

## Estudo do comportamento térmico dinâmico-mecânico de blendas de biopoliamidas (PA610/PA1010)

### Dynamic mechanical and thermal behavior study of biopolyamid Blends (PA610 / PA1010)

DOI:10.34117/bjdv7n11-277

Recebimento dos originais: 12/10/2021

Aceitação para publicação: 18/11/2021

#### Rodrigo D. O. Polkowski

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS-P2CEM-DCEM), Av. Marechal Rondon, s/n, São Cristóvão, Sergipe, 49100-000  
rodrigo\_polkowski@yahoo.com.br

#### Marcelo M. Ueki

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe (UFS-P2CEM-DCEM), Av. Marechal Rondon, s/n, São Cristóvão, Sergipe, 49100-000  
mm\_ueki@yahoo.com.br

#### RESUMO

As biopoliamidas possuem cadeias poliméricas de diversos comprimentos e essa variação no comprimento da cadeia pode permitir a substituição das poliamidas atuais a base de petróleo, incluindo as poliamidas de cadeia curta (PA6, PA66) como também substituir suas parentes de cadeia longa (PA12). Algumas mudanças, porém, podem ser necessárias em sua composição para atender exigências bem específicas, dependendo do produto e da sua aplicação. Nesse sentido, a formação de blendas permite obter materiais com propriedades intermediárias a dos componentes puros, através de um custo de desenvolvimento relativamente menor do que sintetizar um material polimérico completamente novo. Este trabalho busca estudar blendas formadas por biopoliamidas (PA610 e PA1010) derivadas do óleo de mamona, e as propriedades térmicas dinâmico-mecânicas (DMTA) das diferentes combinações foram avaliadas para entender o comportamento dos materiais no composto (miscibilidade).

**Palavras-chave:** *Biopoliamidas, Miscibilidade, Blendas Poliméricas, DMTA, DMA*

#### ABSTRACT

Biopolyamides have polymer chains of varying lengths and this variation in the chain length can allow the replacement of the current petroleum-based polyamides, including the short chain polyamides (PA6, PA66), as well as replacing their long chain relatives (PA12). However, some changes may be necessary in their composition to meet specific requirements, depending on the product and its application. In this regard, the formation of blends allows obtaining materials with intermediate properties from the pure components, at a relatively lower cost of development when compared to the synthesis of a completely new polymeric material. This work aims to study blends formed by biopolyamides (PA610 and PA1010) derived from castor oil, and the dynamic-

mechanical thermal properties (DMTA) of the different combinations were evaluated to understand the behavior of the materials in the compound (miscibility).

**Keywords:** *Biopolyamides, Miscibility, Polymeric Blends, DMTA*

## 1 INTRODUÇÃO

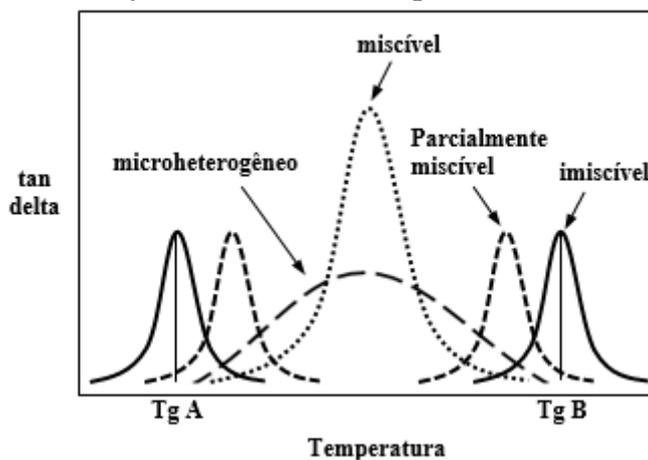
Os "bioplásticos" podem ser definidos como plásticos derivados da biomassa, material orgânico, não fóssil, podendo ser proveniente de plantas, animais ou micro-organismos. As biopoliamidas foco desse estudo (PA610 e PA1010) são derivadas do óleo de rícino que proveem das sementes de mamona. Esta planta é uma raridade entre as oleaginosas, pois suas sementes possuem um elevado teor de óleo (em torno de 40% a 60%) e uma composição química altamente definida, concentrando-se quase que totalmente de em um único ácido graxo (entre 85% a 90%), sendo a matéria-prima para produção das biopoliamidas. A biopoliamida 610 (PA610) é um polímero resultante da policondensação de 1,6-hexametileno-diamina e ácido 1,10-decandiólico (ácido sebácico, obtido a partir de óleo de rícino). Tecnicamente, esta biopoliamida ocupa uma posição intermediária entre as poliamidas de base petroquímica, possuindo melhor resistência térmica comparado com a PA12, possui menor densidade e maior resistência química em relação à PA6 e à PA66. A biopoliamida 1010 (PA1010) é sintetizada a partir do 1,10-decametileno diamina e ácido sebácico. Em função de ambos monômeros serem obtidos do óleo de rícino, a PA1010 é um material derivado de 100% de fonte renovável. Ela apresenta os mesmos grupos funcionais da PA610, porém com grupos metilenos maiores, conferindo a poliamida 1010 uma menor absorção de umidade e melhor estabilidade dimensional. A biopoliamida 610 possui apenas um dos monômeros obtidos do óleo de rícino e, portanto, é considerado um material parcialmente baseado em recurso renovável (em torno de 63%) [1-3].

A elaboração de blendas poliméricas ou a tecnologia de combinar polímeros em uma nova composição oferece a vantagem de redução de despesas com pesquisa e desenvolvimento comparado à criação de uma nova estrutura polimérica, além de apresentar propriedades que não são facilmente obtidas com novos polímeros. Os tipos de blendas poliméricas são bastante variados e incluem diversas combinações de materiais de interesse tanto do ponto de vista técnico-científico como econômico. Uma das principais diferenciações entre as blendas envolve seu comportamento de fase, especificamente, a miscibilidade das fases envolvidas. Miscibilidade no contexto de blendas poliméricas é definida como o grau de mistura para se obter as propriedades

esperadas de um polímero de fase única (exemplo: temperatura de transição vítrea, Tg). Isto não implica em uma mistura ideal, porém uma concentração dos polímeros em ordem nanométrica seria esperada. Dessa forma, as propriedades e o desempenho das blendas dependem da dispersão e da distribuição dos domínios na matriz [4-7].

Um fator relevante para a miscibilidade das fases envolvidas em uma mistura é a ocorrência de forças de interação entre elas, tais como: forças de Van der Waals, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio. Quando forças significativas de atração estão envolvidas, a blenda se comportará como uma mistura homogênea (miscível). De outro modo, quando grandes tensões interfaciais estão presentes ocorrerá uma separação das fases que, por sua vez, proporcionará a redução das propriedades mecânicas do polímero resultante (mistura heterogênea, imiscível). Essas tensões interfaciais, que impedem a miscibilidade dos componentes, podem ser reduzidas com adição de agentes que melhoram a dispersão das fases e aumentam a adesão entre elas sem que ocorra a homogeneidade, mas resulte em materiais com boas propriedades mecânicas (agentes compatibilizantes) [5-7]. Uma propriedade chave para a determinação do comportamento de fases de uma blenda polimérica é a temperatura de transição vítrea (Tg) e o uso dessa temperatura tem sido universalmente aceito como evidência de miscibilidade de polímeros por muitos investigadores. A Figura 1 ilustra de forma geral o comportamento da Tg em relação à miscibilidade dos componentes de uma mistura [6].

Figura 1 – Comportamento Genérico da Tg em Blendas Poliméricas



Misturas de fase única apresentam uma única Tg, geralmente intermediária entre os valores constituintes (Fig. 1, entre Tg A e Tg B). As misturas imiscíveis exibem temperaturas de transição vítrea semelhantes à Tg dos componentes no estado puro. As blendas parcialmente miscíveis exibem Tg's deslocadas para dentro, refletindo o aumento

(ou redução) da Tg devido à incorporação de concentrações maiores (ou menores) do outro componente do polímero. Em muitos casos, uma única temperatura de transição vítrea pode estar presente na blenda, porém com uma transição mais alargada, indicando que estrutura do polímero é heterogênea (micro-heterogênea) [5-7].

## 2 EXPERIMENTO - MATERIAIS E MÉTODOS

As biopoliamidas PA610 e PA1010 utilizadas na pesquisa são fabricadas pela EVONIK com as referências: Vestamid Terra HS18 e Vestamid Terra DS18. As propriedades estão relacionadas na Tabela 1 [8].

Tabela 1 - Informações Técnicas dos Biopoliamidas PA610 e PA1010

Propriedades		Método de Teste		PA 610	PA 1010
		Internacional	Unidade	VESTAMID Terra HS18	VESTAMID Terra DS18
Densidade	23°C	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1.08	1.05
Tensão	yield	ISO 527-1	Mpa	61	54
Deformação	yield	ISO 527-1	%	5	5
Módulo		ISO 527-1	Mpa	2100	1700
Impacto Charpy	23°C	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	7	7
	30°C	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	6	7
Índice de Viscosidade		ISO 307	cm <sup>3</sup> /g	180	180
Temperatura de Fusão		ISO 11357	°C	222	200

As blendas de biopoliamidas PA610/PA1010 foram avaliadas em diversas concentrações para identificar o efeito da incorporação de cada componente no conteúdo da blenda resultante. Os valores das concentrações utilizadas para preparação das amostras de PA610/PA1010 e a nomenclatura utilizada para cada blenda estão descritos na Tabela 2. A mistura dos materiais (peletização) foi realizada pelo processo de extrusão. Todas as amostras permaneceram em uma estufa a vácuo por 48 horas a 60°C para secagem.

Tabela 2 - Composição e Designação das Blendas de PA610/PA1010

Designação das Amostras	Poliamida 1010	Poliamida 610	Conteúdo Bio
100PA610	0 %	100 %	63 %
30PA1010	30 %	70 %	74 %
50PA1010	50 %	50 %	82 %
70PA1010	70 %	30 %	89 %
100PA1010	100 %	0 %	100 %

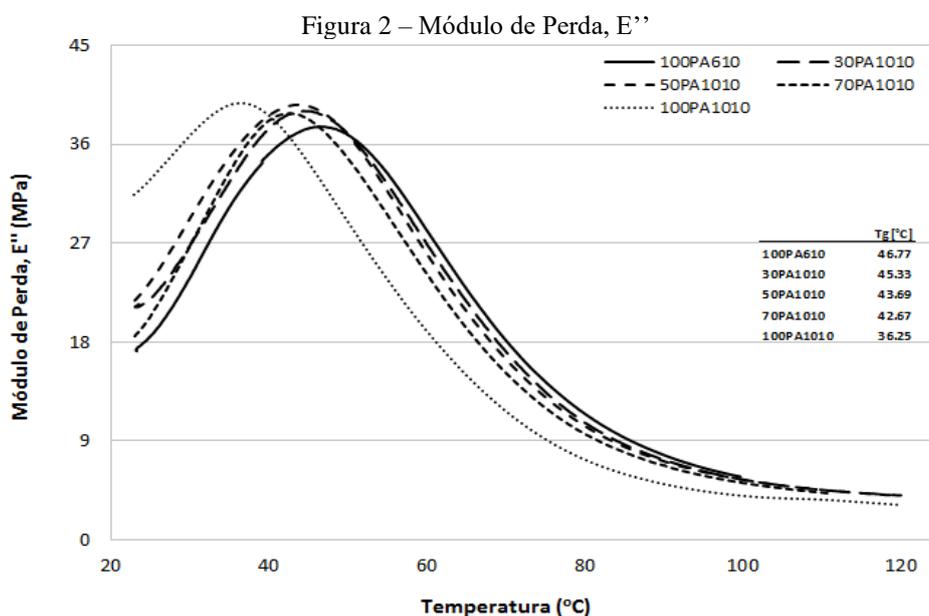
A caracterização térmica das blendas foi realizada em um reômetro rotacional Physica MCR302 da Anton Paar. As medidas foram realizadas no regime dinâmico oscilatório para todas as formulações e componentes puros. A atmosfera utilizada foi de nitrogênio e as amostras dos ensaios foram retiradas dos corpos de prova moldados por injeção após tratamento térmico (100°C por 15min) para alívio de tensões. A gama de temperaturas utilizada foi de 23°C até 120°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min. A frequência utilizada no ensaio foi de 1 Hz. O tamanho da amostra foi de 38.0 mm de comprimento, 10.4 mm de largura e 4.1 mm de espessura. Todos os procedimentos e ensaios mencionados acima foram realizados no Laboratório do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes às biopoliamidas PA610 e PA1010 puras bem como os resultados obtidos para as blendas (fração de 30%, 50% e 70% dos polímeros na mistura). Os resultados das Análises Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) estão dispostos na Figura 2. Como visto anteriormente, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é uma propriedade chave para a determinação do comportamento de fases de uma blenda polimérica e o uso dessa temperatura tem sido universalmente aceito como evidência de miscibilidade de polímeros por muitos investigadores.

Visualizando as curvas apresentadas na Figura 2 é possível constatar que todas as formulações apresentaram uma única  $T_g$  e ficaram localizadas de forma intermediária aos valores da PA610 e da PA1010, indicando uma mistura miscível dos polímeros [5-7]. Para todas as blendas houve um aumento do valor da  $T_g$  em comparação com o PA1010, até mesmo a formulação com 70% de PA1010 no conteúdo da blenda, que apresentou uma diferença de 6.42°C em relação ao material puro (a diferença entre as outras blendas

foi de apenas 1.02, 1.65 e 1.44°C). O valor da Tg da PA1010 foi de 36.25°C, a PA610 com 46.77°C e as blendas ficaram com valores acima de 40°C (de 42.67 a 45.33°C). Através da literatura disponível não foi possível encontrar valores de referência, pois os parâmetros dos ensaios utilizados foram diferentes [9-11]. Interessante mencionar também que as transições (Tg), medida pela largura dos picos E'', não é muito alargada nas blendas. Isto indica que a fase amorfa nos homopolímeros e nas blendas é semelhante e que a estrutura do polímero resultante é homogênea, como visto anteriormente para o caso de misturas miscíveis [Fig. 1].



O aumento no valor da Tg mostrado na Figura 2 pode estar relacionado as restrições à movimentação molecular das cadeias poliméricas, impostas pelo aumento da quantidade de PA610 na blenda, visto que este material possui um número maior de grupos amidas o que faz aumentar as forças de atração entre as cadeias, aumentando a coesão entre elas. Desta maneira, quanto maior a força de atração existente, maior será a energia requerida para ocorrer à transição (movimentação molecular) e, em consequência, maior será a temperatura (Tg) para se atingir e ultrapassar essa energia.

#### 4 CONCLUSÕES

Neste estudo, blendas de PA610 e PA1010 foram preparadas com o objetivo principal de avaliar a existência de miscibilidade entre essas biopoliamidas. Foi empregada a técnica de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) a fim de investigar

as propriedades das blendas resultantes e compará-las ao polímero puro. Nesses ensaios de DMTA, os valores de Tg das blendas exibiram um comportamento intermediário em relação aos componentes individuais, com certa tendência e similaridade aos resultados da PA610 pura. Em função dos resultados mencionados acima (obtenção de valores intermediários e a presença de um único valor de Tg para as diferentes blendas) e com base na literatura de misturas de polímeros, é possível dizer que a mistura de biopoliamidas PA610/PA1010 pode formar blendas miscíveis em todas as formulações avaliadas. Outro ponto importante é que os polímeros resultantes desta pesquisa podem gerar uma nova família de materiais de base biológica, com teor de carbono renovável de 74% a 89%.

### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o suporte dado pelo Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFS), pelo Departamento de Engenharia da FORD Motor Company do Brasil e por todo material cedido pela EVONIK do Brasil.

## REFERÊNCIAS

Kiziltas, A.; LEE, E. "Sustainable Composites Based on Polyamides and Cellulose Fibers". SPE Automotive. 2014.

Kabasci, S. *Bio-based plastics : materials and applications*. 1st ed. United Kingdom: Wiley, 2014.

Brydson, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1999  
Ellis, T. S. "Miscibility and Immiscibility of Polyamide Blends". *Macromolecules*, 22, 742–754. 1989

Utracki, L. A., *Polymer Alloy and Blends*. 1st.ed. New York: Hanser Publishers, 1990.  
Robeson, L. M. (2007). *Polymer blends: a comprehensive review*. 1st ed. Munich: Hanser, 2007

Thomas, S.; Grohens, Y.; Jyotishkumar, P. *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. 1st ed. Germany: Wiley, 2015.

Vestamid® Terra, Technical properties. Disponível em:  
<[http://www.vestamid.com/product/](http://www.vestamid.com/product/vestamid/en/products-services/vestamid-terra/technical-properties/pages/default.aspx) vestamid/en/products-services/vestamid-terra/technical-properties/pages/default.aspx>. Acesso em: 01/Abr/2017

Li, Z., Xu, S., Liu, W., He, S., Zhu, C. "Preparation and Characterization of Nylon610/Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Composites". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 113, 2805–2812, 2009.

Liu, Z., Zhou, P., Yan, D. "Preparation and Properties of Nylon-1010/Montmorillonite Nanocomposites by Melt Intercalation". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 1834–1841, 2004.

Ruehle, D. A. et al. "Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10". *Polymer*, United Kingdom, v. 54, n. 26, pp. 6961–6970, 2013.