



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)

EFEITO COMPARATIVO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DO TIPO DE NYLON DAS BLENDS COM POLIPROPILENO



Laura B. Gonella¹, Nilo S.M. Cardozo², Sônia M.B. Nachtigall³, Raquel S.Mauler^{4*}

¹Depto. de Engenharia de Química da UFRGS - berasain@eng.ufrgs.br; ²Depto. de Engenharia de Química da UFRGS - nilo@eng.ufrgs.br; ³Instituto de Química da UFRGS - nachtiga@if.ufrgs.br; ⁴Instituto de Química da UFRGS - mauler@if.ufrgs.br

Comparative effect in the mechanical and thermal properties of the type of nylon in blends with polypropylene

Blends of the polypropylene (PP) and nylons 6, 6,6, 6,9, 6,10 and 6,12 with and without compatibilizing agent were studied using PP grafted with maleic anhydride (PP-MA) as compatibilizing agent. Blends of PP/PP-MA/Nylons were prepared using 63 wt% of PP, 7 wt% of PP-MA and 30 wt% of nylon. The influence of the type of nylon and the MA amount graft onto PP were evaluated on the mechanical and thermal properties and morphology. The morphology changes significantly in the blends with PP-MA in comparison to the blends without PP-MA and its mechanical properties were superior due to better adhesion between of the two phases.

Introdução

O PP é uma poliolefina que tem grande utilização no mercado devido a seu baixo custo, facilidade de processamento e possibilidade de modificação. Apesar de sua versatilidade, ele é imiscível com compostos polares, como o nylon, devido a sua apolaridade. O nylon tem como características a resistência ao impacto e a solventes orgânicos.

As misturas de PP com nylon podem ser compatibilizada pela adição do agente compatibilizante (PP-MA), isto é PP funcionalizado com anidrido maleico.

Blendas de PP e Nylon são utilizadas na fabricação de embalagens e componentes automotivos. Seu uso é justificado pela sua resistência mecânica e a solventes.

As blendas de PP com Nylons de diferentes estrutura, foram utilizada em uma relação de 63/7/30 de PP/PP-MA/Nylon afim de avaliar o efeito comparativo do tipo de nylon nas blendas.

Experimental

Preparação do agente compatibilizante

Foram feitas três reações de funcionalização do polipropileno (PP), em estado fundido, realizada em reômetro de torque Haake PolyLab Systems, equipado com câmara de mistura. As reações foram realizadas na câmara de mistura na temperatura de 180°C, velocidade dos rotores de 50 rpm, saturada com gás inerte, antes da adição do PP previamente seco. Após 2 min da adição do PP, foi adicionado o monômero anidrido maleico (MA) e o iniciador peróxido de

dicumila (DCP). As suas concentrações foram de acordo com a metodologia de um trabalho anterior [1]. O tempo total de residência (t) foi de 10 min. O polímero modificado (PP-MA) foi purificado com acetona PA por extração simples de 3 h, para a remoção dos resíduos de DCP e MA não incorporados e posteriormente foi seco em estufa a vácuo. Os teores de incorporação do MA no PP foram calculados de acordo com descrição da literatura [1].

Preparação das blendas

As blendas foram preparadas no mesmo equipamento utilizado nas reações de funcionalização do PP. Sob atmosfera inerte, os polímeros (PP, PP-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. O tempo de mistura foi 5 min e a velocidade de rotação de 50 rpm. A temperatura foi de 240 °C para todas as misturas, exceto para as com N6,6 que foram realizadas a 265°C. Os componentes puros também foram processados na câmara de mistura nas mesmas condições.

Propriedades Mecânicas

Os corpos de prova foram moldados na temperatura de 240°C, na prensa hidráulica Carver, série Monarch. Para as misturas com N6,6 foi utilizada a temperatura de 265°C. Cerca de 3,0g de amostra foi colocada num molde vazado de 10 cm x 10 cm e este, entre duas placas de alumínio. Este sistema aquecido na prensa a 240°C sem pressão, e para misturas com N6,6 a 265°C,

por 15 min para a fusão do polímero. Em seguida, o material foi prensado a uma pressão de $7,0 \times 10^5$ N/m² por 4 min. O material obtido foi cortado em corpos de prova com 1cm de largura e mantidos sob vácuo.

Os testes de tensão versus deformação foram realizados em um equipamento Wolpert, modelo D-6700, tipo TZZ771, com célula de carga de 500N e velocidade de 10 mm/min, à temperatura ambiente.

Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

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

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises térmicas por DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments, Thermal Analyst 2100. Utilizou-se de 5 e 10 mg de amostra, na forma de filme, que foram colocadas em painéis de alumínio e submetidas a aquecimento até 240°C, 265°C para blendas com N6,6, a uma velocidade de 10°C/min. Com o objetivo de eliminar a história térmica das amostras, o ciclo foi repetido e os termogramas de fusão foram registrados durante o segundo ciclo de aquecimento de onde foram obtidos os valores das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c).

Resultados e Discussão

Blendas de PP e Nylons

Foram realizadas misturas de nylons 6,6, 6, 6,9, 6,10 e 6,12 com PP com e sem PP-MA como agente compatibilizante. Todas as blendas compatibilizadas tiveram a mesma proporção em massa 63/7/30 (PP/PP-MA/Nylon), utilizando diferentes teores de incorporação de MA no PP, estudando os efeitos do agente compatibilizante e dos tipos de nylons. Esses efeitos foram avaliados no comportamento térmico, morfologia e nas propriedades mecânicas das misturas.

Comportamento Térmico

Na tabela 1 são apresentados os valores das temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) dos componentes puros, blendas não compatibilizadas e compatibilizadas com diferentes teores de incorporação de MA e diferentes tipos de nylons. Na tabela 1 o grau de funcionalização (F) dos polímeros modificados foi obtido através da curva de calibração [1].

Tabela 1 - Efeito do agente compatibilizante no comportamento térmico das blendas de PP/PP-MA/Nylons

Tipo de Nylon	PP/PP-MA/Ny (%g)	PP-MA (%g MA)	T_m (°C)		T_c (°C)	
			PP	Ny	PP	Ny
N6,6	100/0/0	-	163	-	119	-
	0/0/100	-	-	235 263	-	221
	70/0/30	-	163	251 261	119	235
	63/7/30	0,34	163	261	123	147
	63/7/30	0,46	163	261	124	139
	63/7/30	0,81	164	261	126	-
N6	100/0/0	-	163	-	119	-
	0/0/100	-	-	219	-	186
	70/0/30	-	164	212 220	122	187
	63/7/30	0,34	163	220 211	123	147
	63/7/30	0,46	164	220	122	-
	63/7/30	0,81	164	220	123	-
N6,9	100/0/0	-	163	-	119	-
	0/0/100	-	-	192 211	-	179
	70/0/30	-	162	209	116	181
	63/7/30	0,34	164	209	121	180
	63/7/30	0,46	164	209	122	-
	63/7/30	0,81	164	209	123	-
N6,10	100/0/0	-	163	-	119	-
	0/0/100	-	-	223	178	-
	70/0/30	-	164	221	113	190
	63/7/30	0,34	165	220	127	190
	63/7/30	0,46	165	219	129	-
	63/7/30	0,81	164	220	129	-
N6,12	100/0/0	-	163	-	119	-
	0/0/100	-	-	118 219	-	171
	70/0/30	-	164	201 216	121	189
	63/7/30	0,34	164	215	123	189
	63/7/30	0,46	164	215	123	188
	63/7/30	0,81	164	215	122	-

Pode-se observar que os picos de fusão do PP e dos Nylons encontram-se nas suas posições usuais mesmo após a mistura com dois picos distintos, indicando que os componentes da mistura cristalizam separadamente, confirmando a imiscibilidade do sistema [2,3].

Observa-se que nas blendas compatibilizadas, a T_c do PP aumentou indicando que o nylon exerce um efeito nucleante na cristalização do PP [2,4].

O desaparecimento do pico de cristalização da T_c usual dos nylons para o maior teor de incorporação de MA no PP-MA é devido a redução na velocidade de cristalização do nylon associada com a maior dispersão do nylon na matriz do PP.

Análise Morfológica

Nas figuras 1, 2, 3 e 4 são mostradas as micrografias das blendas não compatibilizadas e compatibilizadas para os vários nylons.

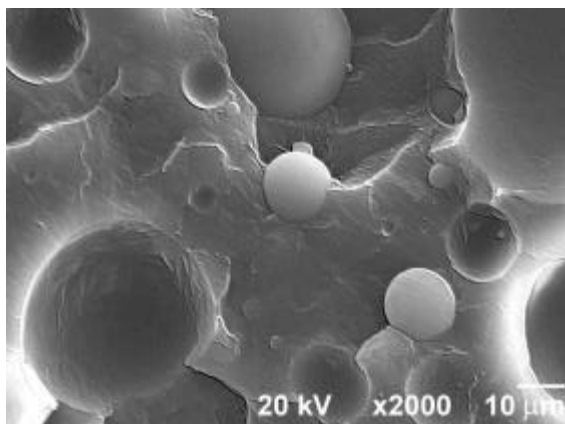


Figura 1- Blenda de PP/N6,9(70/30).

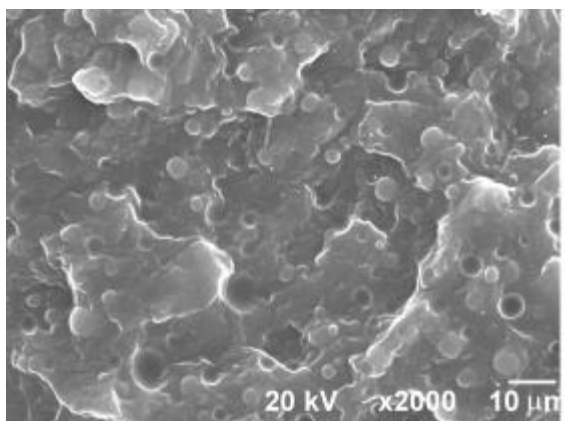


Figura 2- Blenda de PP/PP-MA/N6,9(63/7/30) com 0,34 g% de MA

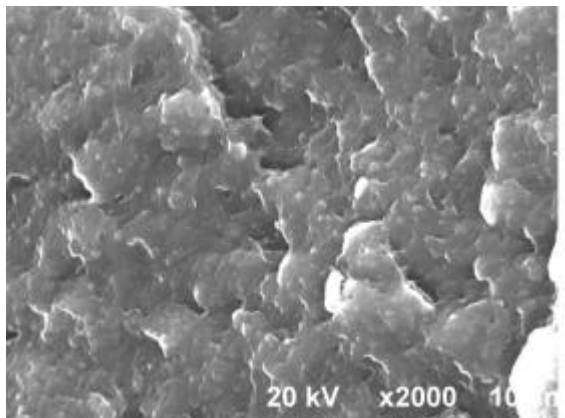


Figura 3- Blenda de PP/PP-MA/N6,9(63/7/30) com 0,46 g% de MA

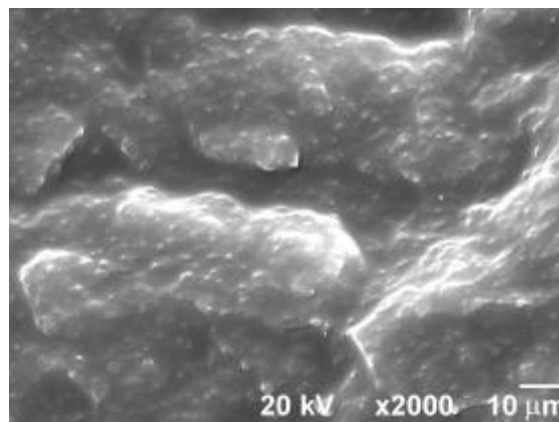


Figura 4- Blenda de PP/PP-MA/N6,9(63/7/30) com 0,81 g% de MA

A figura 1 mostra uma blenda de PP/Nylon 6,9 sem agente compatibilizante. Pode-se observar a baixa adesão interfacial e baixa dispersão das fases devido a imiscibilidade dos dois componentes, onde PP é a matriz e Nylon aparece na forma de domínios esféricos grandes na matriz de PP. Baixa adesão interfacial entre as fases é mostrada pelos buracos deixados quando houve a fratura do corpo de prova. As partículas do nylon foram separadas da matriz, devido a alta tensão interfacial. As micrografias de todas as outras blendas sem agente compatibilizante mostraram um comportamento semelhante.

Nas micrografias das blendas de PP/Nylons compatibilizadas para diferentes teores de MA incorporado mostra uma mudança na morfologia devido ao efeito do PP-MA como agente compatibilizante. Observa-se que houve redução do tamanho das partículas e melhor dispersão dos domínios do nylon na matriz e em relação as blendas não compatibilizadas. Também houve diminuição do número de buracos na matriz de PP. Este comportamento indica que o agente compatibilizante causa alterações morfológicas na blenda, que pode ser atribuído a reação entre o grupo anidrido com os grupos terminais do nylon. As partículas de nylon diminuem com o teor de MA incorporado no PP.

Propriedades mecânicas

A figura 5 mostra o comportamento mecânico das blendas não compatibilizadas e compatibilizadas em função do teor de MA incorporado no PP. As blendas não compatibilizadas apresentaram valores da tensão na ruptura inferiores as blendas compatibilizadas. Estes resultados demonstram a incompatibilidade do sistema entre PP/Nylons, já descrito na literatura [5,6]. Observa-se que ao ser adicionado 7% em massa do PP-MA nas blendas compatibilizadas aumentou o valor de tensão na ruptura em relação as blendas não compatibilizadas.

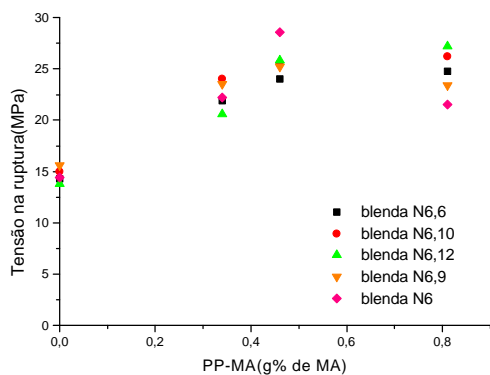


Figura 5- Comparação da tensão de ruptura nas blendas não compatibilizadas e compatibilizadas com diferentes teores de incorporação do MA no PP

Conclusões

As micrografias das blendas mostraram que o PP-MA agiu como agente compatibilizante, favorecendo a diminuição do tamanho das partículas de nylon dispersas na matriz de PP.

Nas propriedades mecânicas, as blendas compatibilizadas tiveram tensão na ruptura maiores do que as blendas não compatibilizadas, mostrando que o compatibilizante melhorou a adesão entre as fase, quando comparado com as blendas não compatibilizadas.

Nas propriedades térmicas há um pequeno aumento na T_c do PP para alguns tipos de nylon nas blendas. Porém, as T_c dos nylons desaparecem com adição do PP-MA. A ausência da T_c é devido a redução do tamanho das partículas dos nylons nas blendas de PP/PP-MA/Nylon devido à redução na sua velocidade de cristalização

Agradecimentos

À Capes, PADCT-CEMAT e CNPq pelo apoio recebido e à OPP Petroquímica pela confecção dos corpos de prova para a reologia.

Referências Bibliográficas

1. S. M. B. Nachtigall, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.
2. C. Marco; G. Ellis; M. A. Gómez; J. G. Fatou; J. M. Arribas; I. Campoy; A. Fontecha *J. Appl. Polym. Sci*, 1997, 65, 2665.
3. Y. Long; R. A. Shanks *J. Materials Sci*, 1996, 31, 4033.
4. H. Moon; B. Ryoo; J. Park *J. Polym. Sci*, 1994, 32, 1427
5. J. Duvall; C. Sellitti; C. Myers; A. Hiltner; E. Baer *Polymer*, 1994, 35, 3948.
6. S. N. Sathe; S. Devi; G. S. S. Rao; K. V. Rao *J. Appl. Polym. Sci*, 1996, 61, 97.