



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

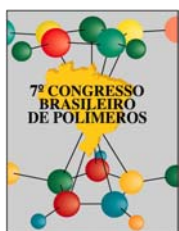
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



AValiação das Propriedades dos Nylons 6; 6,6; 6,9; 6,10 E 6,12

Laura Gonella ¹, Adriana Tedesco ¹, Nilo Cardozo ², Raquel S. Mauler ^{3*}

¹PGCIMAT- Instituto de Química da UFRGS – berasain@zipmail.com.br, adriana.tedesco@zipmail.com.br,
²Depto de Eng. Química da UFRGS-nil@enq.ufgrs.br, ³Instituto de Química da UFRGS – mauler@iq.ufgrs.br
Instituto de Química da UFRGS - Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970 Porto Alegre - RS

Evaluation of properties of the nylons 6; 6,6;6,9;6,10 and 6,12

Nylons are used in production of synthetic fibers and engineering resins. Over the years, improvements have been made in the performance and usefulness of these products by various engineering innovations and by polymer modifications such as the introduction of reinforcing fillers and toughening agents. In this work was accomplished an evaluation of the thermal and dynamic-mechanical properties of the different types of nylons. Through the thermal analysis was determined the presence of two crystalline forms α and γ in nylon 6, 6,6 and 6,9, while nylon 6,10 and 6,12 presented only the α crystalline form. The sub-T_m transition was observed in nylon 6,9, 6,10 and 6,12 due to liberation of tension energy acquired during cooling process. Nylon 6 and nylon 6,9 presented more intense $\tan \delta$ peaks, indicating that they should be more impact resistant than the other analyzed nylons.

Introdução

Os nylons são importantes principalmente devido à sua resistência térmica e química, baixa densidade e pequena velocidade de combustão. Estes polímeros são altamente higroscópicos e estudos mostram que os processos de relaxação são fortemente afetados pela quantidade de umidade presente nestes materiais¹. O objetivo deste trabalho foi investigar as diferenças no comportamento térmico e dinâmico-mecânico em função das diferentes estruturas do nylon.

Experimental

Materiais

Os diferentes tipos de nylons utilizados neste trabalho foram o nylon 6 (De Millus S.A) e os nylons 6,6, 6,9, 6,10 e 6,12 (Aldrich).

Caracterização

Os nylons foram secos durante 5 dias a 80°C e mantidos sob vácuo. As análises térmicas foram realizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento TA Instruments, Thermal Analyst 2100. Os corpos de prova utilizados para as análises dinâmico-mecânicas foram moldados por compressão numa prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM. As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas num DMTA PL, modelo Mk II. A faixa de temperatura utilizada foi de -125°C a

200°C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e frequência de 1 Hz. A determinação dos grupos terminais amino e carboxílicos dos diferentes tipos de nylon foi obtida através de titulometria^{2,3}. O peso molecular numérico médio (Mn) do nylon foi obtido pelo inverso da média da concentração das moléculas dos grupos terminais determinados por titulação.

Resultados e Discussão

A determinação da concentração dos grupos terminais dos diferentes tipos de nylon e o peso molecular destes são mostrados na tabela 1.

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

Material	[COOH] mol/g	[NH ₂] mol/g	Mn ^a
N6	5,54 x 10 ⁻⁵	5,18 x 10 ⁻⁵	18.600
N6,6	7,81 x 10 ⁻⁵	6,97 x 10 ⁻⁵	13.600
N6,9	9,57 x 10 ⁻⁵	4,05 x 10 ⁻⁵	14.700
N6,10	7,42 x 10 ⁻⁵	5,27 x 10 ⁻⁵	15.800
N6,12	9,31 x 10 ⁻⁵	3,26 x 10 ⁻⁵	15.900

^a Mn estimado pela média dos grupos terminais
[COOH]: concentração de grupos terminais carboxílicos
[NH₂]: concentração de grupos terminais amino.
N6 = nylon 6; N6,6 = nylon 6,6; N6,9 = nylon 6,9;
N6,10 = nylon 6,10; N6,12 = nylon 6,12.

O comportamento térmico dos nylons encontra-se na tabela 2 que mostra as temperaturas de cristalização

(T_c), temperaturas de fusão (T_m), cristalinidade (X_c) e as formas cristalinas (α , γ) dos diferentes nylons. Observou-se que os N6, N6,6 e N6,9 apresentaram dois picos de fusão que correspondem a duas formas cristalinas, α e γ ^{4,5}. O N6,10 e N6,12 apresentaram um único ponto de fusão supondo que seja da forma cristalina α . De acordo com a literatura o N6 é predominante da forma α e com menos de 3% da forma γ , independente da faixa de resfriamento⁵. Foi observado que antes de ocorrer a fusão houve uma pequena cristalização nos N6,9, N6,10 e N6,12. Esta transição denominada de sub- T_m ocorre devido à liberação de energia de tensão, adquirida durante processo de resfriamento⁵.

Tabela 2 – Comportamento térmico dos diferentes tipos de nylons

Material	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)	α (%)	γ (%)
N6	214/220	186	20 ± 4	92	8
N6,6	235/263	221	29 ± 6	97	3
N6,9	192/211	179	23 ± 5	93	7
N6,10	223	178	20 ± 4	100	-
N6,12	219	171	22 ± 4	100	-

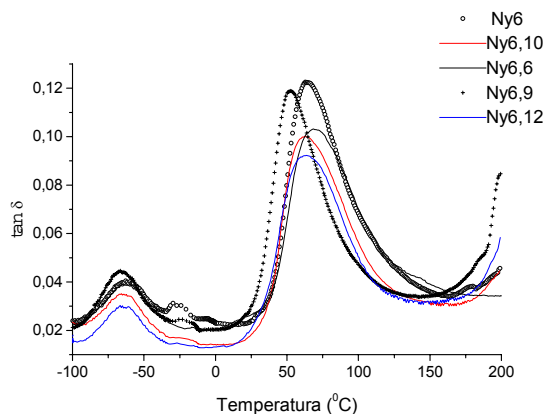
T_c : temperatura de cristalização, T_m : temperatura de fusão, X_c : cristalinidade

As análises dinâmico mecânicas foram realizadas para avaliar o comportamento do módulo de armazenamento (E') e do fator de perda ($\tan \delta$) dos diferentes tipos de nylon. Na região em torno de 50°C ocorreu queda no E' e a ordem de decréscimo deste módulo foi Nylon 6,6 > Nylon 6,12 > Nylon 6,10 > Nylon 6 > Nylon 6,9. As curvas de $\tan \delta$ (figura 1) mostraram um pico grande em maior temperatura (transição α) na faixa entre 50 e 60°C, que foi atribuído a movimentos de grandes segmentos de cadeia livres pelo desaparecimento das pontes de hidrogênio com o aumento da temperatura. Este pico também tem sido atribuído à T_g do nylon. Os picos na região em torno de -60°C (transição β) foram relacionados com o movimento de grupos amida livre com outros grupos^{4,5}. Os picos que apareceram na região entre as transições α e β (figura 1) deverão ser ainda melhor investigados. As temperaturas das transições observadas são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 – Temperatura de transição dos diferentes tipos de nylons

Material	T_α (°C)	T_β (°C)
N6	64,6	-63,0
N6,6	68,6	-62,6
N6,9	52,1	-66,6
N6,10	61,5	-64,0
N6,12	62,6	-65,1

T_α : temperatura da transição α
 T_β : temperatura da transição β



Estão sendo realizados ensaios reológicos e dinâmico-mecânico destas amostras que serão discutidos posteriormente.

Conclusões

Através da análise térmica foi possível determinar as duas formas cristalinas α e γ presentes no N6, N6,6 e N6,9, enquanto que o N6,10 e N6,12 apresentaram somente a forma cristalina α . Foi observada a transição sub- T_m nos N6,9, N6,10 e N6,12 devido a liberação de energia de tensão, adquirida durante processo de resfriamento.

A avaliação no módulo de armazenamento (E') mostrou que o N6,6 possui maior rigidez que os outros nylons analisados. O N6 e o N6,9 apresentaram picos de $\tan \delta$ mais intensos, indicando que estes devem possuir maior resistência ao impacto do que os outros nylons analisados.

Agradecimentos

Os autores agradecem CAPES, CNPq e PADCT pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Y. Park; J.Y. Ko; T.K. Ahn; S. Choe *J. Polym. Sci. Part B – Polym. Phys.* 1997, 5, 807.
2. P. Maréchal; G. Coppens; R. Legras; J.M. Dekoninck *J. Polym. Sci. Part A*. 1995, 33, 757.
3. J. Zimmerman, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Ed.; Wiley & Sons, New York, 1985; Vol. 11, 353.
4. F. P. La Mantia, C. Mongiovi.. *Polym. Degrad. Stab.*. 1999, 66, 337.
5. Y. P. Khanna.. *Macromolecules*, 1992, 25, 3298.
6. Z. Liang; H.L. Williams *J. Polym. Sci.* 1992, 44, 669.
7. S. De Petris, P. Laurienzo, M. Malinconico, M. Pracella, M. Zendron *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 637.