



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)

Adriana Tedesco¹, Laura B. Gonella², Ronilson. V. Barbosa¹, Raquel S. Mauler^{1*}

¹ Instituto de Química da UFRGS – atedesco@cpovo.net; ² Departamento de Eng. Química da UFRGS – berasain@enq.ufrgs.br; ^{1*} Instituto de Química da UFRGS – rsmauler@terra.com.br

Thermal and dynamic-mechanical properties of the nylon 6, 66,69,610 and 6,12

Knowledge of dynamic-mechanical properties have added greatly to the understanding of molecular mobility in polymers. Nylon is a highly higroscopic material and the behavior of its dynamic-mechanical properties due to the interaction with water have been studied. The primary transition and the low temperature relaxations of the different types of nylons were studied using differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic-mechanical thermal analysis (DMTA). The results demonstrated that the storage modulus for the nylon 6,6 was higher than the modulus for of the others nylons.

Introdução

As análises dinâmico-mecânicas mostram mudanças nas propriedades viscoelásticas de polímeros em função da temperatura, tempo ou frequência, quando estes são submetidos a uma deformação oscilatória constante. Os experimentos de DMTA fornecem informações sobre a rigidez ou a resistência da amostra, além de movimentos moleculares secundários e em transições como na T_g .

Os nylons são importantes principalmente em virtude de sua resistência térmica e química, baixa densidade e pequena velocidade de combustão. Estes polímeros são altamente higroscópicos e estudos mostram que os processos de relaxação são fortemente afetados pela quantidade de umidade presente nestes materiais¹.

O objetivo deste trabalho foi investigar as diferenças no comportamento térmico e dinâmico-mecânico em função das diferentes estruturas do nylon.

Experimental

Materiais

Os diferentes tipos de nylons utilizados neste trabalho foram o nylon 6 (De Millus S.A) e os nylons 6,6, 6,9, 6,10 e 6,12 (Aldrich).

Caracterização

Os nylons foram secos durante 5 dias a 80°C e mantidos sob vácuo.

As análises térmicas foram realizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento TA Instruments, Thermal Analyst 2100.

Os corpos de prova utilizados para as análises dinâmico mecânicas foram moldados por compressão numa prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM. Cerca de 1,5g da amostra foi colocada num molde de 4 cm x 4 cm e deixou-se 2 min na prensa sem pressão, para a fusão do material. Em seguida, utilizou-se uma pressão de $3,5 \times 10^6 \text{N/m}^2$ por 1 min. O material obtido com espessura em torno de 0,35 mm foi cortado em corpos de prova com 5 mm de largura.

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas num DMTA PL, modelo Mk II. A faixa de temperatura utilizada foi de -125°C a 200°C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e frequência de 1 Hz. Para o nylon 6,6 utilizou-se a faixa de temperatura entre -125°C a 250°C.

A determinação dos grupos terminais amino e carboxílicos dos diferentes tipos de nylon foi obtida através de titulometria^{2,3}. O peso molecular numérico médio (Mn) dos nylons foi obtido pela média dos grupos terminais determinados por titulação.

Resultados e Discussão

A determinação da concentração dos grupos terminais dos diferentes tipos de nylons mostrou que os nylons estudados tem uma relação aproximada $[\text{COOH}]/$

[NH₂] em torno de 1. Por outro lado, os nylons 6,9 e 6,12 apresentaram 2,4 e 2,9 vezes maior concentração de grupos ácido, respectivamente. Usando a média dos terminais de cadeia foi possível estimar o M_n das amostras. O nylon 6 apresentou maior peso molecular em relação aos demais. A concentração dos grupos terminais e o peso molecular dos nylons são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Caracterização dos grupos terminais dos diferentes tipos de nylons

Material	[COOH] mol/g	[NH ₂] mol/g	Mn ^a
Nylon 6	5,54 x 10 ⁻⁵	5,18 x 10 ⁻⁵	18.600
Nylon 6,6	7,81 x 10 ⁻⁵	6,97 x 10 ⁻⁵	13.600
Nylon 6,9	9,57 x 10 ⁻⁵	4,05 x 10 ⁻⁵	14.700
Nylon 6,10	7,42 x 10 ⁻⁵	5,27 x 10 ⁻⁵	15.800
Nylon 6,12	9,31 x 10 ⁻⁵	3,26 x 10 ⁻⁵	15.900

^a Mn estimado pela média dos grupos terminais [COOH]: concentração de grupos terminais carboxílicos [NH₂]: concentração de grupos terminais amino.

O comportamento térmico dos nylons encontram-se na tabela 2 que mostra as temperaturas de cristalização (T_c), temperaturas de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c). Não foi possível a determinação da cristalinidade dos nylons 6,9 e 6,12 devido a falta de referências em relação ao calor de fusão destas amostras 100% cristalinas. As figuras 1 e 2 mostram as sobreposições dos termogramas dos nylons.

Tabela 2 – Comportamento térmico dos diferentes tipos de nylons

Material	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)
Nylon 6	214/220	186	26 ±4
Nylon 6,6	263	221	21 ±4
Nylon 6,9	211	179	-
Nylon 6,10	223	178	24 ±4
Nylon 6,12	219	171	-

T_c: temperatura de cristalização, T_m: temperatura de fusão, X_c: cristalinidade

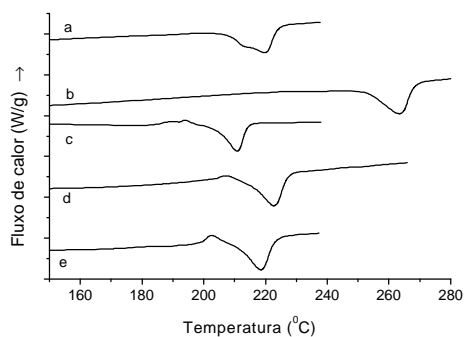


Figura 1 – Termogramas de aquecimento (a) nylon 6, (b) nylon 6,6, (c) nylon 6,9, (d) nylon 6,10 e (e) nylon 6,12.

As T_m's apresentaram a seguinte ordem de crescimento: Nylon 6,9 < Nylon 6,12 < Nylon 6 < Nylon 6,10 < Nylon 6,6 .

Observou-se que o nylon 6 apresentou uma faixa mais larga de T_m quando comparado com as demais amostras, com uma segunda transição na forma de um ombro em 214°C. Os termogramas de resfriamento dos nylons mostraram que o nylon 6,12 apresentou um pico de cristalização mais alargado.

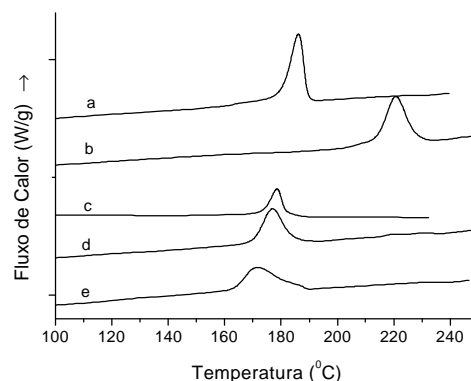


Figura 2 – Termogramas de resfriamento (a) nylon 6, (b) nylon 6,6, (c) nylon 6,9, (d) nylon 6,10 e (e) nylon 6,12.

As T_c's apresentaram a seguinte ordem de crescimento: Nylon 6,12 < Nylon 6,10 < Nylon 6,9 < Nylon 6 < Nylon 6,6 .

As análises dinâmico mecânicas foram realizadas para avaliar o comportamento do módulo de armazenamento (E') e do fator de perda (tan δ) dos diferentes tipos de nylon. A figura 3 mostrou que o nylon 6,6 apresentou maior módulo de armazenamento (E') em relação aos demais nylons em toda faixa de temperatura estudada. Na região em torno de 50°C ocorreu queda no E' e a ordem de decréscimo deste módulo foi Nylon 6,6 > Nylon 6,12 > Nylon 6,10 > Nylon 6 > Nylon 6,9.

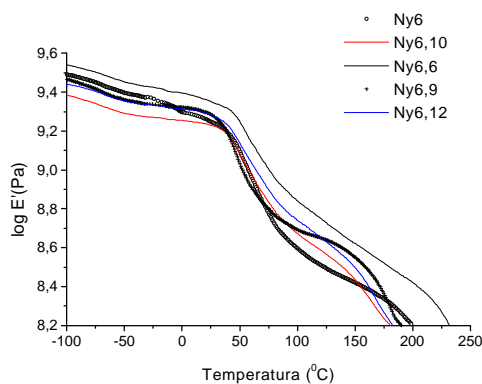


Figura 3 – Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os diferentes tipos de nylon

As curvas de tan δ (figura 4) mostraram um pico grande em maior temperatura (transição α) na faixa

entre 50 e 60°C, que foram atribuídos a movimentos de grandes segmentos de cadeia livres pelo desaparecimento das pontes de hidrogênio com o aumento da temperatura. Este pico também tem sido atribuído à T_g do nylon. Os picos na região em torno de -60°C (transição β) foram relacionados com o movimento de grupos amida livre com outros grupos amida^{4,5}. Os picos que apareceram na região entre as transições α e β (figura 4) deverão ser ainda melhor investigados.

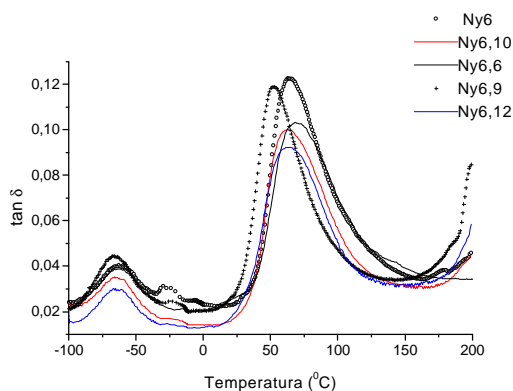


Figura 4 – Dependência do fator de perda ($\tan \delta$) com a temperatura para os diferentes tipos de nylon

As temperaturas das transições observadas na figura 4 são mostradas na tabela 3.

Tabela 3 – Temperatura de transição dos diferentes tipos de nylons

Material	T_{α} (°C)	T_{β} (°C)
Nylon 6	64,6	-63,0
Nylon 6,6	68,6	-62,6
Nylon 6,9	52,1	-66,6
Nylon 6,10	61,5	-64,0
Nylon 6,12	62,6	-65,1

T_{α} : temperatura da transição α

T_{β} : temperatura da transição β

Conclusões

A avaliação no módulo de armazenamento (E') mostrou que o nylon 6,6 possui maior rigidez que os outros nylons analisados. Com o aumento na temperatura, ocorreu queda no E' ; que está relacionado, possivelmente, com a mobilidade da região amorfa. A análise das curvas de $\tan \delta$ mostraram um comportamento mais complexo, pois não foi possível caracterizar todos os picos presentes. O nylon 6 e o 6,9 apresentaram picos de $\tan \delta$ mais intensos, indicando que estes devem possuir maior resistência ao impacto do que os outros nylons analisados.

Agradecimentos

Os autores agradecem CAPES, CNPq e PADCT pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Y. Park; J.Y. Ko; T.K. Ahn; S. Choe *J. Polym. Sci. Part B – Polym. Phys.* 1997, 5, 807.
2. P. Maréchal; G. Coppens; R. Legras; J.M. Dekoninck *J. Polym. Sci. Part A* . 1995, 33, 757.
3. J. Zimmerman, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, Ed.; Wiley & Sons, New York, 1985; Vol. 11, 353.
4. Z. Liang; H.L. Williams *J. Polym. Sci.* 1992, 44, 669.
5. S. De Petris, P. Laurienzo, M. Malinconico, M. Pracella, M. Zendron *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 68, 637.