

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE PEBAX COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE À BLENDAS IMISCÍVEL DE POLIPROPILENO/POLIAMIDA6

Jerusa Roeder*

Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Valdir Soldi

Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Departamento de Química – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas

* Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Centro Tecnológico

Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, SC, Brasil. E-mail: pires@qmc.ufsc.br

RESUMO

Neste trabalho foi estudado a influência da adição do copolímero PEBAX [poliamida6-co-poli(óxido de etileno)] à blendas binária imiscível de polipropileno/poliamida6, através de espectroscopia de infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, análise termomecânica e microscopia eletrônica de varredura. A energia de ativação do processo de decomposição foi determinado a partir dos dados de análise termogravimétrica tratados pelo método de Freeman-Carroll. Os sistemas ternários continuam imiscíveis mas a adição de pequenas quantidades de PEBAX a blendas binárias, modificam o módulo de Young e a temperatura de degradação térmica.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, poliamida-6, polipropileno, agente compatibilizante

INTRODUÇÃO

Os polímeros tem conquistado a cada dia espaço de grande importância na sociedade atual devido as propriedades como leveza, razoável resistência mecânica e moldabilidade a baixas temperaturas, aliadas ao preço baixo. Nas últimas décadas, tem sido estudado mudanças das propriedades de materiais poliméricos existentes, através da obtenção de novos materiais a partir da mistura física de dois ou mais polímeros (blendas poliméricas), Paul *et al.*(1978). As blendas poliméricas de poliamida-6 com elastômeros e poliamida-6 com polipropileno tem sido estudadas, referenciadas em Ide *et al.* (1974), Paul *et al.*(1995), Yang *et all* (1995)e Roeder *et al.*(1998). Estas blendas formam um sistema heterogêneo com fases distintas, sendo que a separação de fases pode resultar numa blenda polimérica com propriedades mecânicas indesejáveis, devido a transferência de tensões que ocorre na interface. Fracas interações nessa região induzem uma concentração de tensões que levará o sistema a um processo de falha.

A concentração de tensões pode ser reduzida, diminuindo-se o tamanho das partículas de elastômero na matriz de poliamida-6 ou aumentando a adesão entre as fases presentes, principalmente na região entre as interfaces, com a adição de um agente compatibilizante (Paul et al., 1995 e Ide et al., 1995). Copolímeros tem sido estudados para serem utilizados como agente compatibilizante, localizando-os na interface dos domínios da blenda, reduzindo a energia interfacial e melhorando a dispersão e adesão das fases, conforme Barra et al (1997). Os polímeros utilizados neste trabalho foram o polipropileno e a poliamida-6 (conhecida comercialmente como náilon), que apresentam excelentes propriedades mecânicas, boa resistência à abrasão e boa resistência química. A poliamida-6 possui temperatura de transição vítrea (T_g) e um comportamento vítreo a temperatura ambiente, apresentando baixa capacidade de absorção de energia abaixo da T_g . A adição de frações de poliamida-6 a polímeros que apresentam baixa resistência ao impacto, como o poliestireno, diminuem sua suscetibilidade ao entalhe e conseqüentemente tem a sua resistência ao impacto consideravelmente aumentada.

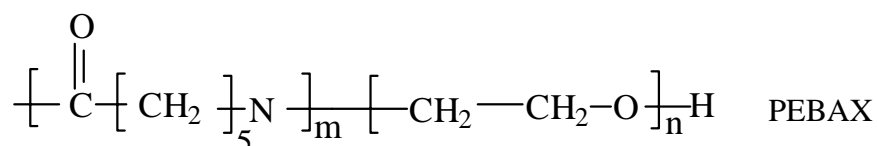
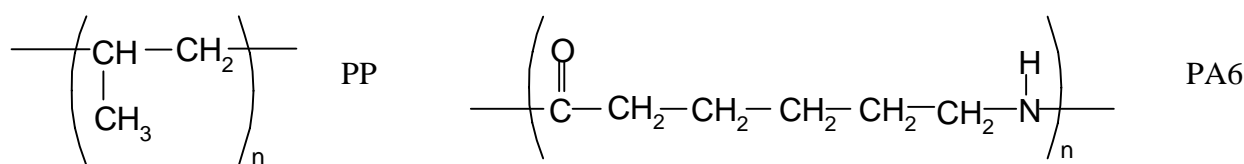
OBJETIVOS

Avaliar o efeito da adição do copolímero de poliamida-6-co-poli(óxido de etileno) [PEBAX] nas propriedades da blenda imiscível de polipropileno/poliamida-6, através de análises térmicas (calorimetria diferencial de varredura [DSC], análise termogravimétrica [TGA] e análise termomecânica [TMA]), espectroscopia de infravermelho [FTIR] e microscopia eletrônica de varredura [MEV].

EXPERIMENTAL

Materiais

O polipropileno (PLAPIQUI), poliamida-6 (PA6) (Petronil) e o copolímero PEBAX (Petronil) foram utilizados sem purificação prévia. As estruturas químicas das unidades monoméricas são mostradas a seguir:



Equipamentos e Métodos

Preparação das Blendas: Os polímeros PP, PA6 e o agente compatibilizante PEBAX foram misturados a diferentes composições (PP/PA6/PEBAX : 70/30/00; 65/30/05, 60/30/10 e 55/30/15) numa extrusora monorosca automática CSI Max Extruder modelo CS-194 A, com L/D = 5. As condições de extrusão foram 235 °C e 100 RPM.

Espectroscopia Infravermelho – (FTIR): As análises de infravermelho foram realizadas num (FTIR) - Perkin-Elmer 16 com Transformadas de Fourier. As amostras das blendas do sistema PA6/PP e PA6/PP/PEBAX e dos componentes puros, foram aquecidos a 230 °C e espalhados sobre uma placa de silício formando um filme.

Calorimetria Diferencial de Varredura – (DSC): As curvas de DSC para os polímeros puros e para cada composição das blendas de PA6/PP/PEBAX, foram obtidas num calorímetro (DSC) 50 SHIMADZU com taxa de aquecimento de 10°C/min, com varredura de –50 até 250 °C.

Análise Termogravimétrica – (TGA): As análises de TGA para os polímeros puros e blendas do sistema estudado foram realizadas num aparelho TGA-50 da SHIMADZU com uma velocidade de aquecimento de 10° C/min até 600°C, com gás de arraste de N₂.

Termomecânica – (TMA): Foram preparadas amostras com áreas seccionais entre 0,20 e 0,40 mm² e 10 mm de comprimento, submetidos a taxa de 1 g/min até um máximo de 500g de carga a 30°C num aparelho TMA-50 da SHIMADZU.

Microscopia Eletrônica de Varredura – (MEV): Foi utilizado um microscópio modelo PHILIPS XL 30 com detector de elétrons secundários. As amostras dos polímeros puros e das blendas, foram criogenicamente fraturadas em seguida recobertas com ouro, num metalizador modelo P-S2 DIODE SPUTTERING SYSTEM fabricado pela ISI (International Scientific Instruments).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises de espectroscopia de infravermelho mostraram que as bandas do estiramentos das ligações correspondentes a poliamida6 (N—H e C=O) e ao polipropileno (C—H sp² e sp³) nas blendas não sofreram deslocamentos em relação aos componentes puros, sugerindo que não ocorrem interações entre os grupos funcionais. Este fato indica a imiscibilidade da blenda binária (PP/PA6). A adição de PEBAX mostrou comportamento análogo ao sistema binário, não sendo observados deslocamentos na banda do estiramento C=O, correspondente a carbonila do grupo éster do PEBAX.

A partir das curvas de DSC foram calculadas as variações nas entalpias de fusão dos polímeros puros e das blendas. Relacionando o calor de fusão obtido com o calor teórico para o polímero 100% cristalino, obtêm-se o grau de cristalinidade relativo (%CR). A adição de PEBAX ao sistema não altera significativamente o valor do %CR do PP (43%), haja visto os valores obtidos de 45, 37 e 46 %CR quando da adição de 5, 10 e 15 % de PEBAX respectivamente, ao sistema. As temperaturas de fusão observadas para as blendas não sofreram variações em relação

aos componentes puros, indicando a imiscibilidade do sistema, em concordância com os resultados de espectroscopia de infravermelho.

As temperaturas de degradação e perda de massa dos polímeros puros e blendas do sistema (tabela-1) foram obtidas a partir das curvas de TGA e suas correspondentes derivadas (DrTGA). A energia de ativação do processo de decomposição foi determinado a partir dos dados de análise termogravimétrica tratados pelo método de Freeman-Carroll. Conforme pode-se observar na tabela-1 e no gráfico da figura-1a, o PP puro e a blenda binária PP/PA6 apresentaram dois mecanismos distintos, haja visto, a mudança na inclinação da curva atribuindo-se desta forma duas energias de ativação. A adição de PEBAX ao sistema binário PP/PA6 altera o mecanismo de decomposição, observando-se apenas uma única inclinação (figura-1b) e o valor da energia de ativação de decomposição diminui com o aumento da quantidade de PEBAX no sistema. Portanto a adição de PEBAX altera o mecanismo de decomposição térmica do sistema PP/PA6, bem como o excesso de PEBAX diminui a energia de ativação de decomposição térmica tornando a blenda menos estável termicamente.

TABELA 1: Temperaturas de degradação, percentual de perda de massa e energia de ativação obtidos através das curvas de TGA e DrTGA para os polímeros puros e blendas dos sistemas PP/PA6/PEBAX.

PP/PA6/PEBAX	Temperatura de Degradação (°C)	Perda de Massa (%)	Energia de Ativação kJ/mol
100/00/00	466	99	145 259
00/100/00	458	97	213
00/00/100	440	95	218
70/30/000	477	98	124 250
65/30/05	470	97	198
60/30/10	474	98	195
55/30/15	460	96	169

A figura-2 mostra a sobreposição das curvas de tensão – deformação, obtidas por TMA para os sistemas em estudo, devido as limitações do equipamento não foram obtidas as tensões de ruptura para todas as amostras. A mistura com 5 % de PEBAX [figura.2(b)] apresentou maior módulo de Young, bem como maior tensão de ruptura em relação a poliamida6 [figura.2(c)] e ao polipropileno [figura.2(d)], sugerindo que esta quantidade de copolímero viabiliza seu uso como agente compatibilizante do sistema. A tabela 2 mostra os valores médios assim como o desvio padrão.

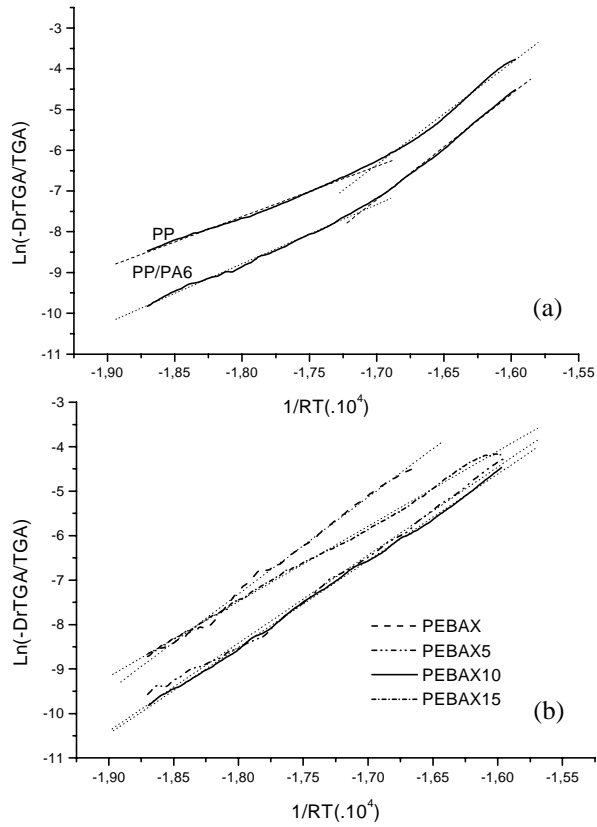


Figura 1 –Gráfico do logaritmo da razão dos dados da derivada da decomposição em função da temperatura (Método Freeman-Carroll) para a) Polipropileno puro e PP/PA 6 (70/30) b) PP/PA6/PEBAX (00/00/100; 65/30/05; 60/30/10; 55/30/15).

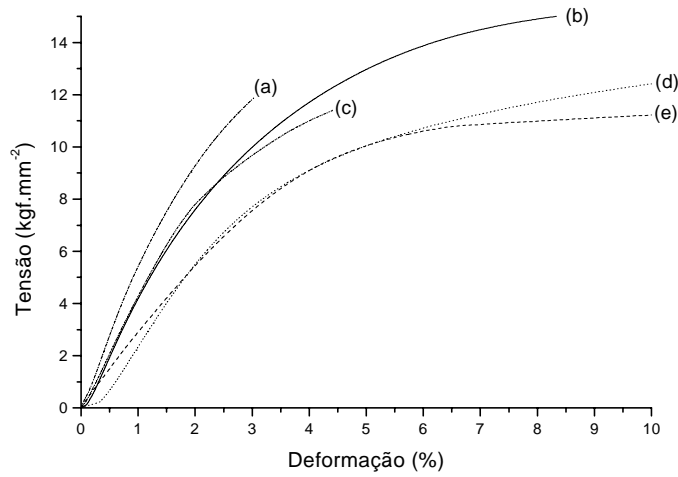


Figura 2 – Curva de Tensão – Deformação obtidos por TMA para o sistema PP/PA6/PEBAX: (a) 55/30/15 (b) 65/30/05 (c) 00/100/00 (d) 100/00/00 (e) 60/30/10

TABELA 2: Valores de módulo de Young obtidos por TMA para os polímeros puros e sistemas PP/PA6/PEBAX:

PP/PA6/PEBAX	Módulo de Young Médio (Kgf/mm ²)	Desvio Padrão (Kgf/mm ²)
100/00/00	3,40	0,01
00/100/00	5,06	0,04
55/30/15	5,47	0,04
60/30/10	3,23	0,11
65/30/05	4,94	0,04

As micrografias das blendas do sistema PP/PA6/PEBAX são mostradas nas figuras 3.a,b e c, observa-se que a blenda binária (70/30/00 massa/massa, figura 3.a), mostra domínios de PA6 da ordem de 3,3 a 32 µm de diâmetro na matriz de PP o que configura a imiscibilidade do sistema e sugere falhas das propriedades mecânicas pela falta de homogeneidade e adesão entre as fases da blenda. O sistema utilizando PEBAX é mostrado nas micrografias das figuras.3 b e c nos quais os domínios de PA-6 na matriz de PP continuam sendo observados, porém ocorrem mudanças na interface e na textura na superfície fraturada. A mistura contendo 5 % de PEBAX mostrou maior dispersão das fases, concordando com os resultados de TGA e TMA, onde se observa o sinergismo das propriedades em relação ao PP puro.

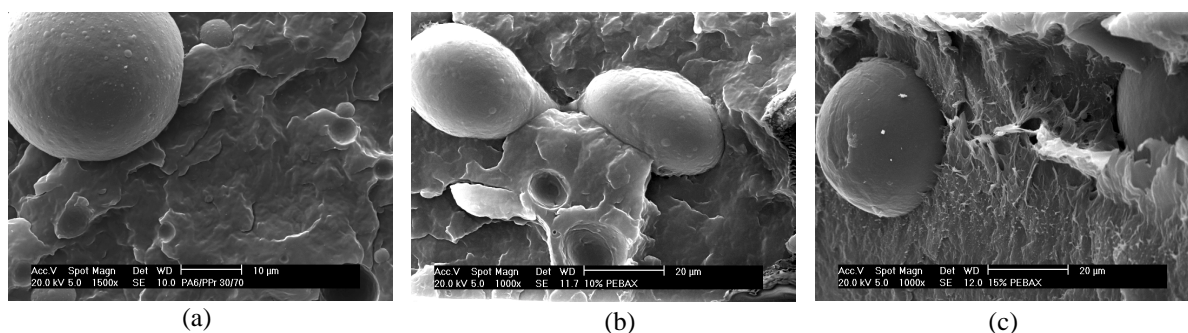


Figura 3 – Micrografias de MEV para o sistema PP/PA6/PEBAX: (a) 70/30/00 (b) 60/30/10 (c) 55/30/15

CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível avaliar a influência da adição de PEBAX como agente compatibilizante ao sistema imiscível PP/PA6. A adição de 5% de PEBAX a blenda binária de PP/PA6 mostrou-se eficiente, aumentando a temperatura de degradação térmica, o módulo de Young, a tensão de ruptura e melhor dispersão das fases.

AGRADECIMENTOS

- Petronil pela doação dos polímeros poliamida6 e poliamida6-co-poli(óxido de etileno)
- PLAPIQUI pela doação do polipropileno
- A CAPES pelo suporte financeiro
- UFSC

REFERÊNCIAS

- Barra, G.M.O. Dissertação de Mestrado. UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis , 1997.
- Ide, F. Hasegawa et al. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. Journal of Applied Polymer Science. v 18, 963-974, 1974.
- Paul, D.R. Background and Perspective In : Paul, D.R. & Newman, S. Polymer Blends, New York, Academic, v. 1, p. 2 - 14, (1978).
- Paul, D.R. Keskkula M. L. H, Toughening of nylon-6 with grafted rubber impact modifiers, Journal of Applied Polymer Science, v. 58, p. 1175 - 1188 (1995).
- Roeder, J. Barra, G. M. O. Alcântara, R. M. Soldi, V. Pires, A. T. N ; Influência da adição de agente compatibilizante em blendas de PA6/EPDM e PA6/PP. Anais 13º CBECIMAT Dezembro 1998.
- Yang, S. Lee, J. Effects of mixing procedures on properties of compatibilized polypropylene/nylon-6 blends. Polymer Engineering and Science, v.35, p. 1821 -1833, (1995).