



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química – Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

Avaliação das propriedades mecânicas e da morfologia de compósitos ternários de poliamida 6, borracha de etileno-propileno-dieno e fibras curtas de sílica

Aluna: Mariana Gava Segatelli
Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Campinas – São Paulo
Julho de 2005

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
DA UNICAMP**

Se37a Segatelli, Mariana Gava.
Avaliação das propriedades mecânicas e da morfologia de compósitos ternários de poliamida 6, borracha de etileno-propileno-dieno e fibras curtas de sílica / Mariana Gava Segatelli. -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Poliamida. 2. EPDM. 3. Fibras curtas de sílica.
I. Gonçalves, Maria do Carmo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Evaluation of the mechanical properties and the morphology of polyamide 6, ethylene-propylene-diene rubber and short silica fibers ternary composites

Palavras-chave em inglês: Polyamide, EPDM, Short silica fibers

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Físico-Química

Banca examinadora: Maria do Carmo Gonçalves (Orientadora), Elias Hage Júnior (DEMA-UFSCAR), Inez Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 26/07/2005

Dedico este trabalho de Dissertação de Mestrado aos meus amados pais, Malcir e Marlene, pelo amor incondicional, presença constante e apoio total em todos os momentos da minha vida e, ao meu querido irmão Marcelo, pelo carinho e confiança depositados.

Também quero dedicar este trabalho ao meu namorado, Cado, pelo carinho, paciência, companheirismo e por todas as provas de amor durante esta trajetória.

AGRADECIMENTOS

- ✓ Primeiramente a Deus, por estar presente em minha vida.
- ✓ À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves, por ter me recebido em seu laboratório, pela orientação, confiança e amizade durante este período.
- ✓ Às Profas. Dras. Inez Valéria Pagotto Yoshida e Maria Isabel Felisberti pelas contribuições e pelo convívio agradável.
- ✓ Às minhas amigas, Daniela e Julliana, pelas palavras acolhedoras nos momentos difíceis e que apesar da distância sempre estarão no meu coração.
- ✓ Aos amigos do laboratório, Cristiane, Adair, Silvana, Rafaelle, Tatiana e Humberto pela ajuda, conversas agradáveis e boas risadas.
- ✓ Aos demais colegas, Gisele, Rubia, Aline, Regiane, Viviane, Manuela, Juliana, Liliam, Emerson, Renato, Clodoaldo, Antônio, Cassiane, Maria Cecília e Eduardo.
- ✓ Ao Carlos Costa pela contribuição em Microscopia de Força Atômica.
- ✓ Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo auxílio financeiro concedido.
- ✓ À todos os funcionários do Instituto de Química, especialmente à Simone, Fabiana, Márcia e Diva, pelo ótimo atendimento e serviços prestados.
- ✓ À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SÚMULA CURRICULAR

1. Dados Pessoais

Nome: Mariana Gava Segatelli

Data de nascimento: 07 de abril de 1981

Naturalidade: Tupã – SP

e-mail: msegatelli@yahoo.com.br

2. Formação Acadêmica

Mestrado em Físico-Química (2003-2005)

Universidade Estadual de Campinas – Unicamp

Bacharelado em Química (1999-2002)

Universidade Estadual de Maringá – UEM

3. Principais Trabalhos Apresentados em Eventos Científicos

- ✓ Segatelli, M. G.; Bortoleto, G. G.; Bueno, M. I. M. S.; Gonçalves, M. C. **Uso de micro fluorescência de raios X para caracterização de compósitos de Nylon 6/fibras curtas de sílica.** 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas – Minas Gerais.
- ✓ Segatelli, M. G.; Costa, C. A. R.; Galembeck, F.; Gonçalves, M. C. **Local stiffness in Nylon 6/rubber blends determined by digital pulsed force mode-SPM.** Third Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, 2005, Ouro Preto – Minas Gerais.

- ✓ Silva, C. A.; Segatelli, M. G.; Machado, H. D.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. C. **Compósitos de polipropileno e fibras curtas de sílica**. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004, Porto Alegre – Rio Grande do Sul.
- ✓ Segatelli, M. G.; Gonçalves, M. C. **Nylon 6/Short Silica Fiber Composites**. The Polymer Processing Society - Americas Regional Meeting, 2004, Florianópolis - Santa Catarina.
- ✓ Segatelli, M. G.; Costa, C. A. R.; Gonçalves, M. C. **Nylon 6/EPDM-g-MA/Short Silica Fiber Composites**. III Encontro da SBPMat – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (3rd Brazilian MRS Meeting), 2004, Foz do Iguaçu – Paraná.
- ✓ Segatelli, M. G.; Pineda, E. A. G.; Hechenleitner, A. A. W. **Estudo do efeito da adição de derivados de lignina a filmes de poli(álcool vinílico)**. XI Encontro Anual de Iniciação Científica, 2002, Maringá – Paraná.

4. Publicação

M. G. Segatelli, C. A. R. Costa, F. Galembeck, M. C. Gonçalves. **“Local Stiffness in Nylon 6/Rubber Blends Determined by Digital Pulsed Force Mode-SPM”**, Microscopy and Microanalysis, 2005, aceito para publicação.

5. Curso Científico

Treinamento em **Microscopia de Varredura por Sonda – SPM**, ministrado pela Dra. Eliane de F. Chinaglia da empresa SHIMADZU, no período de 24,25/08/04, 01,14,15/09/04 e 18,19/01/05, na Universidade Estadual de Campinas – Unicamp, totalizando 40 horas.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a incorporação de fibras curtas de sílica (FS) e da borracha etileno-propileno-dieno funcionalizada com anidrido maleico (EPDM-g-AM) em polimérica de poliamida 6 (PA 6). A fibra utilizada como carga é um produto natural constituído de sílica amorfa proveniente da fossilização de animais multicelulares. Com a finalidade de promover a melhor adesão interfacial entre a fibra e a matriz polimérica, as fibras foram modificadas com aminopropiltriétoxissilano (APTS), um agente de acoplamento. Os materiais foram preparados em extrusoras monorosca e duplarosca e, submetidos a ensaios mecânicos de tração, flexão e de impacto Izod. Foram também avaliadas as características térmicas e morfológicas desses materiais. As fibras de sílica não alteraram a estabilidade térmica da PA 6 e apresentaram eficiência de reforço, dentro do intervalo de composição estudado; entretanto, o alongamento na ruptura foi comprometido. A resistência ao impacto do polímero não variou significativamente com a incorporação de FS. Por outro lado, o tipo de extrusora utilizada para processamento alterou a cristalinidade da PA 6 e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas nos compósitos binários de PA 6/FS. A modificação da superfície da fibra com APTS não foi adequada para melhorar as propriedades mecânicas, no entanto, a análise da microestrutura dos compósitos obtidos indicou adesão entre as fases. Em relação às blendas de PA 6/EPDM-g-AM, o tamanho médio de partícula da fase dispersa promoveu um efeito de tenacificação da PA 6. Os compósitos ternários de PA 6 contendo 20% de EPDM-g-AM e proporções diferentes de FS (5 a 20%) apresentaram redução na resistência ao impacto quando pequenas quantidades de FS foram adicionadas. Apesar da redução no valor desta propriedade, os compósitos obtidos exibiram boa tenacidade. Desta forma, a combinação de fibras curtas de sílica e borracha de EPDM-g-AM em poliamida 6 permitiu recuperar parcialmente a rigidez e a resistência ao impacto, que são comprometidas quando esses aditivos são utilizados separadamente.

ABSTRACT

The main goal of this work was to evaluate the incorporation of short silica fibers (SF) and ethylene-propylene-diene rubber, functionalized with maleic anhydride (EPDM-g-MA), in a polyamide 6 (PA 6) matrix. The fiber used as filler is a natural product made up of amorphous silica from the fossilization of multicellular animals. In order to promote a better interfacial adhesion between the fiber and the polymeric matrix, fibers were modified with the aminopropyltriethoxysilane (APTS) coupling agent. The materials were prepared in single and twin-screw extruders for tensile, flexural and Izod impact mechanical tests. The mechanical, morphological and thermal properties of these materials were evaluated. Silica fibers did not change the thermal stability of the polymer and presented efficiency for reinforcement. However, the elongation at break was impaired. The impact strength of the polymer did not change significantly with the SF content. On the other hand, the type of extruder used for processing changed the mechanical properties and the crystallinity of PA 6 in the PA 6/SF binary composites. The fiber surface modification with APTS was not effective, as verified by the decrease of the mechanical properties. The morphology of composites showed adhesion between the phases. Taking into account the PA 6/EPDM-g-MA blends, the average size of dispersed phase, associated to impact strength in the 20% EPDM-g-MA composition promoted a toughening effect of the blends. Ternary PA 6 composites containing 20% EPDM-g-MA and different SF amounts (5-20%) presented tendency towards the reduction of the impact strength when small SF amounts were added. In spite of the reduction in the value of this mechanical property, the composites obtained exhibited good toughness. Thus, combining short silica fibers and EPDM-g-MA rubber with polyamide 6, the stiffness and the impact strength, that are impaired when these additives are separately used, were partially recovered.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de reação entre fibra de vidro e trialcoxissilano.....	8
Figura 2. Formação de <i>crazes</i> após ensaio de tração.....	12
Figura 3. Estágios do mecanismo de deformação por microfibrilação, onde σ_o é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão.....	13
Figura 4. Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento, onde σ_o é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão.....	14
Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura mostrando a cavitação de uma partícula de PELBD em blendas de PC/PELBD.....	15
Figura 6. Reação proposta entre EPDM-g-AM e PA 6.....	18
Figura 7. Representação esquemática da retirada dos filetes dos corpos de prova para obtenção de fraturas.....	29
Figura 8. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das fibras de sílica	33
Figura 9. Difratograma de raios X das fibras de sílica.....	35
Figura 10. Reação proposta de modificação da superfície da fibra de sílica utilizando aminopropiltrietoxissilano como agente de acoplamento.....	36
Figura 11. Espectros infravermelho das fibras de sílica não modificadas e modificadas com APTS, obtidos por reflectância difusa.....	38
Figura 12. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das fibras de sílica não modificadas (a) e modificadas com APTS (b).....	39
Figura 13. Curvas termogravimétricas para PA 6 e compósitos PA 6/FS obtidos em extrusora monorosca (a) e duplarosca (b).....	40
Figura 14. Entalpia de fusão da PA 6 em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS processados em monorosca e duplarosca.....	42
Figura 15. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura: (a) PA 6, (b) PA 6/FS 95/5 (c) PA 6/FS 90/10 e (d) PA 6/FS 80/20 processados em monorosca.....	44
Figura 16. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura: (a) PA 6/FS 95/5 e (b) PA 6/FS 80/20, processados em duplarosca.....	45
Figura 17. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura dos compósitos PA 6/FS 80/20, preparados em extrusoras monorosca (a) e duplarosca (b).....	45

Figura 18. Espectro de EDS (a), imagem de elétrons secundários (b) e distribuição da concentração atômica de carbono na superfície da fibra (c), obtidos da superfície de fratura criogênica do compósito PA 6/FS 95/5 processado na duplarosca.....	47
Figura 19. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b) e alongamento na ruptura (c) em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS preparados em extrusoras monorosca e duplarosca, obtidos em ensaios de tração.....	48
Figura 20. Módulo de flexão em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS preparados em extrusoras monorosca e duplarosca, obtidos em ensaios de flexão.....	51
Figura 21. Resistência ao impacto Izod em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS processados em monorosca e duplarosca.....	52
Figura 22. Distribuição de tamanho das fibras: (a) antes e após processamento utilizando extrusora monorosca (b) e duplarosca (c).....	53
Figura 23. Curvas de torque em função do tempo para os polímeros PA 6 e EPDM-g-AM e para as blendas PA 6/EPDM-g-AM.....	56
Figura 24. Curvas termogravimétricas para PA 6, EPDM-g-AM e para as blendas PA 6/EPDM-g-AM.....	57
Figura 25. Soluções do teste de Molau com ácido fórmico depois de 30 dias de repouso: (a) PA 6 e (b) PA 6/EPDM-g-AM 80/20.....	58
Figura 26. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo de superfícies de fratura: (a) PA 6, (b) PA 6/EPDM-g-AM 95/5 (c) PA 6/EPDM-g-AM 90/10 e (d) PA 6/EPDM-g-AM 80/20.....	60
Figura 27. Reação entre o corante OsO ₄ e compostos diênicos mostrando a enxertia do OsO ₄ às duplas ligações.....	61
Figura 28. Micrografias eletrônicas de transmissão: (a) PA 6, (b) PA 6/EPDM-g-AM 95/5 (c) PA 6/EPDM-g-AM 90/10 e (d) PA 6/EPDM-g-AM 80/20. As amostras foram obtidas por ultramicrotomia a -100 °C e coradas com OsO ₄	63
Figura 29. Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.....	65
Figura 30. Oscilação da cerâmica piezoelétrica (linha pontilhada) e sinal de força do cantilever (linha contínua) durante um período de modulação.....	66
Figura 31. Imagens de topografia (a) e de dureza (b) obtidas por DPFM para a blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20.....	69
Figura 32. Perfil de linha da imagem de dureza da blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20.....	69

Figura 33. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b) e alongamento na ruptura (c) obtidos em ensaios de tração. Módulo de flexão (d) obtido em ensaios de flexão, em função da concentração de EPDM-g-AM para as blendas PA 6/EPDM-g-AM.....	71
Figura 34. Resistência ao impacto Izod em função da concentração de EPDM-g-AM para as blendas PA 6/EPDM-g-AM.....	72
Figura 35. Curvas de torque após 3 minutos de mistura em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/SF e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS utilizando FS modificada e sem modificação.....	74
Figura 36. Curvas termogravimétricas para PA 6, PA 6/EPDM-g-AM 80/20 e compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.....	75
Figura 37. Entalpias de fusão da PA 6 em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.....	76
Figura 38. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura: (a) PA 6/EPDM-g-AM 80/20, (b) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/5, (c) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/10 e (d) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/20.....	78
Figura 39. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b) e alongamento na ruptura (c) obtidos em ensaios de tração e módulo de flexão (d) obtido em ensaios de flexão, em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.....	80
Figura 40. Resistência ao impacto Izod em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.....	81
Figura 41. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b), tensão na ruptura (c) e alongamento na ruptura (d), em função da concentração de FS para os compósitos (PA 6/EPDM-g-AM)/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS modificada, obtidos em ensaios de tração.....	83
Figura 42. Módulo de flexão (a) obtido a partir de ensaios de flexão, e resistência ao impacto Izod (b) para os compósitos (PA 6/EPDM-g-AM)/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS modificada, em função da concentração de FS.....	84
Figura 43. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície de fratura de corpos de prova: (a) PA 6/EPDM-g-AM 80/20, (b) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/5, (c) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/10 e (d) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/20 contendo FS modificadas.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características ideais das cargas em função dos requisitos dos compósitos.....	10
Tabela 2. Materiais utilizados.....	22
Tabela 3. Composição química das fibras de sílica obtida por XRF.....	35
Tabela 4. Entalpias de fusão (ΔH_f) da PA 6 e temperaturas de fusão (T_f) obtidas a partir do segundo aquecimento.....	42
Tabela 5. Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração para os compósitos PA 6/FS processados em extrusoras monorosca e duplarosca.....	52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Cargas em matrizes poliméricas.....	3
1.2. Tenacificação de polímeros.....	11
1.2.1. Parâmetros que influenciam a resistência ao impacto de blendas de poliamida e elastômeros.....	16
1.3. Cargas x modificadores de impacto.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1. Materiais de partida.....	22
3.2. Métodos.....	23
3.2.1. Modificação das fibras de sílica.....	23
3.2.2. Preparação das blendas e dos compósitos.....	24
3.2.3. <i>Caracterização das fibras de sílica</i>	26
3.2.3.1. Espectroscopia infravermelho (FTIR).....	26
3.2.3.2. Difratomia de raios X (XRD).....	26
3.2.3.3. Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF).....	26
3.2.3.4. Área superficial.....	27
3.2.3.5. Microscopia óptica (OM).....	27
3.2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)....	27
3.2.4. <i>Caracterização das blendas e dos compósitos</i>	28
3.2.4.1. Reometria de torque.....	28
3.2.4.2. Análises térmicas.....	28
3.2.4.2.1. Termogravimetria (TG).....	28
3.2.4.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	28
3.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)....	29
3.2.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	30
3.2.4.5. Microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital (DPFM-AFM)....	31

3.2.4.6. Teste de Molau.....	31
3.2.4.7. Propriedades mecânicas.....	31
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
4.1. Caracterização das fibras de sílica.....	33
4.2. Efeito da modificação das fibras de sílica.....	36
4.3. Caracterização das blendas e dos compósitos.....	39
4.3.1. Compósitos de PA 6/FS.....	39
4.3.1.1. Análises térmicas.....	39
4.3.1.1.1. Termogravimetria (TG).....	39
4.3.1.1.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	41
4.3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)....	43
4.3.1.3. Propriedades mecânicas.....	46
4.3.2. Blendas de PA 6/EPDM-g-AM.....	55
4.3.2.1. Reometria de torque.....	55
4.3.2.2. Análises térmicas.....	57
4.3.2.2.1. Termogravimetria (TG).....	57
4.3.2.3. Teste de Molau.....	57
4.3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)....	59
4.3.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	60
4.3.2.6. Microscopia de força atômica (AFM).....	64
4.3.2.6.1. Microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital (DPFM-AFM)..	65
4.3.2.7. Propriedades mecânicas.....	70
4.3.3. Compósitos de (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.....	73
4.3.3.1. Reometria de torque.....	73
4.3.3.2. Análises térmicas.....	75
4.3.3.2.1. Termogravimetria (TG).....	75
4.3.3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	76
4.3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)....	77
4.3.3.4. Propriedades mecânicas.....	79

4.3.4. Compósitos de (PA 6/EPDM-g-AM)/FS modificada.....	82
4.3.4.1. Propriedades mecânicas x morfologia.....	82
5. CONCLUSÕES.....	87
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos caracterizados pelo nome de poliamidas (PA) são popularmente e comercialmente conhecidos como nylons. A síntese da primeira poliamida foi através das pesquisas realizadas por W. H. Carothers, em 1928.¹ Carothers e colaboradores descobriram que os produtos de condensação de diácidos e diaminas eram polimerizáveis e apresentavam cadeias longas. A primeira poliamida resultou da condensação da hexametilenodiamina, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, com o ácido adípico, $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$, denominada poliamida 6,6. Este nome derivou do número de átomos de carbono nos reagentes. Outro produto desenvolvido foi a poliamida 6,10, produzida a partir da hexametilenodiamina e do ácido sebácico, $\text{COOH}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$.

Mais tarde foi desenvolvido um método diferente de preparar poliamidas que consistiu na condensação de certos ω -aminoácidos. As poliamidas produzidas por este método foram designadas por um único número, proveniente do número de átomos de carbono do aminoácido. Exemplos de poliamidas preparadas por este método incluem a poliamida 6, $[-(\text{CH}_2)_5\text{-CONH-}]_n$, preparada a partir de ω -aminoácido caprótico e a poliamida 11, a partir do ácido ω -aminoundecanóico.¹

Apesar das poliamidas serem utilizadas inicialmente na forma de fibras no setor têxtil, atualmente assumem importância em outras aplicações. São amplamente empregadas em processos de extrusão e injeção para fabricação de peças incluindo as moldadas a sopro. Muitas das aplicações estão no campo da engenharia. Um polímero termoplástico utilizado em aplicações de engenharia deve desempenhar funções semelhantes ou até melhores do que peças originalmente fabricadas em metal.^{1,2}

Poliamida 6 (PA 6) é um dos polímeros termoplásticos mais empregados em aplicações de engenharia, por apresentar fácil processabilidade aliada a excelentes propriedades mecânicas.³ Algumas das suas propriedades mais importantes incluem resistência química e à abrasão, alto ponto de fusão, baixo coeficiente de fricção, rigidez, resistência mecânica e tenacidade.² Por outro lado, a poliamida 6 pura

apresenta alguns inconvenientes como baixa temperatura de distorção térmica (HDT), baixa estabilidade dimensional, alta absorção de umidade e sensibilidade ao entalhe quando testada sob impacto, o que limita sua utilização para aplicações mais específicas.^{4,5} Para ensaios mecânicos que utilizam amostras entalhadas, a poliamida 6 possui uma baixa resistência ao impacto (em torno de 60 J/m), além de apresentar comportamento de fratura frágil em baixas temperaturas. Em contrapartida, este polímero exibe uma alta resistência ao impacto em amostras não entalhadas. Logo, PA 6 apresenta uma grande resistência à iniciação da trinca, porém uma baixa resistência à sua propagação, sendo assim classificada como um polímero pseudo-dúctil. Materiais que apresentam resistência à propagação da trinca são importantes em peças que apresentam cantos vivos ou quando a peça final está parcialmente danificada.^{6,7}

Os polímeros em geral não apresentam um conjunto de propriedades que atenda todas as necessidades do mercado, então, cada vez mais buscam-se alternativas para obtenção de polímeros com melhores propriedades. A utilização de cargas em matrizes poliméricas é um método útil para isto. A adição de cargas tem como resultado a melhora na rigidez do polímero, por outro lado, geralmente tem como consequência a diminuição da resistência ao impacto do material. A melhora na propriedade de tenacidade de um material polimérico é obtida com o uso de borrachas. Com isso, o uso combinado desses dois aditivos parece ser uma alternativa promissora para obtenção de materiais com propriedades balanceadas de rigidez e resistência ao impacto.

A seguir será discutido separadamente o efeito das cargas e dos modificadores de impacto em matrizes poliméricas para obtenção de materiais com melhores propriedades.

1.1. Cargas em matrizes poliméricas

Inicialmente as cargas eram adicionadas ao polímero para diminuir o custo do produto e foram denominadas de cargas inativas ou de enchimento. Entretanto, com o avanço das pesquisas, percebeu-se que alguns tipos de cargas podiam melhorar as propriedades mecânicas.

As cargas que promovem um efeito sinérgico de propriedades são caracterizadas como cargas ativas ou reforçantes. As cargas em geral podem ser definidas como um material sólido não solúvel no polímero, independente da forma e função que exercem, podendo ser orgânica ou inorgânica, de origem natural ou sintética. Com isso, as cargas reforçantes ou não, que constituem a fase dispersa, são adicionadas a uma fase contínua ou matriz, representada pelo polímero, originando assim um compósito polimérico.⁸ Para que um produto final seja considerado um compósito é necessário que este seja manufaturado, constituído de duas ou mais fases distintas física e/ou quimicamente, separadas entre si por uma interface e ainda que possua características não apresentadas pelos constituintes isolados.⁹

As cargas inorgânicas mais empregadas em matrizes de poliamidas incluem talco, argilas, wolastonita, sílica, mica, fibras curtas e longas de vidro, carbonato de cálcio, entre outras.¹⁰ Dentre estas, fibras curtas de vidro são as cargas reforçantes mais populares utilizadas em poliamidas alifáticas, bem como em poliéster insaturado, polipropileno e poliésteres aromáticos saturados.¹¹ A estrutura interna da fibra de vidro é representada por uma cadeia aleatória de vidro amorfo, enquanto que sua superfície caracteriza-se por uma estrutura semi-orientada na direção longitudinal, conferindo assim uma excelente resistência à tração.¹² Muitas pesquisas têm sido conduzidas a fim de investigar o efeito das fibras de vidro em matrizes poliméricas.¹³⁻¹⁹

Cargas inertes apresentam baixo custo, entretanto seu uso em matrizes poliméricas geralmente resulta na redução da resistência à tração e compromete o acabamento superficial da peça. Cargas reforçantes melhoram a resistência à tração,

mas apresentam maior custo e, no caso das cargas fibrosas, tornam ainda o produto anisotrópico. A resistência ao impacto pode variar conforme a natureza da matriz polimérica. Assim, cargas rígidas em matrizes dúcteis, como polipropileno, poliamida e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) sob certas condições de ensaio, geralmente reduzem a tenacidade do polímero, enquanto que em matrizes frágeis, como poliestireno, podem acarretar no aumento da resistência ao impacto do compósito.⁸

As propriedades mecânicas finais dos compósitos poliméricos dependem basicamente dos seguintes parâmetros: natureza das cargas, orientação e distribuição das cargas na matriz polimérica e adesão interfacial carga-matriz.

Natureza das cargas

Primeiramente o tamanho das partículas é importante, uma vez que determina a área de contato com a matriz. Para uma determinada concentração de carga, a maior área de contato entre a carga e a matriz pode resultar em melhores propriedades mecânicas. Cargas porosas são interessantes, já que além de apresentarem uma boa adesão mecânica pode ocorrer difusão das cadeias do polímero na estrutura da carga promovendo melhor interação carga-polímero.

Um parâmetro que está diretamente relacionado com o tamanho da carga é a razão de aspecto. Este parâmetro é definido como sendo a razão entre a maior e a menor dimensão da carga. No caso de cargas fibrosas, a razão de aspecto (l/d) é definida como a razão entre o comprimento (l) e o diâmetro (d) da fibra. É conhecido que cargas contendo alta razão de aspecto resultam em materiais que apresentam maior transferência de tensões. Com isso, as cargas fibrosas (razão de aspecto maior que 1) são as mais eficientes na transferência de tensões quando solicitadas mecanicamente para atuarem como reforço, uma vez que promovem o aumento da resistência à tração e do módulo de Young.

Existe um valor de razão de aspecto crítico $(l/d)_c$, abaixo do qual a resistência mecânica pode ser reduzida acentuadamente, devido à redução da eficiência na transferência de tensão. Kelly e Tyson²⁰ desenvolveram a seguinte relação:

$$\left(\frac{l}{d}\right)_c = \frac{\sigma_f}{2\tau_{fm}} \quad (1)$$

Na equação 1, σ_f é a resistência na ruptura da fibra e τ_{fm} é a resistência ao cisalhamento interfacial fibra-matriz.

Para uma situação em que as fibras de vidro se encontram perfeitamente ligadas à matriz polimérica, a resistência ao cisalhamento interfacial se torna igual ao cisalhamento da matriz, que é 59 MPa, no caso específico da PA 6. Neste caso, tomando-se o valor típico de resistência na ruptura da fibra (1500 MPa), é obtido o valor de razão de aspecto crítico de 13.²¹

O modelo proposto sugere que a distribuição de transferência de tensões na interface fibra-polímero é mais efetiva quando as fibras apresentam valor de razão de aspecto acima do valor crítico. Logo, se a fibra apresentar um comprimento menor que o valor crítico, a distribuição de tensões durante a solicitação mecânica não será efetiva ocasionando assim a fragilização indesejável do material.⁸

Glenn e colaboradores¹³ investigaram o efeito do tamanho de fibras de vidro na tenacidade de compósitos empregando-se diferentes matrizes poliméricas. Os autores analisaram a resistência ao impacto Izod dos compósitos poliméricos utilizando fibras curtas e longas de vidro à temperatura ambiente e à -40 °C. Foi verificado que os materiais reforçados com fibras longas exibiram resistência ao impacto Izod bem superior (>100%) em relação àqueles reforçados com fibras curtas, independente do tipo de matriz e da temperatura. Este resultado sugeriu que as fibras longas de vidro apresentaram menor sensibilidade ao entalhe nos compósitos em relação às fibras curtas de vidro. Segundo eles, o resultado não é surpreendente, já que as fibras longas

de vidro são mais resistentes à propagação das trincas. Apesar dos autores não mencionarem, a distribuição de transferência de tensões na interface fibra-polímero é provavelmente mais eficiente nos compósitos reforçados com fibras longas de vidro.

Orientação e distribuição das cargas

Cargas fibrosas tendem a se orientar durante o processamento, tornando o produto anisotrópico. Este fato foi constatado por Norman e Robertson,²² ao analisarem a energia de fratura de compósitos, considerando a posição da fibra em relação ao plano de fratura. As fibras de vidro foram misturadas a um monômero fotopolimerizável previamente à aplicação de um campo elétrico. O alinhamento das fibras foi conseguido com a aplicação do campo elétrico ao monômero durante a sua polimerização. Foram investigadas situações em que as fibras de vidro estavam distribuídas aleatoriamente no polímero, perpendiculares ao plano de fratura e paralelas a este plano. Foi constatado que na composição de 10% de fibras, a energia de fratura exibiu praticamente o mesmo comportamento para todos os casos analisados. Entretanto, quando 30% de fibras de vidro foram adicionadas, o compósito que continha a fibra orientada perpendicularmente ao plano de fratura apresentou o maior valor de energia de fratura (1910 J m^{-2}), seguida da fibra orientada aleatoriamente (780 J m^{-2}) e da fibra orientada paralelamente, que exibiu a menor energia de fratura ($\sim 525 \text{ J m}^{-2}$).

Lumini e Pavan²² investigaram o comportamento de fratura da poliamida com fibras de vidro uniformemente alinhadas a diferentes ângulos. Eles verificaram que o material fraturou em todas as condições de orientação das fibras analisadas, exceto quando estas se apresentavam orientadas quase perpendicularmente ao plano de fratura.

Uma condição necessária para se ter boas propriedades mecânicas do material final é a boa dispersão das partículas na matriz polimérica. Cargas em geral são passíveis de formarem aglomerados que dificultam a adesão com a matriz e,

conseqüentemente, encurtam a vida útil do produto. Para contornar este problema, opta-se pelo uso de extrusora duplarosca ou misturadores internos, já que esses equipamentos promovem boa dispersão das partículas devido ao seu elevado cisalhamento. Em se tratando de cargas fibrosas, é muito comum ocorrer a fragmentação das fibras durante o processo de mistura devido ao alto cisalhamento imposto nesses equipamentos. Esse efeito é mais pronunciado no caso de fibras longas. Com a finalidade de minimizar a quebra das fibras, a mistura polímero/fibra pode ser adicionada diretamente à injetora. Por outro lado, a boa dispersão e o acabamento superficial neste caso são deficientes. Uma outra maneira de conservar a integridade das partículas é através da adição das cargas em uma posição da extrusora localizada após a fusão do polímero.

Sui e colaboradores²³ avaliaram o efeito do tipo de processamento nas propriedades mecânicas de blendas de poliamida 6,6 com borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) reforçadas com fibras curtas de vidro. Os materiais foram preparados por extrusão seguida de moldagem por injeção, como também através de uma única etapa de moldagem por injeção. As propriedades mecânicas dos materiais obtidos por uma única etapa de processamento foram superiores àquelas dos materiais produzidos por duas etapas de processamento. Os resultados foram discutidos baseados na maior degradação do comprimento das fibras durante o processo de mistura na extrusora duplarosca. A diminuição do comprimento das fibras leva à uma razão de aspecto menor, que pode prejudicar a eficiência na transferência de tensões entre a matriz e as fibras, resultando em propriedades mecânicas inferiores.

Adesão interfacial carga-matriz

A melhora nas propriedades mecânicas após a adição de cargas reforçantes ocorre através da transferência de tensões entre a matriz e a carga. Esta transferência

de tensões só é possível se a adesão na interface for suficientemente alta, já que essa transferência ocorre através da região de contato entre as fases.

Para que uma interface seja forte a ponto de melhorar as propriedades do material, o contato entre a carga e a matriz deve ser altamente eficaz. Em outras palavras, o grau de molhabilidade entre os constituintes deve ser o mais alto possível. Infelizmente, essa situação nem sempre é obtida devido aos diferentes tipos de grupos funcionais existentes entre os polímeros e as cargas. Normalmente, as cargas inorgânicas usuais empregadas em polímeros exibem uma alta energia superficial devido à sua natureza hidrofílica. Como os polímeros, em sua maioria, apresentam um caráter hidrofóbico, não ocorrem interações interfaciais satisfatórias prejudicando assim a adesão na interface carga-polímero.⁵

Um método bastante comum e eficiente para promover melhor adesão entre a carga e a matriz polimérica é através da modificação química da superfície da carga. Para isto, silanos atuando como agentes de acoplamento (promotores de adesão)²⁴⁻²⁶ são normalmente utilizados, bem como titanatos e zirconatos.²⁷

Organossilanos de fórmula geral $Y(CH_2)_3SiX_3$, onde X representa um grupo facilmente hidrolisável (grupos metóxi, etóxi, cloreto) e Y corresponde ao grupo orgânico funcional reativo (grupos amina, epóxi), são interessantes e muito utilizados para promover adesão devido à dupla funcionalidade em sua estrutura química. A Figura 1 mostra uma reação esquemática de funcionalização da superfície da fibra de vidro, empregando um trialcoxissilano como agente de acoplamento.²⁸

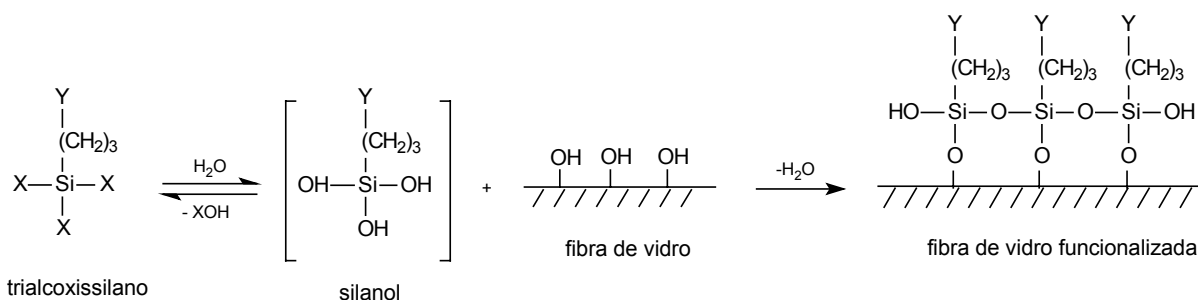


Figura 1. Esquema de reação entre fibra de vidro e trialcoxissilano.²⁴

O trialcóxissilano hidrolisa facilmente na presença de água para formar o correspondente silanol, o agente ativo na reação de funcionalização. Esses grupos silanóis formados podem condensar entre si e também com grupos hidroxila presentes na superfície da fibra de vidro, formando então ligações siloxano. Assim, o grupo orgânico funcional fica exposto na superfície da fibra, podendo reagir com a matriz polimérica, desde que o mesmo tenha funcionalidade apropriada. Portanto, os silanos podem atuar como ponte entre a carga e o polímero, contribuindo positivamente para a adesão interfacial.

Tendo em mente as considerações abordadas, a obtenção de compósitos poliméricos com desempenho mecânico satisfatório depende de um conjunto de fatores que devem ser considerados. Entretanto, não existem características ideais de uma carga que satisfaçam a todas as propriedades dos compósitos. A Tabela 1 ilustra alguns requisitos comuns de materiais compósitos juntamente com as características necessárias das cargas utilizadas.⁸

Tabela 1. Características ideais das cargas em função dos requisitos dos compósitos.⁸

Requisito do compósito	Propriedade da carga
Preparação	
Armazenagem da carga	Baixa absorção de umidade
Mistura adequada	Boa molhabilidade, boa dispersibilidade, sem redução no tamanho das fibras
Baixa viscosidade	Partículas arredondadas de baixa superfície específica, baixa energia superficial
Processamento	
Baixa retração, sem formação de fissuras e rápida desmoldagem	Baixo coeficiente de expansão térmica, distribuição uniforme, boa adesão com o polímero
Baixa abrasão	Baixa dureza, partículas pequenas e arredondadas
Propriedades	
Alta resistência à tração e alta rigidez	Resistência e rigidez superiores à matriz, elevada L/D, boa adesão com matriz e uniformidade de dispersão
Alta resistência ao impacto	Fibras longas, adesão com matriz não tão perfeita
Resistência ao intemperismo	Resistência à radiação UV, resistência química, ausência de íons metálicos
Boa qualidade superficial	Partículas pequenas e arredondadas ou lamelares

1.2. Tenacificação de polímeros

O uso de polímeros vítreos ou semicristalinos para determinadas aplicações é limitado em decorrência da sua baixa resistência ao impacto em temperaturas sub-ambientais. Para que os polímeros apresentem uma tenacidade maior, ou seja, melhor resistência ao impacto, alguns procedimentos são normalmente utilizados: adição de plastificantes, uso de comonômeros para sintetizar polímeros e adição de modificadores de impacto.⁸ Nesta seção será dada ênfase ao último método, devido ao fato de ser um dos métodos mais empregados para a tenacificação de polímeros.

Tenacidade é a medida da quantidade de energia que um determinado material pode absorver antes de fraturar.^{13,29} Para que um material apresente comportamento dúctil é necessário que haja uma grande quantidade de deformação antes de ocorrer a fratura. A adição de modificadores de impacto como fase dispersa a polímeros permite que sejam criados mecanismos de deformação capazes de dissipar energia após a tensão aplicada.⁸

Os principais mecanismos de deformação que proporcionam a tenacificação de polímeros contendo borrachas são: microfibrilação (“crazing”), escoamento por cisalhamento (“shear yielding”) e cavitação (“cavitation”).

Mecanismo de deformação por microfibrilação (“crazing”)

Quando uma tensão é aplicada a um polímero vítreo, o material responde com formação de micro-vazios que se desenvolvem em um plano perpendicular à direção da tensão. Ao invés desses buracos se propagarem e formarem uma trinca, como acontece com os metais, os mesmos são estabilizados por fibrilas compostas de material polimérico orientado.³⁰ As fibrilas atravessam os vazios e evitam a formação de uma trinca catastrófica. Esses vazios são chamados de microfibrilações ou *crazes*

(Figura 2), e se iniciam em regiões com alta concentração de tensão, como regiões próximas a defeitos estruturais ou regiões próximas a partículas dispersas.

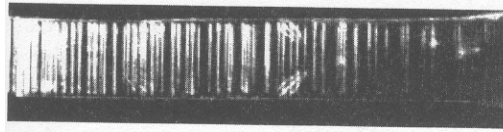


Figura 2. Formação de *crazes* após ensaio de tração.⁸

Basicamente, o processo de deformação e fratura proveniente deste mecanismo pode ser decomposto em três estágios, como ilustrado na Figura 3.³¹

1º. Estágio (Iniciação e propagação das fibrilas). Cada partícula de borracha concentra a tensão ao seu redor em uma área cujo tamanho depende do diâmetro da partícula. A maior concentração de tensão se localiza nas zonas equatoriais das partículas. Então, as fibrilas se iniciam nessas regiões de tensão localizada e se propagam na direção perpendicular à tensão aplicada. A formação de fibrilas ao redor das partículas dispersas é o mecanismo inicial de deformação.

2º. Estágio (Terminação). Dependendo da distância interpartículas, pode ocorrer sobreposição desses campos de alta tensão entre as partículas levando à formação de várias bandas de fibrilas.

3º. Estágio (Propagação da trinca). As partículas de borracha impedem a propagação das trincas formadas dentro das fibrilas, retardando assim a fratura completa do material.

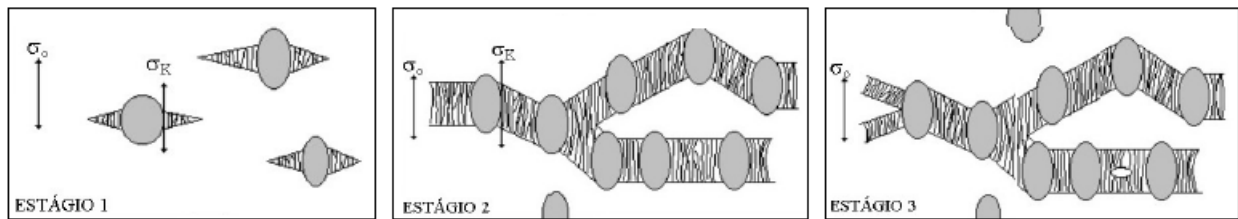


Figura 3. Estágios do mecanismo de deformação por microfibrilação para polímeros tenacificados, onde σ_o é a tensão aplicada e σ_k é a concentração de tensão.³¹

A deformação de um determinado material por este mecanismo ocorre com aumento de volume em decorrência da formação de vazios e pode ser o mecanismo predominante em alguns polímeros frágeis como o poliestireno sem partículas.⁸

A adição de borracha a polímeros que apresentam comportamento frágil pode desenvolver o mecanismo de microfibrilação, onde as partículas de borracha impedem a propagação das trincas formadas dentro das fibrilas, aumentando o tempo de vida útil do material.

Mecanismo de deformação de escoamento por cisalhamento (“shear yielding”)

Este tipo de mecanismo de deformação em polímeros tenacificados com borracha pode ser explicado baseado em três estágios (Figura 4).³¹

1^o. Estágio (Formação das bandas de cisalhamento). A tensão externa aplicada σ_o é concentrada entre as partículas na forma de tensão elástica σ_k . Nas regiões em que a tensão de cisalhamento é máxima, formam-se bandas de cisalhamento entre as partículas localizadas a 45° em relação à tensão aplicada.

2^o. Estágio (Formação dos vazios). A concentração de tensão aumenta nas partículas e surgem microvazios dentro delas, ou seja, elas cavitam. Este fenômeno resulta em uma maior concentração de tensão local entre os domínios.

3^o. Estágio (Deformação por cisalhamento induzido). Processos de cisalhamento são iniciados nas regiões da matriz que ligam umas partículas às outras, causados por alta tensão local. Esta deformação plástica ocorre simultaneamente em todas as áreas da matriz, sendo esta a etapa em que há maior absorção de energia.

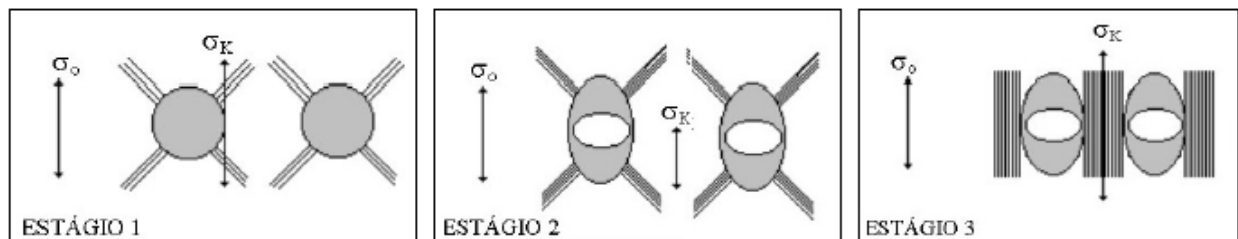


Figura 4. Estágios do mecanismo de escoamento por cisalhamento para polímeros tenacificados, onde σ_0 é a tensão aplicada e σ_K é a concentração de tensão.³¹

No mecanismo de escoamento por cisalhamento não ocorre mudança de volume com a deformação, ao contrário do microfibrilamento. As bandas de cisalhamento foram inicialmente observadas em testes de compressão de PS, mas elas ocorrem em polímeros considerados dúcteis, como poliamida, ABS e poli(tereftalato de etileno) (PET). A deformação por cisalhamento é preferencialmente desenvolvida quando a tensão para formação das microfibrilações for maior do que a tensão de escoamento do material.^{8,30}

Muitas vezes o material se deforma por uma combinação simultânea dos dois mecanismos discutidos. Nestes casos, as bandas de cisalhamento atuam como barreiras para a propagação das microfibrilações e formação das trincas catastróficas, tendo como consequência a redução na velocidade de propagação das microfissuras. Em geral, quando os dois tipos de mecanismos agem conjuntamente, o efeito resultante é sinérgico, obtendo-se um material com elevada tenacidade.⁸

Mecanismo de deformação por cavitação (“cavitation”)

Acredita-se que a cavitação das partículas seguida de deformação plástica da matriz seja o mecanismo principal de tenacificação em muitos polímeros.³² A formação de vazios (Figura 5) na fase elastomérica é outra maneira de polímeros tenacificados responderem à tensão aplicada, entretanto, a cavitação isoladamente não é considerada um mecanismo de tenacificação.

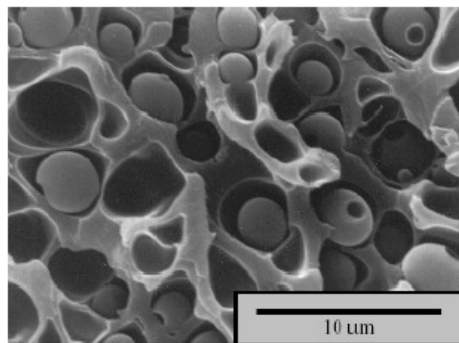


Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura mostrando a cavitação de uma partícula de PELBD em blendas de PC/PELBD.³³

A cavitação atua no sentido de aliviar a tensão triaxial entre as partículas, transformando em um estado de tensão uniaxial e assim permitindo a deformação plástica da matriz.^{32,34,35} Segundo Bagheri e Pearson,³² não é possível tenacificar polímeros altamente reticulados com elastômeros; mesmo que haja cavitação das partículas dispersas, não ocorrerá deformação plástica da matriz devido à sua estrutura rígida.

1.2.1. Parâmetros que influenciam a resistência ao impacto de blendas de poliamida e elastômeros

Os parâmetros mais relevantes que influenciam a tenacificação de polímeros são: o tamanho da fase borrachosa e a distância interpartículas, a distribuição da fase dispersa, bem como a adesão na interface.³⁶

Há um número significativo de trabalhos publicados na literatura que utilizam uma fase elastomérica apropriada com o intuito de melhorar a tenacidade da poliamida 6.³⁷⁻⁴⁷

O tamanho de partículas é um parâmetro freqüentemente discutido na literatura para analisar as propriedades finais dos materiais. Estudos realizados relatam que o tamanho ótimo de partículas é dependente do tipo de mecanismo de deformação envolvido na tenacificação. Por exemplo, o tamanho ideal de partículas para a tenacificação de poliestireno é maior do que $1\ \mu\text{m}$, enquanto que para as partículas de borracha dispersas em PA 6 ou PA 6,6 devem ser menores que $1\ \mu\text{m}$.⁴⁵ Blendas super tenazes são obtidas em matriz de PA contendo 20% de borracha quando os diâmetros das partículas se encontram entre aproximadamente $0,1\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$.⁴² Oshinski e colaboradores⁴⁵ verificaram que a adição da borracha de estireno-etileno-butadieno-estireno (SEBS) à matriz de PA 6 resultou em partículas dispersas de aproximadamente $5\ \mu\text{m}$, ao passo que o uso da mesma borracha funcionalizada com anidrido maleico (SEBS-g-AM) apresentou partículas de tamanho médio de $0,05\ \mu\text{m}$. No primeiro caso, foi considerado que as partículas eram muito grandes para tenacificar a poliamida 6, e no segundo, muito pequenas. Combinações apropriadas dos dois elastômeros foram satisfatórias para obtenção de blendas de PA 6 super tenazes. Além disso, foi verificado que a ordem de mistura dos componentes não alterou as propriedades mecânicas finais da blenda.

A distância interpartícula, ID, é um fator geralmente considerado para esta análise. Wu⁴⁴ verificou que a transição dúctil-frágil em blendas de PA 6,6/borracha

ocorre quando as partículas estão distantes entre si de um determinado valor crítico. Esta distância interpartículas crítica (ID_c) foi utilizada para prever o tipo de comportamento de fratura para a blenda estudada. Foi constatado que para uma blenda apresentar efeito significativo de tenacificação, não basta apenas possuir uma forte adesão interfacial, mas também que a distância interpartícula seja menor que este valor crítico. Neste caso, uma blenda apresentará comportamento frágil quando ID for maior que ID_c . No caso particular de blendas de poliamida/borracha, a ID_c encontrada foi de $0,304 \mu\text{m}$. Além disso, foi observado que a tenacificação do polímero pode ser obtida em blendas que apresentam interações interfaciais do tipo van der Waals e não somente em situações onde ligações covalentes estão presentes. O mínimo de adesão requerida, segundo Wu, é de aproximadamente 1000 J m^{-2} , típica de interações do tipo van der Waals. Já a adesão promovida por ligação química geralmente é da ordem de 8000 J m^{-2} .

Além das características de tamanho de partículas de borracha e da distância interpartículas em matrizes de poliamida, é também importante considerar a sua distribuição nessas matrizes. Partículas uniformemente distribuídas na matriz polimérica resultam em uma distribuição de tensões otimizada, podendo contribuir efetivamente na obtenção de um material final com alta resistência ao impacto.

Os modificadores de impacto mais utilizados para aumentar a tenacidade em matrizes de poliamida incluem EPDM (etileno-propileno-dieno),^{39,46} EPR (etileno-propileno), SEBS (estireno-etileno-butadieno-estireno)^{3,48} e ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno).⁴⁷ O uso destes modificadores pode levar à obtenção de materiais com excelente resistência ao impacto, classificando as referidas blendas como super tenazes. Como a PA 6 e os modificadores de impacto mencionados são imiscíveis, as blendas formadas apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre a matriz polimérica e a fase dispersa. Logo, a utilização de agentes compatibilizantes se torna importante para promover a compatibilização entre as fases. Os agentes compatibilizantes normalmente utilizados em poliamidas incluem anidrido maleico (AM),^{45,48,49} metacrilato de glicidila (GMA),⁵⁰ metacrilato de metila-co-anidrido maleico

(MMA-MAH),⁴⁷ metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila (MMA-GMA),⁴⁷ poli(estireno-co-anidrido maleico) (SMA),⁴¹ poli(metacrilato de metila-co-ácido metacrílico (P(MMA-co-MAA))⁵¹ e polietileno clorado (CPE).⁵²

No caso particular de PA 6 e da borracha etileno-propileno-dieno funcionalizada com anidrido maleico (EPDM-g-AM), a compatibilização pode ser conseguida a partir da reação entre grupos reativos dos polímeros, conforme Figura 6.⁵⁰ O anidrido maleico proveniente do EPDM-g-AM pode reagir com os grupos amina terminais da poliamida 6 durante o processamento levando à formação de um copolímero enxertado na interface. Desta forma, é possível ter um melhor controle de tamanho e distribuição das partículas de borracha na matriz, tendo como consequência a diminuição da tensão interfacial do sistema.⁴⁸

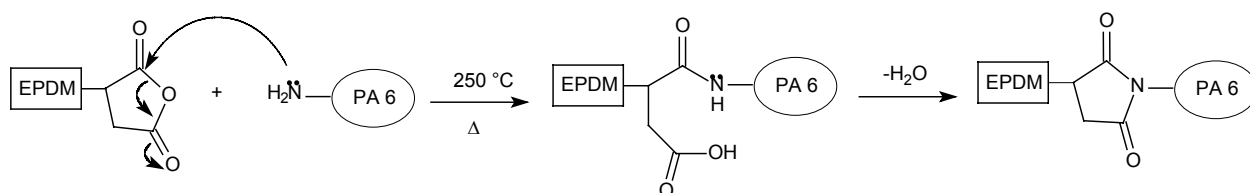


Figura 6. Reação proposta entre EPDM-g-AM e PA 6.⁵⁰

1.3. Cargas x modificadores de impacto

Tendo em vista o efeito de cargas e de modificadores de impacto nas propriedades finais dos materiais, não é surpreendente o fato de pesquisas serem realizadas com o intuito de combinar esses aditivos na tentativa de se obter um produto com propriedades mecânicas de rigidez e resistência ao impacto úteis.^{3,20,23,28,53}

Laura e colaboradores²⁰ estudaram as propriedades mecânicas obtidas em ensaios de tração e a resistência ao impacto Izod de blendas de PA 6/EPR-g-AM reforçadas com fibras de vidro. Os autores obtiveram blendas de PA 6/EPR-g-AM super

tenazes, com conseqüente redução do módulo de tração e da tensão no escoamento. Entretanto, a adição de fibras de vidro a essas blendas foi capaz de recuperar a rigidez, embora tenha sido verificada a diminuição da resistência ao impacto mesmo na presença de pequenas quantidades de fibra. Apesar da introdução das fibras ter resultado na redução da energia absorvida pelo material, as blendas tenazes reforçadas com fibras de vidro ainda apresentaram boa resistência ao impacto (> 300 J/m).

Harada⁴⁸ e colaboradores observaram o efeito de um polímero acrílico imidizado (IA) em blendas super tenazes de poliamida 6/EPR-g-AM e poliamida 6/(SEBS/SEBS-g-AM). Os autores verificaram que em ambos os casos foram obtidos materiais com aumento de rigidez e resistência ao impacto à temperatura ambiente com adição controlada de IA. A tenacidade das blendas de poliamida 6/EPR-g-AM a baixas temperaturas foi conservada até 12,5% de IA, já no caso das blendas contendo a mistura SEBS/SEBS-g-AM, essa propriedade foi comprometida em todas as concentrações de IA analisadas. Os autores relataram que as diferenças no comportamento sob impacto dos dois tipos de borracha podem estar relacionadas com a cavitação das partículas dispersas. As partículas de EPR-g-AM cavitam mais rapidamente que as partículas de SEBS-g-AM, promovendo assim um melhor efeito de tenacificação.

Neste trabalho, foi utilizada poliamida 6 como matriz polimérica e como carga reforçante foi empregada a fibra biogênia Silexil, que é um produto natural constituído de sílica amorfa.

A fibra Silexil é proveniente da fossilização de animais multicelulares primitivos, conhecidos como esponjas de água doce. Esta fibra possui características morfológicas semelhantes às fibras curtas de vidro. O interesse em se utilizar estas fibras como carga alternativa de reforço em poliamida é que as mesmas apresentam densidade inferior às fibras de vidro, podendo-se obter materiais mais leves. Além disso, as fibras de sílica apresentam um custo inferior em comparação às fibras de vidro.⁵⁴ Por outro lado, as fibras utilizadas neste trabalho apresentam maior dureza em relação às fibras

de vidro, o que pode resultar em um maior desgaste dos equipamentos durante o processamento.

Com a finalidade de restaurar a resistência ao impacto que geralmente é comprometida com a incorporação das fibras, foi utilizada a borracha de etileno-propileno-dieno funcionalizada com anidrido maleico para atuar como modificador de impacto da matriz de poliamida 6.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal preparar compósitos ternários de PA 6/EPDM-g-AM/fibras curtas de sílica e avaliar o efeito do uso combinado de fibras de sílica como reforço e de borracha como modificador de impacto nas propriedades mecânicas do material obtido. A fim de se obter uma melhor adesão interfacial entre a matriz polimérica e as fibras de sílica, foi realizada uma modificação química na superfície das fibras empregando o aminopropiltriétoxissilano como agente de acoplamento.

O objetivo secundário foi analisar as propriedades térmicas dos compósitos preparados, avaliar as propriedades mecânicas finais e correlacionar com as características morfológicas desses materiais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais de partida

A Tabela 2 apresenta as principais características sobre os materiais utilizados neste trabalho.

Tabela 2. Materiais utilizados.

Materiais	Forma física	Nome comercial	Composição	Fonte
Poliamida 6	Pellets	-	Grupos terminais: [NH ₂] = 52 meq kg ⁻¹ [COOH] = 41 meq kg ⁻¹ 0,05% de óxido de titânio	Invista Nylon Sul Americana
Fibra curta de sílica	Pó	Silexil	Sílica amorfa	Cerâmica São Caetano
EPDM-g-AM	Granulada	Royaltuf 485	E/P = 75/25 0,5% AM	Crompton
Aminopropiltrióxissilano	Líquida	-	99% de pureza	Dow Corning

A matriz polimérica de poliamida 6 utilizada possui 52 meq kg⁻¹ de grupos amina e 41 meq kg⁻¹ de grupos carboxílicos terminais, 0,05 % de teor de óxido de titânio e densidade de 1,14 g cm⁻³. Como carga reforçante foi empregada a fibra biogênica Silexil, que é um produto natural constituído de sílica amorfa e apresenta-se como um pó de coloração bege. As fibras serão denominadas neste trabalho como fibras curtas de sílica (FS). As jazidas dessas fibras estão localizadas na cidade de Contagem,

estado de Minas Gerais. Também foi utilizada a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) funcionalizada com anidrido maleico (EPDM-g-AM), designada Royaltuf 485. A borracha apresenta-se na forma de grânulos, com densidade de $0,85 \text{ g cm}^{-3}$, 0,5 % de anidrido maleico e relação etileno/propileno de 75/25 em massa.

O agente de acoplamento utilizado entre a fibra e a matriz de poliamida 6 foi o aminopropiltrióxissilano (APTS), na forma líquida e com 99% de pureza.

3.2. Métodos

3.2.1. Modificação das fibras de sílica

A modificação da superfície das fibras foi realizada utilizando aminopropiltrióxissilano como agente de acoplamento. Inicialmente, o APTS foi submetido a uma pré-hidrólise em meio etanólico utilizando 5 % de APTS em relação ao etanol. Para esta pré-hidrólise foi utilizada a proporção de 1 mol de APTS para 1 mol de água. A solução ficou sob agitação magnética por 30 minutos. Em seguida, as fibras previamente secas foram adicionadas ao meio reacional, na proporção de 5 % em massa de APTS/fibra e tetra-n-butóxido de titânio (2 % em massa em relação ao APTS), como catalisador. A dispersão foi mantida sob agitação mecânica durante 72 horas. Posteriormente, a dispersão foi filtrada e o sólido contendo a fibra modificada foi lavado 3 vezes com THF, utilizando um volume adequado para remoção da fração de APTS não ancorada à superfície das fibras. Finalmente, as fibras modificadas foram deixadas em capela durante 7 dias para remover o excesso de solvente, e posteriormente secas em estufa convencional a $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 48 horas.

3.2.2. Preparação das blendas e dos compósitos

Antes de qualquer etapa de processamento, todos os materiais foram devidamente secos: poliamida 6 e EPDM-g-AM foram secos a 100 e 80 °C em estufa a vácuo, por 24 horas, respectivamente; as fibras de sílica foram secas em estufa convencional a 120 °C por 24 horas.

Para a preparação das blendas PA 6/EPDM-g-AM e dos compósitos binários PA 6/FS e ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS, todos os componentes foram misturados manualmente em um recipiente nas proporções estabelecidas e a mistura foi introduzida no funil de alimentação da extrusora.

Extrusão

A extrusão desses materiais foi realizada em uma extrusora duplarosca co-rotacional interpenetrante APV-MPC/V30, com rosca de 29 mm de diâmetro, utilizando um perfil cisalhante médio, relação L/D=13 e matriz do tipo espaguete. A rotação da rosca foi mantida em 100 rpm e o perfil de temperatura das várias zonas de aquecimento na extrusora foi: 235 °C (zona de alimentação) / 240 °C / 245 °C e 250 °C (zona anterior à matriz). Após a extrusão, o material foi cortado em um granulador acoplado à extrusora e os grânulos foram secos em estufa a vácuo durante 24 horas a 100 °C.

Moldagem por injeção em corpos de prova

Os materiais previamente secos foram submetidos à moldagem por injeção para obtenção de corpos de prova em formatos específicos para ensaios de tração, flexão e impacto Izod. Para isto, foi utilizada uma injetora Arburg All Rounder M-250 nas condições de injeção listadas abaixo.

- Temperaturas das zonas: 220, 240, 255, 270 e 265 °C.
- Temperatura do molde: 40 °C.
- Tempo de resfriamento do molde: 7 s
- Pressão de injeção: 1500 bar
- Velocidade de injeção: 5 cm³ s⁻¹
- Pressão de recalque 1: 600 bar
- Pressão de recalque 2: 700 bar
- Tempo de recalque: 10 s

Após o processo de moldagem por injeção, os corpos de prova foram mantidos em dessecador a vácuo.

Os compósitos binários PA 6/FS também foram preparados segundo o mesmo procedimento, utilizando uma extrusora monorosca Wortex (L/D=32, 30 mm de diâmetro) com degasagem e 5 zonas de aquecimento. O processamento foi realizado utilizando degasagem aberta para eliminação de voláteis produzidos durante a mistura e evitar a degradação da PA 6. As temperaturas utilizadas foram 220, 230, 240, 245 e 250 °C (zonas 1-5) e a rotação da rosca de 100 rpm. Não foi possível injetar esses compósitos exatamente nas mesmas condições de processamento dos compósitos anteriores, por isso, dois parâmetros tiveram que ser alterados: as temperaturas das duas últimas zonas (265 e 255 °C) e o tempo de recalque (de 10 para 4 s).

Foram utilizados dois tipos de extrusoras com o intuito de avaliar o efeito do processamento nas propriedades finais dos compósitos binários PA 6/FS. A extrusora monorosca geralmente é empregada quando o objetivo é a obtenção de uma simples mistura dos componentes. Por outro lado, a extrusora duplarosca é mais conveniente para a obtenção de materiais com melhor dispersão das fases. No caso das blendas PA 6/EPDM-g-AM e dos compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS estudados neste trabalho, extrusoras de duplarosca são as mais recomendadas.

Análise das dimensões das fibras após moldagem por injeção

Para determinar a distribuição de tamanho das fibras após a moldagem por injeção dos materiais, os compósitos PA 6/FS foram adicionados em um tubo contendo ácido fórmico. Como a poliamida 6 é solúvel em ácido fórmico, as fibras foram isoladas e filtradas a vácuo. Após a filtração, as fibras de sílica foram dispersas em álcool isopropílico para posterior observação em microscópio óptico.

3.2.3. Caracterização das fibras de sílica

3.2.3.1. Espectroscopia infravermelho (FTIR)

Foi utilizado um espectrofotômetro FTIR Nicolet 520, com resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se a técnica de reflectância difusa, para analisar a superfície das fibras. Primeiramente foi analisada uma amostra de KBr utilizada como branco e, logo em seguida, as fibras de sílica. O espectro final refere-se a uma média de 256 varreduras.

3.2.3.2. Difratometria de raios X (XRD)

A análise das fibras por difração de raios X foi realizada num difratômetro de raios X da Shimadzu, modelo XRD6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060\text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.2.3.3. Espectrometria de fluorescência de raios X (XRF)

A análise quantitativa das fibras por XRF foi efetuada num espectrômetro de energia dispersiva da Shimadzu, modelo EDX-700, constituído por um tubo de Rh e detector semicondutor de Si(Li). O método de quantificação usado foi o de Parâmetros

Fundamentais,⁵⁵ no qual parâmetros como intensidade do feixe de radiação, densidade e espessura da amostra, são considerados no cálculo da concentração de cada elemento de interesse.

3.2.3.4. Área superficial

A área superficial a partir da técnica BET das fibras foi analisada num equipamento ASAP 2010, da Micromeritics. O valor de área superficial é determinado a partir de uma isoterma de adsorção e dessorção utilizando o gás N₂.

3.2.3.5. Microscopia óptica (OM)

A técnica de microscopia óptica foi utilizada para verificar as dimensões médias das fibras, bem como estimar sua razão de aspecto. As medidas foram efetuadas em um microscópio óptico Nikon Eclipse E-800, utilizando-se uma câmera de vídeo SONY CCD-IRIS/RGB. O comprimento e o diâmetro médio foram determinados com o auxílio do software Image Pro Plus.

3.2.3.6. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

A morfologia das fibras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM), utilizando-se o microscópio Jeol JSM-6340F operado com voltagem de aceleração de 3 kV. Todas as amostras analisadas por SEM foram recobertas com uma fina camada de carbono, em seguida por uma camada da liga de ouro/paládio, em um metalizador Bal-Tec MED 020.

3.2.4. Caracterização das blendas e dos compósitos

3.2.4.1. Reometria de torque

O comportamento reológico dos materiais foi avaliado em um reômetro de torque Haake, modelo Rheocord 90, acoplado a um misturador interno Haake Rheomix 600 com capacidade de 48,3 cm³ e dois rotores padrão contra-rotacionais operando sob rotação de 60 rpm e à temperatura de 240 °C.

3.2.4.2. Análises térmicas

3.2.4.2.1. Termogravimetria (TG)

A caracterização térmica dos materiais foi feita a partir de amostras retiradas de regiões centrais dos corpos de prova injetados. A termogravimetria (TG) dos compósitos, das blendas e do polímero puro foi efetuada em um aparelho TA instruments modelo 2950, sob fluxo de argônio e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Foram utilizadas amostras de aproximadamente 10 mg, as quais foram aquecidas numa faixa de temperatura de 25 a 980 °C.

3.2.4.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Para determinar a cristalinidade da poliamida 6 nas blendas e nos compósitos foi utilizada a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento TA instruments modelo 2910. Amostras de aproximadamente 10 mg foram aquecidas na faixa de temperatura de 0 a 300 °C, sob taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e atmosfera inerte de argônio. Após o primeiro aquecimento, as amostras foram mantidas

em isoterma por 5 min e depois resfriadas novamente até 0 °C também a 10 °C min⁻¹. Posteriormente, as amostras foram novamente aquecidas a 10 °C min⁻¹ até 300 °C. O primeiro aquecimento foi realizado para apagar a história térmica da amostra e o segundo, para obter os valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f), bem como a entalpia de fusão (ΔH_f) das amostras.

3.2.4.3. Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM)

As análises morfológicas das blendas, dos compósitos e do polímero puro foram realizadas em amostras retiradas dos corpos de prova injetados. Filetes retangulares foram retirados do centro dos corpos de prova na direção do fluxo, como é mostrado esquematicamente na Figura 7.

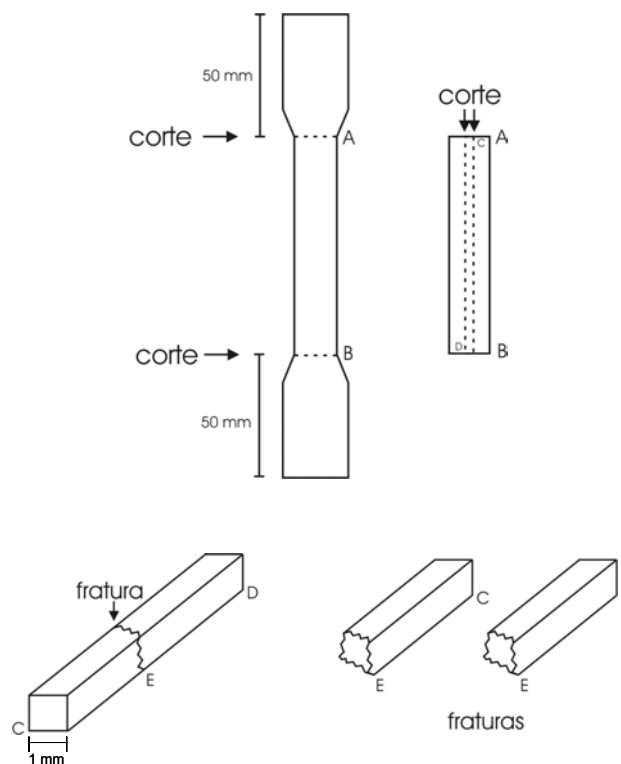


Figura 7. Representação esquemática da retirada dos filetes dos corpos de prova para obtenção de fraturas.

Os filetes foram então fraturados em nitrogênio líquido na direção perpendicular ao fluxo de injeção, presos ao porta-amostra padrão de SEM com fita condutora de carbono dupla-face, e o conjunto foi seco a vácuo à temperatura ambiente. Posteriormente, a superfície de fratura exposta foi metalizada, segundo o mesmo procedimento descrito anteriormente. A análise da morfologia desses materiais foi feita por microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM), utilizando-se o microscópio Jeol JSM-6340F operado com voltagem de aceleração de 3 kV. A morfologia dos compósitos também foi investigada em um microscópio eletrônico de varredura (SEM), Jeol JSM-6360 LV, operado a 20 kV e equipado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Noran System Six. Neste caso, a amostra foi recoberta somente com uma fina camada da liga de ouro/paládio, já que esta análise foi conduzida para mapeamento de carbono.

3.2.4.4. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Esta técnica foi utilizada, exclusivamente, para caracterizar os domínios de EPDM-g-AM dispersos na matriz polimérica.

Para a análise da morfologia das blendas, os filetes retirados das amostras foram cortados em seções ultrafinas (~ 60 nm de espessura), também na direção perpendicular ao fluxo de injeção. Os cortes foram feitos com uma faca de diamante na temperatura de – 100 °C, utilizando um crio-ultramicrotomo Leica. Posteriormente, os cortes suportados em porta-amostras padrão de TEM foram expostos a vapores de OsO₄ durante um período de 4 horas, para que a fase dispersa pudesse ser contrastada da matriz de poliamida 6. Foram efetuadas as análises empregando o microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902, operado com voltagem de aceleração de 80 kV. Os valores de diâmetro médio das partículas de borracha foram determinados com a utilização do software Image Pro Plus.

3.2.4.5. Microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital (DPFM - AFM)

O módulo de força pulsada digital (DPFM) acoplado ao microscópio de força atômica permite a obtenção de imagens simultâneas de topografia, dureza e de adesividade da superfície das amostras.

Para a análise de DPFM, a preparação da amostra foi realizada a partir de cortes dos filetes na direção perpendicular ao fluxo de injeção a fim de se obter uma superfície o mais plana possível. As amostras foram cortadas a – 100 °C em um ultramicrótomo Leica, utilizando uma faca de diamante Diatome. Quando a superfície se apresentou suficientemente plana, a mesma foi presa ao porta-amostra padrão de AFM com cola Super Bonder (éster de cianoacrilato). As análises foram conduzidas utilizando o módulo de força pulsada digital (Witec) acoplado em microscópio de força atômica da TopoMetrix, modelo Discoverer TMX 2010.

3.2.4.6. Teste de Molau^{56,57}

Pequenas quantidades de poliamida 6 e da blenda PA 6/EPDM-g-AM contendo 20% de EPDM-g-AM foram colocadas separadamente em tubos de ensaio com tampa contendo ácido fórmico. As misturas foram agitadas vigorosamente por aproximadamente 10 minutos e deixadas em repouso por 30 dias. O teste é considerado positivo quando houver formação de uma suspensão coloidal branca e a mesma permanecer estável por mais de 30 dias.

3.2.4.7. Propriedades mecânicas

As análises de tração foram realizadas em corpos de prova injetados segundo as especificações da norma ASTM D 638.⁵⁸ Para isso, foi utilizado um equipamento EMIC

DL2000, empregando uma velocidade de afastamento das garras de 30 mm min^{-1} e célula de carga de 5000 N.

Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados segundo a norma ASTM D 790⁵⁹ utilizando o mesmo equipamento de ensaios de tração, porém com outro arranjo. A distância entre apoios que suporta a amostra foi de 80 mm e velocidade de ensaio de $8,1 \text{ mm min}^{-1}$, utilizando-se também uma célula de carga de 5000 N. Ambos os ensaios foram realizados após 48 horas de acondicionamento das amostras em sala climatizada a $(23 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 5) \%$ de umidade relativa.

Já os ensaios de resistência ao impacto Izod de amostras entalhadas foram efetuados à temperatura ambiente de acordo com a norma ASTM D 256,⁶⁰ utilizando um equipamento pendular para ensaio de impacto, EMIC-A1. As amostras foram entalhadas à temperatura ambiente em uma entalhadeira Tinius Olsen, modelo 899. Todos os resultados de ensaios mecânicos apresentados representam uma média de dez amostras de cada composição.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das fibras de sílica

Sílica biogênica é um termo geral usado para descrever uma forma amorfa de sílica, biogenicamente precipitada por uma variedade de organismos aquáticos, como crisófitas, diatomáceas, protozoários e esponjas. As fibras utilizadas neste trabalho são constituídas por espículas silicosas que são pequenas agulhas compostas por sílica amorfa hidratada ou opala, com composição química $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, associadas à argila, areia, matéria orgânica e carapaças de diatomáceas. As espículas silicosas são os constituintes inorgânicos que suportam o corpo das esponjas.⁶¹ A sílica opalina amorfa pode ser encontrada no fundo de oceanos e lagos. A partir de transformações físico-químicas a sílica opalina, ou opala, pode ser cristalizada à forma de quartzo.

A Figura 8 ilustra a morfologia das fibras de sílica obtida a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura, FESEM.

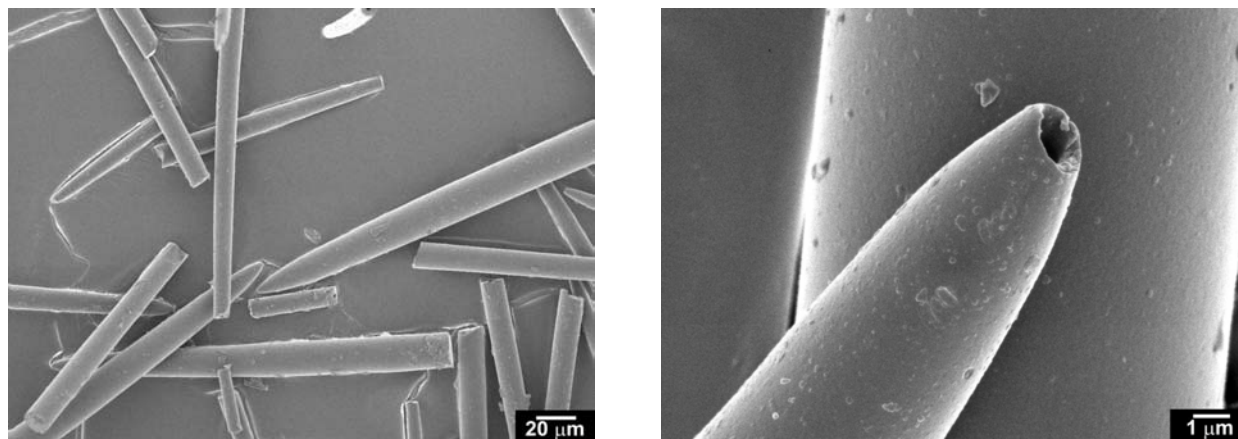


Figura 8. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das fibras de sílica.

A fibra de sílica biogênica se apresenta como agulha cilíndrica, tubular, com ambas extremidades afinadas. Um orifício central está presente ao longo das fibras, oriundo da decomposição da matéria orgânica, sendo responsável pela baixa

densidade das fibras. Elas apresentam uma superfície predominantemente lisa e ausente de poros, contendo partículas submicrométricas depositadas sobre sua superfície. Como pode ser observado na micrografia, as fibras possuem tamanhos muito variados. A partir da técnica de microscopia óptica foi possível verificar que as fibras de sílica apresentam dimensões médias de comprimento (L) e diâmetro (D) de $150 \pm 83 \mu\text{m}$ e $12 \pm 2 \mu\text{m}$, respectivamente, obtendo-se assim uma razão de aspecto (L/D) de aproximadamente 13.

Como descrito anteriormente, as fibras curtas de sílica foram usadas em substituição às fibras curtas de vidro, já que se assemelham morfológicamente. As fibras de vidro normalmente utilizadas como cargas apresentam diâmetro médio de $13 \mu\text{m}$ e comprimentos que variam de 100 a $500 \mu\text{m}$, no caso de fibras curtas, e de 500 a $6000 \mu\text{m}$, para fibras longas.^{14,28,53,62}

A densidade estimada para a fibra de sílica é de $1,73 \text{ g cm}^{-3}$, valor inferior ao relatado na literatura para as fibras de vidro comerciais,⁸ que apresentam densidade de $2,59 \text{ g cm}^{-3}$.

A partir da técnica de BET foi constatado que as fibras apresentam uma área superficial de $1,14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este resultado indica que as fibras possuem baixa área superficial e que provavelmente tenham poucos grupos silanóis em sua superfície.

O difratograma de raios X das fibras, apresentado na Figura 9, mostra um pico alargado em aproximadamente 22° , correspondente a uma distância de 4 \AA que é característico de sílica opalina amorfa.^{63,64} Além disso, o espectro de FTIR, que será apresentado mais adiante, permitiu verificar a existência de grupos hidroxila na superfície das fibras de sílica (verificados em torno de 3500 cm^{-1}), confirmando seu caráter hidrofílico.

A constituição química das fibras de sílica foi analisada por XRF e os dados estão compilados na Tabela 3. De acordo com os resultados, nota-se que as fibras são constituídas basicamente por sílica, já que a concentração de silício obtida

($46,5\% \pm 0,1$) corresponde a 99,7% de SiO_2 . Pode-se também constatar a presença de vários elementos em menor concentração, tais como cálcio, enxofre, titânio e cobre.

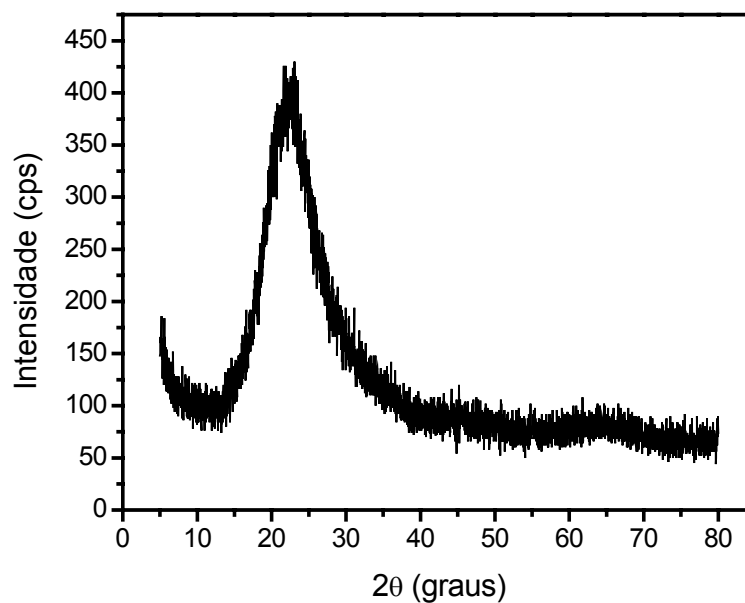


Figura 9. Difratograma de raios X das fibras de sílica.

Tabela 3. Composição química das fibras de sílica obtida por XRF.

Elementos	Concentração (%)
Si	$46,5 \pm 0,1$
Ca	$0,063 \pm 0,001$
S	$0,056 \pm 0,001$
Ti	$0,016 \pm 0,003$
Cu	$0,0096 \pm 0,0001$

4.2. Efeito da modificação das fibras de sílica

Poliamida 6 é classificada como um polímero polar devido à presença de grupos amida na cadeia polimérica. As fibras de sílica, por sua vez, possuem caráter hidrofílico, já que grupos silanóis (Si-OH) podem estar presentes em sua superfície. Sendo assim, é esperado que a interface entre as duas fases apresente um certo grau de adesão promovido por ligações de hidrogênio entre os respectivos grupos polares. No entanto, o objetivo inicial na modificação dessas fibras com organossilano foi obter uma melhor adesão interfacial promovida por ligação covalente.

A Figura 10 apresenta a reação proposta de modificação da superfície das fibras utilizando o aminopropiltrietoxissilano (APTS) como agente de acoplamento.

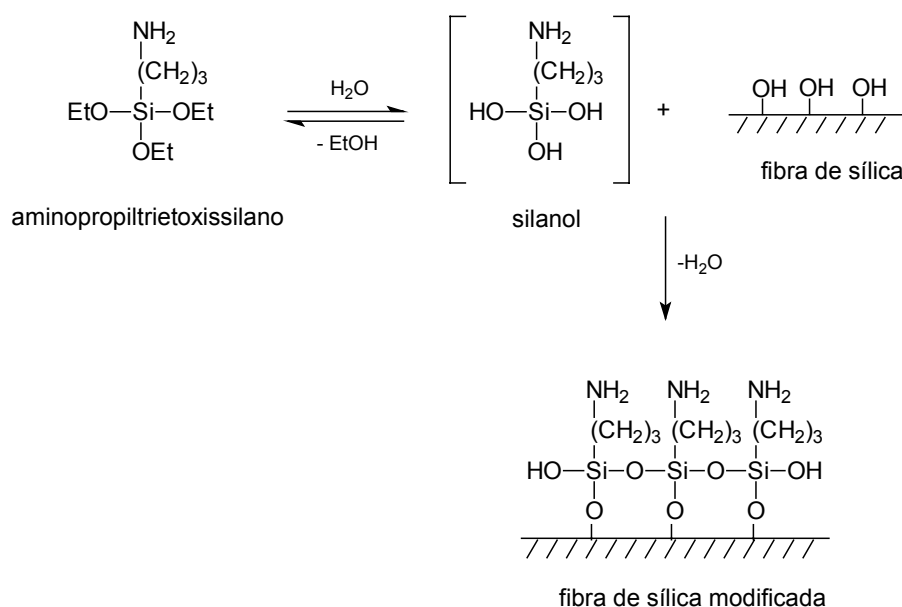


Figura 10. Reação proposta de modificação da superfície da fibra de sílica utilizando aminopropiltrietoxissilano como agente de acoplamento.

Inicialmente, os grupos alcóxidos (OEt) do APTS sofrem hidrólise em presença de água, transformando-se essencialmente em grupos silanóis. Posteriormente pode

ocorrer a condensação dos grupos silanóis do APTS entre si, com os grupos alcóxidos e também com as hidroxilas presentes na superfície das fibras, formando então ligações siloxano (Si-O-Si). Com o objetivo de acelerar a reação de condensação foi utilizado um catalisador de titânio, o tetra-n-butóxido de titânio. Desta forma, o APTS pode ancorar na superfície da fibra, ficando disponível o grupo orgânico funcional reativo (-NH₂) para reagir com grupos carboxilas terminais presentes na cadeia da poliamida 6.

Os espectros FTIR obtidos por reflectância difusa das fibras não modificadas e modificadas com APTS estão apresentados na Figura 11. A modificação das fibras deveria resultar em duas bandas de absorção características da ligação N-H de aminas primárias na região de 3500-3300 cm⁻¹. A absorção ao redor de 3500 cm⁻¹ refere-se ao modo de estiramento assimétrico e próximo a 3400 cm⁻¹ corresponde ao estiramento simétrico da ligação N-H.⁶⁵ Por outro lado, foi possível constatar dois picos de baixa intensidade ao redor de 2957 e 2874 cm⁻¹, característicos da ligação CH₂. O aparecimento desses picos no espectro da fibra modificada provavelmente está relacionado com o grupo propil, confirmando a modificação com o APTS. Deste modo, pode-se dizer que a técnica de FTIR permitiu identificar alterações na superfície da fibra, comprovadas pela presença da absorção do CH₂ proveniente do APTS.

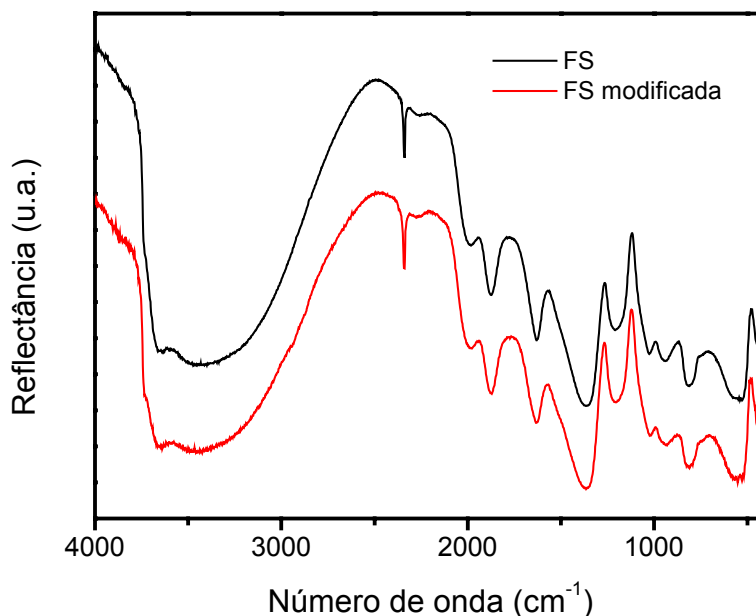


Figura 11. Espectros infravermelho das fibras de sílica não modificadas e modificadas com APTS, obtidos por reflectância difusa.

Foi também possível constatar alterações morfológicas devido à modificação das fibras por microscopia eletrônica de varredura (Figura 12). As fibras de sílica apresentam uma superfície bastante uniforme, com área superficial de $1,14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Em contrapartida, após a modificação com organossilano a superfície das fibras mostrou maior rugosidade apresentando uma área superficial de $3,01 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Esses resultados podem ser considerados como evidências da ocorrência de alterações na superfície das fibras.

Por outro lado, diferenças de comportamento das FS modificadas e não modificadas foram observadas durante o processamento dos compósitos. As fibras modificadas ficaram menos aderidas ao funil de alimentação da extrusora e, no final do processamento, não foi detectada a absorção de água característica do material. Na tentativa de se verificar essas mudanças, foi realizado um teste que consistiu na dispersão das fibras em água. As fibras sem modificação apresentaram melhor dispersão que as fibras modificadas, confirmando seu caráter hidrofílico. Por outro lado,

a maior agregação observada nas fibras modificadas indica a hidrofobização da sua superfície provocada pela reação com o organossilano APTS.

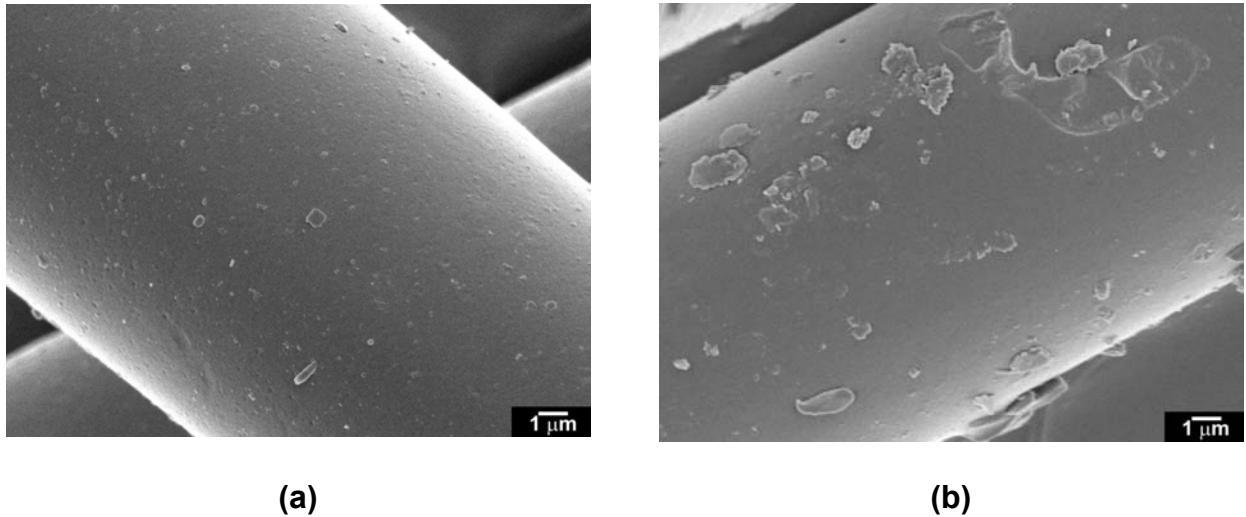


Figura 12. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura das fibras de sílica não modificadas (a) e modificadas com APTS (b).

4.3. Caracterização das blendas e dos compósitos

4.3.1. Compósitos de PA 6/FS

4.3.1.1. Análises térmicas

4.3.1.1.1. Termogravimetria (TG)

Todos os resultados apresentados para os compósitos PA6/FS são referentes à utilização das fibras de sílica sem modificação com o organossilano.

A caracterização dos materiais foi realizada a partir de amostras retiradas de corpos de prova obtidos em injetora. Na Figura 13 estão apresentadas as curvas

termogravimétricas obtidas a partir das análises de TG para os compósitos PA 6/FS processados em extrusoras monorosca e duplarosca.

Os compósitos PA 6/FS obtidos em monorosca apresentaram comportamento térmico idêntico aos obtidos em duplarosca. Nota-se que tanto os compósitos quanto o polímero puro apresentaram apenas um estágio de perda de massa. Os compósitos PA 6/FS não apresentaram diferença significativa de estabilidade térmica em relação à poliamida 6, uma vez que não ocorreu deslocamento das curvas na região de velocidade máxima de decomposição térmica (400-500 °C). Isso indica que as fibras de sílica são inertes no que diz respeito à estabilidade térmica do polímero. Como esperado, a porcentagem de resíduos dos compósitos provenientes das fibras foi diretamente proporcional à proporção de fibras incorporadas na matriz. Os resíduos para os compósitos PA 6/FS contendo 5, 10 e 20% de FS obtidos em extrusora monorosca apresentaram valores de 4,2, 9,9 e 19,2%, respectivamente. Já para a extrusora duplarosca os valores foram de 4,5, 10,1 e 17,9%, respectivamente.

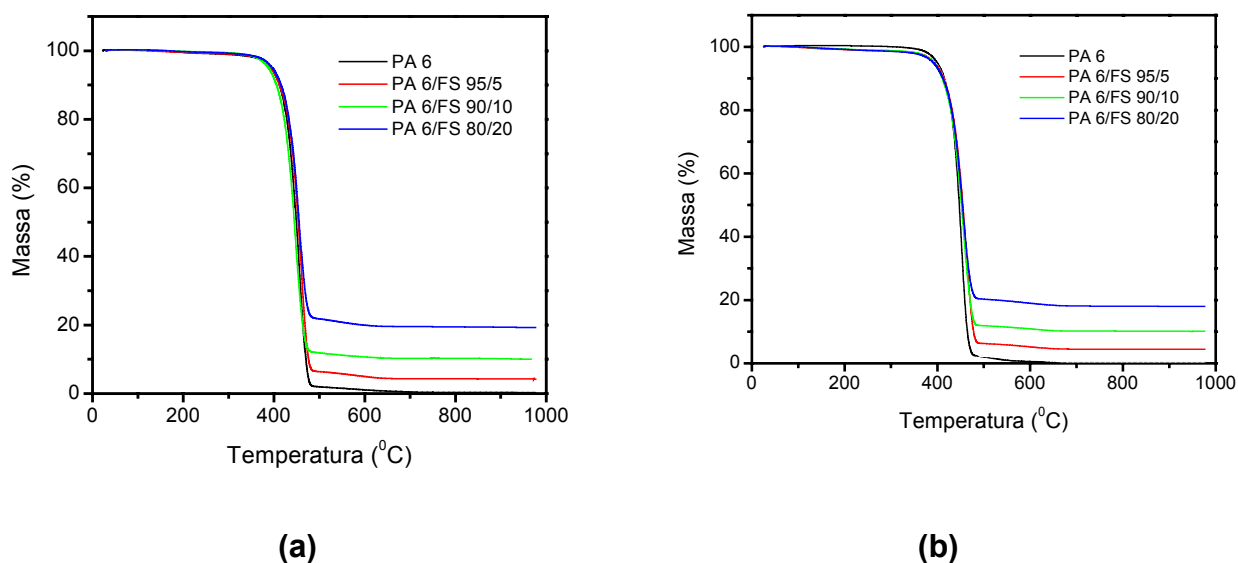


Figura 13. Curvas termogravimétricas para amostras injetadas de PA 6 e compósitos PA 6/FS obtidos em extrusora monorosca (a) e duplarosca (b).

4.3.1.1.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 14 apresenta os valores de entalpia de fusão da poliamida 6 em função da concentração de fibra para os compósitos PA 6/FS, processados em monorosca e duplarosca. Os valores de entalpia de fusão foram obtidos a partir da área sob a curva do pico de fusão da poliamida 6, referente ao segundo aquecimento. Esses valores foram normalizados em função da fração em massa de PA 6.

Considerando o segundo aquecimento, no qual a história térmica anterior da amostra é desconsiderada, os compósitos processados em duplarosca apresentaram cristalinidade maior em comparação aos obtidos em monorosca, em todas as concentrações de fibra estudadas. Uma possível explicação para essa tendência pode estar relacionada ao maior cisalhamento da duplarosca que pode causar a maior fragmentação das cadeias. A fragmentação das cadeias, por sua vez, resulta na diminuição da massa molar média do polímero e, conseqüentemente no aumento da fração cristalina. Entretanto, a fragmentação das cadeias do polímero deveria resultar na diminuição da temperatura de fusão do material. Como não foi observada variação na temperatura de fusão em nenhuma das concentrações de fibras de sílica estudadas (Tabela 4), pode-se concluir que a variação na cristalinidade da poliamida 6 não pode ser explicada baseado na cisão das cadeias do polímero. Neste caso, o maior cisalhamento da duplarosca pode levar a um maior grau de orientação das cadeias poliméricas, que pode ser parcialmente mantido mesmo após a fusão do polímero no equipamento de DSC. Esta parcial orientação das cadeias de PA 6 pode justificar a maior cristalização destes compósitos.

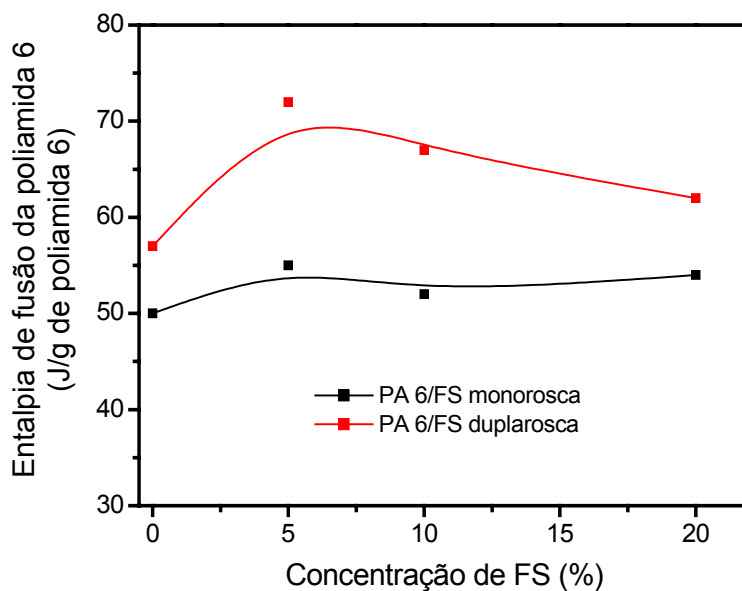


Figura 14. Entalpias de fusão de amostras injetadas de PA 6 em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS processados em monorosca e duplarosca.

Tabela 4. Entalpias de fusão (ΔH_f) da PA 6 e temperaturas de fusão (T_f) obtidas a partir do segundo aquecimento.

Composição de FS (%)	Monorosca		Duplarosca	
	T_f (°C)	ΔH_f (J/g de PA 6)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g de PA 6)
0	220	50	221	57
5	220	55	221	72
10	220	52	221	67
20	220	54	221	62

4.3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura (FESEM)

As micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura criogênica da PA 6 e dos compósitos PA 6/FS processados na extrusora monorosca estão ilustradas na Figura 15. Pode-se observar uma adesão relativamente boa entre a fibra e a matriz, já que não foram observadas regiões com lacunas na interface entre esses componentes. Neste caso, a adesão na interface fibra-matriz é promovida por ligações de hidrogênio entre grupos silanóis presentes na superfície das fibras e grupos amida da PA 6.

O mesmo comportamento foi observado para os compósitos preparados na extrusora duplarosca (Figura 16). As imagens ressaltam a existência de camadas de polímero sobre a superfície das fibras que são evidências de molhabilidade das mesmas pelo polímero. Após a fratura das amostras, algumas fibras foram arrancadas da matriz, sendo este efeito chamado de “*pull-out*”. Vale ressaltar ainda que as fibras de sílica não apresentaram orientação preferencial em nenhum dos sistemas analisados, como pode ser observado na Figura 17, onde são apresentadas imagens com menor ampliação.

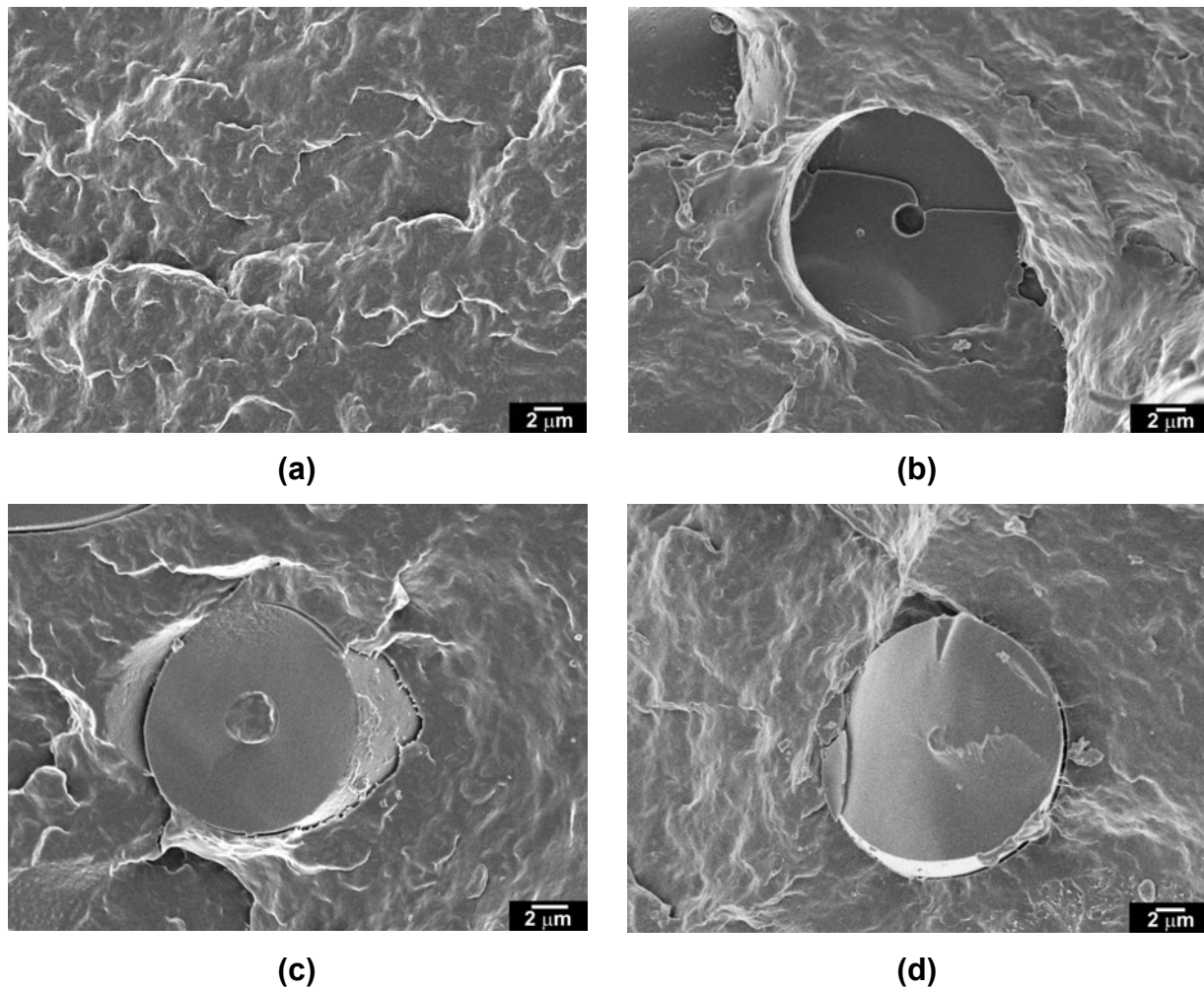


Figura 15. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura de amostras injetadas: (a) PA 6, (b) PA 6/FS 95/5 (c) PA 6/FS 90/10 e (d) PA 6/FS 80/20 processados em monrosca.

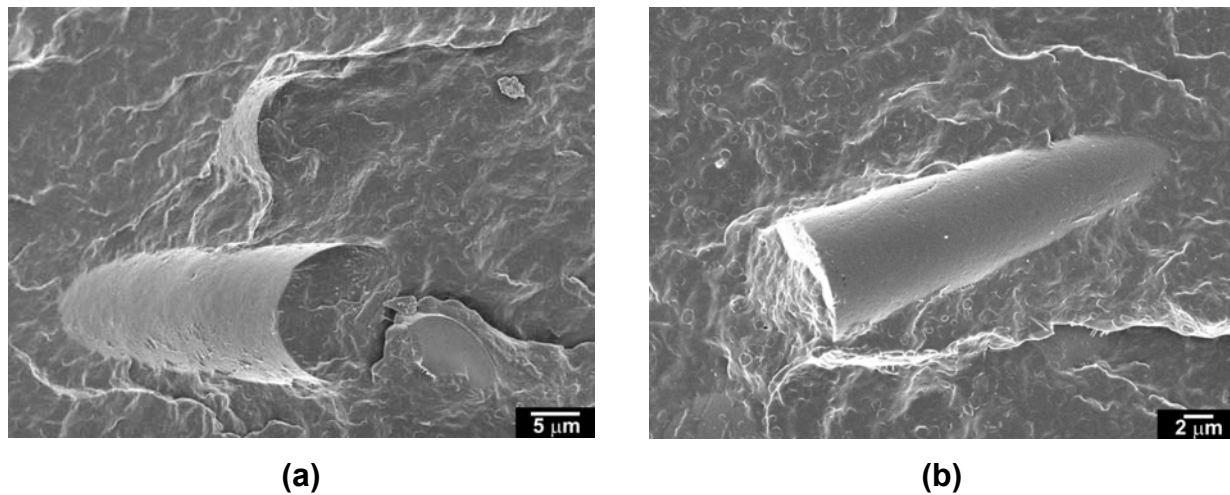


Figura 16. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura de amostras injetadas: (a) PA 6/FS 95/5 e (b) PA 6/FS 80/20, processados em duplarosca.

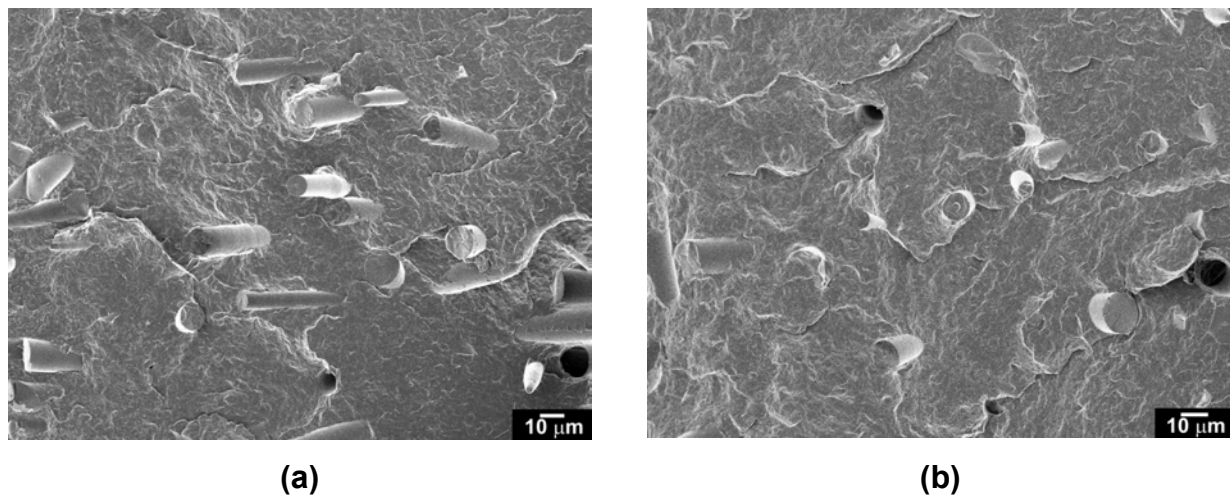


Figura 17. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura de amostras injetadas dos compósitos PA 6/FS 80/20, preparados em extrusoras monorosca (a) e duplarosca (b).

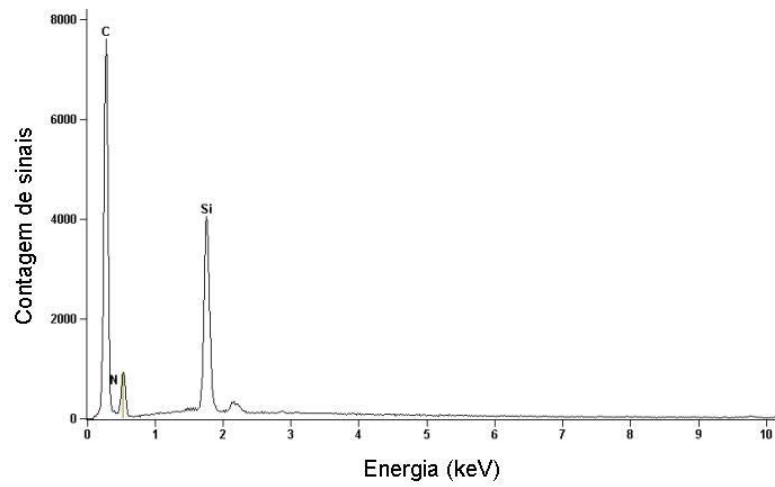
A análise química dos compósitos foi conduzida pela técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Quando o feixe de elétrons primário proveniente do filamento interage com as camadas eletrônicas dos átomos da amostra podem ocorrer diversos fenômenos, entre eles, a geração de raios X característico.⁶⁶

Para aquisição de imagens no equipamento de EDS seleciona-se o detector em uma energia particular de raios X, onde o mapeamento da imagem obtido mostra a variação espacial da concentração do elemento na região da amostra que está sendo analisada. As análises de EDS normalmente são apresentadas na forma de espectros que relacionam a contagem (número de sinais) com a energia dos raios X.

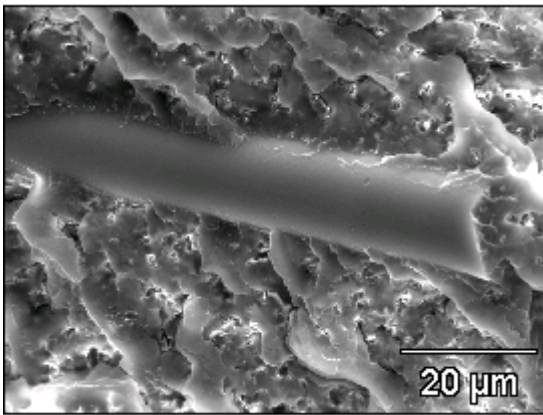
A Figura 18 exibe o espectro proveniente da análise da fratura criogênica do compósito PA 6/FS 95/5 obtido na duplarosca, juntamente com a imagem de elétrons secundários e a distribuição da concentração atômica de carbono na área analisada da superfície da fibra. Os pontos cinzas na imagem de mapeamento correspondem a regiões ricas em carbono. Essa técnica possibilitou confirmar, mais uma vez, a boa adesão interfacial fibra-matriz, uma vez que foi possível constatar a presença de resíduos de carbono. Como a fibra é basicamente constituída de sílica, o mapeamento de carbono indica que o polímero está recobrando a fibra.

4.3.1.3. Propriedades mecânicas

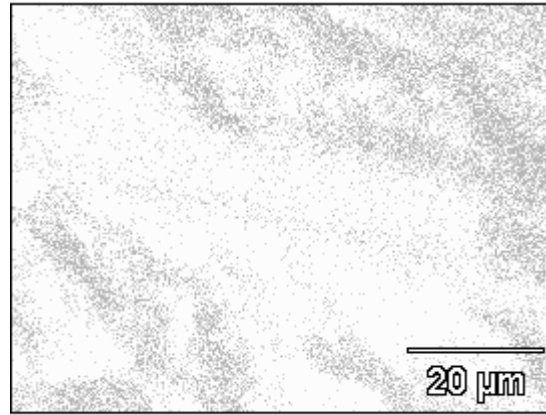
O ensaio mecânico de tração foi utilizado para determinar parâmetros usuais que governam o desempenho mecânico de materiais poliméricos, tais como módulo de Young, tensão máxima, tensão no escoamento, alongamento na ruptura e tensão na ruptura. A Figura 19 exibe o módulo de Young, a tensão no escoamento e o alongamento na ruptura para os compósitos PA 6/FS processados em extrusoras monorosca e duplarosca, obtidos a partir dos ensaios mecânicos de tração.



(a)

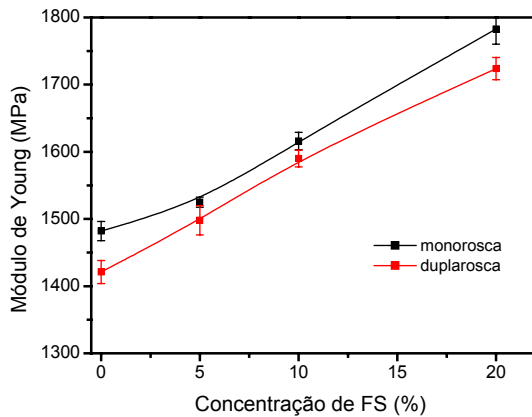


(b)

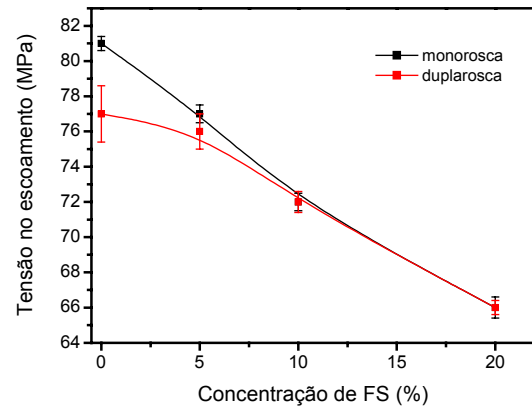


(c)

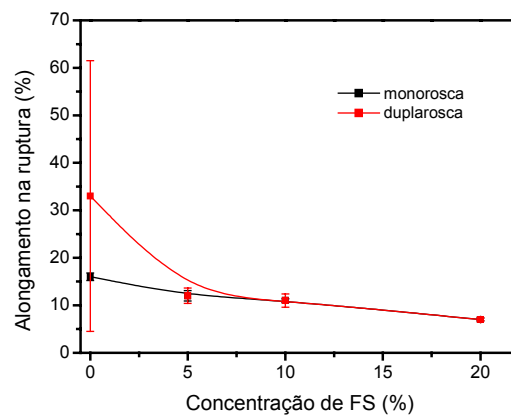
Figura 18. Espectro de EDS (a), imagem de elétrons secundários (b) e distribuição da concentração atômica de carbono na superfície da fibra (c), obtidos da superfície de fratura criogênica do compósito PA 6/FS 95/5 processado na duplarosca.



(a)



(b)



(c)

Figura 19. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b) e alongamento na ruptura (c) em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS preparados em extrusoras monorosca e duplarosca, obtidos em ensaios de tração.

Tanto os compósitos preparados em monorosca quanto os preparados em duplarosca tiveram aumento gradual no valor do módulo de Young (módulo de elasticidade) com a adição de FS. O módulo de Young pode ser determinado pela tangente na região elástica da curva tensão x deformação. Por definição, um material é considerado rígido quando o módulo de Young for maior que 700 MPa.¹¹

A adição de fibras de sílica à matriz de poliamida 6 resultou em materiais mais rígidos. O valor de módulo de elasticidade estimado para essas fibras foi de 65 GPa. Essa estimativa foi feita a partir do valor de microdureza das fibras e relatado em um trabalho recente envolvendo a preparação de compósitos de fibras de sílica em matriz de poliuretano.⁶⁷

Unal e colaboradores⁴ observaram comportamento similar ao estudar o efeito de talco e caulim nas propriedades mecânicas dos compósitos de PA 6. A adição das cargas, separadamente, à matriz de PA 6 aumentou consideravelmente o módulo de elasticidade e a resistência à tração dos compósitos. Os valores de resistência à tração e módulo de elasticidade para os compósitos de PA 6 contendo 20% de caulim foram aproximadamente 75 MPa e 3,8 GPa, respectivamente. Já a PA 6 pura apresentou valores em torno de 65 MPa e 2,3 GPa para resistência à tração e módulo de elasticidade, respectivamente.

O aumento no valor do módulo pode ser explicado pela teoria de percolação descrita por He e Jiang.⁶⁸ A teoria se ajusta adequadamente a sistemas que apresentam um certo grau de desorganização. Nesta teoria é considerado que partículas de reforço que se encontram dispersas aleatoriamente na matriz estabelecem uma distância interpartícula (T) variável, onde a concentração de tensão se localiza em regiões da matriz ao redor dessas partículas. Quando esses materiais são submetidos a ensaios de tração, a concentração de tensão é maior ao redor das partículas, tendo como consequência a formação de uma região de alta tensão com espessura crítica (T_c). Quando não há variação de tamanho das partículas, a distância entre elas tende a diminuir conforme aumenta a quantidade de partículas de reforço, até o ponto de haver sobreposição das regiões de alta tensão, resultando assim na percolação de cadeias e consequente aumento no valor do módulo de elasticidade.

Laura, Barlow, Keskkula e Paul²⁰ observaram o mesmo comportamento ao estudar blendas de PA 6 reforçadas com fibras de vidro, onde foram obtidos módulos de tração maiores em todas as concentrações de fibras de vidro utilizadas. Foi verificado que o aumento do módulo de tração foi mais significativo a partir de 5% de fibras de vidro,

atingindo valores muito elevados para o compósito contendo 20% de fibras (~ 6,0 GPa), e, ao redor de 2,8 GPa para a PA 6.

Por outro lado, os valores de tensão no escoamento dos compósitos PA 6/FS diminuíram em todas as concentrações de FS estudadas. Laura e colaboradores²¹ verificaram comportamento contrário em compósitos de PA 6/fibras de vidro. Foi constatado um aumento gradual da tensão no escoamento dos compósitos durante todo intervalo de concentração estudado, ou seja, o polímero apresentou maior resistência ao escoamento na presença de fibras de vidro.

Considerando-se os valores médios para o alongamento na ruptura, pode-se observar uma pequena redução nos valores obtidos para os compósitos em todas as concentrações de fibras analisadas. Este é um comportamento típico de compósitos poliméricos reforçados com fibras curtas.⁶⁹ Observa-se ainda na curva de alongamento na ruptura que o desvio padrão referente à PA 6 foi elevado quando o polímero foi processado em extrusora duplarosca. A diminuição no valor dessa propriedade, juntamente com a tendência observada para o módulo de Young, sugere que os compósitos reforçados obtidos apresentaram fragilidade quando submetidos a ensaios de tração.

A Figura 20 apresenta os valores de módulo de flexão obtidos nos ensaios mecânicos de flexão em função da concentração de FS, para os dois tipos de compósitos preparados. A mesma tendência de comportamento foi obtida em relação ao módulo de Young, mas com valores absolutos superiores. Isso confirma, mais uma vez, a eficiência de reforço das fibras de sílica frente a ensaios mecânicos de tração e de flexão. A diferença nos valores pode estar relacionada ao fato dos compósitos não terem sido injetados exatamente nas mesmas condições e também devido aos diferentes graus de cisalhamento das extrusoras. O processamento utilizando a duplarosca pode levar a uma maior fragmentação das fibras, devido ao maior cisalhamento. Se durante o processamento houver fragmentação excessiva das fibras, a transferência de tensões entre a matriz e a fibra pode não ser efetiva. Neste caso, as

fibras podem não suportar a tensão aplicada, resultando em propriedades mecânicas inferiores.⁸

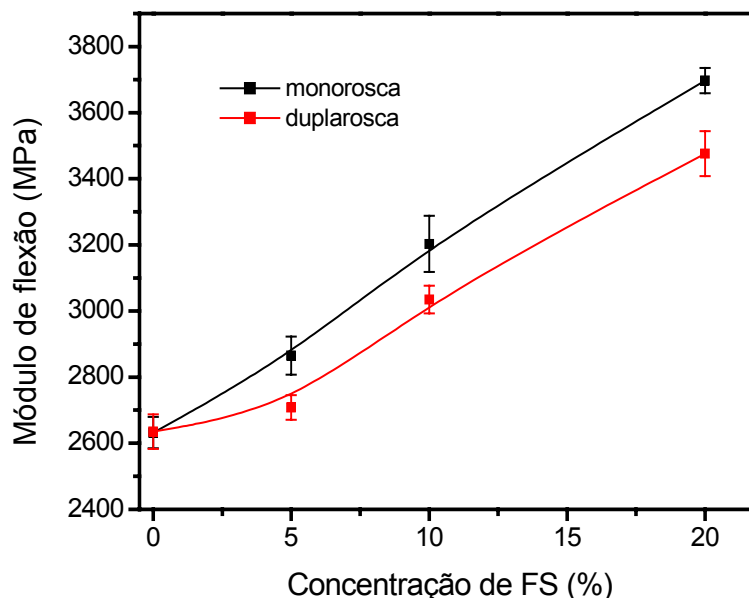


Figura 20. Módulo de flexão em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS preparados em extrusoras monorosca e duplarosca, obtidos em ensaios de flexão.

A Figura 21 apresenta os resultados de ensaios mecânicos de resistência ao impacto Izod à temperatura ambiente, para os mesmos compósitos. Mudanças significativas de resistência ao impacto não foram observadas com a adição das fibras de sílica. Quando foi utilizada a extrusora monorosca no processamento dos compósitos, a energia absorvida pelo material parece diminuir até a composição de 10% em massa de FS e se estabilizar com o aumento do conteúdo de fibras. Uma provável explicação para a diminuição da energia absorvida deve-se à imobilização das cadeias imposta pela inserção de reforço, o qual limita a habilidade de deformação do material tornando-o menos dúctil.¹⁰ Considerando esse aspecto, seria esperada a diminuição gradual da resistência ao impacto Izod com a adição de fibras rígidas na matriz de PA 6.⁸ De acordo com o perfil observado, esses resultados sugerem que a

adição de fibras de sílica não afetou de maneira significativa a resistência ao impacto da matriz dúctil de poliamida 6.

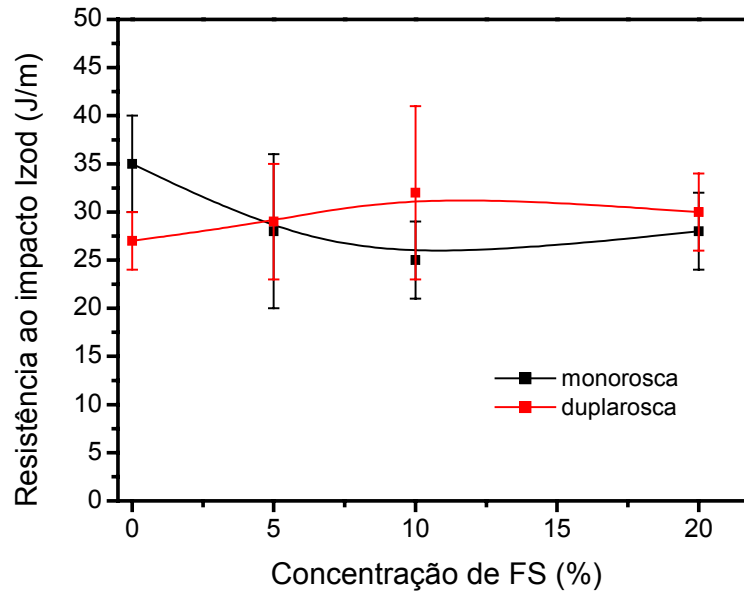


Figura 21. Resistência ao impacto Izod em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS processados em monorosca e duplarosca.

Em geral, os valores das propriedades mecânicas obtidos para os compósitos PA 6/FS foram superiores quando se utilizou a extrusora monorosca para processamento dos materiais, como pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração para os compósitos PA 6/FS processados em extrusoras monorosca e duplarosca.

Concentração de FS (%)	Tensão no escoamento (MPa)		Módulo de Young (MPa)		Tensão na ruptura (MPa)		Alongamento na ruptura (%)	
	mono	dupla	mono	dupla	mono	dupla	mono	dupla
0	81±1	77±2	1482±14	1421±17	38±3	34±6	15±1	33±28
5	77±1	76±1	1525±8	1498±22	61±4	50±4	12±1	12±2
10	72±1	72±1	1616±13	1590±12	61±1	59±2	11±1	11±2
20	66±1	66±1	1783±23	1724±16	64±1	62±1	7±1	7±1

Para verificar a integridade das fibras de sílica frente ao cisalhamento promovido no processamento, foram avaliadas as distribuições de tamanho das fibras naturais e após processamento nas diferentes extrusoras. As fibras foram observadas em microscópio óptico e suas distribuições de tamanho estão apresentadas na Figura 22.

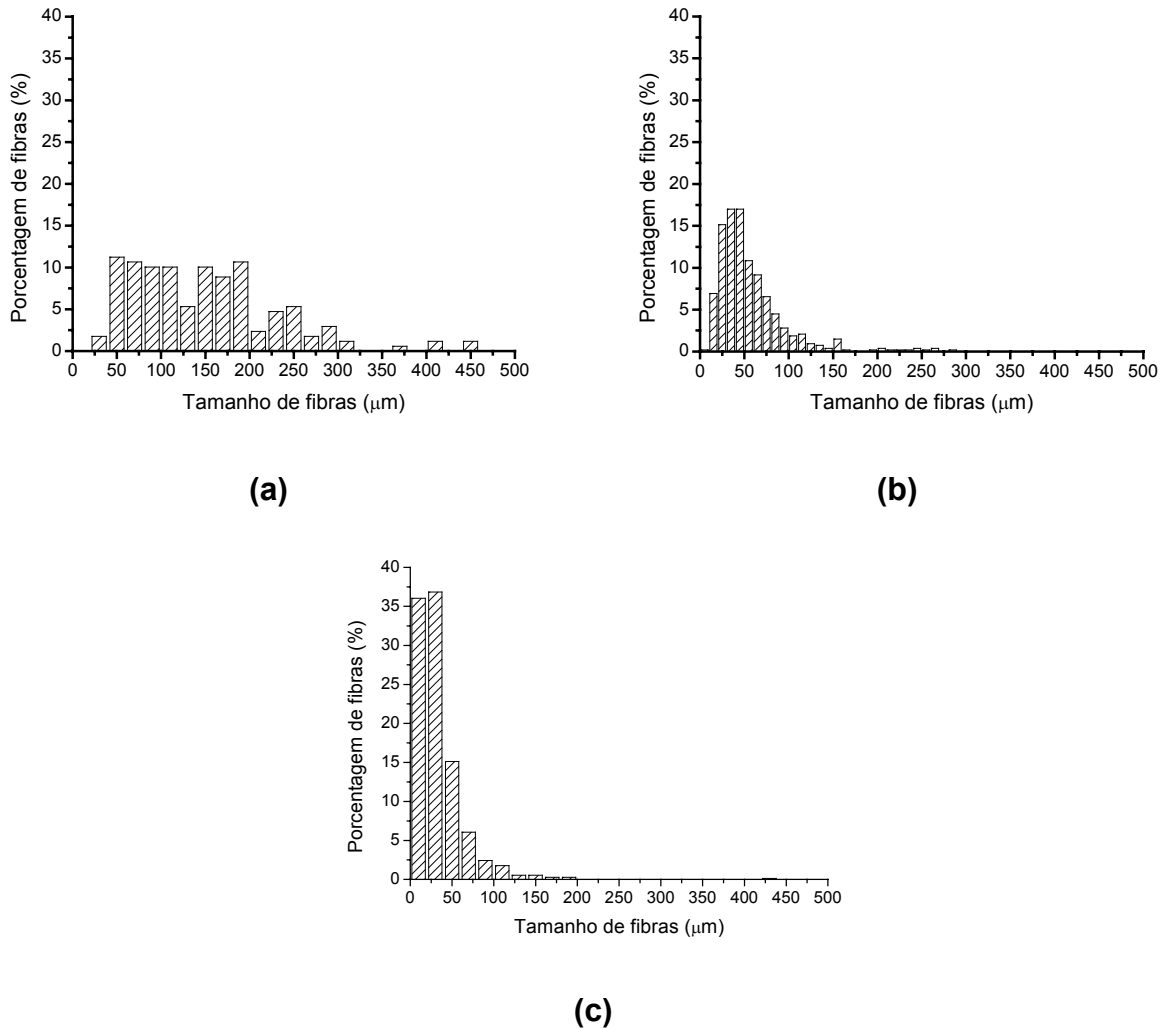


Figura 22. Distribuição de tamanho das fibras: (a) fibra natural e após processamento utilizando extrusora monorosca (b) e duplarosca (c), obtida após a moldagem por injeção.

De acordo com os resultados obtidos, as fibras originais apresentam uma ampla distribuição de tamanhos, ao passo que após o processamento com monorosca, a distribuição se torna mais estreita. Já o processamento utilizando a duplarosca resultou em uma maior fragmentação das fibras, conforme a hipótese proposta, devido ao maior efeito cisalhante desta extrusora.

A teoria de reforço para fibras curtas assume que quando um compósito polimérico é submetido a uma tensão na direção longitudinal das fibras a transferência de tensão da matriz para as fibras se faz através da interface fibra-matriz.⁷⁰ Neste caso, é gerada uma tensão de cisalhamento na direção longitudinal das fibras, como consequência dos diferentes valores de módulo de armazenamento da fibra e da matriz e, portanto, das diferentes susceptibilidades dos materiais à deformação. Como o cisalhamento interfacial não é igual ao longo da fibra, a distribuição de tensão na mesma não é uniforme, sendo este valor muito baixo nas suas extremidades e aumentando na direção das extremidades para o centro da fibra. Com base neste modelo, é considerado que a tensão na fibra pode atingir um valor máximo para um determinado comprimento de fibra, chamado de comprimento crítico (l_c).

Compósitos preparados com fibras de comprimento igual ou maior que o crítico apresentam distribuição de tensão uniforme, o que resulta em materiais com propriedades otimizadas. Porém, se o comprimento das fibras for muito superior ao tamanho crítico, a dispersão das fibras na matriz polimérica será dificultada e sua integridade poderá ser comprometida.

É conhecido que fibras de vidro em matriz de poliamida apresentam um comprimento crítico ao redor de 250 μm .¹⁹ Como as fibras de sílica utilizadas neste trabalho se assemelham morfológicamente às fibras curtas de vidro e a interação fibra-matriz envolvida é a mesma, a comparação entre os dois tipos de fibra pode ser feita. Neste trabalho, foram obtidos os valores de comprimento médio de 150 μm , 57 μm e 34 μm , para as fibras de sílica originais e após processamento em extrusoras monorosca e duplarosca, respectivamente. Estes valores foram obtidos a partir de amostras injetadas. Os valores de razão de aspecto para as fibras antes e após

processamento com monorosca e duplarosca apresentaram valores de 13, 5 e 3, respectivamente. Apesar desses valores estarem bem abaixo do valor de razão de aspecto crítico, pode-se considerar que as fibras de sílica se mostraram eficazes para atuar como reforço.

Os resultados obtidos mostraram que após o processamento houve uma redução significativa no tamanho médio das fibras, principalmente nos compósitos processados em duplarosca. Este aspecto justifica o menor desempenho dos compósitos PA 6/FS processados nesta extrusora, principalmente em relação ao módulo de Young. Segundo o modelo discutido anteriormente, o uso de fibras com comprimento menor que o comprimento crítico compromete a eficiência na transferência de tensões de cisalhamento geradas durante a solicitação mecânica do compósito.

A partir dos resultados experimentais obtidos para os compósitos PA 6/FS, foi possível obter poliamida 6 reforçada com nova fibra natural de sílica, considerando que os valores de módulo de Young dos compósitos foram sempre superiores aos do polímero puro. Além disso, a adesão na interface fibra-polímero foi relativamente boa. A extrusora monorosca conservou mais a integridade das fibras do que a duplarosca, tendo como consequência melhores propriedades mecânicas. Um resultado bastante interessante é que a adição de fibras de sílica à matriz polimérica de poliamida 6 não alterou significativamente a resistência ao impacto do polímero.

4.3.2. Blendas de PA 6/EPDM-g-AM

4.3.2.1. Reometria de torque

A reometria de torque foi utilizada para caracterizar o comportamento de fluxo dos materiais no estado fundido. As informações reológicas das blendas PA 6/EPDM-g-AM e dos polímeros puros estão apresentadas na Figura 23. Nota-se, no início da curva,

um alargamento do pico de carregamento com a adição de borracha. Este comportamento está relacionado com a dificuldade de passagem dos *pellets* no momento em que são introduzidos no misturador interno, já que os *pellets* de PA 6 e de EPDM-g-AM possuem tamanhos diferenciados. Observa-se também que o torque da borracha funcionalizada é maior que o da poliamida 6, após a etapa de carregamento. Este resultado era esperado, já que o EPDM-g-AM por ser uma borracha, apresenta fluidez menor do que a poliamida 6.

A menor fluidez de um material resulta em uma maior resistência à rotação dos rotores no misturador interno, implicando no aumento do torque. A região ampliada da Figura 23 mostra o comportamento do torque com a adição de borracha funcionalizada, após a etapa de carregamento. O aumento no valor do torque pode ser associado a possíveis interações ou reações químicas que podem se estabelecer durante o processo de mistura. O resultado obtido neste processamento não evidenciou diretamente a reação química entre grupos anidrido maleico do EPDM-g-AM e grupos amina terminais da PA 6 na interface entre as fases, devido ao aumento não tão pronunciado observado para o torque.

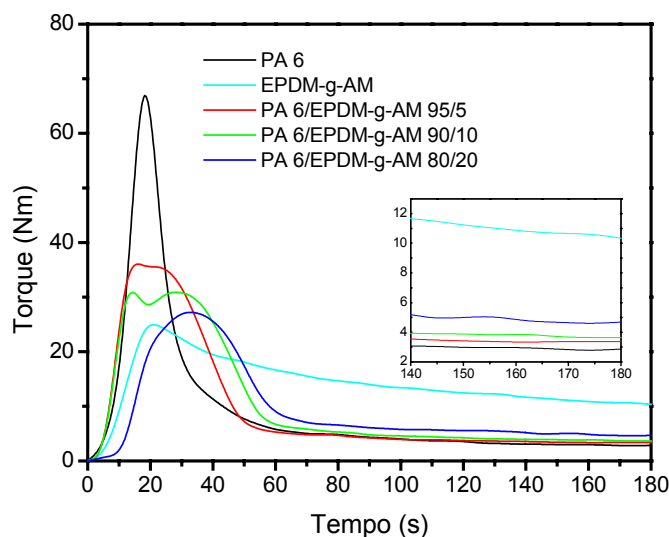


Figura 23. Curvas de torque em função do tempo para os polímeros PA 6 e EPDM-g-AM e para as blendas PA 6/EPDM-g-AM.

4.3.2.2. Análises térmicas

4.3.2.2.1. Termogravimetria (TG)

Como pode ser observado na Figura 24, as blendas PA 6/EPDM-g-AM tiveram o mesmo comportamento térmico em relação aos polímeros puros, indicando que a adição de borracha funcionalizada não alterou a estabilidade térmica da matriz de poliamida 6.

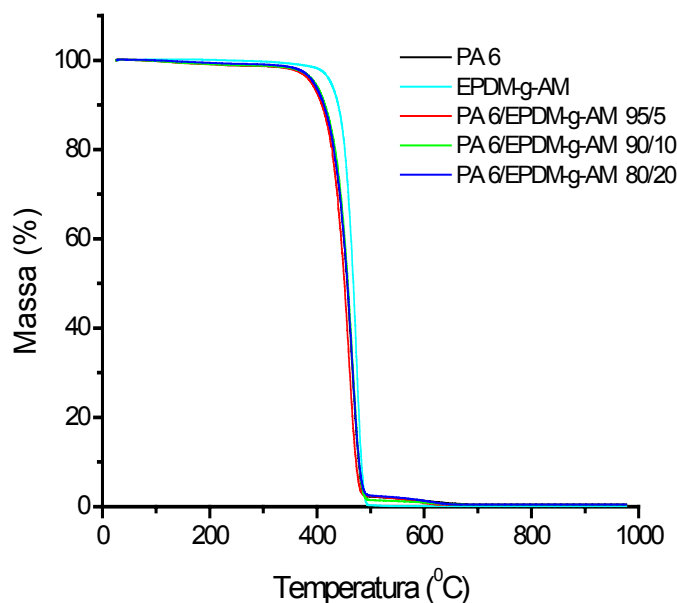


Figura 24. Curvas termogravimétricas de amostras injetadas de PA 6, EPDM-g-AM e das blendas PA 6/EPDM-g-AM.

4.3.2.3. Teste de Molau

Neste trabalho, o teste de Molau foi conduzido com a finalidade de investigar, qualitativamente, a formação do copolímero enxertado entre a matriz de PA 6 e a borracha EPDM-g-AM. Inicialmente foi feita a dissolução da poliamida 6 pura em ácido fórmico que é considerado um bom solvente para este polímero. Como resultado foi

observada a formação de uma solução transparente (Figura 25a). A mistura da blenda PA 6/EPDM-g-AM contendo 20% de borracha com ácido fórmico resultou na formação de uma suspensão coloidal, já que este ácido é um não solvente para a borracha. Após alguns dias, como pode ser visto na Figura 25b, formou-se um anel esbranquiçado na superfície da dispersão. Esta dispersão se manteve estável por mais de 30 dias, o que indica a formação de um copolímero de enxertia entre PA 6 e EPDM-g-AM durante o processamento da blenda. A estabilização desta dispersão é uma evidência da formação do copolímero na interface entre a fase de borracha dispersa e a solução de PA 6.

Carone e pesquisadores³⁶ confirmaram a formação do copolímero na interface das blendas de poliamida 6/borracha natural, devido à maior estabilidade da dispersão contendo o copolímero.

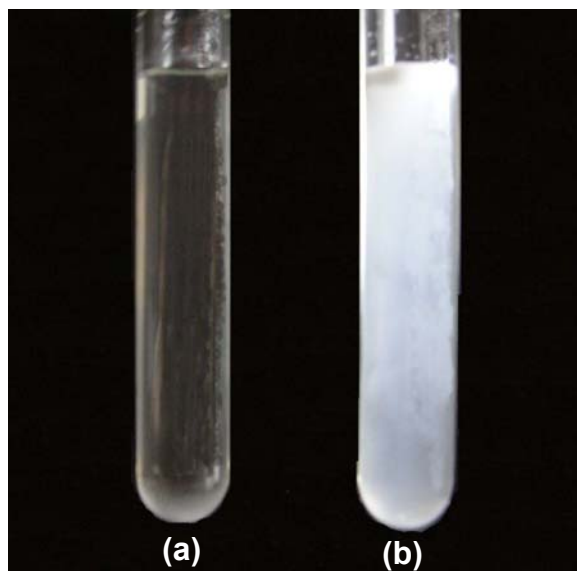


Figura 25. Soluções do teste de Molau com ácido fórmico depois de 30 dias de repouso: (a) PA 6 e (b) PA 6/EPDM-g-AM 80/20.

4.3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (FESEM)

As micrografias obtidas para a PA 6 pura e para as blendas PA 6/EPDM-g-AM se encontram na Figura 26. As imagens adquiridas das blendas mostraram morfologias de fratura similares. Observou-se também que a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo das amostras criofraturadas não foi possível identificar claramente os domínios de borracha dispersos na matriz polimérica em nenhuma das composições estudadas. Este fato provavelmente está relacionado com a compatibilidade interfacial entre os polímeros PA 6 e EPDM-g-AM, adquirida pela reação química do grupo AM da borracha funcionalizada com o grupo amina terminal da PA 6, dificultando a observação dos domínios dispersos de borracha por esta técnica. Logo, a utilização de outras técnicas microscópicas foi necessária para a caracterização mais adequada da morfologia destas blendas.

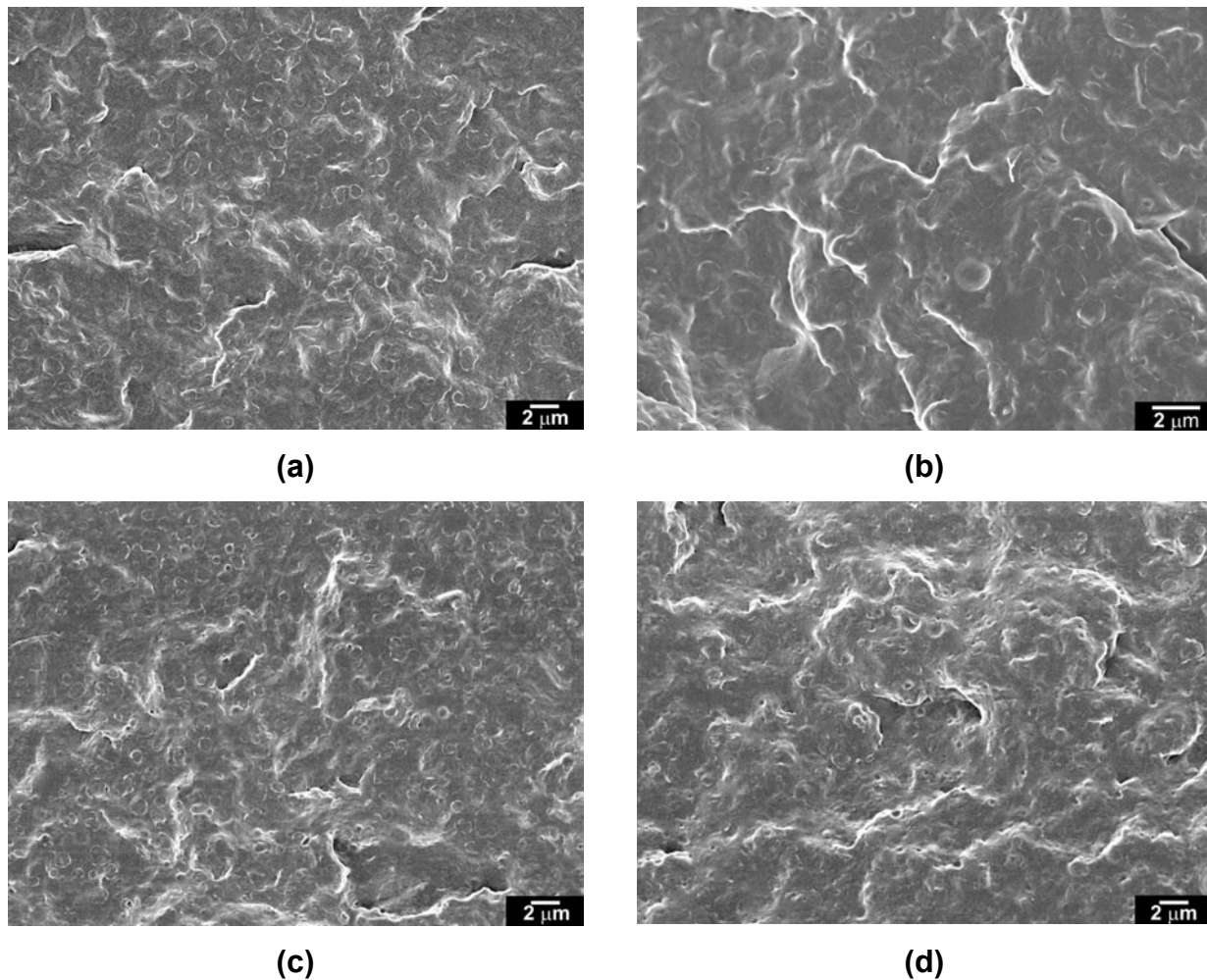


Figura 26. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo de superfícies de fratura de amostras injetadas: (a) PA 6, (b) PA 6/EPDM-g-AM 95/5 (c) PA 6/EPDM-g-AM 90/10 e (d) PA 6/EPDM-g-AM 80/20.

4.3.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão tem se tornado cada vez mais importante no estudo da dispersão de cargas e aditivos em compostos poliméricos, bem como no estudo da separação de fases em sistemas poliméricos multifásicos, tais como blendas, copolímeros e plásticos tenacificados.⁷¹

A etapa mais crítica para esta análise é a de preparação de amostra. A espessura e a integridade da amostra são fatores imprescindíveis para que se obtenha uma imagem fiel da morfologia do material. Para polímeros, a ultramicrotomia é a técnica mais útil para a preparação de filmes ultrafinos. A faixa de espessura do filme utilizada para análise, neste caso, deve estar na faixa de 50 a 100 nm para materiais poliméricos.

Um fator muito importante e que normalmente limita o uso da microscopia eletrônica no estudo de polímeros é o contraste decorrente da pequena densidade eletrônica entre os constituintes. Polímeros, em geral, apresentam pouca variação de densidade eletrônica resultando em um contraste ineficaz para a análise por TEM. Muitas vezes, dependendo da composição das fases presentes, a amostra deve ser submetida a um processo de coramento químico a fim de otimizar o contraste entre as fases. Utilizam-se assim agentes oxidantes ou complexos metálicos que aumentam a densidade de elétrons em regiões específicas da amostra. Tetróxido de ósmio (OsO_4) e de rutênio (RuO_4) são os agentes de coramento mais comuns para esta finalidade. O coramento é conduzido geralmente pela exposição da amostra ao vapor do reagente. No caso do OsO_4 a reação se dá por enxertia em ligações duplas da cadeia do polímero, como ilustrado na reação apresentada na Figura 27.⁷¹

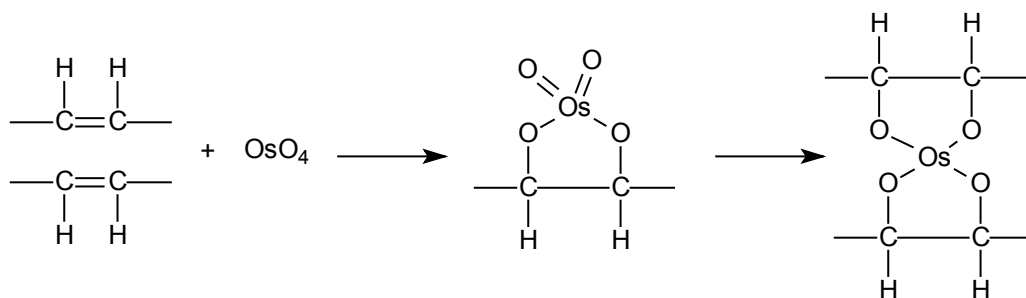


Figura 27. Reação entre o corante OsO_4 e compostos diênicos mostrando a enxertia do OsO_4 às duplas ligações.⁷¹

Este procedimento é muito adequado para a caracterização morfológica de polímeros tenacificados com borrachas contendo duplas ligações, tais como HIPS

(poliestireno de alto impacto),⁷² ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno),⁷³ EPDM (etileno-propileno-dieno),⁷⁴ entre outros.

Por outro lado, tetróxido de rutênio é um agente oxidante que reage preferencialmente com polímeros que contêm grupos éteres, aromáticos ou aminas. Embora o RuO_4 seja uma substância menos penetrante e menos estável que o OsO_4 , seu uso tem sido amplamente utilizado para distinção de fases em sistemas poliméricos multifásicos.^{48,52}

Na Figura 28 estão exibidas as imagens obtidas por TEM para PA 6 e blendas PA 6/EPDM-g-AM, após 4 dias de coramento das blendas com OsO_4 . Foi possível observar os esferulitos da PA 6 provenientes da fração cristalina do polímero, onde se destacam os núcleos desses esferulitos, como também os feixes de lamelas ao seu redor. As imagens das blendas ressaltam domínios circulares escuros dispersos na matriz de poliamida 6 correspondendo à fase de EPDM-g-AM. Os diâmetros médios variaram de 0,09 μm a 1,3 μm , correspondendo a um valor médio de 0,4 μm . Durante a análise foram obtidas diversas imagens, onde foi possível constatar que a fase dispersa de borracha não está distribuída uniformemente na matriz polimérica.

O valor do diâmetro médio de EPDM-g-AM encontrado está dentro do intervalo de tamanho ótimo de borracha estabelecido para a tenacificação da poliamida 6.⁴²

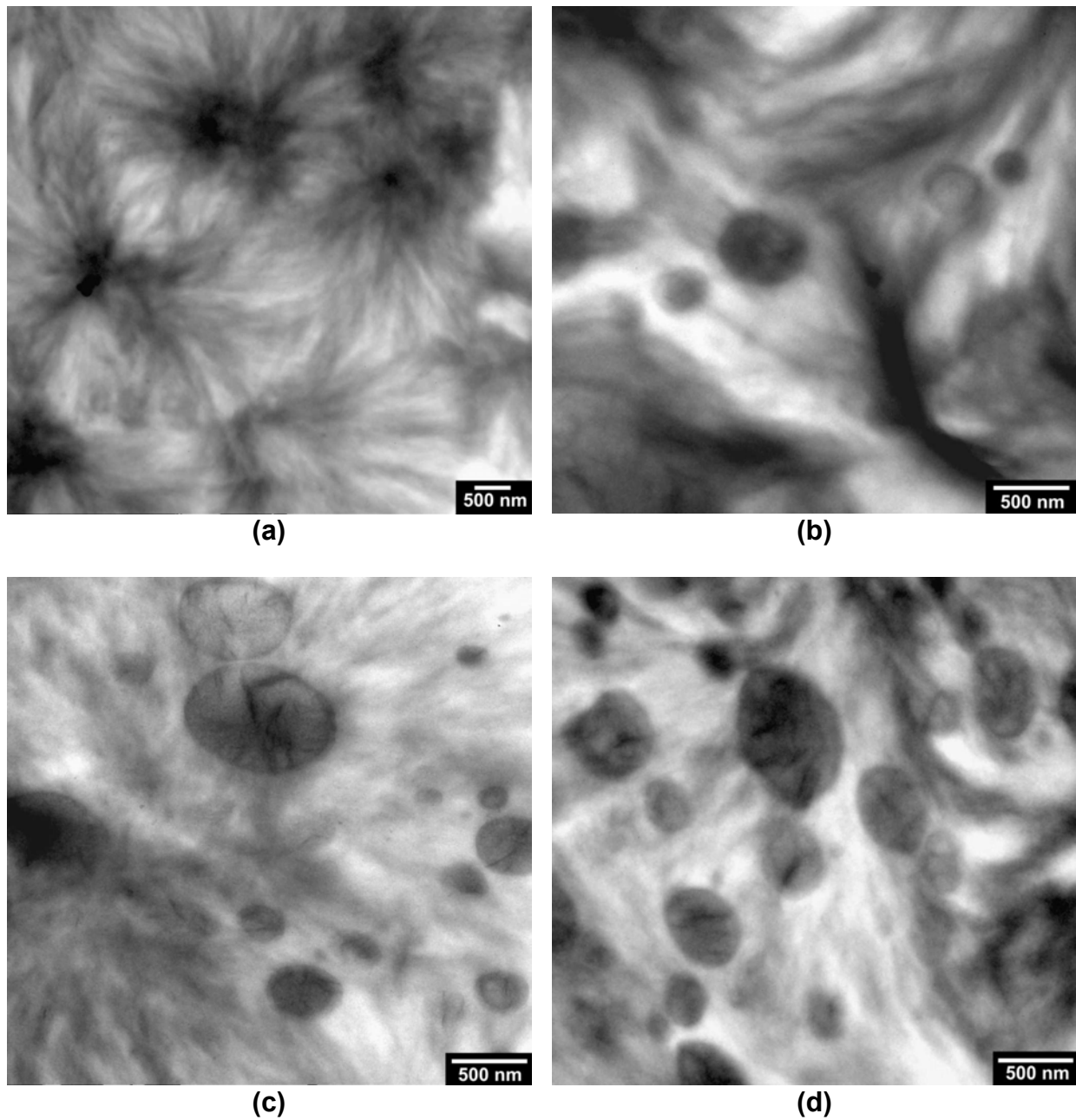


Figura 28. Micrografias eletrônicas de transmissão de amostras injetadas: (a) PA 6, (b) PA 6/EPDM-g-AM 95/5 (c) PA 6/EPDM-g-AM 90/10 e (d) PA 6/EPDM-g-AM 80/20. As amostras foram obtidas por ultramicrotomia a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e coradas com OsO_4 .

4.3.2.6. Microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica consiste na varredura da superfície da amostra por uma sonda em distâncias que variam de 10 a 100 nm, na sua frequência natural de ressonância mecânica. O raio de curvatura da extremidade da sonda, feita de silício, é menor que 20 nm. Esta ponteira é fixa em um cantilever (ou viga em balanço) que tem 100 a 200 μm de comprimento, com constantes de mola da ordem de 24 a 100 N/m.

A sonda ao se aproximar da superfície da amostra sofre a ação de forças de van der Waals que alteram a constante de mola da sonda, resultando na variação da frequência natural de ressonância e, conseqüentemente, na amplitude e na fase do sinal. No modo de contato,⁷⁵ as forças interatômicas de curto alcance são determinadas medindo as deflexões quase-estáticas do cantilever que tem uma constante de mola conhecida. Apesar das forças de van der Waals de longo alcance estarem também presentes no modo de contato, elas não contribuem para a imagem em escala atômica. Aumentando a separação entre a sonda e a amostra, permanecem somente as forças de interação de van der Waals, as eletrostáticas e forças dipolares magnéticas. Como a magnitude das forças de longo alcance para separações relativamente grandes é, em geral, menor que aquela das forças interatômicas de curto alcance, o método de detecção de força de interação no modo de não-contato produz resultados diferentes do de contato. Nesta técnica o cantilever vibra próximo de sua frequência de ressonância por meio de uma cerâmica piezoelétrica. Ao invés de medir suas deflexões quase-estáticas, medem-se as variações na frequência de ressonância que resultam da interação entre a sonda e a amostra. A Figura 29 apresenta um esquema do equipamento de AFM.

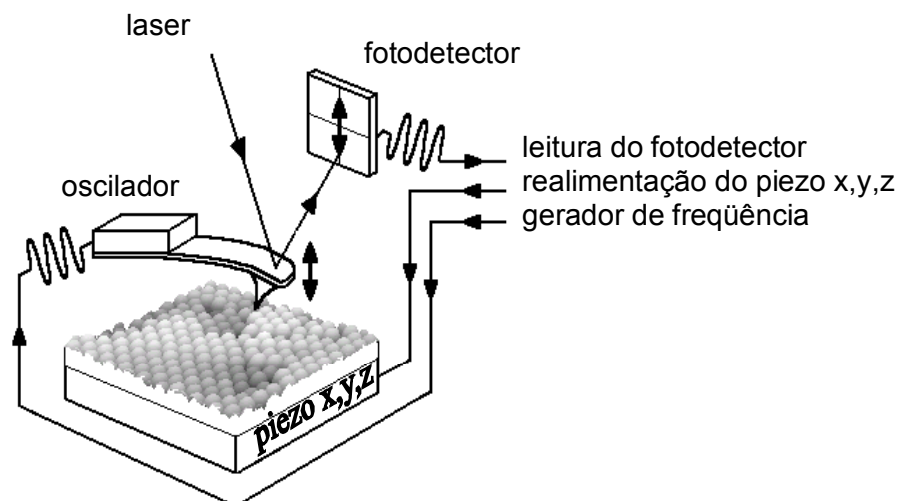


Figura 29. Esquema de funcionamento de um microscópio de força atômica.

4.3.2.6.1. Microscopia de força atômica com modo de força pulsada digital (DPFM - AFM)

Um novo método para a investigação das propriedades de superfície de materiais é a microscopia de força atômica utilizando o módulo de força pulsada digital. Este módulo, além da possibilidade de obtenção de imagens topográficas de alta resolução, permite obter simultaneamente mapas de dureza e de adesão na mesma área analisada.

O módulo de força pulsada digital (DPFM) acoplado ao microscópio de força atômica introduz uma modulação senoidal na cerâmica piezoelétrica, com uma amplitude da ordem de 100 nm e frequência de 1000 Hz, bem abaixo da frequência de ressonância do cantilever. A Figura 30 ilustra o sinal de força resultante do cantilever durante um ciclo.⁷⁶ Em cada ciclo, a sonda se aproxima da superfície da amostra até que se estabeleça o contato entre elas. Após o contato, a cerâmica piezoelétrica empurra a sonda na direção da amostra e a força repulsiva entre elas atinge um valor máximo (F_{max}). Neste ponto, a cerâmica piezoelétrica se afasta e a força repulsiva diminui, enquanto a interação entre a sonda e a superfície passa do regime repulsivo

para o atrativo. Essa força atrativa na sonda atinge um máximo (pico de adesão) e, quando perde o contato de adesão, é gerada uma oscilação de amortecimento ao longo da linha base. O valor de máximo atingido por esta força corresponde à força de adesão no ponto.

Como o DPFM opera em modo contato intermitente, o valor de força máxima (F_{\max}) é utilizado pelo sistema de realimentação na cerâmica piezoelétrica para a construção da imagem topográfica. O gradiente do sinal repulsivo está relacionado com a dureza local da amostra. Em domínios duros, este gradiente é maior do que em domínios macios. Este sinal é alimentado pixel a pixel no controlador do AFM, formando assim a imagem de dureza, simultaneamente com a imagem topográfica. Os sinais de dureza local adquiridos no DPFM são fornecidos como voltagem, que podem ser convertidos em grandezas físicas através de uma calibração apropriada.

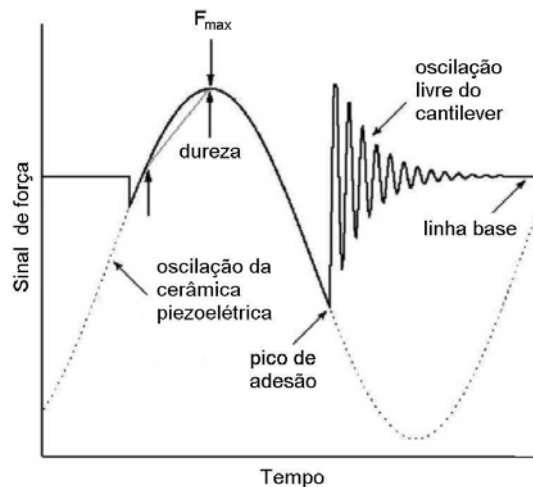


Figura 30. Oscilação da cerâmica piezoelétrica (linha pontilhada) e sinal de força do cantilever (linha contínua) durante um período de modulação.⁷⁶

Determinação e conversão da dureza local obtida no DPFM

Inicialmente foi feita a calibração do equipamento utilizando a indentação de uma sonda de silício, com constante de mola de 2,8 N/m em uma superfície rígida também de silício. A superfície foi fixada em porta-amostra padrão de AFM e colocada diretamente no microscópio para que a calibração fosse efetuada. A partir dos parâmetros obtidos na calibração, foi possível determinar o valor de dureza local considerando tanto a deflexão como a penetração da sonda na amostra.

O valor absoluto da dureza local da superfície da amostra está relacionado com a equação 2:

$$Dureza = \frac{UkCS}{g\Delta z} \quad (2)$$

onde

U é a razão entre a amplitude lida no osciloscópio durante a análise e o valor de amplitude ajustado no equipamento (2,2 V / 0,050 V);

k é a constante de mola da sonda (2,8 N/m);

C é a constante de conversão dada para o microscópio TopoMetrix (6,35 nA/V);

S é a relação entre o deslocamento vertical da sonda e a corrente do fotodetector (5,62 nm/nA);

g é o ganho selecionado no equipamento ($g=1$);

Δz é um parâmetro relacionado com a profundidade com que a sonda penetra na amostra e é dado pela seguinte equação:

$$\Delta z = M(1 - \cos(2\pi f\Delta t)) - V_{dureza} \frac{CS}{g} \quad (3)$$

Na equação 3, f é a frequência de oscilação (1000 Hz), Δt é o tempo em que a dureza é medida (108×10^{-6} s) e V_{dureza} é a voltagem lida diretamente na imagem. O

parâmetro M , equação 4, indica a relação entre a amplitude de oscilação e a voltagem (A) lida em um determinado ponto da imagem, que neste caso foi de 0,160 V.

$$M = UCSA \quad (4)$$

A Figura 31 ilustra as imagens de topografia e de dureza para a blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20 referentes à mesma região da amostra. Observa-se inicialmente que a fase dispersa de EPDM-g-AM apresentou uma altura menor que a matriz de PA 6. Isto pode ser explicado levando em consideração o método de preparação da amostra durante o processo de crio-ultramicrotomia: o corte da amostra foi realizado à temperatura de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e as medidas no DPFM foram feitas à temperatura ambiente. Assim, como a PA 6 apresenta um coeficiente de expansão térmica maior do que a borracha,^{77,78} é esperado que à temperatura ambiente a fase dispersa de borracha apresente um desnível em relação à matriz de PA 6. Além disso, deve-se também considerar a possibilidade de que parte das partículas de borracha possa ter sido arrancada durante o corte da amostra. Porém, este efeito também pode ser um artefato topográfico em decorrência da maior penetração da sonda na fase mais flexível de EPDM-g-AM durante a varredura.

Já na imagem de dureza, os domínios escuros correspondem a partículas de EPDM-g-AM dispersas na matriz contínua de poliamida 6, que é a região mais clara. Neste caso, foram identificados domínios com diversos tamanhos que variaram de $0,28\text{ }\mu\text{m}$ a $1,1\text{ }\mu\text{m}$. A partir desta imagem e com o auxílio dos parâmetros descritos anteriormente, foi possível estimar as durezas locais em regiões específicas da amostra. As partículas com diâmetros maiores mostraram um valor médio de dureza local de $1,5\text{ N/m}$, enquanto aquelas de tamanhos menores alcançaram um valor médio de $4,0\text{ N/m}$.⁷⁹

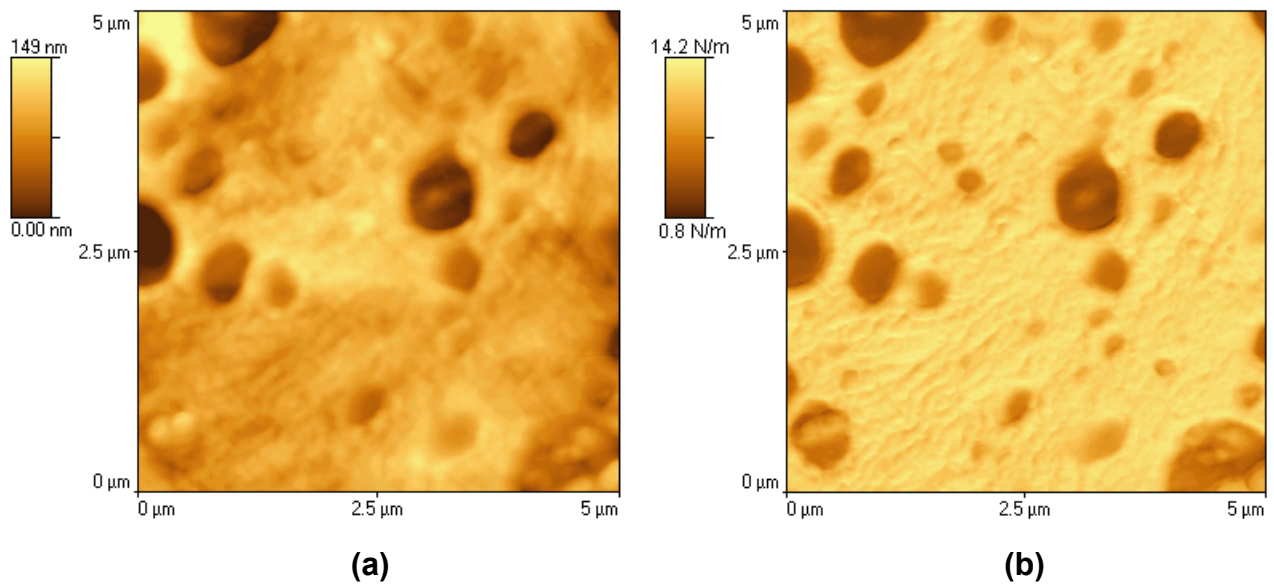


Figura 31. Imagens de topografia (a) e de dureza (b) obtidas por DPFM para a blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20 após a moldagem por injeção.

Um perfil de linha da imagem de dureza da blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20 está representado na Figura 32. Este perfil confirma que há diferença no valor absoluto da dureza para os diferentes domínios. Este resultado está relacionado com o efeito das restrições impostas pela matriz rígida de PA 6 aos domínios de borracha. Este efeito deve ser mais pronunciado em domínios menores que em domínios de borracha maiores, resultando assim em diferentes valores de dureza local.

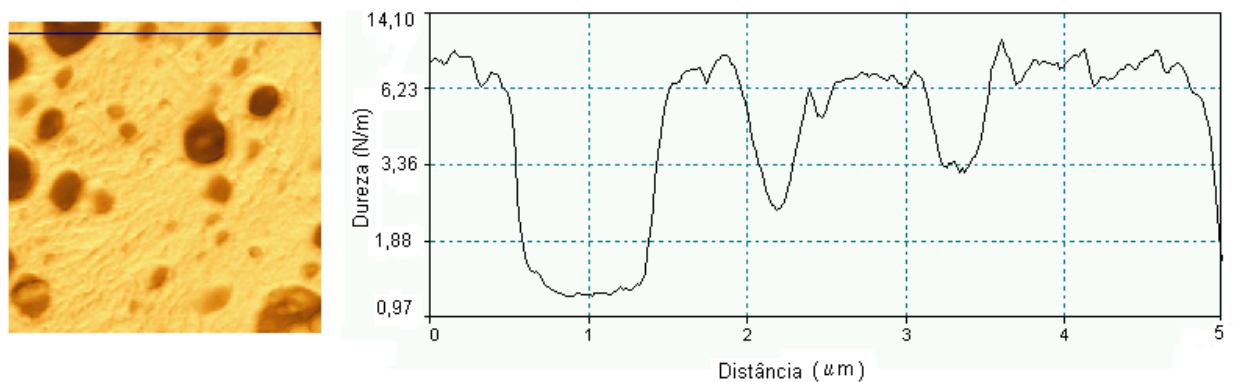


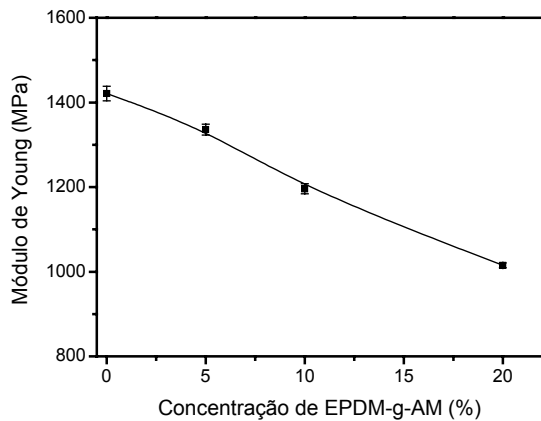
Figura 32. Perfil de linha da imagem de dureza da blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20.

Poucos trabalhos foram encontrados na literatura empregando esta técnica. Um dos trabalhos foi realizado por Zhang e colaboradores⁸⁰ e refere-se à diferenciação de moléculas a partir da mistura de dois dendrímeros em uma superfície de mica. Os autores constataram que utilizando a técnica de DPFM em AFM foi possível diferenciar os dendrímeros a partir de suas propriedades de adesão. O mesmo efeito não foi verificado na imagem topográfica, confirmando então que a técnica é também útil para mapear forças de adesão e assim distinguir diferentes grupos funcionais em superfícies.

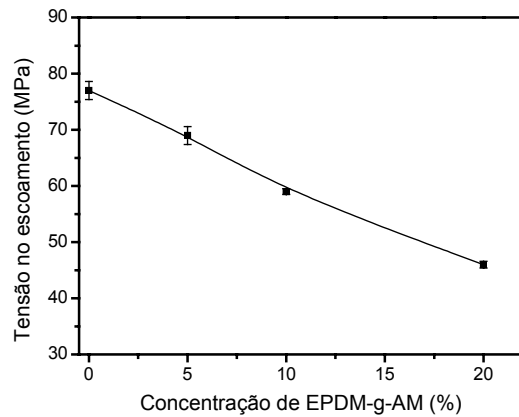
4.3.2.7. Propriedades mecânicas

A Figura 33 mostra o comportamento do módulo de Young, tensão no escoamento e alongamento na ruptura, obtidos em ensaios de tração, assim como módulo de flexão obtido em ensaios de flexão para as blendas PA 6/EPDM-g-AM, em função da concentração de EPDM-g-AM. Durante os ensaios de tração, observou-se que a ruptura sempre ocorreu no centro dos corpos de prova em todos os materiais analisados.

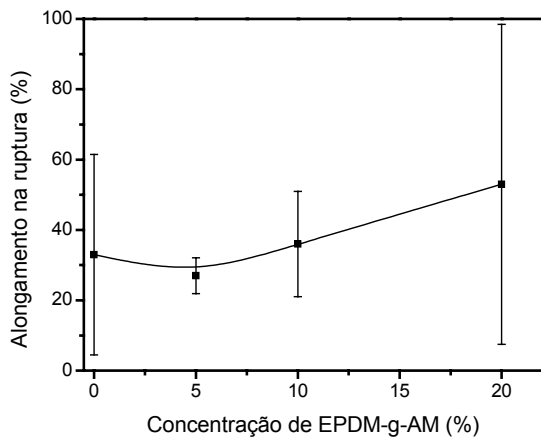
Pode-se observar que tanto os valores de módulo de Young como os de tensão no escoamento obtidos em ensaios de tração diminuíram gradualmente com a adição de borracha na matriz de poliamida 6. O mesmo comportamento foi observado para os valores de módulo de flexão, obtidos em ensaios de flexão, como esperado. Em outras palavras, a adição de uma fase elastomérica à matriz polimérica resultou em um material menos rígido em relação ao polímero puro. Já o comportamento do alongamento na ruptura não foi muito definido devido aos elevados desvios obtidos na análise. Entretanto, considerando os valores médios, observou-se uma pequena diminuição no alongamento quando o conteúdo de borracha foi de 5% em massa apresentando em seguida uma tendência de aumento. Essa tendência no alongamento na ruptura pode ser explicada, devido à presença da fase flexível de EPDM-g-AM em uma matriz rígida de poliamida 6.



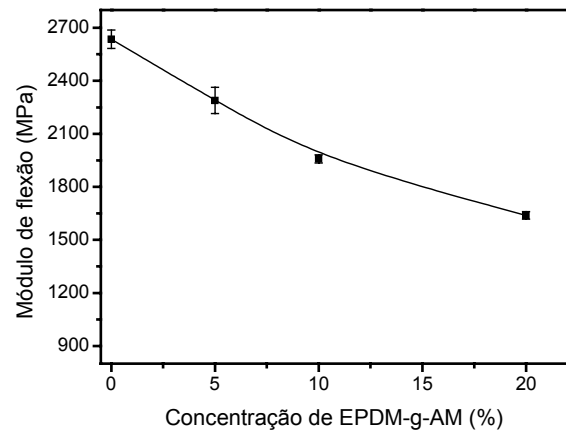
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 33. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b) e alongamento na ruptura (c) obtidos em ensaios de tração. Módulo de flexão (d) obtido em ensaios de flexão, em função da concentração de EPDM-g-AM para as blendas PA 6/EPDM-g-AM.

Enquanto os resultados dos ensaios de tração, especificamente o módulo de Young, foram comprometidos quando a fase de borracha foi incorporada à matriz polimérica, a resistência ao impacto do material foi otimizada (Figura 34). Nota-se um

aumento abrupto na energia absorvida pelo material, principalmente com a adição de 20% de borracha, ou seja, um aumento acentuado na resistência ao impacto das blendas devido à dispersão de EPDM-g-AM na matriz polimérica. Os valores variaram de 27 J/m a 708 J/m, para a PA 6 pura e a blenda contendo 20% de borracha, respectivamente. Vale ressaltar que somente os corpos de prova contendo 20% de borracha não fraturaram sob condições de ensaio utilizadas, mesmo assim o valor obtido foi considerado na análise. A resistência ao impacto Izod obtida na concentração de 20% de EPDM-g-AM (708 J/m) aliada ao tamanho médio de partícula determinado por TEM evidenciaram o efeito de tenacificação do polímero.

Poliâmidas comerciais que apresentam resistência ao impacto superior a 1000 J/m são conhecidas como super tenazes.⁸¹ Valores semelhantes de resistência ao impacto Izod para blendas de PA 6 e EPR-g-AM foram também verificados por Laura e colaboradores.²¹ Os valores encontrados foram de aproximadamente 55 e 620 J/m para a PA 6 e para a blenda contendo 20% de EPR-g-AM, respectivamente.

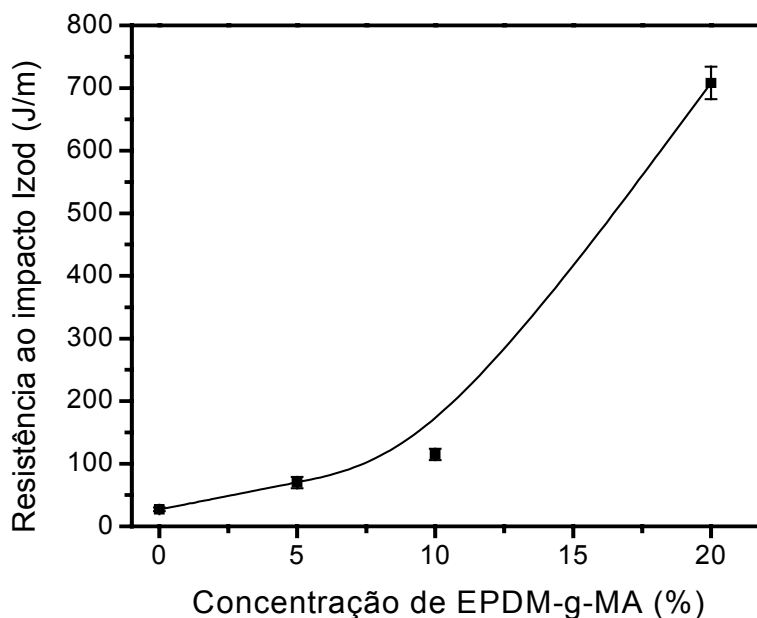


Figura 34. Resistência ao impacto Izod em função da concentração de EPDM-g-AM para as blendas PA 6/EPDM-g-AM.

Apesar da incorporação de EPDM-g-AM à matriz de poliamida 6 ter promovido uma diminuição gradual de rigidez, isto é, uma redução do módulo de Young, o efeito de tenacificação do polímero foi otimizado. Os resultados revelaram que foi obtido um material com alta resistência ao impacto para a blenda contendo 20% de EPDM-g-AM.

4.3.3. Compósitos de (PA 6/EPDM-g-AM)/FS

Até agora, os compósitos PA 6/FS e as blendas PA 6/EPDM-g-AM produzidas apresentaram melhora de rigidez e resistência ao impacto com a adição dos respectivos aditivos. Com o intuito de se obter um material com balanço dessas propriedades, foi avaliado o efeito do uso simultâneo de fibras de sílica e EPDM-g-AM nas propriedades mecânicas da poliamida 6. Para isto foram preparados compósitos ternários mantendo a concentração de borracha fixa em 20% em massa e variando apenas a proporção de FS (5, 10 e 20% em massa). A concentração de 20% de borracha foi escolhida, pois a blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20 apresentou a melhor tenacidade entre as blendas preparadas.

4.3.3.1. Reometria de torque

Para um melhor entendimento do comportamento reológico dos compósitos durante o processo de mistura dos componentes, serão comparados os compósitos binários PA 6/FS e ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS contendo fibras modificadas e sem modificação. Os valores de torque após 3 minutos de processamento estão apresentados na Figura 35.

A adição de fibras de sílica tanto nos compósitos binários quanto nos compósitos ternários apresentou uma tendência de aumento no valor do torque em todas as concentrações de fibras utilizadas. Este efeito foi um pouco mais pronunciado quando as fibras foram modificadas com APTS. Como descrito anteriormente, o aumento no

torque está relacionado a possíveis interações ou reações químicas que se desenvolvem durante o processamento, e que são responsáveis pelo aumento da viscosidade da mistura. O efeito mais acentuado no aumento do torque quando se utiliza FS modificadas com APTS sugere que interações químicas podem estar sendo formadas entre o grupo amina da fibra e grupos carboxila terminais da poliamida 6. Entretanto, este efeito não resultou em alterações suficientemente significativas para validar esta hipótese.

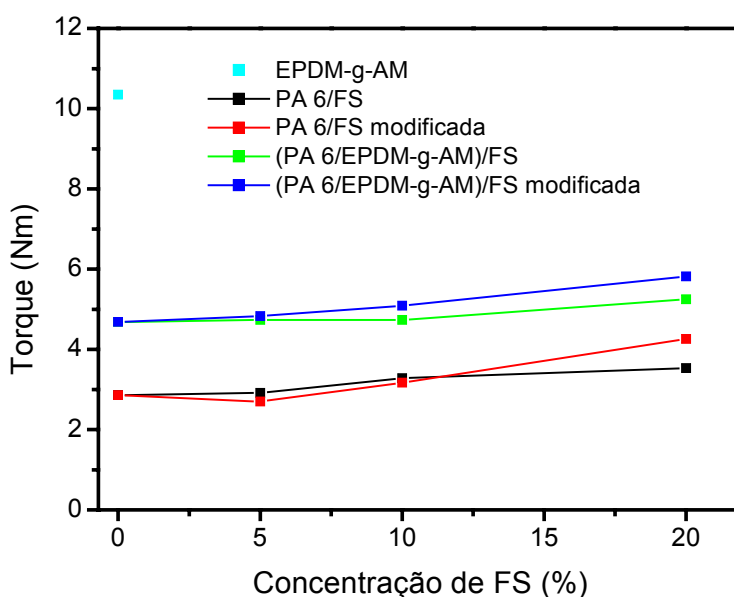


Figura 35. Curvas de torque após 3 minutos de mistura em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/SF e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS utilizando FS modificada e sem modificação.

Verificou-se também o aumento no valor do torque com a incorporação de EPDM-g-AM à matriz de poliamida 6. Este resultado era esperado, uma vez que a borracha de EPDM-g-AM apresentou um valor de torque bem maior que a PA 6 pura e ainda devido às interações químicas favoráveis na interface entre os dois polímeros. Estes resultados indicam que tanto a fibra de sílica quanto a fase da borracha EPDM-g-AM contribuíram

para o aumento na viscosidade do fundido durante o processo de dispersão das fases e que estes efeitos foram aditivos.

4.3.3.2. Análises térmicas

4.3.3.2.1. Termogravimetria (TG)

As curvas termogravimétricas para os compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS, apresentadas na Figura 36, foram idênticas às curvas obtidas para os compósitos binários PA 6/FS (Figura 13). Neste caso, os resíduos apresentaram valores de 4,9, 9,9 e 19,1% para os compósitos ternários contendo 5, 10 e 20% de FS, respectivamente.

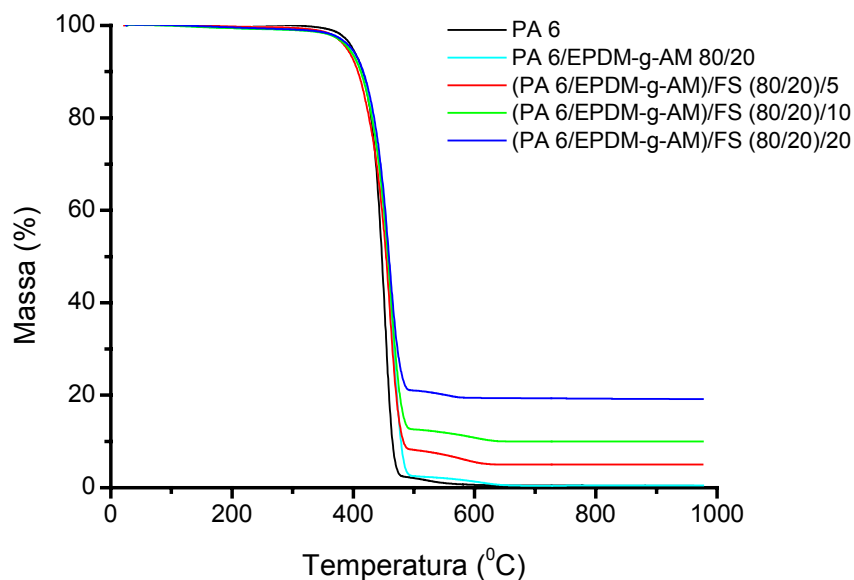


Figura 36. Curvas termogravimétricas de amostras injetadas de PA 6, PA 6/EPDM-g-AM 80/20 e dos compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.

4.3.3.2.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A entalpia de fusão da poliamida 6 em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS está apresentada na Figura 37. A partir dos valores de entalpia de fusão obtidos, pode-se atribuir que o grau de cristalinidade da PA 6 apresentou comportamento diferenciado nas duas famílias de compósitos. Observa-se que a incorporação de fibras de sílica tende a aumentar a cristalinidade da matriz polimérica e esse efeito é mais pronunciado quando o conteúdo de FS é de 5%. Este resultado sugere que as fibras atuam como agentes nucleantes, apesar de serem amorfas. Por outro lado, a presença da fase de EPDM-g-AM não contribuiu para a alteração significativa na cristalinidade do polímero. No entanto, a adição de fibra à matriz de poliamida 6 contendo borracha funcionalizada promoveu um efeito antagônico na cristalinidade da PA 6, que é mais acentuado na concentração de 5% de FS.

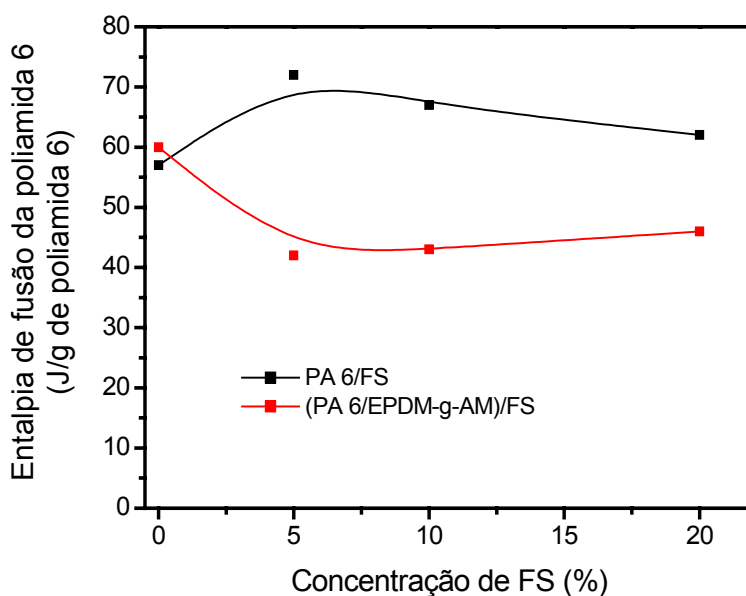


Figura 37. Entalpias de fusão de amostras injetadas de PA 6 em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.

4.3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (FESEM)

A morfologia dos compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS, apresentada na Figura 38, foi muito semelhante à morfologia dos compósitos binários PA 6/FS (Figuras 16 e 17). As micrografias evidenciaram que a adesão interfacial também foi efetiva e que as fibras também não estão orientadas em uma direção preferencial. Pôde-se observar o efeito *pull-out* na fibra de sílica (Figura. 38c). Nos compósitos ternários duas interfaces estão presentes: fibra-poliamida 6 e borracha-poliamida 6. No primeiro caso, a adesão interfacial pode ter sido promovida pela interação entre grupos hidroxila da fibra de sílica com o grupo amida da PA 6. Já no segundo caso, a adesão na interface borracha-poliamida 6 pode ter sido estabelecida por reação entre o grupo anidrido maleico do EPDM-g-AM e grupos terminais amina da PA 6.

A adesão na interface fibra-matriz é notável na Figura 38c, onde se observa que uma camada espessa de polímero permaneceu aderida à superfície da fibra após a fratura do compósito.

A tenacificação de compósitos poliméricos contendo fibras curtas pode ser conseguida através do favorecimento de alguns mecanismos de dissipação de energia tais como o “deslocamento” e o deslizamento (*pull-out*) das fibras.⁷⁰ Estes processos de dissipação de energia dificultam a propagação das trincas quando os materiais são submetidos a uma solicitação mecânica. Em compósitos, as trincas usualmente se iniciam nas regiões ao redor das pontas das fibras, que são os pontos de fragilização da matriz. As trincas se propagam pela matriz até atingir novas interfaces fibra-matriz, onde sua propagação é interrompida. Quando a interface é fraca, o cisalhamento interfacial resulta no deslocamento da fibra e no desvio da trinca de sua direção principal, dificultando sua propagação. Neste caso, se o compósito continuar a ser tensionado, haverá ainda o deslizamento da fibra (*pull-out*) e finalmente sua ruptura. Porém, se a adesão na interface for forte, o desvio da trinca se dá através da matriz. Neste caso, com o aumento da tensão aplicada ocorre o deslizamento da fibra,

trazendo parte da matriz aderida à sua superfície. Neste caso também ocorre o *pull-out*, mas a fratura se dá através da matriz e não na interface.

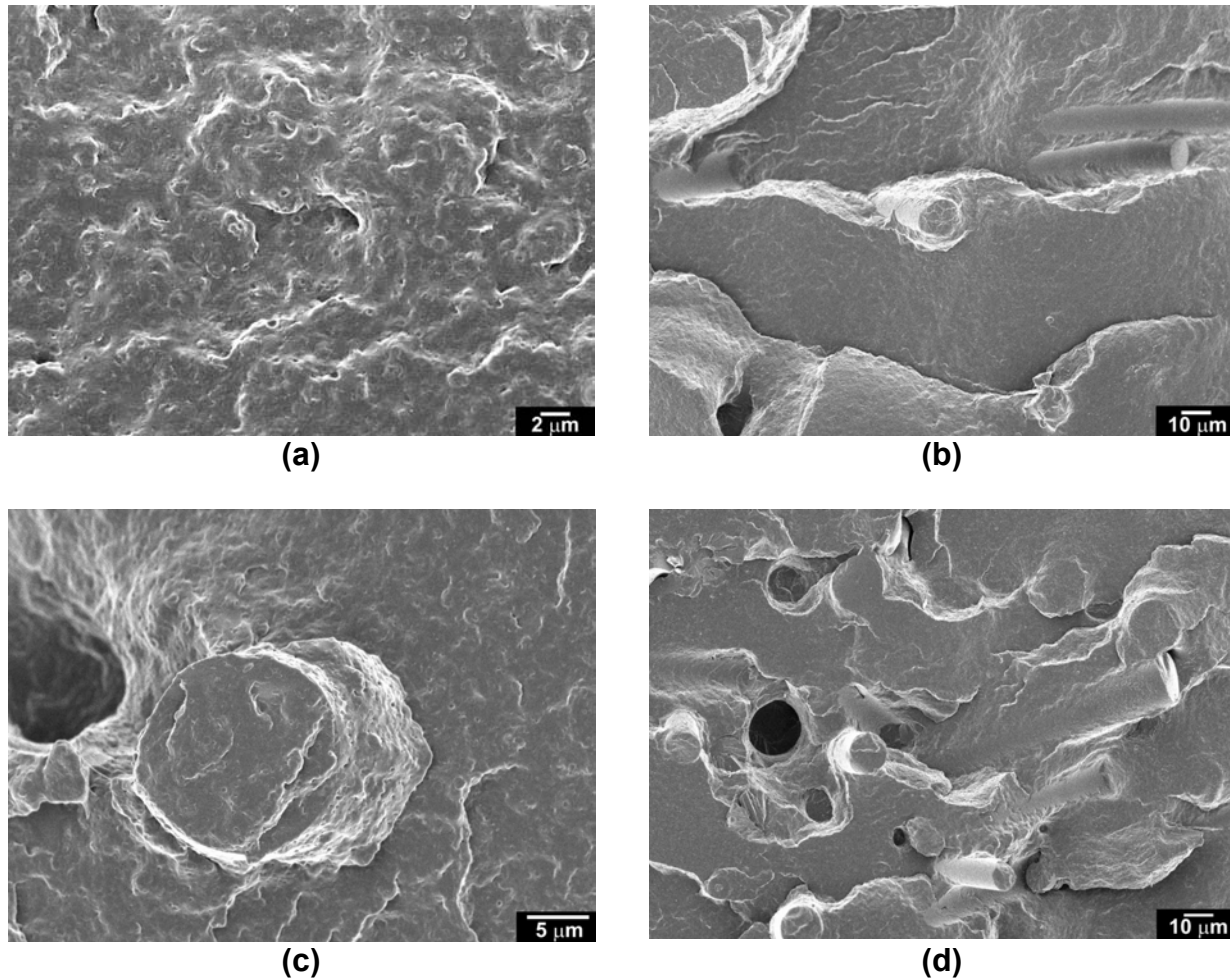


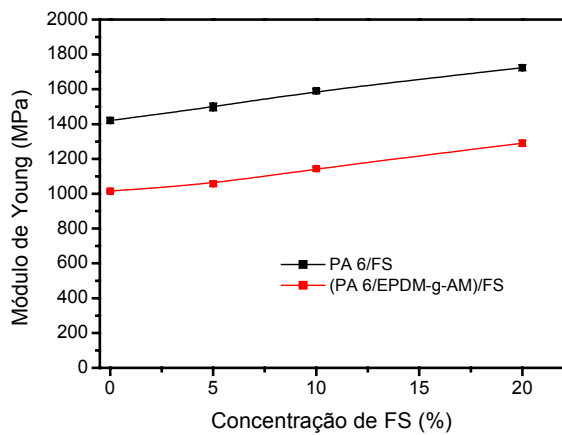
Figura 38. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura de amostras injetadas: (a) PA 6/EPDM-g-AM 80/20, (b) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/5, (c) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/10 e (d) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/20.

4.3.3.4. Propriedades mecânicas

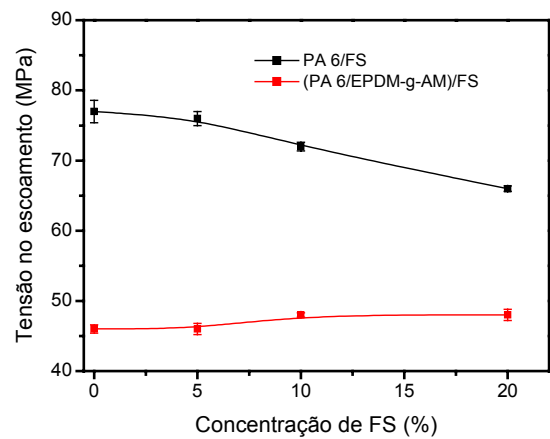
A adição de fibras de sílica na blenda PA 6/EPDM-g-AM 80/20 resultou em um aumento gradual tanto nos valores do módulo de Young quanto nos valores do módulo de flexão, obtidos em ensaios de tração e flexão, respectivamente. Estes resultados estão apresentados na Figura 39. O mesmo comportamento para ambos os módulos é observado para os compósitos binários (sem borracha), porém com valores absolutos maiores.

É conhecido que o aumento na cristalinidade da matriz provoca um aumento no módulo de Young do compósito.⁷ Desta forma, os valores de entalpia de fusão obtidos para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS, apresentados na Figura 37, evidenciam que os compósitos binários apresentam grau de cristalinidade maior que os compósitos ternários. Este resultado justifica a tendência observada para os módulos de Young e de flexão desses compósitos, uma vez que os compósitos PA 6/FS apresentaram valores de módulo maiores que os compósitos (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.

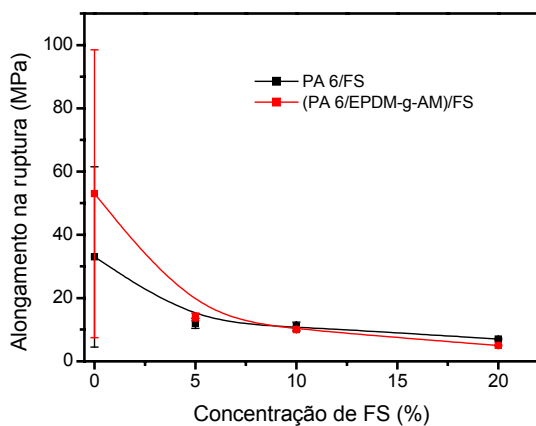
Quanto aos valores de tensão no escoamento, os compósitos ternários não sofreram mudanças significativas com a adição das fibras. Este resultado não seria esperado, já que tanto os compósitos binários como as blendas apresentaram redução significativa com o aumento no conteúdo de fibras e de borracha, respectivamente. Em relação à blenda PA 6/EPDM-g-AM, a redução da tensão no escoamento pode ser atribuída à presença da fase mais flexível de borracha.



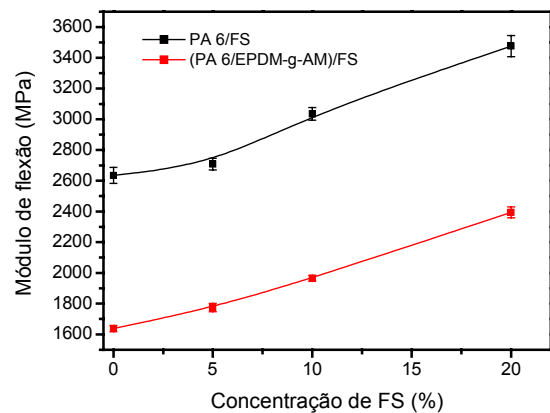
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 39. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b) e alongamento na ruptura (c) obtidos em ensaios de tração e módulo de flexão (d) obtido em ensaios de flexão, em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.

Em relação ao alongamento na ruptura para os compósitos binário e ternário, foi observada a sua redução com o aumento no conteúdo de fibra. Inicialmente o valor médio de alongamento na ruptura foi de 53% para a blenda PA 6/EPDM-g-AM e de 33% para poliamida 6 pura. Neste caso, o aumento do valor médio do alongamento na

ruptura (Figura 33c), é atribuído à presença de cadeias mais flexíveis de EPDM-g-AM na matriz rígida de poliamida 6. Por outro lado, a adição de fibras a esses materiais resultou na diminuição no valor desta propriedade mecânica.

Os valores de resistência ao impacto Izod em função da concentração de FS para os compósitos binário e ternário estão mostrados na Figura 40. Foi verificado que a resistência ao impacto Izod para os compósitos binários PA 6/FS, obtidos em duplarosca (Figura 21), não apresentou uma variação significativa com a adição de fibras. Diferentemente, os compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS apresentaram redução na resistência ao impacto com a adição de fibras de sílica, como pode ser verificado na Figura 40. No entanto, os materiais obtidos apresentaram resistência ao impacto maior que a da poliamida 6 pura.

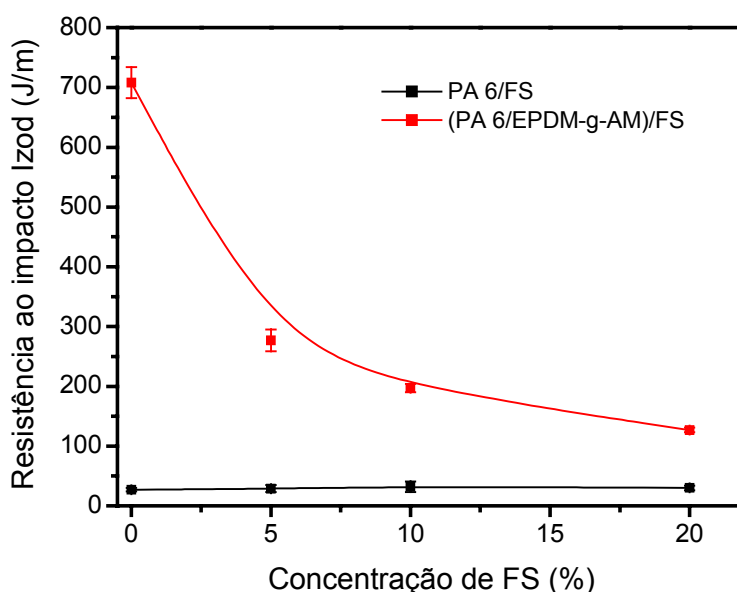


Figura 40. Resistência ao impacto Izod em função da concentração de FS para os compósitos PA 6/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS.

Comportamento semelhante foi observado por Paul e colaboradores.²¹ Os autores verificaram que a resistência ao impacto das blendas de PA 6/EPR-g-AM 80/20

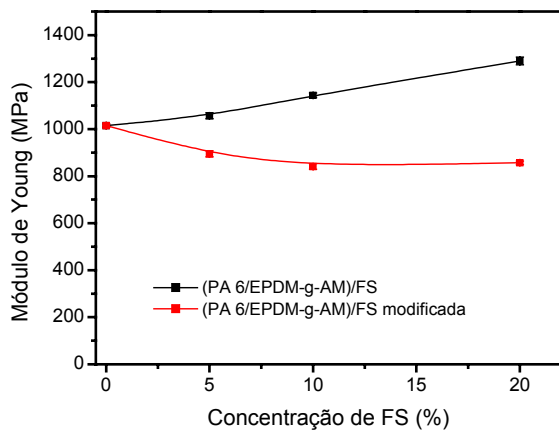
diminuiu aproximadamente 50% com a adição de 5% de fibras de vidro. A partir dessa concentração, a resistência ao impacto Izod apresentou uma tendência de estabilização, permanecendo ao redor de 300 J/m. Sendo assim, as blendas tenacificadas com EPR-g-AM e reforçadas com fibras de vidro ainda conservaram elevada resistência ao impacto.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos sugerem que a combinação de fibras curtas de sílica e EPDM-g-AM resultou em materiais que apresentaram resistência ao impacto superior à da matriz de poliamida 6. Além disso, os materiais obtidos não mostraram redução significativa de rigidez em relação à matriz polimérica. Portanto, a utilização das fibras de sílica como cargas reforçantes e de EPDM-g-AM como modificador de impacto promoveu um balanço dessas propriedades mecânicas.

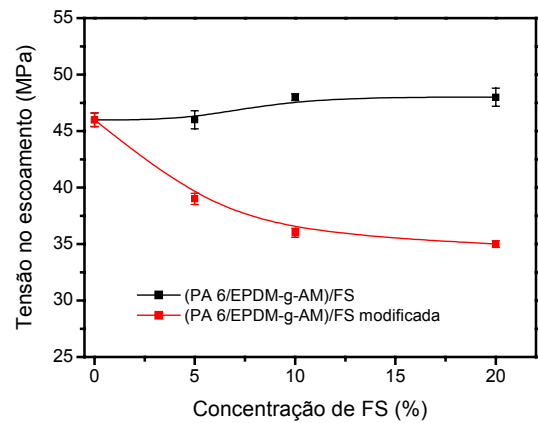
4.3.4. Compósitos de (PA 6/EPDM-g-AM)/FS modificada

4.3.4.1. Propriedades mecânicas x morfologia

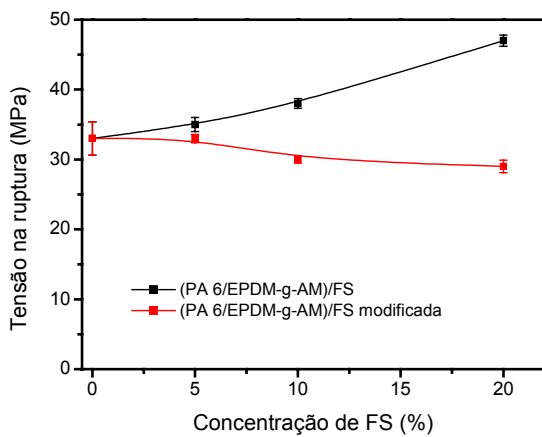
A Figura 41 compara os resultados referentes aos ensaios de tração para os compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS modificada. Como pode ser observado nos gráficos apresentados, os parâmetros de módulo de Young, tensão no escoamento e na ruptura foram prejudicados para os compósitos preparados com fibras modificadas com aminopropiltriétoxissilano. Entretanto, os valores de alongamento na ruptura não apresentaram diferenças significativas em relação aos compósitos preparados com as fibras não modificadas. Este resultado não era esperado, uma vez que a modificação das fibras com organossilano foi conduzida com a finalidade de promover ligação covalente na interface. Devido à natureza da ligação covalente seria esperada uma maior adesão na interface fibra-matriz e, portanto, a melhora nas propriedades mecânicas dos compósitos.



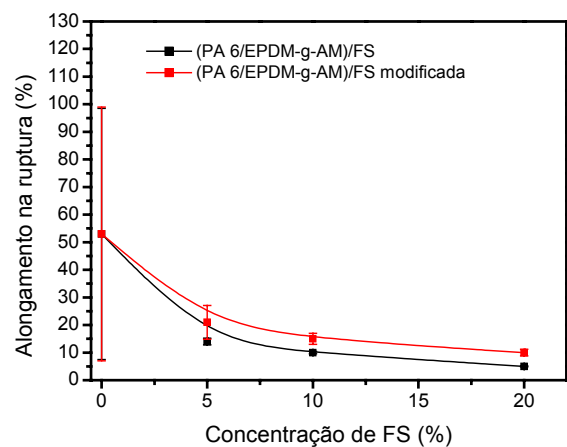
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 41. Módulo de Young (a), tensão no escoamento (b), tensão na ruptura (c) e alongamento na ruptura (d), em função da concentração de FS para os compósitos (PA 6/EPDM-g-AM)/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS modificada, obtidos em ensaios de tração.

No entanto, o mesmo comportamento foi constatado para o módulo de flexão e para a resistência ao impacto Izod (Figura 42).

De acordo com os resultados apresentados, a modificação da fibra com APTS não se mostrou efetiva e este aspecto pode estar relacionado à baixa área superficial dessas fibras. A baixa área superficial sugere que as fibras possuem poucos pontos

para ancoragem do silano, em grupos silanol presentes em sua superfície. Os resultados obtidos nos vários ensaios mecânicos indicaram que a fibra de sílica perde sua eficiência de reforço em matrizes de PA 6/EPDM-g-AM 80/20 quando modificada com silano.

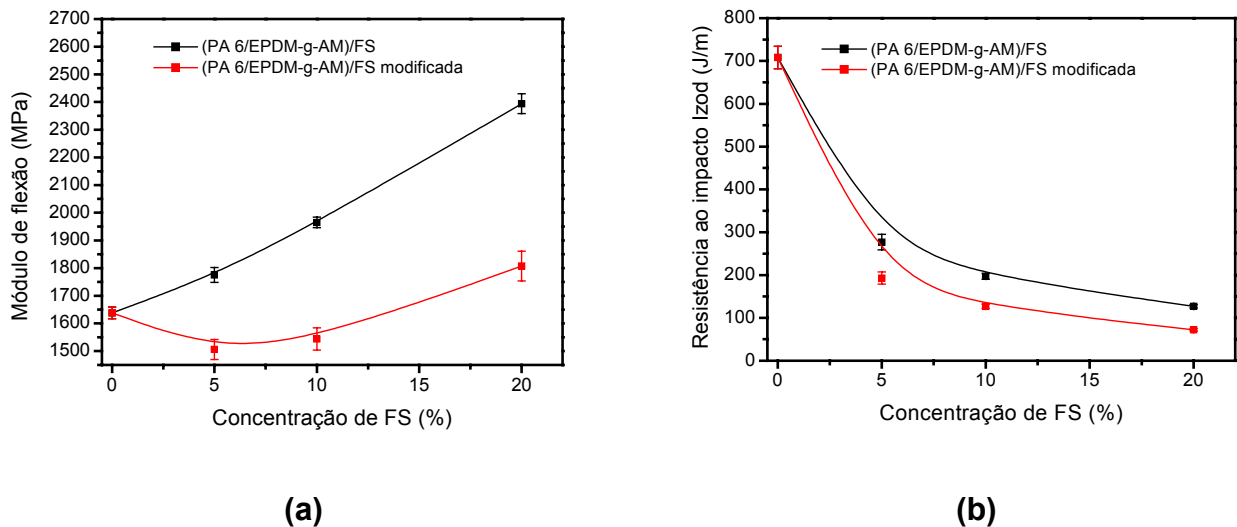


Figura 42. Módulo de flexão (a) obtido a partir de ensaios de flexão, e resistência ao impacto Izod (b), em função da concentração de FS para os compósitos (PA 6/EPDM-g-AM)/FS e (PA 6/EPDM-g-AM)/FS modificada.

Apesar das propriedades mecânicas dos compósitos ternários (PA 6/EPDM-g-AM)/FS diminuírem com a adição de FS modificadas, a análise da interface fibra-matriz por microscopia eletrônica de varredura mostrou que a fibra está aderida à matriz de poliamida 6, como pode ser verificado na Figura 43. Entretanto, a aparente adesão interfacial pode não ser suficientemente efetiva para garantir a transferência eficiente de tensões entre a matriz e as fibras dispersas. Este aspecto pode justificar o comportamento frágil do material frente aos ensaios mecânicos.

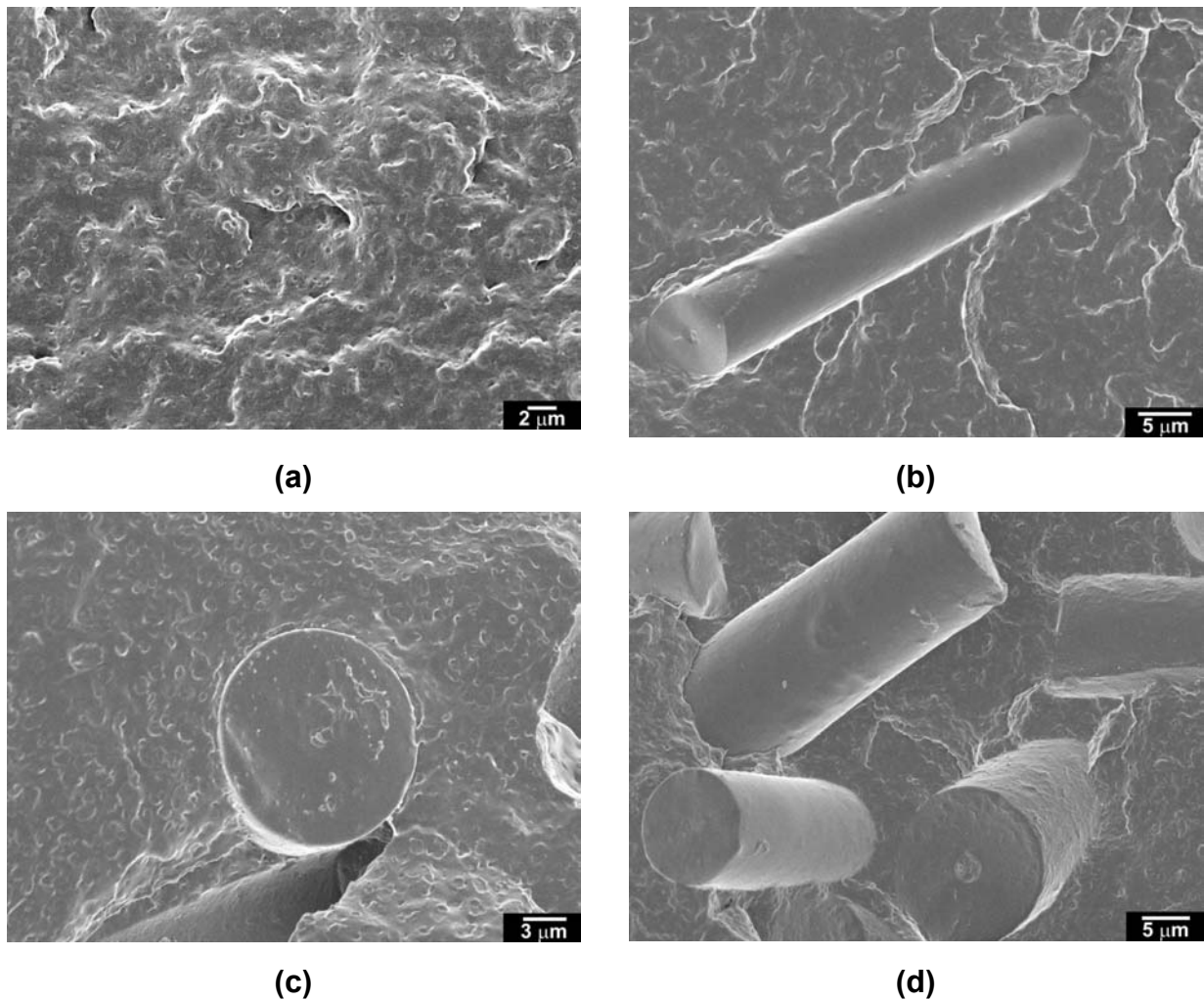


Figura 43. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura de superfícies de fratura de amostras injetadas: (a) PA 6/EPDM-g-AM 80/20, (b) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/5, (c) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/10 e (d) (PA 6/EPDM-g-AM)/FS (80/20)/20 contendo FS modificadas.

Laura e pesquisadores²⁸ avaliaram o efeito do tratamento químico superficial das fibras de vidro nas propriedades mecânicas de blendas de poliamida 6. Para a modificação das fibras foram utilizados silanos com diferentes grupos orgânicos funcionais como anidrido, epóxi, amina e octila, designados anidridossilano, epoxissilano, aminossilano e octilsilano, respectivamente. Foi constatado que o módulo de tração não é afetado pela natureza química do silano empregado, entretanto, o mesmo não acontece com os resultados de tensão no escoamento e resistência ao

impacto Izod. Os compósitos preparados com o uso de três silanos, que possuem funcionalidade adequada para reagir com a poliamida 6, apresentaram melhores propriedades mecânicas em relação à PA 6 pura e valores praticamente idênticos entre eles. Já o tratamento com o octilsilano resultou em menores valores de tensão no escoamento e de resistência ao impacto Izod, o que foi atribuído à baixa interação entre o grupo apolar do octilsilano e grupos polares da matriz de PA 6. O anidridossilano apresentou os maiores valores de tensão no escoamento e resistência ao impacto Izod, seguido do epoxissilano e do aminossilano. Essa diferença foi relacionada ao grau de adesão interfacial fibra-polímero. As análises morfológicas a partir da fratura dos materiais revelaram que quase todas as fibras tratadas com anidridossilano estavam ligadas à matriz PA 6/EPR-g-AM 80/20, indicando boa adesão interfacial. Em contrapartida, a maioria das fibras tratadas com aminossilano não apresentou boa aderência à matriz após a fratura. Os resultados indicaram que o tratamento da superfície das fibras de vidro com aminossilano não foi o mais eficiente para a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos.

Iglesias e colaboradores²⁶ verificaram que as propriedades mecânicas de compósitos à base de matriz epoxídica contendo fibras de vidro dependem significativamente da estrutura molecular na região interfacial. A modificação da superfície das fibras foi realizada utilizando diferentes silanos com grupo orgânico funcional amina: γ -aminopropiltriétoxissilano (APTES), γ -aminopropilmetildietoxissilano (APDES) e γ -aminopropildimetiletoxissilano (APMES). Os autores consideraram que a rigidez do material foi diretamente influenciada pela rigidez da interface. O aumento do módulo de Young apresentou a seguinte ordem: APMES > APDES > APTES. Essa diferença foi analisada com base nas distintas susceptibilidades para reação do grupo amina da fibra com o grupo epóxi da matriz. A disponibilidade desses grupos foi discutida em termos de densidade de reticulação entre a fibra e o polímero e, conseqüentemente, atribuída à resistência da interface fibra-matriz polimérica.

5. CONCLUSÕES

Foi possível obter compósitos reforçados de poliamida 6 empregando uma nova fibra natural, por processos de extrusão e moldagem por injeção. As fibras de sílica não alteraram a estabilidade térmica da poliamida 6 e apresentaram eficiência de reforço, isto é, aumento de rigidez dentro do intervalo de composição estudado. Entretanto, o alongamento na ruptura foi um pouco comprometido. Além disso, a incorporação de FS à matriz de poliamida 6 não alterou de maneira significativa a resistência ao impacto do compósito.

O tipo de extrusora utilizada para processamento alterou a cristalinidade da poliamida 6 e conseqüentemente as propriedades mecânicas dos compósitos PA 6/FS. Os compósitos obtidos na extrusora duplarosca apresentaram cristalinidade maior e, portanto, maiores valores de módulo de Young que os compósitos obtidos na extrusora monorosca.

A modificação da superfície da fibra empregando aminopropiltriétoxissilano como agente de acoplamento não foi efetiva para a melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos, provavelmente devido à baixa área superficial da fibra. No entanto, as fibras modificadas se mostraram aderidas à matriz indicando uma adesão interfacial aparentemente efetiva.

O modificador de impacto, EPDM-g-AM, apresentou eficiência no que diz respeito à tenacidade do material. A adição de EPDM-g-AM à matriz de PA 6 aumentou consideravelmente a resistência ao impacto, de 27 J/m para a PA 6 pura, para 708 J/m para a blenda com 20% de borracha, obtendo-se assim um material com elevada tenacidade. O tamanho médio obtido para a fase dispersa de borracha foi de 0,4 μm e está dentro do intervalo ideal para a obtenção de blendas de poliamidas super tenazes. Em contrapartida, o módulo de Young diminuiu gradualmente com a adição da borracha funcionalizada.

Compósitos ternários à base de EPDM-g-AM apresentaram aumento de rigidez durante todo intervalo de composição de FS estudada, e redução na resistência ao impacto Izod com a adição de pequenas quantidades de FS. Mesmo assim, os materiais obtidos exibiram boa tenacidade. Os resultados obtidos mostraram o mesmo desempenho que compósitos semelhantes utilizando fibras de vidro como reforço e EPR-g-AM como modificador de impacto em matrizes de poliamida 6.

Portanto, o uso combinado de fibras de sílica e EPDM-g-AM em termoplástico de engenharia como a poliamida 6 permitiu recuperar parcialmente as propriedades mecânicas que são comprometidas quando a fibra e a borracha são utilizadas isoladamente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros**. São Paulo: Polígono S. A., 1975. 573 p.
- ² KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**. New York: Hanser Publishers, 1995. 631p.
- ³ TJONG, S. C.; XU, SA.; MAI, YW. Tensile deformation mechanism of polyamide 6,6/SEBS-g-MA blend and its hybrid composites reinforced with short glass fibers. **Journal of Materials Science**, v.38, n.2, p.207-215, 2003.
- ⁴ UNAL, H.; FINDIK, F.; MIMAROGLU, A. Mechanical behavior of Nylon composites containing talc and kaolin. **Journal of Applied Polymer Science**, v.88, n.7, p.1694-1697, 2003.
- ⁵ UNAL, H.; MIMAROGLU, A. Influence of filler addition on the mechanical properties of nylon-6 polymer. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.23, n.5, p.461-469, 2004.
- ⁶ HUANG, J. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior. **Polymer**, v.45, n.12, p.4203-4215, 2004.
- ⁷ CARONE, E. Jr. **Propriedades mecânicas e térmicas, morfologia e reologia de blendas de Poliamida-6 e elastômeros**. 1999. 95f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- ⁸ RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000. 242 p.
- ⁹ CHAWLA, K. K. **Composite Materials – Science and Engineering**. New York: Springer-Verlag, 1987. 292 p.
- ¹⁰ UNAL, H.; MIMAROGLU, A.; ALKAN, M. Mechanical properties and morphology of nylon-6 hybrid composites. **Polymer International**, v.53, n.1, p.56-60, 2004.
- ¹¹ ELIAS, H. G. **An Introduction to Polymer Science**. 1 ed. New York: VCH, 1997. 470 p.
- ¹² MILEWSKI, J. V. Whiskers and short fiber technology. **Polymer Composites**, v.13, n.3, p.223-236, 1992.
- ¹³ GLENN, L. W., et al. Toughness of long glass fiber reinforced thermoplastics. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 17, n.10, p.901-910, 1998.
- ¹⁴ HOLLIN, J.; MILLER, D.; VAUTOUR, D. A comparison of transverse properties of 50% short and long glass fiber reinforced nylon 6/6 resin. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.17, n.18, p.1617-1624, 1998.
- ¹⁵ HUANG, D. D. The application of fracture mechanics to short fiber composites. **Polymer Composites**, v.16, n.1, p.10-16, 1995.

- ¹⁶ TAKEDA, N.; SONG, D. Y.; NAKATA, K. Effects of temperature and water content on impact properties of injection-molded glass nylon-6 composites. **Advanced Composite Materials**, v.5, n.3, p.201-212, 1996.
- ¹⁷ TAKEDA, N., et al. Characterization of microscopic failure process and deformation in glass/nylon composites by micro-grid method. **Composite Interfaces**, v.5, n.4, p.305-321, 1998.
- ¹⁸ SRIVASTAVA, V. K.; LAL, S. Mechanical properties of E-glass fibre reinforced nylon 6/6 resin composites. **Journal of Materials Science**, v.26, n.24, p.6693-6698, 1991.
- ¹⁹ PEDROSO, A. G., et al. Properties that characterize the propagation of cracks of recycled glass fiber reinforced polyamide 6. **Polymer Testing**, v.18, n.3, p.211-215, 1999.
- ²⁰ KELLY, A., TYSON WR. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v.13, n.6, p.329-350, 1965.
- ²¹ LAURA, D. M., et al. Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on tensile and impact properties of Nylon 6. **Polymer**, v.41, n.19, p.7165-7174, 2000.
- ²² NORMAN, D. A.; ROBERTSON, R. E. The effect of fiber orientation on the toughening of short fiber-reinforced polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, n.10, p.2740-2751, 2003.
- ²³ SUI, G.; WONG, SC.; YUE, CY. Effect of extrusion compounding on the mechanical properties of rubber-toughened polymers containing short glass fibers. **Journal of Materials Processing Technology**, v.113, n.(1-3), p.167-171, 2001.
- ²⁴ PLUEDDEMANN, E. P. **Silane Coupling Agents**. 2 ed. New York: Plenum Press, 1991. 253p.
- ²⁵ OZKOC, G.; BAYRAM, G.; BAYRAMLI, E. Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach. **Polymer**, v.45, n.26, p.8957-8966, 2004.
- ²⁶ IGLESIAS, J. G., et al. Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite material. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.250, n.1, p.251-260, 2002.
- ²⁷ HERRERA-FRANCO, P. J.; VALADEZ-GONZÁLEZ, A. Mechanical properties of continuous natural fibre-reinforced polymer composites. **Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing**, v.35, n.3, p.339-345, 2004.
- ²⁸ LAURA, D. M., et al. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. **Polymer**, v.43, n.17, p.4673-4687, 2002.
- ²⁹ SMITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. 3 ed. Lisboa: McGRAW-HILL, 1998. 892 p.

- ³⁰ BUCKNALL, C. B. **Toughened Plastics**. London: Applied Science Publishers, 1977. 359 p.
- ³¹ MICHLER, G. H.; STARKE, J. U. **Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering**. Washington: Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1996. 384 p.
- ³² BAGHERI, R.; PEARSON, R. A. Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle distance. **Polymer**, v.41, n.1, p.269-276, 2000.
- ³³ COSTA, S. C. G.; FELISBERTI, M. I. em **14º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, São Pedro, 2000, CD.
- ³⁴ BURGISI, G., et al. Toughness enhancement of polyamide 6 modified with different types of rubber: The influence of internal rubber cavitation. **Journal of Applied Polymer Science**, v.66, n.4, p.777-787, 1997.
- ³⁵ MARGOLINA, A.; WU, S. Percolation model for brittle-tough transition in nylon/rubber blends. **Polymer**, v.29, n.12, p. 2170-2173, 1988.
- ³⁶ CARONE, E. Jr., et al. In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride. **Polymer**, v.41, n.15, p.5929-5935, 2000.
- ³⁷ BORGGREVE, R. J. M.; GAYMANS, R. J. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride. **Polymer**, v.30, n.1, p.63-70, 1989.
- ³⁸ BORGGREVE, R. J. M.; GAYMANS, R. J.; SCHUIJER, J. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer. **Polymer**, v.30, n.1, p.71-77, 1989.
- ³⁹ BORGGREVE, R. J. M.; GAYMANS, R. J.; EICHENWALD, H. M. Impact behaviour of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism. **Polymer**, v.30, n.1, p.78-83, 1989.
- ⁴⁰ BORGGREVE, R. J. M., et al. Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size. **Polymer**, v.28, n.9, p.1489-1496, 1987.
- ⁴¹ DUIN, M. V.; AUSSEMS, M.; BORGGREVE, R. J. M. Graft formation and chain scission in blends of polyamide-6 and -66 with maleic anhydride containing polymers. **Journal of Applied Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.36, n.1, p.179-188, 1998.
- ⁴² OKADA, O.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Fracture toughness of nylon 6 blends with maleated ethylene/propylene rubbers. **Polymer**, v.41, n.22, p.8061-8074, 2000.
- ⁴³ DIJKSTRA, K.; LAAK, J.; GAYMANS, R. J. Nylon-6/rubber blends: 6. Notched tensile impact testing of nylon-6/(ethylene-propylene rubber) blends. **Polymer**, v.35, n.2, p.315-322, 1994.
- ⁴⁴ WU, S. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. **Polymer**, v.26, n.12, p.1855-1863, 1985.

- ⁴⁵ OSHINSKI, A. J.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Rubber toughening of polyamides with functionalized block copolymers: 1. Nylon-6. **Polymer**, v.33, n.2, p.268-283, 1992.
- ⁴⁶ DIJKSTRA, K.; VAN DER WAL, A.; GAYMANS, R. J. Nylon-6-rubber blends. 4. Cavitation and yield in nylon-rubber blends. **Journal of Materials Science**, v.29, n.13, p.3489-3496, 1994.
- ⁴⁷ ARAÚJO, E. M.; HAGE, E. Jr.; CARVALHO, A. J. F. Effect of compatibilizer in acrylonitrile-butadiene-styrene toughened nylon 6 blends: ductile-brittle transition temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v.90, n.10, p.2643-2647, 2003.
- ⁴⁸ HARADA, T., et al. Effect of adding an imidized acrylic polymer to super tough nylon 6 on stiffness and toughness. **Polymer**, v.40, n.14, p.3957-3969, 1999.
- ⁴⁹ BARRA, G. M. O., et al. Blendas de Poliamida 6/elastómero: propriedades e influência da adição de agente compatibilizante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.2, p.94-101, 2003.
- ⁵⁰ WU, D.; WANG, X.; JIN, R. Toughening of poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/nylon 6 alloys with functionalized elastomers via reactive compatibilization: morphology, mechanical properties, and rheology. **European Polymer Journal**, v.40, n.6, p.1223-1232, 2004.
- ⁵¹ KIM, K. J.; CHO, H. W.; YOON, K. J. Effect of P(MMA-co-MAA) compatibilizer on the miscibility of nylon 6/PVDF blends. **European Polymer Journal**, v.39, n.6, p.1249-1265, 2003.
- ⁵² MA, J. et al. Effects of compatibilizing agent and in situ fibril on the morphology, interface and mechanical properties of EPDM/nylon copolymer blends. **Polymer**, v.43, n.3, p.937-945, 2002.
- ⁵³ LAURA, D. M., et al. Effect of glass fiber and maleated ethylene-propylene rubber content on the impact fracture parameters of nylon 6. **Polymer**, v.42, n.14, p.6161-6172, 2001.
- ⁵⁴ CARGAS reforçantes para polímero – Silexil PU. Cerâmica São Caetano. Disponível em: <<http://www.cepali.com.br>>. Acesso em : 12 jun. 2005.
- ⁵⁵ JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999, 207p.
- ⁵⁶ MOLAU, G. E. Heterogeneous polymer systems. II. Mechanism of stabilization of polymeric oil-in-oil emulsions. **Journal of Polymer Science: Part A – General Papers**, v.3, n.10, p.4235-4242, 1965.
- ⁵⁷ HAN, C. D.; CHUANG, H. K. Blends of nylon 6 with and ethylene-based multifunctional polymer. 1. Rheology-structure relationships. **Journal of Applied Polymer Science**, v.30, n.6, p.2431-2455, 1985.
- ⁵⁸ ASTM D 638-95. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics: American Society for Testing and Materials.

- ⁵⁹ ASTM D 790M-93. Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials: American Society for Testing and Materials.
- ⁶⁰ ASTM D 256-93a. Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics: American Society for Testing and Materials.
- ⁶¹ ESPER, J. A. M. M. **Caracterização mineralógica de espongilito na região de João Pinheiro**. 2000. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- ⁶² LAURA, D. M., et al. Effect of rubber particle size and rubber type on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. **Polymer**, v.44, n.11, p.3347-3361, 2003.
- ⁶³ GRAETSCH, H.; GIES, H.; TOPALOVÍČ, I. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. **Physics and Chemistry of Minerals**, v.21, n.3, p.166-175, 1994.
- ⁶⁴ GRAETSCH, H.; MOSSET, A.; GIES, H. XRD and ²⁹Si MAS-NMR study on some non-crystalline silica minerals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.119, n.2, p.173-180, 1990.
- ⁶⁵ BELLAMY, L. J. **The infra-red spectra of complex molecules**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1966. 425 p.
- ⁶⁶ GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, F. J. **Electron Microscopy and Analysis**. 2. ed. London: Taylor & Francis, 1988. 232 p.
- ⁶⁷ SALIBA, C. C. Jr. **Avaliação das propriedades mecânicas de poliuretana tendo como agente de reforço uma nova fibra inorgânica natural**. 2003. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica, Belo Horizonte.
- ⁶⁸ HE, D.; JIANG, B. The elastic modulus of filled polymer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.49, n.4, p.617-621, 1993.
- ⁶⁹ TJONG, S. C.; MENG, Y. Z. Properties and morphology of polyamide 6 hybrid composites containing potassium titanate whisker and liquid crystalline copolyester. **Polymer**, v.40, n.5, p.1109-1117, 1999.
- ⁷⁰ KELLY, A.; ZWEBEN, C. **Comprehensive Composite Materials**. 1. ed. Oxford: Elsevier, 2000.
- ⁷¹ CANEVAROLO, S. V. Jr. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.
- ⁷² ALFARRAJ, A.; NAUMAN, E. B. Super HIPS: improved high impact polystyrene with two sources of rubber particles. **Polymer**, v.45, n.25, p.8435-8442, 2004.

- ⁷³ INBERG, J. P. F.; GAYMANS, R. J. Co-continuous polycarbonate/ABS blends. **Polymer**, v.43, n.8, p.2425-2434, 2002.
- ⁷⁴ ODERKERK, J.; GROENINCKX, G. Morphology development by reactive compatibilisation and dynamic vulcanization of nylon 6/EPDM blends with a high rubber fraction. **Polymer**, v.43, n.8, p.2219-2228, 2002.
- ⁷⁵ LABNANOS – Laboratório de Nanoscopia. Disponível em: <http://www.nanos.cbpf.br>. Acesso em 15 jun. 2005.
- ⁷⁶ KROTIL, H. U., et al. Pulsed force mode: a new method for the investigation of surface properties. **Surface and Interface Analysis**, v.27, n.5-6, p. 336-340, 1999.
- ⁷⁷ BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- ⁷⁸ CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Polymer Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1989.
- ⁷⁹ SEGATELLI, M. G., et al. Local stiffness in Nylon 6/rubber blends determined by digital pulsed force mode-SPM. **Microscopy and Microanalysis**, 2005, aceito para publicação.
- ⁸⁰ ZHANG, H., et al. Discrimination of dendrimer aggregates on mica based on adhesion force: a pulsed force mode atomic force microscopy study. **Langmuir**, v.16, n.24, p.9294-9298, 2000.
- ⁸¹ PLÁSTICOS de engenharia. Blenda resiste melhor ao impacto. Disponível em: <http://www.plastico.com.br/revista/pm323/engenharia2.htm>. Acesso em: 04 jun. 2005.