



## V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

### ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DAS BLENIDAS PP/PA6 E PA6/EPR

**Fernanda Fiegenbaum<sup>1</sup>, Nilo Sergio M. Cardozo<sup>1</sup>, Raquel Mauler<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Tecnologia de Polímeros (LATEP)

<sup>2</sup>Instituto de Química (IQ)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,  
E-MAIL: {nandaf, nilo}@enq.ufrgs.br

**Palavras Chaves:** Blendas, Compatibilização, Polímeros.

**Resumo:** Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros. Existem poucos polímeros que formam blendas miscíveis, que têm como característica uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) simples e apresentam uma única fase. A maioria das misturas de polímeros conhecidas são imiscíveis, apresentando duas fases separadas e adesão interfacial pobre. O presente trabalho estudou as características das blendas de PP/PA6 (70/30%) e PA6/EPR (70/30%), com e sem compatibilizante, sendo o compatibilizante responsável por reduzir a tensão interfacial e a coalescência, aumentando assim, a dispersão das fases. Para caracterizar as blendas produzidas, foram utilizadas as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) que fornece os valores de temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade das amostras; análise termodinâmica mecânica (DMTA) que relaciona as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e as deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares além da microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises mecânicas e reológicas. As blendas PP/PA6 também foram processadas em extrusora reativa e não-reativa para uma posterior comparação entre as duas condições de processamentos.

## 1 INTRODUÇÃO

Há um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de processos que misturam homopolímeros já existentes, uma vez que isto permite novas combinações de propriedades e novas aplicações usando produtos já pesquisados e consagrados.

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química entre eles. Elas são bastante interessantes devido à possibilidade de melhoria de propriedades com relação aos homopolímeros puros por meio do efeito cooperativo decorrente da mistura. Quando

se trata de mistura de polímeros, a massa pode se apresentar como um sistema homogêneo, monofásico, ou como um sistema heterogêneo, multifásico, e as propriedades dependem da composição do sistema, da compatibilidade de seus componentes, do processamento e da morfologia apresentada pelas fases. Várias tentativas têm sido feitas para conseguir blendas com maior grau de homogeneidade, já que a contribuição entrópica de mistura, quase nula, acentua a tendência à imiscibilidade.[1, 2, 4,13,14,15,17]

Em blendas imiscíveis, usualmente há a necessidade de agente compatibilizante para melhorar o seu desempenho. [10,16] O papel do



## V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

agente compatibilizante em misturas poliméricas é o de reduzir a tensão interfacial e a coalescência aumentando assim a dispersão das fases. A introdução de um terceiro componente no sistema pode ser feita de dois modos: interação química com ambas as fases ou interação química com uma fase e interação física com a outra. [6,12,14] A literatura mostra que grupos altamente reativos, como anidrido maléico (MA), são os melhores compatibilizantes para misturas de poliolefinas com poliamida-6 (PA6). [10, 13]

Os fatores que determinam a morfologia de uma mistura polimérica imiscível estão relacionados com a tensão interfacial, as diferenças de viscosidade e elasticidade dos dois polímeros e as condições de processamento, tais como, temperatura, tempo de residência, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento.[5, 7]

Este trabalho busca estudar dois diferentes sistemas de blendas, um formado por dois polímeros semicristalinos e outro por um polímero semicristalino e um amorfo, com o objetivo de estudar a influência da morfologia dos polímeros constituintes da blenda sobre a morfologia final desta. [18] No primeiro sistema, os dois polímeros semicristalinos utilizados foram polipropileno (PP) e poliamida-6 (PA6); no segundo sistema o polímero semicristalino utilizado foi a poliamida-6 e o polímero amorfo a borracha etileno-propileno (EPR). Sendo assim, os seguintes sistemas de blendas poliméricas foram estudados: PP/PA6; PP/PA6/PPcomp.; PA6/EPR e PA6/EPR/EPRcomp.

Também foi realizada uma comparação no processamento do primeiro sistema, sendo ele realizado em uma extrusora reativa e numa extrusora não reativa.

Para caracterizar as blendas produzidas foram utilizadas as técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) [10,12,20,21]; análise termodinâmica mecânica (DMTA) [8]; microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) [8,9,10,11,19]; análises mecânicas e reológicas [11, 22, 23, 24, 25].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 apresenta todos os polímeros utilizados na obtenção das blendas e algumas de suas características

TABELA 1 – Polímeros utilizados na preparação das blendas

<i>Polímeros</i>	<i>Índice de Fluidez (g/10min)</i>	<i>T<sub>m</sub> (°C)</i>	<i>Fonte</i>
PA6	32,6	220	Trm plasticos
PP H503	3,5	160	Braskem
PP modificado	9,35	160	Crompton
EPR	1,47	-55 a 100	DSM

### 2.1 Preparação das blendas

A PA6 utilizada em ambos os sistemas foi previamente seca em estufa à vácuo a 80°C até peso constante.

As blendas PP/PA6 (70/30%) e PP/PA6/PPcompatibilizado (65/30/5%), em massa, foram produzidas em duas extrusoras diferentes, uma extrusora reativa, onde foi utilizado um perfil de temperatura (220, 225, 230, 230, 235, 235 °C) e uma velocidade de rotação dos rotores de 50rpm. e outra não reativa com perfil de temperatura (220, 225, 230, 235°C) e velocidade de rotação dos rotores de 40rpm.

O segundo sistema a ser desenvolvido será realizado em extrusora não reativa, onde anteriormente será necessário a funcionalização do EPR, utilizado como agente compatibilizante na blenda.

### 2.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas das blendas (tensão versus deformação) serão verificadas em máquina universal de ensaios Wolpert. Os corpos de prova serão moldados por compressão em prensa hidráulica.

### 2.3 Morfologia

A morfologia das blendas será observada através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por microscopia de força atômica (AFM).

### 2.4 Análises térmicas

Para este estudo serão necessários corpos de prova em forma de filme. Serão feitas análises de



## V-Oktober Fórum – PPGEQ

17, 18 e 19 de outubro de 2006

calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termodinâmica mecânica (DMTA).

As análises em DSC foram realizadas em equipamento Perkin-Elmer DSC-4. Os filmes foram feitos em prensa hidráulica a uma temperatura de 235°C para as blendas e PA6 e 180°C para os filmes de PP. Aproximadamente 6mg das amostras foram colocadas em placas de alumínio e submetidas ao aquecimento até 260°C para as blendas e PA6 e 180°C para o PP, a uma velocidade de 10°C/min, mantidas nesta temperatura por 5min e resfriadas até 60°C, a uma taxa de 10°C/min. O ciclo foi repetido, visando eliminar a história térmica das amostras. Os termogramas foram registrados durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento.

Esta técnica fornece valores de calor de fusão ( $\Delta H_m$ ) e cristalização ( $\Delta H_c$ ), temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) e do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^\circ} \cdot 100 \quad (1)$$

onde  $\Delta H_m$  é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade, sendo,  $\Delta H_m^\circ_{PP} = 190(\text{J/g})$  e  $\Delta H_m^\circ_{PA6} = 230(\text{J/g})$  e  $w$  a fração em peso do composto respectivo da blenda.

### 2.5 Análise reológica

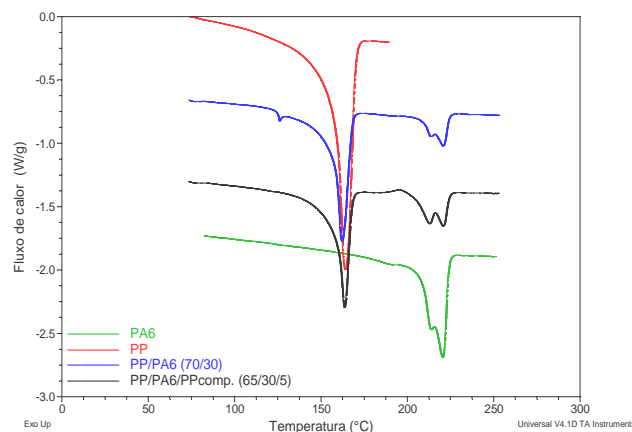
Os corpos de prova na forma de pastilhas com aproximadamente 25mm de diâmetro serão moldados em uma prensa hidráulica. As análises serão realizadas em reômetro rotacional ARES, Rheometrics Scientific, utilizando a geometria de pratos paralelos.

## 3 RESULTADOS PRELIMINARES E DISCUSSÃO

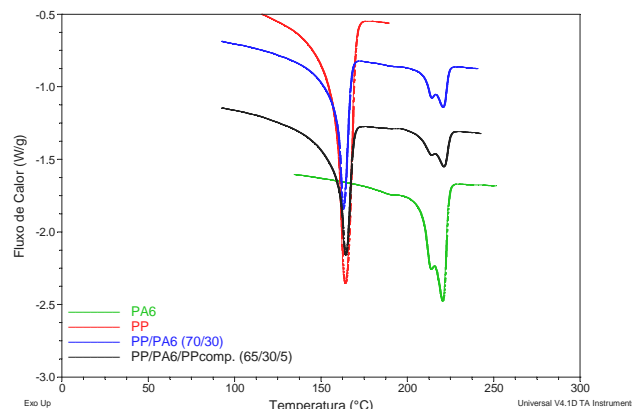
Até o presente momento foram realizadas as extrusões do primeiro sistema de blendas, ou seja, PP/PA6 sem compatibilizante e PP/PA6 com 5% em massa de compatibilizante. Esta blenda foi produzida em duas extrusoras: uma reativa e outra não reativa. As análises realizadas foram índice de fluidez das blendas e análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Os termogramas de aquecimento obtidos para as blendas de PP/PA6 são mostrados nas Figuras 1 e 2; enquanto que as Figuras 3 e 4 apresentam os termogramas de resfriamento para as mesmas blendas. Os principais dados obtidos são sumarizados na Tabela 2. É importante lembrar que a PA6 não foi processada.

Para amostras com alta cristalinidade e picos finos, como no caso do PP, a imprecisão na medida do grau de cristalinidade, obtida por DSC, é de aproximadamente 10%, enquanto que para os picos largos, como das PA6, a imprecisão fica em torno de 20%. [26]



**Figura 1** - Termograma de aquecimento dos componentes puros e das blendas processadas em extrusora reativa.

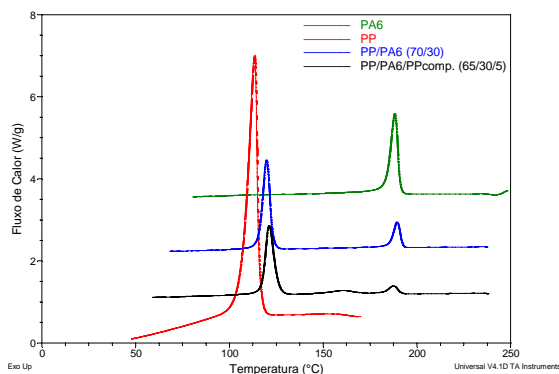


**Figura 2** - Termograma de aquecimento dos componentes puros e das blendas processadas em extrusora não reativa.

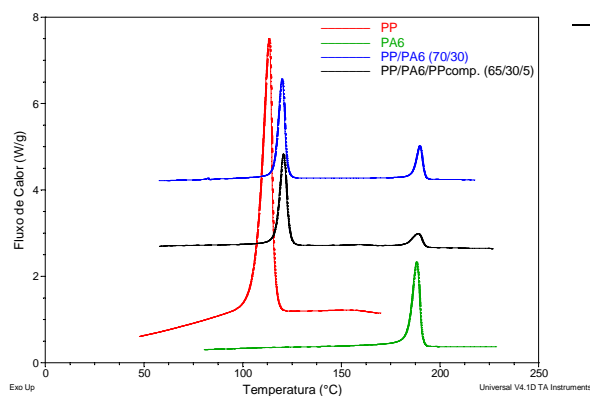


## V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006



**Figura 3** - Termograma de resfriamento dos componentes puros e das blendas processadas em extrusora reativa.



**Figura 4** - Termograma de resfriamento dos componentes puros e das blendas processadas em extrusora não reativa.

TABELA 2 – Comportamento térmico dos componentes puros e das blendas processados em extrusora reativa

PA6 %	PP %	PP mod %	$T_c$ °C	$T_m$ °C	$X_c$ %	Proc
100	-	-	188 / -	220 / -	22 / -	s/ proc
0	100	-	- / 115	- / 164	- / 48	E.R.
30	70	-	189 / 120	221 / 162	22 / 38	E.R.
30	65	5	187 / 121	220 / 163	33 / 37	E.R.
30	70	-	190 / 120	220 / 163	29 / 43	E. não R.
30	65	5	189 / 121	221 / 164	28 / 47	E. não R.

Observa-se que os picos de fusão do polipropileno e da poliamida-6, nas blendas, não apresentam diferença significativa com relação aos componentes puros (Fig. 1 e 2), indicando que os componentes das blendas cristalizam em temperaturas diferentes, próximas aos dos polímeros puros, indicando que o nível de imiscibilidade manteve-se elevado mesmo com o uso do agente compatibilizante.

Observa-se que a poliamida-6 possui dois picos de cristalização (Fig. 1 e 2), sendo estes, as formas cristalinas  $\alpha$  e  $\gamma$ . Estas duas estruturas cristalinas são relatadas em literatura, tendo a PA6 92% da estrutura cristalina  $\alpha$  e 8 % da  $\gamma$ . É observado que o pico com maior  $T_m$  corresponde à estrutura cristalina  $\alpha$  e que o pico com menor  $T_m$  corresponde a estrutura cristalina  $\gamma$ . [27]

Por outro lado as Figuras 3 e 4 mostram que as temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) do PP aumentaram em ambas as extrusoras. Este aumento da  $T_c$  é devido à presença da poliamida-6 que tem uma temperatura de cristalização maior e age como agente nucleante na cristalização do PP, facilitando a cristalização do PP em temperaturas maiores do que o componente puro.

Com relação ao grau de cristalinidade, observam-se diferentes respostas quando se compara a poliamida-6 ao polipropileno. No caso do PP o grau de cristalinidade é mais afetado pelas condições de processamento da blenda (ou seja,



## V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

tipo de extrusora) do que pela presença ou não de compatibilizante.

Nos termogramas de resfriamento (Fig. 3 e 4) observa-se nas curvas das blendas PP/PA6/PPcomp o aparecimento de dois picos de cristalização correspondentes a PA6: um com temperatura de cristalização mais alta, correspondente a  $T_c$  usual da PA6, e outro a uma temperatura inferior (161°C). Nestes mesmos termogramas é possível verificar que a adição de compatibilizante causa uma grande diminuição na entalpia associada com a cristalização da PA6.[28]

### 4 CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou os resultados preliminares da dissertação de mestrado. Os próximos passos para a conclusão dos trabalhos é a funcionalização do EPR, para servir de agente compatibilizante, obtenção da blenda PA6/EPR com e sem compatibilizante, bem como, a realização das demais análises descritas anteriormente neste artigo.

### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES pelo auxílio financeiro para a execução dos trabalhos.

### REFERÊNCIAS

1. ORÉFICE, Rodrigo. L.; VASCONCELOS, Wander L.; MORAES, Maria Antonieta S.. “Estabilidade de fases em blendas de Policarbonato-poliestireno avaliada por micro-FTIR, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura”. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, volume 14, p.129-133, 2004.
2. KIM, Jungki; ZHOU, Hongying; NGUYEN, SonBinh; TORKEKELSON, John. “Synthesis and application of styrene/4-hydroxystyrene gradient copolymers made by controlled radical polymerization: Compatibilization of immiscible polymer blends via hydrogen-bonding effects”. *Polymer*, volume 47, p. 5799-5809, 2006.
3. PATLEZHAN, S.; SCHLATTER, G.; SERRA, C.; BOUQUEY, M.; MULLER, R.. “Shear-induced fractal morphology of immiscible reactive polymer blends”. *Polymer*, volume 47, p. 6099-6106, 2006.
4. VAN PUYVELDE P.; OOMMEN, Z.; KOETS, P.; GROENINCKX, G.; MOLDENAERS, P.. “Effect of reative compatibilization on the interfacial slip in nylon-6/EPR blends”. *Polymer Engineering and Science*, volume 43, 2003.
5. AFSHARI, M.; KOTEK, R.; KISH, M. H.; DAST, H. N.; GUPTA, B. S.. “Effect of blend ratio on bulk properties and matrix-fibril morphology of polypropylene/nylon 6 polyblend fibers”. *Polymer*, volume 43, p. 1331-1341, 2002.
6. TEDESCO, A.; BARBOSA, R. V.; NACHTIGALL, S. M. B.; MAULER, R. S.. “Comparative study of PP-MA and PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends”. *Polymer Testing*, volume 21, p. 11-15, 2002.
7. GOPAKUMAR, T.G.; PONRATHNAMA, S.; LELE, A.; RAJAN, C.R.; FRADET, A.. “In situ compatibilisation of poly(phenylene sulphide)/wholly aromatic thermotropic liquid crystalline polymer blends by reactive extrusion: morphology, thermal and mechanical properties”. *Polymer*, volume 40, p. 357, 1998.
8. CASSU, Silvana N.; FELISBERTI, Maria I.. “Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas”. *Química Nova*, volume 28, p. 255-263, 2005.
9. MONTIEL, A. G.; KESKKULA H.; PAUL, D. R.. “Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 2.Effect of reative functionality on morphology and mechanical properties”. *Polymer*, volume 36, p. 4605-4620, 1995.
10. TSENG, F. P.; LIN, J. J.; TSENG, C. R.; CHANG, F.C.. “Poly(oxypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends”. *Polymer*, volume 42, p. 713, 2001.
11. SHI, D.; KE, Z.; YANG, J.; GAO, Y.; WU, J.; YIN, J.. “Rheology and morphology of reactively compatibilized PP/PA6 blends, *Macromolecules*, volume 35, p. 8005-8012, 2002.
12. ARNAL, M. L.; MÜLLER, A. J.; MAITI, P.; HIKOSAKA, M.. “Nucleation and crystallization of isotactic poly(propylene) droplets in an immiscible polystyrene matrix”. *Macromolecular Chemistry ana Physics*, volume 201, p. 2493, 2000.



## V-Oktober Fórum – PPGEQ

17,18 e 19 de outubro de 2006

13. SANCHEZ, A.; ROSALES, C.; LAREDO, E.; MÜLLER, A., J.; PRACELLA, M. "Compatibility Studies in Binary Blends of PA6 and ULDPE-graft-DEM". *Macromolecular Chemistry and Physics*, volume 202, p. 2461, 2001.
14. GEORGE, S.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S.. "Thermal and crystallisation behaviour of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends". *Polymer*, volume 41, p. 5485, 2000.
15. JANNERFELDT, G; BOOGH, L.; MANSN, J. A. E.. "Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers". *Polymer*, volume 41, p. 7627, 2000.
16. XANTOS, M. "Review of Reactive extrusion process". *Reactive extrusion. Principles and practice*. New York. Oxford University Press, 1992, cap. 4.
17. XANTOS, M. DAGLI, S. S.. "Compatibilization of polymer blends by reactive processing". *Polymer Engineering Science*, volume 31, p. 929, 1991.
18. KUO, S. W.; CHAN, S. C.; CHANG, F. C.. "Crystallization Kinetics and Morphology of Binary Phenolic/ Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Blends". *Journal of Polymer Science*, volume 42, p. 117, 2004.
19. HU, Y.; HU, Y.S.; TOPOLKARAEC, V.; HILTNAER, A.; BAER, E.. "Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol)". *Polymer*, volume 44, p. 5681, 2003.
20. LONG, Y.; SHANKS, R. A.; STACHURSILI, Z.H.. "Kinetics of polymer crystallisation". *Program Polymer Science*, volume 20, p. 651, 1995.
21. XIE, W. B.; TAM, K. C.; YUE, Y.; HU, X. HU; LAM, Y. C. LAM; LI, L.. "Mechanical, Morphological, and Thermal Properties of Poly(ethylene 2,6-naphthalate) and Copolyester LCP Blends". *Journal of Applied Polymer Science*, volume 82, p. 477, 2000.
22. DEALY, John M.; WISSBRUN, Kurt F.. "Melt Rheology and its role in plastics processing: Theory and Applications". New York, USA: Van Nostrand Reinhold (VNR), 1989. p. 400.
23. CHOPRA, Divya; KONTOPOULOU, Marianna; VLASSOPOULOU, Dimitris; HATZIKIRIAKOS, Savvas. "Effect of maleic anhydride content on the rheology and phase behavior of poly(styrene-co-maleic anhydride) / poly(methyl methacrylate) blends". *Rheology Acta*, volume 41, p. 10-24, 2002.
24. BRETAS, R.E.S; DÁVILA, M.A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos, Editora Universidade de São Carlos, 2000.
25. NAVARRO, Rômulo F. *Fundamentos de Reologia de Polímeros*. Editora Universidade de Caxias do Sul, 1997.
26. TEDESCO, A., *Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6*. Porto Alegre, 2001. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
27. KHANNA, Y. P. *Macromolecules*. 1992, volume 25, p. 3298.
28. CAMPOY, I.; ARRIBAS, J. M.; ZAPORTA, A. M.; MARCO, C.; GOMEZ, M. A.; FATOU, J. G.. "Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends". *European Polymer Journal*, volume 94, p. 475-480, 1994.