

Desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R)

D. F. Silva*, E. M. Araújo, T. J. A. Melo

Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande

Av. Aprígio Veloso, 882, CEP 58429-900, Campina Grande – PB

(Recebido em 18/11/2011; revisado em 08/08/2012; aceito em 16/08/2012)

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

Resumo:

A aplicação de poliamidas fica limitada pelo baixo desempenho sob impacto, quando entalhada, nas condições de temperatura ambiente. Esta situação se agrava, principalmente para temperaturas de utilização abaixo de zero grau Celsius. Uma maneira de contornar esta limitação é preparar blendas poliméricas, em que a fase dispersa seja um elastômero, sendo então classificada como uma blenda imiscível. Portanto, este trabalho tem o objetivo de desenvolver blendas de poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R), com adição do compatibilizante PE-g-MA, com o intuito de se obter um equilíbrio entre as propriedades de rigidez e tenacidade. Os resultados obtidos com o estudo reológico mostraram que as misturas de PA6/PE-g-MA apresentaram os melhores resultados em comparação com as misturas de SBR-R/PP-g-MA, indicando que houve provavelmente reação entre os componentes, o que pode possibilitar uma melhor dispersão e com isso possível obtenção de melhores propriedades.

Palavras-chave: Blendas poliméricas; poliamida 6; SBR-R; compatibilizante.

Abstract:

The application of polyamides is limited by low impact performance when notched in room temperature conditions. This situation is worsening, especially for use in temperatures below zero degrees Celsius. One way to outline this limitation is to prepare polymer blends where the dispersed phase is an elastomer, and then classified as an immiscible blend. Therefore, this study aims to develop polyamide 6/compound by recycled rubber blends (SBR-R), with addition of compatibilizer PE-g-MA in order to achieve a balance between stiffness and tenacity. The results obtained with the rheological study showed that mixtures of PA6/PE-g-MA presented the best results in comparison with mixtures of SBR-R/PP-g-MA, indicating that there was probably a reaction between the components, which may allow a better dispersion and thus can achieve better properties.

Keywords: Polymer blends, polyamide 6, SBR-R, compatibilizer.

1. Introdução

As blendas poliméricas consistem em uma mistura que contém ao menos 2% em peso de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros [1]. Entre as vantagens das blendas pode-se citar a facilidade de ajustar as propriedades dos plásticos às necessidades de uso. São principalmente importantes para gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreiras desejadas e melhorar a processabilidade de polímeros de alto desempenho [2]. A possibilidade de alterar as propriedades de um polímero por meio da simples adição mecânica de outros polímeros com custos menores do que os de alterar o processo de polimerização, realizar reações químicas adicionais ou sintetizar um novo polímero, torna a blenda uma estratégia bastante atrativa para a indústria [3]. Por exemplo: a aplicação de alguns polímeros fica limitada pelo baixo desempenho sob impacto nas condições de temperatura ambiente. Esta situação se agrava, principalmente para temperaturas de utilização abaixo de zero grau Celsius [4]. Uma maneira de contornar

esta limitação é preparar blendas poliméricas, em que a fase dispersa é um elastômero, sendo então classificada como uma blenda imiscível. As blendas com esta característica apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre a fase contínua e a fase dispersa. Estudos têm sido direcionados para avaliar a forma, o tamanho e a distribuição dos domínios da fase dispersa, relacionando-os com as propriedades macroscópicas do material resultante. A adição de pequenas quantidades de um terceiro componente à blenda imiscível pode alterar a energia interfacial e a dispersão entre as fases, atuando como um agente compatibilizante. Os agentes compatibilizantes geralmente são copolímeros em bloco ou enxertados e podem provocar um decréscimo no tamanho da fase dispersa e modificar a tenacidade da blenda [5].

A reciclagem de resíduos na forma de materiais para as mais diversas aplicações tem sido uma alternativa para solucionar diversos problemas relacionados à questão ambiental, quer seja na diminuição do volume de resíduos

*Email: divaniaf@yahoo.com.br (D. F. Silva)

gerados e seus perigos de descarte, quer seja na diminuição da utilização de recursos naturais cada vez mais escassos [6].

O desenvolvimento da blenda PA6/SBR-R proporcionou além dos benefícios de natureza econômica, pelo baixo custo da produção das mesmas, a utilização de compostos de borracha reciclada da região para outros fins, minimizando o efeito negativo desses rejeitos industriais sobre o meio ambiente e agregando valor a um material descartado, bem como o cumprimento da legislação aplicável à defesa do meio ambiente [6].

2. Poliamida 6

Entre as várias matrizes poliméricas, a poliamida 6 (conhecida também como nylon 6) foi escolhida por ser um polímero de engenharia, garantindo algumas vantagens como: estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe, excelente resistência química, alta temperatura de fusão, entre outras. Apesar das vantagens que a poliamida 6 possui, existem algumas desvantagens, como por exemplo: resistência limitada a soluções diluídas de ácidos inorgânicos e a alguns hidrocarbonetos clorados (elementos como, ácido acético, ácido fórmico concentrado, fenóis e cresóis dissolvem o polímero), limite na temperatura de trabalho. Além disso, requer um cuidado especial para o seu processamento, devido à sua natureza higroscópica, alta temperatura de fusão cristalina e baixa viscosidade na temperatura de processamento e, tendência à oxidação a temperaturas elevadas de processamento.

Para melhorar seu desempenho tem-se utilizado a tenacificação da poliamida com materiais à base de elastômeros [7].

3. Composto de Borracha de Estireno-Butadieno

O SBR-R (copolímero de estireno-butadieno) é um elastômero considerado de uso geral. Possui propriedades como razoável resistência ao envelhecimento, boa resistência à abrasão, boa resistência à água do mar [8]. Como a borracha natural (NR), SBR é um polímero de hidrocarbonetos insaturados. Os compostos não vulcanizados são solúveis e os vulcanizados apresentam inchamento na presença da maioria dos solventes de hidrocarbonetos e outros líquidos em parâmetros similares aos da NR. Os dois materiais podem ser reforçados por negro de fumo e são classificados como borrachas resistentes ao calor. As diferenças entre SBR e NR podem ser consideradas em três aspectos, tais como: a regularidade das características da matéria-prima de SBR, que por ser um material sintético, sua produção permite maior controle, ao passo que, no fornecimento de NR, há variações da matéria-prima de acordo com as safras, em relação ao comportamento do processamento e pelas propriedades de vulcanização, uma vez que a vulcanização de SBR é mais lenta e necessitam de aceleradores mais fortes para manter a velocidade de cura [9-11].

As borrachas de SBR não apresentam grande resistência ao calor em relação às borrachas saturadas, como as de copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) ou até em

relação às borrachas de policloropreno e nitrílicas. Porém, pela sua razoável resistência ao envelhecimento, ótima resistência à abrasão e boas propriedades a baixas temperaturas, as borrachas de SBR são largamente empregadas na indústria de artefatos em geral, como em peças mecânicas, forros de carpetes e tapetes, em solas de calçados, adesivos e modificadores de asfalto [9].

Os resíduos de borracha oriundos das indústrias de calçados e de pneus são fonte de poluição ambiental e desperdício de matéria-prima com boas propriedades e alto valor agregado. Sabe-se que estes materiais apresentam resistência relativamente alta a agentes biológicos e às intempéries, causando assim sérios problemas à comunidade em geral quando descartados. Tanto os aspectos econômicos quanto a poluição ambiental são justificativas para que também se envidem esforços no sentido de promover a reciclagem destes materiais poliméricos [12].

4. Materiais e Métodos

a) Matriz Polimérica

Foi utilizada uma poliamida 6 (PA6), Technil C216 de média massa molar (10.500 g/mol), índice de viscosidade IV= 134ml/g, na forma de grânulos, fornecida pela Rhodia/SP. A estrutura molecular da PA6 é apresentada na Figura 1.

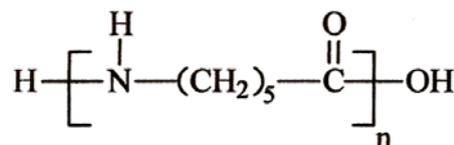


Figura 1. Estrutura molecular da PA6

b) Fase Dispersa

Foi utilizado resíduo de borracha (SBR), proveniente da indústria de calçados São Paulo Alpargatas S.A. sediada em Campina Grande/PB. Estes compostos são constituídos de uma mistura de SBR (copolímero de estireno-butadieno) como componente principal, cargas, aditivos de processamento, agentes de cura, estabilizantes, entre outros tipos de borracha. Os resíduos foram utilizados na forma de pó com granulometria de 425µm em média passados em peneira de malha 35. A estrutura molecular do copolímero de estireno-butadieno é apresentada na Figura 2. As frações de butadieno e estireno estão descritas como “n” e “m” respectivamente.

c) Compatibilizante

Foi utilizado o polietileno (PE-g-MA), Polybond 3009, com índice de fluidez 5g/10min e enxertado com 1% em peso de anidrido maleico fornecido pela Crompton/SP. A estrutura molecular do PE-g-MA é apresentada na Figura 3.

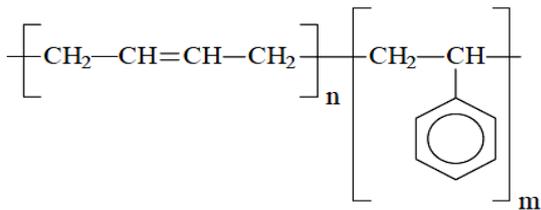


Figura 2. Estrutura molecular do copolímero de estireno-butadieno (SBR)

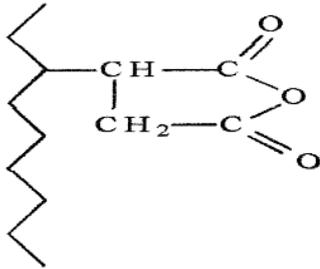


Figura 3. Estrutura molecular do PE-g-MA

4.1. Preparação das Blendas Poliméricas

Antes de cada etapa de processamento a PA6 e os compatibilizantes foram secados em estufa a vácuo a 80 °C, por 48 horas. As blendas binárias PA6/SBR-R foram preparadas nas proporções 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 e as misturas ternárias PA6/SBR-R/PE-g-MA nas proporções 87,5/7,5/5, 77,5/17,5/5, 67,5/27,5/5 e 57,5/37,5/5 utilizando um misturador interno Haake.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de blendas de poliamida 6/composto de borracha estireno-butadieno/compatibilizantes para alcançar propriedades superiores ou melhores em alguns aspectos relativos às propriedades de cada um dos seus componentes. O fluxograma de preparação das blendas está ilustrado na Figura 4.

4.2. Técnicas de Caracterização

4.2.1. Reometria de Torque

Os ensaios de reometria de torque foram realizados em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler, operando com rotores do tipo roller, velocidade de rotação de 60 rpm sob temperatura de 240°C, durante 20 minutos em atmosfera de ar. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 55g para todas as composições. Foram obtidas curvas reológicas dos seguintes materiais PA6, SBR-R, PE-g-MA e das blendas binárias nas composições de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 (% em peso) e 87,5/7,5/5; 77,5/17,5/5; 67,5/27,5/5 e 57,5/37,5/5 (% em peso) para as blendas ternárias.

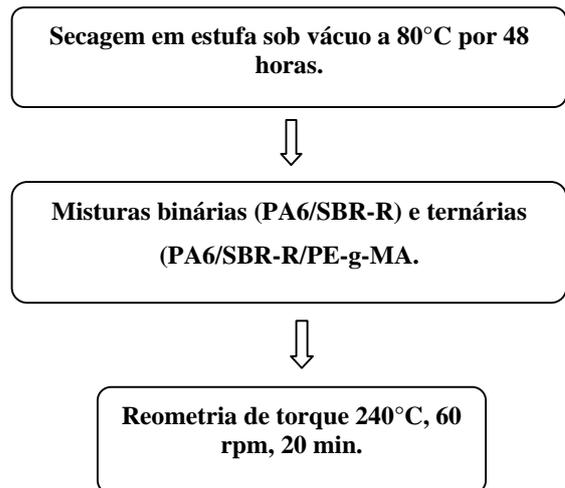


Figura 4. Fluxograma de preparação das blendas

4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia foi utilizada para caracterização dos componentes puros e das blendas binárias e ternárias com 5% em peso de PE-g-MA.

4.2.3. Ensaios mecânicos sob tração e impacto

Os ensaios de tração foram realizados em corpos de prova injetados, segundo a norma ASTM D638, utilizando uma máquina de ensaios universal da Shimadzu, modelo AG-IS 100KN com velocidade de carregamento de 50 mm/min. Os testes foram conduzidos a temperatura ambiente e os resultados analisados a partir de uma média de 8 corpos de prova.

Os ensaios de impacto foram realizados em corpos de prova entalhados tipo Izod, segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,75J e os resultados foram analisados a partir de uma média de 8 corpos de prova.

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, a uma voltagem de 15kV, sob alto vácuo e as superfícies de fratura das amostras entalhadas recobertas com ouro

5. Resultados e Discussão

Nas Figuras 5, 6 e 7 estão apresentadas as curvas de variação do torque em função do tempo dos polímeros puros, das blendas com e sem compatibilizante. A Figura 5 ilustra as curvas de torque para os polímeros puros utilizados neste

trabalho.

Observa-se que após 3 min de processo, o torque tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Este comportamento indica estabilidade da viscosidade para as condições de processo utilizadas, ou seja, velocidade de 60 rpm e temperatura de 240°C. O polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) apresentou o maior torque quando comparado aos outros polímeros e, portanto, maior viscosidade nestas condições.

A Figura 6 ilustra as curvas de reometria de torque para as blendas binárias PA6/SBR-R (90/10, 80/20, 70/30 e 60/40). Observa-se que os valores de torque das blendas aumentam com o aumento da percentagem do SBR-R adicionado implicando elevação de viscosidade, provavelmente porque o SBR-R esteja agindo como uma carga. Figura 7 ilustra as curvas de reometria de torque das blendas ternárias variando-se o teor do SBR-R e mantendo-se constante em 5% (em peso) o teor do compatibilizante PE-g-MA. Observa-se que os valores dos torques das blendas PA6/SBR-R/PE-g-MA (67,5/27,5/5) e (57,5/37,5/5) com maiores percentagens de SBR-R foram maiores se comparados com as outras blendas, o que mostra que o torque aumenta com o aumento da percentagem de SBR-R adicionado a mistura implicando elevação de viscosidade e o torque foi maior com a presença do PE-g-MA, indicando possíveis reações com este compatibilizante.

Nas Figuras 8 e 9 estão ilustrados os espectros de FTIR das blendas binárias PA6/SBR-R contendo 10, 20 e 30% em peso de SBR-R e das blendas ternárias PA6/SBR-R/compatibilizante contendo 5% em peso de compatibilizante. Observa-se que as bandas características da PA6 não foram modificadas pela presença do SBR-R e nem pelo aumento da sua percentagem nas blendas binárias e pela presença de PE-g-MA nas blendas ternárias, mostrando que os seus grupamentos químicos não foram afetados.

Na Tabela 1 e Figuras de 10 a 12 encontram-se os resultados das propriedades mecânicas sob tração e impacto da PA6, das blendas binárias (PA6/SBR-R) e ternárias (PA6/SBR-R/PE-g-MA) com 5% em peso de PE-g-MA. Foram selecionadas apenas as composições de 90/10% e 80/20%, com menores teores de SBR-R, pois o SBR-R na forma de pó, a poliamida e o compatibilizante na forma de grânulos foram misturados simultaneamente e introduzidos na extrusora. Maiores teores de SBR-R poderiam comprometer a homogeneização da mistura.

Observa-se que a resistência ao impacto, o módulo elástico e a tensão máxima no escoamento das blendas compatibilizadas reduziram pouco quando comparado com os valores da PA6. Entretanto, quando se considera que a incorporação de um material reciclado, com ligações cruzadas em teores de até 20% em peso na PA6, esta redução é aceitável já que não compromete significativamente as propriedades e contribui para a redução de custo do composto final.

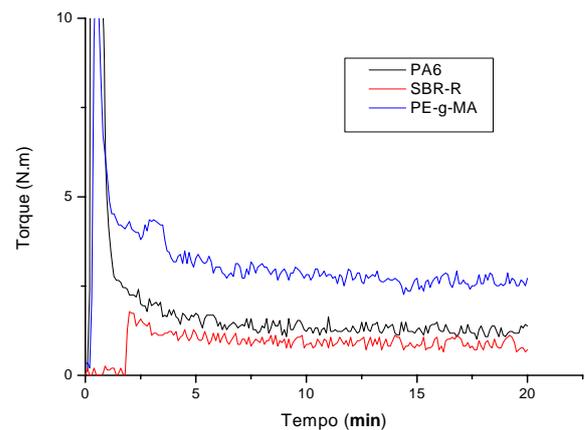


Figura 5. Curvas de torque dos polímeros puros

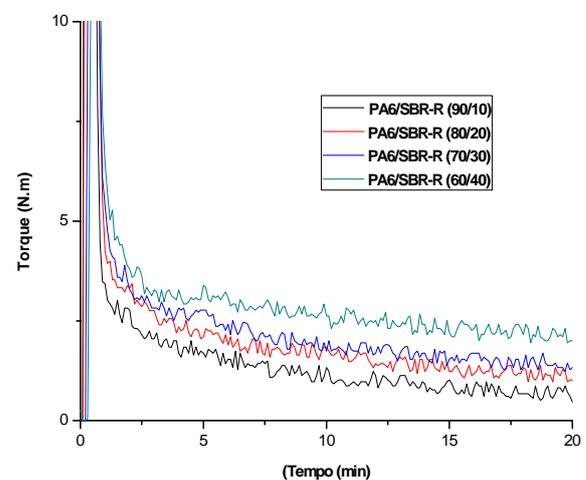


Figura 6. Curvas de torque das blendas binárias

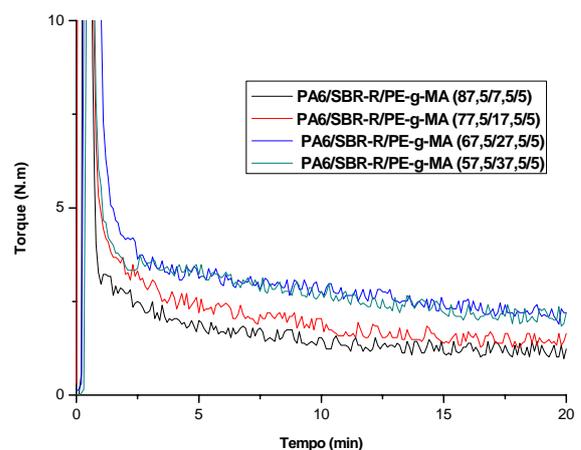


Figura 7. Curvas de torque das blendas

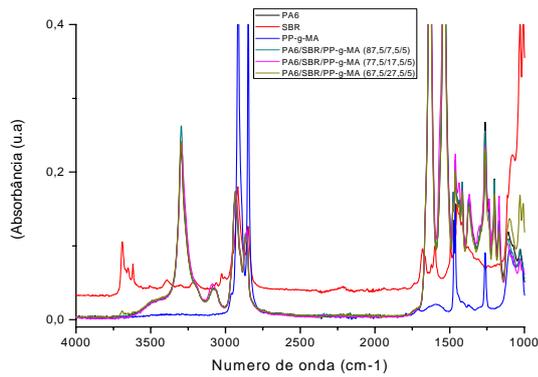


Figura 8. Espectros de FTIR das blends binárias

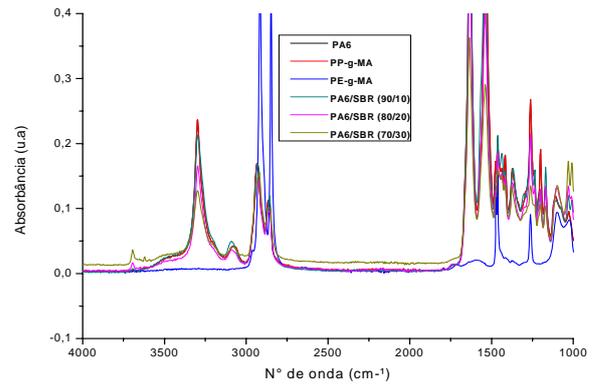


Figura 9. Espectros de FTIR das blends ternárias

Tabela 1. Propriedades mecânicas da PA6 e das blends binárias e ternárias

Composições	E (MPa)	TM (MPa)	Tenacidade* (J)	RI (J/m)
PA6	2079,8±13,4	54,2±0,3	94,1±4,1	51,9±11,8
PA6/SBR-R 90/10	2157,0±44,7	49,9±0,3	26,5±11,2	41,2± 3,6
PA6/SBR-R 80/20	2042,05±30,1	41,6±0,3	14,9±5,2	35,9±6,1
PA6/SBR-R/PE-g-MA (87,5/7,5/5)	1863,9±57,7	45,5±1,6	32,3±5,4	48,0±6,7
PA6/SBR-R/PE-g-MA (77,5/17,5/5)	1844,6±37,8	39,5±0,3	18,4±8,1	40,1±4,4

E=Módulo elástico; TM=Tensão máxima no escoamento; RI=Resistência ao impacto; *Calculada pela área sob a curva de tensão x deformação.

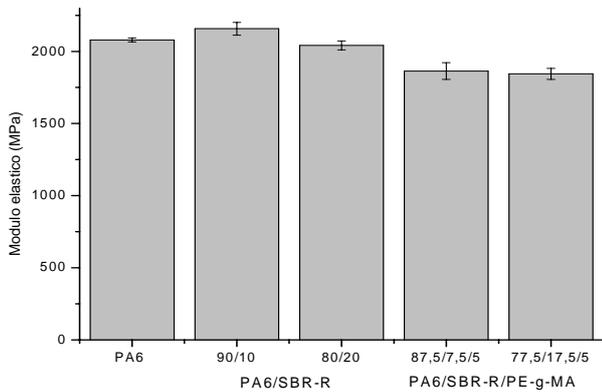


Figura 11. Módulo elástico da PA6 e das blends binárias e ternárias

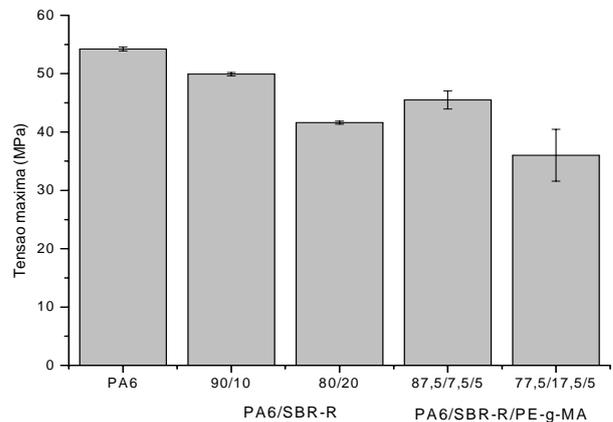


Figura 12. Tensão máxima no escoamento da PA6 e das blends binárias e ternárias

Nas Figuras 13 a 17 estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da PA6 e das blends binárias e ternárias com 5% em peso de PE-g-MA com aumento de 2000x. Estas fotomicrografias foram obtidas da superfície de fratura dos corpos de prova da PA6 e das blends binárias e ternárias submetidas ao ensaio de impacto Izod.

Nas Figuras 13 e 14 observa-se uma morfologia regular com aspecto de fratura dúctil característica da PA6 e nas Figuras 15 a 17, pode-se observar má adesão entre as fases, provavelmente devido à fraca interação interfacial entre estas, indicando a imiscibilidade do sistema e ainda devido a esta fraca interação interfacial existem vazios entre os domínios de

borracha e da matriz, os quais diminuem com a adição da porcentagem de agente compatibilizante na blenda

A adição do agente compatibilizante à blenda promoveu uma melhor adesão interfacial entre os domínios e a matriz e alterou o tamanho dos domínios em relação às blendas binárias. Entretanto, a introdução deste não foi suficiente para melhorar significativamente as propriedades mecânicas da blenda de PA6/composto de borracha reciclada. Isto pode ser atribuído à quantidade ou o tipo do agente compatibilizante utilizado.

Portanto, observa-se que a morfologia apresentada pelas blendas binárias e ternárias apresenta partículas de borracha não homogeneamente distribuídas, ou seja, a distância média entre as partículas não é uniforme e que, em certas regiões da superfície de fratura, as partículas quase se tocam e, em outras regiões, a distância é maior entre elas.

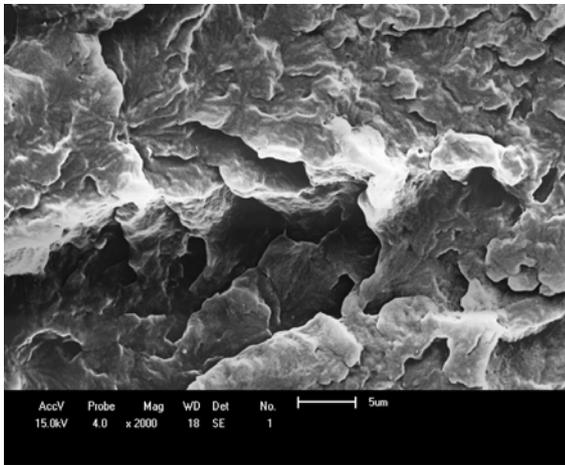


Figura 13. Fotomicrografia da PA6. Aumento de 2000x

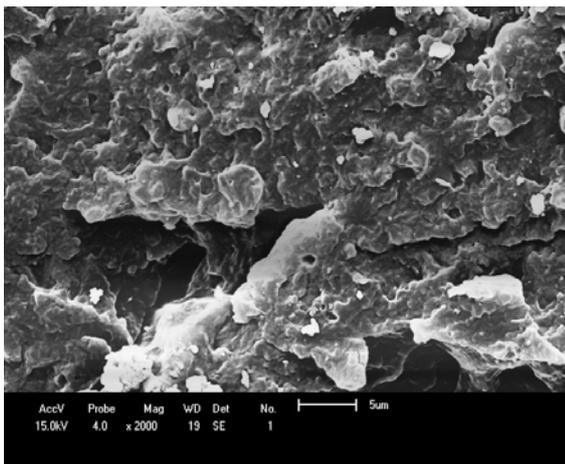


Figura 14. Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R (90/10). Aumento de 2000x

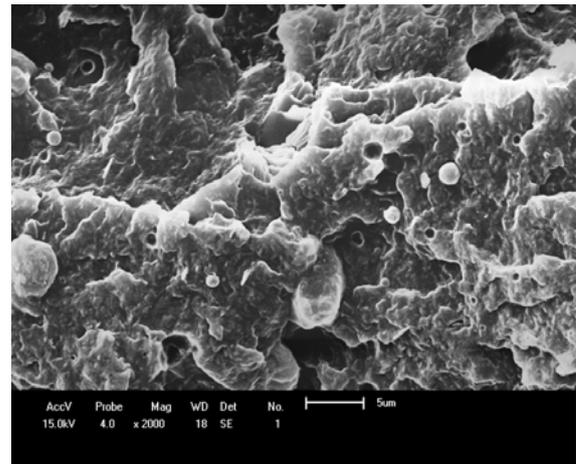


Figura 15. Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R (80/20). Aumento de 2000x

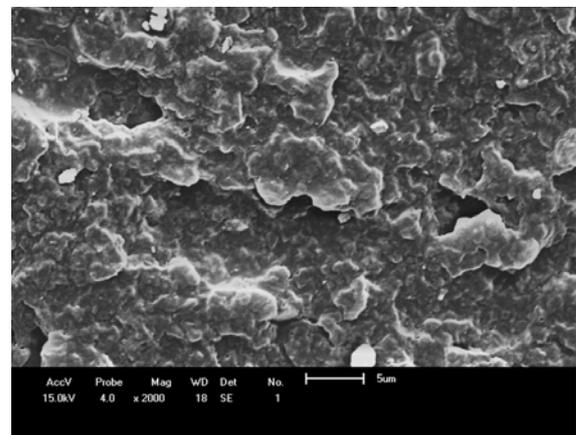


Figura 16. Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R/PE-g-MA (87,5/7,5/5). Aumento de 2000x

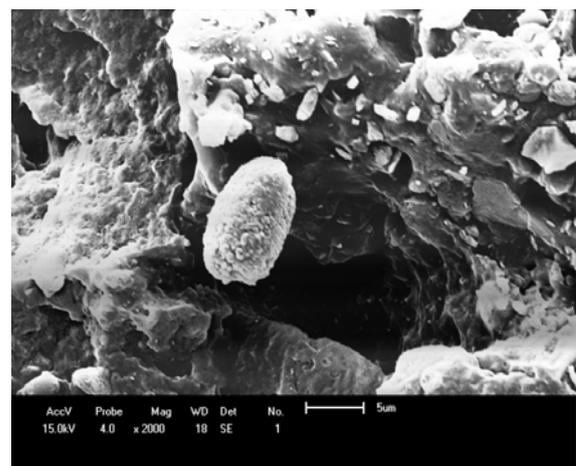


Figura 17. Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R/PE-g-MA (77,5/17,5/5). Aumento de 2000x

A principal característica observada para este material, entretanto, foi a falta relativa de compatibilidade partícula/matriz. Observam-se partículas arrancadas da matriz e interfaces totalmente rompidas. Estes dois aspectos são evidência de uma baixa adesão interfacial.

6. Conclusões

A adição do compatibilizante polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) apresentou maiores valores de torque tanto para as blendas binárias quanto para as blendas ternárias para concentrações abaixo de 40%. Este resultado pode indicar uma maior eficiência deste compatibilizante. As bandas características da PA6 não foram modificadas pela presença do SBR-R e nem pelo aumento da sua percentagem nas blendas binárias e pela presença de PE-g-MA nas blendas ternárias, mostrando que os seus grupamentos químicos não foram afetados.

A resistência ao impacto, o módulo elástico e a temperatura de deflexão térmica das blendas compatibilizadas reduziram pouco quando comparadas com a poliamida 6. Já a resistência ao impacto das blendas compatibilizadas aumentou em relação às não compatibilizadas.

A adição do agente compatibilizante não foi suficiente para apresentar diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Mesmo assim, as blendas de PA6/composto de borracha reciclada são uma boa alternativa para reciclagem dos compostos de SBR-R, resultando num novo material com propriedades específicas. Estes resultados indicam uma boa perspectiva de aplicação destes rejeitos industriais, o que pode minimizar o efeito nocivo deles sobre o meio ambiente e agregar valor a um material descartado.

Agradecimentos

A Rhodia/SP, a Crompton/SP e a São Paulo Alpargatas/PB pelo fornecimento das matérias primas, a CAPES e a UFCCG.

Referências

- [1] Utracki, L. A. Polymer blends, Rapra Review Reports, v.11, n. 3, 2000.
- [2] Vossen, C. A. Nanocompósitos de ABS/PA e Argila Organofílica, 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
- [3] Blazek G. R. Estudo da blenda poli(3hidroxibutirato)/poli(etilenoglicol) Dissertação de mestrado em Engenharia de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2012.
- [4] Newman, S. Rubber modification of plastics, In: Paul, D. R. and Newman, S. Polymer Blend, New York, Academic Press, v. 2., p. 63, 1978.
- [5] Maglio, G., Palumbo, R. The role of interfacial agents in polymer blends. Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties. New York, Plenum Press, v. 2, p. 41, 1984.
- [6] Silva D. F. Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat/UFCCG). Campina Grande, 2012.
- [7] Wiebeck, H., Harada, J. Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações. 1. ed. Artliber Editora Ltda., p. 82-94, 2005.
- [8] FORNES. T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight, Polymer, v. 42, n. 25, p. 9929-9940, 2001.
- [9] Anjos, M. R. O., Avaliação do emprego de borrachas SBR utilizadas em solas de calçados pretos de uso da marinha no Brasil, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), UFRJ, 2007.
- [10] Bhowmick, A. K., Hall, M. M., Rubber Products Manufacturing, Technology, Marcel Dekker, New York, 1994.
- [11] Mano, L. C. Introdução a Polímeros. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, p. 191, 1999.
- [12] Araújo, E. M. Aproveitamento de resíduos de borracha na tenacificação do poliestireno. Dissertação de Mestrado, p. 99, UFPB, 1995.