



BLENDAS DE POLIPROPILENO COM O COPOLÍMERO DE ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO OBTIDAS POR PROCESSAMENTO REATIVO

Helena Maria Wilhelm e Maria Isabel Felisberti
Instituto de Química, UNICAMP, C. P. 6154, 13083-970 - Campinas - S. P.
wilhelm@iqm.unicamp.br, misabel@iqm.unicamp.br

Neste trabalho foi avaliada a modificação do polipropileno (PP) com o copolímero em bloco Poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS), utilizando PP e SBS funcionalizados com anidrido maleico, PP-AM e SBS-AM, respectivamente. Blendas reativas ternárias (PP/PP-AM/SBS-AM) e binárias (PP-AM/SBS-AM) foram preparadas em um misturador Haake. A 1,4-fenilenodiamina foi utilizada como agente de acoplamento entre os polímeros funcionalizados. A formação de um copolímero de enxertia durante a mistura mecânica foi comprovado por espectroscopia de infravermelho. A análise morfológica das blendas mostra um sistema de duas fases, no qual a fase elastomérica encontra-se dispersa como domínios na matriz contínua de PP. Para as blendas reativas observou-se uma distribuição bimodal no tamanho das partículas da fase dispersa. As blendas reativas apresentam um menor grau de cristalinidade do que as correspondentes não-reativas, conforme constatado por difração de Raio-X, o que pode ser atribuído ao comprometimento de cadeias ou segmentos de cadeia do PP na enxertia, impedindo a sua cristalização.

ABSTRACT: In this work, polypropylene (PP) was modified with butadiene-styrene-butadiene triblock copolymer (SBS) using maleated PP (PP-AM) and maleated SBS (SBS-AM) as compatibilizer. Ternary and binary reactive blends (PP/PP-AM/SBS-AM, PP-AM/SBS-AM, respectively) were prepared in a Haake mixer, using the 1,4-phenylenediamine as a coupling agent between the functionalized polymers. Infrared spectroscopy were used to characterize the grafting copolymer. The blends showed morphology of disperse rubber phase in continuous PP matrix. The reactive blends showed a bimodal particle size distribution. The reactive blends presented lower crystallinity degree in comparison to the corresponding non reactive blends, as observed by X-Ray diffraction. This fact is attributed to the hindering of chains or segments chains of PP to crystallize as consequence of the grafting reaction with SBS.



INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) possui inúmeras aplicações industriais devido a sua excelente processabilidade, resistência química, resistência a água e a gasolina [1]. Porém, possui uma baixa resistência ao impacto, especialmente a baixas temperaturas. Este problema tem sido contornado através de misturas com diferentes elastômeros que atuam como modificadores de impacto. Vários trabalhos referentes a blendas de PP com os elastômeros terpolímero de etileno-propileno-dieno (PP/EPDM) [2,5], copolímero de propileno-etileno (PP/EPR) [4,5], polibutadieno (PP/PB) [6], borracha nitrilica (PP/NBR) [7,8], copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (PP/SEBS) [9,10] e copolímero de estireno-butadieno-estireno (PP/SBS) [11] são citados na literatura. Entretanto, a maioria destas blendas são incompatíveis e são caracterizadas por uma fraca adesão interfacial entre a borracha e a matriz de PP e por propriedades mecânicas limitadas. Melhores desempenhos do PP modificado com borrachas podem ser adquiridos através da adição ou formação de copolímeros bloco ou de enxertia durante o processamento das blendas pela adição de aditivos funcionalizados. Um compatibilizante adequado pode reduzir a energia interfacial entre as fases, permitir uma dispersão mais fina durante a mistura, provendo estabilidade contra a segregação dos domínios dispersos e, uma melhoraria na adesão interfacial [12,13].

Saroop e colaboradores [11] fizeram um estudo comparativo das propriedades de impacto e tensão de blendas PP/SBS não vulcanizadas e vulcanizadas com resina resólida modificada. Os autores observaram uma deterioração nas propriedades de tensão, porém a resistência ao impacto das blendas PP/SBS é superior frente a do PP puro e aumenta com o aumento do conteúdo de SBS. As blendas vulcanizadas apresentam maior resistência ao impacto que as correspondentes não vulcanizadas, chegando a ser 50 vezes maior para as misturas contendo teores de SBS de 30-40%. Este fato foi explicado pelo aumento da adesão interfacial e pela maior densidade de domínios de SBS que fornecem um maior número de sítios iniciadores de *crazes*. As blendas PP/SBS não vulcanizadas, contendo baixas concentrações de SBS (10-30%) apresentam uma morfologia na qual discretas partículas esféricas de SBS encontram-se dispersas na matriz de PP e, uma morfologia de fase interconectada em altas concentrações de SBS (40%).

Visando uma melhor compatibilidade na blenda PP/EPDM, Phan e colaboradores utilizaram ambos, PP e EPDM, funcionalizados com anidrido maleico (PP-AM/EPDM-AM) [14]. As blendas foram obtidas na presença de um terceiro polímero reativo, polioxipropilendiamina (PEA), cuja função é atuar como agente de acoplamento entre o PP e o EPDM funcionalizados. A reação entre os grupos anidrido maleico e amino, gerando uma ligação imida *in situ* entre a borracha e a matriz de PP foi comprovada por espectroscopia de infravermelho. A adição de EPDM-AM ao PP-AM aumenta a resistência ao impacto da matriz de 10 para 40 J/m e, a adição de 3% de PEA de 44 para 120J/m. Já a adição de 6% de PEA gera uma diminuição na resistência ao impacto. Estes resultados foram explicados com base na morfologia das blendas. A adição de 3% de PEA gera domínios menores e mais uniformemente distribuídos na matriz comparativamente a adição de 6% de PEA. Os módulos de tensão e flexão das blendas diminuem à medida que o teor de PEA é aumentado até 3% permanecendo constante para teores maiores. A elongação na ruptura atinge um valor máximo na blenda contendo 3% em PEA. As propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pelo grau de adesão interfacial entre a borracha e a matriz, indicando que na mistura contendo 3% de PEA (que corresponde a uma razão molar de $0,5\text{NH}_2/\text{AM}$) ocorre o maior grau de compatibilização e conseqüentemente, a melhor adesão interfacial.

Neste trabalho, tem-se como objetivo a modificação do PP com o copolímero em bloco poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) (SBS), utilizando PP e SBS funcionalizados com



anidrido maleico, PP-AM e SBS-AM, respectivamente e a 1,4-fenilenodiamina como agente de acoplamento entre os polímeros funcionalizados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados bem como algumas de suas propriedades estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Relação de materiais usados e respectivas características.

	Butadieno* (%)	I. F.* (g/10min)	M _w (g/mol)	Anidrido maleico (%)	Origem
SBS	70	4,4	105000	-	COPERBO
PP	-	3,5±0,4	-	-	OPP
PP-AM	-	-	-	0,56	UNIROYAL
SBS-AM [15]	-	-	133000	0,30	Nosso Laboratório

* Dados fornecidos pelo fabricante

Blendas binárias (PP-AM/SBS, nas proporções 85/15, 50/50) e ternárias (PP/PP-AM/SBS na proporção 70/15/15) não-reativas foram preparadas em um misturador Haake à 170°C, a 55rpm por 10 minutos. A variação do torque em função do tempo de mistura foi registrada.

As blendas binárias e ternárias reativas foram obtidas nas mesmas proporções e condições das blendas não-reativas. Porém, nestas blendas, substituiu-se o SBS pelo SBS modificado com anidrido (SBS-AM). O SBS-AM contém, além de anidrido maleico livre, 1,4-fenilenodiamina livre, pois foi obtido na presença desta [15]. Foram preparados dois conjuntos de blendas reativas: o primeiro foi obtido sem adicionar mais diamina, denominado de blendas reativas I; o segundo foi obtido com a adição de mais diamina (2% em massa), denominado de blendas reativas II. No preparo das blendas reativas II, adicionou-se a diamina após 5 minutos do início do processamento no misturador.

As blendas e os componentes puros (processados em condições idênticas às das blendas) foram moídos em um moinho de facas de aço do tipo Croton, modelo MA 580, da Marconi equipamentos e então prensadas em um molde de 11 x 10,8 x 3cm a 190°C, com uma pressão de 2,10 MPa por 5 minutos.

Para verificar a ocorrência da reação de enxertia efetuou-se a extração da fase elastomérica das blendas binárias, reativas e não-reativas, em tolueno a temperatura ambiente. O material extraído em tolueno e o resíduo foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, utilizando o espectrofotômetro Bomen, Hartman & Braun - Michelson, MB series com uma resolução de 4cm⁻¹.

A análise morfológica das blendas foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, (JEOL T-300), usando-se o detector de elétrons secundários. As amostras obtidas por moldagem foram inicialmente fraturadas em nitrogênio líquido e então mergulhadas em tolueno por 29 dias, a temperatura ambiente, para a remoção da fase elastomérica, da diamina e do anidrido que não reagiram. Após secagem em estufa a vácuo, as amostras foram metalizadas com ouro em um evaporador Hitachi HUS-4GB e analisadas no microscópio.

Os difratogramas de raio-X para as blendas e polímeros de partida, todos processados no misturador sob as mesmas condições, foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XD-3^a, com fonte de Cu K_α, em uma voltagem de 35kV e corrente de 25mA.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de torque para as blendas ternárias não-reativa (PP/PP-AM/SBS) e reativas (reativas I e II), nas proporções 70/15/15, estão mostradas na Figura 1. Não há diferenças significativas entre as curvas indicando ou a ausência de reações químicas ou a ocorrência de reações em pequena extensão, as quais tem pouca influência no torque. Para avaliar estas duas hipóteses foram preparadas blendas binárias não reativas (PP-AM/SBS) e reativas onde a concentração dos grupos reativos é maior, aumentando assim, a probabilidade de detecção da reação química através do monitoramento do torque e por espectroscopia de infravermelho. A ocorrência de reações químicas entre o PP-AM e o SBS-AM, gerando um copolímero de enxertia, é desejada pois este copolímero pode atuar como compatibilizante nas blendas PP/SBS. As curvas de torque para as blendas binárias, estão mostradas na Figura 2. Observa-se um aumento no torque nas blendas reativas II ao se adicionar a diamina. Este aumento pode estar relacionado com a formação de um copolímero de enxertia, através da reação entre os grupos amina primário e anidrido maleico do SBS-AM e PP-AM ou com a ocorrência de reticulações. As reticulações podem ocorrer entre SBS-AM/SBS-AM, PP-AM/PP-AM ou SBS-AM/PP-AM. Segundo Phan e colaboradores [14] a reação predominante dependerá da massa molar, da mobilidade do polímero e da concentração e distribuição dos grupos anidrido ao longo das cadeias. Aumentos no torque são usualmente acompanhados de um aumento na temperatura do processo devido ao calor da reação e dissipação viscosa. Para as blendas reativas II observou-se um aumento de 4^oC nas comparativamente as blendas não-reativas.

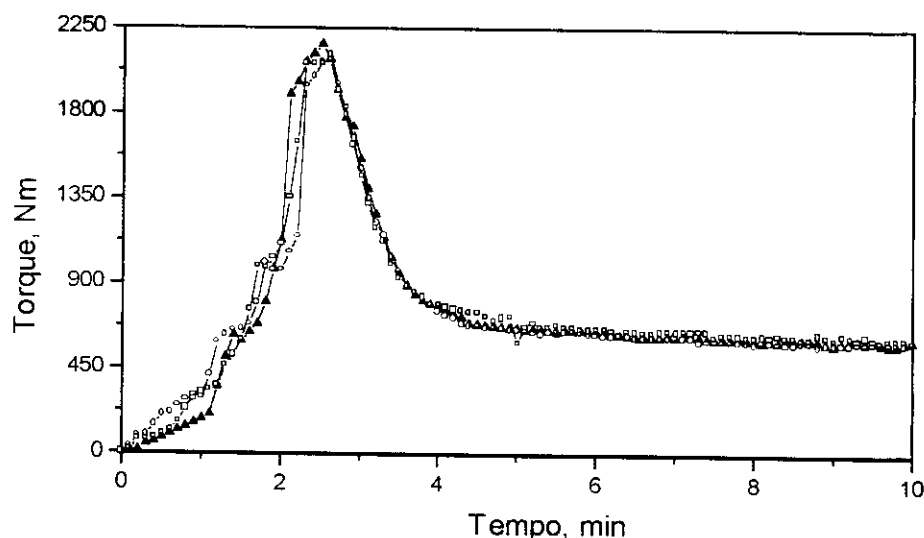


Figura 1. Torque em função do tempo de processamento para as blendas ternárias (PP/PP-AM/SBS, 70/15/15) (▲) não-reativa, (○) reativa I e (◐) reativa II.

A ocorrência de reações químicas foi avaliada por espectroscopia de infravermelho através da análise da fração solúvel e insolúvel em tolueno das blendas binárias. A fração insolúvel em tolueno a temperatura ambiente é totalmente solúvel em o-xileno à quente, indicando a ausência de reticulações entre SBS-AM/SBS-AM, PP-AM/PP-AM ou SBS-AM/PP-AM.

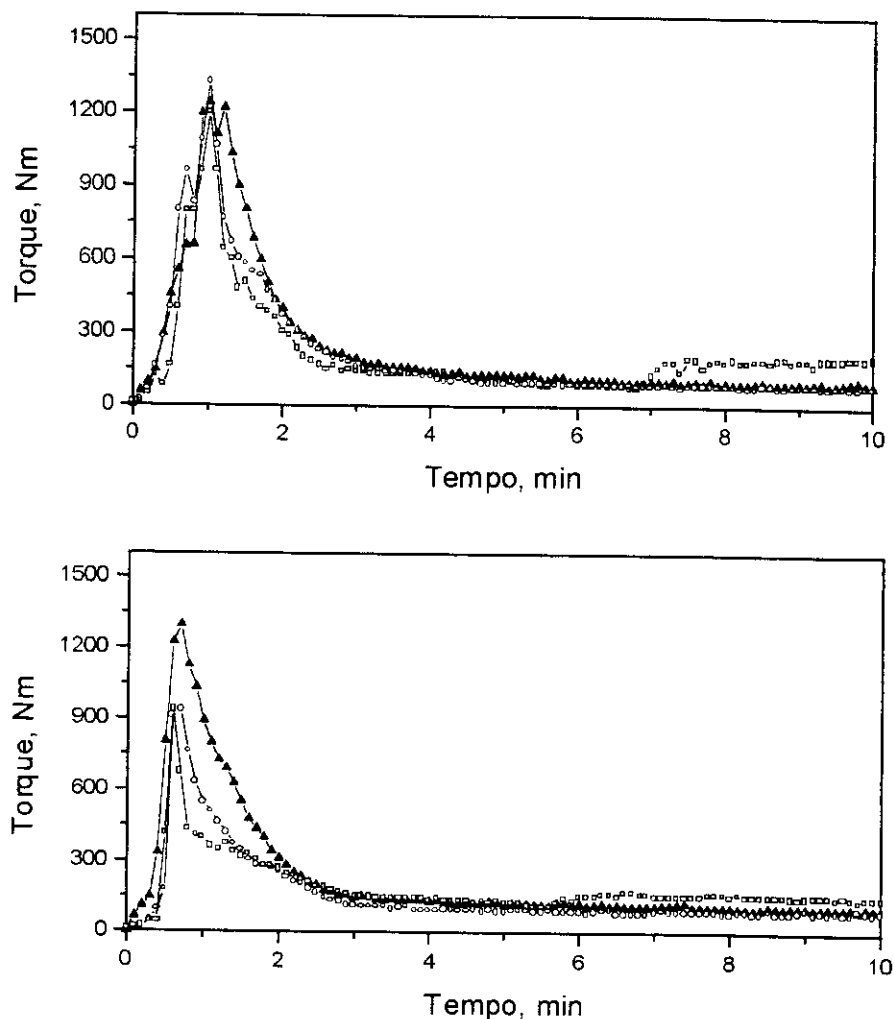


Figura 2. Curvas de torque em função do tempo de processamento para as blendas binárias (\blacktriangle) não-reativa, (\circ) reativa I e (\blacksquare) reativa II, nas proporções: (A) 85/15 e (B) 50/50.

Os espectros de infravermelho (FTIR) dos resíduos das blendas binária não-reativa, reativas I e II, na proporção 50/50, estão mostrados na Figura 3. O espectro de FTIR do resíduo correspondente à blenda não-reativa é similar ao espectro do PP-AM, indicando ausência de reações entre os componentes nesta blenda. A fração insolúvel em tolueno das blendas reativas I e II apresentam, além das bandas características do PP, bandas em 1780, 1717, atribuídas ao estiramento da carbonila do grupo funcional imida formada pela reação entre os grupos anidrido e amino; bandas em 1641 e 1602 cm^{-1} , atribuídas a deformação da ligação C=C do copolímero de SBS-AM, entre outras que indicam a ocorrência de reações químicas, com a formação de um copolímero de enxertia SBS-AM/PP-AM. Os espectros de FTIR das frações solúveis em tolueno das blendas não-reativa e reativas são semelhantes ao espectro do SBS-AM.

As propriedades óticas, térmicas e principalmente as mecânicas são muito afetadas pela cristalinidade do material. O grau de cristalinidade das blendas foi determinado por difração de raio-X. Os difratogramas de raio-X para o PP, o PP-AM e a blenda não reativa na proporção 70/15/15, processados no misturador Haake, estão mostrados na Figura 4. O padrão de difração do PP exhibe vários picos dos quais os 5 principais ocorrem em valores de 2θ de 13,99; 16,77; 18,60; 20,99 e 21,84 $^\circ$, característicos da fase α monoclinica. O PP-AM

VI SEMEL



3777

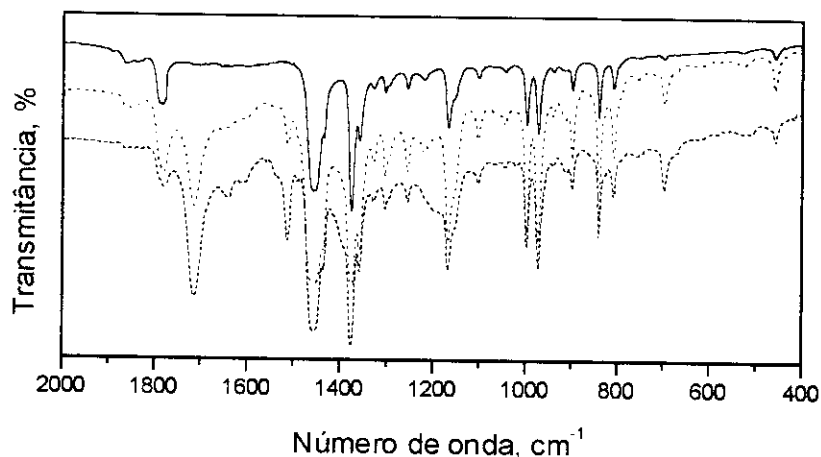


Figura 3. Espectros de FTIR dos resíduos das blendas binárias (—) não-reativa, (----) reativa I e (- - -) reativa II, após extração com tolueno, na proporção 50/50.

apresenta o mesmo padrão que o PP (Figura 4). Para a blenda ternária não-reativa observa-se, além dos picos característicos do PP, um pico adicional em 2θ igual a $15,93^\circ$ (Figura 4). O aparecimento deste pico sugere a ocorrência de outra forma cristalina além da forma α . O PP isotático pode cristalizar, além da forma α , nas formas β hexagonal e λ triclinica. A reflexão em 2θ igual a $15,93^\circ$ tem sido relacionada na literatura com a forma β [16]. Neste caso, pode-se dizer que o SBS perturba a cinética e o mecanismo de cristalização do PP. A formação de cristais na forma β no PP puro foi relacionada por Ryu e colaboradores com o rápido resfriamento do material fundido, ou seja, com o aumento rápido na viscosidade na faixa de temperatura de cristalização [16]. Este resultado sugere que a blenda apresenta viscosidade maior comparativamente aos polímeros puros no estado fundido.

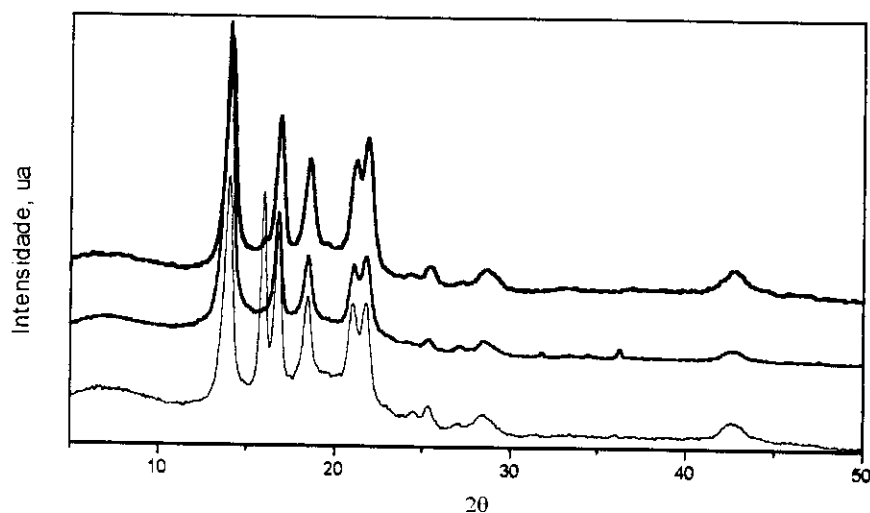


Figura 4. Difratoograma de raio-X do (—) PP, (---) PP-AM e (- - -) PP/PP-AM/SBS (70/15/15), blenda não reativa.

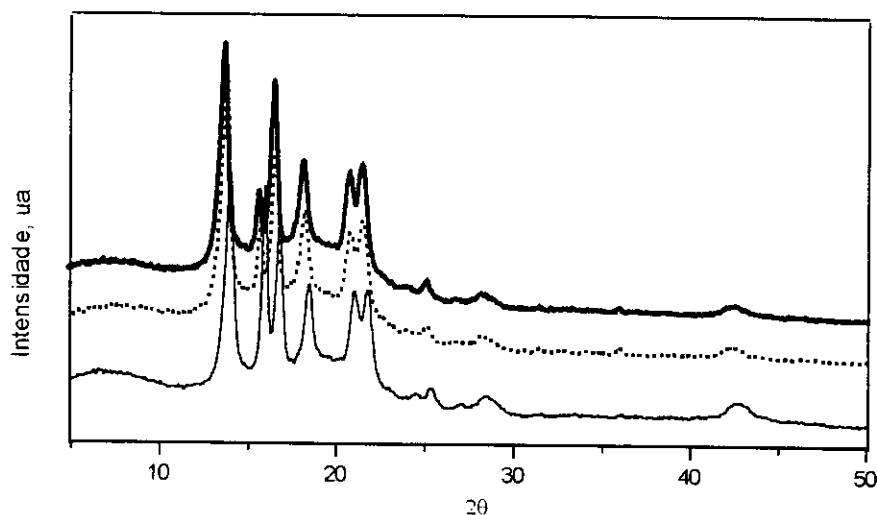


Figura 5. Difratoograma de raio-X das blendas ternárias (70/15/15), (—) não-reativa, (.....) reativa I e (---) reativa II.

Para as blendas ternárias reativas (Figura 5) a intensidade do pico referente a forma β é menor indicando que nestas blendas somente uma pequena fração de cristais existe nesta forma. Nestas blendas, a cinética e a velocidade de cristalização do PP são pouco afetadas pelo SBS devido, provavelmente, ao copolímero de enxertia presente na interface. A intensidade dos picos referentes a forma α também é alterada. Algumas possíveis causas para a variação da intensidade podem ser: variação no tamanho do esferulito ou sua distribuição, deformação na vizinhança do esferulito, formação de fase mesomórfica esmética, entre outras [17]. Através da deconvolução dos difratogramas foi possível determinar o grau de cristalinidade das blendas ternárias, do PP e do PP-AM (Tabela 3). Observa-se que as blendas ternárias reativas apresentam um grau de cristalinidade menor do que a blenda ternária não-reativa, o que é atribuído a impossibilidade de algumas cadeias ou segmentos de cadeia do PP em cristalizar, muito provavelmente devido a sua participação na reação de enxertia.

Tabela 3. Grau de cristalinidade do PP, do PP-AM e das blendas ternárias determinado a partir dos difratogramas de raio-X.

Amostra*	% Cristalinidade
PP	63
PP-AM	52
Blenda ternária não-reativa	61
Blenda ternária reativa I	48
Blenda ternária reativa II	51

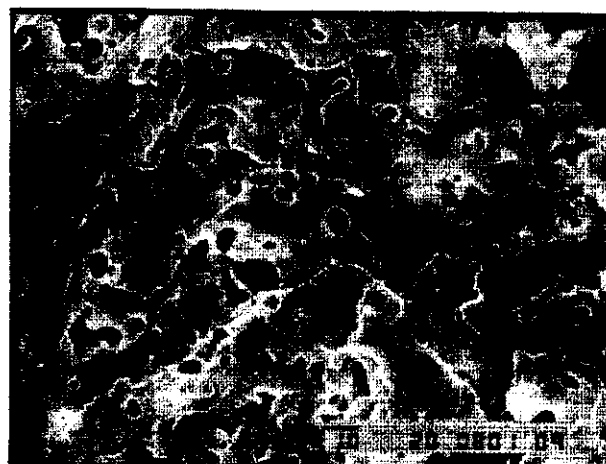
* Todas as amostras foram processadas no misturador Haake

Nas Figuras 6 e 7 estão mostradas as micrografias da superfície de fratura das blendas binárias (85/15) e ternárias (70/15/15), respectivamente, extraídas com tolueno a temperatura ambiente. As blendas apresentam morfologia de duas fases com domínios do elastômero dispersos na matriz de PP. A morfologia de blendas poliméricas heterogêneas depende da composição, da razão de viscosidade dos componentes e da história de processamento. Geralmente o componente menos viscoso forma a matriz em uma larga faixa de composição. Como o SBS e o SBS-AM são mais viscosos do que o PP-AM nas condições de mistura e

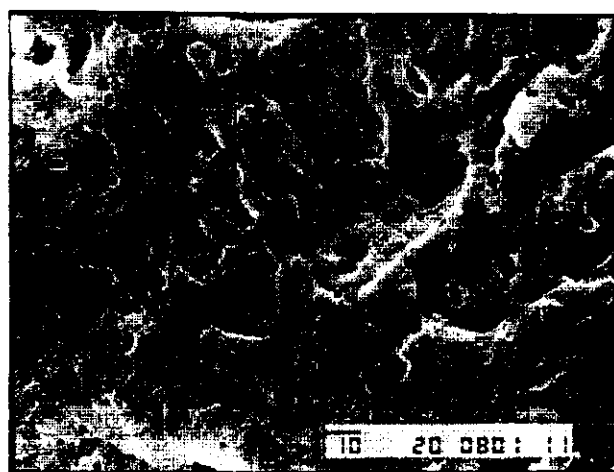
VI SEMEL



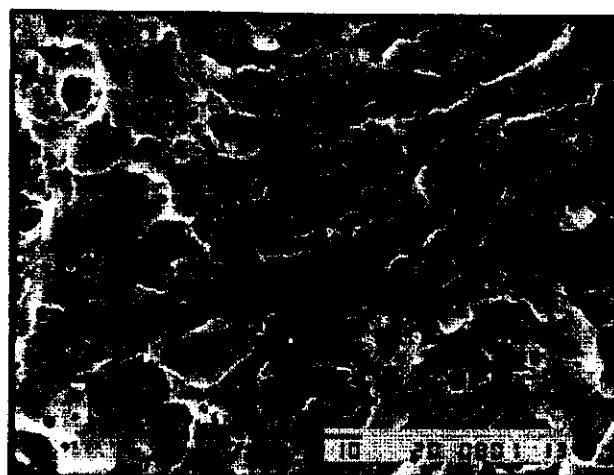
3779



(A)

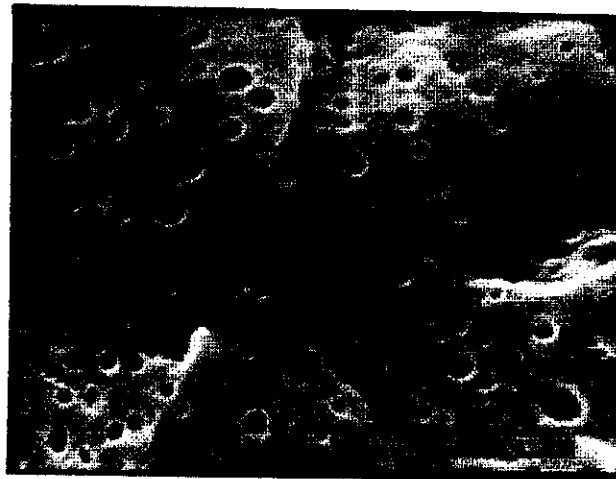


(B)



(C)

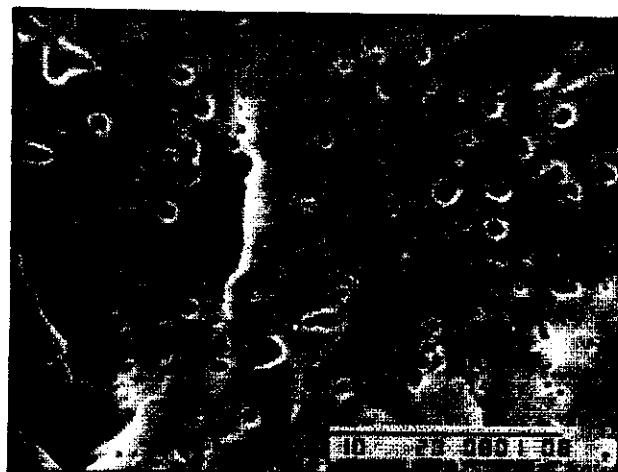
Figura 6. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das blendas binárias (85/15) extraídas com tolueno a temperatura ambiente: (A) não-reativa, (B) reativa I e (C) reativa II (aumento: 750x).



(A)



(B)



(C)

Figura 7. Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura das blendas ternárias (70/15/15) extraídas com tolueno a temperatura ambiente: (A) não-reativa, (B) reativa I e (C) reativa II (aumento: 5000x).



encontram-se em menor composição nas blendas ternárias e binárias (85/15) estes constituem a fase dispersa.

Para as blendas binárias (85/15), o tamanho dos domínios diminui da mistura não-reativa (tamanho de 1 a 5 μ m) para a reativa II (tamanho menor que 3 μ m). Para a blenda reativa I a extração da borracha em tolueno parece ter sido menos efetiva (Figura 6).

A blenda ternária não-reativa (Figura 7A) apresenta uma distribuição bimodal (partículas maiores e menores) da fase dispersa, com as partículas apresentando formas bem definidas. As blendas ternárias reativas (Figuras 7B-C) também apresentam uma distribuição bimodal onde a maior parte das partículas (as menores) apresentam forma definida. Entretanto, uma grande parte das partículas maiores não possuem forma definida, como se estas fossem resultantes de uma coalescência incompleta entre duas ou mais partículas. Porém, as blendas ternárias apresentam uma diminuição significativa no tamanho dos domínios comparativamente às blendas binárias. A redução no tamanho das partículas das blendas reativas comparativamente à não-reativa pode resultar de vários efeitos diferentes, como a redução da tensão interfacial entre as fases e a inibição da coalescência de partículas devido a presença do copolímero na interface.

CONCLUSÃO

A mistura mecânica PP/PP-AM/SBS-AM em presença de uma diamina gera um copolímero de enxertia, o qual influencia o grau de cristalinidade e as formas de cristalização do PP, bem como o tamanho e a distribuição dos tamanhos da fase elastomérica dispersa na matriz de PP.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, à COPERBO Petroflex Indústria e Comércio S. A., OPP Petroquímica S. A. e UNIROYAL Chemical Inc. pela gentil doação do SBS, PP e PP-AM, respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] Wang, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 60, n. 12, p. 2239-2243, 1996.
- [2] Silva, A. L. N., Tavares, M. I. B., Politano, D. P., Coutinho, F. M. B. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 66, n. 10, p. 2005-2014, 1997.
- [3] Choudhary, V., Varma, H. S., Varma, I. K. *Polymer* v. 32, n. 14, p. 2534-2540, 1991.
- [4] Jancar, J., DiAnselmo, A., DiBenedetto, A.T., Kucera, J. *Polymer* v. 34, n. 34, p. 1684-1694, 1993.
- [5] Orazio, L. D., Mancarella, C., Martuscelli, E., Sticotti, G., Massari, P. *Polymer* v. 34, n. 17, p. 3671- 3681, 1993.
- [6] Gupta, A. K., Ratnam, B. K. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 42, n. 02, p. 297-315, 1991.
- [7] George, J., Joseph, R., Thomas, S., Varughiese, K. T. *Polymer* v. 36, n. 23, p. 4405-4416, 1995.
- [8] Chaves, E. G., Oliveira, C. A., Nunes, R. C. R., Visconte, L. L. Y. *Polymer Bulletin* v. 40, p. 89-93, 1998.

VI SEMEL



3782

- [9] Gupta, A. K., Purwar, S. N. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 29, n. 11, p. 3513-3553, 1984.
- [10] Stricker, F., Thomann, Y., Mülhaupt, R. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 68, n. 12, p. 1891-1901, 1998.
- [11] Saroop, M., Mathur, G. N. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 65, n. 13, p. 2691-2701, 1997.
- [12] Berghaus, U., Aachen, M. *Kunststoffe Ger. Plast.* v. 81, n. 06, p. 479, 1991.
- [13] Xanthos, M. *Anais do Congresso Brasileiro de Polimeros*, São Paulo, p. 633, 1991.
- [14] Phan, T. t. M., Denida, Jr. A. J., Schadler, L. S. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 68, n. 09, p. 1451-1472, 1998.
- [15] Wilhelm, H. M., Felisberti, M. I. *Anais do 4^o Congresso Brasileiro de Polimeros*, Salvador, Ba, n. 44, 1997.
- [16] Ryu, S. H., Gogos, C. G., Xanthos, M. *Polymer* v. 32, n. 13, p. 2449-2455, 1991.
- [17] Gupta, A. K., Purwar, S. N. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 29, n. 05, p. 1595-1609, 1984.