

ESTUDO COMPARATIVO DE DOIS PROCESSOS DE GRAFTIZAÇÃO DE POLIPROPILENO COM ANIDRIDO MALEICO UTILIZANDO PERÓXIDOS

R. M. Sakahara; S.H. Wang

Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - 05508-030 – S.Paulo – SP

sakahara@usp.br / wangshui@usp.br

Escola Politécnica - Universidade de São Paulo - Dep. Eng. Metal. e de Materiais

RESUMO

A graftização do polipropileno com anidrido maleico é uma técnica conhecida e bastante estudada na academia e na indústria. A sua extensa aplicação deve-se, principalmente, à possibilidade de alteração controlada na polaridade deste polímero, o que, conseqüentemente, melhora a adesão interfacial de suas blendas, bem como, da matriz polimérica com as cargas minerais incorporadas na fabricação dos respectivos compósitos. Neste estudo, foram comparadas duas técnicas desta graftização. Numa delas, o enxerto foi realizado em balão de reação aquecido por banho de óleo de silicone em ambiente seco e inerte e na outra, utilizando-se de extrusão reativa. As amostras foram analisadas por DSC, TGA, FTIR, WAXS, EDS e SEM. A partir dos resultados destas análises, foi possível verificar que o método reacional em solução foi mais eficaz na graftização, porém, devido às características reológicas do PP, a extrusão reativa mostrou-se mais produtivo e prático, o que justifica a sua grande utilização em escala industrial.

Palavras-chave: polímeros, graftização, polipropileno, anidrido maleico, PP-g-MA.

INTRODUÇÃO

A graftização de polímeros é uma técnica interessante para a ciência e tecnologia de polímeros, visto que alterações substanciais do polímero inicial podem ser efetivadas, modificando-se as suas características físico-químicas e a sua miscibilidade em blendas com outros polímeros, originalmente com baixa compatibilidade. Neste estudo foi utilizado o polipropileno, que é um termoplástico semicristalino que tem se destacado em muitos segmentos de aplicação, devido a sua versatilidade de processamento e performance equilibrada de propriedades mecânicas aliado ao baixo custo comparado com outros polímeros de aplicação tecnológica. Vários estudos e técnicas de graftização deste polímero já foram feitos e também analisados em combinação com diversos polímeros incompatíveis^(2,5). Neste estudo, a graftização do polipropileno com anidrido maleico foi efetuada com o auxílio do peróxido de benzoíla, como iniciador da reação. O trabalho se torna importante e relevante, pois, atualmente, há uma demanda cada vez maior por produtos a base de polipropileno, entretanto, com vários outros polímeros com o intuito de atingir nichos com propriedades diferenciadas e assim aumentar o seu consumo, utilizando-o em blendas poliméricas. Adicionalmente, uma maior compatibilidade do polipropileno com outros polímeros destaca-se pelo fato de facilitar a sua reciclagem após o uso.

MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias primas utilizadas para o estudo foram: polipropileno homopolímero (PP), HP 500N da Braskem (MFI 230°C/2,16kg = 11 g/10min); peróxido de benzoíla da Quimibrás (C₆H₅.CO₂)O₂; anidrido maleico 99,5% da Elekeiróz, C₄H₂O₃; o-xileno da Labsynth, grau A.C.S. A quantidade percentual utilizada para os dois métodos de graftização foram: 91,2 % de PP, 7,4 % de anidrido maleico e 1,4% de peróxido de benzoíla.

Procedimento para graftização em balão de reação

Montou-se o balão de reação sob um sistema coligado de fluxo contínuo de gás nitrogênio. Este sistema foi montado em ambiente seco e inerte em capela de exaustão. Esta adaptação foi feita com o intuito de minimizar possíveis reações indesejadas com outros gases. Desta forma, foi inserido primordialmente 91.2g de

PP no balão de reação. 5 ml de xileno foram inseridos em intervalos de 10 em 10 minutos, para facilitar a homogeneização. Após aproximadamente 2 horas e 40 minutos foi obtida uma mistura viscosa e homogênea. Neste momento, 7.4g de anidrido maleico foi adicionado à mistura no balão e homogeneizado por mais 25 minutos. Em seguida, inseriu-se mais 3 ml de Xileno. Após 5 minutos foi adicionado 1.4g de peróxido de benzoíla. O aquecimento foi desligado após 15 minutos de reação. O produto obtido foi purificado por extração por 8 horas, utilizando-se um sistema de extração Soxhlet. Para esta última etapa, utilizou-se o e etanol como solvente.

Procedimento para graftização pelo método da extrusão.

Foi utilizada uma extrusora de rosca simples (L/D = 20 e D = 25 mm) com ajuste de temperatura em 3 zonas de aquecimento em Z 1 = 130 °C, Z 2 = 150 °C e Z 3 = 180 °C. A mistura de 912g de PP, 74g de anidrido maleico e 14g de peróxido de benzoíla foi devidamente misturada fisicamente antes de ser inserida no funil de alimentação. O tempo de residência (do funil de alimentação até a saída) da mistura na extrusora foi de aproximadamente três minutos. O produto extrusado foi resfriado em água e após secagem foi utilizado um moinho para obtenção das amostras em pellets.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise por difração de Raios-x

Este ensaio permitiu a observação de espectros de difração característicos decorrentes dos parâmetros de rede cristalina. Foram comparadas as curvas de difração obtidas do PP não graftizado e das duas amostras graftizadas. Os picos característicos mais evidentes encontrados são mostrados na figura 1A.

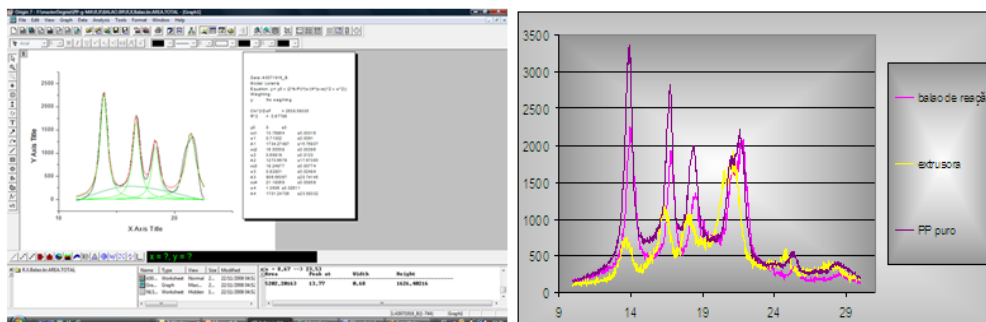


figura 1A: picos característicos mais evidentes encontrados em 2θ a 13,8°, 16,7°, 18,4° e 21,6°.

Estes picos são gerados pela difração de planos mais definidos de fases cristalinas distintas, conforme sugerido por Natta⁽³⁾ e também pela soma-se da curva contínua de espalhamento (halo amorfo) que são provenientes das estruturas desordenadas advindos de movimentos térmicos e imperfeições cristalinas⁽⁵⁾. A porção da curva correspondente ao halo amorfo foi separada, utilizando-se o método de delineamento de área amorfa sob picos cristalinos proposto por Hermans e Weidinger^(4,5), o qual correlaciona linearmente as áreas amorfa e cristalina, conforme a Eq. (“1”). Sendo, X_c , a porcentagem de cristalinidade, O_{am} e O_c , as áreas de difração normalizada do halo amorfo e dos picos cristalinos, respectivamente, e k , o coeficiente de difração correspondente à razão entre as áreas para amostras 100 % cristalina e 100 % amorfa.

$$X_c = \frac{1}{1 + k \frac{O_{am}}{O_c}} \quad (“1”)$$



Figura 1B: resultados de percentual cristalino das amostras geradas a partir de difração de raios-x

Observa-se que a graftização feita pelo processo de extrusão foi a que mais surtiu efeito na diminuição das fases cristalinas, mostrando a maior eficácia da graftização feita por este método em comparação com a amostra produzida pelo balão de reação.

Análise de dados de Infravermelho

Os resultados obtidos por espectroscopia no infravermelho (FTIR) iS10 / Thermo Corporation (Nicolet) / Charis Technologies, foram analisados a partir de uma curva de calibração na faixa de concentração das amostras obtidas. Para esta análise foi utilizada a faixa entre 2500 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} . Observou-se que a amostra de PP graftizado pelo método da extrusão reativa apresentou menor incorporação de anidrido maleico, tomando-se como referência as bandas de absorção a 1710 e 1784 cm^{-1} . Estas bandas foram utilizadas para o cálculo do percentual de graftização, obtido pelo valor de “Índice de carbonila = CI”, conforme vemos na

equação (“2”), correspondente à razão entre as absorções destes dois picos em relação à absorção a 1460 cm⁻¹ (7). Os valores de percentual de graftização e índice de carbonila são diretamente proporcionais, sendo o coeficiente de proporcionalidade 0,4605 deduzido a partir de cálculos de absorção molar.

$$CI = \frac{h_{1784} + h_{1710}}{h_{1460}} \quad (2)$$

	Índice de Carbonila (CI)	Grau de graftização (%)
Extrusora	0.24	0.51
Balão de reação	0.51	1.11



Figura 2: resultados de índ. de carbonila (CI) e grau de graftização obtidos por análise de infravermelho

Observa-se que o grau de graftização é maior no processo em solução em balão de reação. A partir deste resultado, especula-se a possibilidade da amostra produzida por extrusão ter sofrido reações secundárias, visto que obteve-se um polímero com menor grau de cristalinidade de acordo com os resultados de raio-x.

Análise de dados de DSC

A partir da análise por DSC foi possível obter o valor entálpico de fusão (ΔHf) das amostras e desta forma, utilizando-se a equação (“3”) obteve-se o percentual de cristalinidade de cada amostra. O valor teórico da entalpia de fusão (ΔHf) para o PP 100% cristalino utilizado foi de 209 J g⁻¹.

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{\Delta H_f \text{ amostra}}{\Delta H_f \text{ PP 100\% cristalino}} \quad (3)$$

	PP puro	extrusora	balão de reação
ΔHf amostra	73	59.49	62.31
total de % cristalina	34.9	28.5	29.8

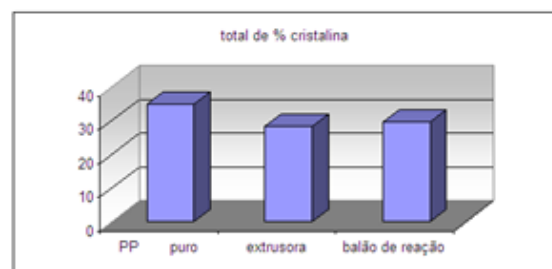


Figura 3: resultados de valor entálpico de fusão (ΔHf) e cristalinidade obtidos pelo DSC

A amostra obtida por extrusão reativa apresentou uma queda acentuada em sua cristalinidade, o que confirma a ocorrência de maior taxa de reação deste método de graftização. Dados já direcionados anteriormente pela análise de curvas de difração de raio-x. Observa-se que os valores obtidos pelas duas técnicas são distintos, fato atribuído a história térmica de preparação dos corpos de prova das amostras submetidas às análises.

Resultados da análise termogravimétrica (TGA)

A análise das curvas TGA dos materiais obtidos (Fig. 4) mostra que há uma única etapa de degradação. Além disso, a diferença de temperatura entre o início e o final (intervalo de reação) das amostras apresentaram valores próximos ao do PP puro não graftizado, indicando, portanto, que os três polímeros apresentam grande similaridade estrutural. Resultado estes que não foram eficazes para alguma conclusão específica para o estudo em questão.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram feitas análises das superfícies de fratura criogênica das amostras. As superfícies apresentaram aspecto de fratura frágil (Fig. 4) e foram feitas seleções de secções para a microanálise por EDS.

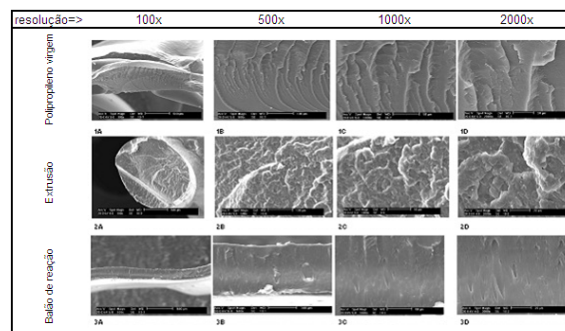


Figura 4: Microscopias das amostras

Espectroscopia de energia dispersiva (EDS - Energy Dispersive Spectroscopy)

Esta análise foi conclusiva para a comprovação elevada presença de oxigênio na amostra extrusada (Figura 5) em comparação com as outras amostras, polipropileno original e após graftização em solução. O resultado condiz com os resultados anteriores (IR, Raio-x e DSC); confirmando, desta forma, a hipótese de que houve reações laterais para a amostra obtida por extrusão reativa.

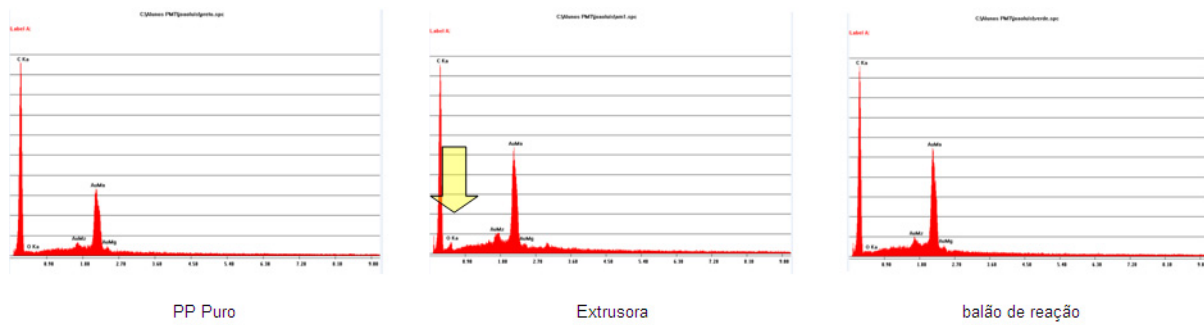


Figura 5: resultados de EDS

CONCLUSÃO

O polipropileno é um polímero que pode ser modificado substancialmente com o método da graftização, melhorando a sua compatibilização com outros polímeros e cargas mais polares. Neste trabalho, foi possível verificar que a graftização feita em solução em balão de reação foi mais eficaz, comprovado, principalmente, pelo índice de carbonila (CI) determinado por espectroscopia no infravermelho. Acredita-se que este resultado é devido à atmosfera sem oxigênio, fornecido pelo uso de fluxo contínuo de nitrogênio durante toda a reação. Desta forma, o processo tornou-se mais direcionado e efetivo para a graftização, confirmado também pelos resultados de EDS. A grande desvantagem deste método é a dificuldade de purificação, incluindo longos tempos de extração, adicionalmente, a viscosidade e baixa solubilidade do polipropileno dificultaram a formação de solução homogênea do fundido. A grande vantagem da extrusão reativa é a sua facilidade de execução, incluindo rapidez e pouca preparação prévia. Porém, o método é extremamente sensível ao controle da alimentação de matéria prima no funil de alimentação e, além disso, há uma maior probabilidade de ocorrência de reações indesejadas, visto que foi observada uma queda acentuada da cristalinidade pelas análises de raio-x e DSC.

REFERÊNCIAS

1. Cowie J.M.G. - **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, 2ª Ed, 1993.;
2. Gartner, C.; Suárez, M.; López, B. L., Grupo Ciência de los Materiales, Universidad de Antioquia, Sede de Investigaciones Universitarias(SIU), Calle 62 # 52-59 Torre 1 Lab. 310, Medellín, Colômbia.
3. NATTA, G. Une Nouvelle classe de polymeres d'a-olefines ayant une régularité de structure exceptionnelle. **Journal of Polymer Science** 1995, v.16, p. 143-154.

4. WEIDINGER, A.; HERMANS, P.H. On the determination of the crystalline fraction of isotactic polypropylene from X-ray diffraction. **Makromol.Chem** 1961, v.50, p.98-115.
5. HERMANS, P.H.; WEIDINGER, A. Estimation of crystallinity of some polymers from X-ray intensity measurements. **Journal of Polymer Science** 1949, v.4, p.709-723.
6. CAMPBELL, D.; .PATHRICK, R.A.; WHITE, J.R. **Polymer characterization – physical techniques**. 2ª Ed. Stainley thornes, 2000.
7. P.G.S. Campos, M.C.A. Fantini, and D.F.S.Petri, **J.Braz. Chem. Soc.**, 15, 523 (2004)

COMPARATIVE STUDY OF THE PREPARATION OF MALEIC ANHYDRIDE-g-POLYPROPYLENE BY TWO GRAFTING PROCESSES USING PEROXIDE

ABSTRACT

*The Polypropylene grafting with Maleic anhydride is a thoroughly known technique. Its wide application is due, mainly, to the controlled changing in the polarity of this polymer, which increases the interfacial adhesion in blends and compounds. In this study, two grafting processes were compared. In the first, the maleic anhydride was grafted on polypropylene in a solution batch process, carried out in a round-bottom vessel. The second approach was carried out by reactive extrusion of polypropylene in the presence of peroxide and maleic anhydride. The samples thus prepared were characterized by DSC, TGA, FTIR, WAXS, EDS e SEM. It was possible to conclude that the solution technique was more efficient than the reactive extrusion; however the later was easier to accomplish due to the high viscosity of PP. **Key-words:** Graftization, Polypropylene, PP-g-MA.*