

Influência da Temperatura e do Peso Molecular sobre a Tensão Interfacial entre Polipropileno e Poliestireno - Estudos Experimentais e teóricos

Nicole R. Demarquette, Musa R. Kamal e Richard A. Lai Fook

Resumo: Dados experimentais da influência da temperatura e do peso molecular na tensão interfacial para o par de polímeros polipropileno e poliestireno são apresentados. O intervalo de temperatura usado foi de 178 °C até 248 °C e o peso molecular do poliestireno variou de 930 até 380.000 g/mol. A tensão interfacial entre PP/PS diminui linearmente com aumento de temperatura para diferentes pesos moleculares de poliestireno; a tensão interfacial tornou-se maior quando o peso molecular de PS aumentou. Os dados experimentais foram comparados com predições de teorias termodinâmicas baseadas nos conceitos de gradientes quadráticos (square gradient). Os resultados experimentais e teóricos estão de acordo desde que o parâmetro de interação Flory-Huggins entre os polímeros (necessário para determinação da tensão interfacial) seja considerado como a soma de uma parte entálpica e de uma parte entrópica.

Palavras Chave: *Blendas Poliméricas, Tensão Interfacial, Poliestireno, Polipropileno, Teorias Termodinâmicas*

Introdução

Uma das áreas de polímeros que mais tem despertado a atenção no mundo é a área de blendas poliméricas. As blendas poliméricas têm a vantagem de poder combinar propriedades de diferentes componentes, têm um custo de desenvolvimento menor, quando comparado ao custo de desenvolvimento de novas moléculas, e têm um processamento mais fácil do que os produtos multicamadas. Todas essas características fazem das misturas de polímeros materiais extremamente interessantes para numerosas aplicações¹. Uma das mais importantes características que esses materiais devem possuir é a compatibili-

dade entre os seus componentes. A compatibilidade governa a qualidade da morfologia (microestrutura) da blenda que por sua vez controla as propriedades e o uso final das misturas.

A tensão interfacial é o parâmetro chave que controla a compatibilidade entre os componentes de uma mistura de polímeros^{2,3}. A tensão interfacial é também o parâmetro mais acessível que descreve as condições termodinâmicas e estruturais das interfaces das misturas. Vários trabalhos têm sido conduzidos em todo o mundo para determinar com exatidão os efeitos das tensões interfaciais nas propriedades das misturas de polímeros^{2,4}. Infelizmente, dados sobre tensão interfacial entre polímeros são raros. As

Nicole R. Demarquette, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, 05508-900, São Paulo, S.P.; Musa R. Kamal e Richard A. Lai Fook, Chemical Engineering Department, McGill University, Montreal, Canada.

experiências neste campo foram sempre restritas devido às limitações das técnicas empregadas. A maioria dos métodos usados para medir a tensão interfacial entre dois polímeros são baseados na determinação do equilíbrio mecânico de uma gota de um polímero num outro. Para polímeros esse equilíbrio é muito demorado por causa da viscosidade desses e uma degradação térmica acontece antes do fim do ensaio.

Foram desenvolvidas teorias termodinâmicas baseadas nos conceitos de gradiente quadráticos (square gradient); essas teorias permitem prever a tensão interfacial para um par de polímeros com peso molecular finito e o efeito da polidispersão na tensão interfacial entre polímeros⁵. Até o momento essas teorias não foram comparadas com resultados experimentais.

Neste trabalho, dados experimentais sobre a influência da temperatura e do peso molecular na tensão interfacial entre polipropileno e poliestireno são apresentados. Esses dados foram obtidos com um equipamento baseado no método da gota pendente. Os resultados são em seguida comparados com as previsões dos novos desenvolvimentos da teoria termodinâmica baseada nos conceitos de gradientes quadráticos (square gradient).

Experimental

Poliestireno puro e polipropileno foram usados para avaliar o efeito da temperatura e do peso molecular na tensão interfacial entre polímeros. A tabela 1 lista os polímeros usados neste trabalho.

O polipropileno e o poliestireno foram escolhidos porque são usados extensivamente em várias

aplicações. Os polímeros usados nesse trabalho possuem as características seguintes:

a) Polipropileno atático (PPa): O peso molecular ponderal médio (\bar{M}_w) do polímero foi de cerca de 300.000 g/mol e seu $M_w/M_n=5,54$.

b) Poliestireno (PS): Foram usadas amostras monodispersas com peso moleculares de 930 até 380.000 g/mol. Uma amostra polidispersa foi também usada; o peso molecular ponderal médio \bar{M}_w foi de aproximadamente 328.000 g/mol e $M_w/M_n=2,84$.

Os resultados experimentais foram obtidos com um equipamento baseado no método da gota pendente. O método da gota pendente consiste na determinação do perfil de uma gota pendente de um líquido suspenso em um outro líquido menos denso. O perfil dessa gota, quando em equilíbrio mecânico, é determinado por um balanço entre a força da gravidade e as forças de superfície. O perfil da gota pode ser descrito por uma equação diferencial que não possui soluções analíticas (equação de Bashforth and Adams (6)) (Equação 1a e 1b).

$$2+B \frac{z}{a} = \frac{1}{R_1} + \sin \frac{\rho}{x} \quad (1a)$$

$$B = \frac{a^2 \delta \rho g}{\gamma} \quad (1b)$$

Onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidade dos dois líquidos em contato, g é a aceleração gravitacional, γ é a tensão interfacial, a é o raio de curvatura no ápex da gota, x , z , Φ são as coordenadas definidas como na Fig. 1, e R_1 é o raio de curvatura no ponto x,y .

Tabela 1. Resinas usadas neste trabalho.

Material	\bar{M}_n (g/mol)	M_w/M_n	Fornecedor
Polipropileno			
PP	54.000	5,54	Polysciences, Inc.
Poliestireno			
Monodisperso			
PS ₂	1.600	1,06	Polymer Lab. Ltd.
PS ₃	5.000	1,05	Polymer Lab. Ltd.
PS ₄	20.000	1,03	Polysciences, Inc.
PS ₅	90.000	1,04	Polysciences, Inc.
PS ₆	380.000	1,04	Polysciences, Inc.
Poliestireno			
Polidisperso			
PS	115.000	2,84	Polysciences, Inc.

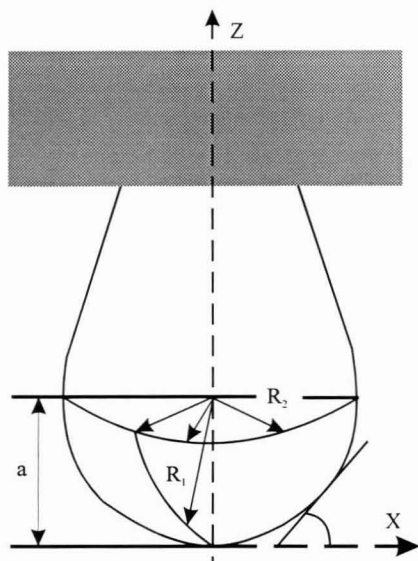


Figura 1. Perfil de uma gota pendente.

O equipamento baseado no método usado neste trabalho consiste de uma câmara experimental onde a gota de um polímero é formada numa matriz transparente de um outro polímero de densidade menor, neste caso polipropileno, de um sistema óptico para capturar a imagem da gota e de um sistema de aquisição de dados e computador para inferir a tensão interfacial do perfil da gota. A Fig. 2 mostra as diferentes partes do equipamento. O equipamento é descrito em detalhes em uma outra publicação⁷.

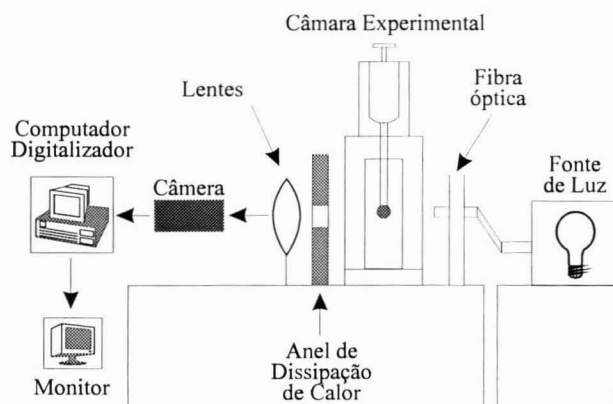


Figura 2. Equipamento usado neste trabalho.

Resultados Experimentais

Influência da Temperatura

A influência da temperatura na tensão interfacial foi estudada para o par de polímeros PP e PS, onde 4 amostras de PS são monodispersas com peso moleculares variando de 5.000 até 380.000 g/mol e uma amostra de PS é polidispersa. Os resultados são

mostrados na Fig. 3. Para todos os casos a tensão interfacial decresce linearmente com a temperatura, o que era esperado termodinamicamente⁸; quando a temperatura aumenta a energia livre de Gibbs de mistura diminui.

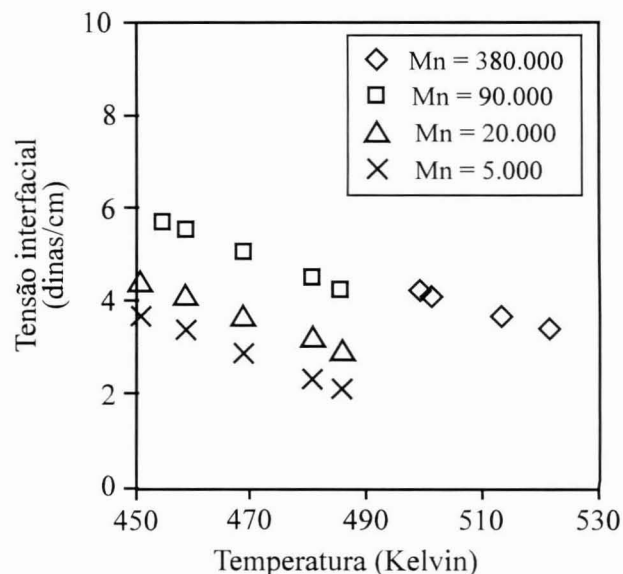


Figura 3. Efeito da temperatura na tensão interfacial entre PP e PS.

Tabela 2. Coeficientes de regressão linear de $g = a - b(T-450)$ ($450 < T < 520$ K).

Pares de Polímeros	a	b	r ²
PP e PS Monodisperso			
PP/PS (M _n =5.000 g/mol)	3,76	0,04505	0,989
PP/PS (M _n =20.000 g/mol)	4,63	0,04211	0,993
PP/PS (M _n =90.000 g/mol)	5,93	0,04472	0,993
PP/PS (M _n =380.000 g/mol)	6,07	0,03734	0,963
PP e PS Polidisperso			
PP/PS (M _n =115.500 g/mol)	6,64	0,07221	0,998

Os coeficientes da regressão linear para os dados obtidos de tensão interfacial em função da temperatura são mostrados na Tabela 2. Os coeficientes de regressão linear são da mesma ordem de grandeza daqueles descritos na literatura^{8,9}. Os resultados demonstram uma influência da temperatura mais intensa para sistemas polidispersos do que para sistemas monodispersos. Para sistemas monodispersos, o coeficiente de dependência da temperatura é de cerca de 0,04 dinas/cm/K comparado com 0,08 dinas/cm/K para os sistemas polidispersos. A influência da temperatura na tensão interfacial entre polipropileno e poliestireno foi estudado por Escudie¹⁰ para um polipropileno de peso molecular

$M_w = 235.000$ g/mol e um poliestireno de peso molecular $M_w = 220.000$ g/mol com “*distribuição alta de peso molecular*”. Eles obtiveram um coeficiente de dependência da temperatura de $0,069$ dinas/cm/T que está de acordo com os dados aqui apresentados.

Influência do Peso Molecular

O efeito do peso molecular na tensão interfacial foi estudado para um polipropileno ($M_w=300.000$ g/mol) e poliestireno com peso molecular variando de 5.000 até 400.000 g/mol para temperaturas de 178 °C até 248 °C. Fig. 4 mostra o efeito do peso molecular sobre a tensão interfacial entre PP e PS à 459 K e à 486 K. Para esta faixa de temperaturas, a tensão interfacial aumenta com o peso molecular. Isso está de acordo com o que foi publicado na literatura para intervalos de peso moleculares menores. Os dados experimentais sugerem que a tensão interfacial permanece constante quando o peso molecular do poliestireno ultrapassa 40.000 g/mol, o que corresponde ao valor de peso molecular de entrelaçamento (“*entanglement*”) para poliestireno¹¹. Uma tendência similar foi observada por Sauer and Dipaolo¹² para a tensão superficial de polidimetilsiloxano.

Teoria

Broseta e co-autores⁵ usaram a teoria baseada em conceitos de gradientes quadráticos (square gradient theory) desenvolvida por Cahn e Hilliard¹³ para misturas de polímeros e desenvolveram expressões analíticas para a tensão interfacial entre polímeros com pesos moleculares finitos. Eles investigaram também o efeito da polidispersão na tensão inter-

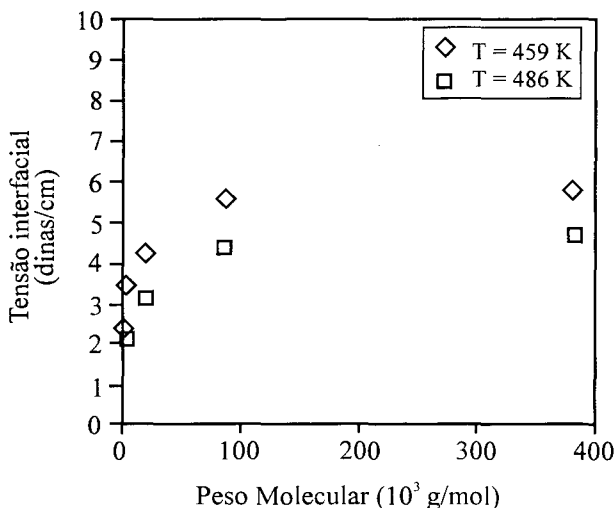


Figura 4. Efeito do peso molecular de PS na tensão interfacial entre PP e PS.

facial entre polímeros. A tensão interfacial entre dois polímeros A e B com pesos moleculares finitos é dada por:

$$\gamma = \gamma_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{1}{\omega_A} + \frac{1}{\omega_B} \right) + \dots \right] \quad (2)$$

onde γ_0 é dado por:

$$\gamma_0 = \left(\frac{\chi}{\phi} \right) \frac{1}{2} b \rho_0 k T \quad (3)$$

onde γ é a tensão interfacial, ω_A e ω_B são os graus de incompatibilidade definidos por $\omega_A = \chi N_A$ e $\omega_B = \chi N_B$, χ é o parâmetro Flory-Huggins de interação entre os dois polímeros, N_A e N_B são os graus de polimerização dos polímeros A e B, respectivamente, b é o comprimento efetivo da unidade monomérica, ρ_0 é a densidade do monômero sendo essas duas últimas grandezas calculadas através da média geométrica dos respectivos valores de cada polímero da mistura, k é a constante de Boltzman e T é a temperatura em Kelvin.

Os valores de b usados neste trabalho foram $0,71$ nm e $0,49$ nm para PS e PP, respectivamente¹⁴. A densidade dos monômeros foi avaliada a partir da densidade dos polímeros¹⁵. O parâmetro de interação de Flory-Huggins foi primeiramente avaliado como:

$$\chi = \frac{(\delta_{PS} - \delta_{PP})^2}{\rho_0 k T} \quad (4)$$

onde χ é o parâmetro de Flory-Huggins entre o polipropileno e o poliestireno, ρ_0 é a densidade de monômeros, k é a constante de Boltzman e T a temperatura, δ_{PS} e δ_{PP} são os parâmetros de solubilidade de Hildebrand para o poliestireno e o polipropileno cujos valores são $22,5$ (J.cm⁻³)^{1/2} e $17,3$ (J.cm⁻³)^{1/2} respectivamente¹⁴.

A Fig. 5 apresenta a tensão interfacial entre PP e PS em função da temperatura para uma amostra de PS com um peso molecular de $M_n = 90.000$ g/mol. A Fig. 6 apresenta a tensão interfacial entre PP e PS em função do peso molecular de PS. Para as duas figuras os pontos representam os dados experimentais e a linha a previsão teórica utilizando o modelo de “square gradient” para a tensão interfacial entre PP e PS. As teorias de “square gradient” foram desenvolvidas para amostras com peso molecular alto, portanto comparam-se aqui aos valores do poliestireno de alto peso molecular.

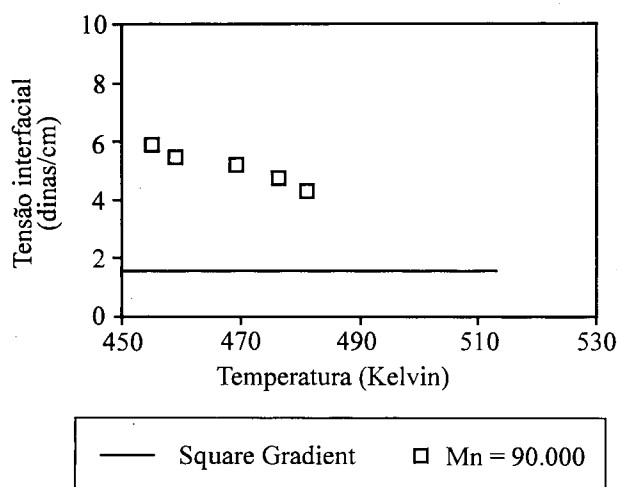


Figura 5. Comparação entre dados experimentais e predições teóricas com χ dado pela Eq. 4.

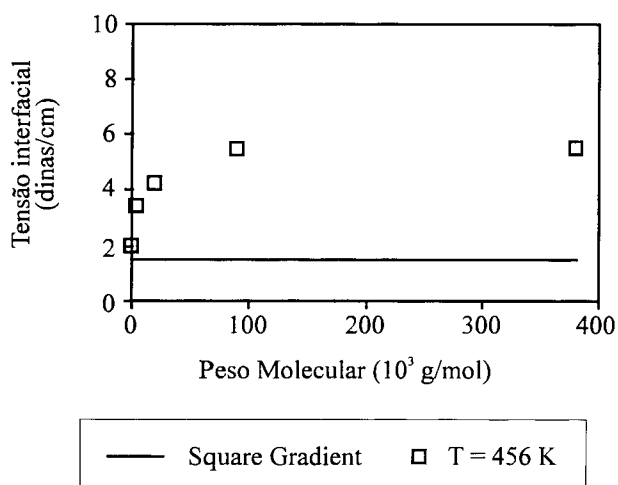


Figura 6. Comparação entre dados experimentais e predições teóricas com χ dado pela Eq. 4.

A diminuição da tensão interfacial com o aumento da temperatura não é prevista pela teoria de “square gradient” que sugere que a tensão interfacial aumenta em função da temperatura. Para a influência do peso molecular os resultados experimentais e as predições teóricas estão de acordo quanto à tendência. A discrepância entre os resultados experimentais e teóricos é devida a maneira de avaliar o parâmetro de Flory-Huggins usado na teoria. Os parâmetros de Hildebrand são publicados com grande variação de valor, até 25%¹⁶. Também, na equação 4 os parâmetros de Hildebrand são considerados independentes da temperatura. Assim, a relação entre o parâmetro de interação Flory-Huggins e os parâmetros de solubilidade Hildebrand deve ser imprópria para ser usada nas predições teóricas de tensão interfacial.

Tabela 3. Parâmetro de integração de Flory-Huggins.

Par de Polímeros	$\chi_H (K^{-1})$	χ_S
PP/PS ₃	357,9	-0,6761
PP/PS ₄	453,5	-0,8631
PP/PS ₅	659,7	-1,2383
PP/PS ₆	680,6	-1,2498

O parâmetro de interação de Flory-Huggins pode ser expresso como a soma de uma parte entrópica e de uma parte entálpica:

$$\chi = \frac{\chi_H}{T} + \chi_S \quad (5)$$

χ_H é a contribuição entálpica do parâmetro de interação Flory-Huggins e χ_S é a contribuição entrópica do parâmetro de interação Flory-Huggins

Os valores dos parâmetros χ_H e χ_S para o par de polímeros PP e PS foram avaliados num outro trabalho¹⁷ e são apresentados na Tabela 3.

As Figs. 7 e 8 apresentam a comparação entre os dados experimentais e teóricos para a influência da temperatura e do peso molecular do poliestireno na tensão interfacial entre polipropileno e poliestireno respectivamente. Pode ser visto através dessas duas figuras que existe uma boa concordância entre a teoria e os resultados experimentais sugerindo que a nova versão da teoria termodinâmica baseada nos conceitos de gradientes quadráticos “square gradient” é válida, desde que o parâmetro de Flory-Huggins seja expresso como a soma de uma parte entrópica e de uma parte entálpica.

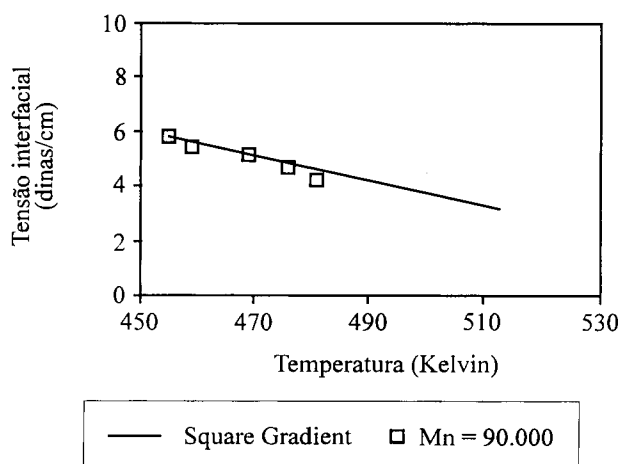


Figura 7. Comparação entre dados experimentais e predições teóricas com χ dado pela equação (5).

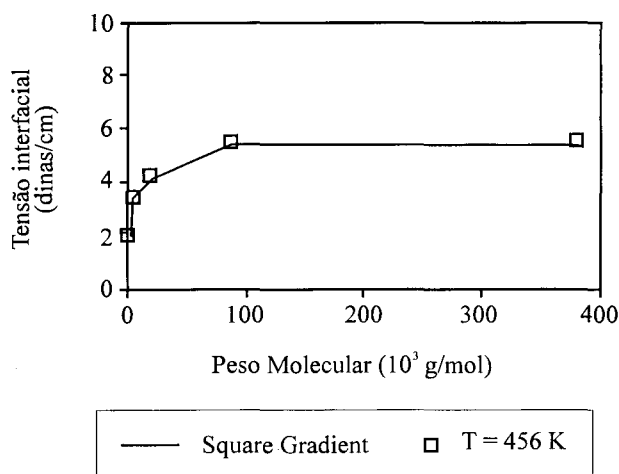


Figura 8. Comparação entre dados experimentais e predições teóricas com χ dado pela equação (5).

Conclusão

Foram apresentados dados experimentais de tensão interfacial para o par de polímeros polipropileno/poliestireno (PP/PS). Foi avaliada a influência da temperatura e do peso molecular na tensão interfacial. Foi mostrado que a tensão interfacial entre PP/PS diminui linearmente quando a temperatura aumenta para vários pesos moleculares de poliestireno e que a tensão interfacial entre PP/PS aumenta quando o peso molecular de PS aumenta.

Os dados experimentais foram comparados às predições da nova versão da teoria termodinâmica baseada nos conceitos de gradientes quadráticos (square gradient). A teoria de gradientes quadráticos está de acordo com os dados experimentais de influência de temperatura e de peso molecular na tensão interfacial entre PP e PS desde que o parâmetro de interação Flory-Huggins seja considerado como a soma de uma parte entálpica e de uma parte entrópica.

Referências Bibliográficas

1. Utracki L.A., Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology - 1ªed., NY, Hanser Publisher, (1989).
2. Van Oene, J. Colloid Interf. Sci., Vol 40, p 448, (1972).
3. Wu S., Polym. Eng. Sci., Vol 27, p335 (1987).
4. Utracki., Polym. Eng. Sci., Vol 32, p (1992).

5. Broseta D., Frederickson G.H., Helfand E. e Leibler L.: Macromolecules, Vol 23, N° 1p 432 (1990).
6. Bashforth S. e Adams J.C, An Attempt to Test the Theory of Capillary Action, Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co, London (1882).
7. Demarquette, N.R. and Kamal, M.R., "Interfacial Tension in Polymer Melts: I: An improved Pendant Drop Apparatus", J. Polym. Eng. Sci. Vol 34, N° 24, pp1823-1833 (1994).
8. Wu S., Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, (1982).
9. Anastasiadis S.H., PhD Dissertation, Princeton University, Princeton, NJ. (1988).
10. Escudie E., Mater. Chem. Phys., Vol 14, p 239 (1986).
11. Welygan D.G. e Burns C.M., J. Adhesion, Vol 14, p129 (1982).
12. Sauer B.B. e Dipaolo N.V., J. Colloid Interf. Sci., Vol 144, p 257 (1991).
13. Cahn J.W. e Hilliard J.E., J. Chem. Phys., Vol 28 p 258 (1958).
14. Brangdrup J., Immergut E.H., Polymer Handbook, John Wiley and Sons, New York, (1990).
15. Kamal, M.R., Lai Fook, R., Demarquette, N.R., "Interfacial Tension in Polymer Melts: II: Effects of Temperature and Molecular Weight on Interfacial Tension, J. Polym. Eng. Sci., Vol 34, N° 24, p 1834-1839 (1994).
16. Van Krevelen D.W. and Hoftyzer P.J. : "Properties of Polymers, their Estimation and Correlation with Chemical Structure", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam Oxford, New York, (1976).
17. M.R. Kamal, N.R. Demarquette, T.A. Price, and R.A. Lai-Fook, "Evaluation of Thermodynamical Theories to Predict Interfacial Tension between Polystyrene /Polypropylene Melts", Submetido para Journal of Polymer Engineering and Sciences.