



## BLENDAS REATIVAS DE POLIESTIRENO E POLIURETANA: EFEITO DO AGENTE RETICULANTE NAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

Silvana Navarro Cassu e Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP  
CP 6154, CEP 13083-970  
e-mail: silvana@iqm.unicamp.br

### Abstract

Polystyrene (PS) and polyurethane thermoplastic (TPU) blends were obtained by melt mixing process. These blends were compatibilized by introduction of poly(styrene-g-maleic anhydride) (SMA) during blending. The crosslinking of the TPU was carried out using dicumyl peroxide or sulfur as crosslinking agents. The effect of crosslinking was studied by dynamic mechanical analysis (DMA).

### PALAVRAS -CHAVE

Mistura reativa, reticulante, poliestireno, poliuretana, análise dinâmico-mecânica.

Blendas contendo diferentes polímeros vem sendo utilizadas como uma forma de se obterem materiais com diferentes propriedades daquelas encontradas nos componentes individuais.

O poliestireno (PS) é um dos materiais mais utilizados comercialmente devido à sua fácil processabilidade, transparência, razoável resistência térmica e baixo preço, porém, sua principal desvantagem é a fragilidade<sup>1</sup>. Este trabalho, objetiva a modificação do PS através da mistura mecânica com uma poliuretana poliéster termoplástica (TPU), que apresenta como principais propriedades a alta resistência à abrasão, alta tenacidade e flexibilidade<sup>2</sup>. Como o PS e a TPU são imiscíveis, utilizou-se o poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA) como compatibilizante. O SMA utilizado contém 7% em massa de anidrido maleico (MAN), que reage com os grupos éster e hidroxilas terminais da TPU formando um copolímero de enxertia, propiciando assim, a dispersão e a adesão deste na matriz de PS<sup>3</sup>.

As misturas foram obtidas utilizando-se 10% em massa da TPU, a qual contém poliéster como grupos flexíveis e como grupo rígido o 2,4-diisocianato tolueno, TDI. Em um misturador Haake Rheomix 600 prepararam-se misturas binárias contendo PS/TPU e SMA/TPU, e misturas ternárias, PS/SMA/TPU, nas quais o conteúdo de anidrido maleico foi de 0,5 e 1,0 % em massa, determinado de acordo com a quantidade de SMA utilizado. As misturas foram processadas a 180°C e 30 rpm durante 12 minutos. Foram utilizados diferentes agentes reticulantes, peróxido de dicumila e enxofre, com a finalidade de promover a reticulação da TPU. Estes reticulantes foram adicionados durante a misturas, após dois minutos de processamento. As misturas foram caracterizadas por análise dinâmico-mecânica a frequência de 1Hz, 0,20 mm de amplitude, a 2°C/min, na faixa de -150 a 200°C, em um equipamento DMA 903 – TA Instruments, e por microscopia de eletrônica de varredura, em um microscópio Jeol GSM T-300.

A adição dos agentes reticulantes às misturas teve como finalidade promover a reticulação da TPU, melhorando as propriedades elásticas desta, o que deve também ser refletido nas propriedades mecânicas finais das blendas.

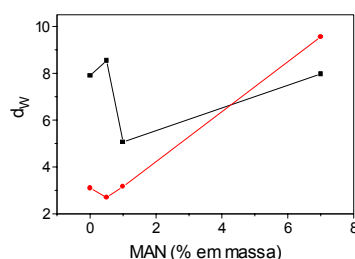


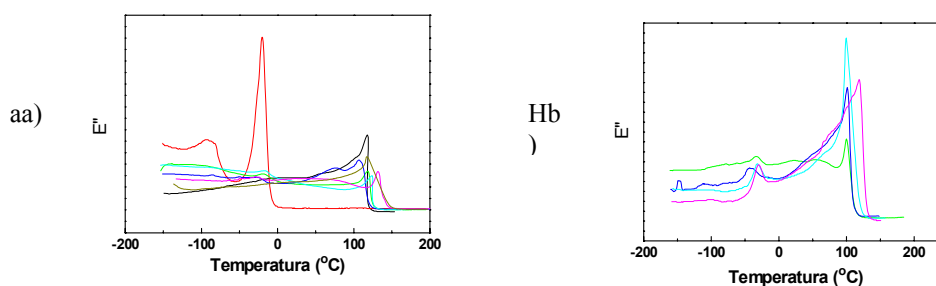
Figura 1: Diâmetro médio ponderado,  $d_w$ , em função do teor de anidrido maleico utilizado. -■- misturas reticuladas com peróxido de dicumila e -●- misturas reticuladas com enxofre.

Na Figura 1 encontram-se os valores do diâmetro médio ponderado,  $d_w$ , da fase elastomérica em função do teor de MAN utilizado para as misturas obtidas com os diferentes agentes reticulantes. O  $d_w$  foi determinado a partir de dados de microscopia eletrônica de varredura. O menor valor de  $d_w$  foi obtido a 1% de MAN na mistura obtida com peróxido de dicumila, sendo que a utilização de 0,5 e 7% de MAN não causam uma variação significativa em  $d_w$ , quando comparado com a mistura não reativa. Já as misturas reticuladas com enxofre mostram valores de  $d_w$

bem menores que as respectivas misturas obtidas com peróxido de dicumila, exceto no caso da mistura contendo 7% em MAN. Estes menores valores devem estar associados ao menor grau de reticulação que o enxofre causa na TPU, já que este reage apenas com as insaturações presentes no elastômero.

Na Figura 2 são mostradas as curvas de módulo de perda,  $E''$ , em função da temperatura para as misturas contendo 10% em massa da TPU reticuladas com peróxido de dicumila e com enxofre.

O PS apresenta uma relaxação secundária ampla que se estende de  $-100$  a  $100^\circ\text{C}$ , seguida da transição vítrea com máximo a  $113^\circ\text{C}$ . O SMA também possui uma relaxação secundária na mesma faixa de temperatura que o PS, porém, sua transição vítrea ocorre a  $130^\circ\text{C}$ . A TPU apresenta uma relaxação secundária a  $-85^\circ\text{C}$  e a transição vítrea a  $-22^\circ\text{C}$ . As misturas reticuladas com peróxido de dicumila são mostradas na Figura 2-a. A mistura não reativa PS/TPU apresenta relaxações ocorrendo nas mesmas temperaturas observadas para os componentes puros, indicando imiscibilidade. A adição de 0,5% em massa de MAN também não causa o deslocamento da relaxação relativa à transição vítrea da fase elastomérica, porém, há o surgimento de uma nova relaxação com máximo a  $75^\circ\text{C}$ , seguida pela relaxação relativa à transição vítrea da matriz que é deslocada para  $107^\circ\text{C}$ . Quando 1% em MAN é utilizado na mistura, observa-se as mesmas relaxações observadas para os polímeros puros, e um novo pico com máximo a  $17^\circ\text{C}$ . A mistura binária SMA/TPU, apresenta as relaxações relativas às diferentes fases, nas mesmas temperaturas observadas para os polímeros puros. Entretanto, há uma relaxação larga que se estende da transição vítrea do elastômero à transição vítrea da matriz, SMA.



**Figura 1:** Módulo de perda,  $E''$ , em função da temperatura para as misturas contendo 10% em massa de TPU: - PS/V TPU, - PS/SMA/TPU contendo 0,5% de MAN, - PS/SMA/TPU contendo 1% de MAN e - SMA/TPU. a) Polímeros puros, - PS, - SMA e - TPU, e misturas reticuladas com peróxido de dicumila, b) misturas reticuladas com enxofre.

As curvas de  $E''$  em função da temperatura obtidas para as misturas reticuladas com enxofre são apresentadas na Figura 2-b. Praticamente, todas as misturas apresentam o mesmo perfil da curva do módulo de perda observado para a mistura não reativa. As principais relaxações ocorrem nas mesmas temperaturas observadas para os polímeros puros.

Estes resultados mostram que a utilização do peróxido de dicumila como agente reticulante causa o surgimento de grupos com diferente mobilidade que os encontrados em misturas obtidas com enxofre. Isto pode ser entendido considerando-se que o peróxido de dicumila gera radicais livres. Estes radicais devem atuar não apenas causando a reticulação da TPU, mas também reagindo com outros grupos outros como o anidrido maleico, gerando dessa forma, grupos que dissipam energia em diferentes temperaturas daquelas encontradas nas respectivas misturas reticuladas com enxofre, o qual apenas reagirá com as insaturações presentes na TPU.

#### REFERÊNCIA:

- [1] Yee, A. F. em: Impact Resistance, “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, v. 8, p. 36-68, 1988.
- [2] Crump, E. L. em: Film and Sheet Material, “Encyclopedia of Chemical Technology”, Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T. (eds), John Wiley & Sons, New York, v. 10, p. 216-246, 1980.
- [3] Anuais do 13º CBCIMAT, Curitiba (PR), 3744-4752, 1998.

#### AGRADECIMENTO:

Ao CNPq e à FAPESP (97/07461-9 e 97/04336-9) pelo suporte financeiro.  
À Uniroyal Química e CBE pela doação dos materiais.