



## COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS DE POLIESTIRENO E POLIURETANA OBTIDAS ATRAVÉS DE MISTURA REATIVA

Silvana Navarro Cassu e Maria Isabel Felisberti  
Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP  
CP 6154, CEP 13083-970  
e-mail: [silvana@iqm.unicamp.br](mailto:silvana@iqm.unicamp.br)

### RESUMO

Blendas de poliestireno (PS) e poliuretana termoplástica (V 5008) foram compatibilizadas com poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA). A ocorrência de reações entre o SMA e a V 5008 durante a mistura no estado fundido foi demonstrada pelas curvas de torque em função do tempo e pelos testes de solubilidade seletiva. A formação de um copolímero de enxertia promove a compatibilização do sistema. A morfologia das blendas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), que mostrou uma diminuição no tamanho das partículas de borracha com a adição do SMA. As propriedades mecânicas podem ser ajustadas pela otimização das concentrações de anidrido maleico e elastômero utilizadas nas blendas.

### ABSTRACTS

Blends of polystyrene (PS) and thermoplastic polyurethane (V 5008) were compatibilized by using of poly(styrene-co-maleic anhydride) (SMA). The occurrence of reactions between the polymers during the melting mixture was demonstrated by torque-time curves and solubility tests. The formation of the graft copolymer is responsible for the compatibilization of this system. Morphology of the blends was observed by scanning electronic microscopy (SEM), which showed a decrease of rubber particle size with the addition of SMA. The mechanical properties can be optimized by the adjustment of the maleic anhydride and the elastomer concentration in the blends.



## INTRODUÇÃO

Misturas poliméricas compatibilizadas são caracterizadas pela presença de uma fase finamente dispersa em uma matriz, boa adesão entre as diferentes fases, estabilidade quanto à coalescência, e por apresentarem propriedades tecnológicas desejáveis. A maior parte das misturas comerciais são compatibilizadas. A compatibilidade e a adesão das fases é promovida pela adição de um compatibilizante adequado, em geral um copolímero em bloco ou de enxertia, que atua na interface, podendo reagir ou não com os componentes da mistura. Este copolímero pode, em princípio, ser obtido separadamente e então adicionado à mistura polimérica. Uma outra alternativa é gerar este copolímero *in situ* durante a preparação da mistura através de reações de enxertia utilizando-se polímeros funcionalizados [1]. Por exemplo, após a enxertia de cerca de 1% de anidrido maleico em PE, este passa a ser compatível com poliamidas, tais como poliamida-6 e poliamida-6,6 [2]. Uma variedade de polímeros funcionalizados vem sendo utilizada para promover a compatibilização de misturas poliméricas. Estes polímeros contêm grupos funcionais, tais como anidrido maleico, ácido carboxílico, aminas primárias e secundárias, grupos epóxido e hidroxila, e grupos iônicos [1]. Copolímeros de estireno contendo grupos ácidos, anidridos, aminas e epóxidos, entre outros, vem sendo amplamente empregados com a finalidade de promover interações ou mesmo ligações entre pares poliméricos [3]. Entre estes um dos mais utilizados é o poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA), que apresenta boa compatibilidade com um grande número de polímeros e vem sendo base de algumas misturas comerciais, tais como, SMA/PC e SMA/ABS. Há vários trabalhos na literatura onde o SMA é utilizado como compatibilizante em misturas contendo poliamida [4-8].

O poliestireno é um dos polímeros mais utilizados comercialmente, apresentando como principais vantagens o baixo custo, a alta transparência e a fácil processabilidade, e como principais desvantagens sua alta fragilidade mecânica e alta susceptibilidade à ataques por solventes orgânicos [9]. Neste trabalho, o SMA foi utilizado como compatibilizante na obtenção de misturas de PS e poliuretanas termoplásticas (TPU). As poliuretanas termoplásticas são elastômeros que apresentam alta resistência à abrasão, alta tenacidade e flexibilidade [10, 11], podendo, assim, serem utilizadas como modificadoras das propriedades mecânicas do PS.

O SMA foi utilizado como compatibilizante uma vez que o grupo anidrido maleico pode reagir tanto com os grupos hidroxila terminais da poliuretana, como com o segmento flexível a base de poliéster, formando um copolímero de enxertia TPU-SMA. Este copolímero pode atuar na interface promovendo a adesão entre as fases.

Theocaris, P. S. e Kefalas, V. [12]. obtiveram misturas de TPU e PS através de mistura mecânica, nas proporções de 5, 10, 20 e 30 % em massa de TPU, sendo que apenas as misturas contendo 10% em massa do elastômero apresentaram melhora significativa nos valores de resistência ao impacto.

## MATERIAIS E MÉTODOS

As características dos materiais utilizados no preparo das misturas encontram-se nas Tabelas 1 e 2.

**Tabela 1:** Propriedades do poliestireno e poli(estireno-co-anidrido maleico):

Propriedade	PS	PS-co-MA
Índice de Fluidez (g/10 min) <sup>a</sup>	2,72	1,7
Tg (°C)	112	127
Mw (g/mol)	293.000	283.000
Mw/Mn	1,90	1,96
Temperatura inicial de decomposição térmica (TIDT) (°C)	400	374
Teor de anidrido maleico (% em massa)	0	7
Origem	Lutrex-CBE	Aldrich

<sup>a</sup> dado fornecido pelo fabricante

**Tabela 2:** Propriedades das poliuretana V 5008.

Propriedade	uretana V508
Segmento flexível	Poliéster insaturado
Mw (g/mol)	107.357
Mw/Mn	1,91
Tg (°C)	-22
Segmento flexível	Peróxido de dicumila
Agente extensor de cadeia <sup>a</sup>	
Carbono <sup>b</sup>	59,19
Hidrogênio <sup>b</sup>	6,59
Nitrogênio <sup>b</sup>	4,35
Temperatura inicial de decomposição térmica (TIDT) (°C)	261
Origem	Uniroyal Chemical Company

<sup>a</sup> dados fornecidos pelo fabricante [13]

<sup>b</sup> dados obtidos por análise elementar em % em massa.

A massa molar dos polímeros foi obtida por cromatografia de permeação em gel, GPC-Waters, utilizando colunas de ultrastyrigel, THF como fase móvel e detector de índice de refração 410.

As temperaturas de transição vítrea foram determinadas por DSC, utilizando-se o MDSC 2910 TA Instruments, a taxa de aquecimento de 20°C/min, na faixa de temperatura de -120 a 250°C sob atmosfera inerte.

Os dados de temperatura inicial de decomposição térmica foram obtidos em um analisador termogravimétrico TA Instruments TGA 2950, utilizando-se taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até 1000°C sob atmosfera inerte. As temperaturas apresentadas nas Tabelas 1 e 2 correspondem ao início do primeiro processo de perda de massa sofrida pelos polímeros.

Os ensaios de análise elementar foram realizados em um Analisador Perkin Elmer CHN 3400.

### Preparo das misturas

VI SEMEL



3747

As misturas foram obtidas no estado fundido, em um misturador Haake, utilizando-se 30 rpm de rotação, a 180°C, por 12 minutos. Utilizou-se como agente reticulante para a V 5008 o peróxido de dicumila na proporção de 0,4% em massa, conforme recomendação do fabricante [13], o qual foi adicionado à mistura após 2 minutos do início do processamento. Durante a mistura mecânica foi monitorado o torque em função do tempo para cada amostra. Foram obtidas misturas binárias PS/V 5008 e SMA/V 5008 e ternárias PS/SMA/V 5008 contendo 10% em massa do elastômero. As misturas ternárias foram preparadas utilizando-se proporções entre o PS e o SMA7 que resultaram em 0,5 e 1% em massa de anidrido maleico (AM).

Filmes finos, com cerca de 0,20 mm de espessura, foram obtidos por moldagem a 200°C sob 2,22 MPa de pressão.

Ensaio de solubilidade seletiva foram realizados com a finalidade de se verificar a formação de um copolímero de enxertia durante a mistura mecânica das amostras contendo SMA. As misturas foram solubilizadas em xileno sob agitação durante 24 horas.

Os ensaios de flexão foram realizados em um TMA, TA Instruments 2940, utilizando-se uma rampa de 0,2N/min de 0,001 a 1N, a 23°C. Utilizaram-se microamostras com dimensões de cerca de 5,08 x 2,00 x 0,20 mm.

A morfologia das misturas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM) em um microscópio Jeol JSMT – 300. As amostras foram inicialmente fraturadas em nitrogênio líquido e então submetidas à hidrólise em solução de KOH em etanol a 0,5M, para extração dos domínios de V 5008, sendo em seguida metalizadas com carbono.

## RESULTADOS

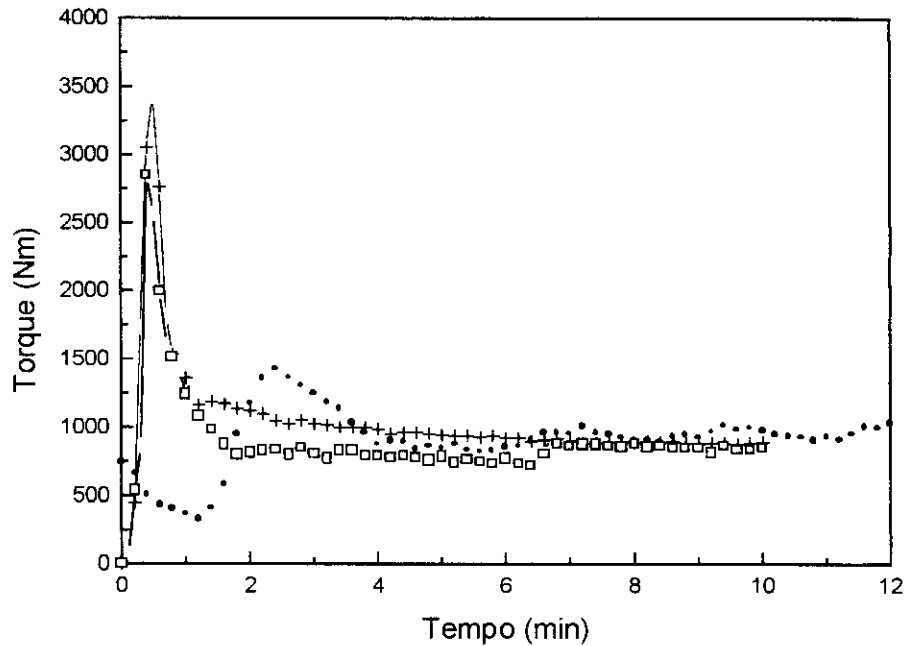
O comportamento do torque em função do tempo de mistura esta diretamente relacionado à viscosidade da mistura, velocidade de cisalhamento e temperatura utilizada. Mantendo-se as condições de processamento constantes, o torque pode variar em função da variação da viscosidade do material após um certo tempo de mistura devido à ocorrência de reações químicas [14 e 15]. Dessa forma, o monitoramento do torque em função do tempo de mistura pode indicar, por exemplo, se houve reação de enxertia em um determinado sistema. As curvas de torque em função do tempo obtidas para o componentes puros são mostradas na figura 1.

O PS e o SMA, a 180°C, apresentam viscosidades muito próximas após 6 minutos de mistura, como pode ser observado pelas curvas de torque em função do tempo. A viscosidade da vibratane 5008 é inicialmente menor que aquelas encontradas para o PS e o SMA, sendo que a 2 minutos de processamento, momento em que o agente reticulante é adicionado, nota-se um aumento na viscosidade deste material como consequência da reticulação do elastômero. O peróxido de dicumila foi adicionado após 2 minutos de processamento para garantir a fusão e a mistura dos componentes das misturas antes que se iniciasse a reticulação do elastômero.

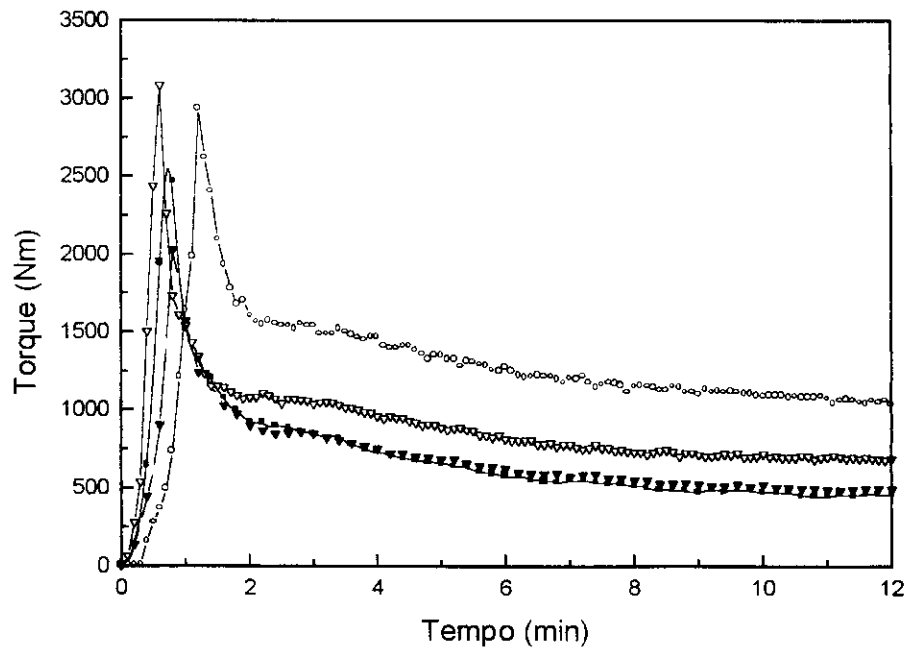
As curvas de torque em função do tempo para as mistura binárias PS/V 5008 e SMA/V 5008, e para as ternárias PS/SMA/V 5008, todas contendo 10% em massa de poliuretana, encontram-se na Figura 2. O torque para a mistura binária contendo SMA é cerca de 50% maior que para a mistura PS/V 5008, indicando que houve reação de enxertia durante o processamento da mistura SMA/V 5008. Já as misturas ternárias contendo 0,5 e 1% em massa de anidrido maleico apresentam valores de torque muito próximos aos encontrados para a mistura binária não reativa. Este fato



pode estar relacionado ao baixo teor de anidrido maleico e conseqüentemente à baixa concentração do copolímero de enxertia formado.



**Figura 1.** Torque em função do tempo para os polímeros puros processados a 30 rpm durante 12 minutos, a 180°C: + PS, □ SMA e ● V 5008.



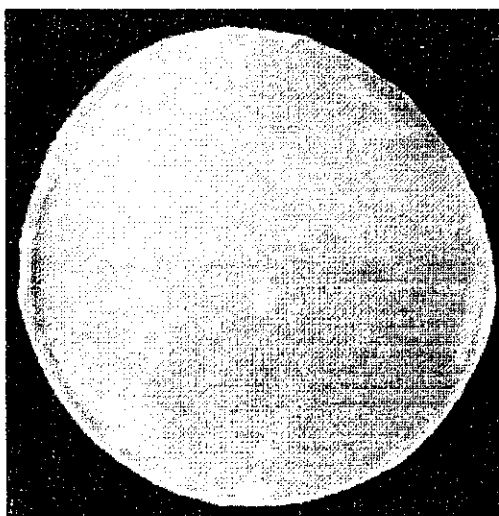
**Figura 2:** Torque em função do tempo para as misturas processadas durante 12 min a 30 rpm e 180°C: ▽ PS/V 5008, ○ SMA/V 5508, ■ PS/SMA/V 5008 0,5% de AM, ▼ PS/SMA/V 5008 1% de AM.



### Ensaio de solubilidade seletiva

Neste ensaio utilizou-se xileno como solvente, o qual é um bom solvente para o PS e o SMA e um não solvente para a V 5008.

A mistura PS/V 5008 quando colocada em xileno apresentou uma solução límpida contendo um precipitado no fundo, indicando que não houve reação de enxertia. Já a mistura SMA/V 5008 quando colada em xileno apresentou-se como uma dispersão fina e estável, o que está de acordo com a teoria de Molau [28] para emulsificação de sistemas poliméricos não miscíveis na presença de um compatibilizante. Este compatibilizante atua na interface do sistema possibilitando o aparecimento de uma dispersão fina e estável, como ocorre com sistemas água/óleo na presença de um surfactante adequado. Evaporou-se o solvente obtendo-se um filme opaco, porém, completamente uniforme, não apresentando separação de fase macroscópica, como pode ser observado na Figura 3.



**Figura 3.** Fotografia do filme da mistura SMA/V 5008 (9/1) após a remoção do solvente.

### Morfologia

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) para as misturas encontram-se Figura 4. A mistura PS/V 5008 (Figura 4-a) apresenta uma distribuição alta no tamanho dos domínios, encontrando-se domínios maiores com  $15\mu\text{m}$  de diâmetro médio, domínios com cerca de  $4\mu\text{m}$ , e domínios menores com aproximadamente  $0,8\mu\text{m}$ . A introdução de 0,5% em massa de anidrido maleico ao sistema gera uma morfologia completamente diferente da observada no sistema não reativo. Essa mistura apresenta uma distribuição bimodal no tamanho dos domínios, os quais apresentam diâmetros médios de 2 e  $0,8\mu\text{m}$  (Figura 4-b), predominando os domínios menores. Quando o teor de anidrido maleico é aumentado para 1% em massa observa-se uma drástica redução na distribuição do tamanho dos domínios, sendo que a maior parte deles possui diâmetro médio de  $0,8\mu\text{m}$  havendo uma pequena quantidade com cerca de  $2\mu\text{m}$  (Figura 4-c). A mistura SMA/V 5008 apresenta domínios com diâmetros médios iguais aos observados no caso da mistura contendo 0,5% em massa de anidrido maleico, porém, neste caso a forma

VI SEMEL

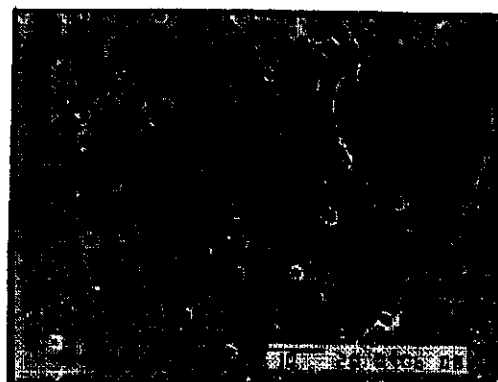


3750

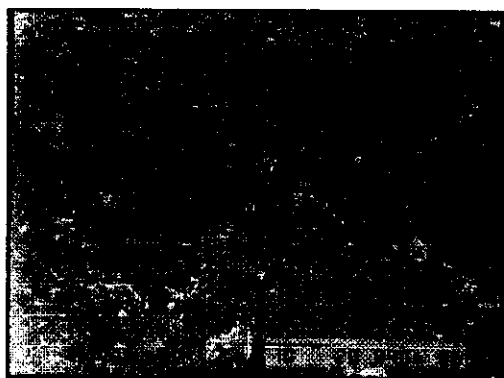
dos domínios é mais irregular, e a distribuição dos tamanhos de domínios é bimodal (Figura 4-d). A diferença morfológica observada entre a mistura binária SMA/V 5008 e as ternárias deve estar associada à matriz, que no caso das misturas ternárias é formada predominantemente pelo PS, e no caso da SMA/V 5008 é formada pelo copolímero SMA. Ainda que o copolímero SMA seja aleatório, o anidrido maleico está ligado à cada cadeia que forma a matriz, o que não ocorre nas misturas ternárias, onde as cadeias de SMA estão localizadas preferencialmente na interface PS-V 5008.



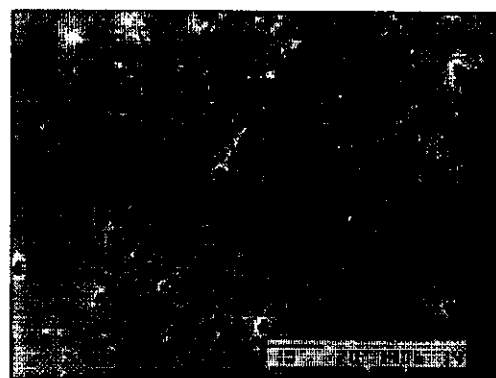
a)



b)



c)



d)

**Figura 4.** Micrografias das misturas: a) PS/V 5008, b) PS/SMA/V 5008 0,5% de AM, c) PS/SMA/V 5008 1% AM e d) SMA/V 5008.

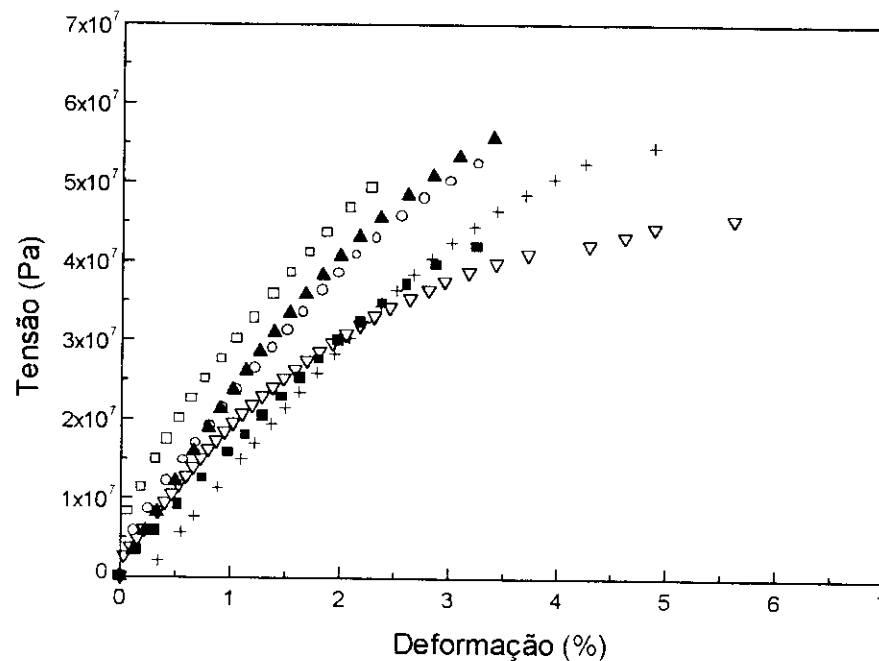
#### Ensaio de flexão

As curvas de tensão em função da deformação obtidas em ensaios de flexão para as misturas contendo V 5008 são apresentadas na Figura 6.

O ensaio de flexão mostra claramente que o SMA apresenta menor deformação que o PS, o que é atribuído à presença dos grupos anidrido maleico o que o torna mais rígido. A incorporação do elastômero ao PS causa um aumento na deformação e na tensão na ruptura e uma diminuição do módulo em relação ao PS puro. Quando 0,5% em massa de anidrido maleico é utilizado observa-se um ligeiro aumento no módulo com diminuição na tensão e na deformação na ruptura, quando



comparado à mistura não reativa, ou seja, há um enrijecimento da matriz. Já a amostra contendo 1% em massa de AM, apresenta tensão na ruptura superior ao PS e ao SMA, porém com deformação na ruptura intermediária à estes e ligeiramente superior à mistura binária SMA/V 5008. Estes resultados indicam que o comportamento das misturas em ensaios de flexão é governado por duas tendências contrárias. O aumento da concentração de anidrido maleico torna a matriz mais rígida, mas por outro lado promove um aumento no grau de enxertia, o que resulta em aumento na adesão entre as fases e conseqüentemente deveria conduzir à tenacificação. O balanço destas duas tendências deve levar à otimização das propriedades das misturas de PS/V 5008 compatibilizadas com SMA. A mistura SMA/V 5008 contendo 10% do elastômero apresenta maior deformação na ruptura que o SMA, porém, menor que a observada para o PS, o que mostra que esta amostra foi tenacificada em relação ao SMA, porém ainda não atingiu as propriedades do PS puro.



**Figura 5.** Curvas de tensão em função da deformação: + PS, □ SMA, ▽ PS/V 5008, ○ SMA/V 5508, ■ PS/SMA/V 5008 0,5% de AM, ▲ PS/SMA/V 5008 1% de AM.

## CONCLUSÃO

A compatibilização das blendas de poliestireno-poliuretana poliéster pode ser alcançada pela introdução de grupos anidrido maleico, através da utilização de um copolímero aleatório de estireno e anidrido maleico como compatibilizante.

A morfologia das misturas é fortemente afetada pelo teor de anidrido maleico utilizado.

As propriedades mecânicas de flexão podem ser otimizadas pelo balanço do teor de anidrido maleico e de elastômero utilizados.





## REFERÊNCIAS

- [1] Liu, N. C. e Baker, W. E., *Advances in Polymer Technology*, v.11, p. 249-262, 1992.
- [2] Fox, D. W. e Allen, R. B., em: *Compatibility, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, vol. 3, p. 758-775, 1988.
- [3] Gan, P. P. e Paul D. R., *Journal of Applied Polymer Science*, v. 54, p. 317-331, 1994.
- [4] Kim, B. K. e Park, S. J., *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43, p. 357-363, 1991.
- [5] Cho, K., Seo, K. H., Anh T.O., *Polymer Journal*, v. 29, n. 12, p. 987-991, 1997.
- [6] Chiang, C. R. e Chang, F. C., *Polymer*, v. 38, n. 19, p. 4807-4817, 1997.
- [7] Kim, B. K. Lee, Y.M., Jeong, H. M., *Polymer*, v. 34, n. 10, p. 2075-2080, 1993.
- [8] Chang, F. C. e Hwu, Y. C., *Polymer Engineering and Science*, v. 31, n. 21, p. 1509-1519, 1991.
- [9] Yee, A. F. em: *Impact Resistance, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, v. 8, p. 36-68, 1988.
- [10] 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.
- [11] Backus, J. K. e cols. em: *Polyurethanes, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, v. 13, p. 243-303, 1988.
- [12] Theocaris, P. S. e Kefalas, V., *Journal of Applied Polymer Science*, v. 42, p. 3059-3063, 1991.
- [13] Catálogo Uniroyal Chemical Company, Inc., Vibrathane 5008.
- [14] Oshinski, A. J., Keskkula, H. e Paul, D. R., *Polymer*, v. 33, p. 268-283, 1992.
- [15] Oshinski, A. J., Keskkula, H. e Paul, D. R., *Polymer*, v. 33, p. 284-293, 1992.
- [16] Molau, G. E., *Journal of Polymer Science: Part A*, v. 3, p. 4235-4242, 1965.