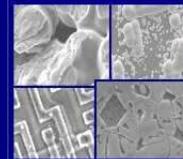




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIAMIDA TERMOFUNDÍVEL

RENATA FIALHO ROCHA FREITAS

QUÍMICA INDUSTRIAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

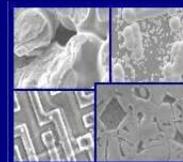
Agosto, 2012



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIAMIDA TERMOFUNDÍVEL

RENATA FIALHO ROCHA FREITAS

QUÍMICA INDUSTRIAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ROSANE LIGABUE

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. MARCUS SEFERIN

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre/Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2012**

*O que sabemos é uma gota, o que
não sabemos é um oceano.*

(Isaac Newton)

DEDICATÓRIA

Ao Allan e aos meus pais porque amor é a base de tudo.

AGRADECIMENTOS

Ao Allan, meu marido, pelo incentivo. Sempre falando as coisas certas nas horas certas e pelo grande carinho e amor.

Aos meus pais que sempre se esforçaram ao máximo por mim e estão sempre ao meu lado e ao meu irmão Beto.

À professora Rosane por sempre acreditar no meu potencial, me incentivando e orientando. Ao professor Marcus Seferin pelas grandes idéias sugeridas e os desafios propostos.

Às minhas amigas Vanusca, Tati, Manu, Aline, Cláudia e Vivi pelo apoio, amizade e companheirismo.

À Mireli, Cátia e César pelo apoio, ajuda e discussões dos resultados de todo o projeto de pesquisa.

Aos colegas da Killing Nestor, Adriano, Juliane, Bruna e Kariny que me ensinaram muitas coisas e me ajudaram nos resultados finais.

À Killing pela oportunidade de realizar este trabalho e pela vasta experiência que estou adquirindo.

A PUCRS, especialmente à Faculdade de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, pela realização do mestrado.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIAMIDA TERMOFUNDÍVEL

CANDIDATA: RENATA FIALHO ROCHA FREITAS

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

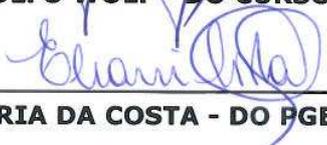


DR. MARCUS SEFERIN - CO-ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. CARLOS RODOLFO WOLF - DO CURSO DE QUÍMICA - ULBRA



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS.....	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	13
RESUMO.....	14
ABSTRACT.....	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivos Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Adesivos termofundíveis.....	19
3.2. Poliamida	22
3.2.1. Poliamidas termofundíveis	22
3.2.1.1. Ácido graxo dimerizado.....	25
3.2.1.2. Aminas	26
3.3. Propriedades mecânicas	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Síntese da poliamida.....	36
4.2. Técnicas de acompanhamento de reação.....	37
4.2.1. Índice de acidez	37
4.2.2. Índice de amina.....	38
4.3. Caracterização do produto final.....	38
4.3.1. Viscosidade Brookfield.....	38
4.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	39
4.3.3. Ponto de amolecimento	39
4.3.4. Comportamento mecânico - Tensão <i>versus</i> deformação.....	40
4.3.5. Análise termodinâmico mecânica	40
4.3.6. Cromatografia por permeação em gel (GPC)	41

4.3.7. Espectroscopia vibracional no infravermelho (IV)	41
4.3.8. Ensaio de adesão	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1. Efeito das aminas nas propriedades térmicas, mecânicas e físicas	43
5.1.1. Aminas primárias	43
5.1.2. Aminas secundárias	47
5.1.3. Proporção entre amina primária e secundária	53
5.2. Efeito da composição dos ácidos graxos dimerizado nas propriedades térmicas, mecânicas e físicas	57
6. CONCLUSÕES	62
7. TRABALHOS FUTUROS	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
ANEXOS	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Curva de resfriamento de um adesivo termofundível típico.	20
Figura 3.2. Adesivos termofundíveis em diversos formatos.	20
Figura 3.3. Reação de policondensação para obtenção da poliamida.	22
Figura 3.4. Rampas de temperatura ótima para velocidades de agitação (a) 200 rpm, (b) 400 rpm e (c) 500 rpm.	23
Figura 3.5. Reação de Diels Alder para ácido linolêico conjugado.	25
Figura 3.6. Estruturas moleculares do (a) ácido linolêico, (b) ácido dimérico ou dilinolêico e (c) ácido trimérico ou trilinolêico.	26
Figura 3.7. Reações de aminas primárias e secundárias com ácidos carboxílicos: (a) piperazina e (b) etilenodiamina.	27
Figura 3.8. Ligação de hidrogênio entre cadeias e substrato.	28
Figura 3.9. Comportamento de polímeros no ensaio de tensão <i>versus</i> deformação.	29
Figura 3.10. Região para determinação do módulo elástico.	30
Figura 3.11. Efeito da massa molecular das poliamidas no módulo elástico, tensão e deformação na ruptura.	30
Figura 3.12. Efeito das aminas na curva tensão <i>versus</i> deformação: (a) 1,4-fenilenodiamina, (b) etilenodiamina e (c) hexametilenodiamina.	31
Figura 3.13. Transições térmicas obtida pelo ensaio oscilatório.	32
Figura 3.14. Ensaio oscilatório típico de um polímero.	33
Figura 3.15. Efeito das aminas no ensaio oscilatório das poliamidas: (a) etilenodiamina, (b) hexametilenodiamina e (c) octametilenodiamina.	34
Figura 4.1. Sistema reacional da poliamida.	36
Figura 4.2. Viscosímetro Brookfield com acessório thermosel.	39
Figura 4.3. Equipamento anel e bola.	40

Figura 4.4. Dimensões do corpo-de-prova para o ensaio de adesão.....	41
Figura 5.1. Espectro de infravermelho da PA 3.....	43
Figura 5.2. Picos de cristalização das poliamidas com variação das aminas primárias obtidos por DSC.....	45
Figura 5.3. Picos de fusão das poliamidas com variação das aminas primárias obtidos por DSC.....	45
Figura 5.4. Curva de Tensão x Deformação das poliamidas com variação das aminas primárias.....	46
Figura 5.5. Análise termodinâmico-mecânica da PA 1 e PA 2.	47
Figura 5.6. Aminas secundárias: (a) piperazina, (b) aminoetilpiperazina e (c) DIPIP.....	48
Figura 5.7. Picos de cristalização das poliamidas com variação das aminas secundárias obtidos por DSC.....	49
Figura 5.8. Picos de fusão das poliamidas com variação das aminas secundárias obtidos por DSC.....	50
Figura 5.9. Curva de Tensão x Deformação das poliamidas com variação das aminas secundárias.....	51
Figura 5.10. Módulo de armazenamento das poliamidas com variação das aminas secundárias.....	52
Figura 5.11. Tan δ das poliamidas com variação das aminas secundárias.	52
Figura 5.12. Picos de cristalização das poliamidas com variação nas proporções de aminas obtidos DSC.....	54
Figura 5.13. Picos de fusão das poliamidas com variação nas proporções de aminas obtidos por DSC.....	55
Figura 5.14. Curva de Tensão x Deformação das poliamidas com variação nas proporções de aminas.....	56
Figura 5.15. Análise termodinâmico-mecânica da PA 7 e PA 8.	56
Figura 5.16. Tendência do ponto de amolecimento e viscosidade em função do massa molecular e teor de monômeros.	58

Figura 5.17. Picos de fusão das poliamidas com variação dos ácidos graxos dimerizados obtidos por DSC.....	59
Figura 5.18. Picos de cristalização das poliamidas com variação dos ácidos graxos dimerizados obtidos por DSC.....	59
Figura 5.19. Curva de Tensão x Deformação das poliamidas com variação dos ácidos graxos dimerizados.....	60
Figura 5.20. Análise termodinâmico-mecânica da PA 2 e PA 7.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Produção no Brasil de adesivos (em toneladas) no período de 2006 a 2010.	16
Tabela 3.1. Tipos de adesivos termofundíveis e suas temperaturas de aplicação....	21
Tabela 3.2. Adesão em PVC de poliamidas com diferentes componentes amínicos.	28
Tabela 4.1. Reagentes utilizados nas sínteses das poliamidas.	35
Tabela 4.2. Composição dos ácidos graxos dimerizados utilizados.....	36
Tabela 5.1. Composição (% molar) das poliamidas sintetizadas.	42
Tabela 5.2. Efeito das aminas primárias nas propriedades das poliamidas.....	44
Tabela 5.3. Propriedades mecânicas das poliamidas com variação das aminas primárias.....	46
Tabela 5.4. Efeito das aminas secundárias nas propriedades das poliamidas.	48
Tabela 5.5. Propriedades mecânicas das poliamidas com variação das aminas secundárias.....	50
Tabela 5.6. Índice de amina e acidez das poliamidas variação de aminas secundárias.....	53
Tabela 5.7. Efeito das proporções de aminas nas propriedades das poliamidas.....	53
Tabela 5.8. Propriedades mecânicas das poliamidas com variação nas proporções de aminas.....	55
Tabela 5.9. Efeito da composição dos ácidos graxos dimerizados nas propriedades das poliamidas.	57
Tabela 5.10. Propriedades mecânicas das poliamidas com variação dos ácidos graxos dimerizados.	60

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

COV	Compostos Orgânicos Voláteis	
EDA	Etilenodiamina	
EVA	Etilenovinilacetato	
DIPIP	1,3-di(4-piperidil)propano	
DMTA	Análise Termodinâmico Mecânica	
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial	
GPC	Cromatografia por Permeação em Gel	
HDA	Hexametilenodiamina	
IV	Infravermelho	
Mn	Massa molecular numérica média	g/mol
Mw	Massa molecular ponderal média	g/mol
PVC	Policloreto de vinila	
SBC	Copolímeros de estireno e butadieno	
T _c	Temperatura de cristalização	°C
T _f	Temperatura de fusão	°C
T _g	Temperatura de transição vítrea	°C
UV	Ultravioleta	
δ	Delta	

RESUMO

FREITAS, Renata Fialho Rocha. **Síntese e caracterização de poliamida termofundível**. Porto Alegre. 2012. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os adesivos termofundíveis apresentam a vantagem de não liberarem compostos orgânicos voláteis (COVs), como no caso dos adesivos base solvente. Poliamidas contendo ácido graxo dimerizado em sua estrutura podem ser utilizadas como adesivos termofundíveis. Neste trabalho foram sintetizadas poliamidas com diferentes composições de ácido graxo dimerizado, aminas primárias e aminas secundárias e suas proporções e foi avaliado o efeito destas modificações nas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Em relação às aminas primárias, foi utilizado a etilenodiamina e hexametilenodiamina e verificou-se que uma cadeia menor confere um aumento no ponto de amolecimento, um maior alongamento, maior cristalização e uma Tg menor. A variação das aminas secundárias (DIPIP, piperazina e aminoetilpiperazina) não afetaram significativamente o ponto de amolecimento. A piperazina promoveu a poliamida uma maior cristalização, comparado com as demais estruturas das aminas (DIPIP e aminoetilpiperazina), pois favorece uma maior organização das cadeias. Os grupamentos metílenos das aminas DIPIP e aminoetilpiperazina proporcionaram um maior alongamento às poliamidas, aumentando a mobilidade das cadeias. O aumento do teor de etilenodiamina proporcionou o aumento das interações intermoleculares, causando o aumento do ponto de amolecimento, cristalização, viscosidade e resistência mecânica da poliamida. Ácidos graxos dimerizados com diferentes composições também foram avaliados e, verificou-se que quanto maior o teor de monômeros, menor é a massa molecular da poliamida e, conseqüentemente, com menor viscosidade e mais quebradiça. A maior pureza do ácido graxo dimerizado promove a formação de uma fração única de cristalização e fusão. A adesão da poliamida, em geral, está associada mais à massa molecular da poliamida e as interações intermoleculares entre substrato e cadeias da poliamida.

Palavras-Chaves: poliamida, ácido graxo dimerizado, adesivo, síntese.

ABSTRACT

FREITAS, Renata Fialho Rocha. **Synthesis and characterization of hot melt polyamide.** Porto Alegre. 2012. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Hot melt adhesives have the advantage that don't release volatile organic compounds as solvent-based adhesives. Polyamides containing dimer fatty acid in their structure can be used as hot melt adhesives. In this work polyamides with different compositions of dimer fatty acid, primary amines and secondary amines and their proportions were synthesized, the effect of these changes were evaluated in physical, chemical and mechanical properties. In relation to primary amines, ethylenediamine and hexamethylenediamine were used and it was found that a smaller chain gives an increase in the softening point, a higher elongation, lower Tg and a higher crystallization. The variation of secondary amines (DIPIP, piperazine, and aminoethylpiperazine) didn't affect the softening point. The piperazine based polyamide promotes better crystallization compared to the other structures of the amines (DIPIP and aminoethylpiperazine), because piperazine can promote higher organization of the chains. The methylenes groups from DIPIP and aminoethylpiperazine provide higher elongation of polyamides, increasing mobility of the chains. Increasing the content of ethylenediamine provides increased intermolecular interactions, giving a rise in the softening point, crystallization, viscosity and mechanical strength of the polyamide. Different compositions of dimer fatty acids were evaluated and was observed that the higher content of monomers, the lower molecular weight of the polyamide were achieved, consequently lower viscosity and more brittle polymers. Higher purity of dimer fatty acid promotes the formation of only one fraction of crystallization and melting. Performance bonding is usually associated by molecular weight of the polyamide and intermolecular interactions between substrate and polyamide chains.

Key-words: polyamide, dimer fatty acids, adhesive, synthesis.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a substituição de adesivos convencionais e a busca por adesivos que não liberem compostos orgânicos voláteis (COV) vem crescendo em grande volume, reduzindo danos ao meio ambiente e ao ser humano. A substituição do solvente por água e a utilização de adesivos termofundíveis estão entre os principais desenvolvimentos para obtenção destes adesivos (Special Chem, 2011).

No Brasil, a produção de adesivos termofundíveis vem crescendo enquanto que decrescem as vendas de adesivos base solvente, como mostra a Tabela 1.1, para o período de 2006 a 2010 (Abiquim, 2011).

Tabela 1.1. Produção no Brasil de adesivos (em toneladas) no período de 2006 a 2010.

	2006	2007	2008	2009	2010
Adesivos base água	131.735	159.958	154.820	168.695	206.754
Adesivos base solvente	76.546	58.309	70.266	69.161	68.245
Adesivos termofundíveis	15.905	13.095	15.511	16.839	19.782

Fonte: Abiquim, 2011.

Dentre os adesivos termofundíveis têm-se diversos tipos de polímeros que podem ser utilizados como poliéster, poliamida, EVA, entre outros. A poliamida apresenta uma maior força adesiva comparada aos outros polímeros devido às ligações de hidrogênio entre as cadeias, conferindo coesão, e com o substrato, conferindo adesão. Além disso, a poliamida não precisa de nenhum aditivo como resinas taquificantes e carga para melhorar a adesão (Pengelly, Groves e Northage, 1998).

A poliamida utilizada em adesivos termofundíveis é basicamente composta a partir de um ácido graxo dimerizado, um ácido dicarboxílico, uma amina primária e

uma amina secundária. O ácido graxo dimerizado compõe em torno de 80% da fórmula da poliamida. Assim, pode-se dizer que é uma tecnologia ambientalmente amigável, já que os ácidos provêm de fontes renováveis como do ácido graxo de soja e o ácido graxo extraído da árvore de pinus (Hablott et. al., 2011).

A piperazina (uma das aminas mais utilizadas na produção de poliamidas termofundíveis) e suas derivações conferem uma larga faixa de temperatura de fusão, boa flexibilidade a baixas temperaturas e ótima adesão a metais. Como é uma amina secundária, ao reagir com ácido fica ausente de hidrogênio na ligação amida, reduzindo as ligações de hidrogênio entre as cadeias, diminuindo a viscosidade e a cristalinidade da poliamida (Chen et. al., 2002).

As poliamidas termofundíveis têm diversas vantagens como flexibilidade, boa adesão em papel, madeira, metal e plásticos e boa resistência química, com isso podem ser utilizadas em muitas aplicações, como para colagem de embalagens, encadernações, móveis, calçados e também no setor automotivo.

Dentre este contexto, este trabalho tem como objetivo estudar a influência dos precursores de poliamidas em suas propriedades mecânicas, térmicas e adesivas.

6. CONCLUSÕES

Em relação às aminas primárias, a etilenodiamina confere um aumento no ponto de amolecimento, um maior alongamento e cristalização e uma Tg menor devido ao menor tamanho de cadeia comparado ao uso da hexametilenodiamina.

O uso de diferentes aminas secundárias (piperazina, DIPIP e aminoetilpiperazina) não teve influência significativa no ponto de amolecimento das poliamidas formadas. A piperazina promove a poliamida uma maior cristalização, pois quando comparada com as demais estruturas das aminas (DIPIP e aminoetilpiperazina), a piperazina pode favorecer uma maior organização das cadeias. Os grupamentos metílenos da amina DIPIP e aminoetilpiperazina proporcionam um maior alongamento às cadeias de poliamidas, aumentando a mobilidade das mesmas.

O aumento do teor de etilenodiamina proporciona o aumento das interações intermoleculares, causando o aumento do ponto de amolecimento, cristalização, viscosidade e resistência mecânica da poliamida.

Quanto a composições de ácidos graxos dimerizados, verificou-se que quanto maior o teor de monômeros, menor é a massa molecular da poliamida, conseqüentemente menor a viscosidade e mais quebradiça é a poliamida formada. A maior pureza do ácido graxo dimerizado promove a formação de uma fração única de cristalização e fusão.

O desempenho de adesão, em geral está associado mais à massa molecular da poliamida e ao maior número de interações intermoleculares entre substrato e as cadeias da poliamida.