

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

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS PEBAX/NOVOLAK  
E PEBAX/POLIAMIDA -6/EPDM**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A  
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

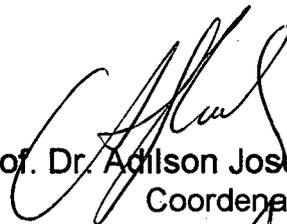
ALUNA: GILMENE BIANCO  
ORIENTADOR: ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES

FLORIANÓPOLIS - SC  
JANEIRO DE 1997.

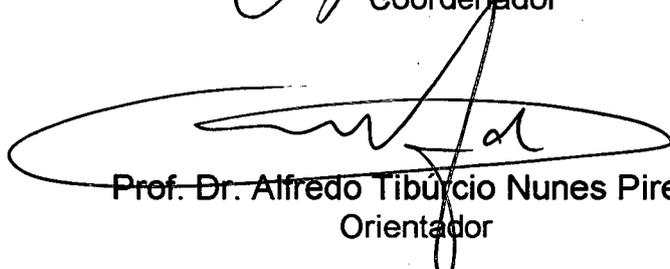
**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA S PEBA S/NOVOLAK E  
PEBA S/POLIAMIDA-6/EPDM**

**GILMENE BIANCO**

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

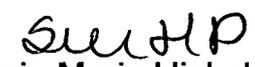


Prof. Dr. Adilson José Curtius  
Coordenador



Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires  
Orientador

Banca examinadora:



Profa. Dra. Sônia Maria Hickel Probst



Profa. Dra. Marilene Klug



Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra

A Seu Holindo e D. Olga, meus pais, *in memoriam*.

Pelo amor, carinho, incentivo, por tudo que me  
ensinaram e pela saudade que deixaram.

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado a oportunidade de chegar até aqui, vencendo todos os obstáculos encontrados.

Ao Prof. Dr. Alfredo T. Nunes Pires, pela orientação, confiança, paciência, enfim pela amizade.

Aos profs. Valdir Soldi, Maria da Graça Nascimento pelo incentivo e amizade.

Aos meus familiares pelo carinho, estímulo e apoio.

Ao José Luis pelo seu amor, companheirismo e apoio nos momentos difíceis.

Ao meu amigo José Ricardo pela amizade, ajuda e apoio dado nas horas necessárias.

Ao Robério pela amizade e ajuda nos testes mecânicos realizados.

Aos amigos de laboratório: Guilherme, D. Glória, Marly, Jerusa, Viviane, Luis, Carlos, Ieda, Ivonete, Fabíola, Patrícia, Janaina, pela amizade inestimável.

Aos amigos de pós-graduação pela amizade, e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

## ÍNDICE GERAL

RESUMO

ABSTRACT

<b>1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
1.1- Polímeros	01
1.2- Blendas Poliméricas	04
1.3- Miscibilidade	06
1.4- Compatibilização	08
1.5- Propriedades Mecânicas - Ensaio de Tração	10
1.6- Objetivo	13
<b>2- PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>14</b>
2.1- Materiais e Estruturas	14
2.2- Preparação das Blendas Poliméricas	15
2.2.1- Blendas obtidas por agitação mecânica	15
2.2.2- Blendas obtidas por extrusão	15
2.3- Análise Elementar	16
2.4- Densidade	16
2.5- Análise Térmica	18
2.6- Espectroscopia de Infravermelho	19
2.7- Microscopia Eletrônica de Varredura	19
2.8- Ensaio de Tração	20

<b>3- RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>22</b>
<b>3.1- Blendas de PEBAX/Novolak</b>	<b>22</b>
3.1.1- Análise Elementar	22
3.1.2- Análise de DSC	23
3.1.3- Medidas de Densidade	28
3.1.4- Análise de Infravermelho	31
3.1.5- Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura	36
<b>3.2- Blendas de PA-6/EPDM/PEBAX</b>	<b>37</b>
3.2.1- Análise de MEV	37
3.2.2- Ensaio de Tração	40
<b>4- CONCLUSÃO</b>	<b>44</b>
<b>5- BIBLIOGRAFIA</b>	<b>45</b>

## RESUMO

A obtenção e análise micro e macroscópica de novos materiais poliméricos, resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros tem merecido muita atenção nos últimos anos.

Neste trabalho foram preparadas e analisadas as propriedades térmicas e espectroscópicas, bem como variações da densidade e morfologia da blendas binárias de PEBAX e Novolak. As blendas foram preparadas sob agitação mecânica, variando as percentagens em massa dos componentes. Os resultados mostraram concordância entre si, indicando que a blenda binária é miscível para toda a faixa de composição.

Como estudos anteriores do grupo de pesquisa mostraram que as blendas de PA-6/EPDM formavam um sistema imiscível, foi estudado a mistura destes dois componentes em presença de PEBAX (copolímero de amida e etileno glicol) como agente compatibilizante. As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca simples. As análises de MEV das blendas ternárias mostraram a redução dos domínios elastoméricos, com o aumento da percentagem de PEBAX. Para a blenda binária 80/20 de PA-6/PEBAX observou-se uma única fase, sem a presença de domínios na matriz PA-6.

Nos ensaios de tração foi observado que a blenda de 80/10/10 de PA-6/EPDM/PEBAX, mostrou melhores valores na medida de módulo de Young e tenacidade, do que a blenda 80/20 de PA-6/EPDM. A blenda binária 80/20 de PA-6/PEBAX apresentou valores superiores no módulo de Young, tenacidade e tensão de ruptura referente ao componente puro (PA-6).

## ABSTRACT

The preparation and micro/macrosopic analysis of polymeric materials resulting of the physical mixture of two or more polymers has been the subject of many attention during the last years.

In this work, binary blends of PEBAX/Novolak were prepared and their thermal and spectroscopic properties analysed, as well the density and morphology changes. The blends were prepared using mechanical stirring and weight percentage of the components were varied. The results shown agreement among these analysis and these indicate that the binary blend is miscible to all composition range.

In previous investigation of our research group we observed that the PA-6/EPDM blends formed a immiscible system. Compatibilization of this system was studied in the presence of PEBAX/amide-ethylene glycol copolymer. The blends were prepared in a single screw extruder. The SEM analysis of the ternary blends shown elastomeric-domain decreasing with PEBAX percentage increasing. To 80/20 binary blend of PA-6/PEBAX was observed a monophas without presence of domain in PA-6 matrix.

In stress-strain analysis was observed that the 80/10/10 (PA-6/EPDM/PEBAX) blend had shown the better Young's modulus and toughness values than the 80/20 (PA-6/EPDM) blend. The 80/20 (PA-6/PEBAX) blend presented values of Young's modulus upper than the PA-6 pure.

## LISTA DE ABREVIATURAS EMPREGADAS

ABS	-	poli(estireno-butadieno-acrilonitrila)
PC	-	policarbonato
NBR	-	butadieno-acrilonitrila
PPE	-	poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno)
PS	-	poliestireno
IV-TF	-	infravermelho com transformada de Fourier
RMN	-	ressonância magnética nuclear
UV	-	ultravioleta
$\sigma$	-	tensão
$\varepsilon$	-	deformação
E	-	módulo de Young
PEBAX	-	copolímero de amida-etileno glicol
EPDM	-	copolímero de etileno-propileno-etileno-norborneno
PA-6	-	poliamida-6
DSC	-	calorimetria diferencial de varredura
$T_c$	-	temperatura de cristalização
PVPh	-	poli(vinil fenol)
PVDF	-	poli(flúoreto de vinilideno)
MMA	-	metil metacrilato
GMA	-	glicidil metacrilato
PEO	-	poli(etileno glicol)
PP	-	poli propileno

$T_g$	-	temperatura de transição vítrea
$\Delta G_m$	-	variação da energia livre de Gibbs da mistura
$\Delta H_m$	-	variação da entalpia de mistura
$\Delta S_m$	-	variação da entropia de mistura
$T_m$	-	temperatura de fusão
MEV	-	microscopia eletrônica de varredura

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Distribuição de domínios grandes na matriz devido ao processamento de mistura da blenda.....	05
Figura 2	Esquema para obtenção de blendas poliméricas .....	07
Figura 3	Representação da ação dos agentes compatibilizante (copolímero em bloco e copolímero enxertado).....	09
Figura 4	Gráfico de tensão em função da deformação para um material.....	11
Figura 5	Extrusora CSI - Custom Scientific Instruments Inc. Model CS - 194.....	16
Figura 6	Representação esquemática do procedimento para determinação das medidas de densidade.....	17
Figura 7	Termograma de DSC de um polímero semi-cristalino.....	18
Figura 8	Representação de um corpo de prova para o ensaio de tração.....	21
Figura 9	Termogramas de DSC dos componentes puros: (a) PEBAX e (b) Novolak.....	24
Figura 10	Termogramas de DSC com tempo de choque térmico maior para as amostras (a) PEBAX puro e (b) 90% PEBAX.....	25
Figura 11	Sobreposição dos termogramas de DSC da blendas binárias de PEBAX/Novolak.....	26
Figura 12	Gráfico da temperatura em função da percentagem em massa de Novolak.....	28

Figura 13	Gráfico de inverso da densidade em função da percentagem em massa de Novolak.....	30
Figura 14	Espectro de infravermelho do PEBAX puro.....	32
Figura 15	Espectro de infravermelho do Novolak puro.....	33
Figura 16	Espectros de infravermelho dos componentes puros e das blendas na região de 4000 a 2000 $\text{cm}^{-1}$ .....	34
Figura 17	Espectros de infravermelho dos componentes puros e das blendas na região de 1400 a 700 $\text{cm}^{-1}$ .....	35
Figura 18	Micrografias da superfície fraturadas (a) PEBAX puro, (b) 70%PEBAX e (c) 50%PEBAX.....	36
Figura 19	Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, (a) PA-6 pura, (b) PA-6/EPDM (80/20), (c) PA-6/PEBAX (80/20), (d) EPDM/PEBAX (80/20).....	38
Figura 20	Micrografias de MEV das superfícies fraturadas nas blendas ternárias.....	39
Figura 21	Gráfico de tensão em função da deformação.....	41
Figura 22	Gráfico de tensão em função da deformação para as blendas ternárias PA-6/EPDM/PEBAX.....	42

## 1- Introdução

### 1.1- Polímeros

O campo da ciência e tecnologia de polímeros tem sofrido uma enorme expansão nas últimas décadas. Não existe outra classe de substância que tenha influenciado na vida moderna mais que os polímeros. Atualmente nos aparelhos domésticos, equipamentos eletrônicos e nos automóveis predominam materiais poliméricos.

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos denotadas de meros. O número de repetição destes “meros” na cadeia indica o grau de polimerização, ou seja, quantas unidades de repetição constituem a macromolécula.

A síntese de polímeros, a partir da reação entre moléculas pequenas, pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, como a polimerização por condensação ou adição. No mecanismo de condensação ocorre a eliminação de uma molécula pequena durante a reação. Por exemplo, o poliéster pode ser obtido a partir da reação entre monômeros bifuncionais, com a eliminação de uma molécula de água. No mecanismo de adição, aumenta o grau de polimerização gradativamente pelas extremidades, podendo se encontrar unidades monoméricas durante grande parte do processo de reação. Como exemplo tem-se os derivados de monômeros vinílicos que polimerizam pela quebra da ligação insaturada, gerando os meros que se intercadeiam sem a liberação de subprodutos.<sup>(1,2)</sup>

Com relação as unidades monoméricas os polímeros podem ser classificados como homopolímeros ou copolímeros. Os homopolímeros possuem unidades monoméricas idênticas, podendo estas se encontrarem na forma linear, ramificada ou reticulada (ligações cruzadas formando um retículo tridimensional). Os copolímeros apresentam duas ou mais unidades monoméricas diferentes, distribuídas ao acaso, em bloco ou enxertado. O copolímero enxertado apresenta

ramificações constituídas de unidades monoméricas diferentes das que formam a cadeia principal da macromolécula.

Os polímeros de acordo com as condições de processamento, podem ser termofixos ou termoplásticos.

Os polímeros termoplásticos caracterizam-se por poderem ser moldados quando aquecidos. Se um polímero termoplástico é aquecido, desde que não supere a temperatura de degradação, torna-se possível a movimentação entre as cadeias. Quando resfriado, restabelecem-se as forças de interações intermoleculares tornando o material rígido. Portanto os termoplásticos podem ser endurecidos ou amolecidos reversivelmente.

Os polímeros termofixos são materiais que quando aquecidos sofrem uma reação química, com a formação de ligação cruzada entre a cadeia, resultando numa estrutura reticulada e rígida. Os polímeros termofixos, devido a estas ligações cruzadas, não possuem mobilidade entre as cadeias, sendo assim, degradam antes de atingir a temperatura de fusão. Portanto, estes polímeros podem ser moldados somente uma única vez, durante o processo de fabricação. Por exemplo a resina de fenol-formaldeído tem alta resistência mecânica e térmica, e é aplicada em pastilhas de freio e compensado naval.<sup>(3)</sup>

Uma outra característica importante para os materiais poliméricos é o grau de cristalinidade, que está relacionado com a percentagem de orientação geométricas das cadeias da macromolécula e as propriedades micro e macroscópicas. A cristalinidade depende de vários fatores como o grau de ramificação e regularidade na unidade monomérica. Quando as cadeias macromoleculares encontram-se completamente desordenadas, tem-se os polímeros amorfos ou também chamados de polímeros vítreos. As maioria dos copolímeros com duas ou mais unidades monoméricas bastante diferentes, apresentam esta característica.<sup>(4)</sup> Os polímeros semi-cristalinos são polímeros que apresentam parte de suas cadeias orientadas e parte desordenadas.

Devido a orientação das cadeias os polímeros cristalinos apresentam temperatura de fusão ( $T_m$ ), uma transição de primeira ordem, isto é, a transição na qual a derivada primeira e derivada segunda das propriedades termodinâmicas em função da temperatura sofrem uma descontinuidade. Ao resfriar-se lentamente, um polímero cristalino, a partir do estado fundido, inicia-se uma orientação nas cadeias poliméricas, caracterizada como temperatura de cristalização ( $T_c$ ). Polímeros amorfos como poliestireno, polimetilmetacrilato, quando aquecidos passam por um estágio onde há uma mobilidade nas cadeias poliméricas chamada de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), caracterizada como uma transição de segunda ordem, ou seja, a transição na qual somente a derivada segunda da propriedade termodinâmica sofre uma descontinuidade em função da temperatura.

Polímeros semi-cristalinos podem apresentar temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea, sendo que o grau de cristalinidade destes polímeros depende da estrutura da cadeia polimérica, da massa molar e até mesmo das condições de processamento à que foi submetido o polímero. Por exemplo, a poliamida-6 é um termoplástico, conhecido como náilon-6, cujas propriedades mecânicas como resistência à tração, à abrasão, rigidez, condutividade térmica, aumentam com a massa molar. A cristalinidade do náilon 6 diminui quando a quantidade de água absorvida aumenta.<sup>(5)</sup>

As poliamidas são bastante suscetíveis a trincas ou entalhes.<sup>(6)</sup> Estas trincas ou entalhes são poros ou falhas existentes na morfologia do polímero. Quando se adiciona elastômero (polímeros que podem ser esticados e que retrocedem às suas dimensões originais quando retiradas as tensões) à poliamidas suas propriedades são bastantes modificadas.<sup>(7)</sup> A resistência ao impacto é bastante melhorada quando se mistura o elastômero ao termoplástico, fenômeno denominado de tenacificação. O copolímero olefínico EPDM ou EPM (etileno propileno, a designação D para o dieno e M para o grupos metilenos) é o elastômero mais efetivo para este propósito.<sup>(8-10)</sup>

## 1.2- Blendas Poliméricas

Os materiais convencionais como metais e cerâmicas estão sendo substituídos por novos materiais poliméricos, devido a determinadas propriedades tais como: leveza, baixo custo de transformação, excelente isolante térmico e elétrico ou resistência à corrosão.

O desenvolvimento de novos polímeros, na maioria das vezes, visa obter determinado material polimérico, para satisfazer uma ou algumas propriedades específicas. Entretanto, para algumas utilizações o material deveria apresentar uma propriedade diferente, como por exemplo, maior rigidez, brilho, flexibilidade. Neste caso a adição de outro componente pode levar a obtenção de uma mudança na propriedade específica em relação ao polímero puro.<sup>(11)</sup>

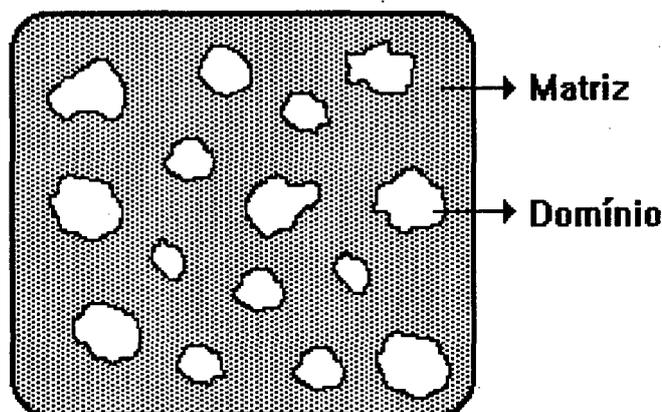
As misturas físicas de dois ou mais polímeros ou copolímeros, tem se mostrado um meio eficiente para obtenção destes novos materiais poliméricos denominado blendas poliméricas. Exemplos de blendas comerciais, o poli (estireno butadieno-acrilonitrila) [ABS] com poli(cloreto de vinila) [PVC], poliuretanos termoplásticos e policarbonato [PC], sendo que para estes materiais as modificações podem ser tanto nas propriedades mecânicas, como também na estabilidade térmica e no brilho. As suas aplicações são em indústrias automobilística e eletrônica.<sup>(12)</sup>

As blendas poliméricas podem ser obtidas por dissolução dos componentes em um solvente comum, seguida de evaporação do solvente, ou através da fusão dos polímeros individuais em uma extrusora. Blendas do tipo poli (cloreto de vinila) quando misturados com o elastômeros (butadieno-acrilonitrila) [NBR], este em menor proporção, melhora a resistência ao impacto a baixa temperatura, a processabilidade e a flexibilidade. Estas blendas encontram aplicabilidade na confecção de fios e cabos elétricos, carcaças de aparelhos domésticos e de escritório, embalagens para alimentos e nas indústrias de automóveis.<sup>(3)</sup>

Outro exemplo comercial é o poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPE) e poliestireno (PS), com nome comercial NORYL - General Electric Co. As suas propriedades mecânicas mostraram uma melhora bastante significativa.<sup>(13)</sup>

A morfologia final das blendas obtidas através da mistura dos polímeros fundidos por extrusão, irá depender consideravelmente das condições de processamento.

As propriedades dependem bastante do tamanho e da distribuição dos domínios na matriz, como é mostrado na Figura 1. Os principais fatores que influenciam na distribuição dos domínios, durante o processamento, são a razão de viscosidade entre os domínios e a matriz na temperatura de preparação, a tensão interfacial, a tensão de cisalhamento, a elasticidade e a composição da mistura.



**Figura 1-** Distribuição de domínios grandes na matriz devido ao processamento de mistura da blenda

A miscibilidade dos componentes poliméricos é um dos parâmetros de grande importância no controle da morfologia e, por consequência, nas propriedades finais do material desejado.

### 1.3 - Miscibilidade

As blendas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis ou imiscíveis. A blenda miscível apresenta homogeneidade na mistura, ou seja, uma única fase com domínios da ordem de 15 nm. Quando a mistura apresenta duas ou mais fases tem-se uma blenda imiscível.

Do ponto de vista termodinâmico, para que uma mistura seja miscível é necessário que a variação de energia livre de Gibbs da mistura ( $\Delta G_m$ ), seja menor que zero. Sendo assim  $\Delta G_m$ , demonstra a espontaneidade para obtenção de blendas miscíveis, definida pela equação 1.

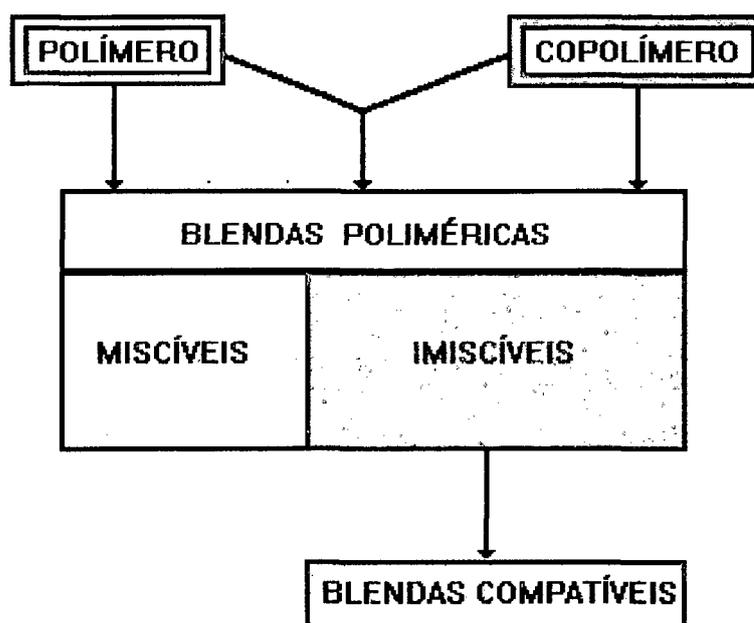
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

onde,  $\Delta H_m$  é a variação da entalpia da mistura,  $\Delta S$  é a variação da entropia da mistura e T a temperatura. Para mistura de polímeros, devido a sua massa molar elevada, a  $\Delta S_m$  é geralmente muito baixa, não sendo muito significativa na equação 1. Portanto, o termo responsável para que a miscibilidade ocorra na presença de interações específicas é a  $\Delta H_m$  negativa contribuindo para que  $\Delta G_m$  seja também negativa.<sup>(14,15)</sup>

A miscibilidade pode ser favorecida pelas interações intermoleculares fracas, do tipo ligação de hidrogênio, dipolo-dipolo, entre os grupos funcionais dos componentes.<sup>(12,16)</sup> As ligações de hidrogênio podem ser tanto intramoleculares como intermoleculares, ou seja, podem ocorrer tanto entre dois átomos ou grupos de átomos da mesma molécula como de moléculas diferentes.<sup>(17)</sup> Por exemplo poli (vinil fenol)/ poli (vinil metil cetona),<sup>(18)</sup> poli (metil metacrilato)/copolímero de ácido e seus análogos<sup>(19)</sup> são blendas miscíveis que formam ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais dos componentes.

Na Figura 2 é mostrado um esquema geral de obtenção de blendas poliméricas. O produto resultante da mistura de polímero-polímero, polímero-

copolímero ou copolímero-copolímero, podem ser tanto miscíveis como imiscíveis. Deve-se deixar claro que a aplicabilidade de blendas imiscíveis não é perdida ou desprezada, a maioria das blendas imiscíveis são utilizadas como materiais de engenharia. As blendas imiscíveis podem ainda sofrer uma modificação na interface e/ou na morfologia, obtendo-se as blendas compatíveis, que apresentam propriedades mecânicas diferentes dos componentes puros, devido as interações interfaciais que possam existir.



**Figura 2:** Esquema para obtenção de blendas poliméricas

Os métodos mais comuns utilizados para identificação da miscibilidade de mistura de polímeros são a transparência ótica,<sup>(14)</sup> espectroscopia de infravermelho(IV),<sup>(20)</sup> modificação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ),<sup>(21)</sup> ressonância magnética nuclear (RMN)<sup>(22)</sup>, ultravioleta (UV),<sup>(23)</sup> microscopia ótica e eletrônica,<sup>(24)</sup> ensaios mecânicos<sup>(25)</sup> e abaixamento no ponto de fusão.<sup>(26)</sup>

O diagrama de fase, a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ), ou parâmetro de interação de polímero-polímero não são determinados pela maioria destes métodos.

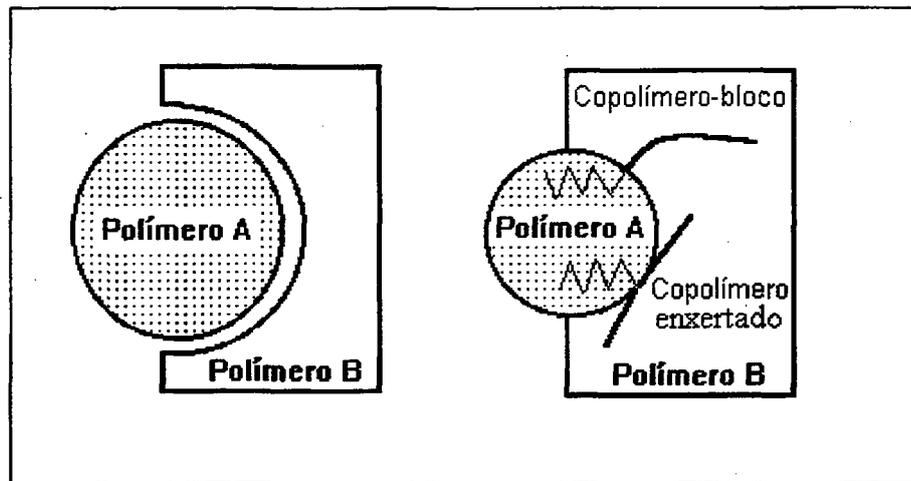
Sendo eles apenas uma medida da miscibilidade aparente. Como por exemplo, através da análise térmica, a observação de dois valores de temperatura de transição vítrea na blenda, quando misturados dois polímeros semi-cristalinos, indica a presença de um sistema imiscível. A obtenção de somente um valor de  $T_g$ , intermediária aos polímeros puros, pode indicar miscibilidade do sistema, sendo necessário utilizar-se outra técnica para confirmar-se esta miscibilidade.

#### 1.4 - Compatibilização

Blendas compatíveis podem ser descritas como aquelas que apresentam duas ou mais fases e que a adição de um outro componente, denominado de agente compatibilizante, pode modificar as propriedades macroscópicas da mistura em relação aos componentes puros.

O compatibilizante, na maioria dos casos, deve se situar na interface dos dois polímeros imiscíveis diminuindo a tensão interfacial, permitindo uma dispersão fina durante a mistura e provendo estabilidade contra a segregação dos domínios dispersos. Os agentes compatibilizantes mais utilizados são copolímeros em bloco e copolímero enxertado. A ação dos agentes compatibilizantes está representada na Figura 3. Em muitos sistemas a adição de copolímero em bloco aumenta o grau de adesão entre os componentes imiscíveis, e além disso reduz a tensão interfacial para facilitar a dispersão dos domínios incompatíveis.<sup>(27,28)</sup>

A eficiência do agente compatibilizante irá depender da afinidade específica entre os diferentes segmentos do copolímero com os do homopolímero e também da massa molar. Os copolímeros nos quais o comprimento do bloco são significativamente maiores que o comprimento dos homopolímeros, a tensão interfacial pode ser reduzida para valores muito pequenos.<sup>(29)</sup> Portanto, a ajuda do agente compatibilizante é importante para possibilitar melhor transferência de tensão entre as fases, diminuir os tamanhos dos domínios e aumentar a resistência a fratura sob impacto, da blenda produzida.



**Figura 3:** Representação da ação dos agentes compatibilizantes (copolímero em bloco e copolímero enxertado)

A extrusão de blendas imiscíveis a altas tensões de cisalhamento favorece uma boa dispersão. Os grandes domínios são fragmentados em pequenas gotículas no estado fundido e a morfologia é mantida se o resfriamento é rápido.

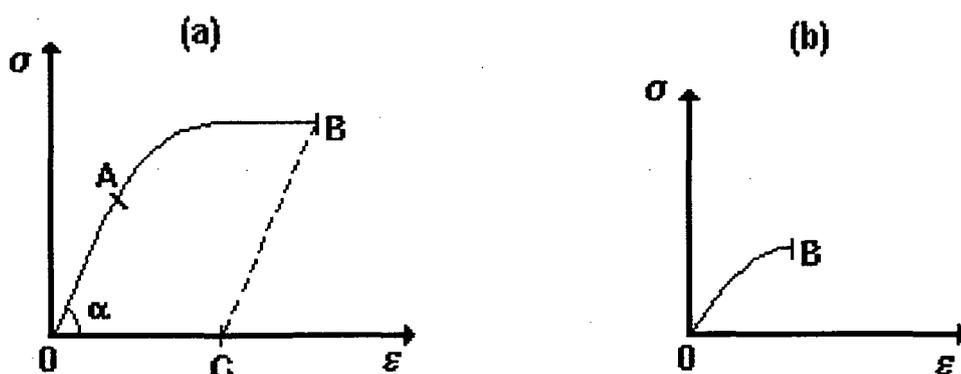
Como citado anteriormente, alguns polímeros termoplásticos possuem certas limitações em aplicações que requeiram boa resistência ao impacto. Para solucionar este problema, é preciso adicionar pequenas quantidades de elastômeros ao polímero a ser modificado. Alguns fatores decisivos para que a fase elastomérica reforce a matriz vítrea são: a  $T_g$  da borracha deve ser baixa suficiente para que os segmentos moleculares amorfos sejam mantidos relaxados quando aplicadas cargas em alta velocidade e o tamanho das partículas. Para cada tipo de material existe um tamanho ótimo para melhorar as propriedades mecânicas de impacto; como exemplo a poliamida-6,6 com elastômero, preparada mecanicamente, tem um diâmetro médio ótimo de  $0,31 \mu\text{m}$ . Um outro fator a ser considerado é a distribuição do tamanho das partículas, as partículas menores parecem cooperar com as maiores, estabilizando o crescimento das trincas e minimizando seu tamanho. A forma das partículas de

elastômero é um fator importante também para a tenacificação dos polímeros, as partículas com formato esférico são mais eficientes para exercer as funções de iniciação e terminação das trincas geradas por impacto.<sup>(9)</sup>

Além desses fatores, é preciso destacar a importância da região interfacial entre a matriz e a fase dispersa para se obter um bom desempenho do polímero no ensaio de tração.

### **1.5 - Propriedades Mecânicas - Ensaio de Tração**

As propriedades mecânicas de um material podem ser analisadas por vários ensaios (tração, compressão, torção, entre outros), com a finalidade de se determinar a resistência do material.<sup>(30)</sup> Para o ensaio de tração as amostras são preparadas de acordo com as associações de normas técnicas, onde são indicadas as formas e dimensões dos corpos de prova (amostra para um teste mecânico). A tensão, em ensaios de tração, é a força por unidade de área (da seção-transversal da amostra) aplicada sobre a amostra, geralmente expressa em MPa. A deformação é a mudança de comprimento da amostra por unidade de comprimento original, produzida pela tensão aplicada. A deformação ou alongação é relativa ao comprimento inicial podendo ser expressa em porcentagem. Através desta força aplicada no material é possível construir um gráfico de tensão em função da deformação, mostrado na Figura 4. Informações a respeito da resistência, rigidez e da ductilidade do material podem ser obtidos a partir do teste de tração. Na Figura 4 (a) está representado o gráfico de um material dúctil (maleável) e em (b) gráfico referente a um material frágil.



**Figura 4:** Gráfico de tensão em função da deformação para um material (a) dúctil e (b) frágil.

No gráfico da Figura 4(a) o segmento de reta OA da curva é denominada de região elástica, ou seja, quando uma força é aplicada a amostra, as ligações entre os átomos são estiradas e a amostra é alongada, quando esta mesma força for retirada as ligações dos átomos retornam ao comprimento original e a amostra retorna ao tamanho inicial. Na região elástica pode-se obter o módulo de elasticidade pela linearidade da curva do gráfico de tensão em função da deformação. Através da tangente do ângulo  $\alpha$ , tem-se:

$$\operatorname{tg} \alpha = \sigma / \epsilon$$

onde  $\sigma$  e  $\epsilon$  denotam a tensão e deformação, respectivamente. Sendo o módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) a medida da rigidez do material, definido como igual a  $\operatorname{tg} \alpha$ , tem-se:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (2)$$

Quanto maior o módulo de Young menor será a deformação elástica, ou seja, quanto menor a deformação elástica maior será a rigidez do material.

Para as tensões mais elevadas pode ocorrer um deslocamento permanente entre os átomos do material. Este tipo de deformação não é reversível, como a deformação elástica. Esta região, parte AB no gráfico da Figura 4(a), é conhecida como deformação plástica e é caracterizada por um aumento relativamente grande da deformação com variação pequena da tensão. Um material que possui uma região plástica extensa é classificado como um material dúctil, este tipo de comportamento é verificado para os polímeros e alguns metais. Um material frágil, como por exemplo a cerâmica, possui uma deformação plástica pequena, ou mesmo quase nula, como é representado na Figura 4(b).

Através do gráfico de tensão em função da deformação, Figura 4(a), pode-se também obter a tenacidade, que é a capacidade do material absorver energia durante a solitação que o levou a ruptura.<sup>(31)</sup> Essa energia é calculada através da área OBC, onde a linha BC é construída paralelamente a linha OA (região elástica). O ponto B representa a tensão e a deformação máxima do material, ou seja, a tensão de ruptura do material.

As deformações ocorridas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, até pelo menos próximo ao final do ensaio, como a velocidade cresce lentamente durante todo o teste, o ensaio de tração permite medir satisfatoriamente a resistência do material.

## 1.6- Objetivo

Este trabalho tem como principais objetivos:

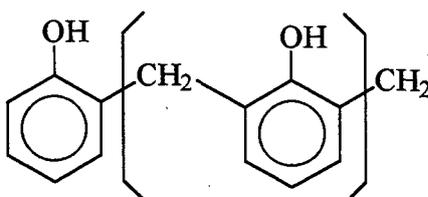
i ) preparar as blendas de PEBAX (copolímero em bloco semi-cristalino de amida e etileno glicol) com o Novolak (oligômero fenólico amorfo) e analisar as suas propriedades microscópicas.

ii ) analisar a influência do PEBAX como agente compatibilizante na blenda imiscível de poliamida-6 (polímero semi-cristalino) com EPDM (elastômero).

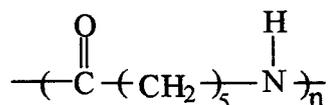
## 2- PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Materiais e Estruturas

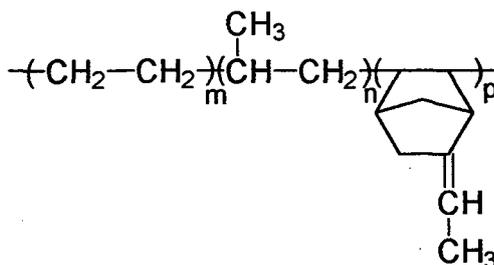
O polímero Novolak, um oligômero fenólico amorfo, é fabricado pela Mitsutoatsu Chem. CO com massa molar de 680 daltons.



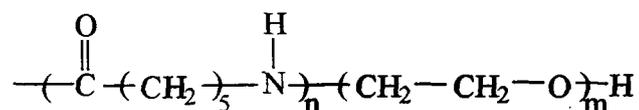
A poliamida-6 é um polímero semi-cristalino cedido pela Petronyl Ind. e Com. de Poliamida LTDA, denominada comercialmente pelo fabricante como 9200 - Petromid 6 Natural.



O copolímero de etileno-propileno-etilideno norborneno (EPDM) fornecido pela NITRIFLEX, é conhecido comercialmente como sendo EP- 43, com teor de dieno de 1,7 %.



O copolímero de amida-etileno glicol, fabricado pela ELF ATOCHEM - France, é especificado pelo fabricante como PEBAX MX 1657.



## 2.2 - Preparação das Blendas Poliméricas

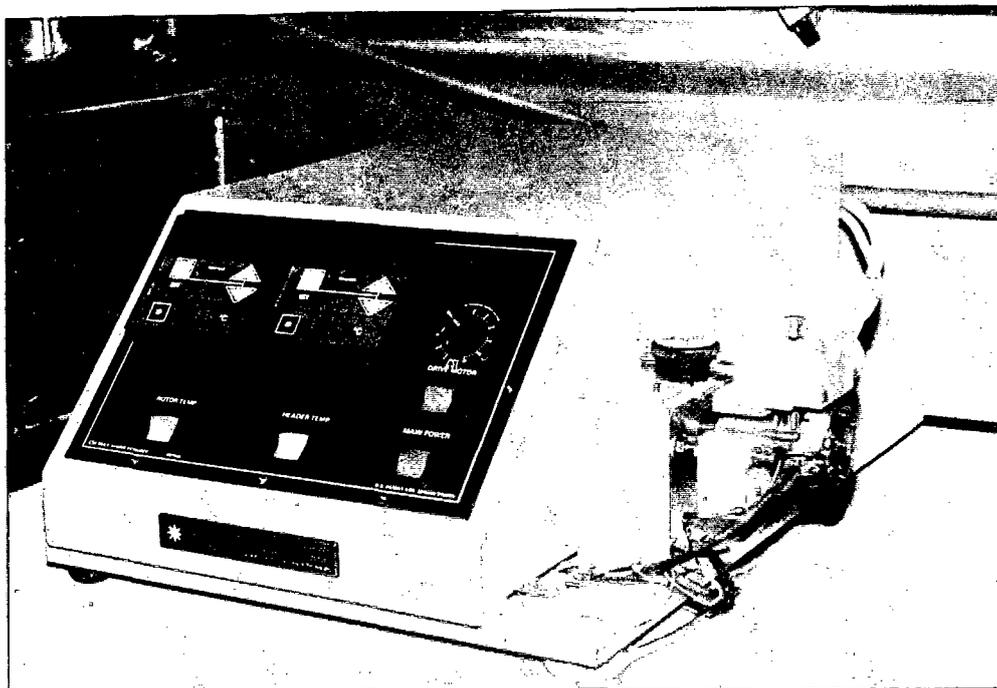
### 2.2.1- Blendas obtidas por agitação mecânica

As blendas do sistema copolímero PEBAX/Novolak foram preparadas fundindo-se primeiramente o PEBAX e adicionando-se sobre este o Novolak, sob agitação mecânica. O copolímero puro foi submetido a um tratamento idêntico aos das blendas, ou seja, aquecido um pouco acima da temperatura de fusão sob agitação mecânica. As amostras foram feitas variando-se as composições de 0 a 100% em massa. Foram feitos filmes da blenda em uma prensa a temperatura de 220 °C. A quantidade de amostras preparadas foram de 1g para cada composição.

### 2.2.2- Blendas obtidas por extrusão

A PA-6, EPDM, e PEBAX foram misturados em uma extrusora CSI - Custom Scientific Instruments Inc. Model CS - 194 - de rosca simples com LD = 4, L comprimento e D diâmetro, mostrado na Figura 5. Os dois aquecedores foram ajustados para uma temperatura de 240 °C e a velocidade da rosca de 40 rpm. O material foi passado pela extrusora por duas vezes. As composições PA6/EPDM/PEBAX preparadas, em massa, foram 80/18/2, 80/14/6 e 80/10/10,

respectivamente e as blendas PA-6/EPDM e PA-6/PEBAX nas percentagens 80/20 (m/m).



**Figura 5:** Extrusora CSI - Custom Scientific Instruments Inc. Model CS - 194.

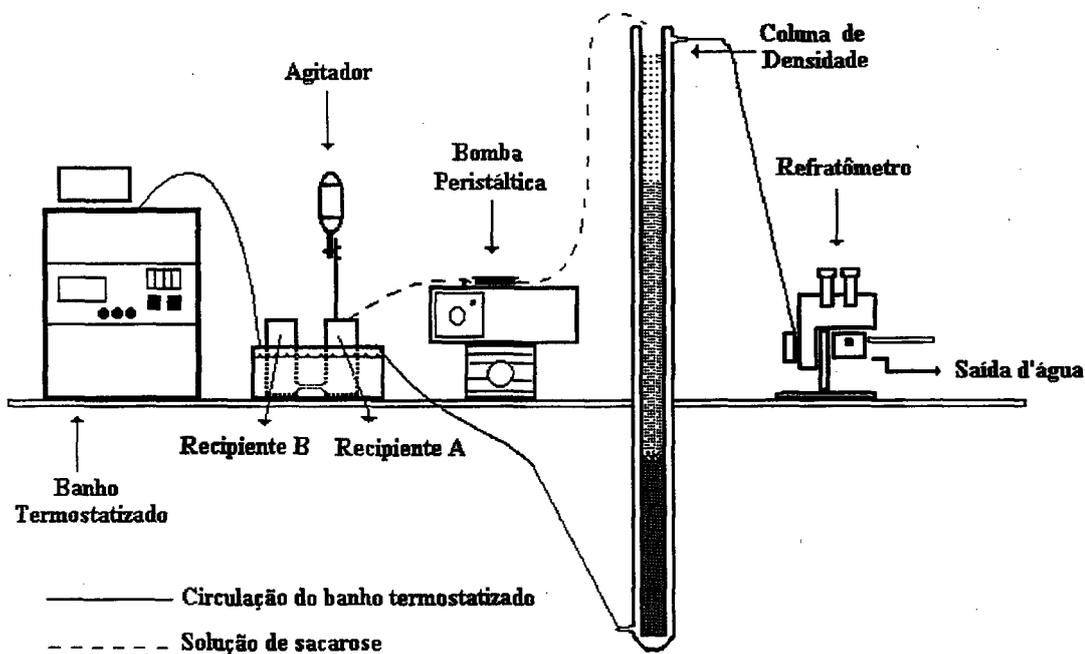
### 2.3- Análise Elementar

A análise elementar da amostra foi realizada em um aparelho Analisador Elementar CHN - PERKIN ELMER 2400. A partir da composição de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio presente na amostra, foi determinado a proporção de repetição das unidades monoméricas no copolímero PEBAX.

### 2.4- Densidade

A variação da densidade de blendas poliméricas indica a ocorrência de interações entre os componentes devido ao aumento ou diminuição do volume da mistura. <sup>(32-34)</sup>

Para calcular as densidades das blendas foi utilizada uma coluna de gradiente de densidade de 1 metro de altura. (Figura 6) Esta coluna foi preparada utilizando-se uma solução aquosa de sacarose de concentração conhecida. A solução de sacarose foi posta em um recipiente conectado pela parte inferior a um outro recipiente, sendo que ambos possuem o mesmo volume. Em um dos recipientes colocou-se a solução de sacarose e um agitador mecânico para a homogeneização da solução, e no outro recipiente foi colocado água pura. Pelo princípio dos vasos comunicantes, quando o nível do recipiente de maior densidade (solução de sacarose) diminui, a água do recipiente de menor densidade é transferida para a solução de sacarose, sendo assim há uma diluição cada vez mais da solução de sacarose.



**Figura 6:** Representação esquemática do procedimento para determinação das medidas de densidade.

A solução de sacarose foi utilizada na obtenção da coluna devido ao baixo custo, facilidade de preparação, além das blendas possuírem valores de densidades intermediários entre esta solução de sacarose e água pura. O sistema foi termostático a 20 °C.

A determinação da densidade em função da altura foi feita através de medidas do índice de refração utilizando um refratômetro modelo CARL ZEISS, os quais estão diretamente relacionados com a densidade. As amostras foram colocadas no topo da coluna, e estas deslocaram-se até o ponto onde sua densidade igualava-se à densidade do meio. O valor da densidade a diferentes composições refere-se a média aritmética de três medidas.

## 2.5 - Análise Térmica

A análise térmica utilizada neste trabalho foi a calorimetria diferencial de varredura (DSC), uma técnica muito usada no estudo de blendas poliméricas, fornecendo informações sobre: a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ). A Figura 7 mostra um termograma característico de um polímero semi-cristalino, apresentando as respectivas temperaturas, sendo que a  $T_g$  apresenta uma variação em relação a linha base, a  $T_c$  um pico exotérmico e a  $T_m$  um pico endotérmico.

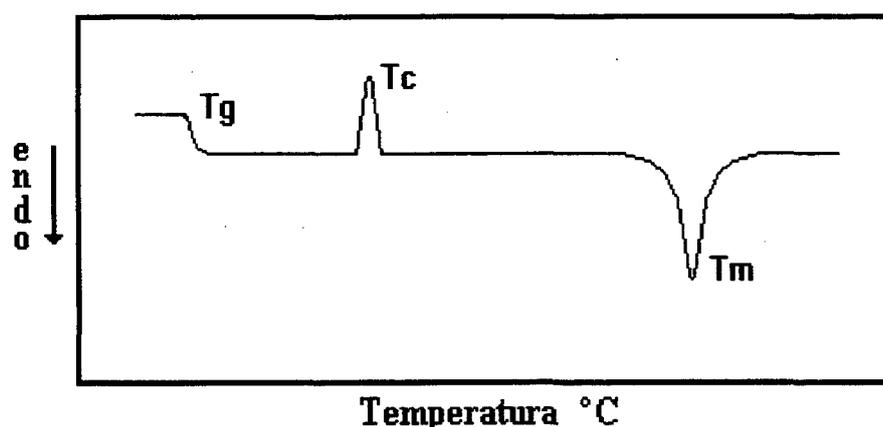


Figura 7: Termograma de DSC de um polímero semi-cristalino.

A análise consiste no aquecimento simultâneo de uma referência e uma amostra, sendo que a temperatura aumento linearmente em função do tempo.

As blendas de PEBA<sub>X</sub>/Novolak foram colocadas em recipientes apropriados de alumínio, com peso máximo de 8 mg e avaliadas num DSC - 50 da Shimadzu. Foram usadas taxas de aquecimento de 12°C/min e 10°C/min. Para cada experimento de DSC foram realizados dois aquecimentos denominados de corrida. A primeira corrida foi feita com velocidade de aquecimento de 12°C/min, para que houvesse uma acomodação da amostra no recipiente. Após este aquecimento a amostra foi colocada em um recipiente resfriado com nitrogênio líquido, para que, através desse choque térmico, houvesse uma melhor identificação dos valores das temperaturas de transição vítrea. A segunda corrida foi feita após o choque térmico com velocidade de 10°C/min.

Os termogramas foram obtidos com os aquecimentos na faixa de -100°C ~ 250°C. Foi utilizado nitrogênio líquido para abaixar a temperatura até -100°C.

## **2.6- Espectroscopia de Infravermelho**

A espectroscopia de infravermelho tem sido utilizada para caracterizar interações dipolares, ligação de hidrogênio, ou seja, é uma técnica aplicada para avaliar as vibrações moleculares em domínios microscópios de materiais poliméricos. Informações como deslocamento em bandas de absorção características de alguns grupos funcionais como por exemplo hidroxilas, nitrilas, carbonilas entre outras, são fornecidos por esta técnica.

O aparelho utilizado neste trabalho foi um FTIR - BOMEM ( MB SERIES) . Os filmes, de espessura mínima possível, foram preparados fundindo-se as blendas sobre uma cela de ZnS.

## **2.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura**

Uma técnica muito usada no estudo da morfologia de polímero é a microscopia eletrônica de varredura (MEV).<sup>(24)</sup> Em blendas poliméricas a observação

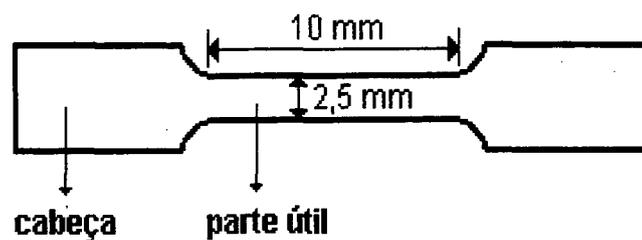
da morfologia, permite avaliar a ocorrência ou não da miscibilidade entre os componentes, através das micrografias com resolução em três dimensões.

Os filmes obtidos através de uma prensa hidráulica, sob aquecimento, foram fraturados em nitrogênio líquido, para evitar a mobilidade das cadeias. Todas as amostras foram coladas em suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro em um metalizador modelo P-S2 DIODE SPUTTERING SYSTEM fabricado pela ISI (International Scientific Instruments) antes da observação no microscópio. O equipamento usado neste trabalho foi um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo PHILIPS XL 30.

## 2.8 - Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos de tensão deformação uniaxial foram realizados em temperatura ambiente usando um sistema de teste mecânico semi-hidráulico Instron<sup>TM</sup>, modelo 8501, equipado com forças pneumáticas fabricado pelo Lloyd Instruments. A taxa de tensão foi de 2 polegadas por minuto. A geração em forma de onda e aquisição de dados digitais foram acompanhados por um software Serie<sup>TM</sup> IX da Instron<sup>TM</sup> e uma interface de instrumentação IEEE - 488 em um computador próprio(personal) Compaq Deskpro 386/20 Mhz.

As amostras foram cortadas usando um molde especial e prensadas a 240 °C por 15 minutos. A Figura 8 mostra a representação de um corpo de prova para o ensaio de tração. A parte útil de um corpo de prova é a região onde são feitas as medidas das propriedades mecânicas do material e a cabeça do corpo de prova é a parte destinada apenas à fixação na máquina de ensaio. A espessura média das amostras situou-se no intervalo de 0,05 - 0,1 mm. O comprimento inicial foi de 10 mm e a largura de 2,0 - 2,5 mm, seguindo-se a norma D638M da ASTM. As dimensões de cada amostra foram medidas utilizando-se um micrômetro. Pelo menos três filmes foram testados para cada composição. A resistência destas amostras foram detectadas numa célula de força menor que 20 libras.



**Figura 8:** Representação de um corpo de prova para o ensaio de tração.

As blendas analisadas nesta técnica foram PA-6/PEBAX (80/20), PA-6/EPDM (80/20), PA-6/EPDM/PEBAX (80/18/2), PA-6/EPDM/PEBAX (80/14/6), PA-6/EPDM/PEBAX (80/10/10) (m/m) e a PA-6 pura.

A partir das curvas de tensão, em função das deformações obtidas, pode-se calcular o módulo de Young, tenacidade e a tensão de ruptura para cada composição.

### 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1- Blendas de PEBAX/Novolak

##### 3.1.1- Análise Elementar

A análise elementar foi utilizada com o objetivo de determinar a relação entre as unidades monoméricas diferentes do copolímero PEBAX. A tabela 1 mostra as percentagens dos elementos presentes na amostra. Através destas percentagens foram calculadas as quantidades de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio presentes no copolímero.

**Tabela 1** - Percentagem dos elementos químicos presente na amostra de PEBAX

Carbono	56,48%
Nitrogênio	4,90 %
Hidrogênio	10,04%
Oxigênio	28,58%

Os cálculos foram feitos determinando-se inicialmente o quociente entre a percentagem de cada elemento presente na amostra e a massa atômica. Aproximando-se para o número inteiro mais próximo, o resultado da razão destes valores, pelo menor deles obtido, obteve-se 1, 5, 13, 28 para o nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio respectivamente.

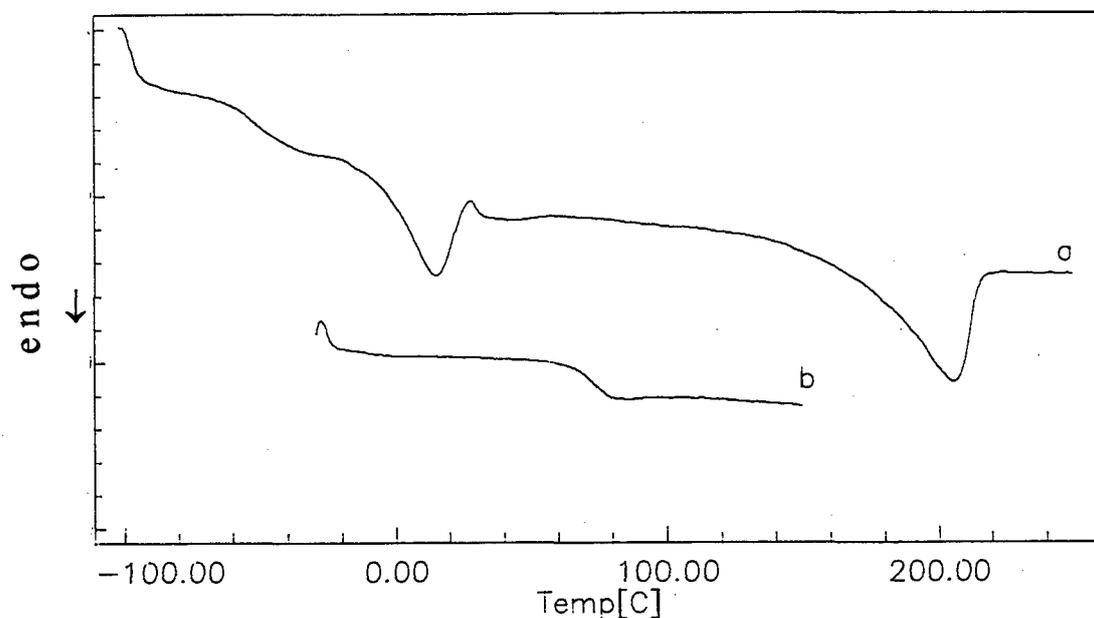
Partindo-se do pressuposto que as unidades monoméricas do copolímero são amida e etileno glicol e da indicação que na relação entre os elementos presentes existe somente um átomo de nitrogênio, foi considerada a existência de apenas uma unidade de monomérica de amida e por tentativa avaliado o número de repetição do

etileno glicol. A relação encontrada foi de quatro unidades de etileno glicol para cada unidade de amida.

### 3.1.2- Análises de DSC

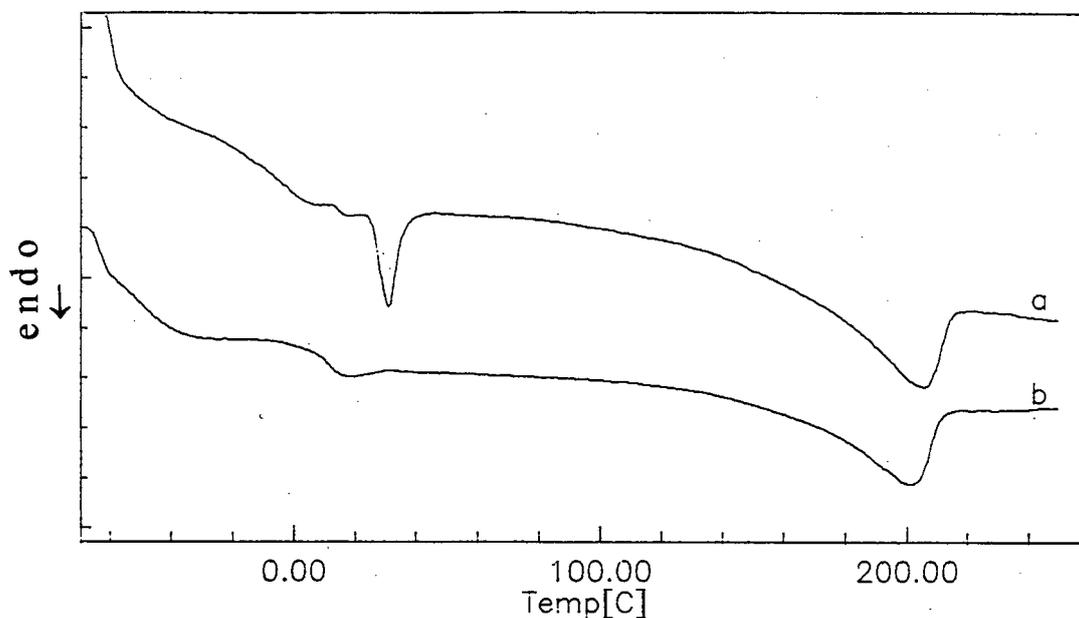
A técnica de DSC é uma técnica muito usada para avaliar  $T_g$  e  $T_m$  em função da percentagem em peso de um dos componentes da blenda. Como comentado anteriormente, a presença de um valor de  $T_g$  intermediário ao dos componentes puros, é um forte indicativo de que a blenda seja miscível. Para um sistema imiscível não há variação nos valores da  $T_g$  e da  $T_m$  dos componentes puros na blenda, a diferentes composições. No trabalho desenvolvido por L.A. Belfiore, col.<sup>(35)</sup> foi utilizado a análise térmica (DSC) para verificar interações nas blends de poli(vinil fenol)(PVPh) com vários poliésteres. Os autores observaram que com aumento da percentagem em peso do PVPh havia um decréscimo no valor da  $T_m$  e um único valor da  $T_g$ . D.R. PAUL e P.P. GAN<sup>(36)</sup> estudaram as blends de poli(fluoreto de vilinideno)(PVDF) com o copolímero glicidil metacrilato(GMA)/metil metacrilato (MMA), sendo que a composição de GMA no copolímero foi variada. Na blenda de 50/50 (m/m) observaram um único valor da  $T_g$  para as composições menores que 35,7% GMA no copolímero e acima desta percentagem a blenda mostrou-se imiscível.

Na Figura 9 são mostrados os termogramas **a** e **b** referentes ao PEBAX e Novolak puros, respectivamente. O PEBAX é um copolímero semi-cristalino, apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a  $-53^\circ\text{C}$ , referente ao poli(etileno glicol) (PEO), e duas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) a  $31$  e  $206^\circ\text{C}$ , referentes ao PEO e ao náilon-6 (PA-6), respectivamente. O Novolak, um oligômero amorfo, apresenta apenas  $T_g$  com valor de  $73^\circ\text{C}$ . O valor da  $T_g$  para os polímeros ou blends determinadas através do experimento de DSC dependem da velocidade de varredura, ou seja, dependem da taxa de aquecimento usada durante a realização do experimento.



**Figura 9:** Termogramas de DSC dos componentes puros: (a)PEBAX e (b) Novolak

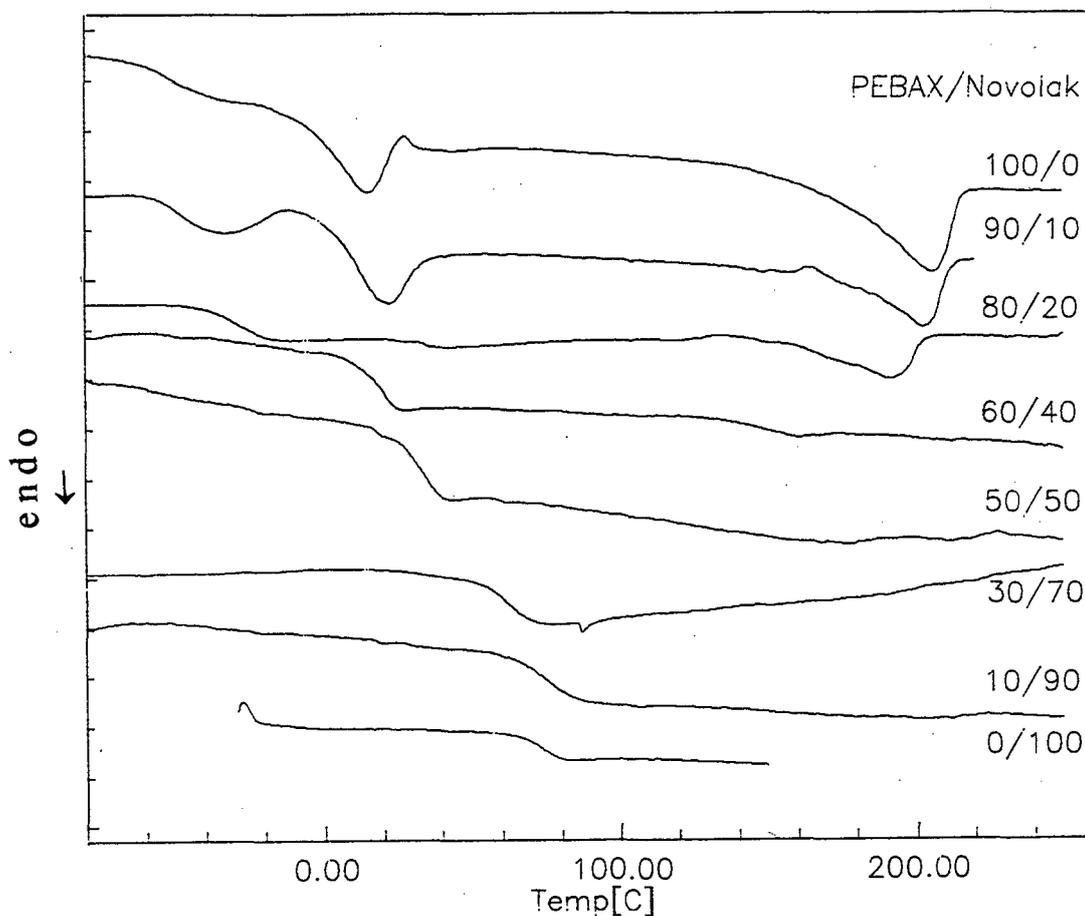
A temperatura de transição vítrea do PEBAX referente a parte da cadeia constituída de PA-6 não foi visualizada no termograma a da Figura 9, devido ao fato de que esta temperatura encontra-se na mesma faixa de temperatura de fusão da cadeia constituída de PEO. Para as amostras de PEBAX puro e 90% de PEBAX na blenda foi realizado outro tratamento térmico, com objetivo de identificar a  $T_g$  referente a cadeia constituída de PA-6. As amostras referentes aos termogramas a e b da Figura 10 foram resfriadas em um tubo de ensaio imerso no nitrogênio líquido, ficando a baixa temperatura durante dois minutos. Após o choque térmico a predominância da forma amorfa para estas amostras acarreta o aparecimento da  $T_g$  em 14 °C, referente a PA-6. O mesmo experimento não foi repetido para as demais blendas pelo fato de que o aumento da percentagem do Novolak nas blendas dificulta o aparecimento da  $T_g$  referente a cadeia constituída pela PA-6 no copolímero PEBAX.



**Figura 10:** Termogramas de DSC com tempo de choque térmico maior para as amostras (a) PEBA puro e (b) 90% PEBA

A sobreposição dos termogramas a diferentes composições da blenda PEBA/Novolak é mostrado na Figura 11. Os termogramas são referentes a segunda corrida com velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ . Os valores de  $T_{g1}$ ,  $T_{g2}$ ,  $T_{m1}$ ,  $T_{m2}$ , obtidos a partir de cada termograma são apresentados na tabela 2. Os valores das temperaturas de fusão e transição vítrea correspondentes a percentagem de Novolak obtidos a partir dos termogramas são mostrados no gráfico da Figura 12. Para as composições menores que 40% de Novolak observa-se dois valores de  $T_g$ , a presença de duas temperaturas de transição vítrea não significa que as interações entre os componentes não ocorram, pois nota-se que há variação nos valores destas temperaturas. Nas composições superiores a 40% de Novolak na blenda, observou-

se um único valor da  $T_g$  intermediário ao dos componentes puros, como dito anteriormente, isto é um indicativo de que pode haver miscibilidade no sistema.



**Figura 11:** Sobreposição dos termogramas de DSC das blendas binárias de PEBA/Novolac. As razões inseridas na figura, correspondem às percentagens em peso dos componentes puros.

Na temperatura de fusão ( $T_{m2}$ ), referente à cadeia do PA-6 no copolímero (Figura 12), verificou-se um decréscimo à medida que aumenta a quantidade de Novolac nas blendas. A temperatura de fusão inicial e final foi de 206°C e 160°C

respectivamente, portanto houve uma variação de 46°C. Para as percentagens superiores não foi observado a  $T_m$  devido a predominância do componente amorfo nas blendas, impedindo a cristalização do PEBAX. Observa-se também na Figura 12 o aparecimento da temperatura de fusão ( $T_{m1}$ ), proveniente da cadeia do PEO, somente para o componente puro PEBAX e para a blenda 90% de PEBAX. Para as demais blendas não foi verificado a  $T_{m1}$ , pelo fato de estar próxima a  $T_{g2}$  e por estar recebendo a influência do componente amorfo.

**Tabela 2** - Valores de  $T_g$  e  $T_m$  obtidos por DSC para as diferentes composições da blenda PEBAX e Novolak.

PEBAX/Novolak % (m/m)	$T_{g1}$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)
100/0	-53	14	31	206
90/10	-50	10	22	202
80/20	-30	10		193
70/30	10			173
60/40	20			160
50/50	35			
40/60	53			
30/70	61			
10/90	72			
0/100	73			

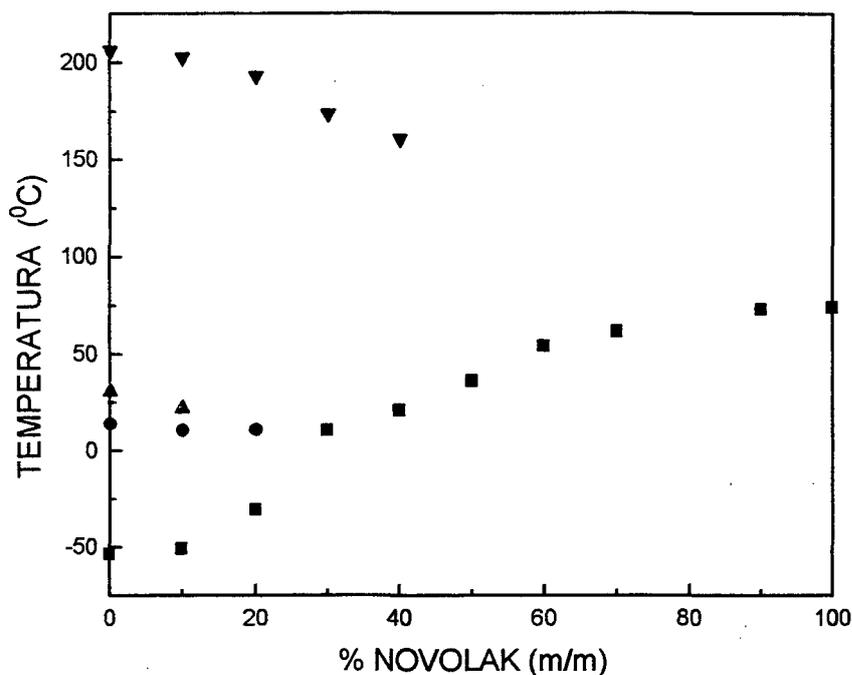


Figura 12: Gráfico da temperatura em função da percentagem em peso de Novolak, (■)T<sub>g1</sub>; (●)T<sub>g2</sub>; (▲) T<sub>m1</sub>; (▼)T<sub>m2</sub>.

### 3.1.3- Medidas de densidade

Foram feitas medidas de densidade experimental dos polímeros puros e das blendas, através da coluna de gradiente de densidade. A tabela 3 mostra os valores referentes as densidades das blendas às diferentes composições. O gráfico do inverso da densidade em função da percentagem em massa do Novolak está representado na Figura 13. No gráfico, a linha cheia representa a curva teórica da densidade, obedecendo a equação 4:

$$1/\rho_b = w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2 \quad (4)$$

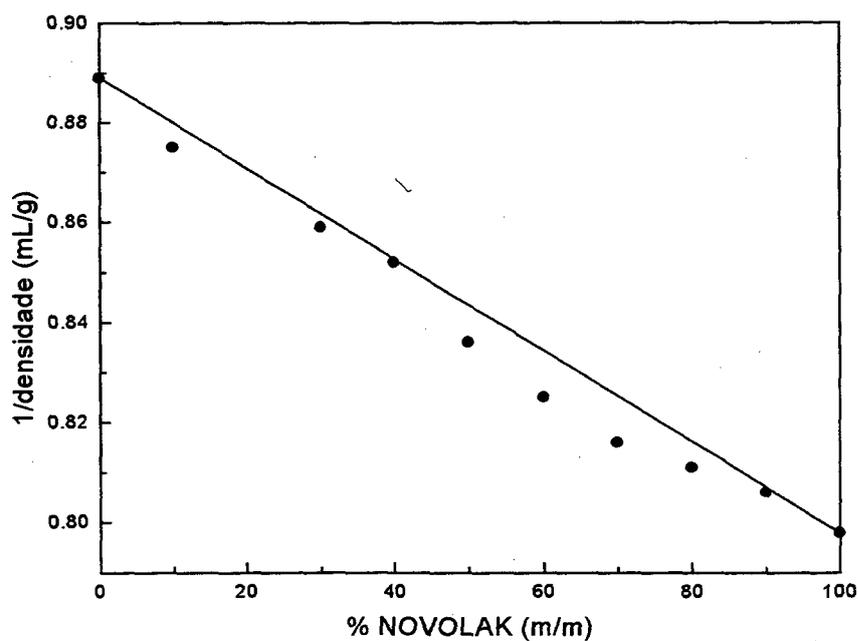
onde  $w$  e  $\rho$  são as frações em peso e densidade dos componentes 1 (Novolak) e 2 (PEBAX), respectivamente.

Através dos resultados do gráfico na Figura 13 é possível observar um desvio negativo em relação aos valores obtidos pela aditividade da equação. Pode-se notar que este desvio negativo é mais acentuado na percentagem em massa de Novolak superior a 40%. Este desvio indica que ocorre um aumento no valor da densidade observado nas blendas. Neste sistema, as interações existentes diminuem as distâncias entre as moléculas o que resulta em um aumento de densidade, pois a massa continua a mesma e o volume diminui. M. AUBIN e R.E. PRUD.'homme<sup>(37)</sup> utilizaram as medidas de densidade para a análise da blenda de poli(vinil cloreto) e poli( $\alpha$ -metil- $\alpha$ -n-propil- $\beta$ -propil-lactona) e observaram uma pequena diferença entre os valores da densidade experimental e teórica. Mesmo existindo uma diferença mínima, os autores sugerem a ocorrência de interações específicas entre os dois componentes da blenda, com um aumento da densidade. Nas blendas PEBAX/Novolak também observou-se uma pequena variação entre as densidades experimental e teórica nas composições menores que 40% de Novolak, existindo interações entre os componentes também nesta faixa de composição. HICKMAN e IKEDA<sup>(32)</sup> e ZAKRZEWSKI<sup>(33)</sup> sugerem que um aumento no valor da densidade para as blendas é resultado de uma forte interação, favorecendo um melhor empacotamento entre as moléculas.

Os dados obtidos pela medida de densidade e pela análise térmica demonstram uma concordância entre os resultados, indicando que na blenda PEBAX/Novolak ocorre algum tipo de interação entre os componentes

**Tabela 3** - Valores de densidade para as diferentes composições da blenda PEBAX/Novolak, na temperatura de 20 °C.

PEBAX/Novolak % (m/m)	densidade experimental (g/mL)	1 / densidade experimental (mL/g)	densidade teórica (g/mL)	1 / densidade teórica (mL/g)
100/0	1,124	0,889	1,124	0,889
90/10	1,142	0,876	1,136	0,880
70/30	1,164	0,859	1,160	0,862
60/40	1,174	0,852	1,172	0,853
50/50	1,195	0,836	1,185	0,844
40/60	1,212	0,825	1,199	0,834
30/70	1,226	0,816	1,212	0,825
20/80	1,233	0,811	1,227	0,815
10/90	1,240	0,806	1,237	0,808
0/100	1,253	0,798	1,253	0,798



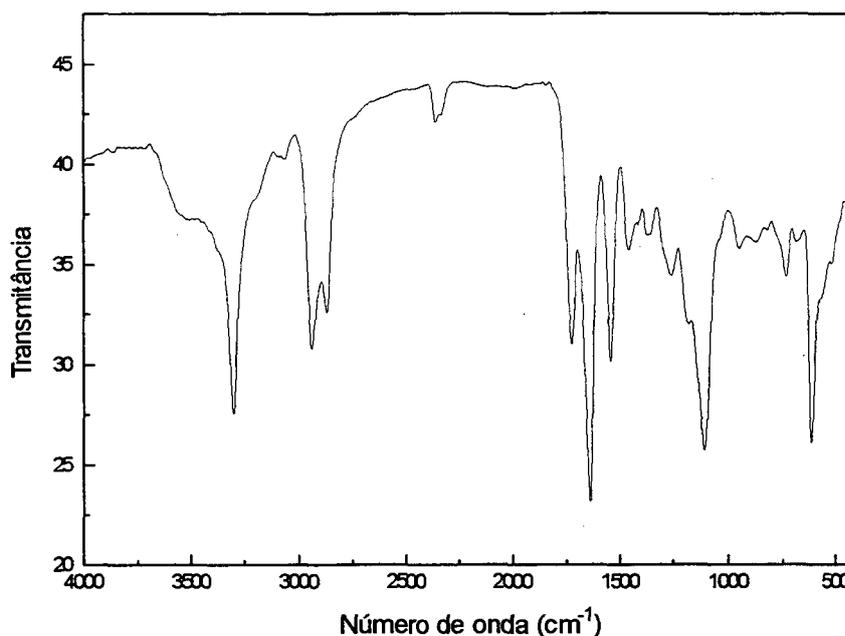
**Figura 13:** Gráfico de inverso da densidade em função da percentagem em peso do Novolak, (●) densidade experimental e (-) densidade teórica

### 3.1.4- Análise de Infravermelho

A análise de infravermelho é uma técnica muito utilizada para verificar a miscibilidade das blendas poliméricas. A existência de interações específicas como ligações de hidrogênio pode ser observada através do deslocamento das bandas características. Os grupos funcionais presentes nos componentes da blenda possibilitam a formação de ligação de hidrogênio intermoleculares.

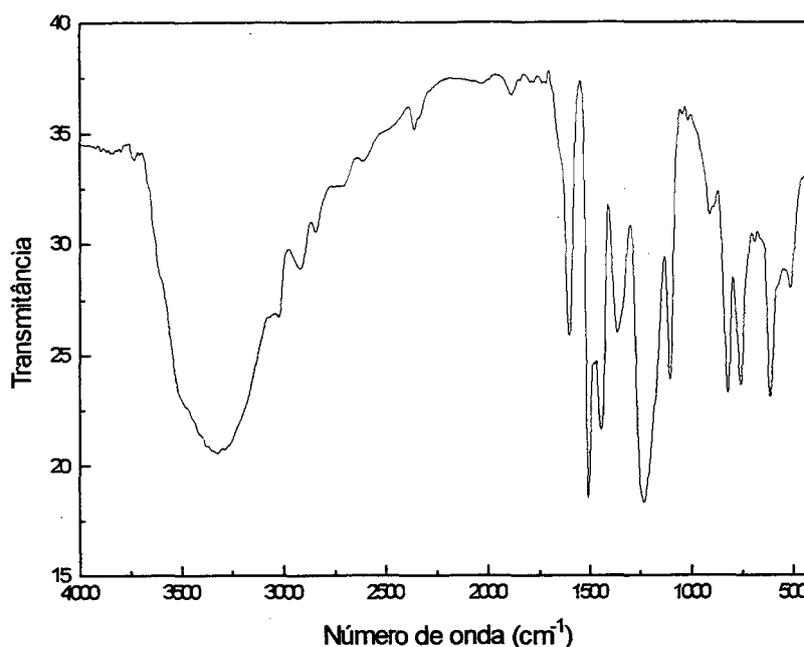
No espectro de infravermelho o grupo hidroxila apresenta uma banda de absorção larga e intensa na região de 3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$ . O agrupamento hidroxila “livre” dos fenóis absorve na região de 3650 - 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamento foi observado no espectro de poli(vinil fenol) (PVPh), estudado por COLEMAN e col.,<sup>(38)</sup> onde se observou uma banda larga proveniente da sobreposição de duas outras, uma em 3525  $\text{cm}^{-1}$  caracterizando o grupo hidroxila livre e outra em 3360  $\text{cm}^{-1}$  caracterizando o grupo hidroxila formando ligação de hidrogênio. Na região de 3300  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser observado o grupo funcional NH, que apresenta uma banda estreita e intensa referente a deformação axial. D. S. KELKAR e N. V. BHAT<sup>(39)</sup> analisaram os espectros IV-TF do náilon-6 dopado com  $\text{CuCl}_2$ , e verificaram que, com o aumento da concentração de  $\text{CuCl}_2$  as bandas da amida I e II sofriam um deslocamento, sendo que o deslocamento da carbonila era para uma frequência menor, indicando a formação de ligação entre a carbonila e o metal.

A Figura 14 mostra o espectro de IV-TF do PEBAX puro. Pode-se observar a banda correspondente a deformação axial de NH em torno de 3302  $\text{cm}^{-1}$ , em 2938  $\text{cm}^{-1}$  e 2870  $\text{cm}^{-1}$  aparecem as bandas referentes a deformação axial CH alifático, e em 1640  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda forte característica de amidas secundárias bastante conhecida como banda da amida I (deformação axial C=O). Esta banda é observada em frequências mais baixas devido ao efeito de ressonância que aumenta o comprimento da ligação e reduz a frequência de absorção. A banda característica da amida II (deformação angular NH) aparece em 1546  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura14-** Espectro de infravermelho do PEBAX puro

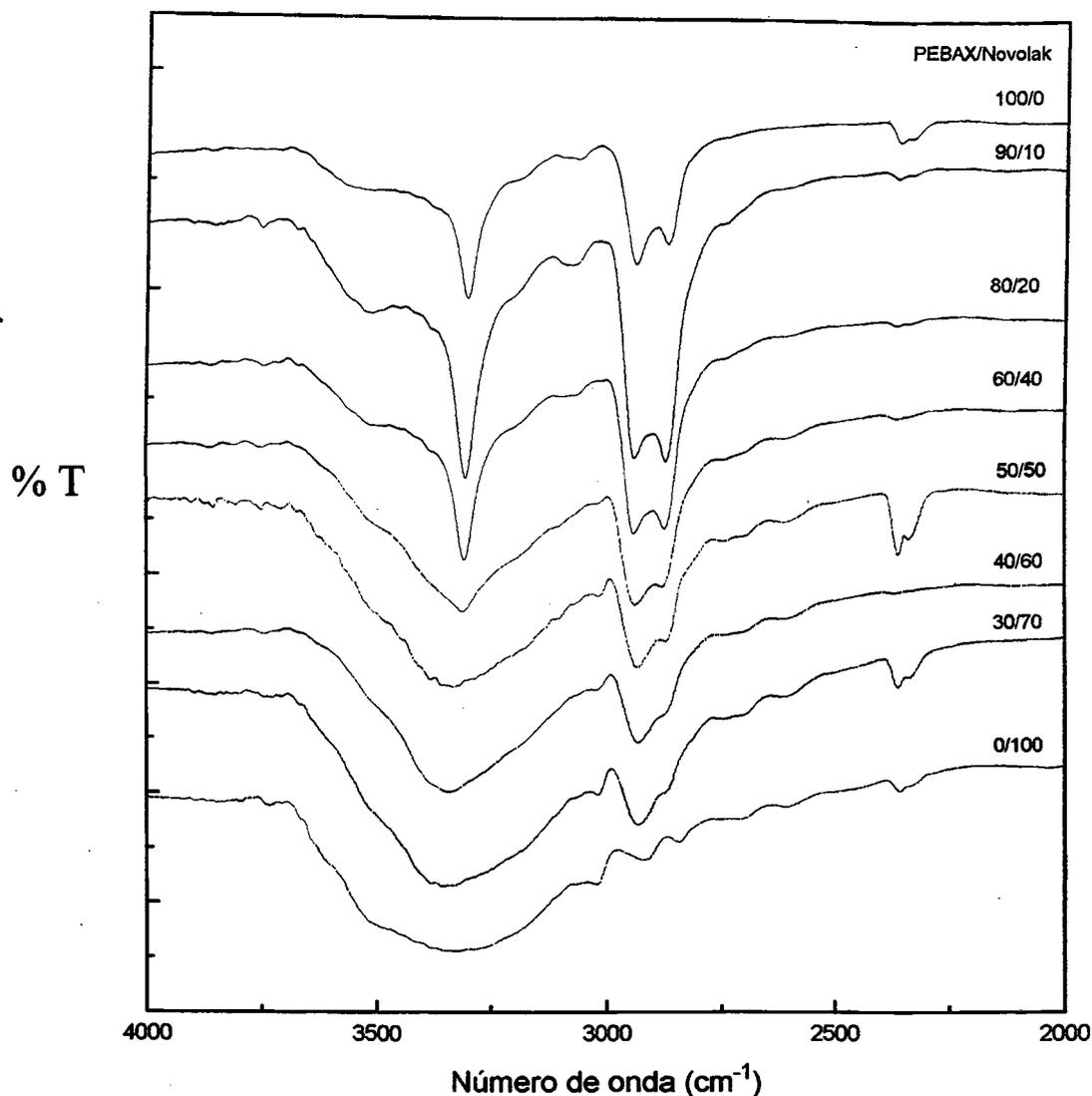
O espectro do Novolak puro (Figura 15) apresenta uma banda larga e forte na região 3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  resultante de vibrações do grupo hidroxila, pode-se observar no espectro um ombro em 3510  $\text{cm}^{-1}$  característica do grupo hidroxila livre e em 3348  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se a banda correspondente a hidroxila formando ligação de hidrogênio. Em 1602  $\text{cm}^{-1}$  verifica-se uma banda característica do anel aromático, e as bandas em 1506  $\text{cm}^{-1}$  e 1444  $\text{cm}^{-1}$  são resultantes de deformação axial da ligação C--C do anel. Observa-se uma banda de deformação angular no plano em 1362  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo hidroxila e na região de 1260 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  existe uma banda forte proveniente da deformação axial C–O, verificada no espectro em 1232  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 15:** Espectro de infravermelho do Novolak puro.

Na região de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  e na região de 1400 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , Figura 16 e 17, respectivamente, é registrado a sequência de espectros do PEBAX/Novolak a várias composições (m/m). Na Figura 16 nota-se que a banda estreita e intensa da deformação axial do NH não sofreu nenhum deslocamento, na banda de absorção do grupo hidroxila observou um deslocamento em torno de 20  $\text{cm}^{-1}$  a medida que aumenta a quantidade de Novolak na blenda, este deslocamento foi observado a partir de 50% de Novolak na blenda. Pode-se também verificar uma diminuição da intensidade da banda hidroxila “livre” (3510  $\text{cm}^{-1}$ ) quando comparado com a da hidroxila formando pontes de hidrogênio intermoleculares, sendo que este resultado não pode ser quantificado.

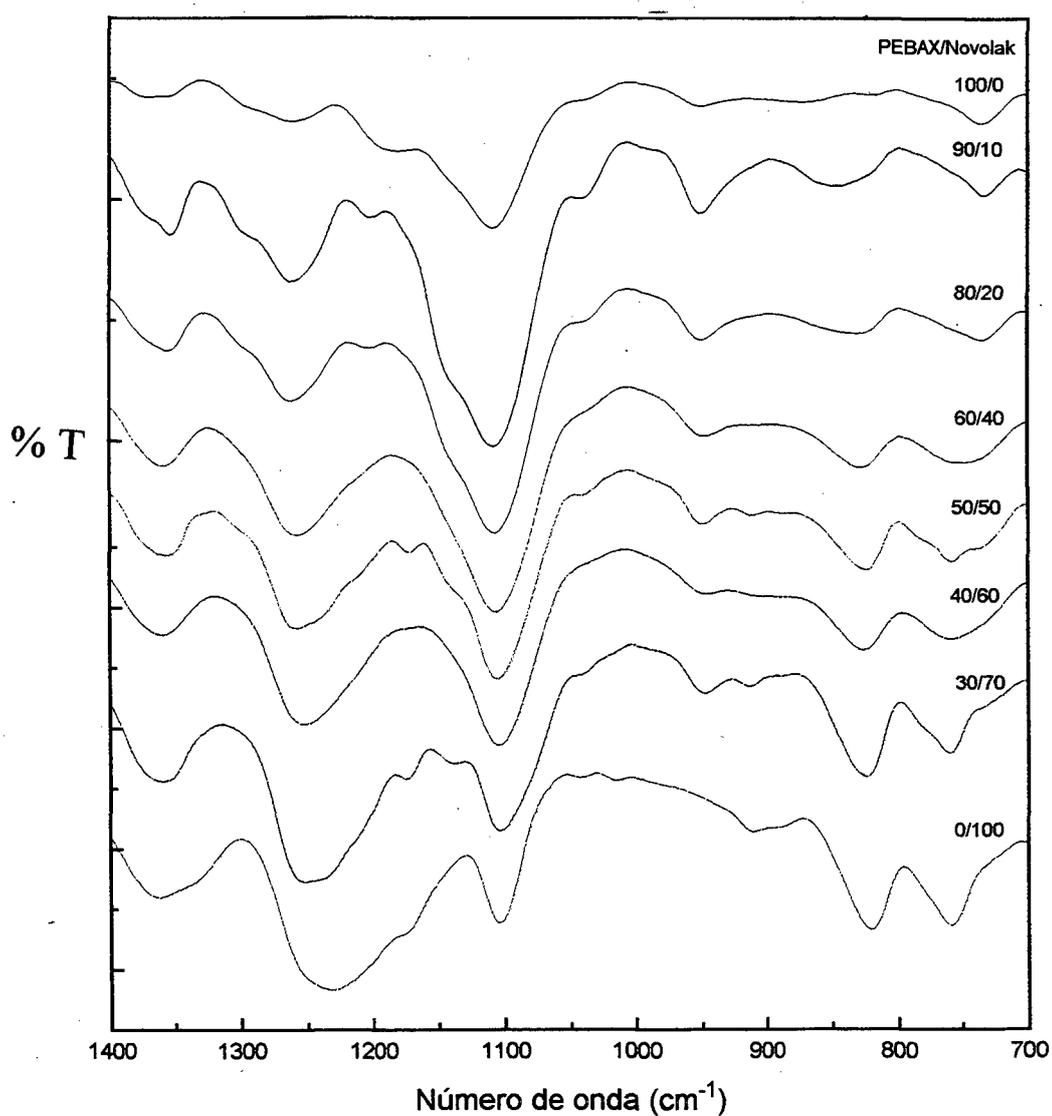
As bandas da amida I (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) e da amida II (1546  $\text{cm}^{-1}$ ), não sofreram nenhum deslocamento nos espectros de infravermelho para as diferentes composições das blendas.



**Figura 16:** Espectros de infravermelho dos componentes puros e das blendas na região de 4000 a 2000 cm<sup>-1</sup>.

Na Figura 17 observa-se uma banda larga e intensa em 1260 cm<sup>-1</sup> característica da deformação axial C–O. Analisando esta banda verifica-se um deslocamento para um frequência mais baixa em torno de 30 cm<sup>-1</sup> a medida que acrescenta Novolak na blenda. O deslocamento desta banda é mais acentuada para as blendas com percentagem acima de 40% de Novolak. Através das duas regiões

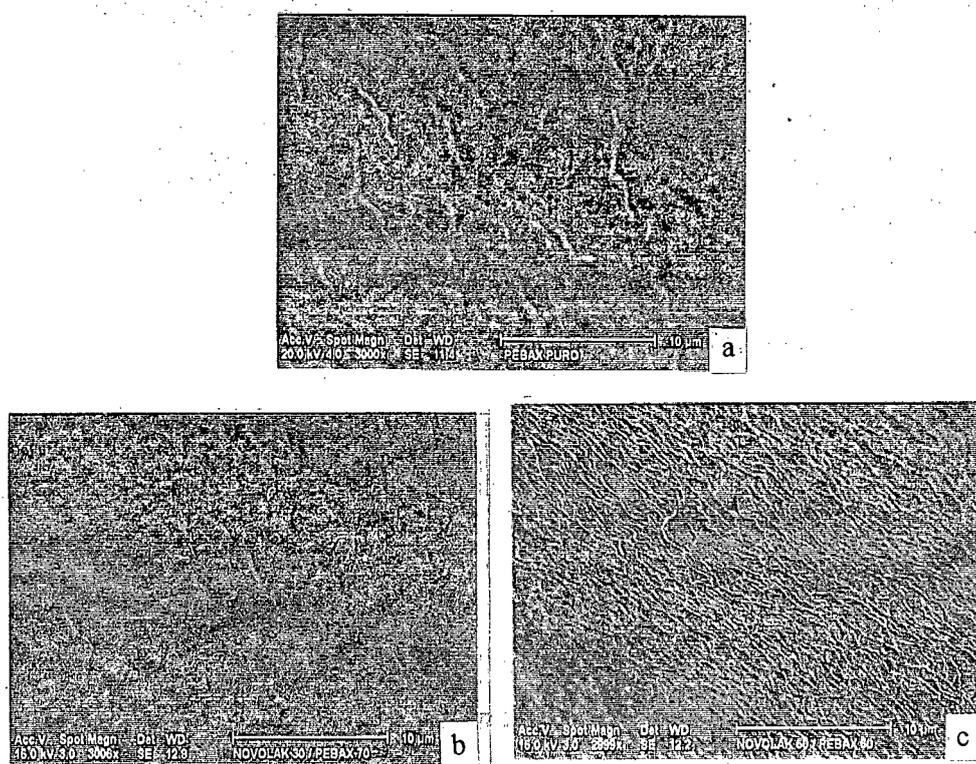
analisadas observa-se que ambos os deslocamentos (grupo hidroxila e C-O) foram bastante significativos nas blendas com percentagens maiores de Novolak. Assim, as interações entre os componentes da blenda podem estar ocorrendo entre o grupo hidroxila do Novolak, com o oxigênio do éter (PEO) do copolímero PEBAIX, sendo que estas interações específicas são as ligações de hidrogênio.



**Figura 17:** Espectros de infravermelho dos componentes puros e das blendas na região de 1400 a 700  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.5 - Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho com o objetivo de observar-se a morfologia das blendas. Na Figura 18 (micrografias a, b e c) são mostradas a morfologia do PEBAX puro e das blendas de composições 70% e 50% de PEBAX, respectivamente. As micrografias mostraram homogeneidade no sistema, sem a presença de domínios. As morfologias das misturas foram modificadas com a adição do componente amorfo, observando o aparecimento de pequenas ondulações nas blendas.



**Figura 18:** Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, com aumento de 3000x (a) PEBAX puro, (b) 70/30 e (c) 50/50 para a blenda PEBAX/Novolak.

### 3.2 - Blendas de PA6/EPDM/PEBAX

Estudos recentes da blendas poliméricas binárias dos sistemas PA-6/Novolak<sup>(40)</sup> e PEO/Novolak<sup>(41)</sup> verificaram a miscibilidade em toda a faixa de composição. Como foi mostrado anteriormente, PEBAX e Novolak formaram uma mistura homogênea. O copolímero PEBAX com monômeros de amida e etileno glicol, pode ser usado como agente compatibilizante. Os copolímeros em blocos ou enxertados com estrutura química apropriada ao componentes a serem misturados, têm sido um recurso utilizado para melhorar a adesão e as propriedades mecânicas em sistemas imiscíveis.

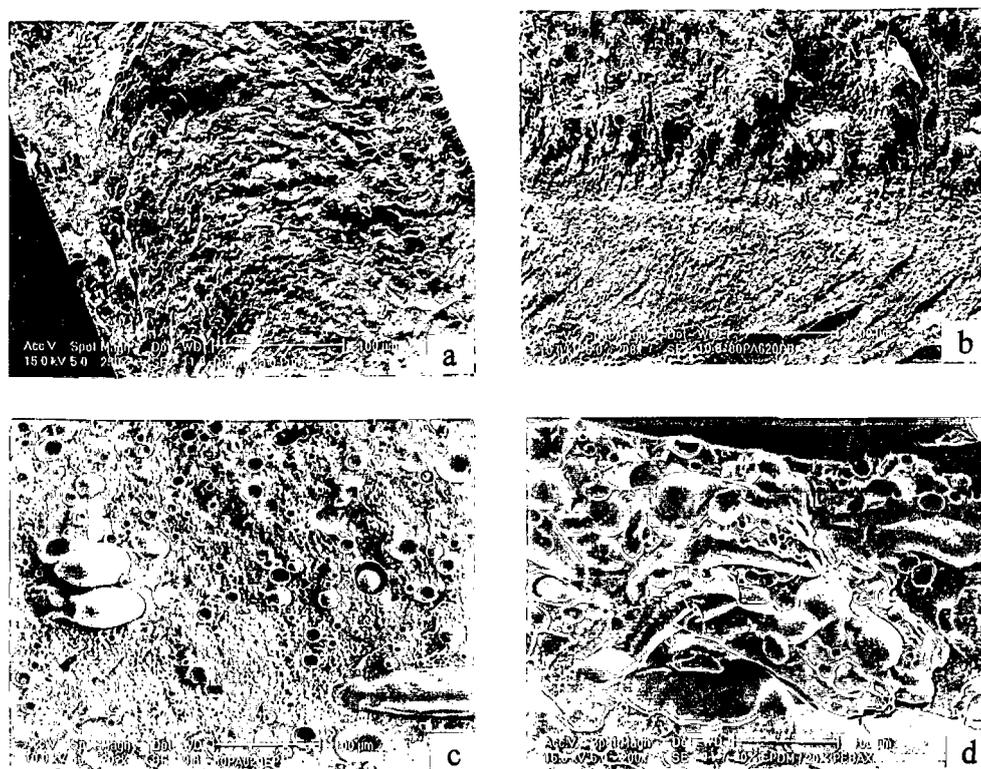
Termoplásticos, quando reforçados por elastômeros, geralmente separam-se em duas fases, isto é, a fase do termoplástico rígido que pode incorporar certa quantidade do elastômero e a fase borrachosa. A PA-6 é um termoplástico de amplas aplicações como por exemplo na forma de filamentos para a fabricação de cordas e pára-quadras. Vários estudos são realizados com a PA-6/EPDM, sistema imiscível, onde são adicionados agentes compatibilizantes para melhorar a dispersão da fase elastomérica na matriz e também melhorar as propriedades mecânicas das blendas. Estudamos então o sistema PA-6/EPDM com a adição de um terceiro componente a blenda (PEBAX), com objetivo de verificar a influência do copolímero como agente compatibilizante.

#### 3.2.1 - Análise de MEV

Inicialmente analisou-se a morfologia através da microscopia eletrônica de varredura dos filmes fraturados em nitrogênio líquido.

A micrografia da PA-6 pura, apresentada na Figura 19-a, foi utilizada como padrão de comparação para as micrografias das blendas analisadas. As lacunas vazias (buracos negros) são referentes aos elastômeros presentes antes da fratura da blenda.

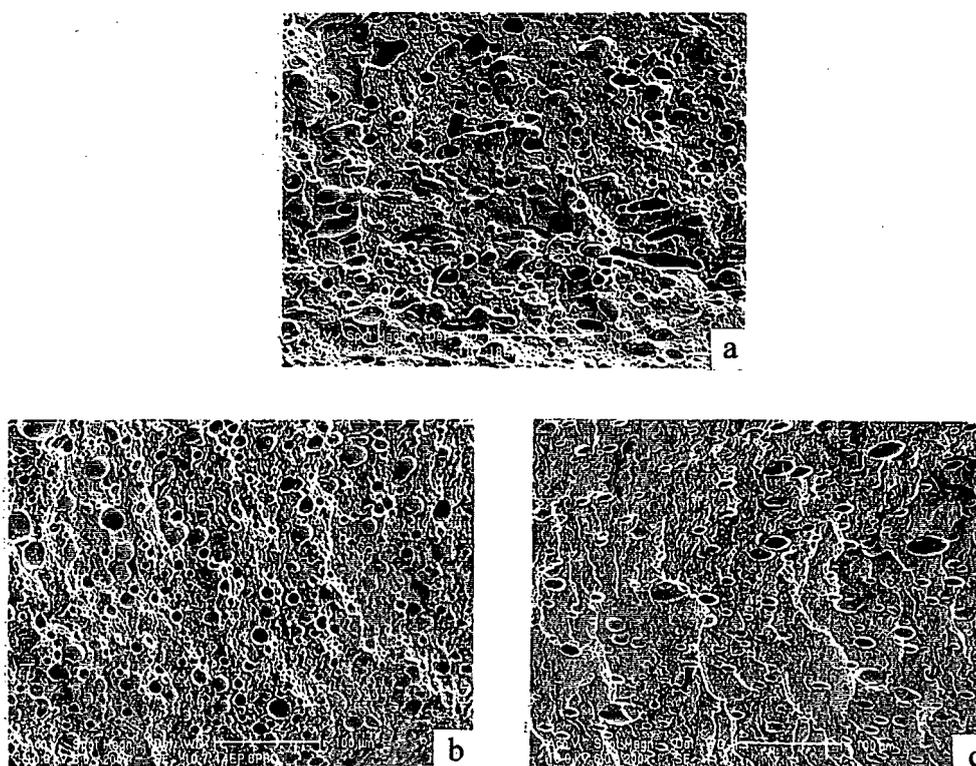
Na superfície da fratura da blenda 80/20 em percentagem em peso de PA-6/PEBAX (Figura 19-b) nota-se a homogeneidade do sistema, ou seja, não ocorreram domínios na fase dispersante. Para a blenda 80/20 de PA-6/EPDM pode-se observar na micrografia da Figura 19-c a variação no tamanho dos domínios do elástomero e uma distribuição homogênea na matriz de PA-6. Nas micrografias (Figura 19-d) da mistura de 80/20 de EPDM/PEBAX também observa-se duas fases no sistema, com predominância da fase elastomérica. Resultados semelhantes foram encontrados por T. INOUE e T. SUZUKI.<sup>(8)</sup> Os autores observaram que não houve mudanças na morfologia da blenda PP/EPDM quando ocorre ligação-cruzada entre os componentes, ou seja, duas fases foram visualizadas em ambas situações: uma com ligação-cruzada e outra sem ligação-cruzada.



**Figura 19:** Micrografias de MEV das superfície fraturadas, com aumento de 200x  
(a) PA-6 pura, (b) PA-6/PEBAX (80/20), (c) PA-6/EPDM (80/20),  
(d) EPDM/PEBAX (80/20).

Na Figura 20 são mostradas as micrografias das blendas ternárias PA-6/EPDM/PEBAX de composições 80/18/2, 80/14/6 e 80/10/10, respectivamente. A composição de PA-6 foi fixada em 80% em massa para todas as blendas, com o objetivo de melhorar as suas propriedades mecânicas.

Nas micrografias das blendas ternárias é observado, para todas as composições, a presença de domínios, ou seja, duas fases distintas presentes na mistura. A distribuição uniforme dos domínios na fase dispersante também pode ser verificada para estas blendas.



**Figura 20:** Micrografias de MEV das superfícies fraturadas nas blendas ternárias (a) 80/18/2, (b) 80/14/6 e (c) 80/10/10

Pode-se observar uma variação da textura das blendas ternárias de PA-6/EPDM/PEBAX a diferentes composições, em relação a poliamida-6. Comparando-

se a blenda 80/18/2 com a blenda 80/14/6, verifica-se que as texturas são semelhantes. Para a blenda 80/10/10 a superfície da fratura está mais lisa e com domínios um pouco menores em comparação com as outras blendas ternárias, devido ao fato desta blenda possuir uma percentagem maior do copolímero PEBAX e uma percentagem menor do elastômero.

### 3.2.2 - Ensaio de Tração

Os corpos de prova (Figura 8) das blendas binárias e ternárias foram submetidos aos ensaios de tração. A Figura 21 mostra as curvas de tensão em função da deformação para a PA-6 pura, e para as blendas PA-6/EPDM e PA-6/PEBAX nas percentagens de 80/20. A Figura 22 exibe as curvas de tensão em função da deformação para as blendas ternárias PA-6/EPDM/PEBAX nas composições de 80/18/2, 80/14/6 e 80/10/10, respectivamente. A tabela 4, relaciona os valores de módulo de Young, tenacidade e tensão de ruptura, obtidos a partir dos gráficos de tensão em função da deformação para os sistemas estudados.

A poliamida-6 pura apresentou um valor do módulo de Young igual a 203,6 MPa, característico de material rígido. Para a blenda 80/20 de PA-6/EPDM o valor do módulo de Young é menor, pois a adição de um elastômero diminui a rigidez do material. O valor do módulo de Young para esta blenda foi muito baixo, o que acaba prejudicando as propriedades mecânicas do material. Em assim sendo, a adição de um agente compatibilizante poderá ajudar a melhorar os problemas causados pelo elastômero.

As percentagens em massa 2, 6, 10 e 20 de PEBAX foram adicionadas na blenda PA-6/EPDM, lembrando que a percentagem de PA-6 não é variada para todas as misturas.

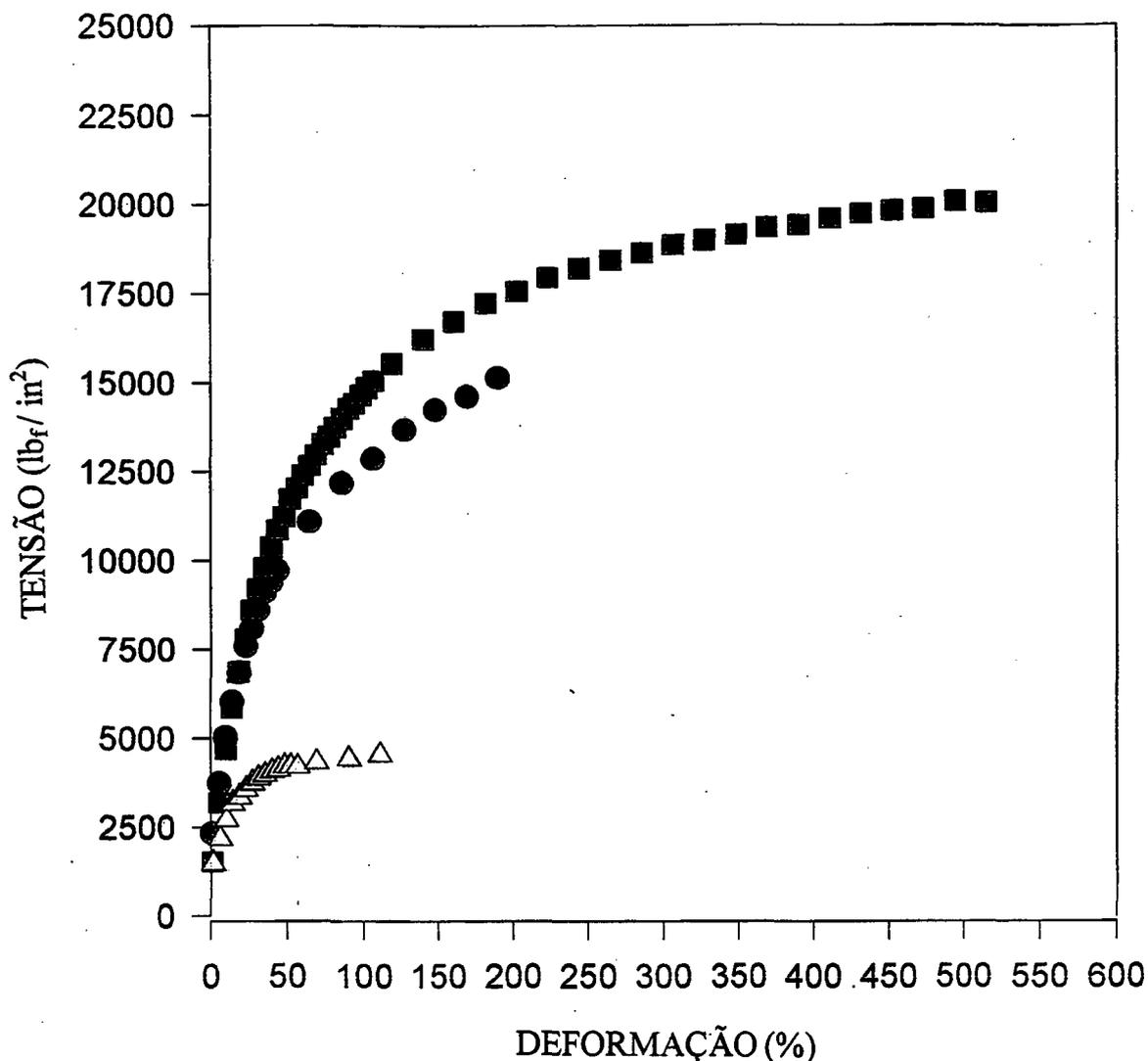
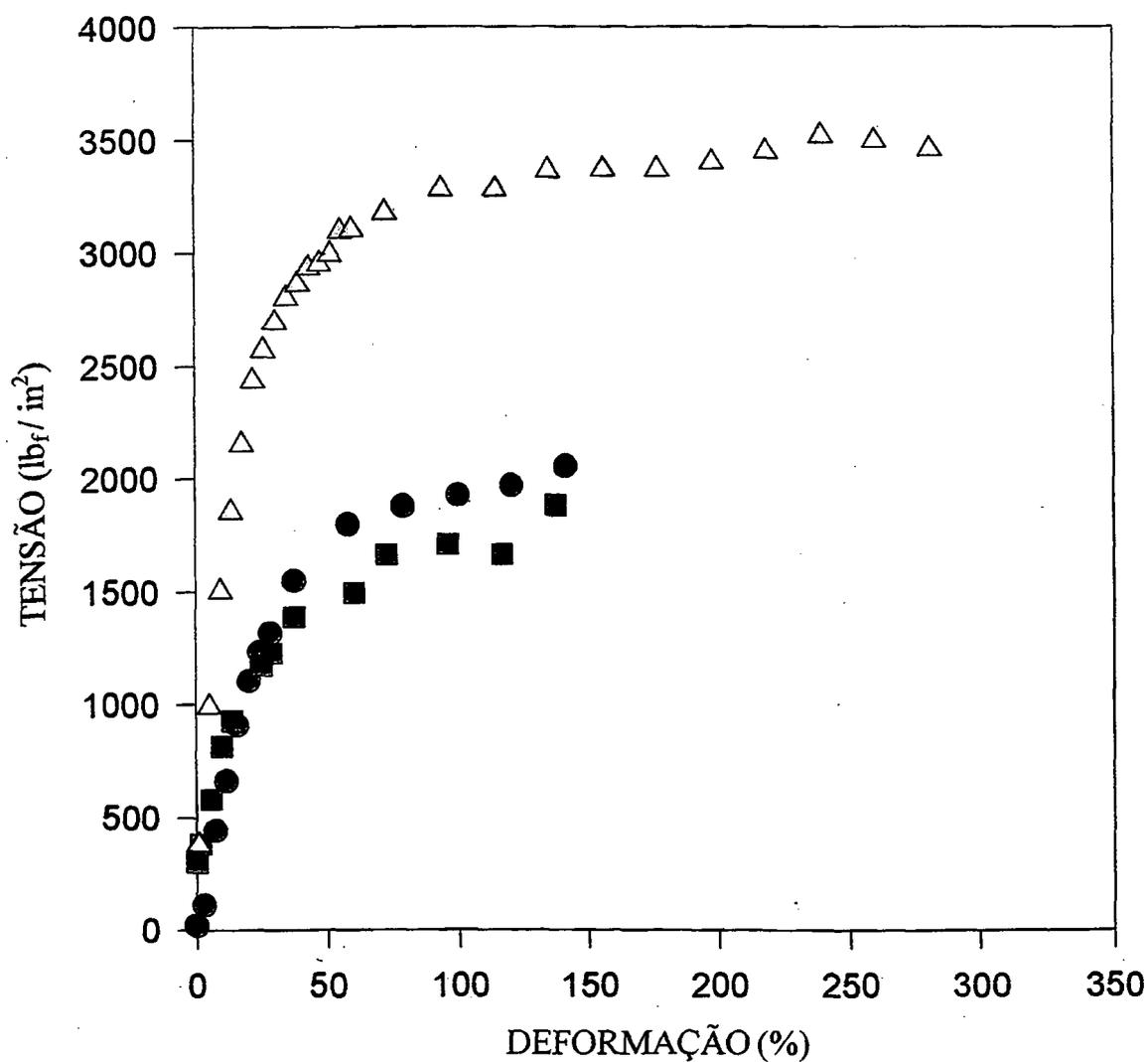


Figura 21: Gráfico de tensão em função da deformação. (●) PA-6, (■) PA-6/PEBAX (80/20), (△) PA-6/EPDM (80/20).

Para as blendas ternárias os valores do módulo de Young (tabela 4), estão superiores ao da blenda PA-6/EPDM, o que demonstra uma melhora na rigidez do material. As amostras 80/10/10 PA-6/EPDM/PEBAX e 80/20 de PA-6/PEBAX são materiais dúcteis, pois apresentam grande deformação plástica, caracterizada pelo aumento na deformação sem o aumento da tensão.



**Figura 22:** Gráfico de tensão em função da deformação para as blendas ternárias PA-6/EPDM/PEBAX, (●) 80/18/2, (■) 80/14/6, (△) 80/10/10

A medida de tensão de ruptura, que representa o máximo de tensão suportado pela amostra durante o ensaio mecânico, para as blendas ternárias e a binária de PA-6/EPDM apresentam os valores bem abaixo da PA-6 pura. Todos os resultados refletem o comportamento de um sistema imiscível, contendo fases com uma fraca interface, ou seja, uma elevada energia interfacial.

**Tabela 4:** Valores obtidos através dos gráficos de tensão em função da deformação.

Amostras (%) PA6/EPDM/PEBAX	Módulo de Young (MPa)	Tenacidade (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)
100/0/0	203,6	65,1	104,6
80/20/0	93,4	13,2	31,4
80/18/2	105,6	8,3	15,3
80/14/6	97,7	5,5	12,6
80/10/10	165,7	15,8	23,4
80/0/20	248,5	239,8	138,3

A blenda de PA-6/PEBAX é a que obteve os melhores resultados de módulo de Young, tenacidade e tensão de ruptura em comparação com o componente puro (PA-6). Observa-se que a blenda ternária de composição 80/10/10 possui resultados superiores a mistura 80/20 de PA6/EPDM para as medidas de módulo de Young e tenacidade (energia absorvida antes da ruptura). A amostra que contém maior percentagem de PEBAX (20% em massa) é a que possui o melhor valor no ensaio de tração, confirmando com os resultados da morfologia.

As técnicas utilizadas neste sistema necessitam de alguns requisitos para uma boa eficiência nas propriedades mecânicas. O procedimento de mistura dos componentes, como a velocidade da rosca, a quantidade de vezes que o material foi extrudado, entre outros, pode prejudicar a homogeneidade da mistura. A distribuição e o tamanho dos domínios na blenda, são de grande importância para que se aumente a adesão entre as fases e se diminua a energia interfacial.

#### 4- CONCLUSÃO

A análise térmica das blendas PEBAX/Novolak mostraram um decréscimo nos valores de  $T_m$ , do componente semi-cristalino, e um único valor de  $T_g$ , intermediário aos componentes puros, para percentagens superiores a 40% de Novolak na mistura. Nesta mesma faixa de composição as medidas de densidade mostraram uma variação maior do volume das blendas. Foram verificadas as interações específicas entre os componentes, através da espectroscopia de infravermelho, com o desaparecimento da absorção do grupo OH livre e o deslocamento da banda característica de C-O. Nas técnicas utilizadas, verificou-se que os dados experimentais concordaram entre si, mostrando que o sistema PEBAX/Novolak é miscível para toda a faixa de composição.

As blendas binárias de PA-6/EPDM (80/20) e ternárias PA-6/EPDM/PEBAX (80/18/2 e 80/14/6), mostraram uma fraca adesão entre os componentes, apresentando domínios visíveis na matriz PA-6. Para a blenda PA-6/EPDM/PEBAX na percentagem 80/10/10, o tamanho dos domínios do elastômero foram menores que as blendas de composições 80/18/2 e 80/14/6. A ausência de domínios na matriz e a homogeneidade da mistura, foi verificada somente para a blenda PA-6/PEBAX (80/20).

Nos ensaios de tração a blenda ternária de composição 80/10/10 apresentou os melhores resultados em relação as demais blendas ternárias estudadas. A rigidez do material foi melhorada quando adicionou-se o copolímero PEBAX nas blendas. A influência do PEBAX como agente compatibilizante foi observada, embora a eficiência possa ser melhorada, modificando-se o processo de mistura.

## 5 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - STILLE, J. K., *Introduction of Polymer Chemistry*, New York, John Wiley and Sons Inc, 1962.
- 2 - ODIAN, G., *Principles of Polymerization*, New York, McGraw-Hill Book Co., 1970.
- 3 - MANO, E.B., *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo: E. Blucher, 1991.
- 4 - BILLMEYER, F. W. *Textbook of polymer science*, 3 rd. ed., New York, John Willey, 1984
- 5 - REIMSCHUESSEL, H. K., *J.Polymer. Sci. Macromolecular Reviws*, John Wiley & Sons, Inc. V. 12, 65-139, 1977.
- 6 - KOLAN, Melvin I - *Nylon Plastics*, John & Wiley & Sons, Inc, 1973.
- 7 - YOUNG, Robert J., *Introduction to Polymer*, London, 1981.
- 8 - INOUE, T and SUZUKI, T., *Journal of Applied Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc., V. 56, 1113 -1125, 1995.
- 9 - PAUL, D. R. and NEWNAM, S., *Polymer Blends*, Academic Press, New York, V2, 1978.
- 10- S. WU, *J. Appl. Polymer Science*, 35, 549-561, 1988.
- 11- TEYSIÉ, Ph, FAYT, R and JEROME, R, *Macrmol. Chem. Macromol. Symp*, 16, 41-56,1988.

- 12- PAUL, D. R. BARLOW, J. W., *Polymer Blends (or Alloys)*, J. Macromol. Sci - Rev. Macromol. Chem. VC 18, M 1, p 109 - 168, 1980.
- 13- UTRAKI, L.A. *Polymer Alloys and Blend*, Hanser Publeshers, New York, 1989.
- 14- COWIE, G. M. C., *Miscibility* in Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering, 2<sup>nd</sup>, John Wiley & Sons, New York, Supp Vol., p. 455-480, 1989.
- 15- CARPENTER, D.K., *Solution Properties* in Enciclopedia of Polymer Science and Engeneering, 2<sup>nd</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, Vol 15, p. 419 - 430, 1989.
- 16- OLABISI, O., ROBESON, L. M., and SHAW, M. T. *Polymer-Polymer Miscibility*, New York, Academic Press, Inc., 1979.
- 17- BUENO, W. A. *Ligação de Hidrogênio*. São Paulo McGraw. Hill do Brasil (1978).
- 18- QIN, C. PIRES, A. T. N. e BELFIORE, L. A., *Macromolecules*, V.24, p.666-670, 1991.
- 19- JO, W.H., Cruz, C. A., and PAUL, D. R. FTIR, *Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics*, V.27, 1057- 1076, 1989.
- 20- VENKATESH, G. M., GILBERT, D. R., FORNES, R. E., *Polymer* 26, 45-49, 1985.
- 21- ZAKRZEWSKI, G. A., *Polymer* 14, 348, 1933.
- 22- CARAVATTI, P., NEUENSCHWANDER, P., ERNEST, R. R., *Macromolecules* 18, 119, 1995.

- 23- GALLO, M. B., RUSSO, S., *Copolymers, Polyblends and Composites*, American Chemical Society, Washington, p. 85-91, 1975.
- 24- SHAW, M. T., *Polymer Blends and Mixtures*, Martin Nijoff Publishers, Netherlands, p. 35-56, 1985.
- 25- CHUNG, L. Z., KUO, D. L., TSAI, H. B., *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.* 32, 1149 -1155, 1994.
- 26- MORRA, B. S., STEIN, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 20, 2243-2259, 1982.
- 27- CHAIR, K., BROWN, H. R., and DELINE, V. R., *Macromolecules* 26, 4164, 1993.
- 28- WU, S., *Polymer Eng. Sci.* 27,335, 1987.
- 29- ISRAELS, R., JASNOW, D., and *J. Chem. Phys.* V. 102 n° 20, 22 May 1995.
- 30- SOUZA, S. A., *Ensaio mecânicas de materiais metálicos*, São Paulo, Edgard Blucher, 1982.
- 31- VAN VLACK, L. H., *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais*, Rio de Janeiro, 1984.
- 32- HICKMA, J. J., & IKEDA, R. M., *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, V.11, 1713, 1973. Aput FRIED, J. R., KARASZ, F. E. & MACKNOGHT, W. J., *Macromolecules*, v 11, n.1, p 150-158, 1978.
- 33- ZAKRZEWSKI, G. A., *Polymer* v14 p. 347, 1973. Aput FRIED, J. R., KARASZ, F. E. & MACKNOGHT, W. J., I Differential scanning calorimetry and density studies, *Macromolecules*, V.11, n.1, p.150-158, 1978.

- 34- YEE, A. F. Mechanical properties of mixtures of two compatible polymers. *Polym. Engin. & sci.*, march, v.17, n.3, p.213-219, 1977.
- 35- BELFIORE, L. A., QIN, C., PIRES, A. T. N., et al., *J. Polymer Science: parte B Polymer Physics*, John Wiley & Sons, Inc., V.31, 409-418, 1993.
- 36- GAN, P. P. AND PAUL, D. R., *J. Polymer Scienc: parte B. Polymer Physics*, John Wiley & Sons, Inc., V.33, 1693-1703, 1995.
- 37- AUBIN, M., PRUD'homme, R. E., *Macromolecules* 13, 365-369, 1980.
- 38- SERMAN, C. J., XU, Y., COLEMAN, M. M., *Polymer*, V. 32, n3, 1991.
- 39- KELKAR, D. S., BHAT, N. V., I. Structure. *J. Applied Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc., V. 43, 191- 193, 1991.
- 40- MAGGIONI, J. F., *Obtenção e estudo da miscibilidade de blendas binárias de poliamidas com oligômeros ou copolímeros*. Florianópolis, 1995. Dissertação de Mestrado. CFM - Universidade Federal de Santa Catarina.
- 41- SOTELE, J. J., SOLDI, V., PIRES, A. T. N., *Polymer*, V.38, n5, 1179 - 1185, 1997.