



Polímeros: Ciência e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Turchet, Renato; Felisberti, Maria I.

Caraterização Composicional do AES - Um Copolímero de Enxertia de Poli(Estireno-co-Acrilonitrila)
em Poli(Etileno-co-Propileno-co-Dieno)

Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, núm. 2, abril-junio, 2006, pp. 158-164

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47016216>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Caracterização Composicional do AES - Um Copolímero de Enxertia de Poli(Estireno-co-Acrilonitrila) em Poli(Etileno-co-Propileno-co-Dieno)

Renato Turchet, Maria I. Felisberti
Instituto de Química, UNICAMP/SP

Resumo: O objetivo deste trabalho é a caracterização do AES, um copolímero de enxertia de poli(estireno-co-acrilonitrila), SAN, em poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM. Para tanto, o AES foi submetido à extração seletiva de seus componentes: o SAN livre, o EDPM livre, e o copolímero de enxertia EPDM-g-SAN. O AES e suas frações foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, análise elementar, calorimetria diferencial de varredura e ressonância magnética nuclear, RMN¹H e RMN¹³C. O AES analisado apresenta a seguinte composição em massa: 65% de EPDM-g-SAN, 13% de EPDM livre e 22% de SAN livre. O EPDM apresenta 69,8% em massa de etileno, 26,5% em massa de propileno e 4,6% em massa do dieno, 2-ethylidene-5-norboneno, ENB. O SAN apresenta razão em massa acrilonitrila/estireno de 28/72 e distribuição randômica de comonomômeros de estireno e acrilonitrila. Estes resultados são concordantes com a composição do AES fornecida pelo fabricante, indicando que a metodologia proposta é adequada.

Palavras-chave: *Caracterização, copolímero de enxertia, AES, EPDM.*

Compositional Characterization of AES – A Graft Copolymer Based on Poly(Styrene-co-Acrylonitrile) and Poly(Ethylene-co-Propylene-co-Diene)

Abstract: This work aims the characterization of AES, a graft copolymer based on poly(styrene-co-acrilonitrile), SAN, and poly(ethylene-co-propylene-co-diene), EPDM. AES was submitted to selective extraction of its components: free SAN, EPDM chains and the graft copolymer EPDM-g-SAN. AES and its fractions were characterized by infrared spectroscopy, elemental analysis, differential scanning calorimetry, ¹³C and ¹H nuclear magnetic resonance. The AES has 65 wt % of EPDM-g-SAN, 13 wt % of free EPDM and 22 wt % of free SAN. EPDM has 69.8 wt % of ethylene, 26.5 wt % of propylene and 4.6 wt % of diene, 2-ethylidene-5-norbonene ENB. SAN presents acrylonitrile/styrene mass ratio of 28/72 and a random distribution of acrylonitrile and styrene comonomers. These results are in agreement with the composition reported by the AES supplier, indicating that the proposed methodology is adequate.

Keywords: *Characterization, graft copolymer; AES; EPDM.*

Introdução

O elastômero termoplástico acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS, é um dos plásticos de engenharia mais utilizados, principalmente na indústria automobilística, pois apresenta alta resistência ao impacto e rigidez e, juntamente com estas propriedades, fácil obtenção e processabilidade^[1,2]. No entanto, torna-se amarelado e perde as propriedades mecânicas quando exposto a intempéries, o que limita sua utilização em várias aplicações^[3]. Esta baixa resistência a intempéries é atribuída ao alto teor de insaturação da fase polibutadieno, a fase dispersa do ABS^[4-8]. Uma das propostas para solucionar esta questão é a substituição do polibutadieno por um elastômero com menor teor de insaturações^[1,2,8-10]. Pesquisas levaram ao terpolímero poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM, que apresenta

maior resistência à temperatura, à oxidação, à luz, ao oxigênio, ao ozônio e à radiação ultravioleta em comparação com o polibutadieno^[4,6,10,11]. Esta substituição gerou o AES, que pode ser obtido por copolimerização radicalar de estireno e acrilonitrila em presença de poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM^[9,12]. Neste processo, ocorre a copolimerização do estireno e da acrilonitrila, formando o SAN, que encontra-se tanto na forma livre como enxertada no EPDM, sendo que uma parte das cadeias de EPDM também permanece livres de SAN^[12]. Neste sistema, o copolímero de enxertia atua como um compatibilizante entre as fases imiscíveis de EPDM e de SAN. Sua estrutura e propriedades variam com as razões molares estireno/acrilonitrila no SAN, etileno/propileno no EPDM e SAN/EPDM no AES. A ordem de adição dos reagentes, como também as condições de polimerização afetam as

Autor para correspondência: Maria Isabel Felisberti, Grupo de Pesquisa em Polímeros - GPPol, Instituto de Química, Bloco I-102, UNICAMP, Caixa Postal 6154, CEP: 13083-970, Campinas, SP. E-mail: misabel@iqm.unicamp.br

Tabela 1. Dados fornecidos pelo fabricante para o AES

Índice de Fluidez (g/10min)	Densidade (g/cm ³)	Razão SAN/EPDM	% SAN enxertado	Razão Etileno/Propileno	
AES	20	0,98	50/50	30	70/30

propriedades do material obtido^[12-14]. Devido a estes fatores, o AES é um material complexo, apresentando uma multiplicidade de distribuições de composição química e de massa molar, o que dificulta a sua caracterização^[12].

O AES é utilizado na compatibilização de blendas de SAN/EPDM^[4] e na tenacificação de polímeros como: o poli(tereftalato de butíleno)^[3], o SAN^[6], a poliamida 6^[7,13,15,16] e o poli(metacrilato de metila)^[17].

Chiantore^[12], determinou a composição do AES por cromatografia por exclusão de tamanho, utilizando detectores de índice de refração e de ultravioleta simultaneamente. Contudo, este método resultou em erros experimentais devido a diferenças de sensibilidade dos detectores. Utilizando a cromatografia por precipitação e redissolução, Chiantore^[12] mostrou ser possível separar as frações do AES, entretanto, a determinação quantitativa é fortemente influenciada pelos solventes e condições experimentais.

Outro método, mais simples, porém eficiente e que pode ser utilizado na caracterização do AES é a extração seletiva. Neste método, utiliza-se solventes específicos para extrair cada um de seus componentes. Após a extração dos componentes, a composição de cada um, em termos de porcentagem de nitrogênio, carbono e hidrogênio, pode ser determinada por análise elementar. Contudo, além da caracterização composicional, torna-se necessário conhecer a extensão da enxertia, a distribuição de comonômeros e a massa molar, sendo necessária a utilização de várias técnicas analíticas, tais como a ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono, espectroscopia na região de infravermelho e calorimetria diferencial de varredura. Sendo assim, este trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia baseada na solubilidade diferenciada dos componentes do AES para uma ampla caracterização deste material.

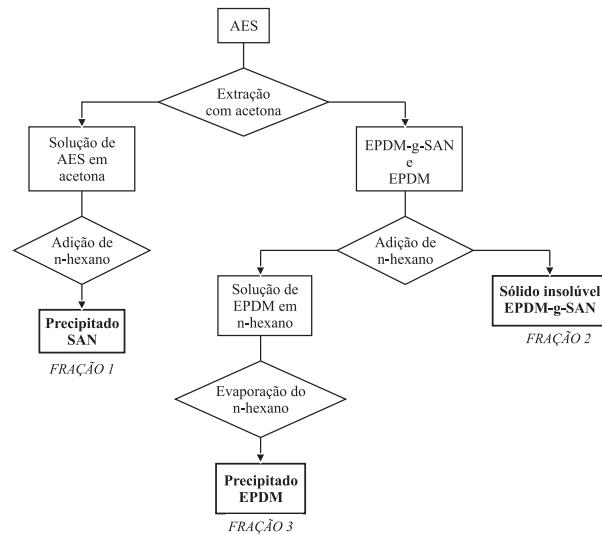
Experimental

O AES submetido a separação e caracterização de seus diferentes componentes, SAN livre, EPDM livre e EPDM-g-SAN corresponde a um produto comercial, Royaltuf 372P20, fornecido pela Crompton Corporation (Middlebury, USA). A Tabela 1 apresenta as características fornecidas pelo fabricante^[18].

O AES foi submetido a extração seletiva, na qual utilizou-se solventes específicos para a solubilização de seus componentes.

Extração seletiva

A extração da fase SAN livre do AES foi realizada com acetona em um extrator Soxlet por 12 h. A solução contendo SAN foi adicionada a um volume de n-hexano 5 vezes maior que a solução em acetona, resultando na precipitação do SAN,

**Figura 1.** Representação esquemática da extração das frações do AES.

denominada Fração 1, a qual foi isolada, seca e pesada. O resíduo sólido da extração de SAN, que contém o EPDM-g-SAN e o EPDM livre, foi suspenso em n-hexano por 48 horas para a extração do EPDM livre. A fração residual insolúvel em acetona e em n-hexano, o EPDM-g-SAN, foi separada por filtração, seca e pesada, recebendo o nome de Fração 2. A solução de EPDM em n-hexano, foi evaporada, e o EPDM foi seco e pesado, sendo denominado Fração 3. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do procedimento experimental.

Caracterização do AES e suas frações

Os espectros na região de infravermelho foram obtidos no espetrómetro de infravermelho Bomen MB-Séries modelo MB-100, através da técnica de filme sobre janela de NaCl. A faixa espectral analisada foi de 600 a 4000 cm⁻¹ com dezesseis acumulações e resolução de 2 cm⁻¹.

As análises de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN¹H) e carbono 13, (RMN¹³C) foram realizadas no espetrómetro de ressonância magnética nuclear Varian Gemini 2000, com campo $\beta = 7,05$ Tesla. Os espectros foram obtidos com pulso de 90°. O tempo de espera entre os pulsos, *delay*, para a análise de RMN¹³C foi de 20 s e o número de acumulações foi 256. As análises foram realizadas à temperatura ambiente em benzeno deuterado para o EPDM e em clorofórmio deuterado para o SAN. Utilizou-se aproximadamente 50 e 150 mg de EPDM ou SAN para as análises de RMN¹H e RMN¹³C, respectivamente.

A análise elementar do AES e suas frações foi realizada no equipamento CHNS/O Series II 2400 da Perkin Elmer, com temperatura da coluna de combustão e redução de 925 °C e 640 °C, respectivamente. A análise por calorimetria diferencial

de varredura do AES e do resíduo da extração do SAN, foi realizada no equipamento MDSC-2910 da TA Instruments. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio (fluxo de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$) segundo o seguinte programa de análise: as amostras foram aquecidas a 160°C , deixadas em isoterma por 5 min, então foram resfriadas a -80°C e aquecidas até 160°C . A taxa de aquecimento e resfriamento foi de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e a massa de amostra foi de aproximadamente 10 mg. As curvas obtidas foram normalizadas dividindo-se o fluxo de calor pela massa da amostra.

Resultados e Discussão

O método de extração seletiva, descrito neste trabalho, baseia-se na solubilidade diferenciada dos polímeros. De acordo com Morimoto^[9] o EPDM que apresenta parâmetro de solubilidade $\delta = 8,0 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ é solúvel em solventes com baixo parâmetro de solubilidade, como: benzeno ($\delta = 9,2 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), tolueno ($\delta = 8,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), heptano ($\delta = 7,4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) e hexano ($\delta = 7,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), enquanto que o SAN apresenta parâmetro de solubilidade dependente do teor de acrilonitrila, estando entre 9,3 e 12 $\text{cal/cm}^3)^{1/2}$, apresentando solubilidade em solventes com alto parâmetro de solubilidade, como: dicloroetano ($\delta = 9,76 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), acetato de etila ($\delta = 9,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), dioxano ($\delta = 9,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$), acetona ($\delta = 9,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$) e acetonitrila ($\delta = 11,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$)^[19]. O AES por ser composto de EPDM e SAN é solúvel em cloro-

fórmico a temperatura ambiente. Sendo assim, para a extração seletiva da fase SAN do AES utilizou-se a acetona, enquanto que a fase EPDM foi extraída com n-hexano.

A utilização da espectroscopia na região do infravermelho, IV, é uma ferramenta prática e eficiente para a caracterização de grupos funcionais. Sendo assim, utilizou-se esta técnica para caracterizar as frações obtidas por extração seletiva. O espectro de IV correspondente à Fração 1, o SAN livre, Figura 2(a), apresenta uma banda referente ao estiramento do grupo C≡N em 2237 cm^{-1} , referente a acrilonitrila, uma banda em 3025 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H do anel aromático do estireno, uma banda intensa em 1452 cm^{-1} atribuída à deformação angular do grupo CH_2 e bandas características de anel aromático monosubstituído em 700 e 760 cm^{-1} entre outras^[2,10]. O espectro de IV da Fração 3, o EPDM, Figura 2(b), é característico de uma poliolefina, com uma banda em 1377 cm^{-1} atribuída à deformação simétrica do grupo CH_3 , uma banda intensa em 1464 cm^{-1} atribuída à deformação angular do grupo CH_2 e duas bandas intensas em 2860 e 2960 cm^{-1} referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH_2 e CH_3 ^[10]. O espectro da Fração 2, o EPDM-g-SAN, Figura 2 (c), apresenta tanto as bandas características do SAN como as do EPDM. A Figura 2(d) apresenta espectro do AES, também com as bandas características do EPDM e do SAN. A análise por espectroscopia de infravermelho permitiu concluir que a extração seletiva resultou em frações diferenciadas.

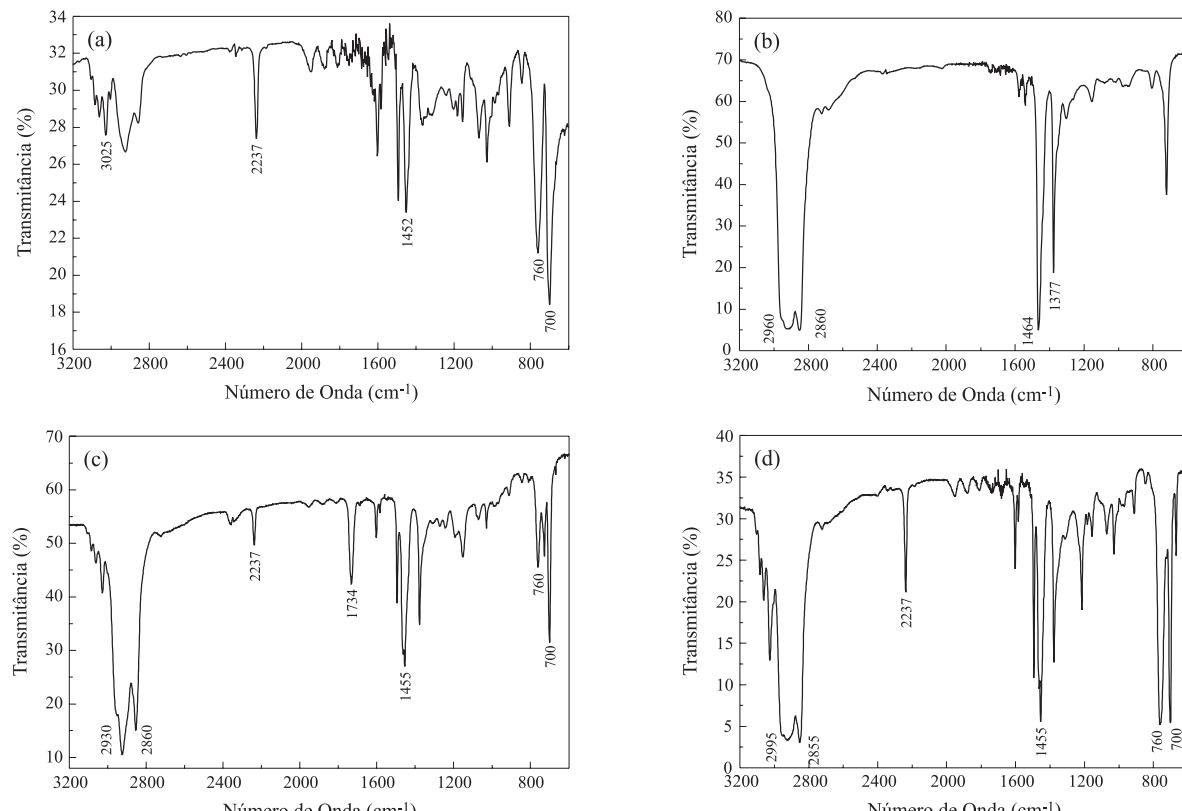


Figura 2. Espectros na região de infravermelho para: (a) SAN; (b) EPDM; (c) EPDM-g-SAN; (d) AES. Resolução de 2 cm^{-1} , 16 varreduras.

A quantidade das frações SAN, EPDM e EPDM-g-SAN isoladas na extração seletiva foi determinada gravimetricamente, sendo os resultados apresentados na Tabela 2. Através do teor de nitrogênio obtido da análise elementar da fração SAN determinou-se o teor de acrilonitrila, AN, assumindo-se que o SAN enxertado no EPDM tem a mesma composição do SAN livre. Esta consideração se baseia no fato de que a composição do SAN é determinada pelas razões de reatividade do estireno e acrilonitrila nas condições de síntese, polimerização radicalar em meio viscoso. Sabe-se que as razões de reatividade do estireno e acrilonitrila na copolimerização em massa são 0,41 e 0,04^[20], respectivamente. Embora o meio reacional afete os valores de razão de reatividade, em princípio as cadeias de SAN livre e enxertadas no EPDM não devem apresentar composição distinta, pois ela é determinada pelas razões de reatividade. Sendo assim, a partir do teor de acrilonitrila no SAN determinou-se o teor de SAN no EPDM-g-SAN e no AES. A fração de EPDM foi obtida subtraindo-se o teor de SAN do total.

Dependendo do fabricante, o EPDM pode apresentar um teor de dieno variando entre 1 e 5%, e diferentes tipos de dieno: o 1,4-hexadieno, o diciclopentadieno ou o 2-etylideno-5-norboneno, ENB^[21]. Em alguns casos o teor de dieno no EPDM pode chegar até 9%^[12]. As diferenças de composição no EPDM têm grande influência na degradação térmica. Por exemplo, o aumento do teor de etileno ou a diminuição no teor do dieno ENB causam um aumento na estabilidade térmica do EPDM^[22,23].

Um método geralmente utilizado para determinar a composição molar do EPDM é a espectroscopia de infravermelho, pelo método ASTM D 3900. Contudo, a aplicação deste método requer a utilização de padrões. Uma alternativa para determinação da composição do EPDM é a ressonância magnética nuclear. O espectro de RMN¹H da Fração 3, o EPDM, apresentado na Figura 3(a), é típico de um hidrocarboneto, apresentando a maioria dos picos em uma

Tabela 2. Composição mássica do AES e de suas frações

AES	22 % SAN ^(a,d) , 13 % ^(a) EPDM, 65 % ^(a) EPDM-g-SAN
EPDM livre	68,9 % polietileno ^(c) 26,5 % polipropileno ^(c) 4,6 % dieno ^(c)
SAN livre	28,0 % AN ^(c) 31 % AN ^(b)
EPDM-g-SAN	24,1 % SAN ^(b) 75,9 % EPDM ^(b)

(a) Extração/gravimetria
(b) Análise Elementar
(c) RMN¹³C
(d) DSC

estreita faixa de deslocamento químico, entre 0 e 3,0 ppm. Na Figura 3(b) observa-se uma ampliação da região entre 5,6 e 4,5 ppm, na qual verifica-se os picos em 5,17 e 5,42 ppm, que são característicos do dieno 2-etylideno-5-norboneno, ENB. Os picos são atribuídos à ressonância das conformações *E* e *Z* do ENB. Estas conformações denotam a posição de grupos químicos em relação à dupla ligação. A conformação é chamada *E* quando os grupos de maior prioridade estão do mesmo lado da dupla ligação^[24]. Por exemplo, a molécula de ENB apresentada na Figura 3(a), representa a conformação *E* do dieno que recebe este símbolo estereoquímico porque o grupo CH₃ (carbono 9) apresenta maior prioridade que o H, ligado ao carbono 8. No espectro da Figura 3(b) observam-se os picos em 5,42 e 5,17 ppm, sendo o isômero do ENB, apresentado na Figura 3(a), o responsável pelo pico em 5,17 ppm^[25].

A razão entre a integral destes picos, que neste caso é 3, corresponde a razão destes isômeros encontrados nos polímeros comerciais^[26]. Na região de 0 a 3,5 ppm encontram-se os picos relativos aos hidrogênios do etileno, do propileno e da região alifática do ENB.

O teor de ENB no EPDM pode ser determinado subtraindo-se do valor da integral da região do espectro onde ocorrem os sinais referentes a hidrogênios de segmentos alifáticos do EPDM, 0 a 3,5 ppm, da contribuição relativa aos hidrogênios alifáticos do ENB, utilizando-se a Equação 1. A equação

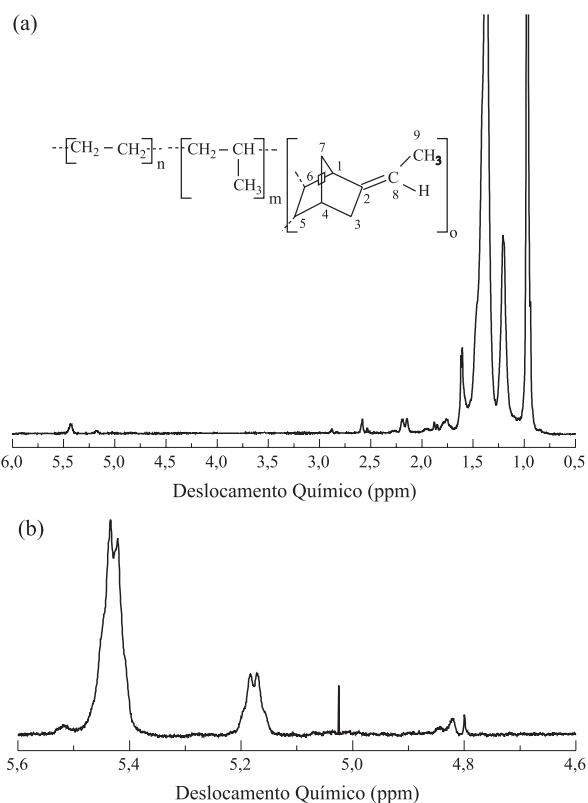


Figura 3. Espectro de RMN¹H da fração de EPDM extraído do AES. (a) todo o espectro; (b) ampliação da região olefínica característica do dieno ENB, 303 acumulações.

considera a massa molar do ENB, 120 g/mol e a massa de uma unidade repetitiva CH_2 , 14 g/mol.

$$\text{ENB}(\% \text{massa}) = \frac{d * 120}{d * 120 + \frac{1}{2}(a - 11d) * 14} * 100 \quad (1)$$

sendo: a é a integral da região alifática e d a integral da região olefinica, entre 5 e 6 ppm [27].

O teor de ENB obtido aplicando-se a Equação 1 foi de 4,6% em massa, estando dentro da faixa esperada para um produto industrial.

A Figura 4 apresenta o espectro de RMN¹³C do EPDM utilizado para a determinação da razão etileno/propileno do EPDM. O teor de etileno foi calculado segundo a Equação 2^[27,28]:

$$\% \text{ em mol de etileno} = \frac{(S + T - 2P)}{S + T} * 100 \quad (2)$$

sendo: P , S e T as áreas dos picos referentes aos carbonos primários, secundários e terciários, respectivamente.

A atribuição dos picos do espectro de RMN¹³C, Tabela 3, foi feita segundo a literatura. Os deslocamentos químicos são ligeiramente diferentes dos apresentados na literatura, devido à utilização do benzeno deuterado como solvente, que propiciou a realização da análise em temperatura ambiente, ao invés do tetracloroetano ou orto-diclorobenzeno à 125 °C^[27,28].

A nomenclatura utilizada na Tabela 3 está de acordo com

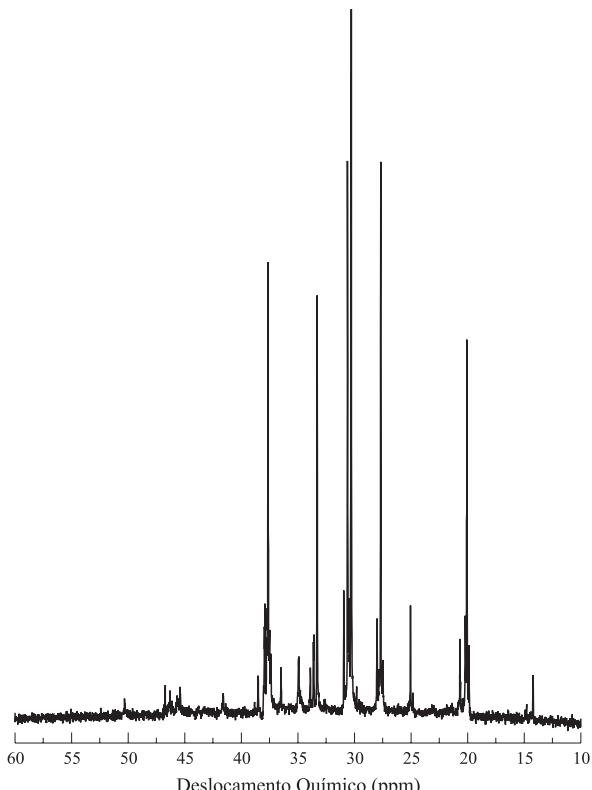


Figura 4. Espectro de RMN¹³C do EPDM extraído com n-hexano, 256 acumulações.

Tabela 3. Segmento, limite de integração e área relativa aos picos do EPDM, obtidos a partir do espectro de RMN¹³C

Segmento	Limite de integração (ppm)	Área
ENB (C _{1E})	52,00 - 50,00	0,3
S _{αα} + ENB (C ₅ + C ₆) + C _{1Z}	48,50 - 44,50	1 / 0,27*
ENB (C ₄)	43,00 - 41,00	0,4
S _{αγ} + S _{αδ}	39,40 - 36,85	2,4
ENB (C _{3E})	36,85 - 36,20	—
S _{αβ}	36,20 - 34,30	1,6
T _{γγ} + T _{γδ} + ENB (C ₇)	34,29 - 33,47	1,3 / 0,98*
T _{δδ} + T _{βγ} + T _{βδ} + S _{γγ}	33,47 - 30,61	0,4
S _{γδ} + S _{δδ}	30,61 - 29,32	2,8
S _{βγ} + S _{βδ}	28,22 - 26,63	1,6
S _{ββ}	25,60 - 23,95	0,6
P _{ββ} + P _{βγ} + P _{βδ}	22,50 - 19,00	1,5
ENB (C ₉)	15,00 - 13,00	0,5

* Área corrigida de acordo com a equação (3)

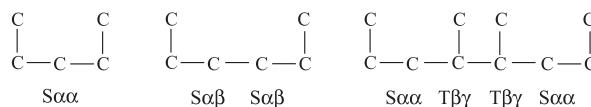


Figura 5. Nomenclatura dos carbonos utilizada na Tabela 2.

Carman e cols.^[29], Smith^[30] e Cheng^[31]. As letras gregas designam a distância de carbonos em relação a um carbono terciário, CH, em ambas as direções da cadeia. Por exemplo, se um carbono secundário $\alpha\alpha$ se encontra entre dois carbonos terciários, é designado S_{αα}. O carbono designado como terciário T_{βγ} está a um carbono de distância de outro carbono terciário e a dois carbonos de distância de um terceiro, como exemplificado na Figura 5.

Como na integração dos picos é considerada também a contribuição do dieno, ENB, pode-se descontar esta contribuição através da utilização da equação 3, na qual os índices se referem ao número do carbono do isômero “E”^[27].

$$\begin{aligned}
 [\text{ENB}] &= \frac{1}{4} (4/3 \text{C}_{1E} + \text{C}_4 + 4/3\text{C}_{3E} + \text{C}_9) \\
 \text{S}'\alpha\alpha &= \text{S}\alpha\alpha - 2,25 [\text{ENB}] \\
 &\text{e} \\
 (\text{T}\gamma\gamma + \text{T}\gamma\delta)' &= \text{T}\gamma\gamma + \text{T}\gamma\delta - [\text{ENB}]
 \end{aligned}$$

sendo que: [ENB] denota o valor da integral.

A Tabela 3 mostra os valores de área e respectivos limite de integração.

O teor de polietileno, calculado pela equação 2 e corrigido pela equação 3, para o EPDM foi de 68,9%. O teor de polipropileno no EPDM pode ser obtido subtraindo-se de 100% a porcentagem de etileno, 68,9% e de dieno, 4,6%, sendo assim, o teor de polipropileno é 26,5%.

Na copolimerização radicalar de estireno e acrilonitrila a razão de reatividade dos monômeros são respectivamente 0,41 e 0,04^[20], indicando que o estireno é muito mais reativo que a acrilonitrila. Segundo Qu e cols.^[14] a razão em massa de estireno e acrilonitrila de 3,13 corresponde ao ponto azeotrópico, ou seja, a composição mássica na qual a razão entre os monômeros é a mesma no meio racional e no copolímero formado, sendo assim, próximo a esta composição a probabilidade de formar homopolímeros é baixa.

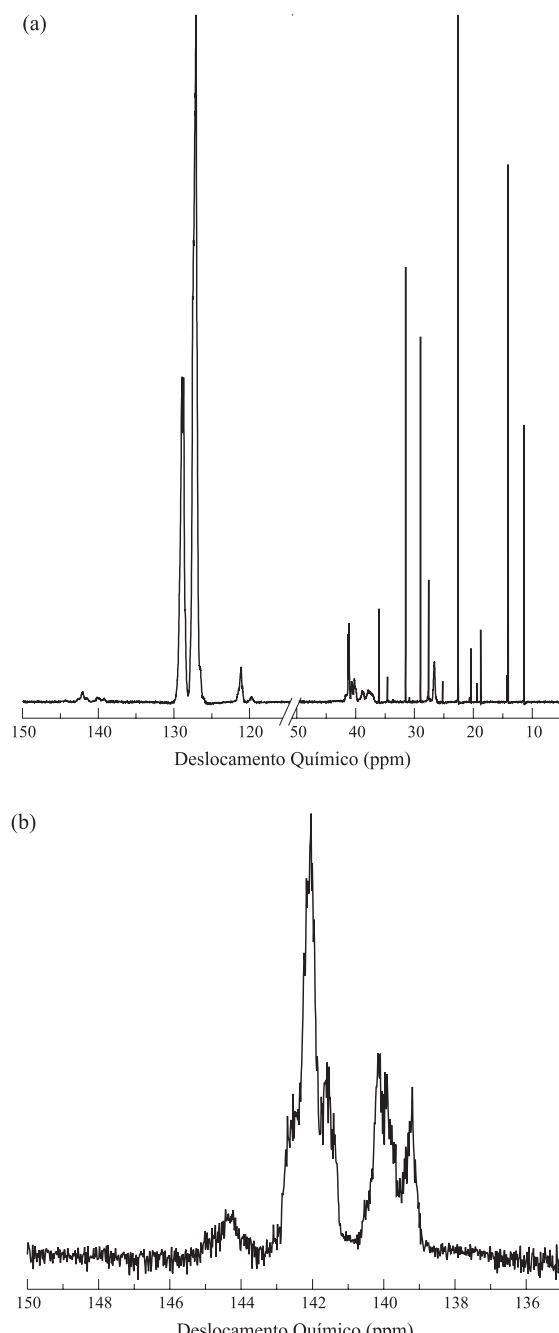


Figura 6. Espectro de RMN¹³C da fase SAN extraída do AES. (a) todo o espectro; (b) ampliação da região das triades centradas no estireno.

A fase SAN extraída do AES foi caracterizada quanto à sua composição por RMN¹³C, como apresentado na Figura 6 (a). No espectro foi retirada a região de 110 a 50 ppm, na qual tem-se o pico do solvente utilizado. Os picos acima de 135 ppm, destacados na Figura 6(b), são relativos as triades centradas no estireno. São elas: SSS = 145 a 143 ppm; SSA e ASS = 143 a 141 ppm e ASA = 140 a 138 ppm. De 130 a 125 ppm encontram-se os picos relativos aos carbonos ligados ao anel aromático do estireno. As triades centradas na acrilonitrila são: SAS = 122 a 120 ppm; SAA ou AAS = 120 a 119 ppm. Não foram observadas as triades AAA que apareceriam abaixo de 119 ppm, o que é consequência da diferença de reatividade da acrilonitrila em relação ao estireno, que torna difícil a ocorrência de homopolímeros de acrilonitrila^[32,33]. A ocorrências das triades tanto centradas no estireno como na acrilonitrila é uma evidência que o processo de copolimerização foi aleatório. A porcentagem de acrilonitrila obtida baseando-se na área das triades centradas na acrilonitrila e na área dos picos relativos ao carbono ligado ao anel aromático foi de aproximadamente 28%. Este valor é próximo ao determinado por análise elementar, e daquela fornecida pelo fabricante^[18].

A separação e caracterização química dos componentes do AES mostrou que se trata de um material quimicamente complexo. Para elucidar o comportamento de fases foi realizada análise de calorimetria diferencial de varredura. As curvas DSC normalizadas com respeito a massa, para o AES e para o resíduo sólido da extração de SAN (EPDM-g-SAN e EPDM) são apresentadas na Figura 7.

As curvas de DSC apresentam duas transições vítreas, tanto para o AES, como para a mistura (EPDM-g-SAN e EPDM). A transição vítreia em -43 °C é atribuída à fase EPDM, enquanto que em 113 °C verifica-se a transição vítreia da fase SAN.

Uma forma alternativa para determinação da composição das frações extraídas do AES é a análise da variação da capacidade calorífica, ΔC_p , referentes às transições vítreas de ambas as fases, obtidos a partir das curvas de DSC. O ΔC_p reflete a variação nos graus de liberdade de um material e está relacionado com o ganho de flexibilidade das cadeias

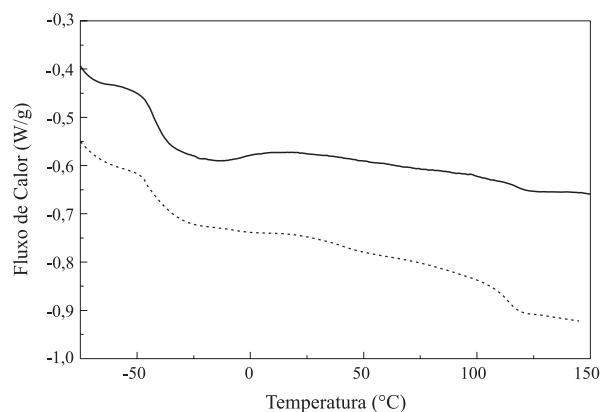


Figura 7. Curvas de DSC para: (.....) AES; (—) Fração 2 (EPDM-g-SAN + EPDM). Razão de aquecimento de 20 °C/min, fluxo de argônio (50 cm³/min).

poliméricas quando passam do estado vítreo para o líquido. Comparando-se as curvas de DSC para o AES e para a mistura, obtida após a extração do SAN, verifica-se que ocorreu um aumento do ΔC_p da fase EPDM, passando de 0,25 J/g. $^{\circ}$ C para o AES a 0,33 J/g. $^{\circ}$ C para a mistura. Simultaneamente ocorre uma diminuição no ΔC_p da fase SAN, passando de 0,18 para 0,10 J/g. $^{\circ}$ C, respectivamente. Como o ΔC_p da fase SAN do EPDM-g-SAN é \sim 56% do valor de ΔC_p da mesma fase no AES, esta diferença de 44% corresponderia ao teor de SAN extraído. Por outro lado, o AES possui 50% de SAN, levando à conclusão que foi extraído aproximadamente 22% do SAN e que aproximadamente 28% de SAN está enxertado no EPDM. Pode-se notar que o teor de AES enxertado no EPDM obtido por DSC é muito semelhante aos dados obtidos pela análise elementar (Tabela 2), e pelo fabricante (Tabela 1), mostrando a validade desta análise neste caso.

Conclusões

Partindo-se do AES, um material complexo, composto de EPDM-g-SAN, EPDM livre e SAN livre, foi possível isolar os diferentes componentes por extração seletiva e caracterizar quimicamente as várias frações. Os resultados obtidos para a composição global do AES são concordantes com as informações do fornecedor do AES, mostrando que a metodologia adotada no presente trabalho é adequada para a caracterização de um material complexo como o AES.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio financeiro (processo nº 03/01756-0) e a Compton Corporation pela doação do AES.

Referências Bibliográficas

- Park, D. J.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1345 (1998).
- Park, D. J.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **54**, 763 (1994).
- Larocca, N.M.; Hage, E.Jr.; Pessan, L.A. *Polymer* **45**, 5265 (2004).
- Qu, X.; Shang, S.; Liu, G.; Zhang, S. Zhang, Y.; Zhang, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **91**, 1685 (2004).
- Mukerjee, A. K. e Gupta, B. D. *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A19**, 1069 (1983).
- Zeng, Z.; Wang, L.; Cai, T.; Zeng, X.; *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 416 (2004).
- Bassani, A.; Pessan, L. A.; Hage Jr, E. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **12**, 102 (2002).
- Chiantore, O.; Lazzari, M.; Ravanetti, G. P.; Nocci, R. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* **51**, 249 (1992).
- Morimoto, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 261 (1981).
- Bae, Y. O.; Ha, C. S.; Cho, W. J. *Eur. Polym. J.* **27**, 121 (1991).
- Chiantore, O.; Lazzari, M.; Guaita, M. *Polym. Bull.* **34** 3 (1995).
- Chiantore, O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1276 (1997).
- Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 1775 (1995).
- Qu, X.; Shang, S.; Liu, G.; Zhang, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 428 (2002).
- Bassani, A.; Machado, A.V.; Covas, J.A.; Hage, E.; Pessan, L.A. *Anais do 18º Polymer Progress Society Portugal*, (2002).
- Guidoni, D.; Fasulo, G. C.; Ceccheli, D.; Merlotti, M.; Sterzi, G.; Nocci, R. *J. Mat. Sci.* **28** 4119 (1993).
- Turchette, R. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2002.
- Royaltuf Modified EPDM for Tougher Engineering Thermoplastics and other Rubber and Plastics Application, Umiroyal Chemical, 1992.
- Brandrup, J.; Immergut, E.H. *Polymer Handbook*, 2º ed, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- Carraher Jr, C.E.; Seymour Carraher's *Polymer Chemistry, an Introduction*, 4º ed, Marcel Dekker; New York, 1996.
- De Paoli, M-A.; Geuskens, G. *Polym. Degrad. Stabil.* **21**, 277 (1988).
- Gamlin, C.; Dutta, N.; Choudhury, N. R. Kehoe, D.; Matisons, J. *Therm. Acta* **367-368**, 185 (2001).
- Delor, F.; Teissedre, G.; Baba, M.; Lacoste, J. *Polym. Degrad. Stabil.* **60**, 321 (1998).
- Streitwieser, A.; Heathcock, C.H.; Kosower, E.M. *"Introduction to Organic Chemistry"* 4º ed, Macmillan Publishing; New York, 2002.
- Chiantore, O.; Cinquina, P.; Guaita, M. *Eur. Polym. J.* **30**, 1043 (1994).
- Winters, R.; Heinen, W.; Verbruggen, M. A. L.; Lugtenburg, J.; van Duin, M.; de Groot, H. J. M. *Macromolecules*, **35**, 1958 (2002).
- Kolbert, A. C.; Didier, J. G., *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 523 (1999).
- Di Martino, S.; Kelchtermans, M., *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 1781 (1995).
- Carman, C. J.; Harrington, R. A.; Wilkes, C. E., *Macromolecules* **10**, 536 (1977).
- Smith, W. V. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **18**, 1587 (1980).
- Cheng, H. N. *Macromolecules* **17**, 1950 (1984).
- Carraher Jr, C.E.; Seymour Carraher's *Polymer Chemistry, an Introduction*, 4º ed, Marcel Dekker; Inc Nova Iorque, 19996.
- Sanghvi, P.G.; Patel, A. C.; Gopalkrishnan, K. S.; Devi, S. *Eur. Polym. J.* **36** 2275 (2000).

Enviado: 12/09/05

Reenviado: 23/01/06

Aprovado: 01/02/06