

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**OBTENÇÃO E ESTUDO DA MISCIBILIDADE
DE BLENDA BINÁRIAS DE
POLIAMIDAS COM OLIGÔMEROS OU COPOLÍMEROS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"**

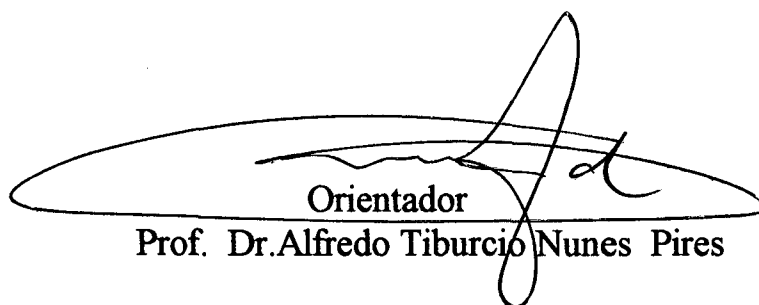
**ALUNO: JAIR FRANCISCO MAGGIONI
ORIENTADOR: ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES**

**FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA- BRASIL
JULHO - 1995**

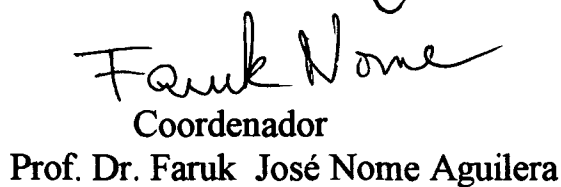
Obtenção e Estudos de Blendas Binárias de Poliamidas com Oligômeros ou copolímeros.

Jair Francisco Maggioni

Esta tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora.



Orientador
Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires



Coordenador
Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera

Banca examinadora:



Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira



Prof. Dr. José Roberto Bertolino



Prof. Dr. Sônia Maria Hickel Probst

Ao meu pai Antonio, *in memoriam*.

À minha mãe Aurora.

Às minhas irmãs Tania, Ineide e Sara .

AGRADECIMENTOS:

Ao Alfredo pela orientação, grande amizade demonstrada durante a realização deste trabalho.

A toda turma do laboratório 202, Prof. Valdir, Prof. Pinheiro, Prof. Pétrus, dona Glória, Marli, Robério, Gilmene, James, Ricardo, Ivonete, Guilherme, Janaina.

Aos colegas do laboratório 303 Ângelo, Edson, Sandro, Jaime, Verinha, Edésio, Santiago, José pela amizade.

A todos os professores do departamento de Química da UFSC que de uma forma ou outra colaboraram para que este trabalho fosse concluído em especial a Profa. Graça e ao Prof. Bertolino.

A professora Suzana Pereira Nunes da Unicamp pelas discussões e sugestões.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida.

A todos os amigos da química pela grande amizade e convívio durante todos estes anos (Adolfo, Luiz, Paulo, Jacir).

A toda a minha família.

A Deus por mais esta conquista.

INDICE GERAL

| | pg |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ABREVIATURAS E SIMBOLOS..... | x |
| RESUMO..... | xii |
| ABSTRACT..... | xiv |
| | |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 MASSA MOLAR..... | 3 |
| 1.2 CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS | 5 |
| 1.3 BLENDA POLIMÉRICAS..... | 6 |
| 1.4 CRISTALINIDADE | 13 |
| | |
| 2 OBJETIVO..... | 16 |
| | |
| 3 MATERIAIS E ESTRUTURA..... | 17 |
| | |
| 4 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS..... | 18 |
| 4.1 PREPARAÇÃO DAS BLENDA..... | 18 |
| 4.2 DENSIDADE..... | 18 |
| 4.3 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)..... | 20 |
| 4.4 ESPECTROMETRIA DE INFRA VERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 22 |
| 4.5 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)..... | 22 |

| | | |
|-------|------------------------------------------|----|
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 24 |
| 4.1 | BLENDA POLIAMIDA 6 / NOVOLAK | 24 |
| 5.1.1 | ANÁLISES DE DSC..... | 24 |
| 5.1.2 | ANÁLISES DE FTIR..... | 31 |
| 5.2 | BLENDA NOVOLAK / GRILAMID TR-55..... | 37 |
| 5.2.1 | ANÁLISES DE DSC | 37 |
| 5.2.2 | ANÁLISES DE FTIR | 43 |
| 5.2.3 | MEDIDAS DE DENSIDADE..... | 46 |
| 5.2.4 | ANALISES DE MEV..... | 49 |
| 5.3 | BLENDA POLIAMIDA 6 / GRILAMID TR-55..... | 51 |
| 5.3.1 | ANÁLISES DE DSC..... | 51 |
| 5.3.2 | ANÁLISES DE MEV..... | 56 |
| 5.4 | BLENDA POLIAMIDA 6 / ACLYN 291-A..... | 58 |
| 5.4.1 | ANÁLISES DE DSC..... | 58 |
| 5.4.2 | ANÁLISES DE MEV..... | 63 |
| 6 | CONCLUSÃO | 65 |
| 7 | BIBLIOGRAFIA..... | 66 |

INDICE DE FIGURAS

| FIGURA | | PAGINA |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1 | REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE HOMOPOLÍMEROS..... | 5 |
| 2 | REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE COPOLÍMEROS..... | 6 |
| 3 | MODELO DE FLORY PARA ENTROPIA..... | 10 |
| 4 | ESQUEMA ILUSTRATIVO DA OBTENÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS MISCÍVEIS, IMISCÍVEIS E COMPATIVELIS..... | 11 |
| 5 | EFEITO DE COMPATIBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS ATRAVÉS DO USO DE AGENTES COMPATIBILIZANTES..... | 12 |
| 6 | POSSÍVEIS FORMAS DE ESTRUTURAS PARA UM POLÍMERO. | 14 |
| 7 | SISTEMA DE OBTENÇÃO DE UMA COLUNA DE GRADIENTE DE DENSIDADE..... | 19 |
| 8 | SENSORES DE TEMPERATURA PARA DSC..... | 20 |
| 9 | TERMOGRAMA DE DSC DE UM POLÍMERO SEMI- CRISTALINO..... | 21 |
| 10 | TERMOGRAMA DE DSC PARA A POLIAMIDA-6 PURA | 26 |
| 11 | TERMOGRAMA DE DSC PARA O NOVOLAK PURO | 26 |
| 12 | SOBREPOSIÇÃO DOS TERMOGRAMAS DE DSC PARA A BLENDA FORMADA POR NOVOLAK E POLIAMIDA-6..... | 27 |
| 13 | TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM PESO DE NOVOLAK PARA A BLENDA FORMADA POR NOVOLAK E POLIAMIDA-6..... | 29 |

| FIGURA | | PÁGINA |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 14 | ESPECTRO DE FTIR DA POLIAMIDA-6 PURA..... | 33 |
| 15 | ESPECTRO DE FTIR DO NOVOLAK PURO..... | 33 |
| 16 | SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA AS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DA BLENDA FORMADA POR NOVOLAK E POLIAMIDA-6 | 36 |
| 17 | TERMOGRAMA DE DSC PARA O GRILAMID TR-55 PURO..... | 38 |
| 18 | TERMOGRAMA DE DSC PARA O NOVOLAK PURO..... | 38 |
| 19 | SOBREPOSIÇÃO DOS TERMOGRAMAS DE DSC PARA A BLENDA FORMADA POR NOVOLAK E GRILAMID TR-55..... | 39 |
| 20 | TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM PESO DE NOVOLAK E GRILAMID TR-55 | 42 |
| 21 | ESPECTRO FTIR PARA O GRILAMID TR-55 PURO..... | 44 |
| 22 | .SOBREPOSIÇÃO DOS ESPECTROS DE FTIR PARA AS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DA BLENDA FORMADA POR NOVOLAK E GRILAMID TR-55..... | 45 |
| 23 | INVERSO DA DENSIDADE EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM PESO DE NOVOLAK PARA A BLENDA FORMADA POR NOVOLAK E GRILAMID TR-55..... | 47 |
| 24 | MEV PARA A BLENDA FORMADA POR NOVOLAK E GRILAMID TR-55..... | 50 |
| 25 | TERMOGRAMA DE DSC PARA O GRILAMID TR-55 PURO..... | 52 |
| 26 | TERMOGRAMA DE DSC PARA A POLIAMIDA-6 PURA..... | 52 |

| FIGURA | | PÁGINA |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 27 | SOBREPOSIÇÃO DSO TERMOGRAMAS DE DSC PARA AS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DA BLENDA FORMADA POR POLIAMIDA-6 E GRILAMID TR-55..... | 53 |
| 28 | TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM PESO DE GRILAMID TR-55..... | 55 |
| 29 | MEV PARA A BLENDA FORMADA POR POLIAMIDA 6 E GRILAMID TR-55..... | 57 |
| 30 | TERMOGRAMA DE DSC PARA O ACLYN 291-A PURO..... | 59 |
| 31 | TERMOGRAMA DE DSC PARA A POLIAMIDA-6 PURA..... | 59 |
| 32 | SOBREPOSIÇÃO DOS TERMOGRAMAS DE DSC PARA AS DIFERENTES COMPOSIÇÕES DA BLENDA FORMADA POR ACLYN 291-A E POLIAMIDA-6..... | 60 |
| 33 | TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA PERCENTAGEM EM PESO DE ACLYN 291-A PARA A BLENDA FORMADA POR ACLYN 291-A E POLIAMIDA-6 | 62 |
| 34 | MEV PARA A BLENDA FORMADA POR ACLYN 291-A E POLIAMIDA-6..... | 64 |

ABREVIATURAS E SIMBOLOS

| | | |
|--------------|---|------------------------------------------------------|
| PVC | - | poli (cloreto de vinila) |
| PMMA- | | poli (metacrilato de metila) |
| PEAD | - | poli etileno de alta densidade |
| PEBD | - | poli etileno de baixa densidade |
| M_n | - | Massa molar média em número |
| M_w | - | Massa molar média em peso |
| PET | - | poli (etileno tereftalato) |
| PC | - | poli carbonato |
| PBT | - | poli (butileno tereftalato) |
| PA-6 | - | poliamida 6 |
| PP | - | poli propileno |
| PB | - | polibutileno |
| ΔG_m | - | Variação da energia livre molar de Gibbs da mistura |
| ΔH_m | - | Variação da entalpia de mistura |
| ΔS_m | - | Variação da entropia da mistura |
| ϕ_i | - | Fração de volume do componente i |
| ABS | - | Copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno |
| SAN | - | Copolímero de estireno e acrilonitrila |
| PS | - | poliestireno |
| EPDM | - | Copolímero de etileno-propileno e dieno |
| ASA | - | Copolímero de acrilonitrila-(estireno)-acrilonitrila |
| PVDF | - | poli (fluoreto de vinilideno) |
| PES | - | poli (éter sulfona) |
| PVA | - | poli (acetato de vinila) |
| PEK | - | poli (éter cetona) |

| | | |
|----------------------|---|------------------------------------------------------------|
| T_m | - | Temperatura de fusão |
| T_g | - | Temperatura de transição vítrea |
| T_c | - | Temperatura de cristalização |
| DSC | - | Calorimetria de varredura diferencial |
| FTIR | - | Infra vermelho com transformada de Fourier |
| MEV | - | Microscopia eletrônica de varredura |
| PVPh | - | poli (vinil fenol) |
| PNMK | - | poli (vinil cetona) |
| PCL | - | policaprolactona |
| HPMI | - | 4-hidroxifenil maleamida |
| ZnSPS | - | Poli (estireno sulfonado neutralizado com Zn) |
| PHMCM- | | poly((N-alkylcarbazol-3-yl) methyl methacrylates) |
| PDNBM- | | poly(2-((3,5-dinitrobenzoyl)oxy)ethyl methacrylate) |
| i -PMMA- | | poli (metil metacrilato) isotático |
| s-PMMA- | | poli (metil metacrilato) síndotático |
| BAPC | - | Bisfenol-A-policarbonato |
| PHFA | - | poly(estireno-co-vinyl hexafluorodimethyl carbinol) |
| PPO | - | poli (-2,6-dimetil-1,4-óxido fenileno) |

RESUMO

O estudo de blendas poliméricas (misturas físicas de dois ou mais polímeros) tem crescido muito nas últimas décadas, devido a facilidade de obtenção de novos materiais com propriedades diferentes dos componentes puros.

Classifica-se como blendas miscíveis aquelas as quais um dos componentes apresenta domínios de fase inferior a 15 nm . Quando os domínios são superiores a esse valor tem-se blendas imiscíveis. A miscibilidade é favorecida quando existe interações fracas entre os componentes da mistura.

Neste trabalho foi estudado a miscibilidade de blendas binárias envolvendo poliamida 6, grilamid TR-55 (um copolímero de poliamida alifática e aromática), novolak (um oligômero fenólico) e o Aclyn 291-A. As blendas foram preparadas pela mistura mecânica dos componentes fundidos.

Para a mistura de poliamida 6 e o novolak, foram realizados estudos de FTIR e DSC para diferentes faixas de composição. O deslocamento e a variação da intensidade da transmitância da banda de absorção da hidroxila do novolak, bem como a obtenção de valores diferentes de T_m , T_c e a presença de um único valor de T_g para diferentes percentagens em peso dos componentes na blenda, indicaram a ocorrência de interações fracas entre os componentes, formando uma blenda miscível.

Para a blenda de poliamida 6 e o copolímero Grilamid TR-55 os valores de T_m , T_c e T_g mantiveram-se constantes, ou seja, iguais aos valores correspondentes aos componentes puros. As análises de MEV mostraram a presença de domínios, evidenciando a ocorrência de separação de fase, que concordam com os resultados de DSC, indicando a imiscibilidade do sistema.

Para os sistemas envolvendo Grilamid TR-55/novolak e poliamida 6/aclyn 291-A os resultados experimentais indicaram que as blendas, para a faixa de composição de um dos componentes de 0 a 100% em peso, são miscíveis e imiscíveis respectivamente.

ABSTRACT

The study of polymer blends (physical mixtures of two or more polymers) has developed to great deal in the last decades, due to facilitate the easiness to attain new materials with distinct properties from pure components.

Miscible blends are the ones whose components present lower phase domains at 15 nm. When the domains are above this value we have immiscible blends. The miscibility is favored when there are weak interactions between the mixture components.

In this work the miscibility of binary blends involving polyamid 6, grilamid TR-55 (a polyamid aliphatic and aromatic copolymer), novolak (a phenolic oligomer) and aclyn 291-A was studied. The blends were prepared from mechanical mixture of molten components.

Several FTIR and DSC studies were carried out concerning different composition ranges of polyamid 6 and novolak mixtures. The displacement and the variation of transmittance intensity due to hydroxyl absorption band from novolak, as well as the acquisition of distinct values of T_m , T_c and the presence of only one value to T_g for different percentages in weight of blend components indicated the occurrence of weak interactions between the components, showing the formation of a miscible blend.

For the blend formed from polyamid 6 and the grilamid TR-55 copolymer mixtures, the values of T_m , T_c and T_g remained constant, i. e., such as the values from pure components. The MEV analysis showed the

presence of domains, demonstrating the occurrence of phase separation, which is in agreement DSC results, indicating the immiscibility of the system.

For the grilamid TR-55/novolak and polyamid 6/aclyn 291-A systems the results showed that the blends, for a composition range of one of their components between 0 and 100 % in weight, are miscible and immiscible, respectively.

1- INTRODUÇÃO

A obtenção de novos polímeros tem apresentado um contínuo desenvolvimento nos últimos anos.

Entende-se como polímeros as moléculas formadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (monômeros), unidos uns aos outros de maneira que mudanças na massa molar por acréscimo ou remoção de unidades monoméricas não alteram as propriedades gerais. Estes podem ser naturais, como por exemplo amido, algodão e proteínas ou sintéticos como polietileno, nylon e poli (cloreto de vinila) (PVC).

Através das reações de polimerização podem ser obtidos os polímeros sintéticos. As primeiras rotas sintéticas para obtenção do poli (cloreto de vinila) (PVC) datam de 1872 sendo porém a sua produção comercial iniciada a partir de 1927.¹ Após essa data, o desenvolvimento de novos polímeros teve um crescimento acentuado conforme pode ser observado na imensa variedade de materiais poliméricos que nos cercam no dia a dia. Por exemplo, atualmente os automóveis apresentam um elevado número de peças e acessórios constituídos de materiais poliméricos, o que reduz consideravelmente o peso e custo final. O poli (metacrilato de metila) apresenta transparência e boa resistente ao impacto podendo ser utilizado em substituição ao vidro. O polietileno é usado nos recipientes para embalagens de produtos alimentícios, farmacêuticos e químicos bem como em embalagens em geral, devido ao seu baixo custo e alta resistência ao ataque de produtos químicos. Em tintas e adesivos de papel é usado o poli (acetato de vinila) que apresenta uma grande propriedade de adesividade. Os poliglicóis por sua vez são muito utilizados

como fluídos anticongelantes, os policarbonatos em tubos de centrífugas, placas resistentes a impactos e janelas de segurança.²

Os polímeros, por apresentarem propriedades tais como leveza, resistência e durabilidade, estão substituindo com rapidez muitos materiais como a madeira, o vidro e o metal. Atualmente existem ao redor de seis mil empresas no país que atuam como produtores e modificadores de polímeros.³ A atividade industrial nessa área é muito grande levando os polímeros a se tornarem um material intimamente ligado ao cotidiano do ser humano, porém causando uma grande antipatia e desprezo dos ambientalistas, devido a dificuldade de degradação da maior parte destes.

Nos países do primeiro mundo existe há algum tempo a preocupação com a reciclagem de polímeros. No Japão aproximadamente 70% dos resíduos urbanos são incinerados, porém este método de tratamento para os resíduos poliméricos não é muito bem aceito pois pode aumentar a poluição atmosférica, impedindo a entrada de raios solares necessários a sobrevivência de algumas espécies vegetais e animais.³ No Brasil cada habitante produz em média cerca de 600g de resíduos sólidos por dia, dos quais cerca de 7% são polímeros. A cidade de São Paulo produziu em 1993, 14 mil toneladas de resíduos sólidos por dia, dos quais 5 a 7 % (em peso cerca de 840 toneladas) eram polímeros. Dos polímeros reciclados no Brasil, cerca de 60% são constituídos de polietileno de baixa e alta densidade, os demais 40% predominam poli (cloreto de vinila) [PVC], o poliestireno [PS], o polipropileno [PP].

A recuperação dos materiais poliméricos tem início com a separação dos vários tipos de resíduos poliméricos que pode ser feita por diferença de densidade em meio líquido, desses resíduos triturados, seguindo-se para a reciclagem que pode ser tanto primária, secundária ou terciária. No Brasil o maior mercado de reaproveitamento de material, é o

da reciclagem primária, que consiste na regeneração de um único tipo de polímero por vez. A reciclagem secundária processa os polímeros misturados, já na reciclagem terciária os polímeros são recuperados através de processos químicos, porém, não é aplicada no país.⁴

A preocupação das autoridades e da população com a reciclagem tenderá a aumentar na mesma proporção em que está aumentando a produção de novos materiais.

Comumente os termos plásticos e polímeros são utilizados como sinônimos. Entretanto, a palavra plástico é um termo geral que significa capaz de ser moldado. Isto não significa que todos os materiais comumente designados como plásticos tenham necessariamente estas propriedades, mas a exibem em algum momento de sua obtenção.

1.1- MASSA MOLAR

Os polímeros podem apresentar diferentes graus de polimerização (número de monômeros na cadeia), ou seja, cadeias com diferentes massas molares.

Para substâncias constituídas de moléculas pequenas com fórmula molecular definida, tem-se um valor único e constante de massa molar, enquanto que para polímeros, obtém-se massas molares médias, pois geralmente a síntese de polímeros resulta em macromoléculas com diferentes graus de polimerização. A expressão desse valor médio depende do método utilizado para a determinação da massa molar. Por exemplo, se utilizarmos técnicas como a crioscopia, osmometria ou determinação de grupos terminais, obter-se-á uma MASSA MOLAR MÉDIA EM NÚMERO denotada por (\bar{M}_n) que é definida pela equação 1:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad (1)$$

onde n é o número de macromoléculas com massa molar M . Portanto, o valor médio resultante é devido a média aritmética das macromoléculas presentes.

Outra maneira de se expressar massa molar é através da MASSA MOLAR MÉDIA EM MASSA denotada por (\bar{M}_w) onde a massa das macromoléculas é que terão predominância sobre o valor médio final. A massa molar média em peso é definida pela equação 2:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad (2)$$

Os métodos mais usados para determinação da massa molar média são o espalhamento de luz, coeficiente de sedimentação e difusão, entre outros.

A razão M_w/M_n é uma das maneiras de se determinar a polidispersidade de um polímero, ou seja, a variação do grau de polimerização. O polímero será monodisperso se o valor da razão M_w/M_n for igual a um, pois neste caso todas as cadeias poliméricas apresentam o mesmo número de unidades de repetição. Os polímeros naturais, como as proteínas e ácidos nucleicos são monodispersos, já os polímeros sintéticos geralmente são polidispersos devido a dificuldade para controlar o grau de polimerização.

Existem diversos métodos que podem ser utilizados para fracionar polímeros polidispersos, tais como, cromatografia, precipitação

fracionada e centrifugação em gradientes de densidade. A importância do fracionamento está diretamente relacionada com a aplicação. Por exemplo a dextrana pode ser utilizada como substituto do plasma sanguíneo, mas deve ter uma massa molar média bem definida e de valor moderado, pois caso esta massa molar seja muito pequena os vasos sanguíneos poderiam estourar devido ao efeito osmótico, e se for muito elevada poderia obstruir o fluxo sanguíneo prejudicando à saúde.⁵

1.2. CLASSIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

Os polímeros podem ser classificados como homopolímeros e copolímeros, de acordo com as unidades de repetição. Homopolímero é aquele constituído de unidades monoméricas idênticas (monômeros) os quais podem ser lineares, ramificados ou reticulados. A figura 1 mostra uma representação esquemática de homopolímeros.

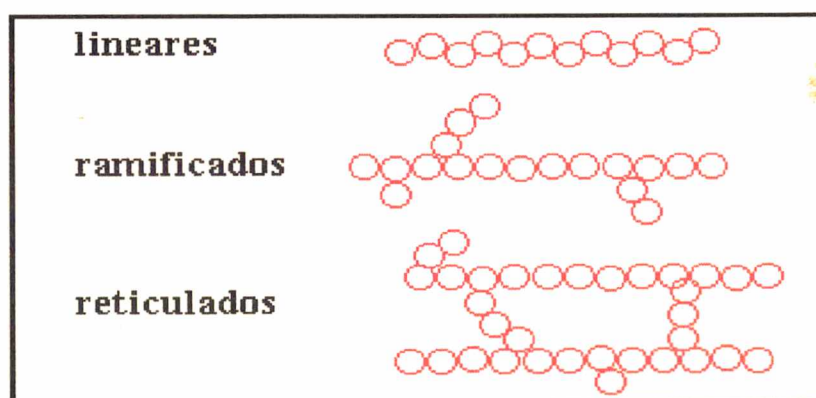


Figura 1 : Representação esquemática de homopolímeros

Os copolímeros são aqueles constituídos de duas ou mais unidades monoméricas diferentes de maneira que não apresentem uma regularidade

de repetição na cadeia. Estes podem ser i) ao acaso, quando a sequência das unidades monoméricas são distribuídas aleatoriamente; ii) enxertado se existir ramificações constituídas de unidades monoméricas diferentes das unidades monoméricas da cadeia principal; iii) em bloco quando formado por conjuntos de unidades monoméricas diferentes. A figura 2 mostra um esquema de copolímeros, onde as esferas coloridas denotam unidades de repetição distintas.

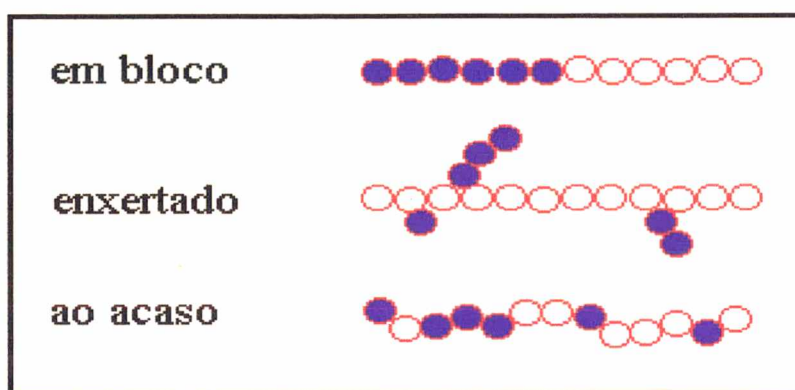


Figura 2- Representação esquemática de copolímeros, onde os círculos vazios e cheios denotam unidades monoméricas diferentes.

1.3. BLENDA POLIMÉRICAS

São muitas as aplicações para a imensa variedade de polímeros produzidos comercialmente. Porém, a maior percentagem da produção mundial de polímeros sintéticos são de polietileno, poli (cloreto de vinila), poli propileno, poliamidas e poli (etileno tereftalato).

Nas últimas décadas, tem aumentado o interesse pela obtenção de novos materiais, resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros já existentes. Essas misturas, denominadas de

BLENDAS POLIMÉRICAS, permitem obter novos materiais com propriedades intermediárias aos componentes puros, ou seja, com aplicações específicas e com baixo custo operacional. As blendas poliméricas podem ser obtidas entre outras maneiras, através da dissolução dos componentes em solvente comum e posterior eliminação do solvente, ou pela mistura mecânica dos componentes fundidos.

O grande número de publicações em revistas especializadas bem como o aumento de registros de novas patentes demonstram o grande interesse na produção das blendas poliméricas, com as mais variadas aplicações.¹ Blendas do tipo policarbonato [PC] misturado com o copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno [ABS] são muito utilizadas em automóveis devido as suas propriedades, tais como alta resistência ao impacto, elevada resistência térmica e alta dureza.⁶ O poli (etileno tereftalato) [PET] quando misturado com o poli (butileno tereftalato) [PBT] forma um sistema miscível melhorando o brilho e a flexibilidade. Esta blenda é usada em aplicações elétricas e eletrônicas, sistemas de freio e peças em contato com combustíveis em automóveis. Outra vantagem é o baixo custo apresentado em sua produção.⁷ O nylon 6 [PA-6] misturado com copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno [ABS] apresenta uma melhor resistência ao impacto, ao calor e resistência química. A blenda formada pelo poli propileno [PP] e poliamida [PA] apresenta uma melhor resistência ao calor e é muito usada em automóveis. O poli (butileno tereftalato) [PBT] misturado com 10 % (em peso) de poli (butileno) [PB] e 5 % (em peso) de polietileno de baixa densidade (PEBD) ou 5 % de poli carbonato [PC] forma uma blenda com alta resistência ao impacto e é produzido pela General Electric (patente nº 71,773/ 7 julho de 1982). A Occidental Química produz um material (patente nº 4.507,434/ 26 de março de 1985) com boas propriedades

superficiais e forte resistência ao impacto e a chama. Esta blenda é constituída de 40 a 60 % de PC com um copolímero enxertado de poli (cloreto de vinila) e poliolefina. A Dow Chem. Co. fabrica uma blenda (patente nº 4.579,914/ 1 de abril de 1986) composta de poli (esteramida aromática) com 5 a 40 % em peso de uma poliamida linear alifática. O material resultante apresenta um aumento da dureza, melhor resistência a solventes e a tensão e alongação.¹

Quando as blendas poliméricas apresentam uma única fase com domínios da ordem de 15 nm, são denominadas miscíveis. A ocorrência de interações específicas entre grupos de cadeias dos diferentes polímeros favorecem a miscibilidade do sistema. Interações do tipo dipolo-dipolo, onde dipolos permanentes formados por átomos com diferentes densidades de cargas irão atrair outros átomos formando as interações, podem ocorrer em diferentes tipos de polímeros. Um exemplo de blenda miscível formada por ligação dipolo-dipolo é o poli (cloreto de vinila) [PVC] com poliéster.¹

Outro tipo de interação que vem sendo estudada por vários grupos⁸⁻¹⁴ são as formadas por pontes de hidrogênio. Essas ocorrem quando um átomo de hidrogênio está ligado a um átomo com alta densidade eletrônica em torno do núcleo, geralmente em átomos ligados a oxigênios ou nitrogênios. A forte densidade de carga tanto do oxigênio como do nitrogênio atraem o elétron do hidrogênio, em consequência outro grupo "OH" ou "NH" será atraído pelo dipolo formando a ligação por pontes de hidrogênio. As interações por pontes de hidrogênio podem ser tanto intramolecular como intermolecular, ou seja, podem ocorrer tanto entre dois átomos ou grupos de átomos de moléculas diferentes como na mesma molécula.¹⁵ O estudo de ligações de hidrogênio através de espectroscopia de infra-vermelho é muito usado para observar a miscibilidade das blendas poliméricas.

Para que uma mistura seja termodinamicamente favorável, o valor da variação de energia livre molar de Gibbs da mistura (ΔG_m) deve ser negativo. Portanto ΔG_m determina a espontaneidade para obtenção de blends miscíveis e é dado pela equação 3:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (3)$$

onde; ΔH_m é a variação da entalpia da mistura, ΔS_m a variação de entropia da mistura e T a temperatura absoluta. O valor da derivada segunda da energia livre de Gibbs em relação à fração de volume (ϕ_i) do componente i a temperatura e pressão constantes, deve ser maior do que zero, conforme mostra a equação 4:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (4)$$

Em soluções poliméricas ideais a variação de energia de ligação entre os componentes da mistura e entre os componentes puros é nula, sendo a entalpia de mistura igual a zero e a contribuição para ΔG_m é devido somente ao termo entrópico. Quando a variação de energia for diferente de zero a solução não será ideal ($\Delta H \neq 0$), tendo também a contribuição da entalpia para o valor da energia livre.

Em misturas com componentes de baixa massa molar a contribuição da entropia é considerável, sendo a mistura espontânea quando o valor da entalpia em módulo for menor do que o módulo do produto da entropia pela temperatura absoluta. Em sistemas envolvendo moléculas de elevada massa molar (polímeros) o termo entrópico apresenta menor contribuição do que o termo entálpico. Para entendermos melhor este comportamento usaremos

o modelo proposto por Flory. Em uma caixa com 100 divisões iguais são colocadas 50 esferas claras e 50 esferas escuras representando dois tipos de solutos monoméricos (figura 3a). O número de combinações possíveis será da ordem de 10^{30} combinações. Porém quando 10 monômeros encontrarem-se ligados entre si formando um conjunto de 5 cadeias de cada grupo, (figura 3b) o número de combinações passa a ser da ordem de 10^3 , ou seja 10^{27} vezes menor.

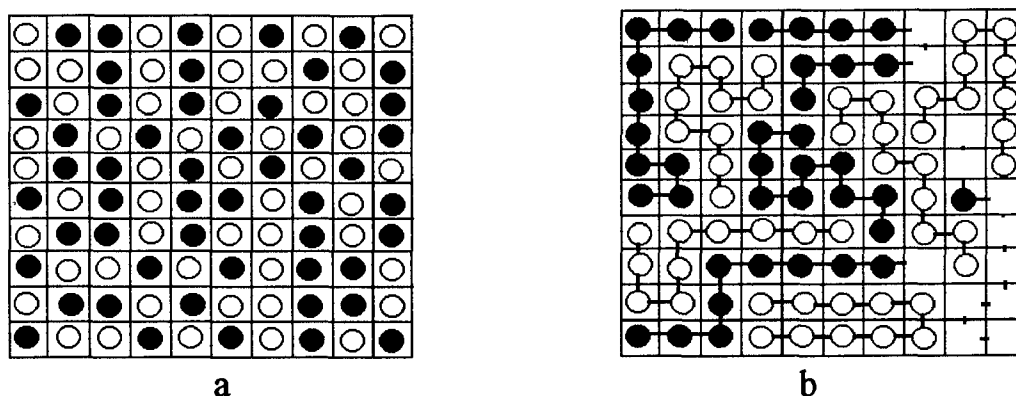


Figura 3: Modelo de Flory com uma rede 100 divisões iguais contendo:
 a) 50 esferas claras e 50 esferas escuras, resultando em 10^{30} combinações possíveis, b) 10 esferas conectadas formando 5 cadeias de cada grupo resultando em 10^3 combinações

Em blendas poliméricas a variação da entropia de mistura é geralmente muito pequena sendo o fator preponderante pela miscibilidade de polímeros a variação da entalpia de mistura (ΔH_m). Quando o ΔH_m apresentar valores pequenos, se poderá ter misturas miscíveis devido preponderantemente ao termo entálpico, como por exemplo, a blenda formada por PEDA e PEBD.¹⁶ Entretanto, se os valores dos termos entálpico e entrópico levarem a um valor positivo de ΔG , a mistura

resultante será heterogênea, ou seja, blendas imiscíveis que apresentam separação de fase.

A figura 4 nos mostra um esquema geral de obtenção de blendas poliméricas. Tanto a mistura de polímero-polímero, polímero-copolímero e copolímero-copolímero resultará em blendas poliméricas. Estas por sua vez podem ser tanto miscíveis ou imiscíveis. Alguns exemplos de blendas imiscíveis são poli estireno [PS] com poli (metacrilato de metila) [PMMA], poli (butilenotereftalato) [PBT] com poli (etileno tereftalato) [PET] e copolímero (de estireno e acrilonitrila) [SAN] com EPDM entre outras⁷.

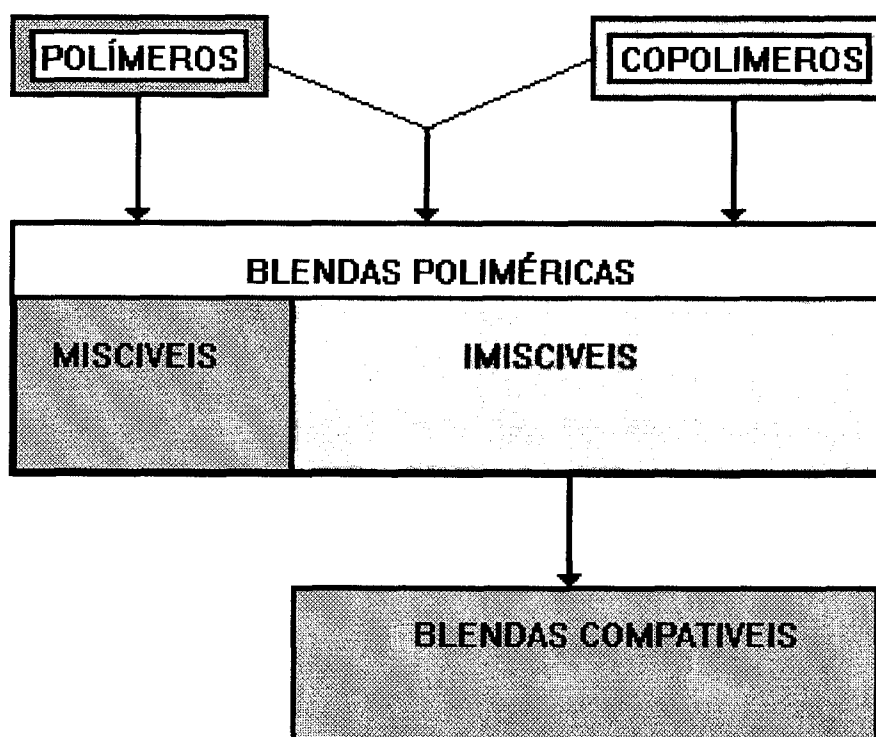


Figura 4 : Esquema ilustrativo da obtenção de blendas poliméricas miscíveis, imiscíveis e compatíveis.

Todavia, blendas imiscíveis podem resultar em materiais com propriedades mecânicas diferentes dos componentes puros devido a interações interfaciais que podem apresentar.

As blendas poliméricas compatíveis também são conhecidas como ligas poliméricas, e podem ser obtidas através da adição de "agentes compatibilizantes". A grande tensão interfacial existente que impede a miscibilidade entre os componentes é reduzida com a adição dos agentes compatibilizantes melhorando a dispersão das fases e aumentando a adesão sem que ocorra a homogeneidade das fases, mas resultando em materiais com boas propriedades mecânicas.^{17,18} Entre os compatibilizantes utilizados, os copolímeros em blocos são os mais empregados pois os segmentos em bloco de cada tipo de unidade monomérica do copolímero pode apresentar afinidade por um componente específico da blenda, aumentando a adesão entre as fases. A figura 5 mostra um esquema desse efeito de compatibilização.

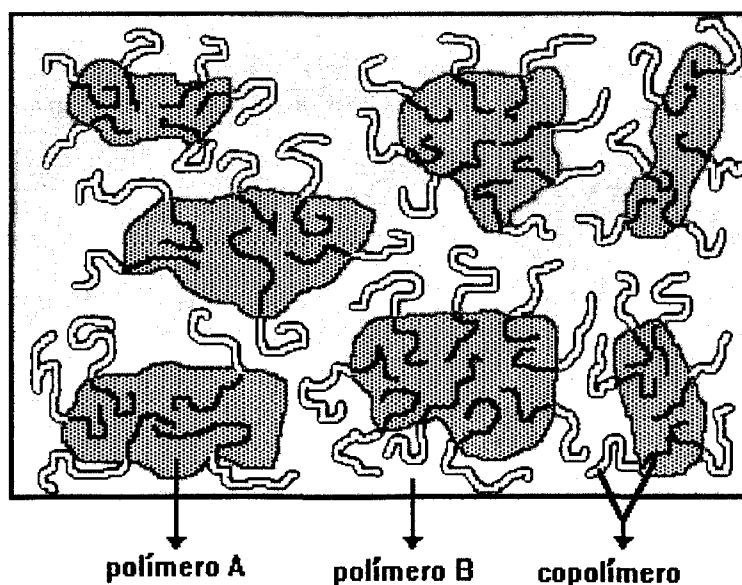


Figura 5: Efeito de compatibilização de polímeros através do uso de agente compatibilizante (neste caso um copolímero).

Muitas blendas utilizadas comercialmente são provenientes de sistemas polifásicos como por exemplo blendas de poli propileno [PP] e um copolímero de etileno-propileno e dieno (EPDM) utilizadas em pára-choques de carros, mangueiras e isolamento de cabos por apresentarem maior resistência ao impacto. A mistura de PVC com o copolímero de acrilonitrila-estireno-acrilonitrila [ASA] resulta em um material com melhor processabilidade e resistência às interpéries do tempo, muito utilizado em perfis rígidos para janelas, painéis e tubos para esgoto. Alguns tanques de automóveis utilizam a blenda comercialmente chamada de SELAR (Fabricada pela DuPont) que é constituída de poli (amida) [PA] e poli etileno [PE], material este que apresenta uma maior resistência ao impacto.⁷

Na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis pode-se melhorar algumas propriedades em detrimento de outras. Por exemplo, a mistura de um polímero A com um polímero B pode resultar em um material com um aumento da resistência ao impacto e uma diminuição da rigidez numa determinada composição da mistura. Porém, variando-se a composição pode-se alterar essa relação de modo a obter propriedades que satisfaçam as aplicações específicas.⁷

1.4- CRISTALINIDADE.

A cristalinidade é uma característica marcante e importante para os materiais poliméricos. As diferentes formas em que um polímero pode cristalizar influenciará diretamente nas suas propriedades. Polímeros *cristalinos* são aqueles onde todas as moléculas são geometricamente orientadas na sua estrutura. Ramificações das cadeias ou uma pequena copolimerização podem limitar o alcance da cristalização. Por

exemplo o poli (fluoreto de vinilideno) [PVDF] apresenta quatro formas de cristalização (α , β , γ e δ), sendo que a mais utilizada do ponto de vista tecnológico é a β por fornecer melhores propriedades piro e piezoelétricas.¹⁹

Polímeros que não apresentam esse comportamento morfológico, ou seja, uma orientação regular das cadeias, são denominados de *amorfo*. Copolímeros com duas ou mais unidades monoméricas bastante diferentes, apresentam esta característica.²⁰ Os polímeros *semi-cristalinos* são uma classe intermediária entre os polímeros cristalinos e amorfo, ou seja, parte das cadeias encontram-se ordenadas e partes desordenadas.

A figura 6 mostra um esquema ilustrativo das estruturas cristalina, semi-cristalina e amorfa.

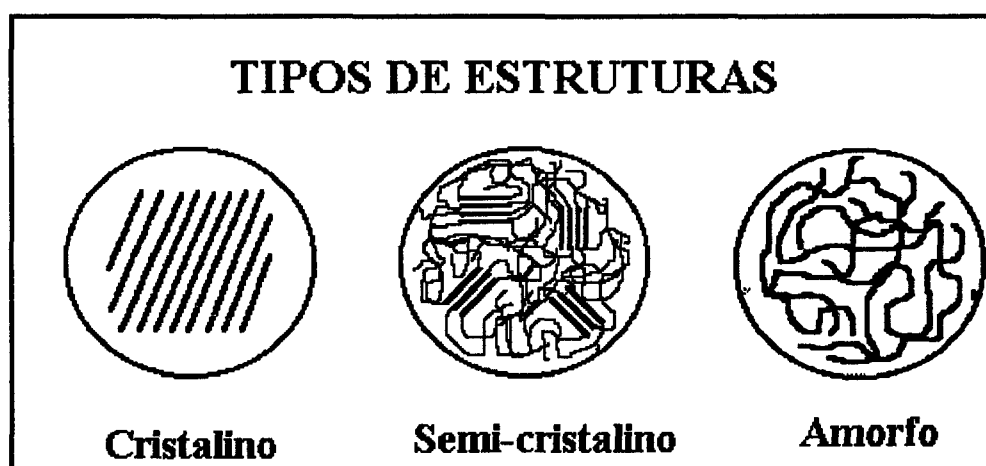


Figura 6: Possíveis formas de estruturas para um polímero

Alguns exemplos de polímeros cristalinos são o poli (tereftalato de butileno) [PBT], poli (etileno de alta densidade) [PEAD] e poli (éter sulfona) [PES]. Entre os polímeros semi-cristalinos pode-se citar o nylon 6 [PA-6], o poli propileno [PP] e o poli (etileno tereftalato) [PET]. Entre os

polímeros amorfos alguns exemplos são os poli carbonatos [PC], poli (acetato de vinila) [PVAC] e poli (éter cetona) [PEK] entre outros.⁷

Uma característica de polímeros cristalinos é uma temperatura de transição de primeira ordem, ou seja, uma temperatura (endotérmica) na qual ocorre uma mudança do estado sólido para o estado líquido. O processo inverso, ou seja, a temperatura na qual ocorre a orientação das cadeias poliméricas, (processo exotérmico), é denominada de temperatura de cristalização. Denota-se estas temperaturas por T_m e T_c , respectivamente.

O polimorfismo de um polímero, ou seja, as diferentes formas de cristalização poderá estar diretamente relacionada com o controle da temperatura de cristalização. O polímero fundido apresenta-se como um líquido viscoso, com suas moléculas totalmente desordenadas. Materiais amorfos que não formam cristais, como por exemplo poliestireno e o poli (metacrilato de metila), quando resfriados irão passar de um líquido viscoso diretamente para um polímero rígido e transparente. Estes polímeros apresentam uma temperatura de transição de segunda ordem, denominadas de temperatura de transição vítrea, denotada por T_g , onde ocorre uma certa mobilidade na cadeia polimérica. Portanto a T_m é uma temperatura característica de polímeros cristalinos, enquanto T_g é uma temperatura característica de polímeros amorfos. Polímeros semi-cristalinos podem apresentar T_m e T_g e quando resfriados a partir do estado fundido podem variar o grau de cristalinidade, dependendo da velocidade de resfriamento. Por exemplo, a poliamida 66 fundida, quando resfriada rapidamente transforma-se em um polímero rígido e transparente. Porém quando resfriado com um controle da velocidade de abaixamento da temperatura (por exemplo 1°C/s), forma cristais em temperatura inferior a temperatura de fusão (T_m). Todavia estas partes cristalinas

estarão totalmente cercadas por uma matriz amorfa, com a percentagem de cristalinidade muito baixa. O polietileno linear quando resfriado de uma temperatura acima do ponto de fusão até a temperatura ambiente, resultará em um polímero com alta percentagem de cristalinidade. Algumas partes amorfas podem ser encontradas, mas em bem menor proporção do que a cristalina.²⁴

2-OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo obter e estudar blendas binárias de;

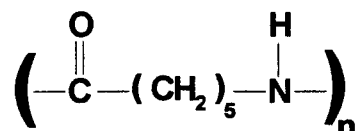
- i) Poliamida 6 (um polímero semi-cristalino) com o Novolak (oligomêro fenólico amorfo)
- ii) Grilamid TR-55 (copolímero amorfo) com o Novolak
- iii) Poliamida 6 e Grilamid TR-55
- iv) Poliamida 6 e Aclyn 291-A

e caracterizar microscopicamente a existência de miscibilidade entre os componentes da blenda, bem como identificar o tipo de interações que ocorrem em blendas miscíveis. Quando possível analisar a morfologia das blendas.

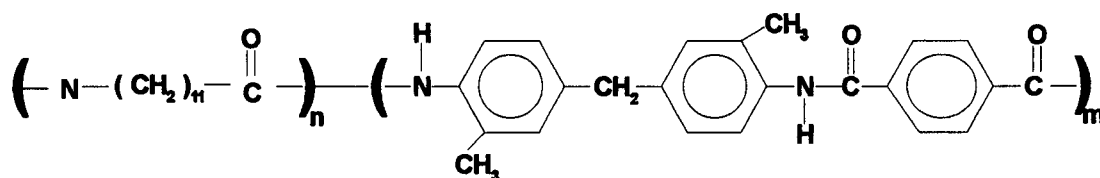
3- MATERIAIS E ESTRUTURAS:

Os polímeros empregados nesse trabalho foram utilizados sem purificação prévia e as estruturas estão relacionadas abaixo:

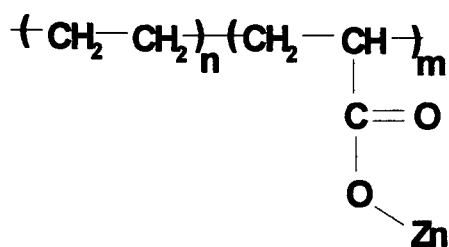
Poliamida 6: Polímero semi-cristalino.



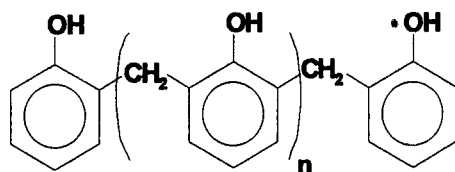
Grilamid TR-55: Copolímero amorfo constituído por uma poliamida alifática e uma poliamida aromática.



Aclyn 291-A: Copolímero formado por polietileno e ácido acrílico com 50% de Zinco substituído.



Novolak: Oligomêro fenólico amorfo.



4. EQUIPAMENTOS E MÉTODOS

4.1- PREPARAÇÃO DAS BLENIDAS:

As blendas foram obtidas fundindo-se o polímero de maior ponto de fusão e adicionando-se sobre este o outro componente, sob agitação mecânica. Após os componentes estarem bem misturados, a blenda foi resfriada e preparados filmes utilizando-se uma prensa com aquecimento. Utilizou-se um espaçador entre as placas com o objetivo de se obter amostras com espessuras desejadas. As amostras foram preparadas à diferentes composições, variando-se de 0 a 100% em peso a quantidade de um dos componentes.

4.2- DENSIDADE :

O estudo de densidade em blendas poliméricas é utilizado para verificar a ocorrência de interações entre os componentes através do aumento ou da diminuição do volume livre das moléculas.^{21,41,42,43.}

As medidas de densidade foram feitas utilizando-se uma coluna de gradiente de densidade de um metro de altura. A coluna foi preparada utilizando-se o seguinte procedimento: uma solução aquosa de sacarose de concentração conhecida (densidade maior) foi colocada em um recipiente "A" conectado pela parte inferior com um recipiente "B" de igual volume e contendo água pura (densidade menor). No recipiente "A" colocou-se um agitador mecânico para homogeneização da solução. A solução foi transferida do recipiente " A " para a coluna através de uma bomba dosadora peristáltica MILAN (modelo 202). A medida que o nível de solução do recipiente "A" diminuiu, a água contida no

recipiente "B" foi transferida para o recipiente "A" devido ao princípio dos vasos comunicantes, diluindo cada vez mais a solução de sacarose. O sistema foi termostatizado a 20° C (figura 7).

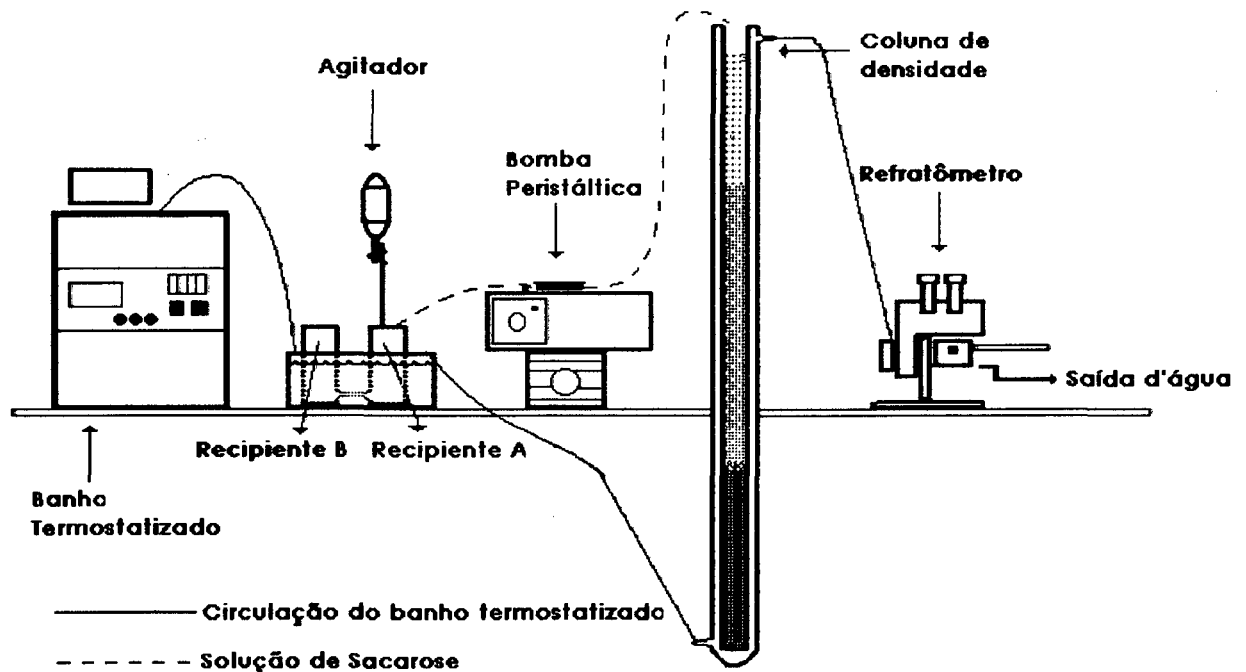


Figura 7 : Sistema de obtenção de uma coluna com gradiente de densidade

A calibração da coluna, ou seja, a determinação da densidade em função da altura foi feita através de medidas do índice de refração, utilizando-se um refratômetro modelo CARL ZEISS, os quais estão diretamente relacionados com a densidade. As amostras foram colocadas no topo da coluna, tomando-se o cuidado de evitar a presença de bolhas de ar nas amostras. As amostras se deslocaram até o ponto onde sua densidade se igualava a densidade do meio.

A solução de sacarose foi utilizada na obtenção da coluna, devido ao baixo custo, facilidade de preparação, além das blendas possuírem

valores de densidade intermediários entre esta solução de sacarose e a água pura . O valor da densidade das blendas a diferentes composições foi a média aritmética de três medidas.

4.3- CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL

A técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) é muito utilizada no estudo de blendas poliméricas, podendo fornecer informações com relação a miscibilidade entre os componentes poliméricos.

O processo consiste no aquecimento simultâneo de uma referência (R) e de uma amostra (A) (figura 8) com a temperatura tendo um aumento linear em função do tempo.

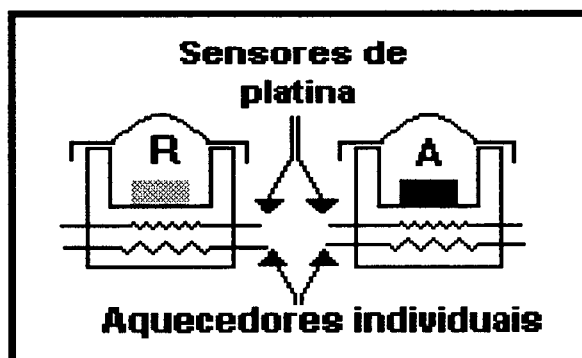


Figura 8 : Sensores de temperatura para DSC.

Uma variação da temperatura gera uma diferença de potencial que é captado por dois termopares conectados na amostra e na referência. Esta variação de temperatura (ΔT) é compensada por um fluxo de calor que é registrada em um termograma como mostrado na figura 9.

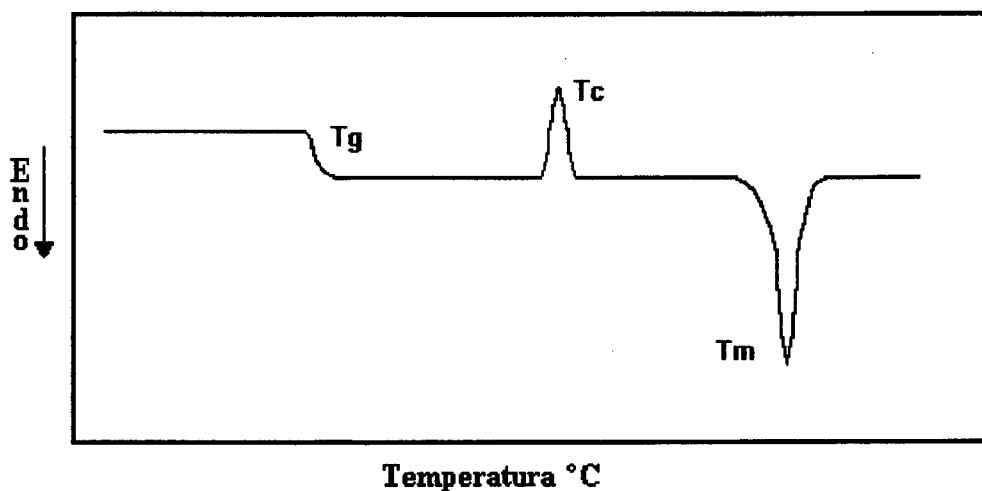


Figura 9: Termograma de DSC de um polímero semi-cristalino apresentando T_g (temperatura de transição vítrea), T_c (temperatura de cristalização) e T_m (temperatura de fusão).

A figura 9 mostra um termograma característico de um material semi-cristalino, apresentando temperatura de fusão (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c), sendo que a T_g apresenta uma variação em relação à linha base, à T_m um pico endotérmico e à T_c um pico exotérmico.

Neste trabalho foi usado um DSC - 50 da Shimadzu. As amostras foram colocadas em recipientes apropriados de alumínio, com o peso máximo de 10 mg. Foram usadas taxas de aquecimento de 20 °C/min, 12 °C/min e 10°C/min para diferentes séries de amostras. Para cada experimento de DSC foram realizados dois aquecimentos, que denominaremos de corrida. Após a primeira corrida, a amostra era resfriada rapidamente em nitrogênio líquido para que através desse choque térmico identificássemos com melhor definição os valores de temperatura de transição vítrea das blendas.

4.4- ESPECTROMETRIA DE INFRA-VERMELHO

A espectrometria de infravermelho tem sido muito utilizada para identificação da ocorrência ou não de interações fracas entre os componentes poliméricos, através da observação do deslocamento de bandas características de certos grupos funcionais, como por exemplo hidroxilas, nitrilas e carbonila, entre outros.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um FTIR-BOMEM (MB SERIES). Os espectros foram obtidos através de filmes de espessura mínima preparados fundindo-se as blendas sobre uma cela de NaCl. Para as blendas que predominam o componente amorfo foram preparados filmes em uma prensa hidráulica, sob aquecimento.

4.5- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica muito utilizada no estudo da morfologia de polímeros.^{22,23} Em blendas poliméricas a observação da microestrutura interna da amostra através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) resulta em micrografias com resoluções em três dimensões, o que permite estudar melhor a ocorrência ou não de miscibilidade entre os componentes bem como o comportamento da morfologia resultante.

Neste trabalho foi usado um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo PHILIPS XL 30. As amostras para análise de MEV foram fraturadas em nitrogênio líquido, o que evita que a mobilidade das

cadeias destorça as estruturas da superfície de fratura. Logo após as amostras foram coladas em um porta amostra e transportadas para um metalizador modelo P-S2 DIODE SPUTTERING SYSTEM fabricado pela ISI (International Scientific Instruments) onde foram recobertas com uma fina camada de ouro, seguindo depois para as análises no MEV.

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- BLENDA POLIAMIDA 6 / NOVOLAK

Inicialmente serão apresentados os resultados obtidos para as blendas formadas por poliamida 6 e novolak, sendo que para as mesmas foram feitas análises de DSC e FTIR .

5.1.1-ANALISES DE DSC:

Diversos pesquisadores utilizam a técnica de DSC para avaliar a T_g em função da percentagem em peso de um dos componentes da blenda. A presença de um único valor de T_g em uma blenda constituída de polímeros amorfos caracteriza-a como miscível. Em sistemas envolvendo polímeros semi-cristalinos com uma alta percentagem de cristalinidade, a determinação da T_g pode não ser perceptível. Nestas blendas a variação da T_c e da T_m podem indicar a ocorrência de miscibilidade.^{32,33} O sistema é imiscível quando não ocorre variação dos valores de T_g e T_m dos componentes puros nas blendas a diferentes composições¹. Sistemas parcialmente miscíveis podem apresentar dois ou mais valores de T_g tendendo a se deslocarem um em direção ao outro, a medida que o grau de interação aumenta.

Quando a diferença da T_g dos componentes puros é menor do que 20°C esta técnica deve ser evitada para o estudo de miscibilidade, pois pode ocorrer uma sobreposição dos valores dos T_g . Portanto, uma blenda imiscível poderia levar a uma análise errônea, pois seria observado somente um valor de T_g e não dois valores, conforme esperado para sistemas imiscíveis. Para esses tipos de sistemas a utilização de outras técnicas se fazem necessárias para o estudo da miscibilidade.

No trabalho desenvolvido por J.R. DECARLI³⁰, é utilizado a análise térmica (DSC) para determinar o grau de transesterificação da blenda

formada por PC / PBT, através da variação ou desaparecimento do pico da T_m do PBT. A. MATSUMOTO e col.³¹ estudaram a cura de resinas epoxi para blendas formadas por fenol novolak e 4-hidroxifenil maleamida (HPMI), tendo observado um aumento no valor da T_g da blenda a medida que aumentava a quantidade de HPMI. O valor da T_g para polímeros ou blendas determinadas através de experimentos de DSC dependem da velocidade de varredura, ou seja, dependem da taxa de aquecimento utilizada para realização do experimento.

As figuras 10 e 11 mostram os termogramas dos dois componentes puros da blenda, a poliamida 6 e o novolak. A poliamida 6, um polímero semi-cristalino, apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g), uma temperatura de cristalização (T_c) e uma temperatura de fusão (T_m) com valores de 45.7 °C, 69.4 °C e 221.7 °C respectivamente. O novolak apresenta apenas uma T_g com valor de 70.4 °C, as velocidades de aquecimentos utilizadas foram de 12°C/min.

A figura 12 mostra a sobreposição dos termogramas a diferentes composições para a blenda poliamida 6 \ novolak. A velocidade de varredura foi de 12°C/min. Os valores de T_g , T_c e T_m obtidos a partir de cada termograma são apresentados na tabela 1 e no gráfico de temperatura em função da percentagem em peso de novolak, mostrado na figura 13. A linha cheia no gráfico corresponde aos valores de T_g calculados a partir da equação de Fox.

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (5)$$

Onde T_{gb} é a temperatura de transição vítrea da blenda, W_1 e W_2 são as massas dos componentes 1 e 2 da blenda (poliamida 6 e novolak

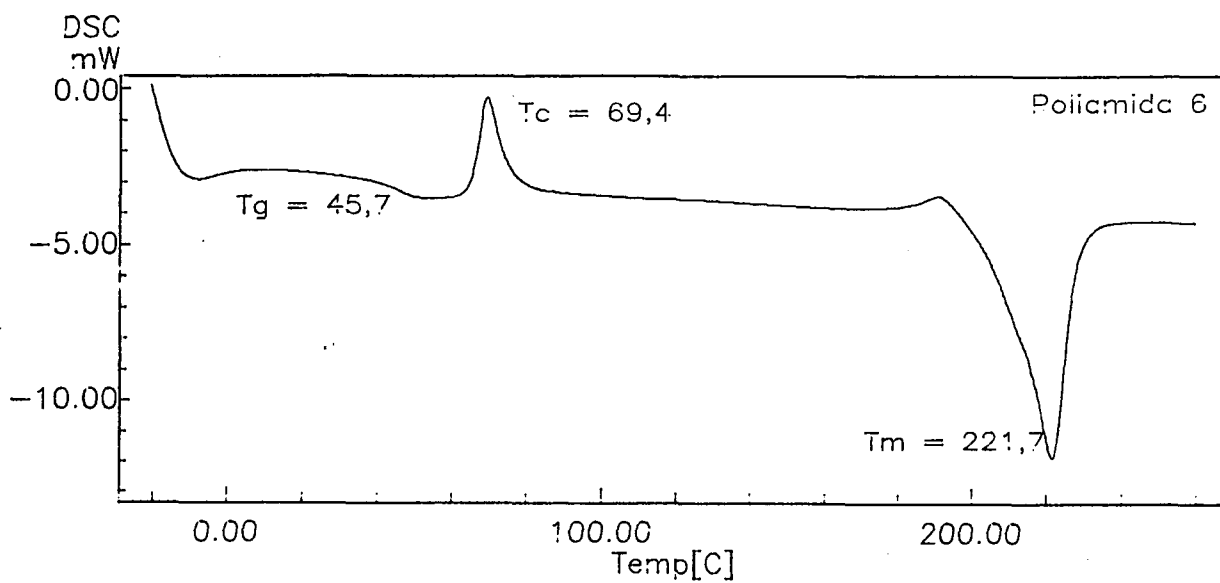


FIGURA 10- Termograma de DSC para a poliamida 6 pura. (Velocidade de varredura de $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

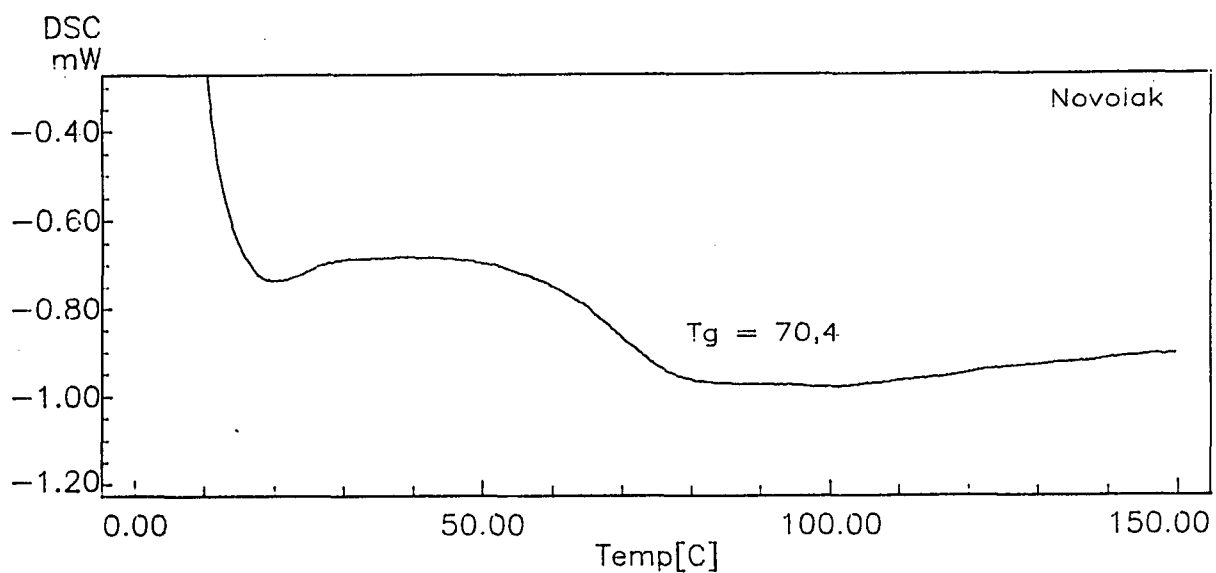


FIGURA 11- Termograma de DSC para o Novolak puro. (Velocidade de varredura de $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

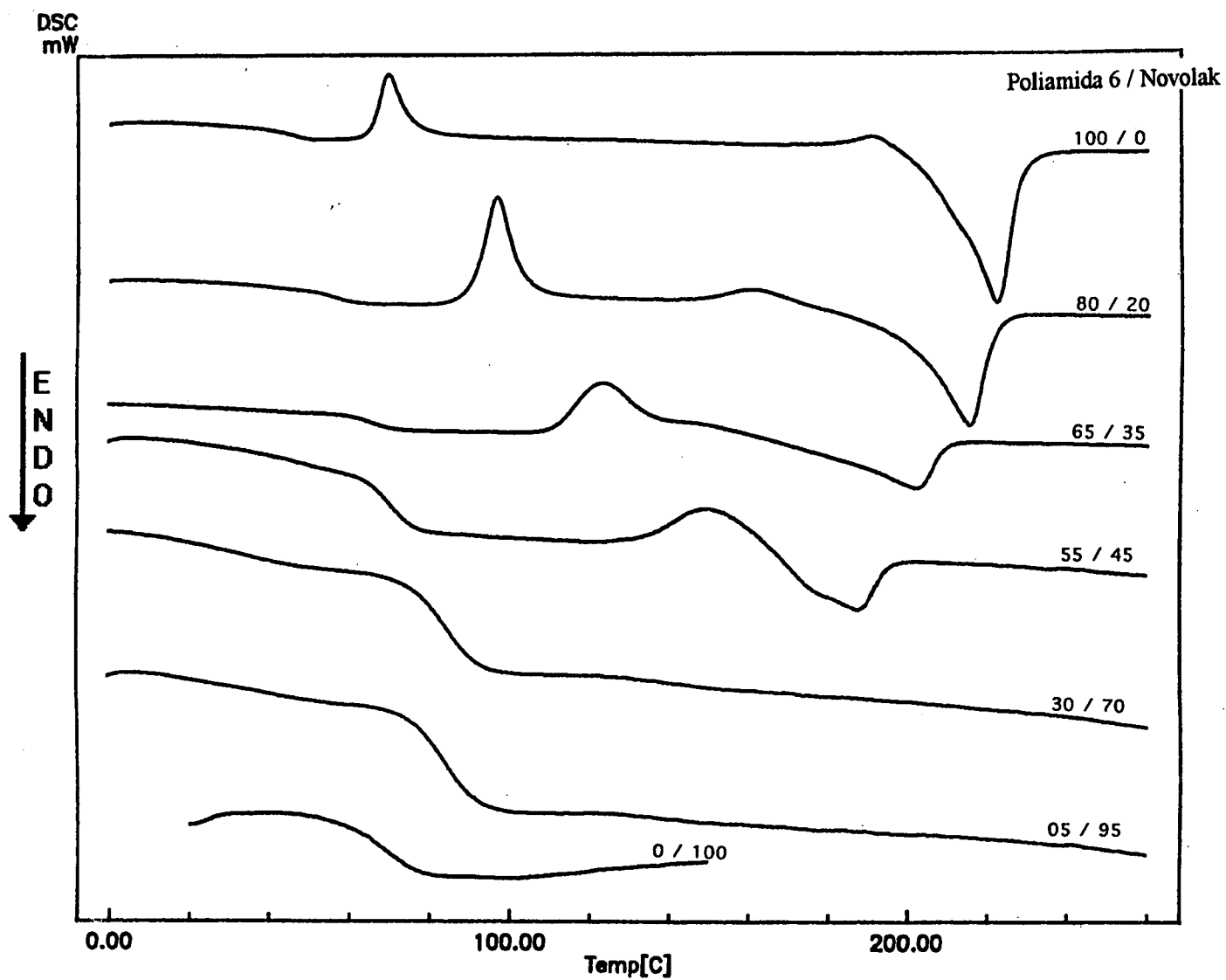


FIGURA 12- Sobreposição dos termogramas de DSC para a blenda formada por Novolak e poliamida 6. Os números ao lado de cada termograma indicam a percentagem em peso de cada componente da blenda. Todas as corridas foram realizadas com velocidade de varredura de 12°C/min.

TABELA 1- Valores de T_m , T_g e T_c obtidos por DSC para as diferentes composições da blenda formada por Novolak e poliamida 6 (todas as corridas a 12°C/min).

| Novolak / poliamida 6 % (m/m) | T_m | T_c | T_g |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| 0 / 100 | 221.7 | 69.4 | 45.7 |
| 10 / 90 | 218.6 | 81.1 | 50.9 |
| 20 / 80 | 215.3 | 96.6 | 56.5 |
| 30 / 70 | 206.5 | 117.7 | 61.1 |
| 35 / 65 | 202.3 | 123.0 | 66.1 |
| 45 / 55 | 187.6 | 149.1 | 70.1 |
| 55 / 45 | — | — | 77.3 |
| 70 / 30 | — | — | 83.8 |
| 85 / 15 | — | — | 86.3 |
| 95 / 05 | — | — | 83.7 |
| 100 / 0 | — | — | 70.4 |

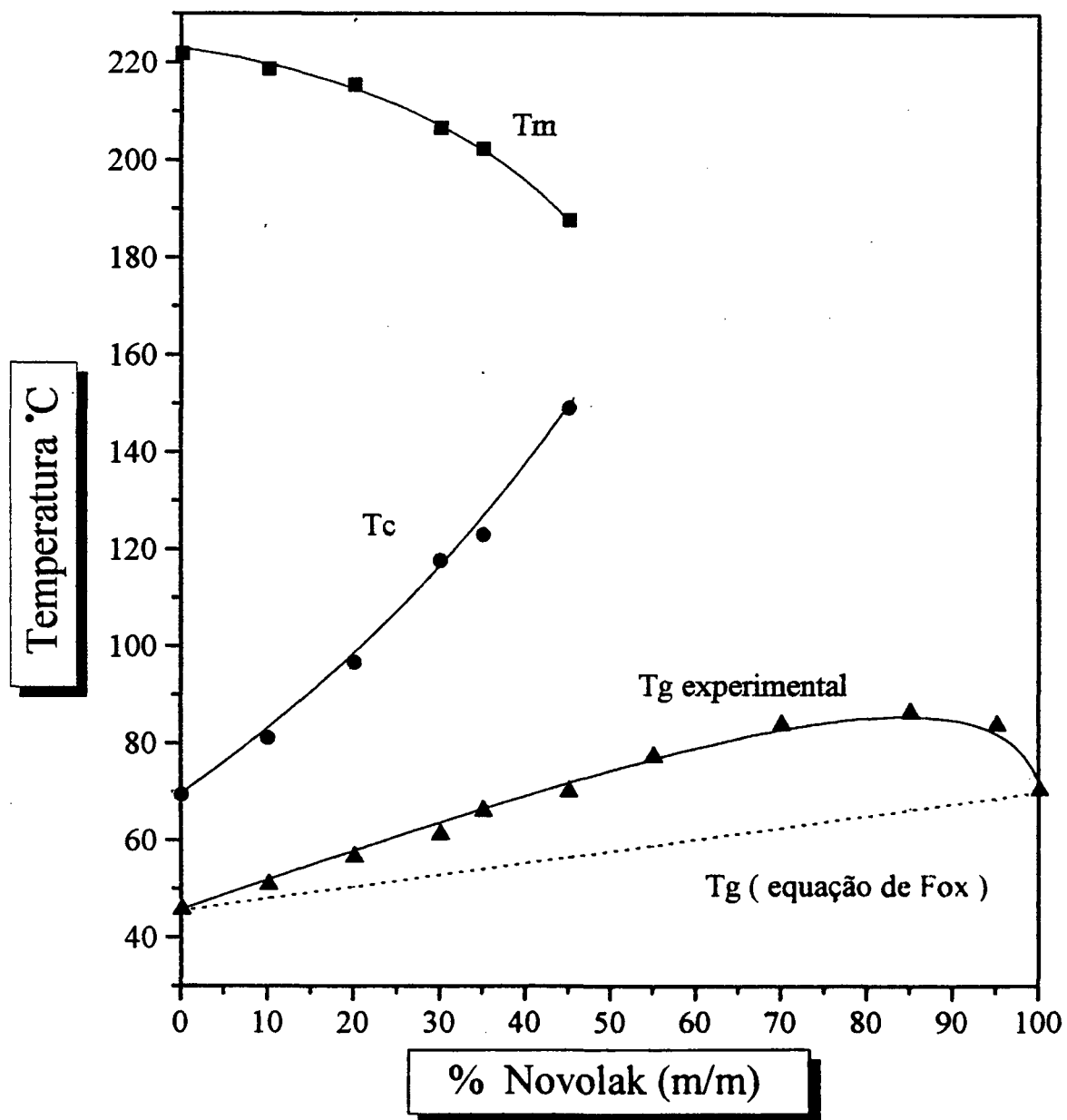


FIGURA 13- Temperatura em função da percentagem em peso de Novolak para blendagem formada por Novolak e poliamida 6, (■) T_m , (●) T_c e (▲) T_g .

respectivamente) e T_{g1} e T_{g2} as temperaturas de transição vítrea dos componentes 1 e 2 respectivamente. A medida que aumenta a quantidade de novolak na blenda (figura 13) a T_m varia de $34,1^\circ\text{C}$ para a faixa de percentagem em peso de 0 a 45% de novolak na blenda. A temperatura de cristalização aumenta de $69,4^\circ\text{C}$ a $149,1^\circ\text{C}$ para a mesma faixa de composição anterior de novolak. Para composições de mistura com percentagem em peso de novolak superior a 45%, não foi observado T_m e T_c , devido a predominância do componente amorfo na mistura que impede a cristalização da poliamida 6. Resultados análogos foram observados por XINYA LU e col.³⁴ para blendas formadas por poliamida 6 \ Zn SPS poli (estireno sulfonado neutralizado com Zn). Para as diferentes composições das blendas foi observado apenas um único valor de T_g , que aumentou de $45,7^\circ\text{C}$, para o novolak puro, até $86,3^\circ\text{C}$ para a composição de 85% em peso de novolak. O desvio positivo dos valores de T_g comparados com os calculados pela equação de Fox, estão relacionados a fortes interações que ocorrem entre as cadeias dos polímeros constituintes da blenda. Estas interações entre as cadeias resulta num decréscimo da mobilidade das cadeias poliméricas. Comportamentos análogos foram observados por V. PERCEC e col.³⁵, no estudo das blendas formadas por PHMCM-1 e PDNBM e por T.K.KWEI³⁰, na análise da miscibilidade de duas resinas de novolak com i-PMMA e com s-PMMA. Ambos os autores observaram que os resultados obtidos também apresentavam um desvio positivo nos valores da T_g das blendas quando comparados com os calculados pela equação de Fox.

5.1.2-ANÁLISES DE FTIR:

Como já foi citado anteriormente, a miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada por FTIR, através da observação do deslocamento de bandas características, devido a existência de interações específicas tais como pontes de hidrogênio. Considerando que o poliamida 6 e o novolak apresentam grupos funcionais que possibilitam a formação de pontes de hidrogênio intermoleculares, foi feita uma análise da possibilidade deste tipo de interação.

Existem muitos trabalhos publicados a respeito do estudo das ligações de hidrogênio. Por exemplo no trabalho feito por C. QIN e colaboradores²⁴ foi estudado a formação de blendas entre poli (vinil fenol) [PVPh] e poli (vinil metil cetona) [PVMK], e através de dados de FTIR foi confirmado a ocorrência de interações entre os componentes através formação da pontes de hidrogênio. M. M. COLEMAN e col.²⁵ estudaram a blenda obtida de poli (ϵ -caprolactona) [PCL] e poli (cloro de vinila) [PVC] e observaram através de análises de FTIR a ocorrência de interações envolvendo o grupo carbonila do PCL com PVC. ERIC J. MOSKALA e col.²⁷ observaram através de análises de FTIR a formação de interações envolvendo os grupos carbonilas e hidroxilas na blenda envolvendo o poli (vinil acetato) [PVAc] e o poli (vinil fenol) [PVPh], ocorrendo um aumento de intensidade de absorção do grupo carbonila em função da adição de PVPh na blenda.

No espectro de infra-vermelho, o grupo hidroxila apresenta uma banda larga e intensa na região de 3000 a 3600 cm^{-1} . Isto pode ser observado no espectro FTIR do poli(vinil fenol) [PVPh], estudado por COLEMAN e col.²⁶, onde se observou uma larga banda proveniente da sobreposição de duas outras, uma em 3525 cm^{-1} caracterizando o grupo hidroxila livre e outra em 3360 cm^{-1} caracterizando o grupo hidroxila formando pontes de hidrogênio. Outro grupo que absorve na região de 3300 cm^{-1} é o NH, que apresenta uma

banda estreita e intensa. ROBERTS e col.²⁸ obtiveram espectros de FTIR da poli amida 6, onde encontraram uma banda devido ao estiramento de NH em 3293 cm^{-1} . As figuras 14 e 15 mostram os espectros de FTIR dos dois componentes puros, poliamida 6 e novolak respectivamente. O espectro do poliamida 6 mostra uma banda característica de deformação axial de NH em torno de 3301 cm^{-1} (a) , duas bandas em 2937 cm^{-1} e 2865 cm^{-1} (b) devido à deformação axial de CH alifático, e outra banda forte em 1641 cm^{-1} (c) atribuída à deformação da amida I (C=O). Este agrupamento funcional (amida I) sofre o efeito de ressonância que aumenta o comprimento da ligação e reduz a frequência de absorção, sendo esta banda observada em comprimentos de ondas mais baixos, em $1544,3\text{ cm}^{-1}$ (d) existe uma banda característica de amida II (NH) .

O novolak apresenta uma banda larga e forte na região de 3000 a 3600 cm^{-1} (a) resultante de vibrações do grupo hidroxila, sendo que em 3495 cm^{-1} tem-se um ombro característico de grupo hidroxila livre e em 3358 cm^{-1} encontra-se uma banda característica de hidroxila formando pontes de hidrogênio. Em 1606 cm^{-1} (b) observou-se uma banda proveniente do anel aromático, já as bandas em 1506 e 1440 cm^{-1} (c) são resultantes de deformação axial das ligações C—C do anel. Em 1344 cm^{-1} observa-se uma banda de deformação angular no plano, do grupo hidroxila e em 1229 cm^{-1} uma deformação axial do C-O. Em frequências mais baixas, 819 e 763 cm^{-1} , são observadas bandas de deformações angulares fora do plano do grupo CH.

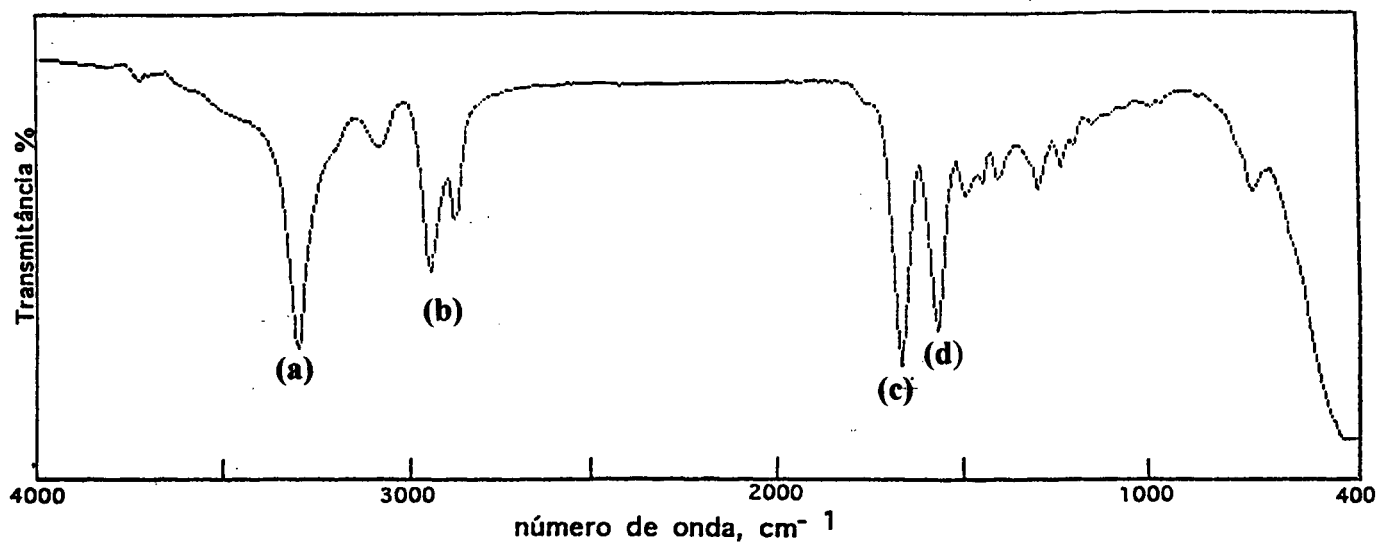


FIGURA 14- Espectro de Infra Vermelho com transformada de Fourier da poliamida 6 pura.

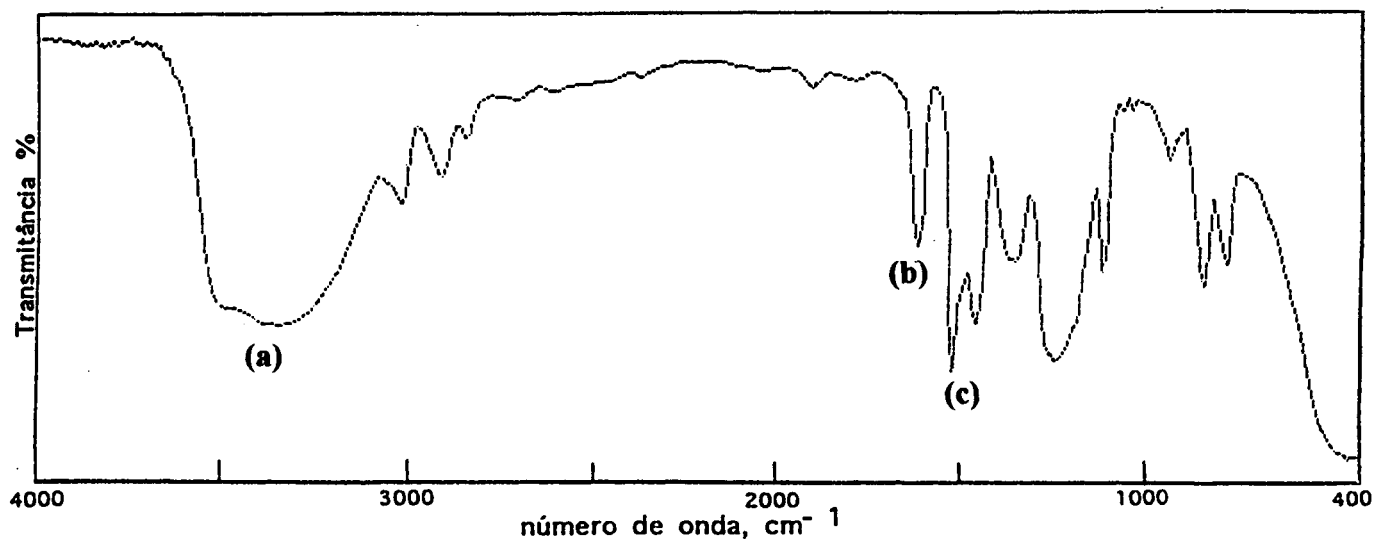


FIGURA 15- Espectro de Infra Vermelho com Transformada de Fourier do Novolak puro.

A figura 16 mostra a seqüência de espectros das blendas de poliamida 6/ novolak a várias composições (m/m) na região de 3800 a 2800 cm^{-1} . F. CANGELOSI e M.T. SHAW²⁹ mostraram que ocorre um aumento na frequência de absorção do grupo hidroxila a medida que a quantidade de novolak diminui na amostra, para as blendas formadas por novolak e SAN. Esse comportamento também foi observado para o sistema que estudamos poliamida 6 / Novolak. A banda de absorção do grupo hidroxila aumenta em torno de 40 cm^{-1} a medida que a quantidade de Novolak diminui. Os resultados obtidos por CANGELOSI mostram que o Novolak não afeta a frequência de absorção da nitrila do SAN e analogamente também não foi observado um deslocamento muito grande da banda de NH (amida) da poliamida a medida que aumenta a quantidade de novolak na blenda. Outra observação que pode ser considerada, é uma diminuição da intensidade da banda de hidroxila livre (3495cm^{-1}) quando comparado com a de hidroxila formando pontes de hidrogênio intramoleculares, porém este resultado não pode ser quantizado. Tanto esta diminuição de intensidade bem como o deslocamento observado, demonstram que ocorre algum tipo de interação entre os componentes da blenda. A localização da dos dois grupos, hidroxila e NH, que absorvem quase na mesma região dificulta a observação destes deslocamentos devido ao "mascaramento" que uma banda pode causar na banda característica de outro grupo, ou seja, os dois grupos apresentam absorção na mesma região, porém nas amostras onde predominam os grupos hidroxilas (formando ligações intramoleculares) a banda de NH que poderia formar pontes de hidrogênio com as hidroxilas livres é "mascarada". Contudo nas blendas onde predomina uma maior porcentagem de poliamida 6, a grande quantidade de grupos NH "mascara" um possível deslocamento que eventualmente pudesse ocorrer. Para uma melhor observação da ocorrência

destes deslocamentos deve-se usar técnicas mais específicas, como por exemplo espectroscopia de Raman. Portanto os dados obtidos por FTIR, confirmam os resultados obtidos por DSC, ou seja a indicação da existência interações por pontes de hidrogênio.

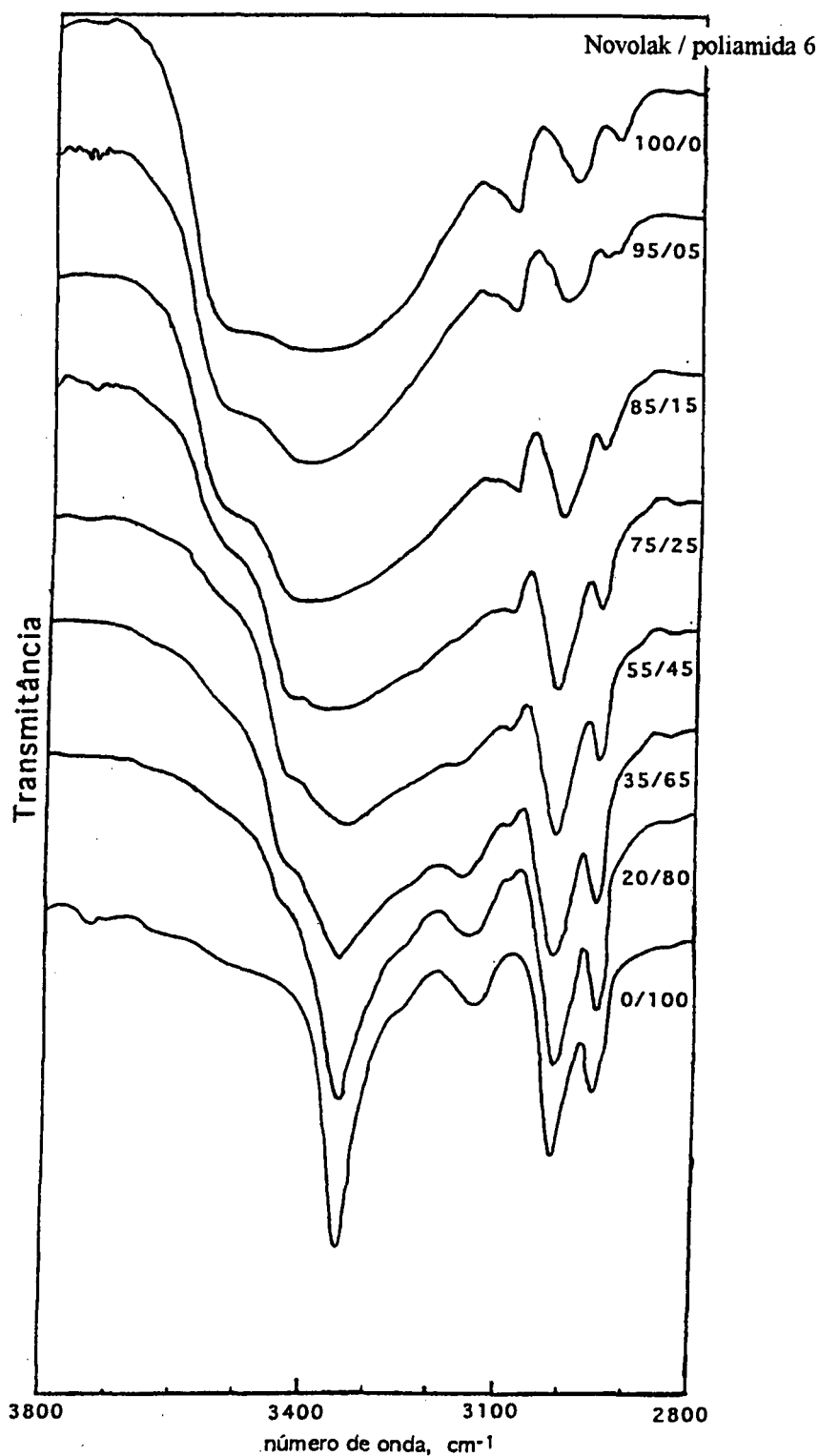


FIGURA 16- Sobreposição dos espectros de Infra Vermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições da blenda formada por Novolak e poliamida 6. Os números ao lado de cada espectro indicam a percentagem em peso de cada componente da blenda.

5.2-BLENDA NOVOLAK / GRILAMID TR-55:

A seguir serão apresentados os resultados de FTIR, DSC, densidade e MEV para a blenda Novolak/ Grilamid TR-55

5.2.1-ANALISES DSC :

As figuras 17 e 18 mostram os termogramas de DSC do novolak e grilamid TR-55 puros respectivamente, onde a velocidade de varredura utilizada foi de 10° C/min. O grilamid apresenta uma T_g com valor de 159,6° C e o novolak um T_g com valor de 70,8° C. A figura 19 mostra a sobreposição dos termogramas para as diferentes composições da blenda, todas as corridas foram realizadas a 10° C/min. Pode-se observar apenas um único valor de T_g para as blendas em estudo.

Polímeros totalmente amorfos apresentam apenas temperatura de transição vítrea (T_g). Como já foi citado anteriormente, a existência de interações em sistemas envolvendo materiais amorfos pode ser estudada por DSC, onde a presença de um único valor de T_g nas diversas composições da blenda pode indicar miscibilidade do sistema. A utilização deste critério de T_g na avaliação de miscibilidade de blendas poliméricas, é usada por vários autores.^{32,38}

T. K. Kwei e col.³⁷ estudaram a miscibilidade de blendas envolvendo poliestireno [PS], Bisfenol-A-Policarbonato [BAPC] e poli (estireno-co-vinil fenil hexaclaro dimetil carbinol) [PHFA]. Para blendas envolvendo PS e BAPC, foram observados dois valores de T_g indicando sistemas imiscíveis, já para as blendas envolvendo PHFA e BAPC, foram observados apenas um valor de T_g nas diferentes composições, o que indica miscibilidade.

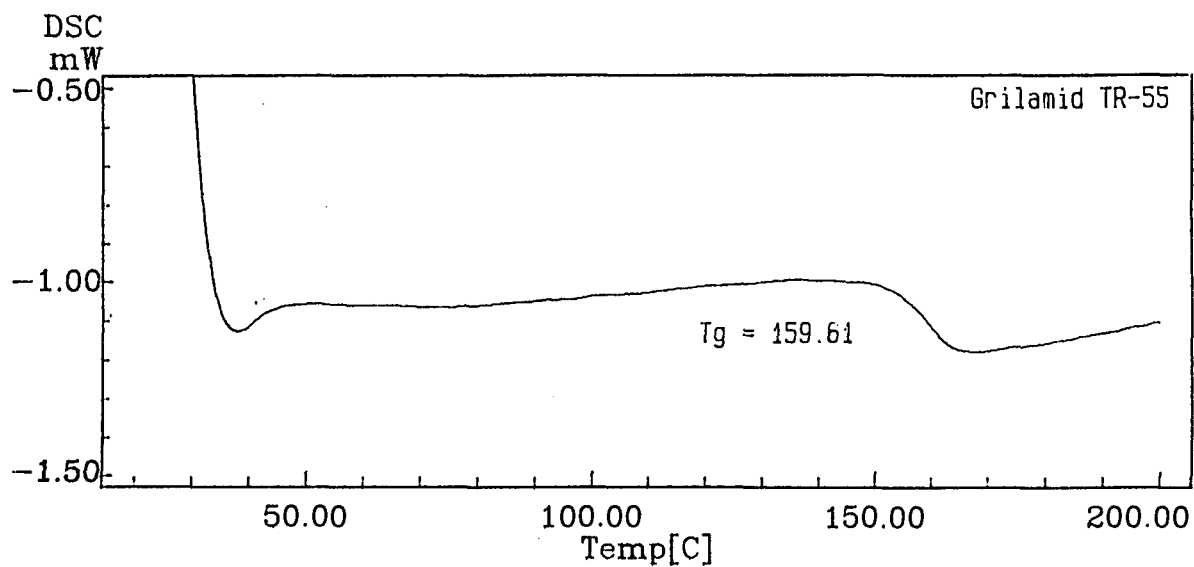


FIGURA 17- Termograma de DSC para o Grilamid puro. (Velocidade de varredura de 10° C/min).

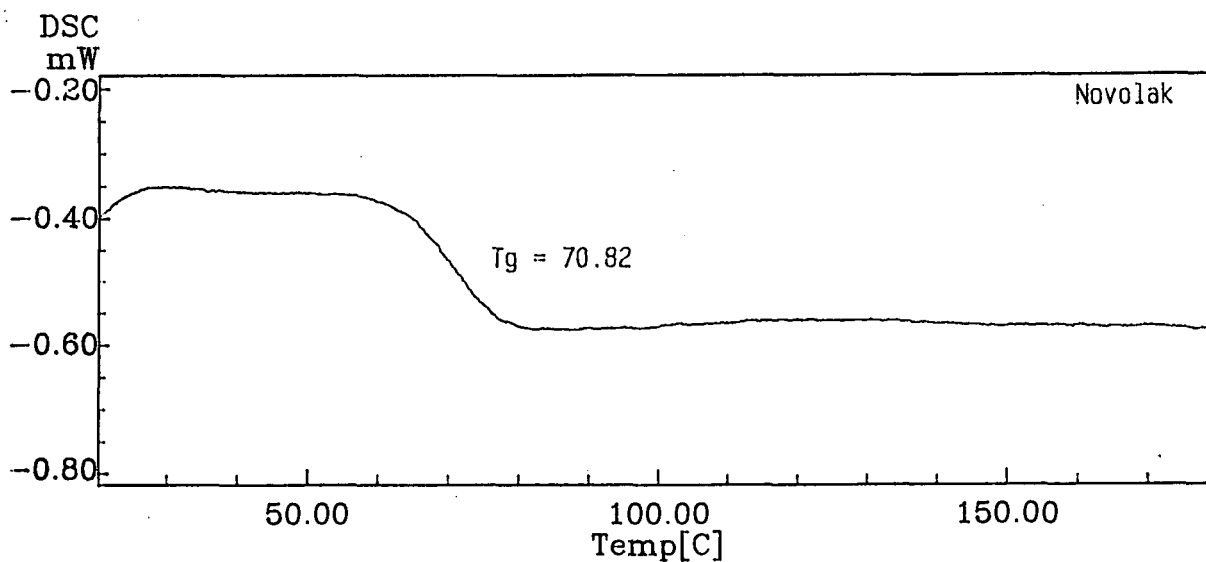


FIGURA 18- Termograma de DSC para o Novolak puro. (Velocidade de varredura de 10° C/min).

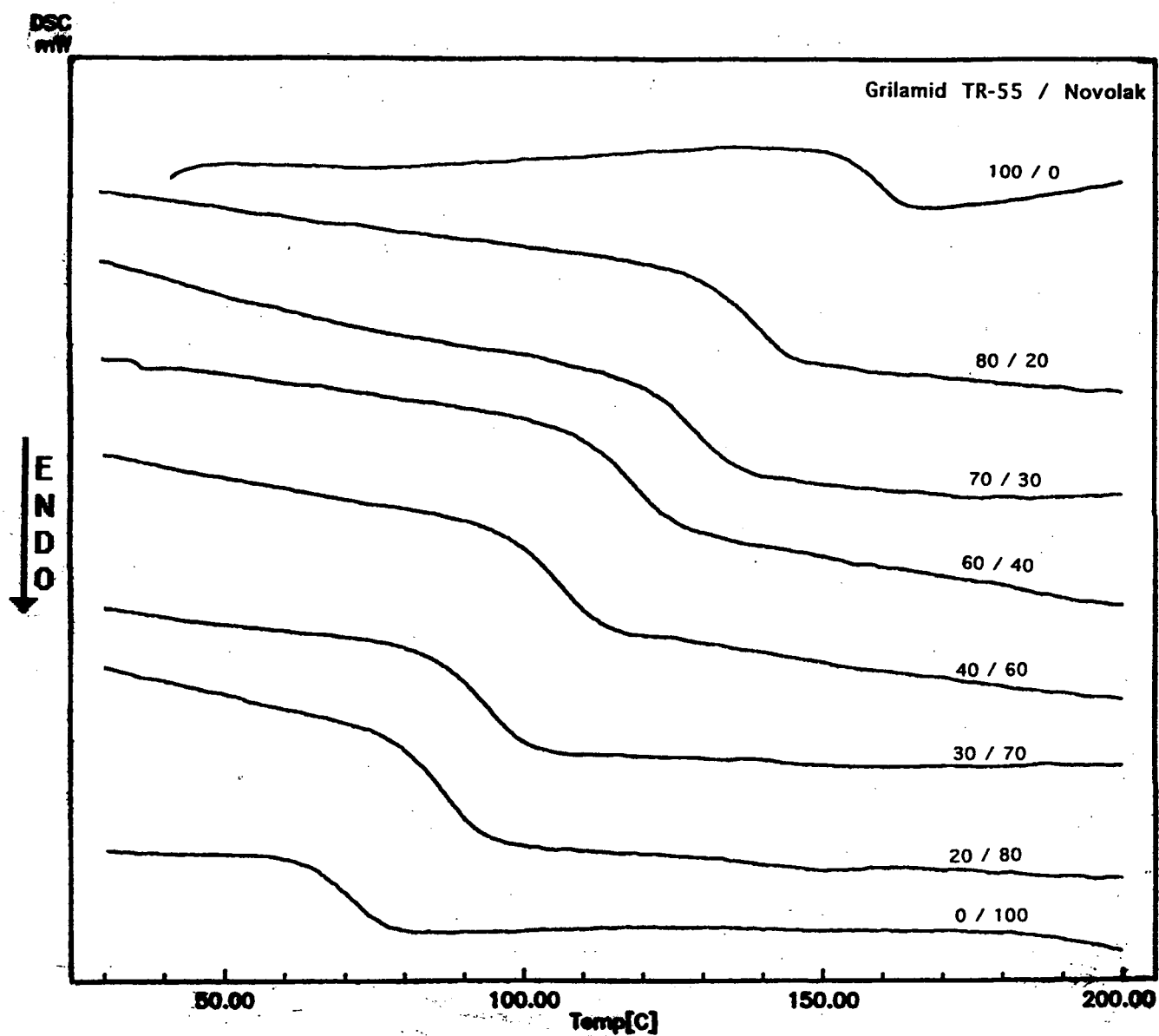


FIGURA 19- Sobreposição dos termogramas de DSC para a blenda formada por Novolak e Grilamid TR-55. Os números ao lado de cada termograma indicam a percentagem em peso de cada componente da blenda. Todas as corridas foram realizadas com velocidade de varredura de 10°C/min.

Os valores de T_g obtidos a partir de cada termograma são apresentados na tabela 2 e no gráfico de temperatura em função da percentagem em peso de grilamid TR-55, mostrado na figura 20. A linha cheia indica os valores de T_g calculados utilizando a equação de Fox. Não são observados desvios nos valores experimentais de T_g comparados com os obtidos pela equação de Fox, indicando que as interações entre os componentes são numericamente menores que as que ocorrem no sistema poliamida 6 / novolak, pois estrutura do grilamid TR-55 dificulta a ocorrência de interações. Os valores da T_g para as diferentes composições da blenda encontram-se entre os valores dos dois componentes puros obtendo-se um comportamento esperado para sistemas miscíveis. Através destes dados, pode-se observar que ocorre interação no sistema.

TABELA 2- Valores de Tg , para as diferentes composições da blenda Novolak e Grilamid. Todas as corridas foram realizadas a 10°C/min.

| Novolak \ Grilamid (% m \ m) | Temperatura (°C) |
|-----------------------------------------|-----------------------------|
| 0 \ 100 | 159.6 |
| | |
| 20 \ 80 | 137.2 |
| | |
| 30 \ 70 | 129.7 |
| | |
| 40 \ 60 | 116.4 |
| | |
| 60 \ 40 | 104.7 |
| | |
| 70 \ 30 | 92.3 |
| | |
| 80 \ 20 | 87.2 |
| | |
| 100 \ 0 | 70.8 |

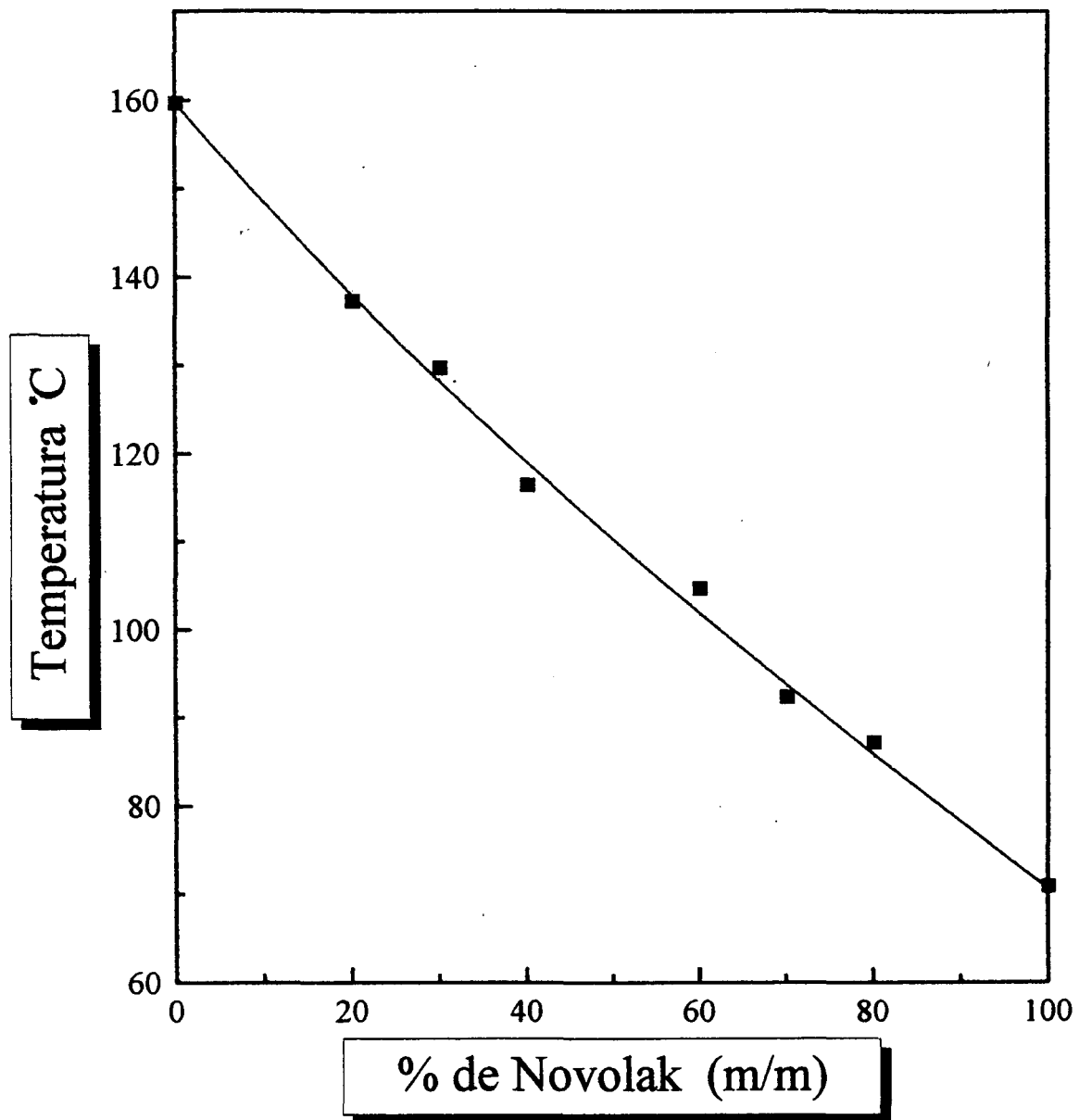


FIGURA 20- Temperatura de transição vítrea em função da percentagem em peso de Novolak para a blenda formada por Novolak e Grilamid. A linha corresponde aos valores calculados pela equação de Fox.

5.2.2- ANÁLISES DE FTIR :

A figura 21 mostra o espectro de FTIR para o Grilamid TR-55, um copolímero formado pela poliamida 12 e uma poliamida aromática. Em 3307 cm^{-1} tem-se uma banda de deformação axial do grupo NH, em 3071 cm^{-1} existe uma banda de CH aromático, em 2921 e 2857 cm^{-1} existe duas bandas resultantes da deformação de C-H alifático, em 1644 cm^{-1} uma banda característica de amida I. A banda de amida II se localiza-se em 1533 cm^{-1} , e em 1456 , 1322 e 1274 cm^{-1} encontram-se três bandas resultantes de deformação de $-\text{CH}_2$ e $-\text{CH}_3$. A figura 22 mostra a seqüência de espectros FTIR para o sistema novolak \ grilamid com ampliação feita na região de 3800 a 2500 cm^{-1} . A absorção dos grupos hidroxilas e NH, na mesma região novamente dificultam uma análise da ocorrência ou não de deslocamentos das bandas (ou seja, a sobreposição de uma banda sobre a outra causa um mascaramento). O que pode ser observado é um comportamento igual ao obtido para o sistema poliamida 6 \ novolak, ou seja, a diminuição da intensidade das bandas de absorção do grupo de hidroxila livre, quando comparado com a de hidroxilas formando pontes de hidrogênio, o que evidencia a ocorrência de alguma interação envolvendo os grupos hidroxilas do novolak com os grupos NH do grilamid TR-55.

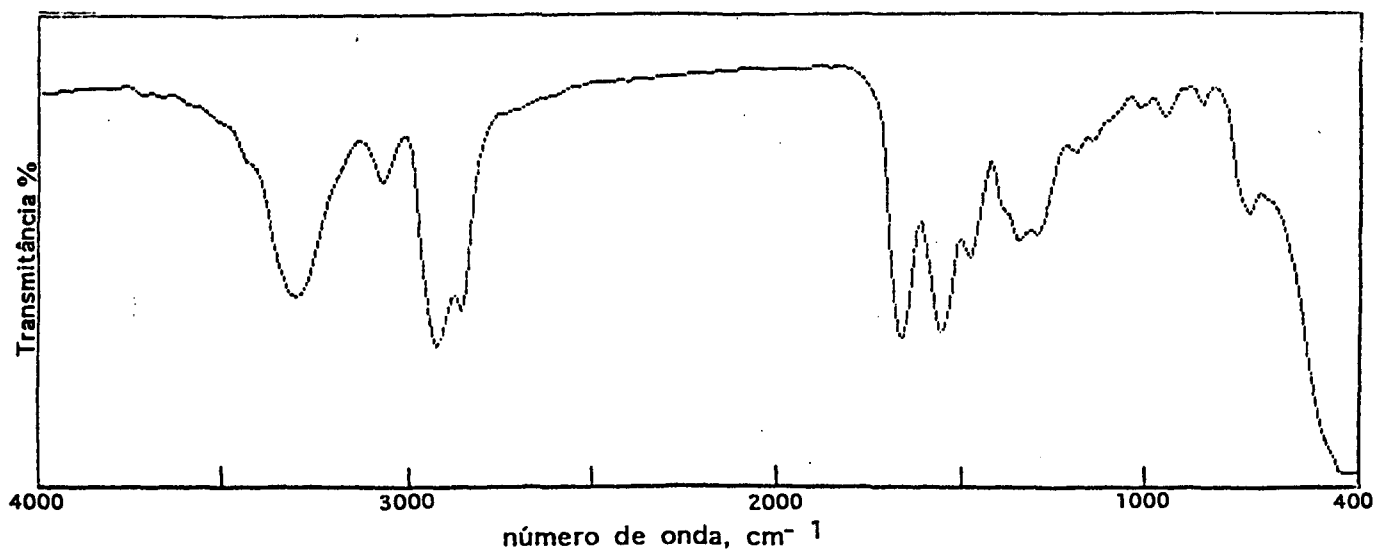


FIGURA 21- Espectro de Infra Vermelho com Transformada de Fourier para o Grilamid TR-55 puro.

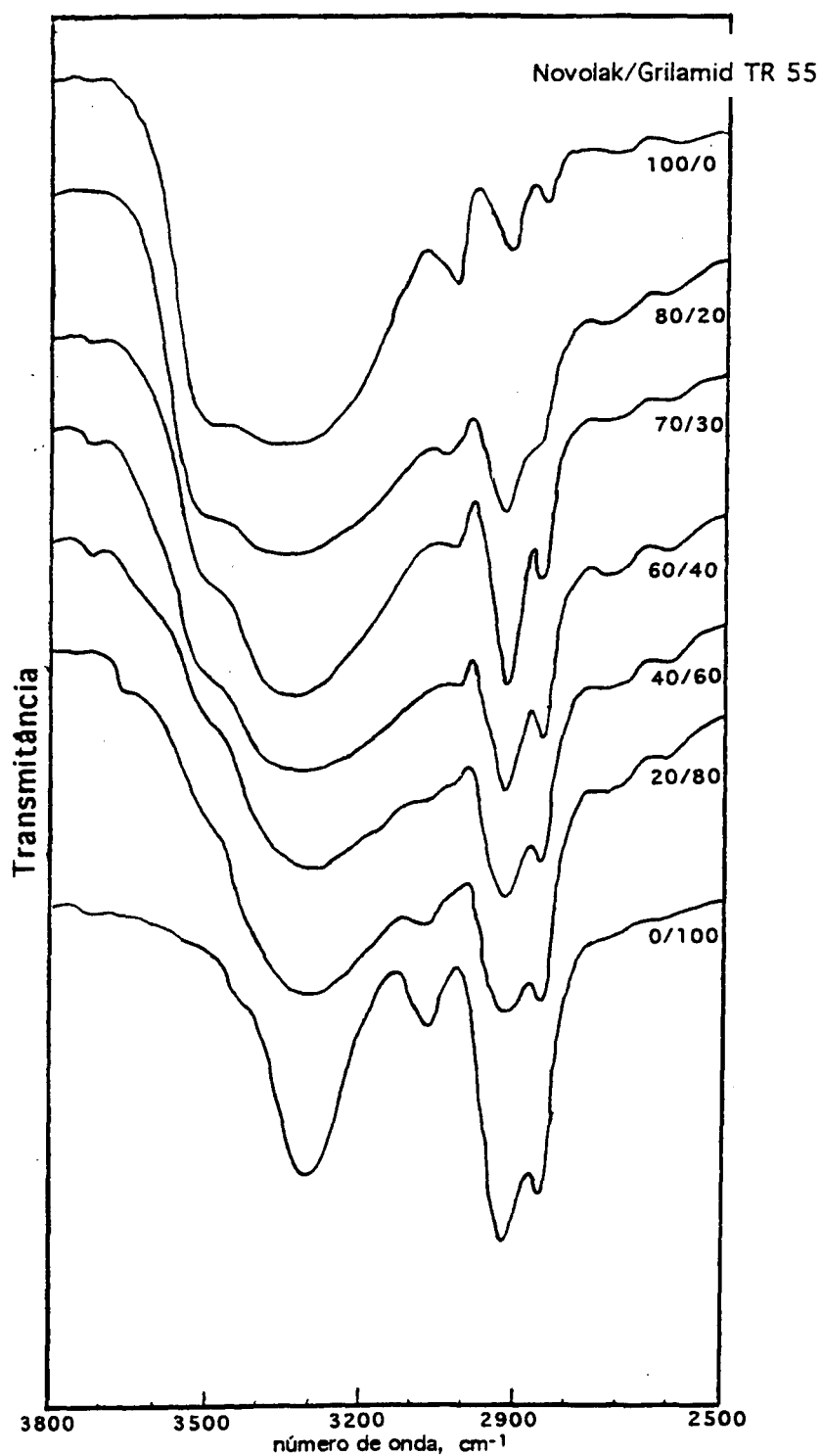


FIGURA 22- Sobreposição dos espectros de Infra Vermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições da blenda formada por Novolak e Grilamid. Os números ao lado de cada espectro indicam a percentagem em peso de cada componente da blenda.

5.2.3-MEDIDAS DE DENSIDADE:

Para o sistema Grilamid/ Novolak foram feitas medidas de densidade através de uma coluna de gradiente de densidade. Para o grilamid TR-55, a densidade foi calculada através do uso de picnômetros, pois não foi possível obter este valor através da coluna, uma vez que o valor da densidade do grilamid TR-55 estava abaixo dos limites da coluna. A tabela 5 mostra os valores de densidade obtidos para as diferentes composições da blenda. A figura 23 mostra um gráfico do inverso da densidade em função da percentagem em peso do Novolak. A linha cheia obedece a equação abaixo, onde w e ρ são as frações em pesos e densidade dos componentes 1 (novolak) e 2 (grilamid TR-55), respectivamente.

$$\frac{1}{\rho_b} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2} \quad (6).$$

É possível observar um desvio negativo em relação aos valores obtidos pela aditividade da equação. Este desvio mostra que ocorre um aumento no valor da densidade observado da blenda. J.R. FRIED e col.⁴¹ utilizaram as medidas de densidade para análise da blenda formada por poliestireno [PS] e poli (-2,6-dimetil-1,4- oxido fenileno) [PPO] bem como para um copolímero B e PPO, e observaram um desvio negativo no valor do recíproco da densidade. Estas blendas apresentam uma boa compatibilização.

HICKMA e IKEDA ⁴² e ZAKRZEWSKI ⁴³ sugerem que um aumento no valor da densidade para as blendas é resultado de uma forte interação favorecendo um melhor empacotamento entre as moléculas. Neste caso, as interações existentes diminuem as distâncias entre as moléculas o que resulta em um aumento de densidade, pois se a massa continua a mesma e o volume

diminua ocorrendo um aumento no valor da densidade. Portanto, os dados obtidos para a blenda grilamid / novolak demonstram que ocorre algum tipo de interação entre os componentes da blenda.

TABELA 3- Valores de densidade obtidos por coluna de gradiente de densidade para as diferentes composições da blenda formada por Novolak e Grilamid TR-55, na temperatura = 20 °C.

| Novolak / grilamid % (m/m) | Densidade experimental (g/mL) | 1 / densidade experimental (mL/g) | Densidade teórica (g/mL) | 1 / densidade teórica (mL/g) |
|---------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------|
| 100 / 0 | 1.253 | 0.798 | 1.253 | 0.798 |
| 80 / 20 | 1.216 | 0.822 | 1.206 | 0.829 |
| 70 / 30 | 1.198 | 0.835 | 1.184 | 0.845 |
| 60 / 40 | 1.174 | 0.852 | 1.163 | 0.860 |
| 40 / 60 | 1.140 | 0.877 | 1.122 | 0.891 |
| 20 / 80 | 1.088 | 0.919 | 1.084 | 0.922 |
| 0 / 100 | 1.049 | 0.953 | 1.049 | 0.953 |

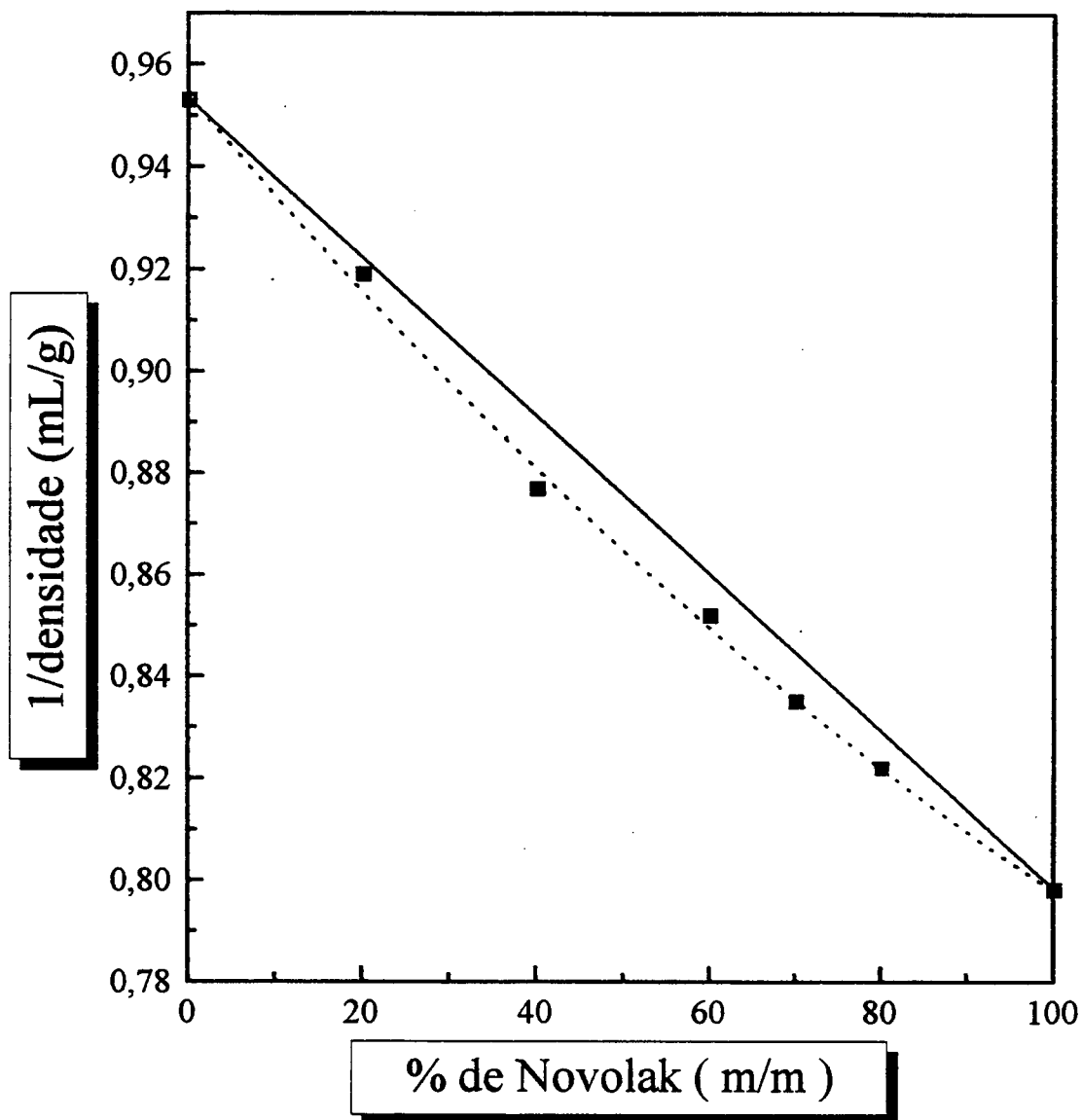


FIGURA 23- Inverso da densidade em função da percentagem em peso de Novolak para a blenda formada por Novolak e Grilamid TR-55, (■) densidade experimental, (—) densidade calculada a partir da equação n.6

5.2.4-ANÁLISES DE MEV :

Para observar o comportamento morfológico da blenda grilamid TR-55 / novolak foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura. A superfície de fratura do grilamid TR-55 puro (figura 24-e), mostra uma única fase com algumas irregularidades característica da amostra. Para as diferentes composições da blenda (fotos a, b, c e d) o comportamento morfológico observado não mostra separação de fase nem presença de domínios o que demonstra um sistema homogêneo, evidenciando que realmente ocorre interação entre os componentes. Estes resultados comprovam os dados obtidos por DSC e FTIR demonstrando que a blenda é miscível.

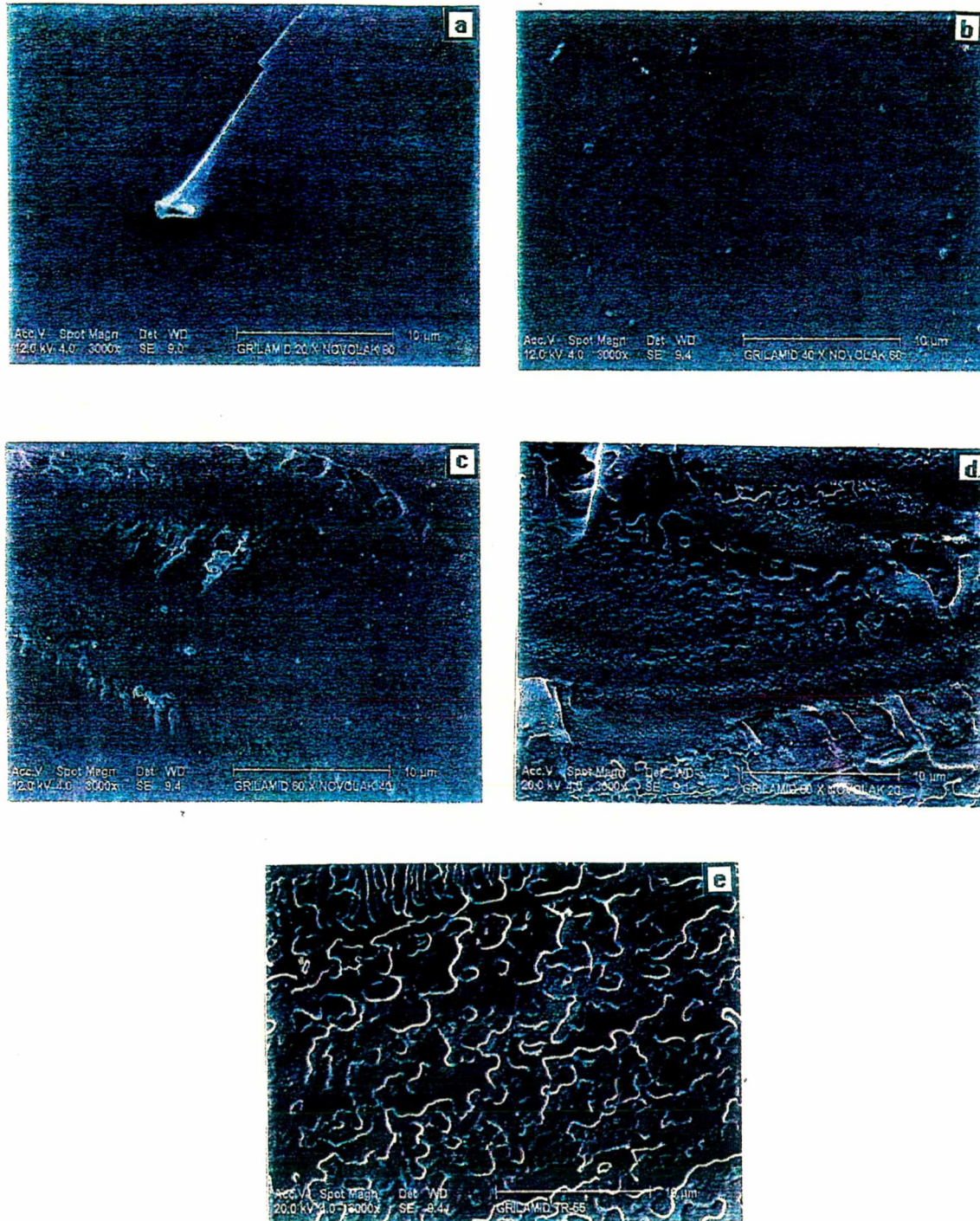


Figura 24: micrografias de MEV para a blenda Novolak / Grilamid TR-55, aumento de 3000 X, (a) novolak 80% / grilamid 20%, (b) novolak 60 % / grilamid 40%, (c) novolak 40% / grilamid 60%, (d) novolak 20% / grilamid 80% e (e) grilamid TR-55 100%.

5.3-BLENDA POLIAMIDA 6 \ GRILAMID:

5.3.1-ANÁLISES DE DSC:

Em trabalhos anteriores T. S. ELLIS ⁴⁰, estudou a formação de blendas poliméricas de poli-amidas alifáticas. Ele concluiu que em blendas onde os componentes tem aproximadamente a mesma proporção de unidades de amidas é possível a ocorrência de miscibilidade.

Com objetivo de se avaliar a ocorrência de interações entre duas poli-amidas estudou-se o sistema poliamida 6 e grilamid TR-55. Neste caso, a proporção de unidades de amidas na unidade monomérica de cada um dos polímeros não é a mesma, porém a presença de grupos NH e CO em ambos os componentes, podem resultar em interações por pontes de hidrogênio.

As figuras 25 e 26 mostram os termogramas de DSC para os dois componentes puros. Foram realizadas duas corridas para ambos os componentes a 20° C/min sendo que estes termogramas são resultantes da segunda corrida. A poliamida 6 apresenta uma T_g , uma T_c e uma T_m com valores de 37.4°C, 64.8°C e 215.2°C respectivamente. O grilamid TR-55 apresenta uma T_g com valor de 162.0°C. A figura 27 mostra a sobreposição dos termogramas para as várias composições da blenda, todas realizadas com velocidade de varredura de 20° C/ min. Pode-se avaliar que não ocorre um deslocamento muito grande dos picos de T_c e T_m . A tabela 3 apresenta os valores de T_{g1} (poliamida 6), T_c , T_{g2} (grilamid) e T_m para as diferentes composições das blendas obtidos a partir de cada termograma. Estes valores são mostrados no gráfico de temperatura em função da percentagem em peso de grilamid TR-55 mostrado na figura 28. Como já foi citado anteriormente quando os valores de T_g , T_c e/ou T_m nas diferentes composições da blenda não sofrerem variação comparado com os compostos puros, pode-se

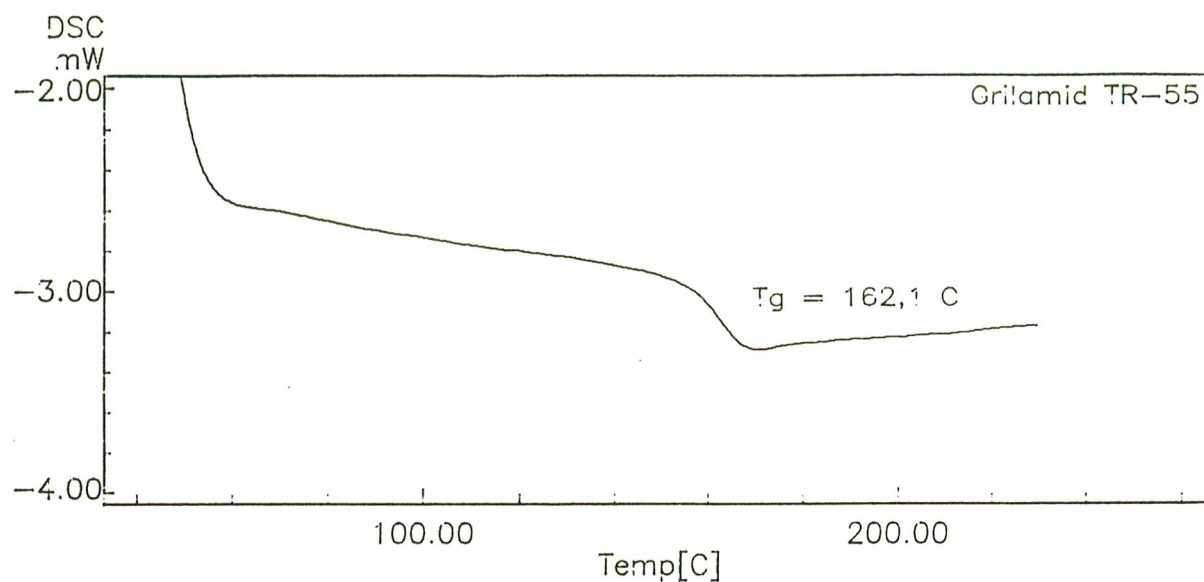


FIGURA 25- Termograma de DSC para o Grilamid TR-55 puro. (Velocidade de varredura de 20°C/min).

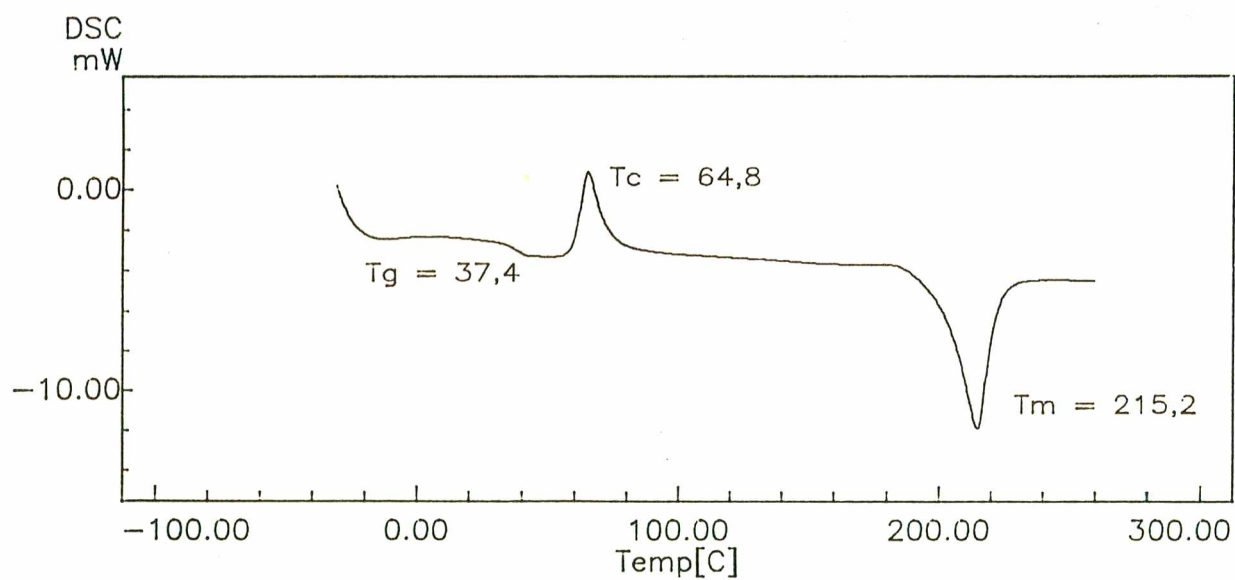


FIGURA 26- Termograma de DSC para a poliamida 6 pura. (Velocidade de varredura de 20° C/min).

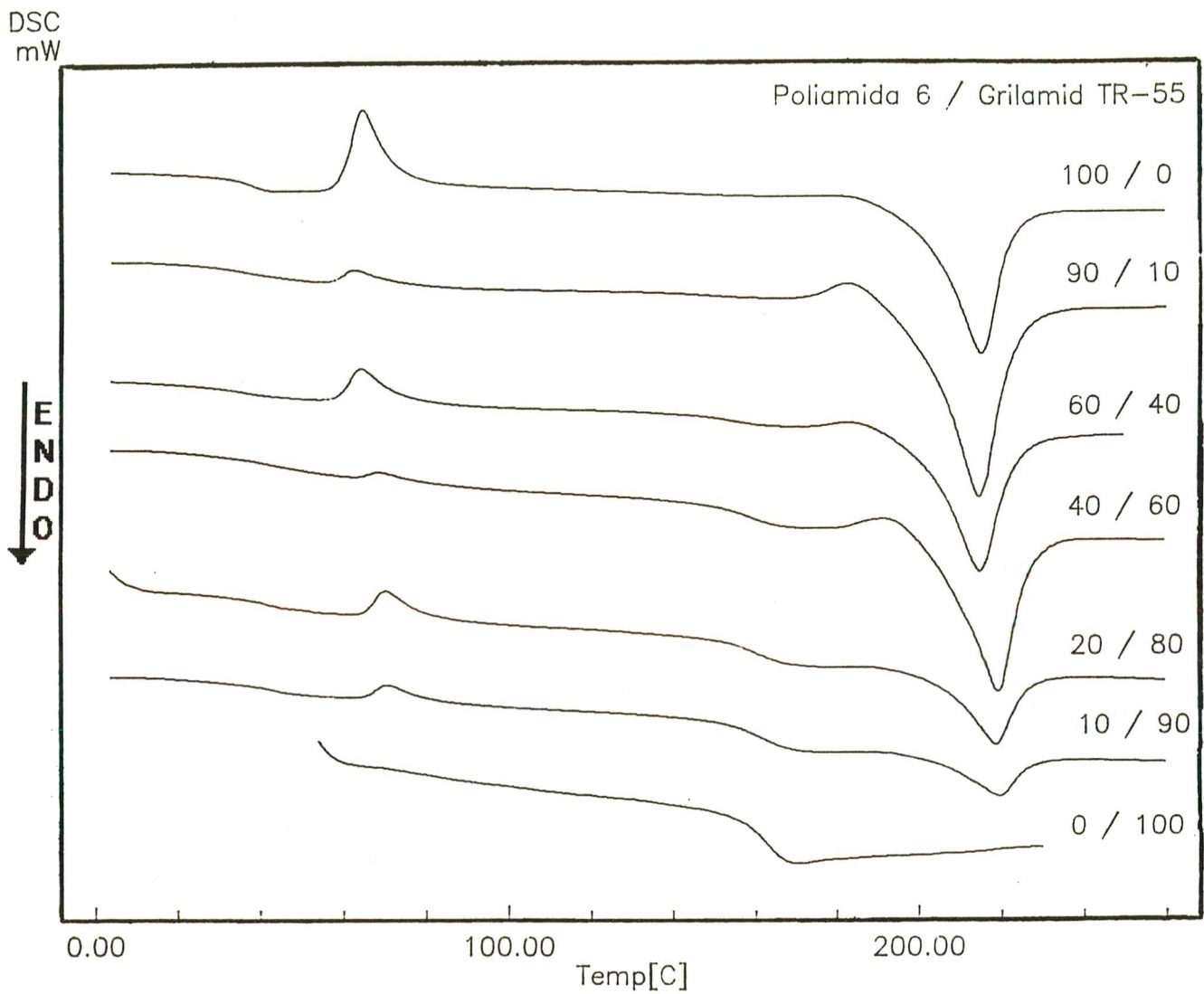


FIGURA 27- Sobreposição dos termogramas de DSC para as diferentes composições da blenda formada por poliamida 6 e Grilamid TR-55. Os números ao lado de cada termograma indica a percentagem em peso de cada componente da blenda, todas as corridas foram realizadas com velocidade de varredurade 20°C/min.

TABELA 4- Valores de Tg, Tm e Tc obtidos por DSC para as diferentes composições da blenda formada por poliamida 6 e Grilamid TR-55. Todas as corridas foram realizadas a 20 °C/min.

| Grilamid / Poliamida 6 % (m/m) | Tg poliamida 6 | Tc poliamida 6 | Tg grilamid | Tm poliamida 6 |
|---------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| 0 / 100 | 37.4 | 64.8 | ----- | 215.2 |
| 10 / 90 | 36.9 | 62.5 | ----- | 214.6 |
| 20 / 80 | 42.2 | 70.1 | 162.4 | 292.0 |
| 40 / 60 | 35.6 | 64.2 | 155.9 | 214.9 |
| 60 / 40 | 40.6 | 68.5 | 160.4 | 219.1 |
| 80 / 20 | 37.0 | 70.5 | 161.3 | 218.4 |
| 90 / 10 | 37.9 | 70.6 | 162.1 | 219.5 |
| 100 / 0 | ----- | ----- | 162.1 | ----- |

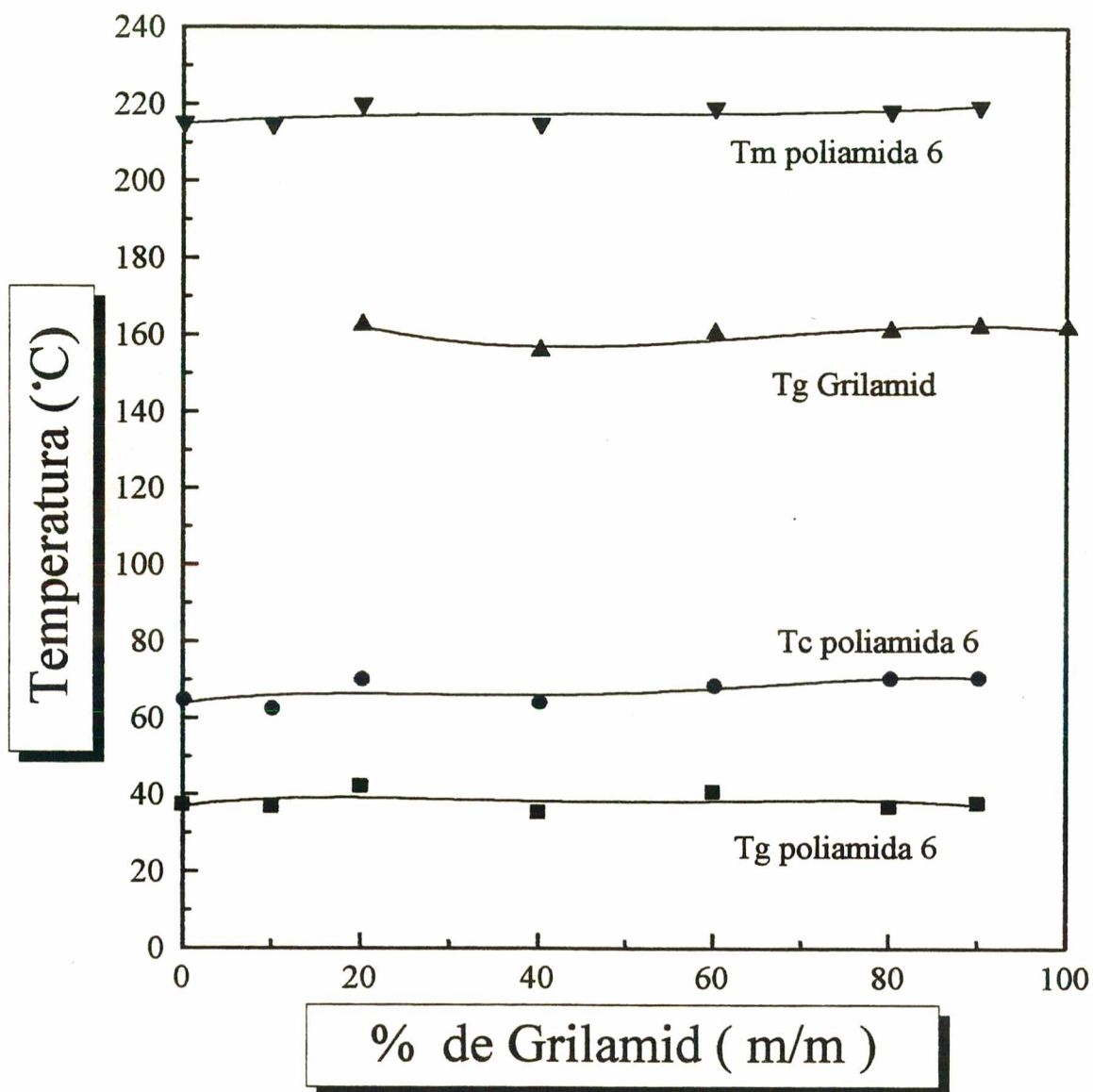


FIGURA 28- Temperatura em função da percentagem em peso de Grilamid TR-55, (▼)Tm poliamida 6, (▲)Tg grilamid,(●) Tc poliamida 6 e (■) Tg poliamida 6.

considerar que não esta ocorrendo miscibilidade no sistema. Isto pode ser observado no sistema poliamida 6 / grilamid TR-55, os resultados obtidos demonstram que não ocorre nenhuma variação significativa, mantendo-se constante em todas as composições, este comportamento demonstra que não ocorre interações específicas nesta blenda.

5.3.2-ANÁLISES DE MEV :

Fotos As fotos 29-a e 29-f mostram irregularidades na superfície de fratura da poliamida 6 e do grilamid TR-55 respectivamente característica desses materiais. Para as composições 80 e 60% de PA-6 (m/m)(fotos 29-b e 29-c) da blenda observa-se separação de fase, onde o componente em menor quantidade (grilamid TR-55) existe em forma de glóbulos (domínios), esses domínios existentes possuem tamanho acima de 1600nm. Isto continua a ser observado para as composições 40% e 20% de PA-6 (m/m)(fotos 29-d e 29-e), porém a partir dessas composições ocorre uma inversão de fase, ou seja, o componente em menor quantidade passa a ser a poliamida 6, para essas composições o tamanho dos dominios existentes esta acima de 300 nm. Esta morfologia é diferente da observado para a blenda de grilamid TR-55 / novolak, pois não se observa fases homogêneas, mas sim a presença de domínios de fases distintas. Aparentemente ocorre uma pequena adesão entre as fases, que podem mudar as propriedades macroscópicas das blendas. Os dados obtidos pelas análises de microscopia eletrônica de varredura comprovam os dados anteriores obtidos por DSC, ou seja, de que a blenda é imiscível.

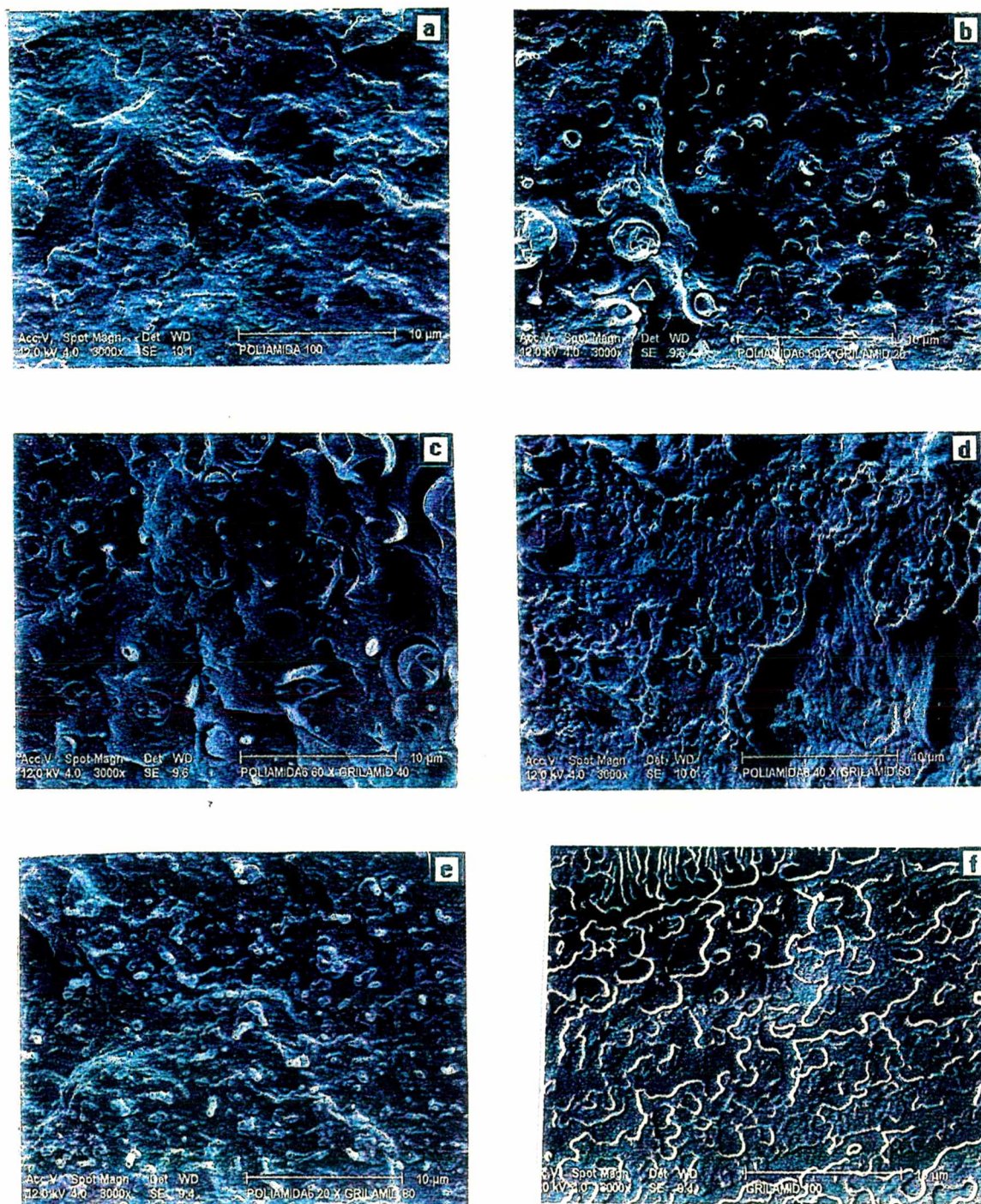


Figura 29: Micrografias de MEV para a blenda poliamida 6 / grilamid TR-55, aumento de 3000 X, (a) poliamida 6 100%, (b) poliamida 6 80%/grilamid 20%, (c) poliamida 6 60%/grilamid 40%, (d) poliamida 6 40%/grilamid 60%, (e) poliamida 6 20%/grilamid 80%, (f) grilamid TR-55 100%.

5.4-BLENDA POLIAMIDA 6 / ACLYN 291-A:

Dando continuidade ao trabalho, fez-se medidas de DSC e MEV para a blenda formada por poliamida 6 e aclyn 291-A.

5.4.1-ANALISES DE DSC:

O termo ionômero identifica uma classe de materiais poliméricos contendo grupos de radicais ligados a cadeia polimérica.

Estes podem formar interações específicas entre componentes em uma blenda polimérica podendo resultar em blendas miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis.³⁴ Alguns autores também tem estudado a coordenação de metais de transição com polímeros, com o objetivo de melhorar a qualidade de algumas blendas poliméricas.⁴¹

Afim de se obter sistemas miscíveis envolvendo polímeros e ionômeros estudou-se a blenda formada por poliamida 6 e aclyn 291-A, um ionômero formado por etileno e ácido acrílico com 50% de Zn substituído. Blendas contendo ionômeros tem sido utilizadas para melhorar resistência ao impacto de poliamidas.³⁴

As figuras 30 e 31 mostram os termogramas de DSC do Aclyn 291-A e da poliamida 6, onde o Aclyn 291-A apresenta uma T_m com valor de 92,5°C, a poliamida 6 apresenta uma T_g , uma T_c e uma T_m com valores de 37,4 °C, 61,0 °C e 221,7 °C respectivamente. A velocidade das análises foram de 10 °C/min. A figura 32 mostra a sobreposição dos termogramas para a blenda poliamida 6 e aclyn 291-A.

L. A. Belfiore e col.⁴¹ estudaram a blenda contendo metal de transição (acetato de zinco) e o poli (4-vinil piridina), sendo observado um aumento do valor da T_g da blenda em composições onde o polímero estava em excesso. X. LU e R.A. WEISS ³⁴ estudaram a blenda formada por poliamida 6 e poli (estireno sulfonado neutralizado com zinco) [ZnSPS] e observaram

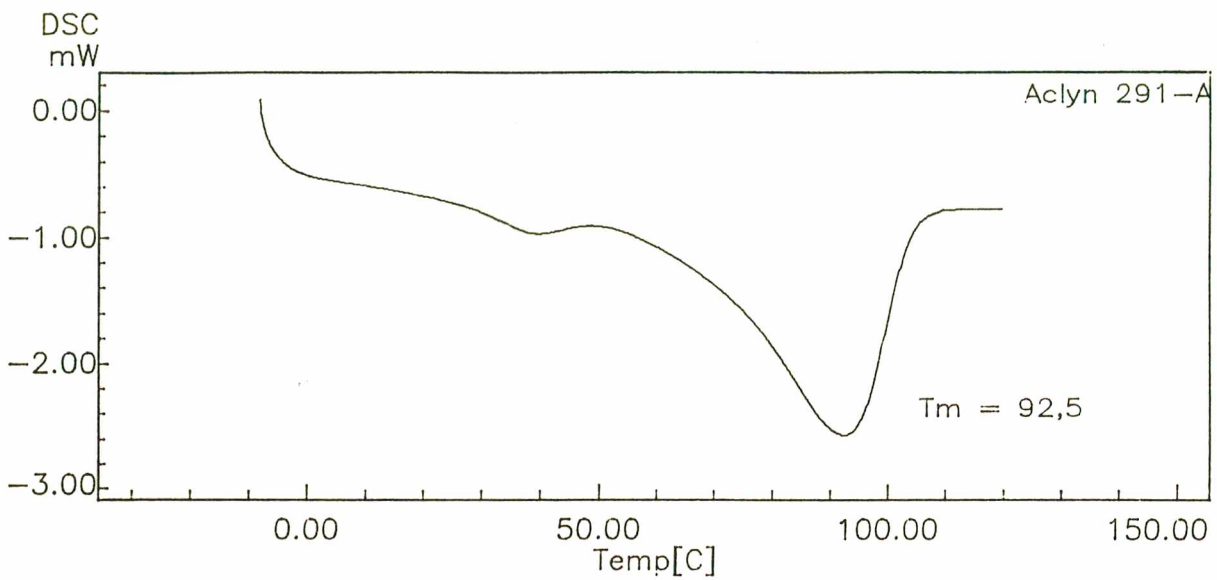


FIGURA 30- Termograma de DSC para o Aclyn 291-A puro, (Velocidade de varredura de 10°C/min).

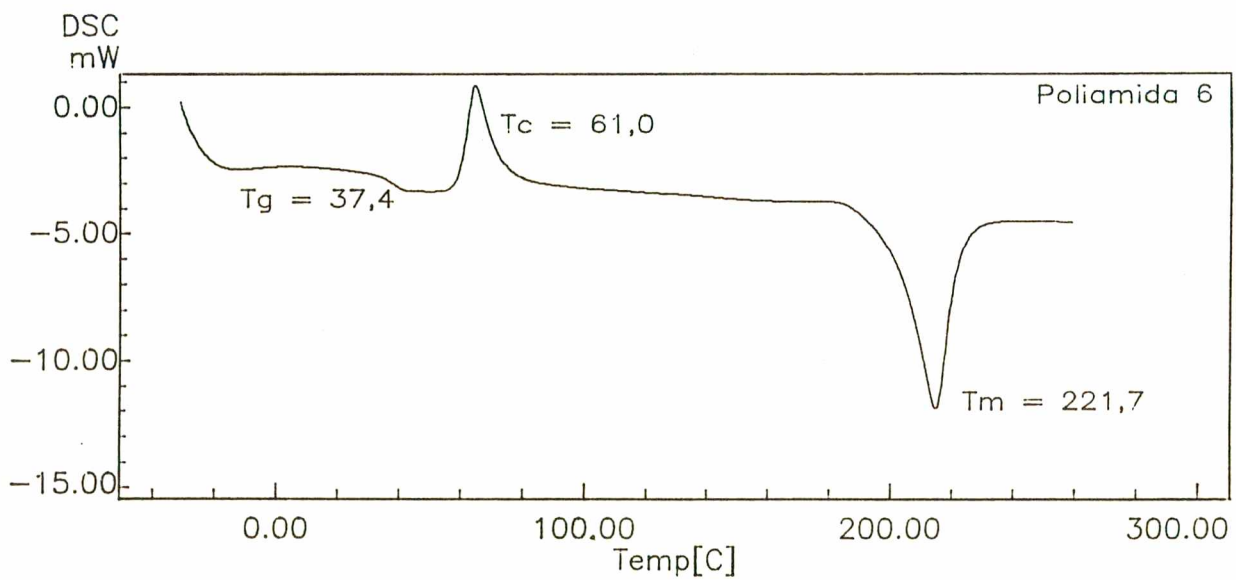


FIGURA 31- Termograma de DSC para a poliamida 6 pura. (Velocidade de varredura de 10°C/min).

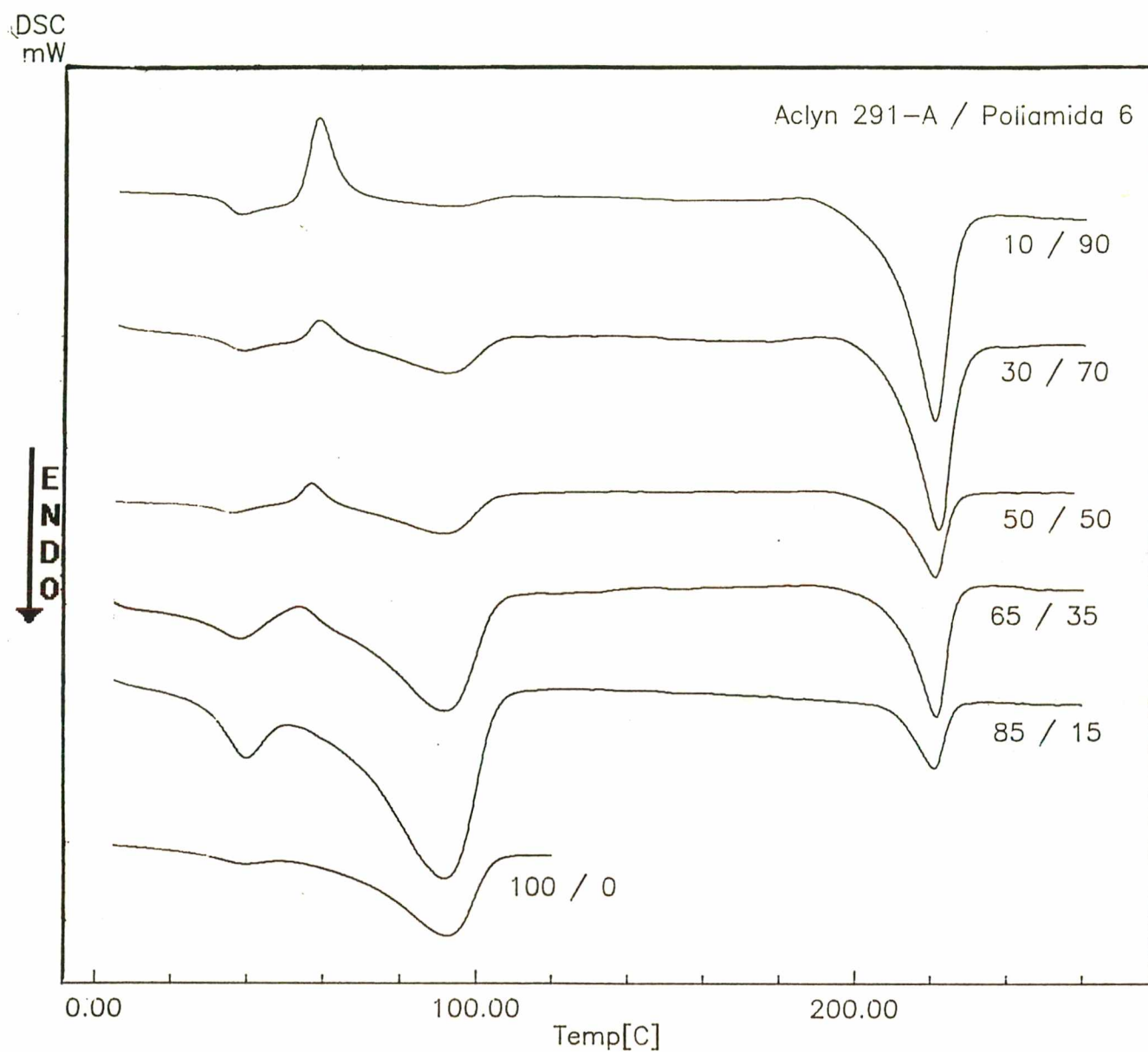


FIGURA 32- Sobreposição dos termogramas de DSC para as diferentes composições da blenda formada por Aclyn 291-A e poliamida 6. Os números ao lado de cada termograma indicam a percentagem em peso de cada componente da blenda.

TABELA 5- Valores de Tm obtidos por DSC para as diferentes composições da blenda formada por Aclyn 291-A e poliamida 6. As velocidades de varredura foram de 10°C/min.

| poliamida 6 / aclyn 291-A % (m/m) | Tg poliamida 6 | Tc poliamida 6 | Tm aclyn 291-A | Tm poliamida 6 |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 100 / 0 | 37.4 | 61.0 | --- | 221.7 |
| 90 / 10 | 34.1 | 58.2 | 92.1 | 221.0 |
| 80 / 20 | 35.0 | 59.9 | 91.8 | 221.5 |
| 70 / 30 | 35.0 | 58.0 | 91.9 | 222.1 |
| 50 / 50 | 33.3 | 56.7 | 91.3 | 221.1 |
| 35 / 65 | 34.0 | 54.0 | 91.6 | 221.5 |
| 15 / 85 | 34.0 | 51.0 | 91.5 | 220.9 |
| 0 / 100 | --- | --- | 92.5 | --- |

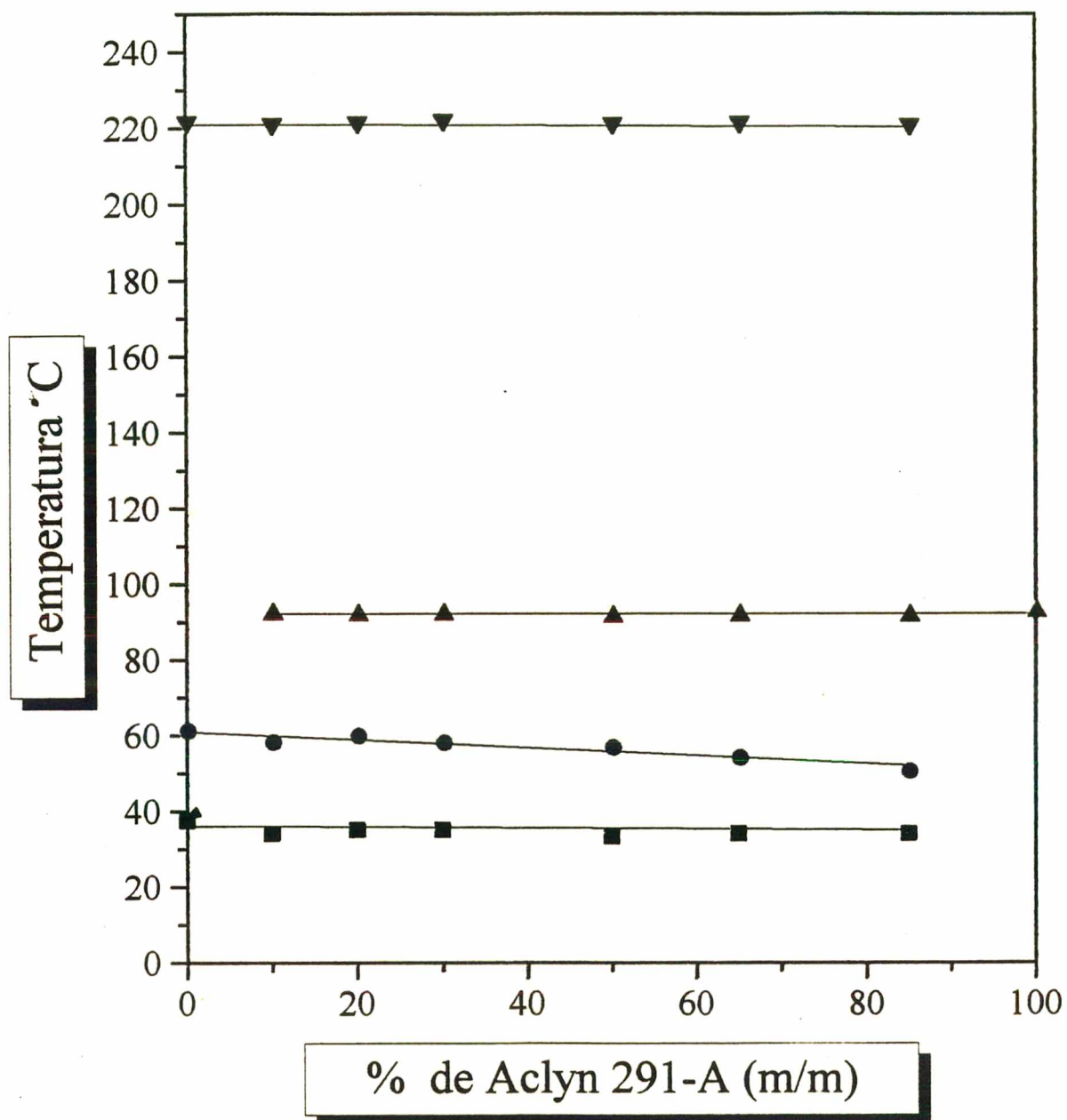


FIGURA 33- Temperatura em função da porcentagem em peso de Aclyn 291-A para a blenda formada por Aclyn e poliamida 6, (■) Tg poliamida 6, (●)Tc poliamida 6,(▼) Tm poliamida 6 e (▲) Tm Aclyn 291-A.

mudanças tanto na T_g como na T_c e T_m , evidenciando a ocorrência de interações entre os componentes. Os valores da temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperaturas de fusão da poliamida 6 e do aclyn 291-A estão relacionados na tabela 5 e no gráfico da temperatura em função da percentagem em peso de aclyn 291-A (figura 33). Não observa-se variações significativas das temperaturas, mantendo-se constante para as diferentes composições da blenda, indicando que não ocorrem interações envolvendo o dois componentes do sistema em estudo.

5.4.2-ANÁLISES DE MEV:

Fotos de MEV para as blends de PA-6 e Aclyn 291-A para as composições em peso de PA-6 igual a 90, 70, 50,35 e 15 % são mostradas nas figuras 34-a, b, c, d, e e. Na figura 34-a (90% de PA-6 e 10% de aclyn 291-A), não se observa separação de fases. Para percentagens de PA-6 inferiores 70, 50, 35 e 15 % (fotos 34-b, c, d, e e) pode-se visualizar presença de domínios. Estes domínios aumentam a medida que o Aclyn 291-A é adicionado a blenda, estando com tamanhos superiores a 4500 nm para essas percentagens em peso de poliamida 6. Estas observações são coerentes com os resultados de DSC, os quais, indicam imiscibilidade da blenda.

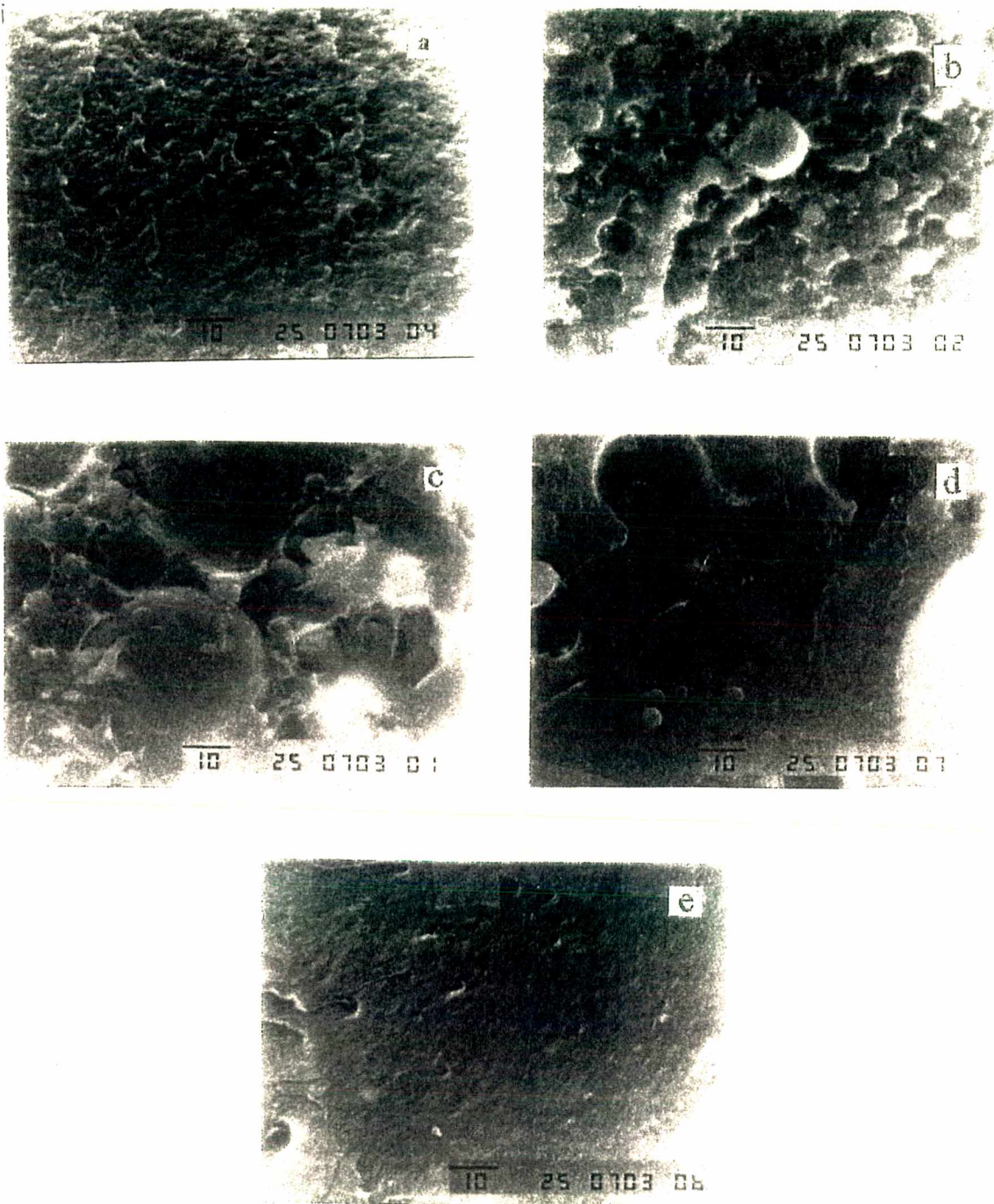


Figura 34: Micrografias de MEV para a blenda poliamida 6 / aclyn 291-A, (a) poliamida 6 90%/aclyn 10%, (b) poliamida 6 70%/aclyn 30%, (c) poliamida 6 50%/aclyn 50%, (d) poliamida 35%/aclyn 65% e (e) poliamida 15%/aclyn 85%.

6- CONCLUSÃO:

Através das análises dos espectros de FTIR, termogramas de DSC, medidas de densidade e micrografias de MEV pode-se concluir:

As blendas de poliamida 6/novolak e grilamid TR-55/novolak mostraram mudanças na intensidade de absorção e deslocamentos na banda da hidroxila, a blenda de poliamida 6 e novolak apresentou variações nos valores de T_c e T_m do componente semi-cristalino e um único valor de T_g apresentando desvios em relação aos valores calculados pela equação de Fox. Para as blendas de grilamid TR-55 e novolak observou-se um único valor de T_g , aumento no valor da densidade e fases homogêneas nas diferentes composições da blenda. Estas blendas são miscíveis e ocorrem interações por pontes de hidrogênio.

Nas blendas de poliamida 6 e grilamid TR-55 e poliamida 6 e aclyn 291-A não foi observado mudanças nos valores das temperaturas dos componentes da blenda e as micrografias de MEV mostraram a presença de domínios em ambos os sistemas indicando separação de fase. Estes resultados mostram que não ocorrem interações entre os componentes das blendas, sendo estas blendas imiscíveis.

Trabalhos posteriores serão direcionados no sentido de avaliar as propriedades mecânicas dessas blendas bem como estudar a formação de blendas ternárias de poliamida 6, grilamid TR-55 e novolak. Considerando que ambas as poliamidas apresentaram miscibilidade com o novolak através de pontes de hidrogênio, é de se esperar que esta blenda ternária seja miscível podendo o novolak servir como um compatibilizante do sistema.

7- BIBLIOGRAFIA:

- 1 - UTRACKI, L.A. Polymer Alloys and blends-thermodynamics and rheology. Munich : C. H. Vergal Publ., 1989.
- 2- MANO, E. B. Introdução a polímeros. São Paulo: E. Blücher, 1985.
- 3 - RECICLAGEM : vida longa para os plásticos. *Polim. ciê. & técnol.*, out/dez, p. 10-11, 1992.
- 4- COSTA, V. R., Plásticos: a caminho da reciclagem. *Ciência Hoje*, suplemento, vol.18, n. 107, p. 9-15, 1993.
- 5- WHISTLER, R. L. S., SMART, C. L. Poly sacharide chemistry, NewYork: Academic Press , 1964.
- 6- SIMIELLE, E. R. Principais características das blenda poliméricas fabricadas no Brasil. *Polim.cie. e tecnol.*, jan/mar, p. 45-49, 1993.
- 7- MANO, E. B. Polímeros como materiais de engenharia . São Paulo: E. Blücher, 1991.
- 8- KWEI, T. K., PEARCE, E. M., RAN, F., & CHEN, J. P. Hydrogen bonding in polymer mixture. *J. polym. sci.*, v.24, p.1597-1609, 1986.

- 9- JO, W. H., CRUZ, C. A., PAUL, D. R. FTIR Investigation of interactions in blends of PMMA with a styrene/acrylic acid copolymer and their analogs. *J. polym. sci.*, v.27, p.1057-1076, 1989.
- 10- MENESTREL, C. L., BHAGWAGAR, D. E., PAINTER, P. C., & COLEMAN, M. M. Hydrogen bonding in ternary polymer blend systems; determination of association parameters. *Macromolecules*, v.25, n.26, p. 7101-7106, 1992.
- 11- KIM, H., PEARCE, E. M. & KWEI, T. K. Miscibility control by hydrogen bonding in polymer blends and interpenetrating networks. *Macromolecules*, v.22, n.8, p.3374-3380, 1989.
- 12- SUZUKI, T. PERCE, E. M. & KEWI, T. K. Hydrogen-bonded polymer complexes. *Polymer*, v.33, n.1, p.198-201, 1992.
- 13- ZHANG, X. & SOLOMON, D. H. Phase structures of hexamine cross linked novolac blends.1. blends with poly (methyl methacrylate). *Macromolecules*, v.27, p.4919-4926, 1994.
- 14- HANSEN, S. B., CHRISTENSE, D. H. & NIELEN, O. F. Low frequency near- IR Fourier transform Raman studies of hydrogen bonding in nylons. *Spectrochimica acta*, v.49A, n.5/6, p.769-774, 1993.
- 15- BUENO, W. A. Ligações de Hidrogênio. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1978.
- 16- LIU, T. Y., SOONG, D. S. & WILLIAMS, M. C. *J. Rheol.*, v.27, p.7, 1993.

- 17- GOMES, A. S. Agentes compatibilizantes não reativos para blendas poliméricas. *Polim.: Cie. e Tecnol.*, abr/jun, P.19-24, 1992.
- 18- SIQUEIRA, D. F. et al. Compatibilização e otimização de blendas poliméricas. *Polím. : cie. & técnol.*, abr/jun, p.15-19, 1993.
- 19- FILHO, R. G. Influência das condições de cristalização na morfologia de filmes de polifluoreto de vinilideno (PVDF). *Polím.: cie. e técnol.*, p.20-27, abr/jun, 1993
- 20- BILLMEYER, F. W. Textbook of polymer science. 3rd ed. New York, John Willey, 1984.
- 21- YEE, A. F. Mechanical properties of mixtures of two compatible polymers. *Polym. Engin.& sci.*, march, v.17, n.3, p.213-219, 1977.
- 22- GATTIGLIA, E. TURTURRO, A. LAMANTIA, F. P. & VALENZA, A. Blends of polyamide 6 and bisphenol-A polycarbonate. Effects of interchange reactions on morphology and mechanical properties. *J.appl. polym. sci.*, v.46, p.1887-1897, 1992.
- 23- QUILLIN, D. T. CAULFIELD, D. F. & KOUTSKY, J. A. Crystallinity in the poly propylene/cellulose system. I. Nucleation and crystalline morphology. *J. appl. polym. sci.*, v.50, p. 1187- 1194, 1993.
- 24- Rodrigues, F. Principles of polymer systems. London: McGraw-Hill, 1987.

- 25- QIN, C., PIRES, A. T. N. & BELFIORE, L.A. Spectroscopic investigations of specific interactions in amorphous polymer-polymer blends.: poly (Vinylphenol) and poly (vinyl methyl ketone). *Macromolecules*, V.24, P.666-670, 1991.
- 26- COLEMAN, M.M., ZARAIN, I. Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. Poly (ϵ - Caprolactone)- Poly (vinyl chloride) system. *J. polym. sci.: Polym. phys.*, v.17, p.837-850, 1979.
- 27- MOSKALA, E. J., HOWEN, S. E., PAINTER, P. C., & COLEMAN, M. M. On the role of intermolecular hydrogen bonding in miscible polymer blends. *Macromolecules*, 17, p.1671-1678, 1984.
- 28- ROBERTS, M. F. & JENEKHE, S. A. Site - specific reversible scission of hydrogen bonds in polymer. An investigation of polyamides and their Lewis acid-base complexes by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, v.24, p.3142-3146, 1991.
- 29- CANGELOSI, F. SHAW, M. T. Hydrogen bonding in polymer-polymer systems. In: Solc, Karel (ed). *Polymer compatibility & incompatibility principles and pratics*. Harwoad: Academic Press, 1980. p. 107-123.
- 30- DECARLI, J. R. Transesterificação em blendas de Polibutileno terefralato (PBT). *Polím.: Cie.e Tecnol.*, jul/set, p.16-20, 1993.
- 31- MATSUMOTO, A., HASEWGAWA, K. & FUKUDA, A. Properties of epoxy resin cured by phenol novolac/ 4-hydroxy phenyl - maleimide polymer blend hardeners. *Polym. Int.*, v.31, p.275- 282, 1993.

- 32- OLABISI, O., ROBERSON, L.M., SHAW, M. T. Polymer-polymer miscibility. London, Academic. Press, 1979.
- 33- JUTIER, J. J., LEMIEUX, E. & PRUD'HOMME, R. E. Miscibility of polyester/nitrocelulose blends : A DSC and FTIR study. *J. polym. sci.*, v.26, p.1313-1329, 1988.
- 34- LU, X. & WEISS, R. A. Specific interactions an ionic aggregation in miscible blends of Nylon 6 and Zinc Sulfonated Polystyrene Ionomer. *Macromolecules*, v.25, p.6185-6189, 1992.
- 35- PARADA, J. M. R., PERCEC, V. Interchain electron donor-acceptor complexes: a model to study polymer-polymer miscibility ? . *Macromolecules*, v.19, p.55-64, 1986.
- 36- KWEI, T. K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *J. Polym. sci.* v.22, p.307- 313, 1984.
- 37- TING, S. P., PEARCE, E. M. & KWEI, T. K. Compatibility studies of poly(styrene-co- vinylphenyl hexafluorofimethyl carbinol) with bisphenol a polycarbonate poly (butyl methacrylate), and poly (2,6-dimethyl- 1,4 phenylene oxide). *J. polym. sci. : polym. lett.*, v.18, p.201-209, 1980.
- 38- CHONG, Y. F., LEE, S. Y. , & GOH, S. H. Miscibility of poly (Acetonyl methacrylate) and Poly (n- propyl methacrylate) with poly (vinylidene fluoride). *Eur. Polym. J.*, v.26, n.10, p.1145-1147, 1990.

- 39- FRIED, J. R., KARASZ, F. E. & MACKNOGHT, W.J. Compacitybility of poly (2,6- dimethyl- 1,4 - phenylene oxide) (PPO) / poly (styrene-co-4-chlorostyrene) blends. I Differential scanning colorimetry and density studies. *Macromolecules*, v.11, n.1, p.150-158,1978.
- 40- THOMAS, E. S. Mixing retationships in aliphatic polyamid blends. *Polymer*, v.33, n.07, p.1469-1476, 1992.
- 41- BELFIORE, L. A., PIRES, A. T. N., WANG, Y., GRAHAN, H. & UEDA, E. Transition-metal coordination in polymer blends and model systems. *Macromolecules*, v.25, p.1411-1419, 1992.
- 42- HICKMA, J. J. & IKEDA, R. M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., v.11, 1713, 1973. Aput FRIED, J. R., KARASZ, F. E. & MACKNOGHT, W. J. Compacitybility of poly (2,6- dimethyl- 1,4 - phenylene oxide) (PPO) / poly (styrene- co - 4-chlorostyrene) blends. I Differential scanning colorimetry and density studies. *Macromolecules*, v.11, n.1, p.150-158,1978.
- 43- ZAKRZEWSKI, G. A. *Polymer*, v.14, p.347, 1973. Aput FRIED, J.R., KARASZ, F. E. & MACKNOGHT, W. J. Compacitybility of poly (2,6- dimethyl - 1,4 - phenylene oxide) (PPO) / poly (styrene-co chlorostyrene) blends. I Differential scanning colorimetry and density studies. *Macromolecules*, v.11, n.1, p.150-158,1978.