



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)

MISTURA DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE E POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)



Rosmary N.Brandalise ^{1*}, Raquel S. Mauler ², Sônia Nachtigall ² Mára Zeni ³.

^{1*} Departamento de Engenharia Química da UCS, rnbranda@ucs.tche.br, Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 CEP 95700.000 Caxias do Sul – RS, ² Instituto de Química da UFRGS, ³ Departamento de Física e Química da UCS,

Blends of high density polyethylene and poly (ethylene terephthalate)

Grafting monomers onto polymers through free radical reactions, focusing compatibilization of immiscible thermoplastics, has incentivized the consumption of these polymers. In the present work grafting of maleic anhydride onto high density polyethylene was performed in a Haake torque rheometer, in the presence of dicumyl peroxide. The functionalized products were analyzed by FTIR and titulometry. Functionalization reactions were realized with high density polyethylene. The maximum incorporation of maleic anhydride achieved was 0.48%. In a second stage, ternary blends of HDPE (60 or 65%), functionalized HDPE (HDPE-AM) (5 or 10%) and poly(ethylene terephthalate) (30%), were performed in a Haake mixer. The morphology of the blends was evaluated by DSC and SEM and these analysis indicated the formation of heterogeneous blends with a small degree of compatibilization when compared to the blend without HDPE-AM. The properties were evaluated by strain curves and impact resistance. These properties were inferior when compared to the original polymers but with improvement when compared with the binary blend.

Introdução

As pesquisas e o desenvolvimento de novos polímeros tem sido aperfeiçoadas, gradualmente, nas últimas décadas e a necessidade de melhorar o desempenho dos polímeros já existentes levou ao desenvolvimento de técnicas economicamente viáveis de modificação de suas propriedades através da modificação química, formação de misturas poliméricas, reforço com cargas, entre outras ¹.

Entre as técnicas que permitem modificações químicas, as mais empregadas são as de graftização de monômeros polares em poliolefinas, a reticulação e a degradação controlada de polímeros.

A condução das reações no estado fundido têm se destacado sobre os demais processos por seu baixo custo e facilidade de operação. As poliolefinas modificadas com monômeros polares têm suas propriedades físicas e mecânicas modificadas, assim como as misturas poliméricas compostas por essas apresentam melhorias em diversas propriedades ^{1, 2}. Misturas poliméricas com miscibilidade limitada podem produzir compostos com propriedades finais superiores as de origem com a adição de um novo componente, chamado de compatibilizante ^{3,4}.

Pares de polímeros imiscíveis oferecem um potencial de combinação única de propriedades que não poderiam ser obtidas facilmente através da síntese de novos polímeros, ou mesmo, através da preparação de misturas poliméricas miscíveis. Nas misturas poliméricas heterogêneas, como as de poliolefinas (polímeros apolares) com polímeros polares, o componente de maior quantidade forma a matriz contínua, enquanto que a fase dispersa forma os domínios menores. As propriedades finais dessas misturas são fortemente afetadas pelo tamanho e forma da fase dispersa, as quais dependem de vários fatores, tais como, propriedades viscoelásticas dos componentes, a tensão interfacial e adesão entre as duas fases.⁵

Este trabalho teve como objetivo o estudo de misturas de polietileno de alta densidade (HDPE), com o poli (tereftalato de etileno) PET, imiscíveis pela sua natureza, através do uso da modificação química do polietileno de alta densidade com anidrido maleico.

Experimental

A modificação química da poliolefina HDPE ocorreu via radicais livres, com anidrido maleico na presença do peróxido de dicumila, (HDPE-AM); em misturador Haake. As reações foram realizadas a 190 °C, por 10 minutos.

O processo de modificação química do HDPE foi avaliado pela análise dos teores de anidrido maleico graftizado à poliolefina por FTIR. As bandas 1792 cm⁻¹ (A₁) e 1722 cm⁻¹ (A₂) são características do anidrido maleico.⁶

O polietileno de alta densidade pode ser caracterizado nas bandas de 1475 cm⁻¹ (A₃) e 731 cm⁻¹ (A₄). O grau de funcionalização absoluto do HDPE-AM foi determinado por titulação com hidróxido de potássio etanólico.

As misturas ternárias de HDPE/ HDPE-AM/ PET foram desenvolvidas com o PET no valor fixo de 30%, os percentuais de HDPE modificado foram de 5 e 10%, restando para o HDPE puro 65 a 60% respectivamente. Para o desenvolvimento das misturas poliméricas ternárias utilizou-se o HDPE-AM com uma incorporação de 0,48%g de anidrido maleico.

Foram avaliadas as propriedades mecânicas das misturas poliméricas produzida: resistência à tração e resistência ao impacto.

As propriedades térmicas das misturas poliméricas produzidas foram avaliadas por DSC e a morfologia das misturas, através da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Resultados e Discussões

Para análise da eficiência da funcionalização do HDPE foi construída uma Curva de padronização, relacionando a área das absorbâncias no FTIR com a porcentagem de anidrido maleico titulado. O coeficiente de correlação obtido foi de 0,979, considerado bom com relação as dificuldades que a técnica de titulação exige, pois as amostras são tituladas a quente.

Considerando os quatro ensaios realizados, o melhor resultado de funcionalização foi obtido com 1% de anidrido maleico, 0,1% de peróxido e 98,90% de HDPE – AM, sendo 0,48%g o teor efetivamente incorporado. A segunda maior incorporação obtida foi de 0,33% conforme Tabela 01.

Segundo Roover⁷, estudos com o polipropileno apresentaram um índice máximo de incorporação de 0,5% g de anidrido maleico.

A fim de avaliar as propriedades mecânicas das misturas poliméricas obtidas foram realizados ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto em metodologia desenvolvida para o estudo (placas prensadas). Comparando as propriedades das misturas poliméricas desenvolvidas com as dos compostos puros constata-se que esses apresentam propriedades superiores às das misturas produzidas. Uma justificativa provável pode ser o fato de que as misturas poliméricas apresentaram pouca compatibilidade entre o HDPE e o PET resultado esse observado no estudo

da morfologia das misturas poliméricas. Observou-se diferentes tamanhos para a fase dispersa (PET) na matriz contínua (HDPE) o que conduziu a formação de um produto heterogêneo.

Tabela 01 – Relação entre as bandas características do AM / HDPE-NA e o % em gramas de AM incorporado ao HDPE.

Ensaio	% AM	% peróxido	$\frac{A_1+A_2}{A_4}$	%g AM
1	0,5	0,05	0,27	0,33
2	1,0	0,1	0,51	0,48
3	1,5	0,15	0,17	0,18
4	2,0	0,2	0,14	0,19

Os resultados das misturas desenvolvidas encontram-se na Tabela 02.

Tabela 02 – Medidas de resistência à tração e impacto das misturas poliméricas ternárias

Misturas	Resistência à Tração (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
70HDPE/30PET	16,8	10,76
HDPE	26,5	196,39
PET	27,8	93,11
5%HDPE-AM (0,18%g)	21,0	25,9
10%HDPE-AM (0,18%g)	16,4	15,0
5%HDPE-AM (0,19%g)	16,7	43,9
10%HDPE-AM (0,19%g)	17,3	19,8
5%HDPE-AM (0,33%g)	13,4	11,2
10%HDPE-AM (0,33%g)	16,8	18,3
5%HDPE-AM (0,39%g)	16,4	15,5
10%HDPE-AM (0,39%g)	15,3	17,8
5%HDPE-AM (0,48%g)	15,7	19,3
10%HDPE-AM (0,48%g)	15,7	18,2

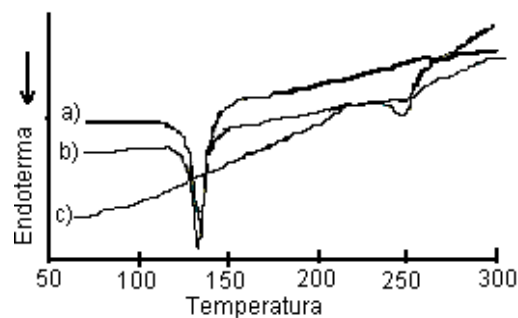


Figura 01 – Termogramas de aquecimento dos polímeros a) HDPE, b) PET, c) HDPE/PET

As Figuras 01 e 02 apresentam os termogramas de aquecimento dos polímeros, da mistura HDPE/PET e das misturas poliméricas ternárias.

Na amostra HDPE/PET o pico de fusão correspondente ao PET transforma-se em dois picos (248, 272°C), provavelmente caracterizando a presença de duas formas cristalinas do PET, com temperaturas de fusão superiores a do PET puro (246°C) e com um acentuado decréscimo no percentual de cristalização. Este aumento da temperatura de fusão poderia ser atribuído a reorganizações morfológicas que ocorreram no PET com a formação de cristalitos menores porém, mais perfeitos⁸.

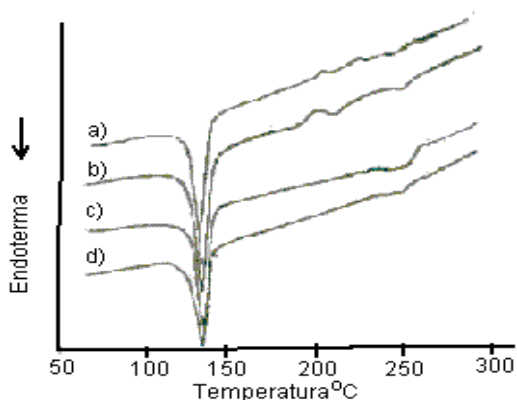


Figura 02 – Termogramas de aquecimento 5% HDPE –AM (0,39%g), b) 10% HDPE-AM (0,48%g), c) HDPE/PET

Nas Figuras 03 e 04 são analisadas a morfologia das amostras HDPE/PET (2000x) e da mistura com HDPE/HDPE-AM/PET com 0,48% de incorporação.

A análise das fotomicrografias realizadas para este estudo permitiu constatar que o HDPE constituiu uma matriz contínua enquanto que o PET encontrava-se disperso nessa fase, na forma de esferas. Observou-se também que as estruturas esféricas do PET pareciam estar soltas na estrutura do HDPE, não apresentando boa adesão entre as fases envolvidas. Este efeito pode ser confirmado pela presença de buracos, consequência da saída do PET por ocasião da fratura criogênica. Não são observadas partículas de PET rompidas.

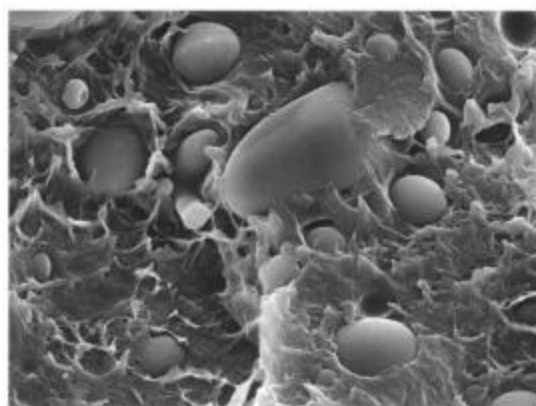


Figura 03 – Análise morfológica das misturas (SEM) – HDPE/PET

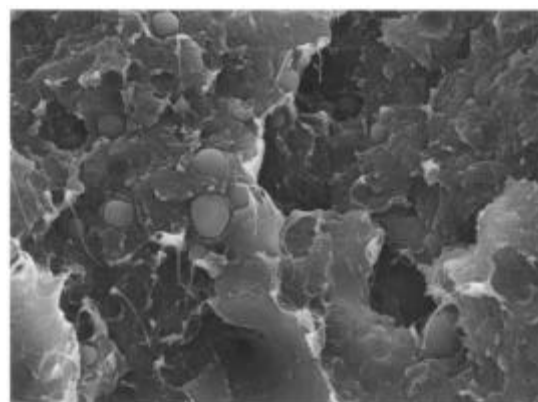


Figura 04 – Análise morfológica da mistura HDPE/PET contendo 5% HDPE – AM com 0,48 % g de incorporação

Conclusões

As funcionalizações feitas com polietileno de alta densidade e anidrido maleico na presença de peróxido de dicumila conduziram a produtos com índices significativos de incorporação de anidrido maleico nas cadeias do polietileno.

Constata-se, que as propriedades de resistência à tração das misturas poliméricas com 5%HDPE-AM(0,18%g) e 10%HDPE-AM(0,19%g) foram superiores à da amostra HDPE / PET (70/30). As demais misturas poliméricas apresentaram resultados inferiores para a tração. Os ensaios de resistência ao impacto das misturas poliméricas apresentaram valores superiores ao da amostra HDPE/PET, isso se deve ao fato de que as misturas ternárias produzidas se caracterizam por um decréscimo na cristalinidade do PET. O aumento de estruturas amorfas, na mistura, favorece a resistência ao impacto, porém é desfavorável à resistência à tração.

O aumento da temperatura de fusão na amostra HDPE/PET (70/30), poderia ser atribuído a reorganizações morfológicas que ocorrem com o PET como a formação de cristalitos menores, porém mais perfeitos.

Entre todas as misturas poliméricas desenvolvidas a que apresenta ter o PET disperso que

contém a forma mais homogênea é a 5%HDPE-AM (0,48%g). Essa mistura polimérica apresentou o maior valor de anidrido maleico grafitizado no HDPE.

Concluiu-se, com base nos resultados apresentados, que o HDPE-AM não foi muito eficiente na compatibilização do PET, promovendo a formação de sistemas heterogêneos. A interação entre os polímeros poderia ter sido melhorada caso o PET utilizado apresentasse terminais hidroxilas, compatíveis com o anidrido maleico, o que tornaria mais eficiente a formação da mistura polimérica.

Agradecimentos

IQ – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DENQ – Universidade de Caxias do Sul

Referências Bibliográficas

1. Datta,S.; Lohse,D.J - Polymeric compatibilizers uses and benefits in polymer blends, 1996, p197-202, Editora Hanser Publishers.
2. Brown, S.B; Orlando, C. M.- Reactive extrusion, In Encyclopedia of Polymer Sci and Engineering, 1985, John Wiley & Sons, New York, 2ª Edição, V.14.
3. Miettinen,R., Seppala,J;Ikkala,. O - Tec.Polym.Eng.Sci.1992,32,p.868.
4. Park, S.J; Kim, B.K; Jeong, H.N, 1990 - Eur Poly J., 26, 131-6
5. Boutevin, B; Lusinchi, J.M.;Pietrasanta, Y; Robin, J.J - Improving poly (ethylene terephthalate) high - density polyethylene blends by using graft copolymers s.d Polymer Engineering and Science 36: (6) 879-884.
6. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. Morel,T.C - Spectrometric identification of organic compounds.,1982, 4.ed. New York: Jonh Wiley and Sons, p. 120-124.
7. Roover,B.D; Sclavons,M.; Carlier,V. Devaux, J. Legras R. ; Momtaz, A - Molecular characterization of maleic anhydride - funionalized. polypropylene ,1995, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry., vol. 33, 829-849 .
8. Mark,N.F; Bikales,N.M; Overberger,C.G; Menges, G. - Encyclopedia of Polymers Science and Technology, 1985, v5, p33-49,645-669, 672, 685.