

Universidade Estadual de Campinas

Tese de Mestrado

Título: **"Blendas de poliamidas e poli-(metacrilato de metila)"**

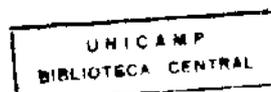
Aluno: **Edmir Carone Júnior**

Orientadora: **Prof. Dra. Suzana P. Nunes**



Campinas

Abril / 1995



Cm.00073497-5

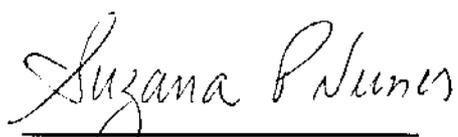
UNIDADE	T2		
N. CHAMADA	T/UNICAMP		
V.	Ex.		
TOMBO BC	25235		
PROC.	433/95		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO R\$	11,02		
DATA	08/28/95		
N. CPD			

Carone Junior, Edmir

"Blendas de poliamidas e poli-
(metacrilato de metila)

T/UNICAMP/C222b
DEVELOPE NOME LEIT. (25235/95)

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por **Edmir Carone Júnior** e aprovado pela comissão julgadora no dia 28 de Abril de 1995.



Suzana Pereira Nunes

A Banca Examinadora foi composta pelos seguintes professores:

Dra. Suzana Pereira Nunes (presidente)
Dra. Rosário Bretas (DEMA-UFSCar)
Dr. Edivaldo Sabadini (DQF-Unicamp)
Dra. Valéria P. Yoshida (suplente)

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Edmir Carone Júnior

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Campinas - S.P.

Data de Nascimento: 01 de fevereiro de 1969

Estado Civil: Casado

Filiação: Edmir Carone

Vera Ida Silveira Carone

Identidade: RG 18265123 SSP/SP

CPF: 114691158-08

Endereço: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - CEP 13083-670 - Campinas - S.P.

Tel: (0192) 397404

Residência: Rua Gal. Lauro Sodré, 892 - Vila Industrial

Campinas - S.P. - CEP 13035-170 - Tel: (0192) 362076

ESCOLARIDADE

1986 - Segundo Grau

Técnico em Química - ETECAP - Campinas - SP

1992 - Terceiro Grau (Superior)

Bacharelado em Química - UNICAMP - Campinas - SP

Mestrado em Química : Mar / 1993 a Abr / 95- CNPq

UNICAMP - Campinas - SP Área: Físico-Química

"Morfologia e Propriedades Termo-mecânicas de Blendas de poliamidas e poli-(metacrilato de metila)."

Orientadora: Prof. Dra. Suzana P.Nunes.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Estágio - BTR do Brasil

Controle de reologia e dureza de elastômeros.

Período: **Mar - Out / 1987**

Estyllus Cosméticos Ltda.

Cargo: **Químico responsável.**

Período: **Jan / 1987 a Jan / 1992**

Iniciação Científica - UNICAMP - Campinas - SP - CNPq

"Avaliação de Miscibilidade de Blendas Poliméricas por Emissão Acústica".

Orientadora : Prof. Dra. Suzana P.Nunes.

Período: **Mar / 1992 a Mar / 1993**

TRABALHO CIENTÍFICO APRESENTADO

"Morfologia e Propriedades Termo-Mecânicas de Blendas de Nylon-6 e PMMA".

17° Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química
Caxambu - MG.

Data: 24 a 27 de maio de 1994

"Morphology of Nylon-6/PMMA blends".

2° Simpósio Ibero-Americano de Polímeros, 4° Simpósio Latino-Americano de Polímeros, 6° Colóquio Internacional de Macromoléculas
Gramado - R.S.

Data: 4 a 8 de setembro de 1994

PARTICIPAÇÃO EM ENCONTROS

IX Encontro Nacional dos Estudantes de Química - ENEQUI

Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG

Período: 12 a 19 de janeiro de 1990

XI Encontro Nacional dos Estudantes de Química - ENEQUI

PUC Rio Grande do Sul - Porto Alegre - RS

Período: 08 a 16 de janeiro de 1992

Encontro de Química Ambiental

UNICAMP - Campinas - S.P.

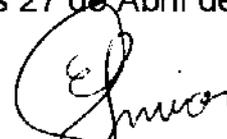
Período: Março de 1990

2º Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPol)

Centro de Convenções do Anhembi - São Paulo - S.P.

Período: Outubro de 1993

Campinas 27 de Abril de 1995



Edmir Carone Júnior

Chemistry

(Neil Peart-Rush)

Signal transmitted, message received
reaction making impact
invisibly

Elemental telepathy, exchange of energy
reaction making contact
mysteriously

Eye to I
Reaction burning hotter
Two to one
Reflection on the water
H to O

No flow without the other
Oh! But how do they make contact with one another
Electricity? Biology? Seems to me it's Chemistry.

Emotion transmitted emotion received
music in the abstracts
positively

Elemental empathy, exchange of synergy
music making contact
naturally

One, two, three
Add without subtraction
sound on sound
multiplied reaction
H to O

No flow without the other
Oh! But how do we make contact with one another
Electricity? Biology? Seems to me it's Chemistry

Dedico esta tese aos meus avós Lourenço e Maximina, aos meus pais Edmir e Vera, às minhas irmãs Fernanda e Adriana e principalmente à Rô, pela paciência, carinho e ajuda que me deram e porque sem eles eu nem existiria ou não seria feliz. Agradeço, acima de tudo, à Deus pela saúde, inteligência e capacidade que me foi dada.

Agradecimentos

À Prof. Dra. Suzana P. Nunes pela orientação, colaboração e amizade.

À Prof. Dra Maria do Carmo Gonçalves, pela orientação no afastamento da Suzana.

À Prof. Dra. Isabel Felisberti, pela ajuda nas análises térmicas.

Ao Guidelli e Silei da Coplen S.A., pelo fornecimento do material e ajuda na moldagem das amostras.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck, pelo uso do laboratório.

Ao Prof. Dr. Marco Aurélio de Paoli, pela disponibilidade do equipamento de ensaio mecânico

Ao Jeferson da Hohm & Haas pelo fornecimento do modificador de impacto

Ao Moita, Guerrero, Ricardo (Bahiano), Massami, Jeferson, Leandro e Sapo, principalmente pela assessoria na área de computação

Ao pessoal da análise térmica (Cássia e Renata), oficina eletrônica (Edwin, e Everaldo), vidraria (Sr. Fontana), manutenção (Alexandre), oficina mecânica (Walter e Gilmar) e biblioteca (Rose, Sebastião, Toninho, Ricardo e Bel)

Aos meus amigos Dalmo, Xalemos, Pinhal, Axé, André, ET, Atropelo, Pezzin, Toy e Zuin.

Ao pessoal do laboratório: Maria do Carmo, Batata, Mau, Flávio, Miriam, Sal, Beth, Nancy, Emília, Marisa, Kátia, Wilson, Carlos, Carlos César, Efigênia, Antônio, Rita, Denise, César e Edvani.

Aos demais amigos que convivo diariamente e que não caberiam nesta página.

Ao CNPq, Fapesp e Faep pelo suporte financeiro

Resumo

Este trabalho investiga a miscibilidade de blendas de poliamida e poli-(metacrilato de metila) (PMMA). Concentra-se em estudos da morfologia do sistema obtido através de diferentes técnicas de preparação.

Primeiramente, investigaram-se blendas de poliamidas-6, 6/9 e 12 com PMMA, preparadas através de solução em *m*-cresol, por microscopia eletrônica de transmissão. A blenda envolvendo a poliamida-6 (PA-6) apresentou nitidamente uma maior miscibilidade.

O sistema PA-6/PMMA foi, então, preparado a partir de outro solvente, o ácido fórmico, em diferentes proporções. A variação da morfologia obtida com o solvente utilizado ficou evidente e pôde ser discutida através de argumentos termodinâmicos e com base em diagramas de fase ternários hipotéticos. A morfologia final é ainda governada pela velocidade relativa de cristalização e separação de fases.

A mistura PA-6/PMMA também foi preparada por fusão em uma extrusora de rosca dupla, sendo injetados corpos de prova para a realização de ensaios mecânicos e térmicos. Testes dinâmico-mecânicos (DMA) comprovaram a imiscibilidade do par e foram utilizados para se estimar o grau de segregação das misturas nas diferentes composições preparadas.

As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura e transmissão, verificando-se como a morfologia variava com a direção de injeção e distância da superfície.

Um copolímero contendo blocos de poliamida-6 e poli-(óxido de etileno) foi utilizado como compatibilizante para o sistema aumentando significativamente a adesão domínios-matriz.

Abstract

The miscibility of polyamide (PA)/ poly-(methyl methacrylate) (PMMA) blends was investigated. Emphasis was done on the morphology of mixtures obtained by different preparation methods.

Films of polyamides-6, 6/9 and 12 and PMMA were prepared from solutions in *m*-cresol. The PA-6/PMMA blend showed clearly the highest miscibility. This blend was then prepared from solutions in formic acid with different compositions. Morphological changes were evident and could be discussed using thermodynamic arguments and hypothetical ternary phase diagrams. The final morphology was also governed by the relative velocity of crystallization and phase separation.

PA-6/PMMA blends were also obtained by extrusion/injection. Mechanical properties were evaluated and dynamic-mechanical analysis allowed the calculation of the segregation degree of different mixtures. The morphology of the extruded blends was investigated by transmission and scanning electron microscopy as a function of the injection direction and distance from the sample skin.

A polyamide-polyether block copolymer was used as compatibilizer for the system with a considerable increase of adhesion between the domains and matrix.

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Blendas poliméricas: vantagens e aplicações	1
1.2 Miscibilidade	3
1.3 Avaliação da miscibilidade	7
1.4 Compatibilização	8
1.5 Morfologia	10
1.6 Objetivos	15
2. PARTE EXPERIMENTAL	16
2.1. Blendas obtidas por solução	16
2.1.1. Soluções em m-cresol	16
(a) Microscopia Eletrônica de Transmissão	16
2.1.2. Soluções em ácido fórmico	17
(a) Microscopia eletrônica de transmissão	17
(b) Microscopia eletrônica de varredura	17
2.2. Material extrudado	18
2.2.1. Extrusão	18
2.2.2. Injeção	18
2.2.3. Análise Elementar	19
2.2.4. Propriedades Mecânicas e Térmicas	19
(a) Ensaio de Tração	19
(b) Resistência ao Impacto (Notched Izod)	19
(c) Temperaturas de Deflexão (HDT)	20
(d) Análises dinâmico-mecânicas (DMA)	20
2.2.5. Análise da morfologia	23

(a) Microscopia eletrônica de transmissão	23
(b) Microscopia eletrônica de varredura	25
2.2.6 Extração do PMMA	25
2.3. Compatibilização	26
2.3.1. Mistura por solução	26
2.3.2. Mistura do material fundido	27
<u>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	<u>28</u>
3.1. Blendas obtidas por solução	28
3.1.1. Soluções em m-cresol	28
3.1.2. Soluções em ácido fórmico	31
(a) Morfologia	31
3.2. Blendas obtidas por extrusão	36
3.2.1. Análise Elementar	36
3.2.2. Propriedades mecânicas	37
3.2.3. Temperaturas de deflexão térmica- HDT	42
3.2.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	43
3.2.5. Morfologia	51
3.2.6. Extração do PMMA	59
3.3. Compatibilização de blendas de poliamida-6 e PMMA	59
<u>4. CONCLUSÃO</u>	<u>64</u>
<u>5. BIBLIOGRAFIA</u>	<u>66</u>

Índice de Figuras

1. Introdução

Figura 1.1: Nomenclatura de Blendas Poliméricas sugeridas por Utracki	3
Figura 1.2: Interações tipo pontes de Hidrogênio e blendas de poli-(óxido de etileno) e poli-(ácido acrílico) (POE/PAA)	4
Figura 1.3: Gráfico de energia livre de mistura (ΔG_{mix}) em função da fração volumétrica para blendas de polímeros em várias temperaturas e, portanto com diferentes parâmetros de interação.	5
Figura 1.4: Esquema de ação de um compatibilizante (copolímero bloco e "graft").	9
Figura 1.5: Esquema ilustrativo da variação do tamanho de domínios com a composição da blenda.	12
Figura 1.6: Diagrama típico (1) de uma mistura polimérica binária e (2) de uma mistura ternária polímero/polímero/solvente.	13

2. Parte Experimental

Figura 2.1: Representação esquemática das relações entre E^* , E' e E''	23
Figura 2.2: Utilização dos elétrons inelásticos para a obtenção das imagens por contraste elementar.	24

3. Resultados e Discussão

Figura 3.1: Micrografias obtidas ao MET das blendas de (a) poliamida-12, e (b) poliamida-6/9 com PMMA (m-cresol).	28
Figura 3.2: Micrografia obtidas no MET da blenda de poliamida-6/PMMA nas proporções (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20 e (d) 100/0 a partir de m-cresol.	29
Figura 3.3: Estrutura das três poliamidas utilizadas.	30

Figura 3.4: Micrografias obtidas ao MET de filmes de poliamida-6/PMMA (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20 e (d) 100/0 a partir de ácido fórmico.....	32
Figura 3.5: Diagramas de fase ternários para a mistura de dois polímeros e um solvente.	33
Figura 3.6: Diagramas ternários propostos a partir da morfologia das blendas PA-6/PMMA preparadas com (a) m-cresol e (b) ácido fórmico.....	35
Figura 3.7: Representação esquemática da morfologia obtida em diferentes velocidades relativas de cristalização e separação de fases.	35
Figura 3.8: Curvas de tensão x deformação das amostras moldadas.....	38
Figura 3.9: Módulos de Young das amostras extrudadas.....	39
Figura 3.10: Tensões de Ruptura das misturas extrudadas.....	40
Figura 3.11: Resistência ao impacto das blendas extrudadas.....	41
Figura 3.12: Temperaturas de deflexão das amostra	42
Figura 3.13: Propriedades dinâmico-mecânicas do PMMA (1 Hz).....	43
Figura 3.14: Propriedades dinâmico-mecânicas da Poliamida-6 (1 Hz).	44
Figura 3.15: Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA-6/PMMA 20/80 (1 Hz).....	45
Figura 3.16: Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA-6/PMMA 50/50 a 1 Hz	46
Figura 3.17: Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA-6/PMMA 80/20 (1 Hz).	47
Figura 3.18: Módulos de armazenamento versus temperatura para as misturas extrudadas e moldadas (1Hz).....	48
Figura 3.19: Dependência de $\tan \delta$ com a temperatura para blendas poliméricas.	49
Figura 3.20: Representação das deformações senoidais de Rayleigh.....	51
Figura 3.21: Micrografias da superfície(a e b) e interior (c e d) das misturas 20/80 fraturadas, respectivamente, nos sentidos paralelos e perpendiculares a direção de injeção.....	52
Figura 3.22: Morfologia do interior da blenda PA-6/PMMA 20/80: (a) paralela e (b) perpendicular à direção de injeção.....	53
Figura 3.23: Micrografias da superfície(a e b) e interior (c e d) das misturas 50/50 fraturadas, respectivamente, nos sentidos paralelos e perpendiculares a direção de injeção.....	54

Figura 3.24: Micrografias da superfície(a e b) e interior (c e d) das misturas 80/20 fraturadas, respectivamente, nos sentidos paralelos e perpendiculares a direção de injeção.....	55
Figura 3.25: Imagens convencionais obtidas no MET, dos cortes ao crioultramicrotomo dos materiais extrudados nas composições (a) 20/80, (b)50/50 e (c).80/20	57
Figura 3.26: Imagens obtidas por espectroscopia eletrônica em região característica para o Nitrogênio ($\Delta E = 401$ eV) com composições 50/50 (a) e (b) 80/20.....	58
Figura 3.27: Micrografias (MEV) das fraturas das blendas de poliamida-6/PMMA na composição 50/50 obtidas a partir de solução em ácido fórmico (a) sem e (b) com 10% de PEBAX 4011.....	60
Figura 3.28: Micrografias (MEV) das fraturas das blendas de poliamida-6/PMMA preparadas a partir de solução em ácido fórmico na composição 50/50 (a) sem e (b) com 10% de PEBAX 4011 depois da extração do PMMA com clorofórmio.....	61
Figura 3.29: Micrografia do filme fino da blenda de poliamida-6/PMMA com 10% de PEBAX 4011 obtida no MET.	62
Figura 3.30: Micrografias (MEV) da mistura poliamida-6/PMMA 50/50 obtida por fusão no misturador Haake (a) sem e (b) com 10% de PEBAX 4011.	62

1. Introdução

1.1 Blendas poliméricas: vantagens e aplicações

O desenvolvimento de blendas poliméricas tem se mostrado um meio eficiente para a obtenção de novos materiais. A produção de polímeros, a partir de monômeros novos envolve custos relativamente elevados [1]. Blendas podem ser desenvolvidas muito mais rapidamente que novos polímeros e requerem menor investimento de capital [2].

A principal vantagem na mistura de polímeros diferentes é que podemos combinar também as suas propriedades, obtendo-se materiais para novas aplicações, para as quais os polímeros individuais não são adequados. Um exemplo típico da aplicação efetiva de blendas se encontra na indústria de borracha, na produção de pneus. Um pneu comum pode ser composto por diferentes borrachas como butadieno, estireno-butadieno, borracha natural e terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), sendo que cada componente contribui para a melhoria das propriedades finais [2]. Outro exemplo comercial importante é a blenda de poli (óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPE) e poliestireno (PS) ,comercialmente denominada NORYL - General Electric Co. Suas propriedades mecânicas mostraram um comportamento sinérgico bastante significativo. Esta blenda começou a ser comercializada em 1965 e em 1985 o volume de vendas deste material excedeu a um bilhão de dólares [3].

Além da melhoria nas propriedades mecânicas, em alguns casos, a adição de um polímero a outro resulta num material de melhor aparência final e processabilidade. Exemplo disso é a própria blenda NORYL e também a adição de polietileno a poliamidas ou polietileno tereftalato (PET), feita industrialmente, com o objetivo de facilitar o processamento destes materiais [4].

As vantagens e aplicações de blendas de polímeros têm se estendido constantemente. O estudo destes materiais vem sendo, atualmente, de grande importância no campo de reciclagem de lixo plástico doméstico e industrial, cujo descarte tem sido um dos principais problemas da crescente utilização de polímeros pela população nos últimos anos.

O termo *blendas poliméricas* é utilizado pela maioria dos autores para representar a mistura de dois ou mais polímeros (ou copolímeros). Esta mistura pode ser conseguida principalmente por fusão dos polímeros individuais em um misturador (ou extrusora) ou através da dissolução, seguida de evaporação, em um solvente comum a todos os componentes da blenda. Outros métodos menos usuais podem ser a mistura de látexes (ex: SAN + ABS) ou de pós finos dos componentes e através do desenvolvimento de redes poliméricas interpenetrantes ("Interpenetrating Polymer Network") -IPNs[3,5].

Muitos autores adotam diferentes classificações de blendas [6]. As definições adotadas por Utracki [3], ilustradas na figura 1.1, são particularmente interessantes. Blendas poliméricas são classificadas como miscíveis ou imiscíveis

Blendas miscíveis são aquelas que se apresentam homogêneas a nível molecular, enquanto que as *imiscíveis* são aquelas que se apresentam em duas fases distintas.

As imiscíveis podem ainda sofrer uma modificação de interface e/ou morfologia obtendo-se *blendas compatibilizadas* ou *ligas poliméricas*, as quais possuem melhores propriedades mecânicas.

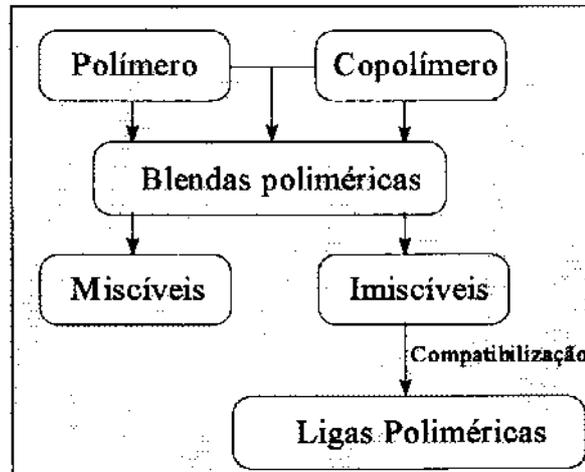


Figura 1.1: Nomenclatura de Blendas Poliméricas sugeridas por Utracki [3].

1.2 Miscibilidade

A miscibilidade desempenha um papel muito importante no controle da morfologia e, por consequência, das propriedades finais do material desejado.

Do ponto de vista termodinâmico, para dois polímeros serem miscíveis, a energia livre de Gibbs da mistura, ΔG_{mix} , deve ser menor que zero, sendo relacionada com a entropia de mistura, ΔS_{mix} , e com a entalpia de mistura, ΔH_{mix} , através da equação 1.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad \text{equação 1}$$

ΔS_{mix} para misturas de polímeros é geralmente muito baixa não sendo muito significativa na equação 1. Sendo assim, miscibilidade apenas ocorrerá na presença de interações específicas entre os polímeros, que tornam ΔH_{mix} negativa e contribuem para um $\Delta G_{mix} < 0$ [7,8].

As interações polímero-polímero mais comuns são do tipo pontes de hidrogênio, iônicas ou dipolares (interações fracas), de elétrons- π e através de complexos de transferência de carga.

Interações do tipo ponte de hidrogênio ocorrem, por exemplo, entre o par poli-(óxido de etileno) (POE)/poli-(ácido acrílico) (PAA), como podemos observar na figura 1.2 [7].

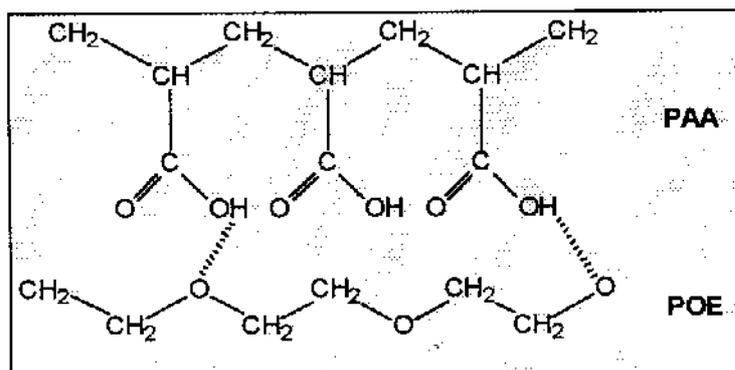


Figura 1.2: Interações tipo pontes de Hidrogênio e blends de poli-(óxido de etileno) e poli-(ácido acrílico) (POE/PAA).

Interações do tipo elétrons- π estão presentes entre os grupos fenil do poliestireno e os oxigênios do PPE na blenda Noryl (PPE/PS).

As interações iônicas e dipolares podem ser do tipo íon-íon, íon-dipolo e dipolo-dipolo. Um exemplo pode ser a mistura entre o poliestireno e o poli-(acrilato de etila) que, a princípio, é imiscível. Interações ácido-base podem ocorrer se grupos ácido sulfônico forem ligados covalentemente ao poliestireno e 4-vinilpiridina à poli-(acrilato de etila), formando uma mistura miscível [2,7].

Flory [9] e Huggins [10] desenvolveram, independentemente, uma teoria para miscibilidade, amplamente empregada para misturas polímero-solvente. A utilização da teoria para misturas polímero-polímero é possível através da introdução do conceito de volume do segmento de referência (V_R), que pode ser considerado aproximadamente, o volume da menor unidade de repetição do polímero. De acordo

com a teoria proposta, ΔG_{mix} para a mistura de um polímero-1 com um polímero-2 pode ser equacionada da seguinte forma [7]:

$$\Delta G_{mix} = \frac{RTV}{V_R} \left\{ \frac{\phi_1}{m_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{m_2} \ln \phi_2 + \chi_{12} \right\} \quad \text{equação 2}$$

Nesta equação, ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas e m_1 e m_2 são os números de segmentos por molécula (ou seja, o grau de polimerização) dos componentes 1 e 2. V é o volume molar total e χ_{12} é o parâmetro de interação polímero-polímero. Através da equação 2 pode-se construir curvas como esta apresentada na figura 1.3.

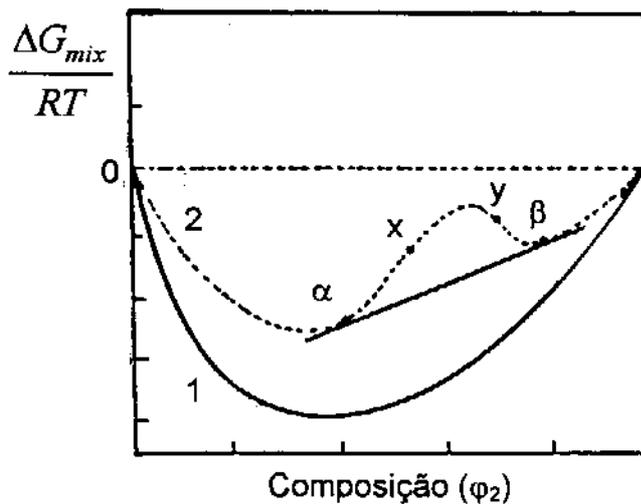


Figura 1.3: Gráfico de energia livre de mistura (ΔG_{mix}) em função da fração volumétrica para blends de polímeros em duas temperaturas diferentes e, portanto com diferentes parâmetros de interação.

Na curva 1 a mistura é miscível em todas as composições. Entretanto, a curva 2 é um caso típico de miscibilidade parcial. O sistema é completamente miscível somente nos intervalos de composição $0 < \phi_2 < \alpha$ e $\beta < \phi_2 < 1$.

Entre x e y , os pontos de inflexão, a segunda derivada de ΔG_{mix} com relação à fração volumétrica (φ) dos componentes é negativa (equação 3) [11-14].

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{\text{mix}}}{\partial \varphi^2} < 0 \quad \text{equação 3}$$

Nesta região, a curva é convexa e o sistema é termodinamicamente instável. Para uma mistura no intervalo de composição $x < \varphi_2 < y$, é mais favorável, energeticamente, ter-se duas fases com composições fora deste intervalo. No equilíbrio, as fases terão composições α e β e o potencial químico de cada componente, que pode ser expresso pela equação 4, é igual nas duas fases. Portanto, α e β são os pontos de tangente comum daquela curva [11-14].

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j} = \mu_i \quad \text{equação 4}$$

onde n_i e n_j são os números de moles dos componentes i e j , respectivamente.

Quando $\alpha < \varphi_2 < x$ e $y < \varphi_2 < \beta$, o sistema é considerado metaestável. A coexistência de fases separadas é ainda a situação mais estável, mas é necessário fornecer uma pequena energia de ativação para que a separação ocorra num sistema inicialmente homogêneo (em outra temperatura).

Quando uma blenda é preparada por solução em um solvente comum, a miscibilidade polímero-polímero no sistema ternário, é influenciada pelos parâmetros de interação solvente-polímero de cada componente e também pela diferença entre estes parâmetros. Utilizando-se novamente a teoria de Flory-Huggins podemos fazer as seguintes considerações acerca da influência do solvente na miscibilidade de um par de polímeros em solução em um determinado solvente: [15]

- i. Se o solvente for relativamente bom para os dois polímeros, as cadeias poliméricas estarão expandidas aumentando o contato entre eles e favorecendo a miscibilidade. Por outro lado, se o solvente for muito bom para um ou ambos os polímeros, poderá haver solvatação excessiva dos componentes poliméricos, dificultando o contato polímero-polímero.
- ii. Se o solvente for ruim para ambos os polímeros, com parâmetros de interação solvente-polímero positivos (geralmente $> 0,5$), as cadeias estarão contraídas e o contato polímero-polímero também será prejudicado.

Estes fatores, aliados a aspectos cinéticos, poderão ter influência considerável sobre a morfologia dos filmes obtidos, mesmo após a evaporação do solvente, conforme será discutido posteriormente nesta tese.

1.3 Avaliação da miscibilidade

A existência de duas fases pode ser, no entanto, um conceito mais relativo do que absoluto e pode depender da precisão do método utilizado na sua identificação. Os métodos mais comuns de avaliação da miscibilidade polímero-polímero são a transparência ótica [7], determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) [16], espectroscopias de infravermelho (IV) [17], de ressonância magnética nuclear (RMN) [18] e ultravioleta (UV) [19], microscopia ótica e eletrônica [20], abaixamento do ponto de fusão [21] e ensaios mecânicos [22].

A maioria destes métodos não permitem a determinação direta do diagrama de fases, da energia livre de mistura, ΔG_{mix} , ou do parâmetro de interação polímero-polímero, χ_{12} . Eles são apenas medida da miscibilidade aparente. Por exemplo, a verificação de duas T_g 's, através de medidas termométricas ou dinâmico-mecânicas, indica a presença de um sistema imiscível. A presença de somente uma T_g em uma blenda, apenas significa que os domínios são menores que 15 nm.

Domínios menores que 15 nm não são detectados pelo aparelho. Outros métodos são mais sensíveis como a espectroscopia de RMN onde, em alguns casos, domínios de 3 nm podem ser detectados. Neste caso são medidos os tempos de relaxação spin-rede (T_1) ou spin-spin (T_2) das blendas e comparados com os dos homopolímeros. No caso de miscibilidade, o tempo de relaxação da blenda é intermediário ao dos polímeros puros [3].

1.4 Compatibilização

Miscibilidade não é um quesito essencial para blendas comerciais. A maioria das blendas amplamente utilizadas como materiais de engenharia são imiscíveis. Nestes casos, uma boa adesão entre as fases pode ser fundamental na obtenção de propriedades mecânicas satisfatórias. A melhoria da adesão pode ser conseguida através da adição ou formação *in situ* de um compatibilizante, um emulsificante ou agente interfacial [3,23,24]. O compatibilizante, na maioria dos casos, deve se situar na interface dos dois polímeros imiscíveis diminuindo a tensão interfacial, permitindo uma dispersão fina durante a mistura e provendo estabilidade contra a segregação dos domínios dispersos. A maioria dos agentes compatibilizantes são copolímeros bloco, enxertado ("graft") ou estatístico. A eficiência de agentes compatibilizantes irá depender da interação entre os diferentes segmentos do copolímero e os homopolímeros. Quanto maior for esta interação, ou adesão, menor será a energia interfacial e, conseqüentemente, menor o tamanho dos domínios dispersos [25]. A massa molecular pode, também, influenciar na eficiência destes agentes compatibilizantes. Um copolímero contendo blocos quimicamente idênticos ao homopolímero, porém com massa molecular maior, deve ser mais eficiente como agente interfacial [26].

A figura 1.4 descreve esquematicamente a ação de compatibilizantes em uma blenda imiscível.

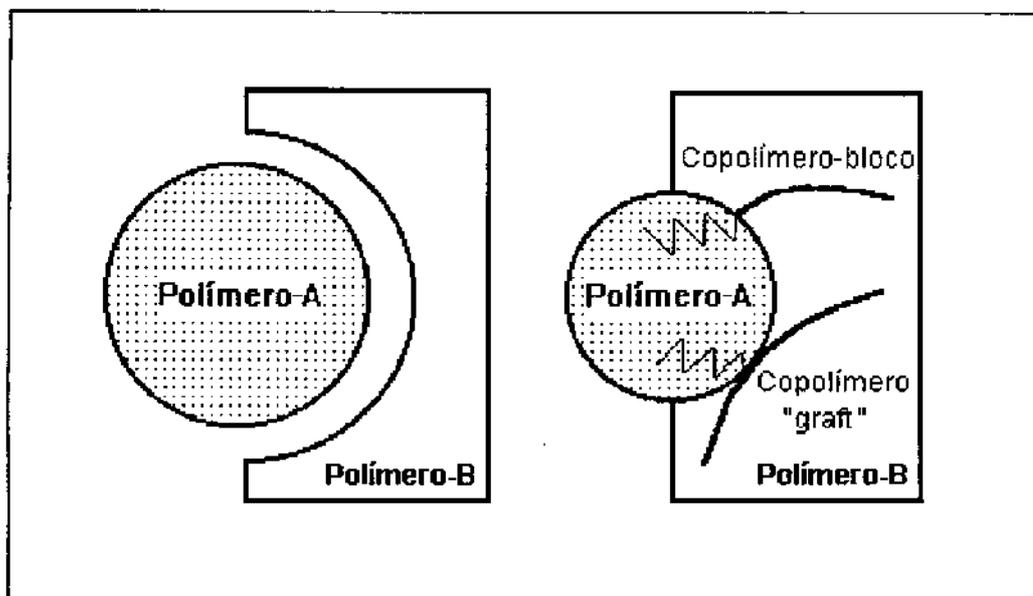


Figura 1.4: Esquema de ação de um compatibilizante (copolímero bloco e "graft").

Existem outros métodos utilizados na compatibilização de blendas imiscíveis. Dentre eles os mais usuais são o processamento reativo, a formação de IPNs, formação de ligações cruzadas, adição de co-solvente e cisalhamento elevado.

O processamento reativo é um tipo de compatibilização, onde durante a extrusão, há reações entre os componentes da blenda, podendo-se obter ligações químicas entre eles e, conseqüentemente, uma melhor homogeneização do sistema. Como exemplo pode-se citar misturas de Poliamida-6 e Poliestireno (PS) ou Polipropileno (PP) que quando feitas na presença de anidrido maleico, apresentam uma boa dispersão [27].

A irradiação de blendas, com formação de radicais livres, pode resultar em ligações cruzadas ou vulcanização entre os polímeros, que, por sua vez podem

levar a uma diminuição no tamanho dos domínios dispersos. Exemplo disso são blendas de polietileno (PE) e polipropileno (PP), que apresentam boa adesão entre os domínios por conta das ligações cruzadas formadas quando a mistura é submetida a radiações de alta energia [3].

As IPNs são obtidas principalmente através da polimerização de uma mistura de monômeros por mecanismos não interferentes. Desta forma, as cadeias poliméricas ficam entrelaçadas em redes estáveis formando um sistema homogêneo [5].

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

Outro tipo de compatibilização puramente mecânica [28], leva em consideração a condição de inversão de fase numa blenda extrudada. Quando a composição ϕ do sistema atende à relação $\phi_1/\phi_2 = \eta_1/\eta_2$, onde η é viscosidade, haverá uma tendência de formação de duas fases contínuas durante a extrusão. As duas fases entrelaçadas ficam portanto “presas” fisicamente uma a outra, melhorando as propriedades mecânicas do material.

1.5 Morfologia

A maioria das blendas poliméricas são preparadas e utilizadas em condições bastante fora do equilíbrio termodinâmico. Sua morfologia é altamente dependente das condições de preparação e suas propriedades finais são função da morfologia obtida.

Para blendas obtidas através de mistura dos polímeros fundidos por extrusão, a morfologia final irá depender consideravelmente das condições de processamento. Os principais fatores que influenciam a deformação da fase dispersa durante o

processamento são a razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz (λ) na temperatura de preparação, a tensão interfacial, a tensão de cisalhamento, a elasticidade e a composição da mistura.

A razão entre as viscosidades da fase dispersa e da matriz, λ , é a variável mais crítica no controle da morfologia de blendas poliméricas preparadas por mistura do material fundido. Em geral, quando $\lambda \leq 1$, obtém-se morfologia com domínios menores. Se $\lambda \geq 1$, obtém-se morfologia com grandes domínios dispersos [29].

Quanto mais intenso o cisalhamento envolvido e quanto menor a tensão interfacial, menor é o tamanho dos domínios. A introdução de agentes compatibilizantes no material fundido, ou mesmo o processamento reativo, atuam diretamente sobre a tensão interfacial, interferindo, também no tamanho e dispersão dos domínios [28,30].

A elasticidade é o fator menos entendido no controle de morfologia durante o processamento. Trabalhos com reômetro capilar demonstraram que, em geral a fase com maior elasticidade tende a encapsular a outra fase [29].

Em blendas poliméricas, a morfologia é obviamente dependente da composição. Nas mesmas condições de processamento, os domínios da fase dispersa são menores em composições extremas e maiores em faixas de composição intermediárias, seguindo o esquema da figura 1.5.

Na faixa intermediária de composição da figura 1.5, passa-se pela condição de inversão de fases ($\phi_1/\phi_2 = \eta_1/\eta_2$), na qual se observam fases co-contínuas [3].

Para a maioria das blendas de homopolímeros, na faixa de temperatura de processamento o diagrama de fases é do tipo LCST (Low Critical Solution Temperature), isto é, acima de uma determinada temperatura ocorre a separação de fases. Não é incomum a situação em que a transição vítrea dos polímeros é superior àquela que limita a região de uma só fase no diagrama. Para estes sistemas, torna-se, assim, impossível obter uma blenda monofásica por processamento do material fundido. Para alguns casos, é possível obter uma blenda miscível dos mesmos componentes por solução. O solvente pode atuar de duas maneiras.

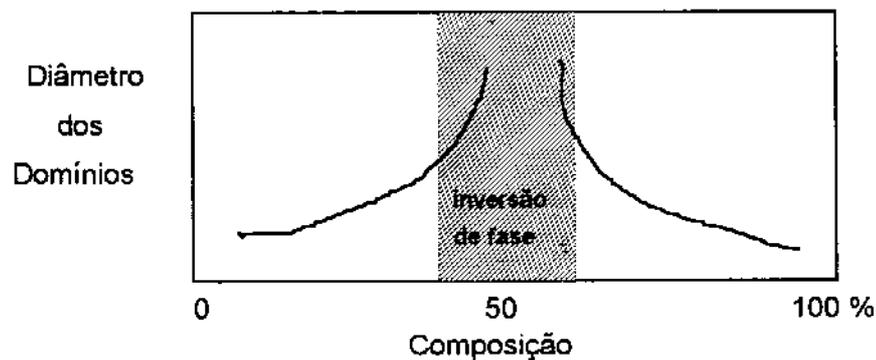


Figura 1.5: Esquema ilustrativo da variação do tamanho de domínios com a composição da blenda.

i). A primeira delas consiste simplesmente no aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, através da diminuição da viscosidade do sistema, permitindo que se atinja a região do diagrama de fases binário correspondente a uma só fase, apresentado na figura 1.6 (ex: composição c1 temperatura T1 no diagrama 1);

ii) De outra forma, o solvente pode realmente interagir termodinamicamente com os componentes poliméricos, atuando como co-solvente. Mesmo que a mistura binária de polímeros, numa condição definida de temperatura e composição, seja polifásica (composição c_1 a temperatura T_2 , diagrama 1 (fig. 1.6)), o sistema ternário contendo agora o solvente (diagrama 2) pode passar por uma situação intermediária monofásica. Se o solvente for evaporado rapidamente, o sistema perde a mobilidade antes que a separação de fases ocorra e esta condição monofásica, fora do equilíbrio, pode ser mantida.

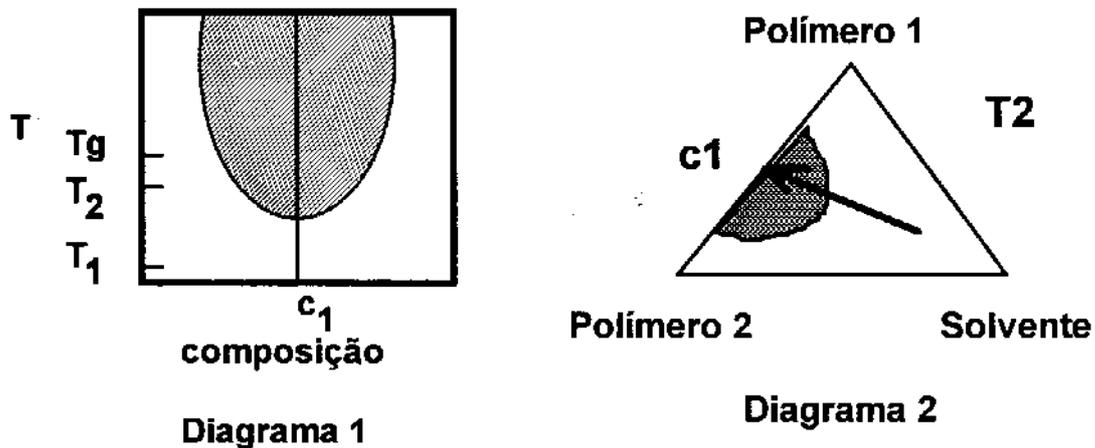


Figura 1.6: Diagrama típico (1) de uma mistura polimérica binária e (2) de uma mistura ternária polímero/polímero/solvente.

A morfologia de misturas poliméricas torna-se ainda mais complexa, quando um dos componentes é cristalizável. Podem ser encontrados na literatura casos de blendas de polímeros miscíveis como PVDF/PMMA, onde um dos componentes cristaliza formando esferulitos com uma mistura binária homogênea ocupando a região amorfa interlamelar [31]. Quando os polímeros componentes da blenda são imiscíveis na temperatura de preparação da mistura, haverá um compromisso entre

a velocidade de cristalização e a velocidade de separação de fases, ou seja, a morfologia dependerá da razão entre a velocidade de nucleação/crescimento dos esferulitos e a velocidade de separação de fases líquido-líquido, à medida que o solvente evapora.

Se a cristalização é muito rápida, os componentes imiscíveis podem ser aprisionados na região amorfa interlamelar dos esferulitos, sem que domínios de separação de fases sejam evidenciados, resultando em uma parte amorfa multicomponente aparentemente homogênea, mesmo que a separação de fases seja termodinamicamente esperada.

Quando a cristalização é lenta, pode ocorrer uma separação de fases líquido-líquido com domínios sendo expulsos dos esferulitos, obtendo-se uma morfologia do tipo matriz/domínios dispersos bem definidos. Se a cristalização possui velocidade intermediária, pode ainda ocorrer separação de fases, porém os domínios permanecem inclusos nos esferulitos.

1.6 Objetivos

Este trabalho teve como principais objetivos:

- i) a avaliação da miscibilidade de blendas de poliamidas-6, 6/9 e 12 com poli-(metacrilato de metila) (PMMA) e eventual compatibilização;
- i.i) a investigação da influência das condições de preparação na morfologia de blendas de poliamida-6 (PA-6) e PMMA.

Embora blendas binárias de poliamida e PMMA não tenham importância comercial considerável, o interesse por sistemas poliamida/acrílico tem aumentado. Este interesse é devido a crescente aplicação, de modificadores de impacto do tipo "core-shell" em poliamidas, os quais são constituídos por um núcleo de borracha e uma coroa de acrílico [32-37].

2. Parte experimental

2.1. Blendas obtidas por solução

2.1.1. Soluções em m-cresol

(a) Microscopia Eletrônica de Transmissão

Soluções de poliamidas-6, 6/9 e 12 (Aldrich) com PMMA ($M_w = 9,7 \times 10^4$ e $M_n = 3,6 \times 10^4$ g/mol) (Aldrich) foram preparadas em m-cresol com concentrações de polímero em torno de 1%. As proporções poliamida/PMMA preparadas, em massa, estão apresentadas na Tabela 2.1. A solubilização foi conduzida mantendo-se as misturas sob agitação e aquecimento brando ($\approx 50^\circ\text{C}$) durante aproximadamente uma hora e trinta minutos.

Tabela 2.1. Composições preparadas em m-cresol.

Poliamidas	Poliamida / PMMA
PA-6	20/80, 50/50, 80/20 e 100/0
PA-6/9	50/50
PA-12	50/50

Gotas de cada solução foram espalhadas sobre lâminas de vidro, permitindo-se a evaporação total do m-cresol. Os filmes obtidos sobre as lâminas de vidro foram cortados com um estilete em pedaços de aproximadamente 3x3 mm e as lâminas foram imersas em cubas de plástico contendo uma solução de ácido fluorídrico diluída por um dia. Desta forma os pedaços dos filmes foram facilmente removidos e foram, então, depositados sobre telas de cobre apropriadas para a observação em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) -ZEISS CEM - 902.

2.1.2. Soluções em ácido fórmico

(a) Microscopia eletrônica de transmissão

Prepararam-se soluções de PMMA ($M_w = 7.04 \times 10^5$ $M_n = 4,09 \times 10^5$ e $M_z = 9,99 \times 10^5$ g/mol) (Orogilas) e PA-6 comercial, gentilmente cedida pela Coplen S.A., em ácido fórmico (P.A.) à temperatura ambiente sob agitação durante duas horas. As proporções foram mantidas em torno de 1% e as composições PA-6/PMMA obtidas foram 20/80, 50/50, 80/20 e 100/0. Os filmes finos foram preparados da mesma forma descrita para o m-cresol, aquecendo-se as lâminas a 50°C, antes da deposição da solução para eliminar umidade. Desta maneira obtiveram-se filmes finos e transparentes, os quais puderam ser observados ao MET.

(b) Microscopia eletrônica de varredura

Para a observação no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JEOL T - 300) foram preparadas soluções 10% de PA-6 e PMMA ($M_w = 7.04 \times 10^5$ $M_n = 4,09 \times 10^5$ e $M_z = 9,99 \times 10^5$ g/mol) (Orogilas) em ácido fórmico, nas proporções, em massa, PA-6/PMMA 20/80, 50/50 e 80/20. Evaporou-se o solvente durante 24 horas, em béqueres de aproximadamente 1 ml. Estes foram colocados em um tubo de vidro com tampa esmerilhada, que possibilitava a circulação de ar comprimido, o qual foi borbulhado em um "trap" com água, para a retenção do ácido fórmico. Este tubo foi introduzido em um forno elétrico Wallita estabilizado em 50°C.

As fraturas dos filmes obtidos, foram feitas imergindo-se as fatias em nitrogênio líquido. Todas as amostras foram recobertas com ouro antes da observação no microscópio. As imagens foram obtidas com o detector de elétrons secundários do MEV. Este procedimento de fratura foi adotado em todos os ensaios de microscopia de varredura descritos na tese.

2.2. Material extrudado

2.2.1. Extrusão

Poliamida-6 (PA-6) e poli-(metacrilato de metila) (PMMA) Orogilas ($M_w = 7.04 \times 10^5$ $M_n = 4.09 \times 10^5$ e $M_z = 9.99 \times 10^5$ g/mol) foram misturados em uma extrusora colocada gentilmente a disposição pela Coplen S.A. As proporções PA-6 / PMMA preparadas, em massa, foram 100/0, 80/20, 50/50 20/80 e 0/100.

Neste trabalho foi utilizada uma extrusora de rosca dupla, com razão comprimento/diâmetro (l/d) 24 com cinco aquecedores ao longo das roscas, que foram ajustados em 150, 190, 210, 215 e 210°C na obtenção de todas as amostras. A temperatura utilizada na cabeça da extrusora foi 30 °C e a velocidade da rosca foi 300 rpm.

Ao sair da extrusora, o material fundido foi imerso em água para ser resfriado e, a seguir, passou por um triturador.

2.2.2. Injeção

O material triturado foi estufado a 90°C por 5 horas, antes da injeção, a fim de eliminar água, minimizando a degradação da poliamida.

Foi utilizada uma injetora de rosca simples com quatro controladores de temperatura. Todas as amostras foram injetadas com os controladores consecutivamente ajustados para 230, 225, 225, 215 °C. Uma exceção, porém foi o caso da poliamida-6 pura, onde todos os quatro controladores tiveram que ser ajustados em 275 °C para permitir a injeção. O molde foi mantido a 70 °C na obtenção de todas as amostras. Dessa forma, foram injetados os corpos de prova para a realização dos ensaios mecânicos e térmicos.

2.2.3. Análise Elementar

A análise elementar das amostras foi realizada em um aparelho Elemental Analyzer Perkin Elmer 2400 CHN. As análises foram feitas com o intuito de garantir que as composições dos corpos de prova correspondiam fielmente às misturas introduzidas na extrusora.

2.2.4. Propriedades Mecânicas e Térmicas

(a) Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em um equipamento EMIC MEM 500 interfaciado a um microcomputador PC/XT.

As medidas foram realizadas seguindo-se a norma D638 da ASTM. Foram feitos de 6 a 10 ensaios para cada mistura preparada. A velocidade do afastamento das garras foi ajustada, dentro das especificações da norma, em 20 mm/min. A partir das curvas de tensão x deformação obtidas, calcularam-se o módulo de Young e a tensão de ruptura para cada composição extrudada.

(b) Resistência ao Impacto (Notched Izod)

Medidas de resistência ao impacto foram realizadas a $T_{\text{ambiente}}=25^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa = 61%. Utilizou-se um equipamento Microteste pertencente, também, ao laboratório químico da Coplen S.A. Os ensaios foram realizados segundo as especificações da norma ASTM D 256.

Fez-se, inicialmente, um entalhe nas amostras em tamanho e posição padronizados. O ângulo de impacto, ou seja, o ângulo formado entre o eixo do martelo e a amostra foi de 120° e o martelo foi de $1 \text{ J} \pm 0,005$. O martelo foi deixado cair e o

aparelho registrava a energia gasta para a fratura da amostra. Tendo-se as dimensões da amostra, foi calculada a energia por unidade de área.

(c) Temperaturas de Deflexão (HDT)

Testes para a determinação do HDT (*Heat Deflection Temperature*) das amostras foram realizados em conformidade com a norma da ASTM (D648) em um equipamento Timer-Olsen / Company Willow-Grove P.A.-USA, gentilmente cedido pela Coplen-S.A.. Os ensaios foram realizados a $T_{\text{ambiente}}=25^{\circ}\text{C}$ e a umidade relativa do ar de 61%. Foi feita a imersão das amostras em óleo de silicone e a rampa de aquecimento foi de $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$. O aparelho registra a temperatura na qual a barra do material, sujeita a uma pressão de 1,82 MPa (264 PSI) é defletida em 0,25mm.

(d) Análises dinâmico-mecânicas (DMA)

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em aparelho TA Instruments - DMA 983 Dynamic Mechanical Analyzer. Os experimentos foram conduzidos à frequência de 1Hz e a amplitude da deformação foi de 0,2mm. A velocidade de aquecimento foi $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$ para todas as amostras.

A análise dinâmico mecânica (DMA) foi utilizada neste trabalho para a caracterização do material obtido por extrusão e injeção. Este tipo de análise detecta essencialmente as mudanças no estado de movimento molecular de um sólido ou líquido visco-elástico. É a técnica mais poderosa para se estudar os efeitos da estrutura molecular e da morfologia de fase nas propriedades físicas requeridas em um material.

O DMA possui, aproximadamente, uma sensibilidade 1000 vezes maior que as técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial

(DTA), na detecção de transições vítreas (T_g) tendo, inclusive, resolução suficiente para medir quantitativamente transições secundárias (β, γ) [38].

As propriedades dinâmico-mecânicas de um material são definidas a partir da sua deformação durante a aplicação de tensões oscilatórias de pequenas amplitudes.

Quando uma tensão senoidal é aplicada em um sólido perfeitamente elástico, a resposta da deformação ocorre exatamente em fase com a tensão aplicada. Esta tensão pode ser representada por [39]:

$$\sigma = \sigma_o \text{ sen } \omega t \quad \text{equação 5}$$

e a deformação por:

$$\varepsilon = \varepsilon_o \text{ sen } \omega t \quad \text{equação 6}$$

onde ω é a frequência angular da tensão oscilatória a que a amostra é submetida, e t é o tempo.

Pode-se obter o módulo de Young dinâmico (E^*) através da razão entre a amplitude da tensão, σ_o , e a amplitude da deformação, ε_o , conforme a seguinte equação [38]:

$$E^* = \frac{\sigma_o}{\varepsilon_o} \quad \text{equação 7}$$

Quando algum movimento molecular interno está ocorrendo no mesmo intervalo de frequência da tensão aplicada, a resposta da deformação é defasada em relação à tensão. Sob estas condições é conveniente definir um componente completamente elástico e um componente completamente viscoso da deformação. A tensão será, neste caso:

$$\sigma = \sigma_0 \left[\sin(\omega t + \delta) \right] \quad \text{equação 8}$$

onde δ é o ângulo de defasagem entre os máximos de tensão e deformação.

Rearranjando-se a equação 8 tem-se:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \sin \delta \quad \text{equação 9}$$

O primeiro termo da equação 9, representa o componente completamente elástico. A razão entre a amplitude deste componente em fase e a amplitude da deformação (eq. 6), é definida como o módulo de armazenamento (E'):

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad \text{equação 10}$$

O segundo termo da equação 9 representa o componente viscoso, que está fora de fase em relação à deformação. A razão entre a amplitude deste componente e a deformação (eq. 6) é definida como o módulo de perda (E'')

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad \text{equação 11}$$

Estas relações estão resumidas no diagrama de Argand (figura 2.1), a partir do qual, pode-se obter o fator de perda ($\tan \delta$), que é a razão entre o módulo de armazenamento (E') e o módulo de perda (E''). A $\tan \delta$ é adimensional e representa a razão entre a energia perdida e a armazenada, isto é, recuperada por ciclo

O comportamento mecânico de um material depende basicamente da frequência e do tempo de relaxação característico do material. O tempo de relaxação é uma medida da mobilidade das cadeias e depende da estrutura do material, da temperatura e da pressão.

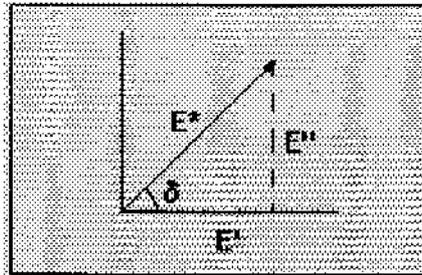


Figura 2.1: Representação esquemática das relações entre E^* , E' e E'' .

Experimentos dinâmico-mecânicos podem ser realizados à freqüência ou a temperatura constantes. Se a temperatura é constante, um aumento da freqüência da tensão aplicada, causa uma diminuição no tempo necessário para a relaxação e acomodação das cadeias. Este processo de relaxação consome energia e, portanto, o módulo de armazenamento diminui e o de perda aumenta. A uma dada freqüência, um aumento de temperatura aumenta a mobilidade das cadeias, principalmente quando se atinge alguma transição térmica do material, causando uma diminuição do módulo de armazenamento e um aumento no módulo de perda [39].

2.2.5. Análise da morfologia

(a) Microscopia eletrônica de transmissão

As blendas PA-6 / PMMA 20/80, 50/50 e 80/20 foram cortadas em um crioultramicrotomo - Ultracut REICHERT - JUNG, com facas de diamante, obtendo-se filmes de aproximadamente 70nm de espessura. As amostras sem coramento ou qualquer tratamento adicional foram observadas no microscópio eletrônico de transmissão (MET). O microscópio permite a obtenção de imagens convencionais de contraste elevado, uma vez que elétrons inelásticos indesejáveis podem ser eliminados por um sistema de espelho magnético. O mesmo sistema permite o uso dos elétrons inelásticos para fornecer imagens com contraste elementar, por exem-

plo, específica para nitrogênio ($\Delta E = 401 \text{ eV}$). O princípio de funcionamento é ilustrado na figura 2.3.

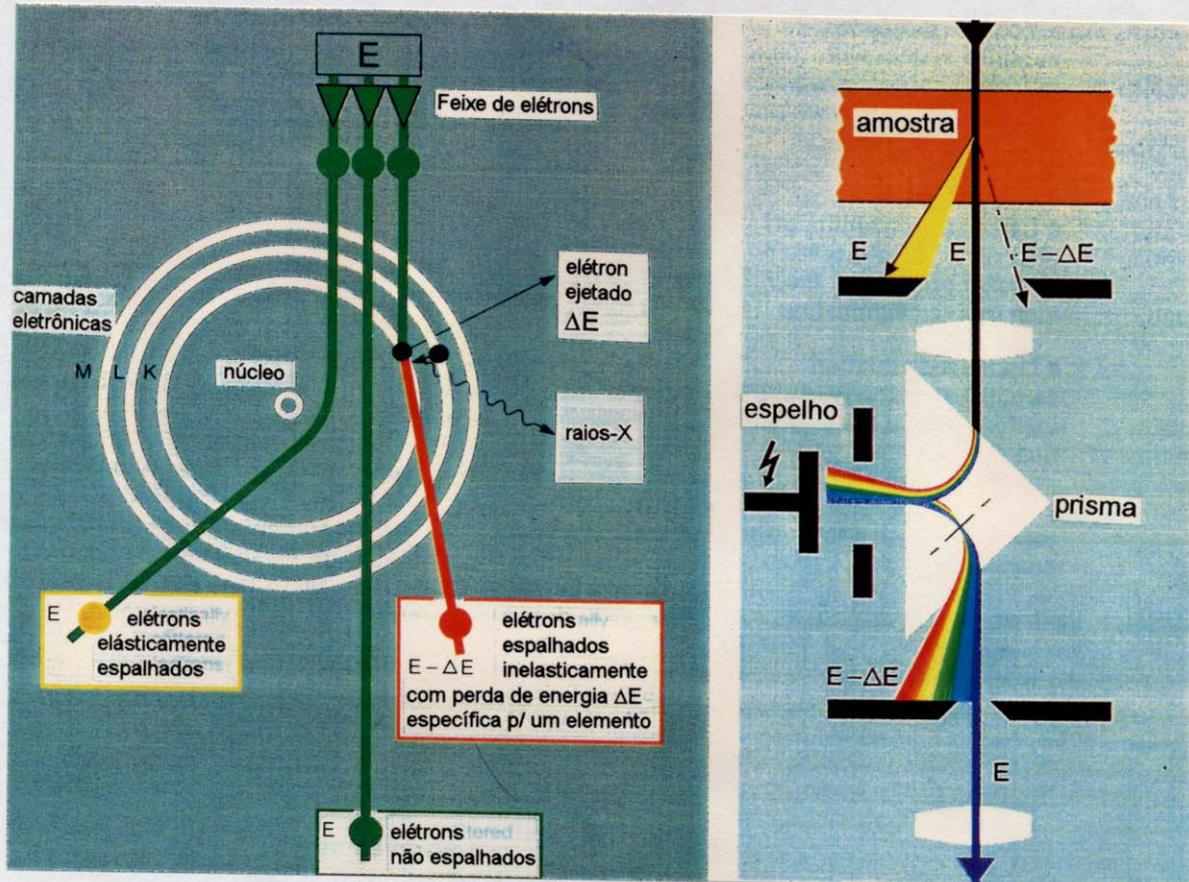


Figura 2.2: Utilização dos elétrons inelásticos para a obtenção das imagens por contraste elementar.

(b) Microscopia eletrônica de varredura

As blendas extrudadas 20/80, 50/50 e 80/20 foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Pedaços do interior e da superfície (pele) de cada corpo de prova injetado foram cortados em fatias finas, que foram fraturadas, posteriormente, de modo a se obter imagens paralelas e perpendiculares à direção de injeção.

As amostras assim obtidas, foram fraturados em nitrogênio líquido, metalizadas com ouro e observados no MEV.

2.2.6 Extração do PMMA

Amostras do interior de cada corpo de prova obtido por extrusão/injeção foram submetidas a extração com clorofórmio em um sistema Soxlet. O PMMA foi desta forma extraído das misturas ficando apenas a poliamida e o PMMA incluso no interior das amostras.

As amostras foram secas inicialmente por 30 minutos a 90°C em estufa e resfriadas à temperatura ambiente em um dessecador à vácuo por mais 30 minutos. Logo em seguida as amostras foram pesadas e a extração com clorofórmio iniciada. Após 24 horas de extração as amostras foram novamente secas em estufa e resfriadas em dessecador à vácuo antes da pesagem. Feito isso, as amostras foram novamente colocadas no Soxlet e o solvente foi trocado.

Repetiu-se este procedimento até que não houvesse mais diminuição da massa das amostras.

2.3. Compatibilização

Utilizou-se um copolímero bloco de poliamida-6 (45%) e poli-(óxido de etileno) (55%), comercialmente denominado PEBAX 4011, como agente compatibilizante para a blenda PA-6/PMMA. A eficiência deste compatibilizante no sistema foi testada através da verificação da morfologia do material obtido por solução em ácido fórmico por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão. Observou-se também a morfologia do material obtido por mistura mecânica do material fundido por microscopia eletrônica de varredura. Tanto nas misturas obtidas por solução como através dos polímeros fundidos utilizou-se o detector de elétrons secundários para a observação ao MEV.

2.3.1. Mistura por solução

Prepararam-se duas soluções de PA-6 (Comercial) e PMMA ($M_w = 7.04 \times 10^5$ $M_n = 4,09 \times 10^5$ e $M_z = 9,99 \times 10^5$ g/mol) (Orogilas) em ácido fórmico. A primeira contendo uma proporção de PA-6/PMMA igual a 50/50 e a segunda contendo uma proporção de 50/50 com 10%, em massa, de PEBAX 4011. As soluções tinham 10% de polímero e a evaporação foi realizada no mesmo tubo descrito no item 2.1.2(b). As amostras obtidas foram fraturadas em nitrogênio líquido. Parte delas foi deixada em tubos de ensaio contendo clorofórmio por três dias, para a extração do PMMA, sendo que o solvente foi trocado diariamente. As amostras submetidas ou não à extração foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Filmes finos de PA-6/PMMA 50/50 e 50/50 com 10% de PEBAX 4011, preparados conforme descrito no item 2.1.1 foram observados no microscópio eletrônico de transmissão.

2.3.2. Mistura do material fundido

Misturas de PA-6 (Aldrich) / PMMA ($M_w = 7,04 \times 10^5$ $M_n = 4,09 \times 10^5$ e $M_z = 9,99 \times 10^5$ g/mol) (Orogilas) de composição 50/50 e 50/50 com 10% de PEBAX 4011 foram obtidas por fusão no misturador de um reômetro de torque Haake HBI System 90 (tipo "banbury") gentilmente colocado à disposição pelo Departamento de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos.

O material foi inicialmente estufado a 90°C por 60 minutos para eliminar água e minimizar a degradação (hidrólise) da poliamida. A temperatura e o tempo de mistura foram 240°C e 5 minutos, respectivamente. A velocidade dos rotores foi de 45rpm.

Ao sair do misturador, o material foi prensado em um molde pré-aquecido a 240°C a uma pressão de 6 toneladas e resfriado a temperatura ambiente. As dimensões das placas obtidas foram 10x10 cm e 0,22 mm de espessura.

Pedaços do interior das placas foram cortados e fraturados para observação MEV.

3. Resultados e Discussão

3.1. Blendas obtidas por solução

3.1.1. Soluções em *m*-cresol

Inicialmente foi feito um estudo da morfologia dos filmes finos das misturas de diferentes poliamidas com PMMA preparadas por solução em *m*-cresol. As micrografias das blendas de poliamida-6/9 e 12 com PMMA preparadas na composição 50/50, obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão (MET), estão apresentadas na Figura 3.1. Na Figura 3.2 estão as micrografias da mistura poliamida-6 (PA-6)/PMMA preparadas nas proporções 20/80, 50/50 e 80/20. O contraste de imagem do sistema estudado no MET é obtido devido a presença de regiões cristalinas de poliamida, que possuem densidade eletrônica mais elevada e uma maior capacidade de espalhar o feixe de elétrons aparecendo nas micrografias como regiões escuras.

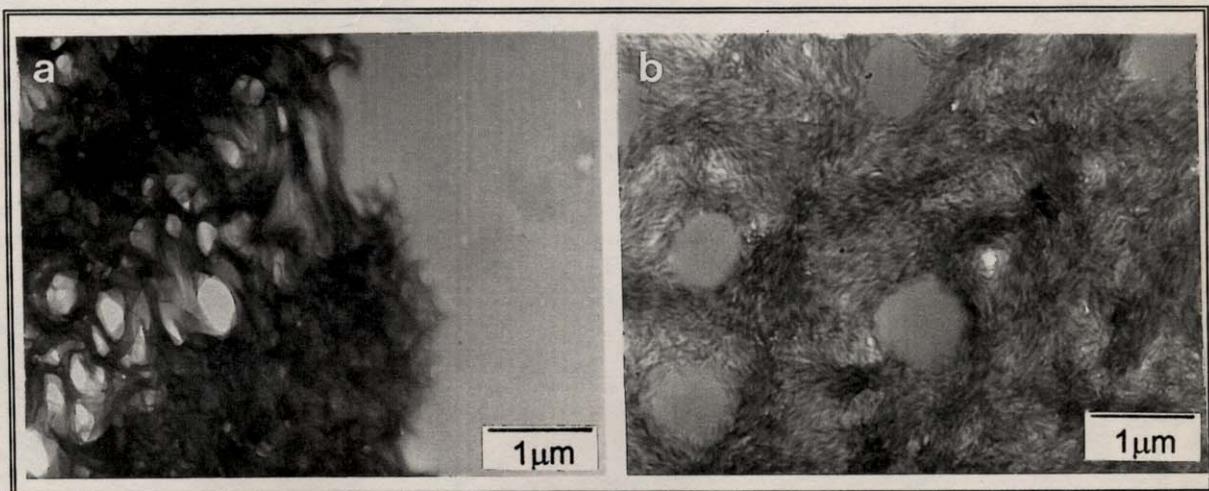


Figura 3.1 : Micrografias obtidas ao MET das blendas de (a) poliamida-12, e (b) poliamida-6/9 com PMMA (*m*-cresol).

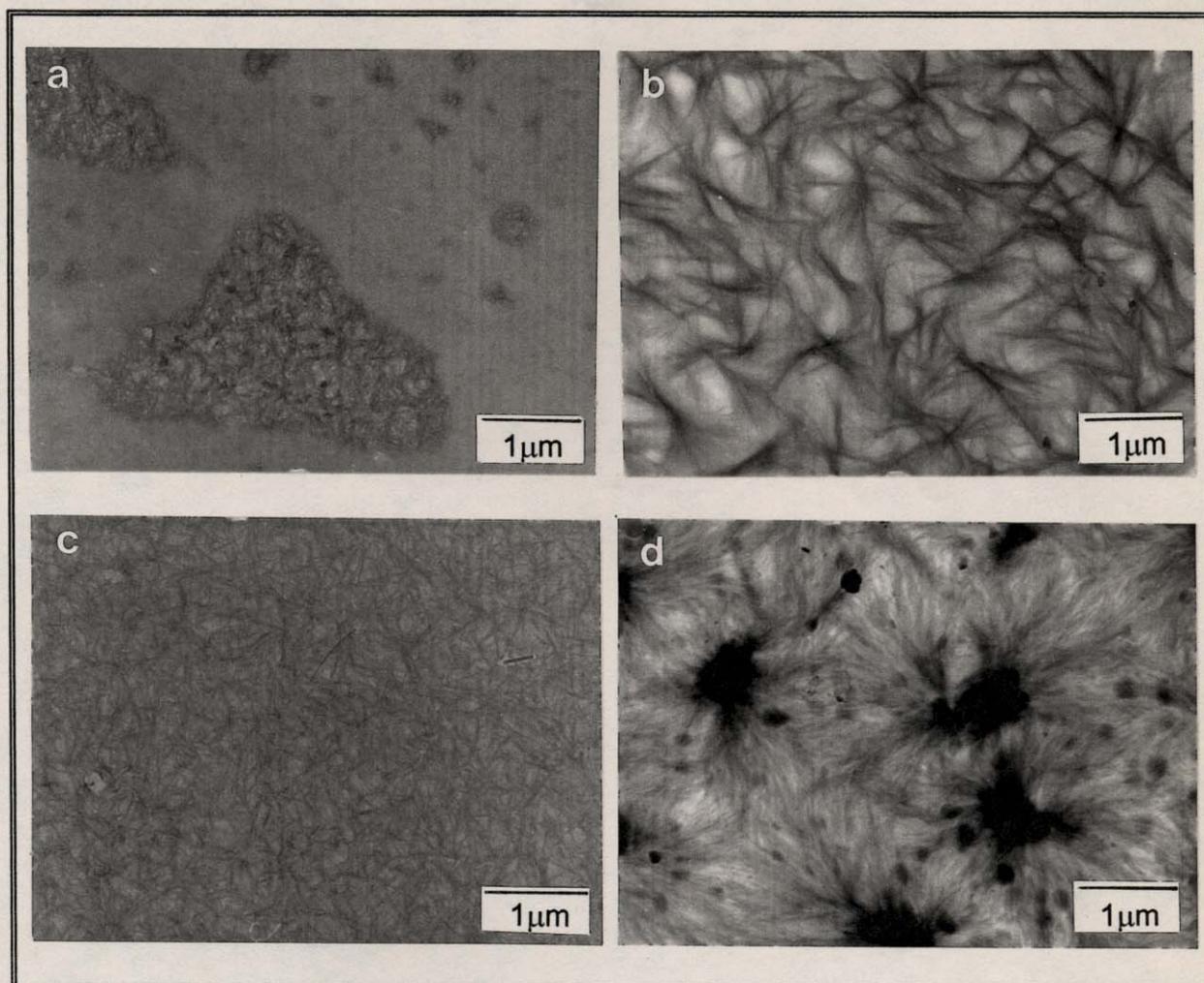


Figura 3.2 : Micrografia obtidas no MET da blenda de poliamida-6/PMMA nas proporções (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20 e (d) 100/0 a partir de *m*-cresol.

A presença de uma fase cristalina é evidente em todas as misturas. Pode-se verificar uma enorme diferença na morfologia de misturas com poliamidas diferentes, observando-se domínios com tamanhos diferentes.

Nas misturas PA-6/PMMA 50/50 e 80/20 (Fig. 3.2(b) e (c)), observa-se a presença de cristais de PA-6, mas não há domínios visíveis, que possam ser decorrentes de uma separação de fases líquido-líquido, mesmo em aumentos bem maiores.

A morfologia é semelhante a do PA-6 puro, cuja micrografia está apresentada na Figura 3.2(d). Entretanto nas misturas envolvendo as outras poliamidas, a separação de fases é nítida, podendo-se observar grandes domínios de PMMA dispersos na matriz cristalina de poliamida.

A aparente miscibilidade entre a PA-6 e PMMA não é verificada na composição 20/80 (Fig. 3.2(a)). Neste caso, observou-se a presença de domínios grandes de PA-6 na matriz de PMMA.

Com este estudo, ficou evidente uma maior miscibilidade da PA-6 em relação às outras poliamidas utilizadas.

Analisando-se as estruturas das poliamidas utilizadas, apresentadas na Figura 3.3, pode-se calcular a % (em massa) de grupos amida para cada poliamida utilizada. A poliamida-6, desta forma, possui 38,0% de grupos amida nas cadeias, enquanto que para as poliamidas 6/9 e 12 este número cai para 33,8 e 21,0%, respectivamente. Sendo assim, a poliamida-6 possui uma maior quantidade de grupos amidas capazes de fazer pontes de hidrogênio do que as demais poliamidas utilizadas. As diferenças nas miscibilidades PA/PMMA observadas podem ser decorrentes, dentre outros fatores, destas diferenças estruturais.

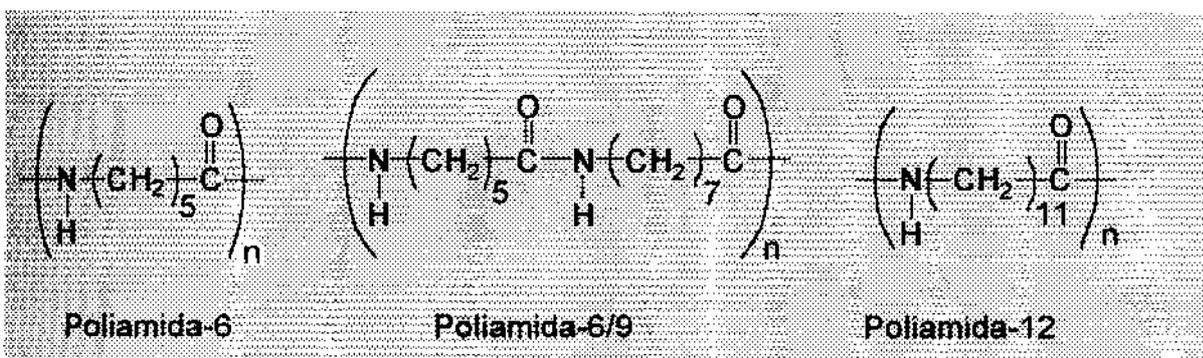


Figura 3.3: Estrutura das três poliamidas utilizadas.

3.1.2. Soluções em ácido fórmico

(a) Morfologia

A Figura 3.4 traz as micrografias dos filmes finos das blendas PA-6/PMMA 20/80, 50/50, 80/20 e 100/0 preparadas por solução em ácido fórmico, obtidas no MET. Pode-se observar a presença de domínios de PMMA na matriz de PA-6 nas blendas com composições 50/50 e 80/20. Já na composição 20/80 (Fig. 3.4(a)), observa-se uma matriz de PMMA com pequenos esferulitos de poliamida.

A influência das condições de preparação das misturas bem como dos solventes escolhidos aqui é evidente. Em algumas condições, como no caso da mistura 50/50 obtidas a partir de *m*-cresol (Fig. 3.2(b)), a separação de fases não é observada, podendo levar a uma interpretação errônea da miscibilidade na fase amorfa. A mesma blenda obtida a partir de solução em ácido fórmico tem domínios de PMMA bem definidos. Mais adiante, verifica-se a presença de domínios também em blendas obtidas por fusão. As diferentes morfologias verificadas podem ser explicadas levando-se em consideração fatores cinéticos e termodinâmicos.

Primeiramente serão considerados fatores termodinâmicos. Uma possível explicação poderia estar ligada ao preparo de misturas em temperaturas diferentes e, portanto, em diferentes condições termodinâmicas. O diagrama de fases binário provavelmente é do tipo LCST e poderia favorecer uma morfologia polifásica somente quando a blenda fosse preparada por fusão dos componentes, a altas temperaturas. O preparo das misturas por solução poderia ser feito em condições de temperatura favoráveis a obtenção de um material monofásico. Entretanto as mesmas blendas 50/50 PA-6/PMMA, que quando preparadas a partir de solução em *m*-cresol (Fig. 3.2(b)) são aparentemente monofásicas (levando-se em consideração apenas

a fase amorfa), são polifásicas quando obtidas a partir de solução em ácido fórmico (Fig. 3.4(b)).

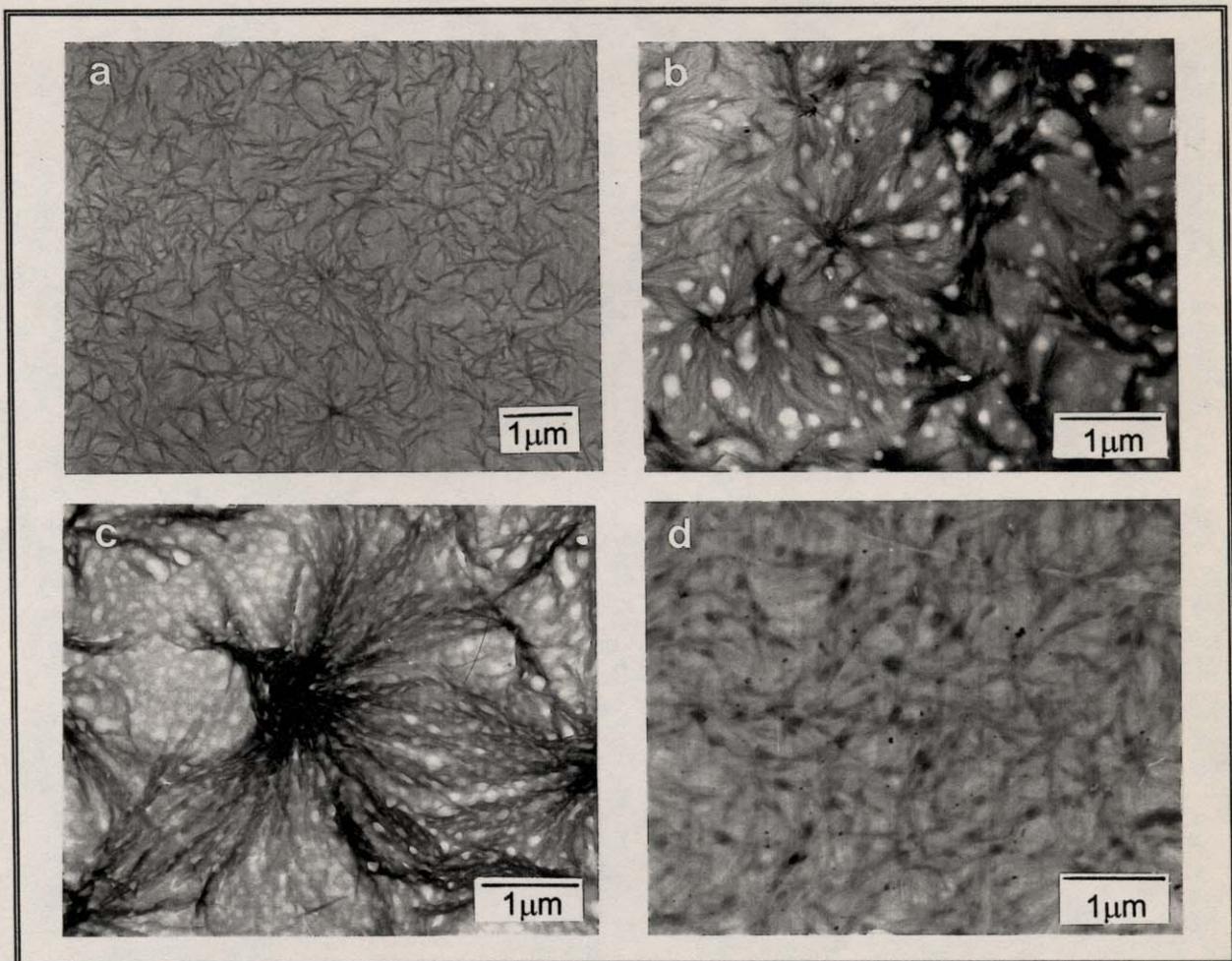


Figura 3.4 : Micrografias obtidas ao MET de filmes de poliamida-6/PMMA (a) 20/80, (b) 50/50, (c) 80/20 e (d) 100/0 a partir de ácido fórmico.

Sendo assim, outro fator, ligado agora à influência do solvente, passa a ter maior importância. Tanto no caso do *m*-cresol como do ácido fórmico, as soluções são homogêneas numa ampla faixa de concentração, devido ao efeito de co-

solvência. A miscibilidade de pares poliméricos é função do parâmetro de interação Flory-Huggins entre eles (χ_{23}), porém, quando um terceiro componente (solvente) está presente, os parâmetros de interação polímero-solvente individuais (χ_{12} , χ_{13}), bem como a diferença entre estes parâmetros [15] passa a ter uma importância adicional, favorecendo a presença de uma só fase no sistema ternário. Se o filme final contiver solvente residual podem haver diferenças nas morfologias finais obtidas. Na ausência total de solvente no filme final obtido, a miscibilidade da mistura polimérica binária na condição de equilíbrio deve ser independente do caminho escolhido para a preparação.

Entretanto a morfologia obtida, frequentemente não representa uma situação de equilíbrio. Neste caso, é importante também considerar aspectos cinéticos. A compreensão destes fatores pode ser facilitada observando-se os diagramas de fases ternários da Figura 3.5 que são frequentemente encontrados em misturas de polímeros em solução.

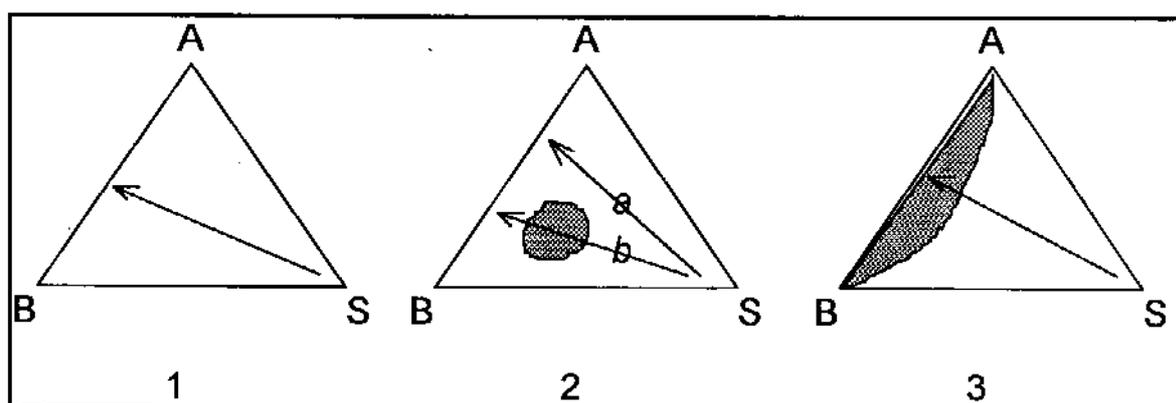


Figura 3.5: Diagramas de fase ternários para a mistura de dois polímeros e um solvente.

Em todos os casos, é utilizado um bom solvente para os polímeros. No diagrama 1, os polímeros são miscíveis, obtendo-se sempre uma mistura homogênea, independente da concentração inicial da solução ou da velocidade de evaporação do solvente. No diagrama 2, observa-se o efeito da co-não solvência, onde, em determinadas composições, o solvente induz a separação de fases. A morfologia obtida, mesmo se os dois polímeros forem amorfos, vai depender da composição inicial da solução e do caminho percorrido até a obtenção da blenda binária. Seguindo-se o caminho *a*, obtém-se sempre uma mistura homogênea, mas seguindo-se o caminho *b*, durante a evaporação do solvente, passa-se por uma condição de imiscibilidade, que poderia levar a uma morfologia (fora do equilíbrio termodinâmico) bifásica. O diagrama 3 ilustra o caso de blends binários imiscíveis, mas que, pelo efeito de co-solvência, poderiam apresentar uma morfologia característica de sistemas monofásicos (embora fora do equilíbrio termodinâmico), se o solvente fosse evaporado rapidamente.

A Figura 3.6 considera o caso específico das blends Poliamida-6/PMMA 50/50 obtidas a partir de solução em *m*-cresol ou ácido fórmico. A condição de partida, nos dois casos, foi semelhante: uma solução diluída e portanto, nas regiões monofásicas dos diagramas hipotéticos. A situação final de equilíbrio neste sistema independe do solvente, sendo o sistema binário PA-6/PMMA, provavelmente imiscível em qualquer composição, na temperatura de preparação. O diagrama ternário contendo cresol tem uma região correspondente a duas fases, mais estreita em altas concentrações de poliamida.

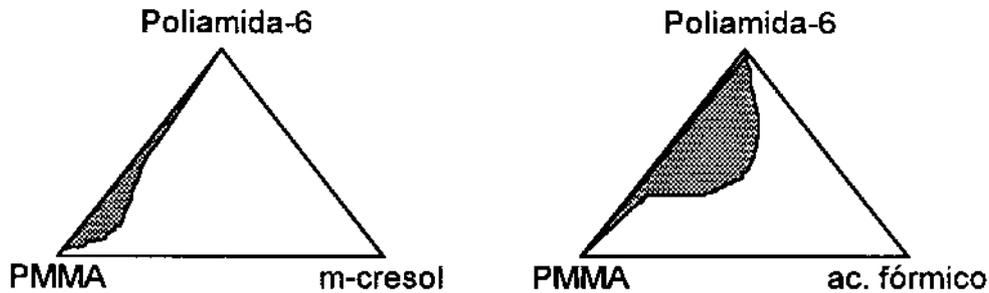


Figura 3.6. Diagramas ternários propostos a partir da morfologia das blends PA-6/PMMA preparadas com (a) m-cresol e (b) ácido fórmico.

Levando em consideração os aspectos cinéticos, a mobilidade das cadeias poliméricas no sistema na região de duas fases é provavelmente já bastante limitada, tendo em vista que a concentração do solvente é baixa. Se a evaporação do solvente for suficientemente rápida, obtém-se a blenda, praticamente sem que a separação de fases ocorra. O mesmo não ocorre no sistema com ácido fórmico, para o qual a região de duas fases se estende para teores mais elevados de solvente, principalmente em misturas com mais de 50% de poliamida-6. Neste caso, quando o solvente evaporado, entra-se na região de duas fases, quando a mobilidade do sistema ainda é elevada, permitindo que a separação de fases evolua. Os diagramas explicam também por que em sistemas com ácido fórmico a separação de fases é mais evidente com teores elevados de poliamida, o contrário ocorrendo com cresol.

Além da separação de fases líquido-líquido, a situação torna-se mais complexa uma vez que a poliamida-6 é cristalizável. Durante a evaporação do solvente, pode haver uma competição entre dois eventos simultâneos: (i) a separação de fases líquido-líquido e (ii) a cristalização, conforme esquematizado na Figura 3.7.

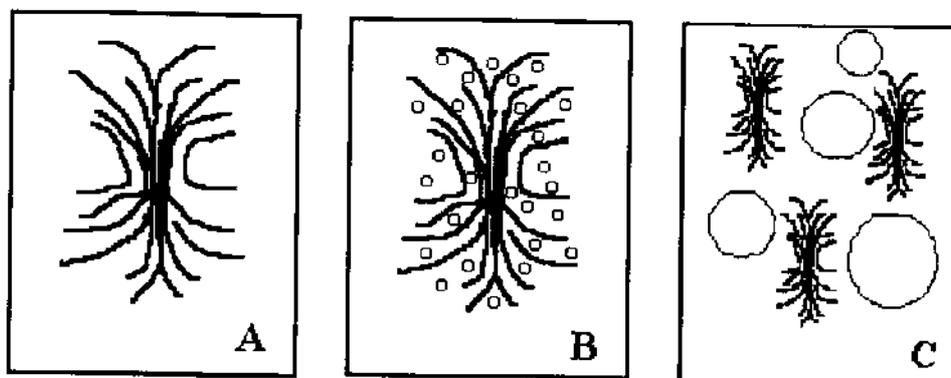


Figura 3.7 Representação esquemática da morfologia obtida em diferentes velocidades relativas de cristalização e separação de fases.

Se a cristalização for mais rápida que a separação de fases (Figura 3.7(a)), esferulitos podem aprisionar a fase amorfa entre as lamelas ou entre os cristalitos formadores da estrutura secundária, antes mesmo que a separação possa efetivamente ocorrer. É o caso da morfologia observada nas Figuras 3.2(b e c) e 3.4(a). À medida que a separação de fases líquido-líquido se torna relativamente mais rápida (Figura 3.7(b)), os domínios podem ser expulsos do esferulito em formação como nas Figuras 3.4(b e c). Em casos mais extremos, se a separação precede a cristalização (Figura 3.7(c)), verifica-se uma morfologia do tipo daquela da Figura 3.2(a) para o sistema 20/80 PA-6/PMMA a partir de cresol. Formam-se primeiramente os domínios ricos em poliamida, dispersos na matriz rica em PMMA, seguindo-se a cristalização destes domínios.

3.2. Blendas obtidas por extrusão

3.2.1. Análise Elementar

As blendas de poliamida-6/PMMA preparadas por extrusão e injeção, foram submetidas a análise elementar, a fim de se confirmar as composições, em massa.

O aparelho fornece a composição de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio presente nas amostras.

Cada valor de teor de poliamida-6 (PA-6), apresentado na tabela 3.1, foi obtido a partir do conteúdo de nitrogênio de três regiões diferentes de amostras de PA-6/PMMA extrudadas.

PA-6/PMMA	% de N	% de PA-6
0/100	—	—
20/80	2.46 ± 0.06	20.1 ± 0.5
50/50	6.25 ± 0.04	51.1 ± 0.3
80/20	9.73 ± 0.01	79.6 ± 0.1
100/0	12.22 ± 0.17	100.0 ± 0.2

Tabela 3.1: Composições das misturas extrudadas.

Como pode ser observado, as composições obtidas estão muito próximas das esperadas, considerando as massas dos componentes adicionadas. Além disso, as amostras apresentaram valores de % de PA-6 muito próximos entre as três diferentes regiões analisadas, uma vez que o erro de medida foi muito baixo. Isto reflete a eficiência da extrusora na obtenção das amostras, originando misturas bem homogêneas.

3.2.2. Propriedades mecânicas

As blendas extrudadas e moldadas foram submetidas a ensaios de tração, obtendo-se as curvas de tensão x deformação apresentadas na Figura 3.8. A *tensão* é a força por unidade de área (da seção-transversal da amostra) aplicada sobre a amostra, geralmente expressa em MPa. A *deformação*, em ensaios de tração, é a

mudança de comprimento da amostra por unidade de comprimento original, produzida pela tensão aplicada. A deformação ou alongação é relativa ao comprimento inicial podendo ser expressa em porcentagem, se multiplicada por 100.

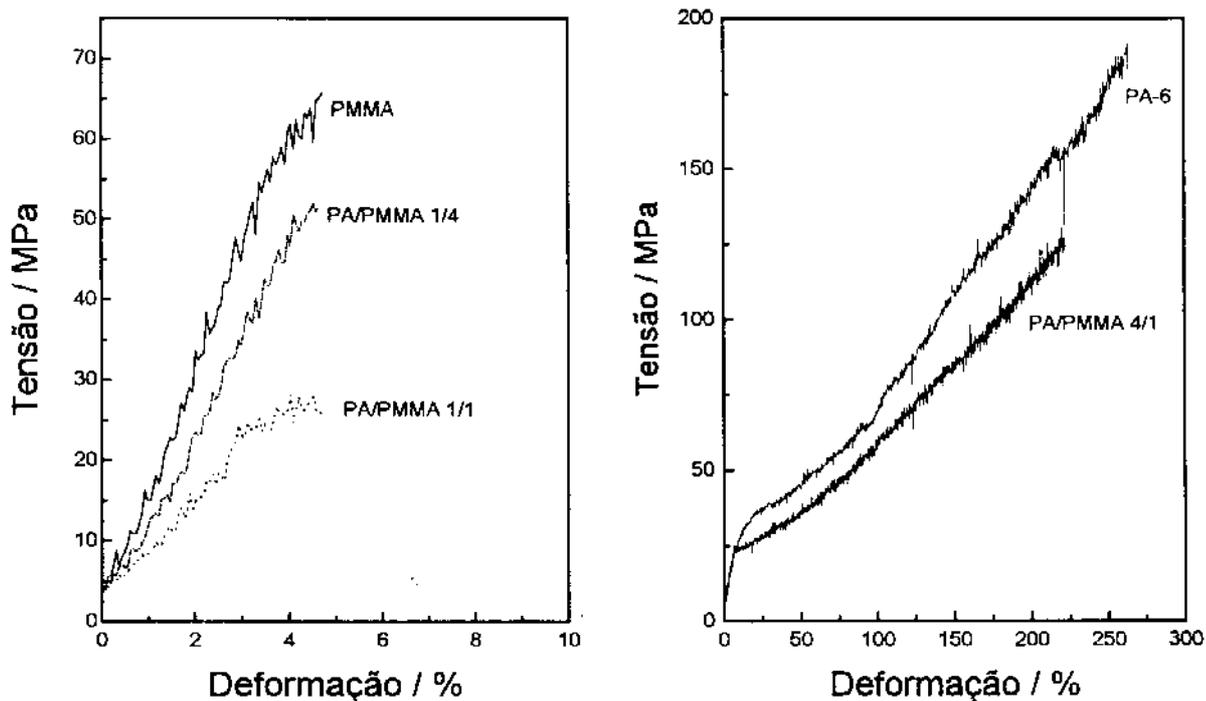


Figura 3.8: Curvas de tensão x deformação das amostras moldadas.

Pode-se observar que as amostras PA-6/PMMA de composições 20/80 e 50/50 apresentam *fratura frágil*, sendo semelhantes ao comportamento do PMMA puro. Este tipo de fratura é característico de polímeros vítreos, os quais apresentam comportamento elástico, onde a deformação é proporcional à tensão aplicada, de acordo com a lei de Hooke. A amostra de composição 80/20, semelhantemente ao PA-6 puro, apresenta *fratura dúctil*, típica de polímeros semi-cristalinos. Neste caso, o material apresenta deformação elástica até o ponto de escoamento, que é considerado o primeiro ponto da curva onde ocorre um aumento na deformação sem um aumento na tensão. A partir deste ponto o material entra na região de escoamento,

sofrendo *deformação plástica* até a fratura. É nítida a influência da fase que forma a matriz da mistura analisada sobre o comportamento mecânico: rica em PMMA na Figura à esquerda e rica em poliamida na Figura à direita (Fig. 3.8).

Através destas curvas obtidas (Fig. 3.8) calculou-se o módulo de Young (ou módulo de elasticidade) e tensão de ruptura.

O módulo de Young foi calculado através da inclinação da reta tangente à curva nas regiões de comportamento elástico dos materiais. No início, as curvas são aproximadamente lineares. Através dos módulos calculados para cada composição, obteve-se o gráfico da Figura 3.9.

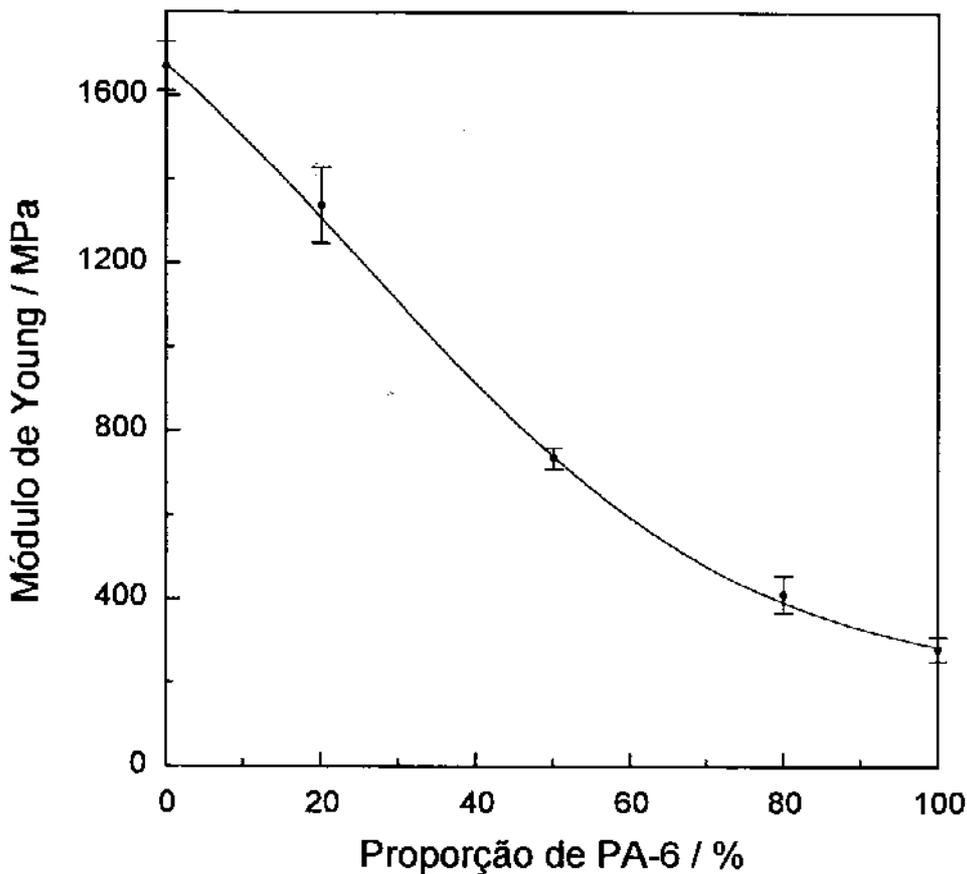


Figura 3.9: Módulos de Young das amostras extrudadas.

O módulo de Young de blendas imiscíveis de polímeros termoplásticos, via de regra apresenta uma curva em forma de S, quando plotado contra a composição da mistura [40], de acordo com a teoria proposta por Kerner [41]. A Figura 3.9 confirma esta tendência, principalmente em teores mais elevados de poliamida.

Outro parâmetro obtido das curvas da Figura 3.8 foi a tensão de ruptura, que representa o máximo de tensão suportado pela amostra durante o ensaio mecânico. Na Figura 3.10 é apresentado o gráfico de tensão de ruptura x composição das blendas. Pode-se notar claramente, o mínimo em torno da composição contendo 50% de PA-6, também, característico de misturas de polímeros incompatíveis.

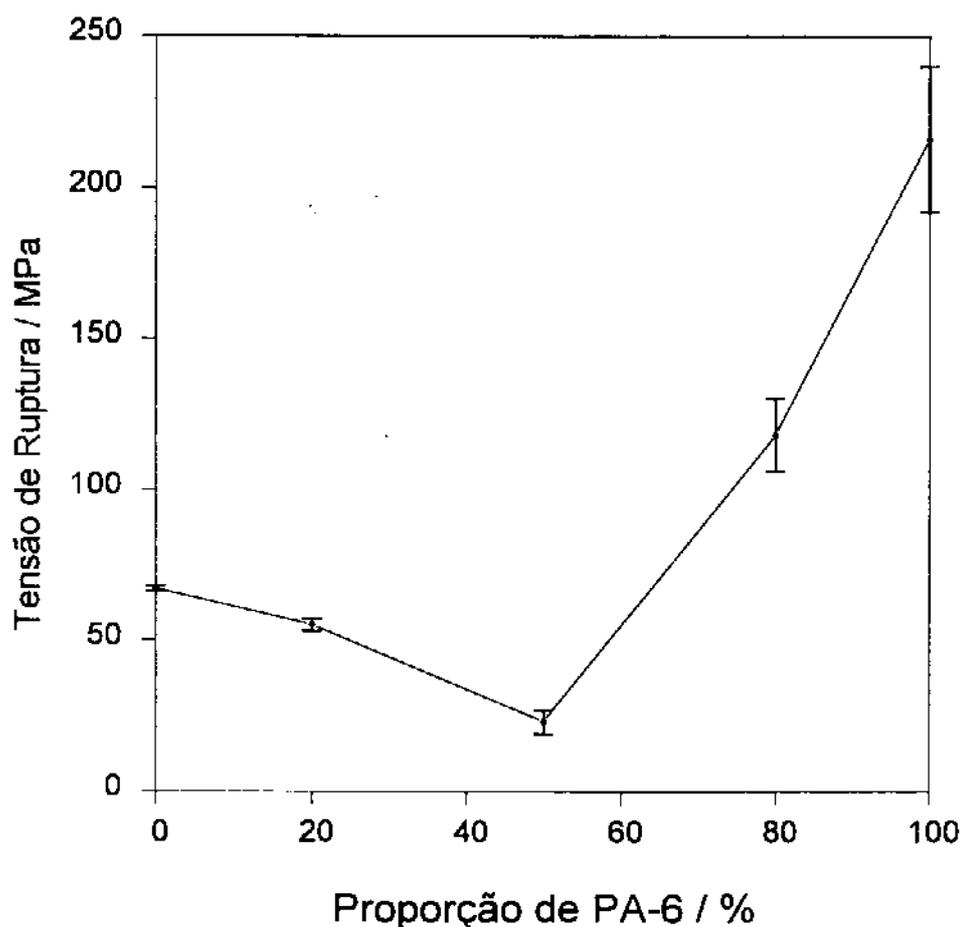


Figura 3.10: Tensões de Ruptura das misturas extrudadas.

O mesmo é verificado na Figura 3.11, que mostra os resultados de ensaios de resistência ao impacto das diferentes misturas.

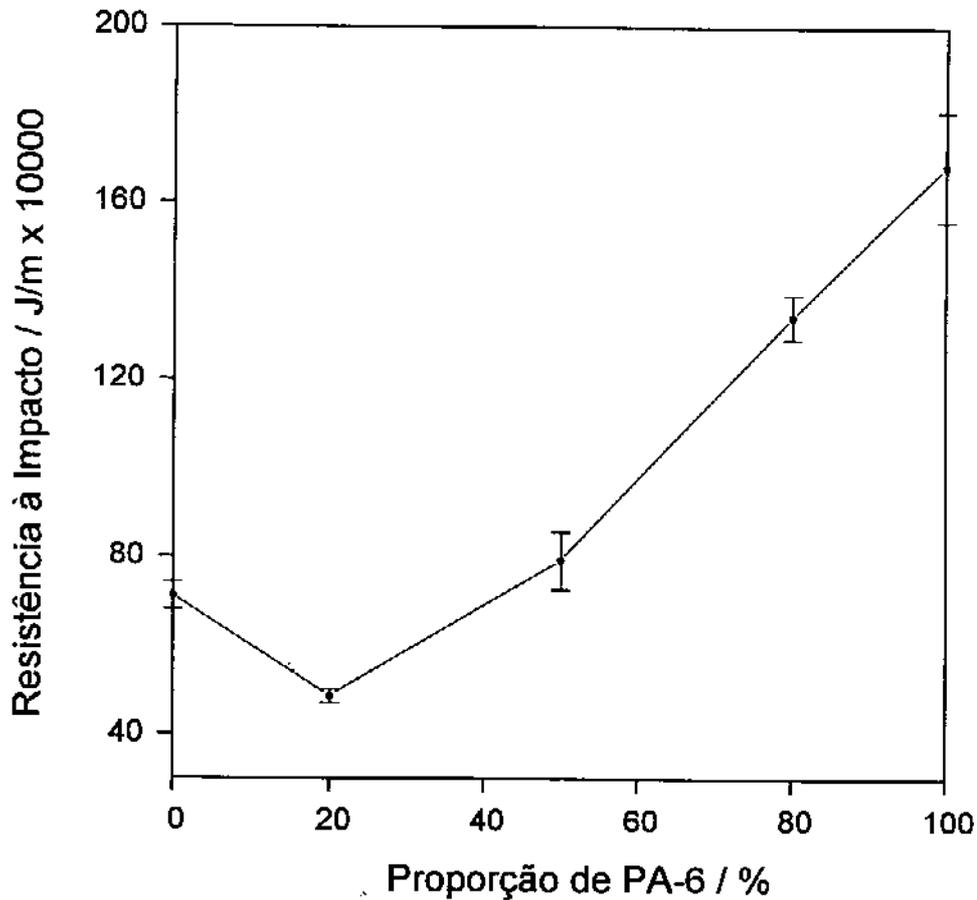


Figura 3.11: Resistência ao impacto das blendas extrudadas.

Todos os resultados refletem o comportamento de um sistema imiscível contendo fases com uma fraca interface, ou seja, uma elevada energia interfacial. Tanto o PA-6 quanto o PMMA puros apresentam tensões de ruptura maiores que a mistura 50/50 ficando clara a ausência de interações entre eles.

3.2.3. Temperaturas de deflecção térmica- HDT

A HDT é uma indicação da temperatura máxima na qual o material pode ser utilizado sem sofrer deformação mecânica e é amplamente utilizada industrialmente [42]. A temperatura de deflecção para materiais amorfos a altas pressões é geralmente 10-20°C abaixo de sua T_g. Já no caso de materiais semi-cristalinos, valores de HDT estão mais próximos das temperaturas de fusão.

As temperaturas de deflecção obtidas foram plotadas em função das composições sendo apresentadas na Figura 3.12.

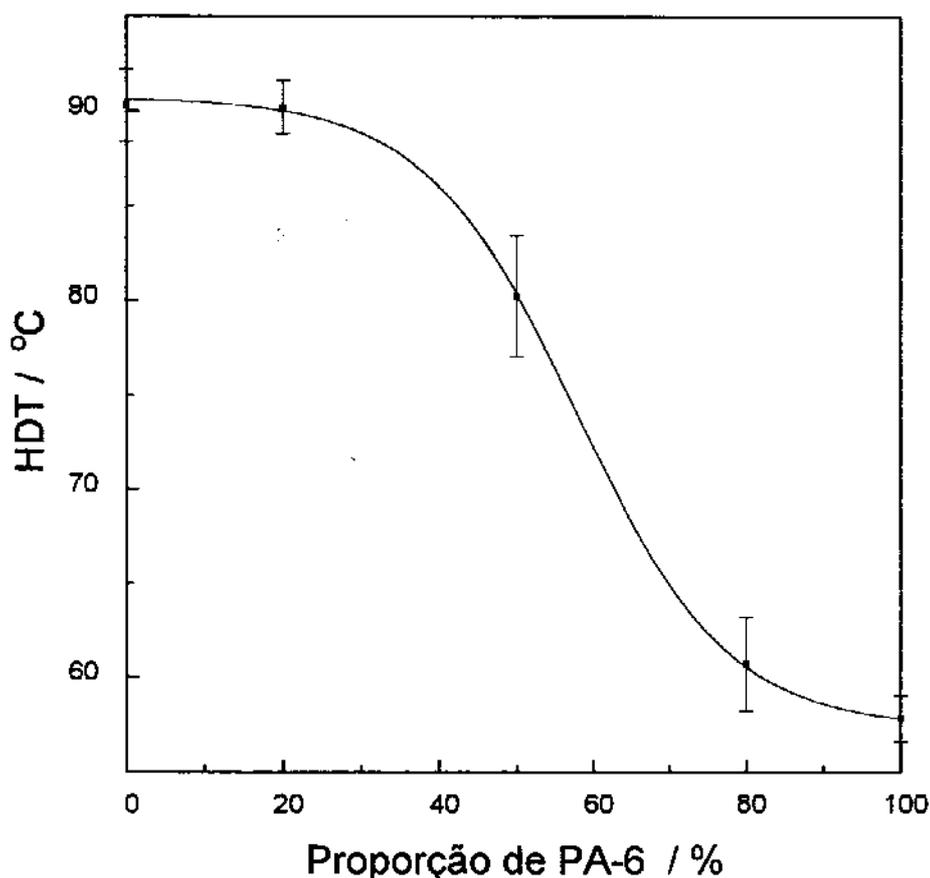


Figura 3.12: Temperaturas de deflecção das amostras extrudadas.

Cada ponto apresentado no gráfico é referente a média de cinco amostras de mesma composição.

Os resultados apresentados mostraram uma curva em forma de S para a HDT em função da composição das misturas. Como pode ser observado a adição de 20% de PMMA alterou muito pouco a HDT do Poliamida-6 e a mistura 20/80 apresentou a mesma HDT do PMMA puro.

3.2.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os resultados dos ensaios dinâmico-mecânicos obtidos para o PMMA estão apresentados na Figura 3.13.

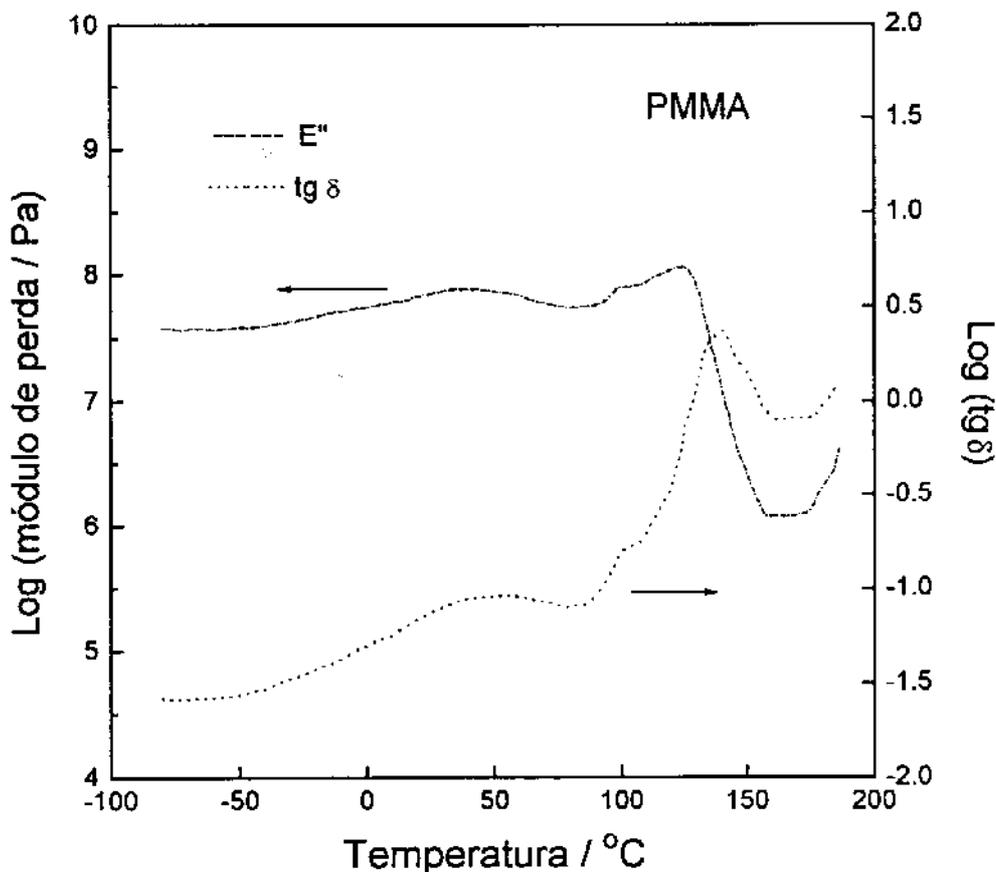


Figura 3.13: Propriedades dinâmico-mecânicas do PMMA (1 Hz).

Pode-se observar duas regiões de relaxação principais, α e β . [43]. O pico α se refere a T_g do PMMA e ocorre a $140\text{ }^\circ\text{C}$ levando-se em consideração o fator de perda ($\tan \delta$) e a $124\text{ }^\circ\text{C}$ segundo o módulo de perda (E''). Acredita-se que a transição β surge das rotações dos grupos esteres laterais do PMMA aparecendo a $50\text{ }^\circ\text{C}$ segundo a $\tan \delta$ e a $40\text{ }^\circ\text{C}$ segundo o E'' [44].

Para a poliamida-6, Figura 3.14, a temperatura de transição vítrea aparece a $33\text{ }^\circ\text{C}$ para o módulo de armazenamento e a $39\text{ }^\circ\text{C}$ para a $\tan \delta$. A temperatura de fusão do material ocorre acima de $200\text{ }^\circ\text{C}$.

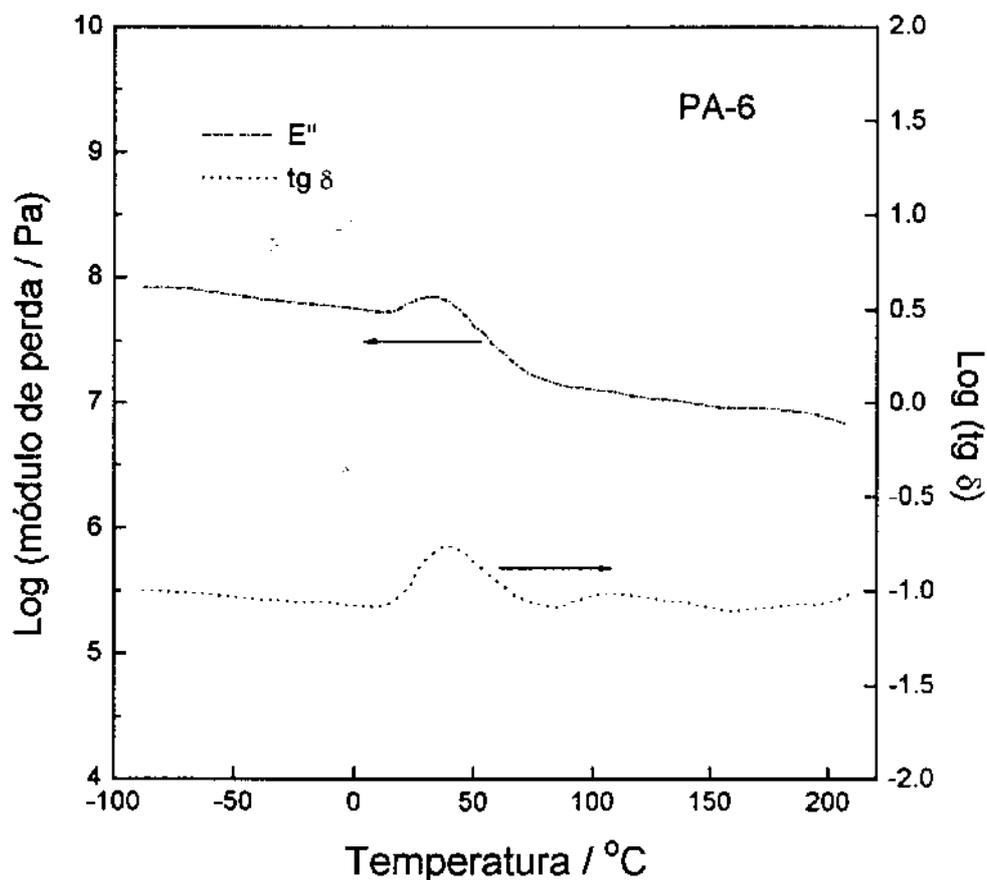


Figura 3.14: Propriedades dinâmico-mecânicas da Poliamida-6 (1 Hz).

As propriedades dinâmico-mecânicas das blendas 20/80, 50/50 e 80/20 PA-6/PMMA estão mostradas nas Figuras 3.15, 3.16 e 3.17, respectivamente.

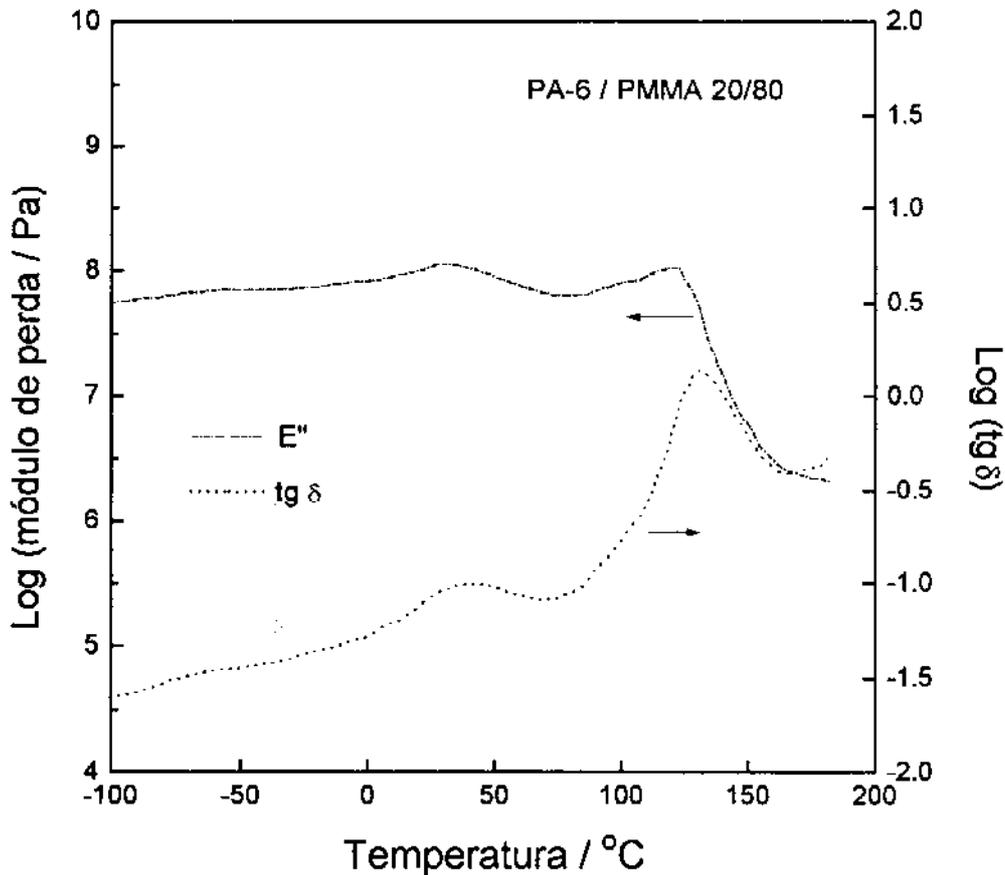


Figura 3.15: Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA-6/PMMA 20/80 (1 Hz).

Pode-se notar a presença de duas Tg's em todas as blendas preparadas, sendo que a de composição 80/20 apresenta um pequeno pico intermediário as transições vítreas dos dois homopolímeros. Este pico intermediário pode evidenciar a miscibilidade parcial dos componentes da blenda.

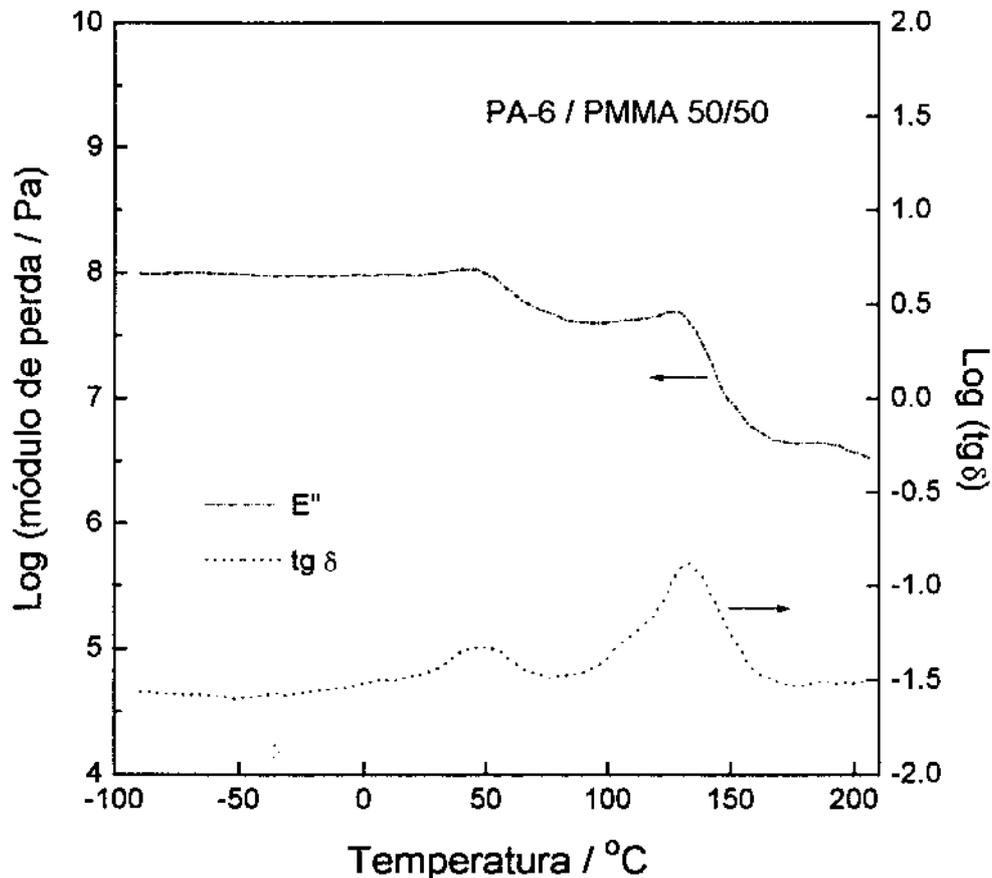


Figura 3.16: Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA-6/PMMA 50/50 a 1 Hz

Gráficos de módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura foram obtidos para todas as amostras extrudadas, sendo apresentadas na Figura 3.18.

Uma informação importante que pode ser obtida é observada no final das curvas da Figura 3.18, ou seja, a altas temperaturas. As amostras 80/20 e 50/50 possuem módulos mais próximos à da poliamida pura, enquanto que a 20/80 possui E' mais próximo ao do PMMA. Isto demonstra que provavelmente as duas primeiras misturas possuem matrizes com composições predominantes em PA-6 com domínios mais concentrados em PMMA, enquanto que para a última a situação é contrária.

A inversão de fase certamente ocorre entre as composições PA-6/PMMA 20/80 e 50/50. Estes resultados foram confirmados na análise morfológica das misturas extrudadas por microscopia eletrônica.

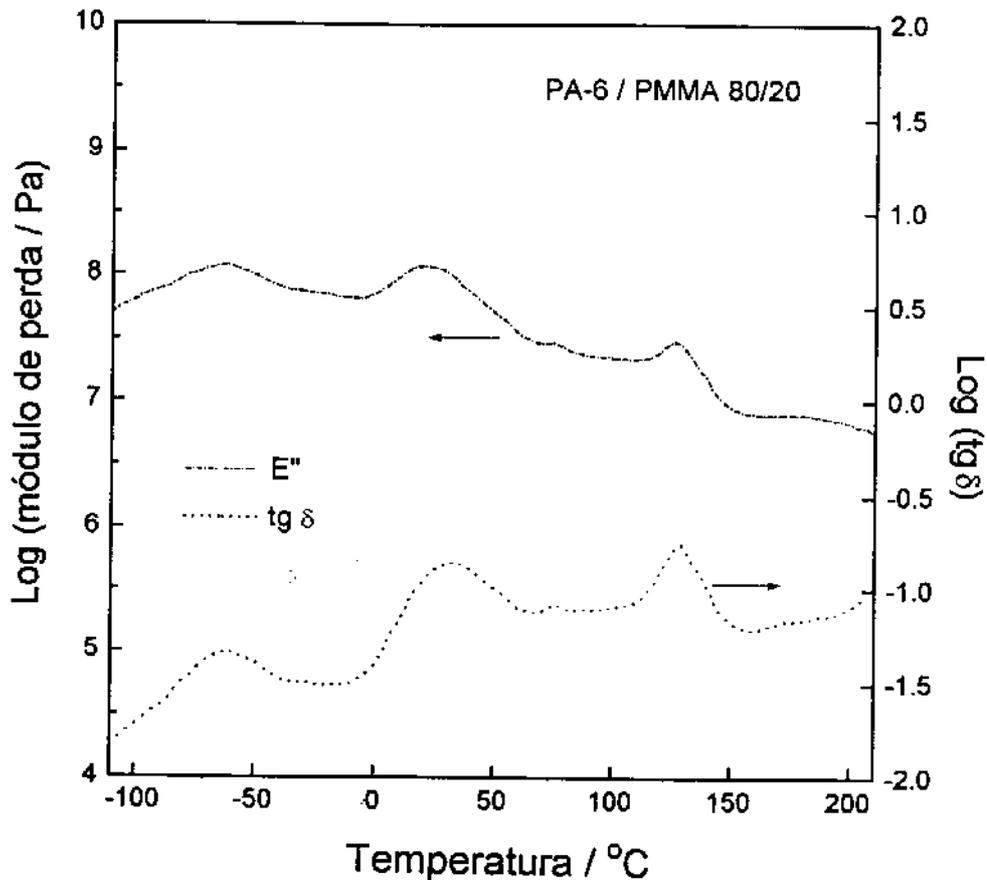


Figura 3.17: Propriedades dinâmico-mecânicas da blenda PA-6/PMMA 80/20 (1 Hz).

A Figura 3.19 mostra, esquematicamente, a dependência do fator de perda, $\tan \delta$, com a temperatura em uma blenda imiscível com diferentes graus de segregação (α) e miscibilidades.

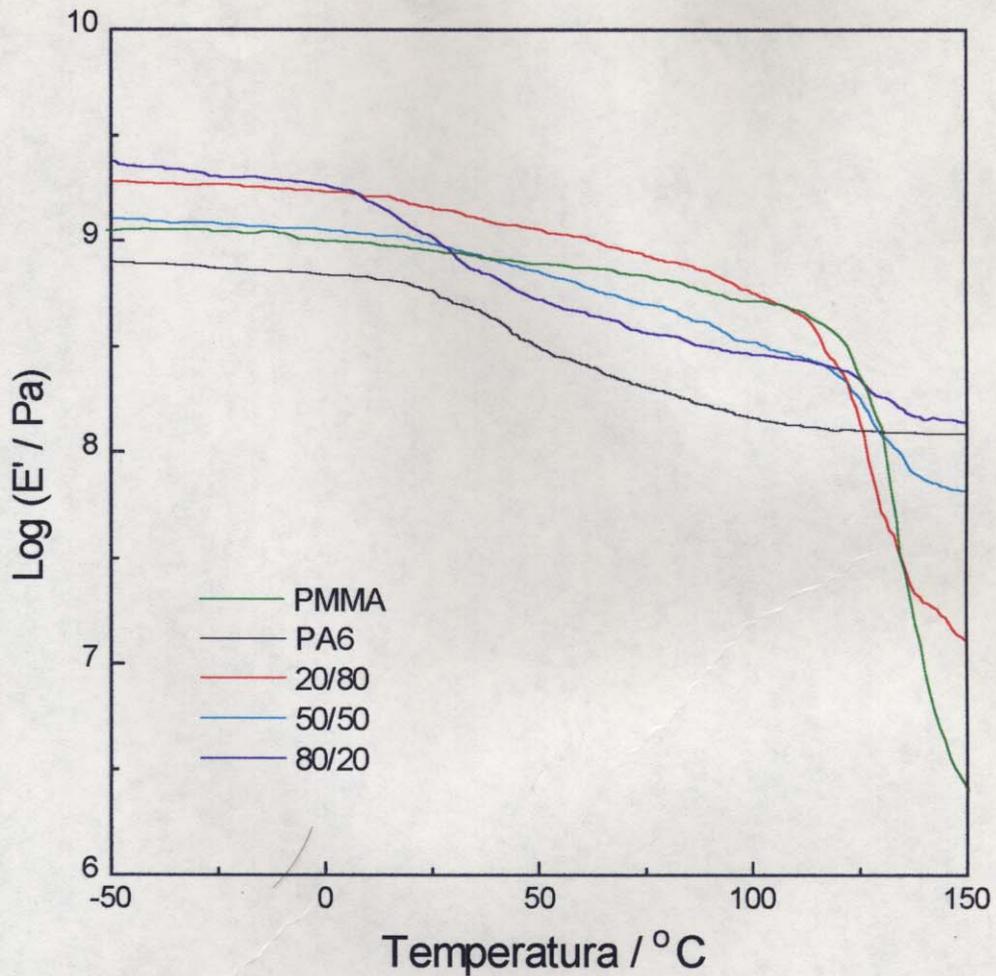


Figura 3.18: Módulos de armazenamento versus temperatura para as misturas extrudadas e moldadas (1Hz).

A situação (a) representa uma mistura binária onde as fases estão claramente separadas, sendo que cada fase é caracterizada por sua própria temperatura de transição vítrea (máximo de $\tan \delta$). A miscibilidade vai aumentando até o caso (e) onde temos a situação contrária, uma mistura miscível apresentando apenas uma Tg. Através dos parâmetros das curvas Lipatov [45] propôs uma equação semi-empírica para o grau de segregação (equação 12) de blendas poliméricas imiscíveis.

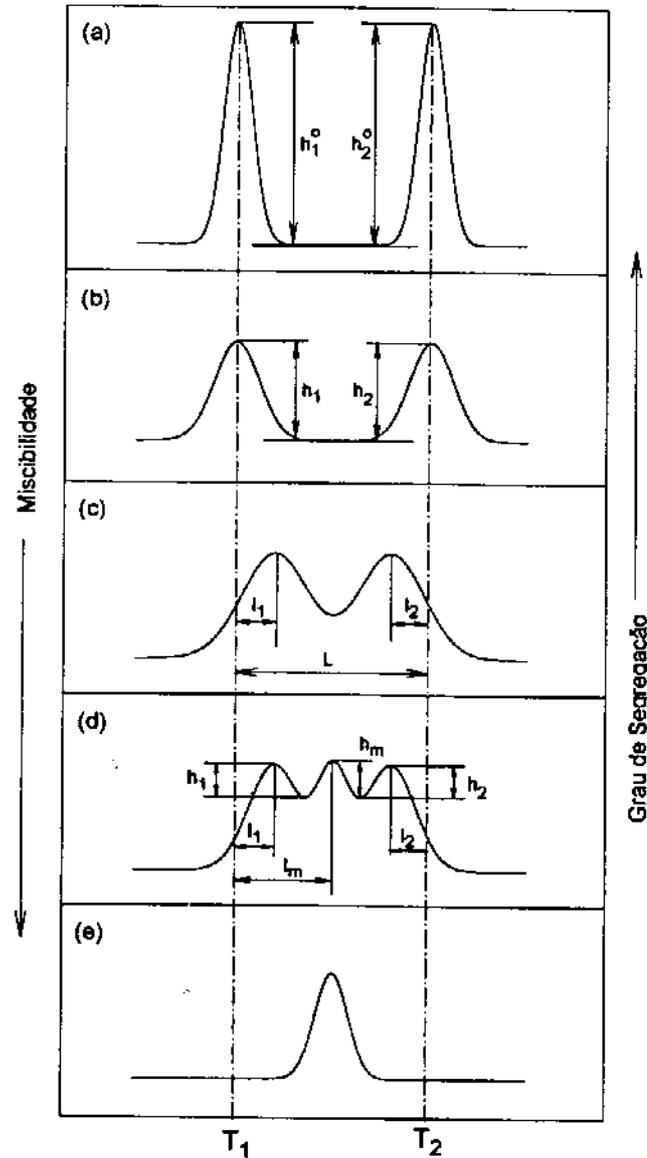


Figura 3.19: Dependência de $\tan \delta$ com a temperatura para blends poliméricas.

A equação de Lipatov é dada abaixo:

$$\alpha = \frac{h_1 + h_2 - \frac{(l_1 h_1 + l_2 h_2 + l_m h_m)}{L}}{(h_1^0 + h_2^0)} \quad \text{equação 12}$$

onde l_1 e l_2 representam as mudanças nos valores de Tg, h_1 e h_2 são as intensidades das transições acima do patamar entre as duas Tg's. O expoente 0 se refere aos componentes puros. L é a diferença inicial entre as Tg's. O índice m se refere a um eventual pico intermediário que pode ocorrer se houver uma outra fase mais homogênea no sistema.

Pode-se aplicar a equação 12 no sistema PA-6/PMMA utilizando-se os gráficos de $\tan \delta$ em função da temperatura para todas as amostras e calcular os graus de segregação, conforme mostrado na tabela 3.2. Para o sistema PA-6/PMMA h^0_1 e h^0_2 equivalem a 0,32 e 1,47, respectivamente. L, a diferença entre as duas Tg's é igual a 102,38 °C.

	20/80	50/50	80/20
l_1	3,38	5,63	-4,00
l_2	9,00	10,13	11,25
h_1	0,0835	0,162	0,264
h_2	1,23	0,612	0,351
l_m	----	----	38,25
h_m	----	----	0,0280
α	0,656	0,394	0,322

Tabela 3.2: Graus de segregação das amostras extrudadas calculados segundo a equação proposta por Lipatov.

O grau de segregação permite uma análise da separação de fases do sistema. Se $\alpha = 1$ o sistema é totalmente separado em duas fases distintas, porém se $\alpha = 0$ a mistura é monofásica. Pode-se verificar que o grau de segregação das misturas aumenta na seguinte ordem de composição 20/80 > 50/50 > 80/20, para as blendas

extrudadas. A mistura 80/20 possui miscibilidade superior, apresentando, inclusive, uma transição térmica intermediária às duas Tg's. Esta transição pode ser atribuída à região interfacial, que nesta região é, provavelmente, mais difusa e alargada.

3.2.5. Morfologia

A morfologia da blenda extrudada depende consideravelmente das condições de processamento. Quando dois polímeros imiscíveis são misturados, as tensões interfaciais podem ser da mesma ordem de grandeza das tensões de cisalhamento envolvidas no processo [30]. A mistura na extrusora se inicia com grandes domínios dos materiais fundidos sendo deformados, passando à formação de fibras de uma fase na matriz de outra. À medida que o tempo passa, perturbações de Rayleigh [30] levam a uma deformação senoidal das fibras com conseqüente fratura do fundido e formação de domínios esféricos menores, conforme esquematizado na Figura 3.20.

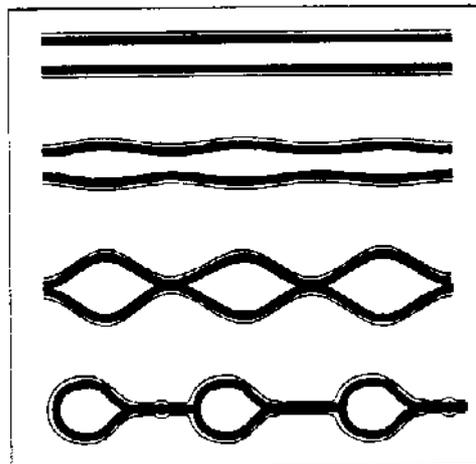


Figura 3.20: Representação das deformações senoidais de Rayleigh.

Quanto mais intenso é o cisalhamento e quanto menor a tensão interfacial, menor é o tamanho dos domínios.

Para a blenda de poliamida-6/PMMA, deformações do tipo Rayleigh podem ser observadas claramente nas amostras 20/80. A Figura 3.21 traz as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura do material.

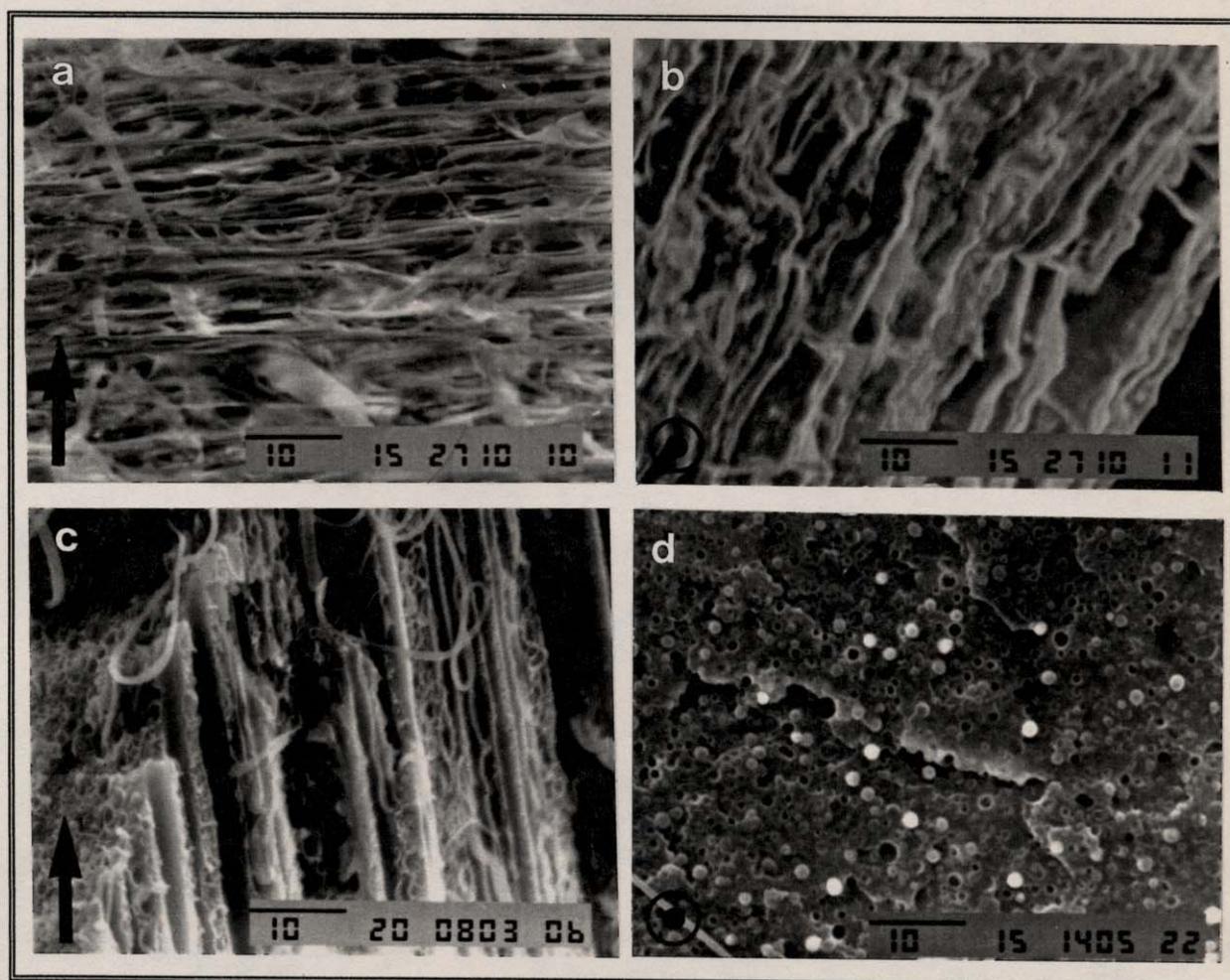


Figura 3.21: Micrografias da superfície(a e b) e interior (c e d) das misturas 20/80 fraturadas, respectivamente, nos sentidos paralelos e perpendiculares a direção de injeção. Esta direção está representada em cada caso.

São mostradas micrografias da superfície de fratura nos sentidos paralelos e perpendiculares ao sentido da injeção, nas regiões do interior das amostras e próximas à superfície (pele) do corpo de prova injetado. As deformações de Rayleigh são mais nítidas na Figura 3.21(c).

É interessante notar que a matriz, neste caso de PMMA, se apresenta na forma de fibras (Fig. 3.21(c)). Os domínios de poliamida-6 se apresentam fragmentados em pequenos domínios esféricos e também em fibras, incrustados na matriz fibrosa de PMMA.

A Figura 3.22 é uma representação tridimensional do interior destas amostras.

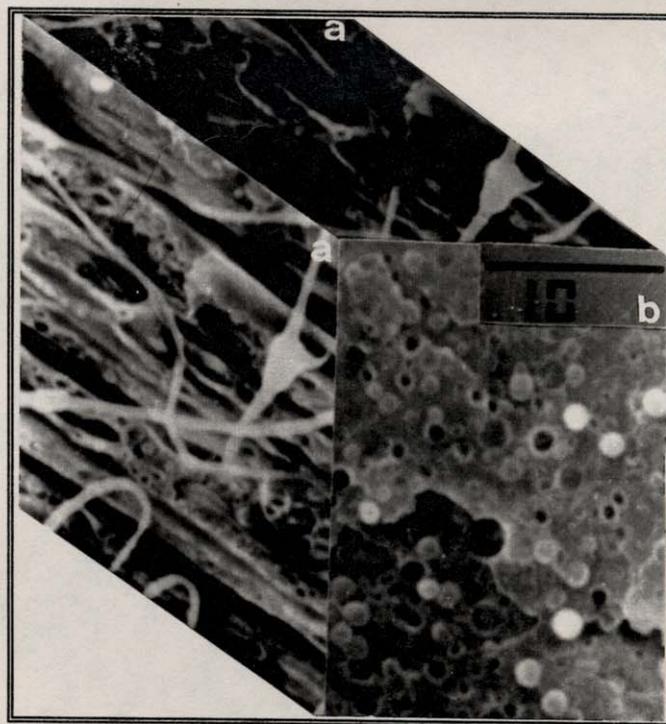


Figura 3.22: Morfologia do interior da blenda PA-6/PMMA 20/80: (a) paralela e (b) perpendicular à direção de injeção.

A análise da morfologia das outras amostras (50/50 e 80/20) foi feita de maneira similar, sendo apresentada nas Figuras 3.23 e 3.24.

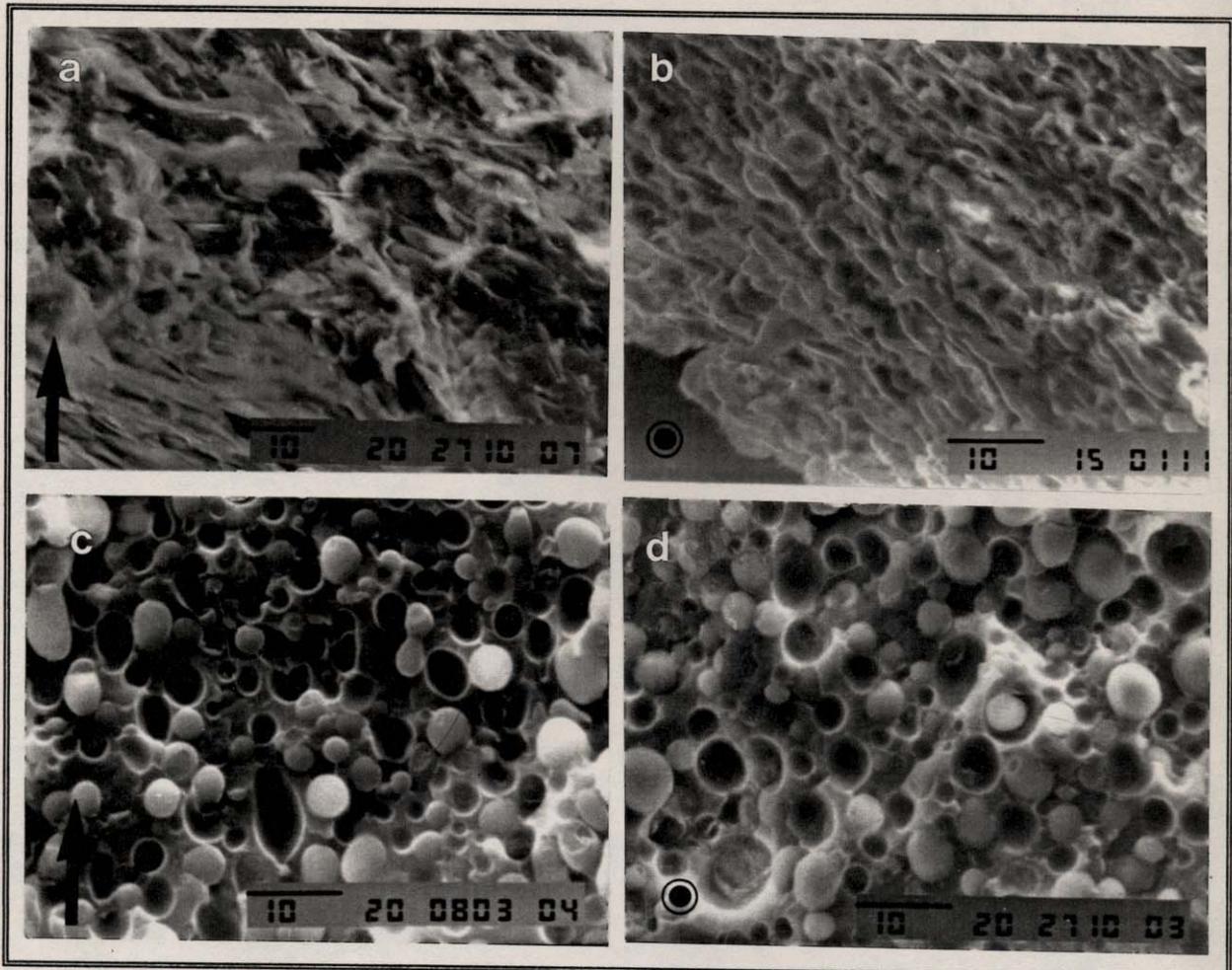


Figura 3.23: Micrografias da superfície(a e b) e interior (c e d) das misturas 50/50 fraturadas, respectivamente, nos sentidos paralelos e perpendiculares a direção de injeção. Esta direção está indicada em cada caso.

Na camada mais externa dos corpos de prova, não se observam domínios destacados da fase dispersa. Este mesmo comportamento foi observado por Martuscelli e colaboradores para blendas de PA-6/EVA [47-49]

Seguindo-se em direção ao interior, pode-se notar que o tamanho das partículas dispersas vai aumentando até o interior das amostras. Este efeito é notável nas

misturas 80/20 e 50/50. Nas regiões próximas à pele (Figs. 3.23(a) e (b) e 3.24(a) e (b)) nota-se que os domínios são alongados preferencialmente no sentido da extrusão.

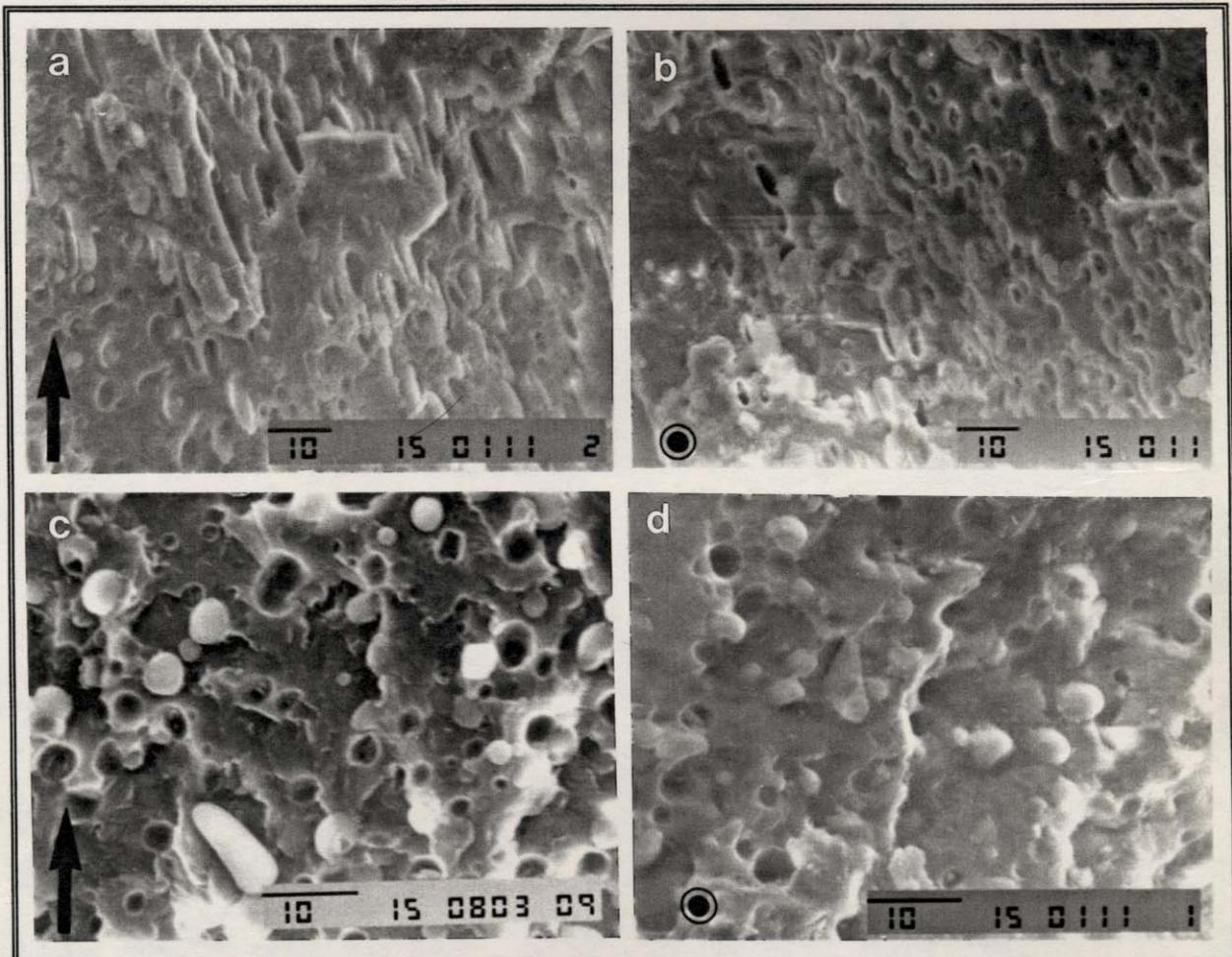


Figura 3.24: Micrografias da superfície(a e b) e interior (c e d) das misturas 80/20 fraturadas, respectivamente, nos sentidos paralelos e perpendiculares a direção de injeção. Esta direção está indicada em cada caso.

Estas deformações são causadas pelas altas tensões a que as misturas são submetidas nestas regiões próximas às paredes do molde. A pouca ocorrência de

domínios de PMMA nas regiões próximas à borda pode ser explicada por um molhamento preferencial das paredes do molde pelo PA-6. Este fato pôde ser observado em trabalhos da literatura com PA-6/EVA [48,50].

Isto explica, também, uma observação feita durante a moldagem, onde algumas amostras de PA-6/PMMA 80/20 tiveram um comportamento semelhante à poliamida pura com uma grande aderência ao molde de aço inoxidável, dificultando a obtenção dos corpos de prova. O mesmo não se verificou com maiores teores de PMMA.

O interior das amostras 50/50 e 80/20 é semelhante (Figs. 3.23(c) e (d) e 3.24(c) e (d)). Domínios esféricos, provavelmente de PMMA dispersos em uma matriz contínua de PA-6 foram observados tanto no sentido paralelo como perpendicular à direção do fluxo (injeção). A mesma morfologia, na forma de gotas, foi encontrada. Pode-se verificar a falta de adesão domínios-matriz observando-se domínios destacados na blenda 50/50, em conformidade com os resultados dos ensaios mecânicos e dinâmico-mecânicos. Comparando-se as Figuras 3.23(d) e 3.24(d), verifica-se que as misturas de composição 80/20 apresentaram domínios menores e bem mais destacados que as amostras 50/50, as quais possuem um grau de segregação maior (tabela 3.2). O pico intermediário observado nos ensaios de DMA para a amostra 80/20 pode ser devido à esta região interfacial mais difusa. A amostra 20/80 foi caracterizada por domínios pequenos de PA-6, porém boa parte da poliamida se encontra na forma de fibras e na superfície do material, sendo que esta mistura foi a que apresentou maior grau de segregação (tabela 3.2).

A microscopia eletrônica de transmissão pôde dar informações à respeito da constituição das fases, com cortes feitos em crio-ultramicrotomo. Imagens convencionais, a partir dos elétrons elásticos, estão mostradas na Figura 3.25. Neste caso, o

contraste é obtido porque as regiões cristalinas de PA-6 favorecem um maior espalhamento de elétrons, aparecendo como regiões escuras.

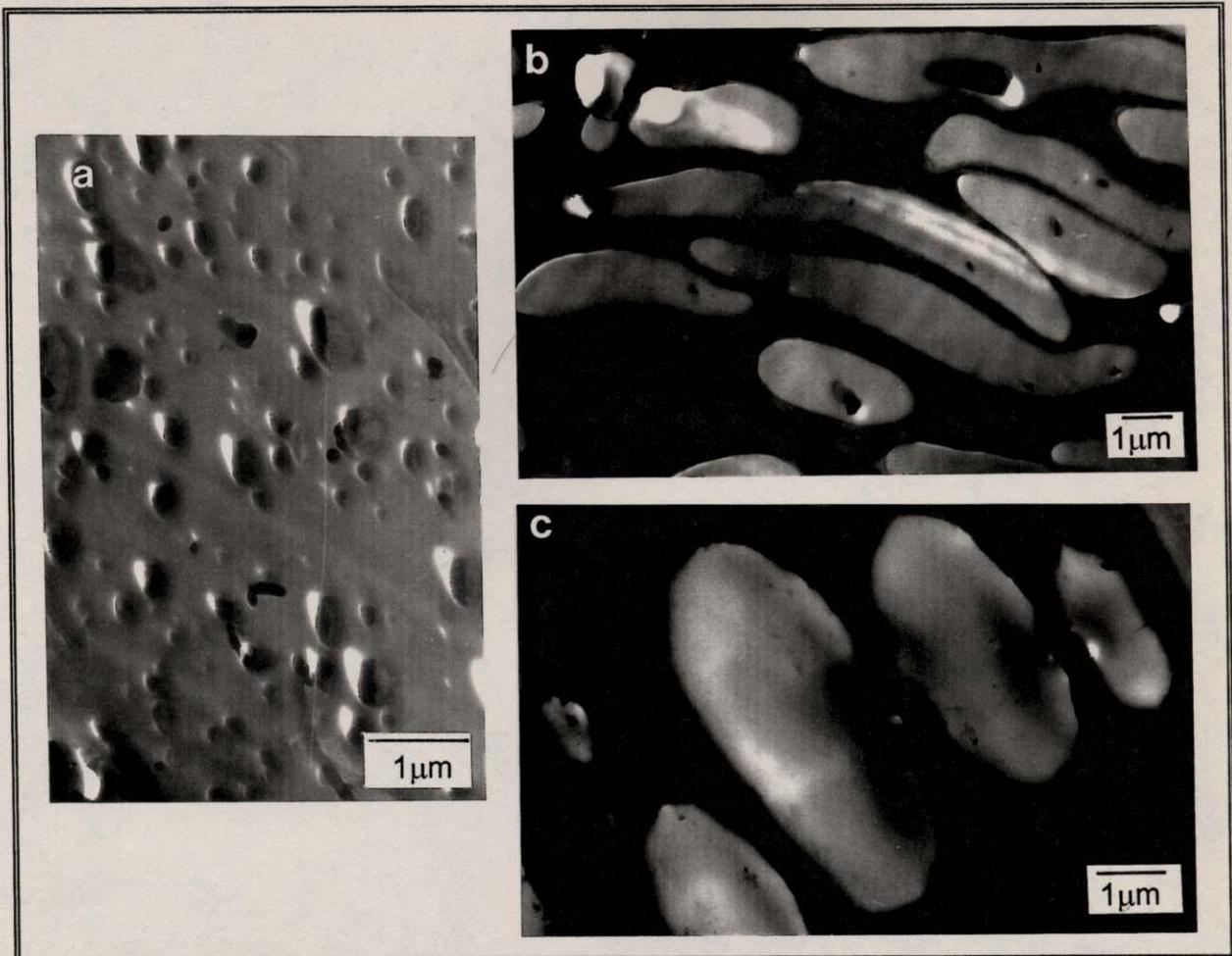


Figura 3.25: *Imagens convencionais obtidas no MET, dos cortes ao crioultramicroscópio dos materiais extrudados nas composições (a) 20/80, (b)50/50 e 80/20 (c).*

Os cortes foram feitos em diferentes regiões da amostra. Para a amostra PA-6/PMMA 50/50, os cortes foram feitos nas regiões próximas às bordas, observando-se domínios alongados na direção da injeção. A confirmação da composição de cada fase foi obtida através das imagens formadas pelos elétrons inelásticos, ou

seja, aqueles que perdem uma certa fração de energia na colisão com elementos das amostras. Foi feito um ajuste no MET de maneira a se obter as imagens apenas com os elétrons que perderam energia devido à interação com átomos de nitrogênio ($\Delta E = 401 \text{ eV}$) (imagens por espectroscopia eletrônica). Desta forma, obteve-se as imagens por contraste elementar das amostras 50/50 e 80/20 das mesmas regiões da amostra para as quais foram obtidas imagens convencionais, estando apresentadas na Figura 3.26. As regiões que contém nitrogênio, e conseqüentemente PA-6, aparecem como regiões claras.

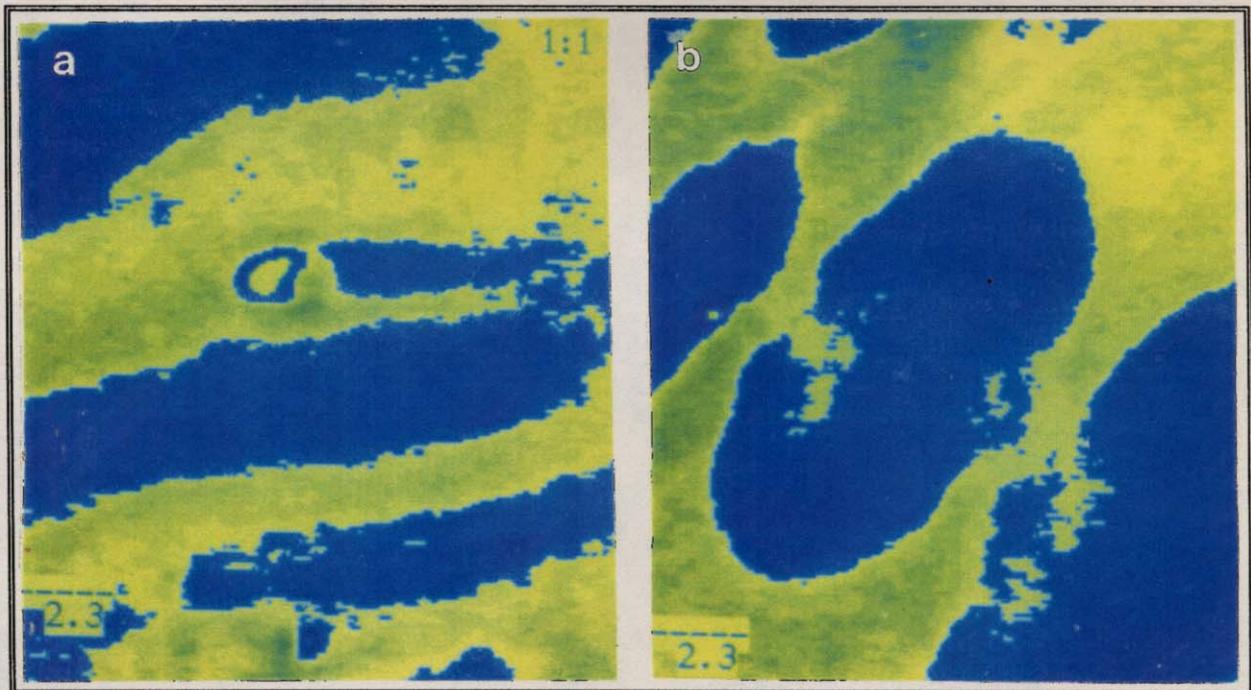


Figura 3.26: Imagens obtidas por espectroscopia eletrônica em região característica para o Nitrogênio ($\Delta E = 401 \text{ eV}$) com composições 50/50 (a) e 80/20 (b) (regiões claras contém poliamida).

Pode-se verificar que as amostras 50/50 e 80/20 PA-6/PMMA possuem domínios com maior teor de PMMA (regiões escuras na Figura 3.26) na matriz de PA-6.

A inversão de fase ocorre, portanto, entre as composições 20/80 e 50/50, conforme sugerido anteriormente pelas análise dinâmico-mecânicas.

3.2.6. Extração do PMMA

As amostras injetadas e moldadas foram submetidas a extração com clorofórmio em um soxlet. Apenas o PMMA é solúvel neste solvente. A massa da amostra PA-6/PMMA 80/20 não variou significativamente, mesmo depois de 72 horas de extração. Portanto o teor de material residual para esta amostra foi de 100%. A amostra 50/50 apresentou um teor residual de 64,6%. A sua massa não variou mais após 96 horas de extração. A massa da amostra 20/80, com matriz rica em PMMA, não variou mais depois de 48 horas de extração apresentando um resíduo com 27,7% da massa inicial.

Estes resultados refletem as diferenças nos tamanhos dos domínios e a conectividade entre eles. A amostra 80/20 possui domínios menores e sem nenhuma conectividade. Na amostra 50/50, os domínios se apresentaram bastante interligados e quase todo o PMMA pôde ser extraído. Na amostra 20/80, a matriz de PMMA foi facilmente extraída restando apenas o PMMA que estava disperso nos domínios com maiores teores de poliamida-6.

3.3. Compatibilização de blendas de poliamida-6 e PMMA

A introdução de um copolímero bloco de poliamida-6 e poli-(óxido de etileno) (POE) (PEBAX 4011), pôde aumentar a adesão entre as fases de PA-6 e PMMA. A Figura 3.27 traz as micrografias das fraturas das blendas de poliamida-6/PMMA 50/50 preparadas por solução em ácido fórmico e a mesma amostra com 10% de PEBAX 4011.

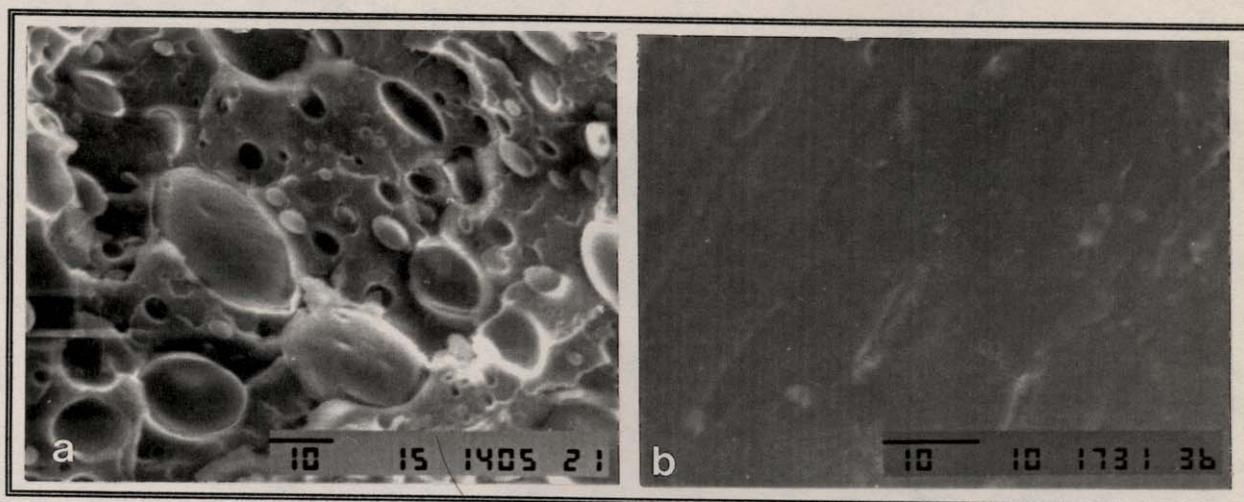


Figura 3.27: Micrografias (MEV) das fraturas das blendas de poliamida-6/PMMA na composição 50/50 obtidas a partir de solução em ácido fórmico (a) sem e (b) com 10% de PEBAX 4011.

Era esperada uma boa interação entre os blocos de POE do copolímero e o PMMA, uma vez que blendas de PMMA/POE são miscíveis [51-53]. O copolímero pode, dessa forma, atuar como agente compatibilizante, situando-se na interface PA-6/PMMA, e, conseqüente, abaixando a energia interfacial. Como pode ser observado, existe uma grande diferença na superfície de fratura destas amostras. A amostra contendo 10% de PEBAX 4011 apresenta uma superfície suave, sem domínios, demonstrando uma melhor adesão entre as fases, enquanto que a mistura sem o copolímero apresenta uma superfície com domínios esféricos destacados. Micrografias das fraturas destas blendas submetidas a extração com clorofórmio (Fig. 3.28), demonstraram que, mesmo nas misturas com PEBAX 4011, existiam domínios de PMMA. Porém estes domínios eram maiores e estavam fortemente aderidos à matriz de poliamida-6

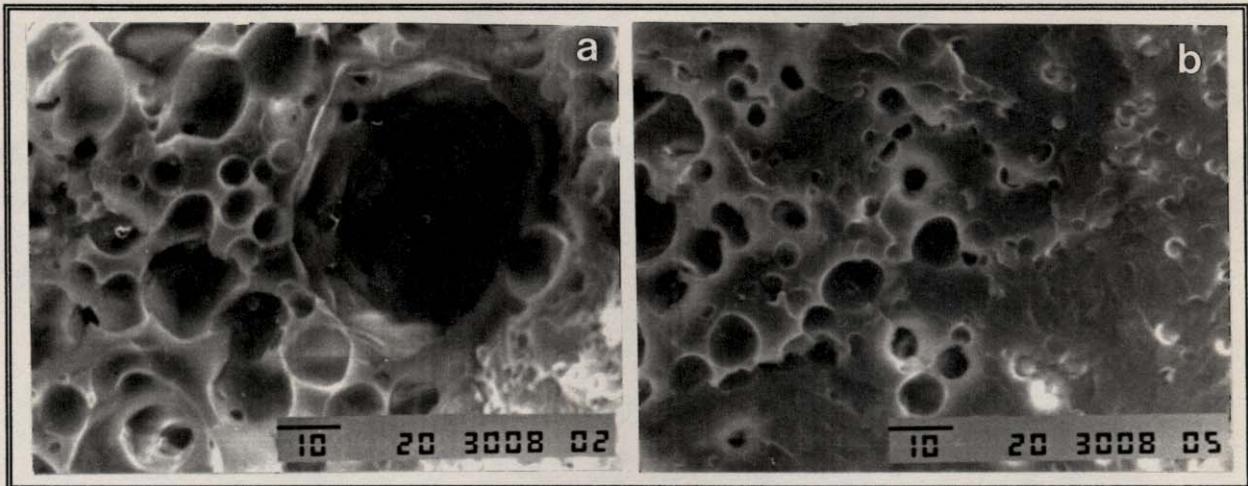


Figura 3.28: Micrografias (MEV) das fraturas das blendas de poliamida-6/PMMA preparadas a partir de solução em ácido fórmico na composição 50/50 (a) sem e (b) com 10% de PEBAX 4011 depois da extração do PMMA com clorofórmio.

O mesmo efeito compatibilizante foi observado por microscopia eletrônica de transmissão. O filme fino da mistura 50/50 contendo 10% de PEBAX 4011, preparado por solução em ácido fórmico (Figura 3.29), não apresenta domínios visíveis como aqueles observados no material sem copolímero ((Figura 3.4(b)) no mesmo aumento.

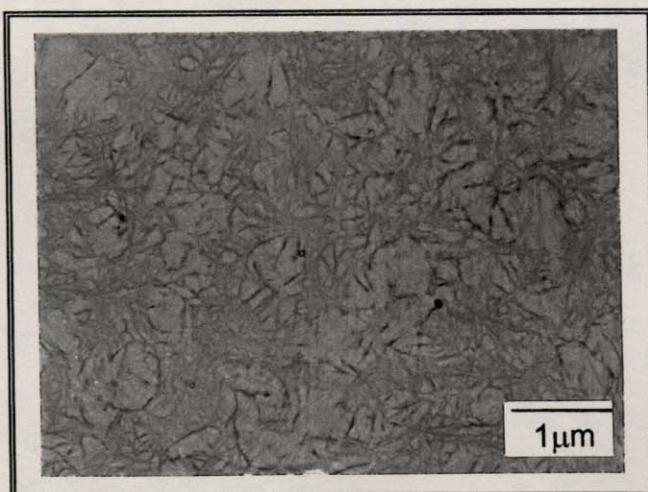


Figura 3.29: Micrografia do filme fino da blenda de poliamida-6/PMMA com 10% de PEBAX 4011 obtida no MET.

Nas amostras preparadas por mistura do material fundido (misturador Haake), o copolímero apresentou o mesmo papel compatibilizante. Como pode ser visto nas micrografias da Figura 3.30, a mistura que contém o copolímero apresenta uma superfície de fratura sem a presença de domínios de PMMA.

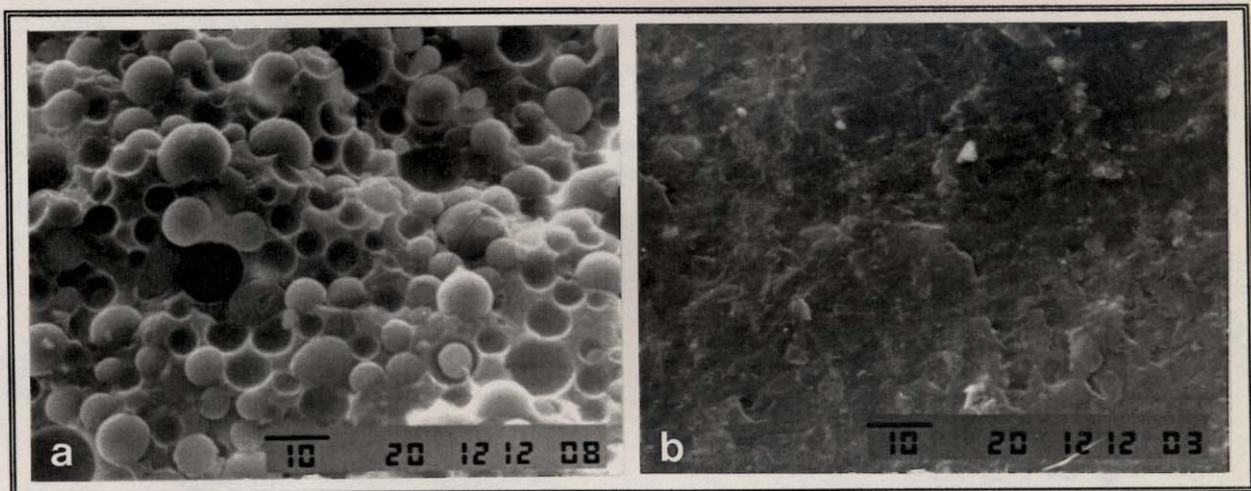


Figura 3.30: Micrografias (MEV) da mistura poliamida-6/PMMA 50/50 obtida por fusão no misturador Haake (a) sem e (b) com 10% de PEBAX 4011.

Estes resultados demonstram uma boa eficiência do copolímero como agente compatibilizante para a blenda poliamida-6/PMMA propiciando uma melhor adesão entre as fases.

Interações entre PMMA e poliamida adquirem especial importância considerando que modificadores de impacto do tipo "Core-Shell", para poliamidas contendo uma coroa acrílica e um núcleo de borracha, vêm tendo uma aplicação crescente.

Nesta tese, foram iniciados experimentos com sistemas poliamida-6/modificador EXL 3330, gentilmente cedido pela Rohm & Haas. Misturas foram preparadas em misturador Haake. As fraturas do material observadas em microscópio eletrônico de varredura demonstraram uma boa dispersão e adesão do modi-

ficador na matriz de poliamida-6 de poliamida, mesmo sem qualquer tratamento adicional. Dificuldades na obtenção de corpos de prova, devido à disponibilidade de injetora, neta etapa do trabalho, inviabilizaram a realização de ensaios mecânicos.

4. Conclusão

Investigando-se blendas de PMMA e diferentes poliamidas (PA-6, 6/9 e 12), verificou-se maior miscibilidade para poliamida-6/PMMA. Isto se deve, provavelmente, ao maior número de grupos amida disponíveis para a formação de pontes de hidrogênio.

A morfologia das blendas de PA-6/PMMA foi altamente dependente das condições de preparação. Blendas obtidas por solução em m-cresol apresentaram imagens (no MET) caracterizadas por domínios grandes na composição poliamida-6/PMMA 20/80, mas não apresentaram domínios visíveis para as outras composições estudadas. Já as preparadas em ácido fórmico apresentaram pequenos domínios arredondados inclusos nos esferulitos nas composições 50/50 e 80/20. Na composição PA-6/PMMA 20/80 não se verificou a presença de domínios amorfos visíveis. Isto pôde ser explicado com base nas velocidades relativas de velocidade de cristalização e separação de fases.

A morfologia observada no SEM se caracterizou pela fraca adesão entre as fases e variou consideravelmente com a região amostrada do corpo de prova. O interior das blendas PA-6/PMMA 20/80 apresentou uma matriz fibrosa de PMMA, orientada na direção paralela à extrusão. As demais composições tiveram domínios esféricos de PMMA dispersos na matriz contínua rica em poliamida. Na região próxima à pele do corpo de prova, não foram observados domínios. A análise dinâmico-mecânica permitiu avaliar o grau de segregação das amostras que cresce na seguinte ordem: 80/20 < 50/50 < 20/80. A inversão de fase ocorre entre as proporções PA-6/PMMA 20/80 e 50/50.

Copolímeros bloco de poliamida-poliéter foram bastante eficientes na compatibilização das blendas de PA-6/PMMA, aumentando a adesão entre as fases domínio/matriz.

5. Bibliografia

- [1] Teyssié, Ph., Fayt, R. and Jérôme, R., *Makromol.Chem., Macromol. Symp.* **16**, 41-56 (1988).
- [2] Fox, D. W., Allen, R. B., *Compatibility* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York , Vol. 3, p. 758-775 (1987).
- [3] Utraki, L. A., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, New York, (1990)
- [4] Heikens, D., Hoens, N., Barentsen, W., Piet, P. and Ladan, H., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **62**, 309-341 (1978).
- [5] Fernandez, A. M., Wignall, G. D., Sperling, L. H. in *Multicomponent Polymer Materilas*, American Chemical Society, Washington, p. 153-170 (1986).
- [6] Manson, J. A., Sperling, L. H., *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York, p. 51-52 (1976).
- [7] Cowie, G. M. C., *Miscibility* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York , Supp. Vol., p. 455-480 (1989).
- [8] Carpenter, D. K., *Solution Properties* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York , Vol. 15, p. 419-430 (1989).
- [9] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.* **10**, 51-56 (1942).
- [10] Huggins, M. L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **43**, 1-32 (1942).
- [11] Olabisi, O., Robeson, L. M. and Shaw, M. T., *Poymer-Polymer Miscibility*, Academic Press Inc., New York, p. 73-75 (1988).
- [12] Elias, H. G., *Macromolecules*, 2nd ed., Plenum Press, New York, Vol. 1, p. 203-248 (1984).

- [13] Bovey, F. A., Winslow, F. H. in *Macromolecules*, Academic Press Inc., New York, Cap. 1, p. 1-21 (1979).
- [14] Paul, D. R., Newman, S., *Polymer Blends*, Academic Press Inc., New York, Vol. 1, (1978).
- [15] Bui, V. T., Baril, D. and Vu, T. L., *Makromol.Chem., Macromol. Symp.* **16**, 267-279 (1988).
- [16] Zakrzewski, G. A., *Polymer* **14**, 348 (1933)
- [17] Venkatesh, G. M., Gilbert, D. R., Fornes, R. E., *Polymer* **26**, 45-49 (1985).
- [18] Caravatti, P., Neuenschwander, P., Ernest, R. R., *Macromolecules* **18**, 119 (1985).
- [19] Gallo, M. B., Russo, S., *Copolymers, Polyblends and Composites*, American Chemical Society, Washington, p.85-91 (1975).
- [20] Shaw, M.T., *Polymer Blends and Mixtures*, Martin Nijoff Publishers, Netherlands, p. 35-56, 1985.
- [21] Morra, B. S., Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 2243-2259 (1982).
- [22] Chung, L. Z., Kuo, D. L., Tsai, H. B., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **32**, 1149-1155 (1994).
- [23] Siqueira, D. F., Galembeck, F. and Nunes, S. N., *Polymer* **32**, 990-998 (1991).
- [24] Tang, T., Huang, B., *Polymer* **35**, 281-285 (1994).
- [25] Thomas, S., Prud'homme, R. E., *Polymer* **33**, 4260-4268 (1992).
- [26] Inoue, T., Soen, T., Hashimoto, T., Kawai, H., *Macromolecules* **3**, 87 (1970)

- [27] Ide, F., Hasegawa, A., *J. Appl. Polym. Sci.* **18**, 963-974 (1974).
- [28] Barlow, J. W., Paul, D. R., *Polym. Eng. Sci.* **8**, Vol. 24, 525-534 (1984).
- [29] Utracki, L. A., Favis, B. D., *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, Vol. 4, 121-203 (1989).
- [30] Meijer, H. E. H., Lemstra, P. J., Elemans, P. H. M., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **16**, 113-135 (1988).
- [31] Morra, B. S., Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **20**, 2261-2275 (1982).
- [32] Hobbs, S. Y., Bopp, R. C., Watkins, V. H., *Polym. Eng. Sci.* **23**, 380-389 (1983).
- [33] Cimmino, S., et al., *Polymer* **27**, 1874-1884 (1986).
- [34] Wu, S., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **21**, 699-716 (1983).
- [35] Dijkstra, K., ter Laak, J., Gaymans, R. J., *Polymer* **35**, 315-322 (1994).
- [36] Dijkstra, K., ter Laak, J., Gaymans, R. J., *Polymer* **35**, 323-331 (1994).
- [37] Dijkstra, K., ter Laak, J., Gaymans, R. J., *Polymer* **35**, 332-335 (1994).
- [38] Wetton, R. E., *Development in Polymer Characterization*, Elsevier Applied Science Publishers, London, Vol. 5, p. 179-220 (1986).
- [39] Murayama, T., *Dynamical Mechanical Properties* in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, Vol. 5, p. 299-329 (1987).
- [40] Barentsen, W. M., Heikens, D., *Polymer* **14**, 579-583 (1973).
- [41] Kerner, E. H., *Proc. Phys. Soc.* **59**, 808-813 (1956).
- [42] Gruenwald, G., *Plastics*, Hanser Publishers, Barcelona, p 208-211 (1990).

- [43] Paul, D. R., Altamirano, J. A., *Copolymers, Polyblends and Composites*, American Chemical Society, Washington, p. 371-385 (1975).
- [44] Locke, C. E., Paul, D.R., *Polym. Eng. Sci.* **13**, 308 (1973).
- [45] Lipatov, Y. S. in *Interpenetrating Polymer Network*, American Chemical Society Ed., Washington, Cap. 4, p. 125-139 (1994).
- [46] D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E. Casali, A., Filippi, A., Speroni, F., *J. Mater. Sci.* **22**, 429-437 (1987).
- [47] Addonizio, M. L., D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E. Casali, A., Filippi, A., *J. Mater. Sci.* **24**, 2939-2950 (1989).
- [48] Addonizio, M. L., D'Orazio, L., Martuscelli, E., *Polymer* **32**, 109-120 (1991).
- [49] D'Orazio, L., Mancarella, C., Martuscelli, E. Casali, A., Filippi, A., Speroni, F., *J. Mater. Sci.* **21**, 989-997 (1986).
- [50] Southern, J. H., Ballman, R. L., *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 693 (1979).
- [51] Cimmino, S., et al, *Makromol. Chem.* **191**, 2447-2454 (1990).
- [52] Addonizio, M. L., Martuscelli, E., Silvestre, C., *Polymer* **28**, 183-188 (1987).
- [53] Bartczak, Z., Martuscelli, E., *Makromol. Chem.* **188**, 445-453 (1987).