



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)

Laura B. Gonella¹, Hilda S. Trindade², Sônia M.B. Nachtigall³, Nilo S.M. Cardozo⁴, Raquel S.Mauler^{5*}

¹Depto. de Engenharia de Química da UFRGS - berasain@enq.ufrgs.br; ²Depto. de Engenharia de Química da UFRGS - hilda@enq.ufrgs.br; ³Instituto de Química da UFRGS - nachtiga@if.ufrgs.br; ⁴Depto. de Engenharia de Química da UFRGS - nil@enq.ufrgs.br; ⁵Instituto de Química da UFRGS - mauler@if.ufrgs.br

Rheology of blends of nylon with polypropylene

Blends of PP/PP-MA/Nylons were prepared using 63 wt% of PP, 7 wt% of PP-MA and 30 wt% of nylon. Blends of the polypropylene (PP) and nylons 6, 6,6, 6,9, 6,10 and 6,12 with and without compatibilizing agent were studied. PP grafted with maleic anhydride (PP-MA) was used as compatibilizing agent.

The influence of the type of nylon with and without compatibilizing agent on the rheological properties and morphology were analyzed. Both morphology and rheological properties change significantly in the blends with PP-MA in comparison to the blends without PP-MA.

Introdução

O polipropileno (PP) é uma poliolefina que tem grande utilização no mercado devido a seu baixo custo, facilidade de processamento, possibilidade de modificação. Por outro lado, o nylon tem como características principais resistência ao impacto e a solventes orgânicos. Muitos estudos têm sido feitos com relação a obtenção de misturas destes dois polímeros, com o objetivo de combinar suas principais propriedades. O PP, devido à sua apolaridade, é imiscível com compostos polares como o nylon. Portanto, na preparação de misturas de PP com nylon é necessário o uso de um agente compatibilizante. No desenvolvimento deste tipo de misturas, o estabelecimento da relação entre as propriedades reológicas do sistema, a estrutura dos materiais utilizados e a morfologia da mistura resultante é um fator muito importante para o entendimento das propriedades finais da mistura.

Neste trabalho é apresentado o estudo das propriedades reológicas de misturas de PP com nylon 6 (N6), nylon 6,9 (N69), nylon 6,10 (N610) e nylon 6,12 (N612), utilizando polipropilenos funcionalizados com anidrido maleico (PP-g-MA) como compatibilizantes.

Experimental

Preparação das blends

Foram preparadas misturas binárias de PP na proporção PP/nylon de 70/30 e misturas ternárias proporção PP/PP-g-MA/nylon de 63/7/30. Para a

produção das misturas ternárias foram utilizados três PP-g-MA com porcentagens de incorporação diferentes (0,34%, 0,46% e 0,81% em peso). Como em todas as misturas a proporção de nylon é a mesma, estas são designadas por BNy-xx onde y é um conjunto de 1 a 3 números que indica o tipo de nylon utilizado e xx representa a fração em peso de anidrido maleico incorporado ao PP-g-MA multiplicada por 100. Por exemplo, BN69-34, indica a mistura ternária de PP com Nylon 6,9 utilizando o PP-g-MA com 0,34% de anidrido maleico incorporado. As blends binárias são representadas por xx=00.

As blends foram feitas em um reômetro de torque Haake PolyLab Systems, equipado com câmara de mistura. Sob atmosfera inerte, os polímeros (PP, PP-g-MA, N6, N6,6, N6,9, N6,10 ou N6,12), previamente secos, foram adicionados com 0,15% em massa do antioxidante Irganox B125 na câmara de mistura, permanecendo por 5 min na temperatura de 240°C e velocidade de rotação de 50 rpm. Para as misturas com N6,6 as misturas foram realizadas a 265°C.

Análise Reológica

Corpos de prova na forma de pastilhas com aproximadamente 25 mm de diâmetro e 2,7 mm de espessura foram moldados em uma prensa modelo RHL-112, marca Himapel. As temperaturas de moldagem foram de 180°C para o PP, 265°C para o N6,6 e suas blends e 240°C para as demais amostras. As medidas de viscosidade complexa (η^*) do PP, dos

nylons, blendas compatibilizadas e não compatibilizadas, a 240°C, foram feitas através de ensaios dinâmicos em um reômetro rotacional ARES, Rheometrics Scientific, utilizando a geometria de pratos paralelos e uma faixa de frequência (ω) de 0,1 a 400rad/s.

Microscopia Eletrônica de Varredura(SEM)

As amostras foram preparadas a partir dos corpos de prova obtidos para as propriedades mecânicas. Estes foram imersos em nitrogênio líquido. As amostras foram analisadas em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20kV.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra a concentração de grupos terminais carboxílico e amino nos nylon empregados, indicando que a reatividade destes com o PP-g-MA, que é função da concentração de grupos amino no nylon, aumenta na ordem N69, N6 e N610.

Tabela 1 – Caracterização dos grupos terminais dos cinco tipos de nylons

Nylons	[COOH] mol/g	[NH ₂] mol/g	Mn ^a
N6,9	9,57 x10 ⁻⁵	4,05 x10 ⁻⁵	14700
N6,10	7,42 x10 ⁻⁵	5,27 x10 ⁻⁵	15800
N6,12	9,31 x10 ⁻⁵	3,26 x10 ⁻⁵	15900
N6	5,54 x10 ⁻⁵	5,18 x10 ⁻⁵	18600

^a Mn determinado pela média de grupos terminais.

[COOH]: concentração de grupos terminais carboxílicos

[NH₂]: concentração de grupos terminais amino

A figura 1 mostra as curvas de $\eta^* \times \omega$ para o PP e os nylons N6, N69 e N610. Para o nylon 612 não foi possível fazer medidas de viscosidade devido a problemas encontrados na preparação de pastilhas e a pequena quantidade de nylon disponível. Em misturadores internos, como o que foi utilizado neste trabalho, a faixa de taxas de deformação está entre 5 e 100 s⁻¹ [1]. Usando a regra de Cox-Merz, os dados de viscosidade em regime estacionário($\eta(\dot{\alpha})$) podem ser aproximados pela viscosidade dinâmica ($\eta^*(\omega)$) quando $\omega = \dot{\alpha}$. Portanto, os dados de η^* na faixa de 1 a 500 rad/s que são apresentados na figura 1 cobrem uma faixa de taxas de deformação de 0,15 a 80 s⁻¹.

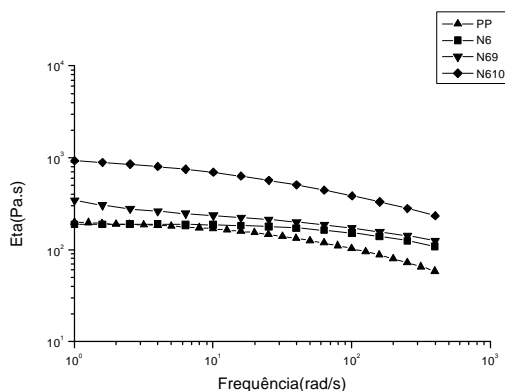


Figura 1- Curvas de $\eta^* \times \omega$ para o PP e os nylons N6,

N69 e N610 a 240°C

O nível final de dispersão em misturas depende fortemente do quociente de viscosidades entre os componentes nas condições de processamento, cujo valor ideal é 1 [2], e das características do agente compatibilizante [2,3]. De acordo com a figura 1, na faixa de frequência analisada o quociente $\eta_{\text{nylon}}/\eta_{\text{PP}}$ é mais próximo a unidade para o N6, afastando-se deste valor para o N69 e o N610, o qual apresenta os valores de viscosidade mais elevados. Portanto, de acordo com as relações de viscosidades, seria de esperar que o nível de dispersão do nylon nas blendas estudadas aumentasse na seguinte ordem: BN610-xx, BN69-xx e BN6-xx. Por outro lado, de acordo com a concentração de grupos amino nos nylons utilizados (Tabela 1), a ordem esperada para o aumento do nível de dispersão seria: BN69-xx, BN6-xx e BN610-xx.

Nas figuras 2, 3, e 4 são mostradas as micrografias das blendas não compatibilizadas e compatibilizadas para estes três nylons. Pode-se observar que o nível de dispersão é afetado pela presença do compatibilizante e pelo teor de MA nesta espécie. No caso das blendas não compatibilizadas (figs. 2a, 3a e 4a) as partículas de nylon são grandes e não há variação significativa do tamanho de partícula entre os três nylons analisados,

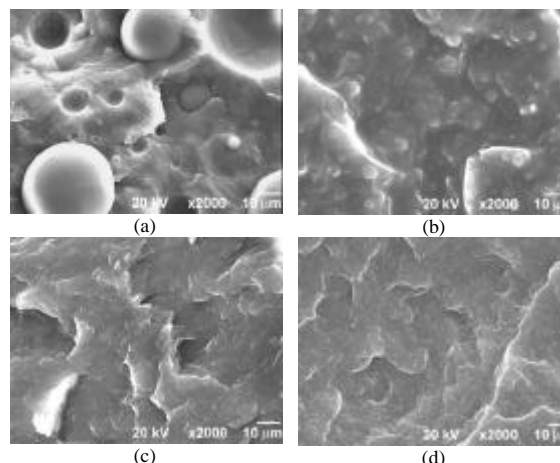


Figura 2- Blenda BN6-xx: (a) BN6-00, (b) BN6-34, (c)BN6-46 e (d) BN6-81

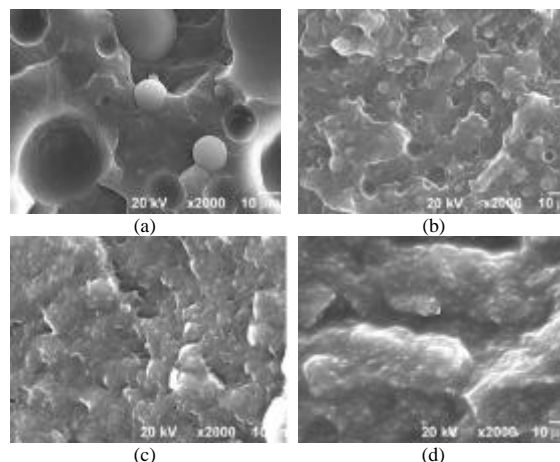


Figura 3- Blenda BN69-xx: (a) BN69-00, (b) BN69-34,

(c)BN69-46 e (d) BN69-81

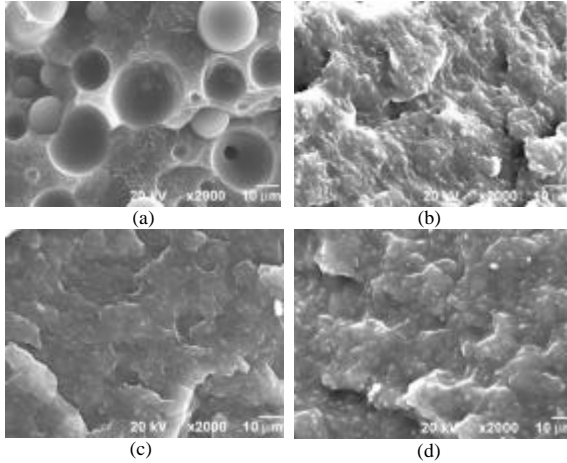


Figura 4- Blenda BN610-xx: (a) BN610-00, (b) BN610-34, (c)BN6-46 e (d) BN610-81

apesar da diferença que eles apresentam com relação ao quociente de viscosidades $\eta_{\text{nylon}}/\eta_{\text{pp}}$. Isto indica que na ausência de compatibilizante a incompatibilidade entre as fases faz que a tensão superficial seja a variável mais importante na definição do estado final de dispersão, levando à coalescência das partículas de nylon ao final do processo de mistura.

O outro extremo com relação ao mecanismo que define o estado final de dispersão pode ser observado nas misturas compatibilizadas com PP-g-MA com 0,81% de MA. Para estas misturas (figs. 2d, 3d e 4d) foram obtidos os menores tamanhos de partícula da fase dispersa. Além disso, o aumento do nível de dispersão ocorre na ordem que seria esperada considerando apenas os quocientes de viscosidade (BN610-81, BN69-81 e BN6-81). Estes dois fatos sugerem que o uso do PP-g-MA com 0,81% de MA nas proporções empregadas disponibiliza uma concentração de grupos MA suficiente para que se obtenha uma boa compatibilização para todos os nylons utilizados, independentemente da sua reatividade. Desta forma, o nível final de dispersão na mistura passa a depender principalmente das características reológicas dos componentes da mistura, justificando a ordem encontrada para o aumento do nível de dispersão.

Nas blendas compatibilizadas com os teores de 0,34g% e 0,46g% de MA observa-se também a diminuição dos tamanhos de partícula com relação às blendas não compatibilizadas. No entanto para estas misturas o nível de dispersão final não segue a ordem dos quocientes de viscosidades. Isto indica que nestes teores de MA, a concentração total de grupos MA não é elevada o suficiente para que a tensão superficial deixe de ser uma variável importante para a determinação dos tamanhos de partícula. Este comportamento pode ser exemplificado pela comparação micrografias das amostras BN6-34, BN69-34 e BN610-34, nas quais pode-se observar que a mistura BN610-34 apresenta os menores tamanhos de partícula devido à reatividade mais elevada do N610.

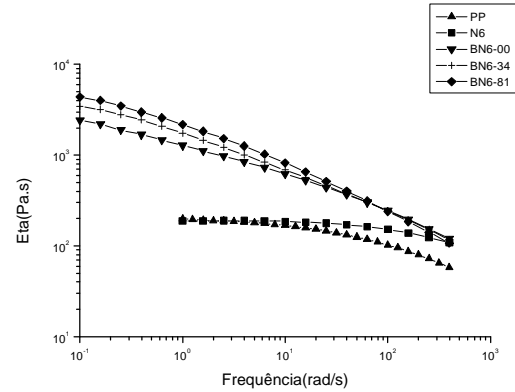


Figura 5- Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6-xx

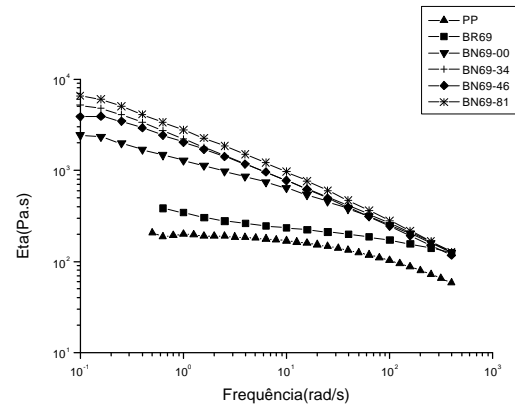


Figura 6- Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN69-xx

As figuras 5, 6, 7 e 8 mostram as curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas com N6, N69, N610 e N612 a 240°C. Na região de baixas frequências todas as blendas, inclusive as binárias, apresentam viscosidades maiores que a dos componentes puros, não seguindo, como poderia ser esperado a partir da análise morfológica, uma regra de mistura simples. Também observa-se que a viscosidade das blendas compatibilizadas nesta região é sempre maior que a da blenda binária correspondente, indicando que a interação entre as fases é maior nas blendas com compatibilizante.

A influência da quantidade anidrido maleico no PP-g-MA também pode ser observada nas figuras 5, 6, 7, e 8, onde nota-se que, na maioria dos casos, a blenda utilizando o PP-g-MA com maior proporção de anidrido maleico incorporado (0,81%) apresentou as maiores viscosidades.

Por outro lado, as blendas apresentam um caráter pseudoplástico bem mais acentuado que o dos componentes puros, fazendo que nas regiões de frequências mais elevadas a viscosidade das blendas atinja valores próximos ou inferiores a viscosidade do nylon puro correspondente.

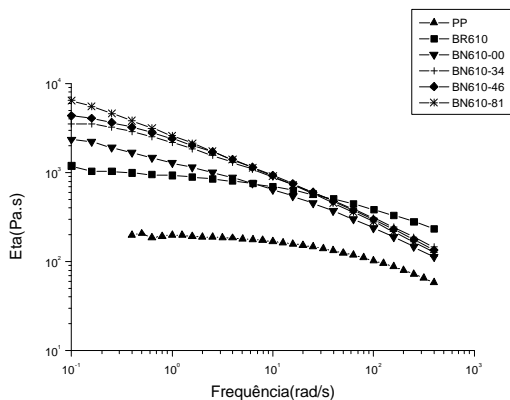


Figura 7 - Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN610-xx

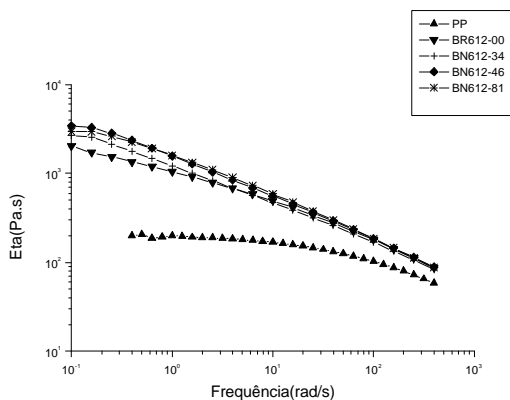


Figura 8- Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN612-xx

Conclusões

Foi feita a análise reológica de misturas binárias PP/Nylon e ternárias PP/PP-g-MA/Nylon para diferentes tipos de nylon e diferentes níveis de incorporação de anidrido maleico no PP-g-MA. Foi mostrado que a morfologia final das blendas é afetada pela presença do agente compatibilizante, dependendo tanto da concentração de grupos reativos nesta espécie, como do quociente de viscosidades entre os constituintes da mistura. Foi mostrado que as blendas apresentam um comportamento reológico mais complexo que os componentes puros e que este comportamento varia acentuadamente com a frequência.

Agradecimentos

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado, ao PADCT e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa e à OPP Petroquímica pela confecção dos corpos de prova para a reologia.

Referências Bibliográficas

1. E. Soviero, Gerente de Tecnologia e Marketing da Imp. E Exp. de Medidores Polimate LTDA, comunicação pessoal.
2. M.J. Folkes e P.S. Hope (eds), "Polymer Blends and Alloys", Chapman & Hall, Londres, 1993.
3. C. D. Han; H. Chuang *J. Appl. Polym. Sci*, 1985, 30, 2431.

