

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICRO E
MACROSCÓPICAS DE BLENDS DE PA6/PPE
COMPATIBILIZADAS COM SEBS E DE
COMPLEXO DE PVP COM Cu (II)**

**TESE SUBMETIDA PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE “DOUTOR EM QUÍMICA”**

ALUNO: JOSÉ RICARDO DA SILVA RODRIGUES
ORIENTADOR: ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES, Dr.

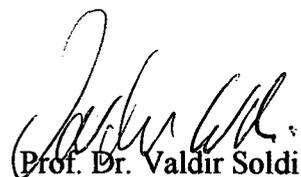
FLORIANÓPOLIS – SC

ABRIL – 2000

**Estudo das Propriedades Micro e Macroscópicas de Blendas de PA6/PPE
Compatibilizadas com SEBS e de Complexo de PVP com Cu (II)**

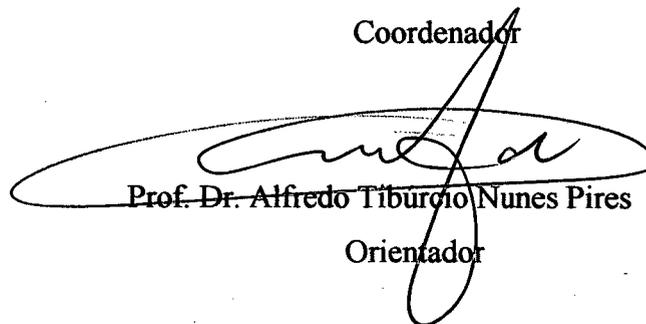
José Ricardo da Silva Rodrigues

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



Prof. Dr. Valdir Soldi

Coordenador



Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires

Orientador

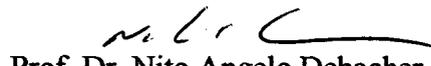
Banca examinadora:



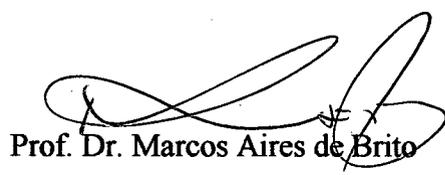
Prof. Dr. Miguel Jafelice Júnior



Prof. Dr. Mauro Scharf



Prof. Dr. Nito Angelo Debacher



Prof. Dr. Marcos Aires de Brito



Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Trabalhos Publicados em Periódicos Internacionais

RODRIGUES, J. R. S.; GONÇALVES, D.; MANGRICH, A. S.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Polymer and Thermal and Conductimetric Behavior of Poly(vinyl pyridine)/copper complex. (Artigo aceito para publicação na “**Advances in Polymer Technology**”)

SOLDI, V.; WILHELM, H. M.; SOLDI, M. S.; RODRIGUES, J. R. S.; PIRES, A. T. N.; SIERAKOWSKI, M. R. Poly(ethylene oxide)/polyelectrolyte Blends: Viscometric and Thermal Analysis Behaviour. (Artigo aceito para publicação na “**Polymer International**”)

HORIUCHI, S.; RODRIGUES, J. R. S. Morphological variations of polyamide 6/polycarbonate blends achieved by the incorporation of reactive graft polymers. **Kobunshi Ronbunshu**, v. 56, p. 651-659, 1999.

RODRIGUES, J. R. S.; KAITO, A.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Behavior of the Miscibility of Poly(ethylene Oxide)/Liquid Crystal. **Polymer International**, v. 46, p. 138-142, 1998.

KAITO, A.; RODRIGUES, J. R. S. Morphological Studies on Polymer/Liquid Crystal Blend. **Sen-I Gakkaishi**, p. 406 - 409, 1994

Trabalhos Apresentados em Congressos

RODRIGUES, J. R. S.; GONÇALVES, D.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. “Estudo do Comportamento de Misturas Poli (2-vinil piridina) ou Poli (4-vinil piridina) com Cobre I” - 12^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - cbecimat – Curitiba, PR.

RODRIGUES, J. R. S.; GONÇALVES, D.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. "Condutividade Elétrica em Pastilhas de Poli(vinil piridina) Complexado com Iodeto de Cobre" - Livro de Resumos da 21a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QM 93, vol. 1, 1998.

RODRIGUES, J. R. S.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. "Estudo do Comportamento de Misturas Polímeros contendo Anel Piridínico com Complexo de Cobre I" - Livro de Resumos da 20a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QM 87, vol. 1, 1997.

RODRIGUES, J. R. S.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. "Estudos de Blendas Polímero/Cristal Líquido" - Livro de Resumos da 19a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QM 92, 1996.

RODRIGUES, J. R. S.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Characterization of Superstructure of Polymer/liquid Crystal Blends. Anais do 6o Colóquio Internacional de Macromoléculas, p. 404-406, 1994 - Gramado - RS)

KAITO, A.; RODRIGUES, J. R. S. Morphology and Molecular Orientation in Polymer/liquid Crystal Blend. Anais do 43rd Annual Meeting of Japan Society of Polymer Science - 1994)

Filho meu, não se esqueça dos meus ensinamentos; lembre-se sempre dos meus conselhos. Os meus ensinamentos lhe darão uma vida longa e cheia de sucesso. Não abandone a lealdade e a fidelidade; guarde-as sempre bem gravadas no coração. Se você fizer isso, agradará tanto a Deus como aos seres humanos. Confie no Deus Eterno de todo o coração e não se apoie na sua própria inteligência. Lembre-se de Deus em tudo o que fizer, ele lhe mostrará o caminho certo. Não fique pensando que você é sábio; tema o Eterno e não faça nada que seja errado.

Provérbios 3:1-7.

A Bíblia na linguagem de hoje.

Aos meus pais José Ricardo e D. Áurea, *in memoriam*.

Pelo exemplo de honestidade e amor com que criaram a mim e aos meus irmãos, pela grande saudade que deixaram e pelo incentivo, apesar dele ser analfabeto e homem do campo nordestino. E às novas gerações da minha família.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus Todo Poderoso que tornou possível a conclusão desta dissertação. A Ele seja dada toda honra e toda glória;

Ao Prof. Dr. Alfredo pela orientação durante o curso e escrita desta tese;

Aos meus familiares pelo carinho, estímulo e apoio;

Ao Dr. Shin Horiuchi do “National Institute of Materials and Chemical Research - NIMC”- Tsukuba – Japão, pela colaboração e orientação em algumas técnicas experimentais (TEM, DMA, etc) utilizadas neste trabalho;

A Profa. Dra. Débora Gonçalves do “Instituto de Física de São Carlos – USP” – São Carlos, SP, pela colaboração na obtenção das medidas de condutividade elétrica;

Ao Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich do “Departamento de Química – UFPR”- Curitiba, PR, pela colaboração nas medidas de EPR;

Aos professores, colegas e demais funcionários do curso de Pós-Graduação em química da UFSC pelo agradável convívio e amizade recebida durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos colegas de Laboratório (Ieda, Ivonete, Carlos, Gilmene, Guilherme, Robério, Jerusa, Marcos, Élcio, Luiz e Raquel) e D. Marli Soldi e D. Glória pela ajuda, amizade e por tão agradáveis momentos compartilhados juntos.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELA	xv
ÍNDICE DE ABREVIATURAS EMPREGADAS	xvi
ABSTRACT	xix
RESUMO	xxi
1 – INTRODUÇÃO GERAL	01
1.1 – OBJETIVOS GERAIS	03
2 - PARTE I: BLENDA DE POLIAMIDA 6, POLI(2,6-DIMETIL-1,4-ÓXIDO FENILENO) e/ou POLI ESTIRENO-b-(ETILENO-Co-BUTILENO)-b-ESTIRENO	04
2.1 – INTRODUÇÃO	04
2.2 – OBJETIVOS	06
2.3 – MATERIAIS E MÉTODOS	07
2.3.1. Materiais	07
2.3.2. Preparação das Amostras	09
2.3.3. Técnicas Empregadas	11
2.3.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	11
2.3.3.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	12
2.3.3.3. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	12
2.3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	12

2. 3. 3. 5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	13
2. 3. 3. 6. Teste de Força de Impacto e Tensão/Deformação	13
2. 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
2. 4. 1. Análises Térmicas	14
2. 4. 2. Microscopias	25
2. 4. 3. Propriedades Mecânicas	44
2. 5 - CONCLUSÕES	55
3 - PARTE II: COMPLEXOS DE POLIVINIL PIRIDINA/COBRE (II)	57
3. 1 - INTRODUÇÃO	57
3. 2 - OBJETIVOS	59
3. 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	60
3. 3. 1. Materiais	60
3. 3. 2. Preparação das Misturas polímero/sal	61
3. 3. 3. Técnicas Empregadas	62
3. 3. 3. 1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	62
3. 3. 3. 2. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	62
3. 3. 3. 3. Espectroscopia Raman	63
3. 3. 3. 4. Medidas de Condutividade Elétrica	63
3. 3. 3. 5. Análises Térmicas (DSC e TG) e Microscopia (MEV e EDS)	66
3. 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
3. 4. 1. Análises Térmicas	67
3. 4. 2. Infravermelho	71
3. 4. 3. Análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica	74
3. 4. 4. Espectroscopia Raman	77
3. 4. 5. Microanálise Química por Energia Dispersiva	77

3. 4. 6. Condutividade Elétrica	80
3. 5 - CONCLUSÕES	84
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 01 - Estruturas moleculares da PA6, PPE e SEBS.	07
Figura 02 - Esquema das estruturas do SEBS-g-AM e do PPE-g-AM.	08
Figura 03 - Esquema da reação interfacial entre a poliamida 6 e o anidrido maleico.	09
Figura 04 - Ilustração esquemática da parte da máquina compacta de mistura utilizada neste trabalho.	10
Figura 05 - Representação esquemática da extrusora com parafusos duplos e quadro mostrando as temperaturas utilizadas no bocal e nas três zonas do barril.	11
Figura 06 - Curvas de DSC para: (a) PA6 pura, numa primeira corrida de aquecimento; (b) PA6 pura, após ser submetida a um choque térmico seguido de uma segunda corrida de aquecimento; (c) PA6 com 1% em massa de CuI, numa primeira corrida de aquecimento e (d) PPE puro numa segunda corrida de aquecimento.	15
Figura 07 - Curvas de DSC para as blendas binárias PA6/PPE e PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS. As razões inseridas na figura correspondem a proporção em massa de cada componente na mistura final.	16
Figura 08 - Entalpia de fusão de PA6 em função da percentagem de PPE nas blendas PA6/PPE.	17
Figura 09 - Curvas de DSC para os sistemas de blendas Ternárias PA6/PPE/SEBS. As razões inseridas na figura correspondem a proporção em massa de cada componente na mistura final.	17
Figura 10 - Curvas termogravimétricas para componentes puros e blendas: (a) PA6 puro com 1% de CuI; (b) PA6 puro; (c) PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS 60/30/5/5 com 1% de CuI; (d) PA6/PPE 75/25 e (e) SEBS-g-AM puro.	19
Figura 11 - Módulo de armazenamento versus temperatura para os sistemas de blendas binárias e Ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (53/27/ - / - , % massa) e dos	

componentes puros. A soma de percentagem em massa de SEBS-g-AM e SEBS é igual a 20%.	21
Figura 12 - Tangente de perda ($\tan \delta$) versus temperatura para PA6 e PPE (em destaque) puros e das blendas binárias e ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS.	22
Figura 13 - Módulo de armazenamento versus temperatura para os sistemas de blendas binárias e ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (53/27/ - / - , % massa) e dos componentes puros com 1% de CuI. A soma de percentagem em massa de SEBS-g-AM e SEBS é igual a 20%.	24
Figura 14 - Tangente de perda ($\tan \delta$) versus temperatura para os sistemas de blendas binárias e Ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (53/27/ - / - , % massa) e dos componentes puros em presença de 1% de CuI.	25
Figura 15 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas binárias: (a) PA6/PPE (75/25), (b) PA6/SEBS (67/33) e (c) PA6/SEBS-g-AM (73/27). Aumento 2000X.	27
Figura 16 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (60/10/ - / - , % em massa) com diferentes grau de enxerto de anidrido maleico. A razão SEBS-g-AM/SEBS puro são: (a) 30/0; (b) 15/15 e (c) 0/30. Aumento 1500X.	28
Figura 17 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM, em % de massa, nas composições: (a) 73/ - /27, (b) 68/06/26 e (c) 58/21/21. .	30
Figura 18 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (60/10/ - / - , % em massa) com SEBS-g-AM/SEBS na razão: (a) 30/0; (b) 15/15 e (c) 0/30. Aumento 2000X..	31
Figura 19 - Micrografias de MEV das superfícies das amostras submetidas ao teste de resistência ao impacto, dos sistemas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/- / - , % em massa), com SEBS-g-AM/SEBS na razão: (a) 17/0; (b) 8,5/8,5; (c) 0/17.	32

- Figura 20** - Micrografias de MEV das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/ - / - , % em massa) com 1% de CuI com razão SEBS-g-AM/SEBS: (a) 17/0; (b) 8,5/8,5; (c) 0/17 e (d) (75/25/ - / -). 34
- Figura 21** - Micrografias de MET mostrando os domínios de PPE ou mPPE com SEBS-g-AM/SEBS na matriz de PA6. A percentagem total da mistura SEBS-g-AM e SEBS nas blendas foi de 17%, sendo a razão destes componentes indicada na figura. 36
- Figura 22** - Micrografias de MET das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/ - / - , % em massa). Razão SEBS-g-AM/SEBS: (a) 17/0 e (b) 5/12. 38
- Figura 23** - Micrografias de MET das blendas PA6/PPE/SEBS e PA6/mPPE/SEBS (62/21/17, % em massa). 40
- Figura 24** - Micrografias de MET mostrando a fase da blenda PA6/PPE-g-AM/SEBS-g-AM (62/21/17, % em massa). 41
- Figura 25** - Esquema de obtenção de fases com diferentes composições por interação química interfacial para os sistemas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/PPE-g-AM/SEBS-g-AM/SEBS. 42
- Figura 26** - Diâmetro médio dos domínios de: (a) PPE ou mPPE e (b) SEBS, dispersos na matriz da PA6 em função da relação SEBS-g-AM/SEBS. 43
- Figura 27** - Medidas (a) do módulo, (b) da tensão limite e (c) da alongação como função da razão SEBS-g-AM/SEBS para o sistema de blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (53/27/ - / - , % em massa). 47
- Figura 28** - Figura 28 – Resistência ao impacto com diferente composições das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS inseridas na figura. Todas as amostras foram preparadas na máquina compacta de mistura. 48
- Figura 29** - Resistência ao impacto com diferente composições das blendas PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS. Todas as amostras foram preparadas na máquina compacta de mistura. 50
- Figura 30** - Influência da resistência ao impacto das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM, na composição de 53% de PA6 e 20% de SEBS-g-AM, com diferentes percentagens de PPE. 50

Figura 31 - Resistência ao impacto com diferentes composições das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/PC/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/-/-, % em massa), como função da razão SEBS-g-AM/SEBS.	52
Figura 32 - Efeito dos compatibilizantes sobre a resistência ao impacto das blendas PA6/PPE e PA6/mPPE (62/21) com 1% de CuI e sem CuI ([*]), com diferentes razões SEBS-g-AM/SEBS. As amostras foram preparadas sem entalhes.	54
Figura 33 - Massa molar do P2VP e do P4VP obtida através de Medidas de GPC.	60
Figura 34 - Fórmula estrutural do (A) poli (2-vinil piridina) e do (B) poli (4-vinil piridina).	61
Figura 35 - Esquema da (a) câmara do equipamento de medida da condutividade, da (b) cúpula da câmara e da (c) base da câmara..	64
Figura 36 - Curvas de DSC para o P2VP e o P4VP puro e de algumas misturas binárias polímero/ CuI.	68
Figura 37 - Gráfico da temperatura de transição vítrea em função da composição de iodeto de cobre (I) nas misturas polímero/CuI: (●) P2VP e (▲) P4VP.	69
Figura 38 - Curvas termogravimétricas para componentes puros P2VP, P4VP e CuI e da mistura P2VP/CuI 60/40 (mol/mol).	70
Figura 39 - Espectro no infravermelho com transformada de Fourier dos componentes puros: P4VP, P2VP e CuI, obtidas em janelas de KBr.	72
Figura 40 - Espectros no infravermelho para várias composições das misturas P4VP/CuI, obtidos em janelas de KBr.	73
Figura 41 - Espectros no infravermelho para várias composições das misturas P2VP/CuI, obtidos em janelas de KBr.	74
Figura 42 - Espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) das misturas (a) P2VP/CuI e (b) P4VP/CuI.	75
Figura 43 - Estruturas propostas para os complexos formados nas misturas (a) P2VP/CuI e (b) P4VP/CuI.	76
Figura 44 - Espectro Raman numa faixa de número de onda baixa para (a) P4VP puro e (b) a mistura P4VP/CuI 50/50.	78
Figura 45 - Espectro por energia dispersiva mostrando mapeamento de metais	

	para as misturas P2VP/CuI: (a) 90/10 e (b) 50/50.	79
Figura 46	- Espectro por energia dispersiva mostrando mapeamento de metais para as misturas P4VP/CuI: (a) 80/20 e (b) 50/50.	81
Figura 47	- Condutividade elétrica do complexo P2VP/CuI a diferentes composições, a 25°C.	82
Figura 48	- Condutividade elétrica em função da temperatura para o P2VP puro e misturas P2VP/CuI com diferentes composições..	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1 - Temperaturas características de decomposição térmica dos componentes puros e blendas PA6/PPE e PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS.	18
Tabela 2 - Propriedades mecânicas da PA6 pura e das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS, preparadas por extrusão e injeção e na máquina compacta de mistura.	45
Tabela 3 - Resistência ao impacto das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS com e sem entalhe obtidas por extrusão e injeção ou na máquina compacta de mistura com adição de 1%, em massa, de CuI.	53

ÍNDICE DE ABREVIATURAS UTILIZADAS

ω_1	Massa do componente 1
ℓ	Número quântico secundário ou azimutal
σ	Condutividade elétrica
Φ_1	Fração de volume do componente 1
Φ_2	Fração de volume do componente 2
ΔH_0	Variação da entalpia de fusão do polímero puro
ΔH_b	Variação da entalpia de fusão do polímero na blenda
ΔH_m	Variação da entalpia de fusão
A_{\parallel}	Constante de desdobramento hiperfino paralelo
AM	Anidrido maleico
ASTM	Sociedade Americana para testes de materiais.
C	Constante para medida da condutividade
CuI	Iodeto de cobre
D	Espessura da amostra
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
EDS	Microanálise química por energia dispersiva
EPEE	Espectroscopia de perda de energia eletrônica
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
g_{\perp}	Constante característica ou fator g perpendicular do complexo
g_{\parallel}	Constante característica ou fator g paralelo do complexo
GPC	Cromatografia de permeação a gel
I	Corrente elétrica aplicada
IBAS	Processador de imagem
IEE	Técnica de imagens espectroscópica eletrônica
KI	Iodeto de potássio
L/D	Relação comprimento/diâmetro

M_1	Massa molar do componente 1
M_2	Massa molar do componente 2
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M_n	Massa molar em número
mPPE	Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido fenileno) modificado
M_w	Massa molar em peso
M_w/M_n	Polidispersividade
NIMC	National Institute of Materials Chemical Research
P2VP	Poli (2-vinil piridina)
P4VP	Poli (4-vinil piridina)
PA6	Poliamida 6 ou náilon 6
PC	Policarbonato
PEB	Poli(etileno-co-butileno)
PI	Placa de imagem
PPE	Poli(2,6-dimetil-1,4-oxi fenileno)
PPE-g-AM	Poli(2,6-dimetil-1,4-oxi fenileno) enxertado com anidrido maleico
PPO	Poli(oxi-fenileno)
PS	Poliestireno
RMN	Ressonância magnética nuclear
S	Número quântico spin
S/cm	Siemens/centímetro
SEBS	Poli[estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno]
SEBS-g-AM	Poli[estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno] enxertado com anidrido maleico
$\tan \delta$	Amortecimento ou tangente de perda ou fator de perda
T_c	Temperatura de cristalização
T_f	Temperatura de decomposição final
TG	Análise Termogravimétrica
T_g	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetraidrofurano
T_m	Temperatura de fusão
$T_{max,1}$	Temperatura máxima de perda $\tan \delta$ do componente 1

$T_{max,2}$	Temperatura máxima de perda $\tan \delta$ do componente 2
$T_{max,blenda}$	Temperatura máxima de perda $\tan \delta$ da blenda
T_{pico}	Temperatura de perda de massa máxima
TSC	Corrente termoestimulada
UHF	Ultra High Frequency
UV/vis	Espectrômetro de ultra violeta/visível
V	Diferença de potencial medida
Y	Porcentagem do componente 1

ABSTRACT

The aim of this thesis is to investigate the micro and macro properties of new materials obtained from physical blending of two commercial polymers in the presence of one third polymer which will act as a compatibilizer agent and by complexation of copper (II) ion with pyridinic nitrogen in poly(vinylpyridine).

Binary and ternary blends of polymers and binary polymer/copper iodide blends were prepared using a compact mixing machine or by extruder and injection molding machine and by solution with solvent. Although the two procedures are distinct they produce new materials with different properties of pure components and practical interest.

The relation between thermal and mechanical properties and morphological behavior of blends of polyamide 6 (PA6) and poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPE) or modified PPE with 20% of polystyrene (mPPE) or PPE grafted with maleic anhydride (PPE-gMA) compatibilized with a maleic anhydride grafted poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butylene)-*b*-styrene] triblock copolymer (SEBS-gMA) were studied. The use of a combination of SEBS-gMA and SEBS was also analyzed for these blend series. The blend were prepared using the compact mixing machine or by extruder and injection molding machine. Morphological behavior through an interfacial reaction was investigated by transmission electron microscopy (TEM). Fracture surfaces of blend materials were observed with a scanning electron microscopy (SEM). Mechanical properties were characterized by impact strength and stress-strain measurements. Thermal properties were examined by using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analysis (DMA). DMA was used to determine the storage modulus and loss tangent of the samples. The chemical reaction between the MA and the amine end group of PA6 during melt mixing induces the encapsulation of SEBS-gMA on the PPE domains. Through this behavior the adhesion on the domain boundary between PA6 and PPE was improved and thus mechanical properties of the blends were improved. The use of the combination of SEBS-gMA and SEBS as compatibilizers has been shown significant improvement of mechanical properties in the PA6/PPE blends. The utilization of mPPE presented similar behavior of the property variations but it showed higher values when compared to the same compositions of components. The addition of 1 weight % of

copper iodide (CuI) in the blends also was analyzed. The morphology of the blends did not change but the impact strength considerably decreased.

Binary blends of polymer/copper iodide (CuI) (mol/mol) were studied and analyzed the formation of complexes polymer-copper (II). The polymers used were poly(2-vinyl pyridine) (P2VP) and poly(4-vinyl pyridine) (P4VP). Samples were prepared by solution of solvent. Tetrahydrofuran/water solution was utilized in the P2VP/CuI blends and aqueous solution of acetic acid in the P4VP/CuI. The phase behavior of the blends at microscopic level was investigated by DSC analysis. DSC thermograms showed the glass transition temperature (T_g) of pure polymer and of polymer in the several analyzed blends. The T_g of the P2VP/CuI as compared with pure polymer increased by 80°C when the amount of CuI in the blend was increased up to 40 mol %. For P4VP, the T_g increased by 40°C in a 80/20 mol/mol decreasing by 10°C at 60/40 mol/mol. TGA measurements showed both polymers are thermally stable and the obtainment process of the complex allow to obtain homogeneous blends of the components. Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy and electron paramagnetic resonance provided molecular-level data, suggesting that the copper coordinates with pyridine rings via nitrogen ion pairs in a metal-ligand bonding and the complex may present of a tetragonal distorted octahedral, square-base pyramidal or square-planar geometry. Conductivity electrical measurements of the P2VP/CuI blends were carried out at different temperatures and compositions, and upon increasing the amount of copper iodine in the blends, the conductivity increased drastically, indicating that the complexes behave as very stable semiconducting polymers, due to resonance effects of the nitrogen in the pyridine ring.

RESUMO

Esta Tese tem como objetivo investigar as propriedades micro e macroscópicas de novos materiais, obtidos a partir da mistura física de dois polímeros comerciais em presença de pequena quantidade de um terceiro polímero que atuará como agente compatibilizante e pela complexação do íon cobre (II) com o nitrogênio piridínico da poli vinil piridina.

Blendas binárias e ternárias de polímeros e misturas binárias de polímero com iodeto de cobre foram preparadas usando uma extrusora, uma máquina compacta de mistura e por solução com solvente comum. Mesmo sendo os dois procedimentos distintos, produzem novos materiais com propriedades diferentes dos componentes puros e de interesse prático.

A relação entre propriedades térmicas, mecânicas e comportamento morfológico das blendas de poliamida 6 (PA6) e poli(2,6-dimetil-1,4-oxi fenileno) (PPE) ou PPE modificado com 20% de estireno (mPPE) ou PPE enxertado com anidrido maleico (PPE-g-AM) compatibilizado com um copolímero tribloco poli[estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno] enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-AM) foram estudados. O uso de uma combinação de SEBS-g-AM e SEBS foi também avaliado nestas séries de blendas. As blendas foram preparadas usando a máquina compacta de mistura ou extrusora e máquina de modelagem por injeção. O comportamento morfológico através da reação química foi investigado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As superfícies de fratura dos corpos de prova foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas foram determinadas por medidas de resistência ao impacto e tensão-deformação. As propriedades térmicas das amostras foram examinadas usando a calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise dinâmico-mecânica (DMA). A DMA foi usada para determinar o módulo de armazenamento e a tangente de perda das amostras. A reação química entre o AM do SEBS e o grupo terminal amino da PA6 durante o processo de mistura induz o encapsulamento do SEBS nos domínios de PPE. Através deste comportamento verifica-se um melhoramento na adesão entre as partículas de PPE e PA6 e com isto um aumento nos valores das propriedades mecânicas das misturas. O uso de combinações de SEBS-g-AM e SEBS como agente compatibilizantes tem mostrado aumento significantes das propriedades

mecânicas nas blendas PA6/PPE. A utilização de mPPE mostra comportamento análogo da variação das propriedades, porém com valores superiores para as mesmas composições dos componentes. A adição de 1% de CuI, em massa, nas blendas foi também investigada. A morfologia das blendas não foi alterada, mas a resistência ao impacto diminuiu consideravelmente.

Misturas binárias polímero/iodeto de cobre (CuI) (mol/mol) foram estudadas e analisadas a formação de complexos polímero-cobre (II). Os polímeros usados foram poli(2-vinil piridina) (P2VP) e poli(4-vinil piridina) (P4VP). As amostras foram preparadas por solução com solvente comum. Solução de tetraidrofurano água foi utilizado para as misturas P2VP/CuI e solução de ácido acético 3% para as misturas P4VP/CuI. O comportamento de fase em nível microscópico foi investigado por análise de DSC. Através das curvas de DSC foram determinadas a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero puro e do polímero nas várias misturas analisadas. A T_g das misturas P2VP/CuI quando comparada com a do polímero puro aumentou de 80°C quando a quantidade de CuI na amostra é superior a 40 %, em mol. Para o P4VP, a T_g aumentou de 40°C em 80/20 mol/mol diminuindo 10°C a 60/40 mol/mol. As medidas de TGA mostraram que ambos os polímeros são termicamente estáveis e que o processo de obtenção do complexo permite obter misturas homogênea dos componentes. Dados moleculares obtidos a partir da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Raman e ressonância paramagnética eletrônica (EPR) sugerem que o cobre coordena-se com a anéis piridínicos via par de elétrons do nitrogênio na ligação metal-ligante e que o complexo deve apresentar geometria octaédrica distorcida tetragonal ou piramidal de base quadrada ou quadrado planar.

Medidas de condutividade elétrica das misturas P2VP/CuI foram executadas a diferente temperaturas e composições e com o aumento da quantidade de CuI nas misturas a condutividade aumentou significativamente, indicando que os complexos formados têm comportamento de polímeros semicondutores muito estáveis, devido ao efeito de ressonância do átomo de nitrogênio no anel piridínico.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A mistura física de dois ou mais polímeros (blenda polimérica) produz novos materiais com propriedades diferentes das apresentadas pelos componentes puros. O interesse na obtenção de blendas tem aumentado nos últimos anos, devido as inúmeras aplicações práticas e pelo baixo custo na produção destes novos materiais, porque são utilizados polímeros e aditivos já existentes [1]. Cerca de 30% de todos os plásticos utilizados atualmente contém mais do que um tipo de polímero e esta fração continua crescendo. O desenvolvimento das técnicas de misturas de polímeros tem sido o primeiro passo para a preparação desses novos materiais com propriedades desejáveis [2].

Os componentes utilizados na obtenção de blendas poliméricas podem ser homopolímeros (polímeros constituídos de uma única unidade de repetição) ou copolímeros (polímeros constituídos de duas ou mais unidades de repetição) diferentes [3].

Devido à entropia de mistura das macromoléculas, contendo um grande número de segmentos, ser relativamente pequena, a entalpia de mistura direciona a miscibilidade dos polímeros. A presença de interações específicas favorece a miscibilidade do sistema.

⊗ Blendas compatíveis, ou seja, blendas imiscíveis cuja presença de pequenas quantidades de um determinado componente modifica a superfície interfacial do sistema, podem apresentar propriedades macroscópicas de interesse prático.

⊗ Nas últimas décadas têm sido reportado que interações física e/ou química na interface de blendas poliméricas imiscíveis podem ser controladas por uso de copolímeros (enxertado, em bloco, ou ao acaso) tendo segmentos capazes de interações específicas ou reações químicas com os componentes da blenda. Chiang et al. [4] analisou o efeito de copolímeros em bloco estireno-co-glicidil metacrilato sobre a estrutura de fase e as propriedades mecânicas de blendas imiscíveis poliamida 6/poli(oxi fenileno).

Interações entre duas diferentes espécies macromoleculares podem também levar à formação de complexos intermoleculares possuindo propriedades completamente diferentes das dos componentes puros. Nos últimos anos têm sido feitas muitas tentativas para incorporar íons de metais de transição no interior da cadeia polimérica de polímeros já existentes. Estes polímeros contendo o metal de transição têm aplicações potenciais como materiais funcionais particularmente no campo da catálise e como modelos para sistemas biológicos e semicondutores [5].

A coordenação de metais de transição em misturas físicas de polímeros representa um mecanismo importante para induzir compatibilidade entre componentes diferentes e gerar sistemas que exibam propriedades físicas macroscópicas superiores com relação às dos materiais puros. O componente principal nestas misturas é um sal que contenha um centro metálico com orbitais eletrônicos d não preenchido completamente. Uma característica dos metais de transição desses sais é sua capacidade para formar compostos de coordenação com moléculas neutras e íons. Por sua vez alguns ligantes apresentam um orbital π vazio, o qual pode aceitar a densidade eletrônica de um íon metálico, formando assim uma ligação do tipo π que estabiliza a ligação σ , proveniente do centro metálico de um par de elétrons isolado. Como consequência ocorre a estabilização dos complexos metálicos formados.

Os materiais desta natureza são de interesse porque têm sido demonstrado que a estabilização energética devido ao campo ligante pode melhorar as propriedades termoquímicas e mecânicas do ligante polimérico. Entre essas propriedades estão: temperatura de fusão e temperatura de transição vítrea [6,7], propriedades mecânicas [8] e elétricas [9,10], grau de cristalinidade observado por difração de raios X [11,12], viscosidade [13,14], mudanças espectrais observadas no infravermelho [15,16], ultravioleta [17], e Raman [18], deslocamentos químicos observados por RMN [18,19] e ponto de névoa das soluções [20]. Estes novos compostos também são de considerável interesse devido aos potenciais de aplicações. Suas combinações de sólido mais as propriedades flexíveis e com a condutividade iônica fazem destes compostos idealmente úteis para o desenvolvimento de aparelhos eletroquímico no estado sólido. Uma tecnologia industrial já está sendo desenvolvida com base nestes materiais e será uma dos fundamentos da indústria de alta-tecnologia no século XXI [21].

As características finais de uma mistura de polímeros, entre elas as propriedades mecânicas, tem sido demonstrado depender da sua morfologia, que por sua vez depende das dimensões da fase dispersa e da tensão interfacial entre os componentes da mistura [22,23]. A tensão interfacial é o parâmetro chave no controle da compatibilidade entre os constituintes de uma mistura de polímeros [24]. Entretanto é muito difícil medir a tensão interfacial entre polímeros. Os polímeros em geral são muito viscosos e como consequência os ensaios para determinação da tensão interfacial são muito demorados e problemas de degradação podem acontecer.

1.1 - OBJETIVOS GERAIS

Neste trabalho serão analisadas as propriedades micro e macroscópicas de novos materiais obtidos:

- pela mistura física de dois polímeros comerciais em presença de pequena quantidade de um terceiro polímero que atuará como agente compatibilizante e
- pela complexação do íon cobre (II) com o nitrogênio piridínico da poli vinil piridina.

Mesmo sendo os dois procedimentos distintos, produzem novos materiais com propriedades diferentes dos componentes puros e de interesse prático.

2. PARTE I – BLENDA DE POLIAMIDA 6, POLI(2,6-DIMETIL-1,4-OXIFENILENO) e/ou POLI[ESTIRENO-b-(ETILENO-co-BUTILENO)-b-ESTIRENO]

2.1. INTRODUÇÃO

A principal característica observada quando dois polímeros são misturados é que, na maioria dos casos, os componentes tendem a separar-se para formar um sistema imiscível. A quantidade de blendas miscíveis tem aumentado nos últimos anos. Os termos miscibilidade e compatibilidade são comumente utilizados na literatura para descrever o comportamento de fases de misturas. O termo compatibilidade descreve os sistemas poliméricos que apresentam separação de fases, porém com propriedades desejáveis e boa adesão entre as fases. O termo miscibilidade descreve os sistemas que formam uma única fase.

Comumente a compatibilidade pode ser melhorada através do uso de copolímeros (em bloco, enxertado ou ao acaso) com grupos funcionais capazes de interagir especificamente e/ou formar reações químicas com os componentes da blenda [25]. O efeito de copolímeros em bloco sobre a estrutura e propriedades mecânicas de blendas poliméricas imiscíveis tem sido investigado por vários pesquisadores.

Um método importante para a compatibilização de blendas imiscíveis é através de mistura reativa de polímeros [26,27]. As misturas desses polímeros são sistemas muito versáteis que podem ser processados para obter propriedades únicas para uma variedade de aplicações finais. Essas propriedades dependem dos componentes misturados, do método de preparação das amostras, das características da interface, da morfologia e da composição [28-32]. Através do controle da morfologia durante o processo da mistura tem-se o ponto chave para obter-se um produto com propriedades específicas melhoradas ou aumentadas, tais como características térmica, mecânica e reológica [33]. Quando polímeros imiscíveis são misturados, a adesão interfacial normalmente é fraca o que resulta em propriedades mecânicas inferiores, como também em pobre dispersão dos componentes [34]. Uma boa estratégia para materiais poliméricos multifásicos, que promove adesão interfacial alta e controle excelente da morfologia, juntamente com as propriedades mecânicas relacionadas, é a formação “in situ” de compatibilizante durante a mistura reativa [35]. Isto pode ser

alcançado através de copolímeros com grupos funcionais capazes de interações específicas e/ou interações químicas dos componentes da blenda [36].

A poliamida 6 (PA6) é um dos plásticos de engenharia mais importante e apresenta uma boa processibilidade e também boa resistência a solvente (inércia química). Entretanto, a maioria das poliamidas mostram algumas deficiências, entre elas pobre estabilidade dimensional e baixa resistência ao impacto. Por outro lado, o poli(2,6-dimetil-1,4-oxi fenileno) (PPE) é um polímero semicristalino com temperatura de transição vítrea elevada (215°C) e boa ductilidade, porém possui baixa resistência a solventes e dificuldade de processamento. A combinação de PPE e PA6 permite a chance de se obter propriedades complementares mútuas aos dois polímeros. Entretanto, uma simples mistura por fusão destes polímeros em geral resulta em propriedades químicas pobres devido à falta de uma adesão interfacial adequada. Melhores resultados podem ser alcançados através do uso de um agente compatibilizante, com grupos funcionais capazes de interagir especificamente e/ou reagir quimicamente com os componentes da blenda. O SEBS é um copolímero tribloco composto de blocos finais de poliestireno e blocos intermediários poli(etileno-co-butileno) e pode ser enxertado por anidrido maleico (AM) no bloco intermediário. É um elastômero de alta performance com uma ampla faixa de aplicação de usos finais possuindo força elevada e baixa viscosidade o que facilita o seu processamento a temperaturas elevadas. Durante a mistura por fusão dos componentes, o grupo amino terminal da poliamida (PA) e o AM, enxertado no SEBS, pode reagir permitindo a formação de copolímero enxertado de PA6-SEBS na interface. Paul et al. demonstraram que o tamanho das partículas de SEBS na matriz de poliamida pode ser controlado pela variação da razão de SEBS-g-AM/SEBS [37].

2.2 - OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho sobre as misturas blendas de poliamida 6, poli(2,6-dimetil-1,4-oxi fenileno) e/ou poli[estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno] são:

- avaliar os efeitos da composição e do procedimento de preparo das blendas de PA6/PPE que apresentem propriedades desejáveis;
- avaliar a presença de SEBS e SEBS-g-AM como agente compatibilizante nas diferentes fases das blendas imiscíveis de PA6/PPE ou PA6/mPPE;
- medir as propriedades micro e macroscópicas das blendas PA6/PPE em presença de diferentes percentagens de agente compatibilizante e/ou presença de CuI.

2.3 - MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1 - Materiais

Todos os materiais utilizados foram comerciais e usados sem adicional purificação. A poliamida 6 (PA6) é um poli(ϵ -caprolactama) hidrolítico produzido pela Unichika Company com massa molar média em número de 22.500 g/mol. O poli(2,6-dimetil-1,4-oxi fenileno) (PPE) na forma de pó foi adquirido da Aldrich, com temperaturas de transição vítrea e de fusão de 211°C e 268°C, respectivamente. Poli(2,6-dimetil-1,4-óxido fenileno) modificado (mPPE) (nome comercial Xyron X9102) é uma blenda miscível de PPE e 20% em massa de poliestireno, fornecida pela Asahi Chemical Company Ltd. Copolímero SEBS tem blocos terminais estireno e bloco intermediário butadieno hidrogenado e copolímero etileno/butileno. A Figura 1 mostra a estrutura desses polímeros.

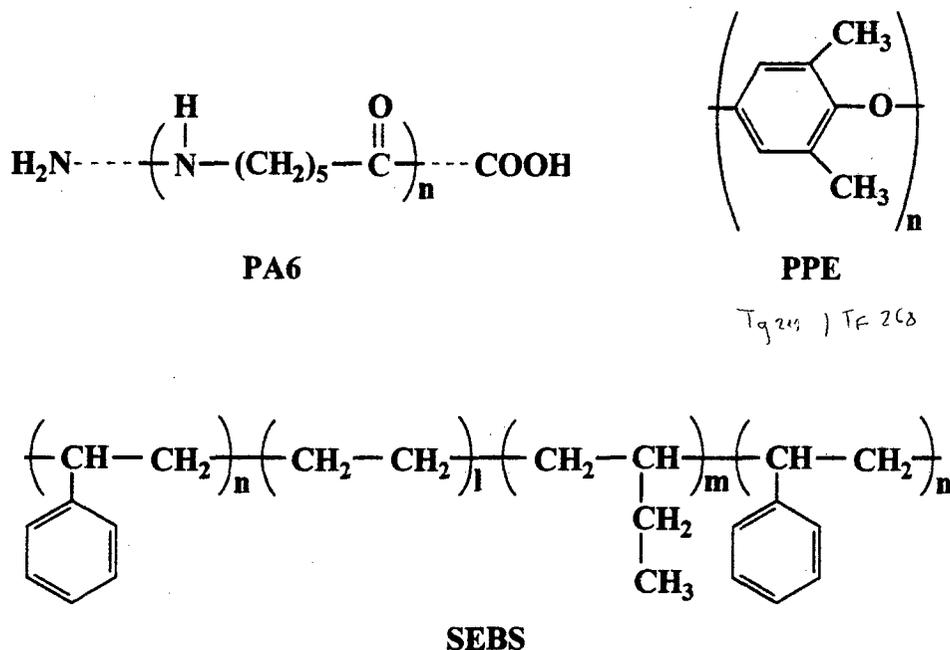


Figura 1 - Estruturas moleculares da PA6, PPE e SEBS.

O SEBS enxertado com 2 %, em massa, de anidrido maleico nas cadeias hidrocarbônicas, designada SEBS-g-AM (nome comercial Kraton 1901) foi fornecida pela Shell Chemical Company Ltd., com uma massa molar de 20.000 g/mol e conteúdo de

estireno de 29% em massa. O SEBS não enxertado, denotado apenas por SEBS (Kraton 1652) também com massa molar de 20.000 g/mol e conteúdo de estireno de 29%. SEBS e SEBS-g-AM são elastômeros termoplásticos que podem fluir em alta temperatura, mas têm propriedades de borracha com ligações cruzadas a baixa temperatura. Por este motivo neste trabalho algumas vezes o termo “borrachas” refere-se ao SEBS-g-AM e SEBS. Estes materiais e o uso deles como modificadores de impacto têm sido descritos por Gelles et al. [38] e uma das suas principais características é conferir mais resistência e flexibilidade ao produto.

O PPE foi também enxertado com 2%, em massa, de anidrido maleico dentro das cadeias hidrocarbônicas, sendo denominado PPE-g-AM. A funcionalização do PPE foi realizada seguindo o método proposto por Glans e Akkapedi [39]. As estruturas desses componentes enxertados com anidrido maleico são mostrados na Figura 2.

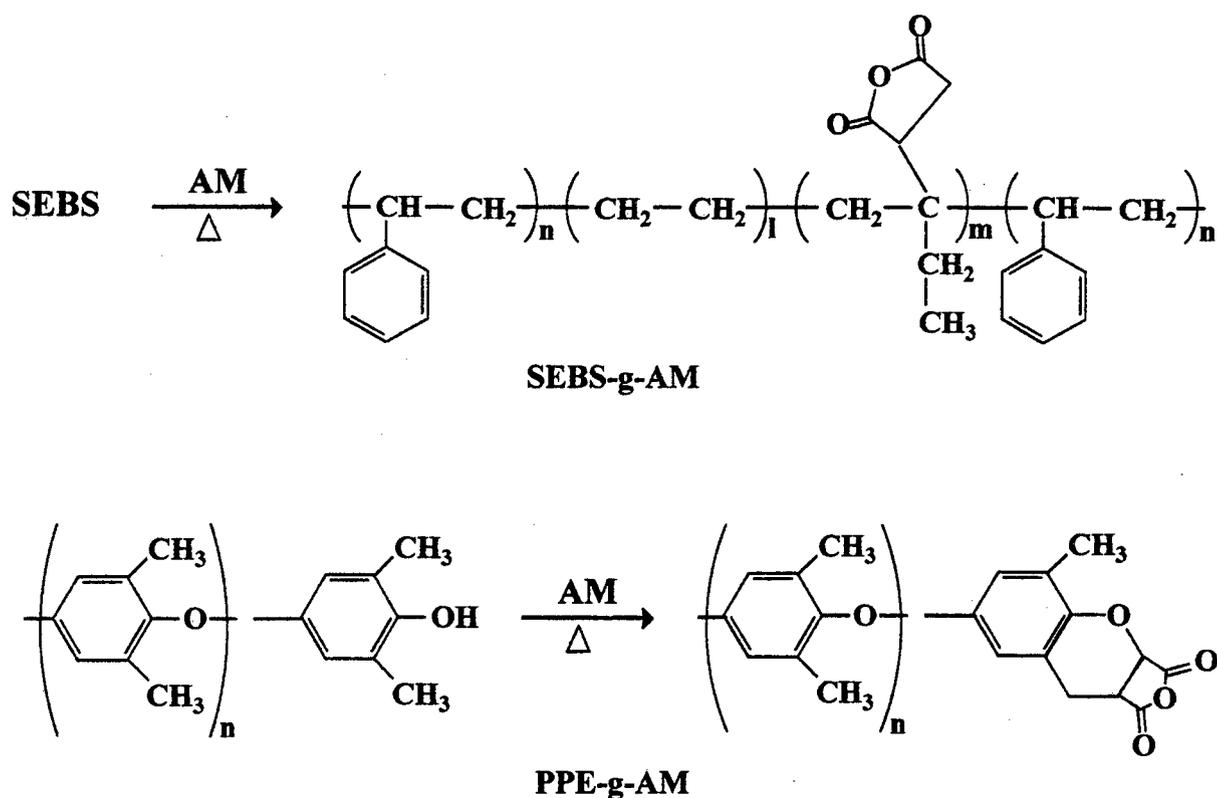


Figura 2 - Esquema das estruturas do SEBS-g-AM e do PPE-g-AM.

Um esquema representativo da reação entre os grupos terminais amino da PA6 e o anidrido maleico do SEBS-g-AM é mostrado na Figura 3.

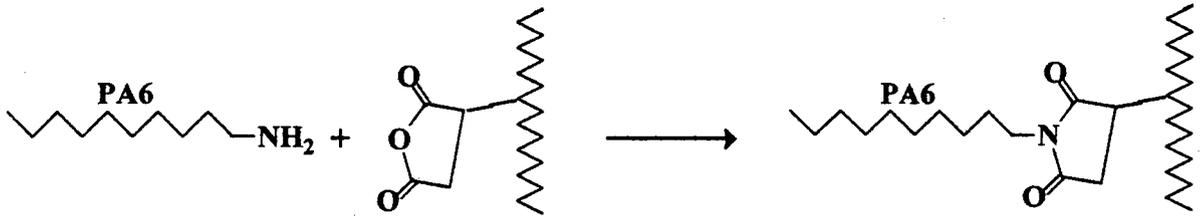


Figura 3 - Esquema da reação interfacial entre a poliamida 6 e o anidrido maleico.

Todos os polímeros foram secos a 60°C por pelo menos 12 horas numa estufa a vácuo para remover água adsorvida antes das análises. Todos os materiais foram utilizados sem purificação adicional.

2. 3. 2. Preparação das Amostras

Blendas binárias e ternárias foram preparadas a partir de diferentes composições dos componentes para cada sistema. Foram preparados os seguintes sistemas: (1) PA6/PPE; (2) PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS; (3) PA6/mPPE; (4) PA6/mPPE/ SEBS-g-AM/SEBS e (5) PA6/PPE-g-AM/SEBS. Os sistemas (1) a (4) foram preparados também com 1%, em massa, de CuI. O copolímero tribloco de poli[estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno] (SEBS) foi incorporado nas blendas binárias PA6/PPE, e PA6/mPPE para compatibilização do sistema.

Amostras foram preparadas usando uma máquina de mistura compacta desenvolvida pelos pesquisadores do National Institute of Materials Chemical Research (NIMC), Tsukuba - Japão, e outras amostras foram extrudadas e moldadas numa máquina por injeção. A Figura 4 ilustra parte da máquina compacta onde é realizada a mistura dos componentes e o molde para obtenção dos corpos de prova. 10,0 g no total de amostra, com diferentes quantidades de cada componente, foram colocados dentro do tambor de mistura e misturados com o parafuso numa velocidade de rotação de 80 rpm a 260°C por 10 min. A amostra misturada foi então injetada num molde colocado exatamente abaixo da máquina, obtendo o corpo de prova com 3 mm de espessura.

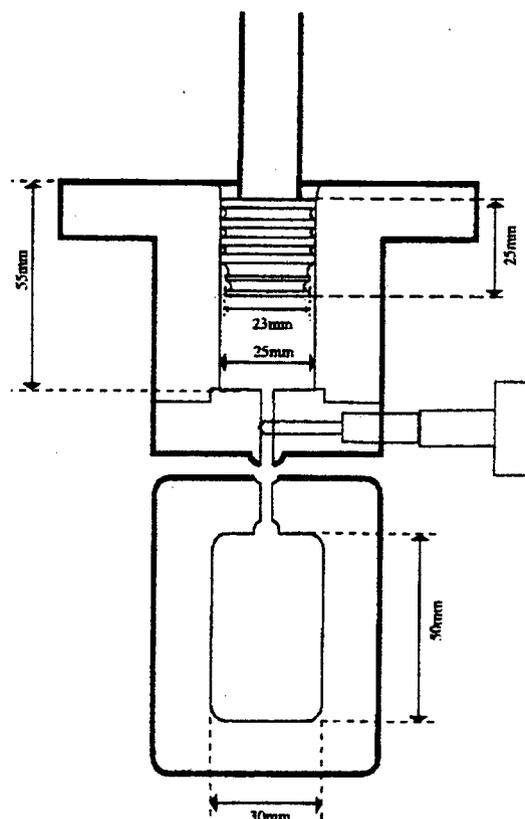


Figura 4 - Ilustração esquemática da parte da máquina compacta de mistura utilizada neste trabalho.

As amostras extrudadas foram preparadas numa extrusora com parafusos duplos co-rotativa modelo Labo Plastomil, fabricada pela Toyo Seiki Company Ltd. Na Figura 5 é mostrado um esquema representativo desta extrusora. O diâmetro de cada parafuso foi de 30 mm, e a razão entre o comprimento e diâmetro (L/D), de 25. O barril da extrusora foi dividido em três zonas, excluindo o bocal. As temperaturas de cada zona foram mantidas de 260°C, 290°C, 290°C e 255°C conforme mostrado na figura 5. A velocidade de rotação do parafuso foi controlado a 80 rpm. Corpos de provas padrão ASTM 1/8 polegadas foram preparadas por uma máquina de molde por injeção da Sanjo - modelo SAV (Sanjo Seiki company Ltd.). As temperaturas do molde por injeção foram ajustados para otimizar as condições de processo dependendo dos componentes e da composição da blenda. As temperaturas dos barris do molde por injeção foram 260 e 280°C, e as temperaturas utilizadas no bico e molde foram 300 e 70°C, respectivamente.

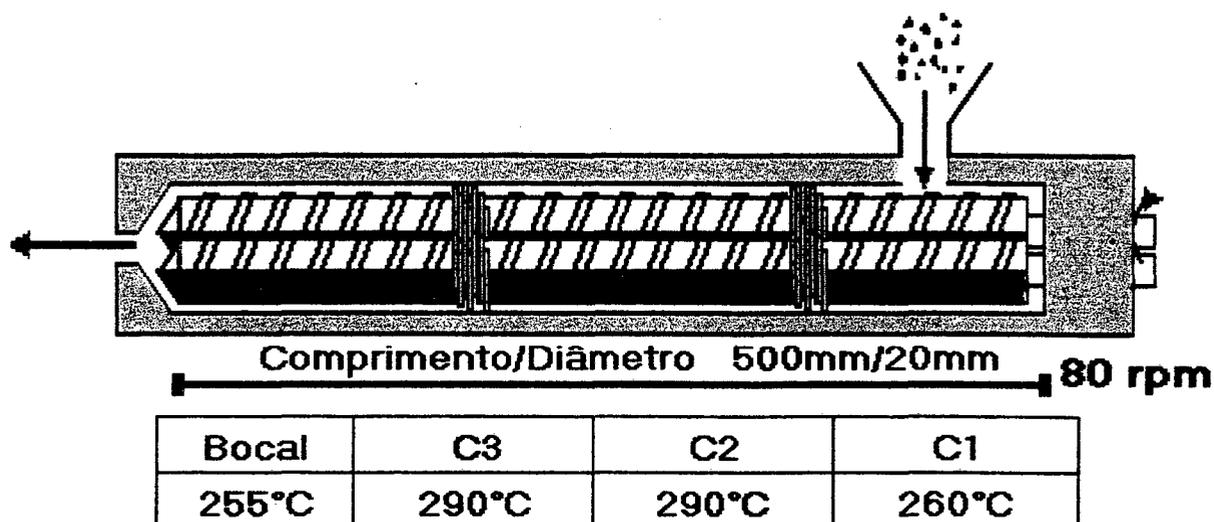


Figura 5 - Representação esquemática da extrusora com parafusos duplos e quadro mostrando as temperaturas utilizadas no bocal e nas três zonas do barril.

2. 3. 3. TÉCNICAS EMPREGADAS

O comportamento térmico das várias blendas preparadas foi estudado por DSC, TGA e DMA. A técnica de DSC foi utilizada para avaliar a miscibilidade das blendas poliméricas através da determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) dos seus componentes e da variação de entalpia de fusão (ΔH_m) de misturas.

2. 3. 3. 1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura foram efetuadas num aparelho DSC-50 fabricado pela Shimadzu. O aparelho foi calibrado utilizando o elemento índio como padrão, que tem calor de fusão bem definido ($\Delta H_m = 6,96$ cal/g) e temperatura de fusão de $156,6^\circ\text{C}$. As medidas foram realizadas sobre fluxo de gás nitrogênio e a T_g foi calculada no ponto médio da mudança de capacidade de calor entre os estados líquido e vítreo. Os dados considerados para estudar o comportamento da T_g nas diversas misturas, dos sistemas, foram aqueles obtidos em uma única etapa de aquecimento.

Cerca de 3,0 mg de amostra das misturas foi colocada numa panela de alumínio e levada para análise do comportamento da temperatura de transição vítrea dos componentes da blenda. A etapa de aquecimento foi feita a partir da temperatura de -100°C até 300°C , a uma velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2. 3. 3. 2. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram efetuadas num aparelho TGA-50 fabricado pela Shimadzu sobre fluxo de gás nitrogênio. Aproximadamente 7,0 mg de amostra foi tomada para serem submetidas a análise termogravimétrica (TGA), nos dois diferentes sistemas. A faixa de aquecimento variou dependendo do sistema e amostra a ser submetida a análise. A taxa de aquecimento utilizada para todas as medidas foi $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2. 3. 3. 3. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Neste trabalho a análise dinâmico-mecânica foi utilizada para avaliar as propriedades térmicas dinâmico-mecânica dos vários sistemas de blendas estudadas. Para estas análises foi utilizado um aparelho Rheovibrom-DDV-III-EA fabricado pela Toyo Baldwin Company Ltd.

Os corpos de provas foram moldados numa forma retangular sendo submetidas a uma deformação senoidal no modo torção. O teste foi realizado numa faixa de temperatura de -150 a 250°C , numa taxa de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e frequência constante de $3,5$ rad/s para todos os experimentos.

2. 3. 3. 4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A utilização desta técnica permite avaliar possíveis alterações na morfologia das superfícies fraturadas das blendas submetidas a testes de resistência ao impacto.

Para estas análises foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Topcon DS-720, com aceleração de voltagem de 15 kV. A superfície de fratura de corpos de prova entalhados e após serem submetidos ao teste de resistência ao impacto foi

analisada. Como os materiais analisados não são condutores, a superfície das amostras foi coberta, previamente à análise, por uma fina camada de ouro para torná-las eletricamente condutoras. As magnitudes escolhidas foram de 1000X, 1500X, 2000X e 3500X.

2. 3. 3. 5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Seções das amostras moldadas foram microtomadas perpendicularmente a direção de fluxo das mesmas, a -110°C usando uma faca de diamante, e depois tingidas com soluções aquosas de 0,5% em massa, de tetróxido de rutênio (RuO_4). O agente de tingimento foi usado para manchar o poliestireno contido no SEBS.

As imagens de MET foram gravadas numa placa de imagem (PI) e o processo das imagens obtidas foi efetuada usando uma câmara FDL5000 da Fuji Photofilm Company Ltd. Uma técnica de análise de imagem digital semi-automática foi empregada para determinar o tamanho dos domínios dispersos das fotografias de MET usando um processador de imagem IBAS. As fotos foram primeiramente copiadas e, em seguida, as partículas foram contadas e medidas usando um software Ulimage/Pro 2.5. O diâmetro para cada partícula contada foi determinado como sendo aquele do círculo obtido com área equivalente.

Imagens com resolução máxima foram obtidas através do uso da técnica de imagens espectroscópica eletrônica (IEE) utilizando um instrumento produzido pela Zeiss, modelo CEN-902, numa voltagem de aceleração de 80 kV, o qual liga um espectrômetro de perda de energia eletrônica integrada para espectroscopia de perda de energia eletrônica (EPEE). Horiuchi et al. [34] tem demonstrado a utilidade de IEE para o estudo morfológico em blendas poliméricas.

2. 3. 3. 6. Ensaio de resistência ao impacto e tensão/deformação

Os ensaios de resistência ao impacto Izod das amostras entalhadas e não entalhadas foram medidas usando um instrumento de Teste de Impacto Universal Toyoseiki (Toyoseiki Company) de acordo com o padrão ASTM D256. Os corpos de prova entalhados, em um entalhador Exakt machine, com dimensões 40x8x3 mm e entalhe de 0,5 mm de profundidade (amostras preparadas na máquina de mistura compacta) e 40x10x4

mm e entalhe de 1,0 mm de profundidade (amostras preparadas na extrusora e máquina de modelagem por injeção). Todos os testes foram realizados numa temperatura de 23°C e umidade de 60%. Antes de efetuado os testes, as amostras foram secas e mantidas por um dia na estufa a vácuo, a 60°C. O valor da resistência ao impacto resultante foi tomado como a média de pelo menos cinco resultados.

Testes mecânicos de tração-deformação foram realizados usando corpos de prova de aproximadamente 4 mm de largura preparados na máquina de moldagem por injeção. Um instrumento Autograph AG-10TB Shimadzu, de acordo com o padrão ASTM D638, com velocidade cruzada de 20 mm/min, foi empregado para realização destas medidas. As condições de testes foram as mesmas utilizadas para as medidas de resistência ao impacto.

2. 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2. 4. 1. Análises térmicas

A poliamida 6 é um polímero semicristalino, com valores definidos de T_g , T_c e T_m . A Figura 6 mostra as curvas de DSC para amostras de PA6 e para o PPE puros. As curvas para as amostras de PA6, sem prévio tratamento térmico, submetida a um choque térmico quando se encontrava a uma temperatura superior a temperatura de fusão e em presença de sal de cobre mostraram o mesmo valor da temperatura de fusão (219°C). Como seria de se esperar, para a amostra submetida ao choque térmico foi possível observar o pico correspondente a cristalização (67°C) durante o processo de aquecimento. Através desta técnica a temperatura de transição vítrea da poliamida não foi detectada. PPE é também um polímero semicristalino, porém com baixo grau de cristalinidade e, portanto, a curva de DSC não exibiu nenhum pico endotérmico referente a sua temperatura de fusão. Ela mostrou apenas T_g em 212°C. Através da observação dessas curvas verifica-se que as análises são dependentes da história térmica dos materiais. Para as demais blendas analisadas neste trabalho foram utilizados o mesmo processo seguido na determinação da curva de DSC para a PA6 pura, mostrada aqui na Figura 6 (a).

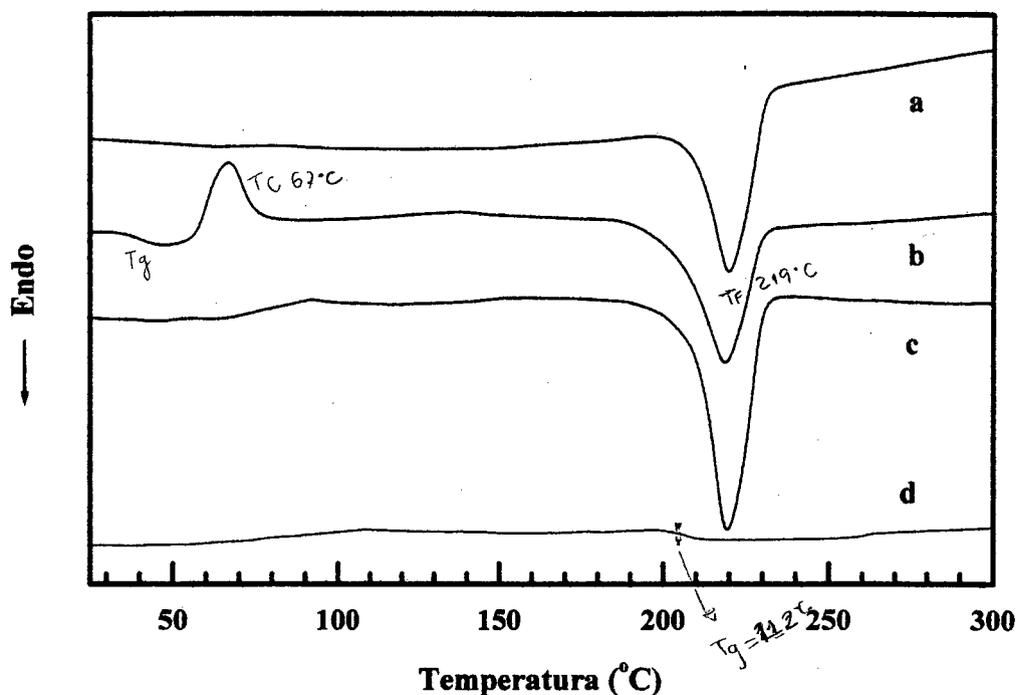


Figura 6 - Curvas de DSC para: (a) PA6 pura, numa primeira corrida de aquecimento; (b) PA6 pura, após ser submetida a um choque térmico seguido de uma segunda corrida de aquecimento; (c) PA6 com 1% em massa de CuI, numa primeira corrida de aquecimento e (d) PPE puro numa segunda corrida de aquecimento.

A Figura 7 mostra algumas das curvas de DSC para as blendas PA6/PPE, PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e componentes puros. Estudos anteriores mostraram que para uma considerável faixa de massas molares a mistura de poliestireno e PA6 são miscíveis em todas as proporções [40]. Como mostrado na Figura 6 a T_g do PPE é muito próxima a T_m da PA6 dificultando a determinação das duas transições endotérmicas nas blendas binárias PA6/PPE. Para todas as blendas PA6/PPE é observado uma pequena variação na posição do pico em relação ao da PA6 pura. Nota-se também que a intensidade deste pico vai diminuindo para composições com maiores conteúdo de PPE. Não se observa variação da razão $\Delta H_b/\Delta H_o$ (energia necessária para fundir a parte cristalina da PA6) em função da percentagem em massa de PPE (Figura 8) indicando que o PPE não interfere na cristalinidade da PA6. Isto sugere que domínios de PPE se encontram na fase amorfa da PA6 ou na interface da região amorfa/cristalina. A adição de SEBS-g-AM (67/- / 33/-) e SEBS-g-AM/SEBS (67/- / 16,5/16,5) a PA6 mostram o mesmo comportamento das blendas

PA6/PPE, ou seja, uma pequena diminuição na temperatura de fusão da poliamida. O mesmo foi verificado para a blenda com 1% de CuI.

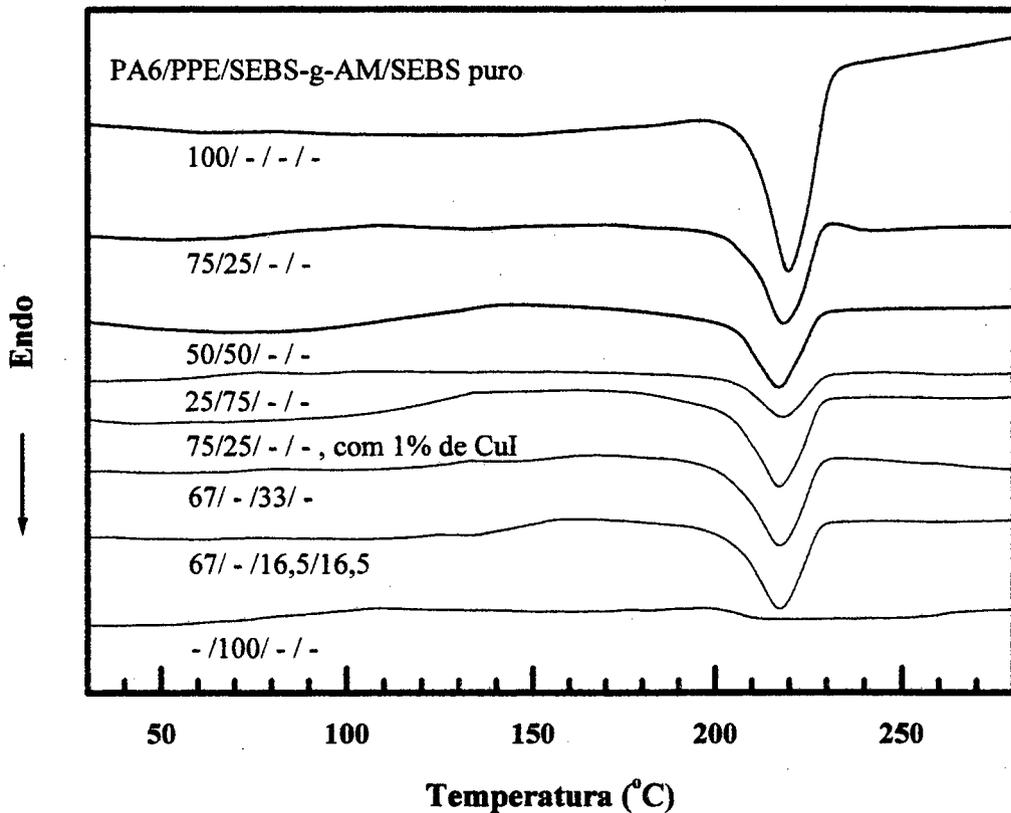


Figura 7 - Curvas de DSC para as blendas binárias PA6/PPE e PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS. As razões inseridas na figura correspondem a proporção em massa de cada componente na mistura final.

A Figura 9 mostra os resultados das análises de DSC para as blendas ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e da PA6 e PPE puros. Estas curvas de DSC mostram tendências similares àquelas verificadas para as blendas binárias PA6/PPE e PA6/SEBS-g-AM/SEBS. A adição da borracha na blenda não altera o comportamento térmico das blendas binárias PA6/PPE. Os resultados de DSC sugerem que as blendas são imiscíveis.

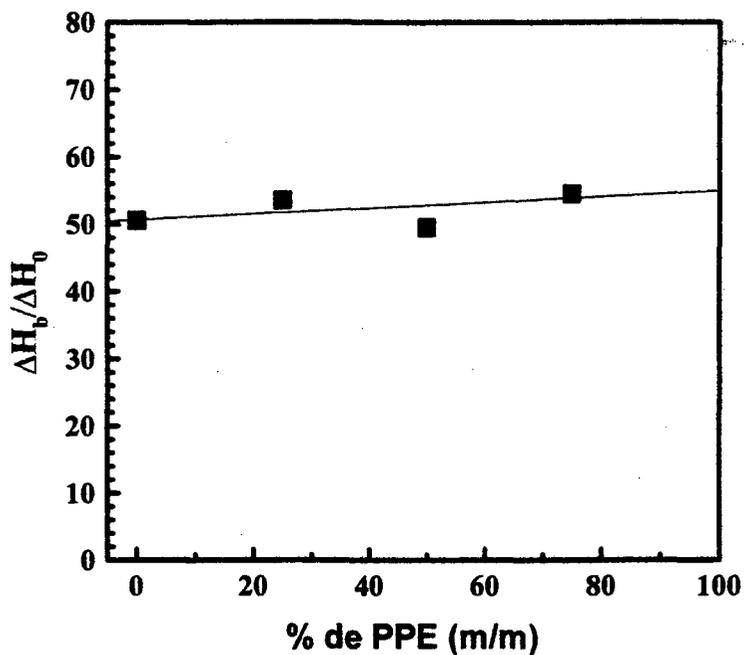


Figura 8 – Entalpia de fusão de PA6 em função da porcentagem de PPE nas blendas PA6/PPE.

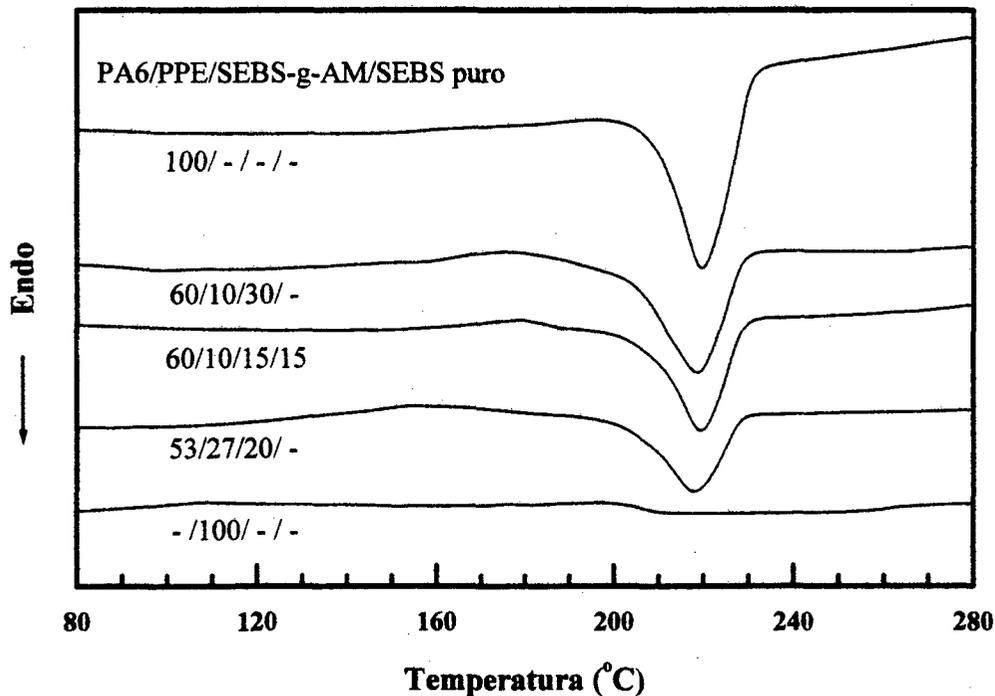


Figura 9 - Curvas de DSC para os sistemas de blendas ternárias PA6/PPE/SEBS. As razões inseridas na figura correspondem a proporção em massa de cada componente na mistura final.

A análise termogravimétrica fornece informação sobre a estabilidade térmica do material. As mudanças na massa podem ser associadas às decomposições dos materiais as quais estão relacionados com a homogeneidade da amostra [41]. A estabilidade térmica relativa das amostras investigadas foi avaliada comparando-se a temperatura de decomposição inicial ($T_{inicial}$), a temperatura de perda de massa máxima (T_{pico}), a temperatura de decomposição final (T_{final}) e o resíduo a 900°C. A Tabela 1 mostra os resultados para os componentes puros e blendas a diferentes composições.

Tabela 1 - Temperaturas características de decomposição térmica dos componentes puros e blendas PA6/PPE e PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS.

Amostra	$T_{inicial}$ (°C)	T_{pico} (°C)	T_{final} (°C)
PA6 (*)	345	437	737
PA6	346	454	603
PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (*)			
60/10/15/15	343	462	714
PA6/PPE			
75/25	355	457	758
SEBS-g-AM	358	465	522
SEBS	356	459	526

(*) Amostras preparadas adicionando 1%, em massa, de CuI.

Através dos termogramas mostrados na Figura 10, para alguns dos componentes puros e blendas, pode-se observar que todas as amostras apresentam uma única etapa de perda de massa. Os resultados na Tabela 1 e a Figura 10 indicam que a estabilidade térmica das blendas não foi alterada em relação aos polímeros puros. A perda de massa foi total para as amostras analisadas, apesar que a adição de 1% de CuI a PA6 pura induzir uma variação na faixa de degradação dependendo da composição. Como observado nos resultados de DSC as misturas PA6/PPE mostram ser imiscíveis e isto também é refletido na estabilidade térmica do material. A faixa de decomposição dos polímeros puros é variada e a temperatura de perda no pico das blendas é um pouco

superior ao da PA6 pura, por exemplo. A blenda ternária por se tratar de um sistema multifásico é de difícil comparação em relação às temperaturas dos quatro componentes puros. Em relação PA6 com 1% de CuI, que é o componente de maior composição nesta blenda, pode-se notar que houve um aumento de aproximadamente 25°C no valor da T_{pico} . Obviamente devem ser considerada as influências dos demais componentes da blenda sobre este resultado.

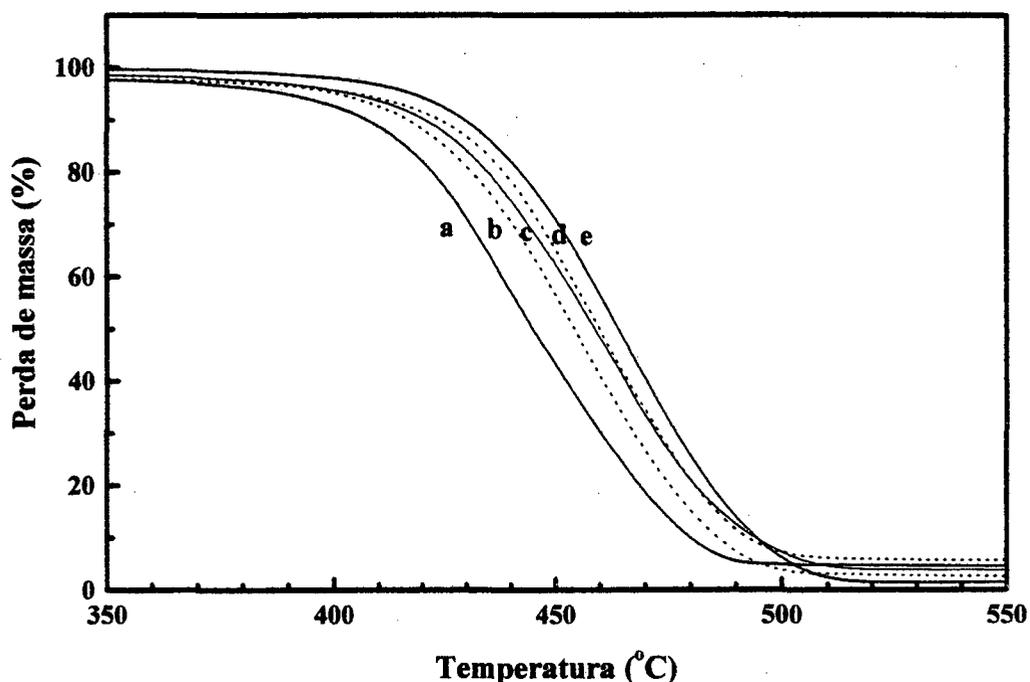


Figura 10 - Curvas termogravimétricas para componentes puros e blends: (a) PA6 puro com 1% de CuI; (b) PA6 puro; (c) PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS 60/30/5/5 com 1% de CuI; (d) PA6/PPE 75/25 e (e) SEBS-g-AM puro.

A análise dinâmico-mecânica possibilita a caracterização do comportamento mecânico de blends poliméricas. As propriedades mecânicas de homopolímeros amorfos são determinadas por processos de relaxação molecular que dependem da constituição química e estrutural do polímero. Para blends imiscíveis, as propriedades mecânicas refletem as relaxações características de cada componente, sendo influenciada pela composição da blenda, pela morfologia e relaxações características da blenda.

As análises de DMA são úteis para avaliar o grau de compatibilidade do material na sua forma final. Para materiais incompatíveis, ou seja, com fases separadas, cada fase exibirá suas relaxações moleculares características e o espectro da análise dinâmico-mecânica aparecerá como a superposição de dois componentes individuais ou mais. Em aplicações elétricas, por exemplo, é desejável adquirir completa miscibilidade entre os componentes, levando a um estado sólido monofásico [42]. Neste caso, o pico máximo de perda $\tan \delta$ (T_{max}) para a blenda poderá ser representado de acordo com a equação de Flory-Fox para a T_g [43], a qual pode ser escrita

$$T_{max, blenda} = \Phi_1 T_{max,1} + \Phi_2 T_{max,2}$$

onde Φ_1 e Φ_2 é a fração de volume dos dois componentes e $T_{max,1}$ e $T_{max,2}$ é o pico máximo de perda $\tan \delta$ para os dois componentes. Para sistemas de fases separadas com algum grau de miscibilidade existe uma situação intermediária. Qualquer variação será observada na temperatura de transição de cada componente se uma proporção do segundo componente estiver presente nessa fase.

Na Figura 11 é mostrado os resultados do módulo de armazenamento em função da temperatura para os sistemas de blendas binárias (PA6/PPE e PA6/mPPE) e ternárias (PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS) e dos componentes puros (PA6 e PPE), com percentagem em massa, respectivamente, de 75/25/ e 53/27/ - / - (% em massa). Nas blendas ternárias as diferentes razões de SEBS-g-AM/SEBS foram 20/0, 10/10 e 0/10 em ambos sistemas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS. Mesmo variando-se a razão de SEBS nota-se que as curvas de DMA apresentam comportamento similares. Todas espécimes das amostras foram preparadas na máquina compacta de mistura. As quedas observados nas curvas dos módulos em função da temperatura correspondem a transição de fase (transição vítrea ou fusão) dos componentes da blenda. O módulo na faixa de temperatura entre as duas transições depende da composição da blenda. Quanto maior o conteúdo em massa do componente com T_g ou T_m mais alto será o módulo para a faixa de temperatura da análise. A Figura 12 mostra a dependência do fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura. Quando os componentes de uma blenda não apresentam uma semelhança química suficiente, como por exemplo, parâmetros de solubilidade muito diferentes, haverá uma

segregação das cadeias com a formação de fases diferentes. Isto acontece em blendas imiscíveis onde os componentes do sistema são insolúveis entre si. Copolímeros em bloco

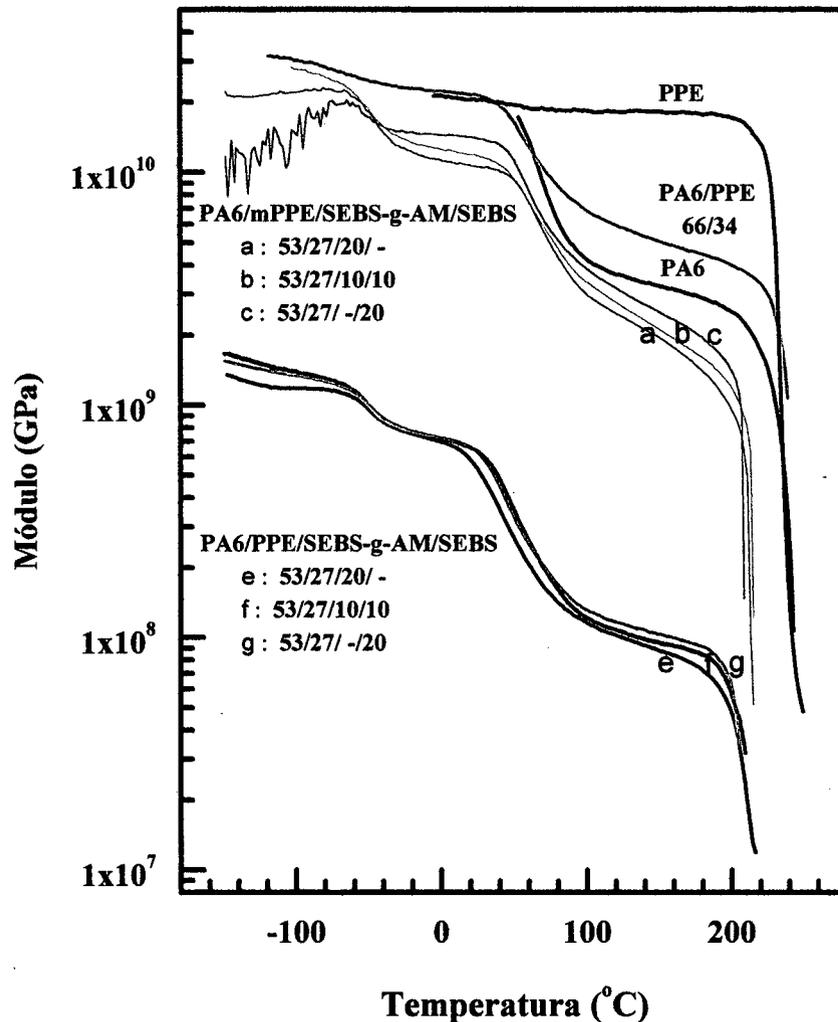


Figure 11 - Módulo de armazenamento versus temperatura para os sistemas de blendas binárias e ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (53/27/ - / - , % massa) e dos componentes puros. A soma de percentagem em massa de SEBS-g-AM e SEBS é igual a 20%.

e/ou enxertado também podem apresentar este efeito se houver imiscibilidade entre os vários segmentos e/ou blocos distintos. Através dos resultados da $\tan \delta$ das amostras analisadas, cujos valores estão relacionados com o módulo de armazenamento, verifica-se

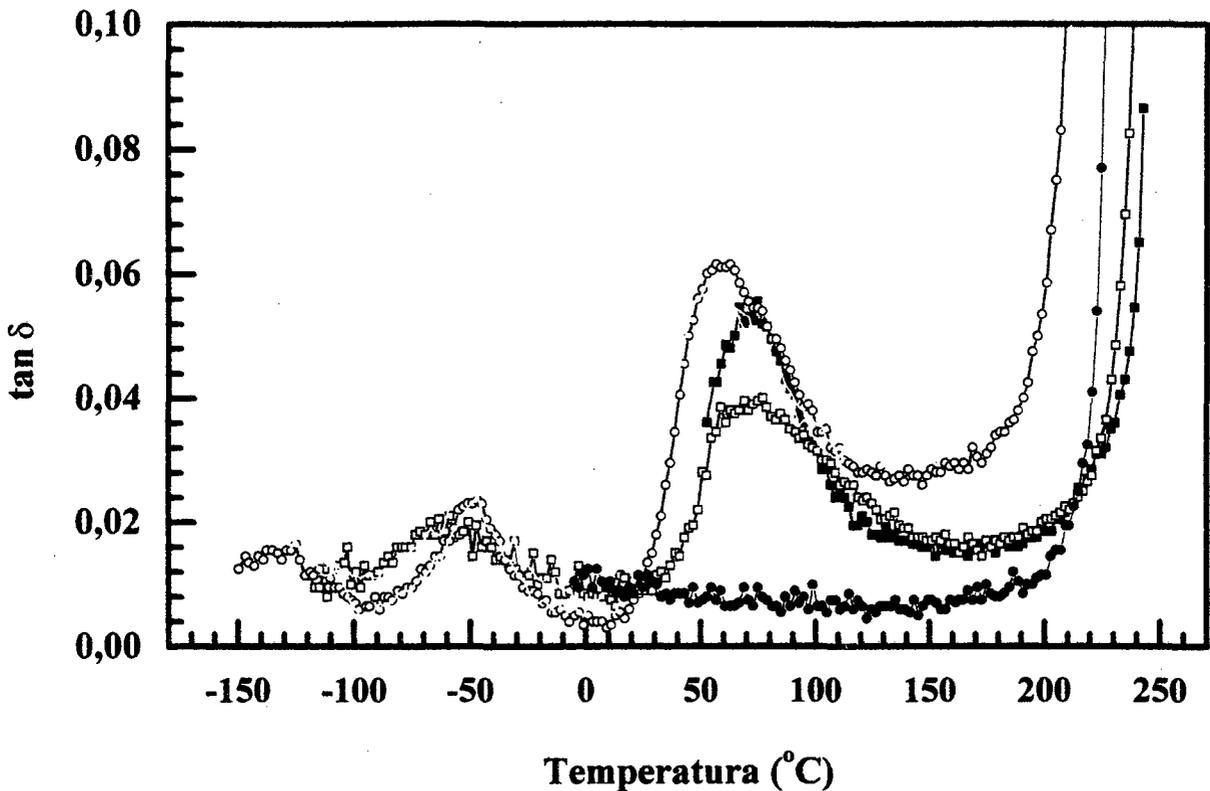


Figure 12: Tangente de perda ($\tan \delta$) versus temperatura para PA6 e PPE (em destaque) puros e das blendas binárias e ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS.
 —■— PA6; —□— PA6/PPE 66/34; —○— PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS 53/27/10/10 e —●— PPE.

que o PPE mostra um pico em torno de 225°C, referente a sua T_g . A PA6, como já mencionado anteriormente, é um polímero semicristalino e portanto mostra duas quedas ou degraus nas curvas do módulo. A primeira a 75°C e a outra, em 225°C, referentes a sua T_g e T_m , respectivamente. Portanto para as blendas com temperatura em torno de 225°C nada pode ser concluído com relação a T_g do PPE ou a T_m da PA6 por elas estarem muito próximas. Para a blenda binária dois degraus são observados nas faixas já citadas. Para as blendas ternárias três transições podem ser verificadas através das curvas do módulo versus temperatura. O primeiro deles possivelmente é referente a T_g do polibutadieno presente no SEBS ($\approx -48^\circ\text{C}$), o segundo a T_g da PA6 ($\approx 60^\circ\text{C}$) e o terceiro refere-se a T_g do PPE ou T_m da PA6 ($\approx 210^\circ\text{C}$). Pequena variação dessas temperaturas são verificadas quando se utiliza diferentes razões SEBS-g-AM/SEBS. Comparando-se os valores de T_g para a PA6 nota-se que não houve variação em relação a blenda binária indicativa de que as blendas PA6/PPE

são imiscíveis. Por sua vez a blenda ternária apresenta um valor menor da T_g , sugerindo que interações entre os componentes promove certa mobilidade das moléculas. Interações entre grupos amino terminais da PA6 e o anidrido maleico contido no SEBS-g-AM e/ou entre PS e PPE, já que esses são miscíveis entre si, provavelmente estão afetando as propriedades específicas da blenda (T_g e T_m). O aumento do valor de $\tan \delta$ também é indicativo de miscibilidade entre componentes refletindo no aumento de sua fração volumétrica e conseqüentemente reduzindo as forças intermoleculares entre as cadeias da fase de PA6 e AM da borracha enxertada.

Para as blendas ternárias PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS comportamento similar é observado. Porém, pode ser claramente observado que estas blendas apresentam valor de módulo de armazenamento mais alto do que aqueles obtidos para as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (10^9 GPa), na ordem de 10^{10} GPa. Este comportamento também foi observado para os resultados de resistência ao impacto conforme será discutido posteriormente.

Curvas de DMA ilustrando a dependência da temperatura do módulo de armazenamento e do amortecimento ($\tan \delta$) das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS com a adição de 1% de CuI, em massa, e da PA6 e PPE puros são mostrados, respectivamente nas Figuras 13 e 14. Os valores do módulo apresentados por estas blendas são da ordem de 10^{10} GPa valor superior do que aqueles encontrados para as blenda sem utilização de sal cujo valores foram da ordem de 10^9 GPa conforme pode ser visto na Figura 11. Para as blendas que apresentam apenas SEBS em sua composição mostram uma certa instabilidade térmica a temperaturas inferiores a -75°C o que pode ser melhor visualizado na Figura 14 (53/27/0/20). Como verificado para as blendas discutidas anteriores o PPE apresenta apenas uma T_g . Em geral todas as blendas ternárias mostram valores do módulo menores que as dos polímeros puros e também da blenda binária. Para as blendas cujas composições apresentam os dois tipos de borracha verifica-se resultado um pouco maior que aquela que possui apenas SEBS, principalmente naquela em que o conteúdo de PA6 é maior. Portanto, leva-nos a concluir que a quantidade de CuI pode ter influenciado na interação entre AM e a PA6, já que estes valores são maiores do que os observados para as blendas preparadas na ausência de sal. Observando os valores do fator de perda ($\tan \delta$) e os valores da temperatura (Figura 14) apenas as blendas que contém SEBS-g-AM apresentam valores de T_g inferiores ao da PA6 pura. Os maiores resultados da $\tan \delta$ é verificado para a PA6 pura e para a blenda PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (53/27/0/20, % em massa). Comparando-se as blendas

de composição 27/53/6/14 e 53/27/6/14 observa-se uma pequena diferença para os valores da T_g da PA6 e também de $\tan \delta$. Para os sistemas multifásicos não é fácil a discussão a respeito da miscibilidade da blenda. Todavia, os resultados levam a concluir sobre possíveis interações dos componentes, ou parte constituinte desse componente, o que é um indicativo para a compatibilização do sistema.

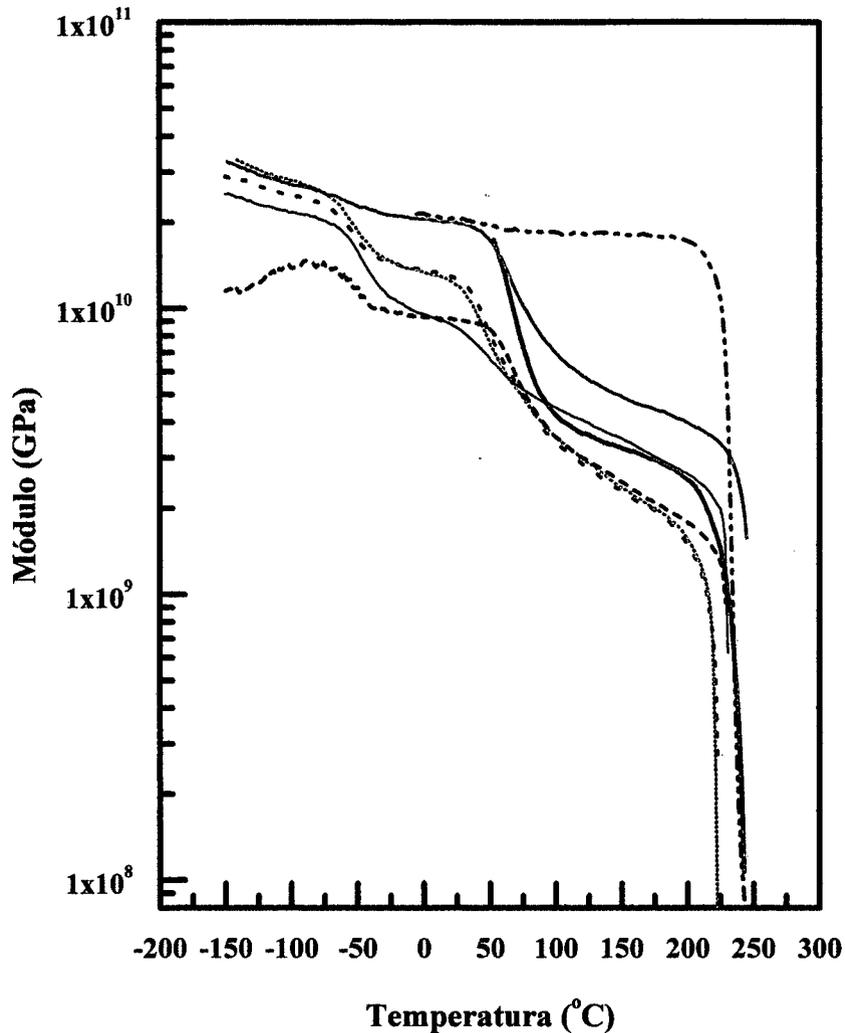


Figure 13 - Módulo de armazenamento versus temperatura para os sistemas de blendas binárias e ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e do PA6 e PPE puro em presença de 1% de CuI (53/27/ - / - , % massa) e dos componentes puros com 1% de CuI. A soma de percentagem em massa de SEBS-g-AM e SEBS é igual a 20%.

----- PPE; ——— 66/34/0/0; ——— PA6; 53/27/20/0;
 ——— 53/27/6/14; ----- 53/27/0/20 e ——— 27/53/6/14.

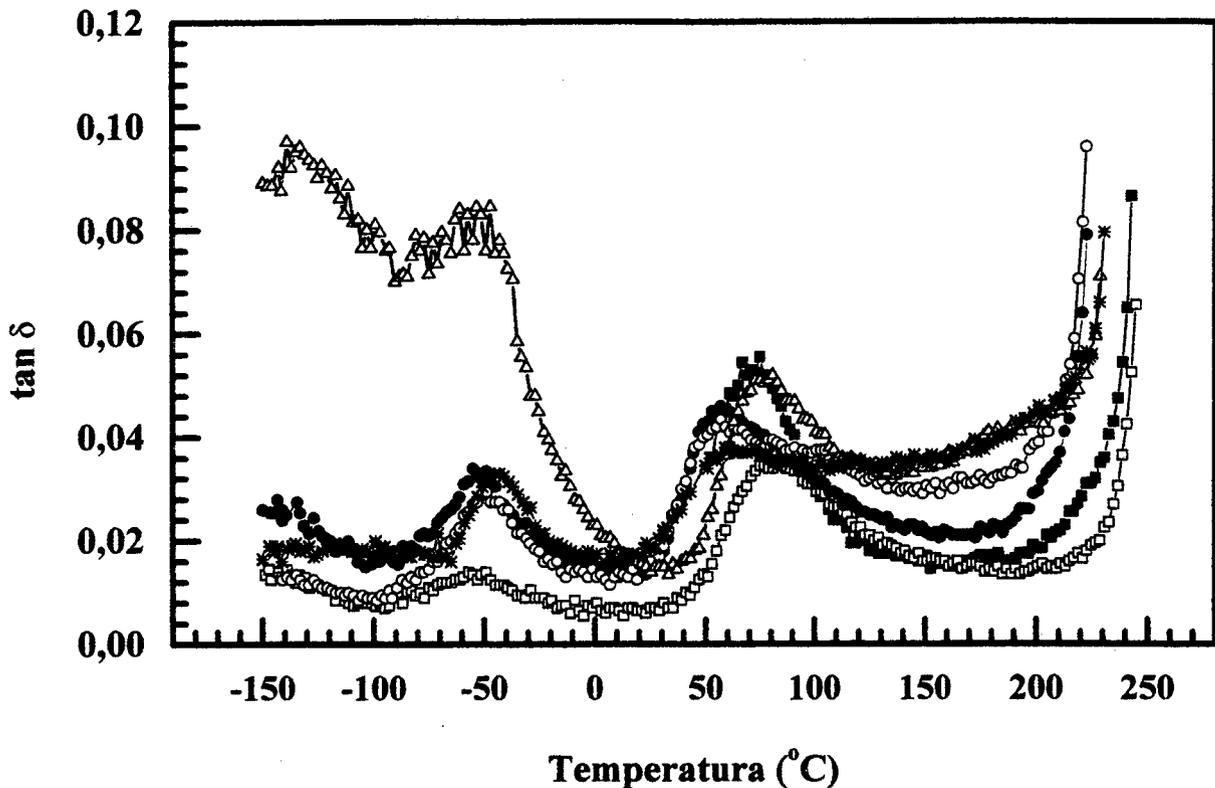


Figura 14 - Tangente de perda ($\tan \delta$) versus temperatura para os sistemas de blendas binárias e ternárias PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e dos componentes puros em presença de 1% de CuI.

—■— PA6; —□— 66/34/0/0; —●— 53/27/20/0; —○— 53/27/6/14;
—△— 53/27/0/20 e —*— 27/53/6/14.

2. 4. 2. Microscopia

A composição de uma blenda apresenta um papel predominante na determinação dos componentes que formam a fase dispersa e a matriz da mesma. Isto indica que nas blendas rica em um componente esse forma a matriz e os outros componentes, com menor proporção, formam a fase dispersa na matriz.

Algumas propriedades mecânicas de polímeros rígidos podem ser melhoradas através da mistura com elastômeros. Diferentes variáveis podem influenciar no resultado final destas propriedades. Em geral a morfologia da blenda ou mais especificamente o tamanho da partícula do elastômero é um dos fatores, mas sua influência pode variar

amplamente de um sistema para outro. O tamanho dessas partículas parece depender do mecanismo de deformação envolvido e possivelmente de outros fatores. Por exemplo, em geral é considerado que as partículas da borracha devem ser bem maior do que 1 μm para poliestireno enrijecido [44], entretanto para o náilon 6 e náilon 6,6 as partículas devem ser geralmente bem menor do que 1 μm [45]. Considera-se que algum grau de adesão e ligação da borracha e fase de matriz deve existir, e elastômeros de hidrocarbonetos não têm afinidade suficiente para polímeros polares como poliamidas, poliésteres, etc.

Estudos da morfologia foram realizados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Micrografias de MEV das superfícies de fratura das blendas binárias e ternárias, após serem submetidas ao ensaio da resistência ao impacto, são mostradas a seguir.

A Figura 15 mostra micrografias das blendas binárias (a) PA6/PPE (75/25), (b) PA6/SEBS (67/33) e (c) PA6/SEBS-g-AM (73/27). As características morfológicas observadas nas superfícies de fratura nestas blendas são bem distintas. Na mistura de PA6 com PPE partículas esféricas de PPE, com diferentes dimensões, podem ser identificadas dispersas na matriz de PA6 [Figura 15 (a)]. Observa-se que as partículas de PPE não estão homoganeamente distribuídas, ou seja, a distância média entre as partículas não é a mesma. Na blenda PA6/SEBS [Figura 15 (b)] não é verificado nenhum tipo específico de domínio dos componentes. Na blenda PA6/SEB-g-AM [Figura 15 (c)] também não se verifica nenhum tipo de domínio característico dos componentes, porém a morfologia é bem diferente daquela mostrada com SEBS, mostrando ser uniforme. Isto indica que há interação entre os grupos terminais amino da poliamida com o anidrido maleico enxertado no SEBS, como se esperava.

O comportamento da morfologia das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (60/10/-/-, % em massa) com diferentes grau de enxerto de anidrido maleico em SEBS é mostrado na Figura 16. A razão SEBS-g-AM/SEBS são: (a) 30/0; (b) 15/15 e (c) 0/30. Os tamanhos das partículas de PPE aumentam com a diminuição do grau de enxerto na blenda. Isto demonstra o efeito do conteúdo de AM contido no compatibilizador SEBS sobre as morfologias resultantes das blendas binárias PA6/PPE. A blenda com maior quantidade de AM resulta em domínios menos visíveis de partículas de PPE. Estas morfologias indicam que o SEBS reduz a tensão interfacial durante o processo de mistura por fusão resultando tamanhos de domínios menores das partículas na fase dispersa. Isto também sugere que o copolímero tribloco atua como agente compatibilizante.

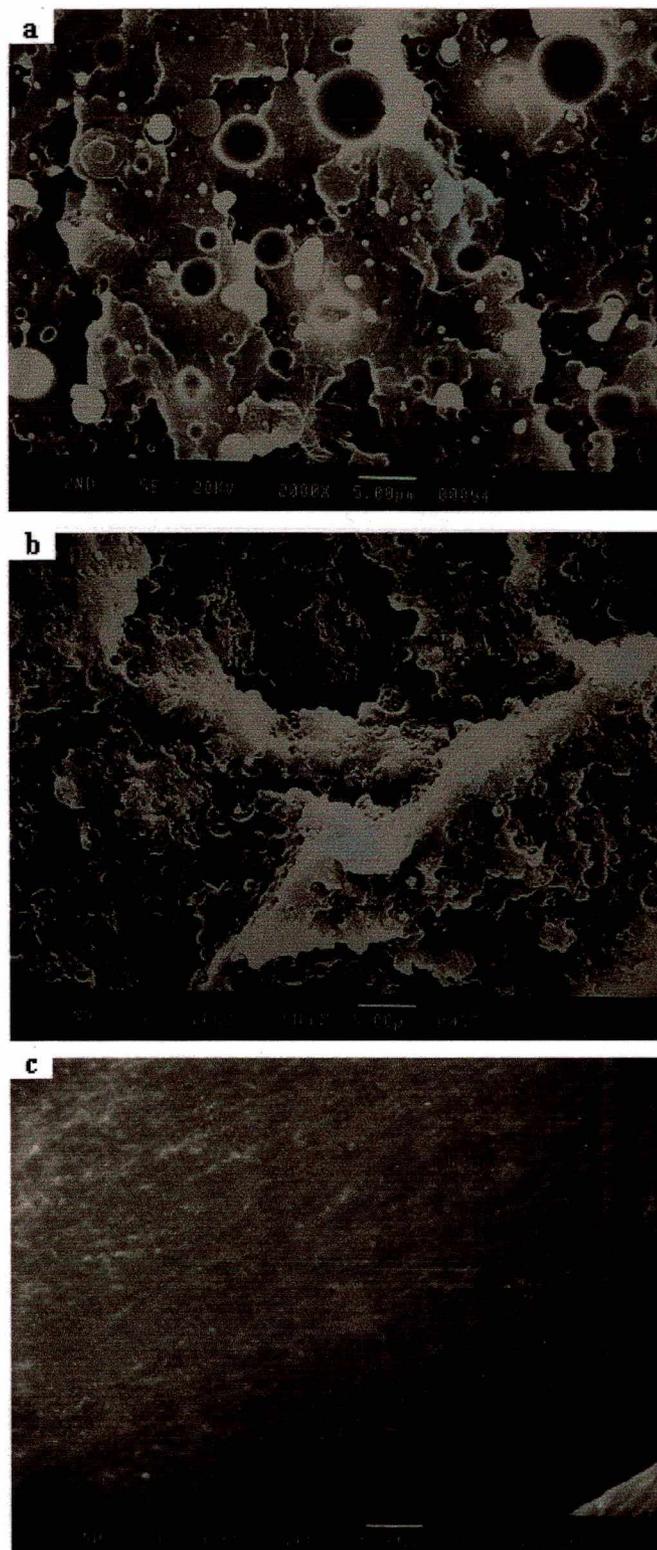


Figura 15 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas binárias: (a) PA6/PPE (75/25), (b) PA6/SEBS (67/33) e (c) PA6/SEBS-g-AM (73/27). Aumento 2000X.

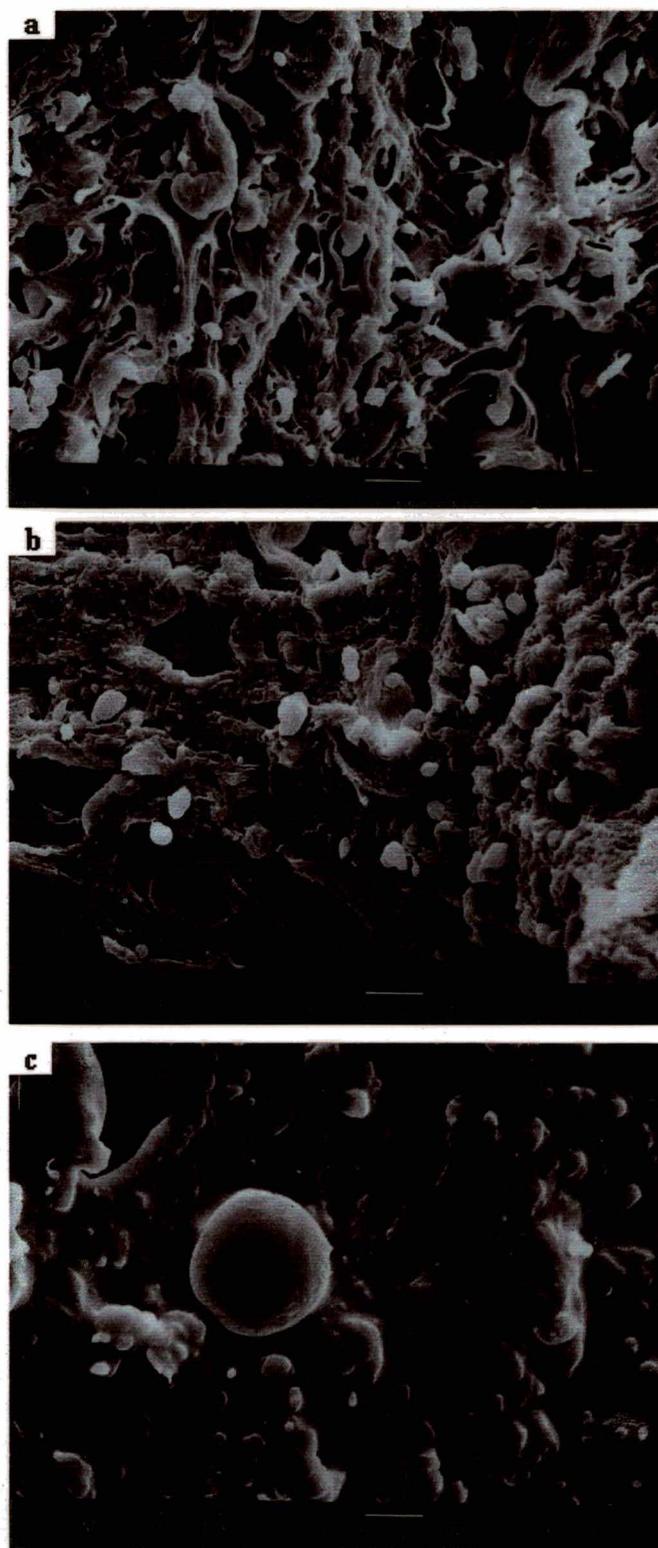


Figura 16 – Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (60/10/ - / ▴) com diferentes grau de enxerto de anidrido maleico. Razão SEBS-g-AM/SEBS: (a) 30/0; (b) 15/15 e (c) 0/30. Aumento de 1500X.

A análise do comportamento da morfologia das blendas com o aumento do conteúdo de PPE é mostrado na Figura 17(a-c). Como já comentado a blenda binária PA6/SEBS-g-AM mostra uma morfologia uniforme [Figura 15 (a) ou Figura 17 (c)]. As micrografias para as blendas ternárias, (b) e (c) mostram que partículas de PPE são deslocadas da matriz de PA6 após o teste de resistência ao impacto, formando buracos na superfície. Pode-se também observar que em certas regiões da superfície de fratura, as partículas quase se tocam e que, em outras regiões, existe uma grande distância entre elas. Os tamanhos das partículas de PPE são similares nas duas blendas, porém o número de partículas de PPE deslocadas é visivelmente maior naquela onde o conteúdo de PPE é maior. Isto sugere que quanto maior o conteúdo de PPE na blenda menor é a adesão interfacial dos componentes influenciando diretamente nos resultados das propriedades mecânicas.

A Figura 18 mostra três micrografias de MEV para as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS com composição de 60/10/ - / - , em percentagem de massa, variando-se a razão SEBS-g-AM/SEBS de (a) 30/0, (b) 15/15 e (c) 0/30. Em ambos os casos PPE e o SEBS estão dispersos na matriz de PA6. Quando apenas SEBS-g-AM está presente na blenda ternária a matriz PA6 é esticada em forma de fibras e que as partículas de PPE deformadas estão presentes, sugerindo que alguns domínios de PPE são fraturados em vez de deslocados durante o impacto. Não observa-se claramente domínios de um ou outro componente disperso na matriz. Quando quantidades iguais de SEBS-g-AM e SEBS são utilizadas na blenda binária partículas de PPE podem ser visualizadas. Verifica-se que a adesão interfacial entre os componentes da blenda não é boa, pois observa-se formação de vazios e buracos devido ao deslocamento de partículas de PPE do material quando submetido ao teste de resistência ao impacto. A morfologia da blenda ternária usando apenas SEBS [Figura 18 (c)] mostra diferentes domínios dos componentes. Estes resultados indicam que a morfologia das blendas é dependente da própria combinação de SEBS-g-AM e SEBS e quanto maior o conteúdo de anidrido maleico na blenda existe uma tendência de uma morfologia apresentando-se em forma de fibras.

A Figura 19 mostra micrografias de MEV para superfícies fraturadas após as amostras serem submetidas as medidas de resistência ao impacto das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS com composição 62/21/ - / - (% em massa), com SEBS-g-AM/SEBS na razão: (a) 17/0; (b) 8,5/8,5; (c) 0/17. Através

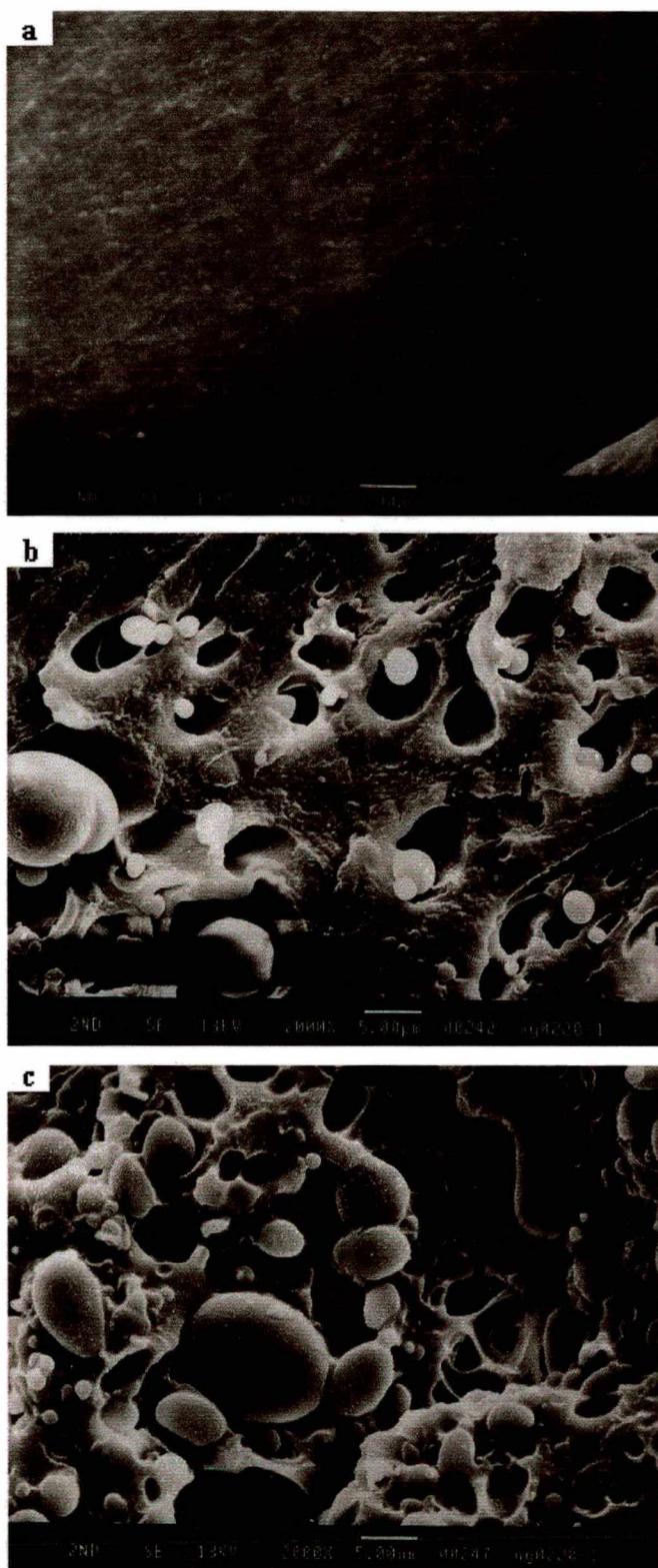


Figura 17 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM, em % de massa, nas composições: (a) 73/-/27, (b) 68/06/26 e (c) 58/21/21.

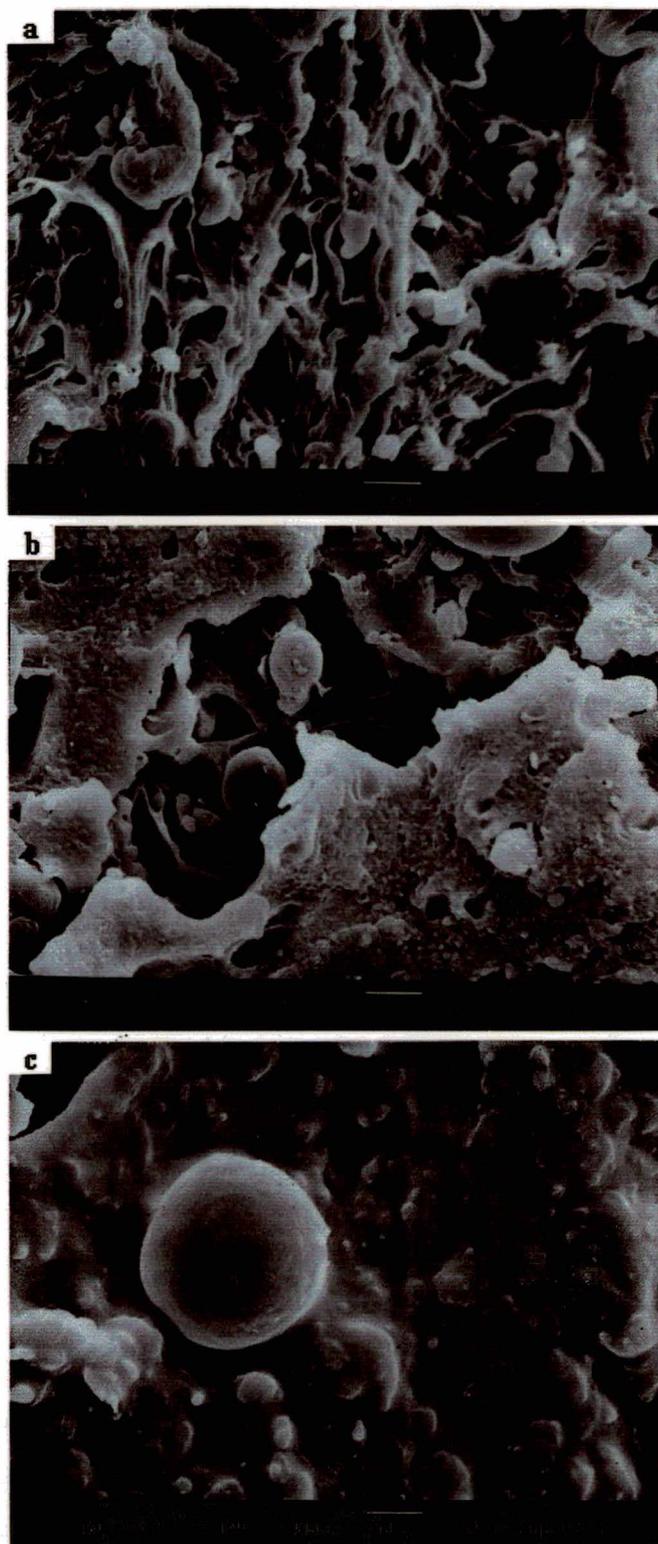


Figura 18 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas, após teste de resistência ao impacto, das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (60/10/-/-, % em massa) com SEBS-g-AM/SEBS na razão: (a) 30/0; (b) 15/15 e (c) 0/30. Aumento 2000X.

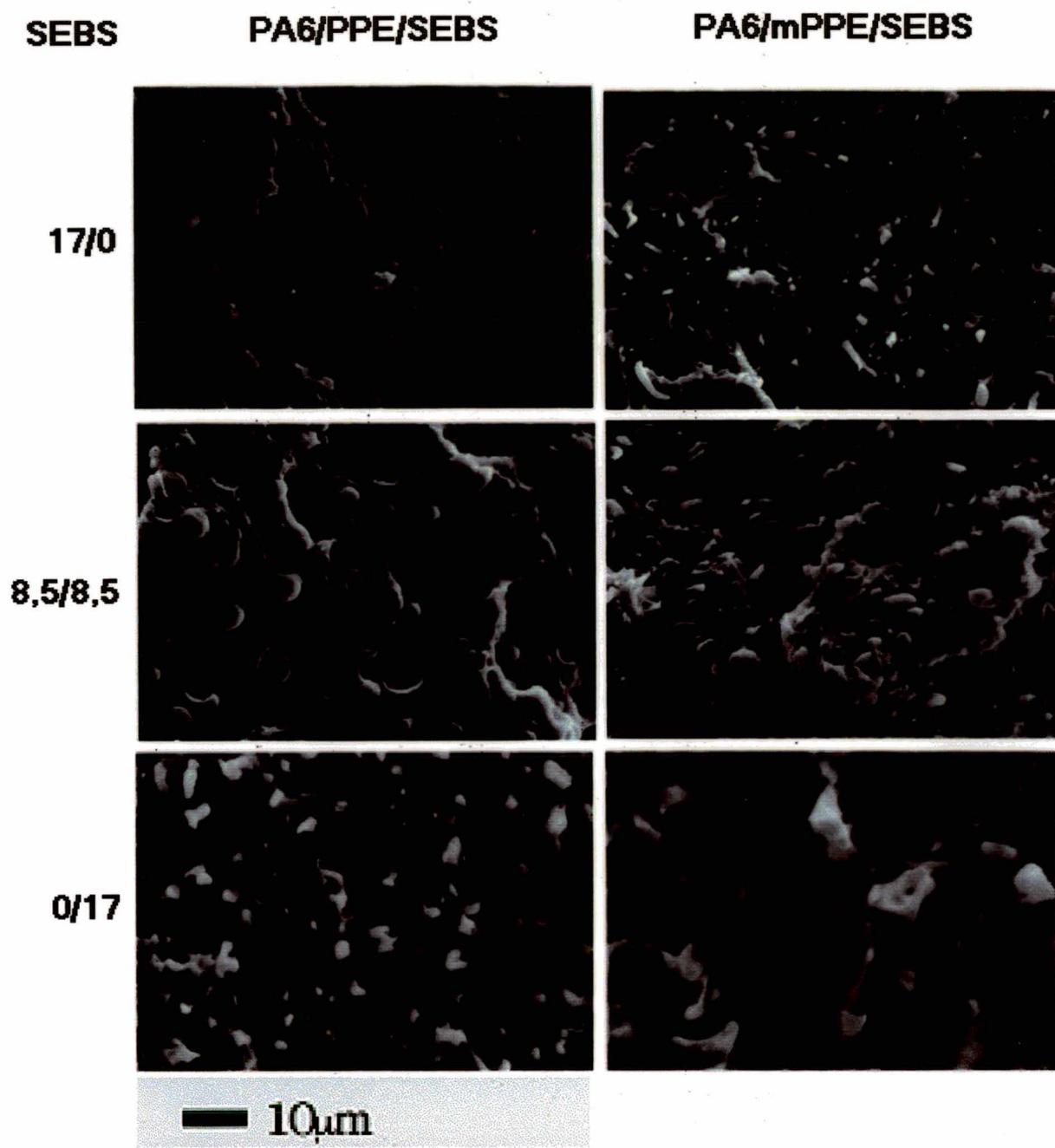


Figura 19 - Micrografias de MEV das superfícies das amostras submetidas ao teste de resistência ao impacto, dos sistemas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/ - / - , % em massa), com SEBS-g-AM/SEBS na razão: (a) 17/0; (b) 8,5/8,5; (c) 0/17.

destas microscopias é feito um estudo comparativo das blendas utilizando-se PPE e das blendas com mPPE. Como descrito na seção 2.3.1 o mPPE é uma blenda miscível de PPE com 20% de PS. Todas as micrografias mostram comportamento da morfologia com as

mesmas características das anteriormente comentadas, tanto as com PPE como as com mPPE. Através destas micrografias é observado que as blendas PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS apresentam melhor adesão do que as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS. Isto porque as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS mostram mais buracos indicando que maior número de partículas de PPE foram arrancadas da matriz de PA6 com uma leve fratura da superfície. Os aspectos dessas diferentes morfologias, com o uso de mPPE, sugerem haver maior resistência ao impacto o que poderá modificar as propriedades mecânicas mais significativamente que quando usando PPE.

A influência de CuI sobre as propriedades dos sistemas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS pode ser avaliada através das micrografias de MEV mostradas na Figura 20. Em todas as blendas os componentes PPE ou mPPE e SEBS-g-AM e SEBS estão dispersos na matriz de PA6. Para todas as blendas com PPE podem ser observadas partículas de PPE e após o teste de resistência ao impacto algumas dessas partículas foram deslocadas. Os tamanhos das partículas de PPE diminuem com o aumento de SEBS-g-AM na blenda. A distância entre os vazios deixados pelas partículas deslocadas não são uniformes. A adesão interfacial com adição de CuI não variou. Quando apenas SEBS-g-AM é usado verifica-se uma maior adesão interfacial do material.

Nas blendas com mPPE o comportamento é idêntico ao das blendas com PPE. Nestas blendas os domínios de fase e tamanhos das partículas tornam-se significativamente bem menor quando SEBS-g-AM é usado. Nota-se também que há um menor número de buracos formados com o deslocamento de partículas de PPE. Estas observações sugerem que existe melhor adesão interfacial do que aquelas mostradas no sistema com PPE em vez de mPPE. Assim constata-se que a pequena quantidade de sal não influencia de maneira significativa na morfologia das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS.

Estudos morfológicos foram também realizados usando-se um microscópio eletrônico de transmissão. A utilização das técnicas de MET revela a estrutura fina de blendas poliméricas, tais como a presença de inclusões e partículas dispersas muito pequenas, que geralmente não podem ser detectada por técnica mais simples como a microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica com luz polarizada. A visualização ampliada da morfologia produzidas pelas técnicas de MET é útil para se ter um melhor entendimento de como o agente compatibilizante altera o desenvolvimento da

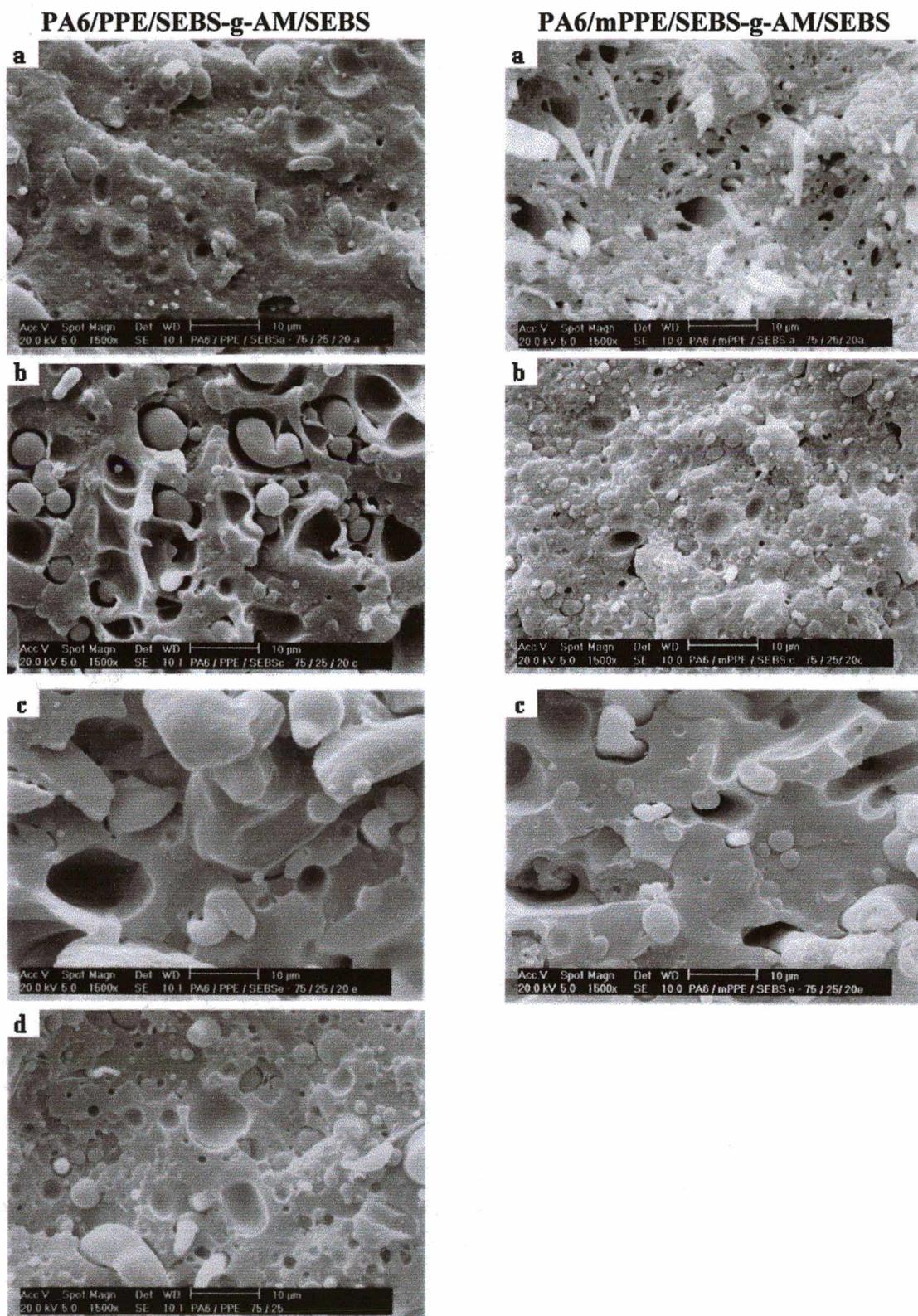


Figura 20 - Micrografias de MEV das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/ - / - , % em massa) com 1% de CuI com razão SEBS-g-AM/SEBS: (a) 17/0; (b) 8,5/8,5; (c) 0/17 e (d) (75/25/ - / -).

morfologia de fase nestas blendas e, por sua vez, como isto influencia as propriedades finais da blenda.

A Figura 21 mostra micrografias de MET ilustrando a formação de fase das blendas (A) PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e (B) PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS com composição 62/21/-/- (% em massa). A soma da percentagem em massa de SEBS-g-AM e SEBS é igual a 17. O SEBS é um elastômero termoplástico separado por micro fases onde os blocos de PS, em ambas extremidades, estão associados em domínios rígidos que forma uma rede na matriz de poli(etileno-co-butileno) (PEB) flexível. Tendo este micro domínio estrutural, SEBS pode ser identificado nestes sistemas de blendas pelo uso de RuO_4 como um agente de tingimento para os domínios de PS [46]. Como foi mencionado anteriormente, os domínios dispersos nestas blendas são compostos de PPE e SEBS, enxertado e puro, enquanto a PA6 forma a matriz. O desenvolvimento da morfologia através de interação interfacial nestas blendas ternárias é mostrado nesta série de micrografias com diferentes graus de enxerto de anidrido maleico. As partículas esféricas claras, observadas nas micrografias, são do PPE enquanto as partículas pequenas e partes escuras são do SEBS. Nas blendas de PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS quando apenas SEBS é usado pode-se observar que as partículas de PPE e SEBS estão distribuídas ao acaso, sugerindo que não existe uma interação interfacial entre os componentes da blenda. Quando SEBS-g-AM e SEBS são adicionados juntos, na razão 8,5/8,5, observa-se um encapsulamento incompleto pelo SEBS puro dos domínios de PPE. Nestas blendas em que SEBS-g-AM e SEBS estão presentes os domínios das borrachas na matriz PA6 são alargados, indicando que ambas estão envolvidas formando um sistema monofásico. Portanto, a reatividade interfacial pode ser controlada pela variação de SEBS-g-AM para SEBS puro. Quando apenas SEBS-g-AM é usado o AM enxertado no SEBS reage com os grupos terminais amino da PA6 e como resultado disso uma fina dispersão de SEBS na matriz de PA6 pode ser adquirida e ao mesmo tempo o SEBS encapsula completamente os domínios de PPE como pode ser observado. Considerando os domínios compostos por PPE e SEBS juntos no sistema PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS pode ser mencionado que uma interação interfacial entre a PA6 e o SEBS-g-AM leva a uma mudança na formação destes domínios. Ou seja, a mudança de uma morfologia onde partículas de PPE e SEBS estão distribuídas juntas e ao acaso para uma formação de encapsulamento, onde PPE é encapsulado por SEBS enxertado. Um comportamento quase similar para a variação da

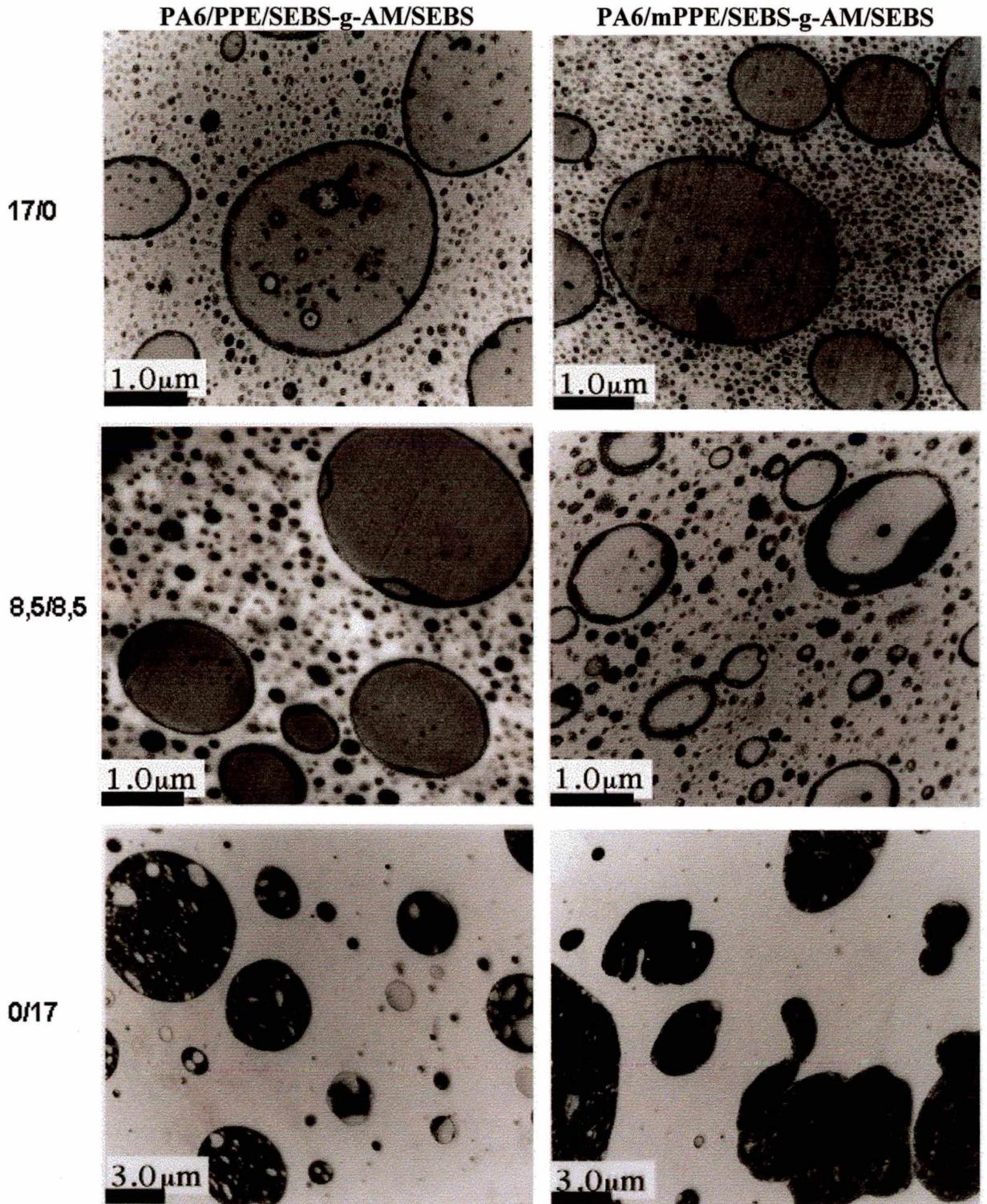


Figura 21 - Micrografias de MET mostrando os domínios de PPE ou mPPE com SEBS-g-AM/SEBS na matriz de PA6. A percentagem total da mistura SEBS-g-AM e SEBS nas blendas foi de 17%, sendo a razão destes componentes indicada na figura.

formação de fase por interação interfacial pode também ser observado quando mPPE é usado nas blendas ternárias. O encapsulamento das partículas de PPE pelo SEBS são alcançados gradativamente com o aumento do conteúdo de SEBS-g-AM na blenda. Quando ambos SEBS estão presentes verifica-se um encapsulamento parcial, porém a espessura do SEBS circundando a partícula de PPE é mais larga do que aquela mostrada no sistema PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS. Ao ser usado apenas SEBS-g-AM a espessura de fase de SEBS encapsulando PPE diminui. Esta variação de comportamento é devido a mistura de 20% de PS no PPE. Estes resultados sugerem que interação interfacial ocorre quando se verifica encapsulamento das partículas de PPE pelas partículas de SEBS, sugerindo que reatividade interfacial baixa é suficiente para dar uma encapsulamento completo no sistema de blendas PA6/mPPE/SEBS, entretanto, no sistema de blenda PA6/PPE/SEBS, reatividade interfacial mais elevada é requerida para obter encapsulamento completo.

A Figura 22 mostra a situação interfacial entre os domínios de PA6 e PPE no qual os domínios de PS no SEBS, estão tingidos com RuO₄. Parte das micrografias de MET das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/-/-, % em massa) com razões de SEBS-g-AM/SEBS puro de 17/0 e 5/12, como podem ser vistas, foram ampliadas. Estas micrografias revelam estruturas de micro-domínios de SEBS na interface entre PA6 e PPE. Nas micrografias de magnitude 500 nm nota-se que há dois tipos de domínios, em termos do tamanho, na matriz PA6. O maior deles corresponde aos domínios de PPE e o menor corresponde aos domínios de SEBS. A micrografia com magnitude de 100 nm da blenda com apenas SEBS-g-AM leva a imaginar que a estrutura de micro domínio de SEBS na interface entre PA6 e SEBS-g-AM é desordenada devido à reação química entre estas interfaces. O encapsulamento de SEBS-g-AM é tão fino que nenhuma estrutura mostrando micro domínio original de SEBS aparece sobre os limites de domínios. Com a adição de SEBS na blenda, a espessura de SEBS circulando os domínios de PPE torna-se mais larga e a estrutura de micro domínio original dos domínios de PS aparecem numa grande área (micrografia de magnitude 50 nm). Pode-se observar claramente que a estrutura de micro domínio original de SEBS, na qual PS forma cilindros arranjados hexagonalmente na matriz de PEB, permanece entre os dois tipos de interfaces na blenda, mesmo que o encapsulamento de SEBS-g-AM sobre os domínios de PPE seja incompleto. Através da formação de estrutura de micro domínio sobre a interface entre PA6 e PPE, espera-se que o SEBS funcione como um elastômero termoplástico sobre os limites de domínios entre a

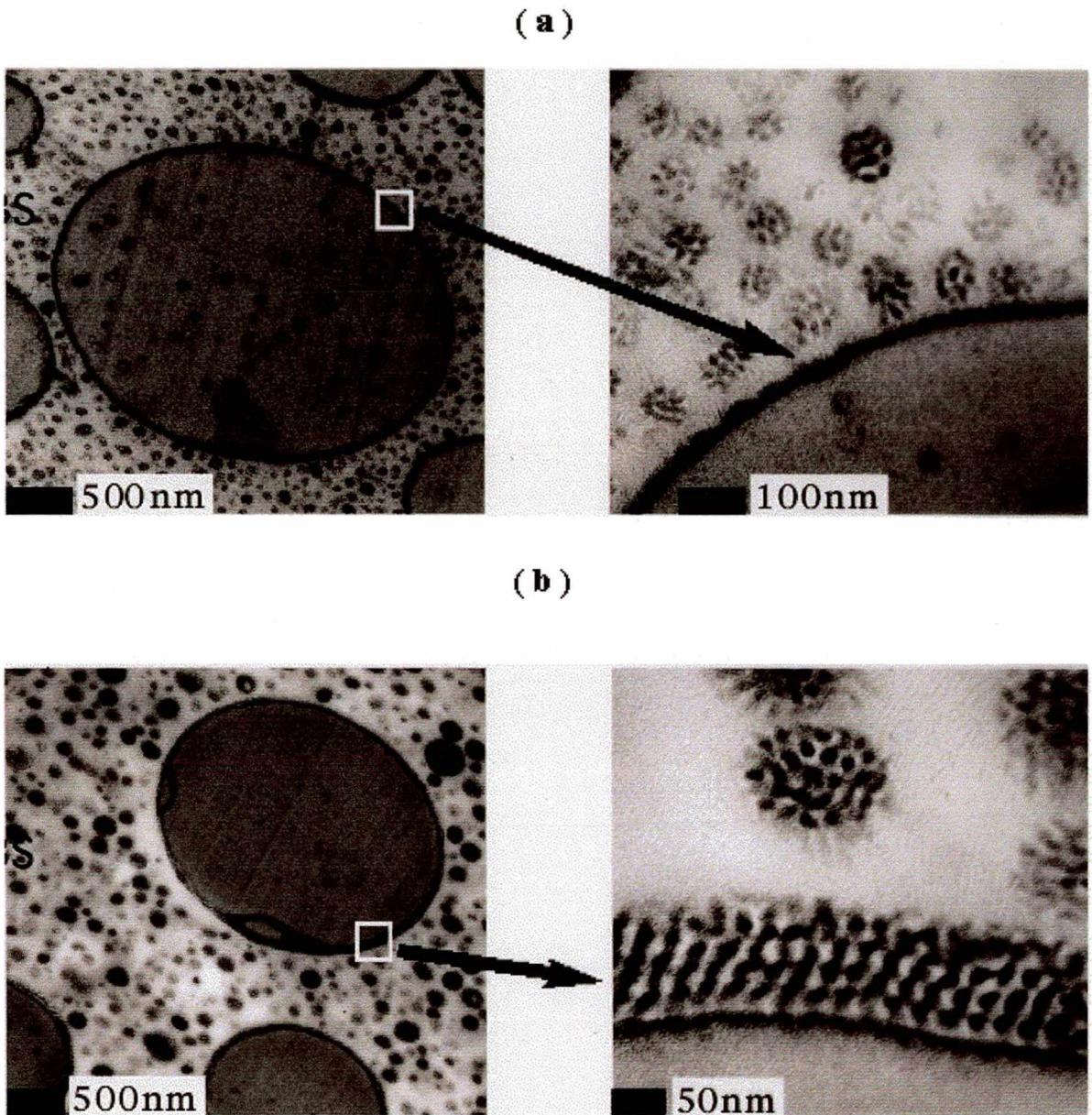


Figura 22 - Micrografias de MET das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/ - / - , % em massa). Razão SEBS-g-AM/SEBS: (a) 17/0 e (b) 5/12.

PA6 e o PPE e, em consequência disto, promova uma distribuição de tensão e transfira a energia de impacto para a fase de PPE. A formação de estrutura de micro domínio de SEBS sobre o limite de domínio pode enrijecer a interface suficientemente para compensar a

encapsulação incompleta de SEBS nas partículas de PPE. Isto influenciará diretamente no resultado da resistência ao impacto das blendas mostrando que as compatibilizadas com combinações mistas de SEBS-g-AM e SEBS levam à obtenção de resultados maiores do que aquelas utilizando-se apenas um desses componentes separadamente.

Micrografias de MET para as blendas PA6/PPE/SEBS e PA6/mPPE/SEBS (62/21/17, % em massa) mostrando a aparência da formação de fase e parte ampliada deste micrografia focalizando a situação interfacial entre o PA6 e o SEBS e entre o PPE ou mPPE e o SEBS, podem ser visualizados na Figura 23. Estas micrografias revelam que em ambas interfaces as camadas de PS e do SEBS encobrem ambos os polímeros. Este comportamento é indicativo que ambos os polímeros, PA6 e PPE, têm melhor compatibilidade com os blocos de PS do que com os blocos PEB presentes no SEBS. As partículas de PPE estão dispersas sobre as partículas de SEBS indicando que nenhuma interação interfacial ocorre entre os componentes.

Domínio das morfologias de blendas PA6/PPE-g-AM/SEBS-g-AM com composição de 62/21/17, % em massa, são mostrados na Figura 24. A matriz é a PA6 e SEBS foi tingido com RuO₄. Dois tipos bem distintos de domínios dispersos na matriz da PA6 podem ser vistos. O maior deles são partículas esféricas de PPE-g-AM encapsulando partículas de SEBS e o outro, partículas menores de SEBS-g-AM. Neste caso, como já citado, as partículas de SEBS são encapsuladas pelas partículas de PPE-g-AM e ambos os polímeros dispersos podem formar reação de enxerto com a PA6, através do anidrido maleico. Isto deve ter causado a formação de domínios diferente daquele observado para as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM e PA6/mPPE/SEBS-g-AM. Mesmo assim, estas micrografias de TEM mostram que ocorre interação interfacial entre os componentes da blenda.

A Figura 25 é um esquema de obtenção de fases com diferentes composições por interação química interfacial nos três diferentes sistemas investigados, variando-se a razão de SEBS enxertado com anidrido maleico e SEBS. Todos os sistemas mostram formação de fase, a qual exibem duas fases diferentes, dispersas em PA6, como matriz. A utilização de SEBS não favorece a interação interfacial nestes sistemas. As partículas de SEBS estão distribuídas sobre as de PPE aleatoriamente. Nos sistemas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS a encapsulação pelo SEBS dos domínios de PPE podem ser obtido quando em presença SEBS-g-AM ou SEBS-g-AM/SEBS. Isto sugere que a interação interfacial ocorre entre os componentes das blendas. Um outro fato

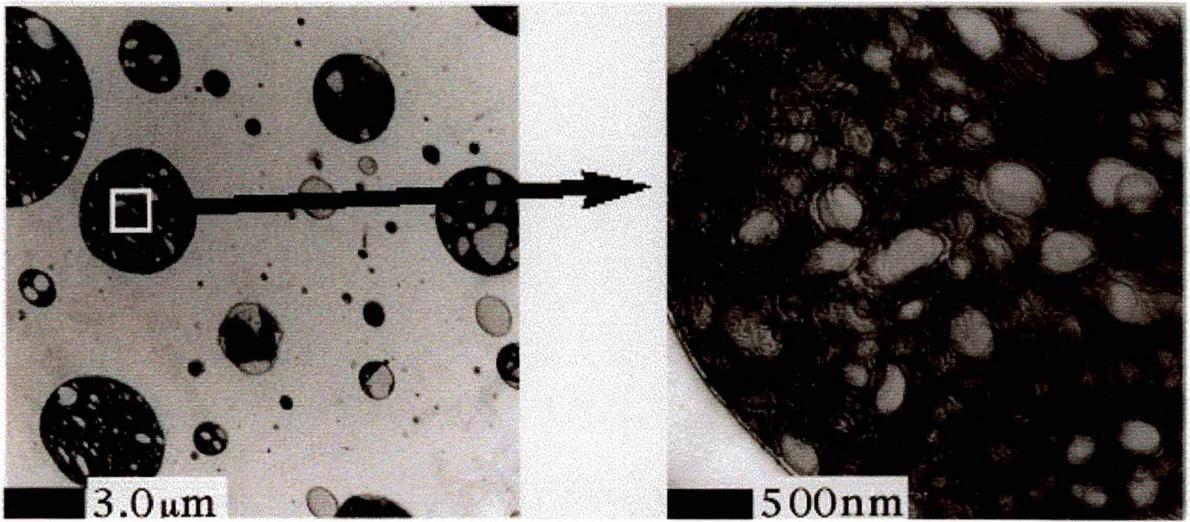
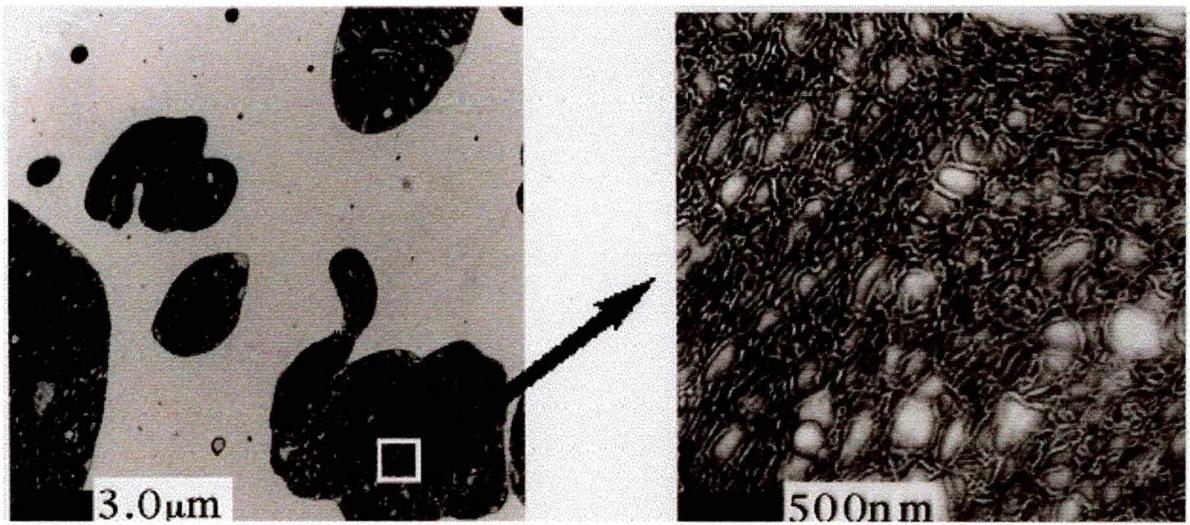
PA6/PPE/SEBS**PA6/mPPE/SEBS**

Figura 23 - Micrografias de MET das blendas PA6/PPE/SEBS e PA6/mPPE/SEBS (62/21/17, % em massa).

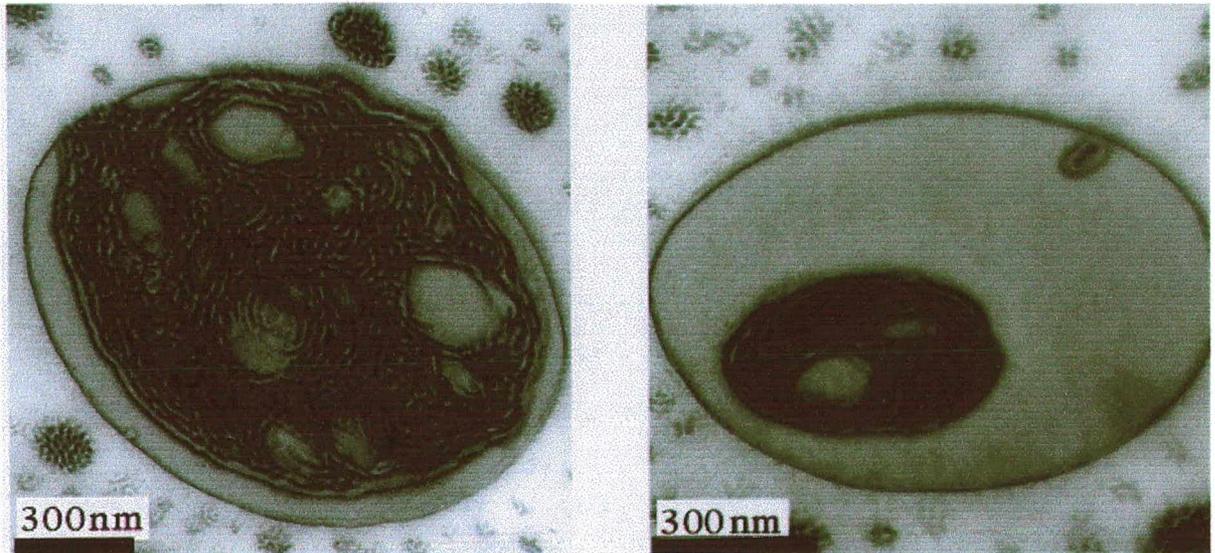


Figura 24 - Micrografias de MET mostrando a fase da blenda PA6/PPE-g-AM/SEBS-g-AM (62/21/17, % em massa).

observado é em relação a espessura das partículas de SEBS encapsulando as partículas de PPE, sendo mais larga no sistema de blendas PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS do que no sistema PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, possivelmente devido a presença de PS no mPPE. O sistema PA6/PPE-g-AM/SEBS-g-AM/SEBS mostra comportamento inverso daquele observado para os dois sistemas acima comentados. As partículas de SEBS são encapsuladas pelas partículas do PPE-g-AM. Nos três sistemas mostrados a reatividade química interfacial aumenta quando o polímero enxertado com AM é introduzido na blenda.

O diâmetro médio em número dos domínios dispersos de PPE e SEBS na matriz de PA6 como uma função da razão de SEBS-g-AM para SEBS nos sistemas de blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS com composição 62/21/ - / - , % em massa, são mostrados na Figura 26 (a) e (b), respectivamente. A soma total de SEBS-g-AM e SEBS é de 17%. Ambos os sistemas mostraram ter quase o mesmo tamanho de partículas tanto para as partículas de PPE ou mPPE como para as de SEBS.

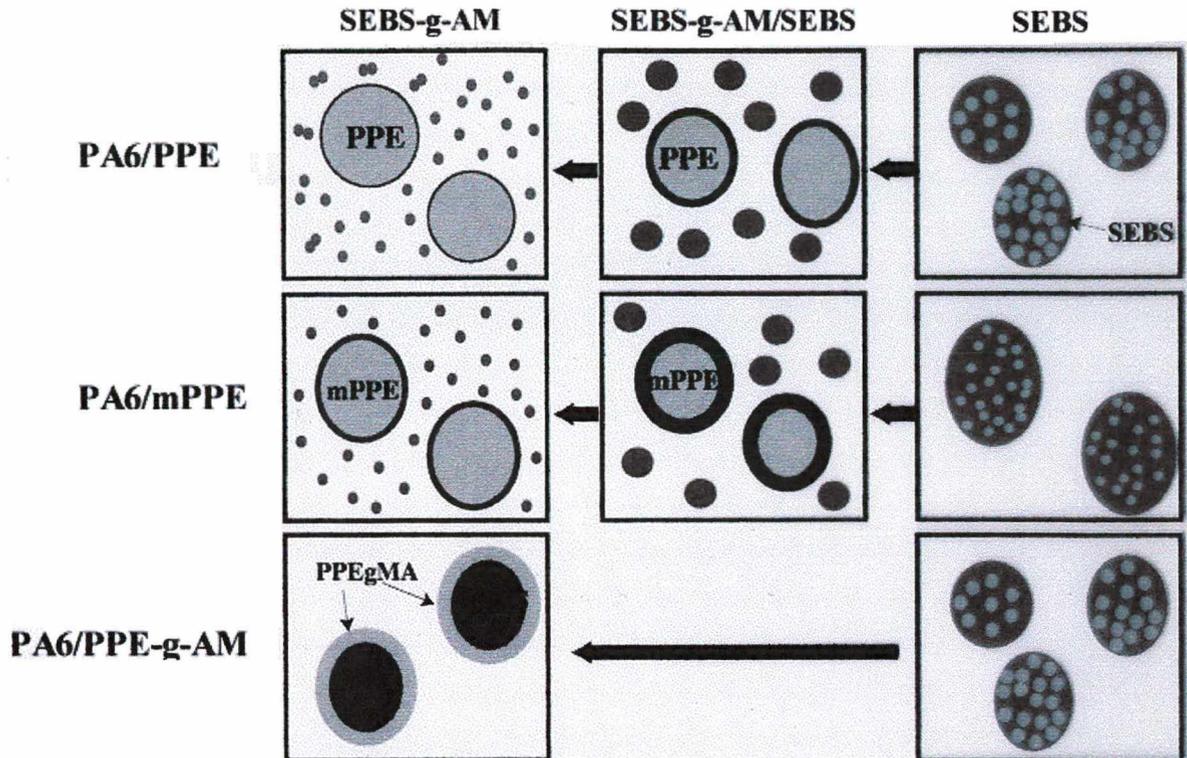


Figure 25 – Esquema de obtenção de fases com diferentes composições por interação química interfacial para os sistemas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/PPE-g-AM/SEBS-g-AM/SEBS.

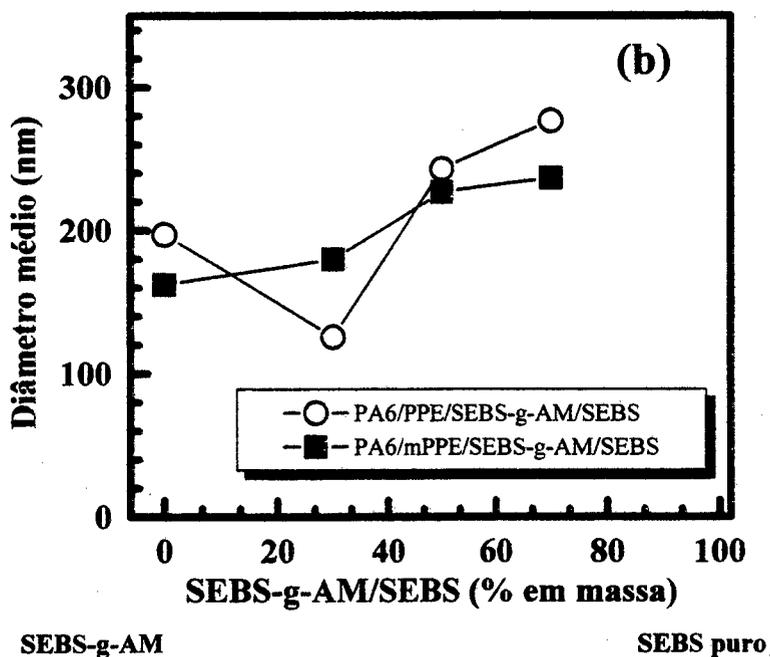
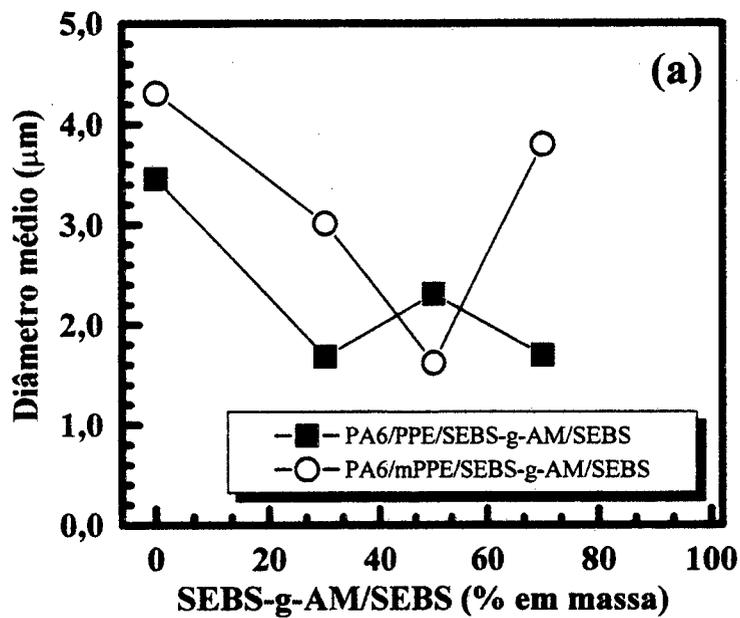


Figura 26 - Diâmetro médio dos domínios de: (a) PPE ou mPPE e (b) SEBS, dispersos na matriz da PA6 em função da relação SEBS-g-AM/SEBS.

2. 4. 3. Propriedades mecânicas

A determinação da resistência ao impacto fornece um modo rápido e prático de se avaliar qualitativamente a capacidade de um material absorver energia. Desse modo, mesmo depois do desenvolvimento das técnicas mecânicas de fratura, a medida da resistência ao impacto Izod continuam sendo empregadas para qualificar o comportamento à fratura desses materiais.

Em geral, uma blenda polimérica compatibilizada tem dimensões de domínio de fase mais fino, maior área de contato interfacial e elevada adesão interfacial do que a correspondente blenda não compatibilizada que é crítica para transferência de tensão entre as fases.

Na Tabela 2 são listadas as propriedades mecânicas medidas das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS 53/27/ - / - (% de massa), com diferentes razões de SEBS-g-AM/SEBS e da PA6 pura incluindo a resistência ao impacto, de corpos de prova entalhadas, e o módulo. A PA6 pura é um material dúctil e sobre efeito da carga apresentou “pescoço” enquanto o PPE apresentou “rachaduras” por ser um material quebradiço. As medidas das propriedades mecânicas do PPE puro não foram relacionadas na Tabela 2 devido todos os seus corpos de prova apresentarem vazios e portanto não refletiriam os verdadeiros resultados da análise. Blendas de PA6/PPE variando níveis de SEBS e SEBS-g-AM foram preparadas usando os procedimentos descrito no item 2.3.3.6, na seção de materiais e métodos. Todas as blendas mostraram ser quebradiças quando submetidas ao entalhe e com baixas resistência ao impacto, inferiores ao da PA6 pura. As blendas preparadas na máquina compacta de mistura mostram valores de resistência ao impacto quase o dobro daquelas preparadas na extrusora e máquina de modelagem por injeção. Como esperado há um endurecimento do material quando o copolímero em bloco enxertado é adicionado. Ambos os tipos de SEBS causa diminuição no módulo e na tensão no ponto limite em relação a PA6 pura devido a diminuição da fase cristalina (de maior rigidez que a fase amorfa). Esta redução é levemente superior quando é utilizado quantidade maior ou igual de SEBS-g-AM do que SEBS puro na blenda. Por ser um material dúctil a PA6 apresenta valor maior de alongamento na ruptura comparado com aqueles obtidos para as blendas. Este comportamento é devido a natureza elástica do SEBS, cuja adição de SEBS-g-AM a PA6 faz diminuir a tensão no ponto limite mas aumenta seu a

Tabela 2 - Propriedades mecânicas da PA6 pura e das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS, preparadas por extrusão e injeção e na máquina compacta de mistura.

PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS	Resistência ao Impacto (J m ⁻¹)	Módulo (GPa)	Tensão Limite (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Extrusão e injeção				
100/ - / - / -	82,9	14,4	61,8	230,1
53/27/20/ -	53,2	7,0	27,8	13,7
53/27/14/ 6	55,4	9,2	32,0	10,3
53/27/10/10	43,5	8,5	30,7	15,8
53/27/ 6/14	39,7	5,9	25,3	20,6
53/27/ - /20	40,4	6,0	22,1	11,6
Máquina compacta:				
100/ - / - / -	78,3			
53/27/20/ -	81,4			
53/27/14/ 6	102,5			
53/27/10/10	96,2			
53/27/ 6 /14	91,4			
53/27/ - /20	66,4			

alongamento por meio da formação de interação química na interface entre PA6 e SEBS-g-AM.

Como apontado por Kunore [47] e Nielson [48] a ruptura de uma blenda é atribuída à falha na adesão entre a fase dispersa e a matriz, através de formação de regiões distorcidas designadas esfarrapamentos (crazing or dewetting effect) a qual faz com que haja uma diminuição drástica no valor do módulo do material. No nosso caso também admitimos que os valores obtidos é devido à falha na adesão interfacial entre os componentes.

O alongamento na ruptura é sensível à situação interfacial. Para adquirir um alongamento de fratura elevado com blendas multifásicas, os domínios têm que ser alongado sob a deformação da matriz. Por meio disto uma forte adesão no domínio limite é

essencial. Para adquirir deformação de fratura elevada a adesão interfacial tem que ser bastante grande para prevenir deslocamento de domínio antes do limite [49]. Entretanto a adesão interfacial entre os domínios de PPE e da matriz PA6 compatibilizada com SEBS-g-AM é especulada ser acima da tensão no ponto limite deles. Comparada com valores de blendas binárias não compatibilizada com SEBS, por exemplo poliamida 6/policarbonato (PC) [50], o alongamento na ruptura é muito baixo. Isto significa que a adesão interfacial entre o PA6 e o PPE é insuficiente e daí o deslocamento entre os domínios de PPE e a matriz PA6 ocorre durante a alongação. Em outras palavras, sob grande alongação da matriz PA6/SEBS-g-AM a força interfacial torna-se baixa e então a transferência de tensão torna-se menos efetiva, conseqüentemente os domínios de PPE não podem seguir a deformação da matriz, resultando no deslocamento.

A Figura 27 apresenta alguns resultados dos testes de tração, respectivamente os de (a) módulo de elasticidade ou de Young, (b) da força no ponto limite e (c) de alongamento na ruptura dos corpos de prova das blendas. O módulo é sempre mais elevado nas blendas em que o nível de SEBS-g-AM é maior ou igual ao conteúdo de SEBS, indicando que a combinação das borrachas aumenta a rigidez do material. A tensão no ponto limite também mostra esta mesma tendência. Todavia o alongamento do material mostra comportamento inverso daquele verificado pelo módulo e pela tensão. Isto pode ser causado por comportamentos de deformações plásticas variáveis das amostras. Mesmo a matriz sendo a PA6 os valores do alongamento nas blendas ternárias são bem inferiores ao da PA6 pura. Esta blendas mostram comportamento de material dúctil, conforme mencionado acima. Levando em consideração as variações morfológicas discutidas no item anterior, pela variação na razão de SEBS-g-AM para SEBS, três fatores os quais refletiria no resultado de resistência ao impacto podia ser mudado na formação dessas fases. O primeiro é o tamanho dos domínios de SEBS dispersos na matriz de PA6, o segundo é o tamanho das partículas de PPE (domínios de PPE) e finalmente a situação interfacial entre os domínios de PPE e a matriz. Portanto estes três fatores são os responsáveis pelo comportamento da resistência ao impacto das blendas.

A Figura 28 mostra a relação entre a resistência ao impacto e a composição para blendas binárias e ternárias de PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6 pura como uma função de razão de SEBS-g-AM/SEBS. Estas amostras foram preparadas na máquina compacta de mistura e com diferentes composições. PA6 pura apresenta uma força de impacto de $82,9 \text{ J.m}^{-1}$. Não foi possível determinar a força de impacto do PPE puro devido

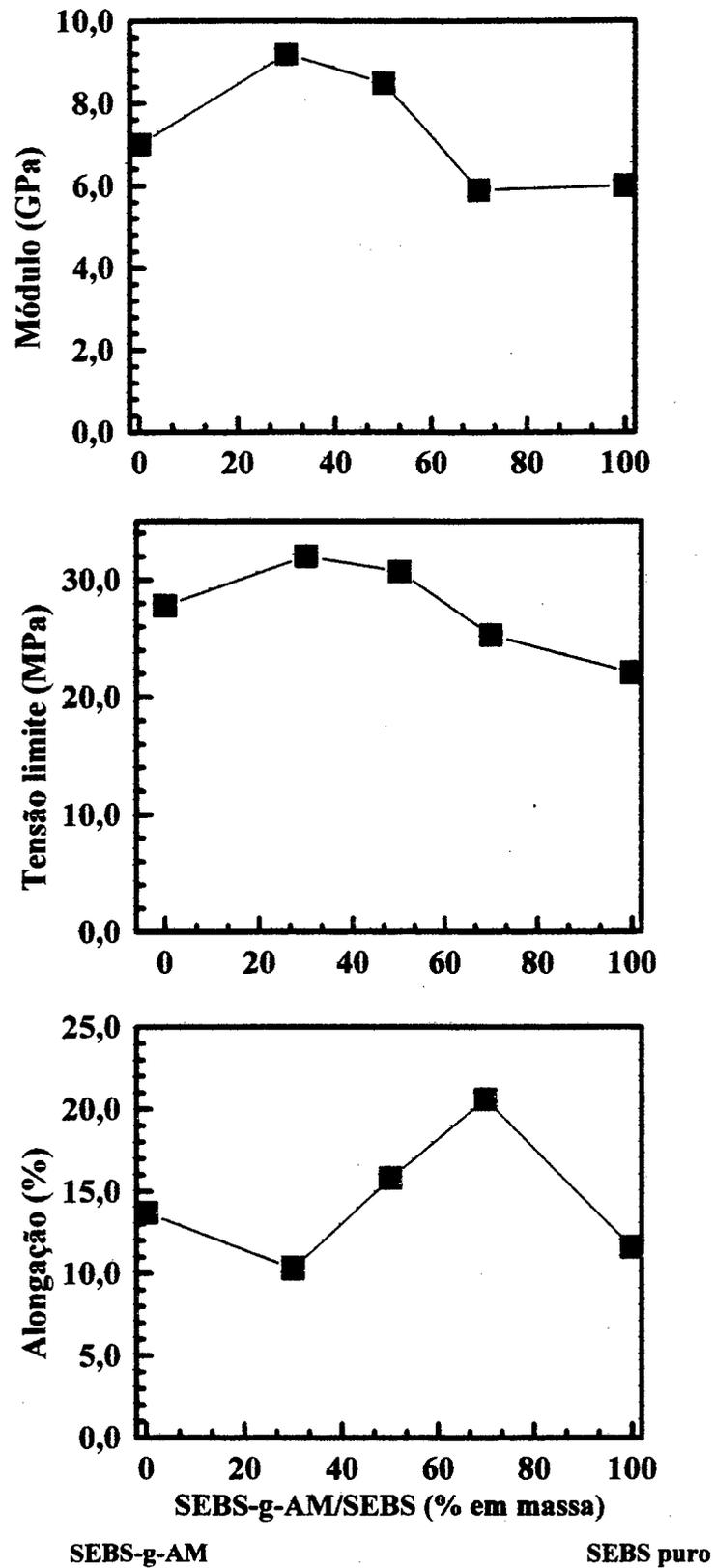


Figura 27 - Medidas (a) do módulo, (b) da tensão limite e (c) da alongação como função da razão SEBS-g-AM/SEBS para o sistema de blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (53/27/-/-, % em massa).

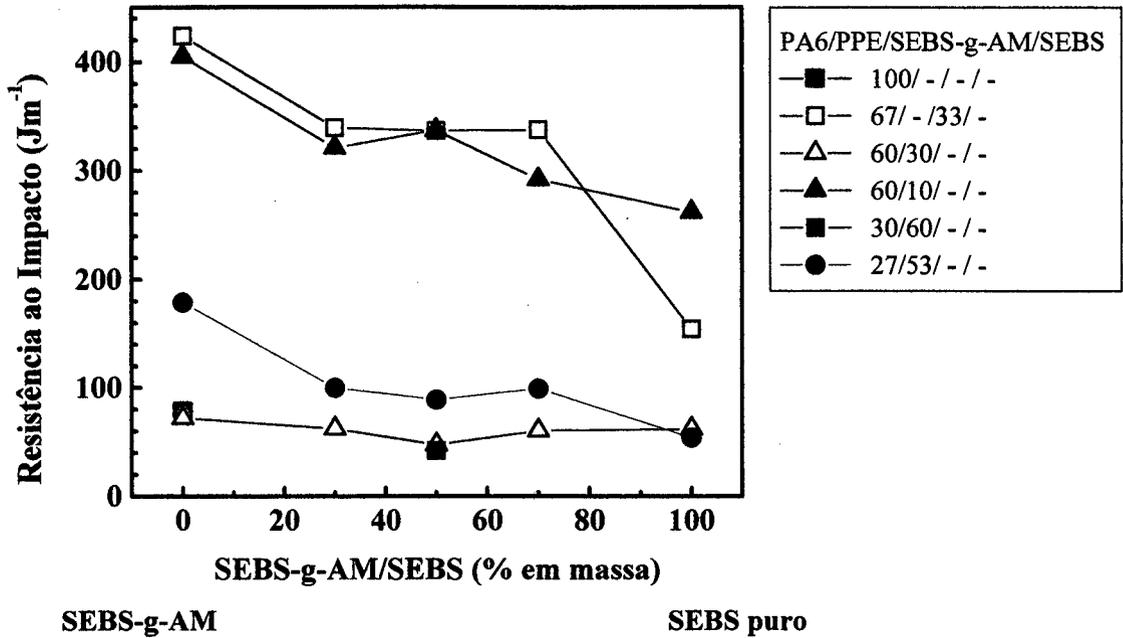


Figura 28 – Resistência ao impacto com diferentes composições das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS inseridas na figura. Todas as amostras foram preparadas na máquina compacta de mistura.

apresentar alta viscosidade impossibilitando assim, obter-se corpos de prova tanto na máquina compacta de mistura como na extrusora. A força de impacto das blendas mostram ser dependente do método de preparação, do conteúdo de SEBS na mistura e/ou da composição, como foi observado para as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS 53/27/-/-, em percentagem de massa, na Tabela 2 e na figura 27. As blendas preparadas por extrusão e máquina de injeção mostraram valores de resistência ao impacto inferiores aos das blendas preparadas com a máquina compacta de mistura. Comportamento similar é observado para as blendas com baixa quantidade de SEBS. Blendas binárias PA6/SEBS-g-AM/SEBS 67/-/- (% em massa) com diferentes razões SEBS-g-AM/SEBS, mostram melhores resultados de resistência ao impacto, na média (de $154,6 \text{ J.m}^{-1}$, com SEBS, a $423,9 \text{ J.m}^{-1}$, com SEBS-g-AM). Quando quantidades maiores de PPE é colocado na mistura, nota-se que a resistência ao impacto é menor do que com quantidades menores de PPE. Isto fica bem evidente comparando os resultados obtidos para as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS ambas com composição 60/10/-/-, em percentagem de massa, cuja valor na média é cerca de 5 vezes. A resistência ao impacto para a maioria das

blendas onde os compatibilizadores estão presentes aumenta com o aumento do conteúdo de SEBS-g-AM. Em algumas blendas observa-se que a adição de SEBS não contribui para o aumento da resistência ao impacto, comparada com a PA6 pura. Estes resultados concordam com aqueles obtidos na análises microscópicas desses sistemas. A presença de SEBS-g-AM ou as duas borrachas juntas faz aumentar a adesão interfacial entre os componentes e conseqüentemente a resistência ao impacto nas blendas.

A relação entre a resistência ao impacto Izod e a composição do sistema PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS é mostrado na Figura 29. A resistência ao impacto destas blendas também mostraram ser dependente do conteúdo de SEBS presente. No geral a resistência ao impacto das blendas com composição 60/10/ - / - (% em massa) são mais elevadas do que as demais blendas analisadas. Quanto maior o conteúdo de SEBS-g-AM e/ou SEBS juntos na blenda, obtém-se valores mais elevados da resistência ao impacto, comparados com aquele obtido ao se usar SEBS. Assim para todas as composições investigadas é observado que SEBS contribui muito pouco para o aumento da resistência ao impacto do que SEBS-g-AM. Comparando os resultados obtidos para o sistema PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e estes verifica-se que o uso de mPPE levou a resultados bem superiores de resistência ao impacto. Este comportamento tem haver com a maior adesão entre os componentes da blenda conforme foi observado na análise microscópica.

O comportamento na redução dos valores das medidas da resistência ao impacto com a adição de PPE nas blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM é mostrado na Figura 30. As composições destas blendas foram respectivamente de 73/0/27, 68/6/26, 64/12/24, 60/16/24 e 56/22/22, em % de massa. A presença de PPE diminui a resistência ao impacto das blendas binárias PA6/SEBS-g-AM, sugerindo que a quantidade de partículas de PPE dispersa na blenda faz diminuir a adesão interfacial entre os componentes, tal como foi mostrado nas micrografias de MEV. Conforme também relatado por Chen et al. [51] isto mostra que quando o componente quebradiço, PPE, está disperso na matriz dúctil de PA6, boa adesão entre as fases dispersas e a matriz inibe o fluxo do plástico na matriz dúctil e com isto promove a quebra do material quebradiço. Desta forma os resultados estão relacionados ao aumento na fratura do material quebradiço induzido por uma melhor adesão interfacial.

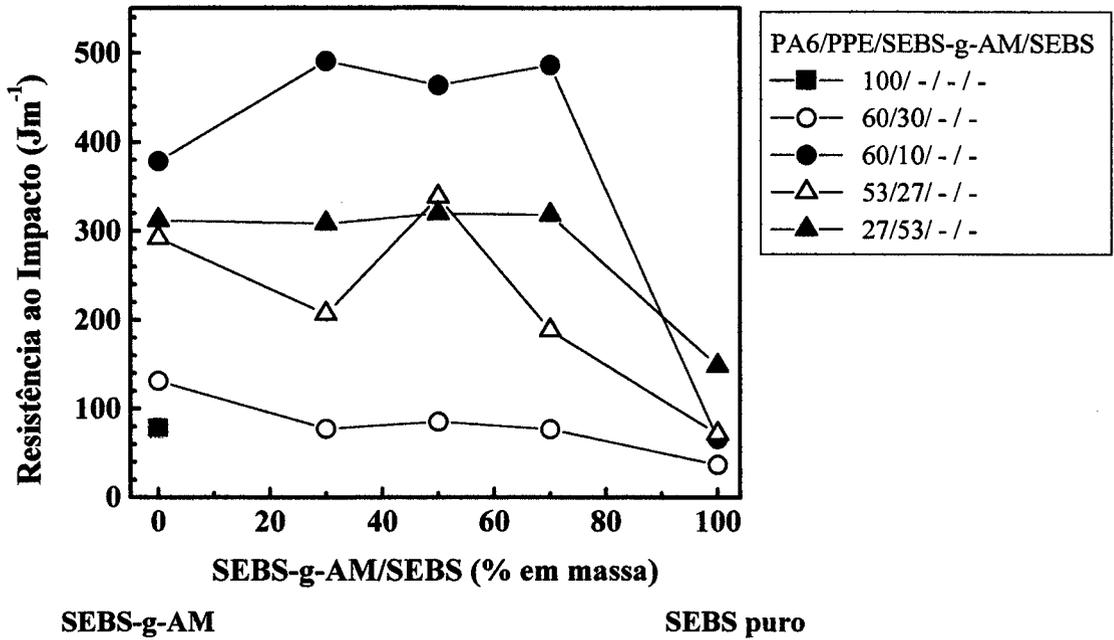


Figura 29 - Força de impacto Izod com diferente composições das blendas PA6/mPPE/SEBS, como função da razão SEBS-g-AM/SEBS puro. Todas as amostras foram preparadas com uso da máquina de mistura compacta.

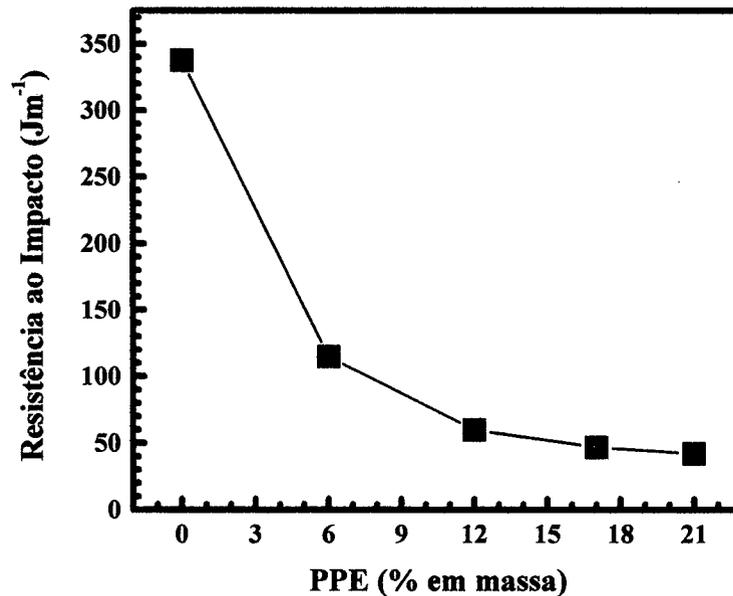


Figura 30 - Influência da resistência ao impacto das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM, na composição de 53% de PA6 e 20% de SEBS-g-AM, com diferentes percentagens de PPE.

A Figura 31 mostra a resistência ao impacto para os sistemas de blendas (a) PA6/PPE//SEBS-g-AM/SEBS, (b) PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/PC/SEBS-g-AM/SEBS, com corpos de prova entalhados, na composição fixa de 75/25/ - / - (% de massa), como função da razão SEBS-g-AM/SEBS. Os corpos de prova das amostras foram preparados por extrusão e máquina de injeção. Na maioria dos resultados o valor da resistência ao impacto é mais alta quando existe SEBS-g-AM e SEBS na blenda. Comparando os três sistemas analisados observa-se que o sistemas de blendas PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS mostrou melhores resultados do que o sistema PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS. Se compararmos esses dois sistemas com o sistema PA6/PC/SEBS-g-AM/SEBS verifica-se que utilizando-se PC, em vez de PPE ou mPPE, obtém-se melhores resultados entre os três sistemas.

Fica bem evidenciado que através do processo de mistura por extrusão e injeção é gerado materiais com propriedades mecânicas inferiores àquelas obtidas pelo processo de mistura utilizando-se a máquina compacta de mistura para as blendas acima discutidas. Comportamento diferente daqueles relatados por Araújo et al. [52] que justifica que o processo por injeção opera em altas pressões favorecendo a orientação molecular e promovendo melhor compactação das amostras e, portanto, a materiais com melhores propriedades mecânicas. Porém para a composição 62/21/ - / - , respectivamente, os resultados são coerentes com os relatados por Araújo et al.

Para efeitos comparativos foram preparadas blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS na máquina de mistura compacta e por extrusão e injeção com sem adição de CuI. A Tabela 3 mostra os resultados da resistência ao impacto das amostra entalhadas e sem entalhes. A resistência ao impacto de amostras não entalhadas é mais apropriada para diferenciar a mudança de tenacidade das blendas sensíveis a entalhe através da compatibilização, devido seus resultados serem bem superiores. Apesar de ser uma pequena quantidade de CuI adicionada a blenda nota-se que o valor da resistência ao impacto tem uma diminuição muito grande comparada com aquela sem sal. Quanto maior a quantidade de sal na blenda menor a resistência ao impacto, provavelmente devido ao material tornar-se mais quebradiço. As blendas com mPPE mostram resultados superiores de resistência ao impacto e portanto comportamento similar aqueles já comentado acima. Todos os resultados mostram que a utilização de ambos agentes compatibilizantes, SEBS-g-AM e SEBS puro, leva a um resultado maior na resistência ao impacto. A Figura 32 mostra esse comportamento.

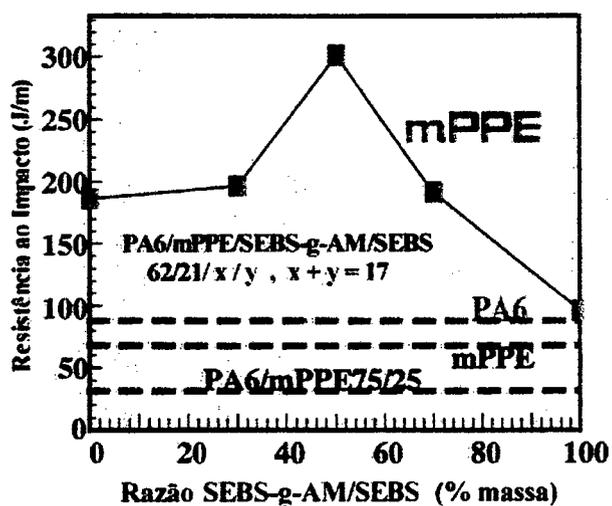
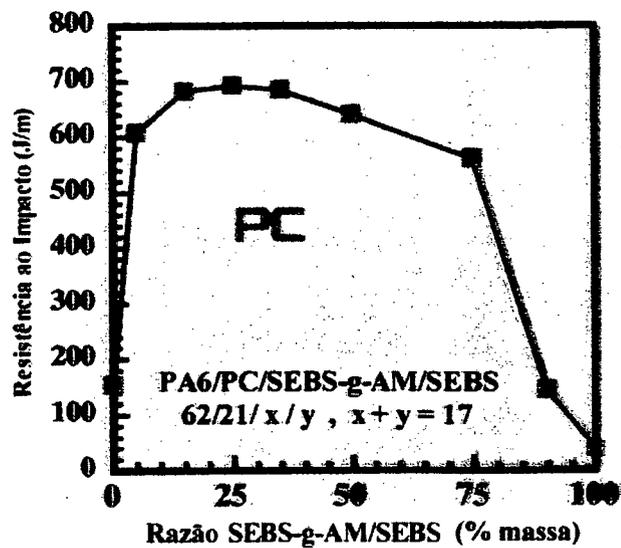
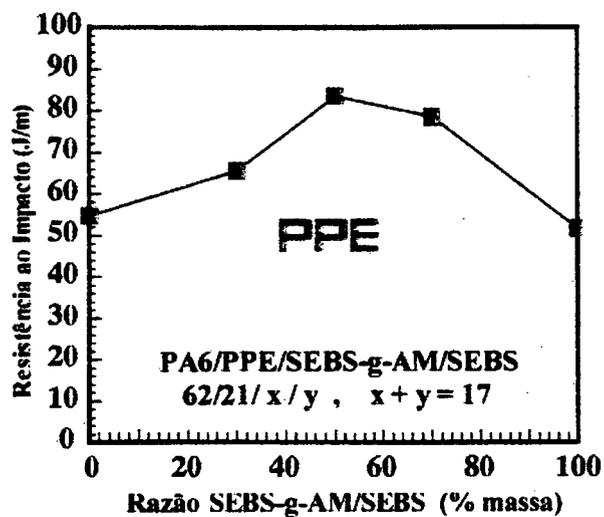


Figura 31 - Resistência ao impacto com diferentes composições das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS, PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/PC/SEBS-g-AM/SEBS (62/21/ - / - , % em massa), como função da razão SEBS-g-AM/SEBS

Tabela 3 – Resistência ao impacto das blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS e PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS com e sem entalhe obtidas por extrusão e injeção ou na máquina compacta de mistura com adição de 1%, em massa, de CuI.

Composição	Força de Impacto ($J m^{-1}$)	
	Com entalhes	sem entalhes
PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS puro		
53 / 27 / 6 / 14	40,2 (a)	
“	59,1 (b)	
“	66,9	
53 / 27 / 6 / 14 (*)	188,4	
62 / 21 / 17 / -	47,0	213,3
62 / 21 / 8,5 / 8,5	76,0	312,2
62 / 21 / - / 17	54,1	113,0
PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS		
62/21/ 17 / -	160,6	476,6
62/21/ 8,5 / 8,5	161,4	478,0
62/21/ - / 17	51,9	428,5
PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS (*)		
62/21/ 17 / -	51,7	563,1
62/21/ 8,5 / 8,5	83,6	726,6
62/21/ - / 17	54,8	729,7
PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS (*)		
62/21/ 17 / -	96,19	728,0
62/21/ 8,5 / 8,5	301,5	734,7
62/21/ - / 17	186,4	735,8

(*) Amostras sem adição de sal e preparadas por extrusão e injeção.

(a) Amostras com 5%, em massa, de sal.

(b) Amostras com 2%, em massa, de sal.

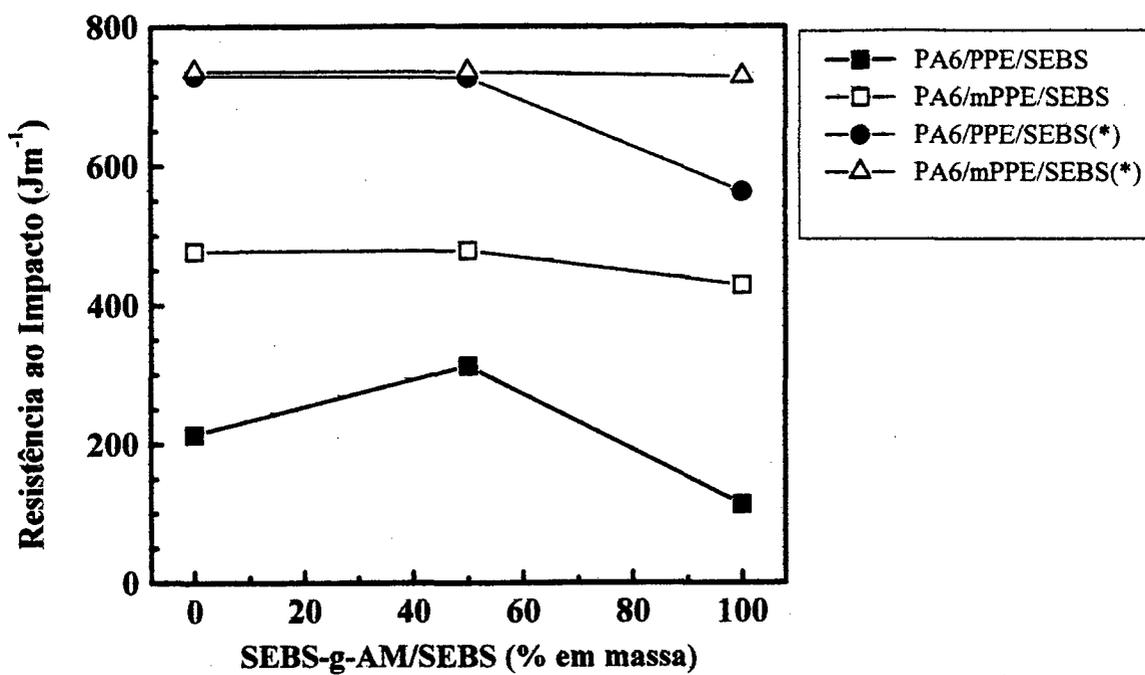


Figura 32 - Efeito dos compatibilizantes sobre a resistência ao impacto das blendas PA6/PPE e PA6/mPPE (62/21) com 1% de CuI e sem CuI (*), com diferentes razões SEBS-g-AM/SEBS. As amostras foram preparadas sem entalhes.

2. 5. CONCLUSÕES

Nesta parte do trabalho foi estudado a composição, método de preparo e a influência de agente compatibilizante às blendas binárias imiscíveis de PA6/PPE.

Das diferentes composições dos componentes da mistura PA6/PPE avaliadas, as blendas com maior percentagem de PA6 mostraram melhor processabilidade, devido provavelmente a elevada viscosidade do PPE em relação a PA6. Esta razão direcionou a utilização de PA6 como matriz, ou seja, com maior percentagem na mistura em relação ao outro componente na maioria das blendas. A modificação no método de mistura dos componentes no estado fundido, utilizando uma extrusora ou máquina compacta, como seria de esperar, mostraram variações significantes.

Os polímeros SEBS, SEBS-g-AM e PPE-g-AM foram utilizados como agentes compatibilizantes, de maneira a induzir mudanças na interface dos domínios do PPE com a matriz de PA6. Quando adicionado SEBS à blenda binária, este encontrou-se distribuído aleatoriamente nas duas fases. O anidrido maleico enxertado ao SEBS, reage com a PA6, ocorrendo uma maior concentração do SEBS-g-AM na interface, o que induz mudanças nas propriedades.

Para determinadas concentrações de SEBS-g-AM o encapsulamento do PPE com SEBS-g-AM foi completo, ou seja, ao redor de todo o domínio de PPE existe o componente enxertado. Para pequenas concentrações do componente enxertado com anidrido maleico o encapsulamento parcial foi observado através das micrografias de MET. As propriedades mecânicas das blendas são modificadas quando é introduzido SEBS e/ou SEBS-g-AM através dessa formação de fase. Nas blendas o tamanho médio dos domínios dispersos de PPE mantém-se constante, independentemente da variação de SEBS-g-AM/SEBS da blenda. Quando é utilizado PPE enxertado com anidrido maleico, mesmo em presença de SEBS, não é observado encapsulamento do domínio de PPE. Portanto, o anidrido maleico favorece mudanças na interface quando enxertado ao SEBS, agindo como um modificador interfacial e de impacto para a matriz PA6 em ambos os sistemas estudados, através de reação interfacial entre os grupos amino terminais da PA6 e o oxigênio do AM.

As propriedades mecânicas das blendas são modificadas quando SEBS é adicionado à mistura binária. A presença de anidrido maleico enxertado melhora a resistência ao impacto e aumenta o módulo de Young, entre outras propriedades. A adição de somente SEBS-g-AM à blenda PA6/PPE em massa não correspondeu o valor máximo da propriedade para o sistema em estudo, possivelmente devido à quantidade de agente compatibilizante na interface. A espessura de fase de SEBS sobre as partículas de PPE contém estruturas de micro domínios entre a matriz de PA6 e os domínios de PPE, a qual melhora a dissipação de tensão e reduz a concentração de tensão sobre a fronteira de domínio para compensar a encapsulação incompleta. O sistema de blendas PA6/mPPE/SEBS-g-AM/SEBS mostrou resultados superiores do que as blendas PA6/PPE/SEBS-g-AM/SEBS de resistência ao impacto.

A adição de CuI nas blendas não alterou a morfologia das blendas, influenciando nas propriedades mecânicas, diminuindo os valores da resistência ao impacto.

3. PARTE II – COMPLEXOS DE POLIVINIL PIRIDINA/COBRE (II)

3. 1. INTRODUÇÃO

Mistura de polímero com sal inorgânico contendo componentes predominantemente não cristalino tem sido estudado nas últimas décadas por diferentes grupos de pesquisas [53,54]. Os sais de metais de transição comportam-se diferentemente dos plastificantes de baixa massa molar, aumentando a temperatura de transição vítrea dos complexos poliméricos. As mudanças na T_g e das propriedades mecânicas, tais como módulo de Young e percentagem de alongação, são atribuídos à formação de complexos de coordenação entre o metal do sal e o polímero. Devido a mobilidade da cadeia polimérica os sais podem atuar como agentes de reticulação o que acarreta a formação de ligações cruzadas, restringindo a sua mobilidade e modificando as propriedades micro e macroscópicas do material resultante. Entre as propriedades de interesse, destacamos a condutividade elétrica.

Polímeros com dupla ligações conjugadas na presença de agentes dopantes podem apresentar valores superiores de condutividade elétrica em relação aos do polímero puro, apresentando maior estabilidade térmica e processabilidade facilitada em solução [55,56]. Quando o polímero é dopado com doadores ou receptores de elétrons, passa a apresentar características de semicondutor. O aumento na condutividade pode ser atribuído a presença de cátions e ânions formado via transferência de elétron a partir das espécies doadoras para as receptoras, bem como da estrutura química do polímero dopado [57,58]. Polímeros contendo grupos heterocíclicos, tais como poli(2-vinil piridina) e poli(4-vinil piridina), tem sido utilizados nestes estudos principalmente devido a sua elevada estabilidade térmica quando são complexados com compostos de zinco [59]. Agnew [60] preparou complexos de cloretos de metais do bloco d (Co, Ni, Cu e Zn) com vinil piridinas e polivinil piridinas. Ele observou que a coordenação nos complexos monoméricos com cobalto e zinco mostraram geometrias similares, porém a mesmas tendências não foram verificadas com níquel e cobre. Todos os complexos com P2VP mostraram arranjos tetraédricos. Modelos moleculares sugeriram que é possível a coordenação intramolecular entre as unidades monoméricas adjacentes vinil piridina no P2VP, porém no P4VP deve ocorrer principalmente a coordenação intermolecular. Rafique et al. [61] também sintetizaram e caracterizaram misturas P2VP e sais derivados de alguns metais [Cu(II),

Co(II), Pd(II) e Pt(IV)] os quais mostraram elevada estabilidade e aumento em muitas ordens de grandeza na condutividade.

A complexação do poli(2-vinil piridina) e do poli(4-vinil piridina) com cobre pode aumentar a estabilidade térmica devido ao efeito de ressonância do átomo de nitrogênio no anel piridínico, que por sua vez atua para estabilizar o íon carbânio na cadeia polimérica influenciando a condutividade.

3. 2. OBJETIVOS

Os objetivos do trabalho sobre os complexos formados pelas misturas poli(vinil piridina) com cobre, são:

- viabilizar o processo de obtenção dos complexos;
- caracterizar o produto final;
- avaliar o comportamento térmico dos complexos obtidos a partir de diferentes percentagens dos componentes;
- estudar a condutividade elétrica.

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. Materiais

Os polímeros poli (2-vinil piridina) [P2VP] e poli (4-vinil piridina) [P4VP] utilizados nesta parte do trabalho, são comerciais e produzidos pela Scientific Polymer Products. Suas massas molares média em peso foram determinadas por cromatografia de permeação a gel (GPC) obtendo-se os valores 2.300 e 817 g/mol, respectivamente. P2VP e P4VP apresentaram polidispersidade de 2,58 e 1,14, (M_w/M_n), respectivamente. A Figura 33 mostra os respectivos cromatogramas obtidos para estes polímeros. As distribuições das massas molares foram determinadas em soluções de tetraidrofurano (THF) mediante o uso de colunas com tamanhos dos poros 10^3 , 10^5 e 10^6 (SDV-Gel, Polymer Standards Service, Mainz, Germany), num refractômetro (RI-61, Gynkotek, Germering, Germany), e um espectrofotômetro UV/vis (Spectra 200, Spectra Physics, Mountain View, CA, USA). Suas massas molares aparentes foram calculadas a partir desses dados usando a calibração, com estireno em THF. P2VP e P4VP são polímeros amorfos e apresentam valores de T_g 104°C e 160°C, respectivamente. O iodeto de cobre (I) anidro (CuI) foi produzido pela Casa da Química Indústria e Comércio LTDA. Todos os materiais foram utilizados sem purificação adicional.

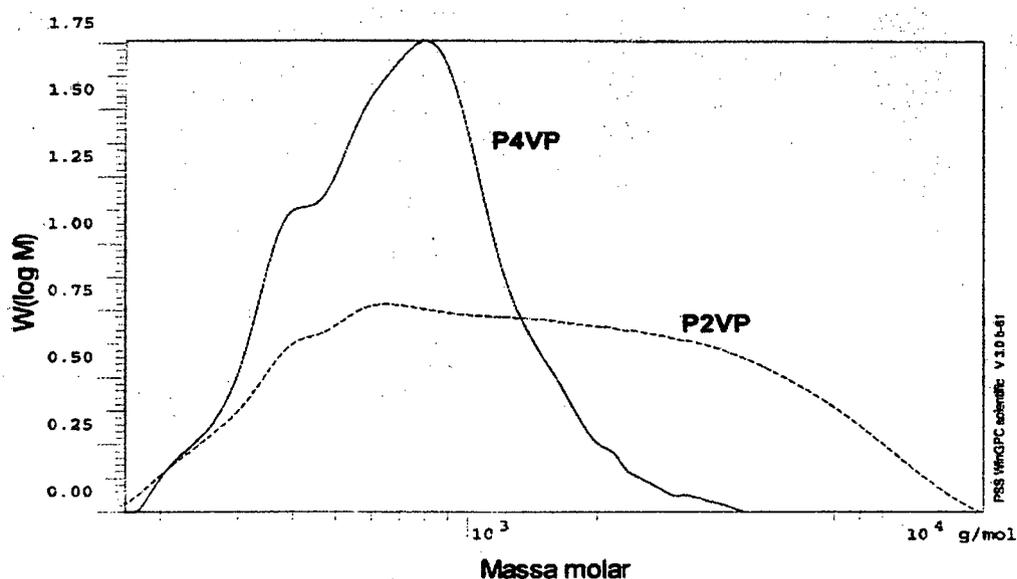


Figura 33 - Massa molar do P2VP e do P4VP obtida através de Medidas de GPC.

As fórmulas estruturais do P4VP e do P2VP são mostradas na Figura 34.

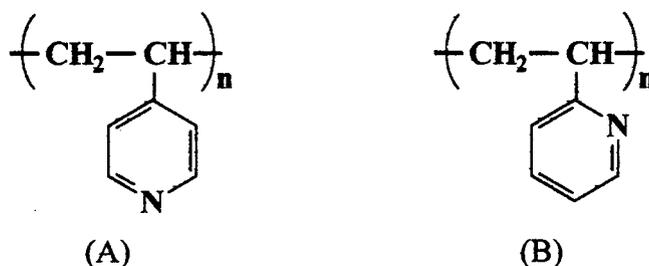


Figura 34 - Fórmula estrutural do (A) poli (4-vinil piridina) e do (B) poli (2-vinil piridina).

3. 3. 2. Preparação das Misturas polímeros/sal

Foram preparadas misturas de polímero/iodeto de cobre em várias razões mol(da unidade monomérica)/mol. As diversas massas de cada componente da mistura foram determinadas através da equação

$$\frac{1}{\omega_1} = \left(\frac{1}{y} - 1\right) \cdot \frac{M_1}{M_2} + 1$$

onde ω_1 é a massa do componente 1 (no caso o polímero), y é a percentagem do componente 1 na mistura, M_1 é a massa molar da unidade monomérica do polímero (por exemplo para o P2VP ou P4VP, $M_1 = 105$ g/mol) e M_2 é a massa molar do componente 2, no caso o iodeto de cobre.

As diferentes quantidades de massa dos componentes da mistura, num total de 1,0 g, foram colocadas num erlenmeyer e dissolvidos separadamente em 20 mL de solução de solventes, dependendo do sistema P2VP/CuI ou P4VP/CuI, sob agitação constante. As soluções de solventes utilizados nestes experimentos foram: THF e água (1:1 v/v) para o sistema P2VP/CuI e ácido acético 3% para o sistema P4VP/CuI. Após completa dissolução das duas soluções, as mesmas foram misturadas e mantidas sob agitação mecânica durante 48 horas. Algumas misturas apresentaram formação de precipitado e outras não. Nas que houve formação de precipitado, após a dissolução, foram filtradas e mantidas numa estufa a

vácuo, para secagem do material por um tempo de aproximadamente cinco dias. Nas misturas em que não houve formação de precipitado a solução foi colocada em uma placa de petri e mantida numa capela e/ou estufa para evaporação do solvente e o filme formado foi usado para as análises.

3. 3. 3. Técnicas Empregadas

3. 3. 3. 1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para a caracterização de polímeros e misturas contendo polímeros, em termos de sua identificação e/ou determinação de características estruturais.

Neste estudo esta técnica é utilizada para caracterizar os componentes empregados e avaliar as possíveis mudanças em bandas características da possível complexação dos polímeros com o sal inorgânico.

Espectros de FTIR foram adquiridos num espectrômetro Perkin Elmer, modelo 16 PC, com um máximo de seis varreduras numa resolução de 4 cm^{-1} à temperatura ambiente.

3. 3. 3. 2. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

A ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma técnica muito eficiente para estudos de complexos e utiliza a espectroscopia de microondas para detectar mudanças de estado de spin nas substâncias que apresentam elétrons com spins desemparelhados.

A técnica de EPR é sensível para cátions paramagnéticos. Diferentes espectros são obtidos para um mesmo cátion de metal dependendo dos íons estarem isolados um do outro ou nas suas proximidades e da composição de polímero na mistura [62-64].

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidas a temperatura ambiente na banda-X ($\sim 9,7 \text{ Ghz}$) num espectrômetro Bruker ESP 300E usando uma frequência de modulação 100 kHz. Os espectros das amostras em pó foram efetuadas utilizando-se tubos de quartzo.

3. 3. 3. 3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é resultado do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática incidindo numa molécula. No efeito Raman a atividade está ligada ao momento dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do infravermelho onde se considera o momento dipolar intrínseco, ou melhor, a variação deste momento com a vibração.

A técnica de espectroscopia Raman é utilizada neste trabalho como um suporte para avaliação dos resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho e EPR.

O espectro Raman foi obtido utilizando-se um espectrômetro Renishaw, modelo System 3000, com o laser de He-Ne a 632,8 nm de excitação, de amostras em forma de pó.

3. 3. 3. 4. Medidas de condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas utilizando-se o método padrão de duas-pontas em um sistema de medidas de corrente termoestimulada (TSC) a diferentes temperaturas.

O sistema de medida é constituído de uma câmara com a capacidade de controlar a umidade ambiente, a temperatura e a pressão. A amostra foi colocada no interior da câmara e foi aplicada sobre ela uma tensão. A câmara é composta de duas partes independentes: uma cúpula e uma base. Na Figura 35 é mostrado um esquema da câmara e das partes que a compõem. Ela é toda feita em material com aço inox e tanto os conectores elétricos quanto as válvulas de saída e entrada de vácuo/fluxo de gases, são soldadas com tungstênio de gás inerte. Testes realizados mostraram que esse sistema suporta vácuo de aproximadamente $1,31 \cdot 10^{-8}$ atm. A base desse sistema foi projetada de maneira a se ajustar diretamente à parte superior de uma bomba difusora, eliminando-se mangueira de vácuo, propiciando assim uma rapidez maior na obtenção do vácuo. A área interior da câmara de medida permite a realização de medidas elétricas em amostras altamente isolantes, pois, a capacidade geométrica desse sistema não interfere nas medidas. A base, parte inferior da câmara, é constituída de uma abertura que permite a obtenção de vácuo, uma entrada para o termopar, dois eletrodos sendo um inferior, que serve como base para a amostra e um outro

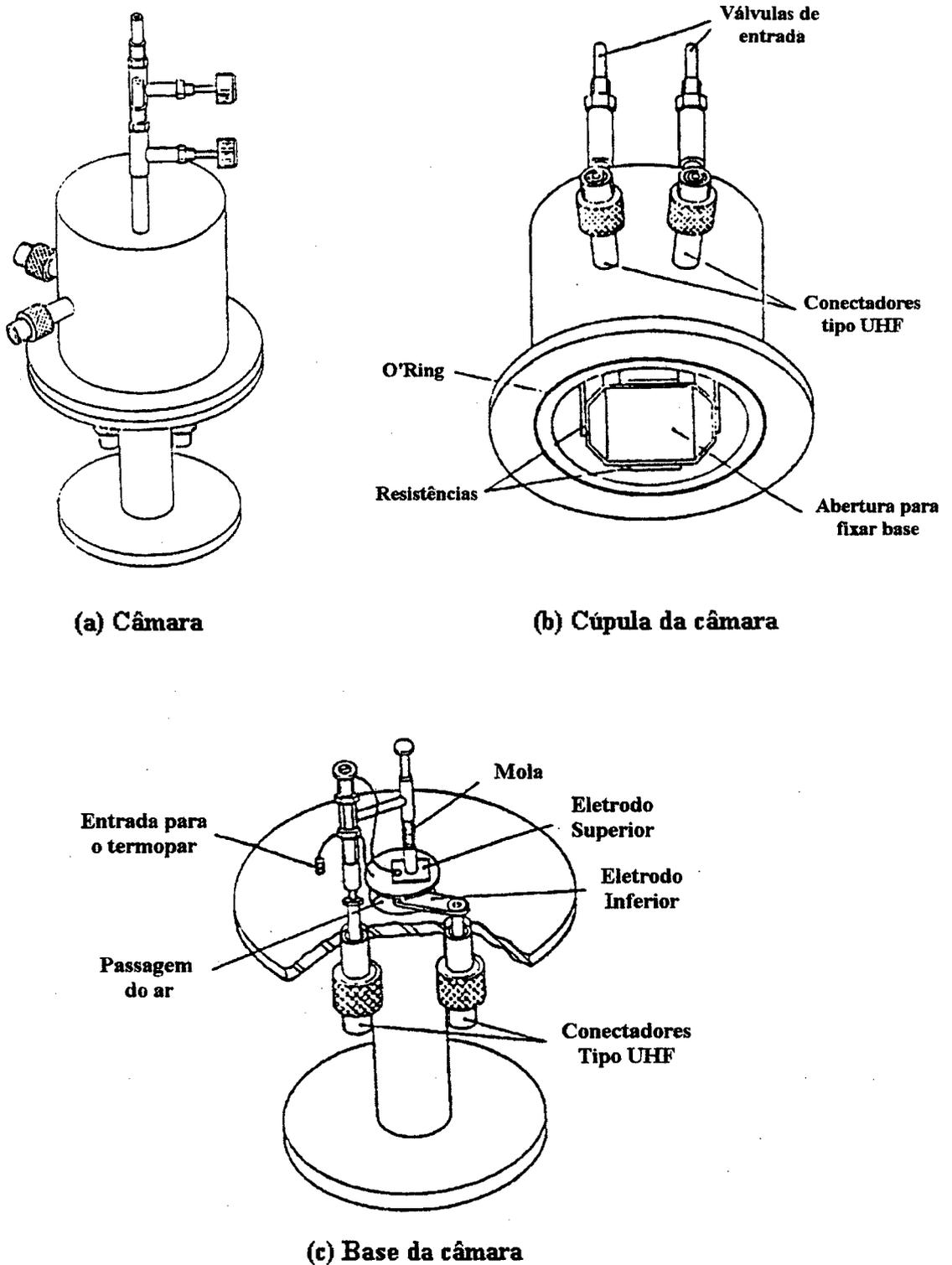


Figura 35 - Esquema mostrando partes do sistema de medida da condutividade elétrica:

(a) câmara; (b) Cúpula da câmara e (c) Base da câmara.

superior e dois conectadores de UHF para fazer ligações com o eletrômetro e com a fonte de tensão.

Para garantir perfeito isolamento elétrico, os isolantes dos conectadores são feitos de teflon. Na haste que mantém o eletrodo superior existe uma mola de pressão, que garante um bom contato sobre a amostra. O eletrodo inferior apresenta um braço que pode exercer um movimento de rotação para facilitar o manuseio da amostra. O termopar é mantido numa posição mais próxima possível da amostra, porém tendo-se o cuidado de evitar possíveis induções elétricas ou ruídos por ele transmitido ao circuito de medida.

A cúpula é a parte superior da câmara, formada por duas peças de dimensões diferentes e encaixadas entre si. Na superfície da parede interna da cúpula menor, estão fixadas quatro resistências com potência de 800 Watts, com saída lateral tipo UHF para 220 Volts, que são responsáveis pelo aquecimento da câmara. Na parte superior apresenta também duas válvulas, sendo uma para controlar a umidade interligada a um dessecador e a outra servindo para entrada de gases.

Entre a união da base e da cúpula utilizou-se um anel de viton para vedar bem a câmara. O volume útil da câmara é de 512 cm³, podendo alcançar uma temperatura máxima de 280°C.

A medida é feita aplicando-se uma corrente elétrica entre os contatos das extremidades da amostra e é medido a diferença de potencial gerada entre os contatos internos. A condutividade elétrica é calculada usando a equação:

$$\sigma = \frac{I \cdot C}{V \cdot d}$$

onde I é a corrente elétrica aplicada; V é a diferença de potencial medida; d é espessura da amostra e C uma constante calculada em função da largura, comprimento da amostra e da distância entre os contatos elétricos [65].

Através desta técnica pode-se avaliar a condutividade dos polímeros condutores ou semicondutores puros e das diversas misturas com sal inorgânico.

Para as medidas sob campo aplicado utilizou-se uma fonte de tensão fabricada pela Keithley Instruments, fornecendo uma saída de 0 a 3100 Volts (V).

Pastilhas dos complexos foram preparadas a uma pressão de 10 kN por 3 min e depositados filmes de alumínio nos dois lados de pastilhas. As medidas de condutividade

foram realizadas utilizando-se o método padrão de duas-pontas em um sistema de medidas de corrente termoestimulada (TSC), como mencionado anteriormente, a diferentes temperaturas, abaixo das temperaturas de transição vítrea (T_g) dos polímeros. Para minimizar a variação dos valores experimentais de corrente, as medidas foram realizadas num sistema isolado sob vácuo.

3.3.3.5. Análises Térmicas (DSC e TG) e Microscopia (MEV e EDS)

As análises de DSC foram realizadas em um aparelho DSC-50 da Shimadzu. As massas da amostra foram na faixa de 5,0 a 10,0 mg. As análises foram realizadas em duas etapas. Na primeira a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 230°C a um taxa de aquecimento 10°C/min. Ao alcançar 230°C, a amostra foi submetida a um choque térmico (imersa em nitrogênio líquido) e logo em seguida foi feita uma segunda etapa de aquecimento até 240°C, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min. Os dados considerados para estudar o comportamento da T_g nas diversas misturas, dos dois sistemas, foram aqueles obtidos na segunda etapa de aquecimento.

As análises de TGA foram realizadas em um instrumento de análise térmica TGA-50 fabricado pela Shimadzu, na faixa de temperatura a partir da temperatura ambiente a 900°C ou 500°C (conforme o sistema estudado o que será visto posteriormente) com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. A massa da amostra tomada para análise foi aproximadamente 7,0 mg.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para quantificar o conteúdo de metal contido na mistura através do mapeamento dos mesmos. Foram preparadas pastilhas das amostras a uma pressão de 10 kN por 3 min e sobre as quais foram depositados uma fina camada de ouro.

O mapeamento de metais nas blendas foi obtido através da microanálise química por energia dispersiva (EDS).

3. 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. 4. 1. Análises Térmicas

O estudo do comportamento térmico de um material é essencial na avaliação para aplicações específica desse material. Através dos resultados das análises das curvas de DSC foi possível determinar a T_g dos polímeros puros e dos polímeros nas misturas polímero/CuI. Como mencionado na seção 3.3.1, os polímeros P2VP e P4VP são amorfos e apresentam uma temperatura de transição vítrea bem definida a 106 e 160°C, respectivamente. Curvas de DSC para os polímeros puros e de algumas misturas polímero/CuI são mostradas na Figura 36. O iodeto de cobre não mostra nenhuma transição nesta faixa de temperatura. As curvas de DSC para as misturas polímero/CuI mostram um aumento da T_g em relação aos polímeros puros. A Figura 37 mostra a influência da concentração de iodeto de cobre em função da temperatura de transição vítrea do P2VP ou P4VP na mistura, com diferentes composições. A análise do comportamento térmico, mostra um aumento no valor da T_g do P2VP nas misturas P2VP/CuI em relação ao componente puro. O aumento da T_g do P2VP foi de aproximadamente 80°C, variando de 106 a 186°C com o aumento de CuI na mistura, até 40% em mol de CuI. A partir desta concentração de sal o valor da T_g do polímero não variou, sugerindo que atingiu um grau de complexação máximo. Estes resultados são bastantes significativos, pois é observado aumento em relação ao componente puro em toda a faixa de composição analisados, diferentes daqueles mostrados por Belfiore et al. [66] que para alguns sistemas de misturas polímero/sal inorgânico, encontrou apenas para algumas composições. Este comportamento é contrário ao verificado pela maioria das misturas com aditivos de baixa massa molar que provocam uma diminuição na T_g do polímero [67].

Para as misturas P4VP/CuI foi observado comportamento diferente do verificado para as misturas P2VP/CuI (Figura 37). Os valores de T_g são superiores ao do polímero puro, alcançando um valor máximo e diminuindo gradativamente. O valor máximo da T_g foi cerca de 44°C maior do que o polímero puro para concentração molar do sal de 20%. Em ambos os sistemas uma resposta de sinergismo térmico é observada em toda a faixa de composição das misturas analisadas. A T_g das misturas é maior do que as dos polímeros puros, e os valores das temperaturas obtidos foram da mesma magnitude para ambos os sistemas: cerca de 180°C para 50% em mol de iodeto de cobre. Este fato foi

observado apenas com polímero que contém nitrogênio piridínico na posição *para*, provavelmente devido a efeitos estéricos. Comportamento análogo tem sido observado para mistura de P4VP/acetato de zinco, nas proximidades de 10-30% em mol de sal e diminuindo o valor em concentrações superiores [55]. Kwei et al. [68,69] têm identificados alguns complexos de polímeros que exibem comportamento sinérgico no diagrama de

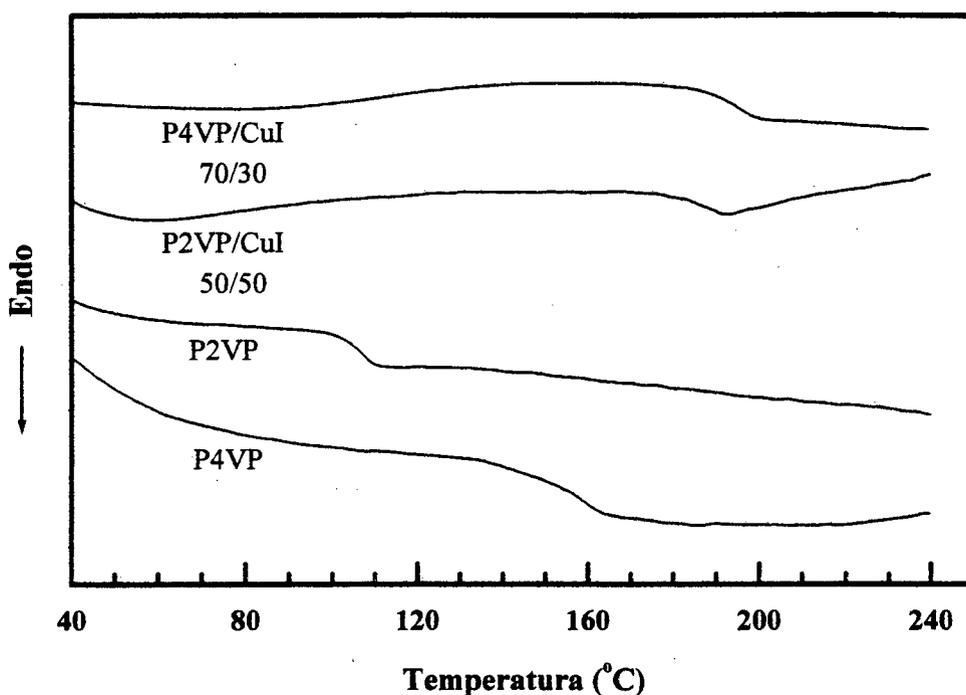


Figura 36 - Curvas de DSC para o P2VP e o P4VP puro e de algumas misturas binárias polímero/CuI.

fase da temperatura de transição vítrea. De Meftahi et al. [70] também têm observados o mesmo comportamento em blends binárias de poli(4-vinil piridina) com poli(vinil fenol), presumidamente devido a formação de ligações de hidrogênio. Estes resultados sugerem que os dois componentes da mistura formam misturas amorfas compatíveis e a coordenação temperatura de transição vítrea das misturas do cobre é efetiva baseado no fato que o iodeto de cobre favorece o aumento da fase da temperatura de transição vítrea das misturas.

Vários tipos de sistemas de polímero/sal de metal de transição tem sido estudados por Belfiore et al. [71], demonstrando que a mistura reativa polímero/sal

inorgânico via coordenação com metal de transição é uma nova rota para compatibilizar industrialmente importantes polímeros contendo duplas ligações em suas cadeias. Sais de metais de transição do bloco-d, com massa molar baixa, contendo cobalto, níquel e rutênio foram misturados separadamente com homopolímeros e copolímeros de P4VP para obter misturas que exibem aumento na T_g . A estratégia foi usar a coordenação metal-ligante como um mecanismo para compatibilização e sinergismo térmico. O sinergismo térmico é relativo aos valores da T_g mais alta do que aqueles dos polímeros puros que compõe a mistura [8].

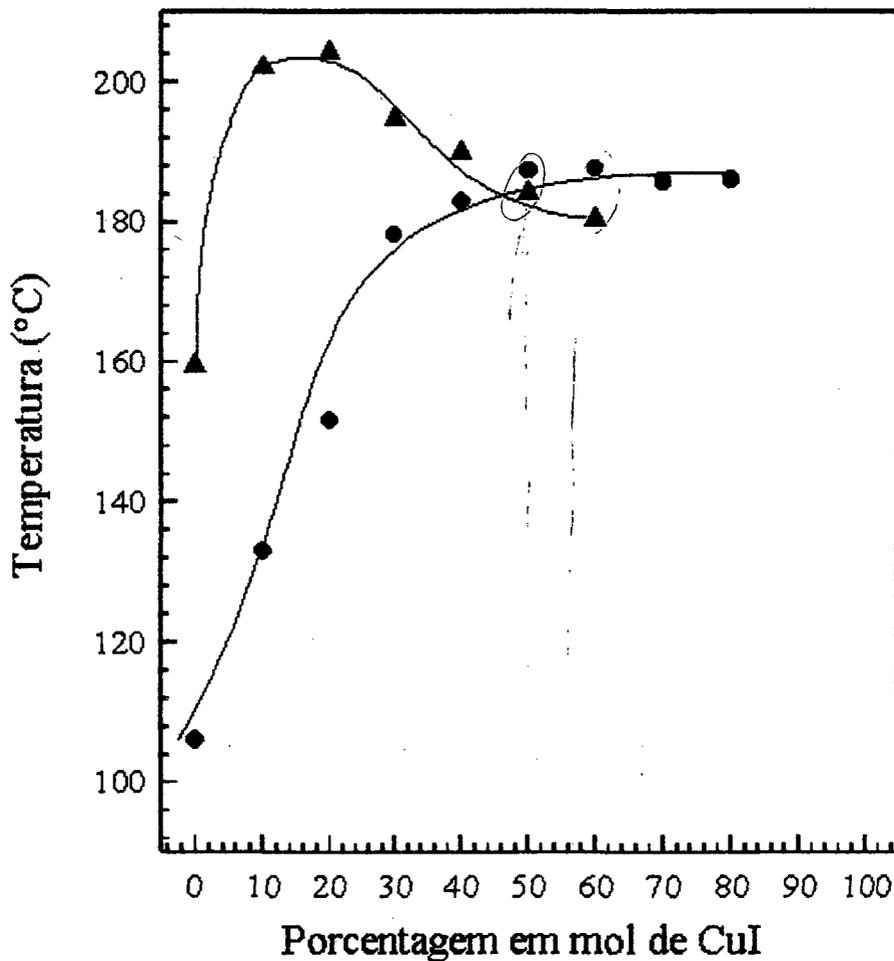


Figura 37 - Gráfico da temperatura de transição vítrea do P2VP e do P4VP em função da composição de iodeto de cobre (I) nas misturas polímero/CuI.: (●) P2VP e (▲) P4VP.

As análises de TG mostram as diferenças do comportamento de degradação térmica entre os componentes puros e os das misturas binárias polímero/iodeto de cobre.

A Figura 38 mostra o comportamento dos componentes puros e da mistura P2VP/CuI (40/60, mol/mol). Os componentes puros apresentam apenas uma etapa de perda de massa enquanto a mistura apresenta duas etapas durante o processo de perda de massa. P2VP não mostra nenhuma perda de massa significativa abaixo de 300°C ($\approx 2\%$) e o

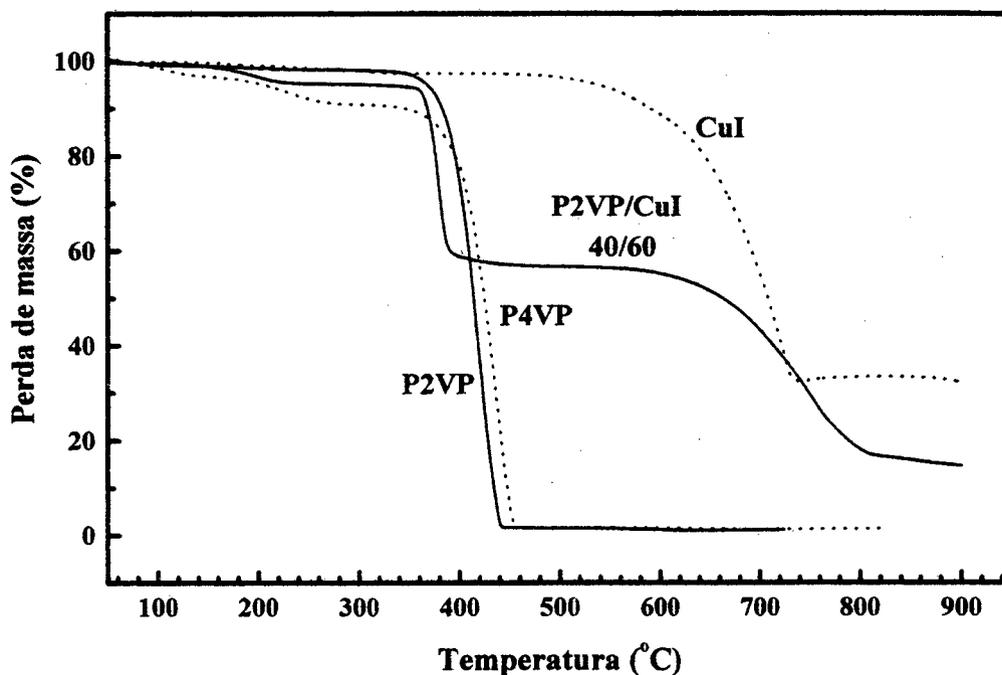


Figura 38 - Curvas termogravimétricas para componentes puros P2VP, P4VP e CuI e da mistura P2VP/CuI 40/60 (mol/mol).

processo de degradação térmica inicia a 350°C e termina 450°C, com perda de massa de aproximadamente 96%. O P4VP perdeu massa na faixa 80 e 260°C, provavelmente devido à presença de solvente na amostra, conforme foi observado que as misturas P4VP/CuI são higroscópicas. A quase total degradação do material ocorre entre 350°C e 460°C. O iodeto de cobre é um sal inorgânico estável termicamente e apresenta uma perda de massa na faixa de 480 a 790°C de 57% que corresponde ao iodo presente no mesmo. A degradação

do sal ocorre em temperatura bem superior ao polímero. Para a mistura P2VP/CuI, na proporção 40/60 mol/mol, mostra uma perda de massa de 40% correspondente à massa de polímero presente na mistura. A perda de massa de 40% da amostra remanescente, correspondente ao iodo, concorda com a massa de CuI presente na amostra inicial. Segundo Cesteros et al.[72] P4VP e P2VP são polímeros termicamente estáveis e sem diferenças significantes entre os mesmos relacionados a perda de massa, uma vez que diferem apenas na posição do nitrogênio no anel piridínico. Isso também foi observado neste trabalho e todas as misturas P2VP/CuI e P4VP/CuI analisadas mostraram o mesmo comportamento da mistura P2VP/CuI (40/60, mol/mol) discutido anteriormente, dependendo da composição. Estes resultados sugerem que o processo de obtenção do complexo permite obter misturas homogêneas dos componentes.

3. 4. 2. Infravermelho

O P2VP e o P4VP são polímeros de estruturas termicamente estáveis devido à presença do nitrogênio ligado covalentemente aos carbonos vizinhos, formando heterociclos. Anderson [73] afirma que o composto 2-vinil piridina é capaz de formar coordenação através do átomo de nitrogênio, através da dupla ligação ou através de ambas as formas ao mesmo tempo. As interações entre o nitrogênio do anel piridínico e o átomo do metal pode ser analisada por espectroscopia no infravermelho, a qual dar informações sobre interações intermoleculares específicas entre os componentes da mistura.

Para facilitar a compreensão dos espectros no infravermelho dos complexos poliméricos é necessário dar uma descrição dos seus componentes puros. O iodeto de cobre não apresenta nenhuma banda característica na faixa do infravermelho, como pode ser observado no espectro mostrado na Figura 39. Espectros no infravermelho dos poli(vinil piridina) foi previamente descrito por Lee et al. [74] e as bandas características são aquelas do anel piridínico a 1590, 1050 e 993 cm^{-1} , para o P2VP, e a 1597, 1493 e 993 cm^{-1} , para o P4VP. A faixa de número de onda interesse para estes polímeros está entre 1700 e 1500 cm^{-1} . Assim, no nosso caso, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é utilizada para avaliar as mudanças na banda nitrogênio-carbono do anel piridínico nas várias composições das misturas P2VP/CuI e P4VP/CuI (mol/mol). Esses deslocamentos de bandas no espectro no infravermelho fornecem informações sobre

possíveis interações intermoleculares específicas entre nitrogênio do polímero e o cobre do sal inorgânico nas misturas.

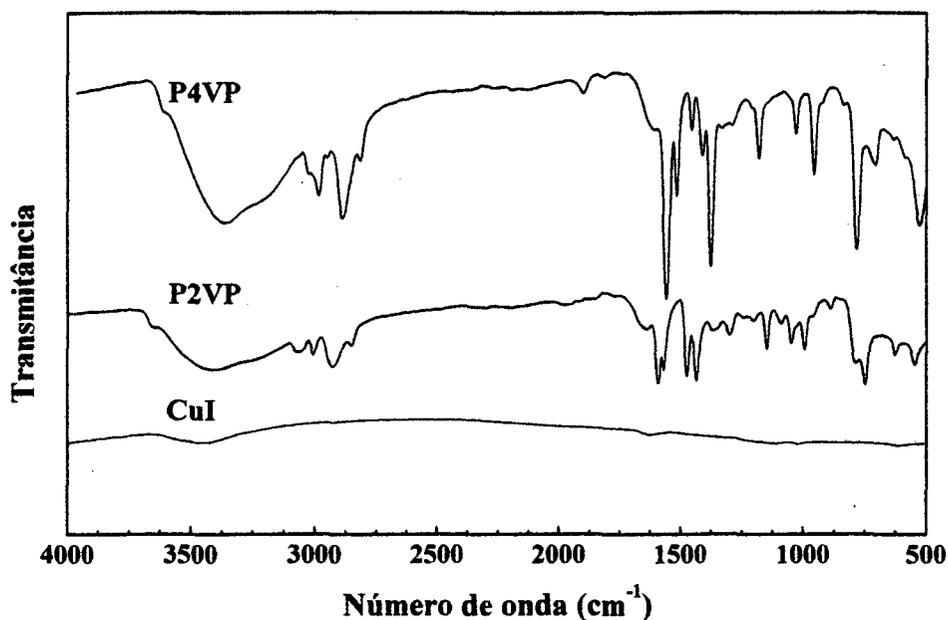


Figura 39 - Espectro no infravermelho dos componentes puros: P2VP, P4VP e CuI, obtidas em janelas de KBr.

A Figura 40 mostra espectros de FTIR das misturas P4VP/CuI e dos componentes puros. A banda a 1596 cm^{-1} é relacionada à vibração de estiramento C-N . Aumentando a porcentagem de CuI na mistura verifica-se que a posição desta banda desloca-se para um número de onda superior e sugere que a presença de nitrogênio no anel piridínico facilita a sobreposição do orbital-d do íon metálico e desse modo melhorando as interações eletrônicas inter-cadeia. A variação no número de onda é de aproximadamente 15 cm^{-1} . Estes resultados são coerentes com a observação de Peiffer et al. [75] que reportaram que existem duas vibrações de estiramento carbono-nitrogênio aromático no poli(4-vinil piridina) que mostram sensibilidade a fatores de micro-desenvolvimento. Essas bandas são observadas a 1597 cm^{-1} quando a coordenação está ausente e 1617 cm^{-1} quando há coordenação, bem como nas misturas com P4VP. Entretanto, a variação na banda para cada composição das misturas é mais larga do que o componente puro, provavelmente devido à correlação entre as contribuições das formas livres e associadas.

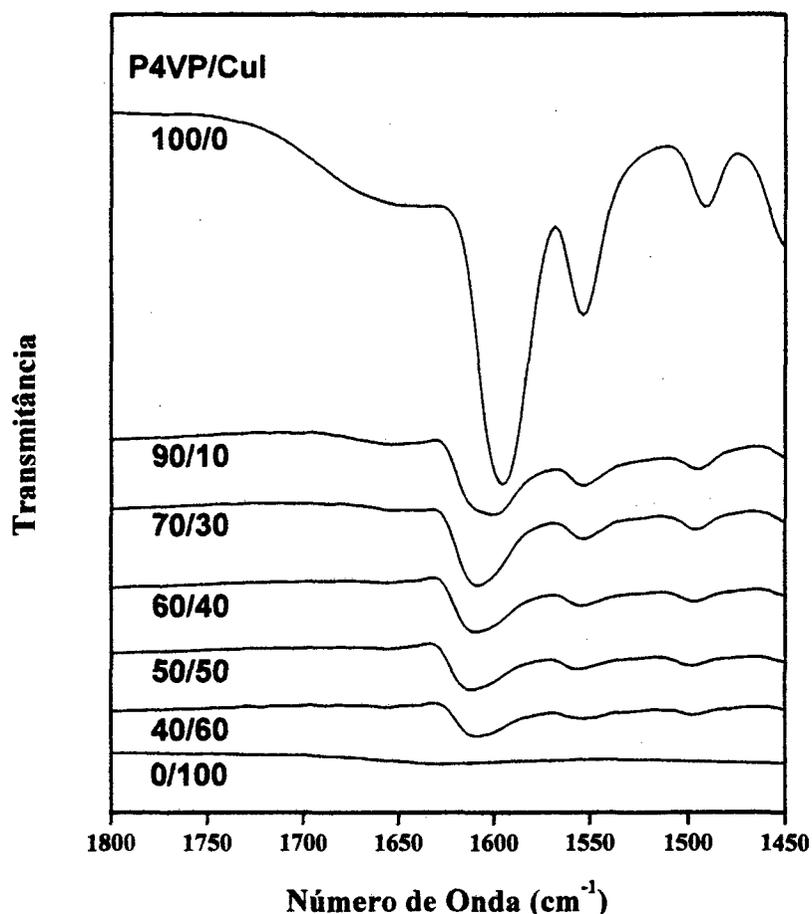


Figura 40 - Espectros no infravermelho para várias composições das misturas P4VP/CuI e dos componentes puros, obtidos em janelas de KBr.

Os espectros das misturas P2VP/CuI e do P2VP e CuI puros estão mostrados na Figura 41. A banda em 1590 cm^{-1} é referente à vibração de estiramento C–N, na posição orto do anel piridínico do polímero puro. Os espectros de infravermelho das misturas P2VP/CuI demonstram o mesmo comportamento observado para as misturas P4VP/CuI, ocorrendo uma variação de número de onda de aproximadamente 6 cm^{-1} . É interessante perceber que esta banda de vibração de estiramento nas misturas de P2VP/CuI muda com o aumento de iodeto de cobre acima de 50% em mol de CuI, mas que em composições superiores a 50% nenhuma mudança evidente pode ser observada. Por outro lado, nenhuma mudança é observada em composições superiores a 30% em mol de CuI para as misturas P4VP/CuI. Este resultado está de acordo com os obtidos através das medidas de termo análise.

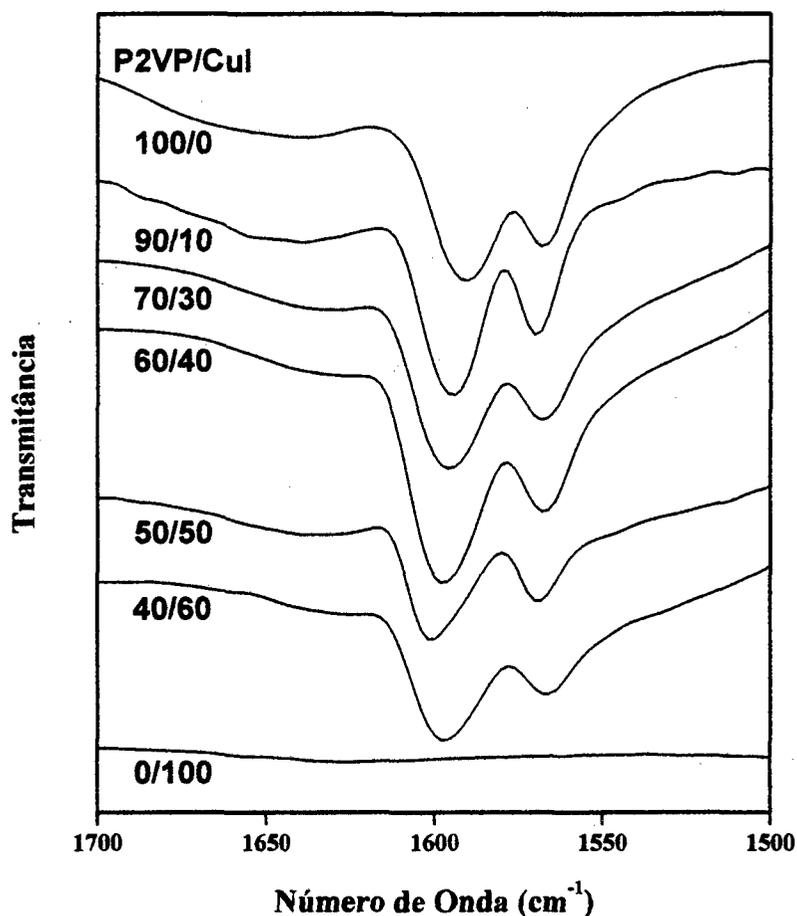


Figura 41 - Espectros de infravermelho para várias composições das misturas P2VP/CuI e dos componentes puros, obtidos em janelas de KBr.

3.4.3. Análises de Ressonância Paramagnética Eletrônica

O comportamento paramagnético das misturas P2VP/CuI e P4VP/CuI foram analisados por EPR, mediante detecção de absorção de microondas. O íon Cu(II) possui estrutura eletrônica $3d^9$, $S = \frac{1}{2}$ e spin nuclear, $\ell = 3/2$, apresentando, em estado sólido espectros anisotrópicos. A exemplo do que acontece com o íon vanadilo (VO^{2+}), os íons de cobre divalente também apresentam diferenças de valores entre os parâmetros de EPR quando os grupos ligantes mudam de oxigênio para o nitrogênio com átomos doadores [76]. Ocorre que com o Cu(II) essas diferenças são mais evidentes. As Figuras 42 (a) e (b) mostram espectro de EPR das amostras P2VP/CuI e P4VP/CuI, respectivamente. Os valores de g e das constantes de acoplamento hiperfina (A) do íon Cu(II) nos dois materiais foram

obtidos com a ajuda de programa de simulação de computador Simfonia[®] da companhia Bruker. Os melhores valores são:

- Para P2VP/CuI: $g_{\parallel} = 2.315$, $g_{\perp} = 2.065$ e $A_{\parallel} = 150 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$;

- Para o P4VP/CuI: $g_{\parallel} = 2.278$, $g_{\perp} = 2.099$ e $A_{\parallel} = 168 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

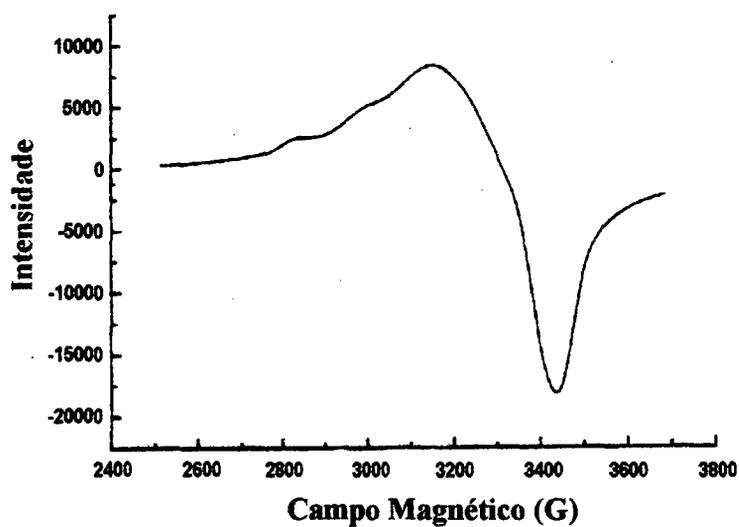
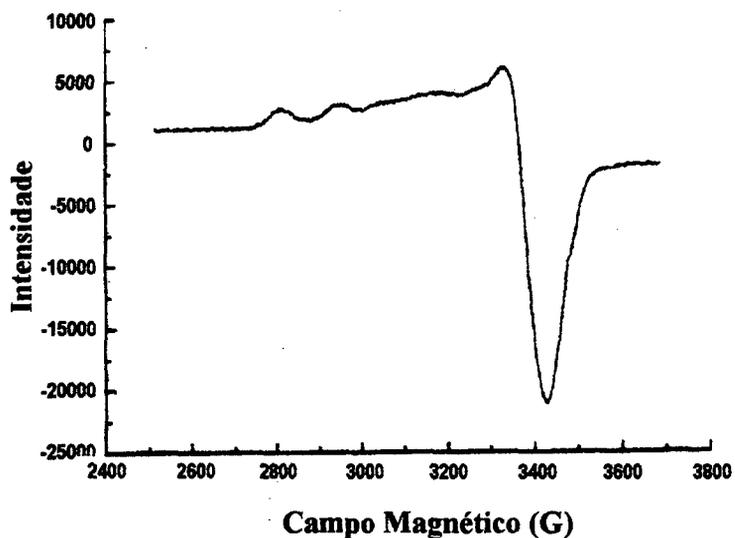


Figura 42 - Espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) das misturas (a) P2VP/CuI e (b) P4VP/CuI.

Em ambos casos $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2$, o que sugere ser de uma geometria octaédrica com distorção tetragonal, piramidal de base quadrada ou quadrado-planar. A variação dos valores de g depende da mudança da força de campo cristalino ao redor do íon Cu(II) , o que depende da simetria da posição de complexação e dos átomos de coordenação. A distorção de simetria de quadrado planar para tetraédrica é indicada por valores de g_{\parallel} altos e A_{\parallel} baixos. Ao mesmo tempo, quando os átomos doadores varia do oxigênio para nitrogênio, por exemplo, os valores de g_{\parallel} diminuem e os de A_{\parallel} aumentam. Para ambos os sistemas dos complexos, com nitrogênio na posição *orto* ou *para*, sugerimos que os ligantes equatoriais ao redor dos íons Cu(II) são constituídos de três moléculas de água e um átomo de nitrogênio [77]. Os valores de g_{\parallel} mais alto e A_{\parallel} mais baixo para o complexo P2VP/CuI são consequência da distorção da simetria quadrado-planar. As estruturas propostas para os dois complexos são mostrados na Figura 43 (a) e (b).

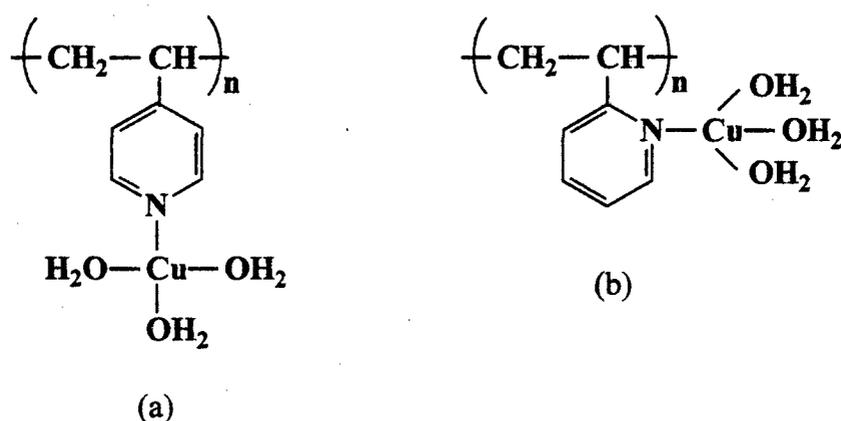


Figura 43 - Estruturas propostas para os complexos formados nas misturas (a) P4VP/CuI e (b) P2VP/CuI.

Outra sugestão seria que os ligantes equatoriais ao redor dos íons de Cu(II) são constituídos de três átomos de oxigênio. Mesmo que os valores de g_{\parallel} e A_{\parallel} determinem ambientes diferentes para as misturas P2VP/CuI (g_{\parallel} aumenta e A_{\parallel} diminui, ambiente rico em oxigênio) e nas misturas P4VP/CuI (g_{\parallel} diminui e A_{\parallel} aumenta, ambiente rico em nitrogênio) essa seria uma outra possibilidade.

3. 4. 4. Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é utilizada neste trabalho como um suporte para avaliação dos resultados obtidos na espectroscopia de infravermelho e EPR, como já foi mencionado na seção 3. 3. 3. 3.

A presença de ligação do complexo Cu-I pode produzir uma banda Raman intensa na faixa de 100-200 cm^{-1} do espectro de Raman [78]. A Figura 44 mostra espectros Raman do P4VP puro e da blenda P4VP/CuI com 50% em mol dos componentes. A banda em 150 cm^{-1} foi observada apenas no complexo metal-polímero, evidenciando a ligação Cu-I. O ombro na banda principal sugere que o íon iodeto pode ser coordenado ao íon Cu^{++} por ligação de ponte ou terminal. Estes resultados sugerem que a coordenação do íon iodeto pode ser na posição axial, resultando numa simetria octaédrica tetragonal distorcida. O mesmo comportamento foi obtido no espectro Raman para as misturas P2VP/CuI. Estes resultados estão em concordância com os resultados encontrados nas análises de EPR.

3. 4. 5. Microanálise Química por Energia Dispersiva

Como mencionado anteriormente, a utilização desta técnica permite obter o mapeamento de metais nas amostras através da microanálise química por energia dispersiva (EDS).

Em geral os elementos em maior quantidade na amostra são identificados com maior precisão, mas quando os elementos estão presentes em quantidades pequenas ou apresentam somente traços, erros de interpretação podem ocorrer em consequência das interferências, artefatos e multiplicidade das raias espectrais para cada elemento. Na microanálise química por EDS considera-se que acima de 10% em massa um elemento esteja presente em grande quantidade, entre 1 e 10% em pequena quantidade e menor que 1% apenas traços. O espectro consiste de picos característicos e do contínuo.

Para que se possa identificar os elementos dos diversos picos se compara a energia dos diversos picos com as energias dos elementos tabelados. Normalmente os programas de computador já fornecem os possíveis elementos para determinado pico desconhecido. O analista deve decidir qual elemento se encaixa melhor para aquela raia observando se as demais raias para aquele elemento também estão presentes.

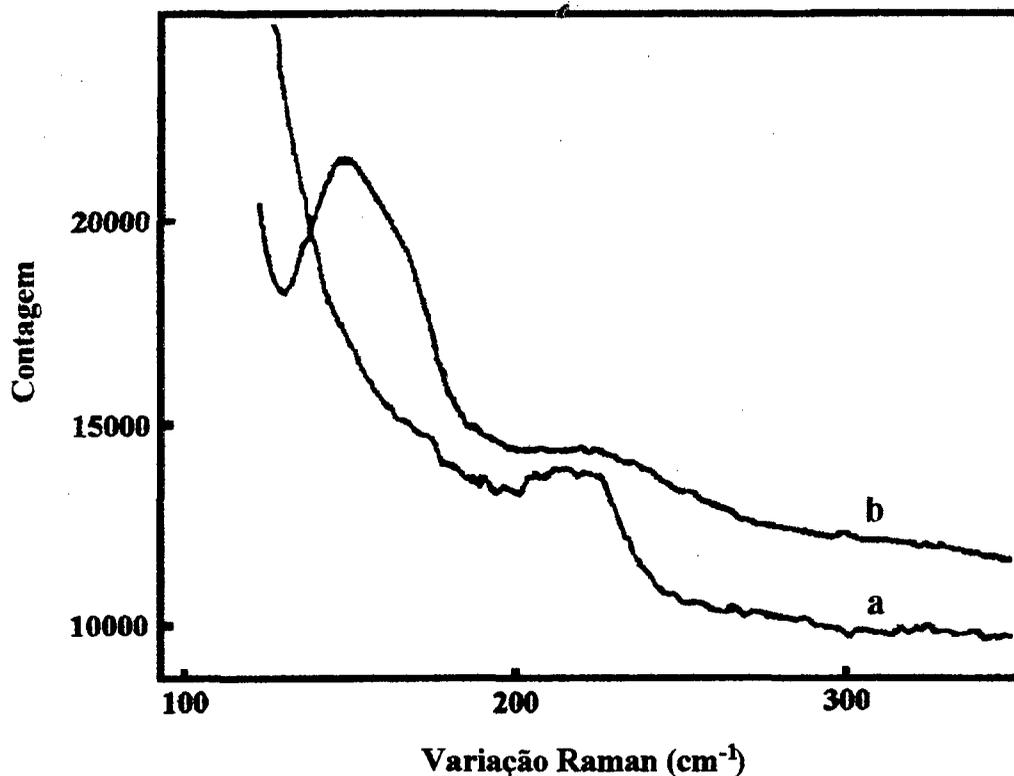


Figura 44 - Espectro Raman numa faixa baixa de número de onda para (a) a mistura P4VP/CuI 50/50 (mol/mol) e para (b) P4VP puro.

Quando a energia do feixe excede a energia crítica de ionização para uma camada ou subcamada de um elemento, ocorrendo a sua ionização, todas as possíveis transições envolvendo aquela camada ionizada devem ocorrer produzindo uma família de picos, que se torna mais complicada à medida que a estrutura do átomo se torna mais complexa. Por exemplo, com um feixe de energia de 15 keV ou mais, todas as possíveis raias de um elemento entre 0,1–10 keV serão eficientemente excitadas. A presença no espectro de todas as possíveis raias de uma família aumentam a confiança de que o elemento foi identificado corretamente.

A Figura 45 (a) e (b) mostra espectros por energia dispersiva para misturas P2VP/CuI. Nestes espectros podem ser visualizados picos da radiação de família K e L. Os elementos analisados foram carbono, oxigênio, iodo, potássio e cobre. O pico não identificado refere-se ao elemento ouro que foi utilizado no revestimento da amostra. Como era esperado a maior percentagem em massa é de carbono, cerca de 75 e 51% nas misturas

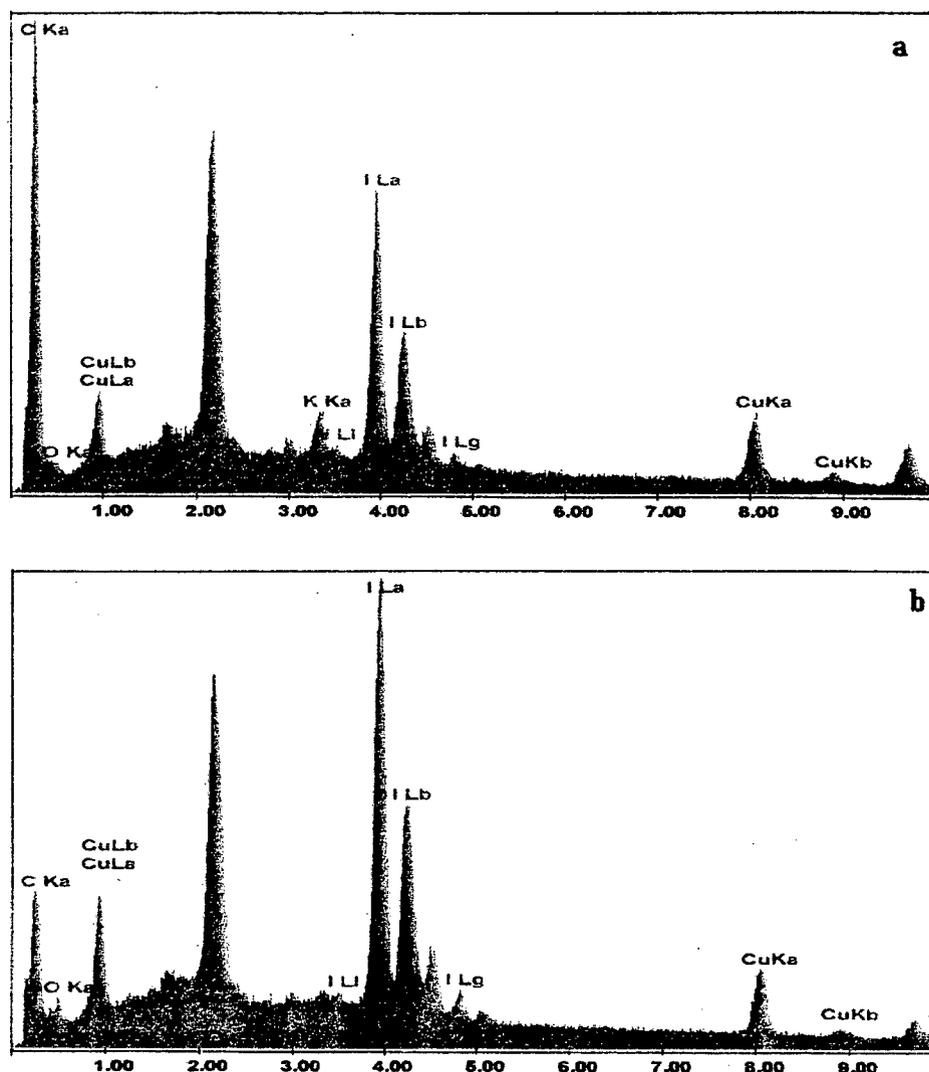


Figura 45 - Espectro por energia dispersiva mostrando mapeamento de metais para as misturas P2VP/CuI: (a) 90/10 e (b) 50/50.

O segundo elemento mais abundante nas misturas foi o iodo seguido do cobre e oxigênio, e uma quantidade mínima de potássio. As percentagens de iodo e de cobre mostram ser maior na mistura 50/50. Estes resultados são coerentes e já eram esperados devido a quantidade de componente contendo estes elementos em cada composição. No caso do cobre, por exemplo, se observa a raia K de alta energia (8,04 keV) e a raia L de baixa energia (0,92 keV). Observa-se também que o pico K do cobre é praticamente simétrico, porque a altura relativa do pico K_{β} é cerca de 0,01 do pico K_{α} . As posições dos picos são as mesmas nas duas misturas, variando-se apenas a intensidade do pico dependendo da composição. Para

radiações acima de 3 keV é possível separar os picos da série L (L_{α} , L_{β} e L_{γ}), conforme pode ser verificado para o Iodo. Em radiações com energia abaixo de 3 keV a separação dos picos se torna tão pequeno que não é possível definir os mesmos no espectro de EDS. As misturas P4VP/CuI mostram comportamento semelhantes para os espectros por energia dispersiva daqueles das misturas P2VP/CuI variando-se apenas na percentagem de cada elemento analisado [Figura 46 (a) e (b)]. Por exemplo, a porcentagem em massa de carbono encontrada para a mistura 50/50 foi de 48% que é um pouco inferior a da mistura P2VP/CuI. A maioria dos outros elementos mostraram um aumento na percentagem em massa, inclusive o oxigênio teve um aumento bem expressivo. Isto explica o comportamento higroscópico destas misturas. A maior percentagem de cobre foi verificada na mistura 50/50, cerca de 18%.

3. 4. 6. Condutividade Elétrica

Um polímero condutor tem propriedades tanto de material plásticos como de um semicondutor, podendo também ter outras características tais como eletroatividade e propriedades óticas não-linear [79]. Tal material pode evitar problemas com semicondutores metálicos e inorgânicos e achar extensiva aplicações na indústria eletrônica e em outros campos. Estudos teóricos têm indicado que o heteroátomo presente em polímeros como o polipirrol, politiofeno e polianilina (têm átomo de nitrogênio e enxofre na cadeia polimérica) pode formar ligações σ com os átomos de carbono na cadeia conjugada e o par de elétrons não livres nos orbitais p de heteroátomos pode também interagir com bandas π da cadeia conjugada [80]. Conseqüentemente, heteroátomos como nitrogênio e enxofre devem ser eficientes para estabilização de polímeros conjugados dopados.

As medidas da condutividade elétrica foram realizadas apenas para o sistema de misturas P2VP/CuI devido as pastilhas das misturas P4VP/CuI serem extremamente higroscópicas. O comportamento da condutividade elétrica para as misturas P2VP/CuI e dos componentes puros em função da percentagem molar de sal é mostrado na Figura 47. Estas medidas de condutividade foram realizadas a temperatura ambiente e portanto, abaixo da T_g do polímero. Pode-se observar que as misturas binárias mostram um aumento de três ordens de grandeza na condutividade, a partir da mistura P2VP/CuI 40/60 (% molar)

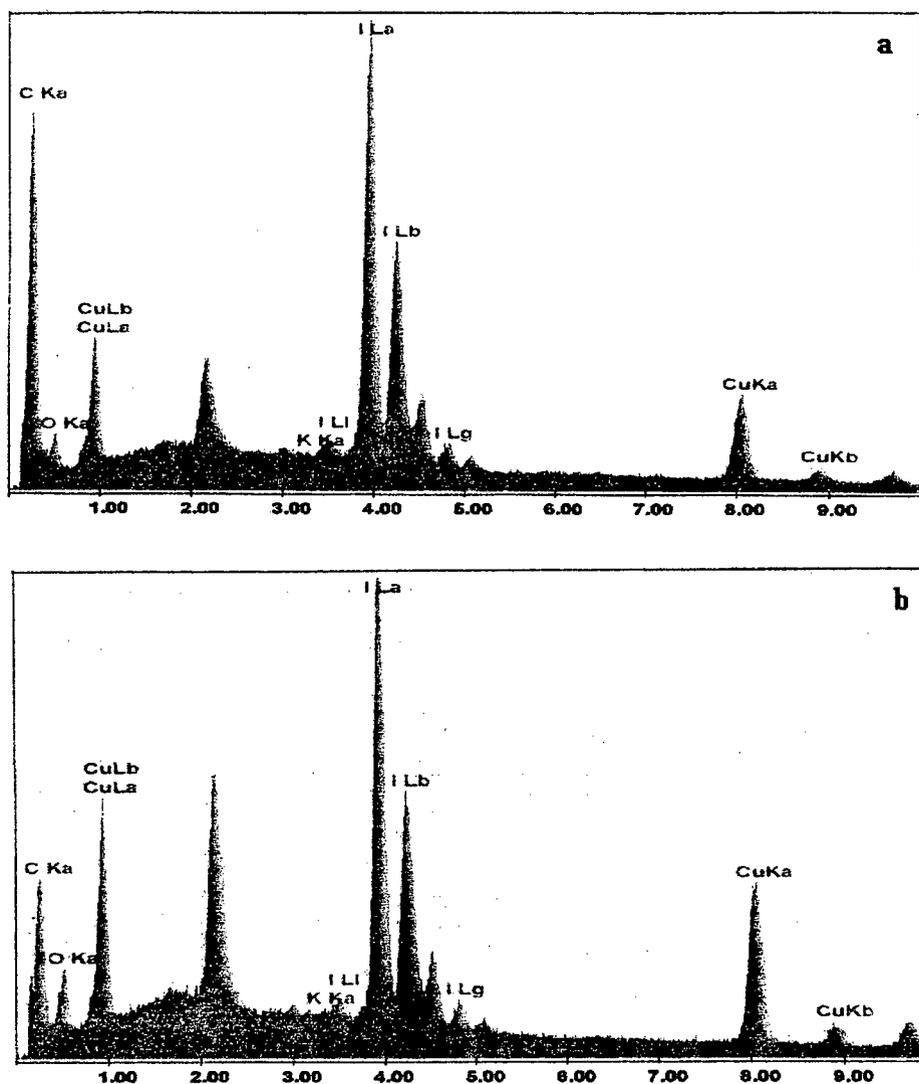


Figura 46 - Espectro por energia dispersiva mostrando mapeamento de metais para as misturas P4VP/CuI: (a) 80/20 e (b) 50/50.

quando comparado ao polímero puro. Nestas condições, P2VP e CuI mostram valores de condutividade de $4,6 \cdot 10^{-15}$ e $4,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm, respectivamente, ou seja, uma variação de 10^{-10} ordens de grandeza.

A variação da condutividade elétrica com a temperatura, para o P2VP puro e nas percentagens de 80, 50 e 20 em % molar da mistura P2VP/CuI, é mostrada na Figura 48. Este resultado caracteriza o comportamento de semicondutor do P2VP. As temperaturas utilizadas aqui são inferiores a T_g do polímero na mistura, conforme discutidos anteriormente através das medidas de análises térmicas, onde a T_g do polímero aumentou

de 106°C para um valor máximo de aproximadamente 185°C, para concentrações acima de 40% de CuI (mol/mol). As medidas foram efetuadas até 150°C devido limitações experimentais. A condutividade elétrica do P2VP puro apresenta um valor de $9,75 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$, a esta temperatura. Este valor corresponde a aproximadamente 10^6 vezes maior do que o obtido a 25°C. Os resultados da condutividade das misturas com composição de 80/20, % molar, de P2VP/CuI são próximos daqueles encontrados para o polímero puro, possivelmente devido a não saturação do grupo metálico na cadeia polimérica. O aumento da T_g das misturas com composições superiores a 40% de CuI, para temperaturas na ordem de 180°C levam a uma variação linear da condutividade elétrica, conforme pode ser observado para as misturas P2VP/CuI com 50/50 e 20/80, em % molar. Considerando este aumento linear, o par de elétrons do átomo de nitrogênio do anel piridínico é doado ao

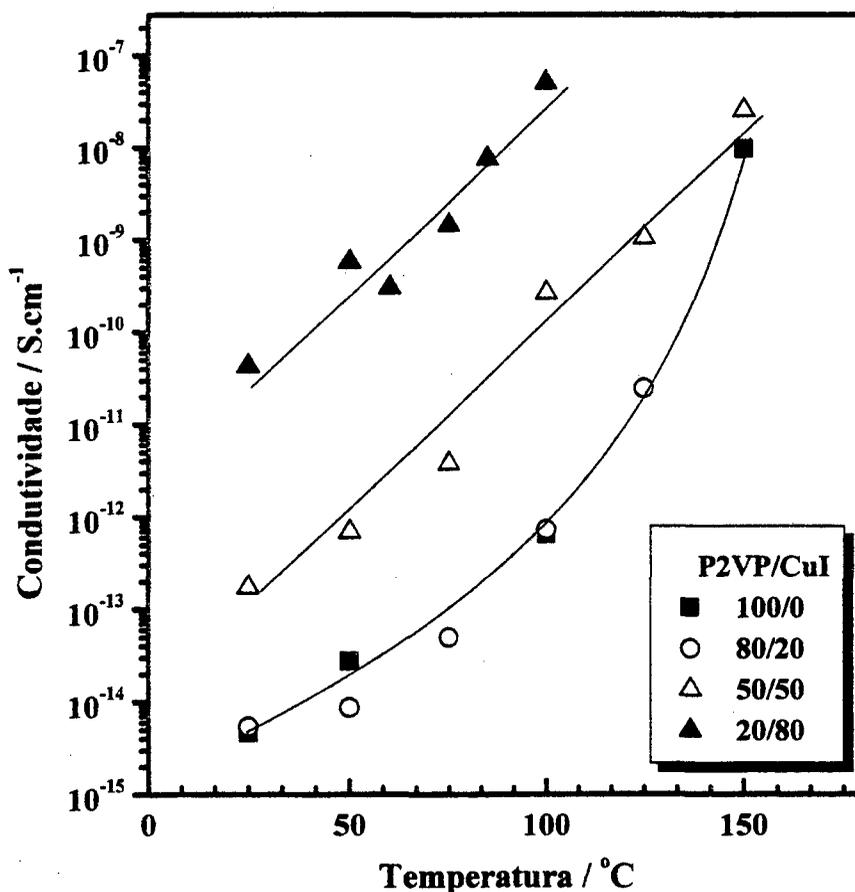


Figura 47 - Condutividade elétrica do complexo P2VP/CuI a diferentes composições, a 25°C.

orbital-d, o qual se sobrepõe aos orbitais π ou π^* do ligante, daí formando a condução na cadeia principal do complexo polimérico.

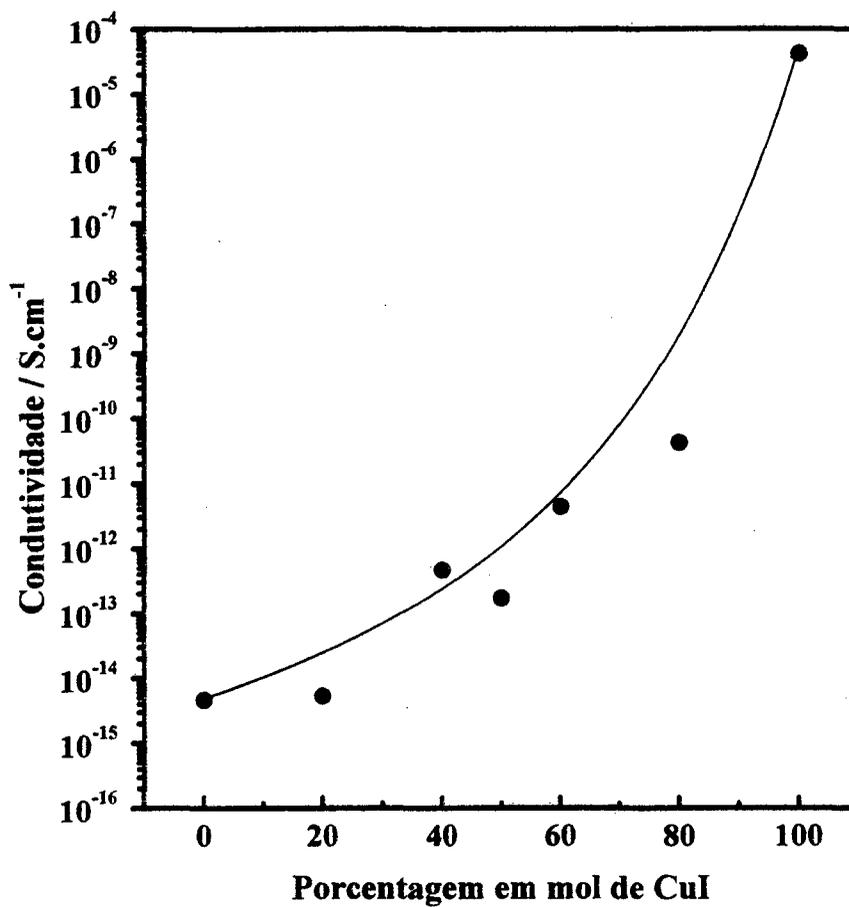


Figura 48 - Condutividade elétrica em função da temperatura para o P2VP puro e misturas P2VP/CuI com diferentes composições.

3. 5. CONCLUSÕES

Nesta parte do trabalho foi estudado o processo de obtenção, a caracterização, propriedades térmicas e condutividade elétricas de complexos poli(vinil piridina) com cobre.

O procedimento de síntese permitiu obter a partir de soluções do polímero e iodeto de cobre um composto, insolúvel nos solventes de partida, cuja caracterização através de análises de FTIR, EPR e a espectroscopia Raman sugerem que o par de elétrons do íon nitrogênio participa na ligação ligante-metal da banda carbono-nitrogênio do anel piridínico. O nitrogênio do anel piridínico na posição *para* permite formar mais do que uma ligação nitrogênio/cobre com o mesmo metal de transição. Os resultados sugerem que o complexo formado deve apresentar geometria octaédrica distorcida tetragonal, piramidal de base quadrada ou quadrado planar.

A análise térmica mostrou comportamento de sinergismo térmico para as misturas P2VP/CuI e P4VP/CuI. O aumento do valor da temperatura de transição vítrea do polímero nas misturas, comparada com a da poli(vinil piridina) pura, concorda que esteja ocorrendo a formação de complexo entre os componentes.

As medidas da condutividade elétrica para as diferentes composições das misturas P2VP/CuI aumentou significativamente quando comparados ao polímero puro, indicando que os complexos formados têm comportamento de polímeros semicondutores estáveis, devido ao efeito de ressonância do átomo de nitrogênio no anel piridínico.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. PAUL, D. R. AND BARLOW, J. W. in "**Multiphase Polymers**", S. L. Cooper and G. M. Estes, Eds., Advances in Chemistry Series 176, American Chemical Society, Washington, DC, 1979, p. 315.
02. MANSON, J. A.; Sperling, L. H. **Polymer Blends and Composites**, Plenum, New York, 1976.
03. MANO, E. B., **Introdução a Polímeros**, São Paulo, Ed. Edgar Blucher LTDA., 1988.
04. CHIANG, C.; CHANG, F. Polymer blends of polyamide-6 and poly(phenylene oxide) compatibilized by styrene-co-glycidyl methacrylate. **J. App. Polym. Sci.**, v. 61, p. 2411-2421, 1996.
05. CHATTERJEE, S. K.; FARAHANI, B. V.; RAJABI, F. H.; CHATTERJEE, N. Study of phenolic copolymer acrylic copolymer nonionic polymer transition-metal ion interactions and formation of multicomponent complexes. **Polymer**, v. 33, p. 2868-2871, 1992.
06. FERRY, A; JACOBSSON, P.; VANHEUMEN, J. D. et al. Raman, infra-red and d.s.c. studies of lithium coordination in a thermoplastic polyurethane. **Polymer**, v. 37, p. 737-744, 1996.
07. ALICE NG, C. -W.; MACKNIGHT, W. J. Ionomeric blends of poly(ethyl acrylate-co-4-vinylpyridine) with methal-neutralized sulfonated poly(ethylene terephthalate). 2. Effect of specific interactions upon the crystalline phase. **Macromolecules**, v. 27, p. 3033-3038, 1994.
08. BELFIORE, L. A.; MCCURDIE, M. P. Reactive blending via metal-ligand coordination. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, v. 33, p. 105-124, 1995.
09. TOUPANCE, T.; BASSOUL, P.; MINEAU, L. et al. Poly(oxyethylene)-substituted copper and lutetium phthalocyanines. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 11704-11710,

- 1996.
10. WEN, S. J.; RICHARDSON, T. J.; GHANTOUS, D. I. et al. FTIR characterization of PEO + LiN(CF₃SO₂)₂ electrolytes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 408, p. 113-118, 1996.
 11. KANNAN, P.; KALIYAPPAN, T. Studies on poly(2-hydroxy-4-acryloxybenzo phenone)-metal complexes. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 60, p. 947-953, 1996.
 12. FAHLMAN, M.; BREDAS, J. L.; SALANECK, W. R. Experimental and theoretical studies of the π -electronic structure of conjugated polymers and the low work function metal/conjugated polymer interaction. **Synthetic Metals**, v. 78, p. 237-246, 1996.
 13. KLAVENESS, T. M.; RUOFF, P.; KOLNES, J. Kinetics of the cross-linking of poly(acrylamide) with Cr(II). 3. Rheological measurements of the gelation. **J. Phys. Chem.**, v. 99, p. 8255-8259, 1995.
 14. KACZMAREK, H. J. Mechanism of photoinitiated degradation of poly(ethylene oxide) by copper complexes in acetonitrile. **Photochem. Photobiol. A**, v. 95, p. 61-65, 1996.
 15. MOHARRAM, M. A.; BALLOOMAL, L. S.; ELGENDY, H. M. Infrared study of the complexation of poly(acrylic acid) with poly(acrylamide) **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 59, p. 987-990, 1996.
 16. FENG, Y.; SCHMIDT, A.; WEISS, R. A. Compatibilization of polymer blends by complexation. 1. Spectroscopic characterization of ion-amide interactions in ionomer/polyamide blends. **Macromolecules**, v. 29, 3909-3917, 1996.
 17. HUA, E. B.; WANG, H. F.; YANG, P. et al. Studies on the Interaction of Cu²⁺ and Cd²⁺ with Poly(I:C) **Polyhedron**, v. 15, p. 2067-2070, 1996.
 18. SCHANTZ, S.; TORELL, L. M.; STEVENS, J. R. Ion-pairing effects in poly(propylene glycol)-salt complexes as a function of molecular-weight and temperature – a raman-scattering study using NaCF₃SO₃ and LiClO₄.

J. Chem. Phys., v. 94, p. 6862-6867, 1991.

19. BELFIORE, L. A.; PIRES, A. T. N.; WANG, Y. et al. Transition-metal coordination in polymer blends and model systems. **Macromolecules**, v. 25, p. 1411-1419, 1992.
20. FENG, Y.; WEISS, R. A.; HAN, C. C. Compatibilization of polymer blends by complexation. 3. Structure pinning during phase separation of ionomer/polyamide blends. **Macromolecules**, v. 29, p. 3925-3930, 1996.
21. BRUCE, P.G. Coordination chemistry in the solid state. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 354, p. 415-436, 1996.
22. HOBBS, S. Y.; DEKKERS, M. E. J.; Watkins, V. H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies. **Polymer**, v. 29, p. 1598-1602, 1988.
23. MAA, C. T.; CHANG, F. *Cin situ* compatibilization on PET/PS blends through reactive copolymers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 49, p. 913-924, 1993.
24. WU, S. **Polymer Interface and Adhesion**, New York, Marcel Dekker, Inc., 1982.
25. UTRACKI, L. A. "Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology. Data", Hanser Publishers, Munich, 1989, p. 356.
26. ROSALES, C.; PERERA, R.; ROJAS, H. et al. Viscoelastic and Morphological Study of Polyamide-6/Polyethylene/SEBS-g-DEM Ternary Blends. **J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.**, A35(7 e 8), p. 1187-1205, 1998.
27. MAJUMDAR, B.; PAUL, D. R.; OSHINSKI, A.J. Evolution of morphology in compatibilized vs uncompatibilized polyamide blends. **Polymer**, v. 38, p. 1787-1808, 1997.
28. HORIUCHI, S.; STREET, A. C.; OUGIZAWA, T.; KITANO, T. Fracture toughness and morphology study of ternary blends of epoxy, poly(ether sulfone) and acrylonitrile-butadiene rubber. **Polymer**, v 35, p. 5283-5292, 1994.
29. HORIUCHI, S.; MATCHARIYAKUL, N.; YASE, K.; KITANO, T. et al..

- Compatibilizing effect of maleic anhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide6 and polycarbonate-III. Microscopic studies on the deformation mechanism. **Polymer**, v. 38, p. 6317-6326, 1997.
30. MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Mechanical behaviour and morphology toughened aliphatic polyamides. **Polymer**, v. 35, p. 1399-1408, 1994.
 31. CHIANG, C. R.; JU, M. Y.; CHANG, F. C. Polymer blends of PA6 and PPE compatibilized by poly[methylene(phenylene isocyanate)] (PMPI) coupler. **Polym. Eng. Sci.**, v. 38, p. 622-633, 1998.
 32. -MONTIEL, A. G.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Morphology of nylon 6/propylene blends compatibilized with maleated polypropylene. **J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.**, v. 33, p. 1751-1767, 1995.
 33. ACIERNO, D.; NOBILE, M. R. in " **Thermotropic Liquid Crystal Polymer Blends**, F. P. La Mantia, ed., Technomic Publishing, Lancaster, Pa., 1993.
 34. HORIUCHI, S.; MATCHARIYAKUL, N.; YASE, K.; KITANO, T. Morphology development in toughened aliphatic polyamides. **Polymer**, v. 35, p. 1386-1398, 1994.
 35. KIM, G. -M.; MICHLER, G. H.; ROSCH, J.; MULHAUPT, R. Micromechanical deformation processes in toughened PP/PA/SEBS-g-MA blends prepared by reactive processing. **Acta Polym.** v. 49, p. 88-95, 1998.
 36. PARK, S. H.; LEE, G. J.; IM, S. S; SUH, K. D. Ethylene vinyl alcohol copolymer/high density polyethylene blends compatibilized through functionalization. **Polym. Eng. Sci.** v. 38, p. 1420-1425, 1998.
 37. TAKEDA, Y.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of polyamide functionality on the morphology and toughness of blends with a functionalized block copolymer. **Polymer**, v. 33, p. 3178-3181, 1992.
 38. GELLES, B.; MODIC, M.J.; KIRKPATRICK, J. Modification of engineering

- thermoplastics with styrenic block copolymers. *J. Soc. Plast. Eng. ANTEC*, v. 46, p. 513-515, 1988.
39. GLANS, J. H. AND AKKAPEDDI, M. K. ^{13}C NMR study on the reaction product of maleic anhydride and poly(2,6-dimethylphenylene ether). *Macromolecules* v. 24, p. 383-386, 1991.
 40. BUCKNALL, D. G.; HIGGINS, J. S.; ROSTAMI, S. The compatibilizing effect of diblock copolymer on the morphology of immiscible polymer blends. *Polymer*, v. 33, p. 4419-4422, 1992.
 41. SHALABY, S. W. In **Thermal Characterization of Polymeric Materials: Thermoplastics Polymers**. New York, E. A. Turi, Ed., Academic Press, 1981.
 42. GREGORY, B.; HILTNESS, A.; BAER, E. Dynamic mechanical-behavior of continuous multilayer composites. *Polym. Eng. Sci.*, v. 27, p. 568-572, 1987.
 43. WOLFE, S. V.; TOD, D. A. Characterization of engineering polymers by dynamic mechanical analysis. *J. Macromol. Sci. - Chem.*, v. 26, p. 249-272, 1989.
 44. KESKKULA, H. *Adv. Chem. Ser. Am. Chem. Soc.*, Washington, DC, Ed. Riew, C. K., 1981, v. 222, p. 289.
 45. WU, S. Control of the morphology of polyamide/styrene-acrylonitrile copolymer blends via reactive compatibilizers. *Polym. Eng. Sci.*, v. 27, p. 335-346, 1987.
 46. HORIUCHI, S.; MATCHARIYAKUL, N.; YASE, K.; et al.. Compatibilizing effect of maleic anhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide 6 and polycarbonate: 1. Morphology and interfacial situation. *Polymer*, v. 37, p. 3065-3078, 1996.
 47. KUNORI, T.; Geil, P. H. Morphology-property relationships in polycarbonate-based blends .2. tensile and impact strength. *J. Macromol. Sci. Phys.*, v. B(18), p. 135-175, 1980.
 48. NIELSEN, L. E. **Mechanical Properties of Polymers and composites**. New York,

Marcel Dekker, 1994, p. 401.

49. PLATI, E.; WILLIAMS, J. G. Determination of fracture parameters for polymers in impact. **Polym. Eng. Sci.** v. 15, p. 470-477, 1975.
50. HORIUCHI, S.; MATCHARIYAKUL, N.; YASE, K.; KITANO, T. Compatibilizing effect of maleic anhydride functionalized SEBS triblock elastomer through a reaction induced phase formation in the blends of polyamide6 and polycarbonate: 2. Mechanical properties. **Polymer** , v 38, p. 59-78, 1997.
51. CHEN, L. S.; MAI, Y. W.; COTTEREL, B. Impact fracture energy of mineral-filled polypropylene. **Polym. Eng. Sci.** v. 29, p. 505-512, 1989.
52. ARAÚJO, E.M.; CARVALHO, L.H.; FOOK, M. V. L. et al. **Proceedings of the V Latin American Polymer Symposium, SLP/96**, p. 105-106, Mar del Plata, Argentina, 1996.
53. REEDIJK, J. Metal coordination by natural biomacromolecules. **Macromol Symp.** v. 80, p. 95-109, 1994.
54. VISSCHER, K. B.; ALLCOCK, H. R. Metal ion-complexing polyphosphazene-interpenetrating polymer networks. **Chem Mat.** v. 6, p. 2040-2050, 1994.
55. CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R.; PARK, Y. W. Electrical-conductivity in doped polyacetylene. **Phys Ver Lett.** v. 39, p. 1098-1101, 1977.
56. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G. J. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. **J. Chem. Soc, Chem Commun.** p. 578-580, 1977.
57. CUKOR, P.; KRUGLER, J. I.; RUBNER, M. F. Investigation of the electrical conductivity of the iodine-polyphenylacetylene charge-transfer complex. **Makromol. Chem.** v. 182, p. 165-176, 1981.
58. DIAZ, A. F.; CASTILLO, J.; KANAZAWA, K. K. et al. Conducting poly-n-alkylpyrrole polymer films. **J. Electroanal. Chem.** v. 133, p. 233-239, 1982.

59. BELFIORE, L. A.; PIRES, A. T. N.; WANG, Y. et al. Transition-metal coordination in polymer blends and model systems. **Macromolecules**, v. 25, p. 1411-1419, 1992.
60. AGNEW, N. H. Transition metal complexes of poly(vinylpyridines). **J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.**, v. 14, p. 2819-2830, 1976.
61. RAFIQUE, U.; MAZHAR, M.; ALI, S. et al. Analytical and electrical studies on poly(2-vinylpyridine) and its metal complexes. **Synth. Met.**, v. 78, p. 73-77, 1986.
62. PINERI, M.; MEYER, C.; LEVELUT, A. M. Evidence for ionic clusters in butadiene-methacrylic acid copolymers neutralized with various salts. **Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.**, v. 12, p. 115-130, 1974.
63. VASQUEZ, R.; AVALOS, J.; VOLINO, F. Electron-spin resonance measurements of Cu⁺⁺ distribution in cation-exchange membranes. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 28, p. 1093-1103, 1983.
64. FENG, Y.; SCHMIDT, A.; WEISS, R. A. Compatibilization of polymer blends by complexation. 1. Spectroscopic characterization of ion-amide interactions in ionomer/polyamide blends. **Macromolecules**, v. 29, p. 3909-3917, 1996.
65. SMITHS, F. M. Vapor-solid diffusion in semiconductor fabrication. **Bell System Techn. J.**, v. 20, p. 711-718, 1958.
66. INDRA, E. M.; MCCURDIE, M. P.; SUN, X.; BELFIORE, L. A. Transition-metal compatibilization of polymers blends. LOHSE, D. J.; RUSSELL, T. P.; SPERLING, L. H. In: **Interfacial aspects of multicomponent polymer materials**. New York: Plenum Press, 1997.
67. COWIE, J. M. G.; MCEWEN, I. J.; REID V. M. C. Predictions of the miscibility behavior of copolymer blends involving the monomers N-phenylitaconimide, methyl methacrylate, styrene and acrylonitrile. **Polymer**, v. 31, p. 905-908, 1990.
68. LIN, A. A.; KWEI, T. K.; REISER, A. On the physical meaning of the Kwei

- equation for the glass-transition temperature of polymer blends. **Macromolecules**, v. 22, p. 4112-4119, 1989.
69. WANG, L. F.; PEARCE, E. M.; KWEI, T. K. Glass transitions in hydrogen-bonded polymer complexes. **J. Polym. Sci, Polym. Phy. Ed.** v. 29, p. 619-626, 1991.
 70. DEMEFTAHI, M. V.; FRECHET, J. M. J. Study of the compatibility of blends of polymers and copolymers containing styrene, 4-hydroxystyrene and 4-vinylpyridine. **Polymer**, v. 29, p. 477-482, 1988.
 71. BELFIORE, L. A.; BOSSÉ, F.; LEE, J. Y. Transition-metal compatibilization of diene polymers via reactive blending with palladium chloride. **ACS Proced.; Div. Polym. Mat. Sci. Eng.** v. 75, p. 48-56, 1996.
 72. CESTEROS, L.C.; VELADA, J. L.; KATIME, I. Polymer-polymer complexation between poly(monomethyl itaconate) and poly(vinylpyridine)s. **Polymer**, v. 36, p. 3183-3189, 1995.
 73. ANDERSON, J. S. Complex compounds of the olefins with metallic salts. II Homologs of Zeise's salt. **J. Chem. Soc.**, v. 2, p. 1042-1049, 1936.
 74. LEE, J. Y.; PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M. Hydrogen-bonding in polymer blends .4. blends involving polymers containing methacrylic-acid and vinylpyridine groups. **Macromolecules**, v. 21, p. 954-960, 1988.
 75. PEIFFER, D. G.; DUVDEVANI, I.; AGARWAL, P. K.; LUNDEBERG, R. D. Transition-metal coordination for complexing polymer blends. **J Polym Sci, Polym. Lett. Ed .**, v. 24, p. 581-586, 1986.
 76. PILBROW, J. R. A. "Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance", Clarendon Press, Oxford, 1990.
 77. SENESI, N.; SPOSITO, G. Residual copper(II) complexes in purified soil and sewage-sludge fulvic-acids – electron-spin resonance study. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 48, p. 1247-1253, 1984.

78. NAKAMOTO, K., **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, New York, John Wiley & Sons. Inc., p. , 1986.
79. PRASAD, P. N.; URICH, D. R. **Nonlinear Optical and Electroactive Polymers**. New York, Plenum Press, p. , 1988.
80. MINTMIRE, J. W.; WHITE, C. T. Heteroatom effects in heterocyclic ring chain polymers. **Synth. Met.**, v. 16, p. 235-243, 1986.