

Transesterificação em Blendas de Polibutileno Tereftalato (PBT)

J. R. Decarli*

Resumo: Blendas contendo poliésteres termoplásticos podem sofrer transesterificação durante processamento, resultando em rearranjos moleculares, alteração de propriedades e eventualmente em degradação. Contudo, o uso de organofosfitos pode evitar a transesterificação. Sua eficiência, porém, depende da conversão dos grupos fosfitos para grupos fosfanatos via hidrólise. A ocorrência da transesterificação pode ser determinada, e às vezes quantificadas, através de diferentes métodos analíticos.

Palavras-Chave: Poliésteres, transesterificação, organofosfitos, blendas.

INTRODUÇÃO

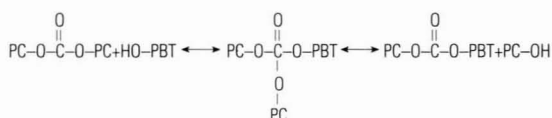
O uso de blendas poliméricas em aplicações que exigem alto desempenho vem crescendo muito ultimamente. Este crescimento deve-se em grande parte à combinação de propriedades que pode ser alcançada misturando-se dois ou mais polímeros. Um exemplo característico é a blenda de policarbonato (PC) com polibutileno tereftalato (PBT), que une a elevada temperatura de distorção térmica do PC com a boa resistência química do PBT.

TRANSESTERIFICAÇÃO

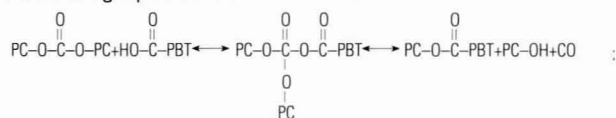
Como descrito na literatura [1,2], as blendas de poliéster podem sofrer reações de transesterificação durante o processamento, o que resulta na formação de um novo copolímero e como consequência, na alteração das propriedades mecânicas da blenda.

A transesterificação entre o PBT e o PC pode ocorrer por três tipos de reações, que são [3,4]:

1 — alcoólise: reação entre grupos finais hidroxila do PBT com grupos carbonato do PC



2 — acidólise: reação entre grupos finais carboxil do PBT com grupos carbonatos do PC



3 — Transesterificação direta: reação entre grupos éster do PBT com grupos carbonato do PC



A transesterificação direta é o mecanismo de reação mais provável nas blendas de PC/PBT [5], e depende da concentração de catalisadores residuais (normalmente tetra-isopropileno — orto titânio) resultante da polimerização do PBT. A transesterificação pode também ser catalisada por Sb2O3, agente de sinergia, adicionado à blenda PC/PBT com características anti-chama.

CONSEQUÊNCIAS DA TRANSESTERIFICAÇÃO

Quando reações de transesterificação ocorrem, um novo copolímero é formado, como ilustrado na figura 01. Este copolímero melhora a interação entre as fases aumentando a miscibilidade entre o PC e o PBT [6].

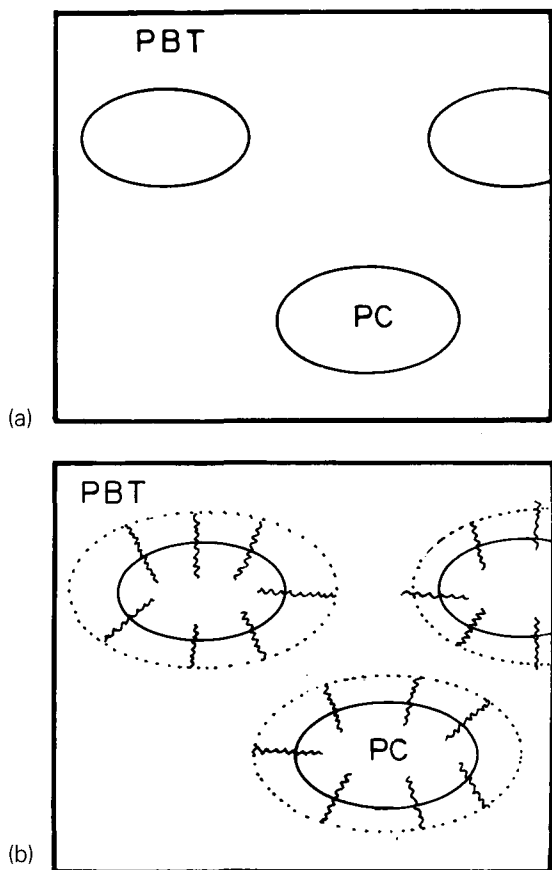


Fig. 1: Ilustração da interface PC/PBT nas blendas: a) que sofreram reações de transesterificação e b) sem reações de transesterificação.

A maior interação entre as fases pode causar:

- 1 — aumento na viscosidade e na resistência ao impacto Izod
- 2 — descoloração decorrente da interação dos catalisadores residuais à base de titânio com fenóis livres do PC [7].
- 3 — diminuição da resistência química da blenda como resultado da diminuição da cristalinidade do PBT. Neste caso, a formação de cadeias regulares de PBT é perturbada, dificultando sua cristalização.
- 4 — diminuição na temperatura de amolecimento Vicat. Esta diminuição deve-se ao fato de que o Tg da blenda depende do grau de solubilidade de um polímero no outro. Quando a blenda PC/PBT torna-se completamente miscível, observa-se apenas um Tg, por volta de 90°C (figura 02).

INIBIÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação pode ser inibida por organofosfitos que reagem com o Titânio residual deixado durante a polimerização do PBT. Contudo, a eficiência dos organofosfitos é variável e, às vezes, inconsistentes. Estudos [1,8] mostraram que o fosfito para ser eficiente, tem que ser primeiro convertido via hidrólise a grupos fosfanatos. Esta conver-

a: PBT

b: PC

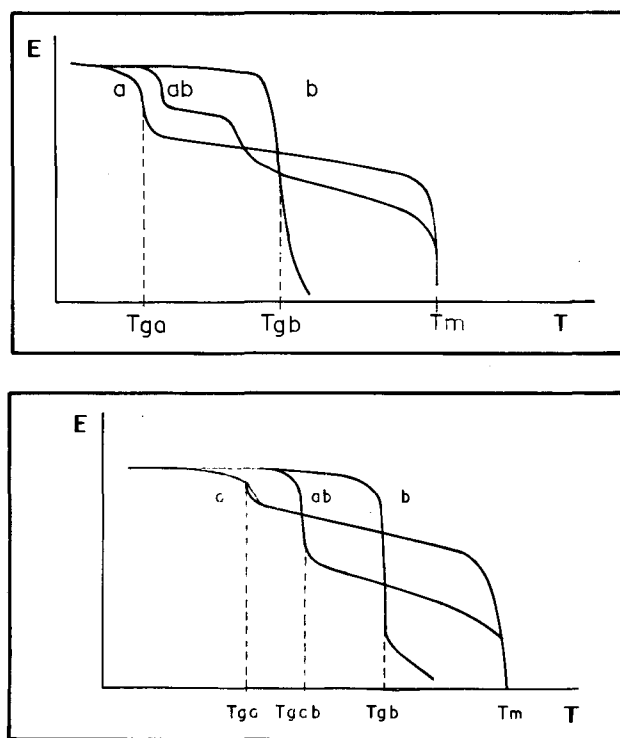
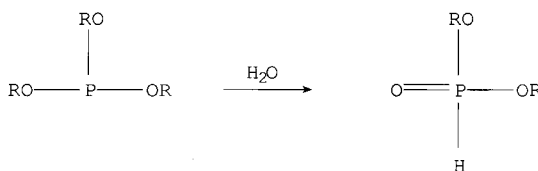
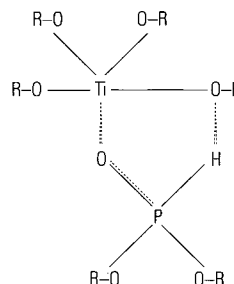


Fig. 2: DMTA ilustrativo de blendas PC/PBT: a) parcialmente miscíveis e b) completamente miscíveis.

são ocorre durante processamento, caso o polímero não esteja completamente seco. Quando o polímero está completamente seco, a conversão do fosfito a fosfonato não ocorre e, conseqüentemente, não há inibição da transesterificação. Desta forma, uma maneira simples de aumentar a eficiência do fosfito é expô-lo a um ambiente úmido antes de ser adicionado à blenda, como mostrado a seguir:



O fosfonato resultante da reação do fosfito com água, reage então com o titânio, formando um complexo de número de coordenação 5. Este complexo formado entre o fosfonato e o titânio é muito estável graças às ligações intermoleculares de hidrogênio, e é mostrado abaixo:



Vários fosfatos podem ser utilizados. Os principais são o difenil fosfato e o trifenil fosfato, além de sais de fosfato como o fosfato de zinco, pirofosfato de sódio e o pirofosfato de zinco.

PARTE EXPERIMENTAL

As blendas PC/PBT utilizadas neste trabalho foram preparadas em uma extrusora Werner-Pfleider dupla rosca com as seguintes condições de extrusão:

Velocidade da rosca: 200 rpm
Perfil de temperatura: 200 a 240°C
Torque: 65 — 80%
Vácuo: Máximo

Depois de uma pré-secagem por 2 horas a 120°C em estufa de ar circulante, foram moldados corpos de prova, à partir dos quais obteve-se os espectros de FTIR, H NMR e as curvas de DSC. As curvas de DSC abusivas foram obtidas da seguinte forma:

- aquecimento de 40°C a 290°C a uma taxa de 20°C/min;
- resfriamento até 40°C a uma taxa de 80°C/min, após permanecer por 15 min a 290°C;
- novo aquecimento até 290°C a uma taxa de 20°C/min, após permanecer por 10 min a 40°C.

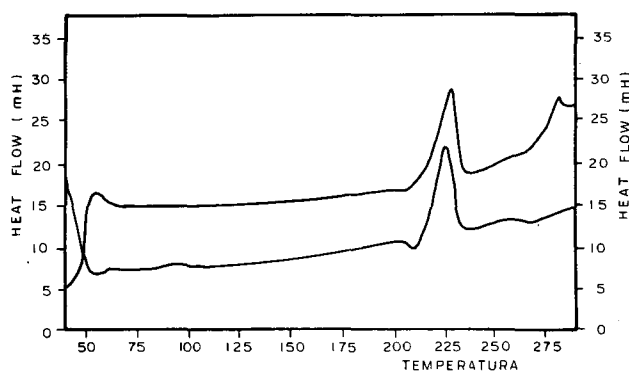
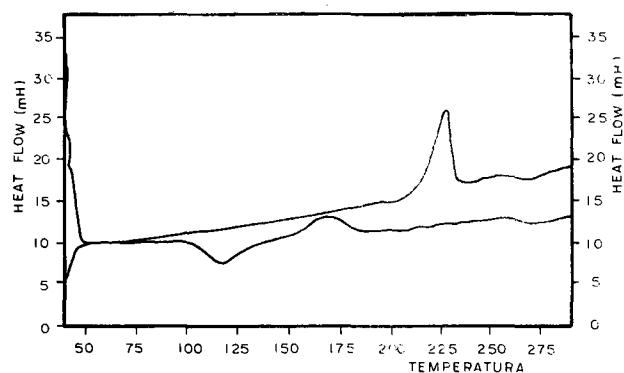
Os espectros de H NMR (300 MHz) foram obtidos utilizando-se tetracloroetano deuterado como solvente.

MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAR TRANSESTERIFICAÇÃO

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Esta técnica é usada para determinar o grau de transesterificação da blenda PC/PBT. Quando ocorre a transesterificação entre o PC e o PBT, o processo de cristalização do PBT não se completa. Como consequência, o pico de fusão dos cristais (T_m) muda para temperaturas menores ou desaparece completamente; também a entalpia de fusão diminui.

A figura 03 mostra o gráfico de DSC de uma blenda PC/PBT aquecida até 290°C e mantida nesta temperatura por 15 minutos. Neste estágio, dependendo da presença de estabilizantes, pode ou não ocorrer a transesterificação. Após resfriamento até 40°C, a blenda é novamente aquecida até 290°C. As diferenças observadas na temperatura de fusão (T_m) no primeiro aquecimento e no segundo, são uma indicação da ocorrência de transesterificação. Na figura 03-a (sem estabilizantes), pode-se notar claramente o pico de fusão do PBT a 225°C, durante o pri-



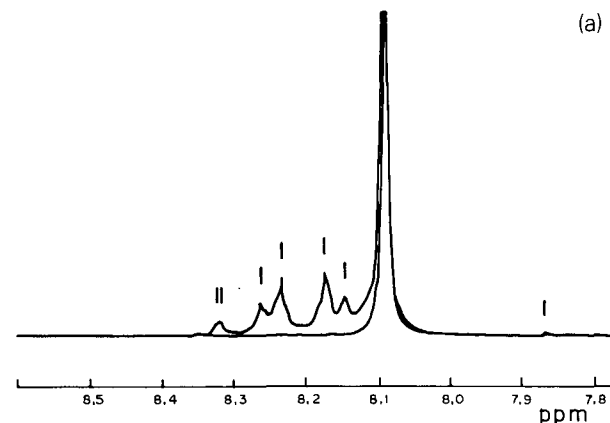
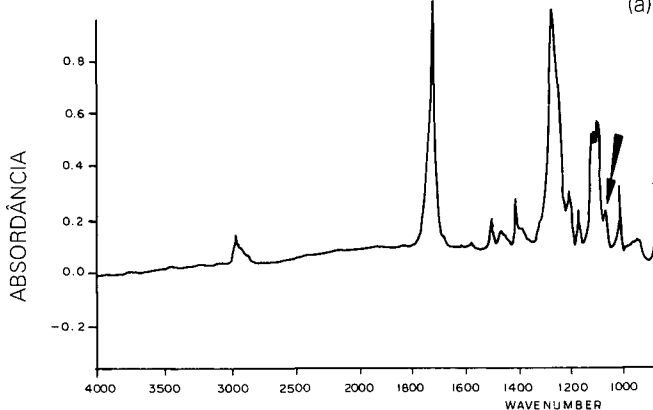
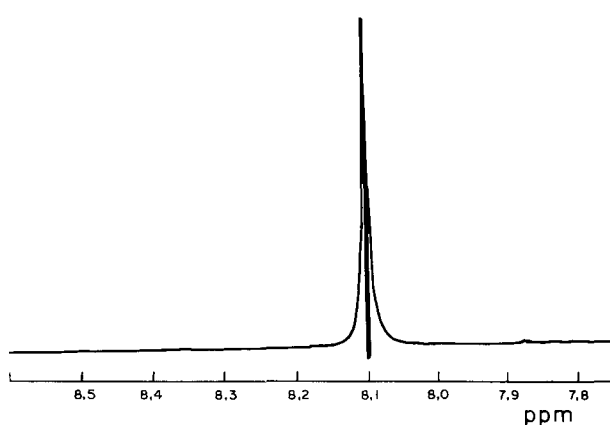
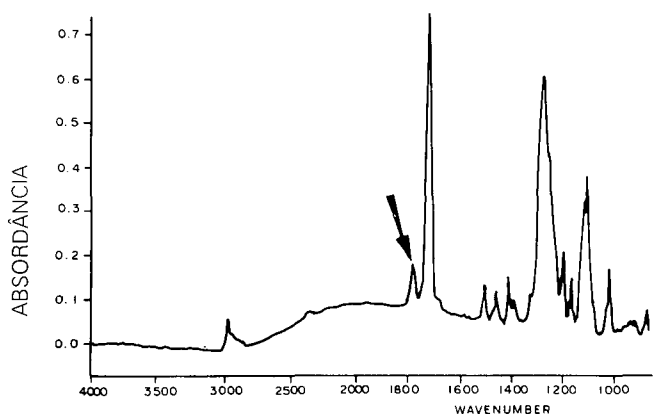
(b)

Fig. 3: Curva de DSC da blenda PBT/PC (80/20): a) sem estabilizantes e b) com estabilizantes à base de organofosfitos.

meio aquecimento até 290°C. Após resfriamento até 40°C e novo aquecimento até 290°C, o pico de fusão desaparece completamente. Já na figura 03-b (com estabilizante), o pico de fusão do PBT a 225°C pode ser observado tanto no primeiro como no segundo aquecimento.

Espectroscopia no Infravermelho

A região de 1700 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} do espectro de IR é de particular interesse para a determinação da transesterificação nas blendas de PC/PBT (figura 04). A banda a 1720 cm^{-1} , devido ao estiramento das ligações C=O do PBT e a banda 1780 cm^{-1} devido ao estiramento C=O do PC, são características das blendas PC/PBT. Estas bandas de absorção são as únicas entre 1700 e 1800 cm^{-1} que ocorrem no espectro das blendas que não apresentam transesterificação. Quando a transesterificação ocorre, novas absorções podem ser detectadas a 1070 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} . A banda a 1070 cm^{-1} , deve-se provavelmente a uma vibração complexa de parafenil disubstituído próxima ao grupo éster, e é influenciada pelo grupo —COO— vizinho. A banda a 1740 cm^{-1} , refere-se a um novo éster aromático formado graças à transesterificação. Também, a banda a 1780 cm^{-1} é deslocada para 1770 cm^{-1} e é resultado do estiramento C=O de uma mistura de carbonatos alifáticos e aromáticos.



(a)

(a)

(b)

(b)

Fig. 4: Espectro de infravermelho da blenda PBT/PC (80/20): a) com estabilizantes à base de organofosfitos e b) sem estabilizantes.

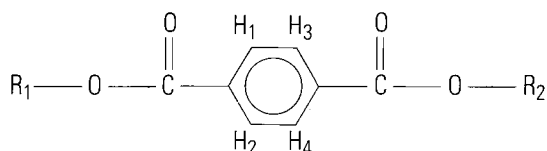
Fig. 5: Espectro de H NMR da Blenda PBT/PC (80/20): a) com estabilizantes à base de organofosfitos e b) sem estabilizantes.

A taxa de transesterificação, desde que acima de 20%, pode também ser determinada por IR [8]. A absorção a 1070 cm^{-1} , característica de éster aromático, pode ser utilizada como uma medida da concentração de tereftalato de bisfenol A, enquanto a absorção a 730 cm^{-1} é característica de todo o tereftalato presente. Assim, a taxa de transesterificação (r) é dada pela relação entre as duas absorbâncias:

$$r = \frac{A_{1070} \text{ cm}^{-1}}{A_{730} \text{ cm}^{-1}}$$

Ressonância Nuclear Magnética (NMR) do Hidrogênio (^1H)

Importantes informações a respeito da estrutura das blendas PC/PBT podem ser obtidas a partir do ^1H NMR, principalmente na região entre 8.0 e 8.4 ppm. A unidade tereftálica é mostrada a seguir:



Se R1 e R2 forem, respectivamente, grupos aromático e alifático, dois picos serão observados no espectro de NMR. Os dois picos são a 8.090 e 8.097 ppm (300 MHz NMR). Já o espectro da blenda PC/PBT com transesterificação apresenta 8 picos, indicando que as unidades éster tereftálicas foram substituídas por um ou dois grupos aromáticos. Também a taxa de transesterificação pode ser calculada por integração dos picos.

CONCLUSÃO

Reações de transesterificação podem ocorrer em blendas de PC/PBT e são ativadas por resíduos de catalisadores à base de Titânio resultantes da polimerização do PBT. Contudo, as reações de transesterificação podem ser inibidas por fosfatos hidrogenados que reagem com o Titânio residual, formando um complexo Titânio-fosfato durante o processamento da blenda PC/PBT, e podem ser detectadas quantitativamente por DSC e qualitativamente por FTIR e H NMR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — GOLOVOY, M., CHEUNG, K.R e ROKOSZ, M.J. — Control of Transesterification in Polyester Blends, Research Staff

Ford Motor Company Dearborn, Michigan 48121-2053,
USA, Setembro, 1989.

- 2 — DEVAUX, J., GODARD, P. e MERCIER, J. P. — J Polym. Sci.,
Polym. Phys. Ed, 20 (10) 1875-80, (1980).
- 3 — DEVAUX, J., GODARD, P. e MERCIER, J. P. — J. Polym. Sci.,
Polym. Phys. Ed, 20 (10), 1881-894, (1982).
- 4 — DELIMOY, D., Ph.D.Thesis— Universite de Louvain-la-
Neuve, (1988).
- 5 — CHEUNG, M. F., GOLOVOY, a., CARTER, R.O.I. and van OE-
NE, H. — Ind. Eng. Chem, Res., 28(4), 476—81, (1989).
- 6 — DEVAUX, J., GODARD, P. e MERCIER, J. P. — J. Polym. Sci.,
Polym. Phys. Ed, 20 (10), 1895-900, (1982).
- 7 — DEVAUX, J., GODARD, P. e MERCIER, J. P. — J. Polym. Sci.,
Polym. Phys. Ed, 20(10), 1901—7, (1982).
- 8 — SMITH, W.A., BARLOW J. W. and PAUL, D.R — J. Appl.
Polym. Sci., 26,(12),4233-45, (1981).

Recebido em 12 de julho de 1993
Aprovado em 25 de agosto de 1993