

## OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE POLIPROPILENO ENXERTADO COM ÁCIDO ITACÔNICO (PP-g-Alt)

Marco Antônio da Silva<sup>1,2\*</sup>, Griselda B. Galland<sup>1</sup>, Mariele K. Stocker<sup>2</sup>, Márcio A. Vargas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química - UFRGS (marco.silva@braskem.com.br)

<sup>2</sup>Braskem S/A

**Resumo**– Diferentes tipos de polipropileno (homopolímero e copolímero) foram enxertados com ácido itacônico via extrusão reativa, usando peróxido 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butil-peróxido)hexano (Trigonox 101) como iniciador. Para avaliar a eficiência do enxerto os polímeros obtidos foram caracterizados por FTIR. Uma avaliação detalhada da microestrutura do material foi realizada usando técnicas de fracionamento, como CRYSTAF e P-TREF. A caracterização por FTIR mostrou que ocorre a incorporação do ácido no polímero pela presença da banda característica em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , também foi observado a presença de anidrido a  $1780\text{ cm}^{-1}$ , proveniente da degradação do ácido durante o processo. O CRYSTAF indicou um estreitamento do perfil de cristalização e a redução do percentual de solúveis com a adição do ácido. O fracionamento preparativo e posterior caracterização das frações mostraram que a incorporação ocorre de forma homogênea ao longo de todas as frações.

**Palavras-chave:** *graftização, fracionamento, polipropileno, monômero polar.*

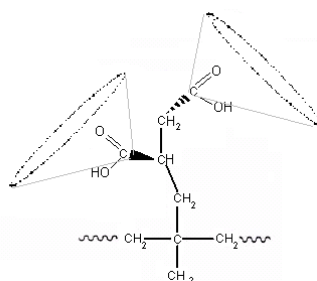
### Introdução

O principal objetivo do processo de graftização é de aprimorar as propriedades dos polímeros, para isso é comum misturar diferentes compostos em busca de melhorias em algumas propriedades como resistência mecânica, propriedades de barreira, adesão, etc.. Estas blendas tem despertado grande interesse comercial onde têm sido realizados diversos estudos na busca de método de misturas e tipos de compatibilizantes[1,2,3].

A incompatibilidade entre os materiais pode ocasionar uma alteração na morfologia e em suas propriedades. Uma forma de superar estes inconvenientes é a adição de pequenos grupamentos polares ao polímero por meio de reações de graftização. Estas modificações não afetam significativamente as propriedades do polímero e tem-se assim um ganho em suas aplicações industriais, principalmente como compatibilizantes e na propriedade de adesão que estes novos materiais adquirem.

Entre os agentes de funcionalização o mais utilizado é o anidrido maléico.[4] Ele se destaca pelo fato de ser uma molécula que apresenta boa reatividade e gera produtos termicamente estáveis.

Outro agente de funcionalização que tem despertado grande interesse comercial é o ácido itacônico, ou ácido metileno succínico, sendo este um composto químico que pode ser obtido por via fermentativa a partir da cana de açúcar (*aspergillusitaconicus*) ou por destilação do ácido cítrico. Este se caracteriza por apresentar polaridade superior aos outros, pois apresenta dois grupos espacialmente distribuídos e uma maior área molecular, indicando melhor desempenho, conforme se pode ver nas **Fig. 1**.



**Figura 1:** Estrutura química de PP graftizado com ácido itacônico

O ácido itacônico, quando enxertado no PE ou PP, oferta grupos polares a uma matriz apolar, favorecendo a interação de fases com diferentes polaridades, que são incompatíveis. Este ácido é enxertado como monômero polar no polímero, em estado fundido, usando peróxido orgânico como iniciador radicalar. Embora uma grande quantidade de trabalho tenha sido publicada nas últimas duas décadas sobre a produção, caracterização e aplicação destes materiais, uma visão detalhada do processo de graftização e das propriedades estruturais do produto final, ainda são inexistentes.

## Parte Experimental

### *Obtenção das amostras.*

Grades comerciais de polipropileno da Braskem (PP<sub>homo</sub>:MFI=1,6g/10min; densidade=0,905g/cm<sup>3</sup> e PP<sub>random</sub>: MFI=1,8g/10min; densidade=0,902g/cm<sup>3</sup>; teor de eteno 3,3%, foram extrudados em extrusora dupla rosca usando 3% peróxido 2,5-dimetil-2,5-di(tert-butil-peróxido)hexano (trigonox 101) como iniciador.

### *Fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF)*

O CRYSTAF, é uma técnica para a análise da distribuição do comonômero em polímeros semicristalinos.[5,6] Foram fracionados 250 mg de amostra dissolvida em 30 ml de ortodichlorobenzeno (ODCB) a 160°C, depois da dissolução, baixa-se a temperatura a uma taxa de 0,2°C/min até 30°C. Em CRYSTAF a análise é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Uma alíquota da solução é filtrada e analisada por um detector de infra vermelho (IR). O detector mede no comprimento de onda das (ligações C-H) na solução. Quanto menor a temperatura maior o precipitado e maior o número de CH em solução porque o precipitado fica no fundo do reator, permanecendo em solução somente as frações mais modificadas, ou seja, com maior número de ramificações.

### *Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF)*

Este fracionamento foi realizado com as duas amostras para determinar a distribuição de composição química (comonômero). Foi utilizado um TREF preparativo automático da Polymer Char PREP mc2. As amostras são colocadas em um vaso de cristalização e dissolvidas em xileno a 130°C (numa concentração de 20mg/mL). Após 60 minutos de estabilização, a temperatura do sistema é reduzida de 130°C para 30°C a uma taxa de 0,1°C/min, fazendo com que as cadeias de polímeros se organizem da maior para a menor cristalinidade. Após estabilização a 30 °C inicia-se a etapa da eluição, onde toda a solução é transferida para o frasco de coleta. Adiciona-se mais solvente e aquece o sistema para a próxima temperatura programada, e assim sucessivamente. Estas amostras foram precipitadas em metanol, lavadas com acetona e secas até peso constante. As frações foram caracterizadas por FTIR.

### *Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier(FTIR)*

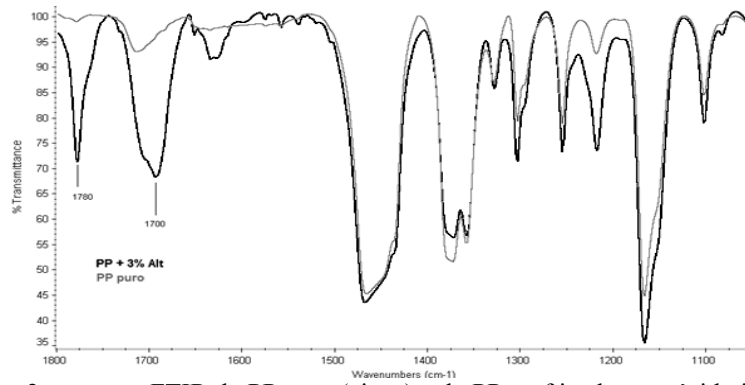
Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de infravermelho Nicolet modelo 470 com resolução nominal de 4 cm<sup>-1</sup>. Os espectros obtidos são uma média de 32 varreduras na faixa de número de onda compreendida entre 4800 e 400 cm<sup>-1</sup> sob fluxo constante de nitrogênio. As amostras foram prensadas entre folhas de filme poliéster em uma prensa a uma temperatura de 170°C sob pressão de 5 a 7 toneladas durante 30 segundos. A espessura média do filme obtido variou entre 50 e 300 µm.

A presença de ácido na amostra é caracterizada principalmente pelas bandas referentes às carbonilas de ácido e de anidrido (gerado pela desidratação do ácido) localizadas a aproximadamente 1715 cm<sup>-1</sup> e 1780 cm<sup>-1</sup>.

## Resultados e Discussão

### *Eficiência da reação de funcionalização*

As propriedades químicas e físicas de sistemas poliméricos dependem, em primeiro lugar, dos constituintes químicos, da configuração das macromoléculas e da molécula enxertada. O que torna evidente a importância da identificação e quantificação das bandas originadas a partir do grafting. Um espectro de FTIR comparativo entre o PP puro e o polímero funcionalizado com AIt pode ser visto na Fig. 2. A presença das bandas de carbonilas em aproximadamente 1700 e 1780 cm<sup>-1</sup> no polímero, após o processo de purificação, comprovam a eficiência do grafting. O teor total de incorporação foi calculado pelo somatório das contribuições individuais das bandas de absorção das carbonilas presentes no sistema nas regiões típicas de ácidos (~1700 cm<sup>-1</sup>) e anidrido (~1780 cm<sup>-1</sup>), conforme espectro de FTIR (PP puro: PP não modificado; PP 3% AIt: PP modificado).



**Figura 2:** espectro FTIR do PP puro (cinza) e do PP grafitado com ácido itacônico (preto)

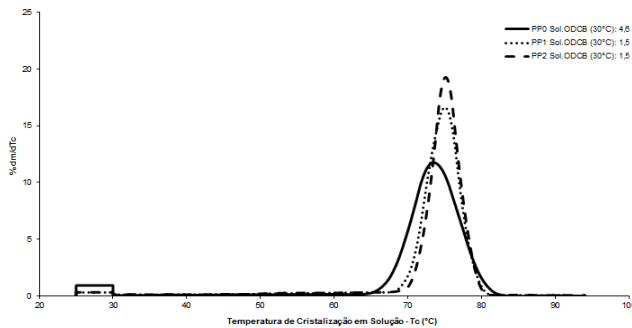
A quantificação do percentual de ácido incorporado foi realizada utilizando uma série de padrões com concentrações conhecidas de ácido itacônico sintetizados em solução, usando como matriz o polipropileno que sofreria o processo de grafting, isto é, homopolímero e copolímero random de propeno mais 3 % de etileno.

**Tabela 1:** Amostras de polipropileno grafitadas

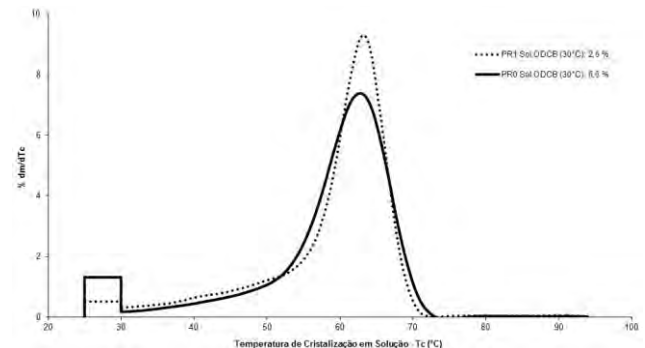
Amostra	% AIt dosado	Composição	% AIt incor.
PP 0	0	Homopolímero	0
PP 1	2	Homopolímero	0,3
PP 2	3	Homopolímero	0,4
PR 0	0	Copolímero random PP + 3% eteno	0
PR 1	3	Copolímero random PP + 3% eteno	0,4

*Caracterização estrutural*

Cada uma das resinas de polipropileno homopolímero, foi submetida ao fracionamento por cristalização no CRYSTAF. A área entre 25 e 30°C corresponde ao teor de material solúvel nesta faixa de temperatura. As curvas de distribuição de composição química DCQ obtidas por CRYSTAF indicam que, mesmo em baixas concentrações, o ácido itacônico provoca alterações no perfil de cristalização do polipropileno tanto homopolímero (**Fig.3**) como copolímero random (**Fig.4**), provocando um estreitamento do perfil de cristalização, muito provavelmente pela presença de interações por ligações de hidrogênio entre as diferentes fases, fazendo com que as cadeias cristalizem em uma mesma faixa de temperatura. Outro ponto a destacar é a redução do teor de material solúvel, que para a matriz de PP homopolímero decai de 4,6 % para 1,5 % e no copolímero random de 6,6% para 2,6%. Este efeito da interação entre a fração amorfa com a fase cristalina, também já foi presenciado por Lopez[7] em estudos de EPR com PEAD, onde foi visto que a incorporação do ácido atua como um compatibilizante aumentando a interação entre o PEAD e EPR.



**Figura 3:** DCQ para PP 0, PP 1 e PP 2



**Figura 4:** DCQ para PR 0, PR 1

Para avaliar a incorporação de acordo com a cristalinidade das amostras de PP foi realizado o fracionamento preparativo das amostras selecionadas. Os resultados indicam (Tabela 2 e Tabela 3) que a incorporação de ácido ocorre de forma homogênea ao longo das frações coletadas em diferentes temperaturas.

**Tabela 2:** Percentual de ácido determinado nas frações de PP homopolímero obtidas por p-TREF

Fração	PP 1	PP 2
Amostra pura	0,3	0,4
30 °C	Na	na
60 °C	na	na
75 °C	0,3	0,4
90 °C	0,4	0,4
100 °C	0,3	0,4
110 °C	0,3	0,4
130 °C	na	na

na: não se obteve massa suficiente para análise

**Tabela 3:** Percentual de ácido determinado nas frações de PP random obtidas por p-TREF

Fração	% AIt incorporado
30°C	na
60°C	na
75°C	0,5
90°C	0,4
100°C	0,4
110°C	na
130°C	na

na: não se obteve massa suficiente para análise

Este efeito de incorporação homogênea ao longo das cadeias, é diferente do que era esperado, imaginava-se uma redução do teor de ácido incorporado, a medida que aumentasse a temperatura de eluição. Este efeito pode estar associado ao efeito compatibilizante que o ácido atribui ao polipropileno, fazendo com que ocorra uma maior interação entre as fases de diferentes isotaticidades, dificultando o fracionamento.

## Conclusão

A análise estrutural realizada por CRYSTAF mostra um estreitamento do pico com a inserção do ácido, sendo possivelmente, devido à interação por ligações de hidrogênio entre os segmentos do polímero. Esta interação faz com que parte da fração amorfa seja atraída pela fase cristalina, cristalizando na mesma faixa de temperatura.

Foi possível realizar o fracionamento por composição química nas amostras de polipropileno onde se constatou que a incorporação de ácido ocorre de forma homogênea, ao longo de todas as cadeias poliméricas.

## Agradecimentos

Braskem S/A

## Referências

- 1 Aglietto, M.; Bertani, R.; Ruggeri, G.. *Macromolecules*, 1990, v.23, p.1928-1933.
- 2 Malaika, S. A. L. *Reactive Modifiers for Polymers, Blackie Academic & Professional*, cap. 1, p. 1-83:
- 3 Lanchtermacher, M. G.; Rudin, A.. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, v 58, p2077-2093,
- 4 Nachtingall, S.M.B.; Baumhard Neto, R., Mauler, R.S., *Polymer – Engineering & Science*, 1999, 39 (4), 630.
- 5 Soares, J. B. P., Anantawaraskul, S.; *J polym. Sci., part B: polym physic*, 2005, Pages 1557 – 1570
- 6 Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E.; *Polymer*, 1995, 36, 1639.
- 7 Lopez, M.A., Retuert, J., Yazdani, P. M., Quijada, R., *J. of App.Pol.ymer Sci.* 2003, Vol. 89, Issue 8, pages 2239–2248,