



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)

# UTILIZAÇÃO DE SBS FUNCIONALIZADO COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE EM MISTURAS COM NYLON 6



Cristina D. Cordella<sup>1\*</sup>, Raquel S. Mauler<sup>2</sup>, Nilo S. M. Cardozo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química da UFRGS – criscordella@myway.com.br

<sup>2</sup>Instituto de Química da UFRGS – mauler@if.ufrgs.br

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Química da UFRGS – nilo@enq.ufrgs.br

## *Use of grafted SBS as compatibilizing agent for blends with nylon 6*

The modified elastomers (SBS-MA and SBS-GMA) were used as compatibilizing agents and impact modifiers for blends with nylon 6. The morphologic analysis showed that the SBS-MA was better compatibilizer agent than SBS-GMA. Both grafted SBS was not efficient as impact modifier. The toughness of the blends was smaller than the values corresponding to pure nylon, although toughness of blends with grafted SBS was a little higher than toughness of blends with unmodified SBS.

### Introdução

A produção de misturas de nylon 6 com elastômeros tem sido bastante estudada, na tentativa de melhorar a tenacidade desta poliamida. O principal problema encontrado no desenvolvimento destas misturas é a incompatibilidade entre a fase semicristalina e a fase elastomérica, o que leva à formação de partículas grandes com pouca adesão entre as fases, influenciando negativamente as propriedades mecânicas do produto final. Existe, então, a necessidade de utilizar um compatibilizante para aumentar a adesão entre as fases. Normalmente o compatibilizante é o mesmo elastômero grafitado com um grupo funcional com a capacidade de reagir com os grupos terminais do polímero termoplástico da mistura, enquanto que a cadeia elastomérica do compatibilizante é solúvel na fase elastomérica. Portanto, o estudo de mecanismos de compatibilização entre as fases é um ponto de importância fundamental<sup>1,2,3</sup>. Neste trabalho foram realizadas misturas de nylon 6 com copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) funcionalizado com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA).

### Experimental

#### *Obtenção das misturas*

As misturas foram realizadas em câmara de mistura Rheomix 600, da Haake, a uma temperatura de 240°C, em atmosfera inerte, utilizando proporções de 5, 10, 15 e 20% de SBS funcionalizado com MA e GMA.

#### *Análises térmicas*

As misturas obtidas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Cerca de 7-10 mg das amostras foram colocadas em painéis de alumínio, fechadas e submetidas ao aquecimento de 30°C até 270°C, a uma velocidade de 10°C/min.

#### *Análises mecânicas*

Os corpos de prova das amostras das misturas com dimensões de aproximadamente (50 x 10 x 0,40) mm foram testados a uma velocidade de 50mm/min em uma máquina universal de ensaios.

#### *Análises morfológicas*

As amostras foram imersas em nitrogênio líquido por cerca de 5 minutos, e posteriormente fraturadas, ainda imersas no nitrogênio líquido, para serem analisadas no microscópio eletrônico de varredura. Para minimizar a dificuldade em distinguir a fase elastomérica da matriz de nylon 6 e facilitar a visualização da superfície, a superfície fraturada das amostras foi imersa em THF por aproximadamente 8 horas, para solubilizar a fase elastomérica presente na mistura.

### Resultados e Discussão

Foram realizadas misturas de nylon 6 e SBS funcionalizado com MA ou GMA, utilizado como compatibilizante e modificador de impacto. A Tabela 1 apresenta os elastômeros utilizados, indicando a

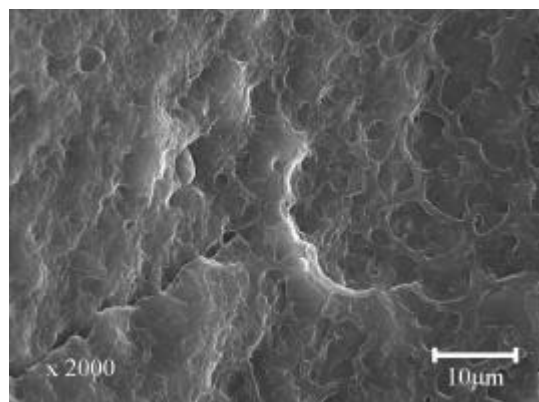
nomenclatura adotada e a funcionalidade de cada um deles. A designação dos elastômeros utilizados é dada pela letra S e mais uma letra que indica o tipo de funcionalização (P → SBS puro; M → funcionalizado com MA; G → funcionalizado com GMA) e um número que representa a porcentagem molar de agente funcionalizante incorporado no elastômero multiplicado por 100.

Tabela 1: Elastômeros utilizados nas misturas com nylon 6.

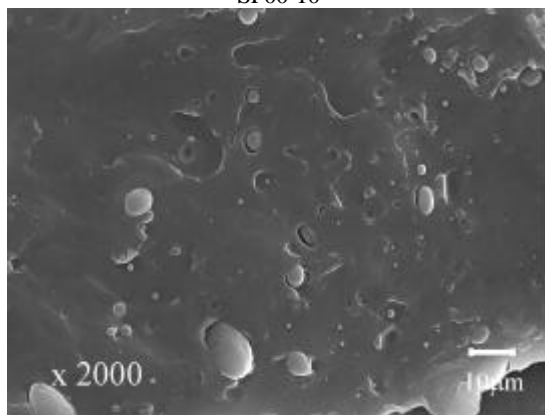
Polímero	Identificação	Funcionalidade (% molar)
SBS puro	SP00	---
SBS funcionalizado com MA	SM09	0,09
	SM14	0,14
	SM16	0,16
	SM40	0,40
SBS funcionalizado com GMA	SG12	0,12
	SG21	0,21
	SG36	0,36

A designação das misturas é feita utilizando a designação do elastômero utilizado acrescida de um segundo número, que representa a quantidade, em peso, de elastômero presente na mistura.

A Figura 1 mostra as fotomicrografias das misturas com 10 e 20% de SBS puro.



SP00-10

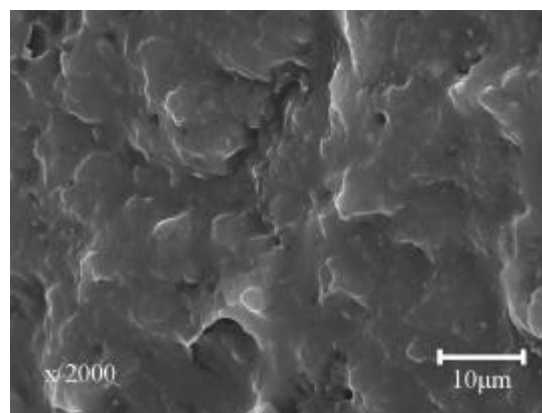


SP00-20

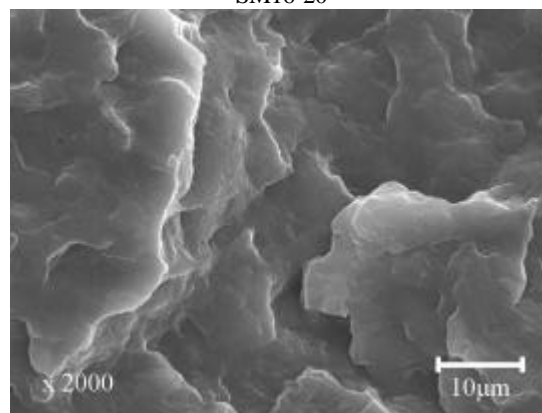
Figura 1: Fotomicrografias das misturas de nylon com SBS puro.

As imagens mostram que, na mistura com 10% de SBS puro, não é possível distinguir a fase dispersa, por estar em pequena quantidade. Na mistura com maior quantidade de elastômero (20%), é possível observar os domínios grandes e uma distribuição larga de tamanhos de partícula. Durante o processo de solubilização em THF, muitos domínios de SBS foram retirados, resultando em buracos nas superfícies.

Nas misturas com SBS-g-MA, não foi possível observar a formação de partículas em qualquer quantidade de SBS e grau de funcionalidade, como mostra a Figura 2. Isto é um indicativo de que o MA apresenta uma boa reatividade com o nylon, produzindo uma boa dispersão das partículas.



SM16-20



SM40-20

Figura 2: Fotomicrografias das misturas de nylon com 20% SBS funcionalizado com MA.

Nas misturas com SBS-g-GMA, a quantidade de partículas de elastômero foi reduzida, porém ainda observa-se partículas grandes, como mostra a Figura 3. Isto indica que a reatividade do GMA é bem menor que a do MA. Além disso, levando em conta que a diminuição da quantidade de partículas é um indicativo da existência de reação entre o nylon 6 e o SBS funcionalizado. Pode-se afirmar que a dispersão das partículas durante o processamento não foi adequada.

O aumento do grau de funcionalidade do SBS-g-GMA não provocou alterações significativas no tamanho de partícula, porém diminuiu a quantidade de partículas

presentes. Quanto maior a proporção de GMA no SBS, menor a quantidade de partículas, como pode ser visualizado na Figura 3.

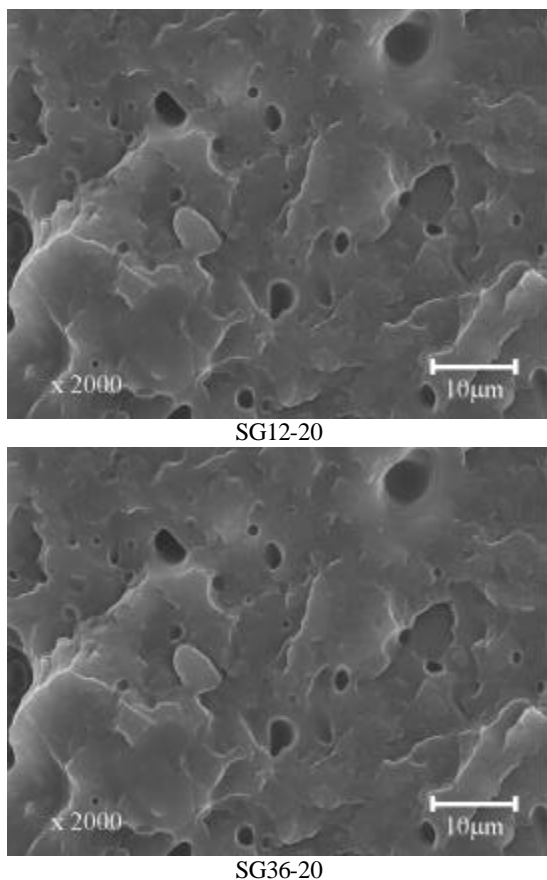


Figura 3: Fotomicrografias das misturas de nylon com 20% SBS funcionalizado com GMA.

A Figura 4 mostra os termogramas de aquecimento do nylon puro e das misturas com 5, 10, 15 e 20 % em massa de SBS puro, obtidos por calorimetria diferencial de varredura. A curva de aquecimento do nylon apresenta dois picos de fusão, em aproximadamente 212°C e 219°C. A existência do pico de menor intensidade em 212°C está relacionada com a perfeição dos cristais, sendo que os cristaliticos menos perfeitos apresentam uma temperatura de fusão mais baixa<sup>4</sup>. No caso da mistura com 15 e 20% de SBS, o pico tornou-se mais intenso e nota-se o surgimento de um terceiro pico, que pode estar relacionado com a formação de cristais ainda menos perfeitos, devido a presença de quantidades mais elevadas de SBS puro e da elevada tensão existente na interface nylon/SBS.

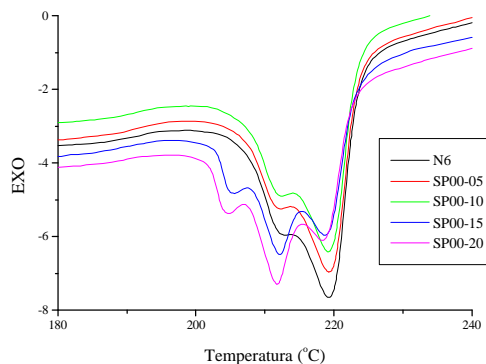


Figura 4: Termogramas de aquecimento das misturas com 5, 10, 15 e 20% de SBS puro.

Nas misturas com SBS funcionalizado, o terceiro pico de fusão não foi observado em nenhuma das concentrações analisadas, indicando que na presença dos grupos MA e GMA o processo de cristalização do nylon na mistura não apresente diferença significativa em relação à cristalização do nylon puro, como mostra a Figura 5.

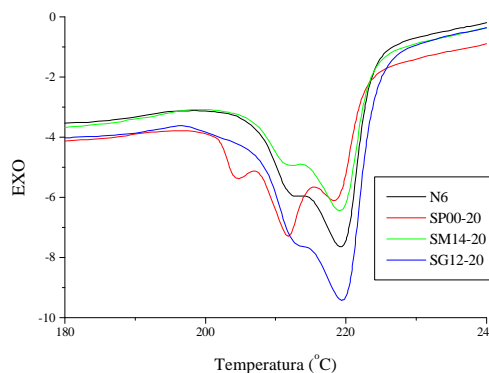


Figura 5: Termogramas de aquecimento de misturas com 80 % de nylon 6 e SBS puro e funcionalizado com MA e GMA.

A comparação das misturas (tanto com SBS puro como com SBS-g-MA e SBS-g-GMA) com o nylon puro mostra que seus valores de tenacidade são bem inferiores, enquanto que os valores de módulo mostraram-se um pouco acima dos valores no nylon puro, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Resultados das análises mecânicas nas misturas de nylon 6 e SBS.

Nomen clatura	Tenacidade (MPa)	Tensão no ponto de ruptura (MPa)	Deforma ção no ponto de ruptura (%)	Módulo (MPa)
N6	5457 ± 3250	36 ± 9,1	165 ± 79	3,9 ± 0,5
SP00-05	1262 ± 415	45 ± 6,8	29 ± 6	5,7 ± 0,7
SP00-10	926 ± 408	30 ± 3,2	34 ± 12	3,6 ± 0,4
SP00-15	1041 ± 260	31 ± 1,4	38 ± 10	4,5 ± 0,4
SP00-20	644 ± 313	23 ± 3,5	30 ± 13	3,5 ± 0,3
SM09-05	3830 ± 1840	35 ± 2,5	118 ± 53	5,0 ± 0,4
SM09-10	4302 ± 2415	34 ± 4,5	142 ± 73	4,3 ± 0,5
SM09-15	4834 ± 2381	34 ± 3,6	157 ± 69	4,1 ± 0,6
SM09-20	2062 ± 791	34 ± 3,4	66 ± 23	4,3 ± 0,8
SM14-05	4011 ± 750	36 ± 1,5	124 ± 22	4,1 ± 0,4
SM14-10	1456 ± 634	29 ± 2,1	56 ± 19	4,4 ± 0,5
SM14-15	1679 ± 456	36 ± 5,5	55 ± 15	4,7 ± 1,2
SM14-20	1552 ± 351	36 ± 1,6	47 ± 10	4,9 ± 0,7
SM16-05	2355 ± 825	33 ± 4,9	76 ± 25	4,9 ± 0,4
SM16-10	4029 ± 2154	34 ± 7,1	126 ± 59	3,8 ± 0,4
SM16-15	1834 ± 445	36 ± 1,1	57 ± 12	5,0 ± 0,3
SM16-20	1278 ± 419	29 ± 1,9	49 ± 13	3,9 ± 0,3
SM40-05	1455 ± 689	43 ± 4,8	35 ± 13	8,2 ± 0,8
SM40-10	2543 ± 1950	31 ± 5,1	89 ± 56	4,0 ± 0,4
SM40-15	2177 ± 1425	35 ± 4,2	68 ± 35	4,9 ± 0,5
SM40-20	3183 ± 1473	34 ± 2,6	106 ± 45	3,5 ± 0,3
SG12-20	1108 ± 518	34 ± 3,1	35 ± 14	4,9 ± 0,6
SG21-20	759 ± 380	32 ± 4,2	28 ± 10	3,8 ± 1,2
SG36-20	599 ± 190	29 ± 2,5	25 ± 7	3,8 ± 0,4

Além disso, como mostra a Figura 6, a adição do elastômero funcionalizado não provocou o surgimento de uma região de escoamento nas curvas de tensão-deformação. Portanto, pode-se afirmar que, nas condições de mistura empregadas, as misturas com SBS funcionalizado provocaram, ao contrário do esperado, diminuição da tenacidade do nylon.

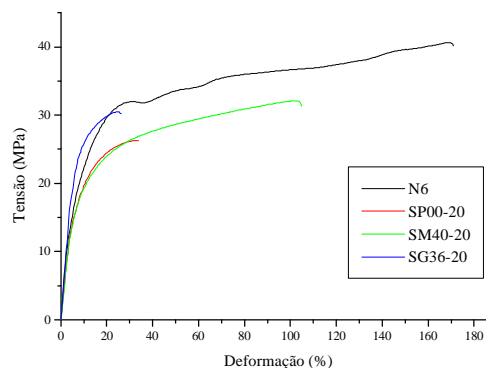


Figura 6: Curvas tensão-deformação de misturas com 20% de SBS.

### Conclusões

Nas misturas com SBS-g-MA não foi possível observar a formação de partículas, indicando que o MA apresenta uma boa reatividade com o nylon, produzindo uma boa dispersão das partículas. Nas misturas com 20% de SBS funcionalizado com GMA, verificou-se uma diminuição de tamanho e de quantidade de partícula, indicando a menor reatividade do GMA frente ao MA.

As misturas com SBS funcionalizado provocaram, ao contrário do esperado, uma diminuição da tenacidade do nylon. Assim, o elastômero funcionalizado não proporcionou uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas do nylon. Considerando a maior concentração de elastômero (20%), houve uma tendência de melhoria da tenacidade com o uso de elastômero funcionalizado em comparação com a mistura com SBS puro.

### Agradecimentos

CNPq, CAPES, PADCT-CEMAT e PETROFLEX

### Referências Bibliográficas

1. C. Wu, J. Kuo, C. Chen, E. Woo; *J Appl Polym Sci*, 1994, 52, 1695.
2. Y. Seo, S. S. Hwang, K. U. Kim; *Polymer*, 1993, 34, 1667.
3. Lu, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 58, 1175.
4. Khanna, Y. P., *Macromolecules*, 1992, 25, 3298.