas amostras (220 °C e 240°C). Isso também vai de acordo com o trabalho de Hu et al., que mostra uma redução na conversão da reação de esterificação entre anidrido maleico e álcoois com o aumento de temperatura [60], também podendo ter sido influenciada pelo menor tempo de residência, como já discutido.

As medições por FTIR-ATR apresentam maior dispersão dos dados, podendo ser parcialmente atribuído aos fatos que o ATR, por ser uma técnica essencialmente de superfície, com baixa penetração na amostra, pode estar mais propensa à variação entre amostras, e que a diferença nas áreas calculadas entre os picos referentes a polipropileno e às microesferas, que, por um ser mais do que 100 vezes o tamanho de outro, gera um erro maior quando usadas para se calcular a razão entre elas.

Também é possível notar no espectro da **Figura 4.7**, que não há picos em  $1780\text{ cm}^{-1}$ , que corresponderiam à carbonilas em anidridos cíclicos, ou em  $1746\text{ cm}^{-1}$ , que corresponderiam a ligações de éster criadas na superfície das MEVOs [17]. Isso mostra que a quantidade de ligações éster formadas durante a reação deve ser baixa, não sendo suficiente para uma boa resolução no aparelho. Nos trabalhos de Patankar et al. [21], também não foram observados os picos mencionados em análise de FTIR após reação de PE-g-MAH com MEVOs em matriz de PE, apesar da reação ter sido verificada por MEV e aumento em propriedades mecânicas, também tendo sido atribuída à pequena quantidade de ligações formadas a dificuldade em observa-las por FTIR. Essa observação é corroborada pelos achados de Orr et al. [57], onde é demonstrado que a reação entre anidridos cíclicos e hidroxilas é lenta, com baixa cinética, já sendo esperado então uma baixa taxa dessa reação. No caso do presente estudo, como o FTIR está calibrado para, e estamos lendo, a quantidade de polipropileno na amostra, essa massa depende, além da quantidade de ligações feitas na superfície das MEVOs, da massa molar do PP-g-MAH.

No caso da amostra criada, deve-se também levar em conta que existem outros compostos atuando durante a extrusão – como homopolímeros de anidrido maleico [41], formados durante a reação de formação do PP-g-MAH, ácido maleico, formado pela hidrólise do anidrido maleico, e até resíduos de peróxidos utilizados na graftização do anidrido maleico em polipropileno, que podem interferir em uma graftização total, obstruindo a graftização.

#### 4.3.6. Eficiência da reação por análise em FTIR

A eficiência total da reação foi calculada da mesma forma como para as amostras estudadas por TGA, já apresentadas na Seção 6.3.4. Os gráficos da **Figura 4.9** mostram quanto do PP-g-MAH inicialmente extrudado foi realmente reagido.

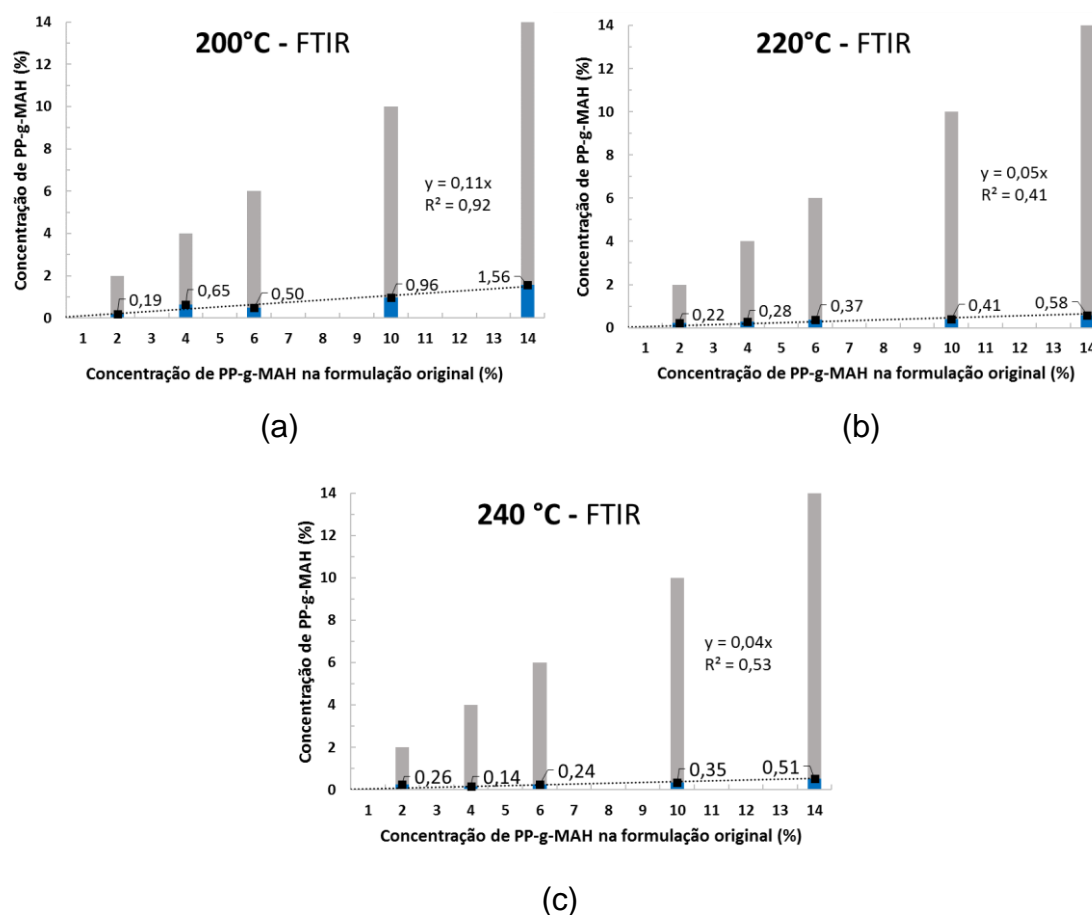


Figura 4.9 – Curvas de eficiência da reação, construídas a partir dos dados de FTIR-ATR em várias temperaturas, como indicado nos gráficos. Barras cinzas representam a concentração do agente compatibilizante adicionado, barras azuis a concentração de PP grafitado.

Novamente é possível observar a baixa eficiência da reação, com as medidas feitas por FTIR-ATR mostrando que apenas uma pequena parte da quantidade inicialmente adicionada à extrusora para reação é grafitada. Apesar da técnica apresentar uma dispersão maior dos dados, é possível chegar às mesmas conclusões da análise feita em TGA.



#### 4.4. Micrografias em diferentes níveis de graftização

Como observado até então, a concentração de PP graftizado na superfície de MEVOs, medido tanto por termogravimetria quanto por espectroscopia de infravermelho, é dependente da concentração do agente compatibilizante PP-g-MAH utilizada na formulação do compósito em extrusora. É esperado que o PP graftizado nas MEVOs interaja positivamente com o PP da matriz, melhorando as propriedades mecânicas dos compósitos [56]. Dessa forma, é esperado que haja alguma diferença observável na microestrutura de compósitos com quantidades de material graftizado diferentes, principalmente na interface entre as MEVOs e a matriz de PP.

A **Figura 4.10** mostra micrografias feitas por MEV da área transversal criada após fratura criogênica de filamentos obtidos da extrusora. Foram escolhidas as amostras produzidas na temperatura de 200 °C, com concentrações de 2% (Figura 4.10 (a) e (b)) e 14% (Figura 4.10 (c) e (d)).

A diferença na interface nos dois casos é claramente evidenciada – no compósito com menor nível de compatibilizante a interação entre a matriz de PP e a microesfera é praticamente inexistente, as partículas redondas de vidro se apresentam destacadas da matriz, sendo que pouca transferência de carga durante solicitação mecânica poderia ser esperada. Na micrografia de menor aumento, é possível notar que a fratura criou vários vazios onde antes haviam MEVOs, que por não estarem bem aderidas à matriz, se desprenderam durante o processo de quebra do filamento. Já nas micrografias da amostra com maior nível de compatibilizante, o contrário é observado, havendo continuidade na mudança entre a partícula de vidro e a matriz, sem se notar clara interface. As partículas estão bem molhadas pela matriz, união que deve gerar boa transferência de carga durante solicitação mecânica. Também é possível notar na micrografia de menor aumento a um número menor de vazios deixados pelas MEVOs, indicando que uma menor quantidade de microesferas foi retirada durante o processo de fratura criogênica, se mostrando melhor aderidas à matriz.

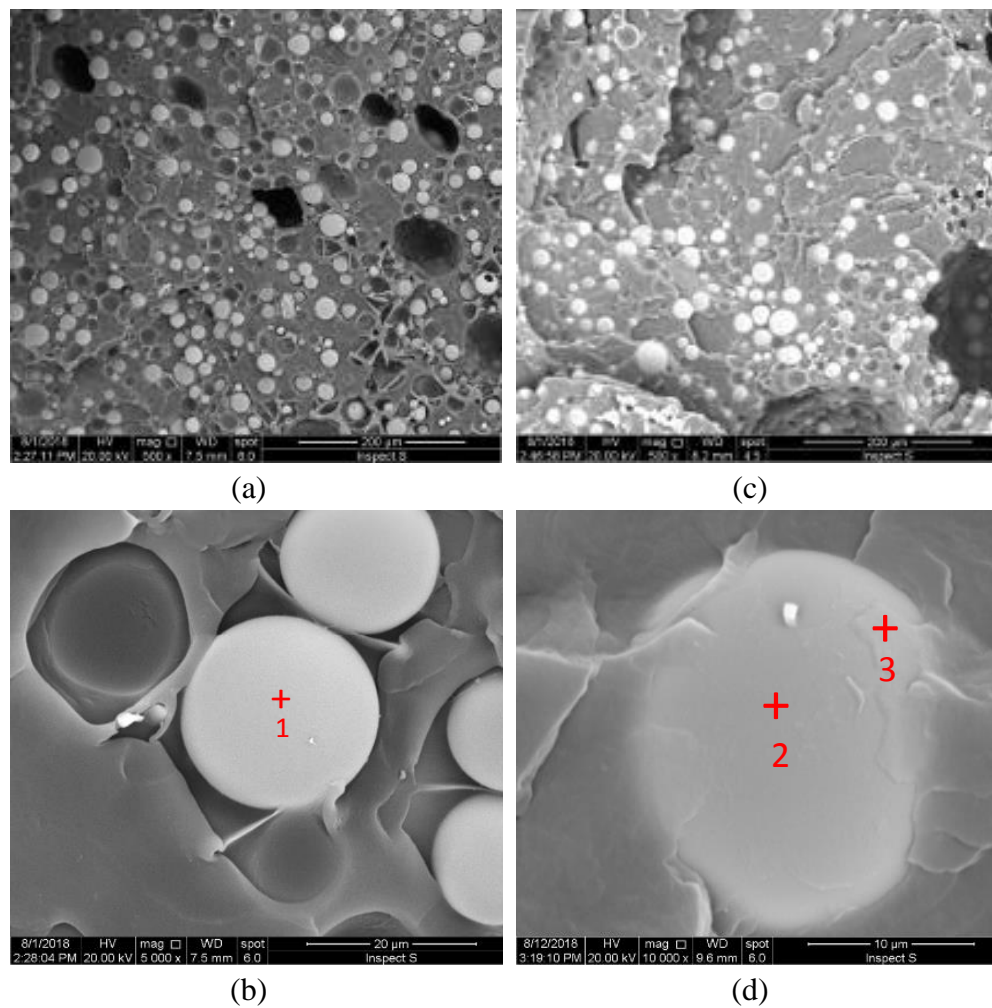


Figura 4.10 – Imagens obtidas por MEV a partir de fratura criogênica. a e b) compósito não compatibilizado de PP/MEVO, mostrando MEVO limpa e destacada da matriz ao seu redor; c e d) compósito compatibilizado PP/PP-g-MAH/MEVO, mostrando interface MEVO/PP bem ancorada. Cruzes vermelhas mostram as posições aproximadas onde EDS foi feito.

A Figura 4.10 (b) e (d) mostram cruzes em vermelho na superfície das microesferas que indicam onde as concentrações atômicas de C, O, Na, Si e Ca foram medidas por EDS. Os dados da análise são mostrados na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4 – Concentração atômica de C, O, Na, Si e Ca na superfície das microesferas em pontos selecionados, como indicado na Figura 4.10.

<b>Átomo</b>	<b>Ponto 1 (menor comp.)</b>	<b>Ponto 2 (sup. lisa)</b>	<b>Ponto 3 (camada)</b>
<b>C</b>	23,21	34,90	49,85
<b>O</b>	42,91	38,51	33,40
<b>Na</b>	2,07	1,76	1,51
<b>Si</b>	26,13	20,72	12,89
<b>Ca</b>	5,69	4,10	2,35

A superfície da amostra com que se mostra menos compatibilizada, mostrada na **Figura 4.10** (a) e (b), apresenta menor concentração de átomos de carbono, e maior concentração de átomos de silício e cálcio na superfície. Por outro lado, a amostra que se mostra mais compatibiliza, mostrada na **Figura 4.10** (c) e (d), apresenta uma concentração muito maior de átomos de carbono, e muito menor de átomos de silício e cálcio, indicando a presença de uma camada orgânica cobrindo toda a superfície da microesfera. Ainda investigando mais, foi possível notar a presença de uma camada na maior parte das esferas da amostra mais compatibilizada, fazendo a microesfera perder a superfície lisa característica, e por vezes encobrindo toda a microesfera, por vezes a maior parte delas. Ao se selecionar uma área desse tipo (cruz #3), onde visivelmente se observa que foi deixada uma camada extra sobre a partícula enquanto a trinca se propagava, a análise de EDS nos mostra que a concentração atômica de carbono aumenta ainda mais, em detrimento das concentrações de silício e cálcio.

Essa é uma indicação quantitativa de que há cadeias de PP aderidas à superfície das MEVOs, resultado da reação de graftização que ocorreu durante a extrusão reativa na presença de agente compatibilizante.



## 5. CONCLUSÕES

Esse trabalho se propôs a estudar a reação de esterificação entre os grupos anidrido maleico graftizados a cadeias de polipropileno com as hidroxilas presentes sobre a superfície das microesferas ocas de vidro, essa reação sendo feita por extrusão reativa. A conversão e a eficiência dessa reação foram estudadas por TGA e FTIR, se medindo a quantidade de material graftizado na superfície das MEVOs. Mostraram-se dependentes de ambas a quantidade inicial de PP-g-MAH disponível na formulação do compósito e da temperatura de extrusão.

A conversão aumentou com o aumento de PP-g-MAH disponível da formulação, chegando próximo ao limite teórico calculado por modelo, de aproximadamente 20% em relação massa/massa de PP sobre as microesferas. Ao contrário, a conversão da reação de esterificação diminuiu com o aumento da temperatura, mostrando valores máximos quando extrudada a 200 °C, o valor mínimo deste trabalho.

A diluição do agente compatibilizante na matriz de PP durante a extrusão levou a uma baixa eficiência da reação, demandando altas quantidades de agente para aumentar os níveis de graftização, indicando que os parâmetros de processo como perfil de rosca, barril e perfil de temperatura utilizados nesse trabalho não são os ideais para a reação, apesar de protegerem as MEVOs de serem destruídas.

As micrografias evidenciaram a diferença na interface causada pelo maior nível de graftização observado pelas outras técnicas, sugerindo a formação de uma camada de material orgânico recobrindo toda a microesfera.



## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros são sugeridos estudos de processamento, relacionando variáveis de processo com a eficiência da reação de graftização sobre as microesferas. Possíveis mudanças são:

Utilizar um perfil de rosca que leve a uma maior dispersão das MEVOs;

Aumentar o tempo de residência das MEVOs;

Alimentar o agente compatibilizante junto às MEVOs;

Criar um concentrado de MEVO/PP-g-MAH.





## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Tzoganakis, "Reactive extrusion of polymers: A review," *Adv. Polym. Technol.*, vol. 9, no. 4, pp. 321–330, 1989.
- [2] M. Xanthos and S. S. Dagli, "Compatibilization of polymer blends by reactive processing," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 31, no. 13, pp. 929–935, 1991.
- [3] Y. J. Sun, G. H. Hu, M. Lambla, and H. K. Kotlar, "In situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) polymer blends by one-step reactive extrusion," *Polymer (Guildf.)*, vol. 37, no. 18, pp. 4119–4127, 1996.
- [4] S. C. Tjong and Y. Meng, "The effect of compatibilization of maleated polypropylene on a blend of polyamide-6 and liquid crystalline copolyester," *Polym. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 209–217, 1997.
- [5] Y. Zhihui, Z. Yajie, Z. Xiaomin, and Y. Jinghua, "Effects of the compatibilizer PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC blends," *Polymer (Guildf.)*, vol. 39, no. 3, pp. 547–551, 1998.
- [6] A. K. Bledzki, S. Reihmane, and J. Gassan, "Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 59, no. 8, pp. 1329–1336, 1996.
- [7] G. M. Shashidhara, D. Biswas, B. Shubhalaksmi Pai, A. K. Kadiyala, G. S. Wasim Feroze, and M. Ganesh, "Effect of PP-g-MAH compatibilizer content in polypropylene/nylon-6 blends," *Polym. Bull.*, vol. 63, no. 1, pp. 147–157, 2009.
- [8] S. N. Sathe, G. S. S. Rao, and S. Devi, "Grafting of maleic anhydride onto polypropylene: Synthesis and characterization," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 239–245, Jul. 1994.
- [9] N. G. Gaylord and M. K. Mishra, "Nondegradative reaction of maleic anhydride and molten polypropylene in the presence of peroxides," *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 21, no. 1, pp. 23–30, 1983.
- [10] D. Shi *et al.*, "Functionalization of isotactic polypropylene with maleic

- anhydride by reactive extrusion: Mechanism of melt grafting,” *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 13, pp. 5549–5557, Jun. 2001.
- [11] Y. Minoura, M. Ueda, S. Mizunuma, and M. Oba, “The reaction of polypropylene with maleic anhydride,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1625–1640, Aug. 1969.
- [12] N. Kumar, S. Mireja, V. Khandelwal, B. Arun, and G. Manik, “Light-weight high-strength hollow glass microspheres and bamboo fiber based hybrid polypropylene composite: A strength analysis and morphological study,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 109, pp. 277–285, 2016.
- [13] D. N. Saheb and J. P. Jog, “Natural fiber polymer composites: A review,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 351–363, 1999.
- [14] X. Li, L. G. Tabil, and S. Panigrahi, “Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review,” *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 1, pp. 25–33, 2007.
- [15] E. Mäder, H. J. Jacobasch, K. Grundke, and T. Gietzelt, “Influence of an optimized interphase on the properties of polypropylene/glass fibre composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 27, no. 9 PART A, pp. 907–912, 1996.
- [16] J. L. Thomason and G. E. Schoolenberg, “An investigation of glass fibre/polypropylene interface strength and its effect on composite properties,” *Composites*, vol. 25, no. 3, pp. 197–203, 1994.
- [17] J. M. Felix and P. Gatenholm, “The nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 3, pp. 609–620, 1991.
- [18] B. Yalcin and S. E. Amos, *Hollow Glass Microspheres in Thermoplastics*. 2015.
- [19] S. Amos, B. Yalcin, A. D’Souza, and I. S. Gunes, “‘Plug-and-Play’ Weight Reduction Solution by Hollow Glass Microspheres,” *Plast. Trends*, 2011.
- [20] J. Z. Liang, “Estimation of thermal conductivity for polypropylene/hollow glass bead composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 56, pp. 431–434, 2014.

- [21] S. N. Patankar, A. Das, and Y. A. Kranov, "Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 40, no. 6–7, pp. 897–903, 2009.
- [22] S. N. Patankar and Y. A. Kranov, "Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 6, pp. 1361–1366, 2010.
- [23] B. Yalcin *et al.*, "3M™ Glass Bubbles iM16K for Reinforced Thermoplastics," 2013.
- [24] B. L. Zhu, J. Wang, H. Zheng, J. Ma, J. Wu, and R. Wu, "Investigation of thermal conductivity and dielectric properties of LDPE-matrix composites filled with hybrid filler of hollow glass microspheres and nitride particles," *Compos. Part B Eng.*, vol. 69, pp. 496–506, 2015.
- [25] B. L. Zhu, H. Zheng, J. Wang, J. Ma, J. Wu, and R. Wu, "Tailoring of thermal and dielectric properties of LDPE-matrix composites by the volume fraction, density, and surface modification of hollow glass microsphere filler," *Compos. Part B Eng.*, vol. 58, pp. 91–102, 2014.
- [26] Y. Zhou, V. Rangari, H. Mahfuz, S. Jeelani, and P. K. Mallick, "Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene, talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 402, no. 1–2, pp. 109–117, Aug. 2005.
- [27] S. Shira and C. Buller, "Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds," *Hollow Glas. Microspheres Plast. Elastomers, Adhes. Compd.*, pp. 241–271, 2015.
- [28] J.-Z. Liang and X.-H. Jiang, "Soundproofing effect of polypropylene/inorganic particle composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 4, pp. 1995–1998, 2012.
- [29] J. Liang, "Tensile and Impact Properties of Hollow Glass Bead- Filled PVC Composites," pp. 588–591, 2002.
- [30] J.-Z. Liang, "Mechanical Properties of Hollow Glass Bead-filled ABS

- Composites,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 407–416, 2005.
- [31] G. Moad, “Synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 81–142, 1999.
- [32] J. Han, W. Kessel, and J. Meyer, “Polypropylene,” in *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*, CRC Press, 2003.
- [33] H. Katz and J. Mileski, “No Title,” in *Handbook of fillers for plastics*, Springer US, 1987, p. 467.
- [34] Q. Yuan, W. Jiang, L. An, and R. K. Y. Li, “Effects of filler size and heat treatment on the crystallization behavior of glass bead-filled polypropylene,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 43, no. 3, pp. 306–313, Feb. 2005.
- [35] J. R. M. D’Almeida, “Evaluation of the compressive yield strength of hollow glass microsphere - Epoxy composites as a function of the microsphere/-epoxy interface strength,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 15, no. 6, pp. 444–451, 2007.
- [36] J.-K. Kim and Y.-M. Mai, Eds., *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, 1<sup>a</sup> Edição. Elsevier Science, 1998.
- [37] R. M. Jones, *Mechanics of Composite Materials*, 2<sup>a</sup>. Taylor & Francis, 1998.
- [38] S. Ahmed and F. R. Jones, “A review of particulate reinforcement theories for polymer composites,” *J. Mater. Sci.*, vol. 25, no. 12, pp. 4933–4942, 1990.
- [39] F. Billmeyer, “Textbook of polymer science,” *J. Chem. Educ.*, vol. 40, no. 9, p. A670, Sep. 1984.
- [40] A. K. Kulshreshtha and C. Vasile, “6.1 The Importance of the Interface in Polymer Matrix Composites...,” in *Handbook of Polymer Blends and Composites, Volumes 1-4*, Smithers Rapra Technology, 2002.

- [41] B. DE Roover, J. Devaux, and R. Legras, "Maleic Anhydride Homopolymerization during Melt Functionalization of Isotactic Polypropylene," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 34, pp. 1195–1202, 1996.
- [42] M. Sclavons *et al.*, "Quantification of the maleic anhydride grafted onto polypropylene by chemical and viscosimetric titrations, and FTIR spectroscopy," *Polymer (Guildf)*., vol. 41, no. 6, pp. 1989–1999, 2000.
- [43] D. Shi *et al.*, "Nano-reactors for controlling the selectivity of the free radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene in the melt," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 46, no. 10, pp. 1443–1454, 2006.
- [44] O. A., E.-D. H., and M. S., "Chemical Modification of Polypropylene by Maleic Anhydride: Melt Grafting, Characterization and Mechanism," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 5, no. 2, pp. 117–122, 2014.
- [45] B. De Roover, M. Sclavons, V. Carlier, J. Devaux, R. Legras, and a. Momtaz, "Molecular characterization of maleic anhydride-functionalized polypropylene," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 33, pp. 829–842, 1995.
- [46] E. Borsig, A. Fiedlerová, and L. Hřčková, "Influence of Maleic Anhydride on the Molecular Weight of Atactic Polypropylene at the Functionalization Reaction," *J. Macromol. Sci. Part A*, vol. 32, no. 12, pp. 2017–2024, Dec. 1995.
- [47] J. Z. Liang and R. K. Y. Li, "Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites," *Polym. Int.*, vol. 49, no. 2, pp. 170–174, 2000.
- [48] J. Z. Liang and R. K. Y. Li, "Mechanical properties and morphology of glass bead-filled polypropylene composites," *Polym. Compos.*, vol. 19, no. 6, pp. 698–703, 1998.
- [49] K. C. Yung, B. L. Zhu, T. M. Yue, and C. S. Xie, "Preparation and properties of hollow glass microsphere-filled epoxy-matrix composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 2, pp. 260–264, 2009.

- [50] B. L. Zhu, J. Ma, J. Wu, K. C. Yung, and C. S. Xie, "Study on the properties of the epoxy-matrix composites filled with thermally conductive AlN and BN ceramic particles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, no. 5, pp. 2754–2764, Dec. 2010.
- [51] J. A. M. Ferreira, C. Capela, and J. D. Costa, "A study of the mechanical behaviour on fibre reinforced hollow microspheres hybrid composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 41, no. 3, pp. 345–352, 2010.
- [52] H. S. Kim and M. A. Khamis, "Fracture and impact behaviours of hollow micro-sphere/epoxy resin composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 9, pp. 1311–1317, 2001.
- [53] Y. Hu, R. Mei, Z. An, and J. Zhang, "Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 79, pp. 64–69, 2013.
- [54] B. Yalcin, S. E. Amos, B. . Urquiola, and I. S. Gunes, "Effect of Processing Conditions on the Extent of Glass Bubble Survival During Twin Screw Compounding," 2014. [Online]. Available: <http://multimedia.3m.com/mws/media/800424O/3m-glass-bubbles-survivability-technical-paper.pdf>. [Accessed: 01-Dec-2016].
- [55] "3M™ Glass Bubbles with Functional Coatings," 2009.
- [56] B. Yalcin, I. S. Gunes, G. B. Carvalho, and M. J. Williams, "POLYOLEFIN COMPOSITION INCLUDING HOLLOW GLASS MICROSPHERES AND METHOD OF USING THE SAME," 2016.
- [57] C. A. Orr, J. J. Cernohous, P. Guegan, A. Hirao, H. K. Jeon, and C. W. Macosko, "Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers," *Polymer (Guildf)*, vol. 42, no. 19, pp. 8171–8178, 2001.
- [58] C. W. Macosko, H. K. Jeon, and T. R. Hoye, "Reactions at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 8–9, pp. 939–947, 2005.
- [59] "PP H301 Datasheet." [Online]. Available: [www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br).

[Accessed: 02-May-2017].

- [60] G. H. Hu and J. T. Lindt, "Monoesterification of styrene–maleic anhydride copolymers with alcohols in ethyl benzene: Catalysis and kinetics," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, no. 3, pp. 691–700, 1993.
- [61] A. H. Kuptsov and g. n. Zhizhin, "Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers," *Bioseparation*. Elsevier, p. 536, 1998.