

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICA E MATEMÁTICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

OBTENÇÃO E ESTUDO DE BLENDA BINÁRIAS E TERNÁRIAS
DE POLIMIDA (s) / NOVOLAK

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

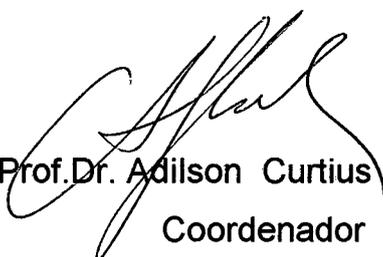
ALUNA: MARIA ANA PIGNATEL MARCON MARTINS
ORIENTADOR : ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES

FLORIANÓPOLIS -SC
OUTUBRO DE 1996

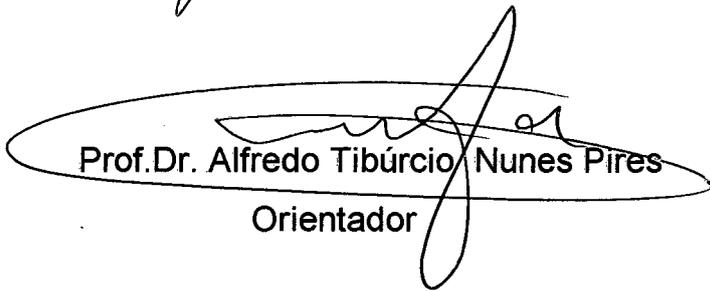
**OBTENÇÃO E ESTUDO DE BLENDA(S) BINÁRIAS E TERNÁRIAS
DE POLIAMIDA(S) /NOVOLAK**

MARIA ANA PIGNATEL MARCON MARTINS

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



Prof. Dr. Adilson Curtius
Coordenador



Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Orientador

Banca examinadora:



Prof. Dra. Marilene Klug



Prof. Dr. José Roberto Bertolino



Prof. Dra. Maria da Graça Nascimento

“ O êxito é conquista de quem se levanta mesmo que caia ; de quem se esforça sem se derrotar , mesmo que fracasse muitas vezes.”

M. Taniguchi.

Aos meus pais seu João e D.
Anneta , *in memoriam*, pelo carinho e amor com
que nos educaram . Aos meus irmãos pelo
incentivo. Ao meu esposo João e minha filha
Anneta pelo carinho, estímulo e paciência.

AGRADECIMENTOS

À DEUS TODO PODEROSO QUE TORNOU POSSÍVEL A CONCLUSÃO DESTE TRABALHO.

AO PROF.Dr. ALFREDO TIBÚRCIO N. PIRES PELA ORIENTAÇÃO DO TRABALHO.

AOS PROFESSORES, COLEGAS E FUNCIONÁRIOS DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA PELO CONVÍVIO, APOIO, AMIZADE, OU SEJA PELA CONTRIBUIÇÃO A ESTA PÓS - GRADUAÇÃO.

AO CNPQ PELA BOLSA DE ESTUDO CONCEDIDA.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
ÍNDICE DE ABREVIATURAS EMPREGADAS	vi
ABSTRACT	viii
RESUMO	ixi
1 - INTRODUÇÃO	01
1.1 Classificação de polímeros	03
1.2 Massa molar	04
1.3 Fracionamento de polímeros	07
1.4 Blendas poliméricas	08
1.5 Objetivos	14
2 - PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS	14
2.1 Materiais e equipamentos	14
2.2 Metodologia	16
2.2.1 Preparação das blendas	16
2.2.2 Densidade	16
2.2.3 Análise Térmica	18
2.2.4 Espectroscopia de Infra-vermelho	19
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
3.1 Blendas de poliamida 12/novolak	20
3.1.1 Medidas de densidade	20
3.1.2 Análise por Calorimetria de Varredura Diferencial	24
3.1.3 Análise por Infra-Vermelho	31
3.1.4 Determinação do volume molar parcial da poliamida 12/novolak	38
3.1.5 Determinação da temperatura de fusão de equilíbrio para blendas de poliamida 12/novolak	42
3.1.6 Determinação do parâmetro de Flory-Huggins	45

3.2 Blenda ternária	49
3.2.1 Introdução	49
3.2.2 Medidas de densidade	50
3.2.3 Análise por DSC	52
4 - CONCLUSÃO	56
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

ÍNDICE DE ABREVIATURAS EMPREGADAS

DSC	Calorimetria de varredura diferencial
PBT	Poli(tereftalato de butileno)
PES	poli(éter sulfona)
PA-6	poliamida -6
PA-12	poliamida -12
PET	poli(etileno tereftalato)
PC	poli(carbonato)
PVA	poli(acetato de vinila)
PEK	poli (éter cetona)
M_n	massa molar média em número
M_w	massa molar média em massa
ΔG_m	variação da energia livre de Gibbs da mistura
ΔH_m	variação da entalpia da mistura
T	temperatura
ΔS_m	variação da entropia da mistura
ϕ	fração de volume do componente
T_m	temperatura de fusão
T_g	temperatura de transição vítrea
T_c	temperatura de cristalização
T_{mp}	temperatura de fusão do componente puro
T_{mb}	temperatura de fusão da blenda
χ	parâmetro de Flory - Huggins
m_1	número de repetição da unidade monomérica
V	volume molar da unidade monomérica
ΔH_f	variação de entalpia de fusão
ABS	copolímero acrilonitrila, butadieno e estireno
PVDF	fluoreto de vinilideno
ρ	densidade

w	fração em peso
HBMI	4-hidróxifenil,maleimida
PMMA	poli(metacrilato de metila)
IV	infra-vermelho
PVPh	poli(vinil fenol)
PVMK	poli(vilnil metil cetona)
PCL	poli(ϵ -craprolactona)
SAN	copolímero acrilonitrila,estireno

ABSTRACT

During the last decades a special attention has been dedicated to the obtaintion of new materials by the physical mixture of two or more polymers. These resulting mixture are denominated polymeric blends. Scientific interest has increased due the facility of obtaining new materials with different properties of the pure components.

In this work, it was prepared binary blends of poliamide 12/novolak and ternary blends of poliamide 6/grilamid TR55/novolak and the properties studied by microscopy thermal analysis, infrared spectroscopy and density measurements. The binary sistem indicated to be miscible in all range of concentration of the components. It was determinated the equilibrium melting temperarure of semicrystalline component in different compositions of the mixture and the specific parcial volume of the pure component. These values permitted calculate of Flory-Huggins parameter and the degree of polymerization to the novolak as -0.190 and 4.7, respectively.

Ternary blends were prepared maintaining proportion of 1:1 of poliamide and grilamid TR55. The thermogram analysis of differential scanning calorimetry (DSC) and density measurements with different blend compositions, showed that with concentration above 50% novolak homogeneous mixture of the components are formed.

RESUMO

Durante as últimas décadas, uma atenção especial tem sido dedicada a obtenção de novos materiais, resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros. A mistura resultante é denominada de blendas polimérica. O interesse científico tem crescido muito devido a facilidade de obtenção de novos materiais com propriedades diferentes dos componentes puros.

Neste trabalho foram preparadas blendas binárias de poliamida 12 / novolak e blendas ternárias de poliamida 6 / grilamid TR55/novolak. As propriedades desta blenda foram estudadas microscopicamente por análise térmica, espectroscopia de infra-vermelho e medidas de densidade. O sistema binário mostrou-se miscível para toda a faixa de concentração dos componentes. Foi determinada a temperatura de fusão de equilíbrio do componente semi-cristalino nas diferentes composições da mistura e o volume parcial específico dos componentes puros, que permitiram calcular o parâmetro de Flory-Huggins e o número de unidades de repetição do novolak como sendo igual a $-0,190$ e $4,7$ respectivamente.

As blendas ternárias foram preparadas mantendo-se a proporção de 1:1 de polimida 6 e grilamid TR55. As análises dos termogramas de DSC e das densidades para diferentes composições das blendas, mostraram que para concentração de novolak superior a 50% formam uma mistura homogênea dos componentes

1. Introdução

Nas últimas décadas tem se observado um grande desenvolvimento de novos materiais poliméricos, conforme pode ser verificado através das mais variadas aplicações no nosso dia a dia. Poderíamos citar como exemplo, os automóveis produzidos no início da II Guerra Mundial que eram bastante pesados e bem mais resistentes se comparados com os produzidos hoje, nos quais predominam materiais poliméricos. Este aumento da utilização de materiais poliméricos se deve ao estudo e desenvolvimento de novos materiais.

O termo polímero se refere a uma molécula com massa molar elevada, formada pela repetição múltipla de átomos ou grupos de átomos. Esses grupos de átomos são denominados de monômeros e os polímeros podem ser naturais, como por exemplo quitina, ou sintéticos obtidos através de uma reação de polimerização¹.

Comumente, os termos plásticos e polímeros são utilizados como sinônimos. Entretanto a palavra plástico é um termo geral que significa capaz de ser moldado. Isso não significa que todos os materiais designados como plásticos possam ser moldados repetitivamente, mas exibiram esta propriedade em algum momento de sua obtenção.

São exemplos de polímeros sintéticos: polietileno que é usado em embalagem de produtos alimentícios, farmacêuticos e utensílios domésticos, devido ao seu baixo custo e alta resistência¹; o poli(acetato de vinila) que apresenta uma grande propriedade de adesividade é usado em tintas e adesivos. O poli(metacrilato de metila) apresenta transparência e boa resistência ao impacto, podendo substituir o vidro². As poliamidas são muito utilizadas para embalagens de alimentos, malhas para roupas e encontram grandes aplicações devido à resistência a produtos químicos³.

A cadeia do polímero pode apresentar um ordenamento, caracterizando-o como cristalino, ou seja, um orientação regular com forma

cristalina definida. Uma distribuição aleatória das cadeias do polímero o define como amorfo, podendo-se encontrar materiais poliméricos com diferentes graus de cristalinidade, ou seja, semi-cristalino. O grau de cristalinidade pode variar para um mesmo tipo de polímero, estando diretamente relacionado com as condições de extrusão. Um resfriamento rápido, pode impedir uma organização da cadeia do polímero, levando a predominar um grande grau de desordem, ou seja, uma fase amorfa. Por exemplo, quando se resfria rapidamente uma certa massa de poliamida 6,6 (náilon 6,6), forma-se um material rígido e transparente. Porém, quando a velocidade de resfriamento é lenta, o grau de cristalinidade é elevado. A transparência, e outras propriedades físicas e mecânicas podem estar relacionadas com a cristalinidade.

Alguns exemplo de polímeros cristalinos são poli (tereftalato de butileno) [PBT], poli (éter sulfona) [PES]. Entre os polímero semi-cristalino podemos citar a poliamida 6 [PA-6], poliamida 12 [PA-12] e o poli(etileno tereftalato) [PET]⁴ .Os polímeros amorfos são o poli carbonato [PC], poli (acetato de vinila) [PVA] e poli (éter cetona) [PEK]³ .

1.1. Classificação de Polímeros

Os polímeros são classificados como homopolímeros e copolímeros de acordo com as unidades monoméricas. Homopolímeros são aqueles constituídos de unidades monoméricas idênticas, os quais podem ser lineares, ramificados ou reticulados. A Figura 1, mostra uma representação esquemática de homopolímeros.

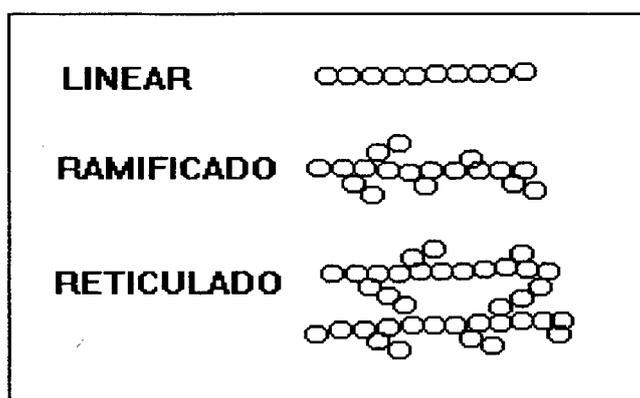


Figura 1: Representação esquemática de homopolímeros, onde cada círculo denota uma unidade monomérica.

Os copolímeros, são macromoléculas cuja cadeia é constituída de duas ou mais unidades monoméricas diferentes, de maneira que não apresentam uma regularidade de repetição na cadeia, e podem ser:

- ao acaso, quando as sequências das unidades monoméricas são distribuídas aleatoriamente.
- em bloco, quando formados por conjuntos de unidades monoméricas diferentes.
- enxertado, se existir ramificações constituídas de unidades monoméricas diferentes, das unidades monoméricas da cadeia principal.

A Figura 2 mostra uma representação esquemática de copolímeros

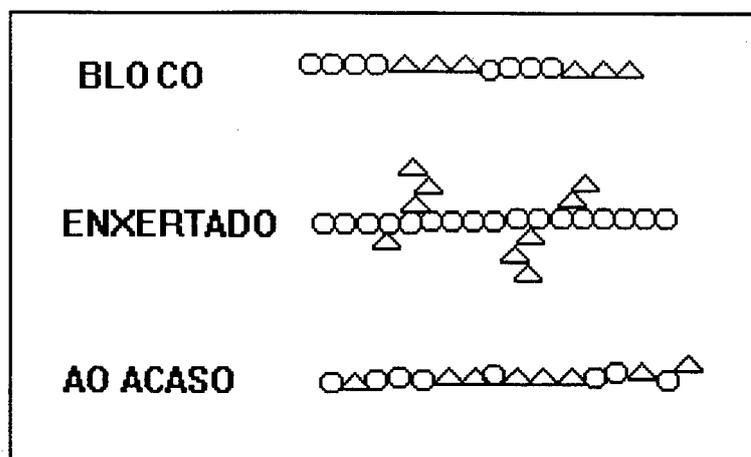


Figura 2 : Representação esquemática de copolímeros, onde os círculos e os triângulos denotam unidades monoméricas diferentes.

1.2. Massa Molar

A massa molar de um polímero está relacionada com o grau de polimerização, ou seja, o número de unidades monoméricas que se repetem. Os polímeros podem apresentar diferentes graus de polimerização, ou seja, cadeias com diferentes massas molares. Por exemplo, o polietileno com um grau de polimerização igual a 200, 500 ou 2000 (apresentando unidade monomérica $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ com massa molar igual a 28 daltons), possui massa molar igual a 5600, 14000 e 56000 daltons, respectivamente. Estes valores são resultantes do produto do grau de polimerização pela massa molar da unidade monomérica. Considerando que durante uma reação de

polimerização é difícil se controlar o grau de repetição das unidades monoméricas, geralmente numa amostra de um determinado polímero tem-se diferentes massas molares. Assim deve-se expressar a massa molar de polímeros como uma média, que dependendo do método utilizado pode ser expressa como massa molar média em número ou massa molar média em peso. Por exemplo, as técnicas de crioscopia e osmometria permitem determinar a massa molar média em número denotado por M_n , onde o número de moléculas presentes tem igual contribuição.⁵ A massa molar média em números pode ser representada pela equação 1,

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

onde n é o número de macromoléculas com massa molar M .

A massa molar média em massa, denotada por M_w , pode ser determinada através dos métodos de espalhamento de luz, equilíbrio de sedimentação, determinação dos coeficientes de difusão e sedimentação, onde o tamanho das macromoléculas apresentam maior contribuição para a determinação do valor médio. A massa molar média em peso pode ser representada pela equação 2,

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

Geralmente o valor de M_w é maior do que M_n para polímeros que apresentam um grau de polidispersidade grande, ou seja, macromoléculas com diferentes valores de massa molar. Caso essas médias sejam idênticas, a razão entre M_w e M_n deve ser igual a unidade e indica que todas as cadeias poliméricas apresentam mesmo grau de polimerização. Nesse caso o

polímero é dito ser monodisperso, uma vez que independentemente do método utilizado a média foi igual. Conforme comentado anteriormente, os polímeros sintéticos geralmente apresentam um valor de M_w/M_n maior do que 1, devido a dificuldade no controle do grau de polimerização durante o processo de polimerização⁵.

1.3. Fracionamento de polímeros

O fracionamento de polímeros consiste em separar em faixas mais estreitas de variação de massa molar, pois certas aplicações dependem do grau de polidispersidade ou mesmo da massa molar média. Por exemplo, dextrana quando dissolvida em soro fisiológico a 6% pode ser injetada como substituto do plasma sanguíneo. Porém, dextransas utilizadas com esta finalidade dependem de um controle apurado da massa molar, pois dextransas com elevada massa molar, após aplicação intravenosa, podem chegar a permanecer algum tempo nos vasos sanguíneos sem que sejam facilmente filtradas. Por outro lado, soluções de dextransas com baixa massa molar possuem uma elevada pressão osmótica, podendo vir a estourar os vasos sanguíneos.⁶

Diferentes técnicas podem ser utilizadas com esse objetivo, como por exemplo, cromatografia de permeação em gel, precipitação pela adição de não solvente, centrifugação em gradiente de densidade, entre outras.

O método de permeação de cromatografia em gel, consiste em se preparar uma coluna com um gel específico. No mercado existem diferentes tipos comerciais de géis, por exemplo, Sephadex (formada por ligações cruzadas de dextrana com epicloridrina), Sephacryl (formada por ligações cruzadas de dextran com N, N' metileno bisacrilamida), Sepharose (agarose), entre outras, cuja utilização é indicada para faixas específicas de massa molar⁷.

O método de precipitação fraconada através da adição de não solvente é bastante simples, devendo ser avaliado inicialmente o diagrama de fase do sistema ternário, polímero/solvente/não solvente. A análise do diagrama de fase permite observar que proporções de solvente e não solvente inicia a formação de duas fases no sistema, precipitando polímeros com massas molares próximas.

1.4. Blendas Poliméricas

Durante as duas últimas décadas, uma atenção especial tem sido dedicada a obtenção de novos materiais, resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros. Essa mistura resultante é denominada de blenda polimérica. O interesse científico e mesmo comercial tem aumentado consideravelmente, pois permite obter novos materiais com propriedades intermediárias a dos componentes puros, com aplicações específicas. Essas modificações de propriedades específicas de um determinado polímero podem, portanto, ser obtidas com um custo bem menor do que se sintetizar um novo material polimérico. As blendas poliméricas podem ser obtidas dentre outras maneiras pela mistura mecânica dos componentes fundidos ou através da dissolução dos componentes em solvente comum e posterior eliminação do solvente¹.

A miscibilidade dos componentes ocorre quando duas moléculas ou seguimento de moléculas se misturam intimamente, ou que as fases tenham domínio inferior a 15 nm, podendo ocorrer entre as macromoléculas forças de atração, tais como: ligações de hidrogênio, força de Van der Waals, dipolo-dipolo.

Interações específicas por ligações de hidrogênio ocorrem quando um átomo de hidrogênio está ligado a um átomo com alta densidade eletrônica em torno do núcleo, geralmente um átomo ligado a oxigênio ou nitrogênio. A forte densidade de carga tanto do oxigênio como do nitrogênio atraem o elétron do hidrogênio, podendo ocorrer tanto entre dois átomos ou grupos de átomos diferentes. Como exemplos desse tipo de interação entre os componentes da blenda, poderíamos citar blendas de poli (fluoreto de vinilideno)/poli(metil metacrilato) e poli (cloreto de vinila)/poli butileno tereftalato. Como exemplo de blenda miscível em que ocorre interação dipolo-dipolo, podemos citar poli (cloreto de vinila) com poliéster.^{8,9}

As interações intermoleculares fracas, comentadas anteriormente, favorecem a miscibilidade da mistura física dos componentes.. Termodinamicamente, a variação da energia livre de mistura (ΔG_m) deve ser negativa e a derivada segunda da variação da energia livre em relação a um dos componentes maior do que zero. A variação da energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) é dado pela equação 3,

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

onde ΔH_m é a variação da entalpia da mistura, ΔS_m é a variação de entropia da mistura e T a temperatura absoluta. Como a variação da entropia de mistura de materiais poliméricos é pequena, devido principalmente as dimensões da macromolécula, o termo entálpico tem maior contribuição para a energia livre de Gibbs. Este fato deve-se ao fato de que uma molécula de polímero é constituída de um grande número de segmentos, unidos entre si, com flexibilidade nas ligações que os unem e que cada segmento ocupa um espaço no retículo, idêntico ao correspondente às moléculas do solvente, o número de arranjos destes segmentos é reduzido. O cálculo aproximado para o número de arranjos foi formulado independentemente por Flory e Huggins.¹⁰ A intensidade de interações entre os componentes poliméricos pode ser estimada através do parâmetro de Flory Huggins χ dado pela equação 4.¹¹

$$\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{mp}} = \frac{RV_{2U}}{v_{1U}\Delta H_f} \left(-\chi\phi_1^2 + \frac{\phi_1}{m_1} \right) \quad (4)$$

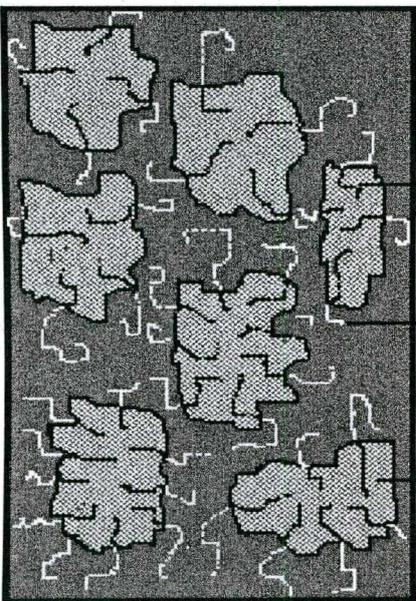
onde: T_{mb} é a temperatura de fusão do componente semi-cristalino na blenda ,

T_{mp} é a temperatura de fusão do componente semi-cristalino puro.

ΔH_f é a variação de entalpia de fusã

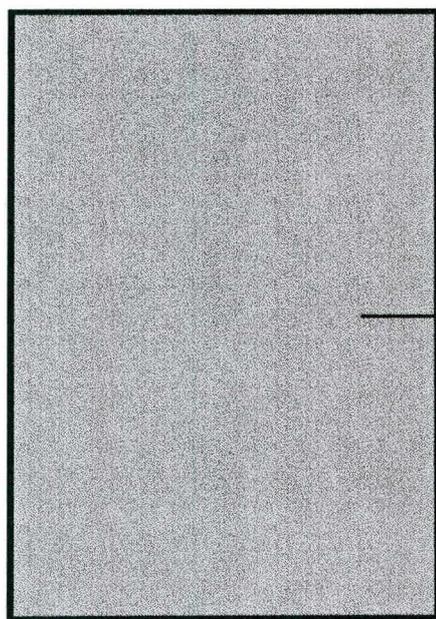
ϕ_1 fração de volume do componente 1

As blendas imiscíveis, caracterizadas por apresentarem uma morfologia com separação de fase, onde o componente em maior quantidade é considerado a matriz, podem apresentar propriedades diferentes dos componentes puros e com interesse de aplicação prática. O tamanho dos domínios pode ser controlado durante o processamento mecânico da mistura. Uma redução da energia interfacial entre as fases, devido a mistura dos dois componentes não miscíveis, pode ser reduzida pela adição de uma pequena quantidade de um outro componente que tenha uma certa afinidade com ambos componentes da mistura.^{12,13} Esse terceiro componente é denominado de compatibilizante e geralmente é um copolímero em bloco, onde cada uma das partes constituídas por um tipo de unidade monomérica tem maior interação com as diferentes fases da blenda. A Figura 3, mostra um esquema ilustrando esse efeito, onde o copolímero é representado por segmentos brancos e pretos.



Polímero A Polímero B Copolímero

(A)



Polímero A + Polímero B

(B)

Figura 3: Esquema de uma blenda imiscível (A) formada por domínios definidos de um dos componentes na presença de copolímero como compatibilizante e uma miscível (B) constituída de uma única fase.

O grande número de recentes trabalhos tem demonstrado o grande interesse no estudo de blendas poliméricas com as mais variadas aplicações. Atualmente 50% dos materiais poliméricos disponíveis no mercado são blendas poliméricas. Blendas do tipo policarbonato [PC] misturado com o copolímero acrilonitrila, butadieno e estireno [ABS], são muito utilizados em automóveis devido as suas propriedades, tais como a alta resistência ao impacto, elevada resistência térmica e alta dureza.¹⁴

KWEI e colaboradores¹⁵ estudaram os sistemas do poli (fluoreto de vinilideno) [PVDF] com poli(metil metacrilato) e poli(etil metacrilato) determinando que estes sistemas formam misturas homogêneas em toda a faixa de composição dos constituintes da blenda.

Existe muitas blendas comercialmente disponíveis,¹ tais como:

- Kraton D2103 - Shell Chem. Co. - copolímero bloco estireno-butadieno-estireno/poliestireno, utilizado em recipientes para armazenar alimentos.

- Mindel A - Amoco Chem. Co - poli sulfona/copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, resistente a água quente.

- Noryl - General Electric - poli estireno/poli éter fenileno - fácil processabilidade e alta resistência ao impacto.

Várias blendas poliméricas tem sido estudadas tais como: poli(vinil fenol)/poli(vinil metil cetona)¹⁶, poli(vinil álcool)/poli(ácido acrílico)¹⁷, poli(metil metacrilato)/copolímero de ácido acrílico e seus análogos¹⁸, poli(vinil pirrolidona)/poli(vinil álcool)¹⁹, poli uretana/poli (oxi etileno-co-oxi propileno)²⁰, poli(etileno-co-ácido metacrílico)/poli (oxi etileno-co-oxi propileno)²¹. Nesses sistemas, somente um dos componentes da mistura apresenta auto associação e os grupos funcionais que permitem formação de pontes de hidrogênio são diferentes em cada componente. Essas características simplificam a interpretação de espectros infra-vermelho, permitindo a observação do deslocamento da banda devido á interações do tipo pontes de hidrogênio, uma vez que as bandas do polímero doador e receptor não se

sobrepõem. Outros tipos de interações tem sido estudados através de espectroscopia infra-vermelho, como por exemplo, coordenação de metal de transição entre náilon-6 e poliestireno sulfonato de zinco²², poli (vinil piridina) com nitrogênio na posição 2 e 4, e moléculas pequenas contendo zinco (acetato de zinco, estearato de zinco, laurato de zinco)^{23;24}. O pico devido a deformação axial carbono-nitrogênio é característica quando o nitrogênio piridínico está coordenado com zinco, não aparecendo nos componentes puros.

1.5 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo preparar e avaliar parâmetros físico químicos e a miscibilidade de blendas poliméricas dos sistemas poliamida12/ novolak e poliamida 6/ grilamid TR55/ novolak.

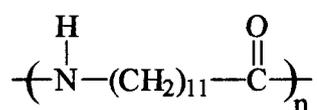
2. Parte Experimental e Resultados

2.1 Materiais e equipamentos

Foram utilizados neste trabalho poliamida 12, poliamida 6 fornecidas pela Aldrich, poliamida amorfa fornecida pela EMS CHEMIE AG, denotada por Grilamid TR55 e novolak fornecido pelo Mitsultoatsu Chemical Co. Todos os compostos foram utilizados sem purificação prévia. A seguir são apresentadas as estruturas das unidades monoméricas e correspondentes temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m).

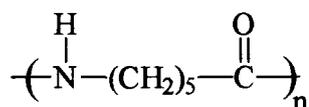
POLIAMIDA 12 - $T_g = 37^\circ\text{C}$

$T_m = 178^\circ\text{C}$

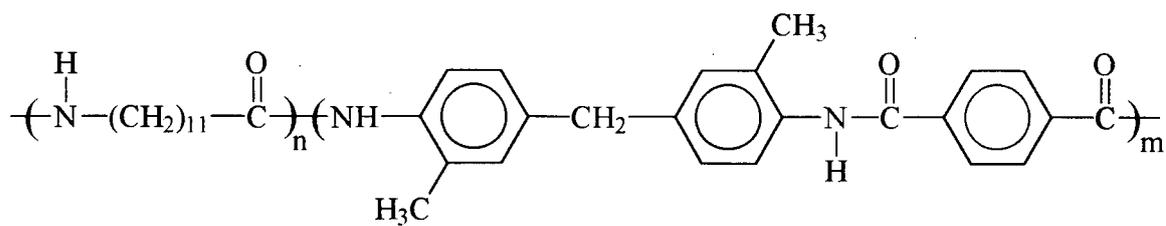


POLIAMIDA 6 - $T_g = 62,5^\circ\text{C}$

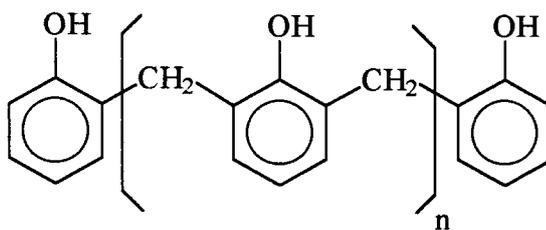
$T_m = 228,5^\circ\text{C}$



GRILAMID TR55 - $T_g = 160\text{ }^\circ\text{C}$



NOVOLAK - $T_g = 43\text{ }^\circ\text{C}$



2.2 Metodologia

2.2.1 Preparação das blendas

As blendas foram obtidas fundindo-se o polímero de maior ponto de fusão e adicionando-se sobre este o outro componente, sob agitação mecânica. Após a mistura estar bem homogeneizada, a blenda foi resfriada e os filmes foram preparados numa prensa com aquecimento. As diferentes composições dos componentes na mistura são expressas em percentagem em peso.

2.2.2 Densidade

As medidas de densidades dos componentes puros e das blendas foram feitas utilizando-se uma coluna de gradiente de densidade. Solução de sacarose formando um gradiente ao longo da coluna de vidro com altura de 1 metro, termostaticada a 25°C, foi preparada. O procedimento para a preparação da coluna foi o seguinte: i) inicialmente dois béquers de 500 mL foram interconectados com um tubo de 7 mm de diâmetro na parte inferior. ii) em um dos béquers foi colocada uma solução aquosa de sacarose e no outro água. iii) a solução de sacarose era transferida lentamente, com uma bomba peristáltica, para a coluna. iv) devido ao princípio dos vasos comunicantes, a água do outro béquer passa para a solução, diluindo a solução que está sendo transferida para a coluna. A calibração da coluna, ou seja, a determinação da densidade em função da altura foi feita através de medidas de índice de refração durante a preparação da coluna. As amostras foram colocadas no topo da coluna e se deslocavam até o ponto onde sua densidade é igual a densidade do meio. Foi utilizada a solução de sacarose porque as blendas possuíam valores de densidade intermediários entre a solução de sacarose

62% (m/v) e água pura. O valor da densidade das blendas a diferentes composições foi a média aritmética de pelo menos três medidas. A Figura 4 mostra o sistema utilizado para a determinação da densidade.

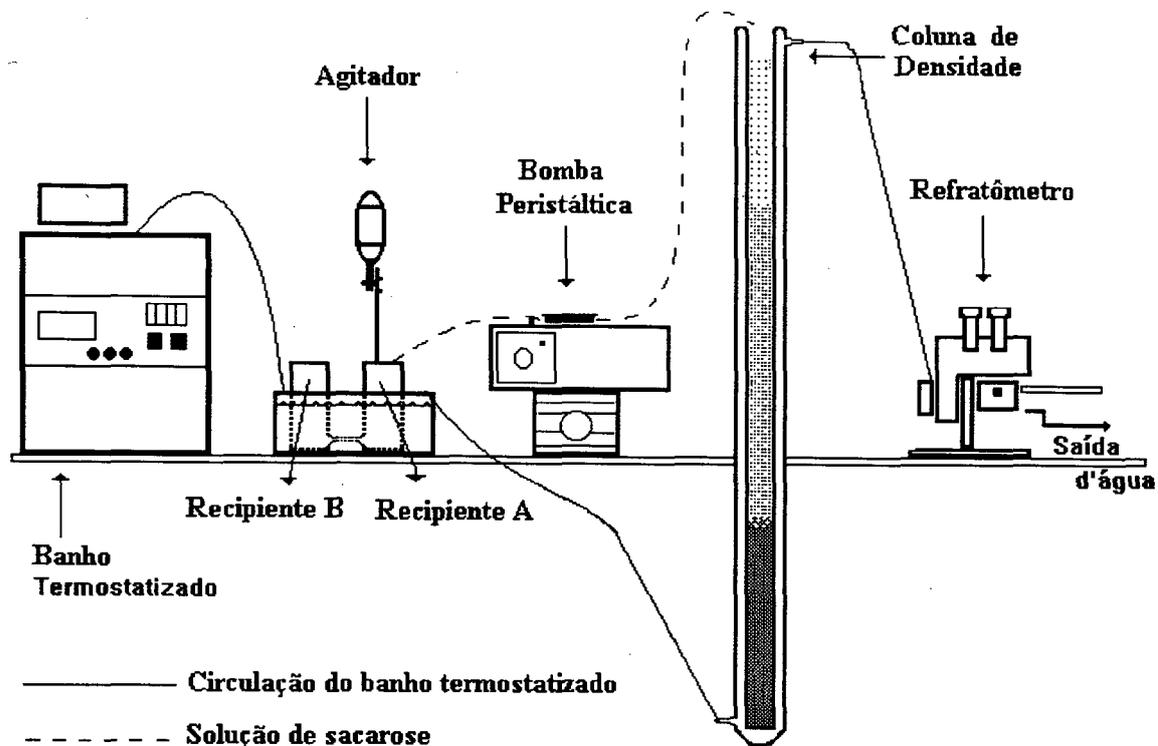


Figura 4: Esquema da coluna de gradiente de densidade.

2.2.3 Análise Térmica

A técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC) tem sido muito utilizada no estudo de blendas poliméricas, fornecendo informações com relação a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m). Neste trabalho foi utilizado um equipamento DSC 50 da Shimadzu.

A Figura 5, mostra um termograma característico de um material semicristalino, ou seja, um material que apresenta uma temperatura de cristalização e temperatura de fusão, (transições de primeira ordem), com picos exotérmicos e endotérmicos respectivamente, e uma temperatura de transição vítrea (transição de segunda ordem) que é observada através de um desnível da linha base.

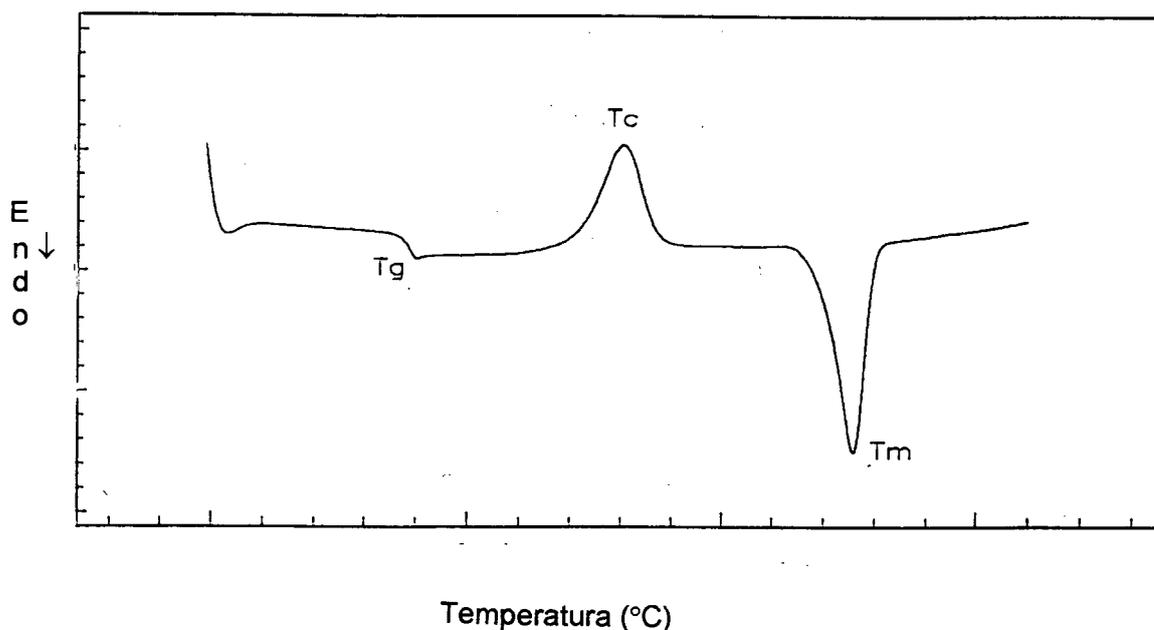


Figura 5 : Termograma de DSC de um polímero semi-cristalino apresentando temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão (T_m).

Amostras de 2 a 4 mg foram colocadas em recipiente apropriado de alumínio. As taxas de aquecimento usadas foram de 20°C/min e 10°C/min para diferentes séries de amostras. Para cada experimento de DSC foram realizados dois aquecimentos. Após o primeiro aquecimento, a amostra foi resfriada rapidamente em nitrogênio líquido para que através deste choque térmico fosse melhor identificada a temperatura de transição vítrea dos componentes na blenda.

2.2.4. Espectroscopia de Infra-vermelho

O equipamento utilizado neste trabalho foi um Espectrômetro da Perkin Elmer Modelo 16 PC. Os espectros foram obtidos de filmes, fundindo-se as blendas sobre uma cela de NaCl e espalhando-as com uma espátula.

A espectroscopia de infra-vermelho tem sido muito utilizada para identificação da ocorrência ou não de interação entre os componentes poliméricos, através do deslocamento de bandas características de certos grupos funcionais, como por exemplo hidroxilas, carbonilas e nitrilas, entre outros.

3. Resultados e discussão

3.1 Blendas de poliamida 12 / Novolak

Serão apresentados a seguir as análises térmicas, medidas de densidade, espectro de infra-vermelho e os correspondentes tratamentos para a determinação de parâmetros físico-químico para o sistema poliamida 12/novolak.

3.1.1 Medidas de densidade

A tabela I apresenta os valores da densidade determinados através da coluna de gradiente de densidade, para blendas a diferentes percentagens em peso dos componentes. O gráfico do inverso da densidade em função da percentagem em peso de novolak é mostrado na Figura 6. A linha cheia foi calculada através da equação 5, considerando os valores e a densidade dos componentes puros da literatura.

$$\frac{1}{\rho_b} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2} \quad (5)$$

Na equação 5, w e ρ são as frações em peso e densidade e os subíndices 1 e 2 denotam poliamida 12 e novolak, respectivamente.

Os valores experimentais do inverso da densidade, mostram uma concordância com os valores calculados através da equação 5, indicando que o volume da mistura é correspondente ao volume devido a contribuição aditiva de cada componente, ou seja, o sistema é imiscível. Entretanto, os grupos funcionais dos componentes indicam uma possibilidade de formação de ligações de hidrogênio, o que seria de esperar uma possível miscibilidade

do sistema. Portanto, outras análises se fazem necessárias. Hickman e Ikeda²⁵ e Zakrzewsk²⁶ tem sugerido que, um aumento na densidade ou volume de excesso negativo de mistura para blendas miscíveis é resultado de uma forte interação intermolecular, o que favorece um maior empacotamento entre as moléculas. Essa justificativa é razoável devido ao fato de que maiores aumentos da densidade são observados para misturas de pares de polímeros mais polares, por exemplo, poli (cloro de vinila)/poli (butadieno-co-acrilonitrila), no qual ocorrem interações intermoleculares fortes. Em contraste, blendas de poliestireno/poli(óxido de propileno) apresentam um pequeno aumento da densidade devido a pequena interação intermolecular²⁷.

TABELA I - Valores de densidade obtidos por coluna de gradiente de densidade para as diferentes composições da blenda formada por poliamida 12/novolak a temperatura de 20°C.

Poliamida 12/Novolak % (m/m)	densidade experimental (g / mL)	1/densidade experimental (mL/ g)
100/0	1.010	0.990
90/10	1.031	0.970
80/20	1.040	0.961
70/30	1.055	0.948
60/40	1.088	0.919
50/50	1.112	0.899
40/60	1.135	0.881
30/70	1.159	0.863
20/80	1.190	0.840
10/90	1.216	0.822
0/100	1.250	0.800

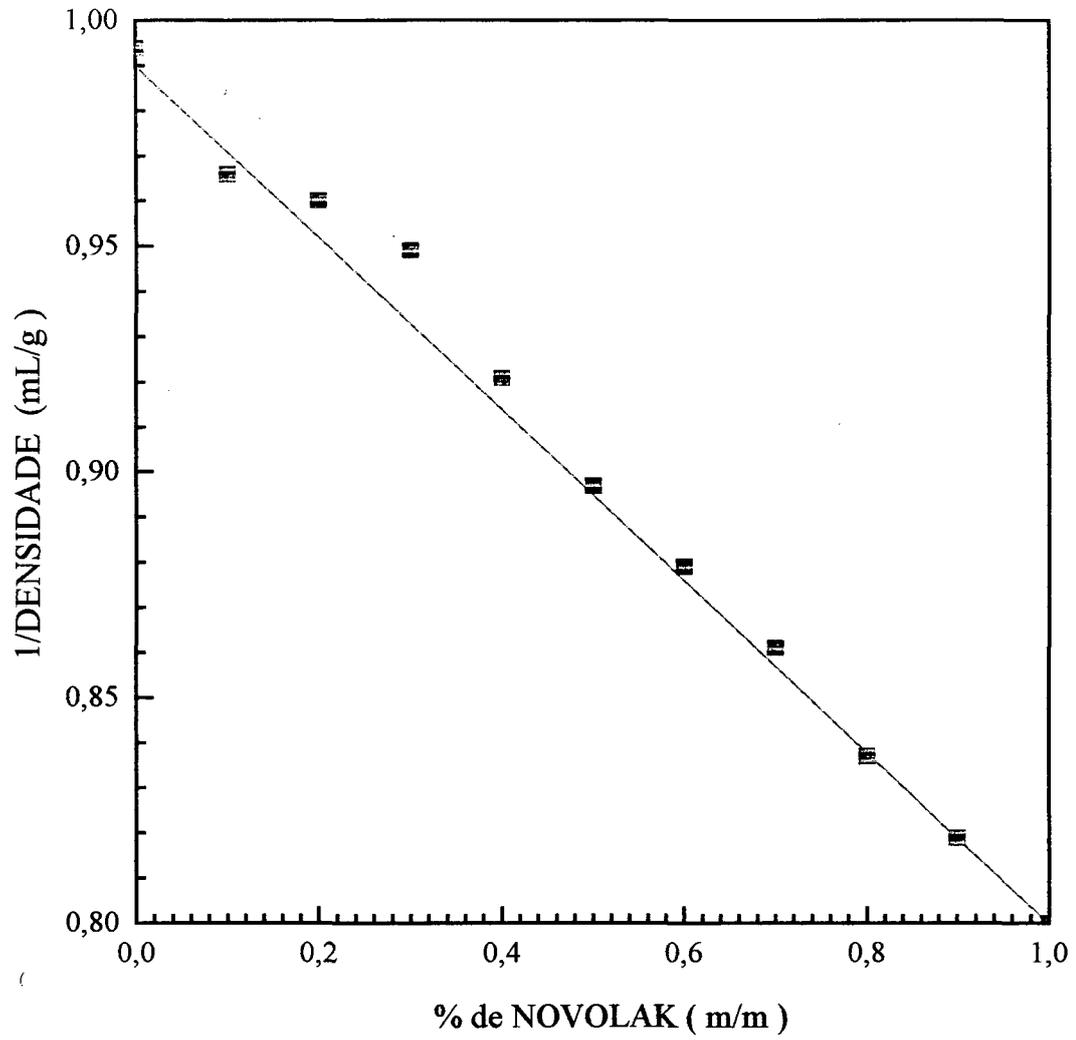


Figura 6: Inverso da densidade em função da porcentagem em peso de novolak para a blenda de Poliamida 12/Novolak.

A linha cheia foi calculada segundo a equação 1.

3.1.2 Análise por Calorimetria de Varredura Diferencial da Blenda Poliamida 12/Novolak

A técnica de DSC pode ser utilizada para avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g) em função da percentagem em peso de um dos componentes da blenda. A presença de um único valor de T_g intermediário aos valores de T_g dos componentes puros em uma blenda constituída de polímeros amorfos caracteriza-se como miscível. Para polímeros semi-cristalinos com uma pequena percentagem da forma amorfa, a determinação da T_g pode não ser perceptível, mas variações de T_c e de T_m podem indicar a ocorrência de miscibilidade.^{28;29} Quando não ocorre variação dos valores de T_g e T_m em relação aos componentes puros nas blends a diferentes composições indica que o sistema é imiscível. Sistemas parcialmente miscíveis podem apresentar dois ou mais valores de T_g tendendo a se deslocar um em direção ao outro, a medida que o grau de interação aumenta.

Quando a diferença dos valores de T_g dos componentes puros é menor do que 20°C esta técnica deve ser evitada para o estudo de miscibilidade, pois pode ocorrer uma sobreposição dos valores de T_g . Portanto, uma blenda imiscível poderia levar a uma análise errônea, pois seria observado somente um valor de T_g e não dois valores de T_g , conforme esperado para sistemas imiscíveis. Para esses tipos de sistemas a utilização de outras técnicas se faz necessária para o estudo de miscibilidade. No trabalho desenvolvido por Decarli,³⁰ é utilizado a análise de (DSC) para determinar o grau de transesterificação da blenda formada por PC/PBT, através da variação ou desaparecimento do pico correspondente da T_m do PBT. A MATSUMOTO e col.³¹ estudaram blends formadas por novolak e 4-hidroxifenil maleimida (HPMI) e cura com bisfenol e observaram que o valor de T_g aumentava com a maior quantidade de HPMI na mistura, e com o aumento da temperatura de cura. O valor da T_g para polímeros ou blends

determinados através de experimentos de DSC dependem da velocidade de varredura, ou seja, da taxa de aquecimento utilizada para a realização do experimento .

As Figuras 7 e 8 mostram termogramas dos componentes puros da blenda, obtidos com velocidade de varredura de 10°C/min. A poliamida 12, um polímero semi-cristalino, apresenta uma temperatura de transição vítrea (T_g), e uma temperatura de fusão (T_m), com valores de 37,0°C e 178,0°C respectivamente. O novolak apresenta apenas uma T_g com valor de 75,0 °C.

A Figura 9 mostra a sobreposição dos termogramas a diferentes composições para a blenda poliamida 12/novolak. Os valores de T_g e T_m foram obtidos, a partir de cada termograma e são apresentados na tabela II. A Figura 10 mostra a temperatura em função da percentagem em peso de poliamida 12. A linha cheia no gráfico corresponde aos valores de T_g calculados a partir da equação de Fox.³²

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (6)$$

T_g é a temperatura de transição vítrea da blenda, W é a fração em massa, e os subíndices b , 1 e 2 indicam blenda, componente 1 e componente 2 respectivamente.

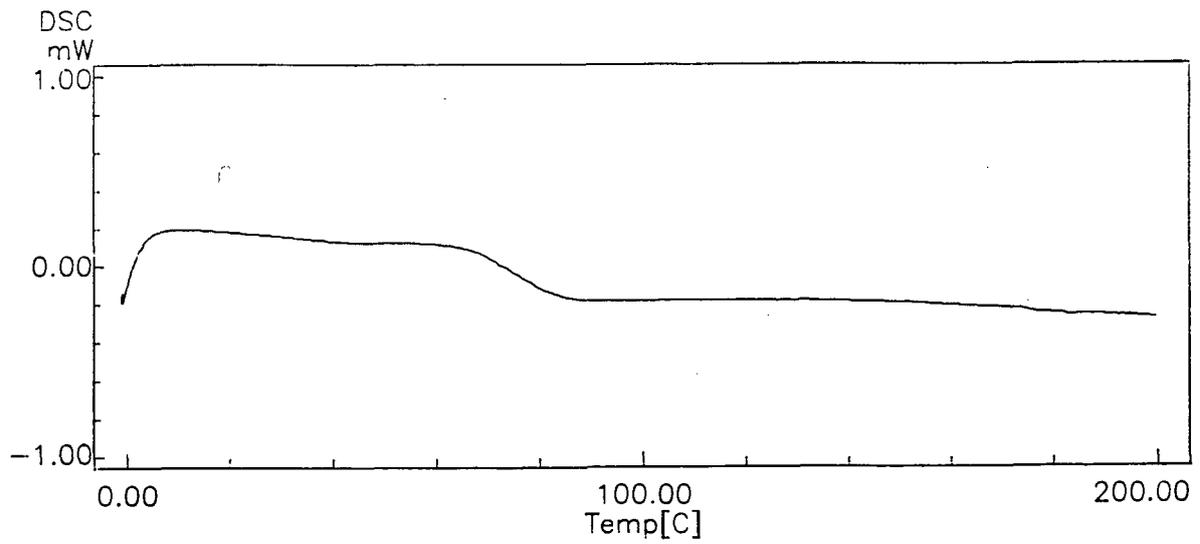


Figura 7 : Termograma de DSC do Novolak puro.

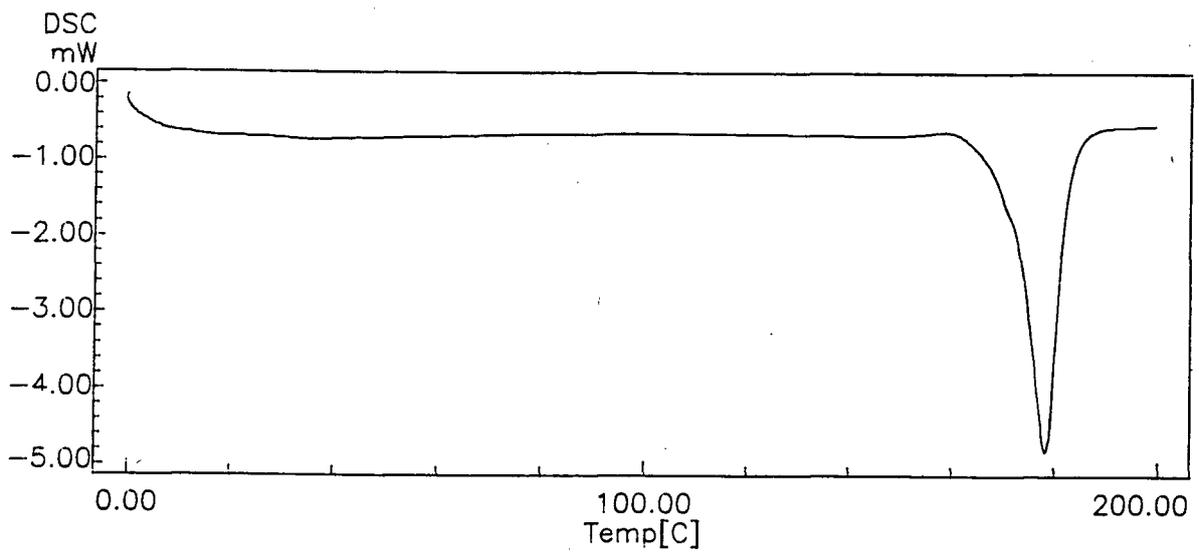


Figura 8 : Termograma de DSC da Poliamida 12 pura.

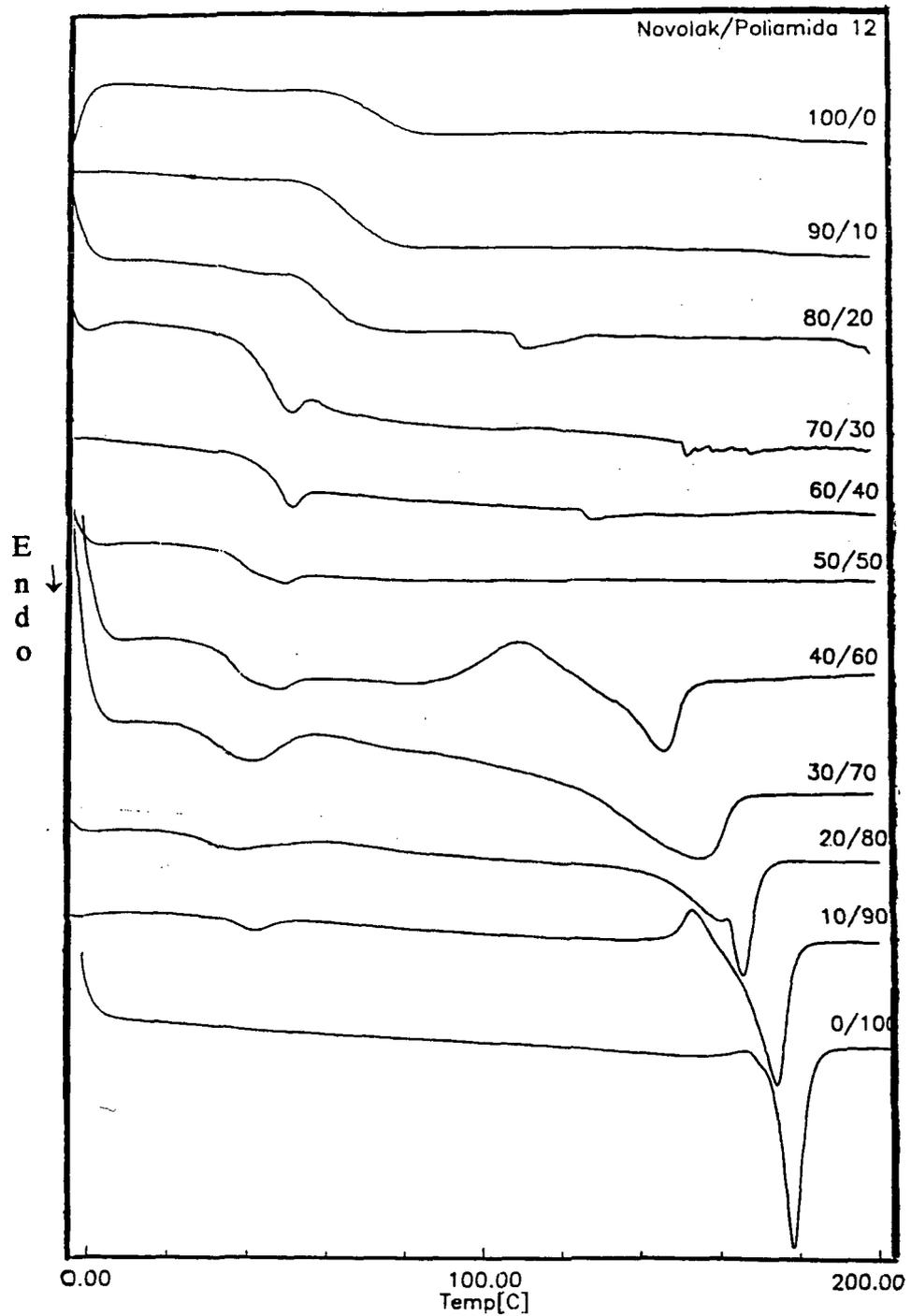


Figura 9 : Sobreposição dos termogramas de DSC para a blenda formada por novolak e poliamida 12. O número ao lado de cada termograma indica a percentagem em peso de cada componente.

TABELA II : Valores de T_m , T_g obtidos a partir de termogramas de DSC para as diferentes composições das blendas de novolak /poliamida 12.

NOVOLAK/ POLIAMIDA 12 % (m/m)	T_m	T_g
0 / 100	178,0	37,0
10/ 90	174,0	37,0
20 / 80	165,0	31,0
30 / 70	156,0	31,0
40 / 60	147,0	36,0
50 / 50	—	39,0
60 / 40	—	45,0
70 / 30	—	49,0
80 / 20	—	63,0
90 / 10	—	69,0
100/ 0	—	75,0

A medida que aumenta a quantidade de novolak na blenda (Figura 10) a T_m varia de 178,0 a 147,0 , para a faixa de percentagem em peso de 0 a 40% de novolak. Para composições de mistura com percentagem em peso de novolak superior a 40%, não foi observado T_m devido a predominância do componente amorfo. Para as diferentes composições das blendas foi observada apenas um único valor de T_g , que aumentou de 37°C para a poliamida 12 pura, até 69,0°C para a composição de 10% em peso de poliamida. O desvio de valores de T_g comparados com os calculados pela equação de Fox, estão relacionados às fortes interações que ocorrem entre as cadeias dos polímeros constituintes da blenda. Estas interações entre as cadeias causam um decréscimo da mobilidade das cadeias poliméricas. Comportamentos análogos foram observados por V.PERCEC e col.³³, no

estudo das blendas formadas por PHMCM-1 e PDNBM e por T.K.KWEI³⁴, na análise da miscibilidade de duas resinas de novolak com i-PMMA e com s-PMMA. Ambos os autores observaram que os resultados obtidos também apresentavam um desvio nos valores da T_g das blendas quando comparados com cálculos pela equação de Fox.

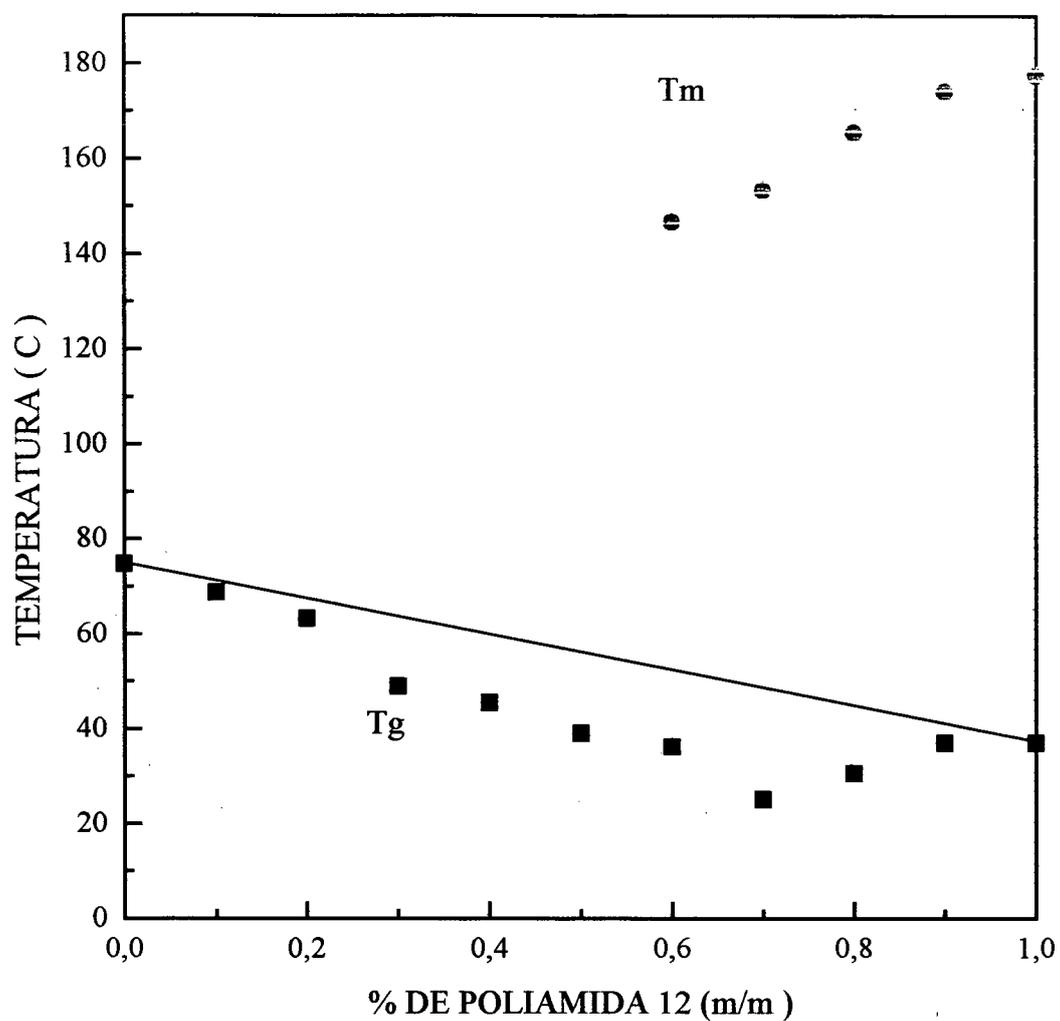


Figura 10: Gráfico da temperatura em função da porcentagem em peso de Poliamida 12 para a blenda de poliamida 12/novolak. A linha cheia foi calculada segundo a equação 6.

3.1.3 Análise por Infra-Vermelho

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada através de espectros de infra-vermelho IV, observando-se deslocamento de bandas de grupos característicos devido a existência de interações específicas tal como ligação de hidrogênio. C. QIN e colaboradores³⁵ estudaram a formação de blendas de poli (vinil fenol) [PVPh]/ poli (vinil metil cetona) [PVMK] através de dados de IV e mostraram a ocorrência de interações entre os componentes. COLEMAN e colaboradores³⁶ também observaram na blenda de poli (ϵ - caprolactona) [PCL] e poli (cloreto de vinila) [PVC], a ocorrência de interações devido ao deslocamento da banda característica do grupo carbonila através de espectros de IV.

Os espectros de IV de poli (vinil fenol) [PVPh] apresentam uma banda larga e intensa na região de 3000 à 3600 cm^{-1} , devido as vibrações de estiramento do grupo hidroxila³⁷. A temperatura ambiente, a banda centrada à 3525 cm^{-1} é atribuída aos grupos hidroxilas livres, enquanto a banda mais larga centrada em 3360 cm^{-1} é associada aos grupos hidroxilas formando ligações de hidrogênio.

Outro grupo que absorve na região de 3300 cm^{-1} é o NH, que apresenta uma banda estreita e intensa. Espectros de IV da poliamida 6 mostram uma banda devido ao estiramento de NH em 3290 cm^{-1} .³⁸ As Figuras 11 e 12 mostram os espectros dos dois componentes puros poliamida 12 e novolak, respectivamente. O espectro da poliamida 12 mostra uma banda característica de deformação axial de NH em torno de 3300 cm^{-1} (a), duas bandas 2935 e 2852 cm^{-1} (b) devido a deformação axial de CH alifático, e outra banda forte em 1637 cm^{-1} (c) atribuída a deformação da amida (-N-C=O). Este agrupamento funcional sofre o efeito de ressonância que aumenta o comprimento da ligação e reduz a frequência de absorção, sendo esta banda observada em comprimentos de onda mais baixos. E em 1544 cm^{-1} (d)

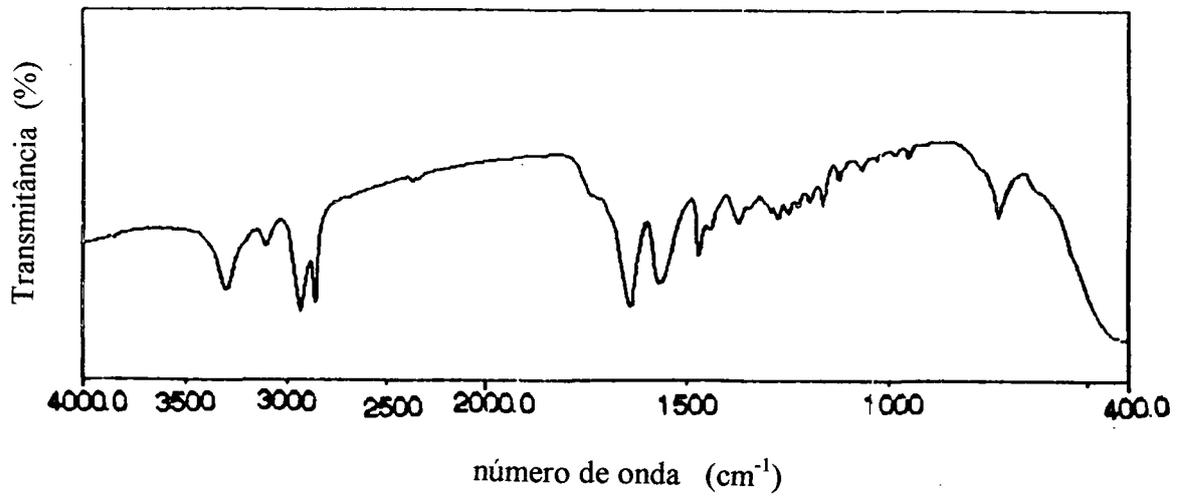


Figura 11: Espectro de infra-vermelho com transformada de Fourier para a poliamida 12 pura.

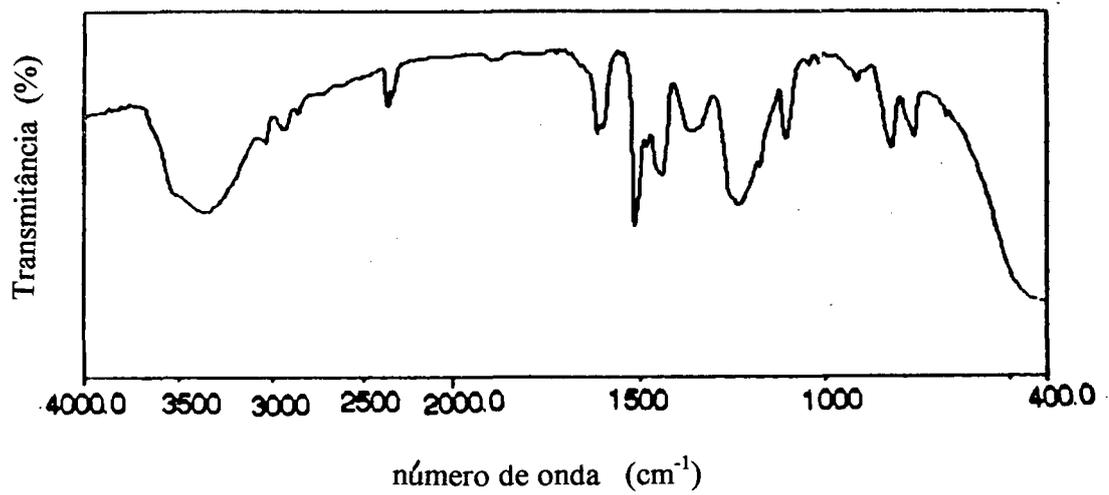


Figura 12: Espectro de infra-vermelho com Transformada de Fourier para o novolak puro.

(d) existe uma banda característica de amida II NH.

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

A Figura 13 mostra a sequência de espectros de infra-vermelho das blendas de poliamida 12/novolak à varias composições (m/m) na região de 3800 a 2800 cm^{-1} . F. CANGELOSI e M.T. SHAW³⁹ mostraram que ocorre um aumento na frequência de absorção do grupo hidroxila a medida que a quantidade de novolak diminui na amostra, para as blendas formadas por novolak e SAN. Esse comportamento também foi observado para o sistema poliamida 12/novolak. A banda de absorção do grupo OH aumenta em torno de 40 cm^{-1} a medida que a quantidade de novolak diminui. Os resultados obtidos por CANGELOSI mostram que a presença do novolak não afeta a frequência de absorção da nitrila do SAN, e analogamente também não foi observado um deslocamento muito grande da banda de NH (amida) da poliamida a medida que aumenta a quantidade de novolak na blenda. Outra observação que pode ser considerada é uma diminuição da intensidade da banda de hidroxila livre quando comparado com a de hidroxila formando pontes de hidrogênio intramolecular, porém este resultado não pode ser quantizado. Portanto esta diminuição de intensidade bem como o deslocamento observado, demonstram que ocorre algum tipo de interação entre os componentes da blenda. A localização dos dois grupos, hidroxila e NH, que

absorvem quase na mesma região dificulta a observação destes deslocamentos devido ao mascaramento que uma banda pode causar na banda característica de outro grupo, ou seja, os dois grupos apresentam absorção na mesma região. Porém, nas amostras onde predominam os grupos hidroxilas (formando ligações intramoleculares) a banda do grupo NH que poderia formar pontes de hidrogênio com a hidroxila livre, é mascarada. Contudo nas blendas onde predominam uma maior porcentagem de poliamida 12 a grande quantidade de grupos NH mascara um possível deslocamento que pudesse ocorrer. Portanto os dados obtidos por IV concordam com os anteriores, ou seja, indicam a existência de interações por pontes de hidrogênio.

As Figuras 14 e 15 mostra a sequência de espectros de infravermelho das blendas de poliamida12/novolak para as bandas características da carboníla e hidroxíla.

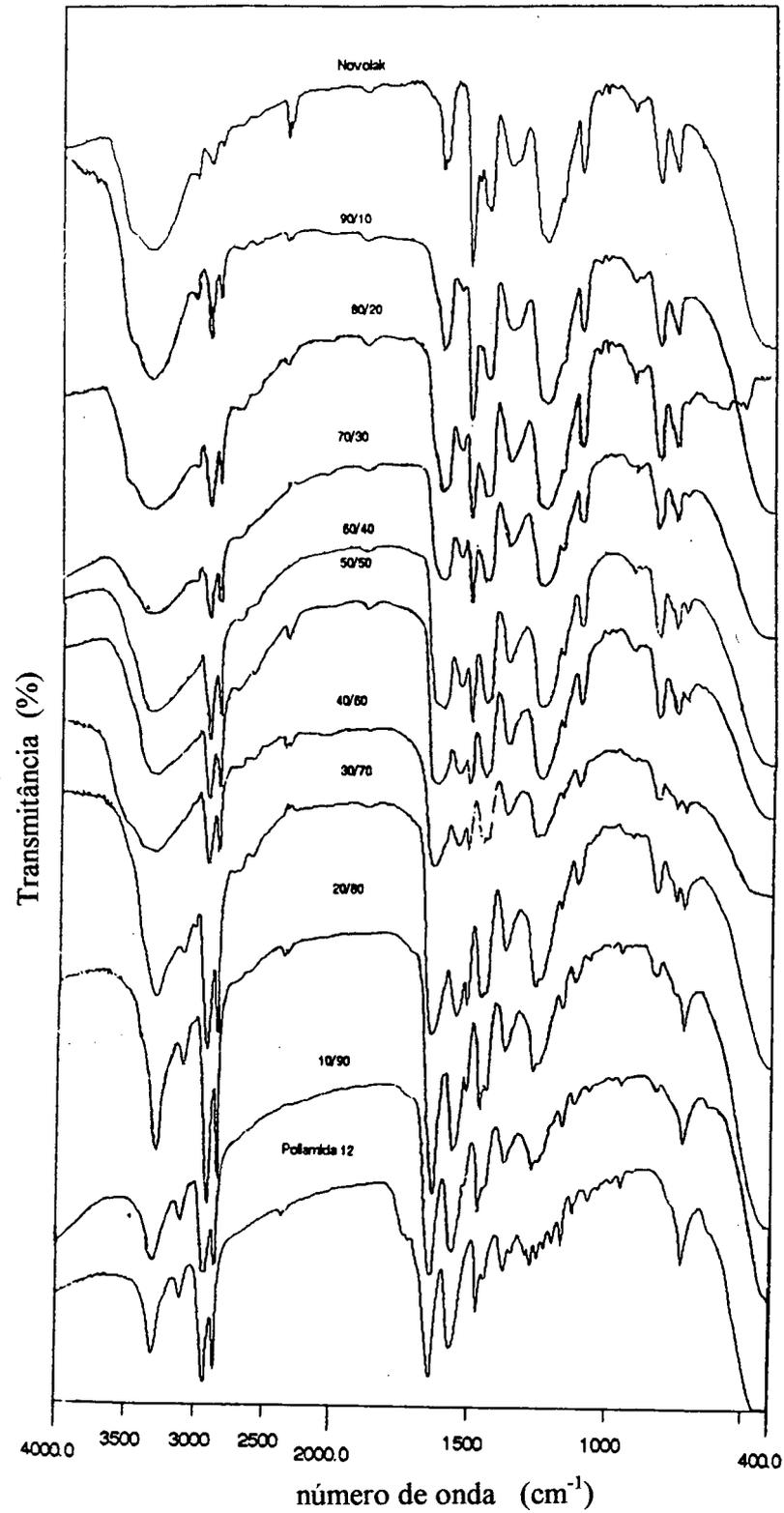


Figura 13: Sobreposição dos espectros de Infra-vermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições da blenda poliamida 12/novolak. Os números indicam a percentagem em peso de cada componente.

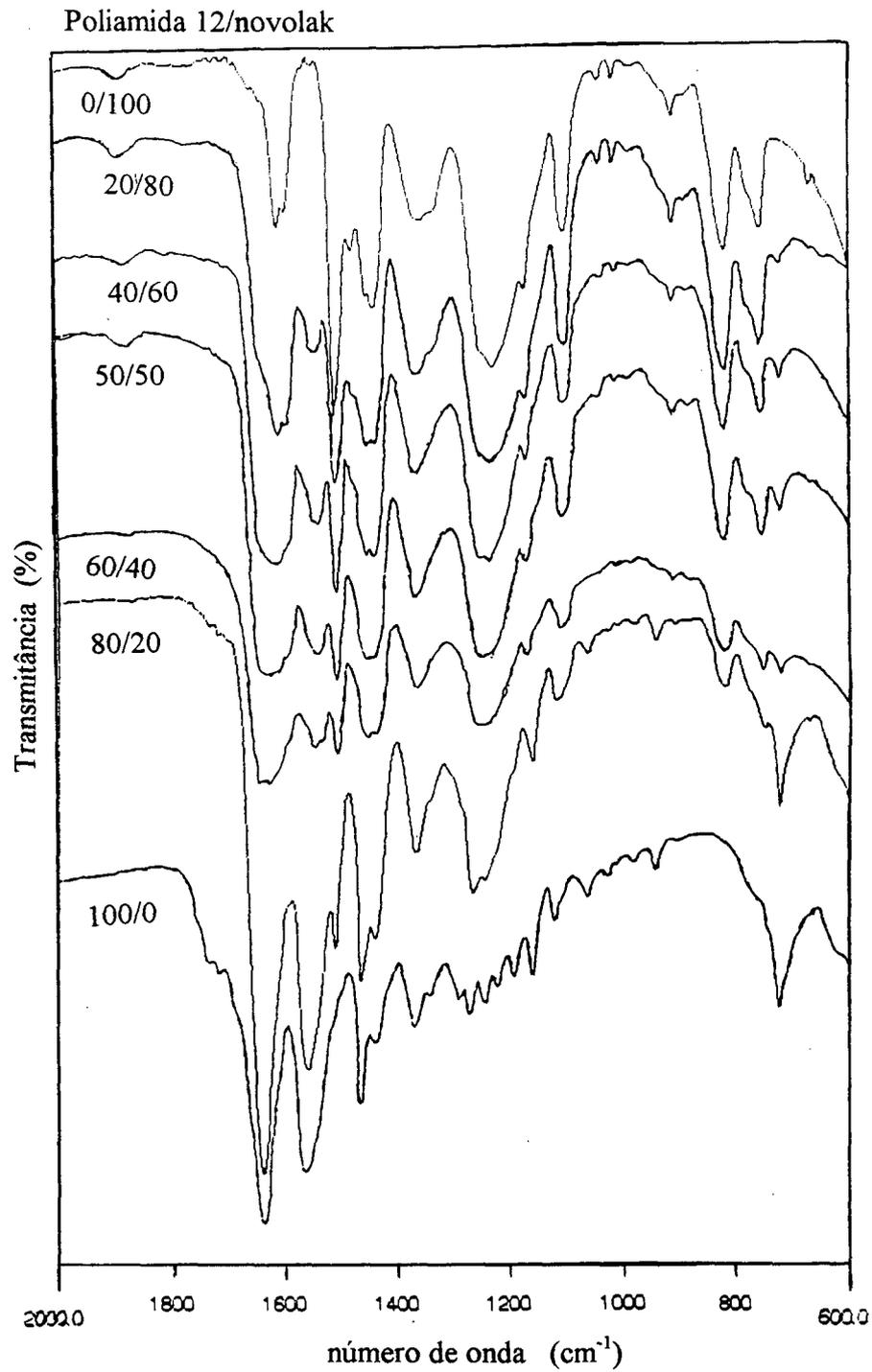


Figura 14: Sobreposição dos espectros de Infra-vermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições da blenda poliamida 12/novolak para a região da carbonila.

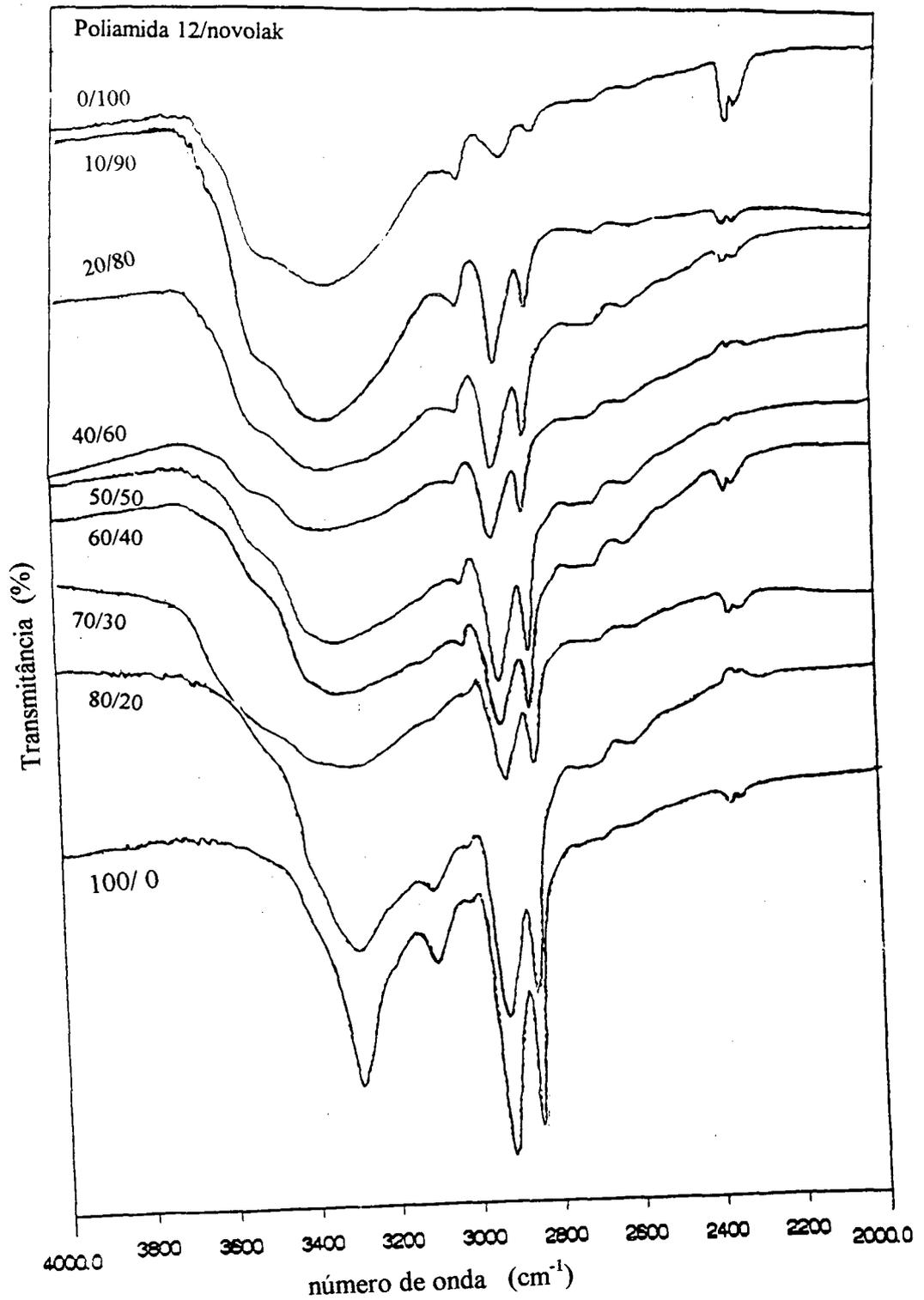


Figura 15: Sobreposição dos espectros de Infra-vermelho com Transformada de Fourier para as diferentes composições da blenda poliamida 12/novolak para a região de absorção da hidroxila.

3.1.4 Determinação do volume molar parcial da poliamida 12/novolak

O volume específico parcial (\bar{v}_2) de um soluto numa solução binária é definido como a derivada parcial do volume da solução com relação à massa do soluto, mantendo-se constante a temperatura, pressão e massa do solvente. O volume de uma solução binária pode ser escrito como,⁴⁰

$$\bar{V} = n_1 \bar{V}_1 + m_2 \bar{v}_2 \quad (7)$$

onde \bar{V}_1 é o volume molar parcial do solvente e \bar{v}_2 é o volume parcial específico do soluto. Na tabela III são apresentados os valores experimentais utilizados na determinação do volume parcial específico e nas Figuras 16 e 17 são apresentados os gráficos de massa do soluto em função do volume molar, segundo a equação 7, para a poliamida 12 e novolak respectivamente. Através do coeficiente linear da reta, obtém-se o valor de \bar{v}_2 como sendo igual a 0,9706 mL/g para a poliamida 12 e 0,6955 mL/g para o novolak.

Multiplicando-se o volume específico parcial da poliamida 12 pela massa molar da unidade monomérica tem-se o volume molar como igual a 191 mL. O volume molar da unidade monomérica do novolak foi obtido como sendo igual a 72 mL. Este valor é comparável com o valor obtido por M.M Coleman e colaboradores.⁴¹

TABELA III: Volume total de solução alcóolica de novolak de concentrações variáveis.

m_{novolak} (g)	m_{alcool} (g)	m_{total} (g)	densidade (g/mL)	volume_{total} (mL)
0.0153	4.9528	5.0154	0.799118	6.2762
0.0265	5.1049	5.0260	0.800037	6.2822
0.0490	5.2694	5.0465	0.801425	6.2969
0.0807	5.0369	5.0801	0.803594	6.3228
0.1288	4.9832	5.1292	0.807961	6.3483
0.2284	4.9063	5.2328	0.814457	6.4249

TABELA IV: Volume total de solução de m-cresol e poliamida 12 de concentrações variáveis.

m_{poliamida 12} (g)	m_{m-cresol} (g)	m_{total} (g)	densidade (g/mL)	volume_{total} (mL)
0.0524	5.0144	5.0522	1.031	4.900
0.1001	5.2769	5.0948	1.031	4.942
0.1547	5.0568	5.1529	1.031	4.998
0.2035	5.0168	5.2028	1.031	5.046
0.2532	5.0450	5.2509	1.031	5.093

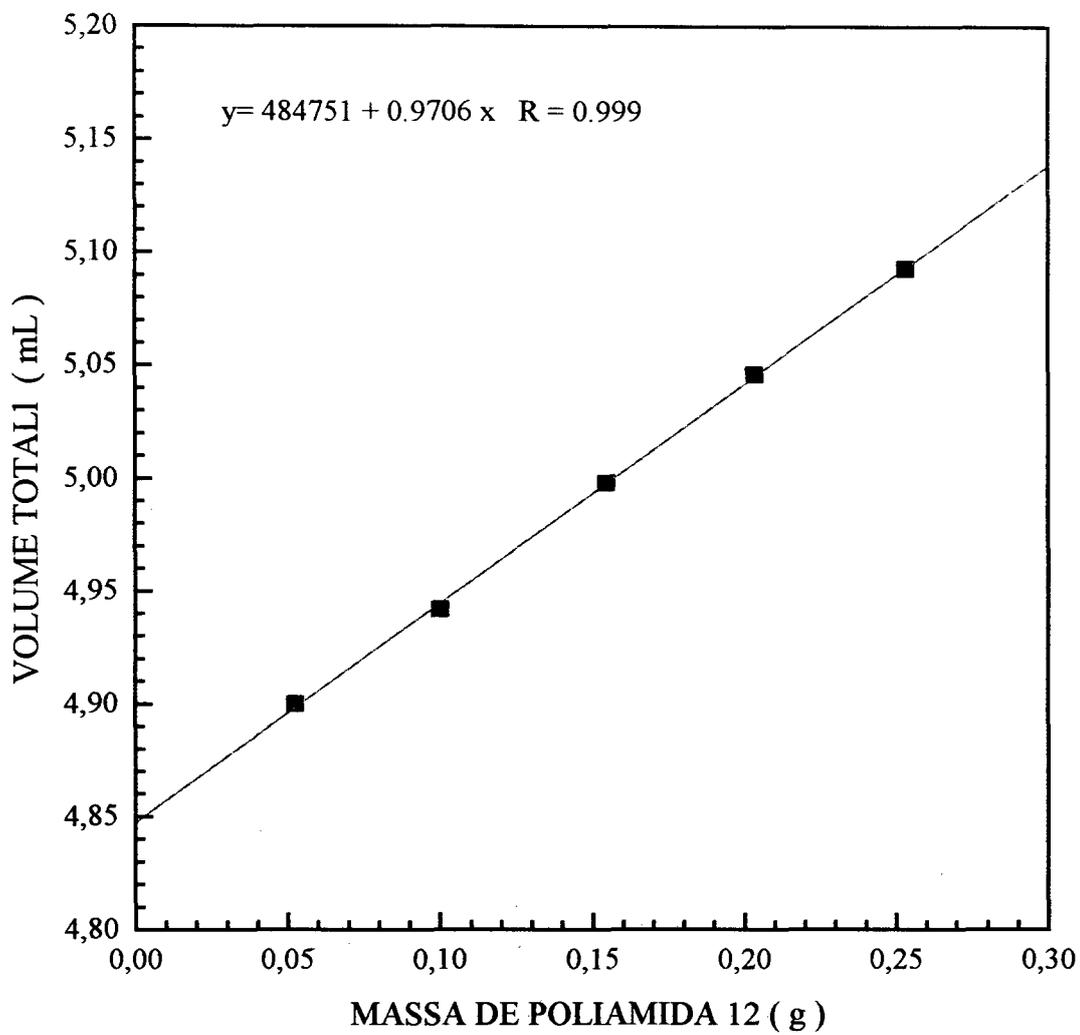


Figura 16: Gráfico do volume de solução de m-cresol e poliamida 12 em função de massa de poliamida 12.

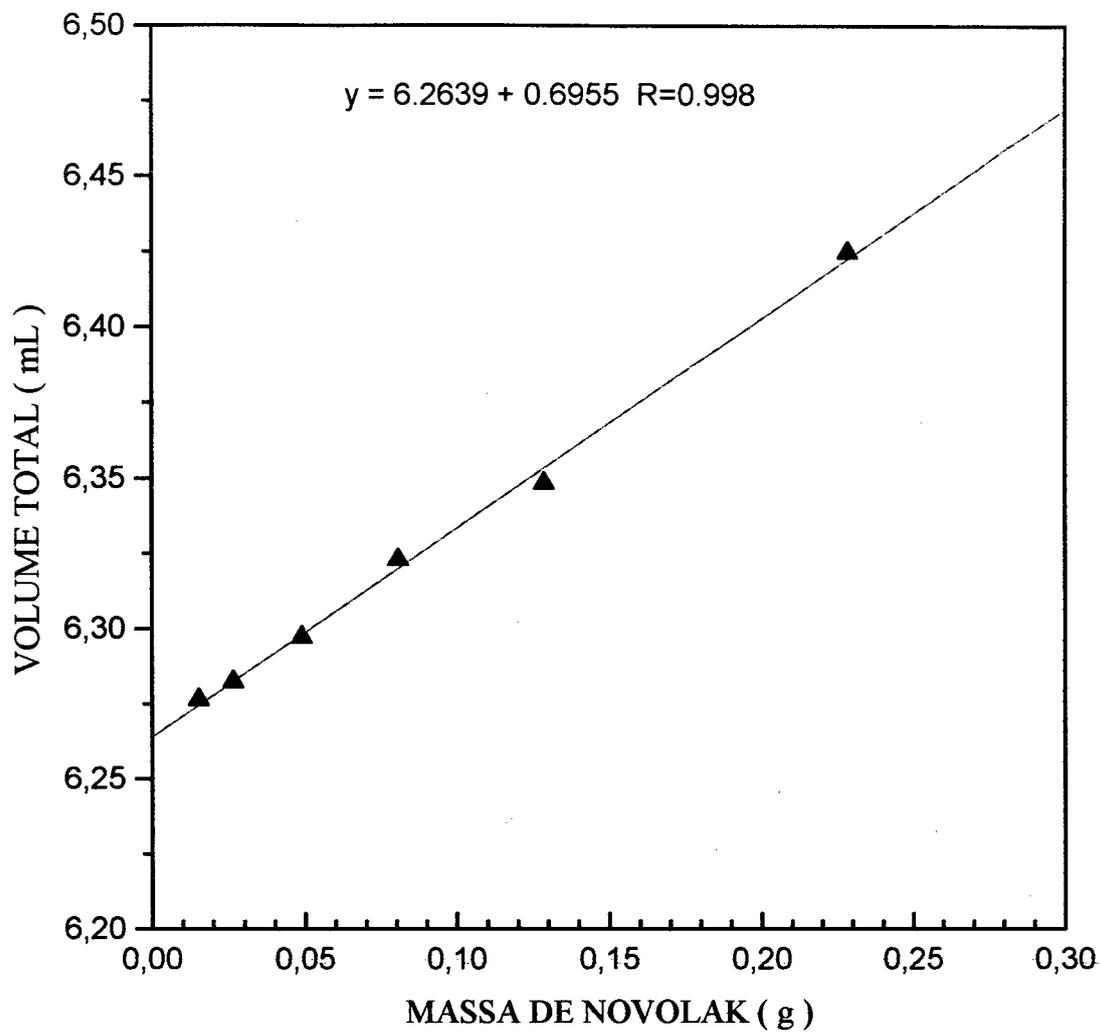


Figura 17: Gráfico do volume de solução alcóolica de novolak em função de massa de novolak.

3.1.5 Determinação da temperatura de fusão de equilíbrio para blendas de poliamida 12/novolak.

A Figura 18 mostra o gráfico de Hoffman - Weeks⁴² da temperatura de fusão para as amostras das blendas de poliamida 12/novolak mantidas durante 48h nas temperaturas de 139, 144, 149 e 154 °C. Estas temperaturas foram escolhidas aleatoriamente, mas de maneira que fossem próximas da temperatura de cristalização da poliamida 12. Cada ponto no gráfico da Figura 18 foi obtido por experimentos de DSC .

Considerando que a temperatura de fusão de equilíbrio deve ser igual a temperatura de cristalização, a extrapolação dos segmentos de retas para composições definidas das blendas, permite estimar a temperatura de fusão de equilíbrio. A Tabela V mostra estes valores de temperaturas para diferentes percentagens em peso de novolak, expressa em fração de volume. A temperatura de fusão de equilíbrio da poliamida 12 decresce com o aumento da quantidade de novolak na blenda, devido ao decréscimo no potencial químico da fase amorfa e da miscibilidade dos dois componentes.

TABELA V: Fração molar de volume de novolak e temperatura de fusão da blenda (T_{mb}).

Blenda poliamida 12/novolak	T_{mb} (°C)	fração de volume ϕ_1
100/ 0	179.6	-
90/10	176.2	0.0824
80/20	172.8	0.168
70/30	171.7	0.257
60/40	158.8	0.350

TABELA VI: Temperatura de fusão das blendas de poliamida 12/novolak, após serem mantidas durante 48 horas a diferentes temperaturas de cristalização.

% Poliamida12/novolak (m/m)	Temperatura de Cristalização (°C)	Temperatura de Fusão (°C)
100/0	139	178,1
	144	178,2
	149	178,3
	154	178,6
90/10	139	175,8
	144	176,2
	149	175,8
	154	176,1
80/20	139	170,8
	144	170,9
	149	171,0
	154	171,9
70/30	139	169,5
	144	170,3
	149	170,2
	154	171,6
60/40	139	159,9
	144	161,4
	149	159,0
	154	146,9

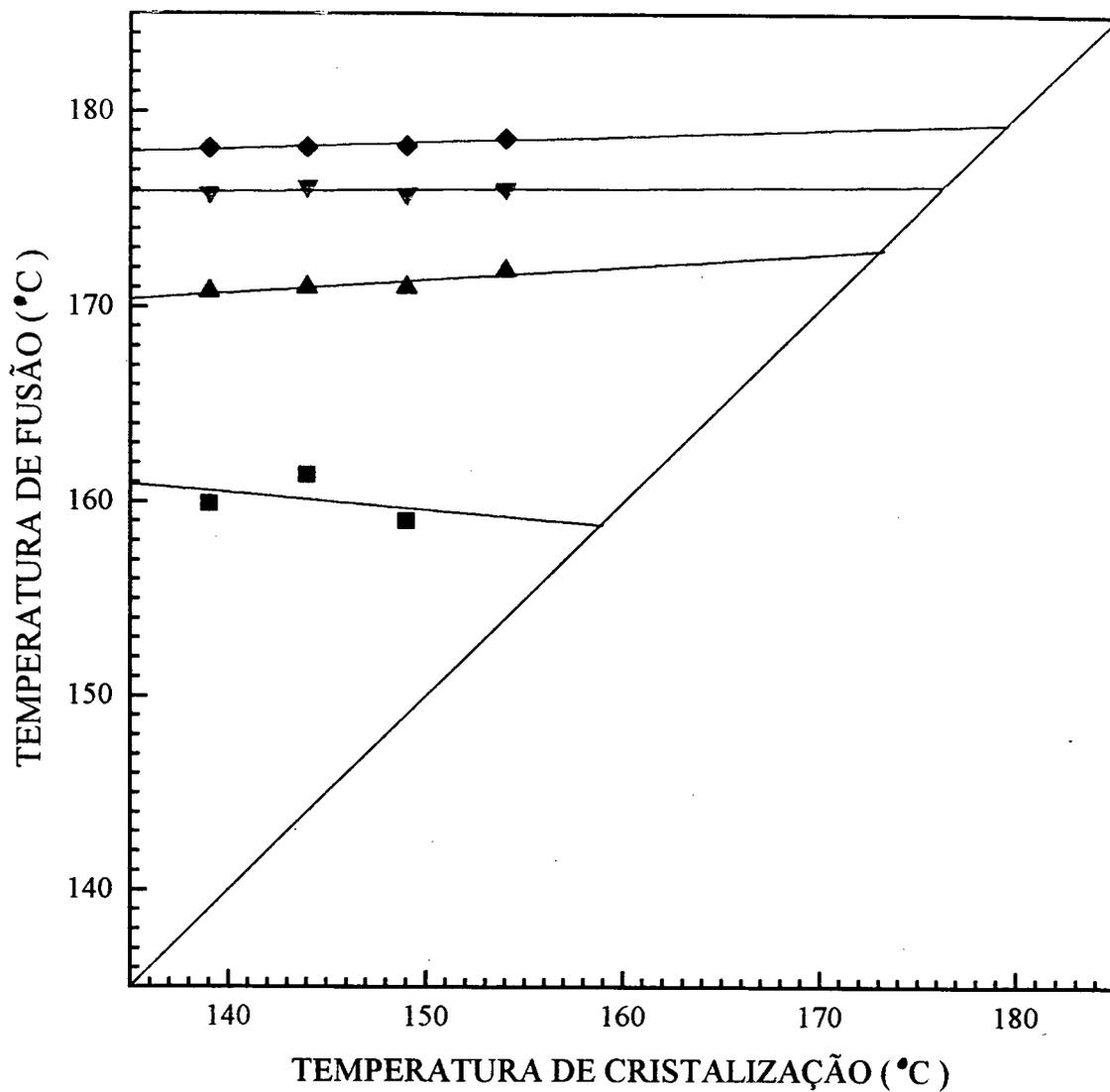


Figura 18: Gráfico de temperatura de fusão em função da temperatura de cristalização para a poliamida 12 pura (◆) e blends de poliamida/novolak na percentagem em peso 90/10 (▼), 80/20 (▲) e 60/40 (■).

3.1.6 Determinação do parâmetro de Flory-Huggins (χ)

A miscibilidade de dois ou mais materiais poliméricos é controlada por fatores termodinâmicos. Entretanto, fatores cinéticos induzidos pela elevada massa molar dos componentes podem evitar separação de fase em blendas dinamicamente estáveis.

Interações específicas entre duas espécies químicas podem ser descritas pelo parâmetro de Flory-Huggins (χ), que caracteriza microscopicamente a energia livre de mistura e é tipicamente utilizada como a contribuição da entalpia e entropia de excesso para misturas potencialmente favoráveis,⁴³ sendo independente da composição na primeira versão do tratamento termodinâmico de Flory-Huggins para misturas de polímeros. De acordo com a convenção de sinal um valor positivo indica interação não favorável, enquanto um valor negativo indica uma interação favorável entre os componentes. Quanto mais negativo, for o parâmetro χ mais forte será a interação, sendo que o valor negativo indica uma variação local da distribuição ao acaso do número de contatos entre as moléculas da mesma ou diferentes espécies.

Neste trabalho, o método de abaixamento do ponto de fusão foi utilizado devido ao fato da poliamida 12 ser um polímero semi-cristalino permitindo a determinação da temperatura de fusão de não equilíbrio para blendas contendo percentagem de poliamida 12 superior a 60% em peso.

Considerando-se a contribuição de entropia conformacional negligenciável para o processo de mistura e o grau de polimerização da poliamida 12 elevado, o parâmetro de Flory-Huggins pode ser estimado a partir da equação 8.⁴⁴

$$\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{mp}} = \frac{RV_{2u}}{V_{1u}\Delta H_f} \left(-\chi\phi_1^2 + \frac{\phi_1}{m_1} \right) \quad (8)$$

onde R é a constante dos gases, ΔH_f a entalpia de fusão para poliamida 12 totalmente cristalino, T_{mb} e T_{mp} são as temperaturas de fusão de equilíbrio da blenda e do componente puro, V_{1u} e V_{2u} o volume molar da unidade de repetição do novolak e poliamida 12 respectivamente, ϕ_1 a fração de volume e m_1 o número de repetições da unidade monomérica do novolak. Rearranjando a equação 8 tem-se;

$$\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{mp}} \right) = \frac{RV_{2u}}{V_{1u}\Delta H_f} \frac{1}{m_1} - \frac{RV_{2u}}{V_{1u}\Delta H_f} \chi \phi_1 \quad (9)$$

TABELA VII: Valores da fração de volume de novolak (ϕ_1)

ϕ_1	$\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_{mb}} - \frac{1}{T_{mp}} \right) \cdot 10^4$
0,0824	2,39
0,168	2,66
0,257	1,94
0,350	3,07

Considerando-se os pares ordenados da Tabela VII resulta o gráfico apresentado na Figura 19. Substituindo-se os valores de $\Delta H_f = 4520 \text{ cal/mol}^{45}$ de unidade monomérica, $R = 1,98 \text{ cal k}^{-1}\text{mol}^{-1}$ e V_{2u} , V_{1u} iguais à 191 e 72 mL, respectivamente (valores obtidos neste trabalho);

$$-\chi \frac{R.V_{2u}}{V_{1u}.\Delta H_f} = 2,207 \times 10^{-4}$$

$$\chi = -0,190$$

tem-se a partir do coeficiente linear

$$\frac{1}{m_1} \frac{RV_{2u}}{V_{1u}\Delta H_f} = 2,50 \times 10^{-4}$$

$$m_1 = 4,7$$

A ordem de grandeza do valor do parâmetro de Flory-Huggins, bem como o fato de ser negativo é consistente com os dados obtidos por análise térmica e discutidos anteriormente, demonstrando a miscibilidade do sistema. O valor de 4,7 de m_1 que corresponde ao número de repetições da unidade monomérica do novolak também concorda com o valor nominal da massa molar, segundo o fabricante, de 638 que forneceria um valor de m_1 igual a 5,9.

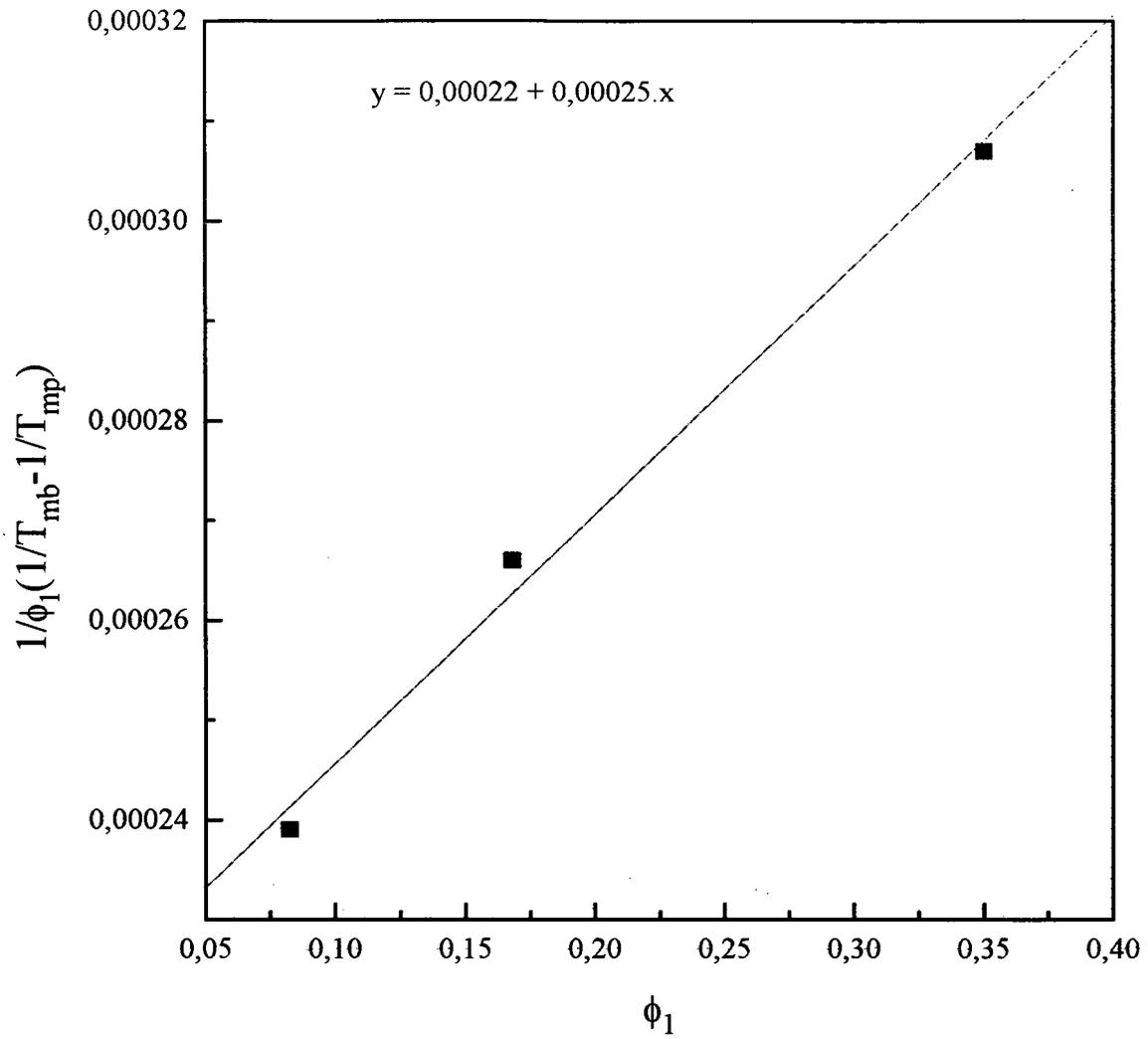


Figura 19: Gráfico de Flory-Huggins segundo a equação 9, utilizando-se os pares ordenados na Tabela VII.

3.2 BLENDA TERNÁRIA

3.2.1 Introdução

Estudos anteriores em nosso grupo de pesquisa mostraram que o novolak forma uma blenda miscível quando em presença de náilon 6 o grilamid TR55 (uma poliamida amorfa, cuja estrutura é mostrada no item 2.1). Por outro lado, a mistura de poliamida 6 com grilamid TR55 mostrou ser imiscível para todas as percentagens em peso dos componentes puros, isto é, os valores das temperaturas de transição vítrea de cada componente permaneceu inalterada, bem como a temperatura de fusão do componente semi-cristalino.

Blendas ternárias, destes componentes foram preparadas, mantendo-se a proporção de 1:1 de poliamida 6 e grilamid TR55, variando a composição de novolak, e analisando-se a densidade e o comportamento térmico das diferentes composições.

3.2.2 Medidas de Densidade

Na Tabela VIII são apresentados os valores da densidade, obtidos na coluna de gradiente de densidade, para as várias composições da blenda ternária. A Figura 20 mostra um gráfico da percentagem em peso da mistura poliamida 6/grilamid TR55/novolak versus o inverso da densidade. A linha cheia corresponde aos valores calculados pela aditividade da razão entre fração do componente pela densidade e são superiores aos valores obtidos experimentalmente para cada blenda. Este fato indica que para as diferentes composições da mistura, a densidade aumenta com a diminuição do volume devido a formação de ligações de hidrogênio entre as poliamidas e o novolak.

TABELA VIII: Valores de Densidade e Inverso da Densidade para a Blenda Ternária de Poliamida 6/grilamid/novolak, a temperatura de 20°C.

Poliamida 6/Grilamid/ novolak (% m/m)	Densidade (g/mL)	1/Densidade (mL/g)
50 / 50 / 0	1,035	0,966
47,5 / 47,5 / 5	1,070	0,934
45 / 45 / 10	1,090	0,917
42,5 / 42,5 / 15	1,100	0,909
40 / 40 / 20	1,120	0,892
35 / 35 / 30	1,136	0,880
30 / 30 / 40	1,137	0,878
17,5 / 17,5 / 65	1,116	0,862
00 / 00 / 100	1,240	0,806

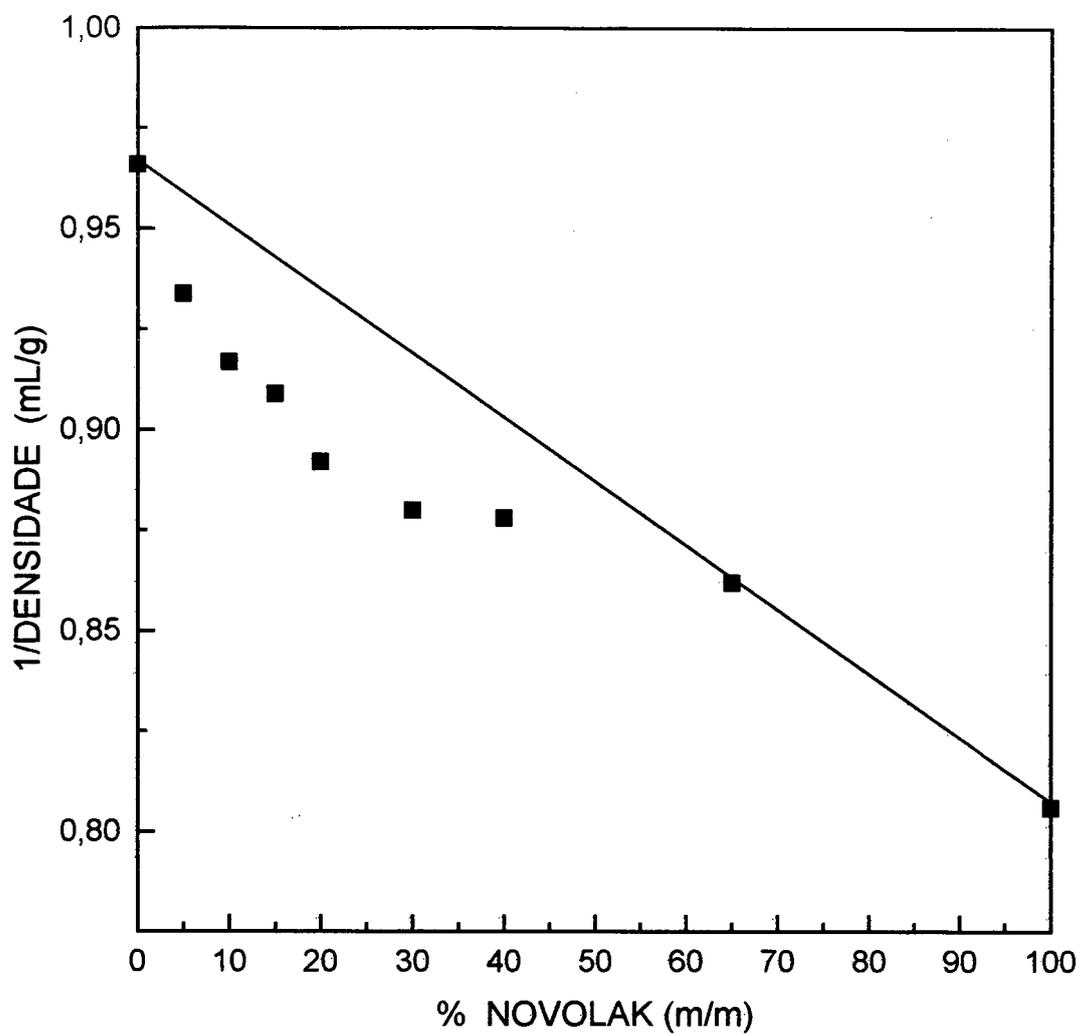


Figura 20: Gráfico do inverso da densidade em função da percentagem em peso de novolak e proporções de 1:1 de grilamida TR55/poliamida 6.

3.2.3 Análise por DSC

A Tabela IX mostra os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) para os componentes puros e para as blendas a diferentes composições, determinados pelos termogramas de DSC. A temperatura de fusão corresponde ao polímero semi-cristalino (PA6) diminuiu de 12°C com o aumento da percentagem de novolak e mantendo-se a proporção de 1:1 de poliamida 6 e grilamid TR55 na mistura ternária. Este decréscimo, como era de se esperar, deve-se a presença de novolak, uma vez que a poliamida 6 e novolak formam uma mistura homogênea. A partir de 20% em peso de novolak não foi observado a temperatura de fusão da poliamida 6, pois a quantidade deste componente é inferior a 40% e a percentagem de cristalinidade é reduzida pela presença de componente amorfo.

Conforme discutido anteriormente a mistura miscível de dois componentes amorfos com valores de temperaturas de transição vitreas diferentes, deve apresentar um único valor dessa temperatura que seja intermediário ao valor dos componentes puros. No gráfico mostrado na Figura 21 pode ser observado os valores da T_g para o novolak puro e para os componentes poliamida 6 e grilamid TR55 na mistura binária (blenda miscível) e para a mistura destes três componentes. Para percentagens de novolak inferior a 50% têm-se dois valores para a temperatura de transição vítrea, de uma mesma blenda. Este fato deve-se à miscibilidade do novolak com poliamida 6 e grilamid TR55 independentemente, ou seja, o novolak forma mistura homogênea com poliamida 6 e grilamid TR55, mas permanece como duas fases distintas. Para a concentração de novolak superior a 50%, este componente predomina sobre os outros componentes da mistura ternária e observa-se somente um valor da T_g .

TABELA IX: Valores de T_g e T_m obtidos a partir de termogramas de DSC para as diferentes composições da blenda poliamida 6/grilamidTR55/novolak.

Poliamida 6/grilamid TR55/novolak (%m/m)	T_g (°C)	T_g (°C)	T_g (°C)
50/50/0	49,7	163,5	223,2
47,5/47,5/5	57,1	158,2	222,6
45/45/10	75,9	152,0	218,5
42,5/42,5/15	77,1	149,0	214,9
40/40/20	77,6	147,7	211,0
35/35/30	70,3	140,5	-
30/30/40	76,6	126,2	-
17,5/17,5/65	87,6	-	-
7,5/7,5/85	82,6	-	-
0/0/100	74,8	-	-

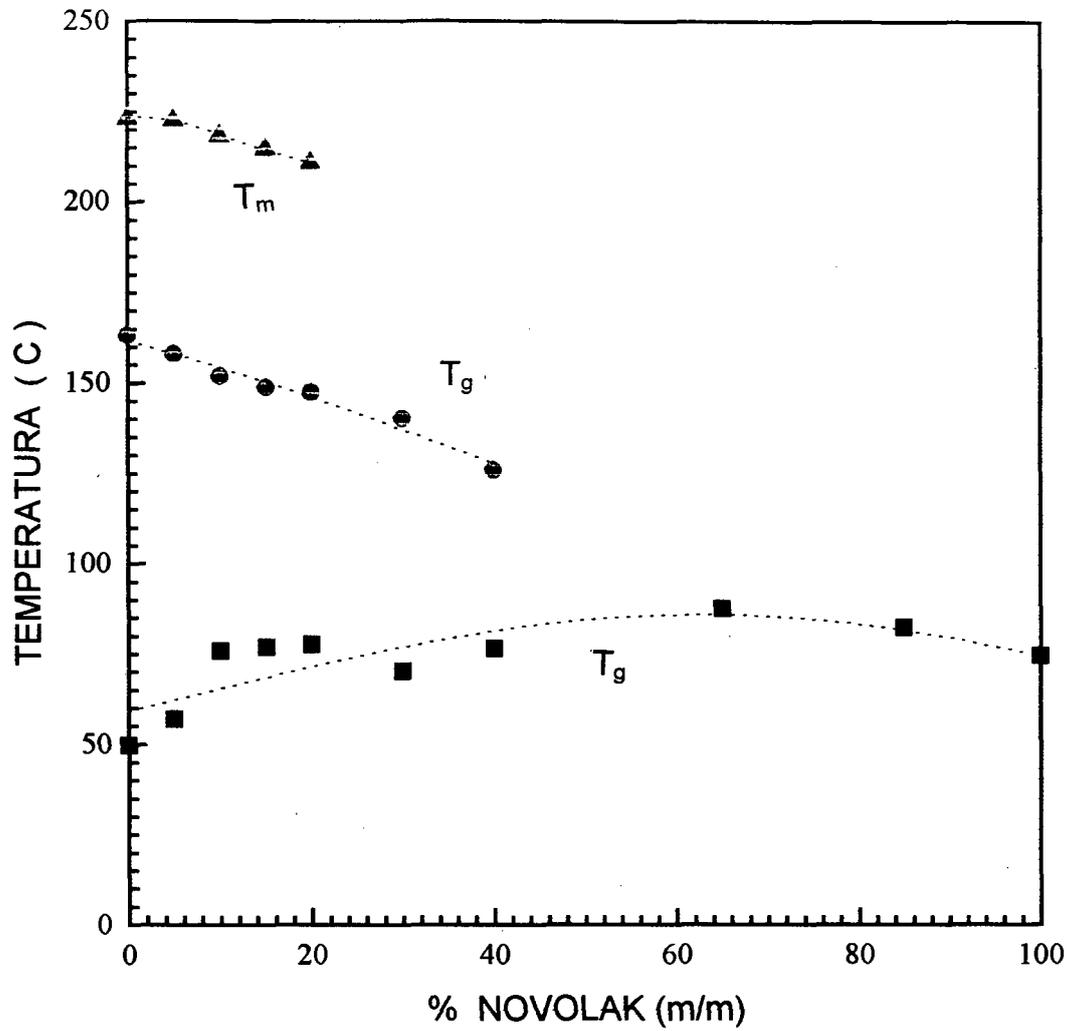


Figura 21: Gráfico da temperatura em função da percentagem em peso de novolak, para a blenda de poliamida 6/grilamidTR55/novolak.

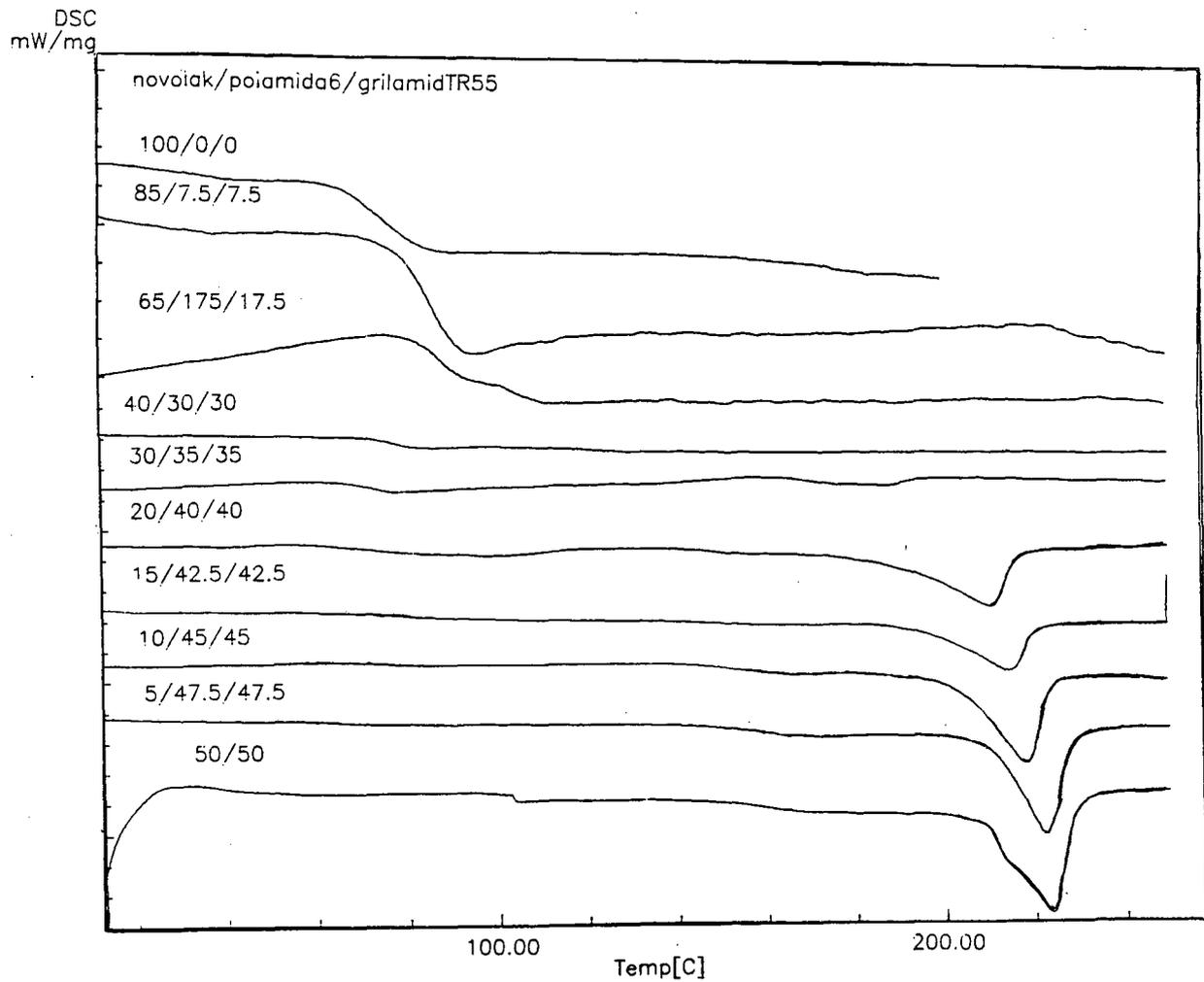


Figura 22: Sobreposição dos termogramas de DSC para blenda formada por novolac/grilamid TR55/ poliamida 6. O número ao lado a cada termograma indica a percentagem em peso de cada componente.

4 - CONCLUSÃO

O estudo microscópico das blendas de polimída 12 (náilon 12) com novolak (resína fenólica) foi feito através de análise térmica, espectroscopia de infra-vermelho e medidas de densidade. Conforme discutido anteriormente, a mistura destes dois componentes se mostraram miscíveis em toda a faixa de concentração estudada.

A determinação do volume parcial específico do novolak e da poliamida 12, bem como a temperatura de fusão de equilíbrio do componente semi-cristalino na blenda permitiram calcular o parâmetro de Flory-Huggins. O valor obtido (-0,190) é da mesma ordem de grandeza para sistemas análogos, bem como o valor negativo indica uma forte interação entre os componentes que concordam com resultados experimentais discutidos neste trabalho.

O estudo das blendas ternárias de poliamída 6/grilamid TR55/novolak conforme era de se esperar por resultados anteriores à concentrações maiores que 50% de novolak, resulta em uma mistura miscível. Para concentrações inferiores de novolak com cada componente independentemente, observa-se a existência de duas fases na mistura.

Trabalhos posteriores serão direcionados no sentido de avaliar a propriedades mecânicas destas blendas, tais como testes de ruptura e tração.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 UTRACKI, L.A. *Polimer Alloys and blends, and rheology*. Munich: Hauser, 1990.
- 2 YOUNG, R.T. *Introduction to polymer*. Chapman & Hall, 1981.
- 3 MANO, E.B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo : E. Bucher, 1991.
- 4 MANO, E.B. *Introdução a polímeros*. São Paulo : E. Bucher, 1985.
- 5 BILLMEYER, F.W. *Textbook of polymer science*. 3 ed. New York, J. Wiley, 1984.
- 6 WHISTLER, R.L. & SMART, C.L. *Polysaccharide Chemistry*, New York: Academic Press Inc. 1973. p.379.
- 7 GEL FILTRATION. *Theory and practice*. Sweden. Pharmacia Fine Chemicals. p. 64. 1984.
- 8 KWEI, T.K., PEARCE, E.M., RAN, F., & CHEN, J.P. Hidrogen bonding em polymer mixture. *J Polymer. sci.*, v.24, p. 1597-1609, 1986.
- 9 HANSEN. S.B. CHRISTENSE D.M. & NIELEN. O. F. Low frequency near - IR Fourier Transform. Raman studies of hidrogen bonding in nylons. *Spectrochimica acta*, v.49A, n.5/6, p.769 - 774, 1993.
- 10 THOMAS, S. ELLIS . *Miscibility and immiscibility of polyamide blends*. American Chemical Society. Michigan. v.22 p. 743 - 753, 1988.
- 11 HUGGINS, M. L. Some properties of solutions of long-chain compounds., *Physical Chemistry* 46. p. 151, 1942 .
- 12 GOMES, A.S. Agentes compatibilizantes não reativos para blendas poliméricas. *Polim. Cie. & Tecnol.*, abr/jun, p.19 - 24, 1992.
- 13 SIQUEIRA, D.F. et al. Compatibilização e otimização de blendas poliméricas. *Polím. cie. & tecnol.*, abr/jun, p.15 - 19, 1993.
- 14 SIMIELLE, E.R. Principais características das blendas poliméricas fabricadas no Brasil. *Polim.cie.e tecnol.*, jan/mar, p. 45 - 49, 1993.

- 15 KWEI, T.K; FRISCH, H.L; RADGAN, W; and Vogel, S; Ternary Polymer Mixtures. *Macromolecules*. New York: p. 157 - 160, 1976.
- 16 QIN, C., PIRES, A.T.N. & BELFIORE, L.A. *Macromolécules*, V. 24, p. 666, 1991.
- 17 DANFLUIC, L, DE KESEL, C, & DAVID, C. *Eur. polym. J.* V.25, n (11), p. 1635, 1992.
- 18 JO, W.H., CRUZ, C.A. & PAUL, D.R.J. *Polym Scie*, Part B : v. 27, p.1057, 1989.
- 19 PING, Z.H., NGUYEN, Q.T. & NÉEL, J. *Makromolec. Chem.*, v.189, p. 437, 1988.
- 20 COLEMAN, M. M., SKROVANEK, D. J., HU, J. & PAINTER, P. C. *Macromolecules*, v. 21, p. 59, 1988.
- 21 COLEMAN, M.M., LEE, J.Y., SERMAN, C.J., WANG, Z. & PAINTER, P. C. *Macromolecules*, v. 30, p.1298, 1989.
- 22 LU, X. & WEISS, R.A. *Macromolecules*, v. 25, p. 6185, 1992.
- 23 BELFIORE, L.A., PIRES, A.T.N., WANG, Y., GRAHAM, H. & UEDA, E. *Macromolecules*, v. 25, p. 1411, 1992.
- 24 PIRES, A. T. N., CHENG, C. & BELFIORE, L. A. *Polym Mat Scie & Eng*, v. 61, p. 466, 1989.
- 25 HICKMA, J. J. & IKEDA, R.M. J. *Polym. Sci.*, Polym. Phys. Ed., v,11, 1713, 1973. Aput FRIED, J. R., KARASZ, F. E. & MACKNOGHT, W. J.. *Macromolecules*, v.11,n.1,p.150 -158, 1978.
- 26 ZAKRZEWSKI, G. A. *Polymer*, v.14,p.347, 1973. Aput FRIED, J. R., KARASZ, F. E. & MACKNOGHT, W. J. *Macromolecules*, v.11,n.1,p.150 -158, 1978.
- 27 FRIED, J.R., KARASZ, F. E. & MACKNINGHT, W. J. *Macromolecules*, v. 11, p. 150, 1978.
- 28 OLABISI, O., ROBERSON, L. M., SHAW, M. T. *Polymer-polymer miscibility*. London, Academic Press, 1979.
- 29 JUTIER, J. J., LEMIEX, E. & PRUD'HOMME, R. E. Miscibility of polyester / nitrocelulose blends: A DSC and FTIR study. *J. polym. sci*,

v. 26, p.1313 -1329, 1988.

- 30 DECARLI, J. R., Transesterificação em blendas de Polibutileno tereftalato [PBT]. *POLYM - CICI & TECNOL.*, Jul / Set. p 16 - 20, 1993.
- 31 MATSUMOTO, A., HASEWAGAWA, K. & FUKUDA, A. Properties of epoxy resin cured by phenol novolac/4-hydroxy phenyl - maleimide polymer blend hardners. *Polym. Int.*, v.31,p.275 - 282, 1993.
- 32 GATTIGLIA. E., TURTURRO. A., LAMANTIA. F. P. & VALENZA. A., J. *Appl. Polym. Sci.* v. 46, p. 1887 - 1897, 1992.
- 33 PARADA, J. M. R., & PERCEC, V. Interchain electron donor-acceptor complexes: a model to study polymer-polymer miscibility. *Macromolecules*, v.19, p. 55 - 64, 1986.
- 34 KWEI, T. K. The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures. *J. Polym Sci.* v.22, p.307-313, 1984.
- 35 QIN, C., PIRES, A. T. N. & BELFIORE, L.A. Spectroscopic investigations of specific interactions in amorphous polymer-polymer blends.: poly (Vinylphenol) and poly (vinyl methyl ketone). *Macromolecules*, v.24, p.666 - 670, 1991.
- 36 COLEMAN, M.M., & ZARAIN, I. Fourier-transform infrared studies of polymer blends. II. Poly (ϵ - Caprolactone)- Poly (vinyl chloride) system. *J. polym. sci.: Polym. phys.*, v.17, p. 837 - 850, 1979.
- 37 MOSKALA, E. J; HOWEN, S.E.; PAINTER, P.C. & COLEMAN, M.M. On the role of intermolecular hydrogen bonding in miscible polymer blends. *Macromolecules*. v. 17, p. 837 - 850, 1979.
- 38 ROBERTS, M. F. & JENEKHE, S. A. Site - specific reversible scission of hydrogen bonds in polymer. An investigation of polyamides and their Lewis acid-base complexes by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, v.24, p. 3142 - 3146, 1991.
- 39 CANGELOSI, F. SHAW, M. T. Hydrogen bonding in polymer-polymer systems. In: Solc, Karel (ed). *Polymer compatibility & incompatibility principles and pratics*. Harwood: Academic Press, 1980. p.107-123.
- 40 ANDERSON, G. R. *Arkiv for Kemi*, v. 20, p. 513, 1963.

- 41 COLEMAN, M. M., & SERMAN, C. J; BHAGWAGAR, D. E. & PAINTER, P.C. *Polymer*, v. 31, p. 1187, 1990.
- 42 HOFFMAN, J. D., DAVIES, G.T; LAURITZEN Jr, J.I. in *Treatise on Solid State Chemistry*, vol.3, Hannay, N.B. editor, Plenum, New York cap. 7, 1976.
- 43 OLABISI, O., ROBESON, L. M. & SHAW, M. T. *Polymer - Polymer Miscibility*, New York, Academic Press, 1970.
- 44 FLORY, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*, London: Cornell University Press, 1971.
- 45 J. BRANDRUP. E. H. Immergut. *Polymer Handbook*. 3 ed. New York, J. Wiley, 1989.
- 46 MAGGIONI. J. F. Obtenção e estudos da miscibilidade de blendas binárias de poliamidas com oligômeros ou copolímeros. Tese 1995.