

Narel Gimenes Ferreira, Maria Carolina Burgos Costa e Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - e-mail: narelferrera@gmail.com
LOPCA / DPQ / FEQ / UNICAMP - Agência Financiadora: Pibic / CNPq
Palavras-Chave: Nylon-6 – Polimerização – “Grades”

Introdução e Objetivos

O Nylon-6 vem sendo produzido no Brasil quase que exclusivamente para emprego no setor de fibras, setor este que atualmente se encontra um tanto quanto saturado. Assim, o desenvolvimento de Nylon-6 para outros fins, no setor de plásticos de engenharia (eletrodomésticos e setor automotivo), é de fundamental importância para diversificar o seu consumo. Como as propriedades do polímero determinam a utilidade do artefato final, neste trabalho foi estabelecido e implementado um planejamento experimental para produção de Nylon-6 com diferentes propriedades, e foram estimados os parâmetros cinéticos do processo de polimerização hidrolítica do Nylon-6 em batelada.

Metodologia

Um planejamento experimental foi construído para produção de Nylon-6 com diferentes propriedades. As variáveis operacionais manipuladas foram: concentração de monômero ϵ -caprolactama (CL), concentração de água (W), concentração do terminador ácido monofuncional (AA) e temperatura de operação (T). A unidade experimental de polimerização em batelada localizado no LOPCA (FEQ/UNICAMP/Processo Fapesp 2005/60501-7) foi utilizada. Uma batelada ou corrida completa, através da utilização do método de polimerização hidrolítica do Nylon-6 compreende basicamente as etapas mostradas a seguir.

Abertura dos anéis do monômero	$W + CL \xrightleftharpoons[k_1']{k_1} S_1$
Reação de polimerização por policondensação	$S_m + S_n \xrightleftharpoons[k_2']{k_2} S_{m+n} + W$
Reação de polimerização por poliadição	$CL + S_n \xrightleftharpoons[k_3']{k_3} S_{n+1}$
Reação de abertura do anel do dímero cíclico	$W + CD \xrightleftharpoons[k_4']{k_4} S_2$
Reação de poliadição do dímero cíclico	$CD + S_n \xrightleftharpoons[k_5']{k_5} S_{n+2}$

Tabela 01: Principais reações da polimerização do Nylon-6

Parâmetro	Valor	Reação
k_1	0,000207467	Abertura do anel do monômero
k_2	0,004571787	Polimerização por policondensação
k_3	0,012736827	Polimerização por poliadição
k_4	0,000609492	Abertura do anela do dímero cíclico
k_5	0,001604472	Poliadição do dímero cíclico

Tabela 02: Valor inicial de cada parâmetro da reação direta

Para caracterizar e avaliar a qualidade dos “grades” de polímero obtidos foram realizadas análises de Osmometria de Pressão de Vapor (VPO) para determinação do peso molecular numérico e, com o objetivo de comparar o produto com “grades” de Nylon-6 produzidos na indústria, análises também foram realizadas para os polímeros industriais MAZMID B150 e MAZMID B153 (Empresa Mazzaferro), B300 e B400 (Empresa Polyform).

Um planejamento fatorial 2^3 completo foi realizado, com um ponto central, envolvendo os parâmetros de reação direta k_1 , k_2 e k_3 como variáveis manipuladas, e as características taxa de produção (G_{pi}),

peso molecular mássico (M_w), peso molecular numérico (M_n) e índice de polidispersão (IPD), como variáveis dependentes, para avaliar o efeito conjunto da variação dos parâmetros cinéticos nas características da produção e do polímero.

Resultados e Discussão

	Amostra Ensaio 9	Amostra Ensaio 13	Amostra Ensaio 17	MAZMID B 150	B 300	B 400
K_a	0,1047	0,1079	0,1098	0,0943	0,0923	0,0864
M_n	10020	9723	9555	11125	11366	12142

Tabela 03: Pesos moleculares para os “grades” de Nylon-6

Propriedades	$\uparrow k_1$	$\uparrow k_2$	$\uparrow k_3$
G_{pi}	Aumenta	Diminui	Aumenta
M_w	Diminui	Diminui	Aumenta
M_n	Diminui	Diminui	Aumenta
IPD	Diminui	Aumenta	Diminui*

*Quando ambas as constantes k_2 e k_3 são aumentadas, o efeito líquido é tal que o IPD aumenta devido ao efeito sinérgico

Tabela 04: Correlação qualitativa entre parâmetros cinéticos e características do polímero e da produção



Figura 01: Amostra rígida obtida no quarto ensaio na unidade experimental

Pode-se observar que as amostras obtidas na unidade experimental de polimerização apresentaram menor peso molecular que as amostras industriais. Deve-se levar em consideração a aplicação final da peça produzida, uma vez que amostras de maior peso molecular apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparadas com amostras de menor peso molecular.

O estudo da influência dos parâmetros cinéticos nas propriedades do polímero é necessário, pois possibilita a definição de estratégias e condições operacionais para a obtenção dos produtos com as características e propriedades desejadas.

Conclusões

O aumento da concentração de água acarreta diminuição do peso molecular do polímero e um menor índice de polidispersão. O aumento da concentração de ácido acético resulta na diminuição do peso molecular, porém, o índice de polidispersão aumenta com o aumento de AA. O aumento da temperatura leva ao aumento do peso molecular, por outro lado, há um aumento do IPD. A taxa de produção aumenta com o aumento da concentração de água e com a temperatura. O parâmetro cinético que exerce maior influência na taxa de produção e no peso molecular do polímero é o correspondente à reação de poliadição (k_3). Já o índice de polidispersão é mais afetado por k_1 , resultando em um menor IPD quando essa etapa é mais rápida.

Referências Bibliográficas

COSTA, M. C. B.. *Desenvolvimento de Nylon-6 em Unidade Experimental de Polimerização para Aplicação em Prototipagem Rápida com Laser de CO2*. FEQ-Unicamp, 2009. 214 p. Dissertação (Doutorado).