

# Compatibilização de Misturas de Nylon-6 e Polietileno de Baixa Densidade com EVA contendo Grupos SH

Angelo J. B. Ferreira, Everaldo F. Silva e Bluma G. Soares

**Resumo:** Poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptopo-acetato de vinila), EVASH, foi utilizado como agente compatibilizante em misturas de polietileno de baixa densidade (LDPE) e nylon-6 (PA6), melhorando sensivelmente as propriedades mecânicas das misturas correspondentes. A formação de ligações químicas entre a fase PA6 e EVASH foi sugerida a partir de experiências envolvendo extração seletiva da fase PA6 com ácido fórmico. Misturas não compatibilizadas, ricas em PA6, apresentam variações na deformação na ruptura e módulo de Young quando acondicionadas em ambiente anidro. A presença de EVASH diminui o efeito das condições de estocagem nas propriedades mecânicas das misturas indicando um acréscimo da resistência à absorção de água.

**Palavras-chave:** Nylon-6; polietileno de baixa densidade; misturas poliméricas; agentes compatibilizantes; compatibilização reativa; EVA modificado com grupos mercaptan

## Introdução

Misturas de poliolefinas com nylon-6 representam uma alternativa bastante versátil para o desenvolvimento de materiais que combinem as propriedades intrínsecas de cada um dos componentes. Nylon-6 exibe boa resistência a hidrocarbonetos e alta resistência mecânica. Uma de suas grandes desvantagens é a alta capacidade de absorção de água. A adição de polietileno tem como objetivo aumentar a resistência à absorção de água, além de aumentar a resistência mecânica e diminuir o custo do material final. Tais polímeros apresentam, entretanto, incompatibilidade do ponto de vista termodinâmico e tecnológico, devido à pobre adesão interfacial. Para o desenvolvimento de misturas

envolvendo nylon/poliolefinas com propriedades mecânicas superiores, vários pesquisadores tem optado pela compatibilização reativa, com a utilização de poliolefinas funcionalizadas como agentes de acoplamento<sup>1-5</sup>. Grupos funcionais ao longo de poliolefinas são constituídos, principalmente, de grupos anidrido, gerados a partir de reações via radicais livres entre a poliolefina e anidrido maleico, na presença de promotores de radicais livres. A introdução destes grupos anidrido é realizada principalmente através do processo de extrusão reativa<sup>6</sup>. Neste caso, o controle da funcionalização não é adequado. Além disso, é normal a degradação ou reticulação da poliolefina durante o processamento.

O nosso grupo de pesquisa tem se dedicado ultimamente à modificação química de copolímeros

Angelo J. B. Ferreira, Everaldo F. Silva e Bluma G. Soares, Instituto de Macromoléculas - Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ

de etileno-acetato de vinila (EVA) para o desenvolvimento de agentes compatibilizantes reativos<sup>7-11</sup> e não reativos<sup>12-17</sup>. Copolímeros de EVA contendo grupos mercaptan ao longo da cadeia (EVASH) foi recentemente empregado na compatibilização de misturas envolvendo polietileno de baixa densidade (LDPE) e PA6, sendo observado um aumento considerável nas propriedades mecânicas com a adição de 5 a 10% do referido agente<sup>9,11</sup>. O trabalho apresentado a seguir procura enfatizar a influência do EVASH no processamento da mistura, bem como na resistência à absorção de água das misturas em questão.

## Experimental.

O polietileno de baixa densidade (LDPE), MFI = 2,7g/10 min a 190°C (Poliiolefinas) e o polycaprolactama (nylon-6) (PA6 2700), MFI = 4,1g/10 min a 235°C (De Millus) foram secos à vácuo, durante 24 hrs. O poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), MFI = 2,1 g/10 min. a 180 °C; teor de acetato = 18% em peso (Petroquímica Triunfo S.A.) foi empregado na síntese de EVASH. A preparação de EVASH consiste na hidrólise de EVA seguida de esterificação com ácido mercapto-acético, cuja técnica é descrita na literatura<sup>12,18</sup>. O esquema da síntese é apresentado na Figura 1. As condições de síntese, bem como as características dos polímeros funcionalizados obtidos são apresentadas na Tabela 1.

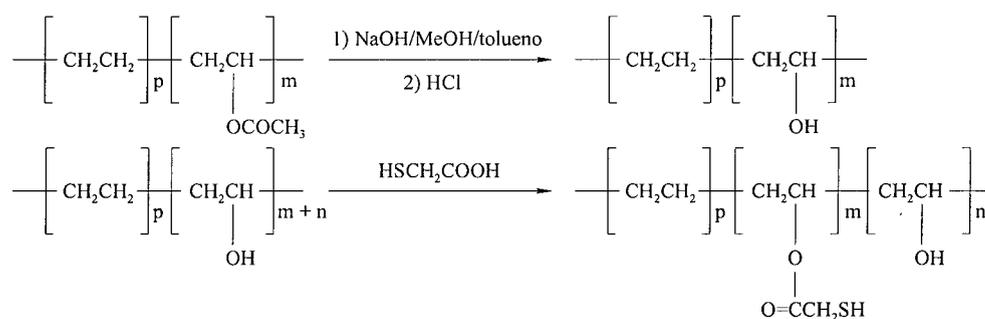
As misturas foram realizadas em misturador interno Haake Mod. Rheomix 600 a 220 °C durante 6 min, utilizando-se rotor do tipo "Roller Blades" a uma velocidade de 30 rpm. EVASH foi adicionado junto com PA6 antes da adição de LDPE. Após a mistura, as amostras foram moldadas por compressão a 250 °C durante 2 min, sendo obtidas amostras de cerca de 0,9 mm de espessura.

Para os ensaios de tensão x deformação, as amostras foram preparadas segundo norma ASTM D882-83, sendo os ensaios realizados a uma velocidade de 50 mm/min, em máquina de ensaio Instron Mod. 4204, de acordo com o método ASTM D882-83. Todas as amostras foram armazenadas em dessecador a vácuo antes e após a moldagem por compressão. Para os ensaios de absorção de água foi utilizada a técnica segundo norma ASTM D1239.

**Tabela 1.** Condições de esterificação do EVA hidrolisado com ácido mercapto-acético e características do polímero obtido.

Amostra	Tempo de reação (min)	AMA* (mmol)	[OH] (mmol/100g)	[SH] (mmol/100g)	Grau de esterificação (%)
EVOH	0	0	229,00	0,00	0
EVASH12	90	42,30	197,56	26,94	12
EVASH20	110	41,50	177,19	44,30	20
EVASH30	120	41,50	152,55	65,38	30
EVASH100	1440	55,20	0	195,81	100

a) ácido mercapto-acético



**Figura 1.** Esquema de síntese do poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptoacetato de vinila) (EVASH)

## Resultados e Discussão.

### Efeito do EVASH no processamento das misturas

Os estudos relacionados à compatibilização de misturas nylon-6/LDPE foram realizados, utilizando-

se amostras de EVASH contendo 65,38 mmol SH/100g. Considerando que o EVA hidrolisado (EVOH) utilizado na reação de esterificação, contém 229,00 mmol OH/100g e assumindo o aumento de massa ocasionado pela incorporação de grupos mercaptoacetato, o teor de SH incorporado nesta amostra equivale a 30% de esterificação das hidroxilas

originalmente presentes. Esta amostra será então denominada EVASH30 (Tabela 1).

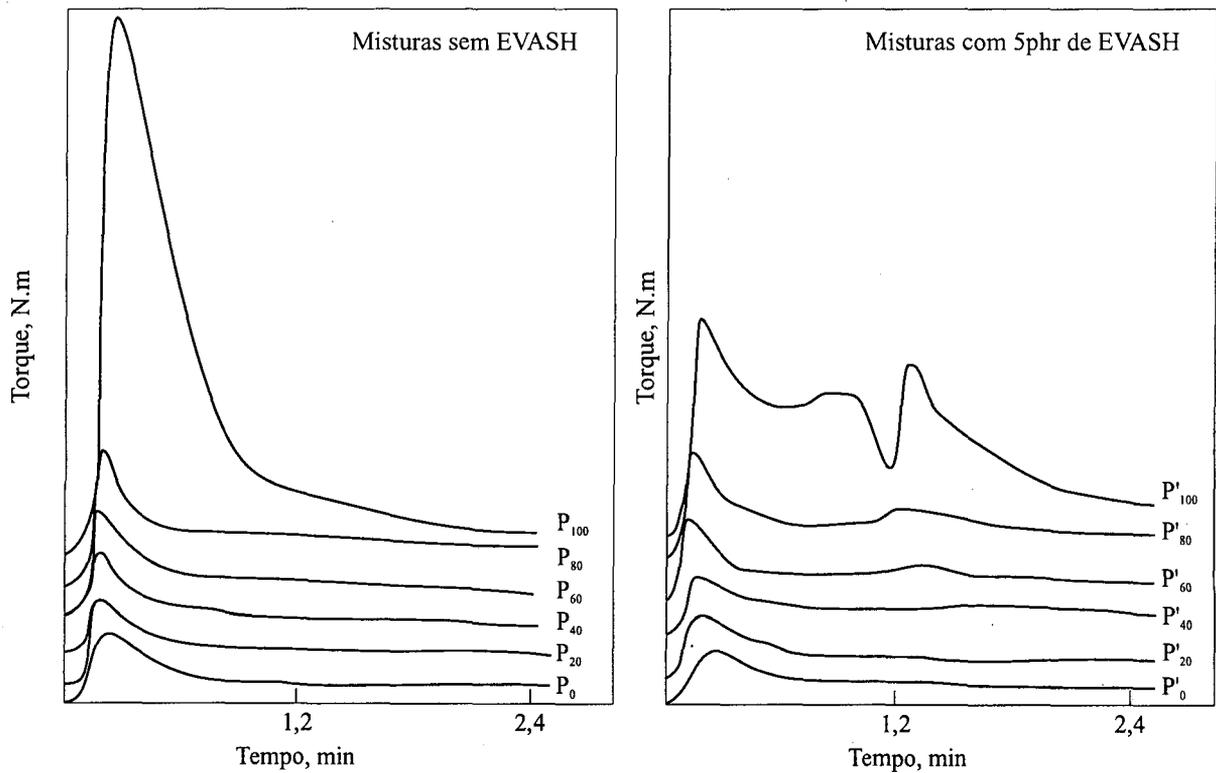
Os valores de torque final (“plateau” estável) correspondentes às misturas PA6/LDPE a várias composições estão listados na Tabela 2. Em todas as composições estudadas, observa-se um pequeno aumento do torque estável com a adição de 5phr de EVASH30. Esta variação reflete um aumento da resistência ao escoamento como consequência da compatibilização entre as fases.

**Tabela 2.** Variação do torque da mistura em função da composição e da adição de EVASH

nylon-6 (%)	LDPE (%)	Torque final (estável) (Nm)	
		sem EVASH	com 5 phr de EVASH
100	0	1,84	2,05
80	20	1,89	1,94
60	40	1,89	2,15
40	60	2,66	2,76
20	80	2,81	3,32
0	100	3,32	3,37

O perfil das curvas de torque versus tempo de mistura apresentam resultados curiosos. Como pode ser observado na Figura 2, misturas contendo EVASH apresentam uma elevação do torque a cerca de 1,2 min de mistura, sendo mais pronunciada para misturas ricas em nylon-6. Comportamento semelhante foi registrado na literatura para misturas envolvendo copolímeros de estireno-butadieno, sendo atribuído à formação de ligações cruzadas<sup>19</sup>. Esta elevação de torque pode estar associada à formação de ligações químicas entre a fase poliamida e o agente compatibilizante reativo (EVASH) durante o processamento.

Para verificar a natureza das interações entre EVASH e PA6, foram realizadas experiências em que a fase poliamida foi extraída seletivamente com ácido fórmico. A Tabela 3 ilustra a percentagem de PA6 extraída em função da composição da mistura e da presença de EVASH, para misturas não moldadas e moldadas por compressão. Misturas não submetidas à moldagem, apresentaram extração total da fase PA6 até a composição equivalente a PA6/LDPE = 60:40. A presença de EVASH não alterou os resultados, indicando ausência de compatibilização reativa durante o processo de mistura. Desta forma, os



**Figura 2.** Perfil das curvas de torque para misturas de PA6/LDPE a várias composições, na presença ou não de 5 phr de EVASH. (Os subscritos em cada mistura correspondem à fração em peso de PA6)

**Tabela 3.** Conteúdo de nylon-6 extraído em ácido fórmico em função da composição da mistura nylon-6/LDPE

Composição da mistura phr		Nylon-6 extraído (%)			
		misturadas		moldadas por compressão	
nylon-6	LDPE	sem EVASH	com 5 phr de EVASH	sem EVASH	com 5 phr de EVASH
100	0	100	100	100	90
80	20	100	100	100	90
60	40	100	100	75	46
40	60	0	0	64	27
20	80	0	0	14	12

resultados obtidos para misturas ricas em LDPE (total retenção de PA6) podem ser atribuídos à morfologia da amostra em que a fase PA6 deve estar totalmente inclusa na matriz de LDPE.

Misturas de PA6/LDPE, moldada por compressão, de composição equivalente a 80:20 phr, foram completamente destruídas sob a ação de ácido fórmico, indicando uma morfologia em que a fase LDPE está dispersa na matriz de PA6. As outras composições mantiveram suas formas originais após serem submetidas à extração durante uma semana, sugerindo continuidade da fase LDPE. Como mostrado também na Tabela 3, a adição de EVASH diminui a quantidade de PA6 extraída. Para misturas ricas em PA6, 10% desta fase foi retida como material insolúvel. Além disto, a camada de ácido fórmico apresentou, após a extração, uma suspensão branca coloidal. Segundo a literatura, este comportamento é uma indicação de que alguma ligação química (graftização) entre a fase nylon-6 e EVASH ocorreu durante o processo de moldagem<sup>20</sup>.

#### *Efeito das condições de acondicionamento das amostras nas propriedades mecânicas.*

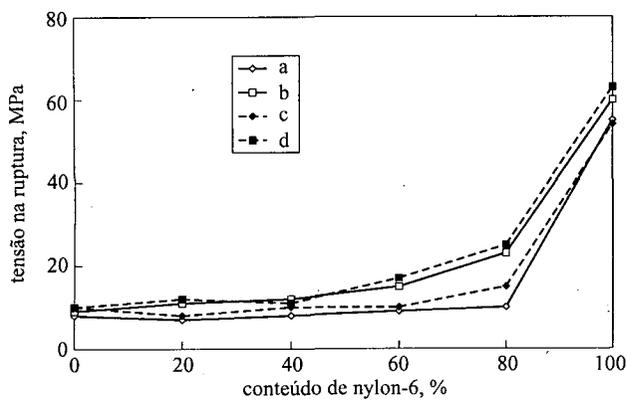
Como relatado em trabalho anterior<sup>9</sup>, a adição de EVASH proporciona um aumento nas propriedades mecânicas de misturas nylon-6/LDPE. Este comportamento pode ser atribuído à ação interfacial do EVASH. Contudo, amostras de PA6 puro apresentaram propriedades superiores, especialmente deformação na ruptura. Os ensaios de tensão x deformação desenvolvidos àquela época foram realizados em amostras acondicionadas durante 48 horas em atmosfera contendo 65% de umidade

relativa. Poliamidas em geral possuem alta capacidade de absorção de água, devido à possibilidade de formação de interações fortes do tipo ponte de hidrogênio. A água absorvida possui um efeito plastificante, alterando significativamente as propriedades mecânicas da poliamida, tais como módulo de Young e deformação na ruptura.

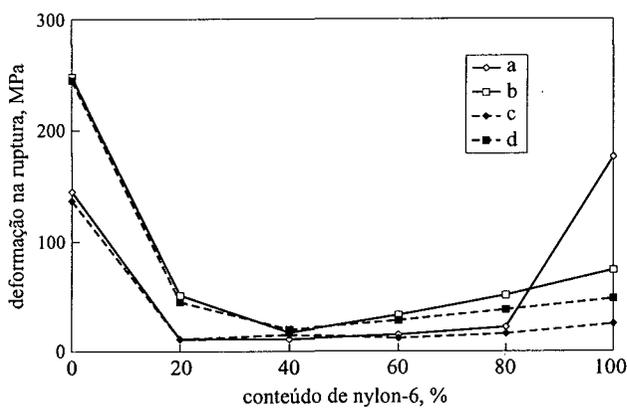
Para avaliar o efeito das condições de acondicionamento, os ensaios mecânicos foram também realizados em amostras mantidas em dessecador a vácuo antes e após a moldagem por compressão. As variações nas propriedades mecânicas em função da composição da mistura e acondicionamento das amostras são ilustradas na Figura 3, para amostras compatibilizadas e não compatibilizadas. A resistência à tração na ruptura ( $\sigma_B$ ) não é afetada pelas condições impostas às amostras. A adição de 5 phr de EVASH30 ocasiona um acréscimo desta propriedade quando a matriz é rica em PA6.

Os valores de deformação na ruptura ( $\epsilon_B$ ) são mais sensíveis às condições de armazenagem das amostras. PA6 puro apresenta um decréscimo acentuado quando acondicionado em condições anidras, evidenciando o caráter plastificante da água. À medida que se adiciona LDPE à mistura, as condições de estocagem influenciam cada vez menos esta propriedade. A presença de 5 phr de EVASH ocasiona um aumento razoável nos valores de  $\epsilon_B$ , além de diminuir a influência das condições de estocagem. O aumento na deformação na ruptura associado ao aumento da resistência à tração para misturas ricas em PA6 indica determinado poder de compatibilização do EVASH.

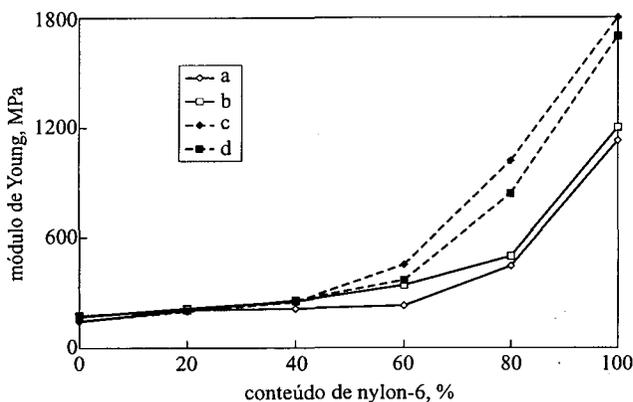
O módulo de Young também é bastante afetado pela água. Amostras ricas em PA6 e não compatibilizadas apresentam um aumento sensível no módulo de Young quando acondicionadas em condições anidras. Este efeito torna-se menos importante à medida que se aumenta o teor de LDPE na mistura. Amostras contendo EVASH apresentam um pequeno acréscimo no módulo de Young quando os ensaios foram realizados em amostras mantidas em ambiente contendo 65% de umidade. Em condições anidras, misturas ricas em PA6 apresentam um decréscimo no módulo de Young com a compatibilização. Comportamento semelhante foi observado na literatura para a compatibilização de nylon-6 e polietileno com a utilização de copolímero em bloco de estireno-b-etileno-co-butileno-b-estireno funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-MA)<sup>3</sup>.



(a)



(b)



(c)

**Figura 3.** Efeito da adição de EVASH nas propriedades mecânicas de misturas PA6/LDPE acondicionadas (a,b) em ambiente contendo 65% de umidade relativa do ar e (c,d) em dessecador a vácuo; (a,c) misturas não compatibilizadas; (b,d) misturas contendo 5 phr de EVASH.

Os autores atribuem o decréscimo no módulo de elasticidade à dispersão uniforme das fases na direção da tensão. Os resultados de módulo de Young indicam que a ação plastificante da água é mais pronunciada para misturas não compatibilizadas. A resistência à absorção de água em misturas nylon-6/LDPE compatibilizadas e não compatibilizadas foi

também determinada através de ensaio descrito no método ASTM D570 77, sendo os resultados apresentados na Tabela 4. Observa-se, como esperado, um decréscimo na absorção de água com o aumento da proporção de LDPE na mistura. A adição de EVASH acarreta um decréscimo ainda maior, mesmo quando o teor de PA6 é alto. O aumento da resistência à absorção de água em misturas contendo EVASH pode ser atribuído ao aumento no grau de homogeneidade do sistema.

**Tabela 4.** Efeito da adição de EVASH na capacidade de absorção de água para misturas de LDPE/PA6 de composições variadas

Composição da mistura		Absorção de água (%)	
PA6 (%)	LDPE (%)	sem EVASH	com 5 % EVASH
100	0	16,5	4,5
80	20	5,3	1,5
60	40	3,1	1,3
40	60	2,6	1,2
20	80	1,5	1,1

#### *Efeito do teor de grupos mercaptan no EVASH nas propriedades de misturas PA6/LDPE*

Como citado no início da apresentação dos resultados, a amostra de EVASH utilizada nos estudos apresentados anteriormente contém um número relativamente grande de hidroxilas não esterificadas. Estas hidroxilas são também capazes de interagir com a fase PA6 através de pontes de hidrogênio. Para verificar a influência dos grupos SH na cadeia de EVA na sua capacidade de compatibilização de misturas PA6/LDPE, foram analisadas algumas misturas contendo amostras de EVASH com teores diferentes de SH. A Tabela 5 apresenta os resultados das propriedades mecânicas para misturas PA6/LDPE = 20:80 phr, contendo 5phr do agente compatibilizante.

Observa-se um aumento da resistência à tração e da deformação na ruptura à medida que se aumenta o teor de grupos SH na cadeia principal do agente compatibilizante. Os valores de deformação na ruptura são mais sensíveis ao efeito da composição química do agente compatibilizante, sugerindo que o grupo efetivo na compatibilização da mistura PA/LDPE é o SH e não as hidroxilas presentes.

**Tabela 5.** Efeito da concentração de SH no EVASH nas propriedades mecânicas de misturas PA6/LDPE/EVASH (20:80:5 phr)

Agente compatibilizante	[SH] (mmol/100g)	[OH] (mmol/100g)	$\sigma_B^a$ (MPa)	$\epsilon_B^b$ (%)
-	-	-	7,5±1,5	11±1
EVOH	0	229,00	9,1±0,5	11±1
EVASH12	26,94	197,56	9,8±1,2	15±2
EVASH20	44,30	177,19	10,7±0,5	33±1
EVASH30	65,38	152,55	11,5±1,4	51±3

a) tensão na ruptura  
b) deformação na ruptura

## Conclusões

A adição de EVASH ocasiona mudanças sensíveis nas propriedades mecânicas de misturas envolvendo PA6/LDPE devido às interações entre a fase poliamida e o agente compatibilizante. A partir de experiências envolvendo extração seletiva da fase PA6, é sugerido que ligações químicas são formadas principalmente durante o processo de moldagem por compressão. De fato, misturas ricas em PA6 apresentaram retenção de 10% desta fase como material insolúvel. À medida que se aumenta o teor de LDPE, a diferença entre a proporção de PA6 extraído, para amostras compatibilizadas e não compatibilizadas, torna-se maior. Tal comportamento pode ser também atribuído à maior dispersão da fase PA6 pelo agente compatibilizante, diminuindo assim a chance do solvente em alcançar este domínios. Embora as curvas de torque indiquem a formação de alguma ligação química durante o processo de mistura devido a uma certa variação apresentada com a adição de EVASH, as experiências com extração seletiva sugerem que tais ligações só são formadas durante o processo de moldagem.

As condições de estocagem das amostras influenciam notadamente a deformação na ruptura e módulo de Young para misturas não compatibilizadas. Misturas acondicionadas em ambiente contendo 65% de umidade relativa apresentaram variações sensíveis nestas propriedades para misturas ricas em PA6, evidenciando a capacidade de LDPE em aumentar a resistência à absorção de água destas misturas. A adição de EVASH diminuiu a sensibilidade das misturas em questão às condições de estocagem. Ensaio relacionados à capacidade de absorção de

água confirmaram a maior resistência à água, para misturas compatibilizadas.

O efeito compatibilizante do EVASH é maior à medida que se aumenta o teor de grupos SH na cadeia do EVA. Considerando a baixa afinidade entre a fase PA6 e o agente compatibilizante, as interações entre eles devem ocorrer apenas através dos grupos polares, OH ou SH, dispostos ao longo da cadeia de EVASH. Estas interações são mais efetivas com os grupos SH devido ao menor impedimento estérico. Neste caso, os grupos  $-OOCCH_2-$  podem estar atuando como espaçadores, aumentando a chance de contato entre os grupos SH e a fase nylon-6.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, PADCT-FINEP e CEPG-UFRJ pelo apoio financeiro recebido, à FAPERJ pela bolsa de estudos ao aluno A. J. B. Ferreira e às Empresas citadas na Parte Experimental deste trabalho (De Millus, Petroquímica Triunfo S.A. e PPH/Poliolefinas) pelo fornecimento das amostras poliméricas.

## Referências Bibliográficas

1. Utracki, L.A., em "Polymer Alloys and Blends", Carl Hanser Verlag, New York, 1990.
2. Mülhaupt, R., Duschek, T., Rösch, J., *Polymers for Advanced Technologies*, 1993, 4, 465.
3. Armat, R., Moet, A., *Polymer*, 1993, 34, 977.
4. Chandramouli, K., Jabarin, S.A., *Adv. Polym. Technol.*, 1995, 14, 35.
5. Utracki, L.A., Shi, Z.H., *Polym. Eng. Sci.*, 1992, 32, 1824.
6. Liu L., *Adv. Polym. Technol.*, 1992, 11, 249.
7. Jansen, P., Amorin, M., Gomes, A.S., Soares, B.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 58, 101.
8. Jansen, P., Gomes, A.S., Ssoares, B.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, in press.
9. Silva, E.F., Soares, B.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, in press.
10. Jansen, P., Gomes, A.S., Soares, B.G., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1996, em publicação.

11. Jansen, P., Silva, E.F., Gomes, A.S., Soares, B.G., *Macromolecular Reports*, 1995, A32, 655.
12. Soares, B.G., Barbosa, R.V., Gomes, A.S., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1992, Abr/Jun, 19 - 24
13. Barbosa, R.V., Soares, B.G., Gomes, A.S., *J. Applied Polymer Science*, 1993, 47, 1411 - 1418
14. Barbosa, R.V., Soares, B.G., Gomes, A.S., *Macromol Chem. Phys.*, 1994, 195, 3149.
15. Barbosa, R.V., Moraes, M.A.R., Gomes, A.S., Soares, B.G., *Macromolecular Reports*, 1995, A32, 663.
16. Moraes, M.A.R., Moreira, A.C.F., Barbosa, R.V., Soares, B.G., *Macromolecules*, 1996, 29, 416.
17. Moraes, M.A.R., Barbosa, R.V., Soares, B.G., Gomes, A.S., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 1994, ano IV, no 3, Jul/Set, 38.
18. Dutra, R.C.L., Lourenço, V.L., Diniz, M.F., Azevedo, M.F.P., Barbosa, R.V., Soares, B.G., *Polym. Bull.*, 1996, 36, 593.
19. Ho, R.M., Wu, C.H., Su, A.C., *Polym. Eng. Sci.*, 1990, 30, 511.
20. Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., *Polymer*, 1989, 30, 63.
21. Padwa, A.R., *Polym. Eng. Sci.*, 1992, 32, 1703.
22. Mantia, F.P., Valenza, A., *Eur. Polym. J.*, 1989, 25, 553
23. Mantia, F.P., Valenza, A., *Eur. Polym. J.*, 1988, 24, 825.
24. Ray, I., Khastgir, D., *Polymer*, 1993, 34, 2030.