
UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE
POLIAMIDA 6/COMPOSTO DE BORRACHA RECICLADA

Divânia Ferreira da Silva

Campina Grande
Agosto/2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE
POLIAMIDA 6/COMPOSTO DE BORRACHA RECICLADA

Divânia Ferreira da Silva

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial à obtenção do título de
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientadora: Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo

Co-orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo

Campina Grande

Agosto/2011

215
2011-08-15
50000

DEDICATÓRIA

A Deus pelo refúgio, amor incondicional e à minha família pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2007).
- Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho pelo IESP (2010).
- Especialização em Gestão e Engenharia de Petróleo e Gás pelo IBEC (2010).



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

S586d Silva, Divânia Ferreira da.
Desenvolvimento de Blendas de Poliamida 6/Composto de Borracha Reciclada / Divânia Ferreira da Silva. — Campina Grande, 2011.
69 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Referências.
Orientadores: Prof^a. Dr^a. Edcleide Maria Araújo e Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo.

1. Poliamida 6. 2. Borracha Reciclada. 3. Compatibilizantes. 4. Blendas Poliméricas. I. Título.

CDU – 66.095.26(043)

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIAMIDA 6/COMPOSTO DE
BORRACHA RECICLADA**

Divânia Ferreira da Silva

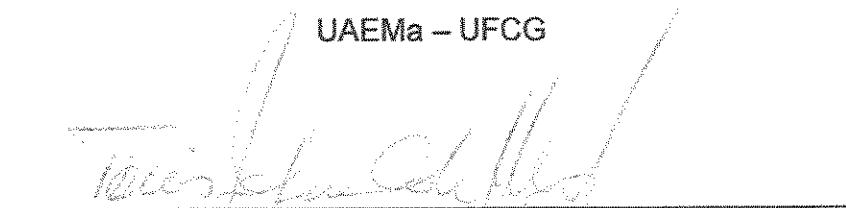
Dissertação Aprovada em 22/08/2011 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr^a. Edcleide Maria Araújo

Orientadora

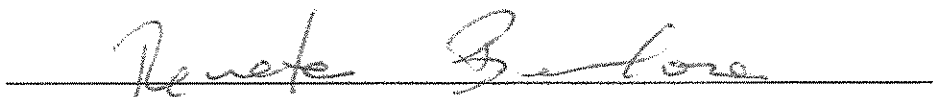
UAEMa – UFCG



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Co-Orientador

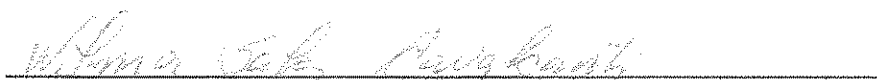
UAEMa – UFCG



Dr^a. Renata Barbosa

Examinadora Externa

CT/UFPI



Dr^a. Wilma Sales Cavalcanti

Examinadora Externa

UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção e inigualável presença com seu amor incondicional em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais pelo apoio, carinho, dedicação e amor.

A todos os meus irmãos pela união que permeia nossa família, principalmente à minha querida irmã Dalvacy pelo incentivo e apoio em todos os momentos.

À minha orientadora Profa. Dra. Edcleide Maria Araújo pela paciência e confiança durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo pelo apoio.

Aos meus amigos que estão sempre presente, proporcionando-me momentos especiais e dando-me força para enfrentar os obstáculos da vida e, principalmente, à Marina, Tatianny, Daniella Cibele, Sara, Pankaj e Gustavo pela ajuda na realização deste trabalho.

Aos meus colegas de curso, pela amizade e carinho.

Aos professores do PPG-CEMat/UFCG que nos apoiaram e auxiliaram dividindo seus conhecimentos conosco.

Aos funcionários por atenderam prontamente nossas necessidades em especial a Márcia, secretária do PPG-CEMat/UFCG pela atenção e paciência.

À CAPES pela bolsa concedida, ao MCT/CNPq e à CAPES/PROCAD-NF pelo apoio financeiro.

A Rhodia/SP, a Crompton/SP e a São Paulo Alpargatas/PB pelo fornecimento das matérias-primas.

Enfim, a todos que contribuíram para concretização deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE BLENDA DE POLIAMIDA 6/COMPOSTO DE BORRACHA RECICLADA

RESUMO

A tenacificação da poliamida 6 é desejável para diversas aplicações e pode ser obtida através da adição de uma fase elastomérica à matriz. Entretanto, isto leva a uma perda em suas características de rigidez. Portanto, este trabalho teve como objetivo desenvolver blendas de poliamida 6/ composto de borracha reciclada (SBR-R), com adição de compatibilizante pelo método de mistura no estado fundido, com o intuito de se obter um equilíbrio entre as propriedades de rigidez e tenacidade. Os sistemas foram preparados em várias composições e suas propriedades reológicas foram estudadas por meio de curvas obtidas em reômetro de torque. Blendas de PA6/SBR-R/compatibilizante e suas propriedades foram analisadas por meio de ensaios mecânicos (tração e impacto Izod), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), temperatura de deflexão térmica (HDT), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram que a resistência ao impacto e o módulo elástico das blendas compatibilizadas reduziram pouco quando comparados com a poliamida 6. Portanto, estes resultados indicam uma boa perspectiva de aplicação destes rejeitos industriais, minimizando o efeito negativo sobre o meio ambiente e agregando valor a um material descartável.

DEVELOPMENT OF POLYAMIDE 6/ COMPOUND BY RECYCLED RUBBER BLENDS

ABSTRACT

The toughening of polyamide 6 is desirable for many applications and can be obtained by adding one phase to the elastomeric matrix. However, this leads to a loss in their stiffness. Therefore, the aim of this work was to develop of polyamide 6/compound by recycled rubber blends (SBR-R), with the addition of compatibilizer by the method of mixing in the molten state, in order to achieve a balance between stiffness and toughness properties. The systems were prepared in various compositions and their rheological properties were studied by means of curves obtained from torque rheometer. PA6/SBR-R/compatibilizer blends and their properties were analyzed by means of mechanical tests (tensile and Izod impact), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), heat deflection temperature (HDT), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the impact strength and elastic modulus of the compatibilized blends decreased slightly compared to polyamide 6. Therefore, these results indicate a good prospect of application of industrial waste, minimizing the negative effect on the environment and adding value to a disposable material.

PUBLICAÇÕES

- BEZERRA, D. C., SILVA, D. F., REUL, L., ARAÚJO E. M., COSTA, A. C. F. M. Preparation of blends of polyamide 6/PE-g-MA/ waste SBR. In: 18th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials - ISMANAM, Gijón – Spain, 2011.

- SILVA, D.F, BEZERRA, D. C., REUL, L., ARAÚJO E. M., MELO, T. J. A. Rheological study of polyamide 6 / waste styrene-butadiene rubber (SBR) blends. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology – PTECH, Florianópolis – Santa Catarina - Brasil, 2011. Trabalho aceito para publicação.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS	viii
SIGLAS E SÍMBOLOS	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Poliamida 6.....	4
3.1.1 Poliamida como plástico de engenharia.....	8
3.2 Borracha de estireno-butadieno.....	11
3.3 Blendas poliméricas.....	14
3.3.1 Métodos de obtenção de blendas.....	19
3.3.2 Miscibilidade de blendas poliméricas.....	20
3.3.3 Compatibilidade de blendas poliméricas.....	24
3.4 Reciclagem de materiais poliméricos.....	26
4. Tenacificação de polímeros.....	28
4.1 Mecanismos de tenacificação.....	29

5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
5.1 MATERIAIS.....	32
5.1.2 Fase dispersa.....	32
5.1.3 Compatibilizante.....	33
5.2 MÉTODOS.....	34
5.2.1 Preparação das blendas poliméricas.....	34
5.2.2 Moldagem dos corpos de prova.....	35
5.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
5.3.1 Reometria de torque.....	36
5.3.2 Ensaio de tração e impacto.....	36
5.3.3 Análise térmica dinâmico-mecânica.....	37
5.3.4 Calorimetria exploratória diferencial.....	37
5.3.5 Temperatura de deflexão térmica.....	37
5.3.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.....	38
5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura.....	38
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
6.1 Estudo reológico por reometria de torque.....	39
6.2 Propriedades Mecânicas.....	41
6.2.1 Ensaio mecânico sob tração e impacto.....	41
6.3 Análise Termomecânica.....	44
6.3.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT).....	44
6.3.2 Análise Térmica dinâmico-mecânica (DMTA).....	45

6.4 Análise térmica.....	47
6.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
6.5 Análise física.....	49
6.5.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	49
6.6 Análise morfológica.....	51
6.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
7. CONCLUSÕES.....	58
8. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	59
9. REFERÊNCIAS	60
ANEXOS.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1. Polimerização da poliamida 6 pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama.....	7
Figura 2. Consumo de plásticos de engenharia.....	10
Figura 3. Resistência ao impacto em função da temperatura para blendas de poliamida e borracha.....	19
Figura 4. Estrutura molecular da PA6.....	32
Figura 5. Estrutura molecular do SBR.....	33
Figura 6. Estrutura molecular do PE-g-MA.....	33
Figura 7. Fluxograma de preparação das blendas.....	35
Figura 8. Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros.....	40
Figura 9. Curvas de torque em função do tempo das blendas binárias.....	40
Figura 10. Curvas de torque em função do tempo das blendas ternárias.....	41
Figura 11. Resistência ao impacto da PA6 e das blendas binárias e ternárias.....	43
Figura 12. Módulo elástico da PA6 e das blendas binárias e ternárias.....	43
Figura 13. Tensão máxima da PA6 e das blendas binárias e ternárias.....	44
Figura 14. Temperatura de deflexão térmica da PA6 e das blendas binárias e ternárias.....	45
Figura 15. Curvas de E' e $\tan\delta$ em função da temperatura para a PA6 e as blendas binárias e ternárias.....	46
Figura 16. Curvas DSC da PA6 e das blendas binárias e ternárias.....	48
Figura 17. Espectros de FTIR da PA6, SBR-R e PE-g-MA puros.....	50
Figura 18. Espectros de FTIR das blendas binárias.....	50
Figura 19. Espectros de FTIR das blendas ternárias.....	51
Figura 20. Fotomicrografia obtida por MEV da PA6. Aumento de 100x.....	53
Figura 21. Fotomicrografia obtida por MEV da PA6. Aumento de 2000x.....	53

Figura 22. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R (90/10) 100x.....	54
Figura 23. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R (90/10) 2000x.....	54
Figura 24. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R (80/20) 100x.....	55
Figura 25. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R (80/20) 2000x.....	55
Figura 26. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R/PE-g-MA (87,5/7,5/5) 100x.....	56
Figura 27. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R/PE-g-MA (87,5/7,5/5) 2000x.....	56
Figura 28. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R/PE-g-MA (77,5/17,5/5) 100x.....	57
Figura 29. Fotomicrografia da blenda PA6/SBR-R/PE-g-MA (77,5/17,5/5) 100x.....	57
Tabela 1: Propriedades mecânicas da PA6 e das blendas binárias e ternárias.....	42

SIGLAS E SÍMBOLOS

ABS – Acrilonitrila-butadieno-estireno

DMTA – Análise térmica dinâmico-mecânica

DSC – Calorimetria exploratória diferencial

EPDM – Borracha etileno-propileno-monômero diênico

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

HDT – Temperatura de deflexão térmica

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

PA6 – Poliamida 6

PE-g-MA – Polietileno enxertado com anidrido maleico

PA6/SBR/PE-g-MA – Blenda ternária de poliamida 6, SBR-R e polietileno enxertado com anidrido maleico

RI – Resistência ao impacto

RT – Resistência à tração

SBR-R – Composto de borracha reciclada

ΔG_m - variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)

ΔH_m - variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)

ΔS_m - variação molar de entropia de mistura (cal/mol)

1. INTRODUÇÃO

Desde o século passado o desenvolvimento de materiais poliméricos tem se expandido bastante, o que pode ser observado no nosso dia a dia, através da composição dos inúmeros utilitários que nos cercam. Com as novas tecnologias de polimerização desenvolvidas e/ou aperfeiçoadas foi produzida uma grande quantidade de novos polímeros. Entretanto, em algumas situações, ao invés de sintetizar um novo material polimérico, as pesquisas são direcionadas ao estudo de misturas físicas de polímeros, ou seja, de blendas poliméricas.

As blendas poliméricas consistem em uma mistura que contém ao menos 2% em peso de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros (UTRACKI, 2000). (As blendas de polímeros com diferentes propriedades físicas permitem melhorar as propriedades do material por meio da contribuição de cada componente do sistema. Entre as vantagens das blendas pode-se citar a facilidade de ajustar as propriedades dos plásticos às necessidades de uso. São principalmente importantes para gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreiras desejadas e melhorar a processabilidade de polímeros de alto desempenho (VOSSSEN, 2009).) Por exemplo: a aplicação de alguns polímeros fica limitada pelo baixo desempenho sob impacto nas condições de temperatura ambiente. Esta situação se agrava, principalmente para temperaturas de utilização abaixo de zero grau Celsius (NEWMAN, 1978). Uma maneira de contornar esta limitação é preparar blendas poliméricas, em que a fase dispersa é um elastômero, sendo então classificada como uma blenda imiscível. As blendas com esta característica apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre a fase contínua e a fase dispersa. Estudos têm sido direcionados para avaliar a forma, o tamanho e a distribuição dos domínios da fase dispersa, relacionando-os com as propriedades macroscópicas do material resultante. A adição de pequenas quantidades de um terceiro componente à blenda imiscível pode alterar a energia interfacial e a dispersão entre as fases, atuando como um agente compatibilizante.

Os agentes compatibilizantes geralmente são copolímeros em bloco ou enxertados e podem provocar um decréscimo no tamanho da fase dispersa e modificar a tenacidade da blenda (MAGLIO & PALUMBO, 1984). Blendas podem ser obtidas em processos de dissolução/evaporação ou, mais comumente, através de processamento em equipamentos convencionais de mistura, tais como: misturadores a seco, extrusoras, calandras ou moinho de rolos, misturador interno tipo Banbury, etc. O desenvolvimento de uma blenda polimérica pressupõe a obtenção de produtos macroscopicamente homogêneos com relativa compatibilidade entre seus componentes e a aditividade de propriedades. As características dos componentes individuais, especialmente no que se refere aos aspectos interfaciais, bem como o processo de obtenção da blenda determinam as propriedades físicas e mecânicas dos produtos finais.

Para certas aplicações, é necessário um material com algumas propriedades de um polímero e outras propriedades de outro. Em vez de se tentar sintetizar uma nova resina com estas novas propriedades, pode-se formar uma mistura de dois polímeros ou blenda que poderá resultar em um material com as propriedades de ambos. No entanto, misturas poliméricas homogêneas (soluções sólidas) dificilmente se formam devido à imiscibilidade inerente à maioria dos pares de polímeros, resultante de fatores termodinâmicos. Assim, os pares poliméricos, que excepcionalmente formam soluções sólidas homogêneas, formam as blendas miscíveis, enquanto que a maioria forma as blendas imiscíveis, que poderão, no entanto, através de modificações ou de aditivos, formar sistemas com propriedades úteis, originando blendas compatíveis (AKCELRUD, 2007).

Mesmo sem conhecimento na literatura sobre blendas de PA6/composto de borracha reciclada, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver blendas de PA6/composto de borracha reciclada, minimizando o efeito negativo desses rejeitos industriais sobre o meio ambiente e agregando valor a um material descartado.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de blendas poliméricas a partir de uma matriz de poliamida 6 com composto de borracha reciclada (SBR-R), utilizando-se as seguintes etapas:

- ✓ avaliar diferentes composições para o desenvolvimento de blendas PA6/SBR-R;
- ✓ avaliar o efeito do compatibilizante polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) no desenvolvimento da blenda PA6/SBR-R;
- ✓ caracterizar as blendas binárias e ternárias por meio de ensaios: mecânicos (tração e impacto), termomecânicos (HDT e DMTA), térmico (DSC), físico (FTIR) e morfológico (MEV);
- ✓ melhorar a resistência ao impacto da PA6 e reaproveitar o composto de borracha reciclada (SBR-R) na produção de blendas poliméricas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliamida 6

A poliamida (PA) é um dos mais importantes termoplásticos de engenharia, elas podem ser processadas via moldagem por injeção ou extrusão, dando origem a produtos que apresentam resistência, dureza, rigidez e durabilidade requeridas para peças mecânicas, mas deve-se ter cuidado durante o processamento, pois temperaturas elevadas podem causar degradação ou decomposição (ESGALHADO & ROCHA, 2002).

A produção comercial de poliamidas para aplicação de fibras têxteis foi iniciada pela DuPont em 1940, enquanto os plásticos para moldagem, apesar de serem produzidos em 1941, tomou-se popular em 1950. Para evitar os direitos das patentes da DuPont, os químicos alemães iniciaram investigações independentes no fim do ano de 1930 com possíveis polímeros sintéticos para aplicação têxteis, e o resultado foi o lançamento bem sucedido da poliamida 6 (WIEBECK & HARADA, 2005).

A poliamida causou grande impacto no mercado norte-americano no final da década de 30, particularmente entre as mulheres, pois o primeiro produto feito com fios de nylon ou poliamida foram as meias transparentes femininas, que eram mais resistentes e de secagem mais rápida do que as meias de seda, além de serem mais baratas (WIEBECK & HARADA, 2005).

O mercado aproveitou esse polímero de engenharia de uso geral também no setor automotivo. Fazendo-se algumas estimativas, os carros brasileiros carregam hoje desde 100 até 150 Kg de plástico, dos quais entre 5 e 8 kg são poliamida (GASPARIM, 2004).

As poliamidas alifáticas são polímeros lineares termoplásticos e contêm grupos amidas polares (CONH) espaçados regularmente e, por isso, cristalizam com alta atração intermolecular. Essas cadeias poliméricas também possuem segmentos de cadeia alifáticos que conferem certa flexibilidade na região amorfa.

Deste modo, a combinação de alta atração intercadeias, nas zonas cristalinas e flexibilidade nas zonas amorfas fazem com que esses polímeros sejam tenazes acima de suas temperaturas de transição vítrea. Os grupos amidas são muito polares e podem gerar pontes de hidrogênio. Por causa disso e por conta da cadeia da poliamida ser tão regular e simétrica é que as poliamidas são geralmente semicristalinas (KOHAN, 1995).

As poliamidas apresentam várias propriedades que as colocam, no campo da aplicação, como um dos materiais mais nobres, técnicos e versáteis. Toda poliamida é higroscópica, ou seja, absorve água, contudo é altamente impermeável a gases (CO, CO₂, O₂, NH₃, etc.). As poliamidas apresentam vantagens, tais como: leveza, alta resistência à fadiga, boa resistência ao impacto, baixo coeficiente de atrito, resistência a intempéries, são recicláveis e dispensam usinagem e rebarbação, além de possuírem uma boa resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, a óleos vegetais, animais, minerais e a gorduras, sais em soluções neutras ou alcalinas, cetonas, ésteres, álcoois, ácidos orgânicos, exceto ácido fórmico. Apesar das grandes vantagens que a poliamida possui, existem algumas desvantagens, como por exemplo: resistência limitada a soluções diluídas de ácidos inorgânicos e a alguns hidrocarbonetos clorados (elementos como, ácido acético, ácido fórmico concentrado, fenóis e cresóis dissolvem o polímero), limite na temperatura de trabalho. Além disso, requer um cuidado especial para o seu processamento, devido à sua natureza higroscópica, alta temperatura de fusão cristalina e baixa viscosidade na temperatura de processamento e, tendência à oxidação a temperaturas elevadas de processamento (WIEBECK & HARADA, 2005).

As poliamidas são muito utilizadas em blendas poliméricas e apresentam como principais características: elevada tenacidade acima de sua T_g, boa resistência química em meios orgânicos, boa resistência à abrasão, boas propriedades mecânicas e térmicas. Tem temperatura de fusão cristalina (T_m) ≅ 220°C e decréscimo gradual do módulo acima da transição vítrea, T_g ≅ 45° C (ARAÚJO et al., 2003). No entanto, a sua sensibilidade à propagação de trinca,

alta absorção de umidade, baixa estabilidade dimensional, temperatura de deflexão térmica relativamente baixa e fragilidade em temperaturas sub-ambiente tornam seu uso restrito a algumas aplicações (BRYDSON, 1975; JANG & KIM, 2000). Estas deficiências podem ser melhoradas pela mistura com outros plásticos como poli (óxido de fenileno) (PPO), acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), poliolefinas, policarbonato ou com borrachas como EPDM (borracha etileno-propileno-monômero diênico), copolímeros de etileno. Entretanto, a borracha possui elevada viscosidade durante a mistura, dificultando a dispersão de um componente no outro (TRIACCA et al., 1991).

Possui funcionalidade inerente, através dos grupos terminais aminas (NH_2) ou carboxílicos (COOH) e, potencialmente, dos grupos amidas (CONH). Polímeros funcionalizados com anidrido maleico têm sido apresentados como compatibilizantes bastante efetivos para blendas com PA6, já que os grupos anidridos são capazes de reagir com os grupos terminais aminas da PA6 (LEE & CHAR, 1994; MISRA et al., 1993; MAJUMDAR et al., 1994). A facilidade de processamento da PA6 e, principalmente, a modificação da sua resistência ao impacto tem sido alvo de estudos para o desenvolvimento de blendas poliméricas.

A produção da poliamida é feita a partir de quatro elementos básicos, extraídos respectivamente: do petróleo (ou gás natural), do benzeno, do ar e da água (carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio). Tais elementos são combinados por processos químicos especiais, dando origem a compostos conhecidos como ácido adípico, hexametilenodiamina, caprolactama e outros compostos, que por sua vez, sofrem reações químicas, de forma a constituírem as macromoléculas que formam a poliamida.

A poliamida 6 (PA6), também conhecida como nylon 6, é um tipo de polímero que contém grupo funcional do tipo amida e apresenta um tipo de cadeia carbônica com seis átomos dispostos ao longo desta. Esta é feita por polimerização de abertura de anel a partir do monômero caprolactama, que é um composto orgânico sólido de forma cristalina, cor branca, que apresenta elevada solubilidade em água e possui 6 átomos de carbono na sua composição.

Esse monômero é aquecido sob condições em que o anel se abre (temperatura acima de 200°C e presença de água) e forma um polímero linear (FORNES, 2001), ver Figura 1.

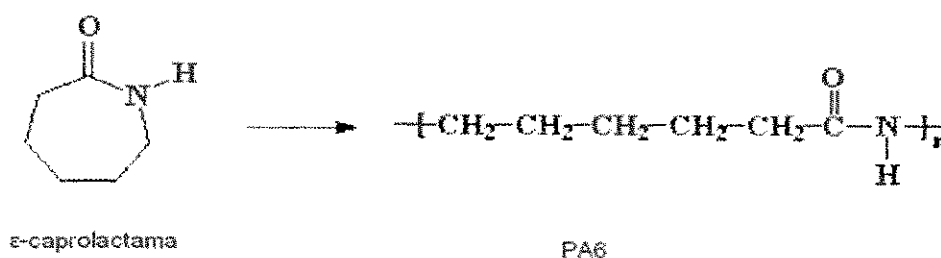


Figura 1: Polimerização da poliamida 6 pela abertura de anel a partir do monômero ϵ -caprolactama (Fonte: SOUZA, 2006).

Do ponto de vista físico, as características mais importantes dessas moléculas são o comprimento da unidade repetitiva e a ocorrência de sequências alternadas de grupos $(-\text{CH}_2)_5$ e $-\text{CONH}-$. As sequências $-\text{CH}_2-$ são flexíveis à temperatura ambiente sendo pouco atraídas por seus vizinhos. Por outro lado, os grupos $-\text{CONH}-$ se atraem fortemente entre si através de ligações de hidrogênio. Sob a ação dessas forças, as poliamidas se cristalizam e, formam suas redes cristalográficas (MARTIN, 1996). Em condições adequadas de resfriamento, após a fusão do material, a PA6 cristaliza na forma monoclinica α ou γ (DEVAUX et al., 2002).

As poliamidas, conhecidas desde os anos 30, apresentam algumas transições em suas estruturas. A poliamida 6, quando aquecida, apresenta várias relaxações e transições, na faixa de temperatura de -150 a 250°C. A relaxação γ é observada em ensaios dinâmico-mecânicos, a aproximadamente -115°C e não é afetada por umidade, cristalinidade, massa molar, etc. Ela é assegurada pelo movimento de três ou mais sequências de grupos $(-\text{CH}_2)_5$. A relaxação β é observada também em ensaios dinâmico-mecânicos, a aproximadamente -55°C. Ela é atribuída à mobilidade resultante da atração entre o NH de uma cadeia molecular e os grupos C=O da outra cadeia, e sua posição depende do teor de

umidade. A relaxação α , com um pico a aproximadamente 45°C, observado em análise dinâmico-mecânica, seria a própria Tg. A temperatura do pico α é diminuída pela umidade, enquanto que cristalinidade e orientação reduzem sua intensidade e alarga a faixa de temperatura de transição. Além dessas transições, uma transição exotérmica a aproximadamente 195°C, chamada sub-Tc, tem sido observada através de DSC (KHANNA, 1992).

Devido à flexibilidade de sua cadeia, a poliamida apresenta transição dúctil-frágil, sob solitação de impacto. Sua baixa viscosidade no estado fundido torna-a um material adequado para moldagem por injeção de produtos complexos.

A poliamida 6 é muito empregada em aplicações como: engrenagens, componentes mecânicos de aparelhos domésticos, partes móveis de máquinas, filmes para embalagens de alimentos, material esportivo como raquetes, bases de esqui, rodas de bicicletas. Embora seja um polímero atrativo para aplicações de engenharia, algumas de suas características inerentes, de rápida cristalização e alta absorção de umidade favorecem a retração do moldado e à instabilidade dimensional. Por outro lado, o custo relativamente elevado, temperaturas de deflexões térmicas relativamente baixas, na faixa de 55°C, sua sensibilidade à propagação da trinca e sua fragilidade em temperaturas subambiente, tornam seu uso restrito a algumas aplicações. A absorção de umidade tem efeito plastificante, reduzindo a resistência à tração, módulo, dureza e causando a deterioração de propriedades elétricas, mas aumentando a resistência ao impacto (ARAÚJO, 2001).

3.1.1 Poliamida como plástico de engenharia

Plásticos de engenharia podem ser definidos como "plásticos que podem ser utilizados para fins de engenharia como engrenagens e partes estruturais". Outra definição os classifica como termoplásticos que mantêm a estabilidade dimensional e a maioria das propriedades mecânicas acima de 100°C e abaixo de

0°C. Esta definição abrange os plásticos que podem ser moldados em partes funcionais capazes de receber carga e resistir a variações de temperaturas, geralmente suportadas por materiais convencionais de engenharia como madeira, metais, vidros e cerâmicas. Algumas resinas que se encaixam nessa definição são resinas de acetal, poliamidas, poliimidas, polieterimidas, policarbonato, poliéteres, etc. além das blendas destes materiais. Elastômeros termoplásticos e commodities como a maioria das resinas estirênicas, acrílicas, poliolefinas, poliuretanas, poli (cloreto de vinila), perdem as propriedades mecânicas abaixo de 100°C. Exceções à definição são certos polímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), que mantêm as propriedades de engenharia em temperaturas em torno de 100°C (SINO, 1998).

Devido à diversidade de polímeros e as possibilidades de modificações por meio de cargas, aditivos e elastômeros, as poliamidas representam o maior mercado entre os plásticos de engenharia tradicionais, sendo superadas em volume consumido apenas pelo ABS e compostos de PP. O mercado mundial das poliamidas de engenharia é estimado em cerca de 1,9 milhões de toneladas anuais. Os usos predominantes são as aplicações automotivas (32%), eletroeletrônicas (22%) e as embalagens (14%). As taxas globais de crescimento esperadas para os próximos anos são da ordem de 6 a 7% ao ano (BOMTEMPO, 2001).

Essa grande diversidade de aplicações normalmente é ditada por motivos econômicos, de desempenho, de hábitos de consumo e, a indústria vai permanentemente pesquisando essas variáveis e com isso determinando as suas escolhas. Uma análise rápida mostra que na indústria automobilística européia, 10% do peso dos veículos já são em materiais plásticos ou termoplásticos. E aí, podem-se incluir inclusive os revestimentos internos. Tem-se 41% desse material todo usado no automóvel constituído por polipropileno, 20% por poliamida, 14% são de ABS, depois vem o policarbonato com 6%, poliacetal com 6%, PBT com 5%, PMMA com 2% e, outros materiais variados. Na distribuição no veículo americano, 38% dos materiais plásticos se encontram no interior do carro e 29% em peças da carroceria, sob o capô só 10% e chassis, 23% (BOMTEMPO, 2001).

Consumo dos Plásticos - MMTons

	América do Norte	Europa	Brasil
PEBD/PEBDL	8,11	6,94	0,89
PEAD	7,01	4,59	0,70
PP	7,07	6,29	0,78
PVC	6,52	5,62	0,73
POLIESTIRENO	3,03	2,85	0,30
PET	3,28	2,90	0,36
ABS/SAN	1,40	0,70	0,05
PMMA	2,73	0,30	NS
ACETAIS	0,26	0,28	0,003
POLICARBONATOS	1,04	0,34	0,01
POLIAMIDAS	0,63	1,16	0,03
ACRÍICOS	1,17	0,36	NS
OUTROS	0,97	0,86	2,00
TOTAL	43,30	33,20	5,85

Consumo dos Plásticos (%) - América do Norte = 100

	América do Norte	Europa	Brasil
PEBD/PEBDL	100	86	11
PEAD	100	65	10
PP	100	89	11
PVC	100	86	11
POLIESTIRENO	100	94	10
PET	100	88	11
ABS/SAN	100	50	4
PMMA	100	11	NS
ACETAIS	100	108	1
POLICARBONATOS	100	33	1
POLIAMIDAS	100	184	5
ACRÍICOS	100	31	NS
OUTROS	100	89	206
TOTAL %	100	77	14

Figura 2: Consumo de plásticos de engenharia. (Fonte: Revista Polímeros, 2003).

3.2 Borracha de estireno-butadieno (SBR)

O SBR é um copolímero que é obtido a partir de dois monômeros que são o butadieno e o estireno. O teor de estireno presente varia de 23 a 40% dependendo do tipo de SBR que se pretende obter (GUIMARÃES, 2008).

As borrachas de SBR (estireno-butadieno), ainda hoje, juntamente com a NR (borracha natural) são as mais comercializadas mundialmente e representam cerca de 70 a 75% do mercado.

Segundo BRYDSON (1995) citado por ANJOS (2007) afirma que até o ano de 1950, a produção de SBR ocorria a 50°C (chamadas "borrachas quentes") usando-se iniciadores solúveis em água como persulfato de potássio e emulsificante, em que o aumento do peso molecular médio era controlado por agentes de transferência de cadeia. A conversão do monômero para polímero ocorria até 72%, momento em que a hidroquinona era introduzida para finalizar a polimerização.

Nos anos 50, surgiu a segunda geração de SBR, que era polimerizada em torno de 5°C, usando um sistema de iniciação redox (hidroperóxido de p-metila/sulfato ferroso) e emulsificante. Estas ficaram conhecidas como as "borrachas frias" por causa dessa baixa temperatura de polimerização e apresentam propriedades superiores em relação às "borrachas quentes" (MANO 1999).

Como a borracha natural (NR), SBR é um polímero de hidrocarbonetos insaturados. Os compostos não vulcanizados são solúveis e os vulcanizados apresentam inchamento na presença da maioria dos solventes de hidrocarbonetos e outros líquidos em parâmetros similares aos da NR. Os dois materiais podem ser reforçados por negro de fumo e são classificados como borrachas resistentes ao calor. As diferenças entre SBR e NR podem ser consideradas em três aspectos, tais como: a regularidade das características da matéria-prima de SBR, que por ser um material sintético, sua produção permite maior controle, ao passo que, no fornecimento de NR, há variações da matéria-

prima de acordo com as safras, em relação ao comportamento do processamento e pelas propriedades de vulcanização, uma vez que a vulcanização de SBR é mais lenta e necessita de aceleradores mais fortes para manter a velocidade de cura (BHOWMICK, 1994; MANO, 1999; ANJOS, 2007).

As borrachas de SBR não apresentam grande resistência ao calor em relação às borrachas saturadas, como as de copolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) ou até em relação às borrachas de policloropreno e nitrílicas. Porém, pela sua razoável resistência ao envelhecimento, ótima resistência à abrasão e boas propriedades a baixas temperaturas, as borrachas de SBR são largamente empregadas na indústria de artefatos em geral, como em peças mecânicas, forros de carpetes e tapetes, em solas de calçados, adesivos e modificadores de asfalto (ANJOS, 2007).

A borracha de SBR é sem dúvida a borracha sintética mais difundida no mundo. Foi elaborada primeiro na Alemanha na década de 1930, com o nome de Buna S e posteriormente estudada nos Estados Unidos durante a 2ª guerra mundial com a denominação de GRS (Government Rubber-Styrene), sendo esta denominação posteriormente substituída por SBR. O produto alemão era de difícil processamento (NAGDI, 1987; MORTON, 1989; BARLOW, 1988).

O butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) e o estireno ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$) são os monômeros de base para a produção de SBR, sendo o conteúdo de estireno de cerca de 23,5%, havendo todavia graus de SBR com teor de estireno de 40 a 85%. À medida que se aumenta o teor de estireno, o produto da polimerização SBR assume mais a característica de produto termoplástico, obtendo-se, assim, maior facilidade de processamento (NAGDI, 1987).

Quando a razão em massa de butadieno: estireno é de 75:25, o copolímero formado é a borracha SBR (styrene butadiene rubber), importante elastômero usado em vários artefatos de borracha (AKCELRUD, 2007).

A maior parte do SBR, cerca de 85 a 90%, é polimerizado por emulsão, sendo o restante 10 a 15% polimerizados em solução. Em função da temperatura de polimerização, a borracha obtida é classificada de "hot rubber" se a temperatura de polimerização é cerca de 55°C e de "cold rubber" se a

temperatura de polimerização se situa entre 5-10°C, possuindo esta última melhores características de processamento. Considerando o tipo de estabilizadores usados na polimerização, o SBR é classificado de SBR manchante (*staining*) e SBR não manchante (*non-staining*) (NAGDI, 1987; MORTON, 1989). Existe também o SBR estendido com óleo (*oil extended SBR*), sendo mais comum o que contém 25 a 50 partes em peso de plastificante sobre 100 partes de borracha, sendo este tipo de SBR o de mais fácil processamento. Os óleos usados podem ser aromáticos ou naftênicos. O óleo parafínico não é utilizado porque não é suficientemente solúvel no SBR. Os tipos mais conhecidos de SBR estendido com óleo são o SBR 1712 (escuro) e o SBR 1778 (claro). Outras formas populares de SBR modificado são os concentrados (Masterbatches) feitos com óleo, negro de fumo ou negro de fumo e óleo.

Os vulcanizados obtidos a partir da borracha de estireno-butadieno (SBR) apresentam uma melhor resistência à abrasão, a altas temperaturas (100°C) e ao envelhecimento do que a borracha natural (NR), mas uma menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas (até cerca de -50°C). No caso das temperaturas elevadas, estes apresentam um endurecimento e não um amolecimento como acontece com os vulcanizados de borracha natural. A permeabilidade ao gás apresentada é elevada, mas menor do que a dos vulcanizados de borracha natural enquanto que a resistência química é semelhante à da borracha natural (NAGDI, 1987).

O SBR originalmente desenvolvido para substituir a borracha natural, com concentrações de estireno de 18 a 30% é de fácil processabilidade, tem elevada resistência ao impacto, mesmo em temperaturas sub-ambiente e custo relativamente baixo.

3.3 Blendas Poliméricas

O nome blenda vem do inglês "blend", que significa mistura. Blendas poliméricas são, por definição, materiais originários de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros com características constitucionais ou configuracionais diferentes, e que possuem baixo grau de ligação química entre si (MANO & MENDES, 2001). Cerca de 20% de toda produção de plásticos é referente a misturas poliméricas e um aumento de 10% nos últimos anos indica que, em um futuro próximo, a maior parte dos produtos será fabricada a partir de misturas de dois ou mais componentes (MOTHE & AZEVEDO, 2002).

A preparação de blendas tornou-se uma prática frequente na década de 80, entre os seus objetivos, estão: reduzir custos, melhorar a processabilidade, obter materiais com propriedades físicas superiores e desenvolver novas técnicas de processamento na área de misturas (THAKORE et al., 2001) dando origem a materiais com aplicações em vários segmentos industriais, como o alimentício, de papel, de adesivos, de embalagens e de petróleo.

A mistura de polímeros é uma rota economicamente viável para melhorar as propriedades dos materiais poliméricos já existentes obtendo materiais com características físicas, químicas e físico-químicas diferenciadas. Os componentes da blenda são selecionados de modo a conservar as vantagens de cada polímero.

A grande atenção dada às blendas poliméricas, tanto do ponto de vista acadêmico, quanto industrial/comercial, é devido à relativa facilidade na obtenção de materiais com propriedades desejadas, sem altos investimentos aplicados no desenvolvimento da síntese de novos polímeros. Dessa maneira, as blendas poliméricas são uma versátil solução tecnológica para se obter materiais poliméricos com as mais diversas especificações a um custo relativamente baixo por meio de combinações de polímeros com as propriedades de interesse (UTRACKI, 1989; ELIAS, 1997).

Blendas poliméricas constituem a melhor resposta tecnológica para gerar "novos" polímeros comerciais de alto desempenho, a partir de polímeros

disponíveis comercialmente e são uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único material. Entretanto, geralmente a mistura polimérica é imiscível e necessita de um compatibilizante para melhorar a adesão interfacial, diminuir a tensão superficial e promover a estabilidade morfológica da blenda (ARAÚJO, 2001). Blendas de polímeros imiscíveis podem apresentar propriedades mecânicas inadequadas, resultado de interações não favoráveis entre os segmentos moleculares dos componentes das blends, nestes casos métodos de compatibilização química (utilizando agentes compatibilizantes) ou mecânica (aumentando o tempo de mistura dos elastômeros) são necessários para melhorar a compatibilidade dos componentes da mistura. Estas misturas físicas, muitas vezes exibem alta tensão interfacial, e morfologia instável e grosseira das fases durante o processamento. Esta adesão inadequada entre as fases no estado sólido muitas vezes leva a fratura prematura quando uma tensão é aplicada. Estes problemas de incompatibilidade polímero-polímero podem ser evitados em muitos casos pela incorporação de um compatibilizante (PAUL, 1988).

Poucos pares de polímeros formam blends totalmente miscíveis, caracterizadas por uma única Tg e homogeneidade das fases na escala de 5-10nm (MANSON & SPERLING, 1976). Como exemplo típico de blenda homogênea é citado o par formado por poli (óxido de fenileno) e poliestireno, cujas propriedades finais são intermediárias entre aquelas dos componentes individuais (TEYSSIÉ, 1988). A maioria das blends é, entretanto, imiscível e, estas são caracterizadas por apresentarem uma morfologia com separação de fase, e são ditas heterogêneas. Apesar disso, elas combinam algumas das características importantes dos constituintes. Quando se consegue uma dispersão da fase de um dos componentes de tamanho próximo a 1µm (exemplo ABS), uma excelente adesão entre elas e boa resistência à coalescência na temperatura de processamento, estas blends são chamadas de "compatíveis".

Para se conseguir blends heterogêneas "compatíveis", vários métodos têm sido empregados. Provavelmente, o método mais popular consiste na

maleinização de polímeros e posterior utilização destes materiais modificados como agentes compatibilizantes (ANONIMO, 1989).

O produto Kraton FG 1901X, fabricado pela Shell, é um elastômero termoplástico de estireno e butadieno modificado com anidrido maleico e bastante utilizado para compatibilizar "nylons" com polipropileno. Outros polímeros como EVA e polipropileno têm sido também modificados com anidrido maleico.

Agentes compatibilizantes não reativos têm sido os preferidos do ponto de vista prático, pois dispensam o controle da reação química que ocorre quando se emprega agentes compatibilizantes reativos. Agentes não reativos são, em geral, copolímeros em bloco ou enxertados, onde cada componente deve ser compatível com cada um dos homopolímeros da mistura (TEYSSIE, 1988). Desta forma, eles se localizam na interface das fases e são capazes de promover uma adesão entre elas suficientemente forte para que a morfologia não seja afetada durante o processamento. A localização do agente compatibilizante na interface nem sempre é verificada e depende da massa molar, da estrutura química e da interação dos copolímeros com os homopolímeros constituintes da mistura.

Em misturas de polímeros, se as interações entre os polímeros são favorecidas, sem ocorrência de separação de fases, os polímeros são considerados miscíveis. Há também os polímeros compatíveis, que são misturas processáveis, que apresentam propriedades mecânicas desejáveis, mas ausentes de interações específicas. Entretanto, misturar dois polímeros imiscíveis é um grande problema, pois os materiais resultantes da mistura são dificilmente processados, extrudados ou injetados. Tais dificuldades aparecem porque não há adesão entre os polímeros já que a tensão superficial entre eles é muito alta. Um dos agentes mais frequentemente usados para melhorar a interação entre dois polímeros imiscíveis é a adição de um terceiro componente à mistura, chamado de agente compatibilizante, o qual aumenta a adesão entre os polímeros e melhora as propriedades mecânicas do material resultante (WIEBECK & HARADA, 2005).

Nos últimos anos tem sido estudada a utilização de elastômeros como modificadores de impacto de poliamidas para aplicações específicas (INOUE & SUZUKI, 1996; AHN et al., 1997; SHING-CHUNG & YIU-WING, 2000).

Por exemplo, a modificação da PA6 com ABS tem sido bastante investigada devido ao efeito combinado de cada constituinte polimérico (CARROT et al., 1991; HOWE & WOLKOWICZ, 1987). Entretanto, como estes materiais são imiscíveis e incompatíveis, torna-se necessária a incorporação de um terceiro componente que promova a interação dessas duas fases imiscíveis como, por exemplo, a adição de copolímeros MMA-GMA (metacrilato de metila-metacrilato de glicidila) e MMA-MA (metacrilato de metila-anidrido maleico) como compatibilizantes dessa blenda. Estes copolímeros apresentam miscibilidade com a fase SAN do ABS, devido à presença do PMMA, e tem também os grupos funcionais éster e anidrido capazes de reagir com os grupos terminais da PA6 (ARAÚJO, 2001).

Trabalhos têm revelado que modificações químicas realizadas em elastômeros aumentam a compatibilidade interfacial entre a fase elastomérica e a matriz de poliamida, conduzindo a uma melhora nas propriedades mecânicas relacionadas com as propriedades elásticas dos componentes (BARRA, 1996; BECKER et al., 2002; OOSTENBRIVK & GAYMANS, 1990). Por exemplo, blendas imiscíveis de PA6/EPDM, na presença de anidrido maleico como agente compatibilizante, apresentaram um aumento na resistência ao impacto enquanto que as blendas imiscíveis de PA6/ABS são resistentes ao impacto a baixas temperaturas, a reagentes químicos e ao calor (BARRA, 1996; UTRACKI, 1989).

Blendas de poliamida 6 (PA6) com acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), utilizando-se o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA), com 7% de anidrido maleico, como compatibilizante e o efeito de três sequências de mistura na microestrutura e propriedades das blendas foram estudados. Os vários componentes de tais sistemas de blendas tenacificadas na presença de um compatibilizante reativo podem ser combinados utilizando diferentes sequências de mistura. A literatura mostra que a ordem de mistura dos componentes da blenda apresenta grande influência no resultados de resistência ao impacto,

embora não apresente influência significativa nos resultados de comportamento mecânico sob tração (KIM et al., 1993; CHOI et al., 2006). /

Vários fatores podem contribuir para esta alteração da tenacidade: a sequência de mistura pode influenciar o curso que as reações químicas ocorrem ou a localização do copolímero em bloco ou enxertado formado, podendo afetar a morfologia e outros fatores que governam a tenacidade (HALE et al., 2009).

MAJUMDAR et al. (1994) citado por CORREA et al. (2007), publicaram uma sequência de estudos a respeito da compatibilização da blenda PA/ABS. Nestes trabalhos, os autores utilizaram a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para examinar as morfologias das blends compatibilizadas com os copolímeros SMA (poli (estireno-co-anidrido maleico)) e um polímero acrílico imidizado e concluíram que existe um limite no tamanho dos domínios de ABS para tenacificar a PA6 e que domínios muito pequenos não são efetivos para tenacificá-la.

KUDVA et al. (2000) citado por CORREA et al. (2007), estudaram o efeito do tipo de ABS na tenacidade da poliamida 6 utilizando o copolímero MMA-GMA como compatibilizante da blenda e observaram que o grupo epóxi do copolímero compatibilizante reage quimicamente com a amina da poliamida e solubiliza-se na fase SAN do ABS, entretanto pode reagir também com o grupo terminal ácido carboxílico da poliamida. Esta reação é indesejável e provoca a reticulação da estrutura, resultando numa blenda muito rígida, não melhorando as propriedades de impacto. Em outros trabalhos, estes autores também observaram o efeito do tipo de compatibilizante e do processamento nas propriedades deste sistema e aplicaram técnicas de mecânica de fratura para avaliar a tenacidade da blenda.

Blendas de poliamidas modificadas com borracha apresentam duas novas transições na curva tenacidade versus temperatura, uma próxima à Tg da borracha e outra entre a Tg da borracha e a Tg da poliamida, chamada de temperatura de transição dúctil-frágil TBT, conforme pode ser observado na Figura 3.

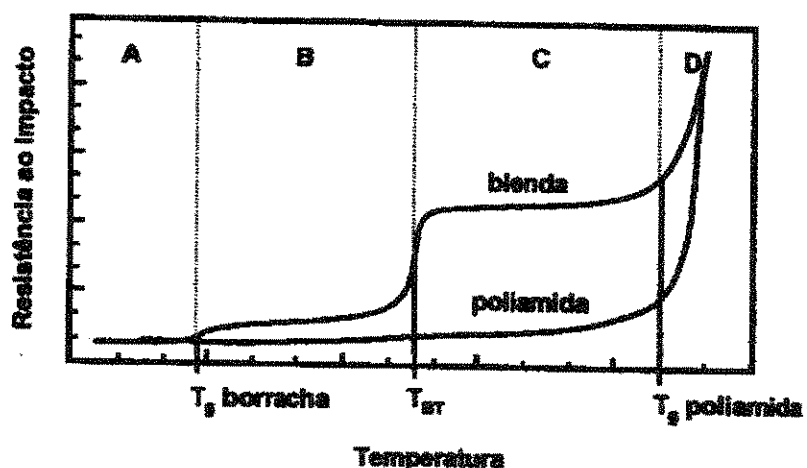


Figura 3: Resistência ao impacto em função da temperatura para blends de poliamida e borracha. (Fonte: Janik et al., 1995).

3.3.1 Métodos de Obtenção de Blendas Poliméricas

Várias são as maneiras de obtenção de blendas poliméricas e uma classificação destas pode ser feita por meio dos métodos de obtenção, havendo, dessa forma, três tipos de blendas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica no estado fundido.

O processo de obtenção de blenda por solução, ou *casting*, envolve a dissolução dos polímeros em um solvente comum, com posterior evaporação do solvente e a obtenção do filme. Enquanto o primeiro método tende a imitar as condições de processamento industrial, o último é uma aproximação para laboratório (MANO & MENDES, 2001). O aquecimento pode ser utilizado para aumentar o grau de solubilidade dos componentes individuais ou da mistura. A etapa mais importante é a evaporação do solvente, que normalmente é feita por meio da formação de um filme e posterior evaporação à temperatura ambiente, em estufa ou sob vácuo. Esse tipo de blenda é de baixa produtividade e geralmente são desenvolvidas em laboratório.

As blendas por reticulado polimérico interpenetrantes (IPN ou *interpenetrating networks*) são obtidas por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados que se interpenetram e formam um único reticulado, sem que haja qualquer tipo de reação química entre eles. Quando somente um dos constituintes está na forma reticulada estes tipos de blendas são conhecidos como semi-IPNs, como exemplo a blenda PP/EPDM. Os IPNs são tipos especiais de blendas poliméricas e são utilizados para melhorar a interação entre fases e a compatibilidade de blendas por solução e por mistura mecânica (HAGE & PESSAN, 2001).

As blendas por mistura mecânica no estado fundido ou "melt blending" são obtidas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido por meio de extrusão, injeção e misturadores intermitentes. A mistura mecânica envolve aquecimento e alto cisalhamento e é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala (HAGE & PESSAN, 2001).

3.3.2 Miscibilidade de blendas poliméricas

Blendas poliméricas podem ser miscíveis, imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A miscibilidade relaciona-se com a capacidade de dois ou mais componentes se misturarem em nível molecular, resultando numa mistura homogênea. Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita através do número e posição das Tg do material. A Tg de um polímero é a temperatura na qual a amostra passa de um estado vítreo para uma estrutura em que as cadeias têm maior mobilidade (MOTHE & AZEVEDO, 2002).

A maior parte das blendas poliméricas é imiscível devido a razões termodinâmicas, podendo ainda apresentar incompatibilidade, resultante da baixa dispersão de uma das fases na matriz e da baixa adesão entre estas. Uma boa dispersão e adesão das fases podem ser alcançadas pela adição de um compatibilizante adequado, em geral um copolímero em bloco ou de enxertia, que

atua na interface, reduzindo a tensão interfacial. Este copolímero pode, em princípio, ser obtido separadamente e, então, adicionado à mistura polimérica. Outra alternativa é gerar este copolímero *in situ* durante a preparação da mistura através de reações de enxertia utilizando-se polímeros funcionalizados. Copolímeros de estireno contendo grupos ácidos, anidridos, aminas e epóxidos, entre outros, vêm sendo amplamente empregados com a finalidade de promover interações ou mesmo ligações químicas entre pares poliméricos (GAN & PAUL, 1994). Entre estes copolímeros um dos mais utilizados é o poli (estireno-co-anidrido maleico) (SMA), que apresenta boa compatibilidade com um grande número de polímeros e tem sido base de algumas misturas comerciais, tais como, SMA/PC e SMA/ABS. Há vários trabalhos na literatura onde o SMA é utilizado como compatibilizante em misturas contendo poliamida (KIM & PARK, 1991; DEDECKER & GROENINCKX, 1998).

Nas blendas miscíveis, os polímeros formam uma única fase e estão intimamente misturados em nível molecular, apresentando somente um valor de Tg, entre os valores das Tg dos polímeros individuais. Nesse tipo de blenda, os polímeros estão dispersos ao acaso e, interações intermoleculares favoráveis, provavelmente ocorrem entre os dois componentes da blenda. Já os componentes das blendas imiscíveis são essencialmente independentes. Este tipo de blenda apresenta um número de fases relacionado ao número de seus componentes. Conseqüentemente, se os componentes individuais da blenda imiscível apresentarem transições vítreas, espera-se que as blendas apresentem valores de Tg praticamente iguais às dos polímeros individuais. As blendas parcialmente miscíveis devem apresentar, então, valores de Tg relativos aos seus componentes, mas situados entre os valores dos polímeros individuais (SPERLING, 2001).

O estudo e a obtenção de blendas são, assim, uma saída para a modificação das propriedades de materiais poliméricos. As blendas de polímeros miscíveis são materiais que podem apresentar propriedades mecânicas melhores que as de cada um dos polímeros isolados. Entretanto, as blendas com miscibilidade muito baixa apresentam separação de fases, e neste caso, as suas

propriedades vão depender das propriedades de cada fase.

Tratando-se de uma mistura de macromoléculas, a miscibilidade de blendas poliméricas (mistura a nível molecular) é governada pela variação da energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

em que: T é a temperatura absoluta, ΔH_m e ΔS_m são a variação da entalpia e da entropia de mistura, respectivamente. ΔG_m é afetada pela composição e pela temperatura do sistema. Assim, para que a miscibilidade ocorra, ΔG_m deve ser menor que zero ($\Delta G_m < 0$) e satisfazer a condição abaixo, a qual assegura a estabilidade contra a segregação de fases:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

em que: ϕ_i é a fração volumétrica do componente i, T é a temperatura e P é a pressão.

A termodinâmica estatística possibilita o cálculo das contribuições da entalpia e da entropia de mistura para a energia livre de Gibbs, utilizando um modelo de rede tridimensional, no qual cada sítio é ocupado por um segmento de cadeia do polímero. Segundo a teoria de Flory-Huggins, a variação de entropia de mistura (ΔS_m) dos polímeros 1 e 2 é dada por:

$$\Delta G_m = RT[(\phi_1/N_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/N_2) \ln \phi_2] \quad (3)$$

em que: ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2; N_1 e N_2 são os números de segmentos das cadeias dos polímeros 1 e 2, respectivamente.

O fator diferencial das blendas poliméricas em relação às outras misturas é a alta massa molar de seus componentes. Quanto maior a cadeia polimérica, maiores os valores dos parâmetros N1 e N2 na equação 3. Assim, a contribuição de ΔS_m para ΔG_m é muito pequena, visto que o termo $-T\Delta S_m$ (na equação 1) tende a zero com o aumento da massa molar. Dessa maneira, a entalpia de mistura (ΔH_m) é o fator termodinâmico limitante para a ocorrência de miscibilidade, raramente observada em sistemas poliméricos (ELIAS, 1997; PAUL, BARLOW & KESKKULA, 1988).

A variação de entalpia de uma mistura polímero-polímero é dada pela diferença de energia quando são estabelecidos contatos entre segmentos de diferentes polímeros (contatos 12) em detrimento dos contatos dos segmentos do mesmo polímero (11 ou 22). A variação da energia de interação ($\Delta\omega_{12}$) é dada por:

$$\Delta\omega_{1,2} = \omega_{1,2} - 1/2(\omega_{11} + \omega_{22}) \quad (4)$$

em que ω_{12} , ω_{11} e ω_{22} são as energias de interação dos pares 12, 11 e 22, respectivamente.

A variação de entalpia de mistura é dada por:

$$\Delta H_m = nZ\chi_1\chi_2\Delta\omega_{12} \quad (5)$$

em que: n é o número total de sítios da rede e z é o número de sítios vizinhos ao segmento de cadeia em um retículo.

Assim, quando as atrações 11 e 22 são mais fortes que as 12, $\Delta\omega_{12}$ e ΔH_m são positivos e a mistura é endotérmica. Quando as atrações 12 são energeticamente favoráveis, $\Delta\omega_{12}$ e ΔH_m são negativos e a mistura é exotérmica. A equação 5 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta H_m = n_1\chi_2RT\chi_{1,2} \quad (6)$$

em que R é a constante dos gases e χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e definido por:

$$\chi_{12} = ZW_{12} / RT \quad (7)$$

Dessa maneira, o parâmetro χ_{12} pode ser entendido como uma medida da afinidade entre os polímeros. Quando forças de dispersão estão envolvidas, os contatos 12 são considerados relativamente fracos, χ_{12} é positivo e o processo de mistura é acompanhado por um aumento de ΔH_m . Como a entropia de misturas poliméricas não contribui significativamente para a energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), a mistura não é favorável. Por outro lado, quando há interações específicas entre os polímeros (ligações de hidrogênio, transferência de carga, etc.), χ_{12} e ΔH_m podem ser negativos e a mistura torna-se favorável (PAUL & BARLOW, 1988; PATTERSON & ROBARD, 1978).

3.3.3 Compatibilidade de blendas poliméricas

Miscibilidade e compatibilidade são termos muito confundidos na literatura. Como visto anteriormente, a miscibilidade é governada pelos aspectos termodinâmicos da mistura, ou seja, é uma característica intrínseca do sistema. Por outro lado, muitos sistemas poliméricos de interesse acadêmico e comercial são imiscíveis, ou seja, apresentam mais de uma fase. Assim, a interface nestes sistemas é de extrema importância no comportamento final do material. O melhor desempenho destas blendas pode ser conseguido pela redução da tensão interfacial e pelo aumento da dispersão e da adesão entre as fases, fatores estes, que propiciam a estabilização da morfologia. Assim, a compatibilidade é uma característica que pode ser obtida por meio da modificação do sistema para a obtenção das propriedades desejadas, ou seja, a compatibilidade é um aspecto tecnológico.

Em geral, a compatibilização é feita pela introdução de um componente que atue como um "agente" interfacial entre as fases do sistema. Este componente, chamado de compatibilizante, pode ser adicionado ao sistema ou gerado *in situ* durante o processamento da blenda. Neste segundo método, conhecido como compatibilização reativa, mistura reativa ou processamento reativo, os componentes da blenda são passíveis de reações químicas no estado fundido, obtendo-se um copolímero que apresenta diferentes segmentos de cadeia, proveniente dos diferentes componentes da blenda. O agente compatibilizante gerado localiza-se preferencialmente na região interfacial, e seu papel é similar aos agentes emulsificantes de baixa massa molar utilizados em sistemas líquidos imiscíveis (CHEN & WHITE, 1993).

A interface em blendas poliméricas imiscíveis é caracterizada por um gradiente de concentração entre os domínios dos diferentes componentes. Assim, pode-se designar esta região interfacial como uma interfase, ou seja, uma terceira fase com características próprias que interferem drasticamente nas propriedades finais do sistema (UTRACKI, 1989). A espessura da interfase depende das interações entre os polímeros, da massa molar e da concentração das fases. De maneira geral, esta espessura está em torno de 2 e 50nm dependendo da afinidade entre as fases (STAMM & SCHUBERT, 1995).

A resistência da interface é dada pelas interações intermoleculares entre os componentes dos sistemas. A resistência adesiva das fases pode ser obtida por meio de ligações químicas ou interações intermoleculares. A energia de uma ligação química está em torno de 80 kcal.mol⁻¹, enquanto que a força das atrações de van der Waals encontram-se em torno de 2,5 kcal.mol⁻¹. Assim, dependendo da resistência desejada, a interface pode ser alterada utilizando-se compatibilizantes com grupos funcionais passíveis de reações químicas, ou que apenas promovam a interação entre as fases (AJJI & UTRACKI, 1996).

3.4 Reciclagem de materiais poliméricos

De certo modo, os polímeros, sejam eles plásticos ou borrachas, figuram na mídia como uma espécie de vilões ambientais. A primeira crítica refere-se à derivação do petróleo e à produção de gases formadores do efeito estufa. Entretanto, os polímeros consomem a menor parte do refino de petróleo. Apenas 4% do craqueamento correspondem à nafta, substância destinada à produção de matérias-primas básicas. Em sua cadeia produtiva, verificam-se os menores índices de consumo de recursos básicos se comparados a outras tecnologias. Além disso, os polímeros formam um grupo de materiais que, historicamente, surgiram para substituir outros materiais que consumiam muitos recursos ou incorriam na produção de grande quantidade de resíduos. Isso, sem mencionar que os primeiros polímeros foram criados para substituir materiais naturais, tais como: o casco da tartaruga e o marfim (MANO et al, 2001).

Existem, porém, aspectos de ordem sócio-econômica que dificultam práticas relacionadas à reciclagem desses materiais, tais sejam: o preço da matéria-prima virgem é extremamente competitivo; a ausência de sistema eficiente de coleta e limpeza urbana e, a relação físico-econômica (peso x volume = ganho financeiro) do material. Todos esses aspectos desestimulam a participação coletiva e individual, restringindo o volume de material reciclado. Outro ponto, refere-se à estrutura físico-química dos polímeros em relação à sua processabilidade, pois após processados apresentam diminuição de peso molecular (Mw) decorrente das taxas de cisalhamento. Quando aplicada a reciclagem, principalmente a mecânica, o peso molecular diminui ainda mais, solicitando a incorporação de material "virgem" e/ou aditivos, a fim de recuperar as propriedades intrínsecas dos plásticos (MANO et al, 2001).

É de grande importância a reciclagem de materiais plásticos, portanto, programas governamentais visando promover a conscientização da população para os problemas associados ao descarte do lixo urbano fizeram com que, hoje, as reciclagens de metais, vidros e termoplásticos sejam realizadas em diversas partes do mundo (EHRIG, 1992). O reaproveitamento de resíduos plásticos sejam

eles termoplásticos, termofixos ou elastoméricos, tem sido bastante explorado através de misturas com polímeros virgens, cargas e outros aditivos para gerar compostos utilizados em diversas aplicações (SCHUSTER, 1993; XHANTOS, 1991).

O reaproveitamento dos polímeros termofixos e das borrachas, é dificultado pelo fato destes materiais possuírem composição muito complexa e heterogênea bem como apresentarem estrutura reticulada, o que torna o material infusível, dificultando ou até mesmo impedindo o seu reprocessamento (SCHUSTER, 1993). Uma das maneiras de se reaproveitar os resíduos de borrachas é através de misturas com termoplásticos. Nestes casos, os resíduos infusíveis dispersam-se na matriz termoplástica durante o processamento, atuando como cargas flexíveis. Em geral, borrachas são adicionadas a termoplásticos ou termorrígidos com o objetivo de tenacificá-los e este efeito pode ser esperado independente da borracha ser reciclada ou não (OLIVEIRA, 2009).

Os resíduos de borracha oriundos das indústrias de calçados e de pneus são fontes de poluição ambiental e desperdício de matéria-prima com boas propriedades e alto valor agregado. Sabe-se que estes materiais apresentam resistência relativamente alta a agentes biológicos e às intempéries, causando assim sérios problemas à comunidade em geral quando descartados. Tanto os aspectos econômicos quanto a poluição ambiental são justificativas para que também se envidem esforços no sentido de promover a reciclagem destes materiais poliméricos (ARAÚJO, 1995).

A forma mais adequada para diminuir o volume de material polimérico descartado e minimizar o impacto ambiental gerado com esta prática é aperfeiçoar os métodos de reciclagem existentes, de modo que sejam viáveis economicamente. A reciclagem de polímeros pode aliar interesses econômicos com diversos benefícios ambientais e sociais (DEMAJOROVIC, 1995; JACOBI, 2006).

A substituição da reciclagem de polímeros puros por misturas de polímeros descartados é economicamente interessante, pois a reciclagem provoca a quebra de cadeias do polímero puro prejudicando suas propriedades. A blenda de dois ou

mais polímeros descartáveis pode resultar num material de baixíssimo custo e com propriedades interessantes, sendo também uma alternativa inteligente para o aproveitamento do lixo plástico (WIEBECK & HARADA, 2005).

4. Tenacificação de polímeros

Segundo BUCKNALL (1977) citado por OLIVEIRA (2009) diversos polímeros termoplásticos e termofixos apresentam como característica comum a baixa tenacidade, ou seja, baixa capacidade de se deformar sob solicitação mecânica. Grande parte desses polímeros é quebradiça, isto é, apresentam baixa resistência ao impacto. Um dos processos de modificação mais efetivos para aumentar a tenacidade de polímeros, transformando-os de materiais frágeis em dúcteis, é conhecido como tenacificação. Tenacificar um material frágil significa aumentar a sua capacidade de absorver energia mecânica, antes de se romper, quando solicitado mecanicamente. Para muitas aplicações em engenharia, a tenacidade é um fator decisivo no projeto de um produto, isto porque materiais com elevada tenacidade são capazes de sofrer grandes deformações permanentes sem que ocorra a fratura frágil, o processo de ruptura ocorre através de fratura dúctil, o que proporciona maior controle de falha, ao contrário de materiais possuindo baixa tenacidade que não suportam deformações plásticas e sofrem um processo de ruptura frágil totalmente descontrolado, ou seja, catastrófico, pois uma vez iniciado o processo de falha nunca se sabe quando o material entrará em processo de ruptura. Este tipo de fenômeno é indesejável para aplicações estruturais.

Existem várias alternativas para tenacificar plásticos, entre elas está a utilização de plastificantes em plásticos rígidos e frágeis, incorporação de reforços fibrosos (micro esferas de vidro, fibras de vidro e de carbono) e a incorporação de elastômeros. A tenacificação através da incorporação de elastômeros em um plástico frágil pode aumentar sua resistência ao impacto e, dependendo desta quantidade, pode também reduzir a sua rigidez. O aumento da resistência ao

impacto do plástico tenacificado está diretamente relacionado aos mecanismos de deformação desenvolvidos. Tais mecanismos, responsáveis pelas grandes deformações permanentes nos polímeros tenacificados, são essencialmente aqueles mesmos observados nos polímeros vítreos homogêneos, dos quais são derivados. A borracha, presente como uma fase dispersa dentro da matriz vítrea, não consegue, por ela mesma, contribuir diretamente para uma deformação grande, ou seja, a matriz que deve escoar ou fraturar em torno das partículas de borracha e/ou entre elas. Dessa forma, é necessário conhecer os aspectos fundamentais sobre os mecanismos de tenacificação dos plásticos.

Os parâmetros mais importantes que apresentam influência na tenacificação de poliamidas por borracha são a concentração de borracha, o tamanho e a distribuição das partículas de borracha e o tipo de borracha.

4.1 Mecanismos de tenacificação

É conveniente classificar os mecanismos de deformação em polímeros vítreos como escoamento por cisalhamento ("shear yielding") e escoamento por microfibrilamento ("crazing"). Dependendo das características do polímero e do estado de tensão aplicado, pode ocorrer um ou outro mecanismo, podendo também ocorrer os dois mecanismos simultaneamente, com ou sem interação um com o outro (OLIVEIRA, 2009).

No escoamento sob cisalhamento, a deformação consiste de uma distorção do formato do material sem mudança significativa no volume da amostra, ocorrendo desta maneira, uma mudança permanente no corpo de prova. As moléculas do polímero podem retornar à sua posição original, quando ele for submetido a um tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea, T_g . Em materiais cristalinos, ocorrem em planos de deslizamento específicos, os planos cristalinos. Já em materiais amorfos, ocorre por meio do movimento cooperativo das moléculas, e são, portanto, muito menos localizados. Quando ocorre escoamento bem localizado, são originados bandas de cisalhamento

("shear yielding). Estas bandas são iniciadas em regiões onde há pequenas heterogeneidades de tensão e um considerável grau de orientação molecular é observado nas mesmas.

A formação do fenômeno microfibrilamento, um mecanismo alternativo de deformação nos polímeros, é um processo de escoamento localizado e o primeiro estágio da fratura. Quando uma tensão de tração é aplicada a um polímero frágil, pequenos vazios formam-se num plano perpendicular ao da tensão aplicada, ocasionando o início de uma trinca. Dependendo da condição de tensão, os vazios não coalescem para formar uma trinca verdadeira, pois são estabilizados por fibrilas de polímero orientado, as quais unem as duas partes do vazio e permitem sustentar um alto nível de tensão. A região onde ocorrem tais fenômenos é denominada "craze" (OLIVEIRA, 2009).

A absorção de energia por este mecanismo de deformação ocorre através da energia dissipada pelo desemaranhamento e escoamento localizado de cadeias, formando fibrilas que impedem a coalescência prematura dos "crazes" e também ocorre pela criação de novas superfícies. Apesar do processo de "crazing" também promover deformação plástica, geralmente a dissipação de energia é bem menor do que no processo de "shear yielding", pois o escoamento é muito localizado. A fratura do polímero ocorre quando a tensão nas fibrilas se torna tão alta que estas se rompem, permitindo a propagação do microvazio formado que origina uma trinca macroscópica (OLIVEIRA, 2009).

O microfibrilamento inicia-se no equador das partículas discretas, e fibrilas de material polimérico orientado são desenvolvidas na direção da tensão aplicada, para estabilizar ou inibir os vazios, no plástico reforçado com borracha. A vantagem da presença das partículas de borracha é que elas devem estar distribuídas uniformemente por todo o material, estimulando com maior eficácia o desenvolvimento de concentração de tensão. O resultado é uma superfície escoada, tanto maior quanto maior for a quantidade de microfibrilamento, consistindo de um conjunto interpenetrante de vazios e fibrilas poliméricas mais estáveis entre as partículas de borracha. Todo esse processo absorve e dissipa bastante energia deformacional, aumentando assim a resistência ao impacto do

material. Em linhas gerais, o microfibrilamento ocorre num plano perpendicular à tensão aplicada e inicia-se na interface borracha-matriz. Sob tensão consideravelmente alta, a estrutura fibrilar se rompe, formando a trinca que, eventualmente, pode se propagar quando atingir um tamanho crítico. Então, o microfibrilamento é o primeiro estágio da trinca e as partículas de borracha devem funcionar não apenas iniciando o mecanismo, mas também retardando a fratura (ARAÚJO, 2001; OLIVEIRA, 2009; PAUL & NEWMAN, 1978).

Em polímeros tenacificados com borracha, os mecanismos de tenacificação são os mesmos que os observados em polímeros vítreos, ou seja, microfibrilação e escoamento sob cisalhamento. O que determina a ocorrência de um ou de outro mecanismo é o comportamento de fratura da matriz polimérica (frágil ou dúctil). Polímeros frágeis requerem boa adesão das partículas de borracha à matriz e a microfibrilação é o mecanismo de tenacificação predominante. Em polímeros dúcteis, adesão não é um requisito crítico e o escoamento por cisalhamento é considerado o principal mecanismo de deformação. O escoamento sob cisalhamento, de uma maneira geral, ocorre a partir da interface partícula-borracha, através do microescoamento por cisalhamento das moléculas da matriz, ou seja, acontece na matriz, pela micro-deformação plástica no polímero. Por isso, a concentração de tensão originada pelas partículas de borracha é necessária para que sejam iniciadas as bandas de cisalhamento e as microtrincas. Nos polímeros semicristalinos como a poliamida 6, esse fenômeno foi observado por meio do microescoamento das moléculas que formam as bandas de cisalhamento. Nos polímeros amorfos, embora com menor frequência, através de bandas de cisalhamento ou zonas de cisalhamento difusas. Em copolímeros de ABS, materiais com mais de uma fase, esse fenômeno foi observado pelas propriedades mecânicas e pela técnica de microscopia ótica. Percebeu-se que, quando submetidos a testes sob tração, havia uma distorção das partículas de borracha, pois a interface partícula-matriz concentra tensão, ou seja, havia um campo de tensão e, ao redor de quase todas as partículas, havia deformação plástica localizada, como resultado do escoamento das moléculas do polímero (ARAÚJO, 2001; HAGE JR. & PESSAN, 2001; OLIVEIRA, 2009).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 Matriz polimérica

Foi utilizada uma poliamida 6 (PA6), Technil C216 de média massa molar (10.500 g/mol), índice de viscosidade IV= 134ml/g, na forma de grânulos, fornecida pela Rhodia/SP. A estrutura molecular da PA6 é apresentada na Figura 4 e seus dados técnicos no Anexo A.

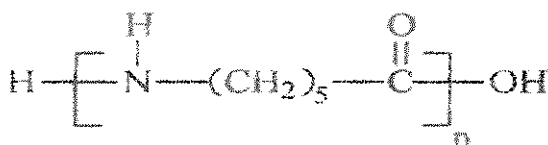


Figura 4: Estrutura molecular da PA6.

5.1.2 Fase dispersa

Foram utilizados compostos de borracha reciclada (SBR-R), provenientes da indústria de calçados São Paulo Alpargatas S.A. sediada em Campina Grande/PB. Estes compostos são constituídos de uma mistura de SBR (copolímero de estireno-butadieno) como componente principal, cargas, aditivos de processamento, agentes de cura, estabilizantes, entre outros tipos de borracha. Os compostos foram utilizados na forma de pó com granulometria de 425µm em média passados em peneira de malha 35. Na Figura 5, pode-se visualizar a estrutura molecular do copolímero de estireno-butadieno. As frações de butadieno e estireno estão descritas como "n" e "m" respectivamente. O composto de borracha reciclada foi denominado de SBR-R.

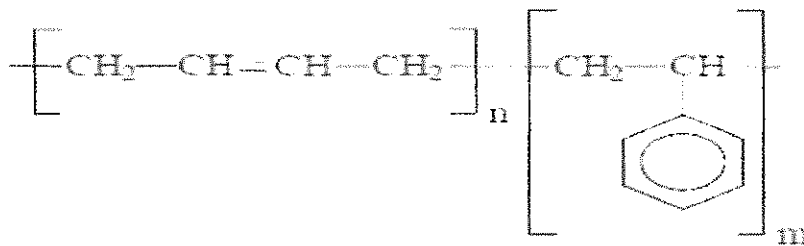


Figura 5: Estrutura molecular do copolímero de estireno-butadieno (SBR).

5.1.3 Compatibilizante

Foi utilizado o polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA), Polybond 3009, com índice de fluidez 5g/10min e 1% em peso de anidrido maleico fornecido pela Crompton/SP. A estrutura molecular do PE-g-MA está apresentada na Figura 6.

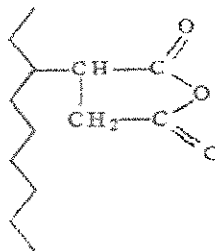


Figura 6: Estrutura molecular do PE-g-MA.

5.2 Métodos

5.2.1 Preparação das blendas poliméricas

Antes de cada etapa de processamento a PA6 e o compatibilizante foram secados em estufa a vácuo a 80°C, por 48 horas.

Inicialmente foram processadas blendas binárias PA6/SBR-R nas proporções de 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 e blendas ternárias PA6/SBR-R/PE-g-MA em reômetro de torque e posteriormente escolhidas as composições 90/10, 80/20, 87,5/7,5/5 e 77,5/17,5/5 para serem processadas por extrusão simultânea de todos os componentes em extrusora modular dupla rosca co-rotativa da Coperion ZSK-18 mm com temperatura de 240°C em todas as zonas, velocidade de 300 rpm e taxa de alimentação de 4kg/h. E a poliamida 6 foi extrudada nas mesmas condições das blendas como referência. Foram escolhidas as composições com menores teores de SBR-R, pois o SBR-R na forma de pó, a poliamida e o compatibilizante na forma de grânulos foram misturados simultaneamente e introduzidos na extrusora. Maiores teores de SBR-R poderiam comprometer a homogeneização da mistura. O fluxograma de preparação das blendas está ilustrado na Figura 7.

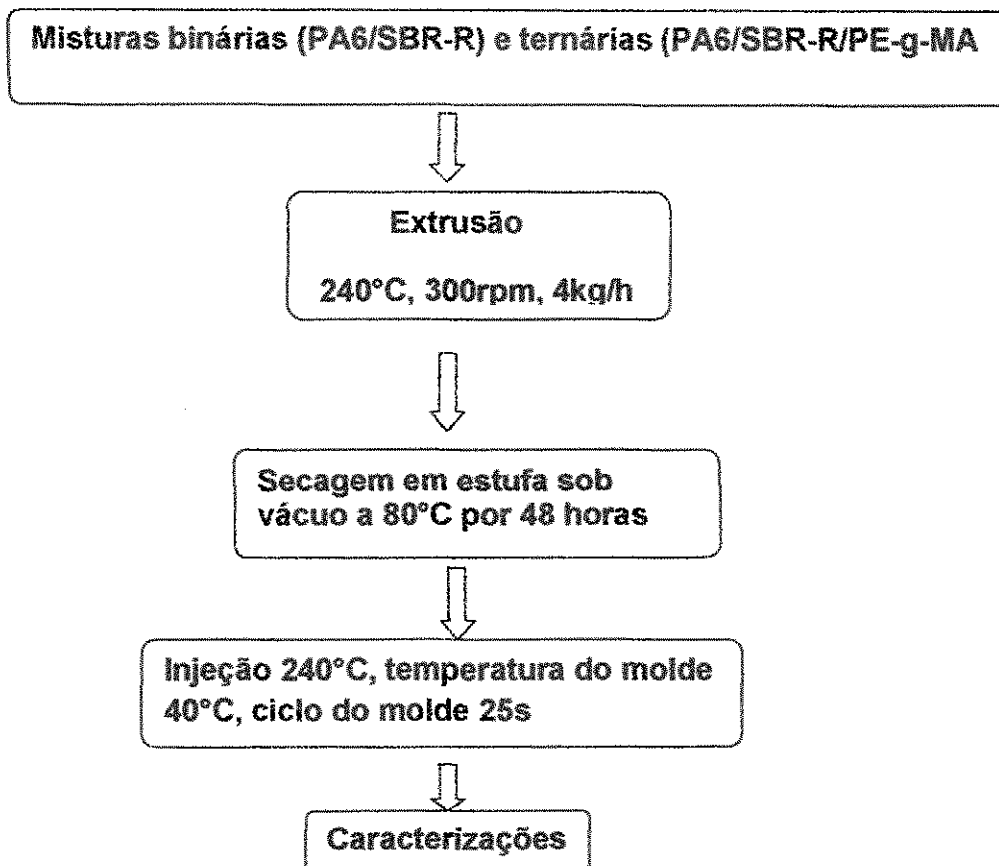


Figura 7: Fluxograma de preparação das blendas.

5.2.2 Moldagem dos corpos de prova

A PA6, as blendas binárias e ternárias extrudadas e granuladas foram moldadas por injeção na forma de corpos de prova para ensaios de tração (ASTM D638), impacto Izod (ASTM D256) e HDT (ASTM D648), numa injetora modelo Fluidmec 30/40 com temperatura de injeção de 240°C, temperatura do molde de 40°C e ciclo do molde de 25s. Após a injeção, os corpos de prova foram mantidos em dessecador por pelo menos 48 horas para a determinação de suas propriedades mecânicas.

5.3 Técnicas de caracterização

5.3.1 Reometria de torque

Os ensaios de reometria de torque foram realizados em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake Büchler, operando com rotores do tipo roller, velocidade de rotação de 60 rpm sob temperatura de 240°C, durante 20 minutos em atmosfera de ar. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 55g para todas as composições. Foram obtidas curvas reológicas dos seguintes materiais PA6, SBR-R, PE-g-MA, e das blendas de PA6/SBR-R sem compatibilizante nas composições de 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 (% em peso) e 87,5/7,5/5; 77,5/17,5/5; 67,5/27,5/5 e 57,5/37,5/5 (% em peso) para as blendas de PA6/SBR-R com compatibilizante.

5.3.2 Ensaios de tração e de impacto

Os ensaios de tração foram realizados em corpos de prova injetados, segundo a norma ASTM D638, utilizando uma máquina de ensaios universal da Shimadzu, modelo AG-IS 100KN com velocidade de carregamento de 50 mm/min. Os testes foram conduzidos a temperatura ambiente e os resultados analisados a partir de uma média de 8 corpos de prova.

Os ensaios de impacto foram realizados em corpos de prova entalhados tipo Izod, segundo a norma ASTM D256, em um aparelho da marca Ceast modelo Resil 5.5, operando com martelo de 2,75J e os resultados foram analisados a partir de uma média de 8 corpos de prova.

5.3.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi realizada em um equipamento de DMTA da marca TA Instruments Explorer, modelo Q 800. O modo de solitação dinâmico-mecânico utilizado foi o de flexão em um ponto, adequado para os corpos de prova tipo Izod utilizados nos ensaios. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min e frequência de 1 Hz, na faixa de temperatura de -100 a 150°C.

5.3.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada em aparelho DSC Q20 da TA Instruments sob as seguintes condições: aquecimento da temperatura ambiente até 300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio. A quantidade de amostra empregada foi de 5 mg.

5.3.5 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Os ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT) foram realizados em corpos de prova de HDT em um aparelho Vicat/HDT CEAST, com carga de 455kPa, segundo a norma ASTM D648.

5.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi realizada em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . As análises de FTIR foram realizadas em filmes produzidos das blendas.

5.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de impacto em um microscópio eletrônico de varredura, Shimadzu SSX-550 Superscan, a uma voltagem de 15kV, sob alto vácuo e as superfícies de fratura das amostras entalhadas recobertas com ouro.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Estudo reológico por reometria de torque

Neste trabalho foram avaliadas algumas composições e o efeito do agente compatibilizante PE-g-MA para compatibilização da blenda poliamida 6/composto de borracha reciclada (SBR-R).

Como explicado anteriormente, nesse estudo foram utilizadas as composições para as blendas binárias de 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40 e para as blendas ternárias 87,5/7,5/5, 77,5/17,5/5, 67,5/27,5/5 e 57,5/37,5/5 e no processo por extrusão foram escolhidas as composições 90/10, 80/20, 87,5/7,5/5 e 77,5/17,5/5.

Nas Figuras 8, 9 e 10 estão apresentadas as curvas de variação do torque em função do tempo dos polímeros puros, das blendas com e sem compatibilizante. A Figura 8 ilustra as curvas de torque para os polímeros puros utilizados neste trabalho. Observa-se que após 3 min de processo, o torque tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Este comportamento indica estabilidade da viscosidade para as condições de processo utilizadas, ou seja, velocidade de 60 rpm e temperatura de 240°C. O polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA) apresentou o maior torque quando comparado aos outros polímeros e, portanto, maior viscosidade nestas condições.

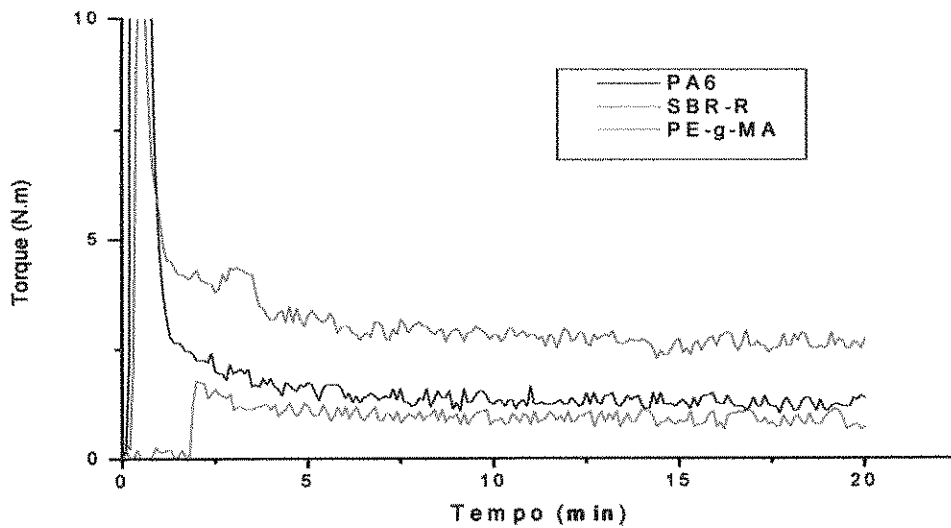


Figura 8: Curvas de torque em função do tempo dos polímeros puros.

A Figura 9 ilustra as curvas de reometria de torque para as blendas binárias PA6/SBR-R (90/10, 80/20, 70/30 e 60/40). Observa-se que os valores de torque das blendas aumentam com o aumento da percentagem do SBR-R adicionado implicando elevação de viscosidade, provavelmente porque o SBR-R esteja agindo como uma carga.

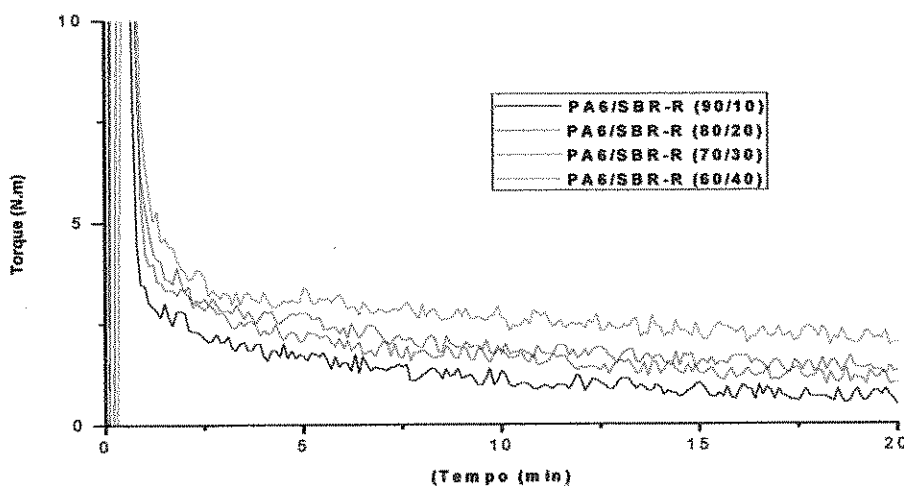


Figura 9: Curvas de torque em função do tempo das blendas binárias.

A Figura 10 ilustra as curvas de reometria de torque das blendas ternárias PA6/SBR-R/PE-g-MA variando-se o teor do SBR-R e mantendo-se constante em 5% (em peso) o teor do compatibilizante PE-g-MA. Observa-se que os valores dos torques das blendas PA6/SBR-R/PE-g-MA (67,5/27,5/5) e (57,5/37,5/5) com maiores percentagens de SBR-R foram maiores se comparados com as outras blendas, o que mostra que o torque aumenta com o aumento da percentagem de SBR-R adicionado a mistura implicando elevação de viscosidade e o torque não aumentou com a presença do PE-g-MA, indicando que não houve reações.

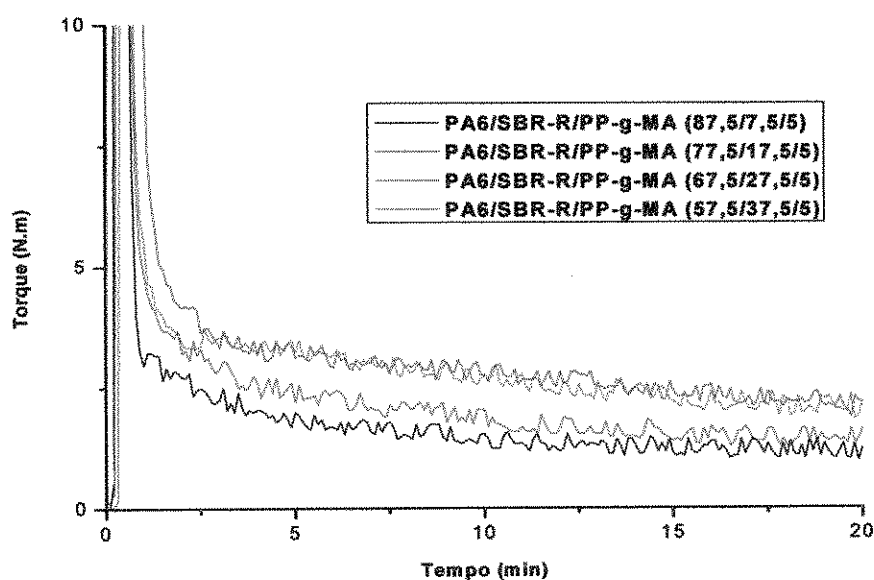


Figura 10: Curvas de torque em função do tempo das blendas ternárias.

6.2 Propriedades mecânicas

6.2.1 Ensaio mecânicos sob tração e impacto

Na Tabela 1 e Figuras de 11 a 13 encontram-se os resultados das propriedades mecânicas sob tração e impacto da PA6, das blendas binárias (PA6/SBR-R) e ternárias (PA6/SBR-R/PE-g-MA) com 5% em peso de PE-g-MA.

Foram selecionadas apenas as composições de 90/10% e 80/20%, conforme já explicado anteriormente. Observa-se na Tabela 1 e Figuras 11, 12 e 13 que a resistência ao impacto, o módulo elástico e a tensão máxima no escoamento das blendas compatibilizadas reduziram pouco quando comparado com os valores da PA6. Entretanto, quando se considera que a incorporação de um material reciclado, com ligações cruzadas em teores de até 20% em peso na PA6, esta redução é aceitável já que não compromete significativamente as propriedades e contribui para a redução de custo do composto final.

Tabela 1: Propriedades mecânicas da PA6 e das blendas binárias e ternárias.

Composições	E (MPa)	TM (MPa)	Tenacidade* (J)	RI (J/m)
PA6	2079,8±13,4	54,2±0,3	94,1±4,1	51,9±11,8
PA6/SBR-R 90/10	2157,0±44,7	49,9±0,3	26,5±11,2	41,2± 3,6
PA6/SBR-R 80/20	2042,05±30,1	41,6±0,3	14,9±5,2	35,9±6,1
PA6/SBR-R/PE-g-MA (87,5/7,5/5)	1863,9±57,7	45,5±1,6	32,3±5,4	48,0±6,7
PA6/SBR-R/PE-g-MA (77,5/17,5/5)	1844,6±37,8	39,5±0,3	18,4±8,1	40,1±4,4

E=Módulo elástico; TM=Tensão máxima no escoamento; RI=Resistência ao impacto; *Calculada pela área sob a curva de tensão x deformação.

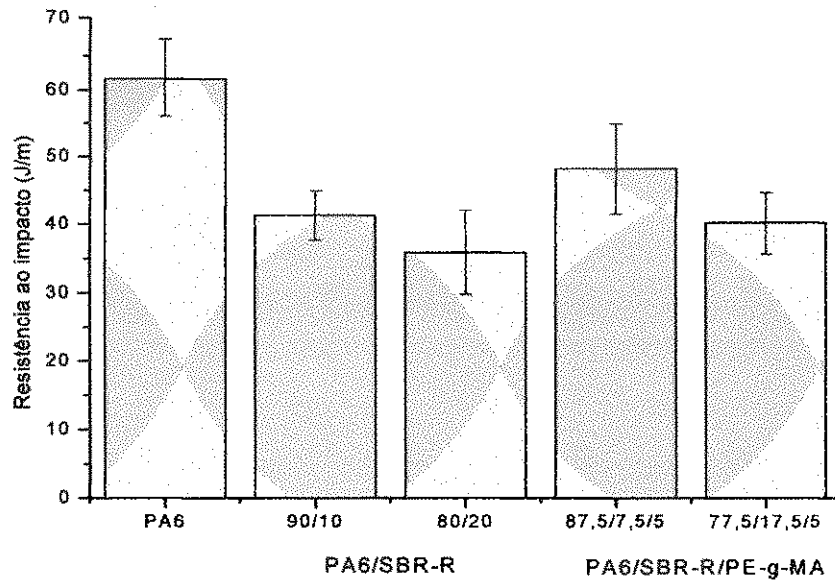


Figura 11: Resistência ao impacto da PA6 e das blendas binárias e ternárias.

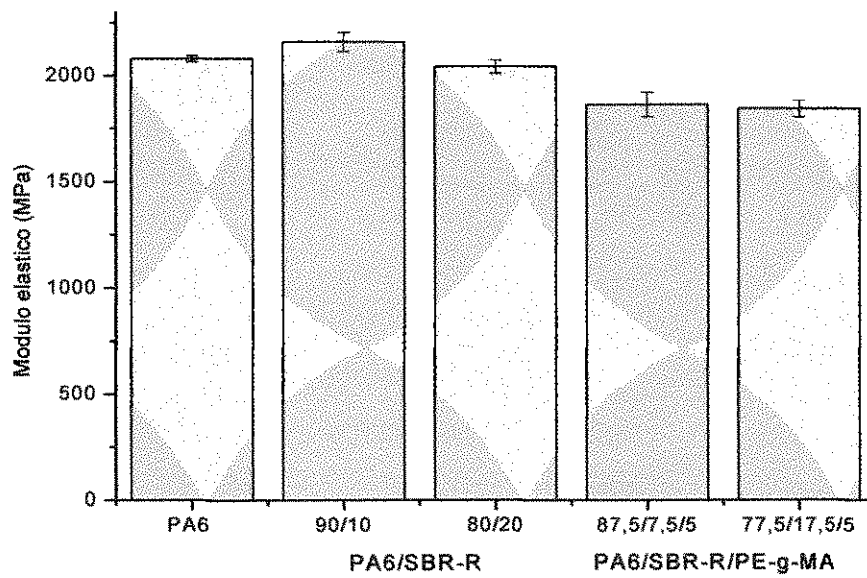


Figura 12: Módulo elástico da PA6 e das blendas binárias e ternárias.

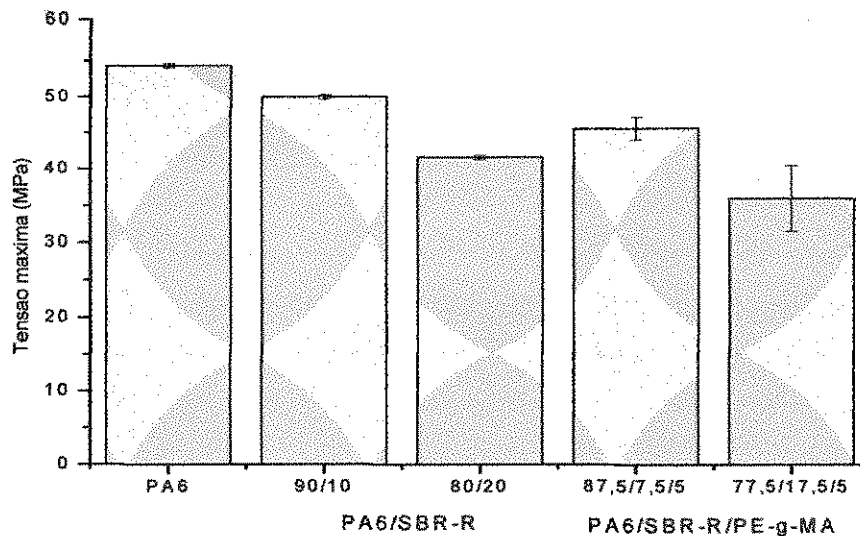


Figura 13: Tensão máxima no escoamento da PA6 e das blendas binárias e ternárias.

6.3 Análise termomecânica

6.3.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A determinação da temperatura de deflexão térmica (HDT) pode ser utilizada para avaliar a compatibilidade dos sistemas poliméricos de forma semelhante às propriedades mecânicas.

A Figura 14 apresenta os dados obtidos para a temperatura de deflexão térmica da PA6 e das blendas poliméricas binárias e ternárias. A HDT da PA6 foi de 110°C. Observa-se que a HDT das blendas compatibilizadas e sem compatibilizante reduziram pouco em comparação com a da PA6, conforme também observado por Araújo (2001) para a blenda PA6/ABS em todas as composições. Como observado anteriormente, o módulo elástico apresentado pelas blendas também reduziu pouco quando comparado ao da PA6 o que evidencia que não houve perda significativa da sua rigidez.

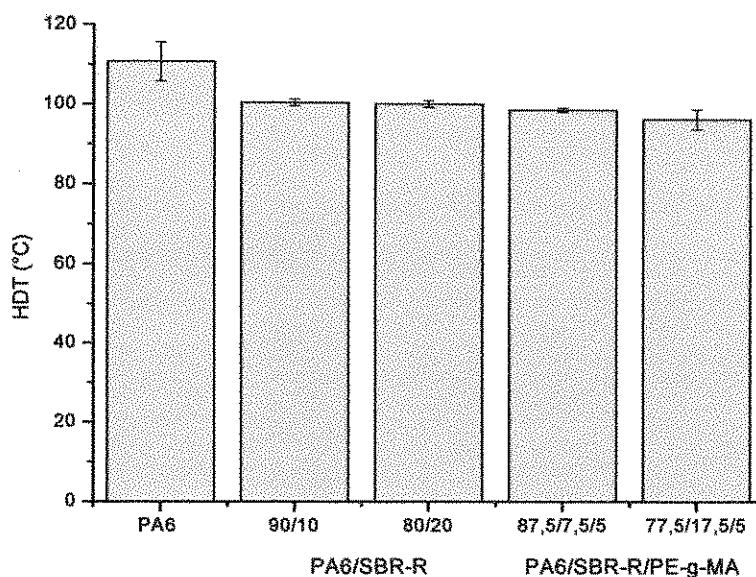


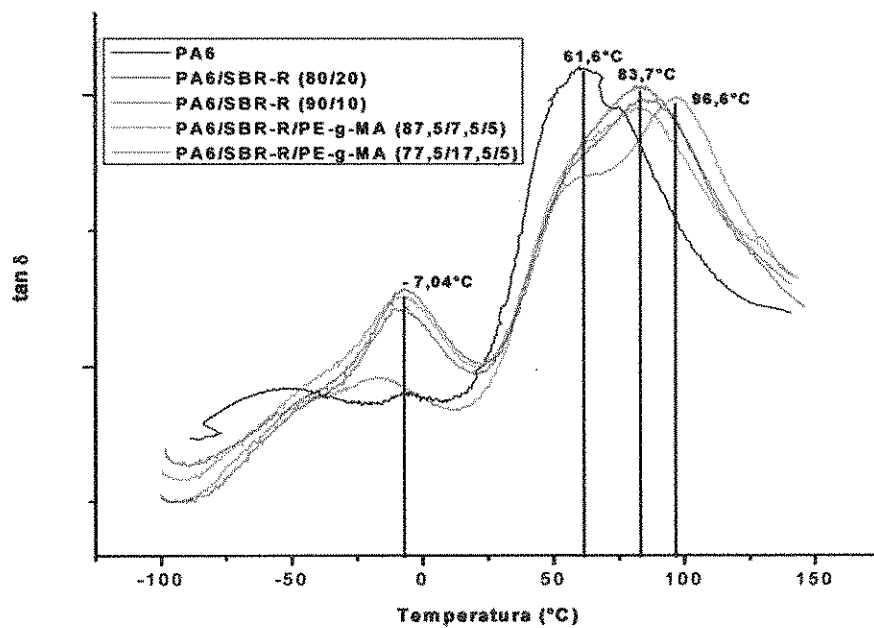
Figura 14: Temperatura de deflexão térmica (HDT) da PA6 e das blends binárias e ternárias.

6.3.2 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

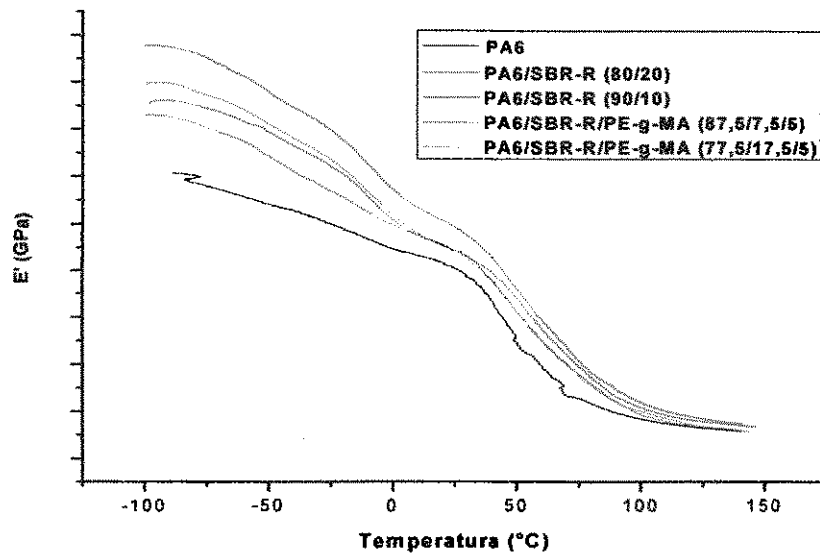
Por meio da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), pode-se estimar mudanças de relaxações moleculares que ocorrem em materiais poliméricos em uma ampla faixa de temperatura. O conhecimento dessas mudanças permite relacionar parâmetros moleculares e propriedades mecânicas de polímeros.

Na Figura 15 (a) e 15 (b) são ilustrados os valores de $\tan\delta$ e do módulo de armazenamento (E'), da PA6 e das blends binárias e ternárias com 5% em peso de PE-g-MA em função da temperatura, respectivamente. Observa-se que a PA6 apresenta dois picos em aproximadamente -7°C e 61°C . A primeira transição pode estar relacionada à relaxação β e a outra seria a própria T_g , atribuída à relaxação α . Para as blends binárias e ternárias houve o deslocamento dos picos para aproximadamente -10°C e o deslocamento da relaxação α da PA6 para valores maiores.

Na Figura 15 (b) Observa-se que a altura do patamar do pico de módulo de armazenamento observado depois do pico da Tg da PA6, que apareceu a 25°C, pode ser relacionada ao módulo elástico da blenda, ou seja, quanto mais alto, maior é a energia armazenada e maior o módulo elástico do material. Logo, à medida que a quantidade de borracha foi aumentada, maior a altura desse patamar e intensidade dos picos e maior o módulo elástico, conforme também visto na Figura 12, para o módulo elástico.



(a)



(b)

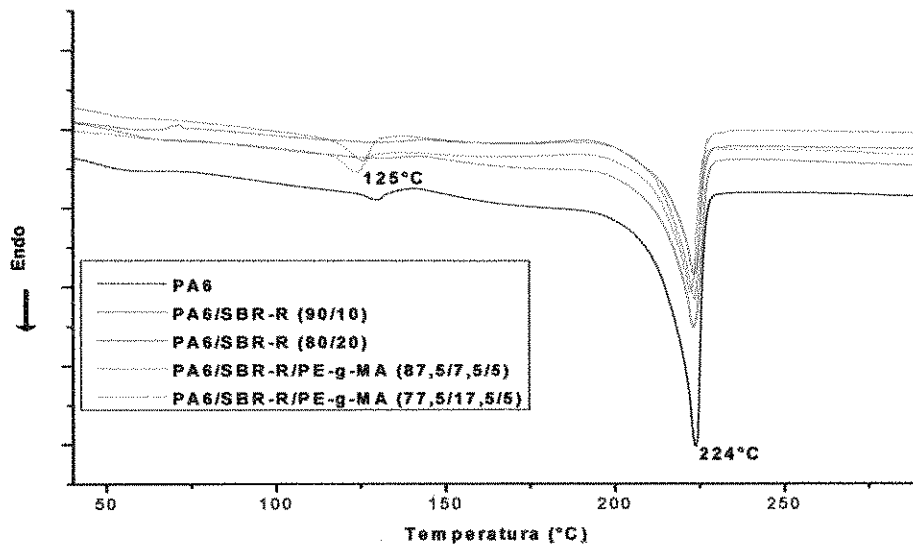
Figura 15: Curvas de $\tan\delta$ e do E' em função da temperatura para a PA6 e as blends binárias (PA6/SBR-R) e ternárias (PA6/SBR-R/PE-g-MA).

6.4 Análise térmica

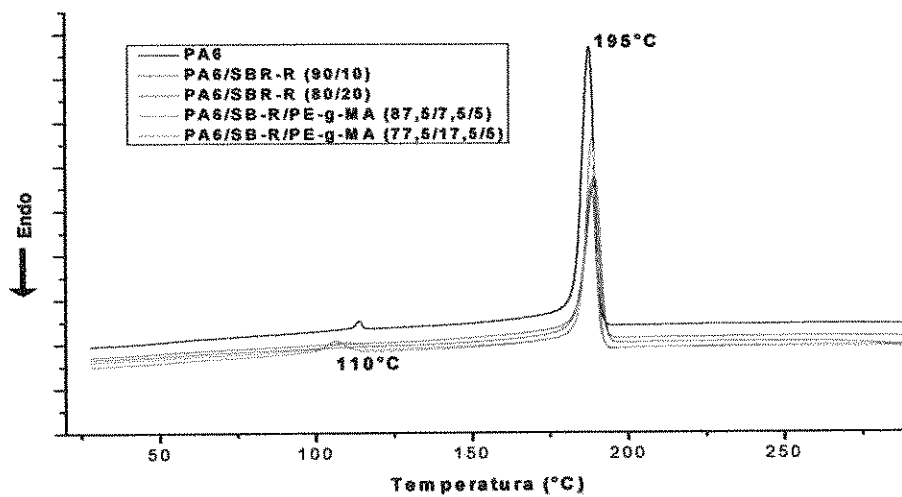
6.4.1 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 16 (a) aquecimento e (b) resfriamento estão apresentadas as curvas DSC da PA6 e das blends de PA6/SBR-R com 10 e 20% em peso de SBR-R e ternárias com 5% em peso do compatibilizante PE-g-MA. Observa-se que a PA6 apresenta temperatura de fusão (T_m) a aproximadamente 224°C , e inicia sua cristalização em aproximadamente 195°C . A entalpia de fusão (ΔH_m) para a PA6 é aproximadamente 191 J/g . Nas blends ternárias observam-se picos de fusão e de cristalização referentes ao agente compatibilizante PE-g-MA, onde a temperatura de fusão cristalina (T_m) é de aproximadamente 125°C e a temperatura de cristalização (T_c) é de aproximadamente 110°C .

Em todas as curvas observa-se a presença dos picos da temperatura de cristalização da PA6 tanto nas blendas binárias e ternárias indicando que o compatibilizante não influenciou diretamente a cristalinidade da PA6.



(a)



(b)

Figura 16: Curvas DSC da PA6 e das blendas binárias (PA6/SBR-R) e ternárias (PA6/SBR-R/PE-g-MA): a) aquecimento; b) resfriamento.

6.5 Análise física

6.5.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de espectroscopia foi utilizada para caracterização dos componentes puros e das blendas binárias e ternárias com 5% em peso de PE-g-MA. Na Figura 17 estão ilustrados os espectros de FTIR da PA6, SBR e o PE-g-MA puros. Observa-se bandas características da PA6 e que são representadas por $(CH_2)_5$ aproximadamente em 1300 cm^{-1} , N-H e C=O entre $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ e estiramento do grupo N-H aproximadamente em 3300 cm^{-1} , conforme também reportado por YANG et al., (2009).

Nas figuras 18 e 19 estão ilustrados os espectros de FTIR das blendas binárias PA6/SBR-R contendo 10 e 20% em peso de SBR-R e das blendas ternárias PA6/SBR-R/PE-g-MA contendo 5% em peso de compatibilizante PE-g-MA. Observa-se que as bandas características da PA6 não foram modificadas pela presença do SBR-R e nem pelo aumento da sua percentagem nas blendas binárias e pela presença de PE-g-MA nas blendas ternárias, mostrando que os seus grupamentos químicos não foram afetados.

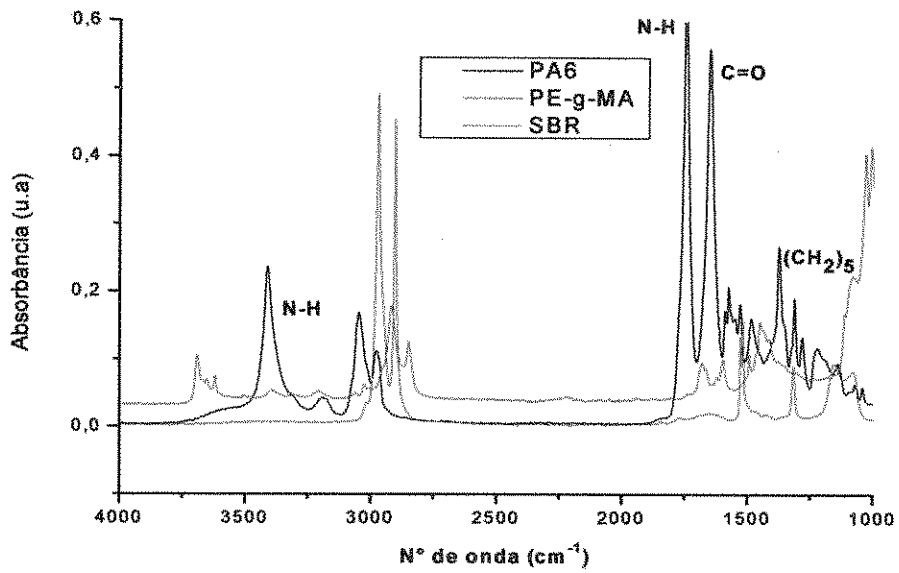


Figura 17: Espectros de FTIR da PA6, SBR-R e PE-g-MA puros.

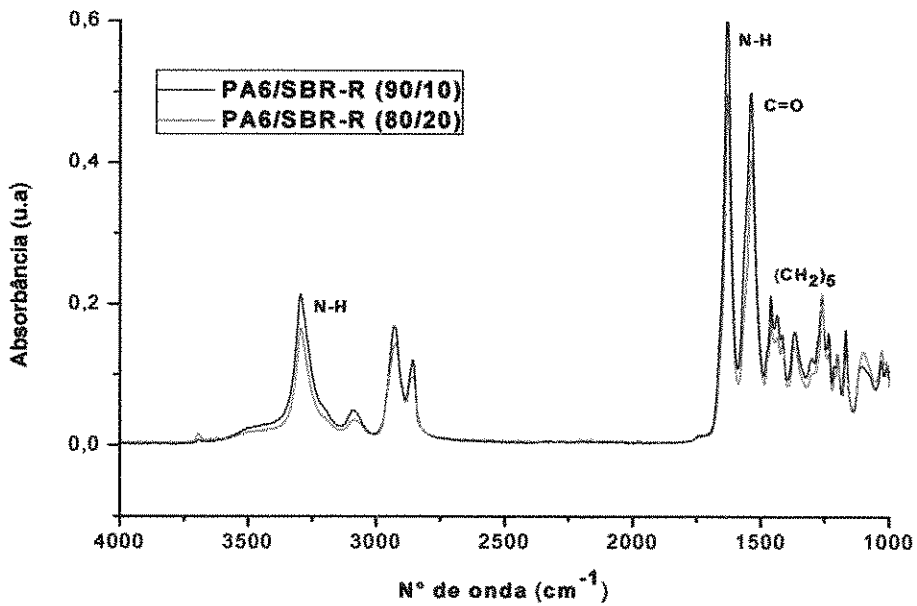


Figura 18: Espectros de FTIR das blendas binárias (PA6/SBR-R).

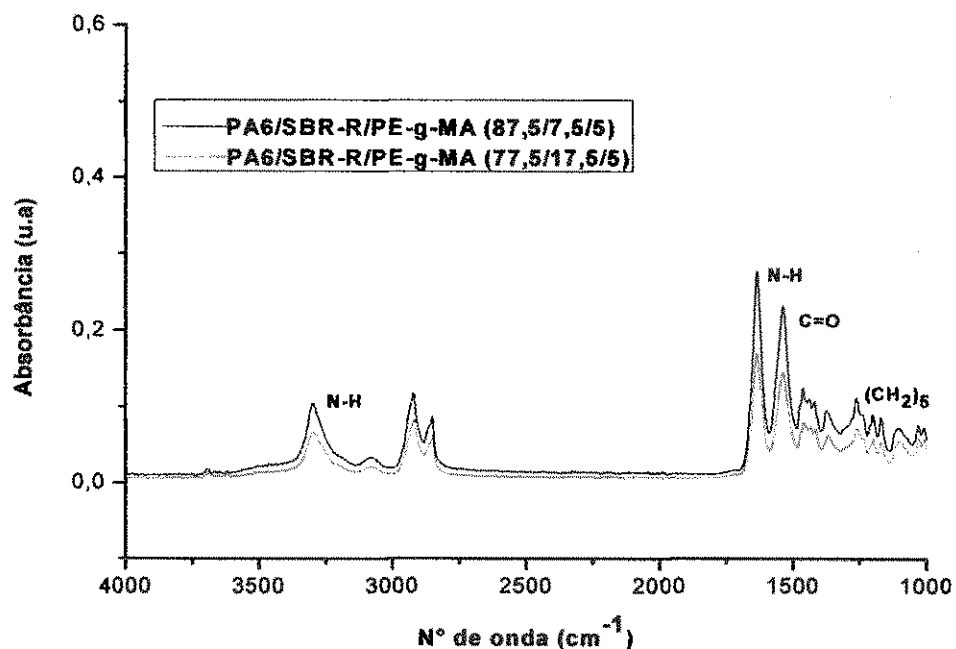


Figura 19: Espectros de FTIR das blendas ternárias (PA6/SBR-R/PE-g-MA).

6.6 Análise morfológica

6.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 20 a 29 estão apresentadas as fotomicrografias obtidas por MEV da PA6 e das blendas binárias e ternárias com 5% em peso de PE-g-MA com aumentos de 100 e 2000x. Estas fotomicrografias foram obtidas da superfície de fratura dos corpos de prova da PA6 e das blendas binárias e ternárias submetidas ao ensaio de impacto Izod.

Nas Figuras 20 e 21 observa-se uma morfologia regular com aspecto de fratura dúctil característica da PA6 e nas Figuras 22 a 25, pode-se observar má adesão entre as fases, provavelmente devido à fraca interação interfacial entre estas, indicando a imiscibilidade do sistema e ainda devido a esta fraca interação

interfacial existem vazios entre os domínios de borracha e da matriz, os quais diminuem com a adição da percentagem de agente compatibilizante na blenda.

A adição do agente compatibilizante à blenda promoveu uma melhor adesão interfacial entre os domínios e a matriz e alterou o tamanho dos domínios em relação às blendas binárias. Entretanto, a introdução deste não foi suficiente para melhorar significativamente as propriedades mecânicas da blenda de PA6/composto de borracha reciclada. Isto pode ser atribuído à quantidade ou o tipo do agente compatibilizante utilizado.

Portanto, observa-se que a morfologia apresentada pelas blendas binárias e ternárias apresenta partículas de borracha não homogeneamente distribuídas, ou seja, a distância média entre as partículas não é uniforme e que, em certas regiões da superfície de fratura, as partículas quase se tocam e, em outras regiões, a distância é maior entre elas.

A principal característica observada para este material, entretanto, foi a falta relativa de compatibilidade partícula/matriz. Observam-se partículas arrancadas da matriz e interfaces totalmente rompidas. Estes dois aspectos são evidência de uma baixa adesão interfacial.

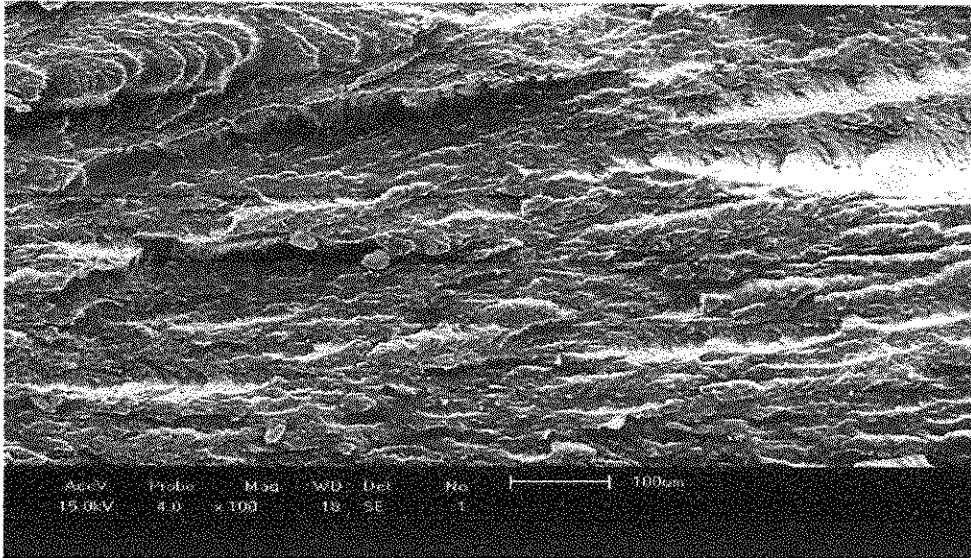


Figura 20: Fotomicrografia da PA6. Aumento de 100x.

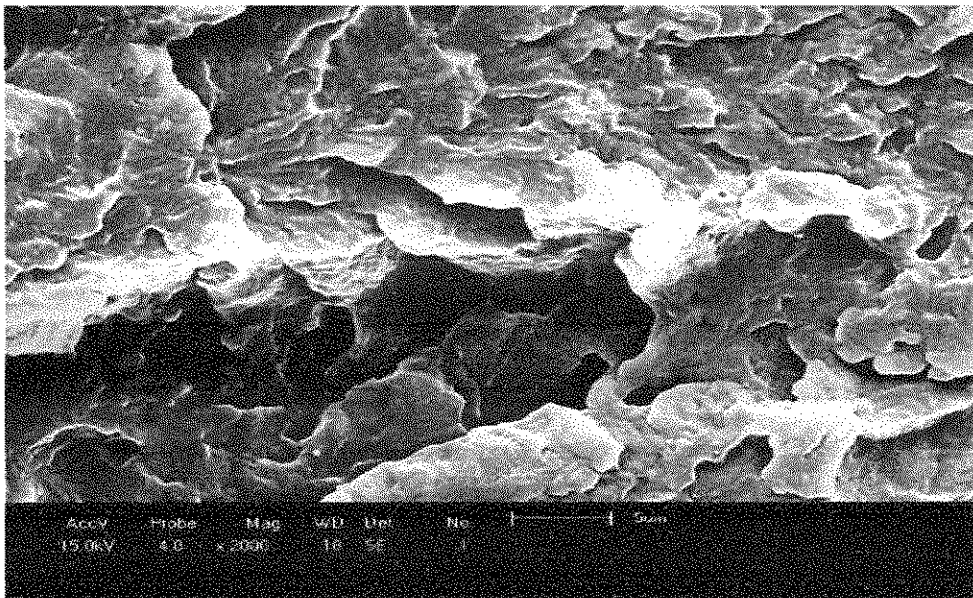


Figura 21: Fotomicrografia da PA6. Aumento de 2000x.

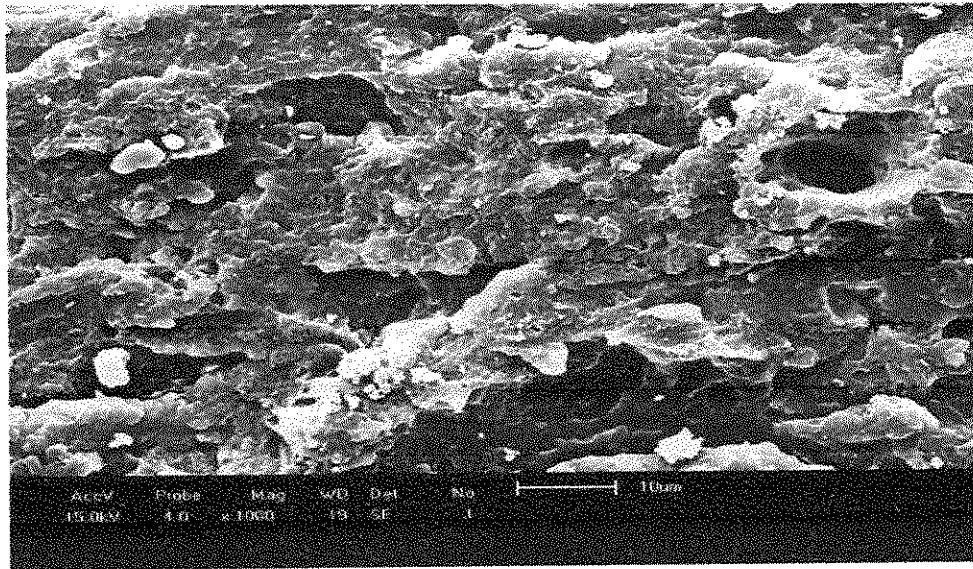


Figura 22: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R (90/10). Aumento de 100x.

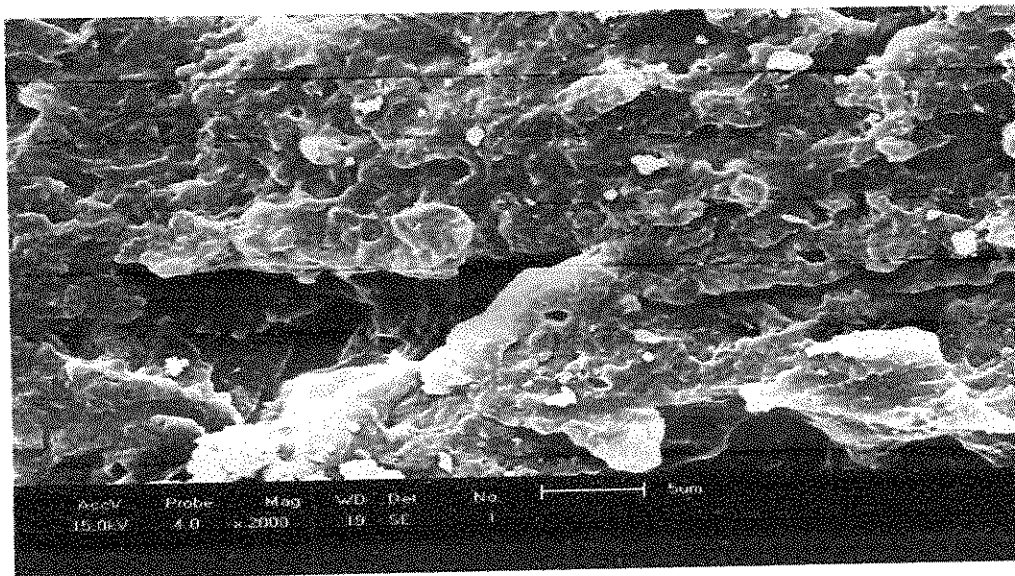


Figura 23: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R (90/10). Aumento de 2000x.

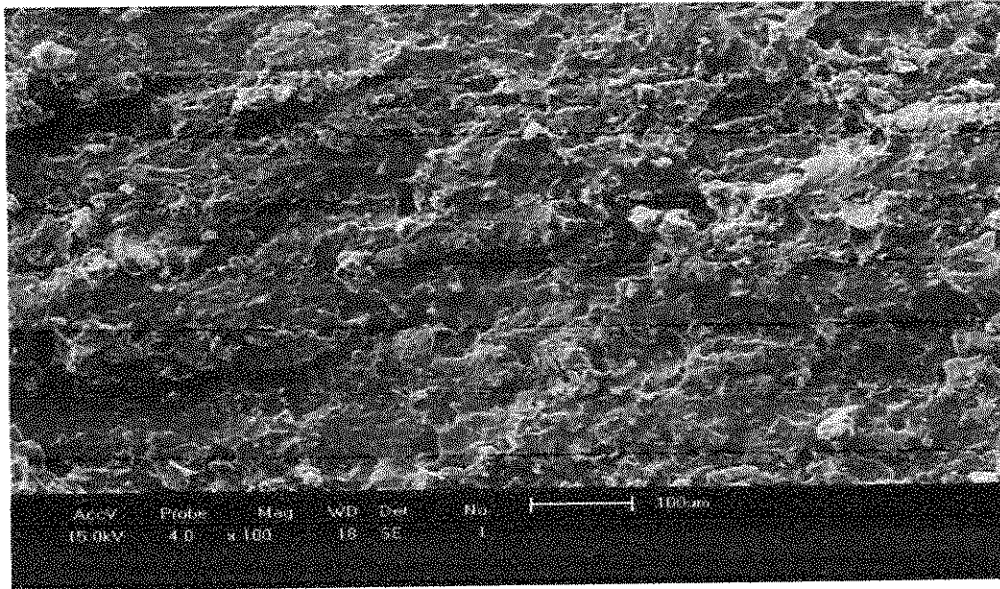


Figura 24: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R (80/20). Aumento de 100x.

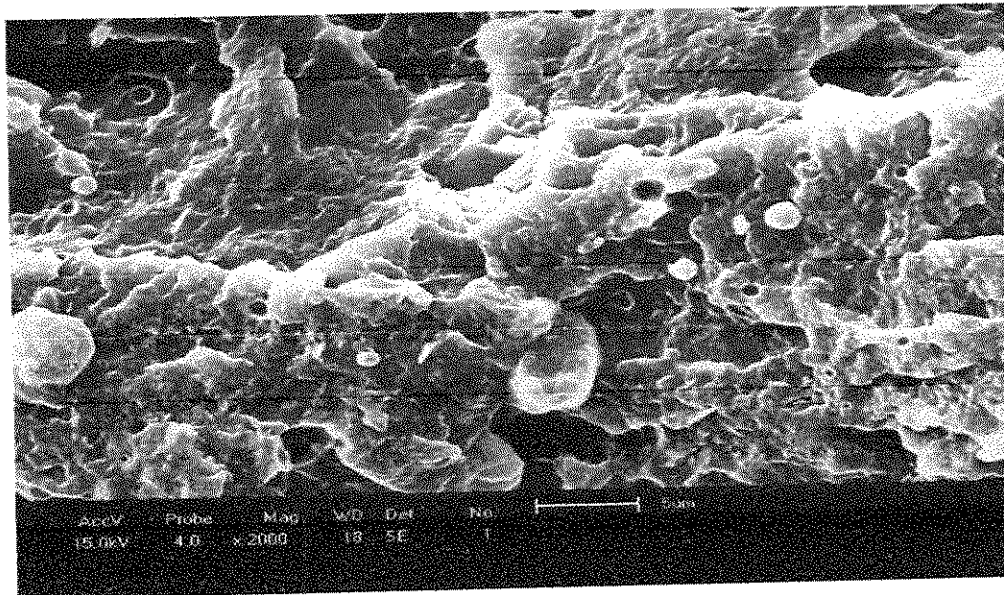


Figura 25: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R (80/20). Aumento de 2000x.

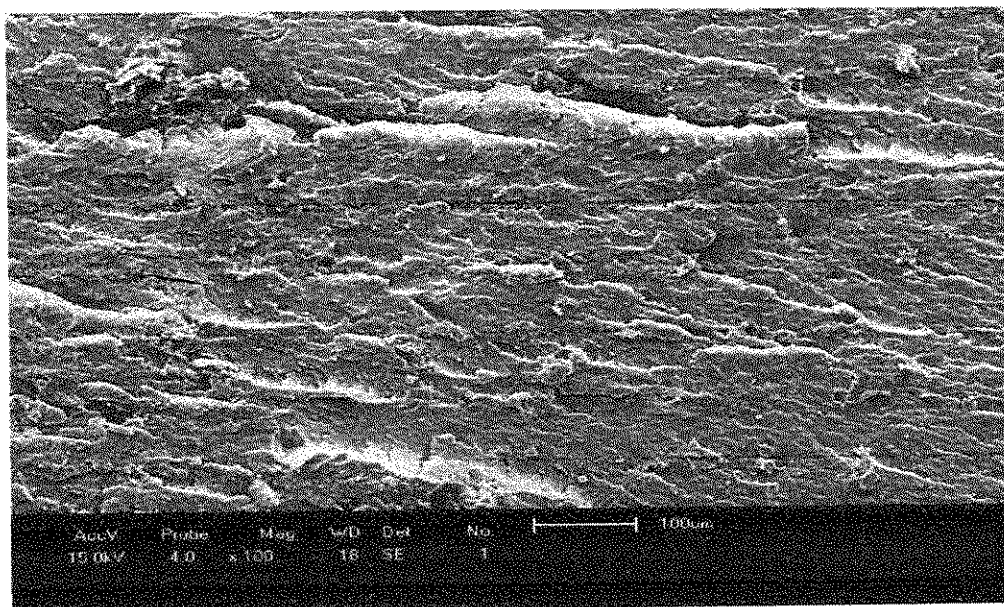


Figura 26: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R/PE-g-MA (87,5/7,5/5).
Aumento de 100x.

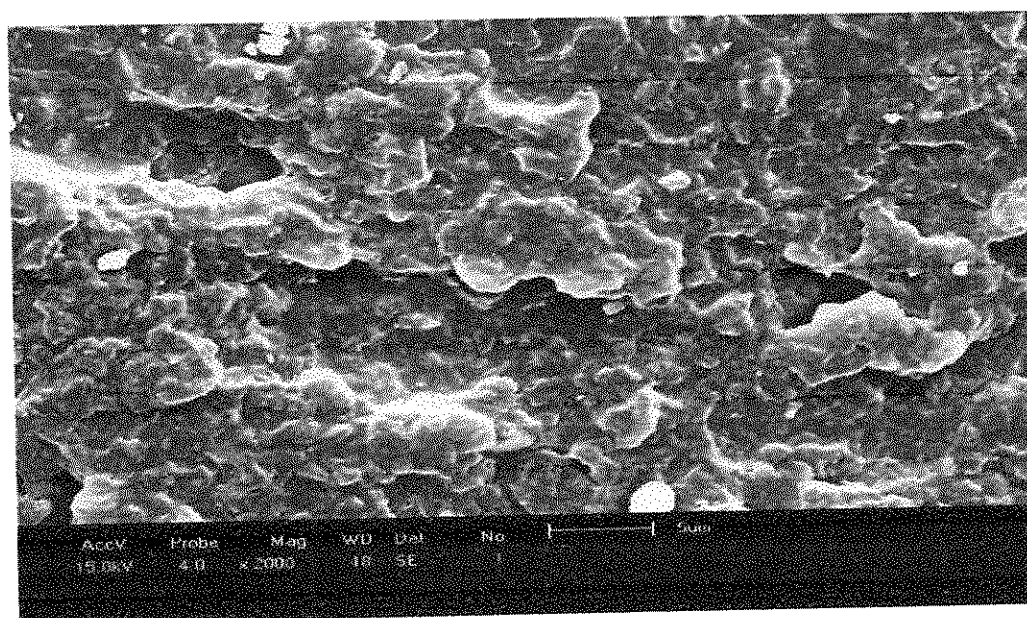


Figura 27: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R/PE-g-MA (87,5/7,5/5).
Aumento de 2000x.

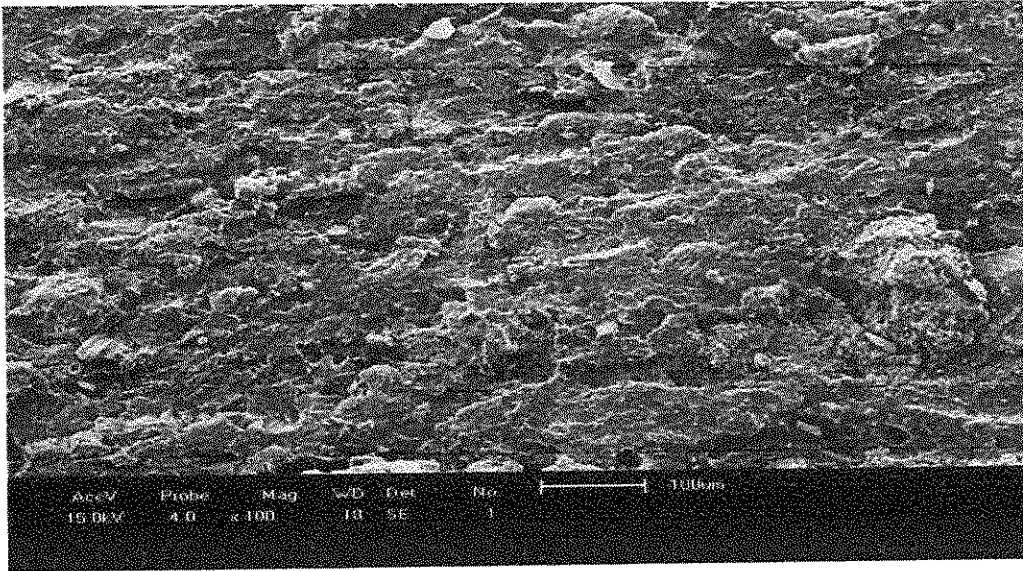


Figura 28: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R/PE-g-MA (77,5/17,5/5).
Aumento de 100x.

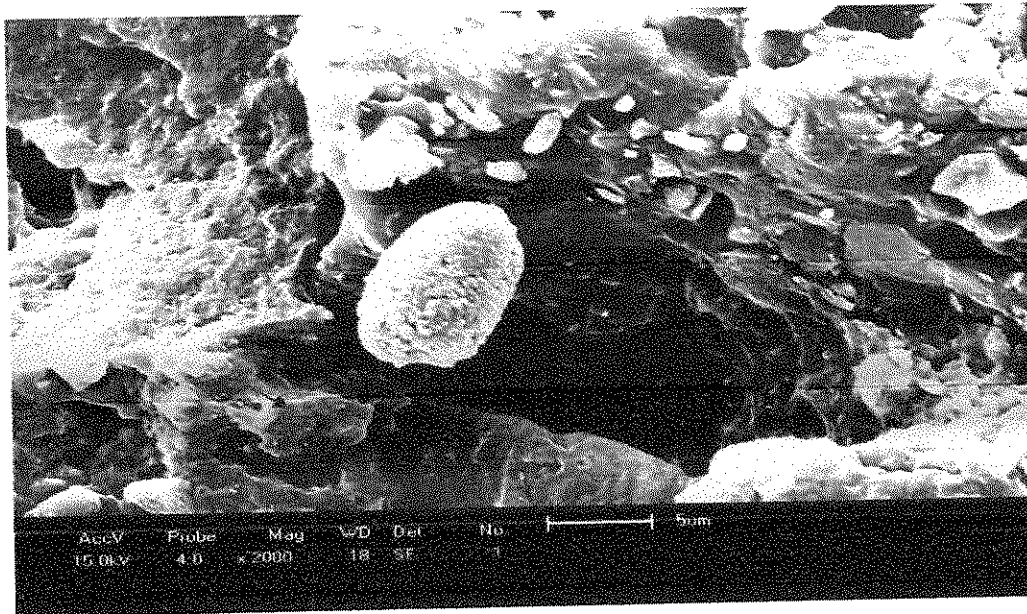


Figura 29: Fotomicrografia da blenda de PA6/SBR-R/PE-g-MA (77,5/17,5/5).
Aumento de 2000x.

7. CONCLUSÕES

- ✓ Os ensaios de reometria de torque mostraram que tanto as blendas binárias (PA6/SBR-R) quanto às ternárias (PA6/SBR-R/PE-g-MA) tiveram um aumento nos valores do torque com o aumento da percentagem de SBR-R e, conseqüentemente, um aumento da viscosidade, indicando que este pode ter atuado como carga.
- ✓ A resistência ao impacto, o módulo elástico e a temperatura de deflexão térmica das blendas compatibilizadas reduziram pouco quando comparadas com a poliamida 6. Já a resistência ao impacto das blendas compatibilizadas aumentou em relação às não compatibilizadas.
- ✓ A adição do agente compatibilizante não foi suficiente para apresentar diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Mesmo assim, as blendas de PA6/composto de borracha reciclada são uma boa alternativa para reciclagem dos compostos de SBR-R, resultando num novo material com propriedades específicas.
- ✓ Estes resultados indicam uma boa perspectiva de aplicação destes rejeitos industriais, o que pode minimizar o efeito nocivo deles sobre o meio ambiente e agregar valor a um material descartado.

8. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Estudar a influência de seqüências de misturas dos polímeros PA6, SBR-R e o compatibilizante.
- ✓ Avaliar a composição do SBR-R e possíveis reações com a PA6.
- ✓ Preparar blendas com outros teores de compatibilizantes.
- ✓ Investigar a influência de outros tipos de compatibilizantes no desempenho de blendas de PA6/SBR-R, por exemplo: SBR-g-MA.
- ✓ Investigar o efeito do composto de borracha reciclada na higroscopicidade da poliamida 6.
- ✓ Avaliar a influência da ação do intemperismo nas propriedades mecânicas da blenda PA6/SBR-R.

9. REFERÊNCIAS

AHN, T. O.; HONG S. C.; JEONG, H. M.; KIM, J. H. Nylon 6 polyethersulfone-nylon 6 block copolymer: synthesis and application as compatibilizer for polyethersulfone/nylon 6 blend. *Polymer*, 38, 207, 1997.

AJJI, A.; UTRACKI, L.A. "Interphase and Compatibilization of Polymer Blends", *Polymer Engineering & Science* v. 36, p. 1574-1585, 1996.

AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri: Manole, 2007.

ANJOS, M. R. O., Avaliação do emprego de borrachas SBR utilizadas em solas de calçados pretos de uso da marinha no Brasil, 93f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), UFRJ. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

ANONIMO, "Compatibilizer: The Secret Glue Binding New Alloys", *Plastics Technology*, February, 67, 1989.

ARAÚJO, E. M. Aproveitamento de resíduos de borracha na tenacificação do poliestireno. Dissertação de Mestrado, 99 p, UFPB, 1995.

ARAÚJO, E. M. Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2001.

ARAÚJO, E. M; HAGE JR., E.; CARVALHO, A. J. F.; Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, V. 13, nº 3, p. 205-211, 2003.

BARLOW, F. W. Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics, Marcel Dekker, 1988.

BARRA, G. M. O. Preparação e caracterização de Blendas de Poliamida 6/ Elastômeros de EPDM, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.

BECKER D.; ROEDER J.; OLIVEIRA R.V.B.; SOLDI V.; PIRES A.T.N. Blend of thermosetting polyurethane waste with polypropylene: influence of compatibilizing agent on interface domains and mechanical properties. *Polymer Testing* V. 22, p. 225-230, 2003.

BHOWMICK, A.K.; HALL, M.M., *Rubber Products Manufacturing, Technology*, Marcel Dekker, New York, 1994.

BOMTEMPO J. V., *A competição em plásticos de engenharia: Estudo realizado para FINEP*, 2001.

BRYDSON, J.A. *Plastics Materials, Estabilidade de propagação de trincas em resinas epóxi*. Newnes-Butterworths, London, 1975.

BRYDSON, J.A., *Rubber material and their compounds*, Elsevier Applied Science London - New York, 1995.

CORREA C. A.; Yamakawa R.S.; RAZZINO C. A.; HAGE JR., E., *Tenacidade à fratura de blendas PA 6/ABS avaliada através do método EWF (Trabalho Essencial de Fratura) – parte a: avaliação do efeito do compatibilizante*, 2007.

CARROT, C.; GUILLET, J.; MAY, J.F. Blends of polyamide 6 whit ABS: effect of a compatibilizer on adhesion and interfacial tension. *Plastics Rubber and Composites. Processing and Applications.*, v. 16, p. 61-66, 1991.

CHEN, C.C.; WHITE, J.L. "Compatibilizing Agents in Polymer Blends: Interfacial Tension, Phase Morphology and Mechanical Properties", *Polymer Engineering and Science.*, v. 33, n. 14, p. 923-930, 1993.

DEDECKER K.; GROENINCKX G. *Reactive Compatibilization of a/(b/c) Polymer Blends. part 3. Quantitative Analysis of the Interfacial Thickness and the Interfacial Reaction Polymer* v. 39, n. 21, p. 5001-5010, 1998.

DEMAJOROVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos. *Revista de Administração de Empresas*, v. 35, n.3, p.88-93, 1995.

DEVAUX, E.; BOURSIGOT, S.; EL ACHARI; A. Crystallization behavior of PA6 clay nanocomposite hybrid, *Journal of Applied polymer Science*, v. 86, n. 10, p. 2416-2423, 2002.

EHRIG, R.J. "Plastics recycling Products and processes", ed., Hanser Publ., New York, 1992.

ELIAS, H.G. "Solution Thermodynamics". In: *An Introduction to Polymer Science*. New York: VCH Publishers, p. 218 -246, 1997.

ESGALHADO, H.; ROCHA, A. Materiais plásticos para construção civil características e tipos de aplicação. Lisboa, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 2002.

FORNES. T. D.; YOON, P. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight, *Polymer*, v. 42, n. 25, p. 9929-9940, 2001.

GAN, P. P.; PAUL, D. R. Phase behavior of blends of styrene/maleic anhydride copolymers *Journal of Applied Polymer Science* v. 54, n.3 p.317-331, 1994.

GASPARIM, A. L., Comportamento mecânico de polímeros termoplásticos para aplicação em engrenagem automotiva. 2004. Dissertação (Mestrado em engenharia), PPGEM. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRS.

GUIMARÃES, T. R., Nanocompósito de elastômero de SBR e argilas organofílicas, 2008. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

HAGE JR. E.; PESSAN, L. A. Aperfeiçoamento em tecnologia de plásticos. Módulo 7: blendas poliméricas, ABPol, São Carlos, 2001.

HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. "Effect of Crosslinking Reactions and Order of Mixing on Properties of Compatibilized PBT/ABS Blends, *Polymer*, v. 40, p. 3665, 2009.

HOWE, D.V. & WOLKOVICZ, M.D. Structure –property relationships in polyamide/Acrylonitrile-butadiene –styrene (ABS), blends, *Polymer Engineering & Science* v. 27, n. 21, p. 1582-1590, 1987.

INOUE, T., SUZUKI, T. Selective crosslinking reaction in polymer blends: the effect on the impact behavior of PP/EPDM blends, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 59, n. 9 p. 1443-19450, 1996.

JACOBI, P. *Gestão compartilhada dos resíduos sólidos no Brasil: inovação com inclusão social*. São Paulo: Annablume, 2006.

JANG, S.P.; KIM, D. Thermal, mechanical, and diffusional properties of nylon 6/ABS polymer blends: Compatibilizer effect. *Polymer Engineering and Science*, v. 40, n. 7, p.1635-1642, 2000.

KHANNA, Y. P. Overview of transition phenomenon in nylon 6. *Macromolecules*, v. 25, n. 12, p. 3298-3300, 1992.

KIM, B. K.; PARK, S. J. Reactive melt blends of nylon with poly(styrene-co-maleic anhydride) *Journal of Applied Polymer Science*, v. 43, n. 2, p. 357-363, 1991.

KOHAN I. M. *Nylon Plastics Handbook*. Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1995.

LEE, Y.; CHAR, K. Enhancement of Interfacial Adhesion between Amorphous Polyamide and Polystyrene by in-Situ Copolymer Formation at the Interface. *Macromolecules*, v. 27, n. 9, p. 2603-2606, 1994.

MAGLIO, G.; PALUMBO, R. The role of interfacial agents in polymer blends. *Polymer Blends, Processing, Morphology and Properties*. New York, Plenum Press, v. 2, p. 41, 1984.

MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. "Deformation Mechanisms in Nylon 6/ABS Blends," Journal of Polymer Science: part B: polymer physics, v. 32, n. 12, p. 2127-2133, 1994.

MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Mechanical properties and morphology of nylon-6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends compatibilized with imidized acrylic polymers. Polymer, v. 35, n. 25, p. 5453-5467, 1994.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blüncher, p. 191, 1999.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a Polímeros, 2ª. ed., Edgard Blüncher Ltda. São Paulo, 2001.

MANSON, J A. and SPERLING. L. H., Polymer Blends and Composites, Plenum Press. New York, 1976.

MARTIN, A. R. Estudo das transformações estruturais em fibras de nylon 6 e nylon 6.6 submetidas a tratamentos térmicos. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 1996.

MISRA, A.; SAWHNEY, G.; KUMAR, R.A. Structure and properties of compatibilized blends of polyamide-6 and ABS Journal of Applied Polymer and Science, v. 50, n. 7, p.1179-1186, 1993.

MORTON, M. Rubber Technology, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.

MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise Térmica de Materiais, 1ª. ed., Editco Comercial Ltda.: São Paulo, 2002.

NAGDI, K. Borracha de butadieno estireno (SBR), Manualle della Gomma, Tecniche Nuove, 1987.

NEWMAN, S. Rubber modification of plastics, In: Paul, D. R. and Newman, S. Polymer Blend, New York, Academic Press, v. 2., p. 63,1978.

OLIVEIRA A. D. Dispersão seletiva de argila montmorilonita em blendas poliméricas de PA6/ABS. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, 2009.

OOSTENBRINK A.J & GAYMANS R.J Maleic anhydride grafting on EPDM rubber in the melt. Polymer, v. 33, n. 14, p. 3086-3088, 1992.

PATTERSON, D.; ROBARD, A. "Thermodynamics of Polymer Compatibility", Macromolecules, v. 11, n. 4, p. 690-695, 1978.

PAUL, D. R. AND NEWMAN, S. Rubber modification of plastics-Polymer Blend, New York, Academic Press, v. 2, p. 63,1978.

PAUL, D. R.; BARLOW, J. W. and KESKKULA, H. Polymer Blends In: Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering. New York: John Wiley & Sons, v. 12, p. 399,1988.

PAUL, D.R. "Background and Perspective". In: Polymer Blends. v. 1. Paul, D.R., Review Materials Science, v. 25, p. 325-356, 1995.

SCHUSTER, R. H. "Recycling of Rubber: Problems and Strategies", Anais do 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, v. 2, p. 1135-1143, São Paulo, 1993.

SINO, M.A., Revista Plástico Moderno, p. 22, Maio, 1998.

SOUZA, M. A. Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos, Brasil, 2006.

SPERLING, L. H.; Polymeric Multicomponent Materials – An Introduction, 1ª. ED., JOHN WILEY & SONS: NEW YORK, 2001.

STAMM, M.; SCHUBERT, D.W. "Interface Between Incompatible Polymers", *Annu. Review Materials Science.*, v. 25, p. 325-356, 1995.

TEYSSIE, P. H., *Polymer Blends: From Molecular Structure through Morphology to Controlled Bulk Properties*. *Makromol. Chem. Symp.* V. 22, p. 83, 1988.

THAKORE, I. M.; DESAI, S.; SARAWADE, B. D.; DEVI, S.; *Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends* *European Polymer Journal*, v. 37, n. 1, p. 151-160, 2001.

TRIACCA, V. J.; ZIALL, S.; BARLOW, I. W.; KESKKULA, H.; PAL, D. R. *Reactive Compatibilization of Blends of Nylon 6 and ABS Materials*. *Polymer*, v. 32, n. 8, p.1401-1413, 1991.

UTRACKI, L. A. *Polymer blends*, *Rapra Review Reports*, v.11, n. 3, 2000.

UTRACKI, L.A. "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology". Munich: Hanser Publishers Inc., p. 1-129, 1989.

VOSSEN, C. A. *Nanocompósitos de ABS/PA e Argila Organofílica*, 88 f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia metalúrgica e de materiais)*, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

WIEBECK, H. *Blendas poliméricas: como misturar plásticos*. São Paulo: EdUSP, 2000.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. 1. ed. Artliber Editora Ltda., p. 82-94, 2005.

WONG, S. -C.; MA, Y. -W. *Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact modified nylon 6,6/polypropylene blends. Part II. Toughening mechanisms*. *Polymer*, v. 41, n. 14, p. 5471-5483, 2000.

XANTHOS, M.; DAGLI, S.S. "Compatibilization of Polymer blends by reative processing". *Polymer Engineering and Science*. v. 31, n. 13, p. 929-935, 1991.

ANEXOS

ANEXO A

C FT 003

FICHA TÉCNICA

VERSÃO 01

TECHNYL C 216

Descrição	TECHNYL C 216 é uma poliamida 6 de média viscosidade com aditivos para desmoldagem.	Cores: é comercializado nas cores natural, preta e, sob demanda, uma ampla gama de cores.
Propriedades Principais	TECHNYL C 216 apresenta as seguintes propriedades: <ul style="list-style-type: none">• Resistência à abrasão• Inércia química• Resistência térmica	
Moldagem	Para a moldagem por injeção do TECHNYL C 216 sugerimos as seguintes regulagens: <ul style="list-style-type: none">• Temperatura do cilindro:<ul style="list-style-type: none">zona de alimentação: 220° - 230°Czona de compressão: 225° - 235°Czona de homogeneização: 230° - 240°Cbico: 225° - 235°C• Temperatura do molde: 80° - 100°C	
Aplicações	São indicados para peças que onde boas propriedades mecânicas, bom aspecto superficial e resistência química são exigidos.	
Acondicionamento	O produto é entregue em embalagem de 25 Kg estanque pronta para uso.	
Segurança	Se necessário solicite a ficha de segurança do produto.	



Engineering Plastics

TECHNYL C 216

Principais características (valores medidos a 23°C)

Propriedades		Normas	Unidades	Eh 0	Eh 50	
Físicas/Térmicas	Peso específico	ASTM D 792	g/cm ³	1,14	-	
	Absorção de água - 24 horas a 23°C	ISO 62	%	1,3	-	
	Ponto de fusão	ASTM D 3417	°C	222	-	
	Temperatura de deformação sob carga:					
	- a 0,45 MPa	ISO 75-2	°C	185	-	
	- a 1,80 MPa	ISO 75-2	°C	80	-	
Comportamento ao fogo	Inflamabilidade a 0,4 mm	UL 94	-	V2	-	
	Índice de oxigênio	ISO 4589	%	-	-	
Mecânicas	TRAÇÃO		ISO R 527			
	Módulo de elasticidade		MPa	3400	3000	
	Resistência na força máxima		MPa	85	45	
	Alongamento na ruptura		%	120	270	
	FLEXÃO		ISO 178			
	Módulo de elasticidade		MPa	2800	1000	
	Resistência na carga máxima		MPa	115	40	
	RESISTÊNCIA AO IMPACTO					
	Charpy com entalhe	ISO 179	kJ/m ²	5	14	
	Charpy sem entalhe	ISO 179	kJ/m ²	NO	NO	
	Izod com entalhe	ISO 180	kJ/m ²	4,5	75	
	Izod sem entalhe	ISO 180	kJ/m ²	-	-	
Elétricas	Resistividade transversal	CEI 93	10 ⁻¹⁴ Ωcm	10	0,001	
	Rigidez dielétrica	CEI 93	kV/mm	18	-	
	Fator de dissipação dielétrica 5 - 1MHz	CEI 250	-	0,021	0,12	
	Permissividade relativa εr - 1MHz	CEI 250	-	3,6	4,1	
	Resist. a corrente de caminhamento KC	CEI 112	V	600	-	

C FT 003

Setembro/1998 Versão 01

As informações contidas neste documento são de boa fé. São baseadas na extensão do melhor conhecimento dos nossos produtos e em testes realizados em nossos laboratórios. Essas informações podem ser utilizadas somente como indicativos e não devem ser de nenhuma maneira interpretadas como um compromisso formal ou como qualquer garantia de nossa parte. Portanto, as propriedades dos nossos produtos processados sob suas condições operacionais, devem ser determinadas com testes criteriosos realizados em seus laboratórios.



Engineering Plastics

Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.
Estrada Galvão Bueno, 5.505 - Bairro Batistini - São Bernardo do Campo - SP - Brasil
CEP: 09842-080 - Telex: 55 - 011 - 4358-7721 - Fax: 55 - 011 - 4358-7742
e-mail: info@technyl.com.br - Home page: www.rhodiapoliamida.com.br

ANEXO B



Polybond® 3009

Maleic anhydride grafted HDPE

Crompton

Product Description.

Polybond® 3009 is a maleic anhydride grafted high density polyethylene recommended for coupling of glass, mica, ATH, wood fiber and other fillers such as in polyethylene composites. It is also recommended as a compatibilizer for PE blends with polar polymers such as nylon and EVOH.

Physical Properties:

PROPERTIES TYPICAL VALUES METHOD

Physical Form Pellets

Melt Flow Rate (190/2.16): 5 g/10 min ASTM D1238

Density at 23°C: 0.95 g/cc ASTM D792

Maleic Anhydride Level: 1.0 weight %

Melting Point: 127°C (DSC)