

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

**EFEITO DA POLIAMIDA 6 E DE COMPATIBILIZANTES REATIVOS NO
DESEMPENHO DE BLENDS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO**

Walber Alexandre do Nascimento

Campina Grande

Fevereiro/2011

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

**EFEITO DA POLIAMIDA 6 E DE COMPATIBILIZANTES REATIVOS NO
DESEMPENHO DE BLENDS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO**

Walber Alexandre do Nascimento

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

Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Co-orientador: Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira

Campina Grande
Fevereiro/2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

N244e Nascimento, Walber Alexandre do.

Efeito da poliamida 6 e de compatibilizantes reativos no desempenho de blendas com matriz de polipropileno / Walber Alexandre do Nascimento. — Campina Grande, 2011.

76 f. : il. col.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo, Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira.

1. Polipropileno. 2. Poliamida. 3. Blendas. 4. Compatibilizantes. I. Título.

CDU – 678.742.3(043)

DEDICATÓRIA

Ao meu bom DEUS por dar-me forças para enfrentar os desafios propostos com garra e determinação sem nunca pensar em desistir.

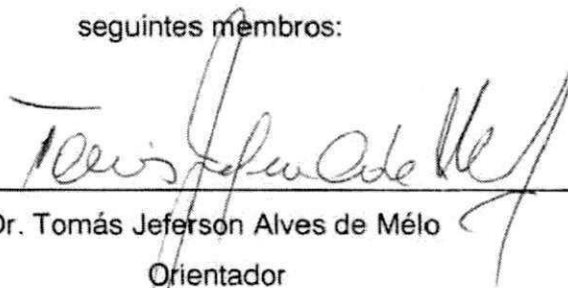
VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2008).

EFEITO DA POLIAMIDA 6 E DE COMPATIBILIZANTES REATIVOS NO
DESEMPENHO DE BLENDS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO.

Walber Alexandre do Nascimento

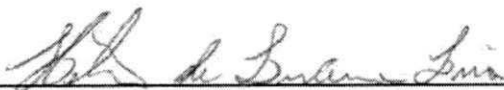
Dissertação Aprovada em 28/02/2011 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:



Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Orientador

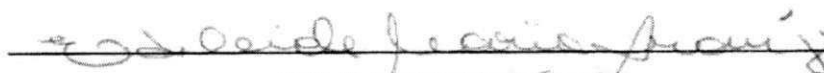
UAEMa - UFCG



Dr. Hélio de Lucena Lira

Co-Orientador

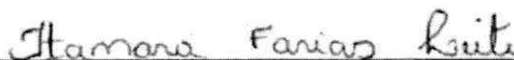
UAEMa - UFCG



Dr.ª Edcleide Maria Araújo

Examinadora Interna

UAEMa - UFCG



Dr.ª Itamara Farias Leite

Examinadora Externa

Pesquisadora/UFPE

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a DEUS pela força espiritual concedida durante estes 2 anos;
- À minha família pelo apoio durante esse período de estudos;
- Ao meu orientador Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo pela confiança e orientação;
- Ao meu co-orientador Prof. Dr. Hélio de Lucena Lira confiança e orientação;
- À todos os professores do DEMa pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso;
- À minha amiga Jéssica Camila pelo apoio primordial durante o tempo da pesquisa;
- À banca examinadora pela presença concedida nessa defesa;
- Ao meu grande amigo Maurício Farias pelo apoio e incentivo;
- À minha esposa Leidiane pelo incentivo e compreensão durante os períodos de estudo e trabalho;
- À Zoroastro Torres Vilar pela realização dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- À RENAMI e ao MCT/CNPQ pelo apoio financeiro

EFEITO DA POLIAMIDA 6 E DE COMPATIBILIZANTES REATIVOS NO DESEMPENHO DE BLENDS COM MATRIZ DE POLIPROPILENO

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais por meio da mistura de polímeros (*blendas poliméricas*) é viável e possibilita a combinação de diferentes propriedades dos polímeros existentes ampliando o leque de aplicações tecnológicas. Nesta pesquisa para o desenvolvimento de blends de PP/PA6, foram utilizadas duas etapas: a primeira foi para avaliar o efeito da concentração de 20, 30, 40 e 50% em peso de poliamida 6 (PA6) na matriz de polipropileno (PP). A segunda etapa foi verificar a influência de três compatibilizantes reativos (PP-g-MA, PP-g-AA e E-GMA) no desempenho de blends de PP/PA6 em uma concentração fixa. Nas duas etapas desse trabalho, foi utilizada uma extrusora de dupla rosca contra-rotacional para realizar todas as misturas, onde, posteriormente, as amostras foram injetadas e realizados os ensaios mecânicos de tração e impacto e análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difractometria de Raios-X (DRX) e Reometria Oscilatória em Regime Viscoelástico Linear. Na primeira etapa, a resistência ao impacto da blenda foi melhorada quando comparado ao PP puro, mas devido à imiscibilidade entre os polímeros, as propriedades mecânicas sob tração das blends foram reduzidas. Na segunda etapa houve melhoras significativas das propriedades mecânicas da blenda com a adição do compatibilizante PP-g-MA quando comparado à blenda sem compatibilizante.

EFFECT OF POLYAMIDE 6 AND REATIVES COMPATIBILIZERS IN THE DEVELOPMENT OF BLENDS WITH MATRIX OF POLYPROPYLENE

ABSTRACT

The development of new materials by mixing of polymers (polymer blends) is feasible and allows the combination of different properties of existing polymers extending the range of technological applications. In this research for the development of blends were used PP/PA6 two stages: the first was to determine the concentration of 20, 30, 40 and 50% by weight of polyamide 6 (PA6) matrix of polypropylene (PP). The second step was to investigate the influence of three reactive compatibilizers (PP-g-MA, PP-g-AA and E-GMA) on the performance of blends of PP/PA6 in a fixed concentration. In both stages of this work, we used a twin-screw extruder counter-rotational to perform all the mixtures, where, later, the samples were injected and the mechanical tests of tensile and impact analysis and scanning electron microscopy (SEM) , Differential Scanning Calorimetry (DSC), Fourier Transform Spectroscopy in the Infrared of Region (FTIR), X-Ray Diffratometry (XRD) and oscillating rheometry in Linear Viscoelastic Regime. In the first stage, the impact resistance of the blends was improved compared to pure PP, but due to immiscibility between the polymers, the tensile strength of the blends were reduced. In the second stage there was significant improvement of mechanical properties of the blend with the addition of the compatibilizer PP-g-MA compared to the blend without compatibilizer.

PUBLICAÇÕES

LIMA, J. C. C., NASCIMENTO, W. A., AGRAWAL, P., CUNHA, C.T.C., LIRA, H.L., MELO, T. J. A. de. Efeito da concentração da poliamida 6 nas propriedades mecânicas e morfologia de blendas de polipropileno/poliamida 6. In: CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010, Campos do Jordão – SP. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. v. 1., p. 9060-9067, 2010.

LIMA, J. C. C., NASCIMENTO, W. A., AGRAWAL, P., LIRA, H.L., MELO, T. J. A. Effect of the PA6 Content on the Mechanical, Morphological Properties of PP/PA6 blends. Resumo aceito no VI International Materials Symposium MATERIAIS 2011 | XV Meeting of SPM - Sociedade Portuguesa de Materiais.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Blendas poliméricas.....	4
3.1.1. Miscibilidade das blendas.....	4
3.1.2. Características que influenciam a miscibilidade ou imiscibilidade de polímeros.....	7
3.2. Cristalização, estrutura morfológica e fusão de blendas poliméricas.....	8
3.2.1. Blendas poliméricas binárias imiscíveis contendo duas fases cristalizáveis.....	10
3.3. Compatibilização de blendas poliméricas.....	11
3.3.1. Compatibilização reativa de blendas poliméricas.....	11
3.4. Efeito do processamento na formação da morfologia das blendas poliméricas.....	13
3.4.1. Efeito da composição em blendas poliméricas.....	16
3.4.2. Efeito da taxa de cisalhamento.....	16
3.4.3. Efeito do tempo de mistura.....	17
3.4.4. Efeito da temperatura.....	17
3.4.5. Efeito do tipo de misturador.....	17
3.5. Blendas de PP e PA6 como matrizes poliméricas.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	23
4.1. Materiais.....	23

4.2. Metodologia.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
5.1.Primeira etapa: influência do teor de PA6 em blendas com matriz de PP	29
5.1.1.Ensaio mecânicos sob tração e impacto	29
5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	34
5.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
5.1.4.Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.1.5. Difractometria de raios-x (DRX).....	44
5.1.6. Reometria oscilatória em regime viscoelástico linear.....	45
5.2. Segunda etapa: influência de compatibilizantes reativos no desempenho de blendas com matriz de PP.....	46
5.2.1. Ensaio mecânicos sob tração e impacto.....	46
5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
5.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	54
5.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	56
5.2.5. Difractometria de raios-x (DRX).....	57
5.2.6. Reometria oscilatória em regime viscoelástico linear.....	58
6. CONCLUSÕES.....	60
7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	61
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
ANEXOS.....	67

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição das blendas binárias.....	25
Tabela 2. Composição das blendas ternárias.....	26
Tabela 3. Propriedades mecânicas das blendas de PP/PA6.....	30

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismos de formação morfológica da blenda polimérica.....	5
Figura 2. Esquema do fenômeno da coalescência em blendas poliméricas.....	6
Figura 3. Esquema mostrando a localização de copolímeros em bloco e enxertados na interface da blenda.....	11
Figura 4. Mecanismos de supressão da coalescência em blendas compatibilizadas. (a) repulsão estérica das interações entre as partículas. (b) criação de um gradiente de tensão na superfície das partículas.....	15
Figura 5. Mecanismos de modificação (ou quebra) das partículas em um processo de mistura.	18
Figura 6. Estrutura molecular do PP.....	24
Figura 7. Estrutura molecular da PA6.....	24
Figura 8. Estrutura molecular do E-GMA.....	25
Figura 9. Estrutura molecular do PP-g-MA.....	25
Figura 10. Estrutura molecular do PP-g-MA.....	25
Figura 11. Módulo elástico do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6....	30
Figura 12. Tensão máxima do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6....	31
Figura 13. Alongamento na ruptura do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.....	32
Figura 14. Tenacidade do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.....	33
Figura 15. Resistência ao Impacto do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.....	34
Figura 16. Micrografia do PP puro. Aumento de 150X.....	35
Figura 17. Micrografia do PP puro. Aumento de 2000X.....	36
Figura 18. Micrografia da blenda de PP/PA6 20. Aumento de 150X.....	36
Figura 19. Micrografia da blenda de PP/PA6 20. Aumento de 2000X.....	37
Figura 20. Micrografia da blenda de PP/PA6 30. Aumento de 150X.....	37
Figura 21. Micrografia da blenda de PP/PA6 30. Aumento de 2000X.....	38
Figura 22. Micrografia da blenda de PP/PA6 40. Aumento de 150X.....	38
Figura 23. Micrografia da blenda de PP/PA6 40. Aumento de 2000X.....	39
Figura 24. Micrografia da blenda de PP/PA6 50. Aumento de 150X.....	39

Figura 25. Micrografia da blenda de PP/PA6 50. Aumento de 2000X.....	40
Figura 26. Curvas DSC do PP Puro.....	41
Figura 27. Curvas DSC da blenda de PP/PA6 20.....	41
Figura 28. Curvas DSC da blenda de PP/PA6 30.....	42
Figura 29. Curvas DSC da blenda de PP/PA6 40.....	42
Figura 30. Curvas DSC da blenda de PP/PA6 50.....	43
Figura 31. Espectros do FTIR do PP puro e das blendas contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6.....	44
Figura 32. Difrátogramas de raios-x do PP puro e das blendas contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6.....	45
Figura 33. Viscosidade complexa do PP puro e das blendas contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6.....	46
Figura 34. Módulo elástico das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	47
Figura 35. Tensão Máxima das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	48
Figura 36. Alongamento na Ruptura das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	48
Figura 37. Tenacidade das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	49
Figura 38. Resistência ao Impacto das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	49
Figura 39. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgMA. Aumento de 150X.....	51
Figura 40. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgMA. Aumento de 2000X.....	51
Figura 41. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgAA. Aumento de 150X.....	52
Figura 42. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgAA. Aumento de 2000X.....	52
Figura 43. Micrografia da blenda PP/PA6/EGMA. Aumento de 150X.....	53
Figura 44. Micrografia da blenda PP/PA6/EGMA. Aumento de 2000X.....	53
Figura 45. Curvas DSC da blenda de PP/PA6/PPgMA.....	55
Figura 46. Curvas DSC da blenda de PP/PA6/PPgAA.....	55
Figura 47. Curvas DSC da blenda de PP/PA6/EGMA.....	56

Figura 48. Espectros do FTIR das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	57
Figura 49. Difractogramas de raios-x das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	58
Figura 50. Viscosidade complexa das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.....	59

SÍMBOLOS E ABREVIações

ΔG_m - energia Livre de Gibbs.

ΔH_m - entalpia de fusão.

$T\Delta S_m$ - temperatura absoluta (T) e entropia de mistura (ΔS_m).

η_d - viscosidade da fase dispersa.

η_m - viscosidade da matriz.

η_r - razão entre a viscosidade das fases dispersa e matriz.

Ca - nº de capilaridade.

γ - taxa de cisalhamento.

R - raio da partícula.

Γ - tensão interfacial.

T_m - temperatura de fusão.

T_c - temperatura de cristalização.

ΔH_c - entalpia de cristalização.

β - fase beta.

α - fase alfa.

G' - módulo de armazenamento.

G'' - módulo de perda.

E - módulo de elasticidade.

TM - tensão máxima.

RI - resistência ao impacto.

$PA6$ - poliamida 6.

PP - polipropileno.

$PP-g-MA$ - polipropileno enxertado com anidrido maléico.

$PP-g-AA$ - polipropileno enxertado com ácido acrílico.

$E-GMA$ - copolímero de etileno metacrilato de glicidila.

MEV - microscopia eletrônica de varredura.

DSC - calorimetria exploratória diferencial.

FTIR - espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

DRX - difratometria de raios-x.

PP/PA6 20 - blenda binária de polipropileno com 20% de poliamida.

PP/PA6 30 - blenda binária de polipropileno com 30% de poliamida.

PP/PA6 40 - blenda binária de polipropileno com 40% de poliamida.

PP/PA6 50 - blenda binária de polipropileno com 50% de poliamida.

PP/PA6/PPgAA - blenda ternária de polipropileno, poliamida e polipropileno enxertado com ácido acrílico.

PP/PA6/PPgMA - blenda ternária de polipropileno, poliamida e polipropileno enxertado com anidrido maléico.

PP/PA6/EGMA - blenda ternária de polipropileno, poliamida e copolímero de etileno metacrilato de glicidila.

1. INTRODUÇÃO

A produção comercial de termoplásticos teve seu início na década de 30. A partir de então o desenvolvimento científico e tecnológico dos materiais poliméricos passou por uma enorme expansão. A evolução dos processos de polimerização e dos sistemas de catálise trouxe consigo o aparecimento de uma série enorme de novos polímeros comercialmente disponíveis. Durante as subseqüentes décadas de 40, 50, e 60 o desenvolvimento comercial de novos polímeros aumentou significativamente que a variedade de monômeros para a produção destes polímeros parecia interminável (Júnior, 1995; Ultracki, 1995).

Entretanto, durante o período de produção de novos polímeros, descobriu-se que também seria tecnologicamente e economicamente vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar alguns polímeros comerciais. A primeira técnica de modificação desenvolvida e empregada foi a de copolimerização, ou seja, a polimerização de dois ou mais tipos diferentes de monômeros (Júnior, 1995; Ultracki, 1995).

A partir da década de 70 verificou-se uma desaceleração na produção de novos polímeros (homopolímeros), acompanhada de um aumento acentuado no número de técnicas de modificação de polímeros já existentes. Isso se deve ao fato de que a produção de novos polímeros tornou-se um processo mais dispendioso, levando-se em conta o longo tempo necessário para o desenvolvimento do sistema de polimerização e de equipamentos de transformação. Portanto, as razões para a desaceleração da produção de novos homopolímeros foram quase que estritamente econômicas (Júnior, 1995; Ultracki, 1995).

A partir dessas razões surgiu uma nova forma de se obter materiais poliméricos, ou seja, pela mistura de um ou mais polímeros através da formação de blendas poliméricas (Zhang et al., 2007). Portanto, tornou-se prática comum desenvolver novos materiais poliméricos por mistura de polímeros e/ou copolímeros diferentes. Entretanto, é difícil obter boa dispersabilidade e controle da morfologia em misturas de polímeros cujos componentes são insolúveis uns nos outros, particularmente das combinações

de polímeros não-polares com polímeros polares (Tang et al., 2004; Agrawal et al., 2007 a). Portanto, em misturas de polímeros imiscíveis o uso de compatibilizantes é necessário para tornar o sistema compatível. Os compatibilizantes são copolímeros em bloco ou enxertados, que exibem atração intermolecular ou promovem reações químicas com os componentes da blenda. Por exemplo, o polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA) é um eficaz precursor da compatibilização reativa de misturas de PP e PA6. Os grupos anidridos do PP-g-MA interagem com os grupos terminais amina da poliamida formando grupos amidas, que melhoram a miscibilidade de blendas de PP e PA6 (Dagli et al., 1994; Agrawal et al., 2007 b). Do ponto de vista industrial, o desenvolvimento de novos materiais através da mistura de polímeros (*blendas poliméricas*) vem crescendo significativamente por ser economicamente viável e possibilitar a combinação de diferentes propriedades dos polímeros já existentes ampliando leque de aplicações (Agrawal, 2007 b).

Portanto, o trabalho proposto nessa dissertação para o desenvolvimento de blendas de PP/PA6/compatibilizantes foi dividido em duas etapas. A primeira foi para investigar a influência da concentração da poliamida 6 (PA6), como fase dispersa, na matriz de polipropileno (PP). Esta verificação foi feita por meio das propriedades mecânicas (tração e impacto) e da morfologia. A segunda etapa foi para verificar a influência da incorporação de compatibilizantes reativos na blenda PP/PA6.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência da poliamida 6 e de compatibilizantes reativos no desempenho de blendas com matriz de polipropileno. Para tanto foram utilizadas as seguintes etapas:

- ✓ Na primeira etapa, avaliou-se a influência da concentração da fase dispersa (PA6) na matriz (PP) em diferentes concentrações (20, 30, 40 e 50%);
- ✓ Na segunda etapa, avaliou-se a influência de três tipos de compatibilizantes com diferentes grupos funcionais: polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA), polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA) e um copolímero de etileno metacrilato de glicidila (E-GMA), no desempenho da blenda uma concentração fixa;
- ✓ As blendas binárias e ternárias foram caracterizadas por: propriedades mecânicas (tração e impacto), MEV, FTIR, DRX, DSC e caracterização reológica;

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência da poliamida 6 e de compatibilizantes reativos no desempenho de blendas com matriz de polipropileno. Para tanto foram utilizadas as seguintes etapas:

- ✓ Na primeira etapa, avaliou-se a influência da concentração da fase dispersa (PA6) na matriz (PP) em diferentes concentrações (20, 30, 40 e 50%);
- ✓ Na segunda etapa, avaliou-se a influência de três tipos de compatibilizantes com diferentes grupos funcionais: polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA), polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA) e um copolímero de etileno metacrilato de glicidila (E-GMA), no desempenho da blenda uma concentração fixa;
- ✓ As blendas binárias e ternárias foram caracterizadas por: propriedades mecânicas (tração e impacto), MEV, FTIR, DRX, DSC e caracterização reológica;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Blendas poliméricas

As blendas poliméricas são definidas como a mistura de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros onde cada um mantém as suas melhores características, principalmente quando se refere a um balanço de propriedades mecânicas como resistência ao impacto, tenacidade e rigidez. Ultracki (2002) reporta blendas poliméricas como sendo sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa em relação ao segundo componente (Passador et al, 2006). O processamento de blendas teve grande desenvolvimento a partir do surgimento da tecnologia de extrusão de dupla rosca que melhora o grau de mistura dos componentes da blenda, propiciando uma maior eficiência na produção. As blendas poliméricas, a partir de polímeros com diferentes propriedades físicas e químicas, permitem melhorar as propriedades por meio de uma combinação sinérgica de cada componente na mistura. Entre as vantagens das blendas podemos citar a facilidade de ajustar as propriedades dos plásticos às necessidades de uso. São principalmente importantes para gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreira desejadas e melhorar a processabilidade de polímeros de alto desempenho (Ultracki, 1995).

3.1.1. Miscibilidade das blendas

A miscibilidade ocorre quando dois ou mais componentes se misturam a nível molecular formando uma fase homogênea. Entretanto, quando dois polímeros são misturados, o resultado mais freqüente é um sistema que exhibe uma separação entre as fases devido a uma interação repulsiva entre os componentes, ocasionada por uma incompatibilidade química entre os polímeros levando a imiscibilidade. Uma blenda imiscível pode ser compatível

ou incompatível. A Figura 1 ilustra as rotas para a formação morfológica de uma blenda durante o processo de mistura.

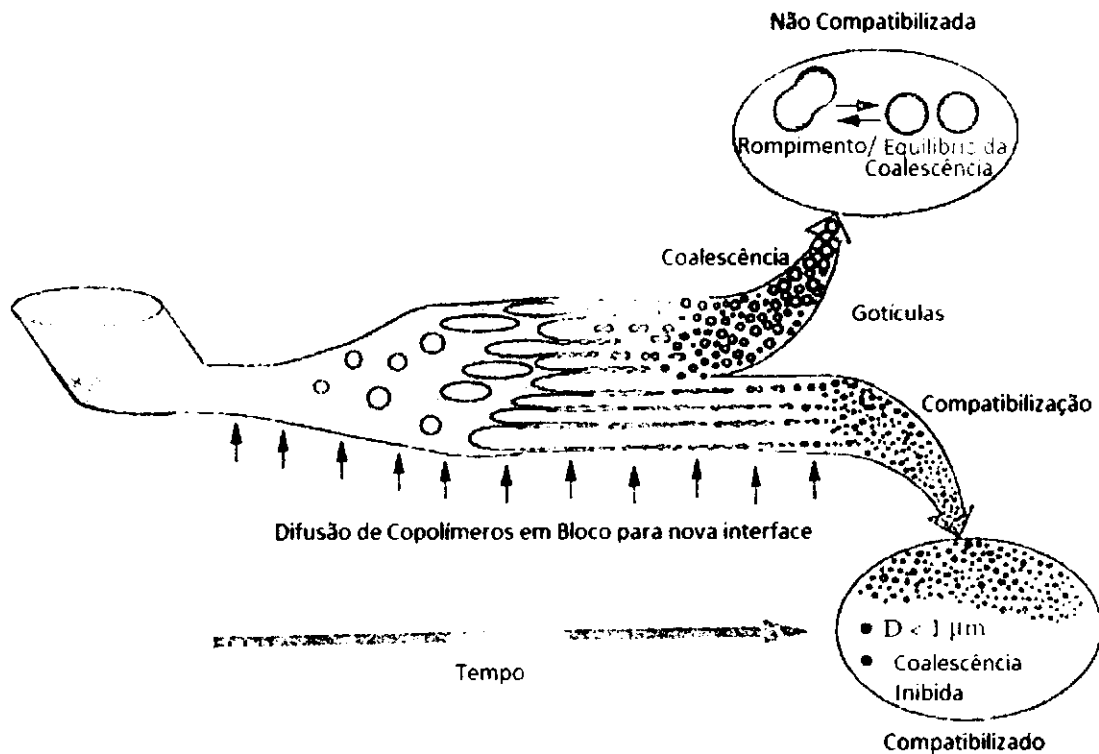


Figura 1. Mecanismos de formação morfológica de blenda polimérica. Fonte: Harrats, 2006.

A compatibilidade da blenda é obtida quando se atinge as propriedades desejadas na sua formação. As blendas poliméricas não compatíveis, ou seja, quando não se alcançam as propriedades desejadas, podem pela adição de um agente compatibilizante ter uma interface e morfologia modificadas e tornarem-se compatíveis (Ultracki, 1995). A mistura de dois ou mais polímeros é uma das estratégias de desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferentes daquelas dos polímeros puros, além de apresentar baixo custo, quando comparado à síntese de novos polímeros (Agrawal et al., 2008). Porém, as blendas poliméricas são, na sua maioria, imiscíveis e por isso tendem a separar fases, formando misturas heterogêneas. A Figura 2 mostra como ocorre a coalescência em blendas poliméricas não compatibilizadas.

Grande esforço tem sido empregado com o objetivo de encontrar novas combinações miscíveis. Blendas miscíveis são homogêneas, portanto apresentam uma única fase. O grau de miscibilidade entre os polímeros tem influência no desempenho final da blenda. Em blendas miscíveis existem interações específicas entre os segmentos dos polímeros, impedindo a separação de fases (Margaritis e Kalfoglou,1988; Utracki,1989; Painter e Coleman,1991; Corradini,1997).

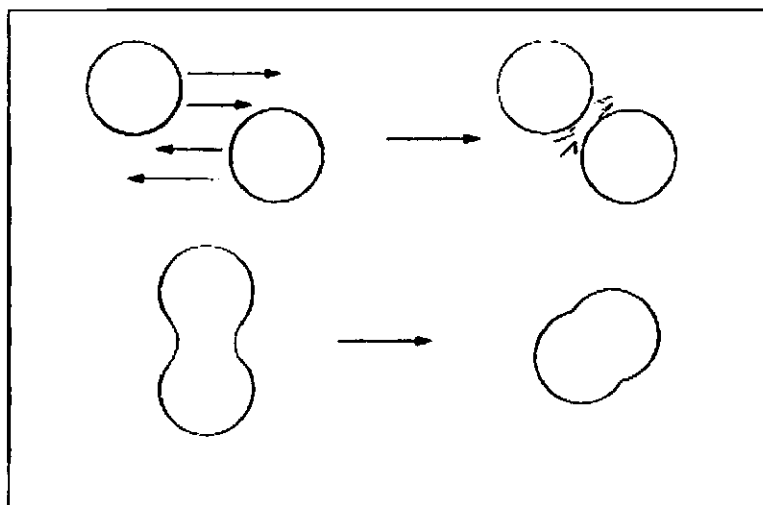


Figura 2. Esquema do fenômeno da coalescência em blendas poliméricas.

Fonte: Harrats, 2006.

Para que ocorra a miscibilidade numa mistura de dois polímeros é necessário que $\Delta G_m < 0$, e sua derivada segunda em relação ao componente da mistura seja maior do que zero (Folkes e Hope, 1993; Utracki, 2002). Tem-se na equação 1 que:

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

Onde: ΔG_m = Energia livre de Gibbs

ΔH_m = Entalpia de mistura

$T\Delta S_m$ = Temperatura absoluta (T) e entropia de mistura (ΔS).

Isto implica que para ocorrer miscibilidade quando se tem reações endotérmicas são necessárias temperaturas elevadas, ou seja, $T\Delta S_m > \Delta H_m$. Caso $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio termodinâmico. Se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, onde a mistura apresentará duas ou mais fases.

3.1.2. Características que influenciam a miscibilidade ou imiscibilidade de polímeros

Muitas características podem contribuir para um maior grau de miscibilidade ou imiscibilidade na blenda polimérica. Polímeros que apresentam polaridades similares são mais propensos a formar blendas miscíveis do que imiscíveis (Ultracki, 2002). Quanto maior a polaridade melhor o grau de adesão e menor a tensão interfacial entre os polímeros, o que reduz a possibilidade de segregação de fases.

A massa molar também é muito importante na determinação da miscibilidade ou imiscibilidade. Uma massa molar mais baixa aumenta a possibilidade de mistura e ganho de entropia (grau de desordem) aumentando a miscibilidade entre os componentes. O interessante é que quando os pesos moleculares são muito diferentes, aumenta-se a possibilidade de imiscibilidade por mais que os polímeros apresentem mesma composição (Folkes e Hope, 1993; Ultracki, 2002).

A proporção é um parâmetro importante na solubilidade de um polímero no outro. Por mais que um polímero seja imiscível no outro com proporção aproximadamente igual, há uma possibilidade de que uma pequena quantidade do polímero seja solúvel numa grande quantidade do outro polímero (Folkes e Hope, 1993; Ultracki, 2002).

A cristalinidade também influencia na mistura dos polímeros. Quando um polímero cristaliza, forma-se um sistema com duas fases. Se os dois polímeros da blenda cristalizam, geralmente formam duas fases cristalinas distintas, portanto é raro os dois co-cristalizarem em uma única fase cristalina (Folkes e Hope, 1993; Ultracki, 2002).

3.2. Cristalização, estrutura morfológica e fusão de blendas poliméricas

Em uma blenda miscível cristalizável a presença de um componente amorfo pode não favorecer ou decrescer a tendência para cristalizar. Em blendas poliméricas imiscíveis uma divisão em três classes principais são propostas (Ultracki, 2002):

1. *Blendas com matriz polimérica cristalizável e fase dispersa amorfa*: tanto o comportamento da nucleação quanto o crescimento do esferulito da matriz pode ser afetada. A nucleação da matriz sempre será heterogênea, entretanto o crescimento do núcleo pode ser alterado devido a migração dos núcleos heterogêneos durante o processo de mistura do fundido. A mistura pode também influenciar a taxa de crescimento do esferulito da matriz. Durante seu crescimento, os esferulitos tendem a rejeitar, ocluir ou deformar as partículas dispersas. Em geral a maior influência da mistura é a mudança do tamanho do esferulito e da morfologia semicristalina da matriz.
2. *Blendas com matriz polimérica amorfa e fase dispersa cristalizável*: comportamento diferente é encontrado para blendas do qual a fase cristalizável é a fase dispersa. As partículas dispersas cristalizáveis podem exibir o fenômeno da “*cristalização fracionada*”, ou seja, a nucleação pode ocorrer de forma fracionada durante o processo de resfriamento a partir de partículas isoladas no fundido por espécies (heterogeneidades, ordem da cadeia local) com diferentes atividades nucleantes.
3. *Blendas com matriz e fase dispersa cristalizáveis*: a cristalização de uma das fases pode induzir a cristalização da segunda fase. Na maioria das vezes a cristalização da matriz e da fase dispersa ocorre separadamente, onde um caso especial é quando as fases cristalinas dos polímeros que fazem parte da blenda cristalizam ao mesmo tempo, ou seja, ocorrendo co-cristalização.

Num processo normal de cristalização a presença de um segundo componente pode afetar diretamente o desenvolvimento da blenda e conseqüentemente suas propriedades finais. Isto pode influenciar a cinética de cristalização, a taxa de crescimento do esferulito, a morfologia cristalina, etc. Alguns fatores importantes para considerar a formação das blendas são (Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002):

- ✓ estrutura molecular e massa molecular dos componentes;
- ✓ composição das blendas;
- ✓ interações entre fases, ou seja, natureza da interface, migração do núcleo;
- ✓ histórico térmico;
- ✓ condições de cristalização, ou seja, taxa de resfriamento, temperatura de cristalização.

Estes fatores influenciam o desenvolvimento da morfologia cristalina, resultando em mudanças nos parâmetros de cristalização, tais como (Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002):

- densidade de nucleação;
- taxa de crescimento do esferulito;
- taxa de cristalização total;
- grau de cristalinidade total;
- morfologia semicristalina, isto é, forma, tamanho e textura dos esferulitos, fronteira interesferulítica, etc.

3.2.1. Blendas poliméricas binárias imiscíveis contendo duas fases cristalizáveis

Uma grande quantidade de blendas poliméricas consiste em duas fases cristalizáveis distintas. A morfologia de uma blenda consistindo de dois polímeros cristalizáveis, pode variar dependendo das condições de processo, da taxa de resfriamento e temperatura de cristalização dos constituintes poliméricos. Estes podem cristalizar a uma mesma temperatura, ou separadamente, numa sequência principal dando diferentes morfologias e propriedades. Em geral, ambas as fases cristalizam separadamente onde os valores das temperaturas de cristalização (T_c) podem ser diferentes devido a migração de heterogeneidades de uma fase em direção à outra, ou devido a atividade de nucleação de uma fase cristalina ou que está cristalizando na interface com a segunda fase. Todavia, mudanças na densidade de nucleação de ambas as fases poderá ser mais claramente refletida no tamanho do esferulito de cada componente da blenda com respeito ao homopolímero. Isto pode ter importantes conseqüências nas propriedades mecânicas finais da blenda (Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002).

Misturando dois polímeros normalmente resulta em sistemas imiscíveis, caracterizado por uma estrutura grosseira, alteração morfológica, e pouca adesão entre as fases. Como resultado, seu desempenho é fraco e de pouca reprodutibilidade. Em particular, o impacto na tensão máxima na ruptura e resistência a tração são afetados. Para ser capaz de resolver esses três problemas (grau de dispersão, estabilidade da morfologia e adesão entre as fases no estado sólido) é preciso adicionar um componente que promova a adesão entre as fases e favoreça no ganho de propriedades (Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002).

3.3. Compatibilização de blendas poliméricas

Existem várias estratégias de compatibilização: (i) adição de uma pequena quantidade de um terceiro componente que seja miscível em ambas as fases (“*co-solvente*”), ou é um copolímero cuja primeira parte é miscível com uma fase, e a outra com outra fase (normalmente tipo bloco e menos do tipo enxerto) (Figura 3); (ii) adição de uma elevada quantidade até 35% em peso, de um copolímero “*core-shell*” que se comporta como um compatibilizante e modificador de impacto, e (iii) compatibilização reativa, utilizado para melhorar as interações de domínio e gerar morfologia refinada através da formação de ligações químicas entre os dois homopolímeros durante o processo de formação (Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002).

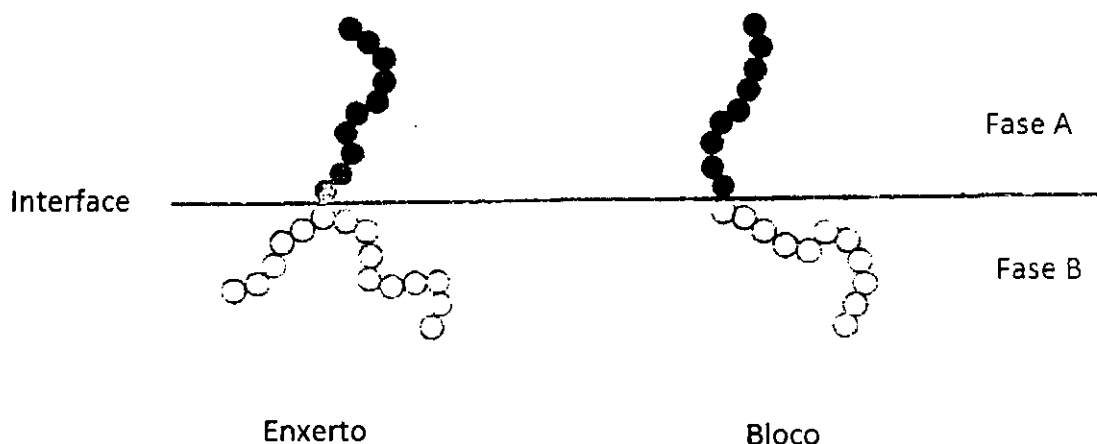


Figura 3. Esquema mostrando a localização de copolímeros em bloco e enxertados na interface da blenda. Fonte: Harrats, 2006.

3.3.1. Compatibilização reativa de blendas poliméricas

A maioria das blendas poliméricas contendo polímeros termoplásticos, são processados por extrusão. Depois da extrusão, com mistura intensiva, a morfologia de uma blenda polimérica imiscível numa escala microscópica, muitas vezes, consistem em uma fase dispersa do polímero mais viscoso na matriz contínua do polímero menos viscoso (dependendo dos valores relativos

das viscosidades dos dois polímeros na mistura). Uma boa analogia é a mistura de óleo viscoso disperso numa matriz de água imiscível (Ultracki, 1989, Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002).

A formação de um tamanho ótimo de partículas dispersas na fase matriz e a estabilização da morfologia da mistura, são fundamentais para que a blenda apresente melhores propriedades mecânicas. Se essa morfologia não está estabilizada, a fase dispersa pode coalescer durante condição térmica posterior, ou seja, durante a moldagem por injeção. A coalescência pode resultar em separação de fases e delaminação em escala macroscópica e/ou fragilidade ou aparência fraca da superfície na parte final do moldado. Portanto, um aspecto importante para todos os tipos de estratégias de compatibilização é a promoção da estabilização da morfologia (Ultracki, 1989; Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002).

A estabilização da morfologia pode ser obtida por uma adesão interfacial suficiente e/ou redução da tensão interfacial entre as duas fases do polímero. Diversas estratégias de compatibilização têm sido utilizadas onde um método cada vez mais comum é a adição de copolímeros enxertados, em bloco ou funcionalizados na mistura. O método bastante utilizado para formar copolímeros é por intermédio de formação de ligação covalente ou iônica *in situ* durante a etapa de compatibilização reativa. O copolímero pode residir na interface entre as fases dispersa e a matriz, na qualidade de agente emulsificante que efetivamente estabiliza partículas dispersas promovendo a estabilização e adesão interfacial no estado sólido, além de evitar a coalescência da fase dispersa durante posteriores tensões e tratamentos térmicos que o polímero esteja sujeito durante os processos de fabricação. Muitas vezes, com quantidades de 0,5 a 2,0% em peso do copolímero é suficiente para atingir estabilização da morfologia de um polímero imiscível na mistura. Todavia, frequentemente quantidades mais elevadas, na faixa de 10 a 20% em peso do copolímero, pode ser necessário para obter melhores propriedades físicas, como por exemplo, para a resistência ao impacto. Muitas vezes, este processo ocorre pela reação direta entre funcionalidades químicas em alguma fração de cada um dos dois polímeros. Em alguns casos, uma

terceira espécie reativa pode ser adicionada à mistura para promover a formação de um copolímero por um dos vários mecanismos. A compatibilização reativa tem pelo menos duas vantagens (Ultracki, 1989, Lipatov e Nesterov, 1997; Ultracki, 2002):

1. o copolímero formado é localizado na interface entre os dois polímeros imiscíveis (essa localização é necessária para estabilizar a morfologia). Em contraste, quando numa compatibilização o copolímero é adicionado como uma entidade separada a uma mistura de polímeros, ele deve se difundir para interface polímero/polímero para promover a estabilização da morfologia e da aderência entre as fases.

2. uma segunda vantagem da formação de um copolímero *in situ* é que o massa molar de cada um dos distintos segmentos poliméricos em um copolímero é geralmente a mesma que a da fase de polímero individual em que o segmento deve se dissolver. Estes pesos moleculares aproximados dos segmentos do copolímero resultam em ótimas interações com as fases na blenda, propiciando alta adesão na interface.

A ênfase está em formar o copolímero na fusão, onde ocorre o desenvolvimento da morfologia. Isto vai depender também do tipo de processamento que a blenda irá passar, isso inclui os processos de extrusão com monorosca ou de rosca dupla, ou até processos similares como os misturadores chamados de *mixers* (Ultracki, 2002).

3.4. Efeito do processamento na formação da morfologia das blends poliméricas

Vários parâmetros de processamento tais como: taxa de cisalhamento, temperatura, tempo de mistura, tipo de misturador e composição afetam diretamente a morfologia das blends poliméricas. Entre estes, o parâmetro mais importante é composição da mistura devido as características físicas e químicas de seus componentes. Outros parâmetros de processamento, na sua maior parte, têm sido encontrados ter muito menos efeitos sobre a morfologia

do que estes. Parte da razão é que o tamanho da escala da fase dispersa muda de milímetros para microns dentro de um curto período de tempo quando as blendas estão sendo processadas. O tamanho do domínio final é cerca de 1µm para a maioria das blendas poliméricas compatibilizadas, independentemente das condições de processamento. No entanto, mudanças sutis no tamanho de partícula podem ter importantes consequências para as propriedades mecânicas e, portanto, observam-se vários estudos sobre o efeito dos parâmetros de processamento na morfologia das blendas (Manrich, 2005).

A relação de viscosidade e os parâmetros reológicos tem se mostrado importante na determinação da separação de fases. Observa-se que o tamanho de domínio está correlacionado com a razão da viscosidade (η_r), de acordo com a equação 2 (Harrats, 2006):

$$\eta_r = \eta_d / \eta_m \quad (2)$$

Onde: η_d = viscosidade da fase dispersa;

η_m = viscosidade da matriz;

η_r = razão entre a viscosidade das fases dispersa e matriz ;

Na Figura 4 estão apresentados os possíveis efeitos que ocorrem entre as partículas de uma blenda para evitar a coalescência entre elas.

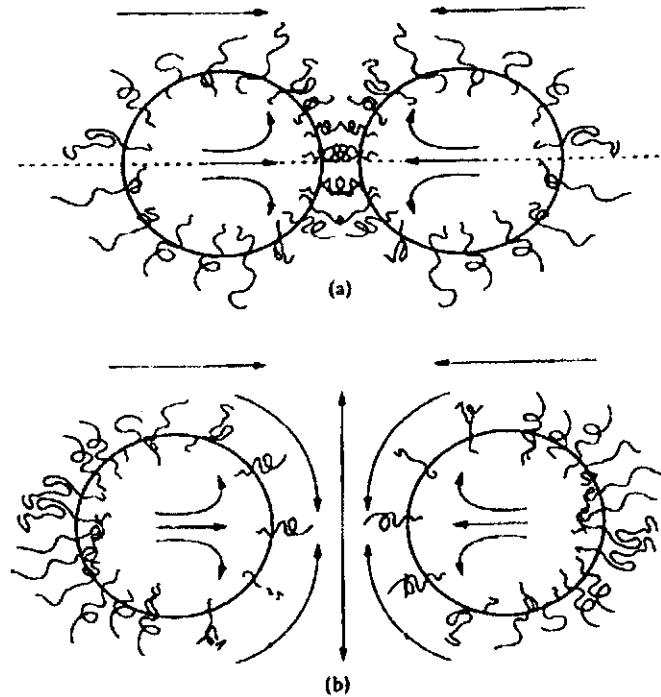


Figura 4. Mecanismos de supressão da coalescência em blendas compatibilizadas. (a) repulsão estérica das interações entre as partículas. (b) criação de um gradiente de tensão na superfície das partículas. Fonte: Harrats, 2006.

A tensão interfacial é outro parâmetro importante. A maioria das blendas poliméricas apresenta uma tensão interfacial na faixa de 0,002 - 0,005 N/m, muito inferior ao dos sistemas convencionais de fluidos como óleo/água. Durante a deformação de uma partícula (ex: gotículas de óleo ou um polímero), as forças viscosas estão relacionadas com as forças interfaciais pela relação conhecida como n° de capilaridade (Ca) (Equação 3). Quando as forças viscosas são muito maiores do que as forças interfaciais, ocorre ruptura da partícula (Manrich, 2005).

$$Ca = \frac{\eta_m \cdot \gamma \cdot R}{\Gamma} \quad (3)$$

Onde: Ca = n° de capilaridade

η_m = viscosidade da matriz

γ = taxa de cisalhamento

R = raio da partícula

Γ = tensão interfacial

3.4.1. Efeito da composição em blendas poliméricas

A maioria das pesquisas sobre blendas poliméricas está concentrada no efeito da composição nas propriedades finais da blenda (Ultracki, 2002). Verificou-se que aumentando a concentração de um polímero numa blenda, aumentava-se o tamanho médio das partículas formando uma morfologia co-contínua. Algumas pesquisas mostraram que o tamanho das partículas aumentam com a concentração da fase dispersa devido à coalescência em misturas imiscíveis e sem compatibilizantes. Em baixas concentrações, as partículas atingem um tamanho limite. Esse tamanho limitado deve corresponder ao limite da solução diluída, ou seja, é o tamanho estável de uma gotícula em uma matriz. A faixa de concentração da região co-contínua depende de vários fatores, incluindo a relação de viscosidade e tensão interfacial (Manrich, 2005).

3.4.2. Efeito da taxa de cisalhamento

Em geral, a expectativa é que o tamanho dos domínios da fase dispersa diminua com o aumento da taxa de cisalhamento. Mesmo considerando o caráter da viscosidade do polímero, a tensão de cisalhamento continua a aumentar com o aumento da taxa de cisalhamento favorecendo menores tamanhos de partículas a taxas mais altas. No entanto, o efeito da taxa de cisalhamento na morfologia de blendas poliméricas, não mostra essa tendência (Harrats, 2006).

3.4.3. Efeito do tempo de mistura

Como mencionado anteriormente, o tamanho das partículas da fase dispersa diminui muito rapidamente nos estágios iniciais de mistura. Depois de um minuto sendo misturados, em *mixer* ou extrusora, nas fases iniciais, há pouca mudança na morfologia da blenda. Misturando por até 10 minutos em *mixer* pode-se obter poucas mudanças na morfologia quando comparados com um tempo de mistura previsto em 1 minuto. Misturar por mais tempo (10 – 20 minutos) realmente pode levar a estruturas mais grosseiras. Como a mistura de polímeros tem alta viscosidade e tensão interfacial baixa, as mudanças no tamanho da partícula ocorrem passando de milímetros a microns ou até nanômetros. No entanto, uma vez que atinge este tamanho estável, a morfologia não muda significativamente na mistura (Ultracki, 2002).

3.4.4. Efeito da temperatura

A temperatura pode ter diferentes efeitos sobre a morfologia do polímero. Um aumento no tamanho de partícula com a temperatura pode ser encontrado indicando que isto pode ser devido a uma diminuição da viscosidade da matriz em altas temperaturas. Além disso, em altas concentrações, a baixa viscosidade da matriz pode aumentar a coalescência. A temperatura tem um efeito marcante sobre as propriedades de polímeros que fazem parte da blenda de modo que é difícil fazer generalizações sobre o efeito da temperatura sobre a morfologia. Entretanto, a temperatura definitivamente influencia a morfologia, e deve ser considerada ao desenvolver novas misturas para formação de blendas poliméricas (Ultracki, 2002).

3.4.5. Efeito do tipo de misturador

Dependendo do tipo de misturadores que se utiliza podemos obter uma maior eficiência na formação da blenda. O desenvolvimento da morfologia da blenda em misturadores descontínuos ou extrusoras de dupla rosca são muito

mais eficientes que o uso de extrusoras monorosca, ou seja, que apresentam uma única rosca. Essas extrusoras (monorosca) não têm muita capacidade para misturar e também não apresentam o mecanismo de reorientação de dobramento que é extremamente importante para a mistura. Para os misturadores descontínuos e extrusoras de rosca dupla, os mecanismos de desenvolvimento da morfologia são semelhantes. Na Figura 5 estão apresentadas as possíveis formas que a partícula pode apresentar após o processo de mistura. Uma combinação destes mecanismos pode ocorrer para uma mesma blenda dependendo da temperatura, condições de cisalhamento e tamanho da partícula formada (Rabelo, 2000).

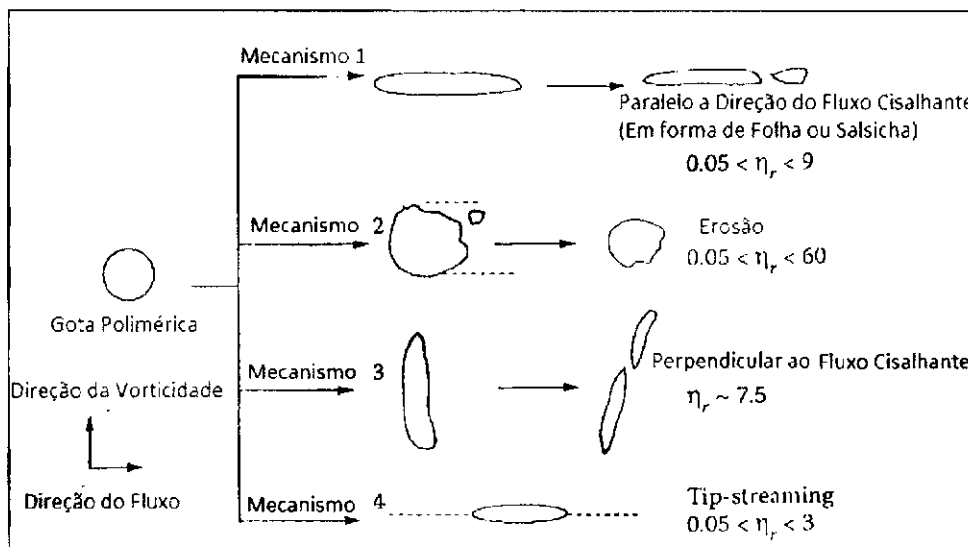


Figura 5. Mecanismos de modificação (ou quebra) das partículas em um processo de mistura. (Harrats, 2006).

3.5. Blendas de PP e PA6 como matrizes poliméricas

Blendas de PP e PA6 como matrizes e outros polímeros atuando como compatibilizantes vem sendo bastante estudadas. Cho et al. (1999) estudaram o comportamento do fundido de blendas de polipropileno (PP) e polipropileno grafitizado com anidrido maléico (mPP), onde o mPP apresenta baixa massa molar e com alta concentração de anidrido maléico. As blendas foram misturadas em um misturador interno onde, após a granulação, eles avaliaram

o efeito do tratamento térmico, através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), e difração de raios-X (DRX) na morfologia de fase das blendas compostas por estes dois polímeros. Os autores concluíram que uma alta temperatura de cristalização num caso isotérmico, e uma baixa taxa de resfriamento num caso não isotérmico, favorecem a ocorrência de separação de fases entre os cristais lamelares do PP e o mPP. Concluíram ainda que a cinética de cristalização isotérmica confirma que existe correlação entre a taxa de cristalização e as morfologias resultantes.

Hashmi et al. (2001) estudaram a influência da concentração de polietileno de ultra peso molecular (PEUAPM) nas propriedades de resistência ao desgaste do polipropileno isotático (iPP) em diferentes proporções. Eles utilizaram uma extrusora monorosca para misturar os polímeros. Já com as blendas granuladas realizaram ensaios de resistência ao desgaste e MEV. Os autores verificaram que o PEUAPM promoveu um aumento na resistência ao desgaste do PP com a adição de PEUAPM apresentando duas morfologias diferentes.

Filippi et al. (2002) estudaram a influência de copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA), como precursor compatibilizante (CP), contendo diferentes quantidades de ácidos acrílicos (AA) em blendas de PEBD/PA6. Os autores utilizaram análise térmica (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e reometria capilar para caracterizar as blendas formadas. Os resultados mostraram que a efetividade das reações cresce com o aumento da quantidade de AA (6-11% em peso). Uma parcial neutralização dos grupos carboxílicos do EAA com zinco melhorou também a eficiência das reações responsáveis pela formação de copolímeros de CP-g-PA.

Jiang et al. (2003) estudaram o efeito de polietilenos grafitizados com anidrido maléico (MA) (PE-g-MA) como compatibilizantes (CPs) para a mistura reativa de PE de baixa densidade (PEBD) com poliamida-6 (PA). Os autores compararam a eficácia desses CPs com o de uma série de copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA), que tinha sido empregado em um estudo prévio para a compatibilização reativa de blendas para obter um conhecimento mais profundo das reações de acoplamento e produzir copolímeros de PA-g-CP que

são utilizados para atuar como compatibilizantes nestes sistemas. Para este fim, misturas binárias CP/PEBD e CP/PA e misturas ternárias PEBD/PA/CP foram preparadas com um misturador e foram caracterizadas por DSC, MEV e fracionamento de solvente. Os resultados mostraram que os copolímeros PE-g-MA reagiram mais rapidamente com o PA que os copolímeros EAA e que sua eficácia depende fundamentalmente do CP sobre a microestrutura e a massa molar de seus precursores.

Chiono et al. (2003) estudaram a eficácia de um copolímero de etileno-metacrilato de glicidila (EGMA) como um precursor compatibilizante (PB) para as misturas de polietileno de baixa densidade (PEBD) com poliamida-6 (PA). Foi avaliado as propriedades térmicas e a morfologia das blends binárias (PEBD/PB e PA/PB) e ternária (PEBD/PA/PB), bem como através de experimentos de fracionamento de solvente. Os autores demonstraram que os grupos epóxi do CP reagem facilmente durante o processamento com ambas as aminas e os grupos terminais carboxila da PA para dar copolímeros CP-g-PA, que, dependendo da quantidade relativa de PA e PB, pode ser parcialmente reticuladas. A composição dos copolímeros foi determinada por gravimetria e calorimetria. A eficiência de compatibilização do CP utilizada foi comparável ao dos copolímeros de etileno-ácido acrílico (EAA), e menor que a do anidrido maléico (MA).

Wang et al. (2003) estudaram as propriedades mecânicas e morfológicas de blends de PP/PS moldadas por injeção em várias composições. As blends foram caracterizadas por ensaios mecânicos de tração e impacto, além de MEV para avaliar a morfologia das blends formuladas. Os autores dividiram em dois campos de estudo o trabalho. O primeiro foi melhorar o entendimento do desenvolvimento da morfologia de blends poliméricas imiscíveis durante uma tensão cisalhante externa, a segunda linha de pesquisa foi obter um alto desempenho das blends (PP/PS) pelos controles da orientação, separação de fase e morfologia. Eles concluíram que o tamanho de partícula é fortemente reduzido pela adição de um copolímero de estireno butadieno estireno (SBS) dando uma maior resistência a deformação da blend. Os autores verificaram também que a segregação de

fases com o acréscimo da concentração de PS pode explicar a mudança da resistência a tração e módulo Young como uma função de sua concentração.

Filippi et al. (2004) estudaram o efeito de elastômeros grafitizados com anidrido maléico (MA) e com metacrilato de glicidila (GMA) como precursores compatibilizantes para blendas de PEBD/PA6. As blendas foram caracterizadas por análise térmica (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e reometria capilar. O resultado desse estudo confirmou que os grupos funcionais do anidrido possuem considerada eficiência para compatibilização reativa de blendas de PEBD/PA6.

Diaz et al. (2005) estudaram as propriedades mecânicas da compatibilização *in situ* de blendas de PP/PS. Os autores utilizaram a reação *Friedel-Crafts (FC) alkylation* para compatibilizar as blendas de PP/PS utilizando um sistema catalítico contendo estireno/ $AlCl_3$ a várias composições. Foi utilizado um misturador interno para a formação das blendas e avaliado as propriedades mecânicas sob tração e impacto além de FTIR e MEV para a caracterização das amostras. Os autores obtiveram um copolímero grafitizado de PP-g-PS e concluíram que para baixas concentrações do sistema catalítico a compatibilização foi bastante efetiva. Em contraponto, para altas concentrações de catalisador, as reações apresentaram cisão de cadeia elevada, reduzindo assim as propriedades mecânicas da blenda formada.

Filippi et al. (2005) estudaram as propriedades mecânicas e morfológicas de blendas de polietileno de baixa densidade/poliamida 6 (PEBD/PA6) compatibilizadas por um copolímero de anidrido maléico grafitizado com estireno-*b*-etileno-co-propileno como precursor (SEPMA). Foram preparadas várias composições através de um misturador interno mixer e caracterizados por MEV. Os resultados mostraram eficiência de compatibilização do SEPMA, mais isso é reduzido quando a matriz é a PA6 e o PEBD a fase dispersa.

Pinheiro et al. (2006) estudou em tempo real a morfologia de blendas poliméricas baseado em polipropileno e poliamida por processamento em extrusora dupla rosca. Eles investigaram a formação do tamanho da fase dispersa e da concentração em tempo real, observando através de um

dispositivo ótico localizado na saída do molde. Os autores verificaram que o tamanho da partícula da fase dispersa diminuiu concomitantemente devido ao efeito compatibilizante do PP-g-AA na blenda imiscível composta por PP/PA6.

Agrawal et al. (2007 b) estudaram o efeito de diferentes polipropilenos e compatibilizantes nas propriedades reológicas, mecânicas e morfológicas em blendas de poliamida 6/polipropileno (PA6/PP). Eles verificaram que a compatibilização entre as fases ocorreu mais eficiente com a incorporação do compatibilizante PP-g-MA, evidenciada na reometria de torque e pela redução no tamanho da fase dispersa e, conseqüentemente, houve melhora significativa nas propriedades mecânicas dos sistemas estudados.

Yang et. al (2009) estudaram o efeito da composição em blendas de PA6/PP compatibilizadas por etileno propileno dieno/anidrido maléico (EPDM-g-MA). As amostras foram preparadas com diferentes seqüências de mistura através de misturador interno e mostrou diferenças significativas na resistência ao impacto Izod. As amostras foram caracterizadas por FTIR e MEV. Uma dispersão heterogênea dos compatibilizantes das amostras moldadas por injeção foi observada. Os resultados mostraram que a seqüência de mistura apresenta significativa influência nas propriedades da blenda ternária PA6/PP/EPDM-g-MA.

Yang e Mai (2010), estudaram blendas de polipropileno isotático β -nucleado (β -iPP) com etileno vinil acetato grafitizado com anidrido maléico (EVA-g-MA) e blendas de polipropileno isotático (iPP)/Poliamida 6 (PA6) bem como a blenda compatibilizada com EVA-g-MA. Essas blendas foram preparadas em um misturador interno *mixer*. Os autores verificaram que para as blendas de β -iPP/PA6, obviamente a PA6 reduziu a quantidade de iPP na mistura. Sugeriu-se que o agente de nucleação se dispersa principalmente na fase de PA6 e/ou na interface entre o iPP e a PA6 na blenda. Isso foi comprovado através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Matriz polimérica:

Como matriz polimérica foi utilizado o polipropileno (PP), homopolímero, código H503, em grânulos, IF=3,5g/10min (2,16 kg/230°C – ASTM D-1238-L), fabricado pela Braskem S.A/BA. Logo abaixo está representada a estrutura molecular do PP (Figura 6):

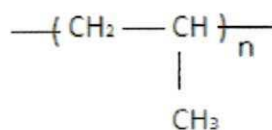


Figura 6. Estrutura molecular do PP.

Fase dispersa:

Como fase polimérica dispersa foi utilizada a Poliamida 6 (PA6) Technil C216 natural de médio massa molar ($M = 10.500 \text{ g/mol}$), $IV = 134 \text{ ml/g}$ fornecida pela Rhodia/SP. Logo abaixo está representada a estrutura molecular da PA6 (Figura 7):

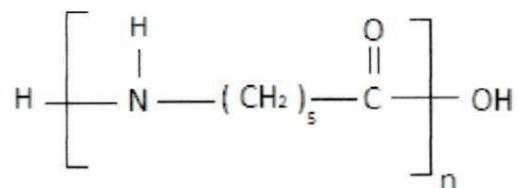


Figura 7. Estrutura molecular da PA6.

Compatibilizantes:

Copolímero etileno-metacrilato de glicidila (E-GMA), contendo 8,0% de metacrilato de glicidila, Lotader[®] AX 8840 (IF= 5 g/10min), densidade de 0,94

g/cm³, módulo de Young (E=104 MPa), fornecido pela Arkema/SP. Logo abaixo está representada a estrutura molecular do E-GMA (Figura 8):

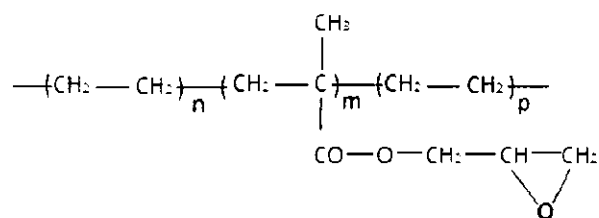


Figura 8. Estrutura molecular do E-GMA.

Polipropileno enxertado com anidrido maléico (PP-g-MA), polybond 3200, IF=110g/10min, concentração de anidrido: 2,7% em peso, fabricado pela Uniroyal Chemical e fornecido pela Crompton. Logo abaixo está representada a estrutura molecular do PP-g-MA (Figura 9):

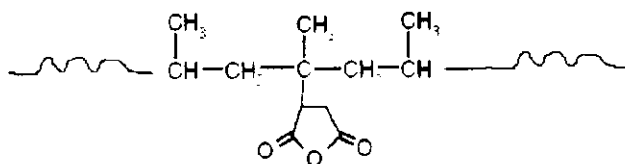


Figura 9. Estrutura molecular do PP-g-MA.

Polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA) polybond 1001, IF=40g/10min, 6% em peso de ácido, fabricado pela Uniroyal Chemical e fornecido pela Crompton. Logo abaixo está representada a estrutura molecular do PP-g-AA (Figura 10):

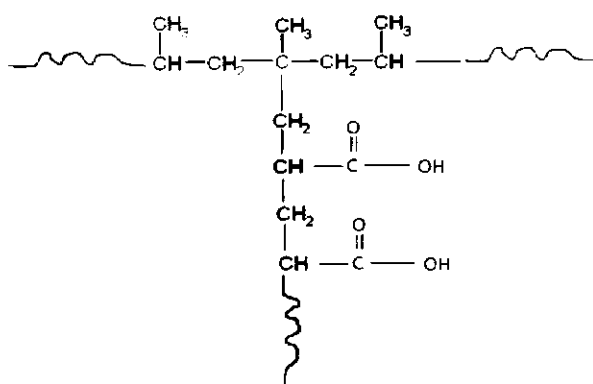


Figura 10. Estrutura molecular do PP-g-AA.

4.2. Metodologia

Preparação das misturas

Primeira etapa:

Antes da mistura com o polipropileno (PP), a poliamida6 (PA6) e os compatibilizantes foram secados sob vácuo na temperatura de 80°C por 24h em estufa. As blendas binárias de polipropileno e poliamida 6 (PP/PA6) foram feitas em extrusora com rosca dupla cônica contrarrotacional, acoplada a um reômetro de torque System 90 da Haake-Blucher, nas seguintes condições: temperatura do cilindro de 180/240/240/240/240°C (da alimentação à matriz), velocidades de rotação da rosca de 60rpm e alimentação constante.

Para as misturas de PP/PA6 foi avaliada a influência da concentração da fase dispersa de PA6 em 20, 30, 40 e 50% em peso no desenvolvimento das blendas (Tabela 1). O material resultante foi granulado e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24h. O polipropileno puro foi extrusado nas mesmas condições das blendas PP/PA6 para servir de referência (controle).

Tabela 1. Composição das blendas binárias

Composições	PP (%)	PA6(%)
PP/PA6 20	80	20
PP/PA6 30	70	30
PP/PA6 40	60	40
PP/PA6 50	50	50

Segunda etapa:

As blendas ternárias de polipropileno (Tabela 2), poliamida 6 e compatibilizantes (PP-g-MA, PP-g-AA e E-GMA) foram feitas em extrusora com rosca dupla cônica contrarrotacional, acoplada a um reômetro de torque

System 90 da Haake-Blucher, nas seguintes condições: temperatura do cilindro de 180/240/240/240/240°C (da alimentação à matriz), velocidades de rotação da rosca de 60rpm e alimentação constante.

Foi escolhida a composição PP/PA6 30 utilizada na 1ª etapa para estudar a influência dos compatibilizantes em função desta blenda apresentar propriedades intermediárias à das blendas binárias. O material resultante foi granulado, e secado em estufa sob vácuo a 80°C por 24h.

Tabela 2. Composição das blendas ternárias

Composições	PP (%)	PA6(%)	Compatibilizantes(%)
PP/PA6/PPgMA	55	30	15 PP-g-MA
PP/PA6/PPgAA	55	30	15 PP-g-AA
PP/PA6/EGMA	55	30	15 E-GMA

Moldagem das amostras

As blendas binárias e ternárias e o polipropileno puro processados na extrusora foram moldados por injeção, na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo as normas ASTM D638 e D256, respectivamente. Na moldagem por injeção, foi utilizada uma injetora modelo Fluidmec 30/40. As condições de moldagem foram as seguintes:

- perfil de temperatura do canhão = 240°C (zonas 1 e 2 e bico da injetora);
- temperatura do molde = 20°C;
- tempo de molde fechado = 20 s.

Em média foram utilizados 10 corpos de prova para cada composição e para cada ensaio mecânico para os cálculos dos valores das propriedades com os respectivos desvios-padrão.

Caracterizações:

Ensaio mecânico de tração

Os ensaios de tração foram realizados em um equipamento de ensaios universal da Shimadzu, operando a uma velocidade de 50mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638.

Ensaio mecânico de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada 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 15 kV, sob alto vácuo. As superfícies de fratura das amostras entalhadas foram recobertas com ouro e analisadas no MEV.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises térmicas foram realizadas 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 e resfriamento até a temperatura ambiente a uma taxa de 10°C/min sob atmosfera de nitrogênio. A quantidade de amostra empregada foi de 10,0 ± 0,2 mg.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por infravermelho foi realizada em um espectrômetro PERKIN-ELMER SPECTRUM 400, com varredura de 4000 a 650 cm^{-1} . As amostras para as análises de FTIR foram retiradas de raspas de corpos de prova injetado.

Difratometria de raios-X

As análises de DRX foram conduzidas em aparelho XRD-6000 da Shimadzu, utilizando-se radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 15 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 2θ de 1,5° a 30° e velocidade de varredura de 2°/minuto.

Reometria oscilatória em regime viscoelástico linear

Foi utilizado um reômetro oscilatório Anton-Paar MCR301 para estudar o comportamento reológico das blendas na temperatura de 240°C sob frequências de 0,1 a 100 rad/s. O limite de viscoelasticidade linear foi determinado à 10% de deformação a uma frequência de 10 rad/s. As análises foram realizadas a partir de amostras retiradas dos corpos de prova injetados.

Tabela 3. Propriedades mecânicas das blendas de PP/PA6.

Composições	E MPa	TM (MPa)	Tenacidade* (J)	Alongamento** (%)	RI (J/m)
PP Puro	1457,5±132,0	33,8±0,9	233,1±95,3	263,8±107,5	24,5±2,9
PP/PA6 20	1317,1±29,4	21,7±0,4	11,2±1,8	12,6±1,8	27,0±2,1
PP/PA6 30	1252,9±64,3	21,2±0,2	17,0±1,9	18,9±1,9	39,7±2,6
PP/PA6 40	1407,3±84,6	21,0±0,4	22,0±2,4	23,2±2,6	52,2±3,3
PP/PA6 50	1483,7±52,5	23,3±0,6	28,5±4,4	26,5±4,0	63,6±5,4

E= Modulo; TM= Tensão Máxima (no escoamento); RI= Resistência ao Impacto;* Calculada pela área sob a curva de tensão x deformação;
**Alongamento até a ruptura sob tração.

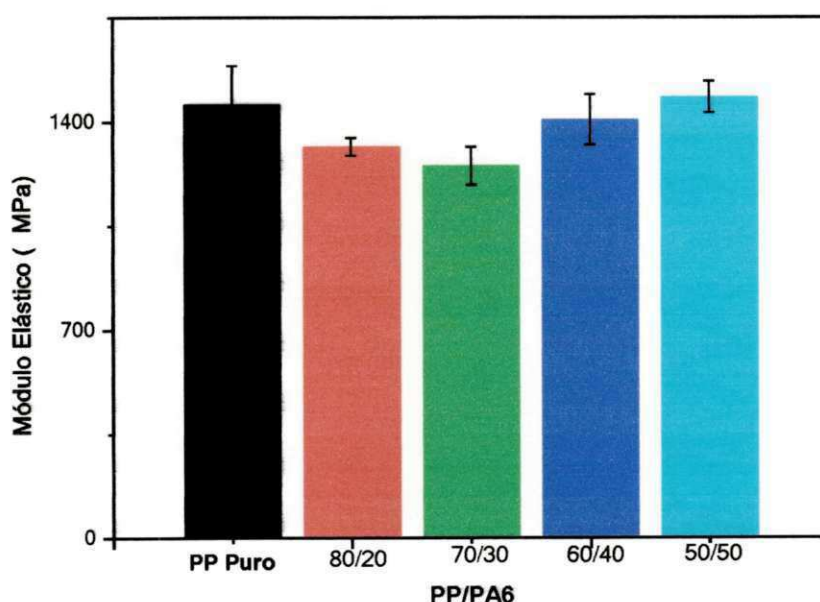


Figura 11. Módulo elástico do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.

Observa-se na Figura 12 e Tabela 3, os valores da tensão máxima do polipropileno puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de poliamida 6. Verifica-se que o PP puro apresentou maior valor de tensão que as misturas de PP/PA6 em todas as composições estudadas. Isso se deve ao

fato do polímero puro apresentar uma maior continuidade em sua estrutura do que com a adição de PA6 que é um polímero imiscível no PP. Conforme discutido anteriormente, a imiscibilidade causada pela presença de PA6 favorece ao surgimento de zonas com baixa adesão interfacial, o que possibilita a redução da tensão máxima de sistemas imiscíveis. A proporção de 1:1 entre os componentes da blenda já mostra uma tendência de aumento desta propriedade devido ao maior teor de PA6.

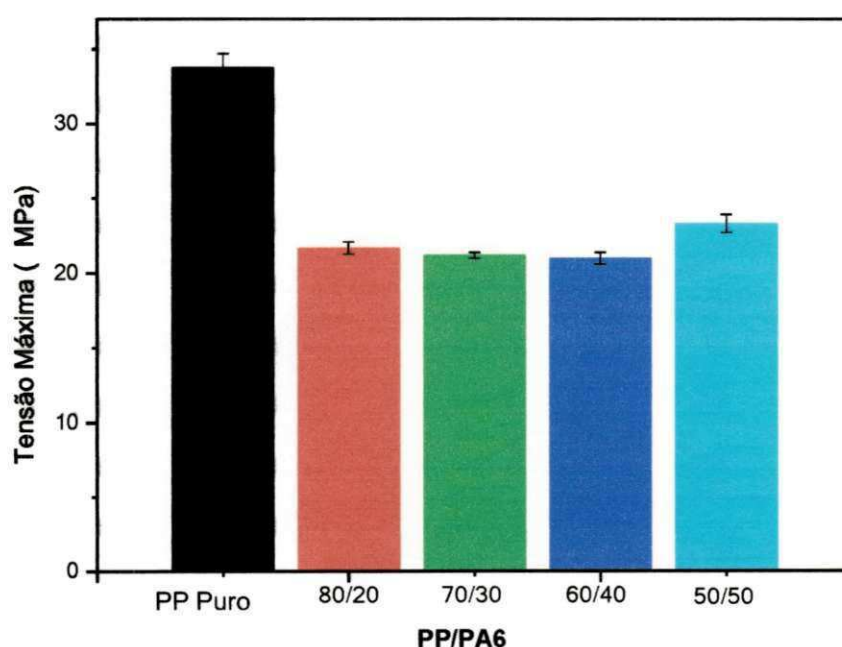


Figura 12. Tensão máxima do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.

Na Figura 13 e 14 e na Tabela 3 estão apresentados os resultados do alongamento na ruptura e da tenacidade do polipropileno puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de poliamida 6. Observa-se a característica marcante do PP puro que é o seu elevado alongamento na ruptura correspondendo a uma elevada tenacidade quando comparada com as outras composições estudadas. Com a adição da PA6 (que é polímero rígido e menos flexível quando comparado ao PP puro) ocorreu uma redução significativa no alongamento e na tenacidade, ou seja, reduziu a energia

absorvida do sistema bifásico quando sujeito a esforços sob tração. Em princípio, esta redução se deve principalmente por esses polímeros serem imiscíveis e apresentar interfaces fracas entre as fases, pois nas Figuras 13 e 14 observa-se, no canto superior direito dos gráficos, que quando os dados são apresentados sem o polipropileno puro, o alongamento na ruptura e por conseguinte a tenacidade, tendem a aumentar com o teor da PA6. Isto significa que se a interface for melhorada, ou seja, pela adição de um compatibilizante que tenha afinidade entre as fases, o comportamento mecânico sob tração destas blendas deverá ser melhorado.

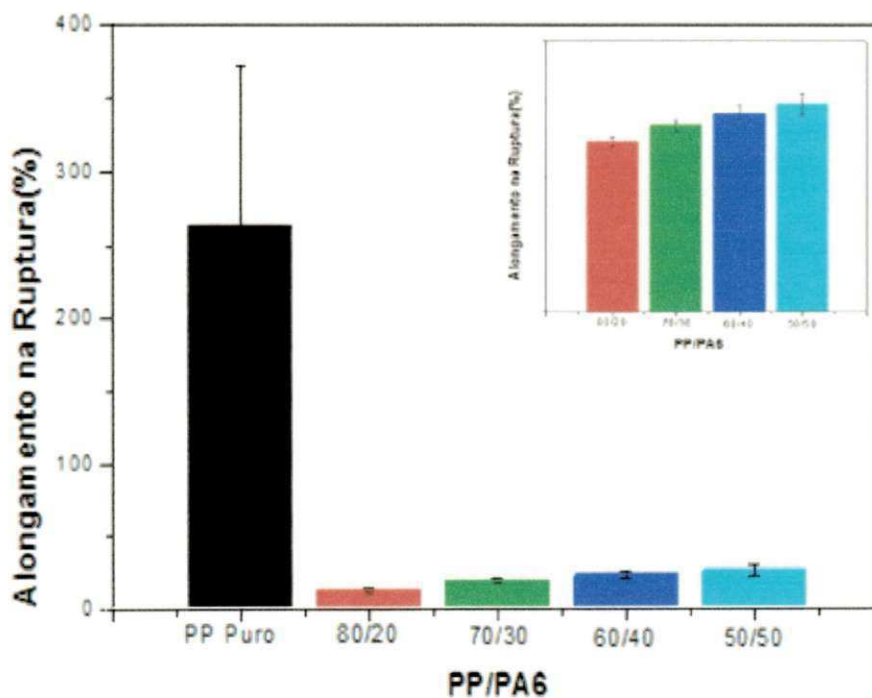


Figura 13. Alongamento na ruptura do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.

Na Figura 15 e Tabela 3 estão apresentados os resultados de resistência ao impacto do polipropileno puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de poliamida 6. Observa-se um significativo aumento da resistência ao impacto da blenda com o aumento do teor de PA6, chegando a quase triplicar o valor desta propriedade com a concentração de 50% de

poliamida em relação a PP puro. Este aumento pode estar relacionado à morfologia desenvolvida nos sistemas com concentrações elevadas de PA6 (ver no ítem a seguir) que apresentou a presença de “fibrilas ou fitas” possivelmente proveniente da formação de co-continuidade de fases.

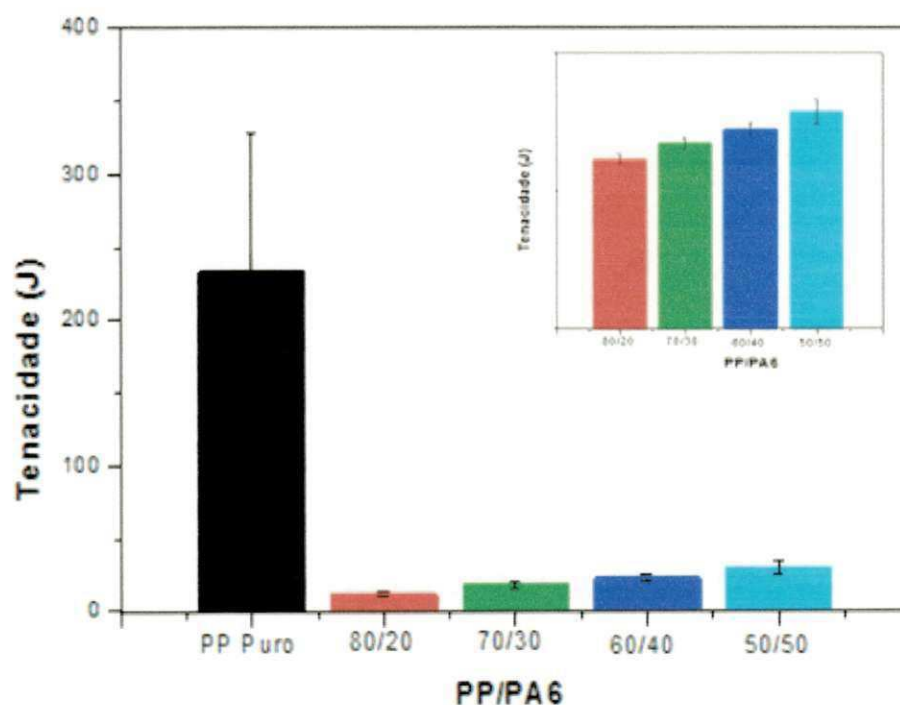


Figura 14. Tenacidade do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.

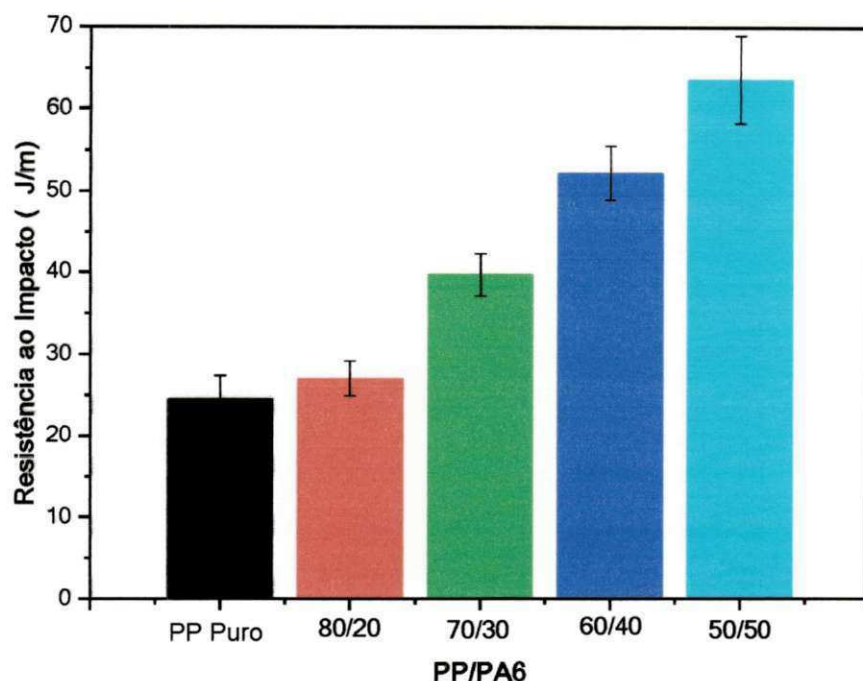


Figura 15. Resistência ao impacto do polipropileno puro e das blendas de PP/PA6.

5.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 16 a 25 estão apresentadas as micrografias do polipropileno puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de poliamida 6 com aumentos de 150 e 2000X. Estas micrografias foram obtidas da superfície de fratura do PP e das blendas (corpos de prova) submetidas ao ensaio de impacto. Nas Figuras 16 e 17, como era esperado, observa-se na superfície do PP puro aspecto regular de fratura dúctil. Na Figura 18 e 19, para a blenda PP/PA6 20, observam-se partículas dispersas de PA6 de vários tamanhos e, alguns vazios ou "buracos" (indicados por setas) que representam a ausência de partículas que foram arrancadas da superfície durante o ensaio de impacto. Esta morfologia evidencia a imiscibilidade existente entre os polímeros, caracterizada pela fraca adesão entre as fases (indicado por setas), o que

contribui na redução de algumas propriedades mecânicas verificadas no item anterior. Na Figura 20 e 21, para a blenda PP/PA6 30, é possível observar além de partículas de PA6 dispersas em grande quantidade, a fase de PA6 deformada na forma de “*fibrilas ou fitas*”. Estas estruturas “*fibrilares*” podem ser responsáveis pelo aumento na resistência ao impacto das blendas apesar da fraca adesão com a matriz de PP. Conforme pode ser observado nas Figuras 22, 23, 24 e 25 quando a concentração de PA6 aumentou ainda mais para 40% (Figuras 17 e 18) e 50% (Figuras 24 e 25) em peso, o número de partículas dispersas na superfície parece ser menor. Uma estrutura de “*fibrilas*” foi formada indicando a presença predominante de fases co-contínuas dos polímeros na blenda e, conseqüentemente, levando ao aumento bem superior da resistência ao impacto comparada a do PP puro. O aumento da resistência ao impacto destas blendas pode estar relacionado a uma complexa combinação de vários mecanismos de tenacificação, incluindo o retardamento da propagação da trinca (entalhe) pela presença destas “*fibrilas*” que estão orientadas perpendicularmente ao sentido da propagação. Outras micrografias com aumentos de 500 e 1000 vezes para as blendas binárias PP/PA6 estão apresentadas nos anexos de A ao E.

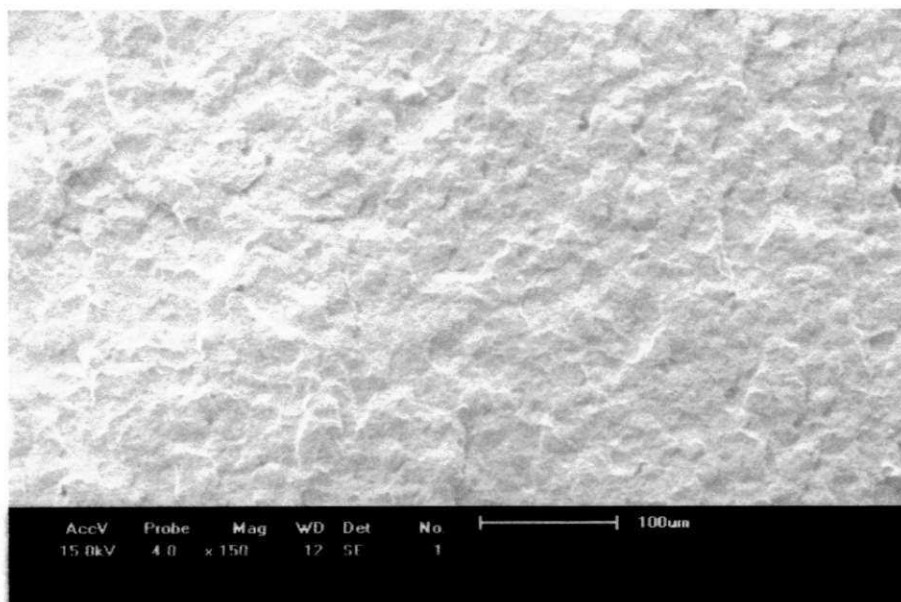


Figura 16. Micrografia do PP puro. Aumento de 150X

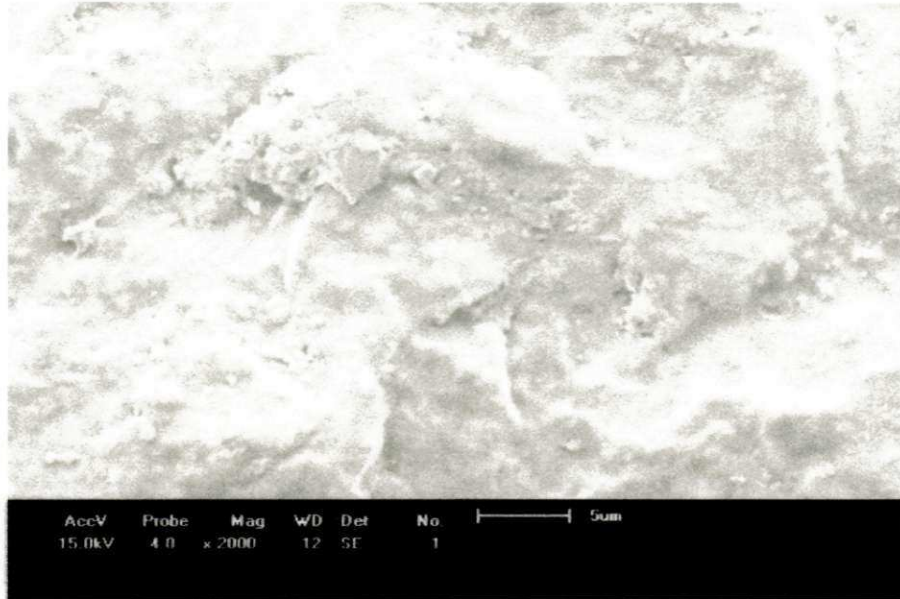


Figura 17. Micrografia do PP puro. Aumento de 2000X

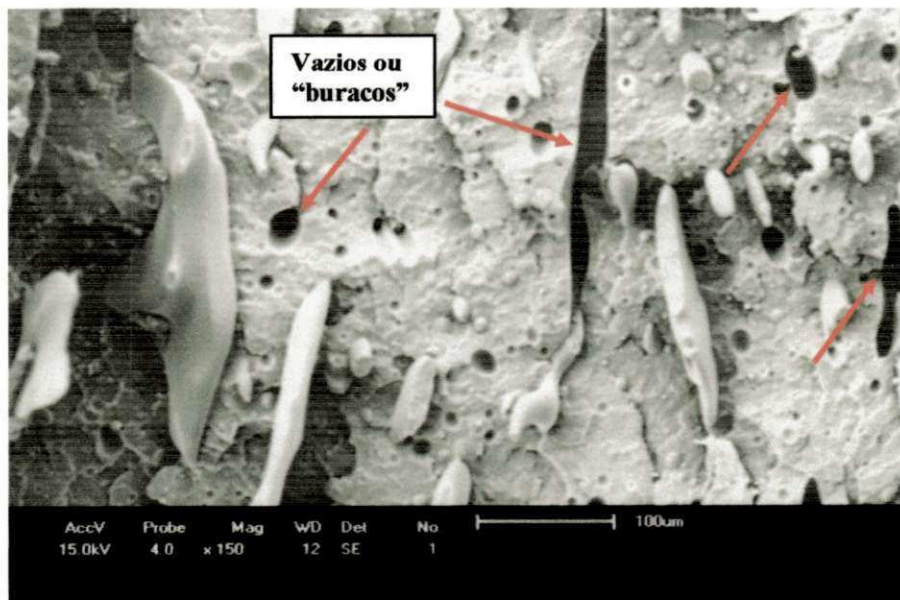


Figura 18. Micrografia da blenda de PP/PA6 20. Aumento de 150X.

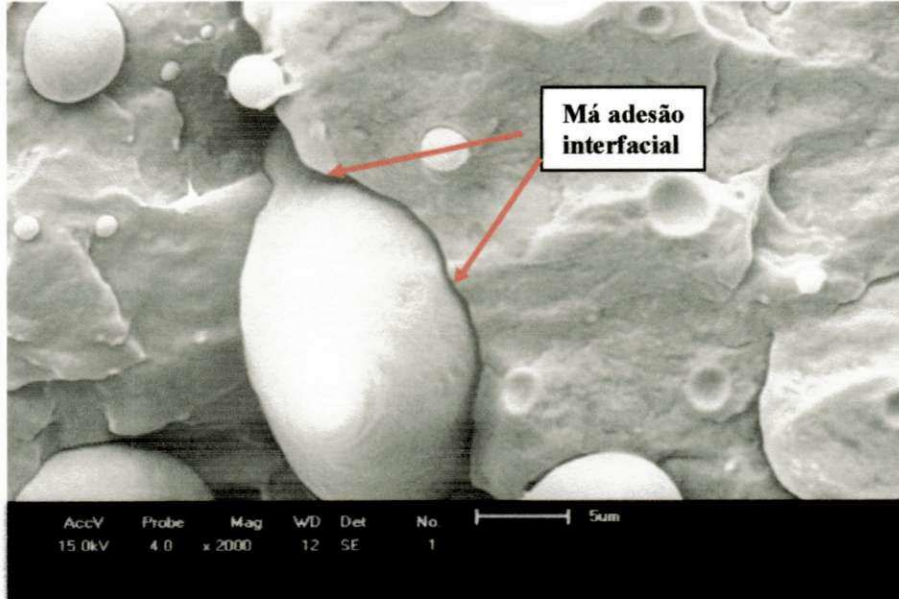


Figura 19. Micrografia da blenda de PP/PA6 20. Aumento de 2000X.

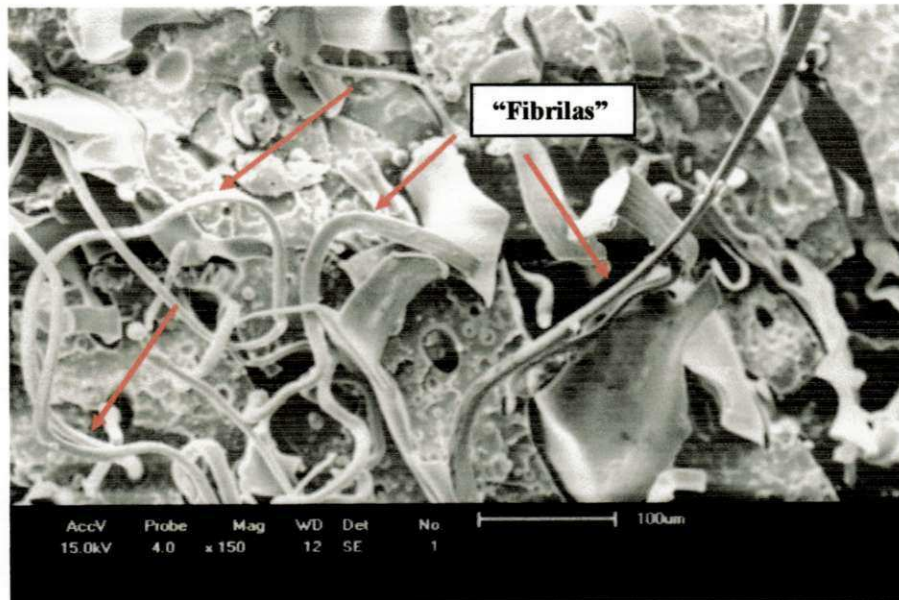


Figura 20. Micrografia da blenda de PP/PA6 30. Aumento de 150X.

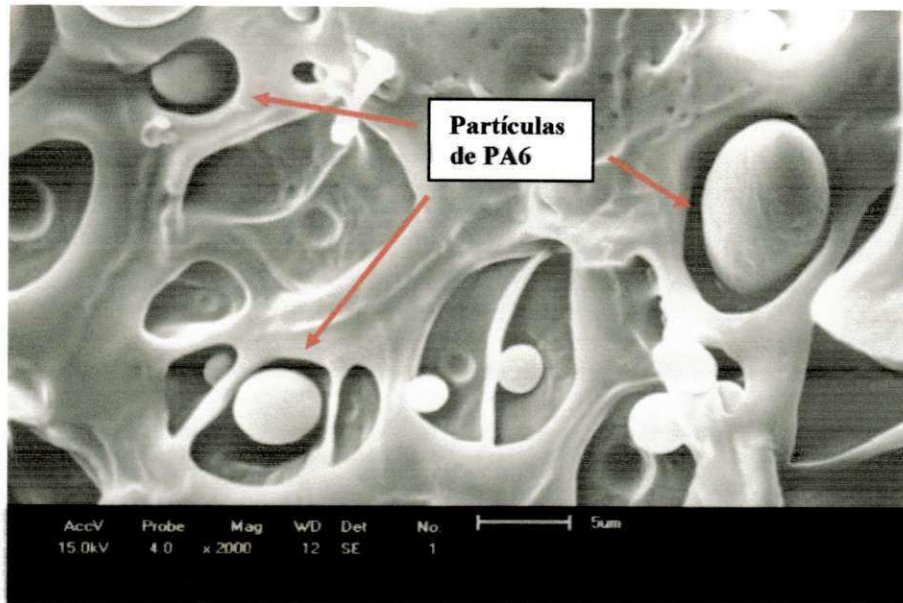


Figura 21. Micrografia da blenda de PP/PA6 30. Aumento de 2000X.

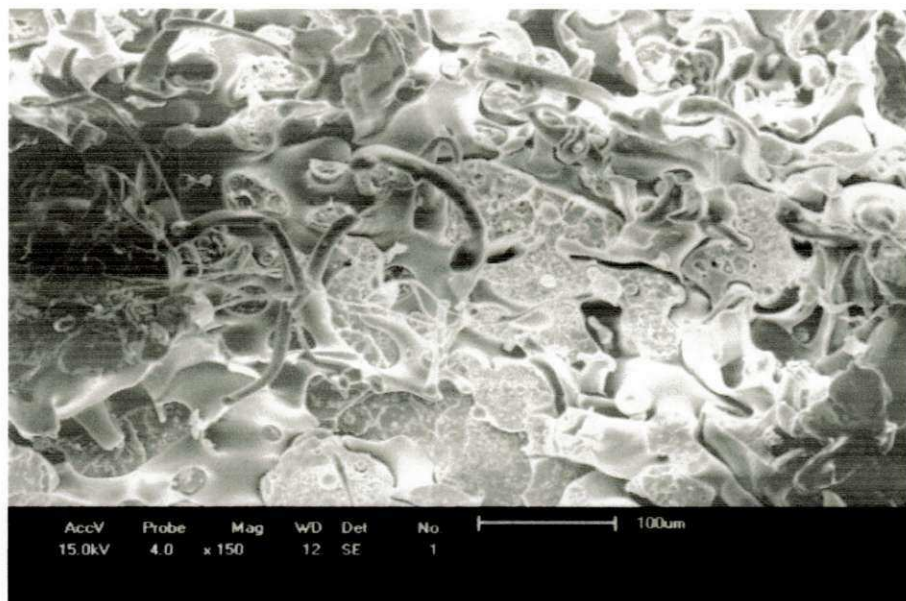


Figura 22. Micrografia da blenda de PP/PA6 40. Aumento de 150X.

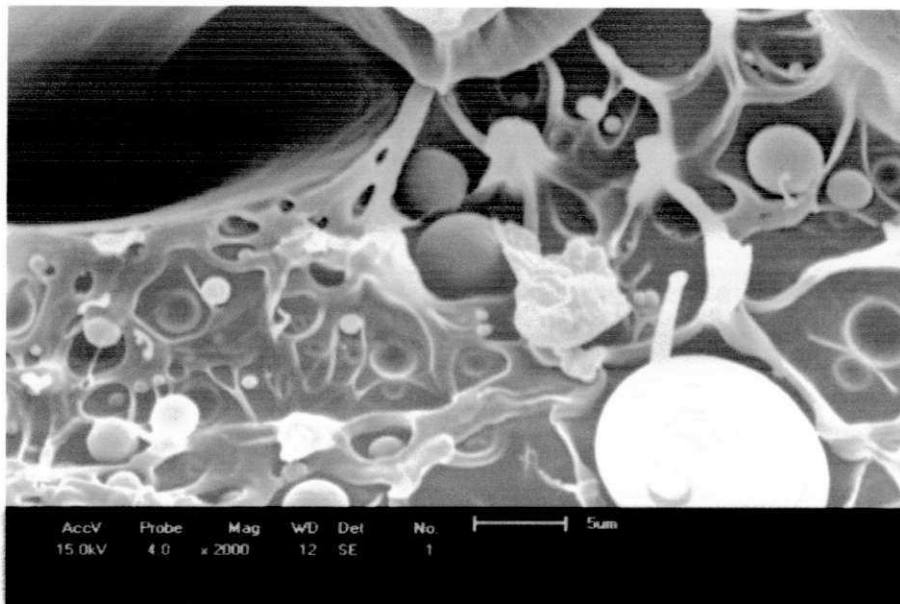


Figura 23. Micrografia da blenda de PP/PA6 40. Aumento de 2000X.

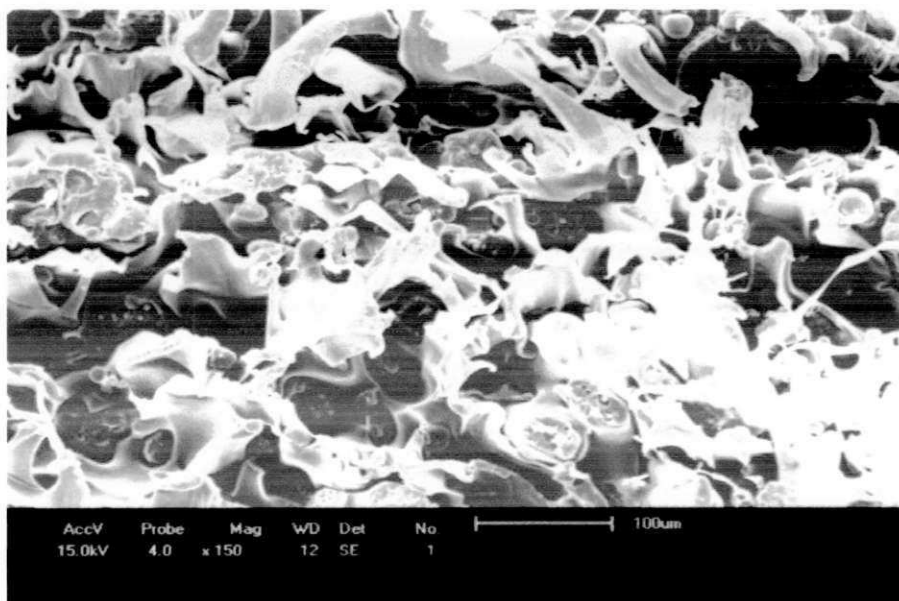


Figura 24. Micrografia da blenda de PP/PA6 50. Aumento de 150X.

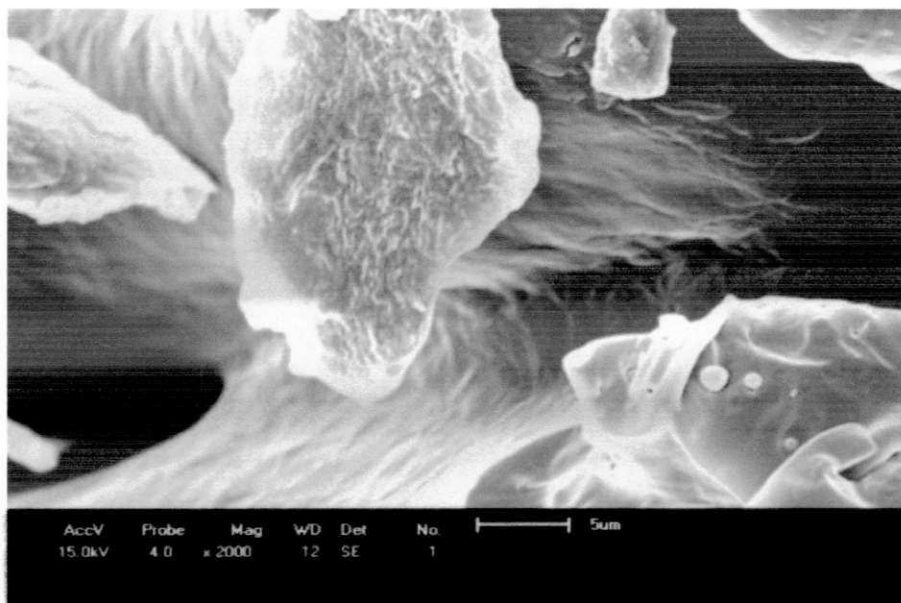


Figura 25. Micrografia da blenda de PP/PA6 50. Aumento de 2000X.

5.1.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nas Figuras 26 à 30 estão apresentadas as curvas DSC do PP puro e das blends de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6. Na Figura 26 observa-se os picos de fusão e cristalização do PP puro, onde a temperatura de fusão cristalina (T_m) é de aproximadamente $168,66^\circ\text{C}$ ($\Delta H_m=90,17\text{J/g}$). A temperatura de cristalização (T_c) é de $115,72^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c=99,85\text{J/g}$). Observa-se que o PP puro inicia a sua cristalização em aproximadamente 120°C . Para as amostras que contem a PA6 como fase dispersa, visualiza-se em todas as Figuras (27, 28, 29 e 30) os picos referentes a fusão e cristalização dos dois polímeros que fazem parte da blenda, ou seja, o PP como matriz e a PA6 como fase dispersa. Os picos de fusão cristalina e de cristalização da PA6 aumentam suas intensidades com o aumento do teor desse polímero. O surgimento das temperaturas de fusão e cristalização dos componentes individuais numa blenda indica que os polímeros são imiscíveis.

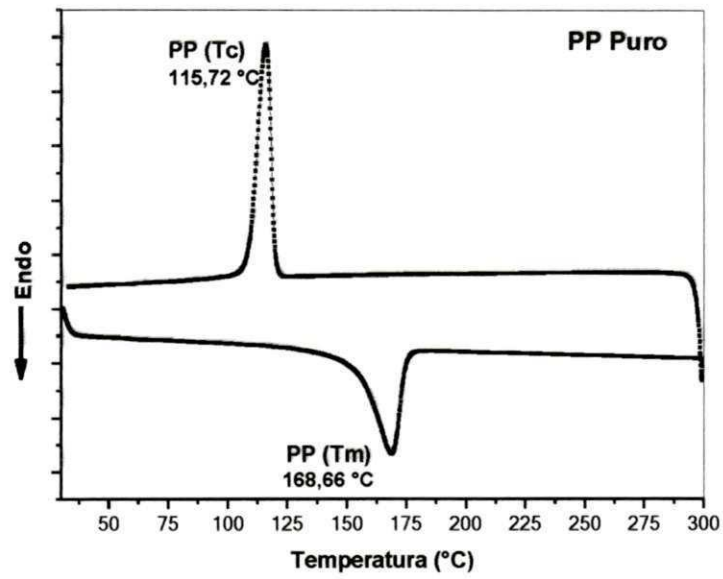


Figura 26. Curva DSC do PP Puro.

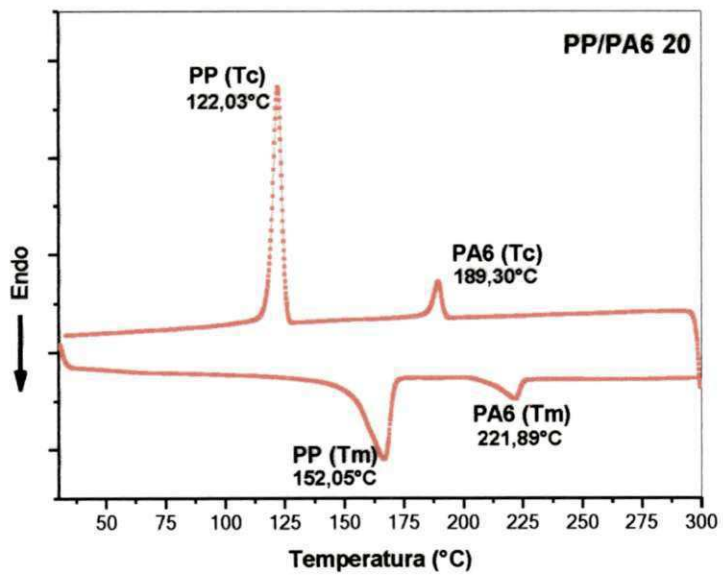


Figura 27. Curva DSC da blenda de PP/PA6 20.

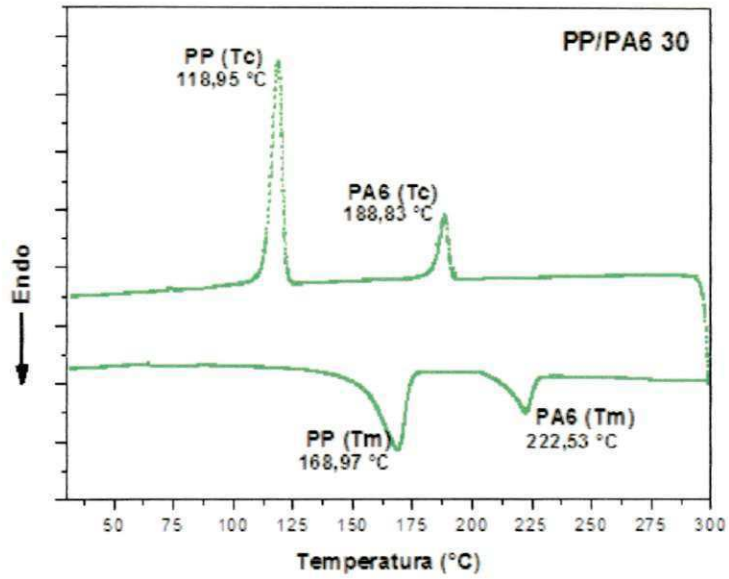


Figura 28. Curva DSC da blenda de PP/PA6 30.

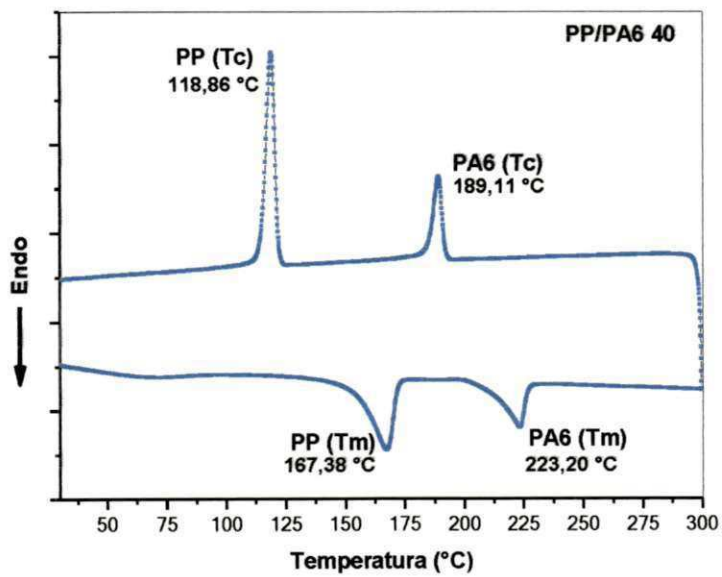


Figura 29. Curva DSC da blenda de PP/PA6 40.

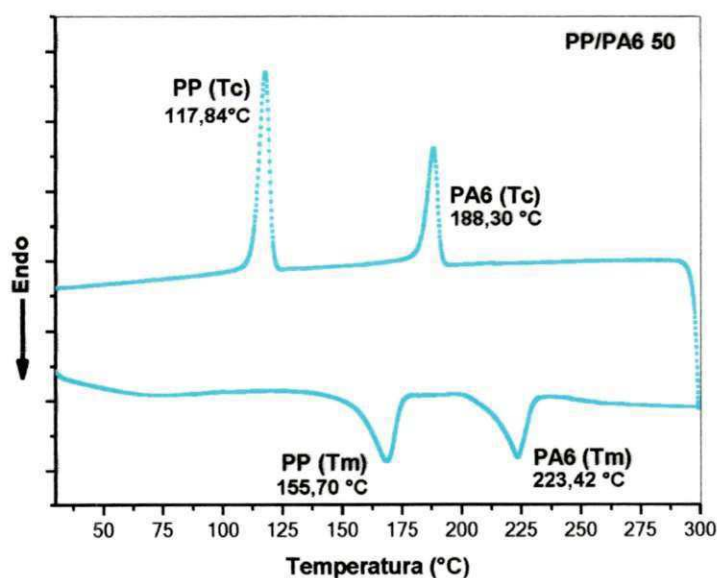


Figura 30. Curva DSC da blenda de PP/PA6 50.

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

Na Figura 31 estão ilustrados os espectros de FTIR do PP puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6. Observam-se bandas características do PP referentes aos grupos CH, CH₂ e CH₃ entre 750-1500 cm⁻¹ e 2800-3000 cm⁻¹. Nas blendas de PP contendo de 20 a 50% em peso de PA6, observa-se bandas características da PA6 e que são representadas, por (CH₂)₅ aproximadamente em 730 cm⁻¹, N-H e C=O entre 1500-1750 cm⁻¹ e estiramento do grupo N-H aproximadamente em 3300 cm⁻¹ (Yang et al. 2009). Verifica-se também, que com o aumento da concentração de PA6 na blenda de PP, a intensificação das bandas referentes a esse polímero aumenta. Em contraponto as bandas referentes ao PP reduz devido a menor quantidade de PP na blenda.

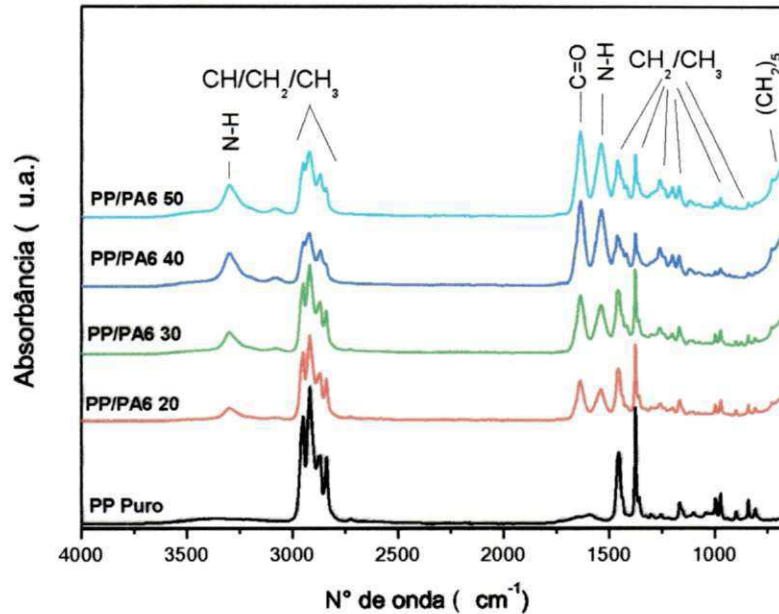


Figura 31. Espectros de FTIR do PP puro e das blendas contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6.

5.1.5. Difratomia de raios-x (DRX)

Na Figura 32 estão ilustrados os difratogramas de raios-x do PP puro e das blendas contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6. Segundo Yang e Mai (2010) os picos de reflexão característicos dos planos cristalinos (110), (040), (130) e (310) do PP (fase α monoclinica) estão em aproximadamente 14, 17, 18 e 21°, respectivamente. Em todas as composições das blendas binárias, observa-se o surgimento de um pico de reflexão a $2\theta=16^\circ$ referente ao plano cristalino (300) da fase β (hexagonal) do PP, essa fase pode ter sido intensificada devido a influência da PA6 no processo de cristalização da blenda. Segundo Psarski et al. (2000) e Chiu et al. (2005) os picos de reflexão característicos da PA6 da fase α se localizam em torno de 20 e 24° correspondendo a fase α_1 e α_2 , respectivamente, além da fase δ entre 21 e 22°. Uma possível sobreposição de picos de reflexão do PP pode ter ocorrido em conjunto com os picos de reflexão da PA6.

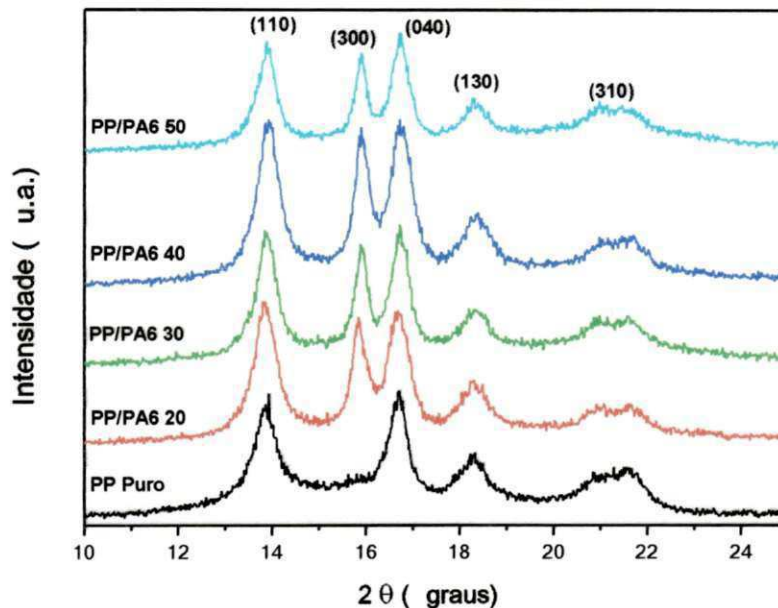


Figura 32. Difratogramas de raios-x do PP puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6.

5.1.6. Reometria oscilatória em regime viscoelástico linear

Na Figura 33 estão apresentados os resultados do ensaio de reometria do PP puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6. Observa-se que a viscosidade das blendas PP/PA6 20 e PP/PA6 30 a baixas frequências angulares são superiores ao do PP puro, enquanto que para as blendas PP/PA6 40 e PP/PA6 50 ocorre o contrário. Provavelmente, este comportamento pode estar relacionado a mudanças na morfologia, ou seja, de fase dispersa de PA6 no PP para fases co-contínuas em concentrações acima de 40% de PA6 no PP. Quando se aumenta a frequência angular todas as composições tendem a apresentar valores aproximados de viscosidade. Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') não apresentaram mudanças significativas quando comparados ao do PP puro. Essas Figuras estão apresentadas no Anexo F.

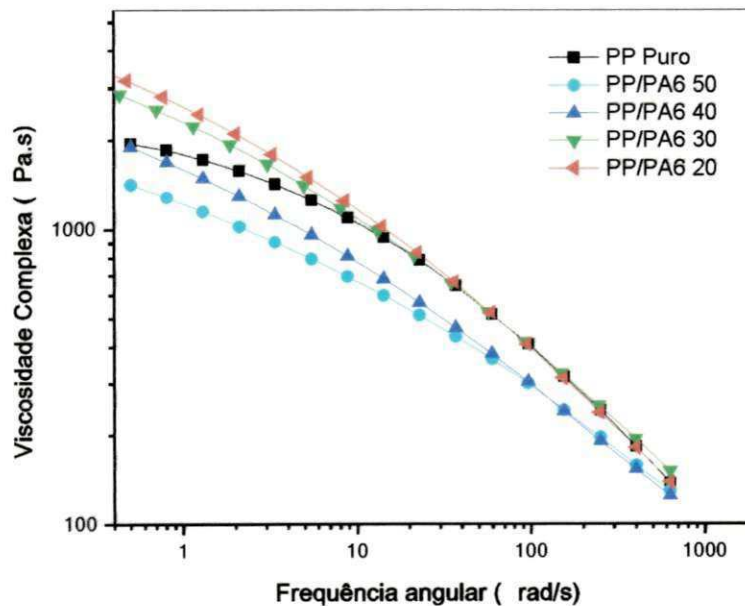


Figura 33. Viscosidade complexa do PP puro e das blendas de PP contendo 20, 30, 40 e 50% em peso de PA6.

5.2. Segunda etapa: influência de compatibilizantes reativos no desempenho de blendas com matriz de PP

5.2.1. Ensaios mecânicos sob tração e impacto

Nas Figuras 34 a 38 estão apresentados os resultados das propriedades mecânicas obtidas dos ensaios de tração e impacto das blendas ternárias reativas. Observam-se nas Figuras 34 e 35 que o módulo elástico e a tensão máxima das composições PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/PPgMA foram mais elevadas que a da blenda PP/PA6 30 e PP/PA6/EGMA o que indica que a reação ocorrida no processo de mistura foi mais eficiente, ou seja, a compatibilização nessas duas composições favoreceu um efeito sinérgico nestas duas propriedades.

O alongamento na ruptura, tenacidade e resistência ao impacto estão apresentados nas Figuras 36, 37 e 38 respectivamente. Observam-se as melhores propriedades para a blenda PP/PA6/PPgMA em relação as outras blendas ternárias, indicando melhor desempenho com este tipo de compatibilizante. Isso pode estar relacionado ao fato que o compatibilizante E-GMA ser um copolímero flexível e com baixa rigidez, conforme corroborado pelo módulo elástico.

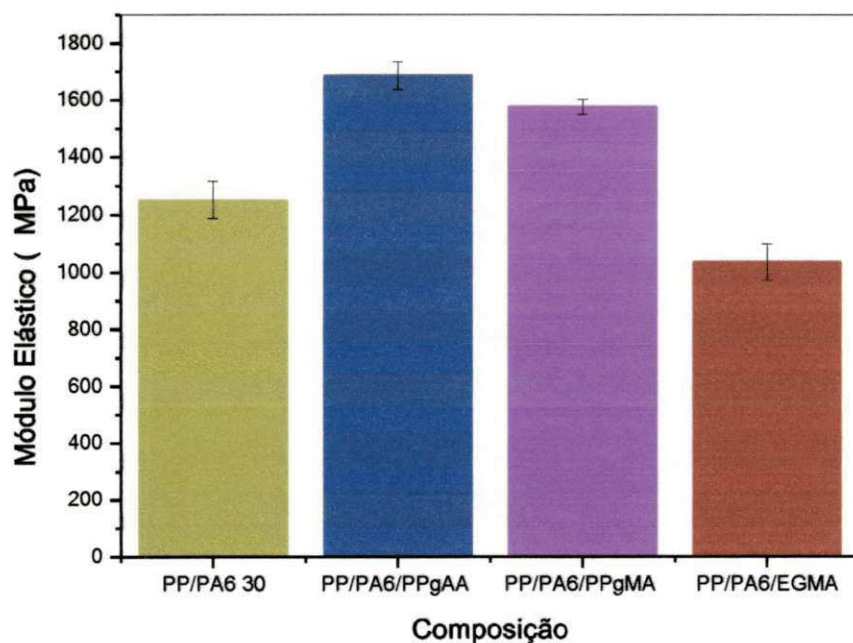


Figura 34. Módulo elástico das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

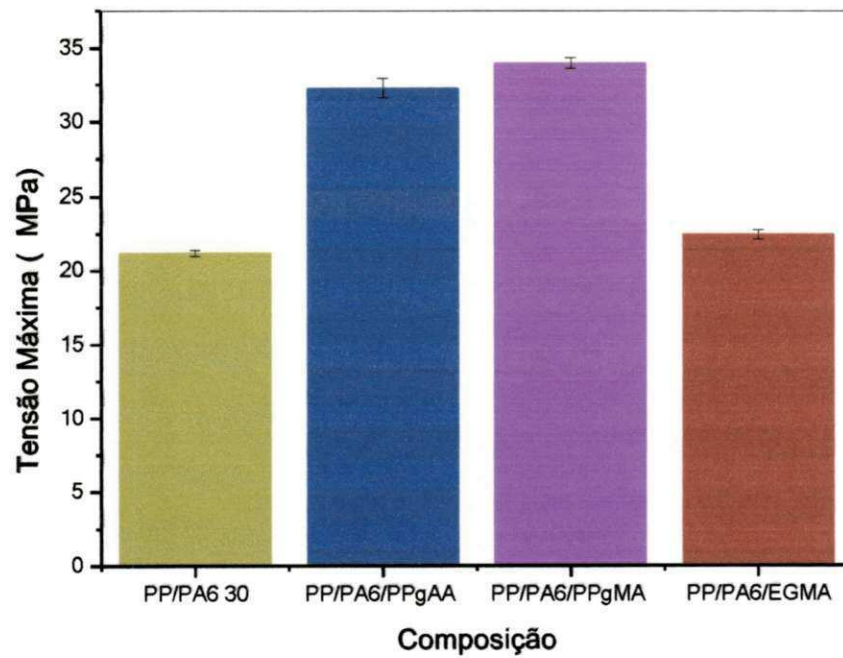


Figura 35. Tensão máxima das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

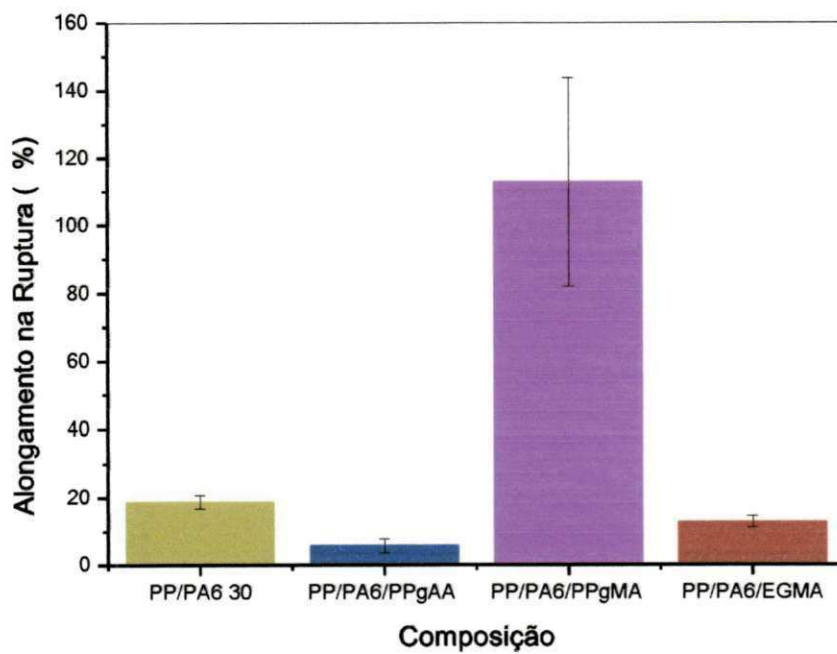


Figura 36. Alongamento na ruptura das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

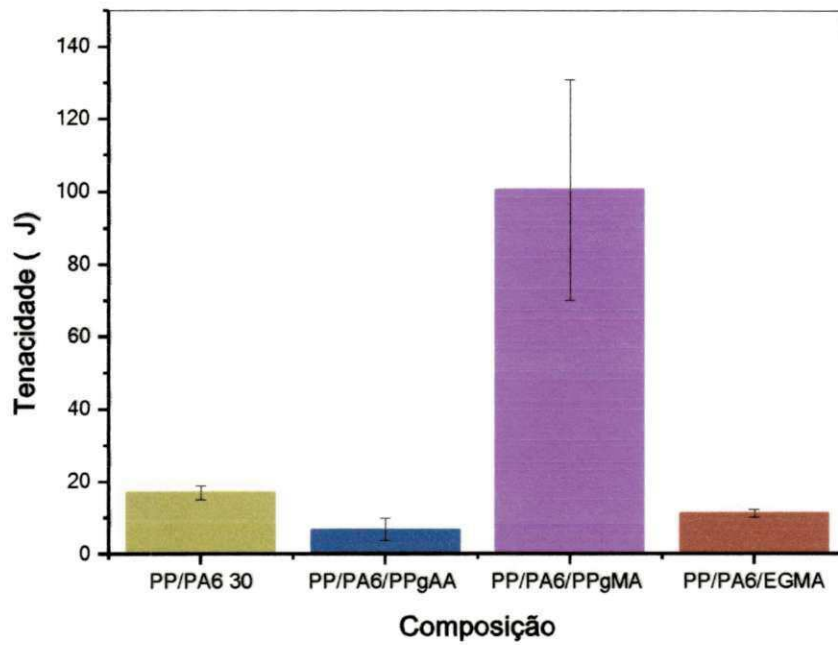


Figura 37. Tenacidade das blends PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

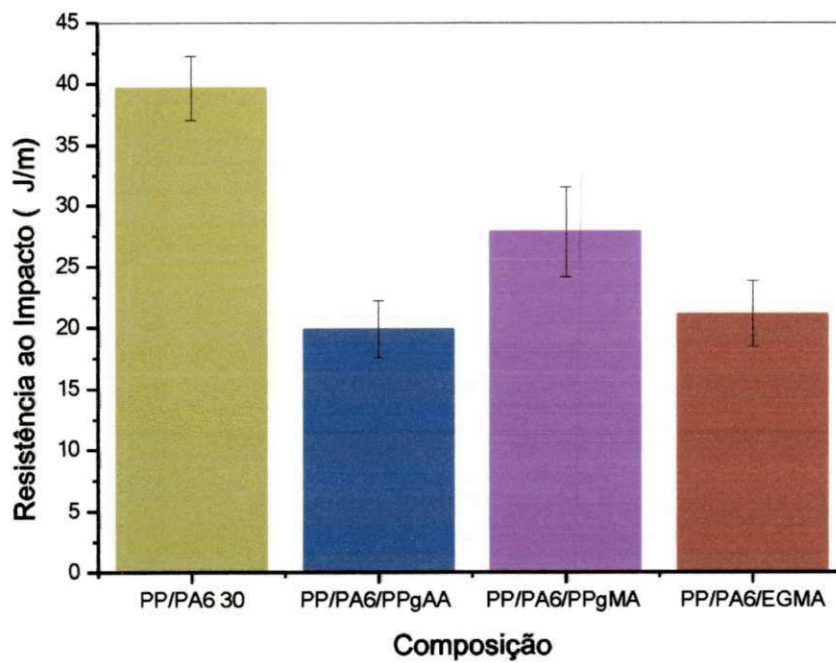


Figura 38. Resistência ao impacto das blends PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

5.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas Figuras 39 a 44, encontram-se os resultados das análises morfológicas das blendas ternárias PP/PA6/PPgMA, PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/EGMA. Estas micrografias foram obtidas da superfície de fratura das amostras (corpos de prova) submetidas ao ensaio de impacto. Observa-se para as Figuras 39 e 40, com aumentos de 150 e 2000X, respectivamente, a blenda ternária PP/PA6/PPgMA que apresentou, em geral, melhores propriedades mecânicas. Visualiza-se uma superfície sem a presença de partículas e “fibrilas” em relação à composição PP/PA6 30 (ver Figuras 15 e 16) em sua estrutura morfológica. Isto sugere que a mudança na morfologia influenciou as propriedades mecânicas da blenda nesta composição.

Nas Figuras 41 e 42, observa-se, com aumentos de 150 e 2000X, respectivamente, a blenda PP/PA6/PPgAA. Verifica-se uma estrutura diferente em sua superfície quando comparada com a composição PP/PA6 30 (Figuras 20 e 21). Observam-se algumas partículas de PA6 dispersas na matriz de PP e com uma interface que indica boa adesão entre as fases. A presença do PP-g-AA elevou a rigidez da blenda.

Nas Figuras 43 e 44 ilustra-se, com aumentos de 150 e 2000X, respectivamente, a blenda PP/PA6/EGMA. Observa-se uma superfície sem a presença de partículas com um aumento de 150X, mas com o aumento de 2000X verifica-se uma superfície mais “grosseira”. A presença do E-GMA na blenda ternária apresentou mudanças nas propriedades mecânicas quando comparada à composição PP/PA6 30 provavelmente porque o E-GMA por ser um copolímero flexível, sua presença na interface favoreceu na redução das propriedades. Outras micrografias com aumentos de 500 e 1000 vezes para as blendas ternárias estão apresentadas do anexo G ao I.

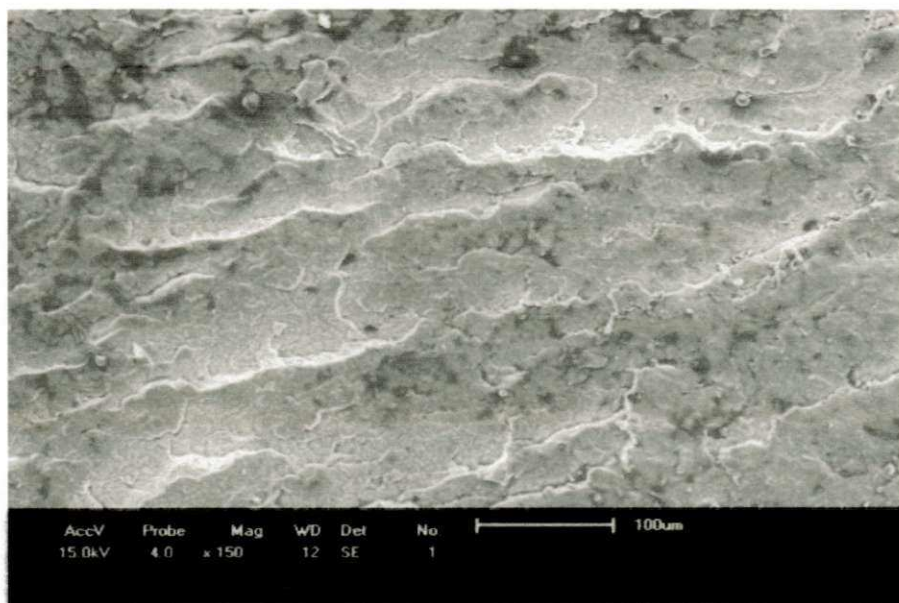


Figura 39. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgMA. Aumento de 150X.

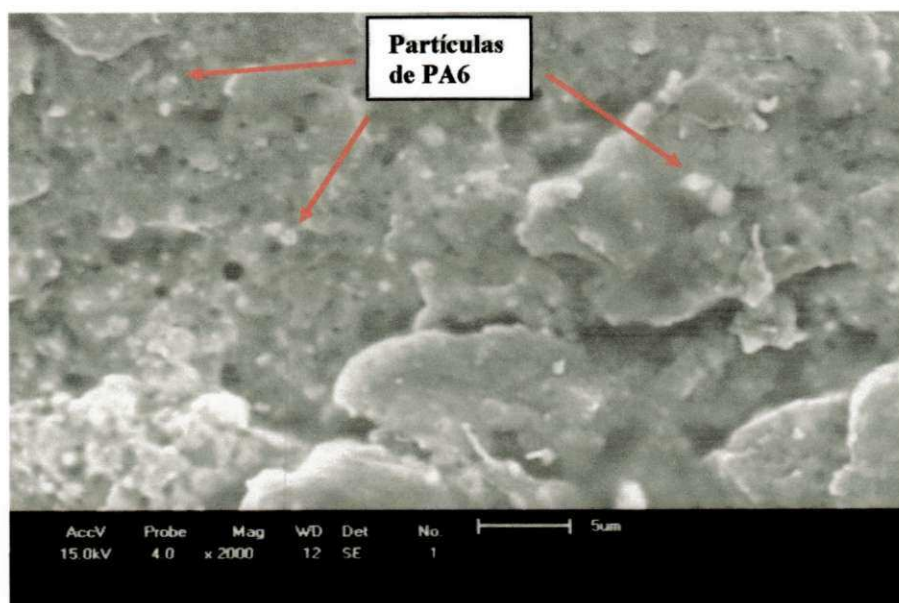


Figura 40. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgMA. Aumento de 2000X.

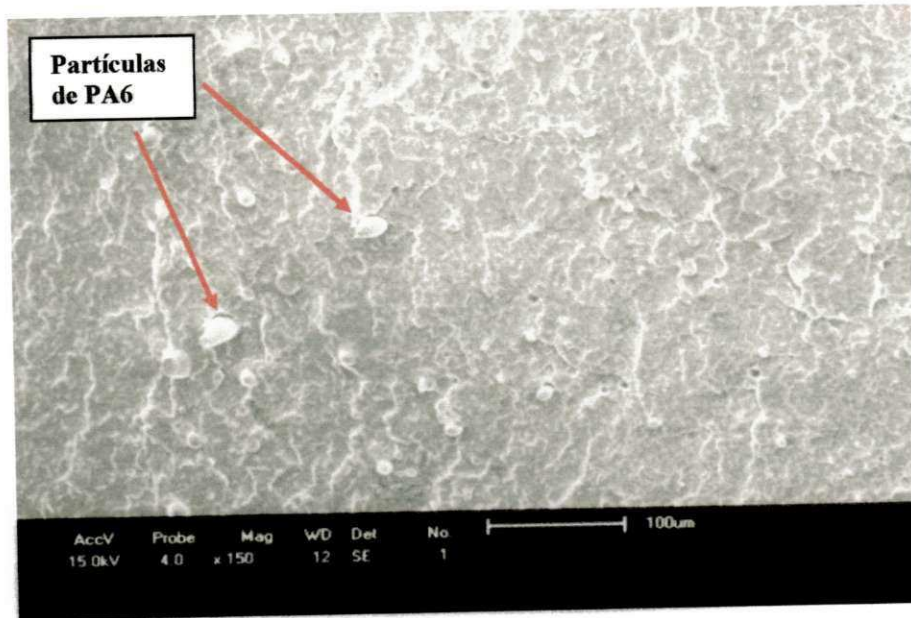


Figura 41. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgAA. Aumento de 150X.

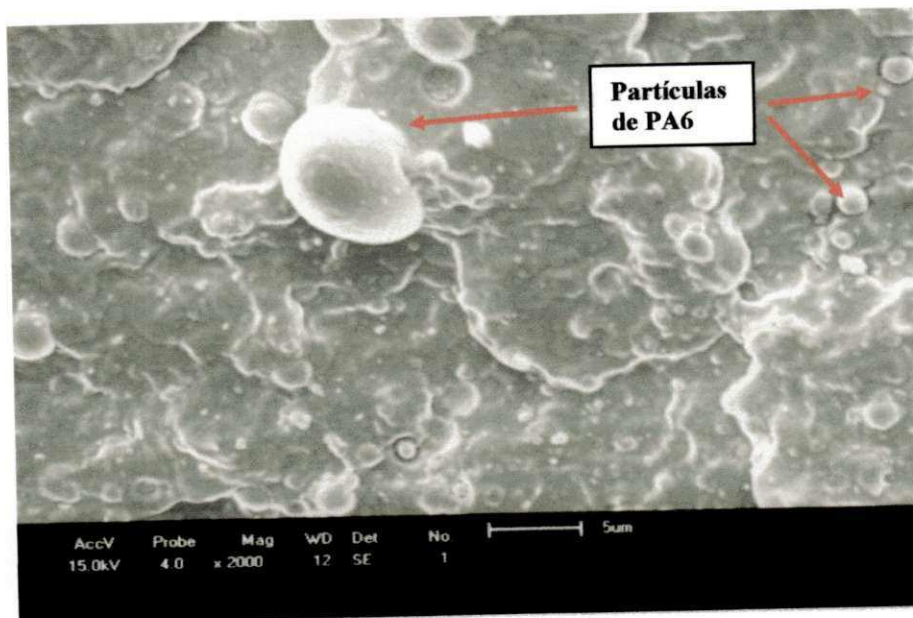


Figura 42. Micrografia da blenda PP/PA6/PPgAA. Aumento de 2000X.

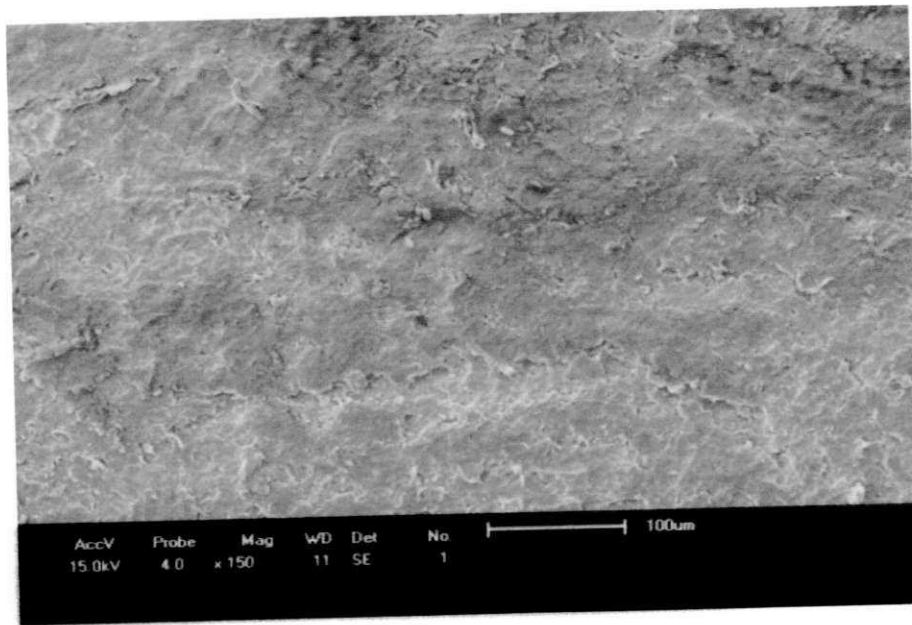


Figura 43. Micrografia da blenda PP/PA6/EGMA. Aumento de 150X.

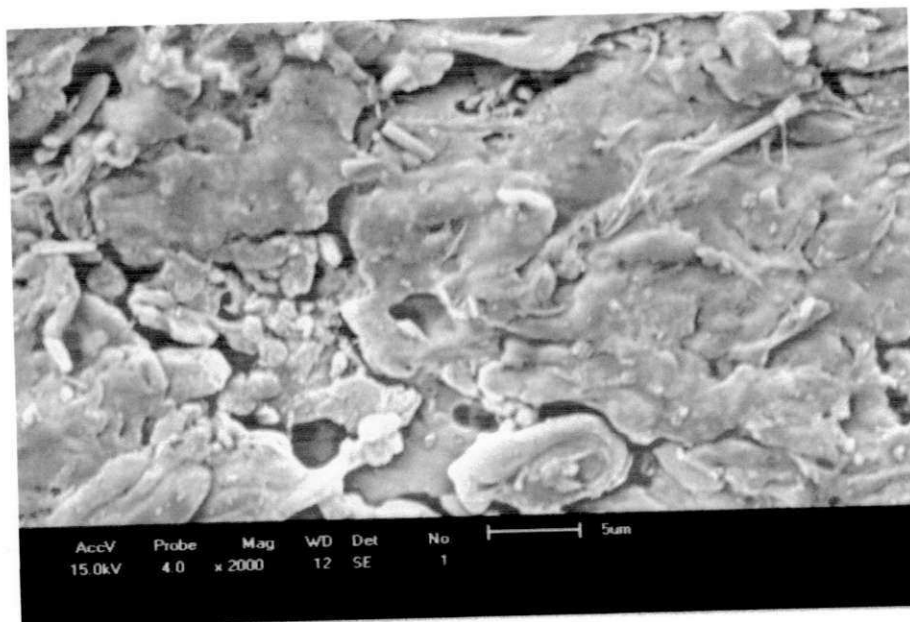


Figura 44. Micrografia da blenda PP/PA6/EGMA. Aumento de 2000X.

5.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Nas Figuras 45 à 47 estão apresentados as curvas DSC das composições, PP/PA6/PPgMA, PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/EGMA, respectivamente. Na Figura 45 observam-se os picos característicos de fusão cristalina do PP ($T_m=166,06^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=65,76\text{J/g}$) e da PA6 ($T_m=221,31^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=65,76\text{J/g}$) para a composição PP/PA6/PPgMA. Visualiza-se que o pico da temperatura de cristalização da PA6 não apareceu com a presença do PP-g-MA no processamento dessa blenda ternária, indicando que esse compatibilizante afetou diretamente a cristalinidade da PA6. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior tenacidade dessa composição. O PP apresentou o pico característico de cristalização em aproximadamente $T_c=118,39^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c=85,63\text{J/g}$).

Na Figura 46, observam-se os picos de fusão e cristalização da composição PP/PA6/PPgAA. Observa-se que os picos de fusão ($T_m=218,75^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=17,22\text{J/g}$) e cristalização ($T_c=185,26^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=6,55\text{J/g}$) da PA6 foram reduzidos indicando que o PP-g-AA reagiu com a poliamida, mas não foi tão efetivo quanto o PP-g-MA, que inibiu a cristalização da PA6 (Figura 40). Por não ter reduzido totalmente a cristalização da PA6, as propriedades mecânicas foram reduzidas nessa composição. O PP apresentou seu pico característico de cristalização em aproximadamente $T_c=123,46^\circ\text{C}$ ($\Delta H_c=81,62\text{J/g}$).

Na Figura 47 observam-se os picos de fusão e cristalização da composição PP/PA6/EGMA. Observam-se três picos de fusão e dois de cristalização. O primeiro pico de fusão é referente ao E-GMA ($T_m=103,24^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=6,67\text{J/g}$), o segundo, ao PP ($T_m=166,36^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=53,19\text{J/g}$) e o terceiro pico, a PA6 ($T_m=222,82^\circ\text{C}$, $\Delta H_m=15,57\text{J/g}$). Os dois picos de cristalização são referentes ao E-GMA ($T_c=84,22^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=4,05\text{J/g}$) e ao PP ($T_c=114,03^\circ\text{C}$, $\Delta H_c=53,51\text{J/g}$). Verifica-se que o pico de cristalização da PA6 não existe mais, indicando que o E-GMA reagiu com a PA6 afetando diretamente a sua cristalinidade. Em contraponto o E-GMA cristalizou, o que pode ter afetado as propriedades mecânicas além de reduzir a rigidez do material por possuir um módulo de elasticidade bastante reduzido (104 MPa).

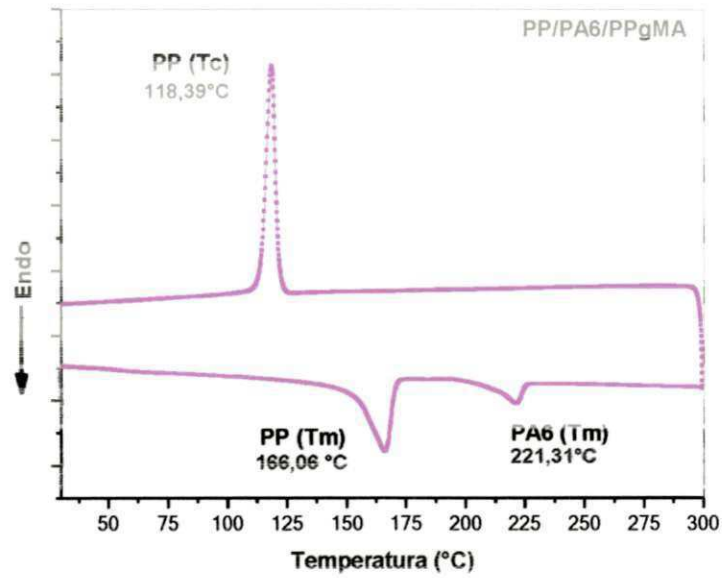


Figura 45. Curva DSC da blenda de PP/PA6/PPgMA.

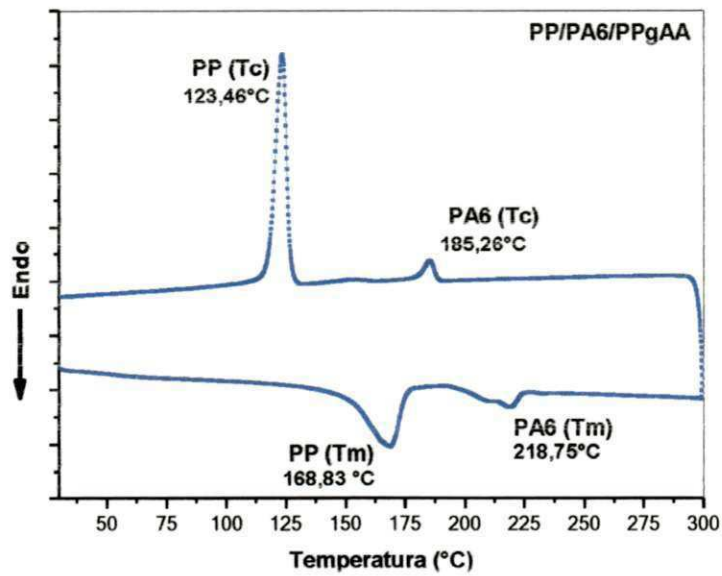


Figura 46. Curva DSC da blenda de PP/PA6/PPgAA.

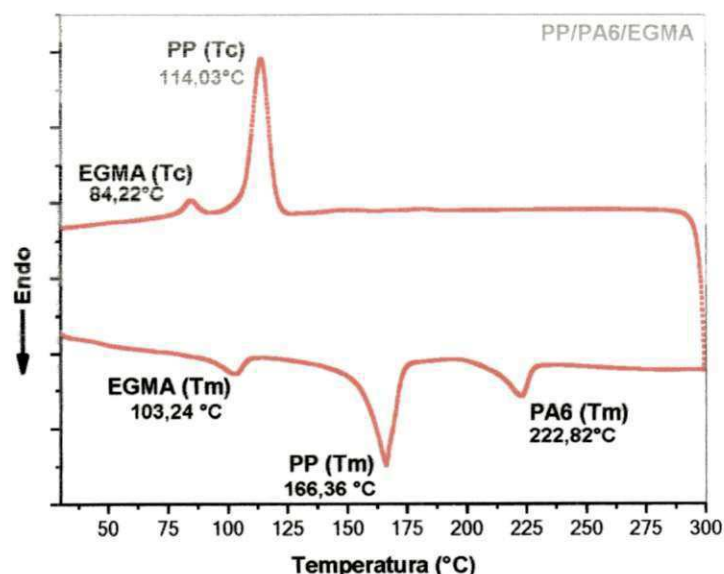


Figura 47. Curva DSC da blenda de PP/PA6/EGMA.

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

Na Figura 48 estão os espectros de FTIR das composições PP/PA6 30, PP/PA6/PPgMA, PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/EGMA. Observa-se na Figura as bandas características do PP contendo os grupos CH, CH₂ e CH₃ entre 750-1500 cm⁻¹ e 2800-3000 cm⁻¹. Verifica-se também os picos característicos da PA6 que são representados por (CH₂)₅, aproximadamente em 730 cm⁻¹, N-H e C=O entre 1500-1750 cm⁻¹ e NH₂ aproximadamente em 3300 cm⁻¹ (Yang et al., 2009). As composições PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/EGMA apresentam picos mais intensos característicos das bandas do CH, CH₂ e CH₃ entre 2800-3000 cm⁻¹ e a aproximadamente em 1750cm⁻¹, referente ao grupo éster (C=O) do EGMA (PP/PA6/EGMA). Essas composições também apresentam maiores intensidades na banda dos grupos C=O e N-H. A composição PP/PA6/PPgMA apresenta-se mais parecida com a composição PP/PA6 30 apresentando a banda do C=O relativamente mais intensa.

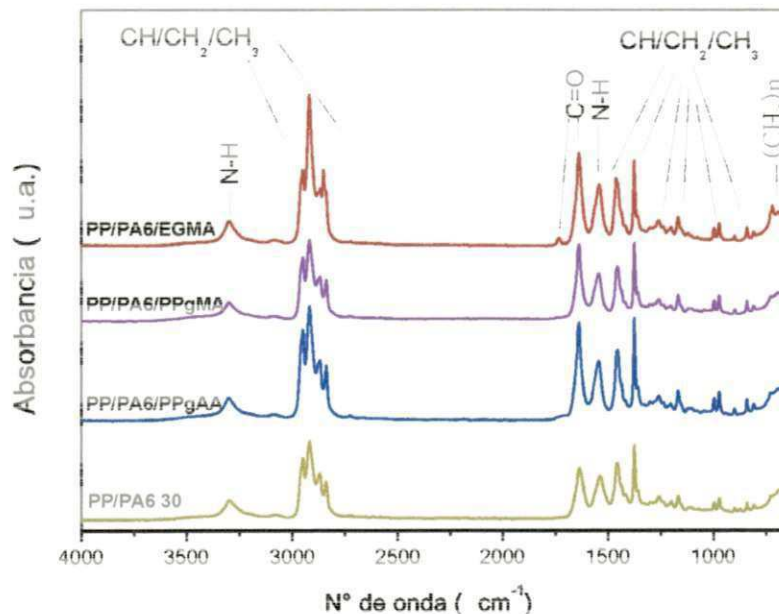


Figura 48. Espectros de FTIR das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

5.2.5. Difração de raios-x

Na Figura 49 estão apresentados os resultados de DRX das composições, PP/PA6 30, PP/PA6/PPgMA, PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/EGMA. Segundo Yang e Mai (2010) os picos de reflexão característicos dos planos cristalinos do PP estão em aproximadamente 14, 17, 18 e 21° com os planos cristalinos (110), (040), (130) e (310) correspondentes a fase α (monoclínica), respectivamente. Em todas as composições observa-se o surgimento de um pico de reflexão a 16° referente ao plano cristalino (300) da fase β (hexagonal) do PP. Verifica-se que para as composições PP/PA6/PPgMA e PP/PA6/PPgAA a fase β foi reduzida e os picos de reflexão referentes aos planos cristalinos (110), (040), (130 e (310) da fase α do PP foram mais intensos. Já a blenda ternária PP/PA6/EGMA não apresentou mudança significativa em intensidade com relação a composição PP/PA6 30. A redução da intensidade da fase β do PP, o aumento da intensidade dos picos de reflexão da fase α do PP e as

mudanças na região dos picos de reflexão da PA6 podem estar relacionados com alterações na cristalinidade do PP e da PA6 induzidas pelas reações entre os grupos funcionais dos compatibilizantes com a PA6 resultando na formação de copolímeros na interface das fases.

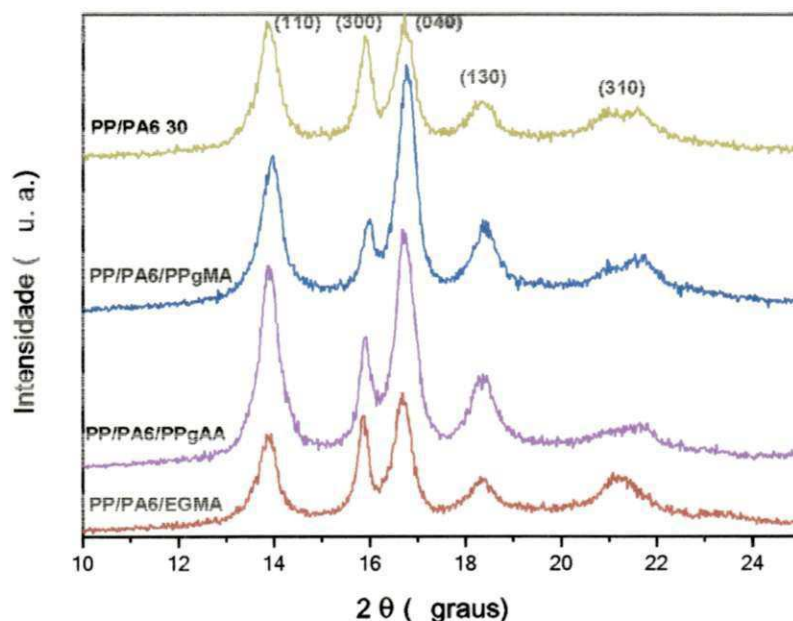


Figura 49. Difratoigramas de raios-x das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

5.2.6. Reometria oscilatória em regime viscoelástico linear

Na Figura 50 estão apresentados os resultados do ensaio de reometria das composições, PP/PA6 30, PP/PA6/PPgMA, PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/EGMA. Observa-se que a viscosidade das composições PP/PA6 30 e PP/PA6/PPgAA, a baixas frequências angulares é inferior às composições PP/PA6/PPgMA e PP/PA6/EGMA. Para altas frequências angulares as composições PP/PA6/PPgAA e PP/PA6/EGMA apresentaram viscosidades inferiores às outras. Observa-se que a baixas frequências todas as blendas ternárias foram apresentaram viscosidades superiores a blenda binária

(PP/PA6/ 30) indicando que houve compatibilização das blendas. Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') das blendas ternárias estão apresentadas no Anexo J. Houve alteração no cruzamento dos valores (*crossover point*) de G' com G'' indicando que o tipo de compatibilizante altera a transição líquido-sólido das blendas.

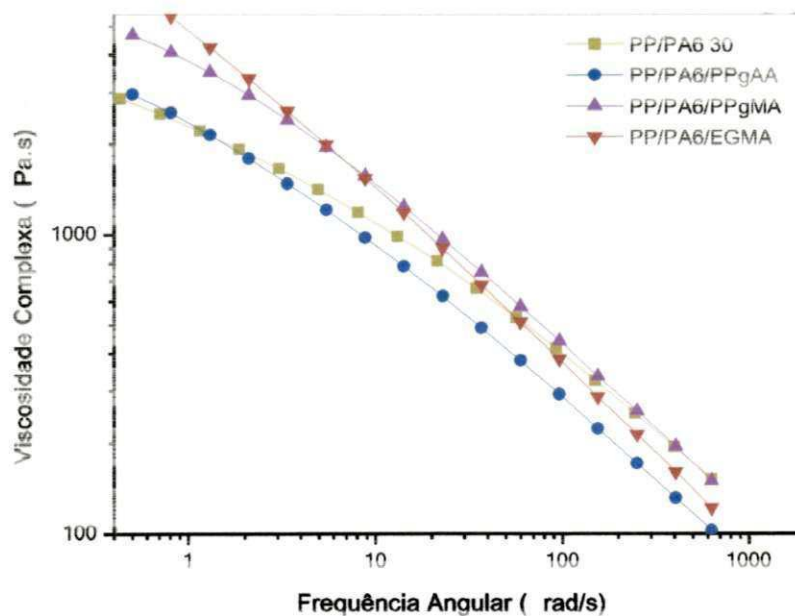


Figura 50. Viscosidade complexa das blendas PP/PA6 30 e compatibilizadas com PP-g-AA, PP-g-MA e E-GMA.

6. CONCLUSÕES

- ✓ Devido à imiscibilidade entre os polímeros, as propriedades mecânicas sob tração das blendas, sem adição de compatibilizantes, podem ser reduzidas devido à formação de uma interface fraca.
- ✓ Houve melhoras significativas das propriedades mecânicas com a aplicação do PP-g-MA e PP-g-AA (módulo elástico, tensão máxima) quando comparado a blenda PP/PA6 30.
- ✓ A resistência ao impacto das blendas binárias aumentou consideravelmente com o aumento da concentração de PA6, devido à formação de uma morfologia “fibrilar” que pode ter retardado a propagação da trinca.
- ✓ O uso de compatibilizantes reativos, com afinidade química entre os polímeros componentes, é essencial para que a incompatibilidade possa ser atenuada.
- ✓ Houve redução da cristalinidade da PA6 principalmente na composição PP/PA6/PPgMA, indicando uma maior afinidade química com o compatibilizante PP-g-MA.
- ✓ Os resultados de MEV revelaram que houve mudanças significativas na morfologia das blendas ternárias apresentando estrutura com partículas dispersas menores.
- ✓ A formação de copolímeros na interface das fases induzidas pelas reações entre os grupos funcionais dos compatibilizantes podem ter alterado a cristalinidade do PP e da PA6.
- ✓ Nos resultados de difratometria observou-se que a fase β (hexagonal) do PP pode ter sido intensificada devido a influência da PA6 no processo de cristalização das blendas.
- ✓ As mudanças na viscosidade das blendas binárias com relação ao PP puro podem estar diretamente ligada a morfologia, ou seja, de fase dispersa de poliamida no PP para fases co-contínuas em concentrações acima de 40% de PA6 no PP puro.

7. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Estudar a influência de outros tipos de compatibilizantes no desempenho de blendas de PP como matriz;
- ✓ Analisar o efeito de argila organofílica na morfologia de blendas compatibilizadas;
- ✓ Utilizar extrusora dupla-rosca co-rotacional modular para avaliar o efeito das variáveis de processo na morfologia da blenda;
- ✓ Estudar influência de sequências de misturas;
- ✓ Realizar estudo reológico mais detalhado.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, P. Influência do Tipo de Polietileno e de Compatibilizantes no Desempenho de Blendas de Poliamida 6/Polietileno. 2007a. 86f:Il.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

AGRAWAL, P., OLIVEIRA, S. I., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A. Effect of different polypropylenes and compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties of nylon 6/PP blends. *J Mater Sci.* 42, 5007–5012, 2007b.

AGRAWAL, P., OLIVEIRA, S. I., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A. Reometria de Torque, Propriedades Mecânicas e Morfologia de Blendas Compatibilizadas de PA6/PEAD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 18, 152–157, 2008.

CHIONO, V., FILIPPI, S., YORDANOV, H., MINKOVA, L., MAGAGNINI P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene-glycidylmethacrylate copolymer. *Polymer.* 44, 2423–2432, 2003.

CHIU, F. C., LAI, S. M., CHEN, Y. L., LEE, T. H., Investigation on the polyamide 6/nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. *Polymer.* 46, 11600-11609, 2005.

CHO, K., LI, F., CHOI, J. Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends. *Polymer,* 40, 1719–1729, 1999;

CORRADINI, E., RUBIRA A. F. and MUNIZ, E. C. The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PA6/PP blends. *Eur. Pol. J.,* 33, 1651-1658, 1997.

DAGLI, S.S.; XANTHOS, M. & BIESENBERGER, J.A. Kinetics Studies and Process Analysis of the Reactive Compatibilization of Nylon 6/Polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science*. 34, 1720-1730, 1994.

DI'AZ, M. F., BARBOSA, S. E., CAPIATI, N. J. Improvement of mechanical properties for PP/PS blends by in situ compatibilization. *Polymer*, 46, 6096–6101, 2005.

FILIPPI, S., CHIONO, V., POLACCO G., PACI M., MINKOVA L. I., MAGAGNINI P. Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends, 1 Ethylene/Acrylic Acid Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 10/11, 2002.

FILIPPI, S., MINKOVAB, L., DINTCHEVAC, N., NARDUCCIA, P., MAGAGNINIA, P. Comparative study of different maleic anhydride grafted compatibilizer precursors towards LDPE/PA6 blends: Morphology and mechanical properties. *Polymer*, 46, 8054–8061, 2005.

FILIPPI S., YORDANOV H., MINKOVA L., POLACCO G., TALARICO M. Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends, 4^a Maleic Anhydride and Glycidyl Methacrylate Grafted SEBS. *Macromol. Mater. Eng.*, 289, 512–523, 2004.

FOLKES, M. J. and HOPE, P. S. *Polymer Blends and Alloys*. London: Chapman & Hall, 1993.

HARRATS, C., THOMAS, S., GROENINCKX, G. Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces. Taylor & Francis Group. United States. 1, 149-157, 2006.

HASHMI, S.A.R., NEOGI, S., PANDEY, A., CHAND, N. Sliding wear of PP/UHMWPE blends: effect of blend composition. *Wear*, 247, 9–14, 2001;

JÚNIOR, E. R. Curso de Blendas poliméricas. Escola Senai Mário Amato. UFSCar, 1995.

JIANG, C. FILIPPI, S, MAGAGNINI P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes, *Polymer*. 44, 2411–2422, 2003.

LIPATOV, Y. S. and NESTEROV, A. E. Thermodynamics of Polymer Blends. *Ukraine*, 1, 227-412, 1997.

MANRICH, S. Processamento de Termoplásticos. Rosca Única, Extrusão e Matrizes, Injeção e Moldes. Artliber editora, São Paulo, v 1, 231-356, 2005.

MARGARITIS, A. G. and KALFOGLOU, N. K., J. The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PA6/PS blends *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 26, 1595-612, 1988.

MIKITAEV, K., A., LIGIDOV, M. k. and ZAIKOV, G. E. *Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications*. 1, 334-335, 2006.

PAINTER, P. C., GRAF, J. F. and COLEMAN, M. M., *Macromolecules*, 24, 5630-5638, 1991.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A. and RODOLFO J. R. A. Estado de mistura e dispersão da fase borrachosa em blendas PVC/NBR. *Polímeros*, 16, 174-181, 2006.

PINHEIRO, L. A., HU, G. H., PESSAN, L. A., CANEVAROLO, S. V. In-Line Measurements of the Morphological Parameters of PP/PA6 Blends During Extrusion in the Transient Mode. *Polymer Engineering and Science*. PPS, 22nd Annual Meeting, n. SP5-04, 2006.

PSARSKI, M., PRACELLA, M., GALESKI, A. Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/functionalized polyolefin blends. *Polymer*. 41, 4923-4932, 2000.

RABELO, M.S. Aditivação de Polímeros. Artliber editora, São Paulo. 1, 246-255, 2000.

TANG, Y., HUA Y., ZHANG, R., GUIA, Z., WANG, Z., CHEN, Z., FAN, W. Investigation on polypropylene and polyamide-6 alloys/montmorillonite nanocomposites. *Polymer*. 45, 5317-5326, 2004.

ULTRACKI, L.A. *Commercial Polymer Blends*. Canada, Chapman & Hall, 1998.

ULTRACKI, L.A. History of Commercial Polymer Alloys and Blends (from a perspective of the Patent Literature). *Polymer Engineering and Science*. 35(1), 2-17, 1995.

ULTRACKI, L. A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. New York: Hanser, 1989.

ULTRACKI, L. A. *Polymer Blends Handbook*. Netherlands, Kluwer Academic Publishers. 01, 123-339, 2002.

WANG, Y., XIAO, Y., ZHANG, Q., GAO, X-L., FU, Q. The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends. *Polymer*, 44, 1469-1480, 2003.

YANG, W., TANG, X. G., XIE, B. H., ZHU, Y. P., YANG, M. B., HOU, M. Heterogeneous Dispersion of the Compatibilizer in the Injection Molding of Polyamide 6/Polypropylene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 299-305, 2009.

YANG, Z. and MAIA, K. Crystallization and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene/polyamide 6 blends with maleic anhydride grafted

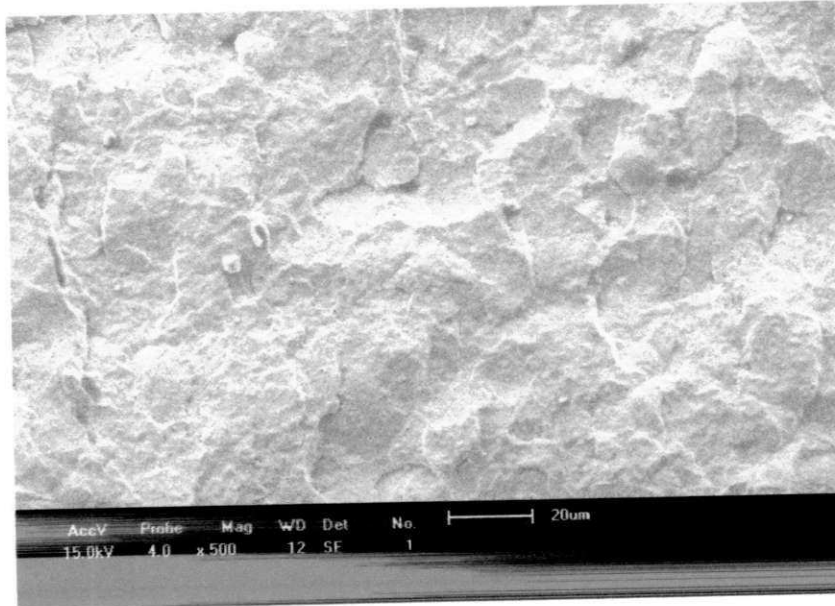
polyethylene-vinyl acetate as a compatibilizer. *Thermochimica Acta*. 511, 152-158, 2010.

ZHANG, C. L., FENG, L. F., GU X. P., HOPPE S., HU G. H. Efficiency of graft copolymers as compatibilizers for immiscible polymer blends. *Polymer*. 48, 5940-5949, 2007.

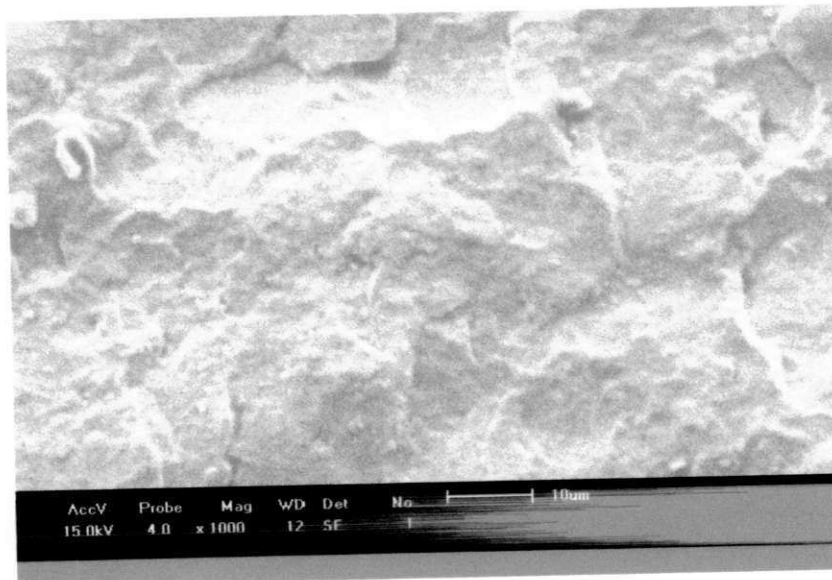
ANEXOS

ANEXO A

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP puro



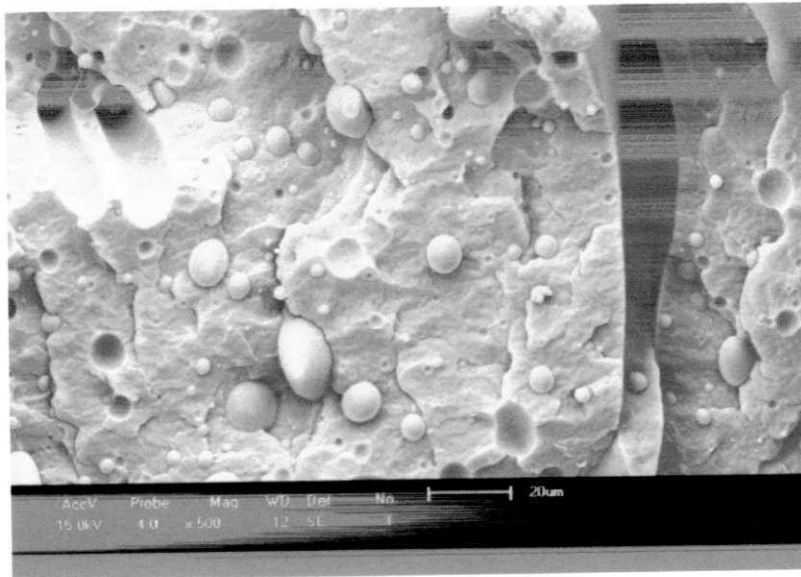
Aumento de 500X



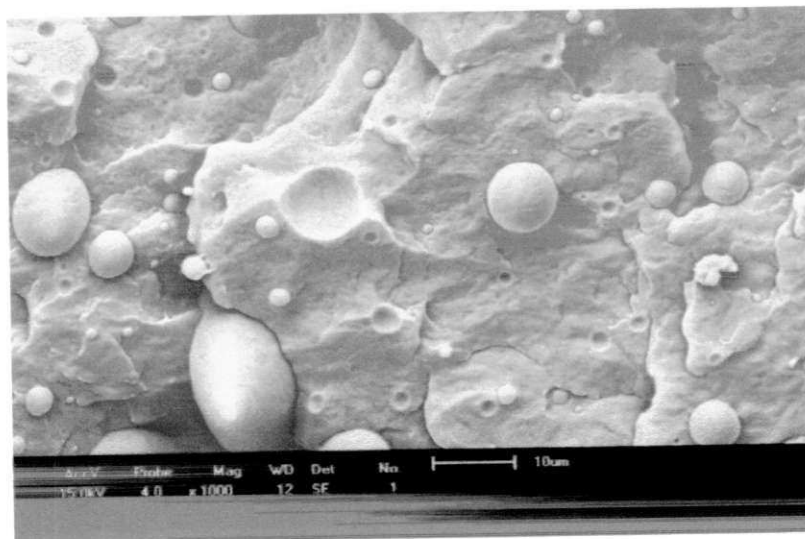
Aumento de 1000X

ANEXO B

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP/PA6 20



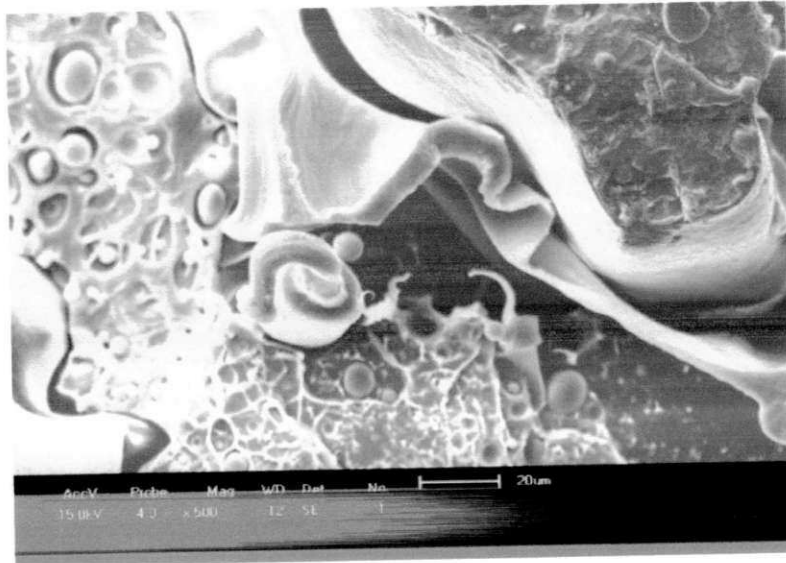
Aumento de 500X



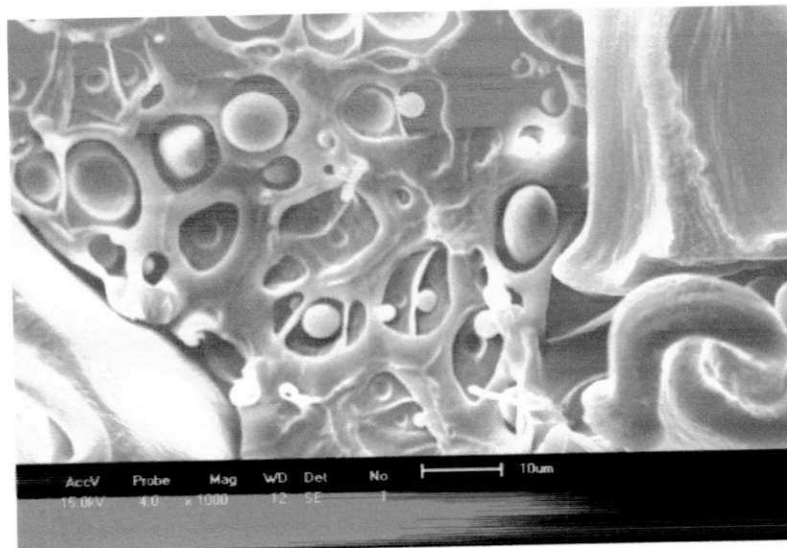
Aumento de 1000X

ANEXO C

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP/PA6 30



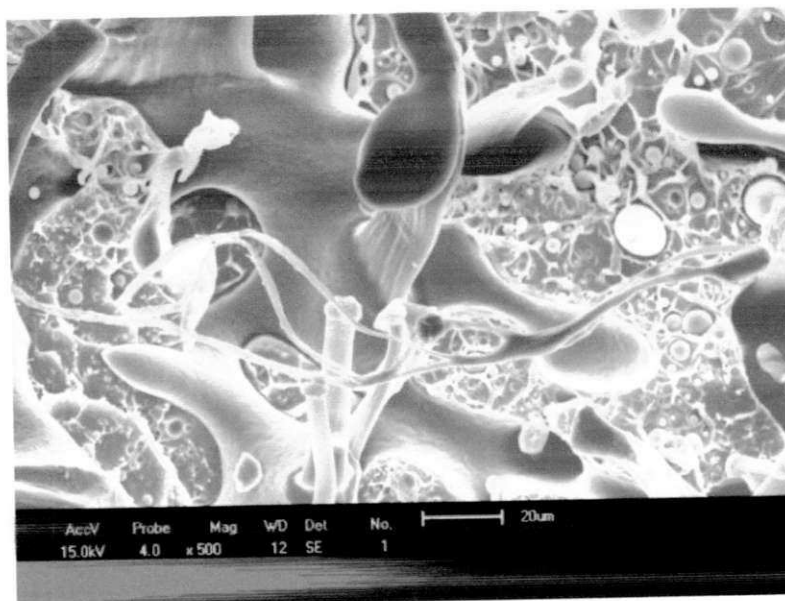
Aumento de 500X



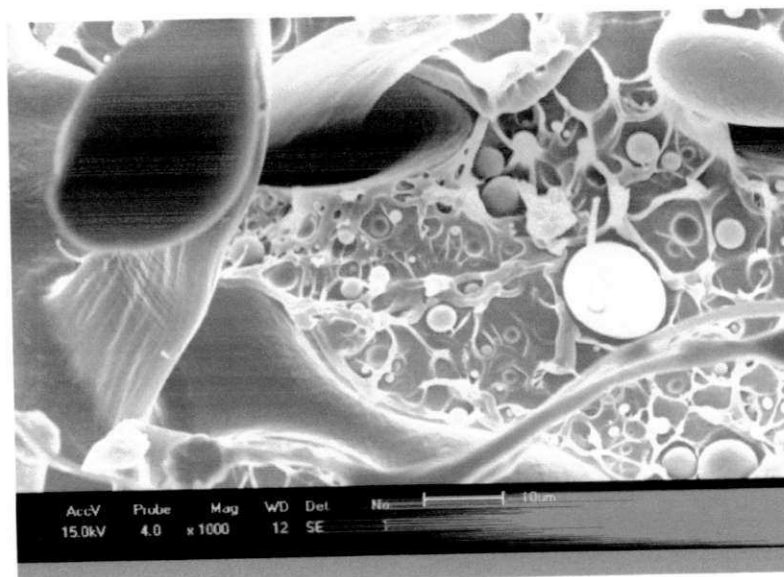
Aumento de 1000X

ANEXO D

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP/PA6 40



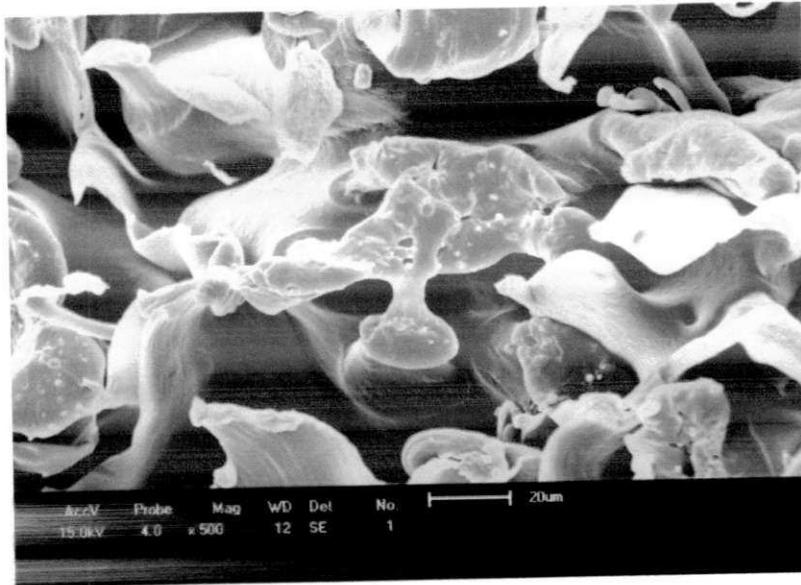
Aumento de 500X



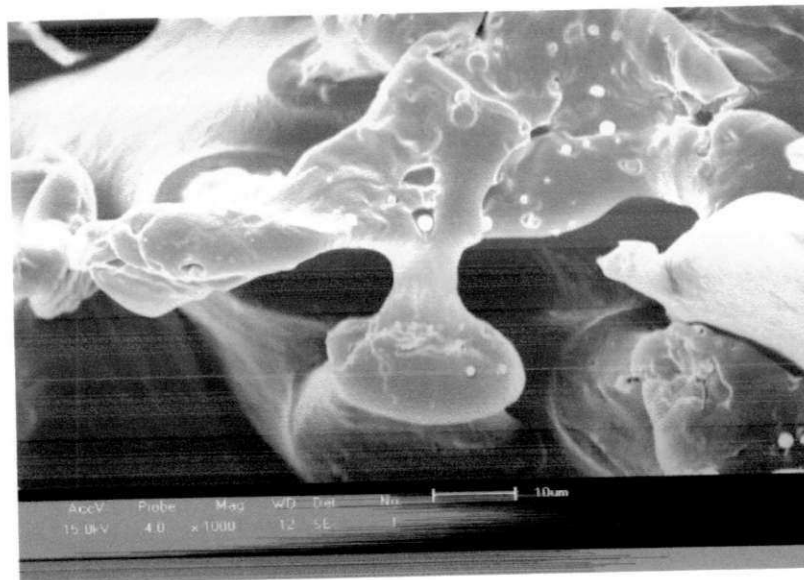
Aumento de 1000X

ANEXO E

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP/PA6 50



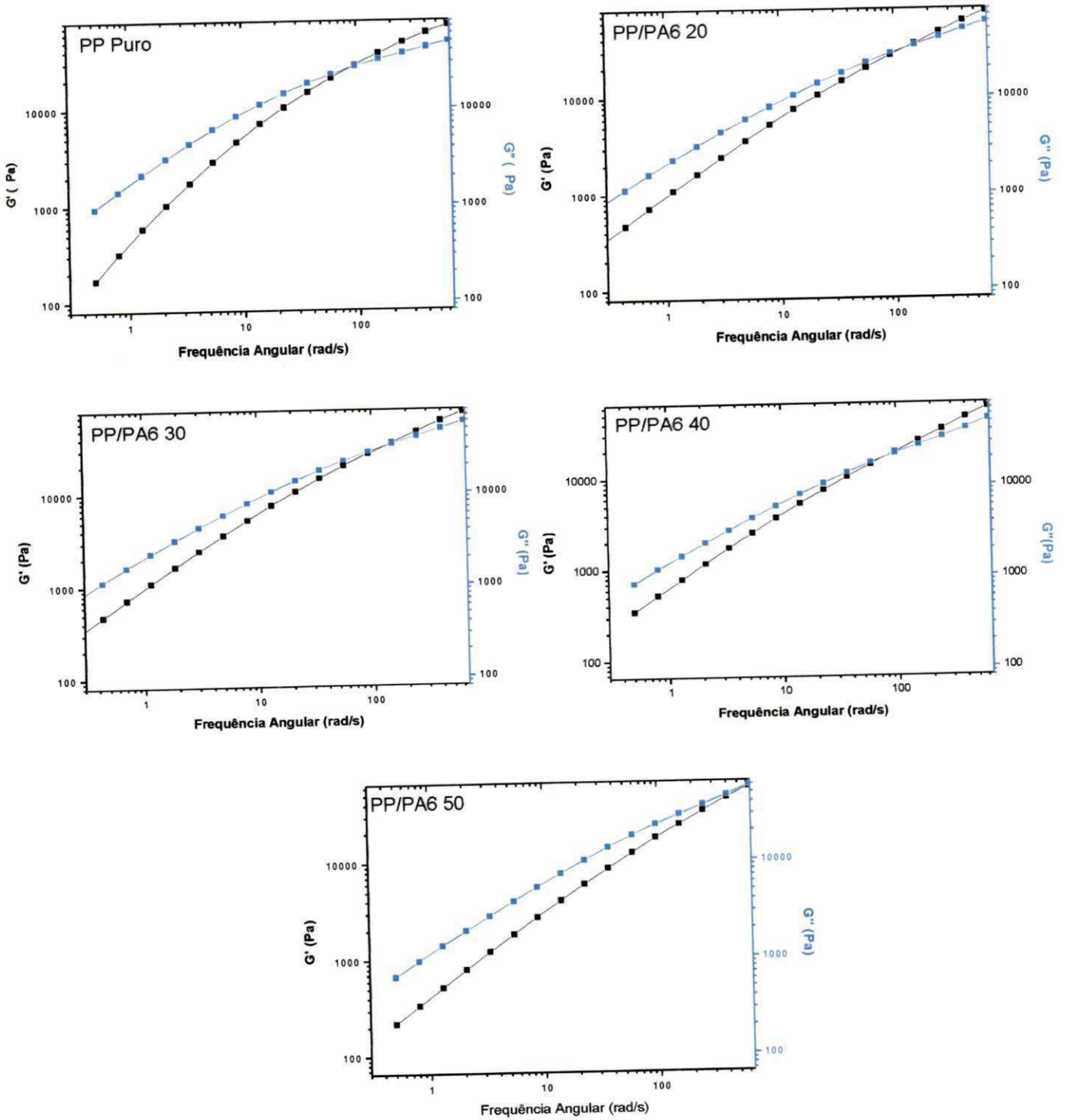
Aumento de 500X



Aumento de 1000X

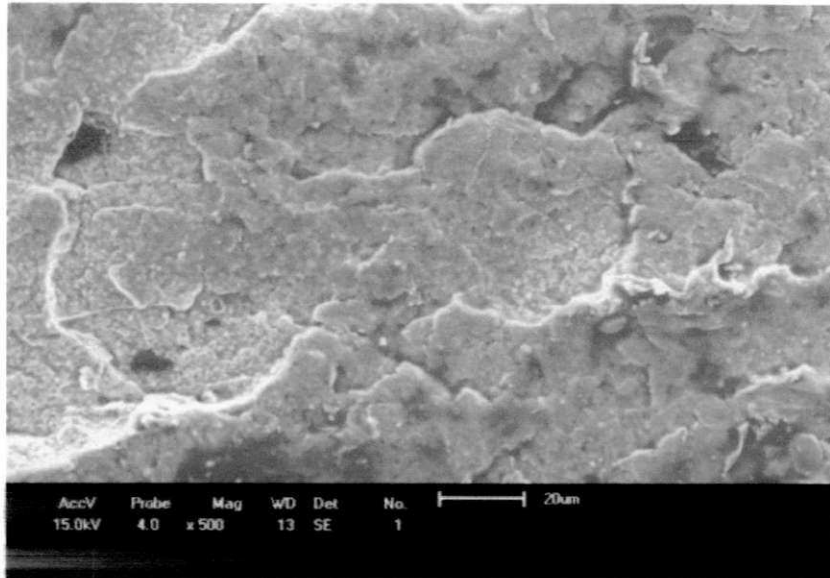
ANEXO F

Módulos de armazenamento (G') e Perda (G'') para as amostras com 20, 30, 40 e 50 % de PA6 em peso

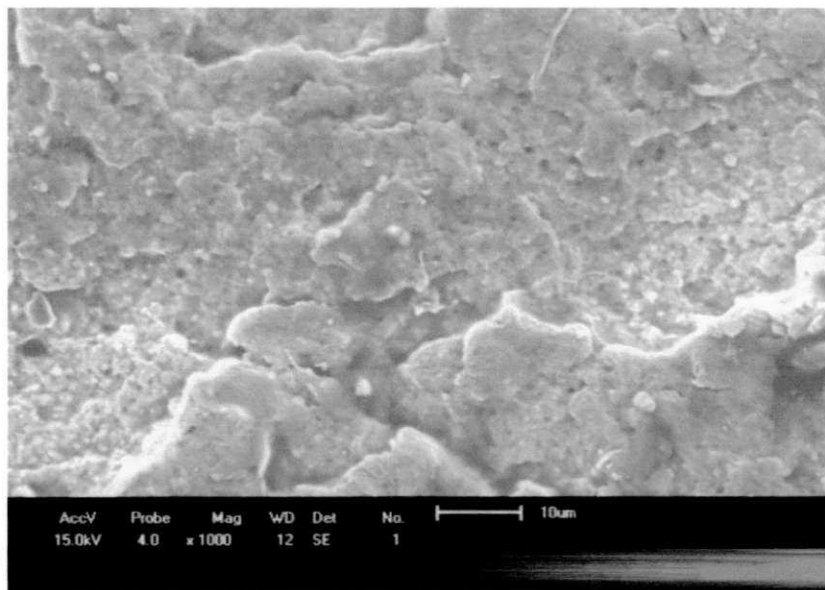


ANEXO G

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP/PA6/PPgMA



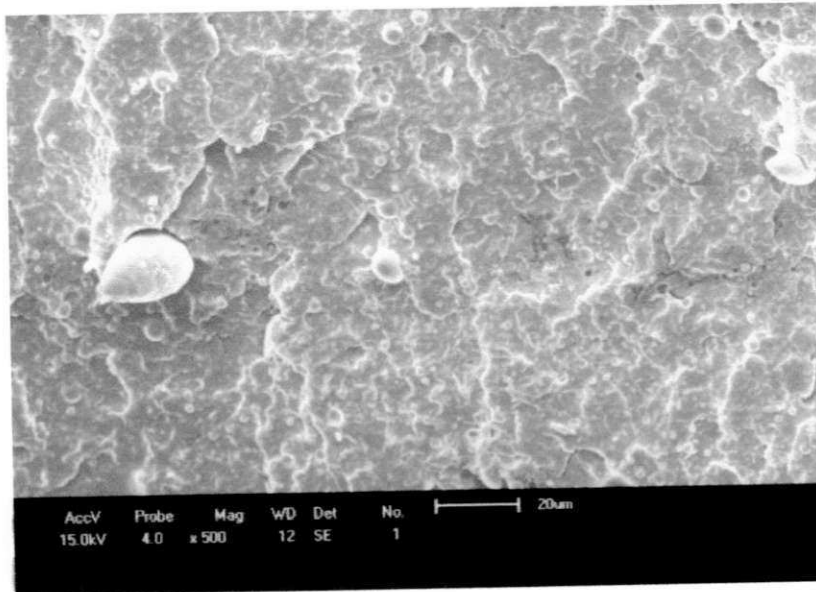
Aumento de 500X



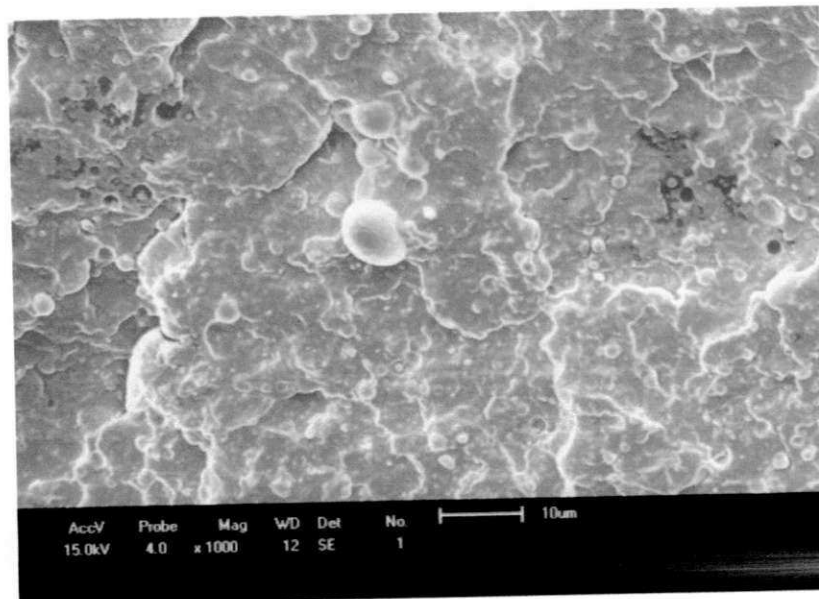
Aumento de 1000X

ANEXO H

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP/PA6/PPgAA



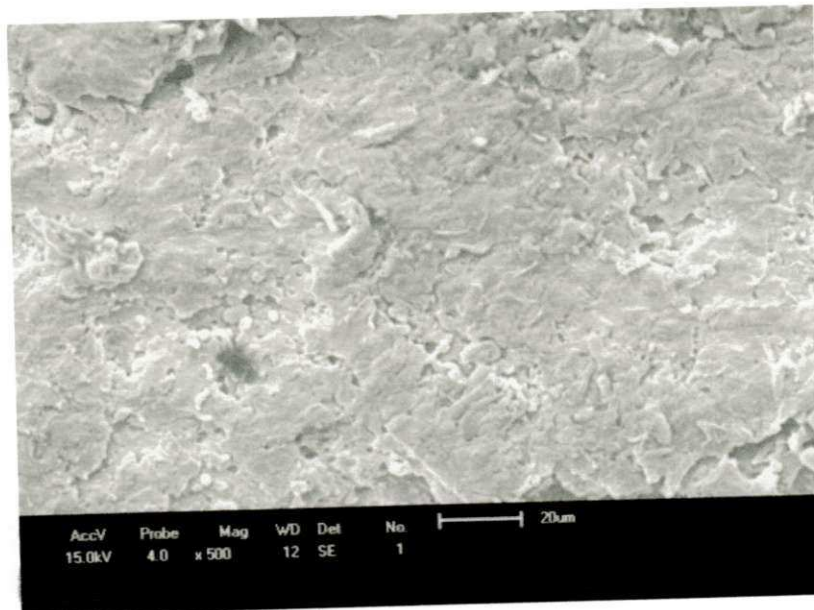
Aumento de 500X



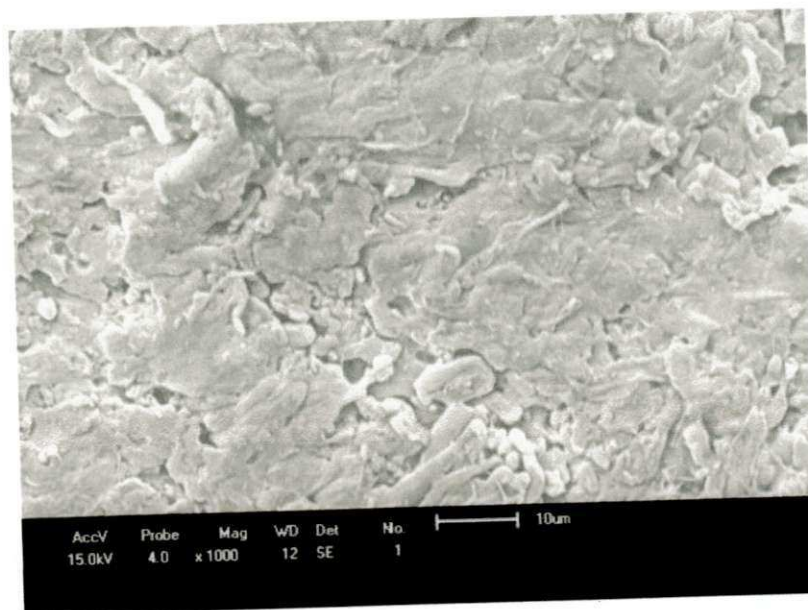
Aumento de 1000X

ANEXO I

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da composição PP/PA6/EGMA



Aumento de 500X



Aumento de 1000X

ANEXO J

Módulos de armazenamento (G') e Perda (G'') para as amostras com PP-g-MA, PP-g-AA e E-GMA

