



IX International Macromolecular
Colloquium

306628



6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001
Centro de Convenções do Hotel Serrano
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

FUNCIONALIZAÇÃO DO COPOLÍMERO TRIBLOCO SBS COM ANIDRIDO MALEICO.



Carlota H. F. Maurano, Ricardo Baumhardt Neto, Raquel S. Mauler*

Instituto de Química da UFRGS – Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91510-970 Porto Alegre RS - mauler@if.ufrgs.br

Functionalization of styrene-butadiene-styrene (SBS) triblock copolymer with maleic anhydride.

The thermoplastic elastomers have been widely used in polymer blends to improve their mechanical properties. This work is about the study of chemical modification of styrene-butadiene-styrene (SBS) with maleic anhydride (MA) by radical reaction. The functionalization reaction was carried out in a mixer Haake Rheomix 600 and the torque variation was monitored during the process. The products were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR) and crosslinking was evaluated by extraction. A calibration curve was plotted to determine the functionality. The results showed that it is possible to accomplish the functionalization reaction avoiding the crosslinking.

Introdução

As propriedades finais das blendas estão diretamente relacionadas com sua morfologia, a qual depende das propriedades reológicas, da composição, das condições de processamento e da compatibilidade entre seus constituintes [1]. Os agentes compatibilizantes, em geral, são copolímeros em bloco que possuem segmentos capazes de interagir com os componentes da blenda, reduzindo a tensão interfacial e podem ser obtidos separadamente ou *in situ* [2,3,4]. Diversos polímeros têm sido funcionalizados com monômeros polares para utilização como agente compatibilizante [5].

A importância comercial dos elastômeros termoplásticos tem aumentado nos últimos anos. Estes materiais podem ser processados como termoplásticos e apresentam propriedades de borracha. Os elastômeros termoplásticos têm sido utilizado em blendas com polipropileno [6], nylon [7] e polibutadieno [8] e como modificadores de impacto em asfalto [9].

A funcionalização do estireno-butadieno-estireno (SBS) deve aumentar sua compatibilidade com materiais polares. Neste trabalho tem sido realizada a funcionalização de SBS com anidrido maleico (AM). Será estabelecida uma relação entre a concentração de AM e de peróxido a fim de obter a incorporação do monômero na cadeia polimérica e minimizar as reações de reticulação.

Experimental

Materiais

Os materiais utilizados foram a borracha SBS (TR1061, Petroflex Ind. & Com.), $M_w = 119000$ g/mol polidispersão = 1,35, estireno/butadieno = 20/80. Anidrido maleico Produtos Químicos Elekeiroz S.A. e peróxido de dicumila (DCP) Aldrich Chemical Company Inc.. Os produtos são de grau analítico e foram utilizados como recebidos.

Funcionalização

A reação de funcionalização do SBS com AM ocorreu em uma câmara de mistura (Rheomix 600 Haake) com rotação fixa em 40 rpm, durante 10 min. A concentração de iniciador variou de 0,05 g% a 0,1 g% e a concentração de AM variou de 2 g% a 6 g%. Os produtos foram secos e submetidos a extração em Soxhlet por 48 h.

Caracterização

A quantidade de AM incorporada ao polímero foi medida por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) em um equipamento BOMEM MB-102 com cristal de seleneto de zinco e ângulo de incidência de 45°. As análises foram feitas em filmes que foram obtidos em uma prensa hidráulica (Monarch Series modelo 3710 ASTM) com pressão de 5 kN durante 2 min a 120°C. A determinação da funcionalidade também foi feita por hidrólise seguida por titulometria de neutralização.

Resultados e Discussão

Foi construída uma curva de calibração usando a funcionalidade relativa obtida por infravermelho e a funcionalidade absoluta obtida por titulação. Foram utilizadas como padrão interno as áreas dos picos em

1780 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} , características da carbonila do grupo anidrido e do grupo ácido carboxílico, formada por hidrólise do anidrido. Estas áreas foram somadas e definidas como A1. A área do pico em 840 cm^{-1} , devida a ligação C-H do anel aromático foi calculada e definida como A2. A curva de calibração foi construída plotando a razão A1/A2 versus a funcionalidade absoluta. A curva de calibração obtida segue a equação $F (\text{g}\%) = 0,04259 (A1/A2) + 0,0453$, onde F é a funcionalidade.

As reações de funcionalização foram realizadas de acordo com um planejamento experimental do tipo fatorial 2^k e as variáveis analisadas foram concentração de AM e de DCP, formando um fatorial 2^2 com 4 experimentos. As respostas analisadas foram torque, funcionalidade e conversão (razão entre a funcionalidade e a concentração inicial de AM).

O primeiro set de reações foi realizado a 160°C e os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Funcionalização de SBS com AM a 160°C.

AM (g%)	DCP (g%)	Torque (Nm)	F (g%)	Conversão (%)
<i>Fatorial A</i>				
0	0	8	0	0
2	0,05	8	0,05	2,5
3	0,05	10	0,08	2,7
2	0,10	10	0	0
3	0,10	9	0,06	2,0
<i>Fatorial B</i>				
4	0,05	10	0,06	1,5
5	0,05	9	0,07	1,4
4	0,10	10	0,05	1,3
5	0,10	9	0,08	1,6

40 rpm, 10 min, conversão = $(F \text{ g}\% / \text{AM g}\%) * 100$

Os efeitos das variáveis são mostrados na Figura 1. No fatorial A, a concentração de AM apresentou efeito positivo na funcionalidade, na conversão e no torque final. O efeito positivo no torque não indica ocorrência de reticulação por os produtos foram solúveis após 48 h de extração em Soxhlet. O aumento na concentração de DCP aumentou a funcionalidade e a conversão, mas a interação entre AM e DCP teve efeito positivo em ambos.

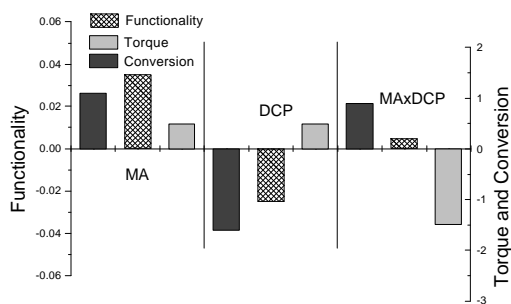


Figura 1 – Estimativa dos efeitos no torque final, na funcionalidade e na conversão - Fatorial A

De acordo com o efeito positivo da concentração de AM, foi elaborado um novo fatorial (fatorial B), onde a concentração do monômero foi aumentada e as outras variáveis foram mantidas. Os resultados do fatorial B são mostrados na Figura 2. Neste novo fatorial a concentração de AM apresentou efeito positivo na funcionalidade e conversão, mas não levou a um aumento da funcionalidade em relação ao fatorial A Na temperatura utilizada, a concentração de radicais, formados pela decomposição do iniciador, não é suficiente para promover uma incorporação satisfatória de AM no polímero, devido à alta meia vida do DCP.

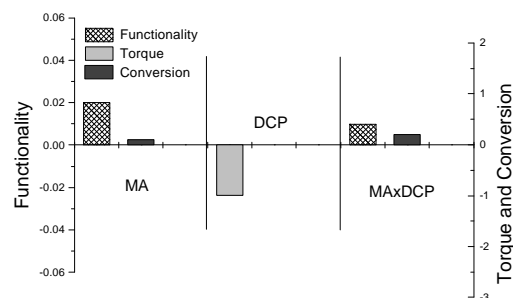


Figura 2 – Estimativa dos efeitos no torque final, na funcionalidade e na conversão - Fatorial B

Dois novos fatoriais (fatorial C e D) foram desenvolvidos com as concentrações de AM e DCP mantidas como nos anteriores e temperatura de reação de 170°C. Os resultados dos fatoriais C e D estão na Tabela 2. Os efeitos dos fatores também foram calculados e são mostrados na Figura 3 (fatorial C) e Figura 4 (fatorial D).

Tabela 2 – Funcionalização de SBS com AM a 170°C

AM (g%)	DCP (g%)	Torque (Nm)	F (g%)	Conversão (%)
<i>Fatorial C</i>				
0	0	8	0	0
2	0,05	10	0,011	5,5
3	0,05	11	0,011	3,3
2	0,10	12	0,011	5,0
3	0,10	11	0,08	2,7
<i>Fatorial D</i>				
4	0,05	12	0,22	5,5
5	0,05	14	0,11	2,2
4	0,10	12	0,117	2,5
5	0,10	14	0,13	2,6

40 rpm, 10 min, conversão = $(F \text{ g}\% / \text{AM g}\%) * 100$

Quando as reações foram realizadas a 170°C, a funcionalidade aumentou comparado com os fatoriais A e B. Nesta temperatura a meia vida do peróxido é menor, favorecendo a formação de radicais. Entretanto as concentrações de AM e DCP apresentaram efeito negativo na conversão e um pequeno aumento na funcionalidade (Figura 3). Estas reações também apresentaram pequeno aumento no torque em relação

ao fatorial A e b, entretanto os produtos foram solúveis.

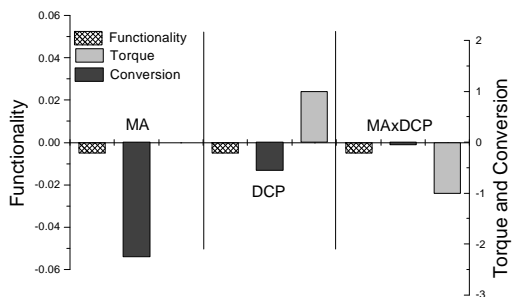


Figura 3 – Estimativa dos efeitos no torque final, na funcionalidade e na conversão - Fatorial C

Como a concentração de AM não apresentou efeito no torque (Figura 3) e seu efeito na funcionalidade foi pequeno, foram realizadas outras reações (fatorial D), onde a concentração de AM foi aumentada. A Figura 4 mostra que a concentração de AM apresentou efeito positivo no torque, mas a concentração de DCP apresentou efeito negativo. As concentrações de AM e DCP apresentaram efeito negativo na funcionalidade e conversão. Entretanto a interação entre AM e DCP apresentou efeito positivo.

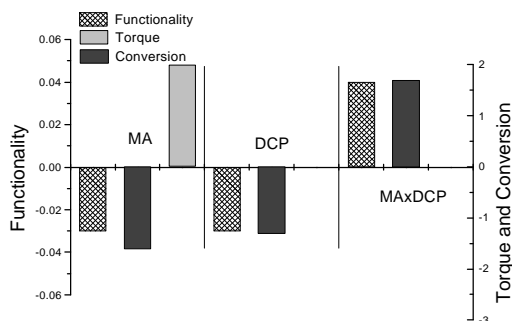


Figura 4 – Estimativa dos efeitos no torque final, na funcionalidade e na conversão - Fatorial D

De acordo com os resultados obtidos foram realizadas reações complementares para atingir as melhores condições de reação. Nestas reações foi utilizada uma concentração intermediária de DCP e os resultados são mostrados na Tabela 3. Quando a reação ocorreu sem DCP na presença de 3 g% de AM, foi possível incorporar 0,11 g% de AM com um valor de torque baixo. Esta incorporação foi devido à formação de radicais durante o processo de cisalhamento. A presença de DCP sozinho não foi suficiente para provocar aumento do torque

Tabela 3 – Funcionalização de SBS com AM a 170°C - Reações complementares

AM (g%)	DCP (g%)	Torque (Nm)	F (g%)	Conversão (%)
0	0,1	10	0	0
3	0	9	0,07	2,3
4	0,075	15	0,04	0,9
5	0,075	14	0,11	2,2
6	0,050	12	0,06	1,0
6	0,075	13	0,20	2,8

40 rpm, 10 min, conversão = (F g% / AM g%)*100

Todos os resultados dos fatoriais a 170°C e das reações complementares foram plotados como superfície de resposta para melhor visualizar a tendência destes resultados. A Figura 5 sugere uma razão ideal entre as concentrações de AM e DCP para atingir altos níveis de funcionalidade. A funcionalidade aumenta com o aumento simultâneo das concentrações de AM e DCP. O gráfico de superfície (Figura 5b) mostra a mudança na conversão com as concentrações de AM e DCP e uma alta conversão é atingida a baixos níveis de AM e baixo a intermediário nível de DCP. A Figura 5c mostra os resultados de torque, que atinge uma região de máximo a 4 g% de AM e 0,08 g% de DCP.

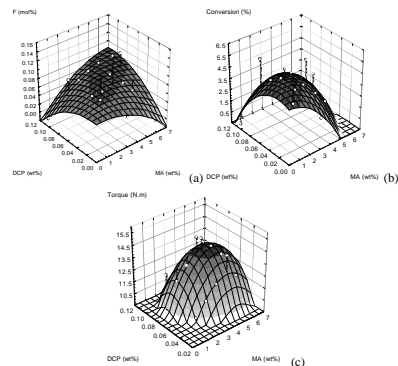


Figura 5 – Efeito das concentrações de Am e DCP na (a) funcionalidade (b) conversão (c) torque

Conclusões

Os resultados da reação de funcionalização mostraram que houve uma boa relação entre a funcionalidade obtida por titulação e a análise de infravermelho, tornando possível a construção de uma curva de calibração.

A reação de funcionalização de SBS com AM pode ser realizada sem reação de reticulação. Os maiores valores de funcionalidade foram obtidos a 170°C devido à maior velocidade de decomposição do DCP nesta temperatura. O aumento do torque está relacionado com a extensão de cadeia que é favorecida pela presença de macrorradicais que não reagem com o AM. Nestas condições o torque apresenta um valor máximo quando as concentrações de AM e DCP tendem a níveis intermediários a altos. A funcionalidade aumentou com o aumento da razão entre as concentrações de DCP e AM.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, PADCT-CEMAT, CAPES e Petroflex pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. N.R. Demarquette, P.H.P. Macaúbas Polymer 2001, 42, 2543.
 2. R.L. Markam Adv. Pol. Tech. 1990, 10,231.
 3. C.C Chen, J.L. White Pol. Eng Sci 1991, 33, 923.
 4. A. Rudin J. Macromol. Sci. - Rev.: Macromol. Chem. 1980, 19, 267.
 5. C.H. Wu, A.C Su Polymer 1992, 33, 1987.
 6. M. Saroop, G.N. Mathur J. Appl. Pol. Sci. 1999, 71, 151.
 7. Y. Seo, S.S. Hwang, K.U.Kim Polymer 1993, 34, 1667.
 8. L.H. Chu, W.Y. Chiu, C.H. Chen, H.C. Tseng J. Appl. Pol. Sci. 1999, 71, 39
 9. L.M.G. Motta, D. Braz, R.T. Lopes Appl. Radiaton Isotopes 2000, 53, 725.
-