

ESTUDO DA MISCIBILIDADE DE BLENDA DE POLIAMIDA 6 E POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)

Silvia Carla Haither Goós, Maria Isabel Felisberti
 Instituto de Química, Unicamp, C. P. 6154, 13083 - 970, Campinas, S. P., E-mail: silcar@iqm.unicamp.br

RESUMO

Blendas de Poliamida 6 com o elastômero Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) foram preparadas por mistura mecânica em um Reômetro de Torque Haake. As blendas foram caracterizadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Espectroscopia de Infravermelho (IV). As blendas exibem duas transições vítreas, indicando imiscibilidade em toda a faixa de composição, com domínios do elastômero dispersos na matriz da poliamida.

Palavras-Chaves: blendas, miscibilidade, poliamida modificada com elastômeros.

INTRODUÇÃO

Blendas poliméricas são materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja qualquer reação química entre eles.⁽¹⁾

Atualmente 50% dos plásticos disponíveis no mercado são blendas poliméricas. A mistura de polímeros diferentes possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros, além de viabilizar a comercialização de polímeros com preços proibitivos quando puros.⁽²⁾

O estudo da miscibilidade de blendas é importante, uma vez que esta influencia a morfologia e as propriedades do material final.⁽³⁾

Do ponto de vista termodinâmico, para dois polímeros serem miscíveis, a energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_m , deve ser menor que zero, sendo relacionada com a entropia de mistura, ΔS_m , e com a entalpia de mistura, ΔH_m , através da equação (1):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

A entropia de componentes de massa molar elevada é muito baixa e blendas miscíveis só são obtidas quando interações específicas estão presentes, como pontes de hidrogênio, interações iônicas, elétrons π , etc.^(2, 4, 5)

Poliamidas (PA) são polímeros cristalinos que têm excelentes propriedades, como dureza, rigidez, resistência à desgaste e corrosão e, por isso, útil para aplicação na indústria automobilística, de engenharia

ABSTRACT

Blends of Polyamide with the Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) were prepared by mechanical mixture in a Haake Torque Rheometer. The blends was characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Infrared Spectroscopy (IR). The blends exhibit two glass transitions indicating immiscibility in all range composition, with domains of elastomers disperse in the polyamide matrix

Key words: blends, miscibility, polyamide modified with elastomers.

mecânica, elétrica e de precisão.^(6, 7)

Há três razões principais para misturar poliamidas com outros polímeros: aumentar sua temperatura de distorção ao calor, reduzir sua susceptibilidade à umidade e assim acentuar sua estabilidade dimensional e melhorar sua resistência ao impacto.⁽⁸⁾

O elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) é um polímero com alta flexibilidade à baixa temperatura e boa resistência ao calor, óleo combustível e solventes.⁽⁹⁾

Trabalhos recentes envolvendo blendas de poliamidas com um elastômero demonstram a possibilidade de obtenção de materiais com propriedades mecânicas melhoradas, sendo constituídos por uma matriz rígida de poliamida e uma fase dispersa do polímero flexível. Entretanto, muitas vezes, a baixa miscibilidade das blendas resultantes leva a propriedades mecânicas deficientes, sendo necessária a adição de compatibilizantes ou a utilização de polímeros com grupos funcionais reativos. Como exemplo, tem-se as blendas de Poliamida 6 (PA 6) com Polietileno Clorado (CPE), que revelam um sistema imiscível, mas com uma interface formado por um copolímero enxertado resultante da alquilação da Poliamida pelo CPE, o que permite uma maior adesão entre as fases, com consequente melhoria das propriedades mecânicas.^(6, 10-12)

Cimmino e colaboradores sugeriram que durante a blendagem de Poliamida 6 com um elastômero modificado com anidrido maleico, ocorre uma reação entre o grupo amino terminal da poliamida

e o grupo anidrido da borracha, formando assim uma ligação imida⁽¹⁰⁾.

Blendas de PA 11 e Poli(epicloridrina) linear são sistemas miscíveis quando obtidas de uma solução em Dimetilsulfóxido (DMSO), mas apresentam separação de fases quando obtidas por blendagem mecânica no estado sólido⁽⁶⁾.

Um dos critérios para se avaliar a miscibilidade de blendas é a detecção de somente uma transição vítrea, cuja temperatura, T_g , é intermediária entre aquelas correspondentes dos componentes puros. Para as blendas heterogêneas, duas transições são observadas e estão localizadas à mesma temperatura dos componentes individuais puros. Entretanto, dependendo do grau de segregação de fases apresentada e, também para polímeros parcialmente miscíveis, as transições vítreas ocorrem a temperaturas deslocadas em relação à T_g dos componentes puros, sendo este deslocamento provocado por interações favoráveis entre os componentes⁽¹²⁾.

Este trabalho tem por objetivo o preparo e o estudo da miscibilidade de blendas de Poliamida 6 com o elastômero Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) com diferentes composições por blendagem mecânica em um Reômetro de Torque Haake.

PARTE EXPERIMENTAL

Blendas de Poliamida 6 (PA 6) e Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), ECO, foram preparadas por mistura mecânica em um Reômetro de Torque Haake à temperatura de 200°C, com tempo de residência de 10 minutos e velocidade de rotação do mixer de 60 rpm. As blendas obtidas foram resfriadas rapidamente à temperatura ambiente, imersas em nitrogênio líquido, quebradas, trituradas em moinho de facas e secas em estufa à vácuo por 24 horas à 100°C. As percentagens em massa de ECO estudadas foram 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 100.

Para obtenção de corpos de prova, o material foi prensado em um molde pré-aquecido com temperatura controlada à 200°C, à uma pressão de 5 toneladas e resfriado à temperatura ambiente.

As amostras obtidas foram caracterizadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) e Espectroscopia de Infravermelho (IV).

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento TA Instruments - DSC 2910 - Differential Scanning Calorimeter, utilizando-se o seguinte método: a) resfriamento até - 80°C à 20°C/min; b) aquecimento até 260°C à 20°C/min; isoterma por 2 minutos; resfriamento à 20°C/min até - 80°C; isoterma por 5 minutos; aquecimento até 260°C à 20°C/min. Os resultados apresentados correspondem ao segundo aquecimento.

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em um aparelho TA Instruments - DMA 983 - Dynamic Mechanical Analyzer. Amostras com dimensões aproximadas de 8,0 x 1,5 x 5,0 mm foram submetidas à deformação sinoidal de amplitude 0,2 mm

à frequência de 1 Hz. As amostras foram aquecidas de 3 em 3°C até 300°C, permanecendo a cada temperatura o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico e mecânico e realizar a medida (cerca de 2 minutos).

Obtiveram-se espectros de Infravermelho com reflectância interna múltipla e de transmissão em uma aparelho Perkin - Elmer. Utilizou-se uma faixa de transmissão de 4000 à 400 cm^{-1} com resolução de 1 cm^{-1} , sendo efetuadas 200 varreduras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela I são apresentados as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f), entalpia de fusão expressa em J/g de amostra (ΔH_f) e entalpia de fusão expressa em J/g de PA 6 nas blendas (ΔH_H), obtidas das curvas de DSC.

Tabela I : Dados obtidos das curvas de DSC

ECO %	T_g (°C)		T_f PA6 (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_H (J/g PA 6)
	ECO	PA 6			
0	---	57	223	62	62
3	---	60	224	55	54
5	- 41	55	227	53	50
10	- 41	60	226	54	49
20	- 40	56	225	41	33
30	- 39	62	224	37	26
40	- 38	55	224	33	20
100	- 36	---	---	---	---

A ECO é um polímero amorfo, apresentando transição vítrea à - 36°C. A PA 6 é um polímero semicristalino com T_g à 57°C e T_f em 223°C. Observa-se que todas as composições apresentam duas transições vítreas (na composição com 5% de ECO não foi possível a detecção de uma das transições devido à própria limitação da técnica) próximas às dos componentes puros, e um pico endotérmico relativo à fusão da fração cristalina da PA 6. Trata-se, portanto, de um sistema imiscível em toda a faixa de composição estudada.

A diminuição do ΔH_f com o aumento da proporção de ECO na blenda nos indica uma diminuição do grau de cristalinidade. Este fato sugere que a adição do elastômero causa um aumento da viscosidade da blenda, dificultando assim o arranjo das cadeias da poliamida. Esta idéia é confirmada quando se compara os valores de entalpia de fusão expressos em termos de massa de PA 6 nas blendas (ΔH_H). Observa-se uma pronunciada queda do valor de ΔH_H com o aumento da % de ECO.

Na figura 1 encontram-se as curvas de Log do módulo de perda ($\text{Log } E''$) em função da temperatura obtidas por DMA para as blendas de PA 6/ECO.

Como no DSC, são observadas duas transições vítreas, confirmando a heterogeneidade das blendas. No entanto, nas curvas de $\text{Log } E'' \times T$ é possível

observar ainda relaxações que ocorrem entre as transições vítreas dos dois componentes, e visualizar com mais clareza o deslocamento das transições vítreas. Blendas contendo 30 e 40% em massa de ECO apresentam um ombro a aproximadamente 25°C, indicando a presença de outra fase. De forma similar ao que ocorre em blendas de polietileno clorado (CPE) e PA 6^{16 10 12)}, há também a possibilidade de ocorrer reação de alquilação entre a PA 6 e ECO, formando um copolímero que eventualmente pode ser responsável pelas relaxações observadas entre as transições dos componentes puros.

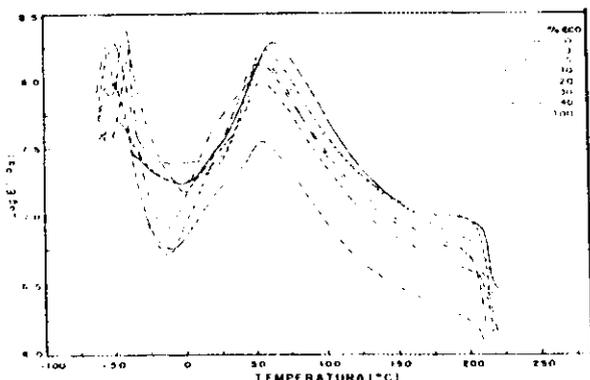


Figura 1 : Curvas de $\text{Log } E' \times T$ para blendas de PA 6 e ECO.

Das curvas de módulo de armazenamento ($\text{Log } E' \times T$) foram determinados os valores do módulo a 10°C para cada composição (figura 2)

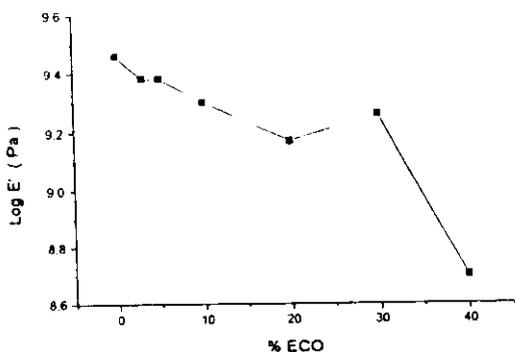


Figura 2 : Módulo de armazenamento à temperatura de 10°C em função da concentração de ECO.

O módulo de armazenamento varia muito pouco para blendas contendo até 30% em massa de ECO, indicando que a morfologia destas blendas é provavelmente de uma fase de ECO dispersa na matriz

da poliamida. Já para a blenda contendo 40% em massa de ECO o módulo apresenta uma queda um pouco maior, sendo o material ainda rígido. Neste caso, para se inferir sobre a morfologia desta blenda seria necessário uma análise mais cuidadosa dos resultados.

Na tabela II estão listadas as principais bandas observadas nos espectros de infravermelho para o ECO, PA 6 e para a blenda contendo 20% em massa de ECO.

Tabela II : Principais bandas de absorção observadas em espectros de IV por reflectância difusa e suas atribuições

% ECO	Bandas (cm^{-1})	Atribuição
0	3300,7	estiramento da ligação N - H
	2928,1/2864,5	estiramento da ligação C - H
	1642,6	estiramento da ligação C = O
	1544,3	deformação da ligação N - H
100	2924,9/2870,9	estiramento da ligação C - H
	1136,0	estiramento da ligação C-O-C
	748,1	estiramento da ligação C - Cl
20	3298,4	estiramento da ligação N - H
	2931,9/2861,5	estiramento da ligação C - H
	1644,3	estiramento da ligação C = O
	1546,1	deformação da ligação N - H
	1116,7	estiramento da ligação C-O-C
	691,1	estiramento da ligação C - Cl

Nota-se que a blenda analisada possui todas as bandas referentes às dos componentes puros, indicando assim que não houve a ocorrência de nenhuma ligação química ou molecular entre os dois componentes, em extensão suficiente para ser detectada pela técnica. Entretanto, nas blendas com menor proporção do elastômero, só foi possível a observação da banda na região de 1140 cm^{-1} referente ao estiramento C - O - C relativa à ECO através de espectroscopia de infravermelho de transmissão. Sugere-se, portanto, a ocorrência de migração preferencial da poliamida para a superfície da mistura nas condições de processamento.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAPESP (Proc. nº 93/1330 - 9) pelo suporte financeiro e Petronyl S.A. e Dinaco Importação e Comércio S.A. pelo fornecimento das matérias-primas.

CONCLUSÃO

As blendas de PA 6/ECO obtidas por blendagem mecânica apresentam separação de fases em toda faixa de composição estudada e nas condições de processamento. Os resultados obtidos pelos ensaios de análise térmica e espectroscópica indicam a ocorrência de uma fase contínua rígida de poliamida com domínios dispersos do elastômero, sendo que há a

migração preferencial da poliamida para a superfície da mistura

BIBLIOGRAFIA

- (1) Paul, D.R.; Barlow, J.W.; Keskkula, H., "Polymer Blends" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, V. 02, p.399, 1988.
- (2) Siqueira, D.F.; Bruns, R.E.; Nunes, S.P., Polímeros: Ciência e Tecnologia, abr/jun 93, p. 15, 1993
- (3) Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, p. 13, 1979.
- (4) Cowie, G.M.C., "Miscibility" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, suppl. vol., p.455, 1989.
- (5) Carpenter, D.K., "Solution Properties" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, V. 15, p.119, 1989.
- (6) Zhang, X.; Shimoda, M.; Toyoda, A., Polymer, 35, 4280, 1994.
- (7) Ascutti, S., "Nylon 6", Petronyl Ind. Com., Depto. de Engenharia, 1995.
- (8) Bussink, J., "Polymer Blends" in "Üllmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5nd ed., V.C.H., New York, V. A 21, p.289, 1992.
- (9) Vandenberg, E.J.; Kerk-Othmer, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 1980.
- (10) Coran, A.Y.; Patel, R.; Williams-Headd, D., Rubber Chem. Technol., 58, 1014, 1985.
- (11) Borggreve, R.J.M., Gaymans, R.J., Polymer, 30, 63, 1989.
- (12) Borggreve, R.J.M.; Gaymans, R.J.; Shuijer, J., Polymer, 30, 71, 1989.
- (13) Raimundo, A.N.R., "Interações Químicas em Blendas e Redes Interpenetrantes e Técnicas de Caracterização (térmica, mecânica e dielétrica)", Exame de Qualificação Geral de Doutorado, Unicamp, 1993.