

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**MODIFICAÇÃO DA POLIAMIDA 6,6 ATRAVÉS DE
ADITIVOS MACROMOLECULARES**

AUTORA: Gisélia Cardoso

ORIENTADOR: Prof. Dr. Chang T. Kiang

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Elias H. Júnior



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**MODIFICAÇÃO DA POLIAMIDA 6,6 ATRAVÉS DE
ADITIVOS MACROMOLECULARES**

Autor : Gisélia Cardoso

Orientador : Prof. Dr. Chang T. Kiang

Co-Orientador: Prof. Dr. Elias H. Júnior

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química-UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

25 de novembro/1994

Campinas - SP

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pela Engenheira Química Gisélia Cardoso e aprovada pela comissão julgadora em 25/11/1994.

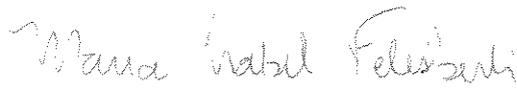


Prof. Dr. Chang Tien Kiang

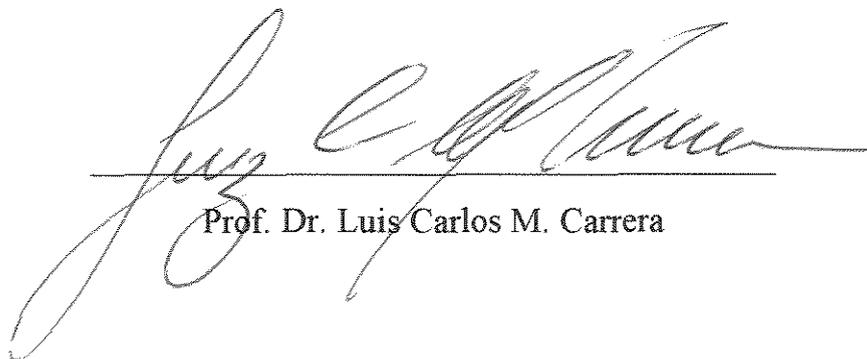
Tese defendida e aprovada, em 25 de novembro de 1994, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Chang Tien Kiang



Prof.^a Dra. Maria Isabel Felisberti



Prof. Dr. Luis Carlos M. Carrera

*Ao Sr.
Enoque Cardoso, meu pai.
Homem dedicado, cujo entusiasmo
pelo saber e pela vida nos serve de
exemplo.*

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho se deve à contribuição, ajuda e apoio de várias pessoas e instituições, sem os quais, dificilmente teria chegado ao fim. Agradeço:

Ao Prof. Dr. Chang Tien Kiang, pela paciente orientação e ajuda recebida em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Elias Hage Jr. - DEMa/UFSCar, pelas valiosas discussões que tanto enriqueceram o trabalho.

À Prof^ª Dr^ª Lúcia H. I. Mei, pelo espaço cedido em seu laboratório para confecção das amostras.

À Prof^ª Dr^ª Maria Isabel Felisberti - IQ/UNICAMP, pela imprescindível ajuda na realização dos ensaios experimentais e amizade.

Ao Instituto de Química/UNICAMP na pessoa do Prof. Dr. Marco Aurélio Di Paoli, pela concessão de equipamentos.

Ao Dr. Nazmy Velásquez, pelo valioso auxílio prestado na instalação dos equipamentos Mini Max Molder e Mini Max Dynamics Tester.

À pós-graduanda Márcia A. da Silva, pela ajuda prestada nos laboratórios e oficinas do Instituto de Química/UNICAMP.

Ao grupo de físico-química da Rhodia S. A., unidade Santo André/SP, pela presteza e apoio recebido quando da execução no Departamento de Tecnologia de Polímeros - DTPol dos ensaios de microscopia ótica e DSC isotérmico.

Ao colega Gamel, pelas fotografias das amostras.

À colega Simone pela tradução do resumo do trabalho para a língua inglesa.

Aos colegas sergipanos: Roberto, Edilson, Pedro, Alexandre e Sonia Batista, pelos ensinamentos computacionais.

Aos colegas de laboratório, Li Chiang e Roberto Kitaoka, pela amizade e companheirismo.

Aos colegas do departamento de Engenharia Química da UFS, pelo apoio e incentivo.

À Universidade Federal de Sergipe - UFS, pela oportunidade a mim concedida.

Ao PICD - CAPES/CNPq, pelo apoio financeiro.

A todos a minha profunda gratidão e reconhecimento.

RESUMO

Misturas poliméricas binárias de poliamida 6,6 com aditivo macromolecular – poliamida 6 modificada, policarbonato e poli(metacrilato de metila) – em quantidades de 1 a 10% em massa, foram preparadas por fusão e moldadas por injeção através do Mini Max Molder de fabricação da Custom Scientific Instruments. Os produtos obtidos foram caracterizados por microscopia ótica (MO), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica (DMA). A análise em microscopia ótica foi realizada de forma qualitativa na observação da influência da natureza química e da quantidade de aditivo macromolecular na modificação da microestrutura da poliamida 6,6. As análises de DSC foram realizadas de duas maneiras: varredura de temperatura, na verificação de existência de miscibilidade nas misturas e determinação, pela equação de Nishi - Wang, do parâmetro de interação de Flory (χ_{12}); e isotérmica, na avaliação do efeito da presença dos aditivos macromoleculares na velocidade de cristalização da poliamida 6,6. A existência de separação de fase no estado sólido das misturas foi verificada através da análise do comportamento dinâmico-mecânico. O estudo concluiu que a adição de pequena quantidade de macromolécula retarda o aparecimento e reduz a taxa de crescimento dos esferulitos na poliamida 6,6.

Palavras Chaves: poliamida, aditivo macromolecular, misturas poliméricas, processamento, cristalinidade, miscibilidade e propriedades dinâmico-mecânicas.

ABSTRACT

Binary polymeric blends of polyamide 6.6 with macromolecular additive - modified polyamide 6, polycarbonate and poly(methyl methacrylate) - in amounts varying from 1% to 10% in mass., were prepared by melting and injection - molded a Mini Max Molder - Custom Scientific Instruments. The obtained products were characterized by optical microscopy (OM), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The optical microscopy analysis was performed as a qualitative observation of the influence of chemical nature and quantity of macromolecular additive in the modification of microstructure of polyamide 6.6. The DSC analysis were done in two ways: temperature scanning, where it was verified the miscibility of mixtures and the Flory's interaction parameter χ_{12} was determined by Nishi - Wang equation; and isothermally, where the presence of macromolecular additives in the rate of crystallization of polyamide 6.6 was evaluated. DMA of rod samples were performed to evaluate the presence of phase separation in the solid state. It is concluded that blending small amounts of macromolecular additives can delay and reduce the spherulitic crystallization growth in the polyamide 6.6.

Keywords: polyamide 6.6, macromolecular additive, polymer blends, processing, crystallinity, miscibility and dynamic mechanical properties.

NOMENCLATURA

1	Componente diluente (amorfo)	
2	Componente soluto (cristalino)	
B	Densidade de energia de interação polímero-polímero	(cal/cm ³ de aditivo)
C _p	Calor específico a pressão constante	(cal/g °C)
D	Comprimento da amostra	(cm)
E	Módulo de Young	(Pa)
E'(ω)	Módulo em fase (armazenagem)	(Pa)
E''(ω)	Módulo fora de fase (perda)	(Pa)
ΔG _M	Variação de energia livre de mistura	(J/mol)
h	Espessura da amostra	(cm)
H	Largura da amostra	(cm)
ΔH _c	Variação do calor de cristalização	(J/g)
ΔH _i	Variação do calor de fusão molar do componente i	(J/g)
ΔH _m	Variação do calor de fusão	(J/g)
ΔH _M	Variação do calor de fusão da mistura	(J/g)
IR	Infravermelho	
J'(ω)	Compliance em fase (armazenagem)	(Pa ⁻¹)
J''(ω)	Compliance fora de fase (perda)	(Pa ⁻¹)
m _i	Número de unidades poliméricas do componente i (grau de polimerização)	
M _i	Massa molar do componente i	(g/mol)

M_0	Massa meolecular do monômero	(g/mol)
N_i	Número de moles do componente i	
r	Raio	(cm)
r	Razão entre os volumes molares do soluto e do diluente	
R_p	Raio do disco superior	(cm)
R	Constante dos gases	(J/g-mol K)
RNM	Ressonância Nuclear Magnética	
ΔS_M	Varição de entropia da mistura	(J/mol K)
t	Tempo	(s)
T	Temperatura	($^{\circ}$ C)
T_c	Temperatura de cristalização	($^{\circ}$ C)
T_m	Temperatura de fusão cristalina	(K)
T_m^0	Temperatura de fusão do componente cristalino puro	(K)
T_g	Temperatura de transição vítrea	($^{\circ}$ C)
ΔT	Varição de temperatura	($^{\circ}$ C)
V	Volume molar da mistura	(cm ³)
V_i	Volume molar do componente i	(cm ³ /mol)
v_r	Velocidade na direção r	(cm/s)
v_z	Velocidade na direção z	(cm/s)
v_{θ}	Velocidade na direção θ	(rpm)
γ	Taxa de cisalhamento	(s ⁻¹)
γ_{max}	Taxa de cisalhamento máxima	(s ⁻¹)

δ_i	Parâmetro de solubilidade do componente i	$(J^{1/2}/cm^{3/2})$
ε	Deformação	
ε_0	Deformação máxima	
ρ	Densidade	(g/cm^3)
ρ_i	Massa específica do componente i	(g/cm^3)
ρ_a	Densidade da fração amorfa	(g/cm^3)
ρ_c	Densidade da fração cristalina	(g/cm^3)
σ_0	Tensão máxima	(Pa)
ϕ_i	Fração volumétrica do componente i	
χ_{12}	Parâmetro de interação entre as espécies poliméricas 1 e 2	
ω	Frequência	(Hz)
$\omega(z)$	Velocidade angular ao longo de z	(rpm)
Ω	Velocidade angular	(rpm)

SUMÁRIO

	Página
Dedicatória	i
Agradecimento	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Nomenclatura	vi
CAPÍTULO - 1	
INTRODUÇÃO	1
CAPITULO - 2	
REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 - Informações de Trabalhos Publicados na Área	4
2.2 - Fundamentação Teórica	9
CAPÍTULO - 3	
MATERIAL E MÉTODO	15
3.1 - Material	15
<i>3.1.1 - Descrição do Polímero - Poliamida 6,6</i>	15
<i>3.1.2 - Misturas Preparadas</i>	17
<i>3.1.3 - Descrição do Funcionamento do Equipamento</i>	

	Página
<i>Mini Max Molder</i>	20
3.2 - Método	25
3.2.1 - <i>Preparação das Misturas</i>	25
3.2.2 - <i>Caracterização das Misturas</i>	33
a) <i>Análise de Microscopia Ótica com Luz Polarizada</i>	33
b) <i>Análise de DSC</i>	35
c) <i>Análise Dinâmico-Mecânico</i>	39
CAPÍTULO - 4	
RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 - Análise da Morfologia	48
4.2 - Análise de Miscibilidade nas Misturas	54
4.3 - Análise do Tempo Total de Cristalização	67
4.4 - Análise do Comportamento Dinâmico - Mecânica das Misturas	74
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÃO E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
5.1 - Conclusão	83
5.2 - Sugestões Para Trabalhos Futuros	86

	Página
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	91

TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades Mecânicas e Físicas das Poliamidas 6,6 e 6	17
Tabela 3.2 - Propriedades Características dos Componentes das Misturas	18
Tabela 4.1 - Dados de Fusão e de Cristalização das Misturas e Componentes Puros A e B	57
Tabela 4.2 - Variáveis da Equação de de Nishi - Wang (2.7) para Determinação de χ_{12}	64
Tabela 4.3 - Tempo Total de Cristalização.	73
Tabela 4.4 - Dados das Análises de DMA.	77

ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Mini Max Molder CS 183MMX	19
Figura 3.2 - Esquema de Funcionamento do Mini Max Molder	20
Figura 3.3 - Geometria Básica de Fluxo Torcional	23
Figura 3.4a - Fotografia de Elemento de Prova com Material não	

	Página
Totalmente Fundido	31
Figura 3.4b - Fotografia de Elemento de Prova com Material Degradado	31
Figura 3.4c - Fotografia de Elemento de Prova na Forma Disco Padrão	32
Figura 3.4d - Fotografia de elementos de prova na forma bastão padrão	32
Figura 3.5 - Representação Esquemática - DSC: compensação de calor e fluxo de calor	35
Figura 3.6 - Programas Térmicos Usados no DSC:	38
Figura 3.7 - Parâmetros Usados para Expressar Resultados de DMA	41
Figura 3.8 - Esquema Experimental - DMA da Du Pont Modelo 982	45
Figura 4.1a - Fotomicrografia da Poliamida 6,6 Obtida em Microscópio Ótico com Luz Polarizada.	51
Figura 4.1b - Fotomicrografia da Mistura AB2 Obtida em Microscópio Ótico com Luz Polarizada.	51
Figura 4.1c - Fotomicrografia da Mistura AB10 Obtida em Microscópio Ótico com Luz Polarizada.	52
Figura 4.1d - Fotomicrografia da Mistura AC10 Obtida em Microscópio Ótico com Luz Polarizada.	52
Figura 4.1e - Fotomicrografia da Mistura AM10 Obtida em Microscópio Ótico com Luz Polarizada.	53
Figura 4.2a - Termogramas de Fusão - poliamida 6,6 e misturas 95/5.	55
Figura 4.2b - Termogramas de Fusão - poliamida 6,6 e misturas 90/10	55

Página

Figura 4.2c - Termogramas de Cristalização - poliamida 6,6 e misturas 95/5.	56
Figura 4.2d - Termogramas de Cristalização - poliamida 6,6 e misturas 90/10.	56
Figura 4.3a - Comportamento de Cristalização das Misturas em Função da Concentração dos Aditivos	58
Figura 4.3b - Comportamento de Fusão das Misturas em Função da Concentração dos Aditivos	59
Figura 4.4 - Gráfico de $1/\phi_1 (1/T_m - 1/T_m^0)$ vs. (ϕ_1 / T_m) para as Misturas AB AC e AM	65
Figura 4.5a - Cristalização Isotérmica da Poliamida 6,6 a 240°C	69
Figura 4.5b - Cristalização Isotérmica da Mistura AC5 a 240°C	69
Figura 4.6a - Comportamento do Tempo Total de Cristalização da Poliamida 6,6 e Misturas: AB1, AB2, AB5 e AB10.	70
Figura 4.6b - Comportamento do Tempo Total de Cristalização da Poliamida 6,6 (A) e Misturas: AB5, AC5 e AM5	71
Figura 4.6c - Comportamento do Tempo Total de Cristalização da Poliamida 6,6 (A) e Misturas: AB10, AC10 e AM10.	72
Figura 4.7 - Comportamento do Módulo de Armazenagem (E') a 25°C com a Composição da Mistura.	78
Figura 4.8a - Comportamento Dinâmico-Mecânico da Poliamida 6,6	79
Figura 4.8b - Comportamento Dinâmico-Mecânico da Mistura AB5.	79
Figura 4.8c - Comportamento Dinâmico-Mecânico da Mistura AC5.	80

	Página
Figura 4.8d - Comportamento Dinâmico-Mecânico da Mistura AM5	80
Figura 4.8e - Comportamento Dinâmico-Mecânico da Mistura AB10.	81
Figura 4.8f - Comportamento Dinâmico-Mecânico da Mistura AC10.	81
Figura 4.8g - Comportamento Dinâmico-Mecânico da Mistura AM10	82

CAPÍTULO - 1

INTRODUÇÃO

A modificação e a mistura de polímeros - polipropileno, poliestireno, poli(cloreto de vinila), poliamidas, policarbonatos etc, - despontam como vias promissoras, a curto prazo, para criarem e adaptarem novas famílias de produtos com propriedades únicas, em função do grande número de combinações possíveis de serem realizadas entre si.

Mecanismos de modificação de polímeros são muitas vezes empregados para melhorarem sua processabilidade e/ou sua manipulação quando na produção de um determinado produto.

Numerosos estudos de modificação de polímeros têm sido realizados. No entanto, comparado com o número de publicações existentes na área, poucas são as publicações com poliamida 6,6, apesar da sua importância industrial. Por esta razão, este trabalho buscou estudar a modificação da poliamida 6,6 através de aditivos macromoleculares, utilizando pequenas quantidades de polímero (no máximo 1gr) com o objetivo de estabelecer condições ótimas de obtenção e moldagem de mistura (empregando o equipamento Mini Maxi Molder de fabricação da Custom Scientific Instruments-CSI). Também tem-se como objetivo caracterizar os produtos obtidos buscando verificar o efeito da natureza química do aditivo macromolecular e da sua concentração na velocidade de cristalização da poliamida 6,6; no crescimento esferulítico e a existência de miscibilidade no estado fundido e no estado sólido.

Para alcançar esta finalidade três macromoleculares foram escolhidas para funcionarem como aditivos: poliamida 6 modificada, policarbonato e poli(metacrilato de metila). A escolha destas macromoléculas se deu no intuito de testar a ação de macromoléculas de mesma natureza química, de alta viscosidade com difícil miscibilidade, e de alta viscosidade mas com possibilidade de formar pontes de hidrogênio com o polímero a ser modificado.

A poliamida 6,6 apresenta uma alta cristalização devido à sua simetria molecular. A formação de esferulitos, em baixa taxa de resfriamento, se dá em tempo muito curto (na ordem de décimos de segundos). É de se esperar que a mistura da poliamida 6,6 com pequenas quantidades de aditivo macromolecular aumente de forma significativa seu tempo de nucleação e diminua a sua taxa de crescimento esferulítico.

A possibilidade de interferência de aditivo macromolecular na formação dos esferulitos da poliamida 6,6 pode conduzir à obtenção de produtos com melhores propriedades mecânicas em virtude da mistura, polímero/aditivo, poder ser conformada antes da finalização do seu processo de cristalização, obtendo assim, um material com menor concentração de tensões (nas interfaces dos esferulitos).

Neste trabalho, misturas binárias de poliamida 6,6 com aditivos macromoleculares, na concentração de 0 a 10% em massa, foram obtidas por fusão e moldadas por injeção. Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de análises: microscopia ótica (MO), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico-mecânica. A análise em microscopia ótica foi realizada de forma

qualitativa na verificação da influência da natureza química e da quantidade dos aditivos na modificação da microestrutura da poliamida 6.6. As análises de DSC foram realizadas de duas maneiras: varredura de temperatura, na medida da depressão do ponto de fusão e avaliação da miscibilidade das misturas através da estimativa do parâmetro de interação de Flory obtido pela equação de Nishi e Wang e de forma isotérmica, na avaliação do efeito dos aditivos macromoleculas na velocidade de cristalização da poliamida 6,6. O comportamento dinâmico-mecânico das misturas no estado sólido foi utilizado na verificação da existência de separação de fases neste estado e análise do módulo complexo das misturas.

CAPÍTULO - 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Informações de Trabalhos Publicados na Área

Nos últimos anos vem crescendo o interesse por parte da indústria e dos pesquisadores sobre modificação de polímeros através de macromoléculas. A verificação do comportamento dinâmico-mecânico, da alteração na morfologia dos constituintes e da existência de miscibilidade entre eles, constituem fator de grande interesse no levantamento do seu desempenho e avaliação de sua aplicabilidade.

Bell e Murayama publicaram, em 1969, estudos sobre comportamento dinâmico-mecânico e comportamento de fusão da poliamida 6,6 e polietileno teraftalato [1]. Eles verificaram que na poliamida 6,6, em medidas feitas na faixa de temperatura de -185 a 250°C , três picos de relaxações de perdas mecânicas são observados (relaxações: α , β e γ). A relaxação α , que ocorre em torno de 100°C e as relaxações β e γ que são encontradas próximos de -50°C e -120°C , respectivamente. Observaram que a relaxação α está relacionado à transição vítrea e é de maior magnitude que os demais picos de amortecimento; ela conduz à maior diminuição no módulo de elasticidade com o aumento da temperatura.

A magnitude do pico α e a sua posição na escala de temperatura têm se mostrado muito sensíveis à composição química da poliamida e aos efeitos de

A magnitude do pico α e a sua posição na escala de temperatura têm se mostrado muito sensíveis à composição química da poliamida e aos efeitos de mistura. As relaxações em baixa temperatura (β e γ) foram discutidas segundo Bell e Murayama [1] por Butta et al. e por Kawaguchi. Eles concluíram que a relaxação β na poliamida 6,6 está relacionada aos grupos polares, enquanto que a relaxação γ está associada à excitação de movimentos cooperativos nos grupos (- CH₂ -) pertencentes à cadeia principal.

As misturas de polímeros que apresentam interações específicas fortes e distribuição homogênea entre seus constituintes são denominadas de miscíveis.

Nishi - Wang, analisando a miscibilidade entre polímeros, publicaram (em 1975) estudos sobre a depressão do ponto de fusão e a miscibilidade em misturas fundidas de polímero cristalino com polímero amorfo (polifluoreto de vinilideno-PVF₂ e poli(metacrilato de metila)-PMMA) [2]. Para explicar a relação entre o fenômeno da depressão do ponto de fusão e a existência de miscibilidade entre os componentes da mistura polimérica, uma expressão analítica apropriada foi por eles desenvolvida a partir da equação termodinâmica de Scott et al. [3] e utilizada na determinação do parâmetro de interação de Flory - Huggins (χ_{12}) (que quando negativo expressa existência de miscibilidade e quando positivo existência de imiscibilidade na mistura no estado fundido). Este estudo tem sido aplicado por vários pesquisadores em diversos pares poliméricos (cristalino-amorfo) com absoluto sucesso na análise da existência de miscibilidade entre os constituintes das misturas.

Do ponto de vista termodinâmico, em misturas poliméricas binárias com um componente cristalizável, a presença de interações específicas entre os constituintes conduz a depressão no ponto de fusão do componente cristalizável devido à redução de sua taxa de cristalização em consequência da presença do segundo componente amorfo. Por isso, misturas miscíveis apresentam uma única fase no estado fundido e duas fases quando resfriada até a temperatura ambiente (uma fase cristalina dispersa em uma fase amorfa).

Embora a análise da depressão do ponto de fusão seja um dos critérios mais utilizados, pela sua praticidade, no estudo de miscibilidade de misturas poliméricas, muita cautela deve ser tomada na sua interpretação; visto que, outros fatores, além da presença de interação específica entre os constituintes da mistura e distribuição homogênea destes, podem levar à ocorrência de depressão do ponto de fusão em misturas desta natureza.

O critério da depressão do ponto de fusão somente é válido para avaliar miscibilidade em misturas poliméricas quando as seguintes considerações puderem ser atribuídas ao sistema: (a) - os cristais estão em equilíbrio na mistura; (b) - a fusão é conduzida sob condição de equilíbrio; (c) - a presença do diluente não induz mudanças no sistema cristalino, rede espacial e espessura lamelar; e, (d) - o diluente não sofre transição de fase na faixa de investigação das variáveis [4].

Os demais critérios para se estudar miscibilidade, compatibilidade e processabilidade de misturas poliméricas estão baseados em medidas de propriedades que mostram características de cada componente da mistura.

Anu Verma et al., no ano de 1986 [5], publicaram um trabalho sobre misturas fundidas moldadas por extrusão na forma de filamentos de poliamida 6 e poliamida 6,6, na faixa de concentração de 0 a 100% de um polímero no outro. As conclusões obtidas no referido trabalho foram da existência de melhoria na uniformidade, tenacidade e orientação da parte amorfa nos filamentos obtidos das misturas de pequenas quantidades da poliamida 6,6 na poliamida 6 e vice versa. Observou-se também que nas misturas estudadas o componente minoritário permaneceu amorfo e que no caso específico da mistura da poliamida 6,6, com pequenas quantidades da poliamida 6, houve mudança na conformação cristalina da poliamida 6,6 durante a fiação.

As misturas de poliamida 6 com policarbonato obtidas por extrusão, em uma ampla faixa de composição, foram estudadas por Gattiglia et al. e os resultados publicados em 1989 [6]. Neste estudo, verificou-se que poliamida 6 e policarbonato são substancialmente imiscíveis. As misturas mostraram sempre duas temperaturas de transição vítrea e suas morfologias foram caracterizadas por duas homofases bem definidas (de policarbonato e de poliamida 6). O fenômeno de degradação que ocorre durante o processamento por extrusão (250⁰C), detectado por análise de cromatografia de permeação gel (GPC), foi considerado responsável pela produção de pequenas cadeias de policarbonatos e pelo surgimento de copolímero entre os dois componentes; principalmente nas misturas contendo baixa percentagem de policarbonato (5%). A existência de reação química entre os dois polímeros foi considerada altamente provável, devido à grande quantidade de

grupos NH_2 na poliamida. Uma boa adesão de partículas de policarbonato à matriz da poliamida 6 foi observada na mistura 95/5 (poliamida 6/policarbonato) através de microscopia eletrônica de varredura. Além disso, resultados das análises do efeito do tempo de mistura (30 min) na moldagem do material mostraram que quantidades significantes de copolímeros foram formados nas misturas ricas em poliamida 6.

A miscibilidade dos constituintes da mistura no estado fundido é muitas vezes proposta como uma possível explicação para a diminuição do teor de cristalinidade em misturas com componente cristalizável. Há várias maneiras de avaliar sua existência em uma mistura. No trabalho de Gattiglia et al. [6], buscou-se resposta para este questionamento através da análise da diferença entre os parâmetros de solubilidade dos constituintes da mistura, utilizando o modelo de Hansen et al [7]. A diferença máxima entre os parâmetros de solubilidade dos constituintes da mistura não pode ser maior do que $1 \text{ MPa}^{1/2}$ na temperatura de mistura para se obter miscibilidade entre eles. Nas misturas de poliamida 6 com policarbonato estas diferenças, obtidas pelos dois citados modelos, foram de 6,5 e $10,3 \text{ MPa}^{1/2}$, respectivamente, refletindo imiscibilidade entre os constituintes da mistura e concordando com os resultados obtidos nas análises de DSC.

2.2 - Fundamentação Teórica

Miscibilidade

A miscibilidade entre dois ou mais polímeros é investigada, freqüentemente, por métodos dinâmico-mecânicos, microscópicos, termodinâmicos, reológicos e espectroscópicos (IR, Fluorescência, RNM).

Termodinamicamente, a miscibilidade entre dois ou mais polímeros é governada pela energia livre de mistura de Gibbs que está relacionada à temperatura, entalpia e entropia de mistura através da equação:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (2.1)$$

onde,

ΔG_M é a variação de energia livre da mistura

ΔH_M é a variação de entalpia da mistura

T é a temperatura absoluta

ΔS_M é a variação de entropia da mistura

Para ocorrer miscibilidade completa entre dois ou mais polímeros a energia livre de mistura deve ser negativa ($\Delta G_M < 0$). Para ΔG_M ser negativo, o pequeno termo entrópico negativo da equação (2.1) não pode ser dominado pelas

contribuições entálpicas positivas da mistura. Como a entropia da mistura é muito pequena, devido à grande restrição no arranjo das moléculas dos diferentes polímeros, a condição termodinâmica para que ocorra miscibilidade entre os polímeros depende quase que exclusivamente da entalpia de mistura que somente é negativa quando ocorre interações intermoleculares específicas fortes entre os polímeros; ou seja, a presença de ligações dipolo-dipolo ou de pontes de hidrogênio na mistura. Assim, pode-se concluir que a miscibilidade entre polímeros está limitada a sistemas poliméricos que apresentam calor de mistura exotérmico ou levemente endotérmico.

Interações químicas do tipo ligação de hidrogênio e dipolo-dipolo que conduzem a estados termodinâmicos favoráveis à miscibilidade são raras entre os polímeros de alta massa molecular. Além disso, muitos pares de polímeros são imiscíveis devido à pouca mudança na combinação entrópica quando duas macromoléculas são misturadas. Os valores da entropia de mistura polimérica binária são muito pequenos quando comparados à entropia de mistura de outras substâncias de baixa massa molecular. Segundo Olabisi (1979) [8], quando duas substâncias são misturadas em volumes iguais de $1,0 \text{ cm}^3$ cada, a entropia de mistura é da ordem de:

Para líquidos	8,3 cal
Líquido + Polímero	4,15 cal
Polímero + Polímero	0,0083 cal

O que mostra que quando dois polímeros são misturados a energia livre da mistura, segundo a equação (2.1), é aproximadamente igual à entalpia de mistura.

Flory-Huggins propuseram para o cálculo da energia livre de mistura de dois polímeros a equação:

$$\Delta G_M = RTV \left[\chi_{12} \phi_1 (1 - \phi_1) + \left(\frac{\phi_1}{V_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{V_2} \right) \ln (1 - \phi_1) \right] \quad (2.2)$$

onde,

ΔG_M é a variação de energia livre da mistura

R é a constante dos gases

T é a temperatura absoluta

V é o volume molar da mistura

χ_{12} é o parâmetro de interação polímero-polímero

ϕ_1 é a fração volumétrica do diluente

ϕ_2 é a fração volumétrica do soluto

V_1 é o volume molar da unidade repetida do polímero diluente

V_2 é o volume molar da unidade repetida do polímero soluto

fazendo $V_i = M_i / \rho_i$ onde M_i é a massa molecular do componente i na mistura e ρ_i a densidade; e, substituindo na equação (2.2), têm-se:

$$\Delta G_M = RTV \left[\chi_{12} \phi_1 (1 - \phi_1) + \left(\frac{\phi_1 \rho_1}{M_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2 \rho_2}{M_2} \right) \ln (1 - \phi_1) \right] \quad (2.3)$$

Nas equações (2.2) e (2.3) os termos logarítmicos são negativos porque $\phi_1 < 1$. Contudo, ΔG_M é menos negativo e a mistura menos estável quando seus componentes têm massas moleculares muito altas.

As misturas de macromoléculas têm predisposição à imiscibilidade; a menos que $\chi_{12} \leq 0$. Esta situação, já mencionada, só ocorre quando a entalpia de mistura é menor que zero.

Existem vários procedimentos para a estimativa do parâmetro de interação (χ_{12}) entre dois polímeros. Estes incluem medidas de calor de mistura, técnica de varredura - DSC e medidas de viscosidade.

A medida da depressão do ponto de fusão através de DSC – calorimetria diferencial de varredura – em misturas binárias que contém componente cristalino é uma das técnicas mais utilizadas na determinação do parâmetro de interação devido à sua praticidade.

Nishi-Wang, utilizando o formalismo termodinâmico no estudo da depressão do ponto de fusão em misturas binárias com componente cristalino, obtiveram a equação (2.4) para determinação experimental do parâmetro de interação de Flory (χ_{12}) [2].

$$\left(\frac{1}{T_m}\right) - \left(\frac{1}{T_m^0}\right) = \frac{-RV_2}{\Delta H_2 V_1} \left[\left(\frac{\ln \phi_2}{m_2}\right) + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1}\right) (1 - \phi_2) + \chi_{12} (1 - \phi_2)^2 \right] \quad (2.4)$$

onde,

T_m é a temperatura de fusão da mistura

T_m^0 é a temperatura de fusão do polímero puro no equilíbrio

ΔH_2 calor de fusão do polímero cristalino puro por mol de unidade repetida

V_1 volume molar do diluente

V_2 volume molar do soluto

ϕ_2 fração volumétrica do polímero cristalino (soluto)

m_1 e m_2 é o grau de polimerização dos constituintes da mistura 1 e 2

Para misturas de polímeros com m_1 e m_2 muito grande a equação (2.4) se reduz a:

$$\left(\frac{1}{T_m}\right) - \left(\frac{1}{T_m^0}\right) = \frac{-RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi_{12} (1 - \phi_2)^2 \quad (2.5)$$

A equação (2.5), mostra que χ_{12} é negativo quando ocorre depressão do ponto de fusão.

χ_{12} e ΔH_2 , presentes na equação (2.5) na forma de quociente fazem com que o parâmetro de interação não possa ser calculado pela substituição direta das

medidas calorimétricas. A fim de resolver esta dificuldade, Nishi - Wang sugerem um modelo aproximado para determinação de χ_{12} na forma:

$$\chi_{12} = \frac{BV_1}{RT} \quad (2.6)$$

Substituindo a equação (2.6) em (2.5), temos:

$$\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = - \frac{BV_2 \phi_1}{\Delta H_2 T_m} \quad (2.7)$$

onde,

B é a densidade de energia de interação polímero-polímero e

$\phi_1 = (1 - \phi_2)$ é a fração volumétrica do polímero diluente.

Construindo o gráfico $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ "versus" ϕ_1 / T_m , B é calculado pelo coeficiente angular da curva. De posse deste valor, χ_{12} é então determinado. Este procedimento gráfico permite a obtenção de valores médios do parâmetro de interação.

Para que o cálculo de χ_{12} apresente consistência termodinâmica é necessário que a sua determinação seja realizada através da análise da mistura em estudo, em várias concentrações.

CAPÍTULO - 3

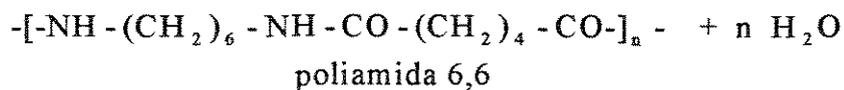
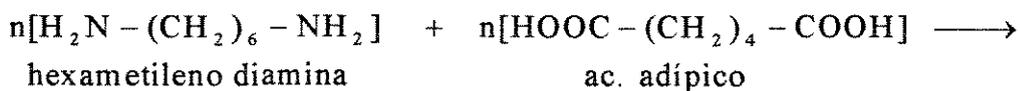
MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Material

3.1.1 - Descrição do Polímero - Poliamida 6,6

A poliamida 6,6 é formada pela policondensação da hexametileno diamina com o ácido adípico. Os dois números usados na sua identificação referem-se respectivamente ao número de átomos de carbono do componente amino e ao número de átomos de carbono do componente ácido carboxílico do elemento estrutural.

A equação abaixo mostra, esquematicamente, a reação de obtenção da poliamida 6,6.



Devido a sua alta ordem molecular e ao alto grau de atração intercadeia que resulta da sua habilidade em formar ligações de hidrogênio, a poliamida 6,6, conforme o método de processamento, pode produzir diferentes estruturas morfológicas que lhe conferem diferentes propriedades características. Por exemplo: quando a poliamida 6,6 no estado fundido é resfriada lentamente, formam-se esferulitos e quando resfriada rapidamente, somente finos agregados são formados.

No seu processamento considerações devem ser dadas aos seguintes pontos:

- a - A tendência do material absorver água;
- b - A ocorrência de condensação ou hidrólise em função da quantidade de água presente no material;
- c - O alto ponto de fusão do homopolímero;
- d - A baixa viscosidade do homopolímero;
- e - A tendência do material a oxidar-se em alta temperatura na presença de oxigênio;
- f - A cristalinidade do polímero sólido e portanto o forte encolhimento durante o resfriamento.

Em geral, as propriedades mecânicas da poliamida 6,6 são melhores em relação às demais poliamidas; porém, seu processamento é mais difícil.

A Tabela 3.1 mostra propriedades mecânicas e físicas da poliamida 6,6 e poliamida 6.

Tabela 3.1 - Propriedades Mecânicas e Físicas das Poliamidas 6,6 e 6 [9]

Propriedades	MÉTODO	Poliamida 6,6	Poliamida 6
Densidade (g/cm ³)	ASTM D792	1,14	1,13
Resistência à Tração na ruptura (MPa)	ASTM D638	70	50
Alongamento na ruptura (%)	ASTM D638	60 - 300	100 - 300
Módulo de Flexão (GPa)	ASTM D790	1,1	2,0
Resistência ao impacto c/ entalhe (J/m)	ASTM D256	150	55
Absorção de umidade após 24 horas (%)	ASTM D570	1,3	1,6
Contração de Moldagem (%)	-	1,5	1,2

Os polímeros usados na preparação das misturas foram: Poliamida 6,6 fornecida pela Rhodia S.A./unidade Santo André - São Paulo - Brasil; poliamida 6 modificada com ac. isoftálico, procedente da Mazzaferro -São Bernardo dos Campos - São Paulo - Brasil; policarbonato fornecido pela COPLEN/Sumaré - São Paulo - Brasil e poli(metacrilato de metila) comercializado pela Aldrich.

3.1.2 - Misturas Preparadas

As amostras foram denominadas de ABX, ACX e AMX onde A representa o componente poliamida 6,6 (cristalizável), B, C e M os aditivos macromoleculares:

poliamida 6 modificada, policarbonato e poli(metacrilato de metila), respectivamente; e X, o percentual em massa destes na mistura na faixa de 0 a 10%.

Foram obtidas e analisadas as seguintes amostras: AB1, AB2, AB5, AB10, AC5, AC10, AM5 e AM10; e, os componentes puros: A, B, C e M.

As propriedades características dos componentes da mistura são dadas na tabela 3.2

Tabela 3.2 - Propriedades Características dos Componentes das Misturas[10]

Amostras	ρ (g/cm ³)	V (cm ³ /mol)	M ₀ (g/mol)	T _m (°C)	T _g (°C)
A	1,24	183,00	226,30	280,00	97,00 (a)
B	1,23	104,4	113,20	260,00	95,00 (a)
C	1,20	182,40	254,30	-	152,00
M	1,17	151,70	100,10	-	135,00

(a) valor para o polímero seco obtido na referência [11], ρ - densidade, V - volume molar do monômero, M₀ - massa molar do monômero, T_m - temperatura de fusão do polímero puro, T_g - temperatura de transição vítrea do polímero puro.

As misturas foram preparadas por fusão dos constituintes (poliamida 6.6 e aditivos) e as amostras foram moldadas por injeção na forma de disco (1,9 cm de diâmetro e 0,2 cm de espessura) e de barra cilíndrica (7 cm de comprimento com 0,2 cm de diâmetro).

Todo processamento das amostras se deu no equipamento Mini Maxi Molder, modelo CS 183MMX de fabricação da Custom Scientific Instruments, figura 3.1.

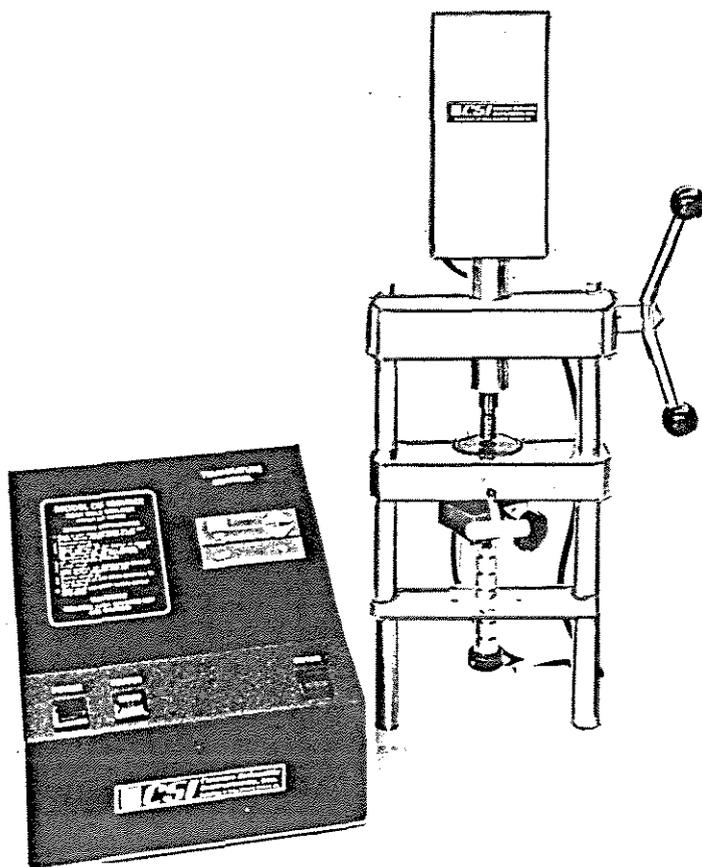


Figura 3.1 - Mini Max Molder/Modelo CS 183MMX [12]

3.1.3 - Descrição do Funcionamento do Equipamento Mini Max Molder

O equipamento misturador e modelador Mini Max Molder é constituído de sistema de aquecimento composto de manta aquecedora de câmara de mistura, relê controlador de temperatura, pino misturador de polímero, acionador de movimento angular do pino misturador de polímero (rotor) com velocidade fixa de 110 rpm, acionador de movimento axial do pino misturador de polímero (manual), câmara de mistura (em forma de taça vazada) com válvula reguladora de saída de material fundido para o molde e com termopar acoplado, painel digital marcador e indicador de temperatura, botão liga/desliga (geral) do aparelho, botão liga/desliga para acionar o rotor, botão liga/desliga para acionar o sistema de aquecimento e suporte fixador de molde.

Seu esquema de funcionamento é mostrado na figura 3.2.

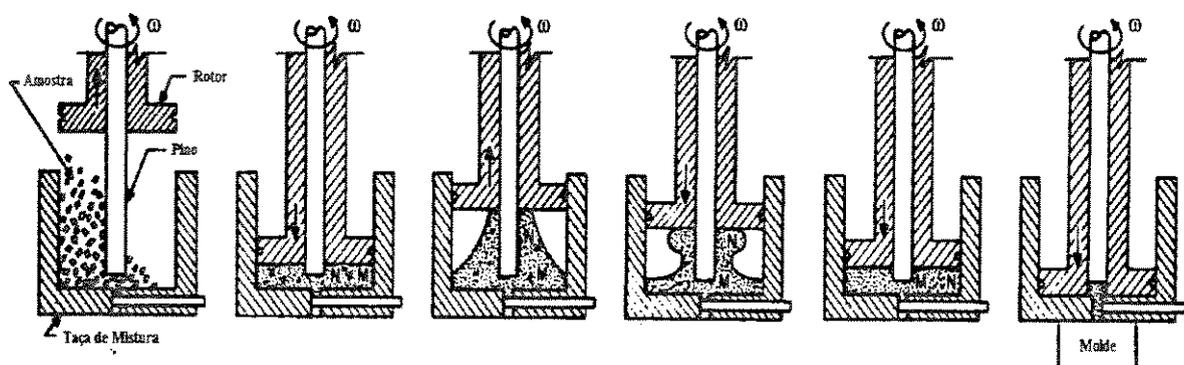


Figura 3.2 - Esquema de Funcionamento do Mini Max Molder[12]

O pino misturador encontra-se centralmente posicionado na câmara de mistura onde ocorre a fusão do material. Com este abaixado e o molde desejado acoplado ao aparelho o conjunto, pino misturador/câmara de mistura e molde, é aquecido à temperatura preestabelecida pelo usuário de acordo com a natureza química do material a ser processado. Quando o referido conjunto alcança o estado de equilíbrio térmico na temperatura desejada, eleva-se o pino misturador (através do acionador axial manual) e introduz-se rapidamente, para não quebrar o equilíbrio térmico do sistema, o material da amostra a ser processado, tomando-se o cuidado de injetar junto com este, gás inerte caso a amostra seja passível à oxidação na presença do ar atmosférico. Em seguida, abaixa-se o pino misturador e aguarda - se o tempo necessário para o amolecimento do material da amostra no interior da câmara de mistura antes de acioná-lo por tempo determinado, preestabelecido pelo usuário, que deve ter o cuidado de não submeter o material a tempo de cisalhamento que leve o material à degradação.

Durante o processo de mistura, o pino misturador é acionado de forma circular pelo rotor e de forma axial pelo operador do equipamento através do acionador manual. Decorrido o tempo de mistura, param-se os movimentos e em seguida injeta-se o material no molde desejado sob ação da pressão imposta pelo operador no pino misturador e pelo efeito elástico do fundido.

O aquecimento do material polimérico no interior da câmara de mistura se dá por condução de calor e por cisalhamento mecânico do pino misturador no polímero.

Durante o tempo em que o material está sendo fundido e homogeneizado, a válvula de saída de amostra, na câmara de mistura, deve permanecer fechada para evitar perdas do material pelo canal de injeção e o pino misturador deve permanecer abaixado para evitar perdas de calor no sistema e degradação do material quando este é oxidável na presença do ar atmosférico.

O par câmara de mistura/pino misturador do equipamento Mini Max Molder, durante o processo de mistura sem movimento axial, faz o material da amostra no estado fundido se comportar como um fluido viscoso em um viscosímetro de discos paralelos, com o disco superior (superfície inferior do pino misturador) em movimento angular constante e o disco inferior (fundo da câmara de mistura) fixo. O par forma um sistema composto de três regiões distintas de cisalhamento de fluido. São elas: a região da área compreendida entre a superfície do disco superior e inferior, onde o fluxo pode ser considerado torcional; a região localizada entre a lateral externa do pino misturador e a parede lateral interna da câmara de mistura, onde o fluxo é aproximadamente um fluxo “couette”; e a região que se encontra na vizinhança do talhe dos cantos do molde que constitui a mais difícil área de análise do sistema. Neste trabalho, foi dada prioridade à determinação da taxa de tensão de cisalhamento máxima localizada na região entre os discos, superior e inferior, por ser esta a região de mistura polimérica propriamente dita do equipamento utilizado.

Considerando o interior do conjunto, câmara de mistura/pino misturador, na forma esquematizada na figura 3.3 e tomando convenientemente as coordenadas cilíndricas polares (r, θ, z) com as seguintes condições de contorno:

$$z = 0 \quad , \text{ no prato estacionário (inferior)} \quad (3.1)$$

$$z = h, \text{ no prato rotativo (superior)} \quad (3.2)$$

$$\Omega = \text{constante (velocidade angular em torno do eixo z)} \quad (3.3)$$

O campo de velocidade no fluxo torcional entre os discos paralelos podem ser expressos como:

$$v_r = v_z = 0 \quad \text{velocidade na direção r e z} \quad (3.4)$$

$$v_\theta = r.\omega(z) \quad \text{velocidade na direção } \theta \quad (3.5)$$

onde, devido às condições de contorno (3.1) e (3.2), tem-se:

$$\omega(0) = 0 \quad \text{velocidade angular em } z = 0 \quad (3.6)$$

$$\omega(h) = \Omega \quad \text{velocidade angular em } z = h \quad (3.7)$$

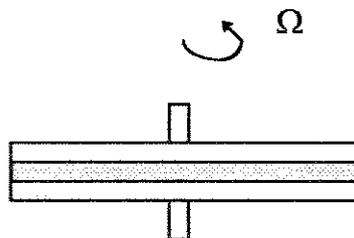


Figura 3.3 - Geometria Básica de Fluxo Torcional

Considerando um fluxo cisalhante laminar a tensão de cisalhamento é definida como :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_{\theta}}{dz} = r \frac{d\omega(z)}{dz} \quad (3.8)$$

A tensão cisalhante, no modelo físico em estudo, figura 3.3, depende do raio do disco superior, e , independe de z . Logo, a taxa de cisalhamento máxima, $\dot{\gamma}_{max}$, que ocorre no material fundido entre o prato superior a uma distância fixa mínima, h , do fundo da câmara de mistura é :

$$\dot{\gamma}_{max} = \frac{R_p \Omega}{h} \quad (3.9)$$

onde,

R_p é o raio do disco superior e Ω a velocidade angular do disco superior .

A equação (3.9) será utilizada na seção 3.2 para determinar a tensão de cisalhamento máxima sofrida pelo material da amostra durante o processamento.

3.2 - Método

3.2.1 - *Preparação das Misturas*

Um dos fatores importantes no estudo de misturas poliméricas fundidas são as condições de obtenção: composição da mistura, temperatura, e condições de processamento do equipamento.

Cada polímero tem a sua condição ótima de processabilidade e estes quando são misturados devem ser estabelecidas novas condições que garantam um grau ótimo de dispersão de um polímero no outro.

O cisalhamento envolvido no equipamento durante a mistura está diretamente relacionado à velocidade de mistura, responsável pela dispersão de um polímero no outro, e deve ser limitado a valores que não levem os constituintes da mistura à degradação e garanta ótima dispersão entre eles.

Neste trabalho, os polímeros- poliamida 6.6 e aditivo macromolecular, utilizados na preparação das amostras antes de serem processados foram moídos a uma granulometria de 1 a 2 mm, pesados (0,70 gramas/amostra), acondicionados em frascos e secos em estufa a vácuo (- 754 mm de Hg), à temperatura de 110^oC, durante 10 horas para assegurar a remoção total de umidade. As quantidades por amostra, após a secagem na estufa, foram mantidas em dissecador contendo sílica até o momento do processamento.

As misturas fundidas através do equipamento Mini Max Molder se deram de forma intensiva, na presença de alta taxa de cisalhamento e conseqüentemente alta

tensão de cisalhamento para ruptura de possíveis aglomerados presentes no material da amostra e, de forma extensiva buscando alcançar uma distribuição uniforme entre os constituintes e garantir sua homogeneidade térmica.

O material da amostra foi introduzido na câmara de mistura na presença de gás inerte (nitrogênio) quando a câmara de mistura juntamente com o pino misturador e o molde desejado, acoplado no equipamento, se encontravam em equilíbrio térmico.

O processamento dos aditivos puros: policarbonato e poli(metacrilato de metila) se deu à temperatura de $250^{\circ}\text{C} \pm 2$ devido estes sofrerem degradação quando submetidos à temperatura de processamento de suas respectivas misturas, 265°C e 270°C . A poliamida 6,6 e poliamida 6 modificado foram processadas à temperatura de processamento das suas misturas, 270°C .

Após a introdução do material da amostra na câmara de mistura, abaixou-se o pino misturador e este permaneceu no seu interior, em repouso, por 30 segundos. Em seguida, foi dado a este os movimentos circular e axial por 25 segundos. Estancado os movimentos, foram aguardados 5 segundos antes da injeção do material fundido no molde desejado para que o polímero fundido fosse relaxado antes de ser injetado, diminuindo assim, as possibilidades de obtenção de peças conformadas com defeito.

Após a injeção, o molde foi imediatamente retirado do suporte do aparelho e submetido a resfriamento natural (ar atmosférico) sobre a bancada do laboratório. Quando se atingia a temperatura ambiente, o molde era aberto e feito o desmolde da peça.

Imediatamente após a moldagem, com o equipamento ainda quente, dava-se início ao processo de limpeza da câmara de mistura e do pino misturador, que era concluído quando o equipamento estava frio, desmontando-se deste a câmara de mistura e pino misturador para serem rigorosamente limpos com ácido fórmico e/ou solução de trifluoretanol e clorofórmio na proporção de 10:3, antes do processamento da nova amostra, garantindo-se assim, sua não contaminação com restos de material da amostra anterior que estariam degradados devido à presença do ar atmosférico e da longa exposição à alta temperatura.

A taxa de cisalhamento máxima imposta pelo aparelho ao material polimérico fundido no processamento da mistura, calculada pela equação (3.8) a uma distância fixa mínima de 0,7 cm entre os discos, superfície do pino inferior/fundo da câmara de mistura, foi de $15,62 \text{ s}^{-1}$ para todas as misturas; visto que, as mesmas ocorreram à velocidade constante do pino misturador, 110 rpm, condição imposta pelo modelo do aparelho utilizado.

A moldagem por injeção é considerada um dos mecanismos mais versáteis no campo do processamento de polímeros termoplásticos cristalinos.

No equipamento Mini Maxi Molder, o sistema injetor é formado pelo pino misturador, cuja função é homogeneizar e injetar a mistura fundida no molde, e pelo molde, peça capaz de dar a forma desejada à mistura que é injetado no seu interior sob alta pressão e velocidade controlada.

O molde, peça composta de duas placas de metal (macho e fêmea) contém canais de alimentação, que são rasgos feitos nestas, para levar o material fundido à cavidade modeladora onde é dada a forma desejada ao produto.

O preenchimento da cavidade modeladora é função de uma série de variáveis como: velocidade de injeção, pressão de injeção, temperatura do molde, característica do fundido e da geometria do molde em si; o que torna imprescindível o estabelecimento prévio das condições ótimas de processamento. Neste trabalho, antes de serem obtidas as condições ótimas de processamento, alcançada pelo método tentativa-erro, muitos defeitos decorrentes de desajustes de processamento foram verificados nas peças moldadas.

As fotografias a seguir mostram peças, conformadas em disco, com os mais frequentes defeitos conseqüentes dos desajustes iniciais no processamento e moldagem das amostras e peças considerada perfeitas para as análises de caracterização das misturas.

A figura 3.4a exemplifica com fotografia, um elemento de prova em forma de disco, com material não fundido totalmente cujo presença foi atribuída a baixo tempo de mistura.

A figura 3.4b mostra fotografia de elemento de prova em forma de disco contaminado com material degradado proveniente do processamento da amostra anterior resultante da limpeza inadequada da câmara de mistura.

A figura 3.4c mostra fotografia de um elemento de prova em forma de disco no padrão utilizado nas análises de caracterização das misturas por microscopia e por DSC.

Os elementos de prova para as análises de DMA tiveram suas condições de processabilidade idênticas aos em forma de disco, sendo que foi necessária a utilização de uma manta aquecedora no corpo do molde com 7cm de comprimento e

0,2 cm de diâmetro (conformação de uma barra cilíndrica) para que todo material fundido o preenchesse. A figura 3.4d, mostra elementos de prova na forma utilizada nesta análise.

As injetoras são projetadas para trabalharem com materiais específicos em condições preestabelecidas em projeto que dependem das características do termoplástico a ser processado. O sucesso do processo de injeção de termoplástico está intimamente ligado ao conhecimento prévio das características de fluxo do fundido nos canais do molde.

Para superar as dificuldades no processo de moldagem por injeção no equipamento Mini Max Molder, várias condições de misturas foram testadas até serem estabelecidos em definitivo os parâmetros de processamento: temperatura de mistura e do molde, tempo de mistura, condução do mecanismo de mistura, velocidade de injeção controlada pelo tempo de injeção e condição de resfriamento do molde - como forma de minimizar o aparecimento de defeitos nas peças moldadas e de uniformizar sua forma de obtenção com o objetivo de padronizar os corpos de prova a serem utilizados neste trabalho, visto que, as propriedades de um moldado dependem do seu processo de obtenção.

As condições de mistura e moldagem utilizadas neste trabalho foram: temperatura da câmara de mistura $270^{\circ}\text{C} \pm 2$; com exceção das misturas de policarbonato que se deram na temperatura de $265^{\circ}\text{C} \pm 2$. A pressão de injeção foi de $\cong 4,1 \text{ kgf/cm}^2$ [12], tempo de alimentação do material na câmara de mistura ± 2 segundos; tempo total de mistura de 1 minuto; tempo de injeção de 3 segundos e

resfriamento das peças moldadas feito de forma natural, ao ar, sobre a bancada do laboratório.

Polímeros cristalinos apresentam variação na cinética de cristalização em um mesmo corpo de prova quando o resfriamento deste não é uniforme. Este aspecto é importantíssimo, pois a influência da cristalização nas propriedades finais do material é muito grande.

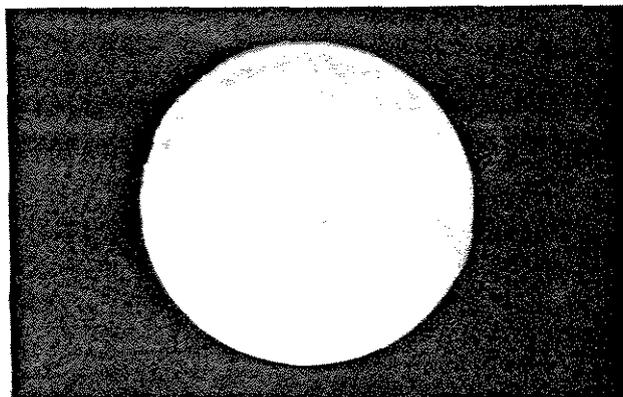


Figura 3.4a - Fotografia de Elemento de Prova com Material não Totalmente Fundido.

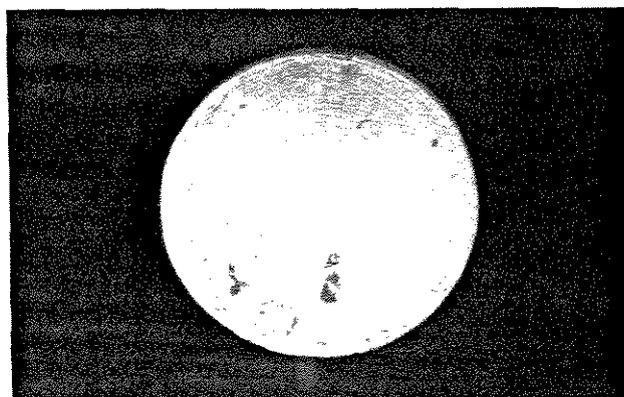


Figura 3.4b - Fotografia de Elemento de Prova com Parte do Material Degradado.

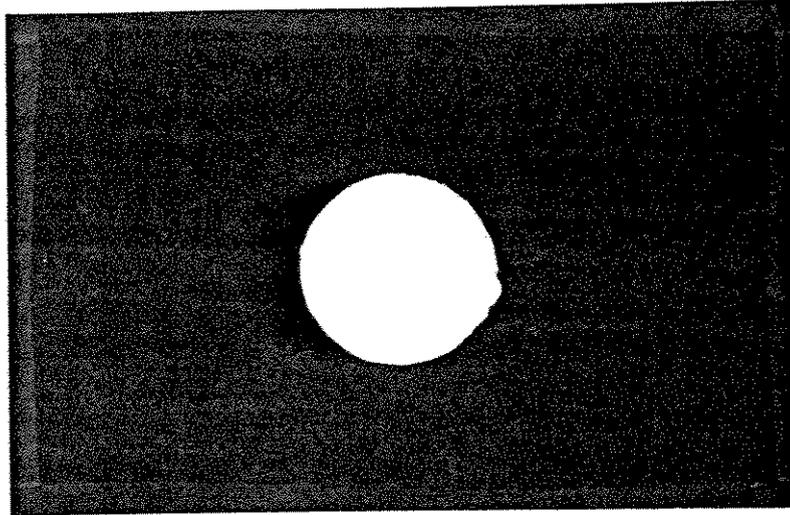


Figura 3.4c - Fotografia de Elemento de Prova na Forma Disco no Padrão Utilizado.

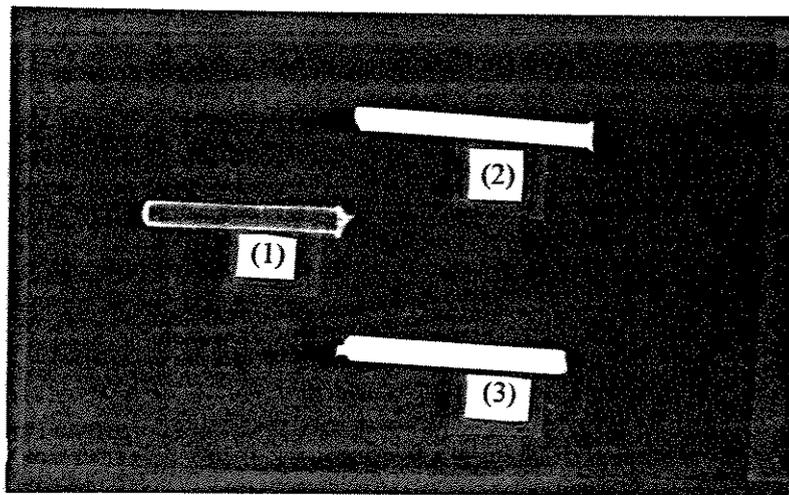


Figura 3.4d - Fotografia de Elementos de Prova na Forma de Barra Cilíndrica no Padrão Utilizado: 1- PMMA; 2-N 6.6; 3-mistura AM 10%.

3.2.2 - Caracterização das Misturas

As amostras foram caracterizadas através dos seguintes métodos e procedimentos de análises:

a) - Análise de Microscopia Ótica com Luz Polarizada

O objetivo da utilização de microscopia ótica neste trabalho foi acompanhar, de forma qualitativa, o comportamento da cristalização esferulítica na poliamida 6,6 em função da natureza e da quantidade dos aditivos macromoleculares utilizados. O estudo se deu através de um microscópio ótico com luz polarizada (marca Zeiss, modelo SAT/7376), equipado com câmara filmadora VHS (Hitachi) conectada a um monitor de vídeo (Mitsubishi) e estágio de aquecimento (Mettler, modelo PF5) e câmara fotográfica. Observou-se o comportamento da formação esferulítica nas amostras A, AB5 e AM5; e obteve-se fotografias ilustrativas das modificações morfológicas ocorridas nas misturas: A, AB1, AB2, AB5 AB10 AC5 AC10 AM5 e AM10.

Os materiais usados nas análises microscópicas foram os dos mesmos corpos de prova, em forma de disco, utilizadas nas análises de DSC.

a.1) Preparação das lâminas

50 mg \pm 5 do material a ser analisado foram colocados entre lâminas de vidro, expostas à temperatura de 280°C, e em atmosfera inerte e submetidos à pressão de 0,34 Kgf/cm² durante 30 segundos e de 1,36 Kgf/cm² por mais 30

segundos, para a obtenção de filme fino e transparente, cerca de 50 μm de espessura, necessário à análise em microscópio ótico.

O resfriamento das lâmina se deu de forma rápida na presença de ar comprimido.

a.2) Procedimento Experimental

Na análise do comportamento da formação esferulítica nas misturas, os filmes entre lâminas de vidro para as amostras, A, AB5 e AM5, foram aquecidos controladamente à taxa de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, através do equipamento Mettler, da temperatura ambiente à temperatura de 265°C (condição limite imposta pelo aparelho utilizado), onde permaneciam 5 min. para garantir seu completo estado de fusão e destruição do histórico térmico obtido na sua conformação; em seguida, foram resfriadas à taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de 150°C quando não mais se observava modificação na conformação esferulítica do material.

Na análise da alteração morfológica -diminuição do tamanho dos esferulitos- em função da natureza e concentração dos aditivos macromoleculares filmes preparados entre lâminas, para todas as amostras, foram submetidos a fusão (265°C), no equipamento Mettler, durante 5 minutos e resfriados controladamente à taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente, guardadas em ambiente seco e posteriormente fotografadas.

b) - Análise de DSC

Calorimetria diferencial de varredura - DSC é a técnica calorimétrica de uso dominante na investigação analítica de polímeros e misturas poliméricas. Ela mede diferença de ganho ou de perda de energia entre uma amostra e a referência quando ambas se encontram expostas a um programa de temperatura controlado, isto é, mede a quantidade de calor requerida para aumentar a temperatura da amostra de um valor ΔT , igual àquele requerido para manter a amostra e a referência no mesmo ΔT . Seu processo de medida é quantitativo e a temperatura é uma variável independente do sistema.

Praticamente, todo processo físico e químico envolve mudanças na entalpia ou no calor específico do material. O DSC efetua estas medidas em pequenas quantidades de amostra (0,1 a 50 mg) de forma rápida e conveniente, visto que este instrumento de análise controla taxas de aquecimento e resfriamento com alta precisão.

A Figura 3.5, mostra esquematicamente um DSC de compensação de calor e de fluxo de calor .

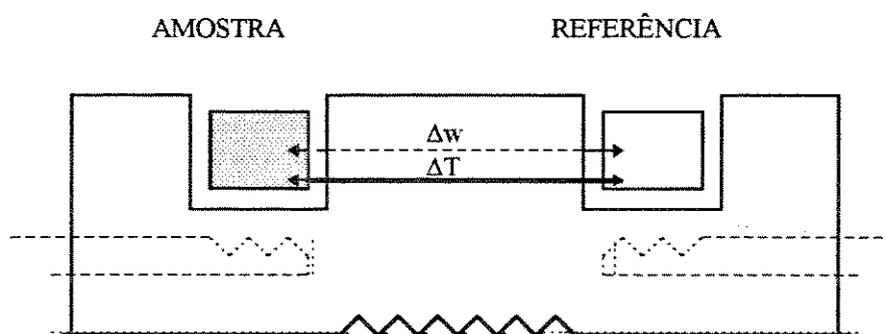


Figura.3.5 – Representação Esquemática - DSC compensação de calor (----) e fluxo de calor (—) [13]

No DSC de compensação de calor a amostra e a referência são aquecidas por fontes individuais de calor. Cada segmento (amostra e referência) funciona como um microcalorímetro. O sistema é então dividido em duas partes: 1 - controle de temperatura média e 2 - ajuste do diferencial de temperatura entre a amostra e a referência que possa ocorrer devido à existência de processos endotérmicos ou exotérmicos. Isso significa que a temperatura do compartimento da amostra é sempre mantida na mesma temperatura do compartimento de referência pelo ajuste da fonte de aquecimento. O calorímetro da amostra e da referência são mantidos à mesma programação de temperatura por energia elétrica. Um sinal proporcional à diferença entre o calor fornecido à amostra e o calor fornecido à referência, dH/dT , em função da temperatura é monitorado em função de temperatura ou tempo.

No DSC de fluxo a amostra e a referência são colocadas em suportes horizontais semelhantes, usualmente em “painéis” fechadas sobre bases condutoras termicamente individuais. Termopares são colocados presos às bases condutoras. Ajustes de temperatura são efetuados pelo aparelho entre a amostra e a referência devido a presença de reações endotérmicas e exotérmicas que possam vir a acontecerem na amostra. A energia fornecida ao sistema para suprir a diferença de temperatura entre a referência e a amostra decorrente das transformações termodinâmicas ocorridas na amostra é registrado pelo aparelho em função de temperatura e de tempo.

As análises de DSC foram realizadas com varredura de temperatura (na determinação das temperaturas de fusão e de cristalização, e dos respectivos calores de fusão e de cristalização) e à temperatura constante (levantamento de isotermas de

cristalização) utilizando o equipamento DSC de fluxo de calor da Du Pont, modelo 2.910. As taxas de aquecimento e resfriamento em ambos os estudos calorimétricos foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e todos os experimentos se deram na presença de gás inerte. A massa das amostras utilizadas nas análises de DSC com varredura de temperatura e à temperatura constante foi de, respectivamente, 18,00 mg e $9,00 \text{ mg} \pm 2$.

Os dados de fusão considerados na análise de miscibilidade dos polímeros, nas misturas em estudo, foram os da segunda fusão da varredura do DSC nas amostras. A utilização deste mecanismo se fez necessária, para que fosse apagado o histórico térmico da obtenção do material analisado, padronizando-se assim as condições térmicas de resfriamento em todas as amostras, pelo fato do resfriamento ter ocorrido de forma não controlada durante o seu processo de obtenção.

Os programas de aquecimento e resfriamento usados nos estudos de DSC estão ilustrados na figura 3.6 (a,b).

O programa (a) foi usado na obtenção de isotermas de cristalização para a análise comparativa do comportamento de cristalização nas misturas com o polímero puro submetido às mesmas condições de processamento; e o programa (b), empregado na obtenção do comportamento de fusão e de cristalização, utilizado na análise de existência de miscibilidade entre os componentes das misturas.

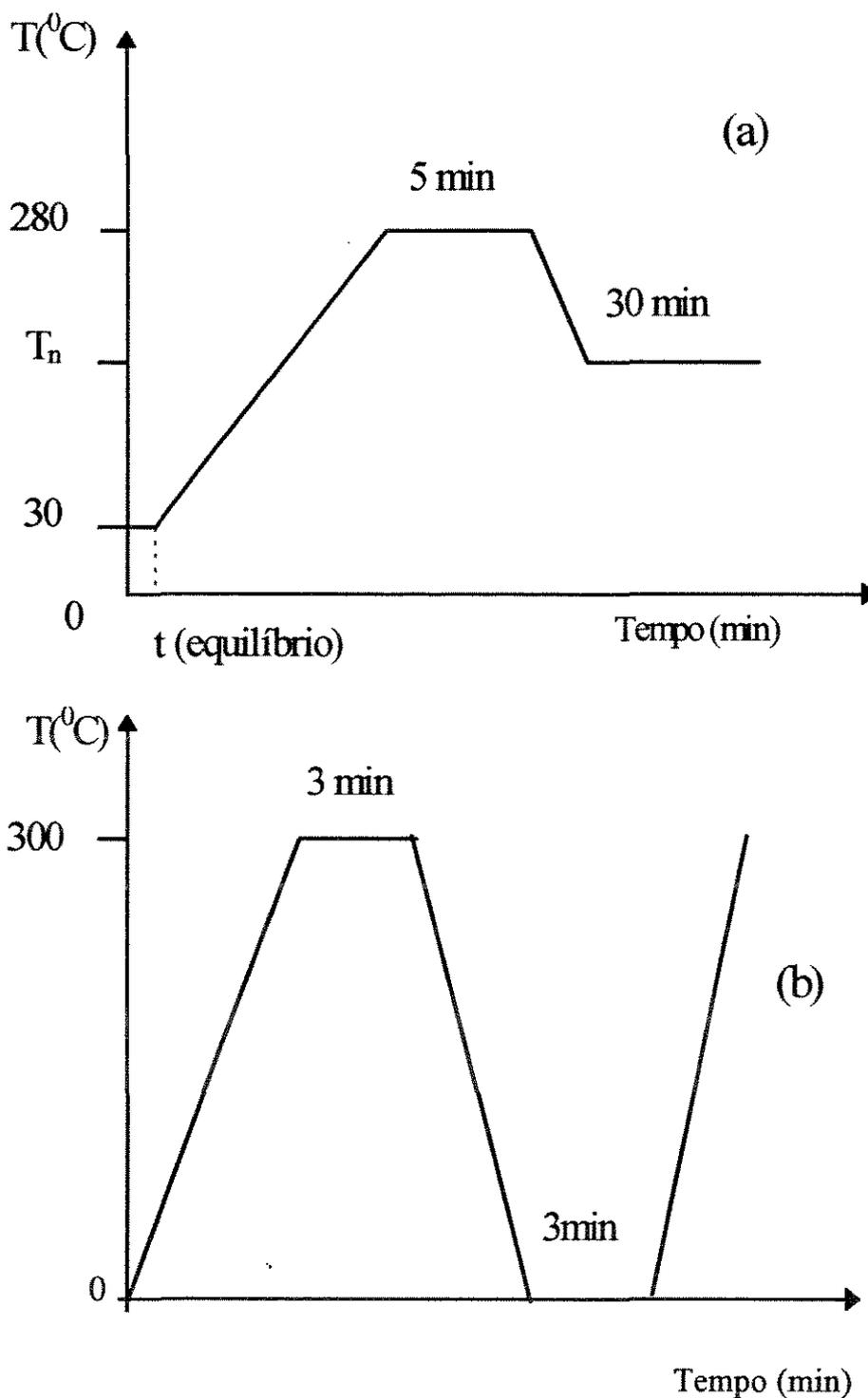


Figura 3.6 - Programas Térmicos Usados no DSC:(a) - Levantamento de Isotermas - taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e resfriamento rápido a uma determinada temperatura; e (b) - Análise Térmica Dinâmica - taxa de aquecimento e resfriamento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

c) - Análise Dinâmico-Mecânica

Polímeros são exemplos de materiais que apresentam características de sólidos elásticos e de líquidos viscosos, ou seja, são sólidos viscoelásticos.

Os materiais elásticos submetidos a tensões mecânicas têm capacidade de armazenar energia e os líquidos viscosos quando submetidos a tensões dissipam energia na forma de calor.

Quando um polímero no estado sólido é submetido a tensões mecânicas sua estrutura interna responde por movimentos moleculares ou movimentos de segmentos moleculares. Parte da energia aplicada ao sistema polimérico é armazenada na forma de energia potencial e parte dissipada na forma de calor.

A energia dissipada como calor manifesta-se nos materiais poliméricos como amortecedor mecânico. Esta energia é resultante da fricção interna existente entre as cadeias, causada pela deformação sofrida pelo material.

Em experimentos dinâmico mecânicos de polímeros sólidos a tensão é diretamente proporcional à deformação se a magnitude da deformação é bastante pequena. Se a tensão é aplicada senoidalmente, o resultado da deformação também variará desta forma; e, em casos especiais, a tensão e a deformação estarão em fase. No caso da tensão e deformação fora de fase, estas podem ser fatoradas uma em relação à outra, em dois componentes: um em fase e outro fora de fase de $\pi/2$ rad.

A razão da tensão em fase pela amplitude da deformação, ϵ_0 , (deformação máxima) é denominada módulo de armazenagem. Esta quantidade é representada por $E'(\omega)$. A razão da tensão fora de fase pela amplitude da deformação é o módulo.

de perda $E''(\omega)$. A razão entre o módulo de perda (E'') e o módulo de armazenagem (E') é denominada de $\tan \delta$.

Alternativamente, pode-se trabalhar com o vetor deformação; e, a razão da deformação em fase pela amplitude da tensão σ_0 é denominada de "compliance" de armazenagem, cuja quantidade é representada por $J'(\omega)$, e a razão da deformação fora de fase pela amplitude da tensão é denominada de "compliance" de perda, $J''(\omega)$.

Os parâmetros $E'(\omega)$ e $J'(\omega)$ estão associados com o armazenamento periódico e liberação completa de energia no processo de deformação senoidal e os parâmetros $E''(\omega)$ e $J''(\omega)$, refletem o uso não recuperável de energia mecânica aplicada para causar deformação na amostra. Em uma dada frequência e temperatura, a resposta dinâmica mecânica de um polímero pode ser resumida por alguns dos parâmetros citados: $E'(\omega)$ e $E''(\omega)$, $J'(\omega)$ e $J''(\omega)$ ou σ_0/ϵ_0 (módulo $E(\omega)$ absoluto) e $\tan(\delta)$.

No estudo de propriedades dinâmico-mecânicas em materiais poliméricos, o método da excitação e resposta senoidal é o mais utilizado. Nele, a tensão aplicada e a deformação resultante variam senoidalmente com o tempo, sendo a velocidade usualmente especificada pela frequência em ciclos por segundo (Hz) ou em radiano por segundo. A faixa de frequência comumente empregada nesta análise é de 10^{-2} a 10^{+6} Hz.

Para materiais com comportamento viscoelástico linear, a deformação se alterna senoidalmente e encontra-se fora de fase com a tensão, como mostra a figura

3.7

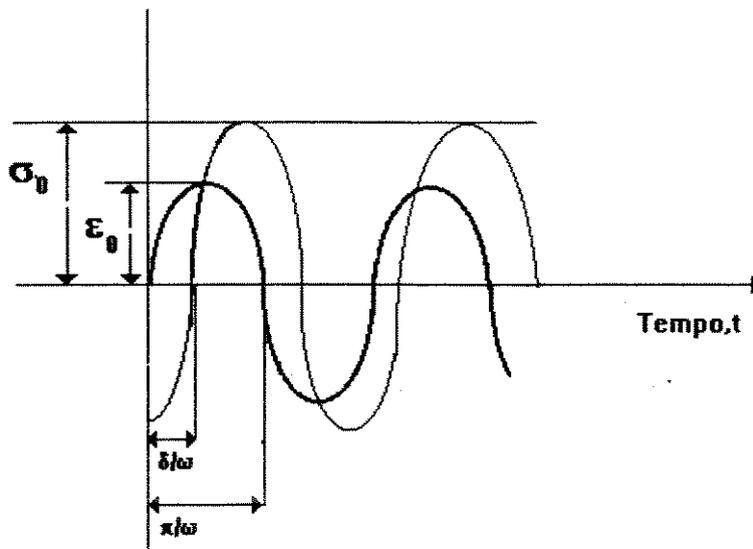


Figura 3.7 - Parâmetros usados para expressar resultados de DMA

Isto se dá devido à defasagem de tempo gerada pelo rearranjo molecular no material deformado. Esta defasagem está associada ao fenômeno de relaxação.

A deformação e a tensão podem ser expressa matematicamente por:

$$\epsilon = \epsilon_0 \text{sen} \omega t \tag{3.9}$$

e

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3.10)$$

aplicando o desenvolvimento trigonométrico em (3.10), obtém-se:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad (3.11)$$

a componente da tensão em fase com a deformação é definida matematicamente por: $\sigma_0 \cos \delta$; e a componente de tensão, 90° , fora de fase com a deformação é definida matematicamente por: $\sigma_0 \sin \delta$. Dividindo estas componentes pela amplitude da deformação, obtém-se os módulos em fase E' (real) e fora de fase E'' (imaginário)

$$\frac{\sigma}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \sin \omega t + \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \cos \omega t \quad (3.12)$$

sendo,

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3.13)$$

e

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta, \quad (3.14)$$

logo,

$$\sigma = \epsilon_0 E' \sin \omega t + \epsilon_0 E'' \cos \omega t \quad (3.15)$$

A perda de energia por ciclo ou amortecimento no sistema em estudo pode ser medida pela $\tan \delta$, definida como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (3.16)$$

que é a razão entre o trabalho dissipado como calor e o máximo de energia armazenada na amostra durante o período de um ciclo de deformação. Seu máximo ocorre próximo à T_g do material. O gráfico de $\tan \delta$ “*versus*” temperatura dá uma forte indicação da homogeneidade da mistura quando uma única T_g é detectada e de não-homogeneidade quando mais de uma T_g é detectada.

A técnica de análise dinâmico-mecânica, impondo-se um pequeno esforço mecânico oscilante em um sólido (ou líquido) viscoelástico e determinando-se tensões em componentes reais e imaginários, detecta essencialmente toda mudança no estado de movimento molecular quando a amostra em análise está submetida a uma varredura de temperatura. Três transições distintas podem ser vistas. São elas: transição α (primária), transição β e transição γ (secundárias) que são difíceis de serem observadas através de técnicas de análises térmicas convencionais. Cada transição corresponde a movimentos moleculares específicos os quais têm importante significado na relação estrutura/propriedade.

A transição α está associada com as relaxações de segmentos de cadeia. A transição β ocorre devido ao movimento de regiões amorfas, cadeias laterais e ramificações na cadeia principal (espinha dorsal) do polímero; a intensidade desta transição varia significativamente com o grau de ramificação presente na cadeia polimérica. A transição γ ocorre devido à rotação (crankshaft) no eixo de pequenos segmentos da cadeia principal; ela pode influenciar a estabilidade do material em baixas temperaturas quando submetido a impacto.

Segundo Murayama [14], na poliamida 6,6 o pico de transição α é atribuído ao movimento micro - Browniano das cadeias amorfas e corresponde à transição vítrea (T_g) do material; sua intensidade e temperatura tem se mostrado sensível à composição química do polímero e aos efeitos da presença da umidade. O pico β é atribuído ao grupo carbonila da poliamida devido a formação de ponte de hidrogênio e a temperatura correspondente ao máximo da curva $\tan \delta$ é influenciada pelo teor de umidade na poliamida. O pico γ é atribuída à rotação (crankshaft) no eixo de três ou mais átomos de carbono das cadeias entre grupos amida.

Uma representação esquemática do instrumento de análise dinâmico-mecânico é apresentada na figura 3.8.

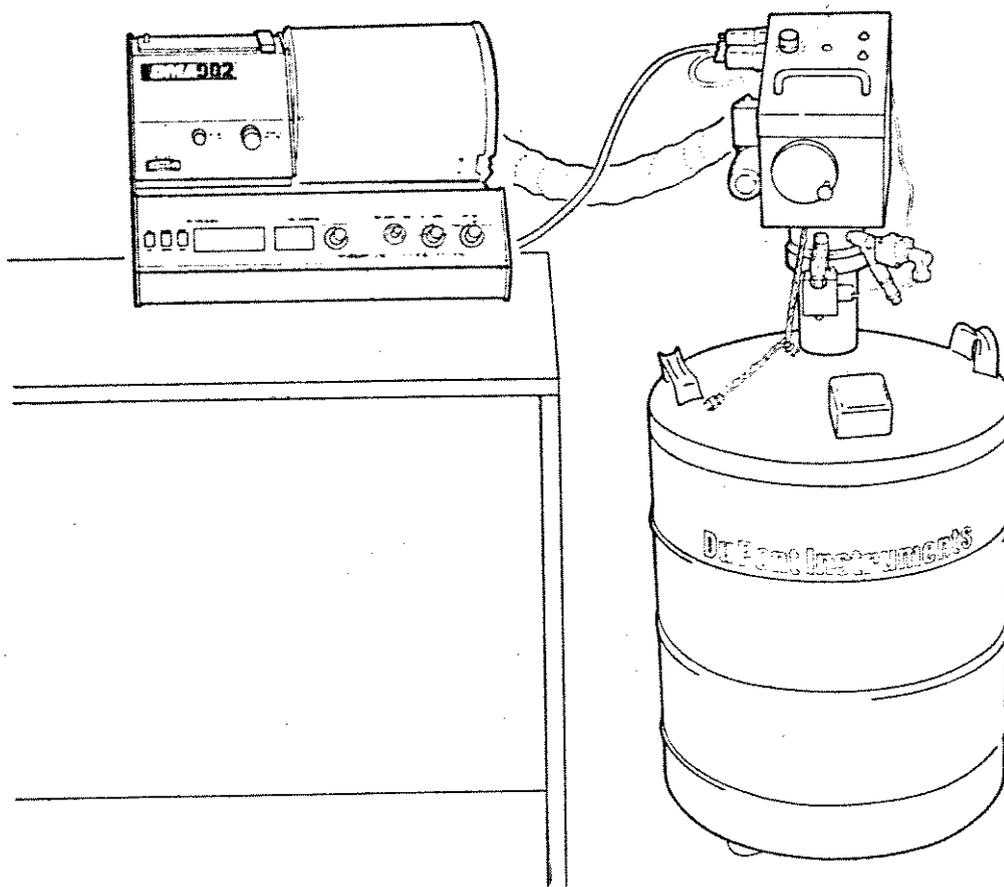


Figura 3.8- Esquema Experimental - DMA da Du Pont Modelo 982 com Sistema Automático de Resfriamento Controlado.

Neste trabalho, as propriedades dinâmico-mecânicas dos polímeros puros e de suas misturas no estado sólido foram medidas em um DMA da Du Pont modelo 983 e as análises realizadas com as amostras na forma de bastão de dimensões: $4,5 \text{ mm} \pm 2$ de comprimento entre as garras do aparelho e 2 mm de diâmetro.

As amostras foram submetidas à deformação com frequência imposta de 1 Hz e a varredura de temperatura programada para o intervalo de -100°C a 250°C com taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O resfriamento destas até a temperatura de -100°C se deu de forma não controlada (nas condições normais do aparelho) e todo experimento ocorreu na presença de gás inerte.

O equipamento de DMA, composto de oscilador mecânico, acionador e mostrador digital, operou com o princípio mecânico de frequência imposta. O coração deste instrumento é um conjunto de duas garras, suporte de amostra, que se encontram montadas em pivôs que são responsáveis pela flexão do sistema.

Quando o aparelho entra em funcionamento as garras suporte de amostra, equilibradas em paralelo, oscilam em volta dos pivôs de flexão (feitos de material de baixa histérese).

As amostras com forma e dimensões conhecidas são rigidamente presas de forma perpendicular entre as garras.

A posição de um par (garra/pivô) é fixa, enquanto a posição do outro par é móvel por meio de um cursor mecânico para acomodar uma larga variedade de comprimento de amostra. Uma vez estabelecido o espaçamento desejado entre as garras, os elementos do par móvel são conectados entre si em posição adequada para ser mantido em paralelo com o par fixo.

O corpo do sistema (amostra/garra) é deslocado e colocado em oscilação por um transdutor eletrônico que mantém constante a frequência preestabelecida na amostra. Em operação, a garra ativa é movimentada levemente em torno de seu pivô gerando um tipo de deformação senoidal que coloca a amostra sob tensão de flexão. A dissipação de energia é diretamente medida pela quantidade de potência necessária para manter constante a frequência e a amplitude no aparelho.

O sistema eletrônico do aparelho é modelado para compensar perdas de energia na amostra. A energia adicional é utilizada para acionar a garra que força o sistema a oscilar continuamente, com varredura de temperatura.

Os cálculos dos parâmetros viscoelásticos: módulo de tensão em fase, módulo de tensão fora de fase e $\tan \delta$ foram feitos usando o programa de análise de dados disponível no analisador térmico acoplado ao aparelho e os resultados plotados na sua unidade de saída.

A escolha dessa condução experimental se deu em virtude da mesma poder representar, aproximadamente, as condições de uso do material na frequência estabelecida.

CAPÍTULO - 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Análise da Morfologia

O entendimento da influência de esferulitos nas propriedades mecânicas de materiais polímeros cristalinos é de fundamental importância à sua moldagem, pelo fato destes poderem causar tensões interfaciais na estrutura do material capazes de comprometerem a resistência mecânica de tração do material e dificultam sua manufatura, principalmente na forma de fios.

A diminuição ou aumento do tamanho e da quantidade de esferulitos na morfologia de polímeros cristalinos respondem pelas alterações das suas propriedades mecânicas. Neste trabalho, presença de aditivos macromoleculares em poliamida 6,6 diminuíram de forma discreta a quantidade e o tamanho dos esferulitos presentes na sua morfologia.

A morfologia da poliamida 6,6, observada através de microscópio ótico sob luz polarizada com polarizadores cruzados, foi visualizada por um conjunto de pequenos esferulitos dispostos numa matriz amorfa, que diminuíram de tamanho à medida em que se aumentou a quantidade de aditivo macromolecular neste.

Durante a realização da filmagem do crescimento esferulíticos na análise de microscopia ótica realizada na poliamida 6.6 e nas misturas AB5 e AM5, não foi possível acompanhar seu desenvolvimento, pois estes eram vistos em grande quantidade de forma pontual brilhante durante o aquecimento das amostras até a temperatura de $216^{\circ}\text{C} \pm 5$ quando começavam a desaparecer, diminuindo sua intensidade luminosa e deixando de ser definitivamente observados na temperatura de 265°C . Durante a aplicação da mesma técnica no resfriamento das amostras fundidas, o aparecimento dos esferulitos dava-se de forma rápida, em grande quantidade (tamanho muito pequeno) a partir da temperatura de $245^{\circ}\text{C} \pm 2$, aumentando apenas sua intensidade luminosa à medida que a temperatura diminuía.

Na análise em microscopia ótica das misturas poliamida 6,6/polycarbonato a 5 e 10% no estado fundido, observou-se que o desaparecimento dos esferulitos, na temperatura de $\pm 235^{\circ}\text{C}$, davam lugar ao aparecimento de gotas transparentes de cor levemente amarelada que aumentavam de tamanho à medida em que a temperatura aumentava, apresentando assim evidente separação de fase.

Fotografias tiradas das análises de microscopia ótica da poliamida 6,6 e misturas no estado sólido revelaram que a presença de aditivos macromoleculares diminuíram, o tamanho dos esferulitos presentes na poliamida 6,6. Estes que eram em média de $\cong 3 \mu\text{m}$ na poliamida 6,6 passaram a ser de $\cong 1,3 \mu\text{m}$ nas misturas AC10 e AM10 e de tamanho inferior a $1,3 \mu\text{m}$ na mistura AB10. Na mistura AB1 não foi observado nenhuma alteração no tamanho e distribuição dos esferulitos comparados ao da poliamida 6,6. Porém, na mistura AB2 foi observado um aumento

na regularidade do tamanho e distribuição dos esferulitos. A diminuição do tamanho dos esferulitos em todas as misturas a 5% se deu de forma discreta e nas misturas a 10% de forma mais acentuada.

As figuras 4.1(a,b,c,d,e) mostram, respectivamente, as fotomicrografias das análises em microscópio ótico com luz polarizada da poliamida 6,6 e das misturas AB2, AB10, AC10 e AM10.

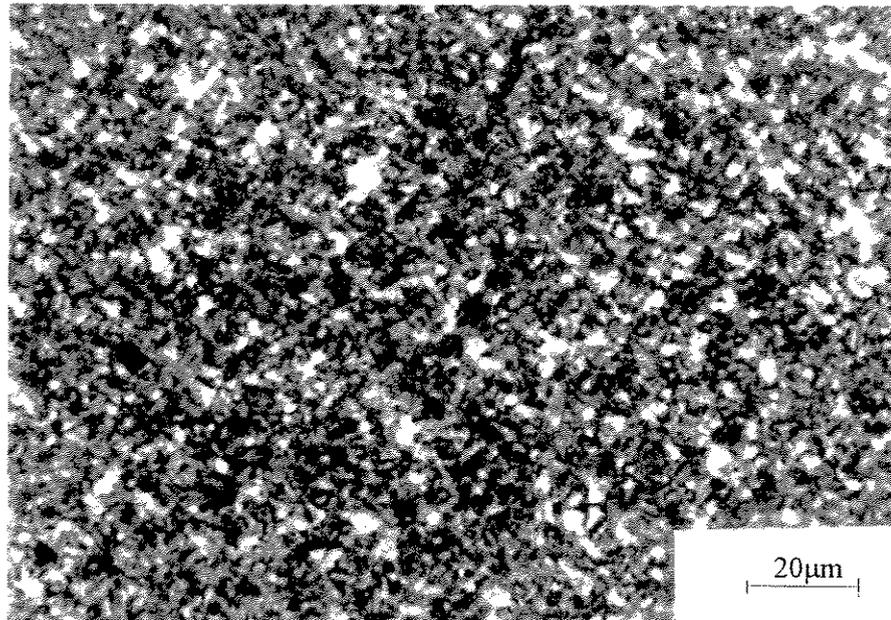


Figura 4.1a - Fotomicrografia da poliamida 6,6 obtida em microscópio ótico com luz polarizada (aumento de 630 x) - partes claras correspondem aos esferulitos.

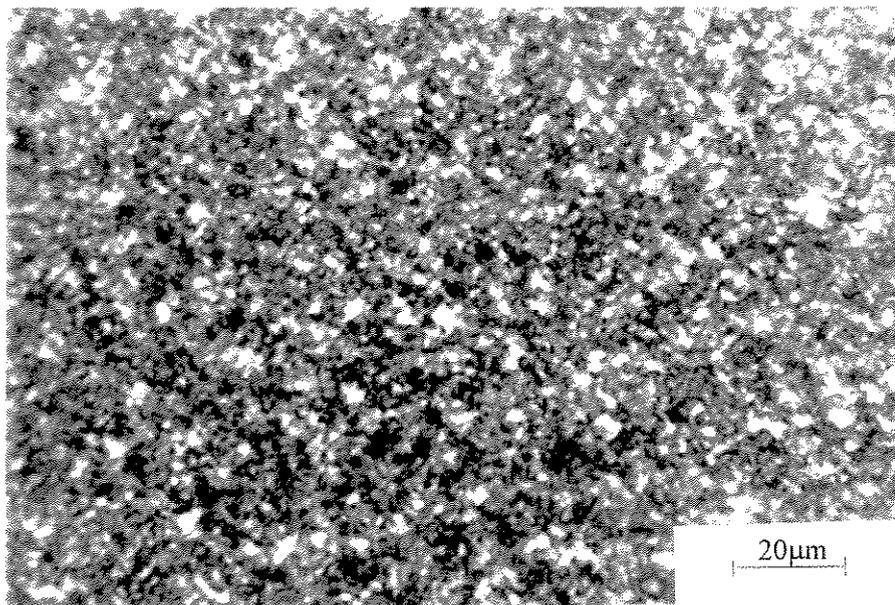
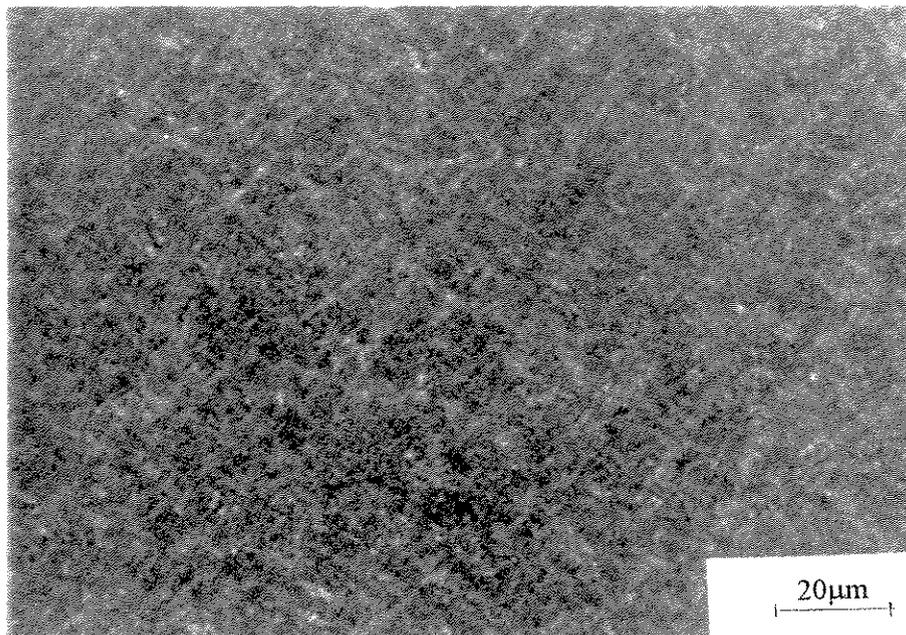


Figura 4.1b - Fotomicrografia da mistura AB2 obtida em microscópio ótico com luz polarizada (aumento de 630 x) - partes claras correspondem aos esferulitos.



4.1c - Fotomicrografia da mistura AB10 obtida em microscópio ótico com luz polarizada (aumento de 630 x) - partes claras correspondem aos esferulitos.

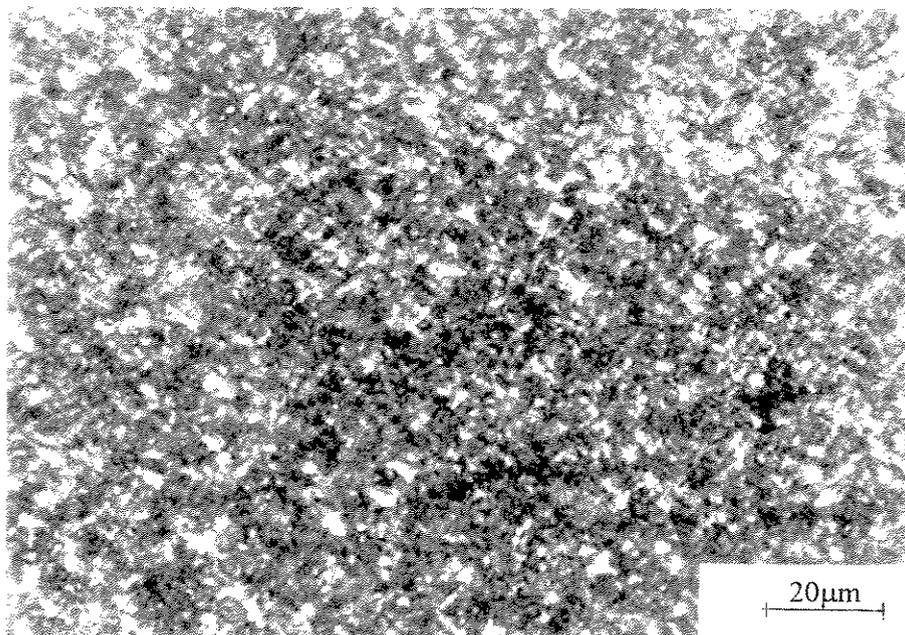


Figura 4.1d - Fotomicrografia da mistura AC10 obtida em microscópio ótico com luz polarizada (aumento de 630 x) - partes claras correspondem aos esferulitos.

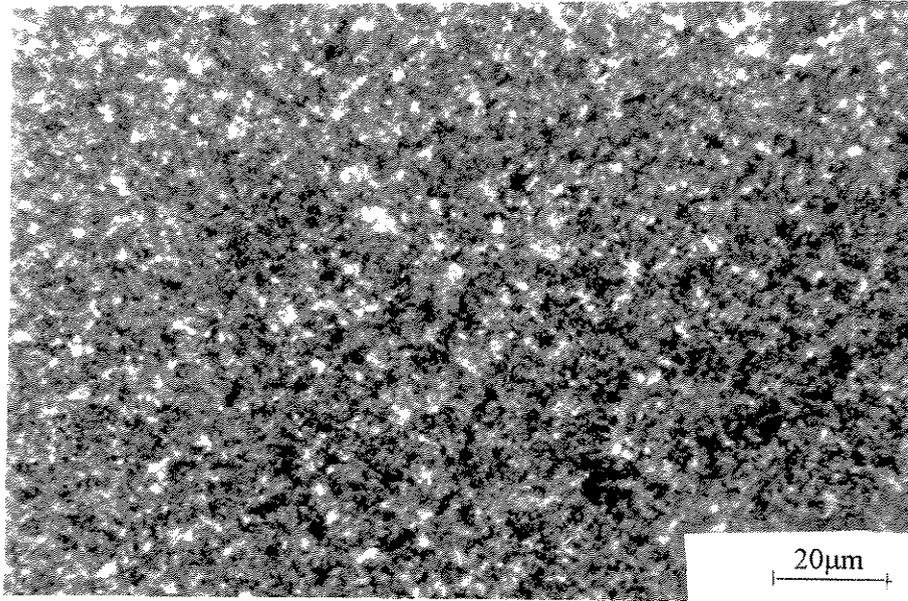


Figura 4.1e - Fotomicrografia da mistura AM10 obtida em microscópio ótico com luz polarizada (aumento de 630 x) - partes claras correspondem aos esferulitos.

4.2 - Análise de Miscibilidade nas Misturas

O modelo mais simples usado para descrever miscibilidade entre os componentes de uma mistura polimérica binária, elemento cristalizável/elemento amorfo, considera que o sistema contém duas fases em equilíbrio: uma cristalina e uma amorfa; e que a composição morfológica da mistura e o crescimento de cristais variam com a condução do processo de cristalização.

Os termogramas de fusão e de cristalização das análises de DSC com varredura de temperatura, realizados na poliamida 6,6 e misturas, figuras 4.2(a,b,c,d), mostram de forma nítida que os picos característicos de fusão e de cristalização se deslocaram levemente para a esquerda (menor temperatura) à medida em que se aumentou a concentração do aditivo nas misturas. Isto de certo ocorre porque os aditivos são macromoléculas que conduzem a modificações na termodinâmica e nos parâmetros cinéticos da cristalização da poliamida 6,6, com a conseqüente diminuição de sua cristalinidade.

A tabela 4.1 apresenta os dados de temperatura de fusão e de cristalização e dos calores de fusão e de cristalização das amostras analisadas no DSC com varredura de temperatura.

As figuras 4.3(a,b) apresentam os gráficos de comportamento de cristalização e de fusão, respectivamente, das misturas AB, AC e AM em função da concentração de aditivo macromolecular, obtidos com os dados da Tabela 4.1.

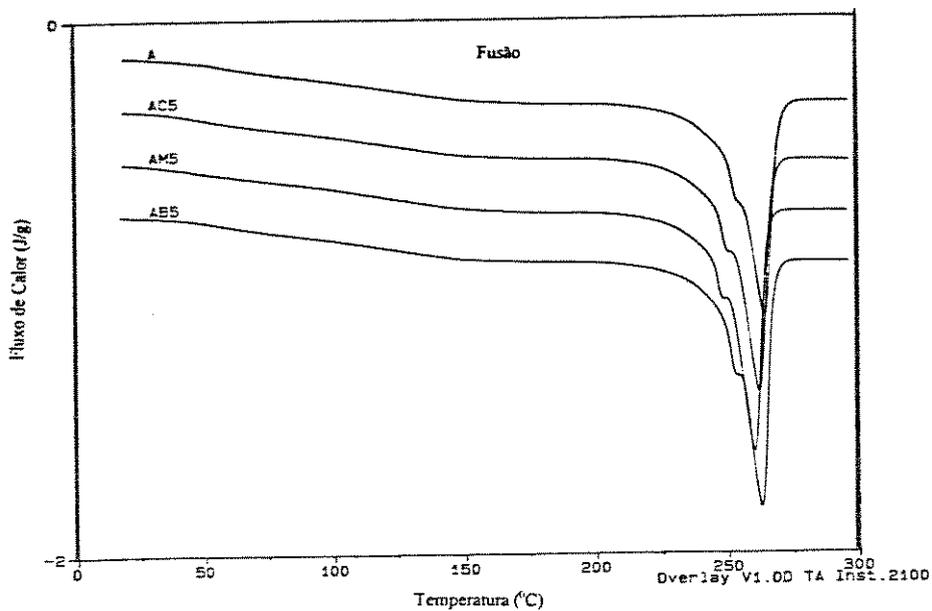


Figura 4.2a - Termogramas de Fusão - poliamida 6,6 e misturas :AB5, AC5 e AM5.

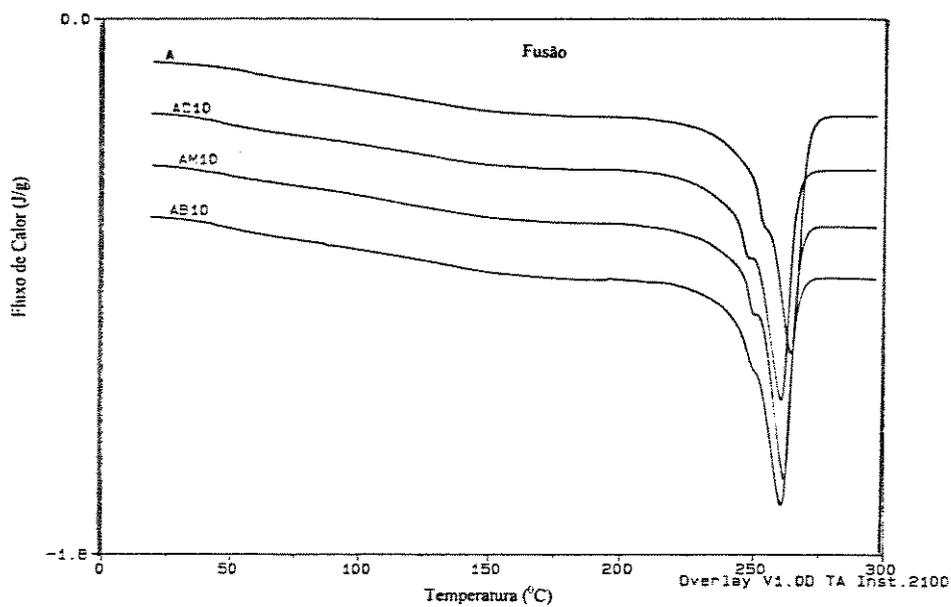


Figura 4.2b - Termogramas de Fusão - poliamida 6,6 e misturas: AB10, AC10 e AM10.

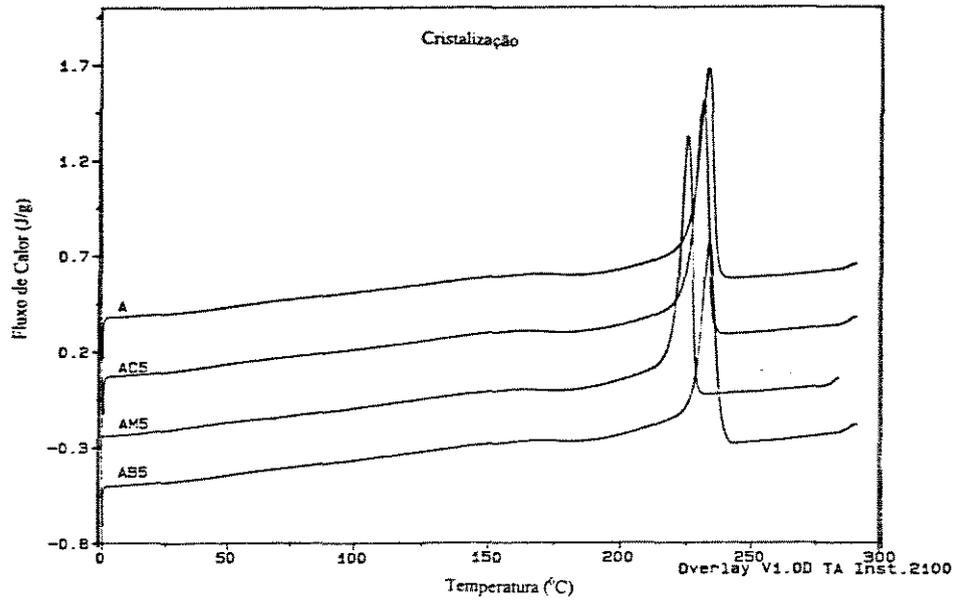


Figura 4.2c - Termogramas de Cristalização - poliamida 6,6 e misturas: AB5, AC5 e AM5.

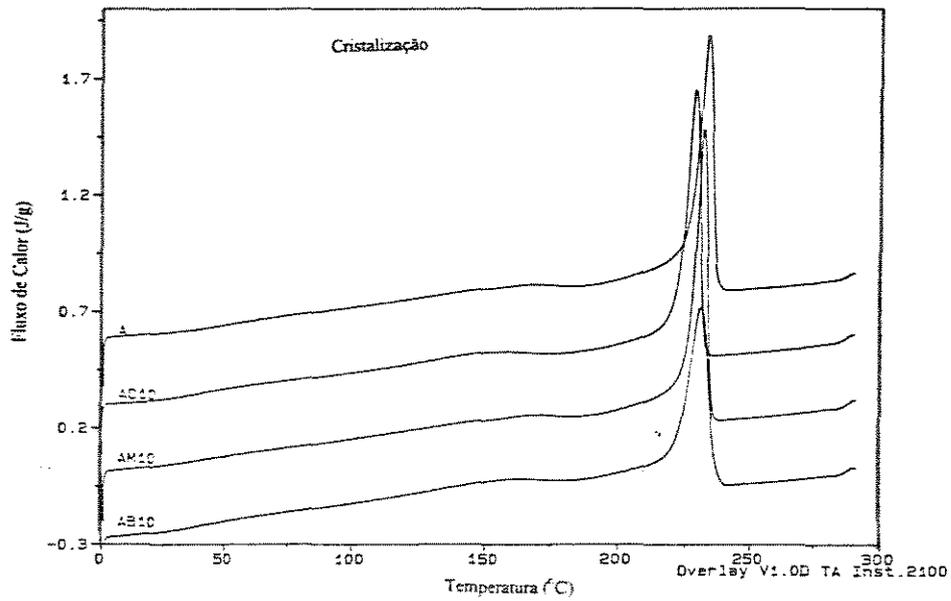


Figura 4.2d - Termogramas de Cristalização - poliamida 6,6 e misturas: AB10, AC10 e AM10.

Tabela 4.1 - Dados de Fusão e de Cristalização das Misturas e Componentes Puros A e B.

Amostras	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)
AB1	235,11	263,86	75,46	61,11
AB2	234,91	265,64	70,62	59,84
AB5	234,00	263,18	77,59	57,62
AB10	230,78	260,51	67,04	53,70
AC5	231,48	261,37	76,05	61,93
AC10	229,32	260,15	71,71	57,94
AM5	232,22	262,79	71,88	61,48
AM10	232,08	261,50	70,65	58,76
A	234,03	263,83	75,49	57,40
B	177,29	215,63	44,26	54,22

T_c - temperatura de cristalização, T_m - temperatura de fusão, ΔH_m - variação da entalpia de fusão, ΔH_c - variação da entalpia de cristalização.

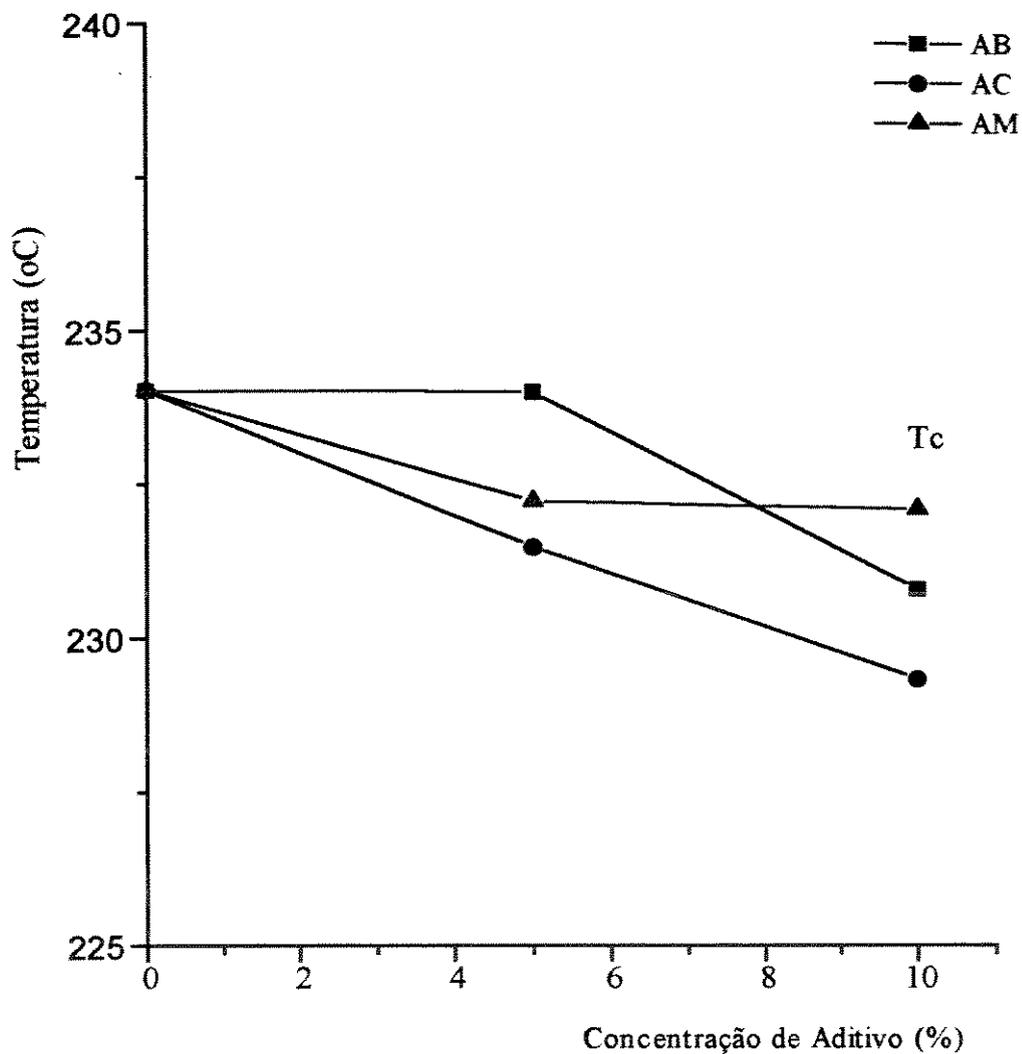


Figura 4.3a - Comportamento de Cristalização das Misturas em Função da Concentração dos Aditivos.

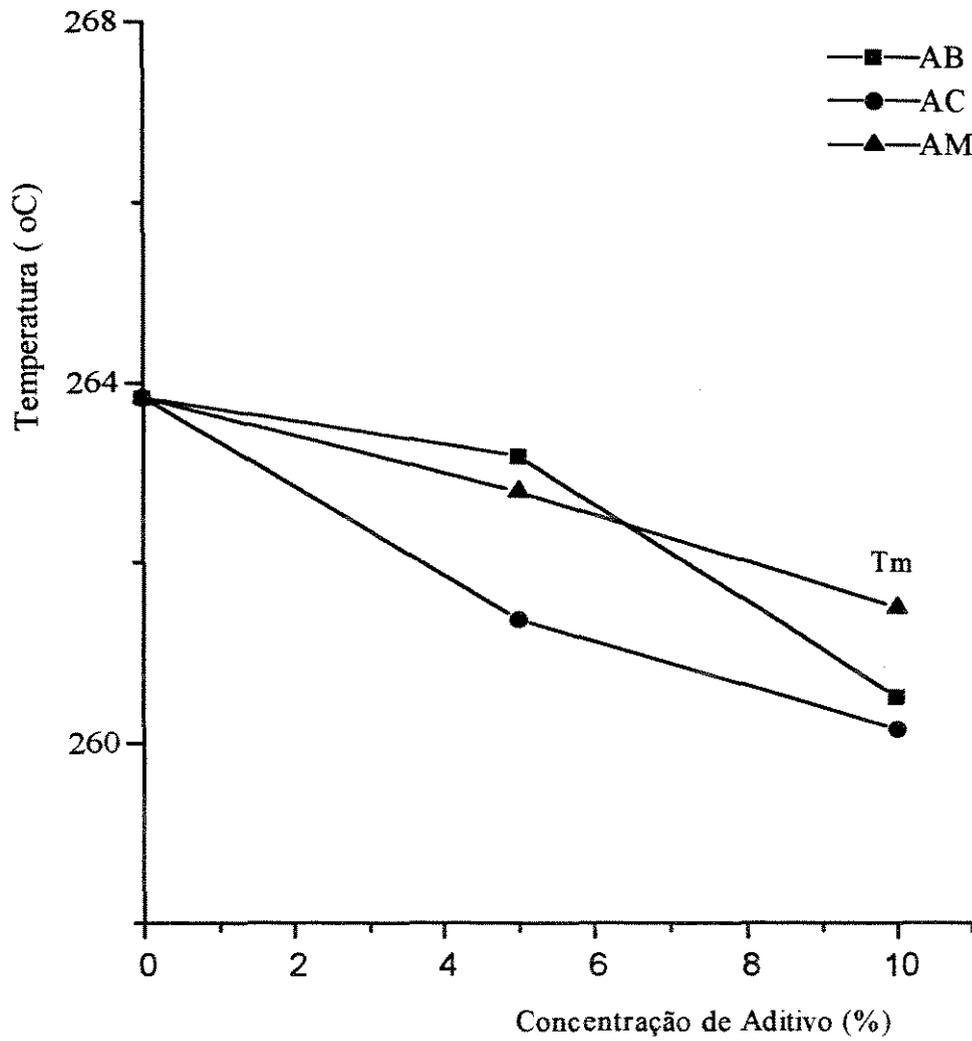


Figura 4.3b - Comportamento de Fusão das Misturas em Função da Concentração dos Aditivos.

A elevação do ponto de fusão verificada na mistura AB2 pode ter ocorrido devido ao aperfeiçoamento da conformação esferulítica provocada pela presença de pequena quantidade do aditivo macromolecular, como pode ser observado na fotomicrografia 4.1b.

A depressão da temperatura de fusão tem sido empregada em misturas de vários pares de polímeros cristalinos/amorfos na verificação da existência de miscibilidade através da determinação do parâmetro de interação de Flory (χ_{12}). Contudo, o uso deste procedimento tem sido muito discutido devido a complexidade existente entre a relação: cristalização e temperatura de fusão de mistura com polímero cristalizável [15 16].

Em muitos casos, o fenômeno da depressão do ponto de fusão tem sido atribuído a efeitos termodinâmicos decorrentes da presença de interações químicas entre os constituintes da mistura; no entanto, deformação de cristais, diminuição de sua espessura lamelar comparada ao do polímero puro, método de obtenção da mistura e ocorrência de recozimento ou reorganização estrutural do material durante a análise de DSC também levam misturas poliméricas a apresentarem depressão no ponto de fusão [16,17,18].

Se algum dos fatores acima citados ocorrer de forma marcante no processo de obtenção da mistura ou durante a realização dos ensaios experimentais o estudo de sua miscibilidade, através do cálculo de parâmetro de interação por dados de depressão de ponto de fusão, torna-se de pouca ou nenhuma significância.

Apesar do exposto, muitos estudos termodinâmicos de miscibilidade em mistura de polímeros cristalizáveis com polímeros amorfos têm sido realizados através do estudo da depressão do ponto de fusão, utilizando-se o modelo desenvolvido por Nishi - Wang [2]. Neste trabalho, também foi empregado o referido modelo na verificação de indicativo de miscibilidade em todas as misturas em estudo, até mesmo a do tipo AB (cristalino/cristalino), pelo fato de tratar-se de mistura com pequenas quantidades do componente B que segundo Verma et al [5], o material resultante da mistura AB apresenta caráter de mistura polimérica binária, formada por um elemento cristalizável e um amorfo, com o polímero cristalino (B) em menor quantidade se solidificando na forma amorfa.

A representação gráfica de $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ vs ϕ_1 / T_m , parâmetros da equação de Nishi - Wang, tende a uma linha reta que apresenta coeficiente angular positivo e intercepta o eixo coordenado y em zero ou próximo de zero quando o sistema apresenta miscibilidade. O parâmetro de interação χ_{12} , obtido através do coeficiente angular desta reta é negativo e indica que a mistura é favorável do ponto de vista termodinâmico.

A utilização da temperatura de fusão das misturas AB, AC e AM, obtida das análises de DSC, na determinação do parâmetro de interação termodinâmico através da equação de Nishi - Wang mostrou que para mistura AB o gráfico $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ vs ϕ_1 / T_m é uma linha reta que intercepta o eixo y próximo de zero com valor de

intercessão na ordenada $a = 0,4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ extremamente pequeno que torna o uso da equação de Nishi - Wang perfeitamente justificado e inclinação $b = 0,340$. Foi calculado o valor da densidade da energia de interação da mistura, $B = -7,575 \text{ cal / cm}^3$ da poliamida 6 modificada e o valor do parâmetro de interação, $\chi_{12} = -0,974$ à 270°C . O sinal negativo do parâmetro de interação para o sistema poliamida 6,6 / poliamida 6 indica que o par polimérico pode formar uma mistura termodinamicamente estável. A grande similaridade química existente entre os constituintes da mistura AB de certo favoreceu, na fusão, a miscibilidade do aditivo macromolecular com a poliamida 6,6.

A ordem de grandeza do parâmetro de interação encontrado para a mistura AB superior aos valores obtidos para outros pares de mistura polímero - polimérico (com um componente cristalizável e um amorfo) existentes na literatura [2,16,17, 18, 19], pode ser atribuído ao baixo número de pontos utilizados na sua determinação e o rigor não cumprido na determinação da temperatura de equilíbrio de fusão do polímero puro (T_m^0) que de certo induzem a erros no valor encontrado nesta análise. Contudo, o objetivo deste trabalho não foi a determinação do parâmetro de interação de Flory, mas sim verificar a tendência da existência de miscibilidade nas misturas obtidas que depende dos valores da depressão do ponto de fusão do polímero cristalizável nas concentrações estudadas.

O gráfico $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ vs ϕ_1 / T_m para a mistura AC apresentou uma reta com

coeficiente angular negativo, $b = -0,609$. Calculado o valor da densidade da energia

de interação polímero-polímero na mistura, $B = 13,568 \text{ cal / cm}^3$ de policarbonato foi encontrado para o valor do parâmetro de interação, $\chi_{12} = 3,067$ à 265°C . O sinal positivo deste indica inexistência de estabilidade termodinâmica na misturas AC. Este resultado está de acordo com o trabalho publicado por Eguiazábal [20] misturando policarbonato com poliamida 6 (polímero de mesma natureza química da poliamida 6,6) onde a mistura não apresentou miscibilidade. O alto valor encontrado para o parâmetro de interação também pode ser atribuído às razões apresentadas para o mesmo caso verificado na mistura AB.

Para a mistura AM, o gráfico $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ vs ϕ_1 / T_m apresentou tendência a não linearidade indicando uma dependência do parâmetro de interação, χ_{12} , com a composição da mistura.

As tabela 4.2 mostra os valores dos termos da equação de Nishi - Wang, calculados para serem usados na determinação do parâmetro de interação, χ_{12} e a figura 4.3 os gráficos de $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ vs ϕ_1 / T_m das misturas AB, AC e AM.

Tabela 4.2 - Variáveis da Equação de Nishi - Wang (2.7) para Determinação de χ_{12}

Amostra	$N_1 \times 10^4$	$N_2 \times 10^3$	r	$\phi_1 \times 10^2$	$1/\phi_1 (1/T_m - 1/T_m^0)$	ϕ_1 / T_m
AB1	0,62	3,06	2,00	0,9997	(a)	$0,38 \times 10^{-4}$
AB2	1,24	3,03	2,00	2,0052	$-3,5 \times 10^{-4}$ (b)	$0,4 \times 10^{-4}$
AB5	3,09	2,94	2,00	4,9927	$0,7 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$
AB10	6,18	2,78	2,00	10,0032	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$
AC5	1,37	2,94	1,07	4,0641	$2,1 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-4}$
AC10	2,75	2,78	1,07	8,2508	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
AM5	3,49	2,94	2,28	4,9080	$0,7 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$
AM10	6,99	2,78	2,28	9,8548	$0,7 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$

(a) - não apresentou depressão no ponto de fusão.

(b) - apresentou elevação no ponto de fusão.

N_1 - número de moles do diluente, N_2 - número de moles do soluto, $r = V_2 / V_1$ - razão entre o volume molar do soluto e o volume molar do diluente, ϕ_1 - fração volumétrica do diluente, T_m - temperatura de fusão na escala Kelvin do componente cristalizável na mistura, T_m^0 - temperatura de fusão na escala Kelvin do componente cristalizável na mistura no estado puro.

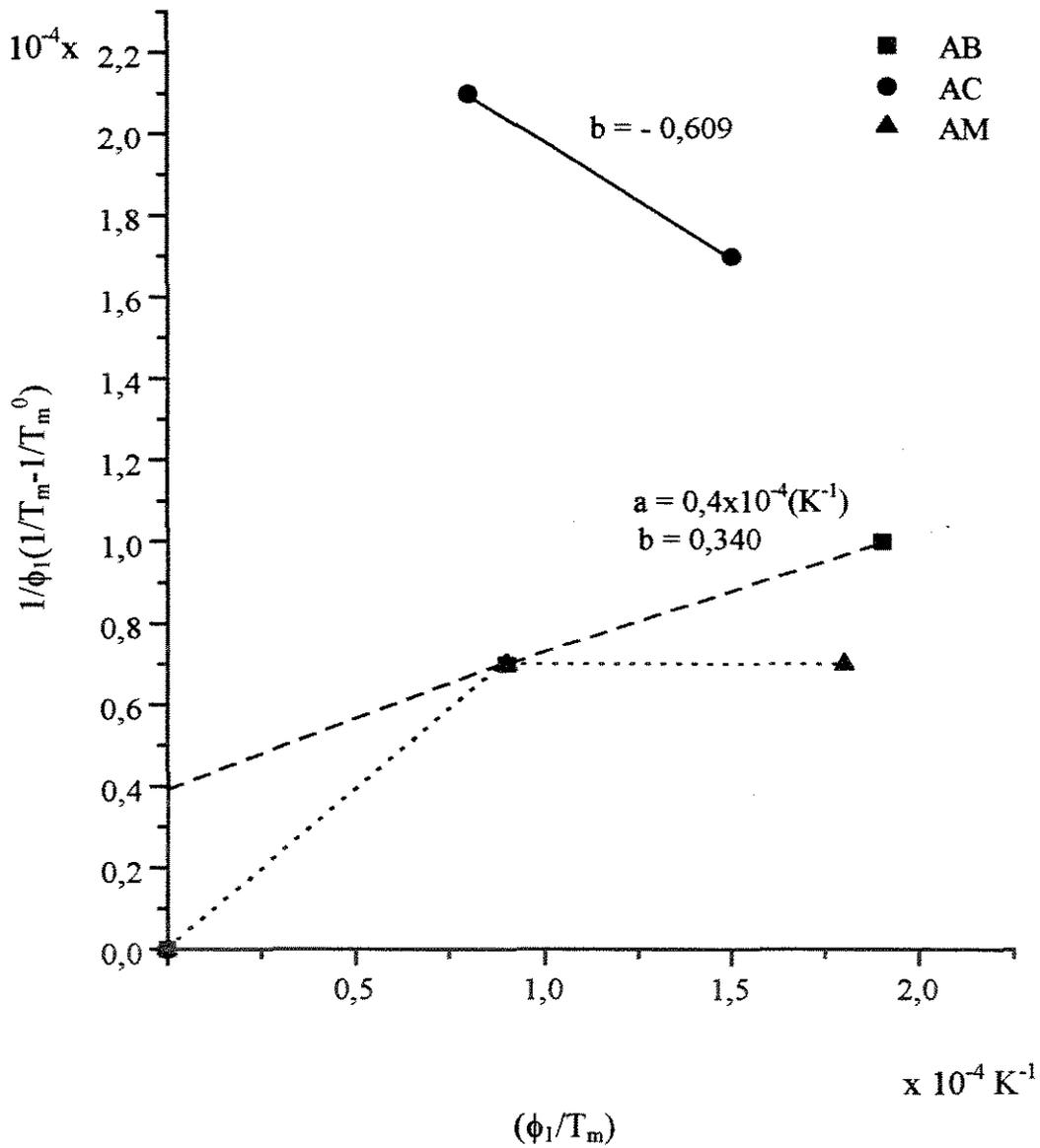


Figura 4.4 - Gráfico $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right)$ "versus" ϕ_1 / T_m para as Misturas AB, AC e AM.

a - coeficiente linear da reta, b - coeficiente angular da reta.

Como pode ser visto na tabela 4.1 as temperaturas de cristalização, obtidas das análises de DSC com varredura de temperatura, das misturas AB1 e AB2, aumentaram aproximadamente 1°C em relação à temperatura de cristalização da poliamida 6,6. A mistura AB5 apresentou temperatura de cristalização igual à da poliamida 6,6 e a mistura AB10 apresentou diminuição na temperatura de cristalização de 3°C em relação ao da poliamida 6,6. As misturas AC5 e AC10 apresentaram diminuições significativas na temperatura de cristalização de aproximadamente 4 e 5°C , respectivamente, em relação à da poliamida 6,6 e as misturas AM5 e AM10 apresentaram diminuição na temperatura de cristalização de aproximadamente 2°C em relação à da poliamida 6,6 porém não apresentaram variação na temperatura de cristalização entre si.

4.3 - Análise do Tempo Total de Cristalização

Análise do comportamento de cristalização da poliamida 6,6 e das misturas através das isotermas obtidas de DSC mostraram uma influência significativa dos aditivos macromoleculares no tempo de cristalização total das misturas poliméricas em relação à da poliamida 6,6, principalmente na faixa de temperatura de 235 a 240^oC. As figuras 4.5(a, b) mostram, de forma ilustrativa, cristalizações isotérmicas à 240^oC realizadas através de DSC na poliamida 6,6 e misturas AB2, AB5, AB10, AC5 e AC10 respectivamente; e, as figuras 4.6(a, b, c) mostram graficamente o comportamento do tempo total de cristalização obtidos desta análise, realizada na faixa de temperatura considerada, em todas as misturas em estudo comparada à da poliamida 6,6.

Observa-se que o tempo total de cristalização das misturas, próximo à temperatura de fusão do componente puro, tende a aumentar de forma significativa em todas as concentrações.

Os dados de tempo total de cristalização da poliamida 6,6 e das misturas, obtidos das análises de DSC à temperatura constante, são apresentados na Tabela 4.3. Eles indicam que o tempo total de cristalização, a uma dada temperatura, pode ser aumentado com a introdução de aditivos. Qualitativamente pode-se antecipar que, durante o processamento (refinamento), a cristalização pode ser retardada para um ponto onde as tensões do material sejam suficientemente altas para impedir a formação de esferulitos diminuindo assim a quantidade destes no produto final.

Vale ressaltar que os dados devem ser analisados com cautela, devido à dificuldade de se estabelecer o ponto exato de término do processo de cristalização. O método também é extremamente sensível às presenças de contaminantes na amostra, tais como produtos de degradação termoxidativos, que se comportam como agentes nucleantes.

Sample: A240.01
 Size: 7.6000 mg
 Method: CHANG
 Comment: ISD A 240C

DSC

File: A240.01
 Operator: OO/GISELIA
 Run Date: 25-May-94 07:11

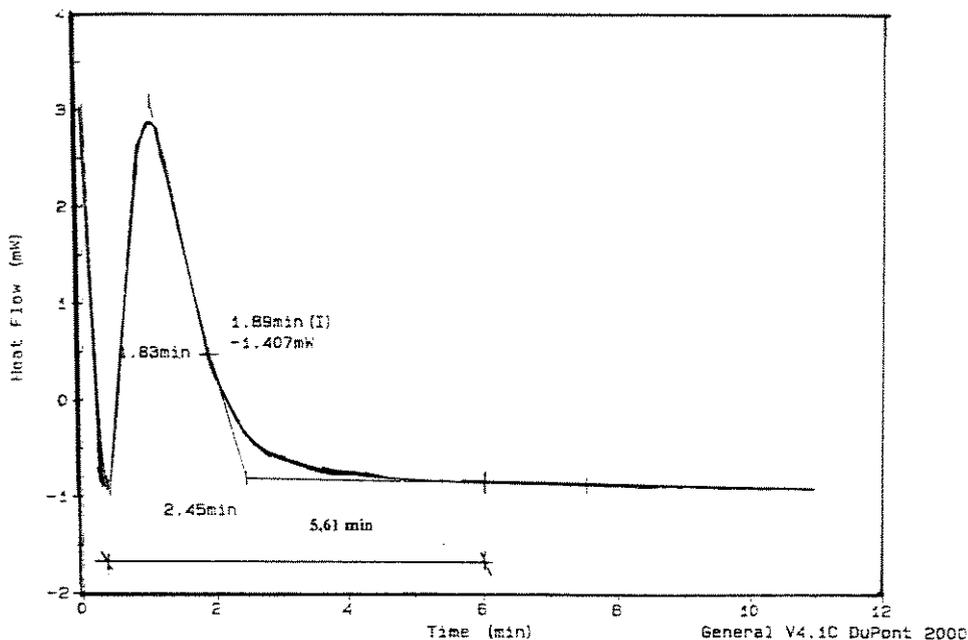


Figura 4.5a - Cristalização Isotérmica da Poliamida 6,6 a 240⁰C.

Sample: AM5240
 Size: 6.6000 mg
 Method: CHANG
 Comment: ISD AM5 24C

DSC

File: C:AM5240.01
 Operator: OO/GISELIA
 Run Date: 21-Jul-94 08:53

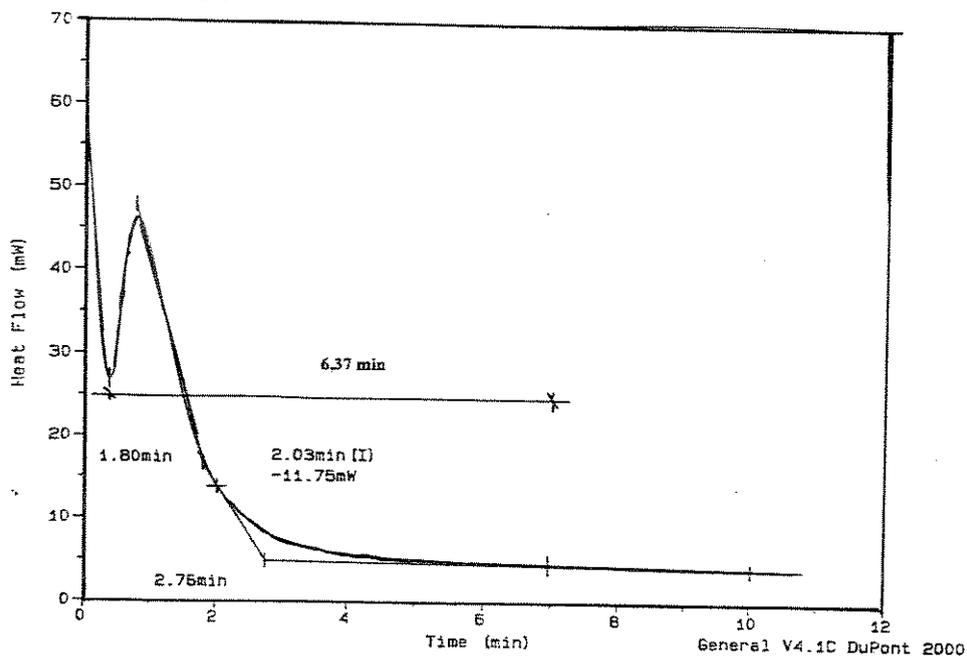


Figura 4.5b - Cristalização Isotérmica da Mistura AM5 a 240⁰C.

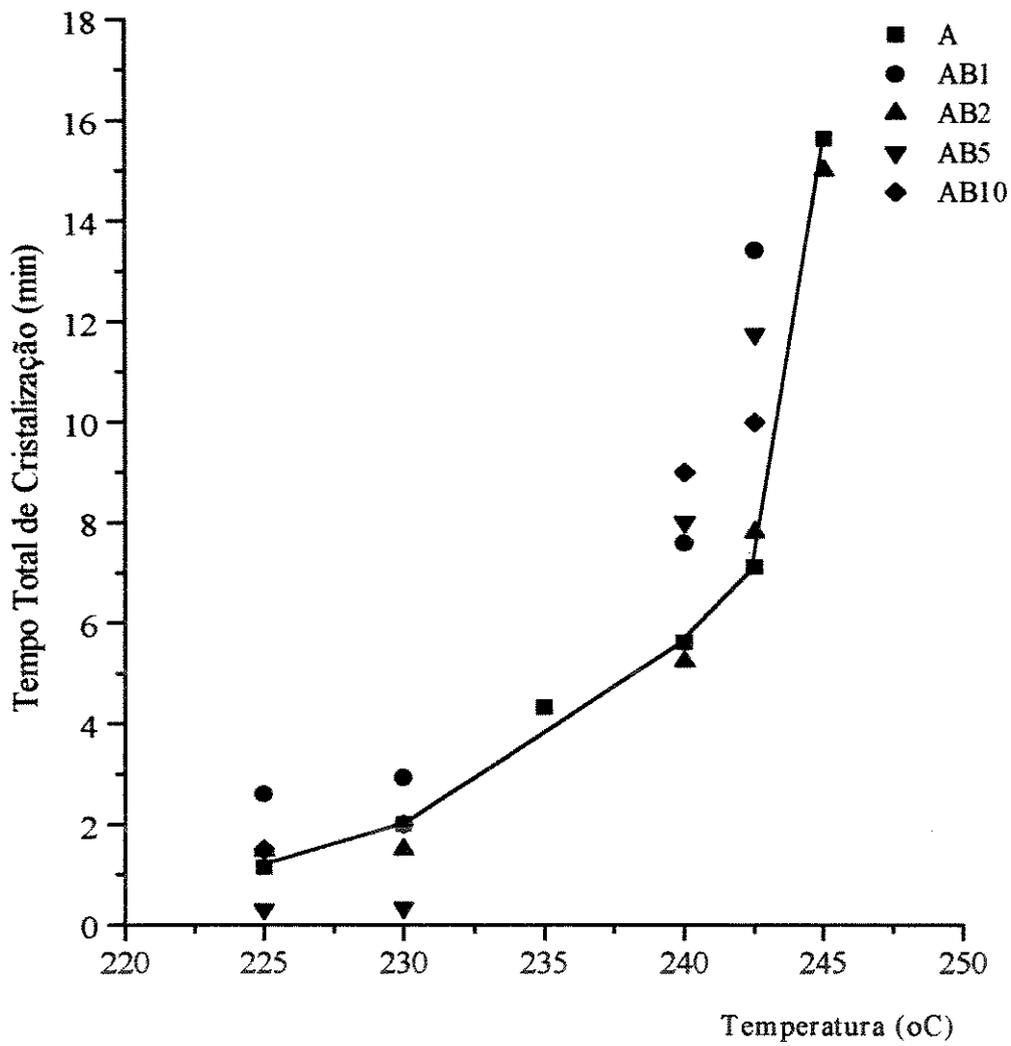


Figura 4.6a - Comportamento do Tempo Total de Cristalização da Poliamida 6,6 (A) e das Misturas: AB1, AB2, AB5 e AB10.

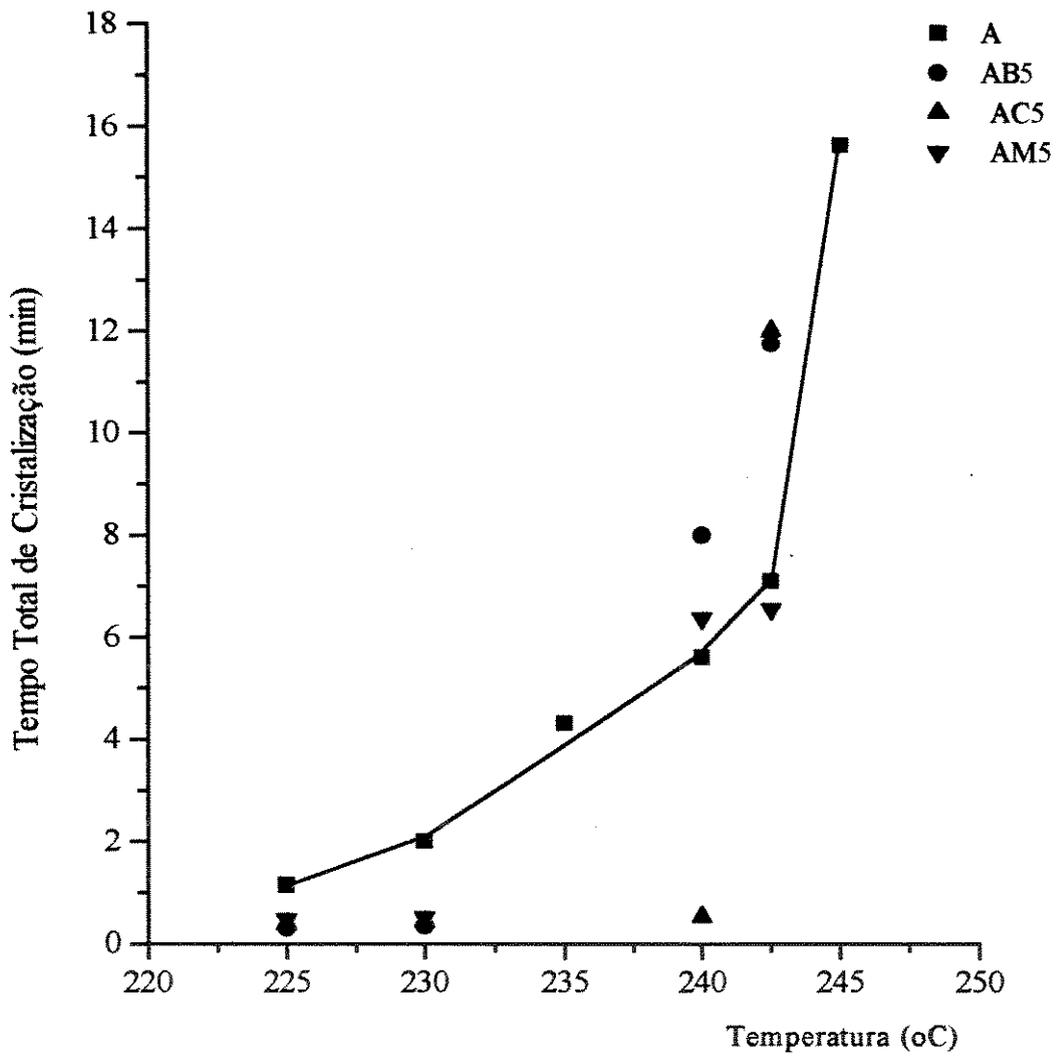


Figura 4.6b - Comportamento do Tempo Total de Cristalização da Poliamida 6,6 (A) e das Misturas: AB5, AC5 e AM5.

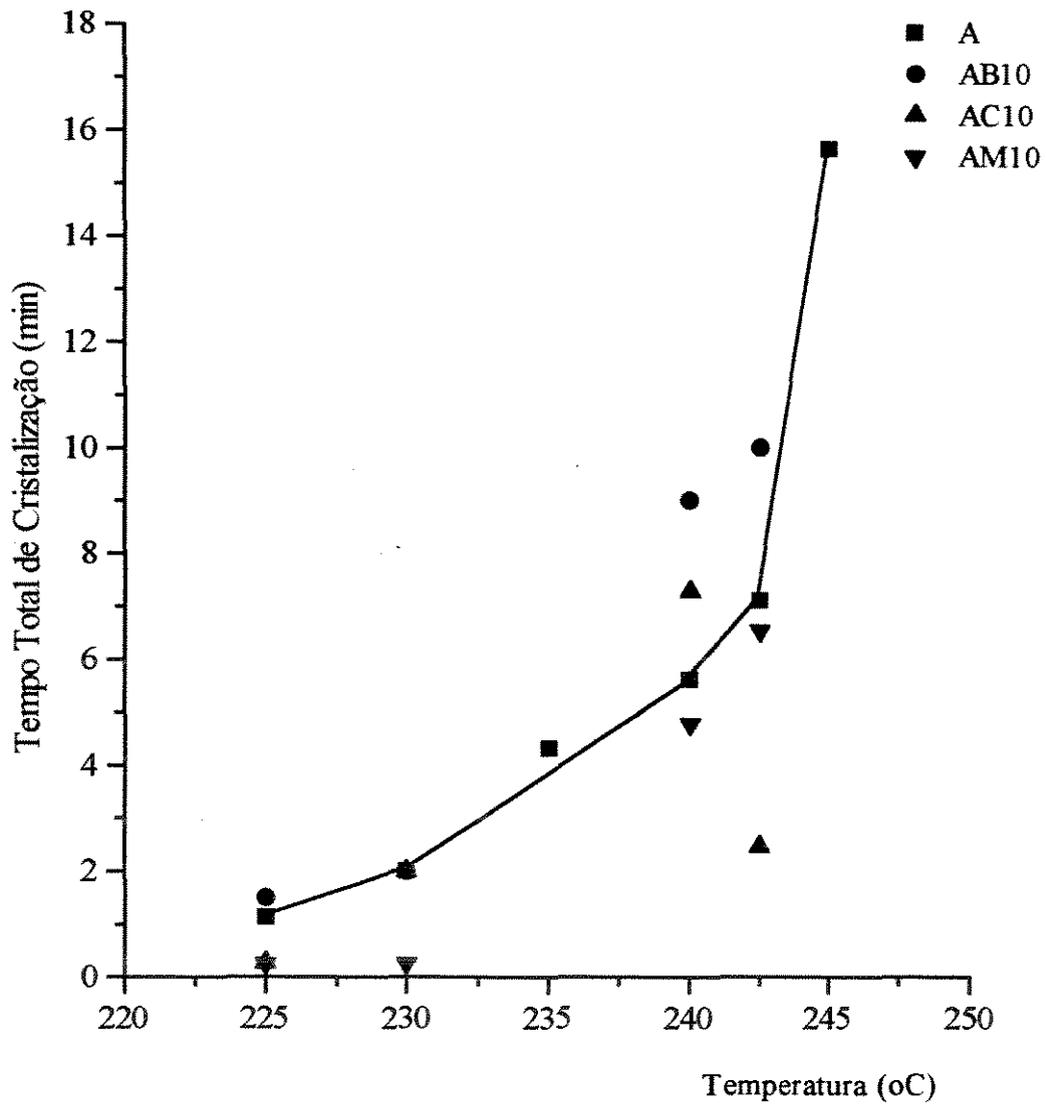


Figura 4.6c - Comportamento do Tempo Total de Cristalização da Poliamida 6,6 (A) e das Misturas: AB10, AC10 e AM10.

Tabela 4.3 - Tempo Total de Cristalização

Amostras	Temperatura (°C)	Tempo Total de Cristalização (min.)
A	225,00	1,14
	230,00	2,00
	235,00	4,32
	240,00	5,61
	242,50	7,11
	245,00	15,63
AB1	225,00	2,60
	230,00	2,92
	240,00	7,59
	242,50	13,41
AB2	225,00	1,47
	230,00	1,50
	240,00	5,23
	242,50	7,80
	245,00	15,00
AB5	225,00	0,30
	230,00	0,34
	240,00	8,00
	242,50	11,75
AB10	225,00	1,50
	230,00	2,00
	240,00	9,00
	242,50	10,00
AC5	225,00	0,37
	230,00	0,42
	240,00	5,61
	242,50	12,00
AC10	225,00	0,27
	230,00	2,00
	240,00	7,28
	242,50	2,46
AM5	225,00	0,47
	230,00	0,50
	240,00	6,37
	242,50	6,55
AM10	225,00	0,25
	230,00	0,25
	240,00	4,78
	242,50	6,54

4.4 - Análise do Comportamento Dinâmico - Mecânico das Misturas

É sabido da literatura [1] que as poliamidas existem em um grande número de grau de cristalinidade que conduz a diferentes níveis de regiões amorfas. A dependência do módulo de armazenagem com a cristalinidade se dá pelo fato dos cristais atuarem no material, como reticulados físicos e também como carga.

Abaixo da T_g a cristalinidade tem pouca influência sobre o módulo de armazenagem e mudanças neste ocorrem somente devido à fusão gradual de pequenos cristais e à expansão térmica no intervalo de temperatura entre T_g e T_m .

O comportamento das transições físicas nos polímeros sólidos cristalinos é portanto influenciado pela sua cristalinidade. A relaxação α diminui com o aumento da cristalinidade; ela é atribuída à presença da fase amorfa. A relaxação β aumenta de magnitude com o aumento do grau de cristalinidade; portanto ela é atribuída a presença da fase cristalina; e, a relaxação γ diminui com o aumento do grau de cristalinidade e por isso é também atribuída à presença da fase amorfa.

A Tabela 4.4 mostra os valores dos parâmetros E' , $\tan \delta$ e máximo de $\tan \delta$ medidos nas análises de DMA das misturas em estudo e componentes puros.

Dois picos de $\tan \delta$ foram observados nas misturas AC5 e AC10 e mistura AM10, indicando separação de fases, e um único pico de $\tan \delta$ na mistura AB indicando presença de miscibilidade na mistura. Estes resultados estão de acordo com o estudo de miscibilidade feito nas referidas misturas através da depressão do

ponto de fusão das misturas através da equação de Nishi - Wang na seção 4.2 deste capítulo.

O módulo E' das misturas AB e AC a 25°C, como mostra a tabela 4.4, é superior ao da poliamida 6,6. Valores de módulo de armazenagem (E') foram plotados em função da composição na figura 4.6. O comportamento dinâmico mecânico da poliamida 6,6 e das misturas a 5 e 10% são apresentados nas figuras 4.7(a,b,c,d,e,f,g).

A análise do máximo do pico de $\tan \delta$ nas misturas mostra que este apresenta mudanças significativas no seu valor comparado ao do polímero puro com exceção das misturas que apresentaram separação de fase e mistura AB1. A maior mudança observada foi no pico de $\tan \delta$ da mistura AM5 comparado ao da poliamida 6,6 podendo ser atribuída a uma maior interação existente entre o aditivo macromolecular e a poliamida 6,6 devido a possível formação de pontes de hidrogênio entre eles; o que tornou o material mais amorfo com maior mobilidade nas cadeias poliméricas.

Os valores máximos encontrados no módulo de armazenagem, E' e temperaturas de fusão; e, menor temperatura no pico de $\tan \delta$ da mistura AB2 sugerem a existência de um aperfeiçoamento na estrutura da poliamida 6,6, nesta mistura proporcionado por uma maior facilidade de alinhamento das cadeias, em função de uma menor interação intermolecular entre os componentes da mistura causado pela presença em pequena quantidade do componente B (poliamida 6 modificada). A confirmação desta possibilidade requer mais estudos e sua

verificação deve ser efetuada em estudos posteriores através de dispersão de raio - X de largo ângulo (WAXS).

Tabela 4.4 - Dados das Análises de DMA

Amostras	E'(GPa) a 25 ^o C	máximo de tan δ	T(^o C) máx. tan δ
AB1	1,86	0,11	78,57
AB2	2,39	0,11	76,19
AB5	1,86	0,12	79,76
AB10	1,64	0,11	80,90
AC5 ^(*)	2,04	0,11 - 0,04	77,08 - 159,52
AC10 ^(*)	1,59	0,11 - 0,05	75,93 - 154,06
AM5	1,00	0,16	83,33
AM10 ^(*)	0,67	0,15 - 0,11	78,24 - 131,5
A	1,45	0,11	78,57
B	1,75	0,11	80,95
C	0,94	0,55	163,90
M	1,13	0,14	130,30

(*) - Apresentou separação de fase no estado sólido.

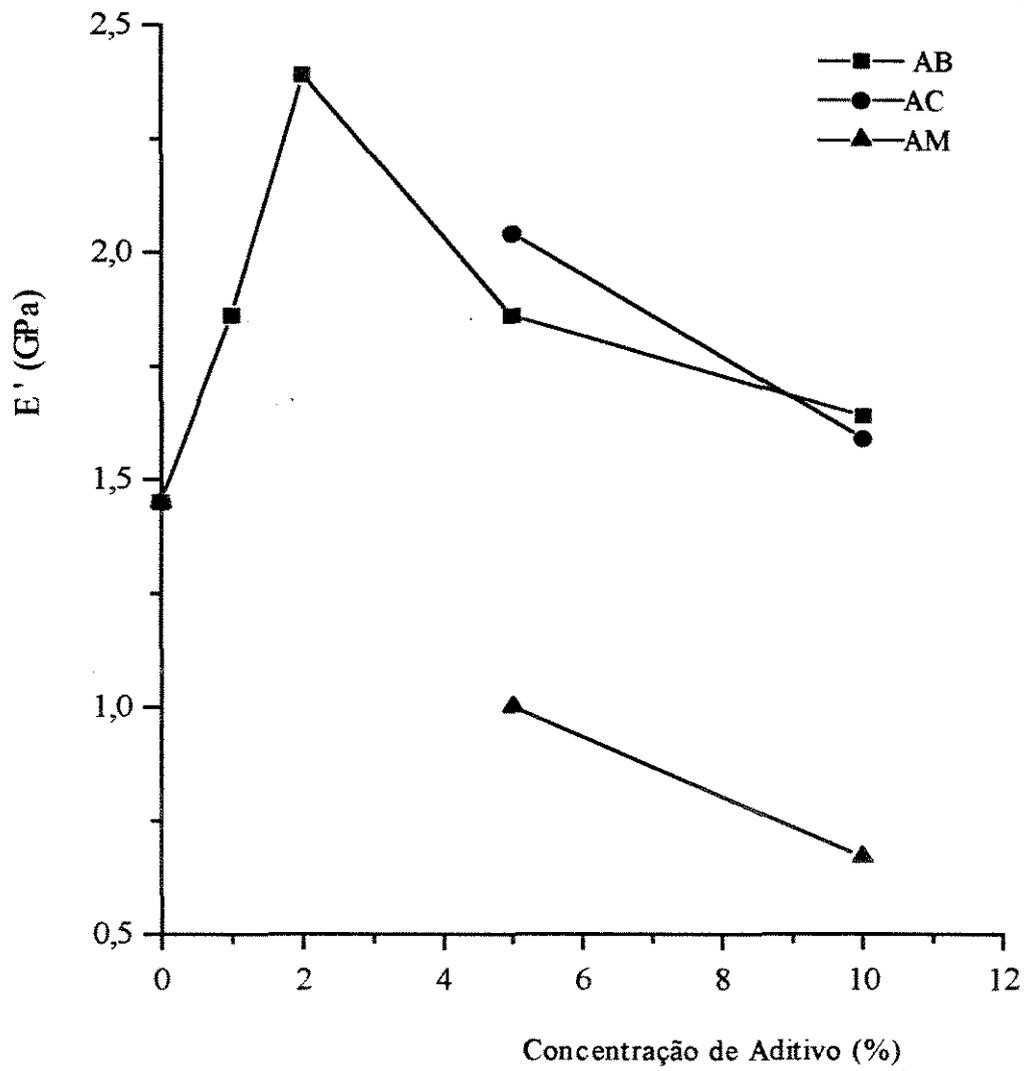


Figura 4.7 - Comportamento do Módulo de Armazenagem (E') à 25°C com a Composição da Mistura.

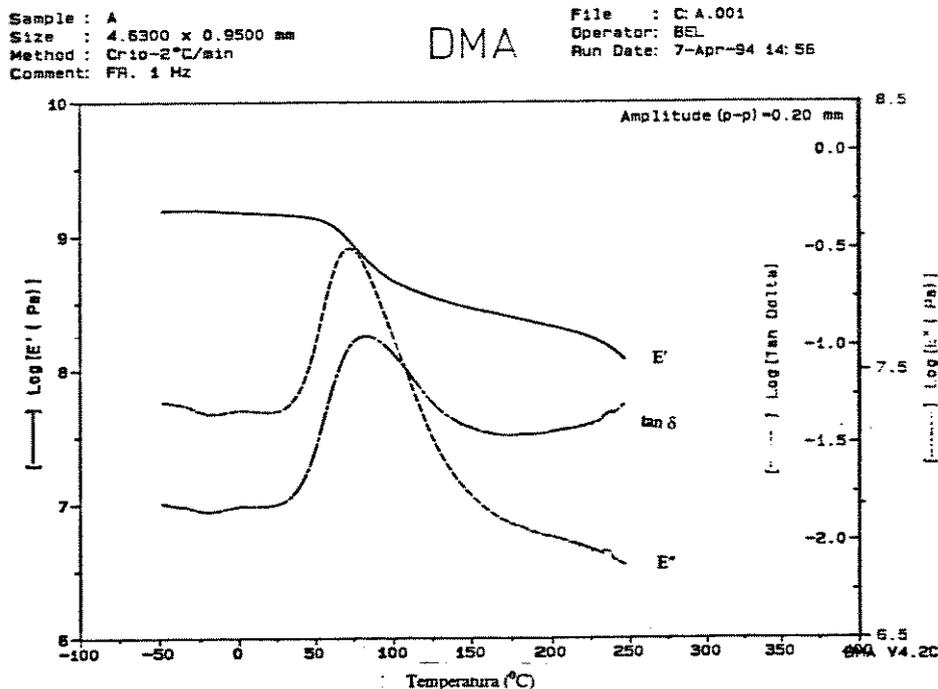


Figura 4.8a - Comportamento Dinâmico Mecânico da Poliamida 6,6

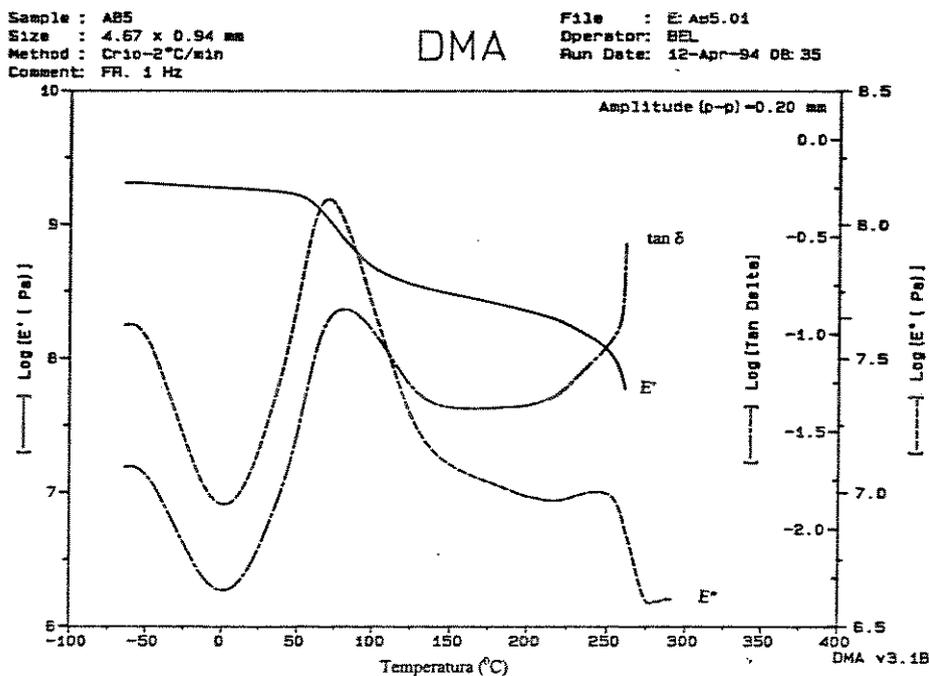


Figura 4.8b - Comportamento Dinâmico Mecânico da Mistura AB5.

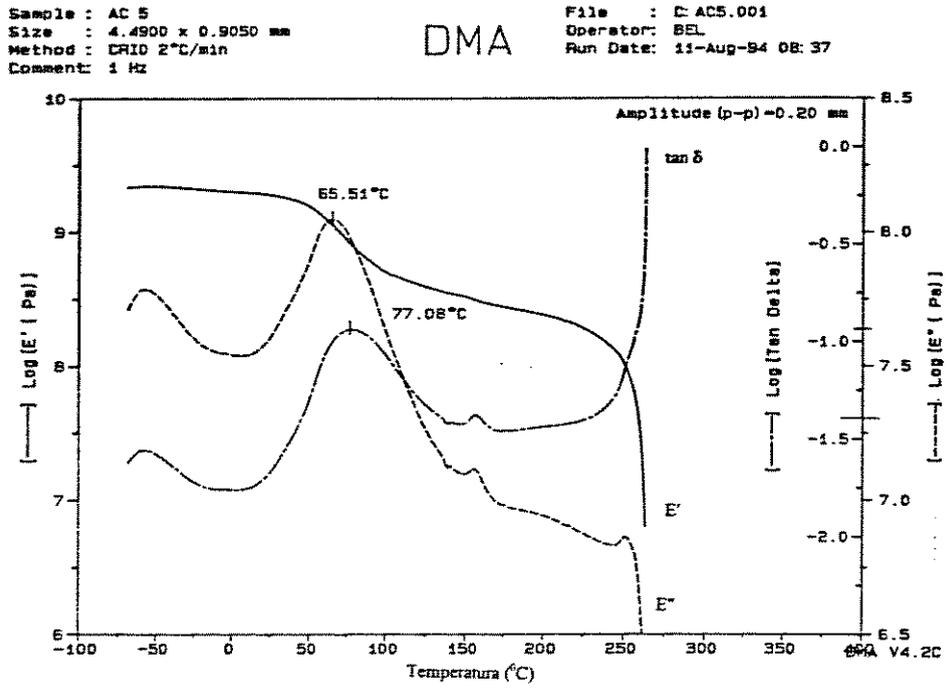


Figura 4.8c - Comportamento Dinâmico Mecânico da Mistura AC5.

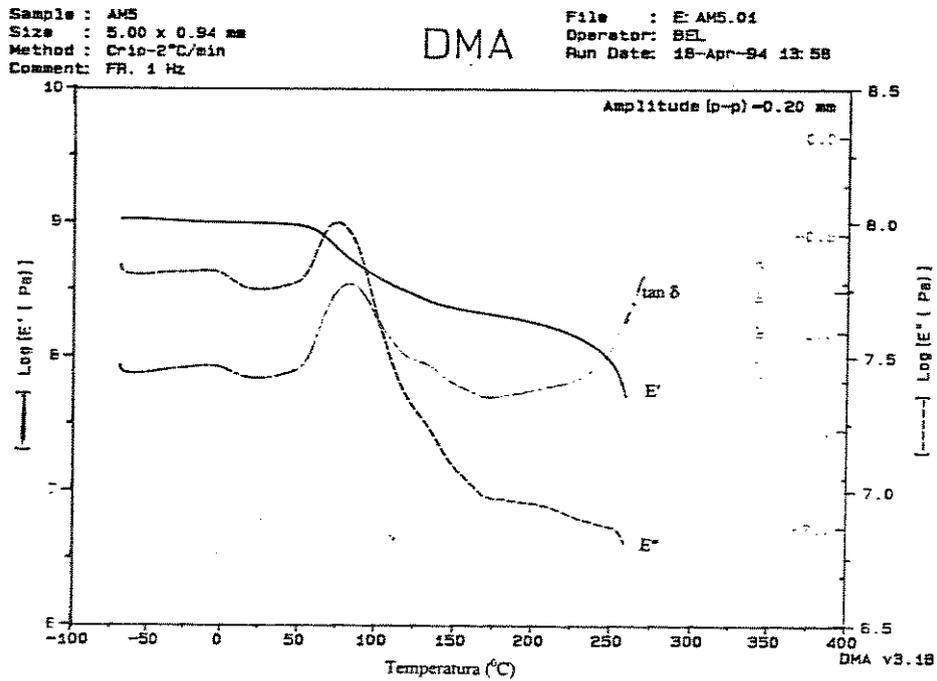


Figura 4.8d - Comportamento Dinâmico Mecânico da Mistura AM5.

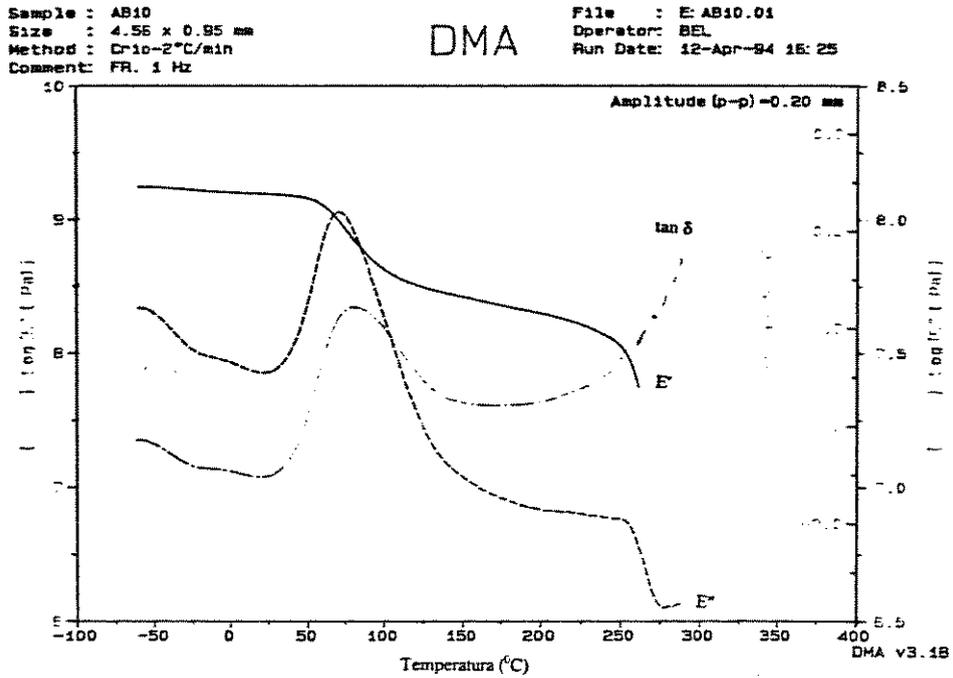


Figura 4.8e - Comportamento Dinâmico Mecânico da Mistura AB10.

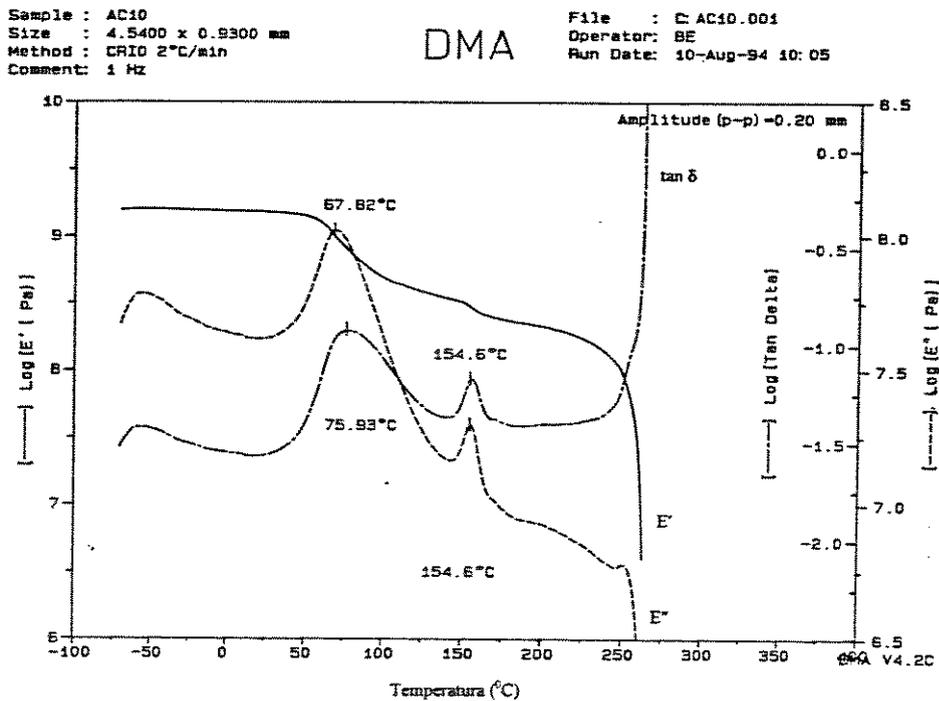


Figura 4.8f - Comportamento Dinâmico Mecânico da Mistura AC10.

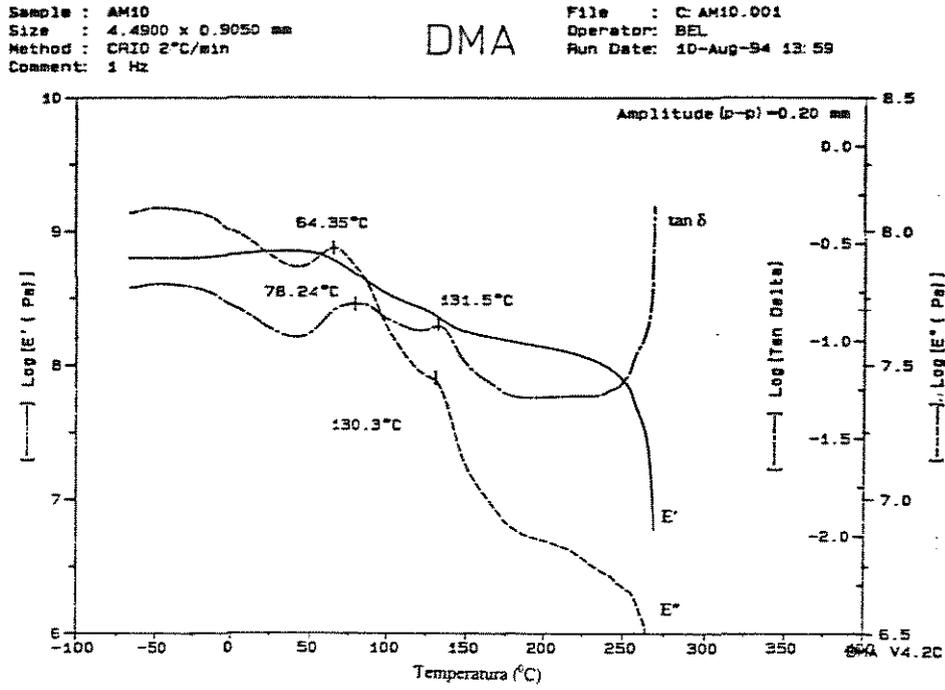


Figura 4.8g - Comportamento Dinâmico Mecânico da Mistura AM10.

CAPÍTULO - 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 - CONCLUSÕES

A utilização do aparelho Mini Max Molder na preparação das amostras por fusão para análise da modificação da poliamida 6,6 através de aditivos macromoleculares apresentou bom desempenho em todas as técnicas utilizadas na caracterização das misturas. Foram obtidas coerência e reprodutibilidade dos resultados nas repetições experimentais em todas as técnicas.

As análises de microscópica ótica, com as amostras no estado sólido, revelaram a influência dos aditivos macromoleculares na microestrutura da poliamida 6,6. Foi observado que na mistura AB1 a presença do aditivo macromolecular não alterou o tamanho dos esferulitos da poliamida 6,6. A mistura AB2 apresentou uma maior uniformidade no tamanho e distribuição dos esferulitos e nas misturas AB5 e AB10 foi observado uma diminuição do crescimento esferulítico, sendo esta mais acentuada na mistura de maior concentração de aditivo macromoleculer. As misturas AC5, AC10, AM5 e AM10 também apresentaram diminuição no tamanho dos esferulitos com o aumento da concentração de aditivos macromoleculares. A mesma análise feita com o resfriamento controlado das misturas no estado fundido, revelou uma diminuição do crescimento esferulítico em

todas as amostras e uma nítida separação de fase nas misturas de poliamida 6,6 com policarbonato.

As análises de DSC com varredura de temperatura mostraram uma diminuição no ponto de fusão de todas as misturas estudadas na concentração de 5 e 10% e uma elevação na temperatura de fusão da mistura AB2 e nenhuma alteração no ponto de fusão da mistura AB1. Considerando os dados da temperatura de fusão das misturas obtidas do DSC como temperatura de fusão no equilíbrio, foi observado presença de miscibilidade na mistura AB em toda faixa de concentração estudada e o valor do parâmetro de interação de Flory, calculado pela equação de Nishi - Wang, foi $\chi_{AB} = - 0,9739$ na temperatura de 270°C (temperatura de processamento da mistura). A mistura AC não apresentou miscibilidade, o valor de seu parâmetro de interação foi $\chi_{AC} = 3,0668$ na temperatura de 265°C (temperatura de processamento da mistura) e a mistura AM apresentou miscibilidade em função da concentração do aditivo macromolecular poli(metacrilato de metila) na mistura; isto é, o valor do seu parâmetro de interação χ_{12} é dependente da composição da mistura.

O comportamento cinético da cristalização das misturas, analisado pelo DSC isotérmico, de uma forma geral, foi encontrado ser significativamente afetado pela composição da mistura. Seu tempo total de cristalização aumentou de forma significativa e progressiva com o aumento da concentração de aditivo macromolecular no polímero matriz.

O estudo dinâmico mecânico mostrou separação de fases nas misturas AC e AM10, porém, na mistura AB, nenhuma separação de fases foi verificada. O que está de acordo com os resultados encontrados nos estudos de miscibilidade realizados nas misturas através das análises de DSC.

Filamentos de poliamida 6,6 podem ter seus desempenhos melhorado, no manufaturamento de produtos, se à matéria prima for adicionada pequenas quantidades de macromoléculas que retardem o aparecimento e reduzam a taxa de crescimento dos esferulitos na hora da sua conformação. Observou-se também que a adição de pequena quantidade do polímero B à poliamida 6,6 conduziu a uma maior perfeição da estrutura da matriz, com aumento do módulo dinâmico - mecânico, aumento de T_m e da temperatura do pico de $\tan \delta$.

5.2 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudo da influência do processador Mini Max Molder na morfologia das blendas poliméricas em função do tempo e da temperatura de processamento.

Justificativa: Otimizar a operação de blendas no Mini Max Molder tendo em vista as reações de compatibilização que podem ocorrer entre os componentes da mistura. As condições que favorecem as misturas reativas são as mesmas que induzem as reações de degradação.

- Estudo da morfologia, através de difração de raio - X, e do comportamento reológico na mistura polimérica obtida por fusão - poliamida 6,6/poliamida 6 modificada na concentração de 0 a 10%.

Justificativa: Tendo a referida mistura apresentado bons resultados nas análises de caracterização realizadas neste trabalho, torna-se de fundamental importância informações sobre sua morfologia no sentido de completar as informações apresentadas nesta dissertação e suas características reológicas - conhecimento imprescindível à seleção e condução de processamento de material polimérico.

- Caracterização da mistura polimérica obtidas por fusão - poliamida 6,6 /poli(metacrilato de metila) na concentração de 0 a 5%.

Justificativa: A mistura poliamida 6,6 /poli(metacrilato de metila) apresentou miscibilidade na concentração de 5%, e imiscibilidade na concentração de 10%. Análises desta, na faixa de concentração sugerida, torna-se importante no sentido de verificar a tendência de miscibilidade observada nos estudos aqui realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BELL, J. P. and MURAYAMA, T., Relations between Dynamic Mechanical Properties and Melting Behavior of Nylon 66 and Poly(ethylene Terephthalate), *Journal of Polymer Science : Part A-2*, vol. 7, 1059 - 1073 (1969).
- 2 - NISHI, T., and WANG, T. T., Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(Vinylidene fluoride) - Poly(Methyl methacrylate) Mixtures, *Macromolecules*, vol. 8, 909 - 915 (1975).
- 3.- SCOTT, R. M., *Journal Chemical Physical*, 17, 279 (1949)
- 4 - UTRACKI, LESZEK, A., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- 5 - VERMA, ANU, DEOPURA, B. L., and SENGUPTA, A. K., A Study on of Nylon - 6 and nylon-66, *J. Appl. Polymer Science*, vol. 31: 747 -762 (1986).
- 6 - GATTIGLIA, E., TURTURRO, A. and PEDEMONTI, E., Blends of Polyamide 6 with Bisphenol-A Polycarbonate. I. Thermal Properties and Compatibility Aspects, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 38, 1807 - 1818 (1989).
- 7 - HANSEN, C. M. and SKAARUP, K., *Journal Paint Technol*, 39, 511 (1967)
- 8 - OLABISI, O., ROBESON, L. M. and SHAW M. T., *Polymer - Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
- 9 - SIMIELLI, E., *Apostila - Plásticos de Engenharia*, Associação Brasileira de Polímeros/ABPol, São Carlos - S. Paulo, 1994.
- 10 - van KREVELLEN, D. W., *Properties of Polymers* - 3rd Ed. Elsevier Science

Publishers B. W. - USA, 1990.

- 11 - REIMSCHUESSEL, H. K., Relationships on The Effect of Water on Glass Transition Temperature and Young's Modulus of Nylon 6, Journal of Polymer Science, vol. 16, 1229 - 1236 (1978).
- 12- INSTRUCTION BOOK # 6, CS - 183DY/Dynamic Tester, CSI/Custom Scientific Instrument. Inc.
- 13 - RICHARDSON, M. J., Thermal Analysis of Polymers Using Quantitative Differential Scanning Calorimetry, Polymer Testing . vol. 4 , 101- 115 (1984).
- 14 - MURAYAMA, TAKAYUKI, Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978
- 15 - SIBILIA, JOHN P., A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, VCH Publisher, Inc., New York, 1988.
- 16 - HUO, P. P . and CEBE, P., Melting Point Depression in Poly(butylene terephthalate)/Polyarylate Blends, Macromolecules, vol. 26, 3127 - 3130 (1993).
- 17 - KWEI, T. K., PATTERSON, G. D. and WANG, T. T., Compatibility in Mixtures of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(ethyl methacrylate), Macromolecules, vol. 9, 780 - 784 (1976).
- 18 - ALFONSO, G. C. and RUSSELL, T. P., Kinetics of Crystallization in Semicrystalline/Amorphous Polymer Mixtures, Macromolecules , vol. 19,

1143- 1152 (1986).

- 19** - RIM, P. B. and RUNT, J. P., Melting Behavior of Crystalline/Compatible Polymer Blends: Poly(ϵ - caprolactone) / Poly(styrene - co - acrylonitrile), *Macromolecules*, vol. **16** , 762 - 768 (1983).
- 20** - EGUIAZÁBAL, J. I. and NAZÁBAL, J., Compatibilization by Processing and Properties of Polycarbonate/Nylon 6 Blends, *Plastics and Rubber Processing and Applications* ,vol. **14**, 211 - 217 (1990).

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- ALFONSO, G. C. and RUSSELL, T. P., Kinetics of Crystallization in Semicrystalline / Amorphous Polymer Mixtures, *Macromolecules*, vol. **19**, 1143 - 1152 (1986).
- BELL, J. P. and MURAYAMA, T., Relations between Dynamic Mechanical Properties and Melting Behavior of Nylon 66 and Poly(ethylene Terephthalate), *Journal of Polymer Science : Part A-2*, vol. **7**, 1059 - 1073 (1969).
- BILLMEYER JR, FRED W., *Ciencia de los Polimeros*, Editorial Reverté, S. A., Barcelona/Spain, 1975.
- BORDEREAU, V.; SHI, Z. H.; UTRACKI, L. A.; SAMMUT, P. and CARREGA, M., Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part III: Experimental Procedure and Preliminary Results. *Polymer Engineering and Science*, vol. **32**, 1846-1856 (1992).
- BROWN, MICHAEL E., *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, London, 1988.
- CESTEROS, LUIS C.; MEAURIO, E. and KATIME I., Miscibility and Specific Interactions in Blends of Poly(hydroxy methacrylates) with Poly(vinylpyridines), *Macromolecules*, vol. **26**, 2323-2330 (1993).
- CHANG, M. C. O.; THOMAS, D. A. and SPERLING, L. H., Characterization of the Area Under Loss Modulus and $\tan \delta$ - Temperature Curves: Acrylic Polymers and Their Sequential Interpenetrating Polymer Networks, *Journal*

- Applied Polymer Science, Vol.. **34**, 409 - 422 (1987).
- COLEMAN, MICHAEL M.; GRAF, JOHN F. and PAINTER, PAUL C., Specific Interactions and the miscibility of Polymer Blends, Technomic Publishing Company, Inc. - Pennsylvania / USA, 1991.
 - COLLINS, EDWARD A; BARES JEAN; BILLMEYER Jr, FRED W., Experiments in Polymer Science, John Wiley & Sons, New York, 1973.
 - CHU, LINE-HWA et al, Viscosity - Morphology - Compatibility Relationship of Polymer Blends Journal of Applied Polymer Science, vol. **49**, 1791 - 1797 (1993).
 - DAS, B. and GIRGIS, M. M. , Dynamic Mechanical Characterization of Tire Cord Dip Films, Journal of Applied Polymer Science , vol. **40**, 1367 - 1377 (1990).
 - DAWKINS, J. V., Developments in Polymer Characterization – 4 (The Developments - Series), Applied Science Publishers LTD, Y, 1983.
 - DEAN, B. D. and HARRIS , J. E., Effects of the t-Butyl Substituent on the Miscibility of Polyarylates with Polyamides, Journal of Applied Polymer Science, vol. **46**, 745 - 748 (1992).
 - EGUIAZÁBAL, J. I. and NAZÁBAL, J., Compatibilization by Processing and Properties of Polycarbonate/Nylon 6 Blends, Plastics and Rubber Processing and Applications ,vol. **14**, 211 - 217 (1990).
 - ELIAS, HANS - GEORG, Macromolecules vol. 1 e 2 Plenum Press, NY, 1977.
 - FAY, J. J.; MURPHY, C. J. and SPERLING, L. H. , Multiple Endotherm Melting Behavior in Relation to the Morphology of Poly[3,3 - bis (ethoxymethyl)

- Oxetane], *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **40**, 1379 - 1390 (1990).
- FRIED, J. R., *Applications of Thermal Analysis to the Study of Polymer Blends*, Dawkins Developments Series - Developments in Polymer Characterization, Applied Science Publishers, Ltda, London and New York, 1983.
 - GATTIGLIA, E.; TURTURRO, A. and PEDEMONTE, E., *Blends of Polyamide 6 with Bisphenol - A Polycarbonate. I. Properties and Compatibility Aspects*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **38**, 1807 - 1818 (1989).
 - GILL, P. S.; LEAR, J. D. and LECKENBY, J. N., *Recent Developments in Polymer Characterization by Dynamic Mechanical Analysis*, *Polymer Testing*, Vol. **4**, 131-138 (1984).
 - HAGE JR., ELIAS, *Apostila - Compósitos e Blendas Poliméricas*, Instituto Latino Americano de Tecnologia - IBM / Brasil, 1989.
 - HAN, C. D. ; VILLAMIZAR, C. A.. and KIM, Y. W., *Morphology and Mechanical Properties of Injection - Molded Specimens of Two - Phase Polymer Blends* , *Journal of Applied Polymer Science* ,vol. **21** , 353 - 370 (1977)
 - HANSEN, C. M. and SKAARUP, K., *Journal Paint Technol*, **39**, 511 (1967)
 - HEMSLEY, D. A., *Applied Polymer Light Microscopy.*, Elsevier Applied Science, London, 1989.
 - HORST, R. and WOLF, B. A., *Calculation of the Phase Separation Behavior of Sheared Polymer Blends*, *Macromolecules*, vol. **25**, 5291-5296 (1992).
 - HUO, P. P. and CEBE, P., *Melting Point Depression in Poly(butylene*

- terephthalate)/Polyarylate Blends, *Macromolecules*, vol. **26**, 3127 - 3130 (1993).
- INSTRUCTION BOOK # 6, CS-183DY/Dynamic Tester, CSI/Custom Scientific Instrument. Inc.
 - MITCHEL JR., JOHN, *Applied Polymer Analysis and Characterization*, vol. II, Carl Hanser Verlag, Munich, 1992.
 - KÄMPF, GÜNTER, *Characterization of Plastics by Method Physical Experimental Techniques and Practical Application*, Hanser Publisher, NY, 1986.
 - KROSCHWITZ, J. I. et al, *Encyclopedia Reprint Series, Polymer Characterization and Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
 - KWEL, T. K., PATTERSON, G. D. and WANG, T. T., *Compatibility in Mixtures of Poly(vinylidene fluoride) and Poly(ethyl methacrylate)*, *Macromolecules*, vol. **9**, 780 - 784 (1976).
 - MURAYAMA, Takayuki, *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material* Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1978
 - MURAYAMA, T.; DUMBLETON, J. H., and Williams, M. L., *The Viscoelastic Properties of Oriented Nylon 66 Fibers. Part III: Stress Relaxation and Dynamic Mechanical Properties*, *Journal Macromolecule Sci. (Phys.)*, B1(1), 1-14, (1967).
 - NIELSEN, Lawrence E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
 - NISHI, T. and WANG, T. T., *Melting Point Depression and Kinetic Effects of*

- Cooling on Crystallization in Poly(Vinylidene fluoride)-Poly(Methyl methacrylate) Mixtures, *Macromolecules*, vol. **8**, 909 - 915 (1975).
- OLABISI, O; ROBESON, L. M. and SHAW, M. T., *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
 - READ, B. E. and WILLIAMS, G. , *Analysis of Curves of Loss Factor Against Reciprocal Temperature for Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation* , *Trans. Faraday Soc.*, vol. **57**, 1979 - 1987 (1961)
 - REIMSCHUESSEL, H. K., *Relationships on The Effect of Water on Glass Transition Temperature and Young's Modulus of Nylon 6*, *Journal of Polymer Science*, vol. **16**, 1229 - 1236 (1978).
 - RICHARDSON, M. J., *Thermal Analysis of Polymers Using Quantitative Differential Scanning Calorimetry*, *Polymer Testing* . vol. **4** , 101- 115 (1984).
 - RIM, P. B. and RUNT, J. P. , *Melting Behavior of Crystalline/Compatible Polymer Blends : Poly(ϵ - caprolactone) / Poly(styrene - co-acrylonitrile)*, *Macromolecules*, vol. **16** , 762 - 768 (1983).
 - RUDIN, Alfred, *The Elements of Polymer Science and Engineering - An Introductory Text for Engineers and Chemists* , Academic Press, Inc., USA, 1982.
 - RUNT, J. P., *Polymer Blends Containing Isotactic Polystyrene: Thermal Behavior of Model Systems* , *Macromolecules* , vol. **14**, 420 - 423 (1981).
 - RYBNIKÁR, F. and GEIL, P. H, *Interactions at the PA-6/PA-66 Interface*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **46**, 797 - 803 (1992).

- SCOTT, R. M., *Journal Chemical Physical*, **17**, 279 (1949)
- SIBILIA, JOHN P., *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, VCH Publisher, Inc., New York, 1988.
- SIMIELLI, E., *Apostila - Plásticos de Engenharia*, Associação Brasileira de Polímeros/ABPol, São Carlos - S. Paulo, 1994.
- SIMPSON, Diana, *An Introduction to Applications of Light Microscopy in Analysis*, Royal Society of Chemistry, 1988.
- SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W., and at al ,*Morphology Development in Polymer Blends*, *Polymer Engineering and Science*, vol. **32**, 1814 - 1823 (1992).
- TAGER, A., *Physical Chemistry of Polymers - 2nd Ed.*, Mir Publisher, Moscow, 1978.
- TORRE, L. and KENNY, J. M., *Blends of Semicrystalline and Amorphous Polymeric Matrices for High Performance Composites*, *Polymer Composites*, vol. **13**, 380 - 385 (1992).
- TURI, Edith A., *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Inc., London, 1981.
- ULRICH, Henri *Introduction to Industrial Polymers* Henser Publishers, Munichen / Germany, 1982.
- UTRACKI, Leszek, A., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, Munich, 1990.
- van KREVLIN, D. W., *Properties of Polymers - 3rd Ed.* Elsevier Science

Publishers B. W. - USA, 1990.

- VERMA, Anu; DEOPURA, B. L., and SENGUPTA, A. K., A Study on Blends of Nylon - 6 and nylon-66, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. **31**: 747 - 762 (1986).
- WALTERS, K., *Rheometry*, John Wiley & Sons, Inc., 1st Ed., New York, 1975.
- WANG, T. T. and NISHI, T., Spherulitic Crystallization in Compatible Blends of Poly(Vinylidene fluoride) and Poly(methyl methacrylate), *Macromolecules*, vol. **10**, 421 - 425 (1977).
- WETTON, R. E., *Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems*, Dawkins Developments Series/Developments in Polymer Characterization - 5, Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., London and New York, 1986.
- WETTON, R. E., *Dynamic Mechanical Method in the Characterization of Solid Polymers*, *Polymer Testing* , vol.. **4** , 117 - 129 (1984).
- WHELAN, Tony and BRYDSON, John, *The Kayeness Pratical Rheology Handbook*, 1st Ed., London School of Polymer Technology, Polytechnic of North London, England, 1991.
- WHELAN, Tony and GOFF, John, *The Dynisco Injection Molders Handbook*, 1st Ed., London School of Polymer Technology, of Noth London, England, 1991.
- WHELAN, TONY ,. and DUNNING, D., *The Dynisco Extrusion Processors Handbook*, 1st Ed., London School of Polymer Technology, Polytechnic of North London, England, 1988.

- WHITE, JAMES LINDSAY, Principles of Polymer Engineering Rheology, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1990.
- YU, X., ZHENG, Y. et al, Study on the Compatibility of the Blend of Poly(aryl ether ether ketone) with Poly (aryl ether sulfone), Journal of Applied Polymer Science, vol. 41, 2649-2654 (1990).
- ZAHOSHI, Stefan, Mechanics of Viscoelastic Fluids PWN - Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1981.
- ZIMMERMAN, J.; PEARCE, E. M. et al, Reinforcement Factors in Fibers from Block Copolyamides and Polyamide Blends, Journal of Applied Polymer Science, vol. 17, 849-861 (1973).