

Blendas de PA6/PE: avaliação da reatividade de diferentes compatibilizantes com a PA6 por reometria de torque

P. Agrawal¹, A. W. B. Rodrigues¹, E. M. Araújo¹, T. J. A. Mélo^{1*}

¹Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande, Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – PB

(Recebido em 11/11/2009; revisado em 20/11/2009; aceito em 18/12/2009)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

Resumo:

Neste trabalho, a reatividade de diferentes compatibilizantes com a Poliamida 6 (PA6) foi avaliada por meio da reometria de torque. Os compatibilizantes utilizados foram o polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA), o polietileno enxertado com anidrido maléico (PEgMA) e o etileno-metil acrilato-metacrilato de glicidila (EMA-GMA). Os resultados de reometria de torque mostraram que o PEgAA apresenta maior reatividade com a PA6 do que os demais compatibilizantes (PEgMA e EMA-GMA). A adição dos compatibilizantes à blenda PA6/PE aumenta a viscosidade do sistema, resultando em um aumento do torque, o que indica que houve ocorrência de reação química. O aumento no torque foi mais pronunciado para as blendas contendo o PEBD como fase dispersa.

Palavras-chave: Blendas; poliamida 6; polietileno; compatibilização reativa

Abstract:

In this work, the reactivity of different compatibilizers with PA6 in PA6/PE blends was evaluated by torque rheometry. The compatibilizers used were polyethylene grafted acrylic acid (PEgAA), polyethylene grafted with maleic anhydride (PEgMA) and ethylene-methyl acrylate – glycidyl methacrylate terpolymer (EMA-GMA). Torque rheometry analysis indicated that PEgAA is more reactive with PA6 than both PEgMA and EMA-GMA. The addition of the compatibilizers to PA6/PE blends increases the viscosity, resulting in an increase of the torque, indicating that chemical reaction has occurred. The increase in the torque was more pronounced for the blends containing LDPE as disperse phase.

Keywords: Blends; polyamide 6; polyethylene; compatibilization.

* E-mail: tomas@dema.ufcg.edu.br (T. J. A. Mélo)

1. Introdução

As blendas de poliamida 6 (PA6) e poliolefinas (PO) são interessantes do ponto de vista industrial, já que combinam excelentes propriedades termo-mecânicas da PA6 com a fácil processabilidade e baixo custo das PO [1]. Entretanto, como a maioria das blendas, as blendas de PA6 e PO são imiscíveis e apresentam elevada tensão interfacial e baixa adesão entre as fases (PA6 e PO), o que pode levar a propriedades mecânicas indesejáveis. Uma das soluções mais aplicadas para este problema é a compatibilização reativa, onde um compatibilizante, copolímero enxertado ou em bloco, com grupos funcionais reage quimicamente com pelo menos um dos componentes da blenda, formando um copolímero *in-situ* na interface [2-4]. Alguns trabalhos têm sido publicados sobre compatibilização reativa de blendas de PA6 e PO. Roeder et al. [5] estudaram a influência do compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maléico (PPgMA) na interface das blendas de PA6/PP. Eles concluíram que a adição de pequenas quantidades de PPgMA às blendas incompatíveis de PA6/PP melhoraram a dispersão da PA6 na matriz de PP, além da adesão entre as fases. Tedesco et al [6] estudaram o efeito do PPgMA e do polipropileno funcionalizado com metacrilato de glicidila (PPGMA) como agentes compatibilizantes para as blendas de PP/PA6. Concluíram que o efeito compatibilizante do PPgMA foi maior que o do PPGMA, devido a reação entre o grupo anidrido do PPgMA e os grupos terminais amina da PA6 ser mais efetiva do que a reação entre os grupos epóxi do PPGMA e os grupos terminais amina da PA6. Kellar & Jurkowski [7] estudaram a blenda de PA6 e polietileno de baixa densidade (PEBD) funcionalizado. Primeiramente, o anidrido maléico foi enxertado ao polietileno de baixa densidade, através da extrusão reativa e, em seguida foi misturado à PA6. Os resultados indicaram que a enxertia do anidrido no polietileno foi eficiente e que sua mistura com a PA6 formou um copolímero do tipo PEBD-g-PA6. Isto resultou numa redução significativa

do tamanho das partículas da fase dispersa e uma melhora nas propriedades mecânicas.

A reometria de torque é uma técnica reométrica que fornece, por meio do monitoramento do torque em função do tempo, evidências da ocorrência ou não de reações químicas entre os componentes da blenda e o compatibilizante. Portanto, quando o compatibilizante é adicionado à blenda imiscível, os seguintes resultados podem ser obtidos por reometria de torque (Figura 1): a) ocorrência de reação entre pelo menos um dos componentes da blenda e o grupo funcional do compatibilizante. Isto é indicado pelo aumento do torque devido ao aumento da viscosidade do sistema, promovido por ligações químicas cruzadas e/ou extensão da cadeia formando um copolímero *in situ*; b) quando não há reação entre nenhum dos componentes da blenda e o grupo funcional do compatibilizante. Logo, o torque permanece constante; c) ocorrência de degradação em pelo menos um dos componentes da blenda ou do copolímero formado *in-situ*. Dagli et al. [8] estudaram, por meio da reometria de torque, a compatibilização reativa das blendas de PA6 e polipropileno (PP), utilizando o polipropileno enxertado com ácido acrílico (PPgAA) como compatibilizante. Os autores observaram, pela variação do torque, que houve um aumento substancial na taxa de reação inicial com o aumento da velocidade dos rotores. Não houve influência significativa do aumento da temperatura na taxa de reação. Os autores ainda observaram que os grupos ácidos do PPgAA reagem com os grupos terminais amina da PA6 formando grupos amida. O ácido também pode se transformar no grupo anidrido que por sua vez reage com os grupos terminais amina da PA6, formando o grupo imida. Na literatura, observa-se que se encontram poucos artigos referentes à avaliação, por reometria de torque, da reatividade da PA6 com diferentes compatibilizantes contendo grupos funcionais distintos [8,9]. Portanto, o objetivo deste trabalho é investigar, por meio da reometria de torque, a reatividade de diferentes compatibilizantes com a PA6 em blendas de PA6/PE. Em outro trabalho dos autores desta pesquisa [10], foram avaliadas a morfologia e

propriedades mecânicas de alguns sistemas de PA6/PE/Compatibilizante.

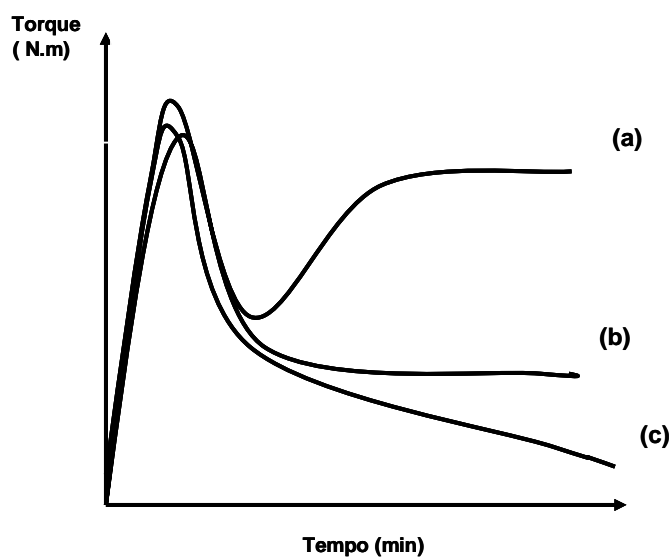


Figura 1: Curvas características de reometria de torque: a) ocorrência de reação entre pelo menos um dos componentes da blenda e o grupo funcional do compatibilizante; b) quando não há reação entre nenhum dos componentes da blenda e o grupo funcional do compatibilizante; c) ocorrência de degradação em pelo menos um dos componentes da blenda ou do copolímero formado *in-situ*.

2. Experimental

2.1. Materiais

A Poliamida 6 (PA6) C216 natural (*grade* para injeção) de médio peso molecular, com aditivos para desmoldagem, foi fornecida pela Rhodia. O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) PB 208, *grade* para injeção e sem aditivos, (IF = 22g/10min) e o Polietileno de Alta Densidade (PEAD) JV060U, *grade* para injeção contendo antioxidante, anti-UV e anti-ácido, IF= 7g/10min, foram fornecidos pela Braskem. Os compatibilizantes utilizados foram o polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico (PEgAA) Polybond 1009 (IF = 5g/10min) e o polietileno enxertado com 1% de anidrido maléico (PEgMA) Polybond 3009 (IF= 5g/10min), fornecidos pela Crompton, e o terpolímero Etileno – Metil Acrilato – Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA) Lotader AX 8900 (IF = 6g/10min), contendo 8% de GMA e 15% de ester, fornecido pela Arkema. A estrutura química dos compatibilizantes está apresentada na Tabela 1. A PA6, o PEgAA e o PEgMA foram secados sob vácuo a 80°C por 24h antes de serem processados.

2.2. Métodos

2.2.1. Reometria de Torque

Os ensaios de reometria de torque foram realizados em um misturador fechado Rheocord 600 acoplado a um equipamento HAAKE System 90, equipados com rotores do tipo roller com velocidade de 50 rpm e temperatura de 240°C, sob atmosfera de ar durante 20 minutos. A massa total dentro da câmara de mistura foi de 50g. A composição foi de 80/20 (% em peso) para as blendas binárias de PA6/PE e PA6/Compatibilizante e de 80/05/15, 80/10/10, and 80/15/05 (% em peso) para as blendas ternárias de PA6/Compatibilizante/PE. A concentração da PA6 foi mantida fixa em 80%.

3. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra as curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros. Observa-se que após a completa fusão dos polímeros (depois de 5 minutos) o torque se mantém quase constante, o que indica estabilidade. O PEAD foi o polímero que apresentou o maior torque.

Tabela 1: Estrutura química dos compatibilizantes

Compatibilizante	Estrutura química
PEgAA	
PEgMA	
EMA-GMA	

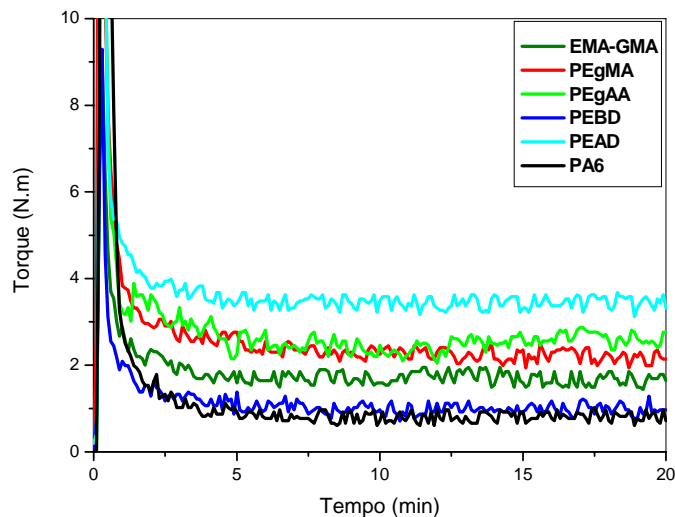


Figura 2 – Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros.

A Figura 3 mostra as curvas de torque em função do tempo da PA6 e das blendas binárias PA6/PE (80/20) e PA6/Compatibilizante (80/20). Os compatibilizantes foram adicionados à PA6 no tempo de 5 minutos após o início do ensaio quando o torque começou a estabilizar. Observa-se que quase não há diferença entre os torques da PA6 e da blenda

PA6/PEBD o que já era esperado, pois a PA6 e o PEBD possuem viscosidades semelhantes, conforme observado na Figura 2. Quando os compatibilizantes foram adicionados à PA6, houve um aumento do torque indicando a ocorrência de reações entre os grupos finais amina da PA6 e os grupos funcionais dos compatibilizantes. A blenda PA6/PEgAA foi a

que apresentou o maior torque, indicando que o PEGAA é mais reativo com a PA6 do que os

demais compatibilizantes utilizados neste trabalho.

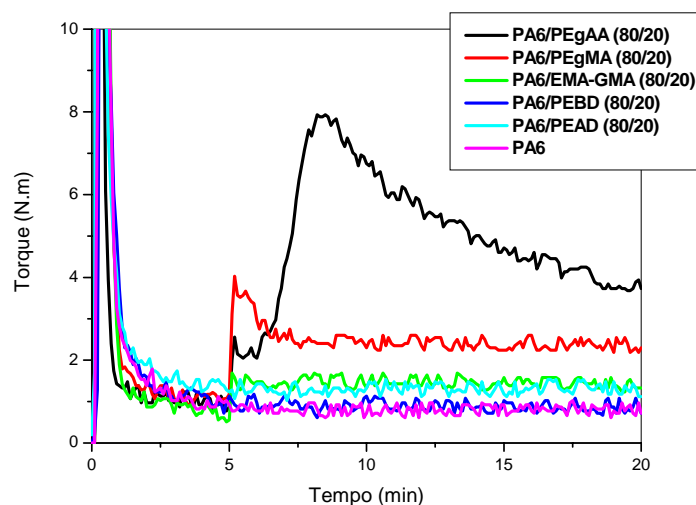
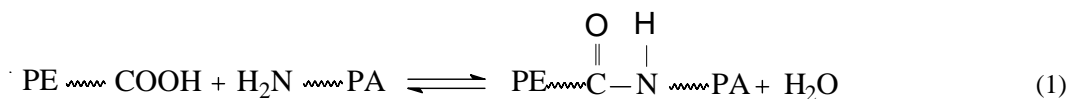


Figura 3 – Curvas de torque em função do tempo da PA6 e das blendas binárias PA6/PE (80/20) e PA6/Compatibilizante (80/20).

A Figura 4 mostra as curvas de torque em função do tempo das blendas ternárias PA6/PEgMA/PE contendo 0-20 (% em peso) de PEGAA. O PEGAA foi adicionado à blenda PA6/PE após 5 minutos, quando a PA6 e o PE já estavam no estado fundido. Observa-se que a adição do PEGAA à blenda PA6/PE leva a um aumento do torque o que é uma evidência de que ocorreu reação química. Sabe-se que os grupos terminais amina da PA6 reagem com os grupos carboxila do PEGAA resultando em grupos amida e, conseqüentemente, formando copolímeros *in situ* (reação 1) [11,12]. Houve um aumento do torque com o aumento da concentração de PEGAA. Uma possível

interpretação é que quanto maior a concentração de PEGAA, maior a quantidade de grupos funcionais reativos, o que aumenta as chances de reação entre a PA6 e o PEGAA.

Na Figura 4 observa-se também que há uma queda no torque das blendas contendo 10-20% de PEGAA. Sabe-se que a reação entre os grupos finais amina da PA6 e os grupos carboxila do PEGAA envolve a formação de água como subproduto (reação 1). Esta por sua vez leva a degradação hidrolítica dos grupos amidas presentes na PA6 e/ou no copolímero formado *in-situ* provocando a cisão de cadeia (reação 2) e, por conseguinte, a redução da viscosidade e do torque [11,12].



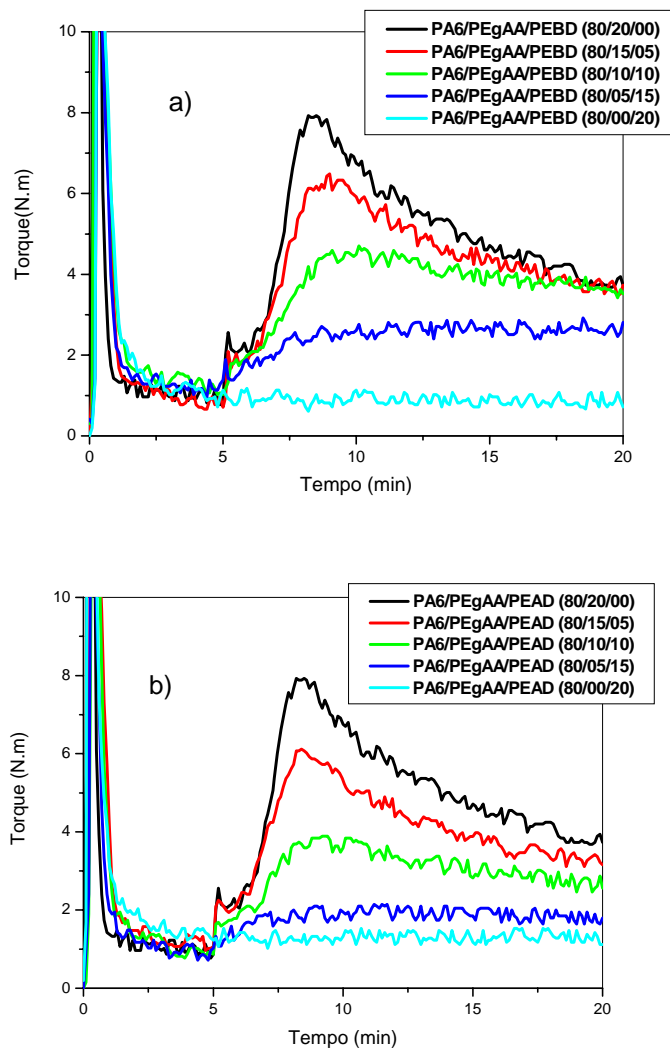
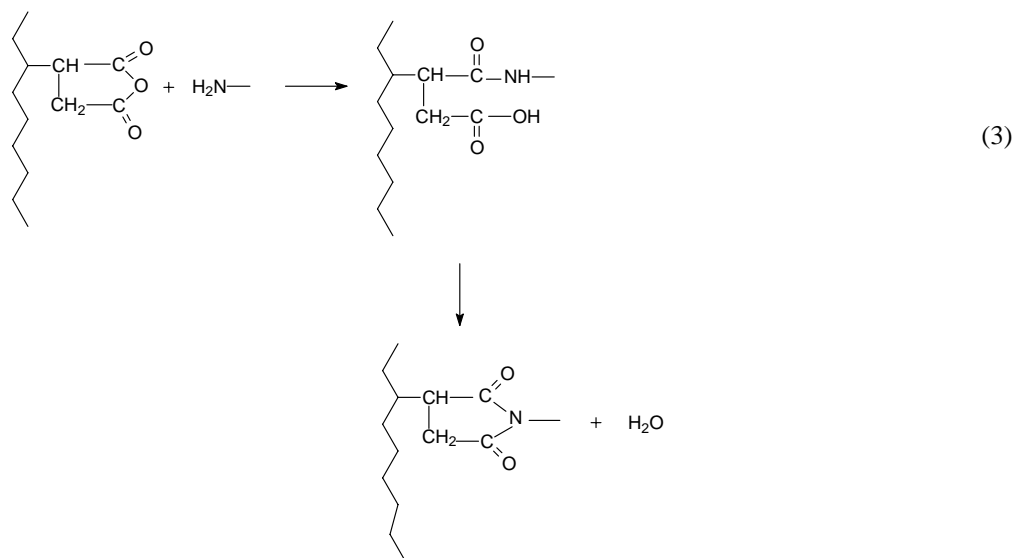


Figura 4: Curvas de torque em função do tempo da blendas PA6/PEgAA/PE contendo 0-20 (% em peso) de PEgAA: a) PEBD como fase dispersa; b) PEAD como fase dispersa.

A Figura 5 mostra as curvas de torque em função do tempo das blendas ternárias PA6/PEgMA/PE contendo 0-20 (% em peso) de PEgMA. O PEgMA foi adicionado à blenda PA6/PE após 5 minutos, quando a PA6 e o PE já estavam no estado fundido. Observa-se que a adição do PEgMA à blenda PA6/PE leva a um

aumento do torque o que é uma evidência de que ocorreu reação química. Sabe-se que os grupos finais amina da PA6 reagem com os grupos anidrido do PEgMA resultando em grupos imida e, conseqüentemente, formando copolímeros *in situ* (reação 3) [6,13].



O torque aumentou com o aumento da concentração do PEGMA, entretanto, este aumento não foi tão significativo quando comparado a aquele do PEGAA. A reação entre a PA6 e o PEGMA também envolve a formação de água como subproduto, porém, nenhuma degradação foi observada, já que o torque permaneceu constante. Uma possível interpretação, é que o PEGMA contém apenas 1% de anidrido maléico enquanto que o PEGAA contém 6% de ácido acrílico. A pequena concentração de anidrido maléico não seria suficiente para formar a quantidade de água necessária para levar à degradação da PA6.

A Figura 6 mostra as curvas de torque em função do tempo das blendas PA6/EMA-GMA/PE contendo 0-20% de EMA-GMA. O EMA-GMA foi adicionado à blenda PA6/PE após 5 minutos, quando a PA6 e o PE já estavam no estado fundido. Observa-se que a adição do EMA-GMA à blenda PA6/PE leva a

um aumento do torque o que é uma evidência de que ocorreu reação química. Entretanto, o aumento do torque só foi significativo para as blendas contendo 15 e 20% de EMA-GMA. Sabe-se que os grupos epóxi do EMA-GMA podem reagir tanto com os grupos carboxila quanto com os grupos finais amina da PA6 formando copolímeros *in situ* (reações 4 e 5) [14].

É importante observar que com a adição dos três tipos de compatibilizantes às blendas de PA6/PE, o aumento do torque foi mais pronunciado para as blendas contendo o PEBD como fase dispersa. Uma possível interpretação é que a baixa viscosidade do PEBD, de acordo com o observado na Figura 2, favorece a ocorrência de reação entre os grupos finais amina da PA6 e os grupos funcionais dos compatibilizantes, ou seja, o processo de difusão é mais eficiente.

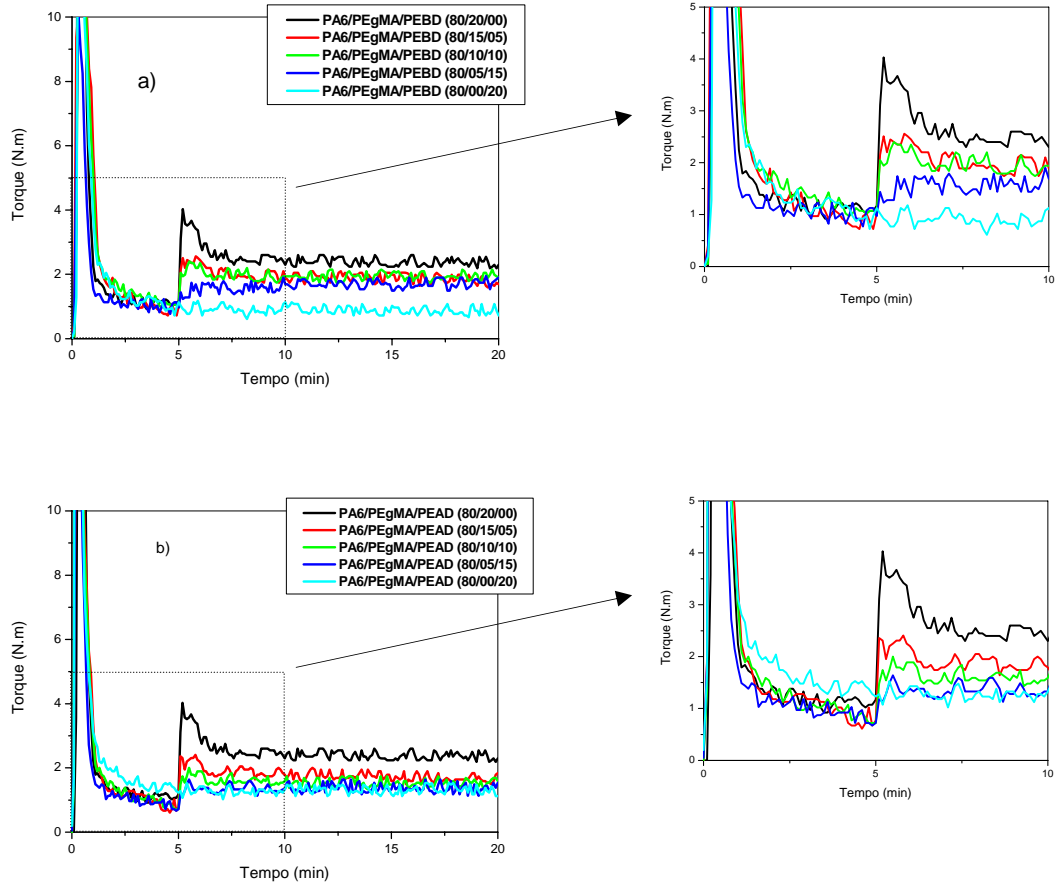
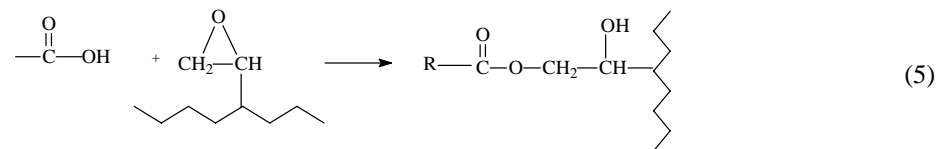
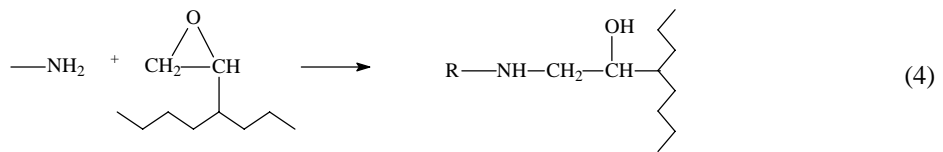


Figure 5: Curvas de torque em função do tempo da blenda PA6/PEgMA/PE contendo 0-20 (% em peso) de PEgMA: a) PEBD como fase dispersa; b) PEAD como fase dispersa.



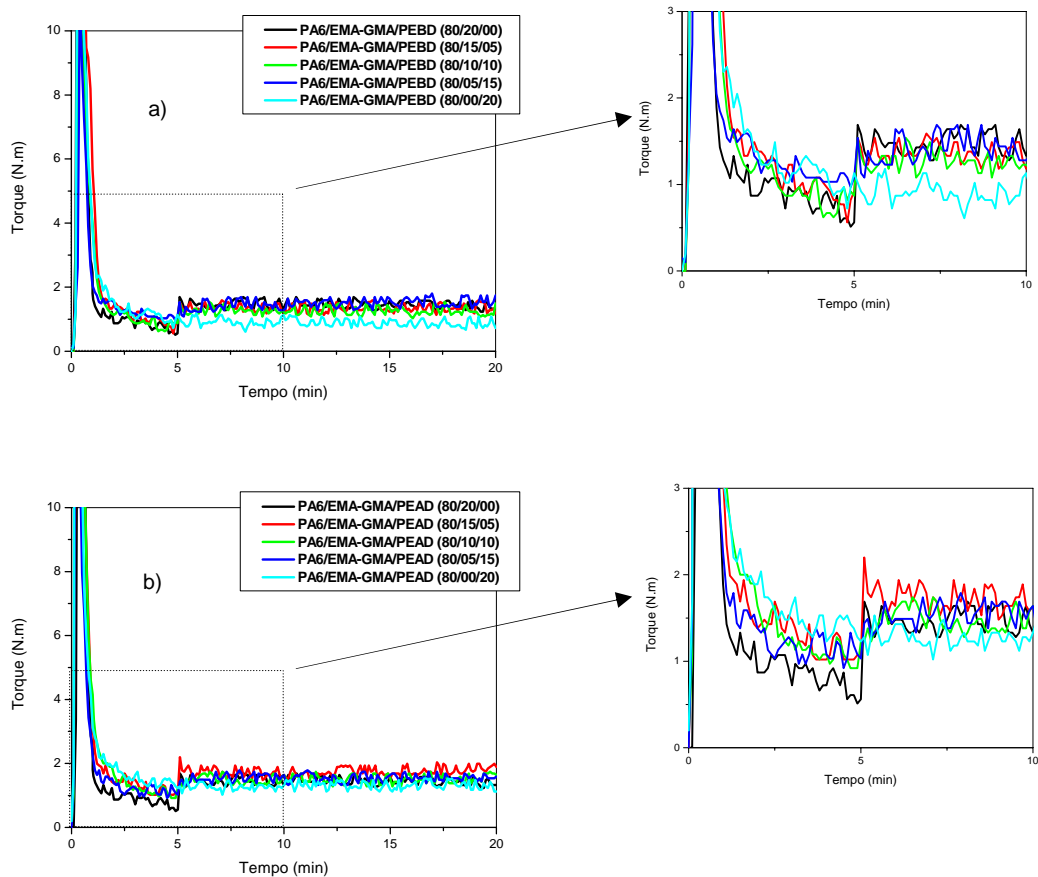


Figure 6: Curvas de torque em função do tempo da blenda PA6/EMA-GMA/PE contendo 0-20 (% em peso) de EMA-GMA: a) PEBD como fase dispersa; b) PEAD como fase dispersa.

4. Conclusões

Os ensaios de reometria de torque mostraram que houve um aumento no torque das blendas de PA6/PE com a adição dos compatibilizantes. Este aumento foi maior para as blendas contendo o PEBD como fase dispersa, o qual possui menor viscosidade. O torque das blendas compatibilizadas aumentou com o aumento da concentração do compatibilizante, sendo o compatibilizante PEGAA, o que apresentou maior reatividade com a PA6. Entretanto, foi observada uma redução no torque devido à degradação da PA6 e/ou do copolímero formado in-situ.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Rhodia pelo fornecimento da PA6, à Crompton pelo fornecimento dos compatibilizantes PEGAA e PEGMA, à Arkema pelo fornecimento do compatibilizante EMA-GMA, à Braskem pelo

fornecimento do PEAD, e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

- [1] Sacchi, A., Di Landro, L., Pegoraro, M., Severine, F. Morphology of isotactic polypropylene-polyamide 66 blends and their mechanical properties. *European Polymer Journal*, 40, 1705-1713, 8, 2004.
- [2] Ebeling, T., Norek, S., Hasan, A., Hiltner, A., Baer, E. Effect of tie layer on the delamination toughness of polypropylene and polyamide 66 microlayers. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1461-1467, 9, 1999.
- [3] Zhahoui, L., Zhang, X., Tasaka, S., Inagaki, N. The interfacial tension and morphology of reactive polymer blends. *Materials Letters*, 48, 81-88, 2, 2001.

- [4] 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*, 42, 713-725, 2, 2001.
- [5] Roeder, J., Oliveira, R. V. B., Gonçalves, M. C., Soldi, V., Pires, A. T. N. Polypropylene/polyamide 6 blends: Influence of compatibilizing agent on interface domains. *Polymer Testing*, 21, 815-821, 7, 2002.
- [6] Tedesco, A., Barbosa, R. V., Nachtigall, S. M. B., Mauler, R. S. Compaartive study of PP-MA and PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends. *Polymer Testing*, 21, 11-15, 1, 2002.
- [7] Kelar, K. & Jurkowski, B. Preparation of functionalized low density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. *Polymer*, 41, 1055-1062, 3, 2000.
- [8] Dagli, S. S., Xanthos, M., Biesenberger, J. A., Kinetic studies and process analysis of reactive compatibilization of nylon 6/polypropylene blends, *Polymer Engineering and Science*, 34, 1720-1730, 23, 1994.
- [9] Darie, R.N., Brebu, M., Vasile, C., Kozłowski, M. On the compatibility of the IPP/PA6/EPDM blends with and without functionalized IPP I. Thermo-oxidative behavior. *Polymer Degradation and Stability*, 80, 551-566, 2003.
- [10] Agrawal, P., Araújo, E.M., Melo, T.J.A., Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD. *Polímeros*, 18, 152-157, 2, 2008.
- [11] Filippi, S., Chiono, V., Polacco, G., Paci, M., Minkova, L. I., Magagnini, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends, 1. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203, 1512-1525, 10, 2002.
- [12] Méier-Haack, J., Valko, M., Lunkwitz, K., Bleha, M. Microporous membranes from polyolefin-polyamide blend materials. *Desalination*, 163, 215-221, 1-3, 2004.
- [13] Bassani, A., Hasge Jr., E., Pessan, L. A., Machado, A. V., Covas. J. A. Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora dupla rosca e moldagem por injeção. *Polímeros*, 15, 176-185, 3, 2005.
- [14] Chiono, V., Filippi, S., Yordanov, H., Minkova, L., Magagnini, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene-glycidylmethacrylate copolymer. *Polymer*, 44, 2423-2432, 8, 2003.