



UNICAMP



1150059513



IQ

T/UNICAMP R339b

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química  
Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

**Blendas de Nylon-6 com Polietileno e Polipropileno  
para Fabricação de Fibras Têxteis**

**Camila Alves de Rezende**

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Campinas  
Fevereiro de 2004

NIDADE	50
° CHAMADA	
EX	
IMBO RC/	59513
DOC.	17-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
REQD.	11.00
DATA	13-12-04
CPD	

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

R339b Rezende, Camila Alves.  
Blendas de nylon-6 com polietileno e polipropileno para fabricação de fibras têxteis / Camila Alves Rezende. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt  
Co-orientadora: Maria do Carmo Gonçalves

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Fios. 2. Nylon. 3. Polietileno.  
4. Polipropileno. I. Schuchardt, Ulf Friedrich.  
II. Gonçalves, Maria do Carmo. III. Universidade Estadual de Campinas. IV. Título.

Dedico esta tese aos meus pais, Adail e Clotilde, que me ensinaram a importância de estudar e os valores da vida.

## **Agradecimentos**

A todas as pessoas das quais eu levo um pouco e com as quais espero ter deixado algo, agradeço imensamente.

À Professora Carminha por ter aceitado me co-orientar neste trabalho e por ter me presenteado com a sua amizade, sua elegância e sua inestimável contribuição.

Ao Professor Ulf pela orientação, pela amizade, pelo bom humor e por me apoiar sempre.

Ao meu aluno de iniciação científica, André, por ter compartilhado o desenvolvimento deste trabalho com interesse, paciência e bom humor.

Ao Edmir da Fibra Dupont por ter feito sempre o possível para me ajudar com o projeto.

Aos incansáveis Ícaro, Humberto, Jordan e Renato, que pacientemente resolveram meus variados problemas com a computação.

Aos colegas dos meus dois grupos de pesquisa, de modo especial a Marisa, Pipoca, Ícaro, Jordan, Roberto, Mariana, Cris, Silvana, Adair e Humberto pela amizade, pelo crescimento pessoal, pelas boas risadas e pela ajuda no trabalho.

À Simone, técnica do laboratório de processamento de polímeros, pela ajuda com o processamento dos materiais e à Fabiana, técnica do laboratório de análises térmicas, pelo esforço dedicado às muitas análises de DSC .

Ao Leandro pelas opiniões sempre sensatas, pela ajuda no trabalho, pelas palavras certas e por tudo que o faz ser uma pessoa tão especial.

À minha irmã Eliana pelos conselhos e pela opinião sobre o trabalho.

Aos meus pais por terem o céu que nunca desaba, o amor que nunca acaba e a mão sempre estendida.

Às minhas amigas de sempre Loira, Viviane, Valéria, Juliana, Mary e Tânia pelo apoio, pelo incentivo e pelas opiniões sobre o trabalho.

À Fibra Dupont pelo apoio financeiro.

A Deus pela minha vida.

# Curriculum Vitae

## 1- Dados Pessoais

CAMILA ALVES DE REZENDE

Brasileira; data de nascimento: 18/02/80; e-mail: camila@iqm.unicamp.br

## 2 - Formação universitária

### Graduação:

- ◆ Licenciatura em Química, Universidade Estadual de Campinas. Julho 2002 a dezembro 2003.
- ◆ Bacharelado em Química, Universidade Estadual de Campinas. Março de 1998 a julho de 2002.

### Mestrado:

- ◆ Projeto: “Blendas de Nylon-6 com polietileno e polipropileno para fabricação de fibras têxteis”. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas Agosto de 2002 a fevereiro de 2004

## 3 - Atividades de Pesquisa

- ◆ **8/2002 a 2/2004:** Desenvolvimento do projeto de mestrado: “Blendas de Nylon-6 com polietileno e polipropileno para fabricação de fibras têxteis”. Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Unicamp  
Orientação: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt  
Co-orientação: Prof. Dra. Maria do Carmo Gonçalves  
Auxílio Financeiro: Fibra Dupont S.A (atual Invista Nylon)
- ◆ **5/2000 a 3/2002 :** Desenvolvimento do projeto “Degradação *in vitro* de blendas de poli (ácido lático-co-ácido glicólico)/poli (ácido lático) para aplicação em placas para neurocirurgia”

Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp

Orientação: Profa. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek

Auxílio financeiro: FAPESP

♦ **5/1999 a 4/2000:** Desenvolvimento do projeto “Degradação *in vitro* de membranas porosas e não porosas de poli (ácido lático-co-ácido glicólico)”

Departamento de Engenharia de Materiais, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp

Orientação: Profa. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek

Auxílio financeiro: FAPESP

#### **4 - Trabalhos apresentados em Congressos**

♦ REZENDE, C. A.; DUEK E. A. R. Studies of *in vitro* degradation of poly (lactide-co-glycolide) acid/poly (lactic acid) plates. Apresentado no II Encontro da SBPMat–Brazilian MSR Meeting 2003 no Rio de Janeiro- RJ, outubro, 2003.

♦ REZENDE, C. A., LUCCHESI, C., BARBO, M. L. P., DUEK, E. A. R. Microscopical studies of poly (lactide-co-glycolide) membranes as temporary skin substitutes. Apresentado no XIX Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise em Caxambu – MG, setembro, 2003.

♦ REZENDE, C. A., DUEK, E. A. R. Blendas de poli (ácido lático-co-ácido glicólico)/poli ácido lático: degradação *in vitro*. Apresentado no VI Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado- RS , novembro, 2001.

♦ REZENDE, C. A., ZAVAGLIA, C. A., DUEK, E. A. R. Membranas de poli (ácido lático-co-ácido glicólico): degradação *in vitro*. Apresentado oralmente no XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica em Florianópolis- SC, setembro, 2000.

#### **5 - Artigos**

• REZENDE, C. A., DUEK, E. A. R. Blendas de poli (ácido lático-co-ácido glicólico)/poli (ácido lático): degradação *in vitro*. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, p.36-44, 2003.

• REZENDE, C. A., DUEK, E. A. R. Poly (lactide-co-glycolide) membranes: *in vitro* degradation, em fase de preparação.

## Resumo

A idéia central deste trabalho é estudar a viabilidade de preparar blendas de Nylon-6 com polietileno e polipropileno e aplicá-las na fabricação de fibras e tecidos com características similares àqueles constituídos por Nylon puro e menor custo.

Para aumentar a interação entre as fases na blenda Nylon-6/polietileno (Ny/PE), utilizou-se polietileno reciclado (PEr) e, na blenda Nylon-6/polipropileno (Ny/PP), utilizou-se polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (AM).

As blendas foram preparadas através de um processo de fusão e analisadas por termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise de índice de fluidez (MFI), difração de raios X (WAXS), ensaio mecânico de tração, microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM), curvas de torque e teste de Molau.

As micrografias obtidas por FESEM mostraram que as blendas com PE virgem e as blendas compatibilizadas com AM apresentaram melhor dispersão e menor tamanho nos domínios da fase dispersa em relação às demais blendas. Os ensaios de tração mostraram que o módulo de Young e a tensão na força máxima diminuem linearmente com a adição de polietileno virgem, reciclado ou de polipropileno. Nas blendas contendo compatibilizante, a diminuição é menos acentuada, mostrando que a adição de anidrido maleico aumentou a resistência das blendas frente à tração.

A partir destas análises, as blendas Ny/PE virgem e Ny/PP compatibilizadas foram escolhidas para serem processadas sob a forma de fios. O processamento foi realizado com sucesso na linha de produção de uma indústria têxtil e os fios obtidos foram caracterizados por ensaio de tração, análise de regularidade e de título.

## Abstract

The central idea of this work is the preparation of blends of Nylon-6 with polyethylene and polypropylene and their application for the production of fibers and tissues similar to those prepared only with Nylon but with lower cost.

To increase the interaction among the phases in the Nylon-6/polyethylene blend, recycled polyethylene (PEr) was used and in the Nylon-6/polypropylene blend (Ny/PP), polypropylene grafted with maleic anhydride (AM) was used.

The blends were prepared by fusion and analyzed by thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), melting flow index analysis (MFI), x-ray diffraction, tensile strength tests, field emission scanning electron microscopy (FESEM), torque curves and Molau tests.

The micrographies obtained by FESEM showed that the blends with virgin PE and the blends compatibilized with AM presented better dispersion and smaller size domain of dispersed phases than the other blends. Tensile tests showed that Young modulus and tension of maximum force decreased linearly with the addition of virgin or recycled polyethylene or polypropylene. In the blends containing AM, the decrease was lower, which shows that the addition of maleic anhydride increased the resistance of the blends to tension. Torque curves showed that the blends could be processed under the same conditions of pure Nylon-6.

Based on the analysis, the Nylon blends with virgin PE and compatibilized PP were chosen to be processed as yarn. The process was realized successfully in a textile industry and the yarns were characterized by tensile tests, regularity and titer analysis.

## Lista de abreviaturas

AA	Ácido acrílico
AM	Anidrido maleico
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E	Módulo de elasticidade (ou módulo de Young)
EPR	Copolímero aleatório etileno-co-propileno
Exo	Exotérmico
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
HDPE	Polietileno de alta densidade
IV	Infravermelho
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MFI	Índice de fluidez do fundido
Ny	Nylon-6
PE	Polietileno
PE-A	Polietileno tipo A – de menor índice de fluidez
PE-B	Polietileno tipo B - de maior índice de fluidez
PEr	Polietileno reciclado
PP	Polipropileno
PPAM	Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
SEBS	Copolímero em bloco estireno-etileno/ butileno-estireno
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>d</sub>	Temperatura de máxima perda de massa
T <sub>i</sub>	Temperatura de início de perda de massa
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
WAXS	Difratometria de raios X de alto ângulo
ΔH <sub>c</sub>	Entalpia de cristalização
ΔH <sub>m</sub>	Entalpia de fusão
ε	Deformação
σ	Tensão de tração nominal

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Especificação dos polímeros.....	17
<b>Tabela 2.</b> Composição das blendas Ny/PP/PPAM.....	20
<b>Tabela 3.</b> Condições de medida de MFI para cada material.....	22
<b>Tabela 4.</b> Especificações de controle do processo de injeção.....	23
<b>Tabela 5.</b> Condições do processo de fiação.....	27
<b>Tabela 6.</b> Valores de $T_i$ e de $T_d$ para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de TGA ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de argônio).....	31
<b>Tabela 7.</b> Valores de $T_i$ e de $T_d$ para as blendas Ny/PP, Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de TGA ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).....	34
<b>Tabela 8.</b> Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B e para os polímeros puros obtidos na análise de DSC (atmosfera de argônio; Nylon-6 e blendas: aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; PEs puros: após quenching).....	38
<b>Tabela 9.</b> Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PEr e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).....	40
<b>Tabela 10.</b> Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PE-A e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).....	41
<b>Tabela 11.</b> Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PE-B e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).....	41
<b>Tabela 12.</b> Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PEr e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).....	43
<b>Tabela 13.</b> Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PE-A e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).....	45
<b>Tabela 14.</b> Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PE-B e para os polímeros	

puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> ; atmosfera de argônio).....	46
<b>Tabela 15.</b> Valores de temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos na análise de DSC [atmosfera de argônio; Nylon-6: aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> ; PP e PPAM e blendas: após quenching]. .....	47
<b>Tabela 16.</b> Valores de temperatura de cristalização (T <sub>c</sub> ) e de entalpia de cristalização (ΔH <sub>c</sub> ) para as blendas Ny/PP e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> ; atmosfera de argônio). .....	47
<b>Tabela 17.</b> Valores de temperatura de cristalização (T <sub>c</sub> ) e de entalpia de cristalização (ΔH <sub>c</sub> ) para as blendas Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a 10 °C min <sup>-1</sup> ; atmosfera de argônio). .....	48
<b>Tabela 18.</b> Valores de temperatura de fusão (T <sub>m</sub> ), de entalpia de fusão (ΔH <sub>m</sub> ) e de grau de cristalinidade (χ <sub>c</sub> ) para as blendas Ny/PP e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a 10°C min <sup>-1</sup> ; atmosfera de argônio). .....	49
<b>Tabela 19.</b> Valores de temperatura de fusão (T <sub>m</sub> ), de entalpia de fusão (ΔH <sub>m</sub> ) e de grau de cristalinidade (χ <sub>c</sub> ) para as blendas Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a 10°C min <sup>-1</sup> ; atmosfera de argônio).....	51
<b>Tabela 20.</b> Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PEr e para as blendas Ny/PEr (Temperatura: 235 °C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s). ....	52
<b>Tabela 21.</b> Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PE-A e para as blendas Ny/PE-A (Temperatura: 235 °C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s)....	53
<b>Tabela 22.</b> Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PE-B e para as blendas Ny/PE-B (Temperatura: 235 °C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s). ..	53
<b>Tabela 23.</b> Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PP e para as blendas Ny/PP (Temperatura: 235 °C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s). .....	54
<b>Tabela 24.</b> Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PP e para as blendas Ny/PP/PPAM (Temperatura: 235 °C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s).....	56
<b>Tabela 25.</b> Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas Ny/PEr e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração (Velocidade: 30 mm min <sup>-1</sup> ; célula de carga: 5000 N). .....	70
<b>Tabela 26.</b> Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas Ny/PE-A e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração (Velocidade: 30 mm min <sup>-1</sup> ; célula de carga: 5000 N). .....	71

<b>Tabela 27.</b> Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas Ny/PE-B e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração ( <i>Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N</i> ). .....	71
<b>Tabela 28.</b> Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo para as blendas de Ny/PP e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração ( <i>Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N</i> ). 75	75
<b>Tabela 29.</b> Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas de Ny/PP/PPAM e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração ( <i>Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N</i> ).....	76
<b>Tabela 30.</b> Informações sobre o diâmetro dos domínios de PE nas blendas Ny/PEr.....	89
<b>Tabela 31.</b> Informações sobre o diâmetro dos domínios de PE nas blendas Ny/PE-A.....	89
<b>Tabela 32.</b> Informações sobre o diâmetro dos domínios de PE nas blendas Ny/PE-B.....	90
<b>Tabela 33.</b> Informações sobre o diâmetro dos domínios de PP nas blendas Ny/PP. ....	96
<b>Tabela 34.</b> Informações sobre o diâmetro dos domínios de PP nas blendas Ny/PP/PPAM.....	96
<b>Tabela 35.</b> Valores de título e de irregularidade dos fios da blenda Ny/PE-B em função da porcentagem em massa de polietileno. ....	104
<b>Tabela 36.</b> Valores de tenacidade e de alongamento para os fios da blenda Ny/PE-B em função da porcentagem em massa de polietileno.....	105

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura química do polipropileno.....	5
<b>Figura 2.</b> Estrutura química do polietileno.....	7
<b>Figura 3.</b> Estrutura química do Nylon-6.....	8
<b>Figura 4.</b> Representação esquemática da retirada dos filetes retangulares dos corpos de prova para preparação de fraturas.....	24
<b>Figura 5.</b> Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PEr e para os polímeros puros.....	29
<b>Figura 6.</b> Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PE-A e para os polímeros puros.....	30
<b>Figura 7.</b> Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PE-B e para os polímeros puros.....	30
<b>Figura 8.</b> Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PP e para os polímeros puros.....	33
<b>Figura 9.</b> Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PP/PPAM, para o PP e o Nylon-6.....	33
<b>Figura 10.</b> Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após quenching do Nylon-6, do PEr e das blendas Ny/PEr.....	37
<b>Figura 11.</b> Curvas de DSC referentes ao resfriamento do Nylon-6, do PEr e das blendas Ny/PEr.....	39
<b>Figura 12.</b> Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do Nylon-6, do PEr e das blendas Ny/PEr.....	43
<b>Figura 13.</b> Variação do índice de fluidez em função da porcentagem de poliolefina.....	56
<b>Figura 14.</b> Espectros de infravermelho do PEr, do PE-A e do PE-B.....	57
<b>Figura 15.</b> Curvas de torque em função do tempo para o Nylon-6 e para as blendas Ny/PEr 97/3 e Ny/PE-B 97/3.....	59
<b>Figura 16.</b> Curvas de torque em função do tempo para o Nylon-6 e para as blendas Ny/PP/PPAM.....	61
<b>Figura 17.</b> Difratoograma de raios X para as blendas Ny/PEr e para os componentes puros.....	63
<b>Figura 18.</b> Difratoograma de raios X para as blendas Ny/PE-A e para os componentes puros.....	64
<b>Figura 19.</b> Difratoograma de raios X para as blendas Ny/PP e para os componentes puros.....	65

<b>Figura 20.</b> Difratoograma de raios X para as blendas Ny/PP/PPAM e para os componentes puros. ....	66
<b>Figura 21 .</b> Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PEr e para o Nylon-6.....	68
<b>Figura 22.</b> Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PE-A e para o Nylon-6.....	69
<b>Figura 23.</b> Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PE-B e para o Nylon-6.....	70
<b>Figura 24.</b> Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da proporção de PEr nas blendas Ny/PEr.....	72
<b>Figura 25.</b> Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de PE-A nas blendas Ny/PE-A. ....	73
<b>Figura 26.</b> Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de PE-B nas blendas Ny/PE-B. ....	73
<b>Figura 27.</b> Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PP e para o Nylon-6.....	74
<b>Figura 28.</b> Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PP/PPAM e para o Nylon-6.....	75
<b>Figura 29.</b> Reação entre o grupo carboxílico do anidrido maleico e o grupo amina terminal da poliamida.....	77
<b>Figura 30.</b> Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de PP nas blendas Ny/PP.....	78
<b>Figura 31.</b> Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de poliolefina nas blendas.....	78
<b>Figura 32.</b> Micrografia da fratura da amostra de Nylon-6.....	80
<b>Figura 33.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PEr 99/1.....	80
<b>Figura 34.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PEr 97/3.....	80
<b>Figura 35.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PEr 95/5.....	80
<b>Figura 36.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PEr 95/5.....	81
<b>Figura 37.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PEr 93/7.....	81
<b>Figura 38.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PEr 90/10.....	81
<b>Figura 39.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PEr 85/15.....	81
<b>Figura 40.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 99/1.....	82
<b>Figura 41.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 97/3.....	82
<b>Figura 42.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 95/5.....	82
<b>Figura 43.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 93/7.....	82

<b>Figura 44.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 93/7.....	83
<b>Figura 45.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 90/10.....	83
<b>Figura 46.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 85/15.....	83
<b>Figura 47.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 85/15.....	83
<b>Figura 48.</b> Distribuição de tamanhos de domínios de PE nas blendas. Ny/PEr e Ny/PE-A.....	84
<b>Figura 49.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 99/1.....	86
<b>Figura 50.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 97/3.....	86
<b>Figura 51.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 95/5.....	86
<b>Figura 52.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 93/7.....	86
<b>Figura 53.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 90/10.....	87
<b>Figura 54.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 85/15.....	87
<b>Figura 55.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 97/3.....	87
<b>Figura 56.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 85/15.....	87
<b>Figura 57.</b> Distribuição de tamanhos de domínios de PE nas blendas Ny/PE-B.....	88
<b>Figura 58.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 92/8.....	90
<b>Figura 59.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 90/10.....	90
<b>Figura 60.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 87/13.....	91
<b>Figura 61.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 85/15.....	91
<b>Figura 62.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 82/18.....	91
<b>Figura 63.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 82/18.....	91
<b>Figura 64.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 80/20.....	91
<b>Figura 65.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 92/(5+3).....	93
<b>Figura 66.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 90/(5+5).....	93
<b>Figura 67.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 87/(10+3).....	93
<b>Figura 68.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 85/(10+5).....	93
<b>Figura 69.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 82/(15+3).....	94
<b>Figura 70.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 82/(15+3).....	94
<b>Figura 71.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 80/(15+5).....	94
<b>Figura 72.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 80/(15+5).....	94
<b>Figura 73.</b> Distribuição de tamanhos de domínios de PP nas blendas	

Ny/PP e Ny/PP/PPAM.....	95
<b>Figura 74.</b> Teste de Molau para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM.....	97
<b>Figura 75.</b> Teste de Molau para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM (ampliação).....	98
<b>Figura 76.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 65/(27+8).....	100
<b>Figura 77.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 65/(17+17).....	100
<b>Figura 78.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(35+15).....	100
<b>Figura 79.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(25+25).....	100
<b>Figura 80.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(42+8).....	101
<b>Figura 81.</b> Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(45+5).....	101

# Índice

<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Fibras de Nylon.....	1
1.2. Histórico .....	3
1.3. Polipropileno .....	5
1.4. Polietileno .....	6
1.5. Blendas de Nylon com poliolefinas .....	7
1.6. Processamento de blendas: extrusão .....	13
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>16</b>
<b>3. Metodologia .....</b>	<b>17</b>
3.1. Preparação das blendas .....	17
3.1.1. Blendas de Nylon-6/ polietileno .....	19
3.1.2. Blendas de Nylon-6/ polipropileno .....	19
3.2. Caracterização das blendas .....	20
3.2.1. Análise Termogravimétrica.....	21
3.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	21
3.2.3. Análise de índice de fluidez (MFI) .....	21
3.2.4. Difração de Raios X .....	22
3.2.5. Ensaio mecânico de tração .....	23
3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura.....	24
3.2.7. Teste de Molau .....	25
3.2.8. Espectroscopia de infravermelho.....	25
3.2.9. Curvas de torque .....	25
3.3. Processamento dos fios .....	26
3.4. Análise dos fios .....	27
3.4.1. Análise de título.....	28
3.4.2. Ensaio de tração.....	28
3.4.3. Análise de regularidade.....	28
<b>4. Resultados e discussão.....</b>	<b>29</b>

4.1.	Análise termogravimétrica.....	29
4.1.1.	Blendas Nylon-6/ polietileno.....	29
4.1.2.	Blendas Nylon-6/ polipropileno .....	32
4.2.	Calorimetria diferencial de varredura .....	35
4.2.1.	Blendas Nylon-6/ polietileno.....	36
4.2.2.	Blendas de Nylon-6 com polipropileno .....	46
4.3.	Análise de índice de fluidez .....	51
4.3.1.	Blendas Nylon-6/ polietileno.....	51
4.3.2.	Blendas Nylon-6/ polipropileno .....	54
4.4.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	57
4.5.	Curvas de Torque.....	59
4.6.	Difração de Raios X.....	62
4.6.1.	Blendas Nylon-6/ polietileno.....	62
4.6.2.	Blendas Nylon-6/ polipropileno .....	64
4.7.	Ensaio mecânico de tração.....	67
4.7.1.	Blendas Nylon-6/ polietileno.....	68
4.7.2.	Blendas Nylon-6/ polipropileno .....	74
4.8.	Microscopia eletrônica de varredura.....	79
4.8.1.	Blendas Nylon-6/ polietileno.....	79
4.8.2.	Blendas Nylon-6/ polipropileno .....	90
4.9.	Teste de Molau.....	97
4.10.	Escolha das blendas a serem processadas como fios .....	98
4.11.	Fios .....	102
4.11.1.	Análise de título e de regularidade. ....	103
4.11.2.	Análise de tenacidade e alongamento .....	105
<b>5.</b>	<b>Conclusões.....</b>	<b>107</b>
<b>6.</b>	<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>109</b>

# 1. Introdução

## 1.1. Fibras de Nylon

A grande variedade de materiais classificados como fibras incluem produtos naturais, sintéticos, orgânicos e inorgânicos. Alguns polímeros utilizados como fibras, como Nylons e acetato de celulose, podem também ser utilizados como plásticos de engenharia. Desta forma, o que classifica uma substância como fibra depende mais da sua forma que de qualquer outra propriedade [1].

Para que um material possa ser utilizado como fibra têxtil, ele deve apresentar características químicas, físicas e biológicas apropriadas, além de determinadas características relacionadas ao tecido que será fabricado a partir dele. As características químicas de uma fibra devem proporcionar resistência a ácidos, bases, solventes, alvejantes, calor, luz do sol, água, ar, resistência ao envelhecimento, à perda da cor e aos produtos químicos comumente usados no acabamento de tecidos e durante sua vida útil. As propriedades químicas como reatividade, facilidade de tingimento, absorção de água e intumescimento estão relacionadas à estrutura química, ou seja, à cadeia e suas ligações [2].

As características físicas estão relacionadas a propriedades mecânicas e térmicas e entre elas estão: tenacidade, alongamento, resistência à abrasão, ponto de fusão adequado ou capacidade de se dissolver para ser fiado, alto ponto de amolecimento para permitir passagem a ferro quente e alta temperatura de decomposição [1].

As propriedades físicas da fibra dependem da estrutura da macromolécula (do tamanho das cadeias e do formato das moléculas) e da estrutura supramolecular (arranjo das cadeias em três dimensões). Quanto às características biológicas, o material não pode ser tóxico ou irritar a pele e deve apresentar resistência a bactérias, fungos e insetos [1]. Tanto as propriedades

---

inerentes quanto as que podem ser induzidas na fibra e no tecido fabricado através do processamento fazem com que as fibras tenham usos muito diversos.

Há ainda outras características dos tecidos que devem ser consideradas. Nas malhas para vestuário, a aparência, o conforto, a cor e o brilho são importantes, além disso, o toque deve ser agradável. No caso de carpetes, importam o brilho, a firmeza das cores e a quantidade de felpas [3]. Essas características são difíceis de quantificar e nem sempre estão associadas às características físico-químicas das fibras, mas à construção e ao acabamento do tecido [4].

Fibras de Nylon possuem excelentes propriedades para fabricação de malhas devido à alta tenacidade e alongamento, resistência à abrasão e ao rompimento. A natureza altamente polar dos grupos amida permite que as fibras tenham molhabilidade frente à água e a solventes polares. Os grupos aminas terminais fornecem sítios adequados para tingimento com corantes ácidos [2, 4, 5].

Muitas propriedades das poliamidas são conseqüência da sua capacidade de formar ligações de hidrogênio entre os grupos amida tanto intramolecularmente (como nas proteínas que têm uma conformação do tipo  $\alpha$ -hélice) quanto intermolecularmente (como em algumas proteínas e nos Nylons que adotam uma conformação do tipo folha- $\beta$ ). Além disso, atuam também forças de van der Waals entre as cadeias de grupos metileno [4, 6].

As pontes de hidrogênio estabilizam conformações regulares e induzem à cristalização. Assim, poliamidas de estrutura cristalina regular, como muitas proteínas e muitos tipos de Nylons, são parcialmente cristalinas no estado sólido. Proteínas, Nylons e poliamidas aromáticas podem ser orientadas para produzir fibras bastante resistentes. A orientação das fibras de Nylon-6 é induzida no processamento durante a bobinagem e o estiramento [4].

## 1.2.Histórico

Nylon-6 é o nome comercial da poliamida-6, que foi obtida pela primeira vez em 1889 por aquecimento do ácido  $\epsilon$ -aminocapróico. No entanto, o Nylon-6 não teve importância comercial antes de 1938, quando se descobriu que a  $\epsilon$ -caprolactama polimerizava por aquecimento com água ou com sais amínicos de ácido carboxílico [3].

Esta descoberta foi resultado das pesquisas realizadas por Wallace H. Carothers e seu grupo de pesquisa na Du Pont, que depositou a primeira patente para a produção de poliamidas sintéticas em 1937. Carothers sintetizou várias poliamidas, fazendo combinações de reagentes. Dentre elas, o Nylon-6,6 foi escolhido para os desenvolvimentos posteriores por apresentar a melhor relação entre custo e propriedades. A primeira planta piloto de Nylon-6,6 terminou de ser construída em julho de 1938 em Delaware e produzia cerdas para escovas dentais [3, 4, 5].

Na Alemanha, a Farbenindustrie decidiu produzir o Nylon-6 a partir de  $\epsilon$ -caprolactama usando um catalisador de ácido aminocapróico. Depositou uma patente em 1941 e introduziu o produto no mercado. A Societa Rhodiaceta começou a produzir Nylon-6,6 na Itália em 1939 e, no Reino Unido, a ICI e a Courtauds formaram a Nylon Spinners e começaram a fabricar Nylon-6,6 em 1941 [4].

Durante a Segunda Guerra Mundial, a produção de fibras de Nylon voltou-se para uso militar em pára-quadras, pneus de avião, cordas para planadores e vestimentas militares. Após a guerra, a produção de Nylon-6 expandiu-se e o uso em vestimentas, fibras industriais e carpetes cresceu rapidamente. Além disso, o Nylon-6 tornou-se importante como resina de engenharia [3].

Com o passar do tempo, a  $\epsilon$ -caprolactama ganhou importância comercial e passou a ser o monômero mais utilizado na preparação de Nylon-6, substituindo o ácido  $\epsilon$ -aminocapróico. Para catalisar a reação de polimerização,

são utilizados sais de diaminas ou de ácidos dicarboxílicos, por exemplo, sal de Nylon-6,6. Todas as fibras de Nylon comercialmente importantes são fabricadas por fusão em temperaturas de até 300°C. O processo pode ser contínuo do monômero à fibra ou pode ser feito em duas etapas [2].

Quando produtos secundários são formados na reação, é economicamente mais vantajoso produzir os *pellets* de Nylon e depois fundí-los para obtenção das fibras. Isso acontece, por exemplo, na fabricação de Nylon-6, que deve ser lavado para retirada dos sub-produtos formados na polimerização por condensação [2].

Mais recentemente, as fibras de Nylon são usadas em carpetes, fibras para reforço de pneus, cordas, malas, *air bags* automotivos, pára-quedas, roupas de banho, roupas íntimas e vestuário [5]. O Nylon-6 responde por cerca de 50% da produção comercial total de fibras de Nylon, apesar de não ser o Nylon mais indicado para produção de fibras têxteis devido ao seu ponto de fusão relativamente baixo, à alta capacidade de absorver água e à falta de uma técnica simples para converter o monômero em polímero e continuamente em fio [2].

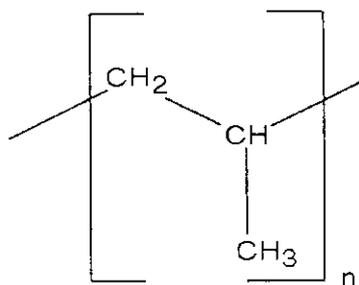
As razões para a grande importância do Nylon-6 e para o seu grande volume de produção são econômicas, já que a  $\epsilon$ -caprolactama altamente pura, requerida para produção das fibras, pode ser produzida a partir de materiais relativamente baratos como benzeno, ciclohexano ou fenol [2].

Mesmo sendo o mais barato entre os Nylons, o Nylon-6 ainda possui um alto custo, o qual poderia ser reduzido a partir da fabricação de blendas com outros polímeros mais baratos como o polietileno e o polipropileno. No entanto, para que este processo seja viável, é necessária uma razoável compatibilidade entre os componentes da blenda de forma a não diminuir a qualidade da fibra, já que blendas imiscíveis apresentam instabilidade de fases durante o processamento e propriedades mecânicas pobres.

### 1.3. Polipropileno

O polipropileno é um termoplástico *commodity*, sendo utilizado em moldagem por injeção, sopro e extrusão, termoformagem, extrusão de fibras e filmes. A grande diversidade de produtos de PP deve-se à sua facilidade de processamento, boas propriedades mecânicas, alta resistência química, eficiente barreira contra umidade, transparência quando orientado, baixa densidade e baixo custo [7, 8].

O polipropileno comercial é 90-95% isotático e tem polidispersidade entre 6 e 12 [6]. A estrutura química da unidade monomérica de polipropileno encontra-se na Figura 1.



**Figura 1.** Estrutura química do polipropileno.

A idéia da utilização do polipropileno neste projeto teve origem no fato de que ele é um material já utilizado como fibra na fabricação de estofamentos, malas, bolsas e sacolas. Os fios multifilamentosos de polipropileno também podem ser aplicados em vestuário, o que já é uma realidade no Brasil. As principais vantagens dos fios de polipropileno são: resistência à luz, conforto fisiológico, toque agradável, estabilidade dimensional, dificuldade em amarrotar e leveza [9, 10].

Quanto ao conforto fisiológico, o polipropileno é uma material de baixa transmissão de calor. Seu grau de isolamento térmico é semelhante ao do poliéster e três vezes maior que o do algodão. Muitos artigos esportivos de

malha têm sido fabricados em diversos países utilizando fios de polipropileno. As estruturas de malhas fabricadas com estes fios possuem grande facilidade em transportar umidade e vapor do suor, dando ao usuário a sensação de pele sempre seca, mesmo quando há esforços físicos intensos [10].

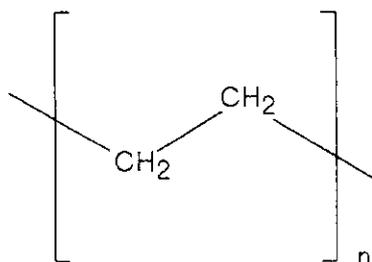
A flexibilidade dos fios proporciona boa suavidade ao toque. A vantagem das malhas de polipropileno de não amarrotar resulta em um melhor aspecto durante o uso e facilita a manutenção do artigo, dispensando a passagem a ferro quente após a lavagem [10].

A estabilidade dimensional dos fios de polipropileno, a sua resistência à abrasão e a resistência ao desbotamento das cores, mesmo após várias lavagens, faz com que o aspecto original das malhas de polipropileno seja muito mais duradouro. Além disso, a inércia química do polipropileno não exige sabões especiais, garante a baixa retenção de sujeira, cheiro ou gorduras, sendo suficiente apenas uma lavagem branda para limpá-lo. As peças de malha colorida podem ser lavadas junto com outras porque não soltam nem absorvem corantes [10].

Por todas estas características, a combinação de Nylon-6 e polipropileno pode ser considerada promissora para fabricação de fios, uma vez que algumas propriedades do PP poderiam ser incorporadas à fibra.

#### **1.4. Polietileno**

O polietileno é o termoplástico com maior volume de produção e pode ser obtido sob várias formas e com vários graus de imperfeições estruturais [6] e tem unidades monoméricas como a estrutura esquematizada na Figura 2.



**Figura 2.** Estrutura química do polietileno.

É um material de baixo custo, com boas propriedades de barreira contra umidade, boas propriedades óticas e facilidade de processamento. No entanto, apresenta pouca resistência a solventes orgânicos e a vapores [6]. Não foram encontrados na literatura registros sobre a utilização de polietileno na fabricação de fibras têxteis.

### **1.5. Blendas de Nylon com poliolefinas**

O desenvolvimento de novos materiais através da preparação de blendas poliméricas tornou-se uma atividade industrial de importância crescente, já que é uma forma economicamente viável e versátil no sentido de aprimorar algumas propriedades em polímeros já existentes ou melhorar relações custo-benefício, sem a necessidade de sintetizar novos polímeros. Exemplos disto são os polímeros modificados quanto às propriedades de impacto e os polímeros de barreira para aplicação em embalagens [11].

Segundo Utracki e colaboradores, os primeiros trabalhos de pesquisa sobre blendas de Nylon surgiram devido à ampla utilização deste na área têxtil e tinham como finalidade melhorar as propriedades antiestáticas das fibras a partir da mistura com compostos como o poli(etileno glicol) [12].

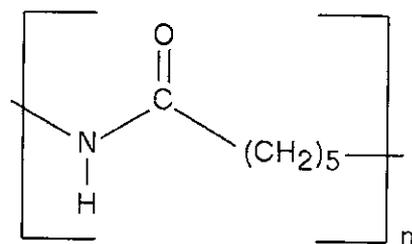
Devido à baixa entropia de mistura, uma blenda é, em geral, um sistema imiscível constituído por duas fases, onde o componente em maior

concentração geralmente forma a fase contínua e o outro componente fica disperso em pequenos domínios. Estes sistemas normalmente apresentam alta tensão interfacial (o que torna a dispersão difícil) e pouca adesão interfacial, resultando em um material com propriedades mecânicas pobres [13, 14, 15].

Diferentes fatores podem alterar as propriedades de uma blenda: a composição, a tensão interfacial, a viscosidade relativa dos componentes, a polaridade dos constituintes, suas estruturas cristalinas, a massa molar dos componentes, o tipo e a fração volumétrica do compatibilizante e os parâmetros do processamento como velocidade e tempo de mistura [16, 17].

Blendas de poliamida com polipropileno e polietileno são imiscíveis tanto pela diferença de polaridade, já que as poliolefinas são apolares e as poliamidas são polares, quanto pela cristalinidade [13, 15, 16]. Esta imiscibilidade poderia limitar a preparação de blendas com estes materiais, mas há vários estudos na literatura procurando contornar as limitações existentes nestes sistemas heterogêneos. Isto é muito interessante para controlar propriedades no desenvolvimento de um novo material, especialmente no que se refere às suas propriedades mecânicas [13-15, 17-33].

Na Figura 3, encontra-se a estrutura química do Nylon-6, onde é possível inferir sobre a polaridade da molécula.



**Figura 3.** Estrutura química do Nylon-6

Muitos pesquisadores têm procurado superar os problemas existentes no processo de fabricação de blendas e copolímeros de polipropileno e de polietileno com Nylon. A maioria dos estudos preocupa-se com a melhoria das propriedades mecânicas de impacto para utilização dos polímeros na fabricação de plásticos de engenharia. A fim de obter morfologias que resultem em boas propriedades mecânicas nas blendas imiscíveis, são utilizados agentes compatibilizantes para promover interações interfaciais. Estas interações reduzem a tensão interfacial, aumentam a adesão entre os componentes e produzem uma dispersão mais fina do polímero disperso [15, 16].

A utilização de agentes compatibilizantes está baseada em duas estratégias: (i) introduzir, durante a extrusão, um polímero com segmentos capazes de interagir separadamente com as duas fases poliméricas, por exemplo, um copolímero em bloco ou um terpolímero, ou (ii) introduzir componentes funcionalizados que possam reagir entre si e dar origem a um outro componente ativo na interface através de uma reação *in situ*. Como consequência da reação, a tensão interfacial entre os componentes diminui dificultando a coalescência entre as fases dispersas. Isto resulta em domínios de pequeno tamanho e em uma morfologia mais estável [22, 29, 30, 34].

A funcionalização de poliolefinas pode ser feita por modificação química ou pela copolimerização das poliolefinas com comonômeros polares adequados. Entre estes dois métodos, o primeiro oferece vantagens em relação ao segundo, já que permite o uso de poliolefinas comerciais como material de partida, oferece uma variedade de grupos funcionais que podem ser incorporados por diferentes agentes e métodos, possibilita funcionalização durante a extrusão e mantém, de uma forma geral, as propriedades da poliolefina [19].

A preparação das blendas de poliamidas com poliolefinas visa, principalmente, à combinação das propriedades mecânicas e térmicas da poliamida com o baixo custo, estabilidade frente à umidade e facilidade de processamento das poliolefinas.

---

No caso de blendas entre Nylon e polipropileno (ou polietileno), os principais agentes compatibilizantes utilizados são o anidrido maleico e o ácido acrílico [20-21, 23-25, 29-30, 34-35], embora possam ser encontradas referências sobre a utilização de outros tipos de compatibilizantes, tais como acrilato de butila, ácido trimetílico, n-octil glicidil éter e ionômeros, bem como a modificação simultânea dos dois componentes da blenda com ácidos carboxílicos e oxazolina em processamento reativo [17, 26, 27].

A preparação da primeira blenda em que um processamento reativo foi realizado foi publicada por Ide e Hasegawa em 1974 [28]. Os autores estudaram um sistema Nylon/polipropileno, utilizando polipropileno funcionalizado com anidrido maleico e mostraram que ocorre reação entre os grupos amina terminais do Nylon e os grupos AM da poliolefina funcionalizada. Desde então, muitos trabalhos surgiram estudando a influência dos mais variados fatores nas propriedades morfológicas, térmicas, reológicas e mecânicas de blendas compatibilizadas de Nylon-6 com polipropileno ou polietileno [13, 29, 30, 34].

As principais conclusões obtidas no estudo de blendas de Nylon-6 e PP e em relação ao uso de PP funcionalizado com anidrido maleico como agente compatibilizante no sistema são [13, 29, 30, 34]:

- ◆ Redução no tamanho das partículas dispersas;
- ◆ Melhor estabilidade das fases dispersas;
- ◆ Espessamento da interface entre os domínios pela formação de um copolímero;
- ◆ Formação de ligação imida entre as fases do sistema;
- ◆ Melhor adesão interfacial;
- ◆ Aumento da interferência de um componente da blenda na cinética de cristalização do outro componente.

Kudva e colaboradores, estudaram os efeitos da adição de polietileno e de polietileno funcionalizado com anidrido maleico a uma matriz de Nylon-6 e concluíram que ocorreu [22]:

- ◆ Aumento de torque durante o processo de mistura em um misturador interno;
- ◆ Diminuição no tamanho das fases dispersas;
- ◆ Melhora nas propriedades de impacto em relação ao Nylon-6 puro.

Kim e colaboradores estudaram propriedades reológicas, térmicas e morfológicas de blendas de Nylon-6 e polietileno modificado com anidrido maleico e concluíram que a compatibilização foi efetiva. Os resultados foram interpretados em termos da possível reação química entre o PE-g-AM e o Nylon-6 [31].

Rösch e Mülhaupt procuraram modificar as propriedades mecânicas de uma matriz de polipropileno adicionando micropartículas de poliamida-6 e poliamida 12 para atuarem como concentradoras de tensão. Para aumentar a adesão interfacial, adicionaram anidrido maleico e estudaram os mecanismos de deformação e a influência de rachaduras e vazios, que foram elucidados por micrografias eletrônicas de transmissão. Os resultados mostraram que a forte adesão provocada pelo agente compatibilizante na interface matriz-poliamida diminuiu a elongação na ruptura para as blendas em relação à matriz de polipropileno [36].

Marco e colaboradores [15] também estudaram blendas de polipropileno com poliamida-6 preparadas por extrusão. Os autores avaliaram a influência da concentração do compatibilizante anidrido maleico nas propriedades reológicas, térmicas e morfológicas das blendas através do monitoramento da viscosidade, das transições térmicas por DSC, da separação de fases por microscopia de luz polarizada e formação de ligações químicas entre as fases por espectroscopia de infravermelho. Analisando a viscosidade do fundido, os autores notaram clara

---

influência do compatibilizante anidrido maleico nas blendas. A presença do compatibilizante alterou também o grau e a velocidade de cristalização das blendas, mas não promoveu co-cristalização das fases do sistema [15].

Os estudos sobre compatibilização de blendas de poliolefinas e poliamida-6, largamente encontrados na literatura, têm como objetivo principal o aprimoramento das propriedades mecânicas e a utilização das blendas na fabricação de plásticos de engenharia. Entretanto, não existem registros da utilização deste tipo de blenda na fabricação de fibras têxteis. Neste trabalho, a idéia de processar blendas de Nylon-6 com polipropileno e polietileno para obtenção de fibras tem o objetivo de diminuir o custo de produção das fibras de poliamida, procurando manter suas características originais.

O sistema Nylon/polietileno também enfrenta o problema da imiscibilidade entre os dois polímeros e, além das formas de compatibilização já citadas anteriormente, uma nova estratégia de compatibilização foi encontrada na literatura: o uso de radiação  $\gamma$  para oxidar regiões na cadeia do polietileno e torná-lo mais compatível com o Nylon.

Em dois artigos, Spadaro e colaboradores [32, 33] apresentam estudos morfológicos, térmicos e reológicos de blendas de Nylon-6 com polietileno irradiado com raios  $\gamma$  sob atmosfera de ar. Os resultados dos trabalhos mostraram que a irradiação oxida partes da cadeia do polímero, tornando-as mais polares e aumentando sua miscibilidade com a poliamida.

A maior interação dos grupos funcionais oxidados do polietileno com a matriz de Nylon faz com que os tamanhos dos domínios de PE distribuídos na matriz sejam menores e que a blenda seja mais compatível quanto às propriedades mecânicas exigidas em determinadas aplicações [32, 33].

A utilização de poliolefina pós-reciclagem pode ser uma boa alternativa para compatibilizar a blenda Nylon/polietileno a partir de um processo de oxidação do PE. Isto porque, durante a vida útil de um polímero, ele passa por vários processos de degradação e oxidação. Além disso, quando ele é reciclado,

ocorrem modificações complexas em sua estrutura, que fazem com que este polímero seja significativamente diferente de sua forma virgem [37].

Uma das modificações mais comuns durante as etapas de um processo de reciclagem é a oxidação da cadeia polimérica, um processo acelerado pela presença de íons metálicos no meio. Assim, após a reciclagem, o grau de oxidação de um polímero é maior do que quando ele é virgem, o que faz com que sua polaridade seja também maior [38]. Dessa forma, é possível que o polietileno pós-reciclagem apresente maior compatibilidade com o Nylon-6 e assim, que as blendas Nylon-6/PE reciclado possuam melhor interação entre fases e, portanto, melhores propriedades mecânicas em relação às blendas de Nylon com os polímeros virgens.

Nos trabalhos de Spadaro e colaboradores, os autores avaliaram polietilenos de diferentes estruturas moleculares: de baixa densidade (LDPE), linear de baixa densidade (LLDPE) e de alta densidade (HDPE) e concluíram que a distribuição dos grupos oxidados é mais uniforme no LDPE que no HDPE, que concentra seus grupos oxidados na superfície [32, 33]. Devido a isso, escolheu-se utilizar o LDPE na preparação de blendas neste trabalho.

## **1.6. Processamento de blendas: extrusão**

As blendas poliméricas deste trabalho foram preparadas por extrusão. A extrusão é um dos métodos mais comuns de processamento de termoplásticos sendo um processo que envolve transporte, plastificação e mistura de um ou diferentes materiais formando uma massa homogênea que será moldada em uma forma pré-estabelecida. O processo de extrusão produz continuamente produtos com dimensões unidirecionais como fios, fibras, cabos, tubos, mangueiras, perfilados, chapas, filmes e laminados [39, 40].

---

O polímero usualmente na forma de grânulos ou pó alimenta a rosca sem fim através de um funil. A rosca transporta as partículas para dentro do cilindro onde o material será plastificado, homogeneizado e pressurizado. Resistências elétricas aquecem o cilindro enquanto termopares controlam e registram as temperaturas do processamento. O polímero uniformemente fundido é transportado e passa por um porta-filtro e por uma tela corta-fluxo, que filtram impurezas e partículas não-fundidas e auxiliam na fusão e homogeneização do material ao criarem uma contra-pressão <sup>[41]</sup>.

A profundidade do canal da rosca vai diminuindo ao longo de seu comprimento para compactar o material entre a rosca e a parede do barril. Ao final da extrusão, o material fundido passa através de uma matriz para produzir um material extrusado em um formato específico <sup>[40]</sup>.

As principais variáveis do processamento são a velocidade de rotação da rosca e o perfil de temperatura ao longo do barril e do cabeçote. A rosca é o elemento mais importante de uma extrusora e os detalhes de seu projeto como o número e o tamanho dos filetes, o perfil de profundidade do canal, relações geométricas e sistemas de degasagem e mistura contribuem para a qualidade dos processos de mistura e plastificação.

A razão de compressão ( $L/D$ ) é a razão entre o comprimento ( $L$ ) do cilindro e o diâmetro nominal ( $D$ ) e influencia na capacidade de homogeneização e na transferência de calor. A rosca é dividida em três zonas com funções distintas: alimentação, compressão e dosagem.

A zona de alimentação tem a função de alimentar o equipamento com material sólido, pré-aquecer este material e transportá-lo para as zonas subseqüentes. A zona de compressão é a zona em que a profundidade do canal da rosca diminui ao longo do comprimento para compactar o material. A compactação também serve para fazer com que bolhas de ar aprisionadas dentro do barril retornem à zona de alimentação <sup>[40]</sup>.

Na zona de dosagem, a profundidade do canal da rosca é constante, mas muito menor que na zona anterior. Nesta etapa do processo, a massa fundida será homogeneizada a fim de fornecer à matriz material em fluxo constante e com temperatura uniforme <sup>[40]</sup>.

O uso dos dispositivos de mistura aumenta a capacidade de homogeneização em condições estáveis de extrusão e também quando aditivos sólidos ou líquidos são incorporados <sup>[42]</sup>. É possível incorporar elementos de mistura nas zonas de compressão e dosagem. Misturadores dispersivos são usados quando é necessário quebrar aglomerados de aditivos e cargas através de alto cisalhamento. Misturadores distributivos são utilizados para homogeneização térmica do fundido e para misturas de polímeros <sup>[43]</sup>.

Muitas extrusoras são equipadas com roscas de dois estágios e apresentam zona de degasagem para remoção de umidade e de outros voláteis. O primeiro estágio destas extrusoras é semelhante a uma monorosca convencional e o segundo estágio apresenta uma zona de descompressão com canais mais profundos que permitem o escape de voláteis <sup>[41]</sup>.

## 2. Objetivos

O objetivo central deste trabalho foi preparar blendas de Nylon-6/polietileno e Nylon-6/polipropileno e estudar a viabilidade de utilizá-las na obtenção de fibras e tecidos com características similares e menor custo em relação àqueles constituídos por Nylon-6 puro.

Como o sistema Nylon-6/poliolefina é imiscível, também foi objetivo deste trabalho compatibilizar suas fases, utilizando-se duas estratégias: (i) uso de anidrido maleico como agente compatibilizante e (ii) uso de polietileno reciclado.

O uso de polietileno reciclado como agente compatibilizante está baseado na presença de possíveis grupos oxidados neste material, que apresentariam alguma interação com grupos polares do Nylon. Desta forma, análises de infravermelho foram realizadas com o objetivo de detectar a presença destes grupos.

Com o objetivo de avaliar a compatibilidade entre as fases do sistema, as blendas foram caracterizadas por análise térmica (DSC e TGA), microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e teste de Molau.

Com o objetivo de investigar as propriedades térmicas e as condições de processamento das blendas, foram realizadas análises de TGA, índice de fluidez e curvas de torque. Para avaliar as propriedades mecânicas, foram realizados ensaios mecânicos de tração nos corpos de prova e nos fios.

Por fim, as blendas foram processadas como fios na linha de produção de uma indústria têxtil e caracterizadas a fim de comparar suas propriedades com a dos fios puros.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Preparação das blendas

Foram preparados cinco tipos de blendas:

1. Blendas de Nylon-6/polietileno reciclado de baixa densidade (Ny/PEr);
2. Blendas de Nylon-6/polietileno virgem de baixa densidade (LDPE) e menor índice de fluidez (A) (Ny/PE-A);
3. Blendas de Nylon-6/polietileno virgem de baixa densidade e maior índice de fluidez (B) (Ny/PE-B);
4. Blendas de Nylon-6/polipropileno (Ny/PP);
5. Blendas de Nylon-6/polipropileno/polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (Ny/PP/PPAM).

Todas as blendas foram preparadas por extrusão nas mesmas condições. As especificações de todos os polímeros utilizados no preparo das blendas encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Especificação dos polímeros.

<b>Polímero</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Tipo</b>	<b>MFI (g 10 min<sup>-1</sup>)</b>	<b>Densidade (g cm<sup>-3</sup>)**</b>
Nylon-6	Fibra Dupont	brilhante	23,5 ± 0,4*	1,14
PE reciclado	CBJ sucatas	canelinha	0,16 ± 0,01*	0,915
LDPE A	Braskem	BC 818	7,7 ± 0,1 *	0,918
LDPE B	Braskem	PB 208	18,8 ± 0,6 *	0,923
PP	Braskem	H 604	1,1 ± 0,1 *	0,905
PPAM	Uniroyal Chemical	Polybond 3200	90-120**	0,910

\* valores medidos segundo a norma ASTM 1238

\*\* valores fornecidos pelo fabricante

Antes da extrusão, todas as poliolefinas foram secas em uma estufa a vácuo a 100 °C durante 24 horas. Não foi necessário secar o Nylon-6 porque ele já foi suficientemente seco pelo fornecedor.

Antes da extrusão, os polímeros puros foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) para que fosse possível verificar se eles estavam realmente secos, determinar as temperaturas das principais transições e a temperatura de degradação com desprendimento de voláteis, a fim de que os processamentos seguintes fossem realizados em temperaturas relativamente seguras.

As blendas foram preparadas por fusão em uma extrusora monorosca WE X30 (Wortex), com rosca de diâmetro 30 mm e L/D 30 a uma velocidade de giro da rosca de 100 rpm. A extrusora possui cinco zonas de aquecimento: quatro zonas no cilindro e uma zona no cabeçote.

A rosca monofilete, no primeiro estágio, é constituída por zona de alimentação (com 8 canais), zona de compressão (composta por 3 canais) e dosagem (6 canais). Na zona de mistura, há um homogeneizador distributivo. No segundo estágio, há uma zona de degasagem ou descompressão (com 5 canais), uma zona de compressão (4 canais) e uma de dosagem (4 canais).

Em cada uma das cinco zonas da extrusora foram utilizadas temperaturas diferentes: 235 °C (zona 1), 245 °C (zona 2), 250 °C (zona 3) e 255 °C (zonas 4 e 5).

Foram medidas as massas definidas de cada um dos polímeros constituintes das blendas em uma balança mecânica P1210 (Mettler) com precisão de ( $\pm 0,01$  g) a fim de se obter uma quantidade total de 1 kg de cada tipo de blenda. Os *pellets* dos polímeros foram misturados em um recipiente até que a mistura ficasse homogênea.

A matriz utilizada foi do tipo espaguete e as blendas produzidas foram cortadas no moinho de facas acoplado à extrusora com velocidade de rotação

da faca de 870 rpm. Após o processamento, as blendas foram secas em estufa a vácuo durante 24 horas à temperatura de 100 °C e foram mantidas em dessecador sob vácuo até a caracterização.

### **3.1.1. Blendas de Nylon-6/ polietileno**

As blendas de Nylon-6 com polietileno foram preparadas nas concentrações 1, 3, 5, 7, 10 e 15% em massa de polietileno. Os materiais utilizados foram o Nylon-6, fornecido pela Fibra Dupont, e três diferentes tipos de polietilenos de baixa densidade: o PE reciclado fornecido pela CBJ sucatas (PEr), o PE virgem fornecido pela Ruttino do tipo BC 818 (menor índice de fluidez) (PE-A) e o PE virgem do tipo PB 208 (maior índice de fluidez) (PE-B) também fornecido pela Ruttino.

### **3.1.2. Blendas de Nylon-6/ polipropileno**

As blendas Nylon-6 com polipropileno foram preparadas com e sem o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico. Nas blendas contendo apenas PP virgem, as concentrações foram de 5, 8, 10, 13, 15 e 20% em massa de polipropileno. Os polímeros utilizados para a preparação destas blendas foram o Nylon-6, fornecido pela Fibra Dupont, e o polipropileno H 604 da Braskem, que é aditivado com antioxidantes, antiácido e clarificantes <sup>III</sup>.

As blendas de Nylon-6 com PP modificado foram preparadas mantendo-se as concentrações de PP virgem fixas em 5%, 10% e 15% e variando-se as quantidades de PP com anidrido maleico (PPAM) entre 3 e 5%. Como a porcentagem de anidrido maleico no PPAM é de 1% em massa, as proporções de anidrido maleico, na verdade, variam entre 0,03 e 0,05% em massa nas blendas.

---

<sup>(I)</sup> Informações fornecidas pela Braskem

O Nylon-6 foi fornecido pela Fibra Dupont, o polipropileno virgem foi o mesmo utilizado nas blendas sem compatibilizante e o polipropileno enxertado com anidrido maleico foi o Polybond 3200 da Uniroyal Chemical

Na Tabela 2, encontra-se a nomenclatura adotada para as blendas Ny/PP/PPAM ao longo do trabalho e as quantidades de cada um dos polímeros que as constituem.

**Tabela 2.** Composição das blendas Ny/PP/PPAM.

<b>Blenda Ny/PP/PPAM</b>	<b>Quantidade de Nylon-6 (%)</b>	<b>Quantidade de PP virgem (%)</b>	<b>Quantidade de PP com anidrido maleico (%)</b>
92/(5+3)	92	5	3
90/(5+5)	90	5	5
87/(10+3)	87	10	3
85/(10+5)	85	10	5
82/(15+3)	82	15	3
80/(15+5)	80	15	5

### **3.2. Caracterização das blendas**

As poliolefinas puras foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise de índice de fluidez (MFI), difração de raios X e espectroscopia de infravermelho. As blendas e o Nylon-6 foram caracterizados pelas técnicas citadas acima e também por ensaio mecânico de tração, microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (FESEM) e curvas de torque. As blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM foram caracterizadas também pelo teste de Molau. Os detalhes experimentais de cada técnica estão descritos a seguir.

### **3.2.1. Análise Termogravimétrica**

Foram pesadas cerca de 10 mg de cada amostra, as quais foram aquecidas de 0 a 700 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em atmosfera inerte de argônio. O equipamento utilizado foi da TA instruments modelo 2950.

### **3.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura**

Foram pesadas cerca de 10 mg de cada amostra, que foram aquecidas duas vezes de 0 até 300 °C (taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>). 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<sup>-1</sup>. O primeiro aquecimento foi realizado para apagar a história térmica da amostra e, o segundo, para obter as temperaturas de fusão das mesmas.

Um segundo método de ensaio foi utilizado para detecção da Tg das poliolefinas. Aqueceram-se as amostras da temperatura ambiente até 300 °C a uma taxa constante de 10 °C min<sup>-1</sup>. Após o aquecimento, fez-se um resfriamento rápido mergulhando o porta-amostra em nitrogênio líquido, processo denominado *quenching*. Após o *quenching*, as amostras foram novamente aquecidas a 10 °C min<sup>-1</sup> até 300 °C. O equipamento utilizado foi da TA instruments modelo 2910.

### **3.2.3. Análise de índice de fluidez (MFI)**

Os valores de índice de fluidez das blendas e dos polímeros puros foram medidos de acordo com as recomendações da norma ASTM 1238 [44]. Cerca de quatro gramas de cada amostra foram colocadas dentro do barril do plastômetro aquecido. Foram feitas nove replicatas de cada amostra para garantir a repetibilidade dos resultados. O equipamento utilizado foi um plastômetro DSM modelo MI-3.

Para todas as amostras, a carga utilizada tinha massa de 2,16 kg. O tempo de corte e a temperatura do barril, no entanto, variam com o tipo de material, já que a norma ASTM 1238 prevê condições de medida distintas para o PE, o PP e para o Nylon-6.

Para a caracterização dos homopolímeros, que se encontra na Tabela 1, as medidas foram feitas seguindo as especificações da norma ASTM para cada material. Como estas medidas fornecem valores relativos, é adequado que todas sejam feitas nas mesmas condições para possibilitar a comparação dos resultados. Dessa forma, para discussão das análises de índice de fluidez, todas as amostras, incluindo as blendas e os homopolímeros, foram medidas nas condições especificadas na norma para o Nylon-6. As condições de medida encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3.** Condições de medida de MFI para cada material.

<b>Material</b>	<b>Temperatura / °C</b>	<b>Carga/kg</b>	<b>Tempo de corte/s</b>
Nylon-6	235	2,160	30
PEr	190	2,160	180
PE-A	190	2,160	60
PE-B	190	2,160	30
PP	230	2,160	180

#### **3.2.4. Difração de Raios X**

As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). A tensão utilizada foi de 45 kV e a corrente de 40 mA. O equipamento foi operado com valores de  $2\theta$  entre 5 e 50°.

### 3.2.5. *Ensaio mecânico de tração*

O ensaio de tração foi realizado segundo as especificações da norma ASTM D 638 [45]. O equipamento utilizado foi a máquina de ensaios universal EMIC, modelo DL 2000 e o programa TESC versão 1.08 para tratamento de dados. A velocidade de subida foi de  $30 \text{ mm min}^{-1}$  e a célula de carga de 5000 N.

Para cada amostra, foram medidos 12 corpos de prova, que foram injetados em uma injetora da marca ARBURG All Rounder M-250. As temperaturas de cada uma das cinco zonas da injetora foram  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  (zona 1),  $235 \text{ }^\circ\text{C}$  (zona 2),  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (zona 3),  $260 \text{ }^\circ\text{C}$  (zona 4) e  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  (zona 5). As demais especificações do processo de injeção encontram-se na Tabela 4.

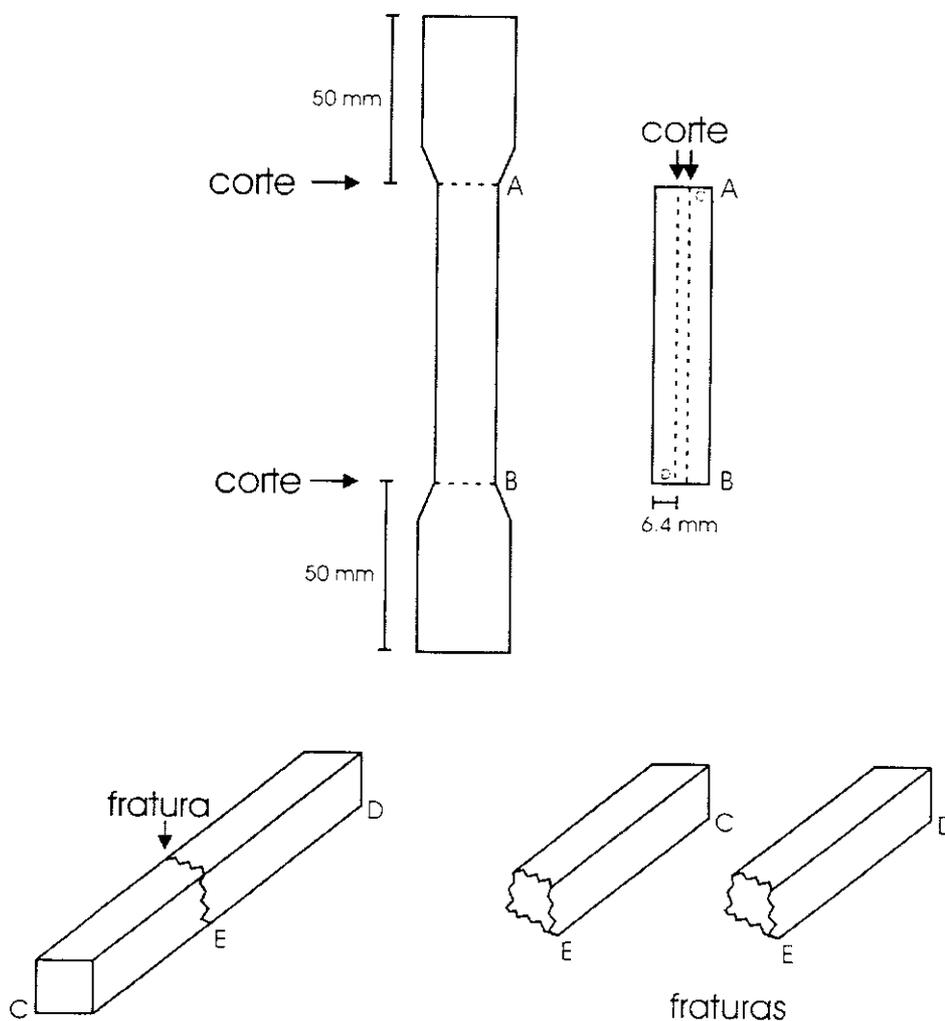
Durante as 48 horas de condicionamento, recomendadas pela norma, as amostras foram mantidas sob vácuo, fechadas no dessecador e à temperatura da sala de condicionamento ( $23 \pm 2$ )  $^\circ\text{C}$ .

**Tabela 4.** Especificações de controle do processo de injeção.

<b>Especificação</b>	
Velocidade de injeção	$8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$
Volume de dosagem	$12,6 \text{ cm}^3$
Tempo de resfriamento	40 s
Temperatura do molde	$35 \text{ }^\circ\text{C}$
Pressão de injeção	900 bar
Pressão de recalque	800 bar
Tempo de recalque	4 s

### 3.2.6. *Microscopia eletrônica de varredura*

Foram analisadas fraturas retiradas dos corpos de prova injetados para o ensaio de tração, o que possibilita comparar as propriedades mecânicas das blendas com as suas características morfológicas. Filetes retangulares foram retirados da região central do corpo de prova no sentido paralelo ao fluxo, utilizando-se uma pequena serra elétrica. Na Figura 4, é possível visualizar melhor como foi realizado este procedimento.



**Figura 4.** Representação esquemática da retirada dos filetes retangulares dos corpos de prova para preparação de fraturas.

Os filetes foram fraturados em nitrogênio líquido, presos ao porta-amostra e secos a vácuo em temperatura ambiente. As fraturas analisadas mostraram uma região perpendicular ao sentido do fluxo de injeção dos corpos de prova. As amostras foram metalizadas com carbono e ouro, em um metalizador MED 020 da Bal-Tec. O microscópio utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo JSM-6340F da JEOL e, para algumas microscopias, um microscópio eletrônico de varredura JSM-6360LV também da JEOL.

Para tratamento das imagens, foi utilizado o programa Image-Pro Plus versão 3.0 e, para o tratamento estatístico, utilizou-se o programa Origin versão 6.0.

### **3.2.7. *Teste de Molau***

O teste de Molau foi realizado dissolvendo-se 80 mg de amostra em 10 mL de ácido fórmico 86% (ECIBRA). Após a dissolução (cerca de 30 min) em temperatura que vem, observou-se a turvação do sistema, que ainda permanecia 30 dias após o teste.

### **3.2.8. *Espectroscopia de infravermelho***

Filmes bastante finos das amostras foram preparados utilizando-se uma prensa térmica modelo MA098-A (Marconi) aquecida à temperatura de 140 (para o PE-A e o PE-B) e 180°C (para o PEr) e ajustada à pressão de 3 toneladas. Os filmes foram analisados em um espectrofotômetro de IV Bomem modelo MS series, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na região entre 600 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.9. *Curvas de torque***

O equipamento utilizado foi um misturador interno com dois rotores contra rotatórios acoplado a um reômetro de torque Haake Rheocord 90. Foram

pesadas quantidades definidas de Nylon-6 e de polietileno, ou polipropileno, considerando a densidade de cada polímero e o volume para preencher a câmara do reômetro (48,3 cm<sup>3</sup>). Os materiais foram simultaneamente adicionados à câmara de mistura à temperatura de 240°C, com rotores ajustados a 60 rpm por um período de 4 min.

### **3.3. Processamento dos fios**

Os fios foram processados na linha de produção da Fibra Dupont partindo-se de 4000 kg de Nylon-6 brilhante. As etapas do processamento incluíram a secagem prévia do material, um processo de mistura de “pellets”, que durou 12 horas, a extrusão e, em seguida, a passagem pela fieira, onde o polímero entra como uma massa fundida e sai sob a forma de fio.

Após a fiação, os fios passaram por um processo de ventilação e exaustão para retirada do monômero e início do resfriamento. Depois de resfriados, os fios sofreram o primeiro estiramento e foram bobinados. Sob a forma de bobinas, permaneceram por um período de 8 a 12 horas climatizando. Em seguida, sofreram o segundo estiramento e foram enrolados em carretéis chamados *cops* (cada bobina produz dois cops de 2400 g cada). Após isto, foram encaminhados para análise.

Na Tabela 5, encontram-se as condições em que o processo de fiação foi realizado. Estas condições são as mesmas utilizadas em um processo de fiação de Nylon-6. A extrusora usada para fundir o polímero também possui cinco zonas de aquecimento, como indicado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Condições do processo de fiação

<b>Especificação</b>	
Temperaturas das zonas de aquecimento da extrusora	280 °C (1), 290 °C (2), 280 °C (3), 268 °C (4), 258°C (5)
Velocidade de giro da rosca	50 rpm
Temperatura de saída de polímero	260 °C
Pressão de saída de polímero	100 bar
Rosca	L/D= 24 (sendo L/D= 6 na zona de fusão e na de compressão e L/D=12 na zona de mistura)
Filtração do polímero	Tela absoluta de 15 µm
Ar de sopragem	Temperatura: 35 °C Umidade relativa: 45% Velocidade: 0,58 m s <sup>-1</sup>
Velocidade da aspiração de monômero	1,0 m s <sup>-1</sup>
Óleo de acabamento	Emulsão 15% de éster em água (pH alcalino)- LAMBRA Temperatura do óleo: 260 °C
Bobinadora	Temperatura da bobinadora: 20 °C Umidade relativa: 43 % Relação de estiro: 3,25

### 3.4. Análise dos fios

A análise dos fios produzidos foi feita no laboratório de análises têxteis da Fibra Dupont e as técnicas utilizadas estão citadas abaixo juntamente com os objetivos de cada uma.

#### **3.4.1. *Análise de título***

Consiste na determinação da massa do fio por unidade de comprimento (ou título). Realizada em uma meadeira ASPA.

#### **3.4.2. *Ensaio de tração***

Determinação do alongamento e da tenacidade (características dinamométricas) dos fios têxteis contínuos. O alongamento determinado é o alongamento máximo na ruptura do fio quando ele é submetido a um aumento de força, sendo que a tenacidade é a força máxima necessária para que o fio se rompa e é expressa em função do título. O equipamento utilizado foi um dinamômetro Statimat.

#### **3.4.3. *Análise de regularidade***

O equipamento utilizado para esta análise foi um regularímetro KET 80II/C (Keisokki), que determina a regularidade do fio, ou seja, a razão entre sua espessura média e uma determinada unidade de comprimento.

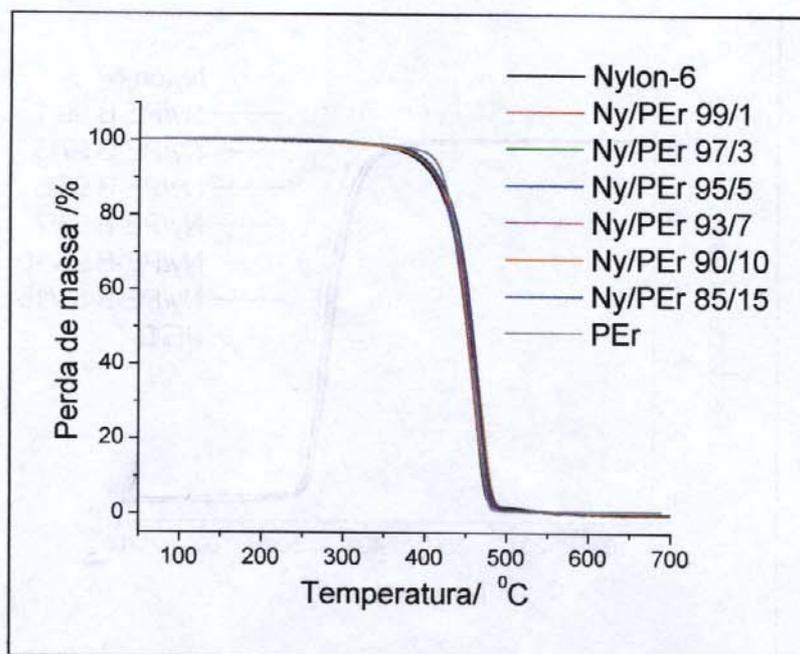
## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Análise termogravimétrica

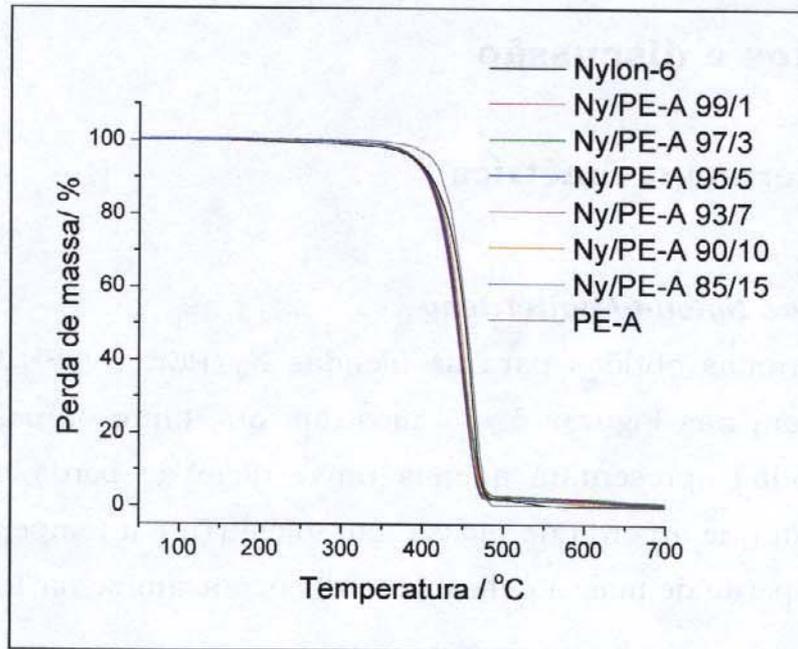
#### 4.1.1. *Blendas Nylon-6/ polietileno*

Os termogramas obtidos para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B, que se encontram nas Figuras 5 a 7 mostram que tanto os polímeros puros quanto as blendas apresentam apenas um estágio de perda de massa. As temperaturas em que a perda de massa tem início (Ti) e a temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima (Td) encontram-se na Tabela 6.

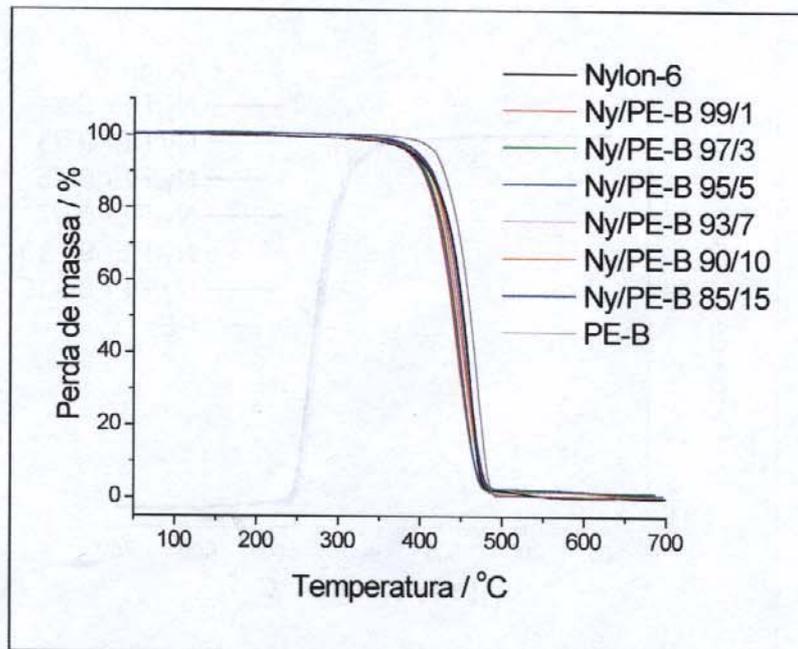
Para o Nylon-6 e para os três tipos de polietileno, os valores de Ti e Td estão muito próximos, indicando que não há uma grande diferença de estabilidade térmica em relação à perda de voláteis para estes polímeros.



**Figura 5.** Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PEr e para os polímeros puros.



**Figura 6.** Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PE-A e para os polímeros puros.



**Figura 7.** Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PE-B e para os polímeros puros.

**Tabela 6.** Valores de  $T_i$  e de  $T_d$  para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A, Ny/PE-B e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de TGA ( $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , atmosfera de argônio).

Composição	Ny/PEr		Ny PE - A		Ny/PE - B	
	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$
Nylon-6	433	463	433	463	433	463
99/1	427	459	420	450	431	462
97/3	429	460	412	450	421	448
95/5	429	460	417	451	423	459
92/7	432	464	416	450	426	461
90/10	432	470	424	455	433	466
85/15	430	459	422	451	436	467
PE	429	460	435	463	440	469

As blendas Ny/PEr não apresentam diferença de estabilidade térmica significativa entre si ou em relação aos polímeros puros. Segundo Lamas e colaboradores [21], em blendas em que não ocorrem interações entre os componentes, a estabilidade térmica pode ser obtida pela média da estabilidade de cada homopolímero ponderada pela proporção de cada um na blenda. Dessa forma, a estabilidade térmica da blenda é direcionada pela estabilidade da matriz.

Assim, o fato de as temperaturas de degradação não variarem significativamente nas blendas Ny/PEr em relação aos polímeros puros reflete a ausência de interações entre os polímeros. Outro aspecto a ser considerado, neste caso, é o fato de a  $T_i$  e a  $T_d$  do Nylon-6 serem muito próximas à do PEr e das variações na proporção de PE serem pequenas.

Para as blendas Ny/PE-A, as temperaturas de degradação tendem a ser um pouco menores que a dos componentes puros, embora as diferenças observadas sejam pouco significativas. Ainda segundo Lamas e colaboradores, a menor estabilidade térmica das blendas em relação aos polímeros puros,

também evidencia a ausência de interações entre os componentes da mesma, o que está de acordo com o que seria esperado devido à diferença de polaridade entre os polímeros constituintes das blendas em estudo. Este resultado foi também observado por Lizymol e Thomas para um sistema EVA/SAN e por Lamas e colaboradores para um sistema Nylon-6/polipropileno [21, 46].

As blendas Ny/PE-B comportam-se como as blendas PE-A em algumas composições e, em outras, não variam significativamente. Ambos os resultados indicam não haver interação entre os componentes da blenda.

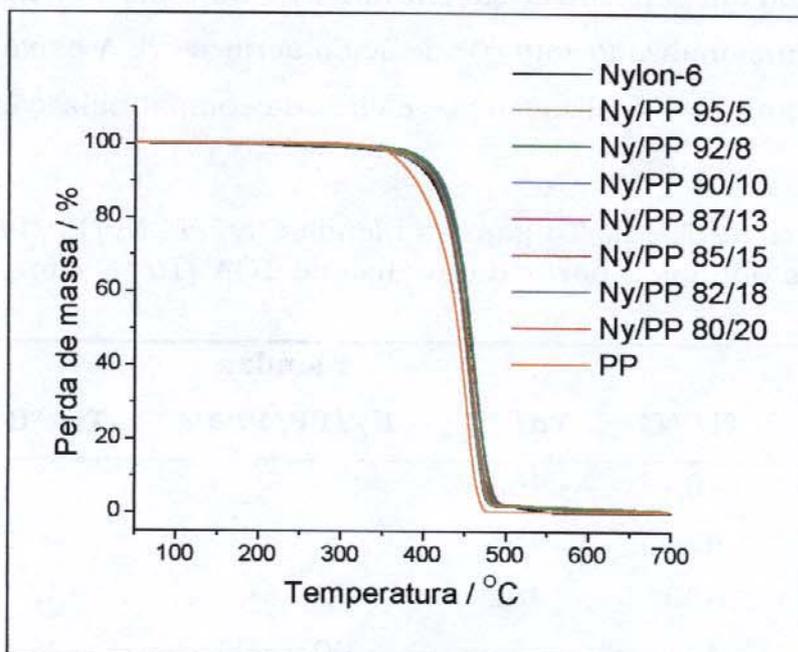
#### **4.1.2. *Blendas Nylon-6/ polipropileno***

Nas Figuras 8 e 9, encontram-se as curvas de porcentagem de perda de massa em função da temperatura para as blendas Ny/PP, Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros e, na Tabela 7, encontram-se os valores de  $T_i$  e de  $T_d$  para estas mesmas amostras. Todas as curvas apresentam apenas um estágio de perda de massa.

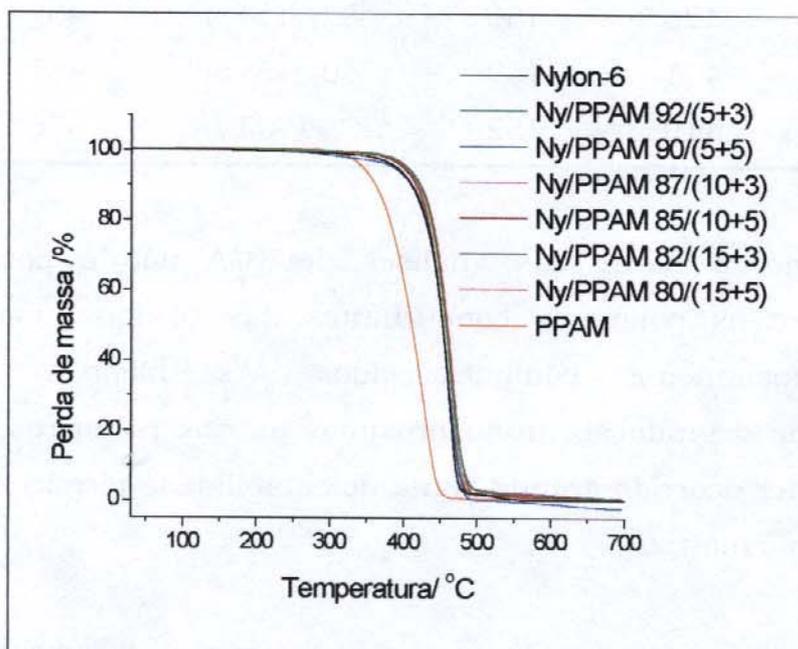
O PP também apresenta temperaturas de degradação muito próximas à do Nylon-6 e as blendas Ny/PP têm estabilidade térmica muito próxima às dos dois polímeros constituintes, o que indica o mesmo comportamento observado para as blendas Ny/PE: a ausência de interações entre as fases constituintes da blenda. O PP funcionalizado com anidrido maleico apresenta  $T_i$  e  $T_d$  menores que o Nylon-6 e também que o PP não funcionalizado, devido principalmente a sua baixa massa molar. No entanto, como sua adição é feita em quantidades muito pequenas, sua presença não chega a alterar a estabilidade térmica das blendas em relação à perda de massa.

Na verdade, a adição de PPAM poderia aumentar um pouco a estabilidade térmica das blendas ao promover interações entre os homopolímeros do sistema. Observando os valores da Tabela 7, não se pode dizer que os valores de  $T_i$  ou de  $T_d$  das blendas Ny/PP/PPAM são maiores que os mesmos valores

para as blendas sem compatibilizante. Embora, os valores tendam a ser um pouco maiores, a sensibilidade da técnica não permite fazer esta afirmação.



**Figura 8.** Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PP e para os polímeros puros.



**Figura 9.** Curvas de perda de massa obtidas a partir de TGA para as blendas Ny/PP/PPAM, para o PP e o Nylon-6.

Talvez se as concentrações de PPAM fossem aumentadas seria possível visualizar o efeito da compatibilização do sistema, já que, na literatura, esse efeito é observado em concentrações em torno de 50% para blendas Ny/PP, em que o PP está funcionalizado com 6% de ácido acrílico [21]. A baixa concentração pode estar limitando a visualização dos efeitos da compatibilização em Ti e Td.

**Tabela 7.** Valores de Ti e de Td para as blendas Ny/PP, Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de TGA ( $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas			Blendas		
Ny/PP	Ti/ $^{\circ}\text{C}$	Td/ $^{\circ}\text{C}$	Ny/PP/PPAM	Ti/ $^{\circ}\text{C}$	Td/ $^{\circ}\text{C}$
Nylon-6	433	463			
95/5	424	458			
92/8	433	462	92/(5+3)	432	464
90/10	431	463	90/(5+5)	428	460
87/13	428	458	87/(10+3)	433	463
85/15	427	456	85/(10+5)	429	458
82/18	426	456	82/(15+3)	437	463
80/20	431	459	80/(15+5)	437	466
PP	419	452	PPAM	376	430

Em resumo, a partir das análises de TGA não é possível verificar interações entre os polímeros constituintes das blendas, mesmo para os sistemas supostamente compatibilizados. As blendas apresentaram temperaturas de degradação muito próximas às dos polímeros constituintes, indicando não ter ocorrido grande perda de estabilidade térmica detectável por TGA em relação à matriz.

## 4.2. Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura tem sido largamente utilizada no estudo da miscibilidade e na determinação da cristalinidade de blendas poliméricas. A detecção de uma única temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dependente da composição indica miscibilidade no sistema [47].

Por outro lado, quando há separação de fases no sistema, são observadas  $T_g$ s distintas e iguais às dos polímeros que constituem a blenda. Pode ainda ocorrer uma miscibilidade parcial de fases, por exemplo, nas interfaces entre os polímeros, o que resulta em um desvio nos valores originais de  $T_g$ . Embora os valores sejam ainda distintos, é possível verificar que estes se aproximam e que o desvio é proporcional à composição e ao tamanho das fases [48].

A aplicação destes conceitos, no entanto, exige que os valores de  $T_g$  de cada um dos homopolímeros sejam suficientemente distintos para possibilitar a análise. Na calorimetria diferencial de varredura, a diferença entre os valores deve ser de, pelo menos, 30 °C. Além disso, o sistema deve ter quantidades detectáveis de cada um dos componentes, dependendo da sensibilidade da técnica utilizada [47].

Algumas curvas de DSC foram obtidas com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em uma faixa de temperatura entre zero e 300°C. A partir delas, foi possível obter a temperatura de transição vítrea do Nylon-6 e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) para todos os polímeros e blendas.

No entanto, não foi possível detectar a  $T_g$  do polietileno nem do polipropileno através deste método, mesmo quando as varreduras foram feitas a partir de -150°C. Isso acontecia devido à cristalização dos polímeros durante o resfriamento a 10 °C min<sup>-1</sup> e, conseqüentemente, à dificuldade de obter a

transição da fase amorfa nestas condições, até para as amostras de PE e PP puras.

Uma solução para o problema seria aumentar a velocidade de resfriamento, o que foi feito sem bons resultados, mesmo utilizando a taxa máxima de resfriamento permitida no equipamento ( $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).

A visualização da Tg do polietileno só foi possível após as amostras terem sido submetidas a um processo de *quenching*, que consiste em um resfriamento brusco provocado pela imersão da amostra fundida em nitrogênio líquido. O resfriamento rápido da amostra reduz sua cristalização durante o processo e aumenta a quantidade de fase amorfa, o que facilita a detecção desta fase, mesmo quando a proporção do polímero analisada é pequena.

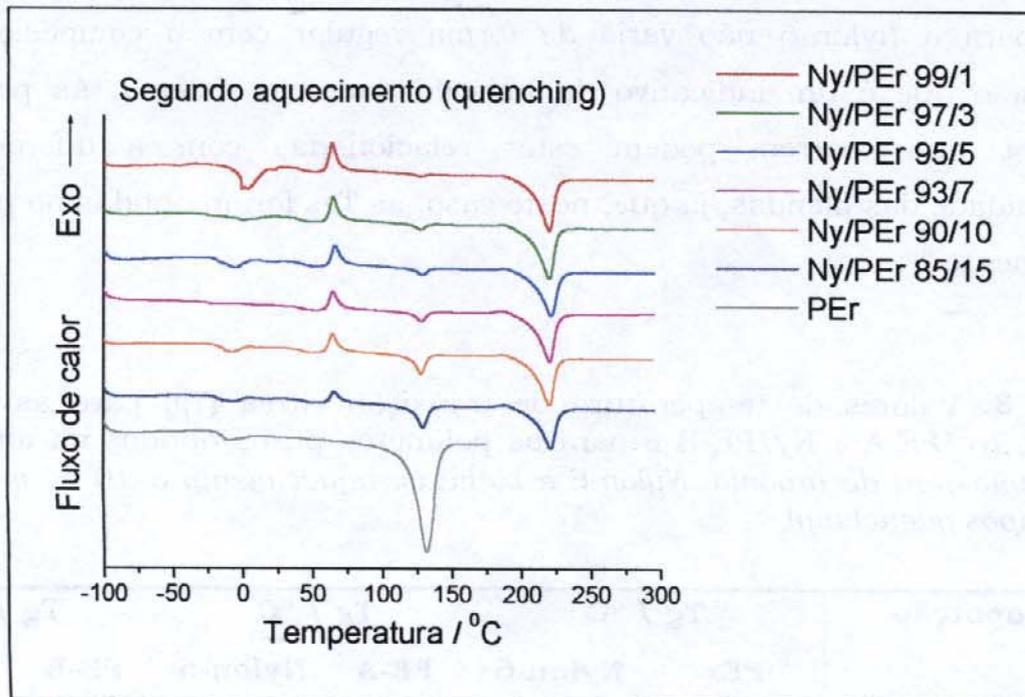
Assim, todas as transições térmicas características para o Nylon-6 foram obtidas a partir das corridas com aquecimento e resfriamento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , bem como os dados sobre cristalização e fusão para o PE e para o PP nos polímeros puros ou nas blendas. As temperaturas de transição vítrea das poliolefinas, porém, foram extraídas a partir de um segundo aquecimento realizado após o processo de *quenching*.

#### **4.2.1. Blendas Nylon-6/ polietileno**

Na Figura 10, encontram-se as curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após *quenching* do PEr e das blendas Ny/PEr. Todas as curvas apresentadas neste trabalho foram normalizadas em relação à massa e deslocadas umas em relação às outras no eixo y para facilitar a visualização. As curvas de DSC que não são mostradas no texto encontram-se no Anexo 1.

É possível verificar nas curvas uma pequena inflexão abaixo de  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  referente à Tg do PEr (Figura 10). Os valores de Tg para os polímeros puros e para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B encontram-se na Tabela 8. Os

valores de  $T_g$  referentes ao Nylon-6 foram obtidos do primeiro aquecimento realizado à taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 10.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após *quenching* do PEr e das blendas Ny/PEr.

Nas curvas de DSC das blendas na Figura 10, é possível verificar, além da presença da transição vítrea, a cristalização do PEr e os picos de fusão referentes a cada um dos polímeros. O aparecimento do pico de cristalização nas blendas durante o aquecimento após *quenching* indica que a cristalização das blendas não foi completa durante o resfriamento brusco e, portanto, o material pode cristalizar durante o segundo aquecimento que ocorre após o resfriamento brusco.

O mesmo não ocorre para a amostra de PEr puro, o que leva à conclusão de que o Nylon-6 restringe a mobilidade das cadeias de PEr e que dificulta a cristalização deste último à taxa de resfriamento rápida. Esta observação também pode ser feita para as blendas Ny/PE-A e Ny/PE-B (ver Figuras A1 e A2 no Anexo 1).

Observando os valores da Tabela 8, é possível notar que os valores da Tg do Nylon-6 e dos três tipos de polietileno estão suficientemente distantes entre si para que o método da Tg possa ser utilizado. A temperatura de transição vítrea para o Nylon-6 não varia de forma regular com a composição das blendas, o que é um indicativo da imiscibilidade do sistema. As pequenas variações que ocorrem podem estar relacionadas com a diferença de cristalinidade das blendas, já que, neste caso, as Tgs foram obtidas no primeiro aquecimento <sup>(iii)</sup>.

**Tabela 8.** Valores de temperatura de transição vítrea (Tg) para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B e para os polímeros puros obtidos na análise de DSC [atmosfera de argônio; Nylon-6 e blendas: aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup>; PEs puros: após quenching).

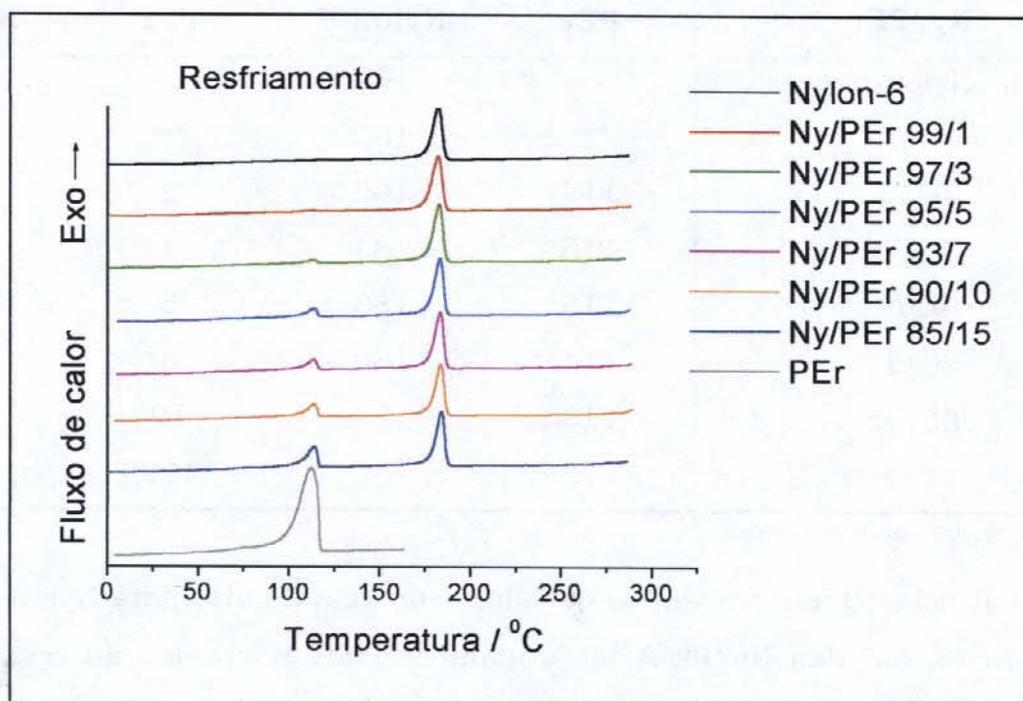
Proporção	Tg / °C		Tg / °C		Tg / °C	
	PEr	Nylon-6	PE-A	Nylon-6	PE-B	Nylon-6
Nylon-6	---	50	---	50	---	50
99/1	-1	45	-24	53	-6	45
97/3	-4	47	-18	47	-13	44
95/5	-5	52	-17	43	-8	45
92/7	-3	51	-13	44	-2	46
90/10	-7	46	-15	48	-17	43
85/15	-14	45	-22	44	-19	45
PE	-14	---	-9	---	-1	---

As temperaturas de transição vítrea para os três tipos de polietilenos variam um pouco mais. No entanto, essas variações não ocorrem no sentido de haver aproximação com a Tg do Nylon-6. Ao contrário, na maioria das blendas, a Tg tende a se afastar. Desta forma, avaliando os valores de Tg das blendas, o

<sup>(iii)</sup> As Tgs foram obtidas no primeiro aquecimento porque não são detectadas no segundo.

que se nota é a total imiscibilidade das fases amorfas dos componentes nos três sistemas.

Na Figura 11, encontram-se as curvas de DSC referentes ao resfriamento do Nylon-6, do PEr e das blendas Ny/PEr. Na curva de resfriamento das blendas, é possível observar os diferentes picos de cristalização característicos para os polímeros puros. O pico referente ao Nylon-6 permanece inalterado tanto em relação à temperatura de cristalização quanto em relação à entalpia de cristalização. Por outro lado, o pico referente ao PEr tem sua entalpia de cristalização bastante distinta em cada composição da blenda, sendo proporcional ao teor de PEr na blenda.



**Figura 11.** Curvas de DSC referentes ao resfriamento do Nylon-6, do PEr e das blendas Ny/PEr.

Esses resultados podem ser mais facilmente avaliados na Tabela 9, em que se encontram os valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PEr e para os polímeros puros.

O fato de a  $T_c$  manter-se inalterada nas blendas em relação ao seu valor nos polímeros puros indica que não está ocorrendo co-cristalização das fases cristalinas de poliamida e polietileno, o que é comum em um sistema bifásico. A não variação da  $T_c$  também foi observada por Spadaro e colaboradores em blendas de Nylon-6 com PE oxidado com radiação  $\gamma$  [32, 33].

A variação da  $\Delta H_c$  do polietileno na blenda é consistente com a variação de sua proporção na mistura.

**Tabela 9.** Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PEr e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PEr	$T_c / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	
	PEr	Nylon-6	PEr	Nylon-6
Nylon-6	---	182	---	58
99/1	***	182	***	56
97/3	113	183	2	56
95/5	115	184	4	58
92/7	113	183	5	59
90/10	114	183	8	58
85/15	113	184	12	60
PEr	112	---	199	---

\*\*\* Não é detectado nas curvas

Na Tabela 10, encontram-se os valores de  $T_c$  e de  $\Delta H_c$  para Nylon-6, o PE-A e para as blendas Ny/PE-A (as curvas de DSC referentes ao resfriamento destas amostras encontram-se na Figura A3 do Anexo 1).

Nas amostras que contêm Nylon-6, é possível notar que sua temperatura de cristalização não se desloca à medida que a composição das blendas muda. O pico de cristalização de PE-A também não varia, mas muda de intensidade, quando a proporção deste polímero varia nas blendas. Este comportamento é bastante semelhante ao que já havia sido observado para as blendas Ny/PEr e

se repete nas blendas Ny/PE-B, como pode ser observado na Tabela 11 (Figura A4 - Anexol).

**Tabela 10.** Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PE-A e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PE-A	$T_c / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	
	PE-A	Nylon-6	PE-A	Nylon-6
Nylon-6	---	182	---	58
99/1	***	179	***	61
97/3	***	180	***	64
95/5	88	180	2	60
93/7	88	181	3	63
90/10	88	181	4	59
85/15	88	180	9	51
PE-A	82	---	75	---

\*\*\* Não é detectado nas curvas

**Tabela 11.** Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PE-B e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PE-B	$T_c / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	
	PE-B	Nylon-6	PE-B	Nylon-6
Nylon-6	---	182	---	58
99/1	***	181	***	68
97/3	***	180	***	65
95/5	***	180	***	62
93/7	91	179	2	63
90/10	91	179	8	59
85/15	91	179	14	52
PE-B	88	---	80	---

\*\*\* Não é detectado nas curvas

Na Figura 12, encontram-se as curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento (após resfriamento a  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) do Nylon-6, do PEr e das blendas Ny/PEr. Na Tabela 12, encontram-se os valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para estas mesmas amostras.

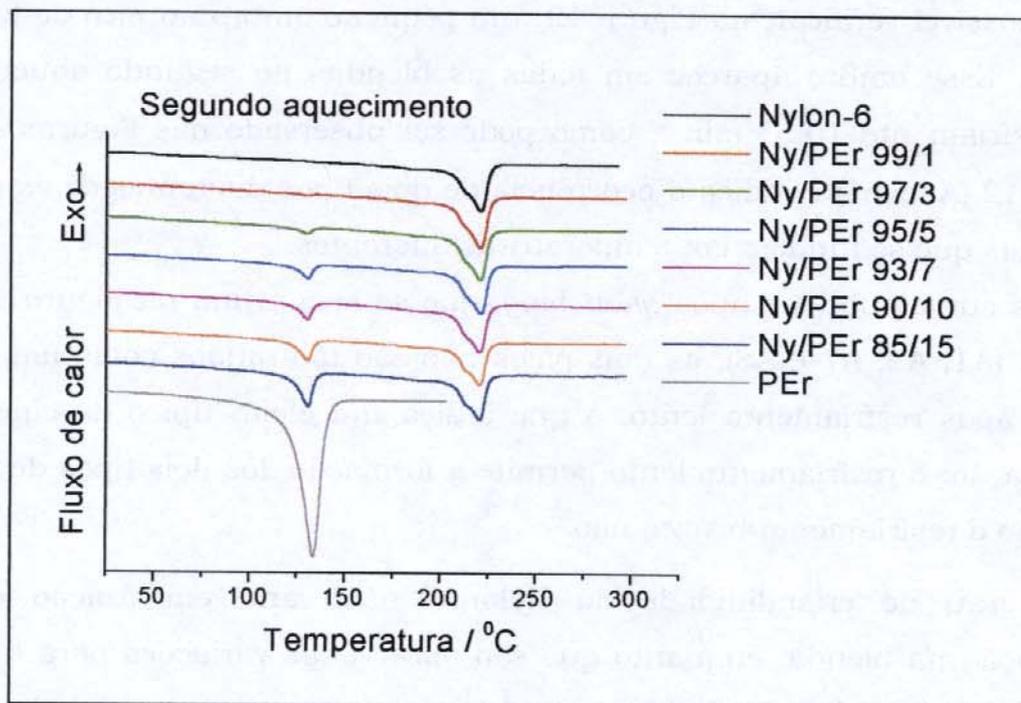
A temperatura de fusão do Nylon-6 é de  $221^{\circ}\text{C}$  e está de acordo com os valores reportados na literatura [3, 49, 50]. Para o polietileno de baixa densidade, a fusão em  $105^{\circ}\text{C}$  também concorda com os valores tabelados na literatura [51].

O grau de cristalinidade das blendas foi calculado individualmente para cada componente a partir da relação abaixo, onde  $\Delta H_{fA}$  é a entalpia de fusão do polímero semi-cristalino A,  $\Delta H_{fA}^{\circ}$  é a entalpia de fusão do polímero A 100% cristalino e  $x_A$  é a fração em massa deste polímero na blenda:

$$\chi_c = \Delta H_{fA} / \Delta H_{fA}^{\circ} \cdot x_A$$

A fusão apresenta o mesmo comportamento da cristalização, ou seja, as temperaturas de fusão permanecem praticamente inalteradas nas blendas em relação ao valor original, que é coerente com a imiscibilidade do sistema. A entalpia de fusão do Nylon-6 permanece também inalterada nas blendas, já que ele é o componente em maior proporção. Para o PEr, nota-se uma brusca diminuição no valor de  $\Delta H_m$ , em consequência da sua pequena proporção na composição total da blenda.

Scaffaro e colaboradores, estudando as propriedades das blendas Ny-6/LDPE também constataram que as temperaturas de fusão dos componentes não se alteram quando eles são misturados para formar a blenda [52]. Afshari e colaboradores e Campoy e colaboradores estudando blendas Ny/PP observaram o mesmo comportamento [13, 34].



**Figura 12.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do Nylon-6, do PEr e das blendas Ny/PEr.

**Tabela 12.** Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PEr e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PEr	$T_m / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$		$\chi_c / \%$	
	PEr	Nylon-6	PEr	Nylon-6	PEr	Nylon-6
Nylon-6	---	221	---	54	---	28
99/1	130	221	1	53	35	28
97/3	130	221	3	51	35	28
95/5	131	221	5	50	35	28
93/7	131	221	11	48	54	28
90/10	131	221	16	43	55	25
85/15	131	221	27	46	62	29
PEr	133	---	137	---	47	---

É possível verificar, na Figura 12, um pequeno ombro no pico de fusão do Nylon-6. Esse ombro aparece em todas as blendas no segundo aquecimento após resfriamento  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , como pode ser observado nas Figuras A5, A6, A11 e A12 (Anexo1) e indica a ocorrência de dois tipos diferentes de estruturas cristalinas que se fundem em temperaturas diferentes.

Nas curvas obtidas após *quenching*, que se encontram na Figura 10 e no Anexo 1 (A1, A2, A7 e A8), os dois picos não são tão nítidos como nas curvas obtidas após resfriamento lento, o que indica um efeito típico de cinética de cristalização: o resfriamento lento permite a formação dos dois tipos de cristais enquanto o resfriamento brusco não.

O grau de cristalinidade do Nylon-6 não varia em função de sua composição na blenda, enquanto que são observadas variações para o PEr. O aumento no grau de cristalinidade nas blendas com maior quantidade de PEr, em relação à amostra de PEr puro, indica que o Nylon-6 atua como um agente nucleante sobre o PEr. Assim, a cristalinidade do PEr é alterada pela matriz, já que a cristalização desta última é anterior à da fase dispersa.

Marco e colaboradores <sup>[15]</sup>, estudando blendas PP/Ny-6 70/30 observaram um comportamento semelhante: verificaram que o PP não interfere no processo de cristalização do Nylon-6, mas que o contrário ocorre, ou seja, a cristalinidade do PP é influenciada pelo Nylon-6, sendo que a poliamida tem efeito nucleante sobre a matriz de PP.

A partir dos valores apresentados na Tabela 13, é possível verificar que as temperaturas de fusão referentes ao Nylon-6 e ao PE-A nas blendas Ny/PE-A não se alteram e que as variações na entalpia de fusão são consequência da proporção dos polímeros na blenda (as curvas do segundo aquecimento estão na Figura 5 - Anexo1).

Novamente, o grau de cristalinidade da matriz não sofre influência da poliolefina, mas esta tem seu grau de cristalinidade alterado, sendo que os valores nas blendas tendem a ser menores que no polímero puro.

Na Tabela 14, em que estão os dados referentes às blendas Ny/PE-B e aos seus componentes puros, observa-se um comportamento em relação à fusão e ao grau de cristalinidade semelhante à blenda Ny/PE-A anteriormente discutida (ver Figura A6 no Anexo 1).

**Tabela 13.** Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PE-A e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PE-A	$T_m / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$		$\chi_c / \%$	
	PE-A	Nylon-6	PE-A	Nylon-6	PE-A	Nylon-6
Nylon-6	---	221	---	54	---	28
99/1	***	223	***	47	***	25
97/3	***	221	***	50	***	27
95/5	105	221	2	47	14	26
93/7	105	220	2	49	10	28
90/10	105	220	3	47	10	28
85/15	105	220	7	41	16	25
PE-A	108	---	83	---	29	---

\*\*\* Não é detectado nas curvas

Comparando os valores de grau de cristalinidade para os três tipos de polietileno em estudo, é possível verificar que o PEr apresenta maior grau de cristalinidade em relação aos demais, o que pode ser causado por suas cadeias de menor massa molar, que cristalizam mais facilmente.

Em relação à  $T_m$ , o PEr apresenta valores maiores em relação aos demais polietilenos. Isso pode ser atribuído à presença de outros tipos de PE que tenham sido extrusados com o PE na reciclagem e que cristalizam formando cadeias mais organizadas que requerem temperatura mais alta para fundir.

**Tabela 14.** Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PE-B e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PE-B	$T_m / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$		$\chi_c / \%$	
	PE-B	Nylon-6	PE-B	Nylon-6	PE-B	Nylon-6
Nylon-6	---	221	---	54	---	28
99/1	108	220	***	54	***	28
97/3	108	220	1	50	12	27
95/5	108	220	1	49	7	27
93/7	108	220	2	48	10	27
90/10	109	220	3	46	10	27
85/15	109	221	11	41	25	25
PE-B	107	---	83	---	29	---

#### 4.2.2. Blendas de Nylon-6 com polipropileno

Os valores de  $T_g$  para o Nylon-6, o PP, o PPAM e para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM, encontram-se na Tabela 15. As curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após *quenching* para o PP, o PPAM e as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM, de onde foram obtidos estes valores encontram-se no Anexo 1 (Figuras A7 e A8).

Observando os valores, é possível verificar que a  $T_g$  do Nylon-6 praticamente não se altera e que a  $T_g$  do PP não varia de forma regular em nenhuma das duas blendas, mostrando que estas blendas também não apresentam miscibilidade. Se houvesse miscibilidade, a  $T_g$  do PP deveria aumentar progressivamente com o aumento da proporção de Nylon-6 e a  $T_g$  do Nylon-6 deveria diminuir com o aumento na proporção de PP. Na Tabela 16, encontram-se os valores de  $T_c$  e de  $\Delta H_c$  para o Nylon-6, o PP e as blendas

Ny/PP. As curvas referentes ao resfriamento encontram-se no Anexo 1 (Figura A9).

**Tabela 15.** Valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos na análise de DSC. [atmosfera de argônio; Nylon-6: aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; PP, PPAM e blendas: após quenching].

Blendas Ny/PP	Tg / $^\circ\text{C}$		Blendas Ny/PP/PPAM	Tg / $^\circ\text{C}$	
	PP	Nylon-6		PP/PPAM	Nylon-6
Nylon-6	---	50			
95/5	-14	54			
92/8	-15	52	92/(5+3)	-15	53
90/10	-3	51	90/(5+5)	-24	53
87/13	-23	51	87/(10+3)	-22	52
85/15	-2	53	85/(10+5)	-21	53
82/18	-4	52	82/(15+3)	-23	51
80/20	-14	50	80/(15+5)	-26	53
PP	-18	---	PPAM	-21	---

**Tabela 16.** Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PP e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PP	Tc / $^\circ\text{C}$		$\Delta H_c$ / $\text{J g}^{-1}$	
	PP	Nylon-6	PP	Nylon-6
Nylon-6	---	182	---	58
95/5	115	180	4	65
92/8	113	179	8	62
90/10	113	181	13	58
87/13	113	181	10	58
85/15	113	180	14	57
82/18	113	180	13	57
80/20	112	180	14	56
PP	118	---	95	---

Nas curvas da A9 (Anexo 1), é possível verificar o aparecimento de dois picos de cristalização distintos nas blendas, referentes a cada um dos seus constituintes. Como as temperaturas de cristalização não se deslocam em relação à sua posição nos componentes puros, é possível concluir que, neste sistema, assim como nos anteriores (Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B), o processo de cristalização de um componente não interfere na cristalização do outro.

Na Tabela 17, encontram-se os valores de  $T_c$  e de  $\Delta H_c$  para o Nylon-6, para o PP, o PPAM e as blendas Ny/PP/PPAM, em que se nota o mesmo comportamento das blendas Ny/PP em relação às temperaturas e às entalpias de cristalização. As curvas de resfriamento referentes à estas amostras encontram-se anexadas (Figura A10 - Anexo 1).

**Tabela 17.** Valores de temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e de entalpia de cristalização ( $\Delta H_c$ ) para as blendas Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PP/PPAM	$T_c / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_c / \text{J g}^{-1}$	
	PP/PPAM	Nylon-6	PP/PPAM	Nylon-6
92/(5+ 3)	115	180	11	59
90/(5+ 5)	113	181	10	55
87/(10+ 3)	115	180	13	56
85/(10+ 5)	114	180	11	55
82/(15+3)	114	179	26	45
80/(15+5)	115	180	16	55
PP	118	---	95	---
PPAM	112	---	102	---

Scaffaro e colaboradores verificaram o mesmo comportamento em um sistema Nylon-6/LDPE compatibilizado com o copolímero etileno-co-ácido acrílico em que o Nylon-6 era a fase em maior proporção [52]. Por outro lado, em

alguns trabalhos reportados na literatura, ocorre uma variação na temperatura de cristalização de, pelo menos, um dos componentes quando um agente compatibilizante é adicionado ao sistema [16, 53].

Na Tabela 18, encontram-se os valores de grau de cristalinidade calculados a partir da entalpia de fusão de cada um dos componentes das blendas Ny/PP. Observando estes valores, é possível notar que o grau de cristalinidade do Nylon-6 não varia na mistura com PP, da mesma forma como foi observado para as blendas Ny/PE. Por outro lado, o valor de  $\chi_c$  para o PP tende a ser menor nas blendas Ny/PP do que no polímero puro.

As variações mais acentuadas que ocorrem em algumas blendas (Ny/PP 90/10 e 85/15) podem ser atribuídas à maior sensibilidade do grau de cristalinidade calculado em relação a variações no  $\Delta H_m$ . Como os valores de  $\Delta H_m$  são muito pequenos, qualquer variação nestes valores resulta em variações acentuadas em  $\chi_c$ .

**Tabela 18.** Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PP e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PP	$T_m / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$		$\chi_c / \%$	
	PP	Nylon-6	PP	Nylon-6	PP	Nylon-6
Nylon-6	---	221	---	54	---	28
95/5	157	221	2	49	21	27
92/8	158	221	5	46	33	26
90/10	157	220	9	45	47	26
87/13	157	221	5	45	20	27
85/15	157	220	10	43	35	27
82/18	157	220	7	44	20	28
80/20	157	220	9	43	24	28
PP	164	---	88	---	46	---

Nas curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento dos homopolímeros e das blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM (Figuras A11 e A12 - Anexo 1), é possível notar a presença de dois picos de fusão distintos referentes ao PP e ao Nylon-6.

A posição dos picos e, portanto, a temperatura de fusão de cada polímero não varia em função da composição das blendas, mesmo na presença de compatibilizante, o que pode ser mais facilmente visualizado nos valores apresentados nas Tabelas 18 e 19. A temperatura de fusão para o polipropileno concorda com os valores encontrados na literatura [53].

Chow e colaboradores obtiveram o mesmo resultado estudando um sistema semelhante a este e Scaffaro e colaboradores também não verificaram variações na  $T_m$  dos componentes da blendas Nylon-6/LDPE com a adição de um copolímero compatibilizante [52, 53].

Por outro lado, assim como ocorreu com os resultados referentes à cristalização, existem na literatura trabalhos em que são observadas modificações na temperatura e na entalpia de fusão devido à adição de compatibilizante [31, 34]. Em nosso sistema, essas variações não foram verificadas, estando de acordo com os resultados de Scaffaro e Chow [52, 53].

Os valores de grau de cristalinidade referentes ao Nylon-6 não variam nas blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM. Por outro lado, os valores de  $\chi_c$  referentes ao PP tendem a diminuir com a mistura e apresentar valores mais uniformes que as blendas Ny/PP, provavelmente, devido a diferenças na morfologia.

Como resumo das análises de DSC, pode-se afirmar que as blendas são imiscíveis e que não ocorre co-cristalização no sistema. Quanto à cristalização, o grau de cristalinidade da matriz não é influenciada pela fase dispersa, mas a cristalinidade das poliolefinas varia nas blendas.

**Tabela 19.** Valores de temperatura de fusão ( $T_m$ ), de entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e de grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) para as blendas Ny/PP/PPAM e para os polímeros puros obtidos a partir da análise de DSC (aquecimento a  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ ; atmosfera de argônio).

Blendas Ny/PP/PPAM	$T_m / ^\circ\text{C}$		$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$		$\chi_c / \%$	
	PP/PPAM	Nylon-6	PP/PPAM	Nylon-6	PP/PPAM	Nylon-6
92/(5+ 3)	157	221	5	45	33	26
90/(5+ 5)	157	221	5	46	26	27
87/(10+ 3)	157	221	7	44	28	27
85/(10+ 5)	157	220	7	45	25	28
82/(15+3)	157	220	22	37	26	24
80/(15+5)	157	220	10	43	26	28
PP	164	---	88	---	46	---
PPAM	160	---	88	---	46	---

### 4.3. Análise de índice de fluidez

A análise do índice de fluidez do fundido é um método barato, rápido e muito utilizado na indústria, principalmente para controle de qualidade. O índice de fluidez é inversamente proporcional à viscosidade dos polímeros no estado fundido e determina as condições de processamento para o material polimérico [54].

#### 4.3.1. Blendas Nylon-6/ polietileno

Nas Tabelas 20 a 22, encontram-se os valores de índice de fluidez (MFI) para o Nylon-6, para os três tipos de polietileno e para as blendas Ny/PE. Para as poliolefinas puras, as análises foram realizadas nas condições previstas pela

norma ASTM para o Nylon e nas condições previstas para o PE. Apenas os valores de MFI medidos nas condições do Nylon são apresentados nesta seção, já que, para comparação, é mais adequado utilizar estes valores.

Para as blendas Ny/PEr, é possível notar que o índice de fluidez tende a diminuir à medida que a concentração de PE reciclado aumenta, o que pode também ser observado no gráfico da Figura 13.

**Tabela 20.** Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PEr e para as blendas Ny/PEr (*Temperatura: 235 °C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s*).

Blendas Ny/ PEr	Índice de fluidez/ g (10 min) <sup>-1</sup>
Nylon-6	23,5 ± 0,4
PEr	0,45 ± 0,02
99/1	19,1 ± 0,5
97/3	18,7 ± 0,2
95/5	19,4 ± 0,3
93/7	18,8 ± 0,2
90/10	17,5 ± 0,6
85/15	13,7 ± 0,6

Em algumas blendas, a diminuição no valor do MFI pode ser consequência da formação de ligações entre as cadeias. Quando há este tipo de ligação, tanto o aumento da massa molar quanto o surgimento de ramificações faz com que haja uma maior resistência à fluidez do material e o valor do MFI diminui. A presença de grupos polares no polietileno reciclado pode estar promovendo uma certa interação entre suas cadeias e as do Nylon-6, o que provoca aumento na viscosidade do sistema.

Neste caso, contudo, é mais provável que a diminuição nos valores de MFI estar sendo causada pelo índice de fluidez bastante baixo do PEr que, mesmo quando sua proporção na blenda é pequena, é capaz de alterar a viscosidade da

mesma. Isso porque outras análises não são capazes de detectar a presença de grupos oxidados no PEr ou efeitos de compatibilização provocados por ele.

**Tabela 21.** Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PE-A e para as blendas Ny/PE -A (*Temperatura: 235 ° C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s*).

<b>Blendas Ny/PE-A</b>	<b>Índice de fluidez/g (10 min) <sup>-1</sup></b>
Nylon-6	23,5 ± 0,4
PE-A	15,5 ± 0,6
99/1	23,5 ± 0,6
97/3	24,0 ± 0,4
95/5	24,4 ± 0,5
92/7	24,5 ± 0,3
90/10	25,6 ± 0,5
85/15	26,3 ± 0,3

**Tabela 22.** Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PE-B e para as blendas Ny/PE-B (*Temperatura: 235 ° C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s*).

<b>Blendas Ny/PE-B</b>	<b>Índice de fluidez/g (10 min) <sup>-1</sup></b>
Nylon-6	23,5 ± 0,4
PE-B	19,4 ± 0,2
99/1	22,4 ± 0,2
97/3	23,1 ± 0,2
95/5	24,1 ± 0,1
92/7	25,5 ± 0,2
90/10	26,5 ± 0,2
85/15	27,4 ± 0,2

Para as outras duas blendas com polietileno, Ny/PE-A e Ny/PE-B, as variações observadas no valor do MFI são pequenas. Isso ocorre porque não há

ligações ou nenhum tipo de interação entre as cadeias dos homopolímeros capaz de alterar a viscosidade da mistura. Além disso, os valores de MFI para os polietilenos A e B medidos nas condições do Nylon-6 diferem pouco em relação ao MFI do Nylon puro e, assim, quando as blendas são preparadas não são observadas mudanças significativas no índice de fluidez.

#### 4.3.2. *Blendas Nylon-6/ polipropileno*

Nas Tabelas 23 e 24, encontram-se os valores de MFI para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM respectivamente. Os valores MFI das blendas Ny/PP também variam pouco em relação ao Nylon-6 puro, comportando-se de modo muito semelhante às blendas Ny/PE-A e Ny/PE-B, o que pode ser notado também na Figura 13.

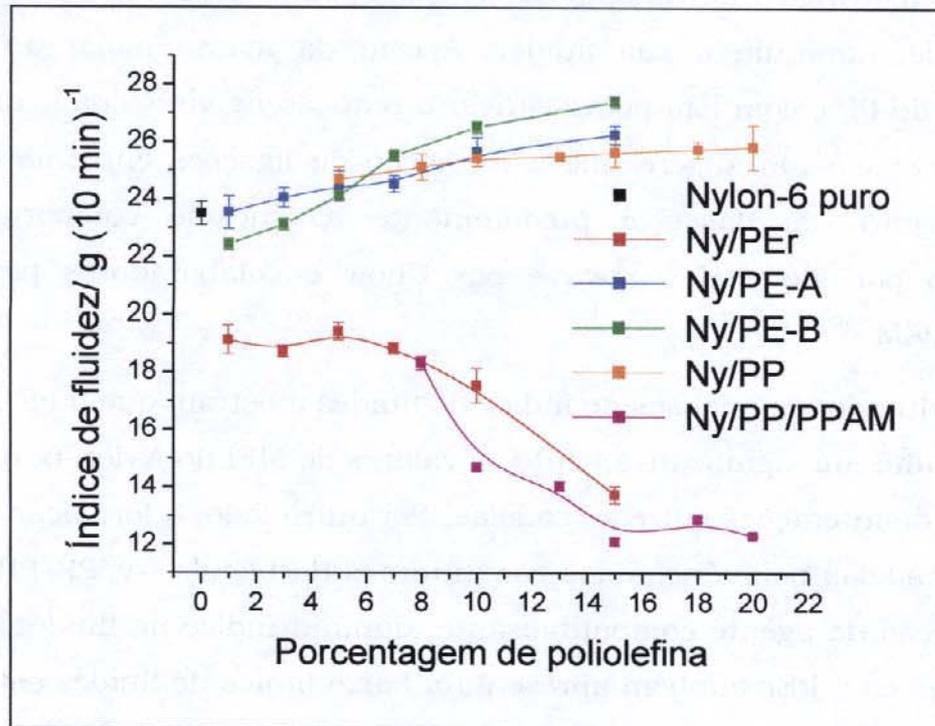
**Tabela 23.** Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PP e para as blendas Ny/PP (*Temperatura: 235 ° C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s*).

<b>Blendas Ny/PP</b>	<b>Índice de fluidez/g (10 min) <sup>-1</sup></b>
Nylon-6	23,5 ± 0,4
PP	1,6 ± 0,1
95/5	24,7 ± 0,4
92/8	25,1 ± 0,4
90/10	25,4 ± 0,3
87/13	25,5 ± 0,2
85/15	25,6 ± 0,5
82/18	25,7 ± 0,3
80/20	25,8 ± 0,8

Para as blendas Ny/PP/PPAM, o índice de fluidez diminui consideravelmente com o aumento da proporção de PP/PPAM. Isso é atribuído

à interação entre o PPAM e o Nylon-6. A ligação entre as cadeias dos dois polímeros restringe o movimento das cadeias poliméricas nas blendas e afeta a viscosidade, diminuindo sua fluidez. Apesar da massa molar do PPAM ser inferior à do PP e com isto poder causar a redução da viscosidade da blenda, o resultado observado sugere que a formação de ligações entre as cadeias na interface entre as fases é predominante. O mesmo comportamento foi observado por Ide e Hasegawa e por Chow e colaboradores para blendas Ny/PP/PPAM [28, 53].

Concluindo, as análises de índice de fluidez mostram que o PE-A, o PE-B e o PP não alteram significativamente os valores de MFI do Nylon-6, o que reflete ausência de interações entre as cadeias. Por outro lado, a formação de ligações entre as cadeias poliméricas dos constituintes da blenda Ny/PP/PPAM, devida à introdução do agente compatibilizante, diminui índice de fluidez da mesma. As blendas com PEr também apresentam baixo índice de fluidez em relação ao Nylon-6, mas isso não pode ser atribuído à formação de ligações entre as cadeias.



**Figura 13.** Variação do índice de fluidez em função da porcentagem de poliolefina.

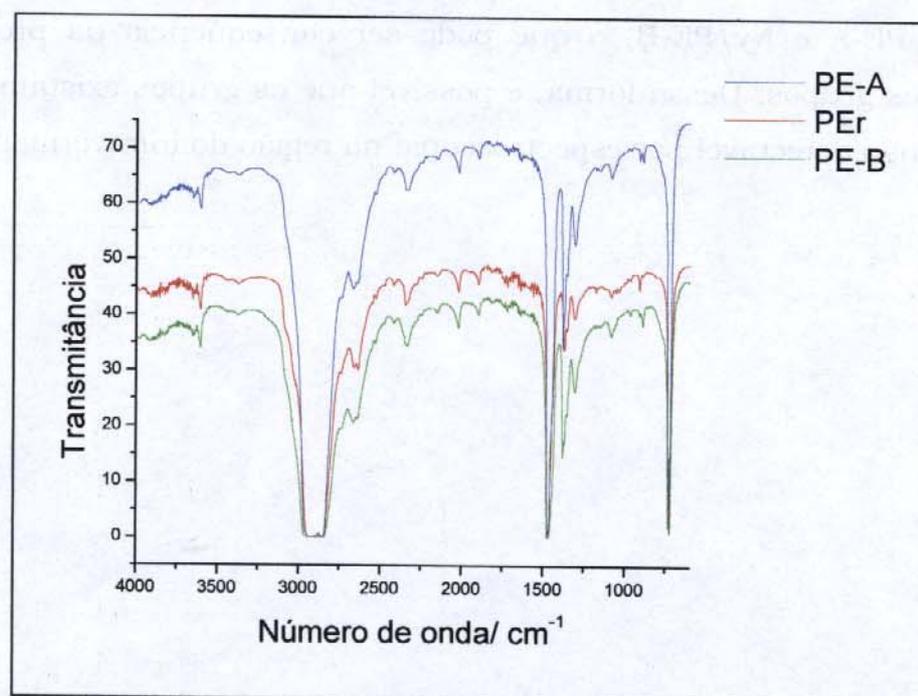
**Tabela 24.** Valores de índice de fluidez para o Nylon-6, para o PP e para as blendas Ny/PP/PPAM (Temperatura: 235 ° C; carga: 2,16 kg; tempo de corte: 30 s).

Blendas Ny/PP/PPAm	Índice de fluidez/g 10 min <sup>-1</sup>
Nylon-6	23,5 ± 0,4
PP	1,6 ± 0,1
92/(5+3)	18,3 ± 0,3
90/(5+5)	14,7 ± 0,1
87/(10+3)	14,0 ± 0,2
85/(10+5)	12,1 ± 0,1
82/ (15+3)	12,9 ± 0,1
80/(15+5)	12,3 ± 0,1

#### 4.4. Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 14, encontram-se os espectros de infravermelho para os três polietilenos estudados neste trabalho: PEr, PE-A e PE-B. Não se pode notar nenhuma diferença significativa entre os três espectros, sobretudo nas regiões em torno de  $1700\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que são as regiões em que aparecem, respectivamente, as bandas referentes à presença de carbonila (de ácidos, ésteres, lactonas, cetonas ou aldeídos) ou de hidroxila (de álcoois, ácidos ou hidroperóxidos).

Filardo e colaboradores irradiaram amostras de HDPE e de LDPE com raios  $\gamma$  na presença de  $\text{CO}_2$  e detectaram o aparecimento de picos em  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  referentes à formação de grupos C=O e OH decorrentes do processo de oxidação provocado pela incidência da radiação no material [55].



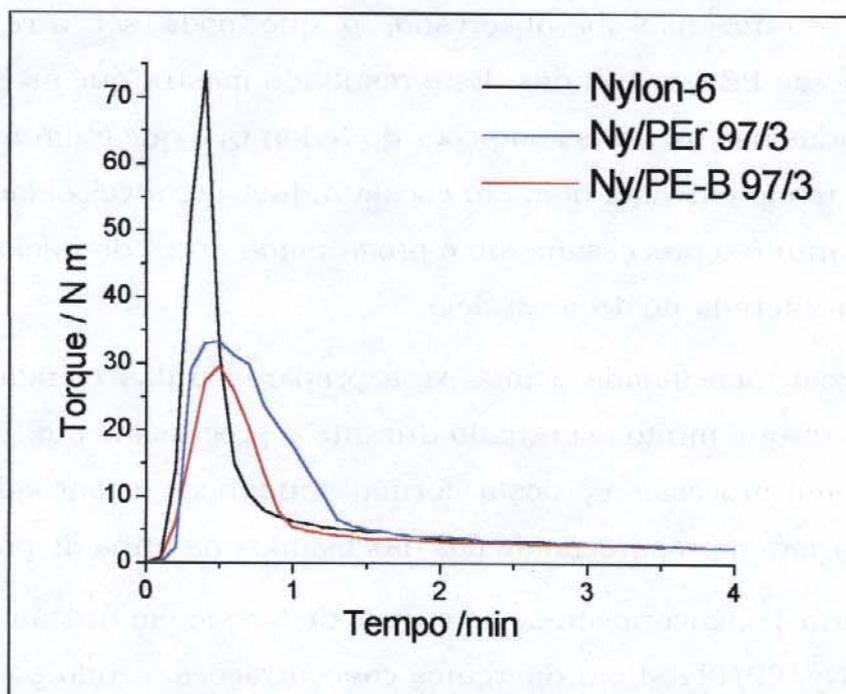
**Figura 14.** Espectros de infravermelho do PEr, do PE-A e do PE-B.

Outros pesquisadores utilizaram a espectroscopia no infravermelho para estudar variações na superfície do PE provocadas por radiação de microondas durante 90 s na ausência do agente oxidante  $\text{KMnO}_4$  e na presença do oxidante. Os resultados mostraram o aparecimento de dois picos na região de  $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$  e  $1566\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$  no PE oxidado após 90 s no microondas e na presença de agente oxidante, sendo atribuídos às vibrações de estiramento do grupo hidroxila e do grupo vinila respectivamente. Segundo os autores, os resultados revelam que a reação de oxidação somente ocorreu na amostra oxidada na presença de permanganato [56].

Mesmo não tendo sido observado o aparecimento de nenhum dos picos referentes a processos oxidantes na cadeia do polietileno com o processo de reciclagem, não se pode afirmar com segurança que não existam grupos polares na cadeia de PE, isso porque, nas análises de índice de fluidez, as blendas Ny/PEr mostraram um comportamento claramente diferenciado em relação às blendas Ny/PE-A e Ny/PE-B, o que pode ser conseqüência da presença de alguns desses grupos. Dessa forma, é possível que os grupos existam, mas em quantidade não detectável por espectroscopia na região do infravermelho.

#### 4.5. Curvas de Torque

Na Figura 15, encontram-se as curvas de torque em função do tempo para o Nylon-6 e para as blendas Ny/PEr e Ny/PE-B na proporção 97/3.



**Figura 15.** Curvas de torque em função do tempo para o Nylon-6 e para as blendas Ny/PEr 97/3 e Ny/PE-B 97/3 (60 rpm; temperatura: 240 °C).

O pico de torque logo no início do gráfico é chamado de pico de carregamento e é provocado pela introdução de material sólido no misturador. Com o material sólido, o torque necessário para manter a velocidade dos rotores aumenta até um máximo quando todo o material é introduzido na câmara do equipamento e, em seguida, diminui com a fusão do material até a sua estabilização quando todo o material já está fundido. Como o carregamento é manual, o pico de carregamento nem sempre é muito reproduzível.

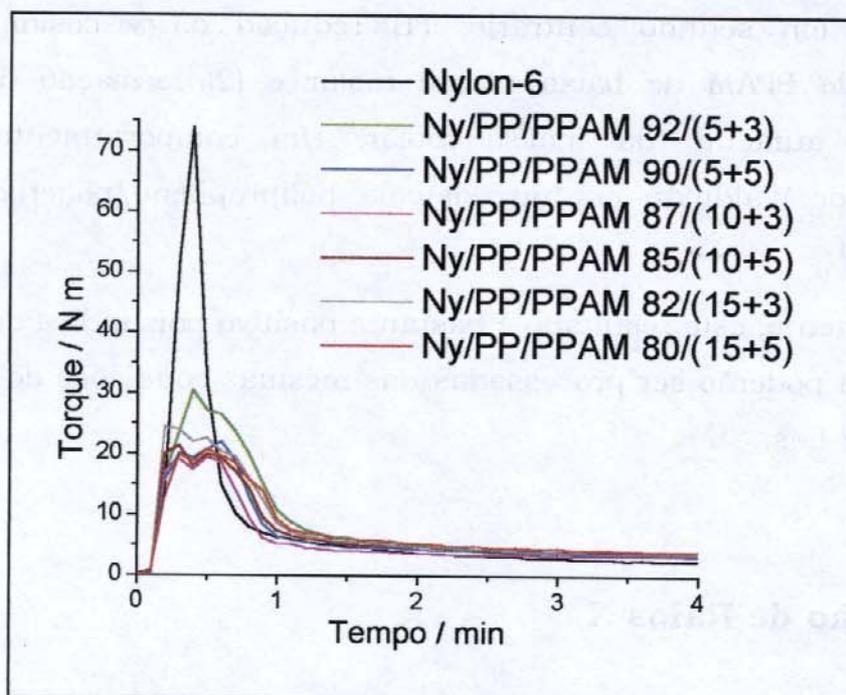
Após o pico de carregamento, as curvas de torque na região de estabilização são muito semelhantes e sofrem uma diminuição no torque igualmente pequena em função do tempo. Waldman, em sua dissertação de Mestrado, constatou que o torque do LDPE aumentava com o tempo no

misturador interno e concluiu que o polímero havia passado por processos de aumento de massa molar durante o processamento, passando a oferecer maior resistência ao fluxo <sup>[57]</sup>.

Nas blendas Ny/PE estudadas neste trabalho, o aumento do torque devido à presença do PE não foi observado, o que pode ser atribuído à baixa concentração de PE nas blendas. Este resultado mostra que as blendas podem ser processadas nas mesmas condições do Nylon-6, o que é um resultado muito importante, tendo em vista que, em escala industrial, a velocidade da rosca da extrusora durante o processamento é programada antes do início da extrusão e não pode ser alterada no decorrer dela.

Pela razão mencionada acima, se a preparação das blendas sofresse um aumento de torque muito acentuado durante o processamento, poderia ocorrer uma falha no processo e, desta forma, mudanças acentuadas no torque impossibilitariam a preparação de fios das blendas na linha de produção.

Na Figura 16, encontram-se as curvas de torque em função do tempo para as blendas Ny/PP/PPAM em diferentes concentrações, sendo possível verificar, observando as curvas, que elas apresentam um comportamento bastante semelhante ao das blendas Ny/PE.



**Figura 16.** Curvas de torque em função do tempo para o Nylon-6 e para as blendas Ny/PP/PPAM (60 rpm; temperatura: 240 °C).

Raval e colaboradores <sup>[58]</sup> estudaram blendas de Nylon-6 com LDPE funcionalizado com acrilato de butila na proporção 85/15 e obtiveram maiores valores de torque em relação às blendas com LDPE não funcionalizado. Os autores concluíram que este resultado foi consequência da ligação entre o Nylon-6 e os grupos acrilato. A formação de um copolímero ligando diferentes cadeias poliméricas leva a um aumento na massa molar do fundido e, conseqüentemente, a um aumento no torque necessário para manter a velocidade dos rotores de um reômetro.

Scaffaro e colaboradores também constataram um aumento de torque devido à formação de uma ligação entre a poliamida-6 e o copolímero etileno-ácido acrílico (PA-6-g-EAA) em blendas Ny/LDPE <sup>[52]</sup>.

Neste trabalho, embora as modificações na viscosidade dos polímeros devido à formação de copolímero tenha sido notada nas análises de índice de fluidez, não foram verificadas alterações relevantes no torque das blendas em função da adição do agente compatibilizante. É possível que estejam ocorrendo

dois efeitos em sentido contrário: (1) redução da viscosidade devido à introdução de PPAM de baixa massa molar e (2) formação do copolímero promovendo aumento da massa molar. Um comportamento similar foi observado por Waldman em um sistema polipropileno/polietileno de baixa densidade [57].

Novamente, este resultado é bastante positivo pois indica que as blendas Ny/PP/PPAM poderão ser processadas nas mesmas condições do Nylon-6 para fabricação de fios.

## **4.6. Difração de Raios X**

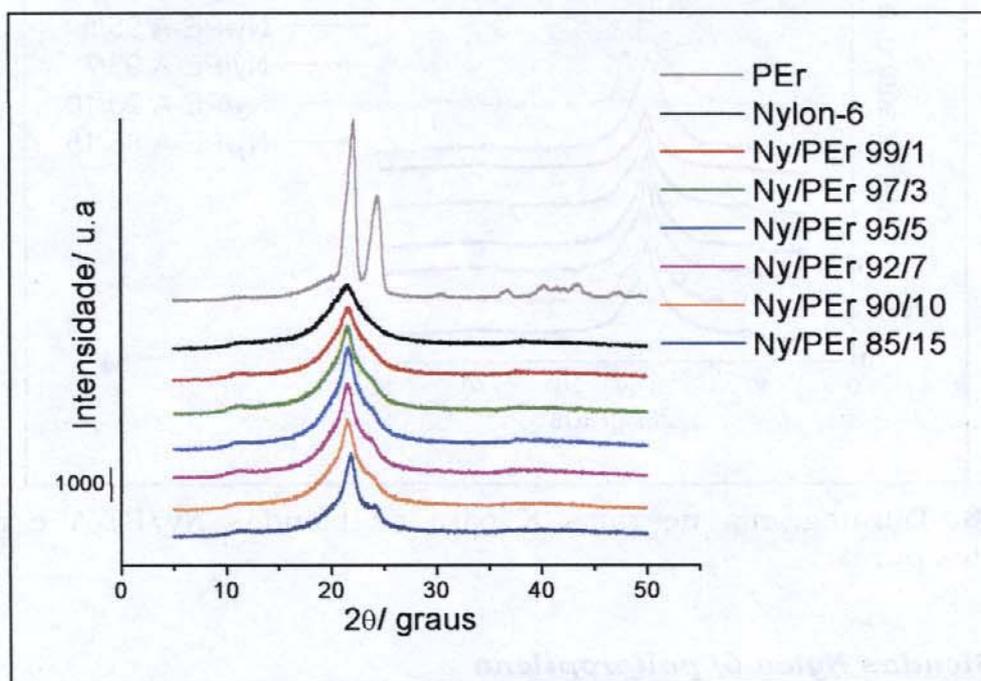
A difratometria de raios X de alto ângulo (WAXS) fornece informações sobre a estrutura cristalina de sólidos e é rotineiramente utilizada na determinação da cristalinidade, composição de fases, tamanho, perfeição e orientação dos cristalitos [50].

### **4.6.1. Blendas Nylon-6/ polietileno**

Na Figura 17, é possível visualizar os difratogramas de raios X para o Nylon-6, para o PEr e para as blendas Ny/PEr. No difratograma referente ao Nylon-6, é possível notar um pico bastante largo com máximo em  $21,6^\circ$  que, segundo dados encontrados na literatura, corresponde a três reflexões cristalinas que se encontram englobadas em um único pico:  $2\theta = 20,0^\circ$ ;  $20,8^\circ$  e  $22,6^\circ$  [13, 15].

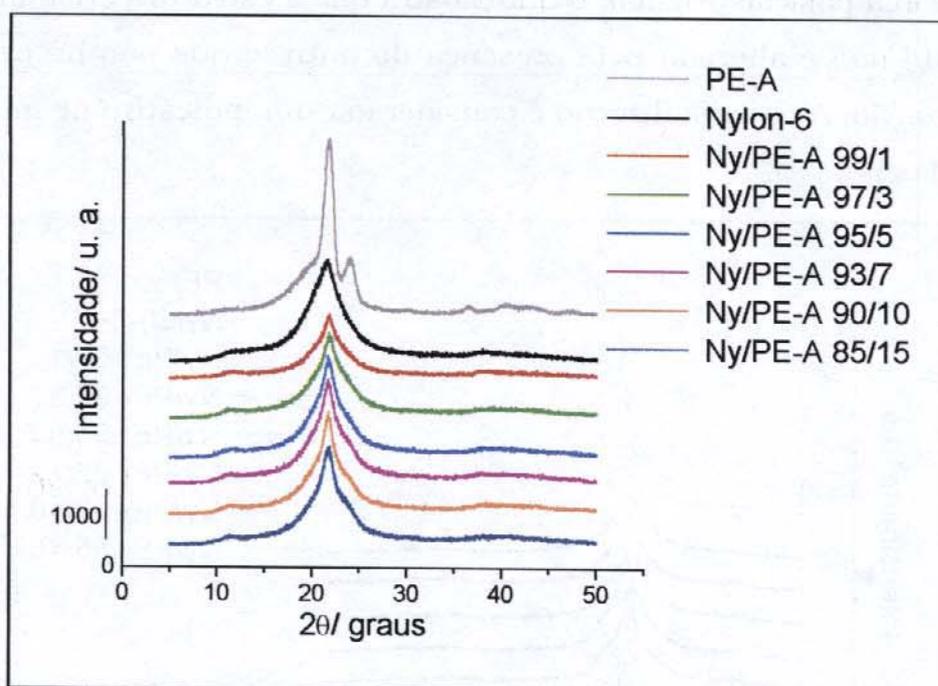
No difratograma referente ao polietileno, é possível notar duas reflexões cristalinas características do PE:  $2\theta = 22,1^\circ$  e  $24,1^\circ$ , valores que concordam com referências encontradas na literatura [59]. Nas blendas, é possível notar o

aparecimento gradual de um ombro referente ao polietileno, à medida que a proporção deste aumenta na mistura. O pico referente ao Nylon-6 não se desloca de sua posição original, o que mostra que a estrutura cristalina de cada componente não é alterada pela presença do outro e que não há evidência de co-cristalização. A co-cristalização é considerada um indicativo de miscibilidade nas blendas [13].



**Figura 17.** Difratoograma de raios X para as blendas Ny/PEr e para os componentes puros.

Um comportamento bastante semelhante pode ser observado nos difratogramas da Figura 18 para as blendas de Nylon-6 com PE-A: não há deslocamento na posição do pico característico do Nylon-6 e, portanto, não há co-cristalização, o que também concorda, com os resultados obtidos por DSC. É possível notar que, o pico em 24,1°, característico do PE, é menos intenso no PE-A que no PEr, então, o aparecimento do ombro nestas blendas é menos evidente.



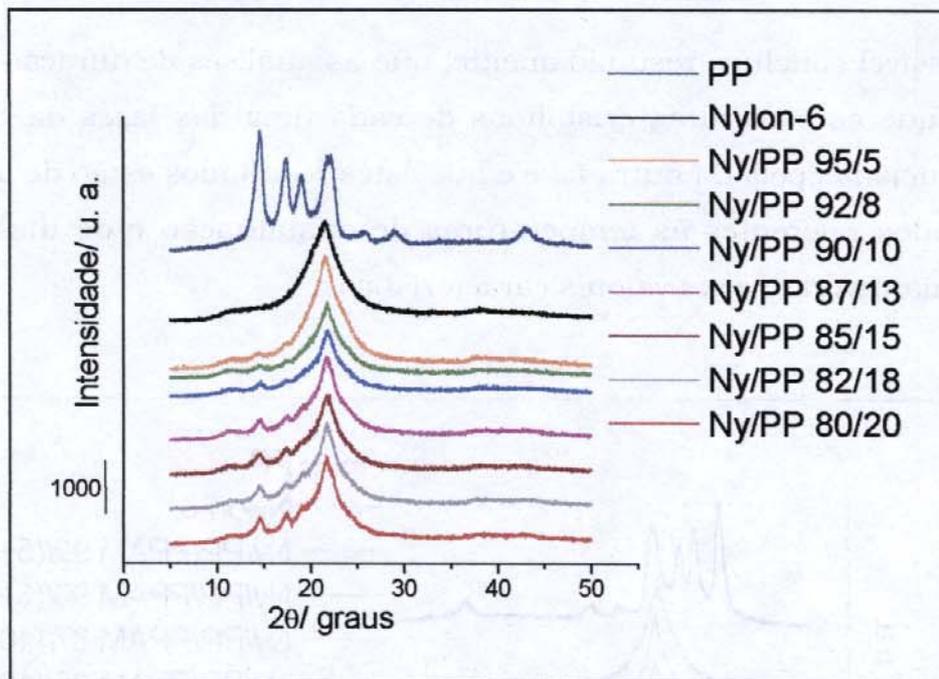
**Figura 18.** Difratograma de raios X para as blendas Ny/PE-A e para os componentes puros.

#### 4.6.2. *Blendas Nylon-6/ polipropileno*

Na Figura 19, encontram-se os difratogramas de raios X para o Nylon-6, para o PP e para as blendas Ny/PP. No difratograma referente ao PP, é possível notar os seguintes picos referentes às reflexões cristalinas:  $2\theta = 14,7^\circ$ ;  $17,5^\circ$ ;  $19,1^\circ$ ;  $22,0^\circ$ ;  $25,8^\circ$  e  $29,1^\circ$ , que concordam com valores encontrados na literatura [13, 15].

Nas blendas, o pico mais relevante é do Nylon-6, o componente em maior proporção. Pequenos picos referentes ao polipropileno começam a aparecer à medida que sua proporção aumenta nas blendas e é possível verificar que o ângulo em que esses picos ocorrem não se altera em relação à sua posição no polipropileno puro, o que indica que o processo de mistura novamente não

alterou a estrutura cristalina dos componentes e que a cristalização de cada fase ocorre independentemente. O mesmo comportamento foi observado por outros autores para sistemas semelhantes a este [13, 15, 34, 60].



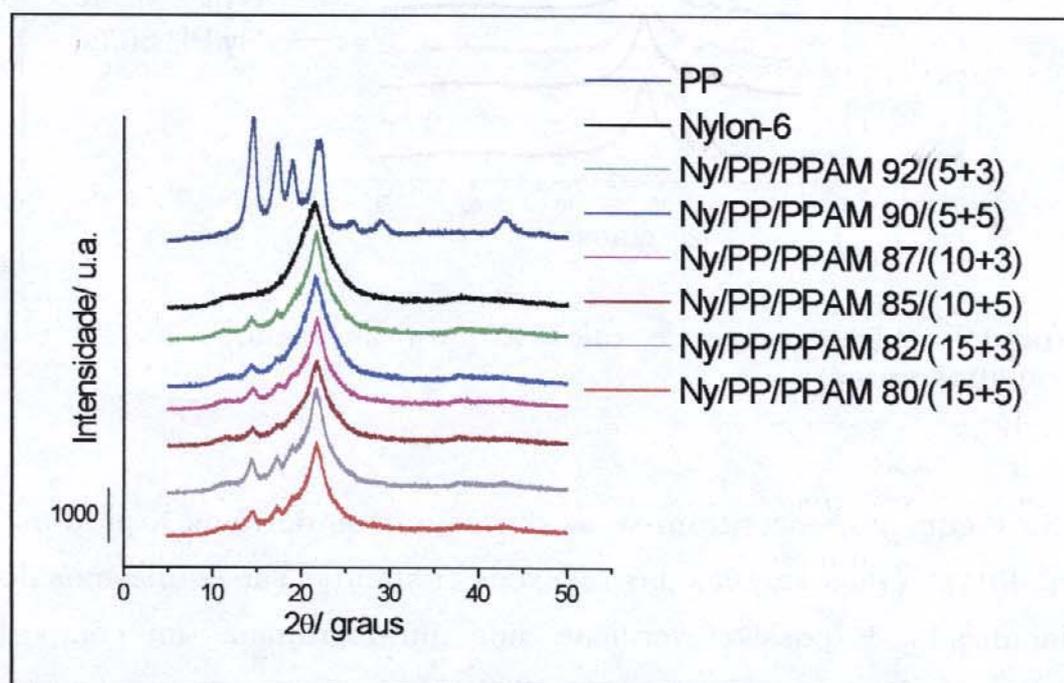
**Figura 19.** Difratoograma de raios X para as blends Ny/PP e para os componentes puros.

Na Figura 20, encontram-se os difratogramas de raios X para as blends Ny/PP/PPAM, cujos ângulos das reflexões cristalinas são os mesmos do PP não funcionalizado. É possível verificar, nos difratogramas, um comportamento bastante semelhante ao das blends Ny/PP, ou seja, a estrutura cristalina de uma das fases não sofre interferência da outra.

Alguns autores afirmam que, se houver uma certa dispersão dos componentes na fase amorfa devido à compatibilização, é possível notar nos difratogramas uma diminuição na intensidade relativa das reflexões do Nylon-6 e um aumento no halo amorfo [13, 60].

Não é possível fazer estas mesmas observações para este sistema, já que não há diminuição na intensidade relativa do pico referente ao Nylon-6. Estes resultados concordam com os obtidos por DSC em relação à cristalinidade do Nylon-6.

É possível concluir, resumidamente, que as análises de difração de raios X mostram que as estruturas cristalinas de cada uma das fases da blenda não são influenciadas pela da outra fase e que estes resultados estão de acordo com os resultados referentes às temperaturas de cristalização e de fusão de cada fase que mantiveram seus valores característicos.



**Figura 20.** Difratograma de raios X para as blendas Ny/PP/PPAM e para os componentes puros.

#### 4.7. Ensaio mecânico de tração

Algumas das definições de termos e símbolos relativos aos ensaios de tração em polímeros encontram-se transcritas a seguir, para facilitar a compreensão da discussão dos resultados desta parte do trabalho.

*Tensão de tração nominal* ( $\sigma$ ) é a razão entre a carga ou força de tração (F) e a área mínima da seção transversal do corpo de prova antes do ensaio ( $A_0$ ) ( $\sigma=F/A_0$ ) e é expressa em MPa [45].

*Deformação* ( $\epsilon$ ) é a razão da variação da distância entre duas marcas em uma determinada região do corpo de prova após a aplicação de uma certa tensão ( $\Delta L$ ) e da distância entre as marcas antes do ensaio ( $L_0$ ) ( $\epsilon = (\Delta L/L_0)$ ). A deformação é adimensional, mas pode ser expressa como deformação percentual ( $\epsilon \times 100 \%$ ) [45].

*Módulo de Young* ( $E$ ), ou módulo de elasticidade, é a razão entre a tração nominal e a deformação correspondente ( $E=\sigma/\epsilon$ ) abaixo do limite de proporcionalidade do material. Limite de proporcionalidade é a maior tensão que o material é capaz de suportar sem qualquer desvio da proporcionalidade entre a tensão e a deformação (lei de Hooke) [45].

*Ponto de escoamento* é o primeiro ponto da curva tensão deformação no qual ocorre um aumento na deformação sem um aumento na tensão. Apenas os materiais para os quais a curva tensão *versus* deformação exibe um ponto de inclinação igual a zero podem ser considerados como tendo um ponto de escoamento [45].

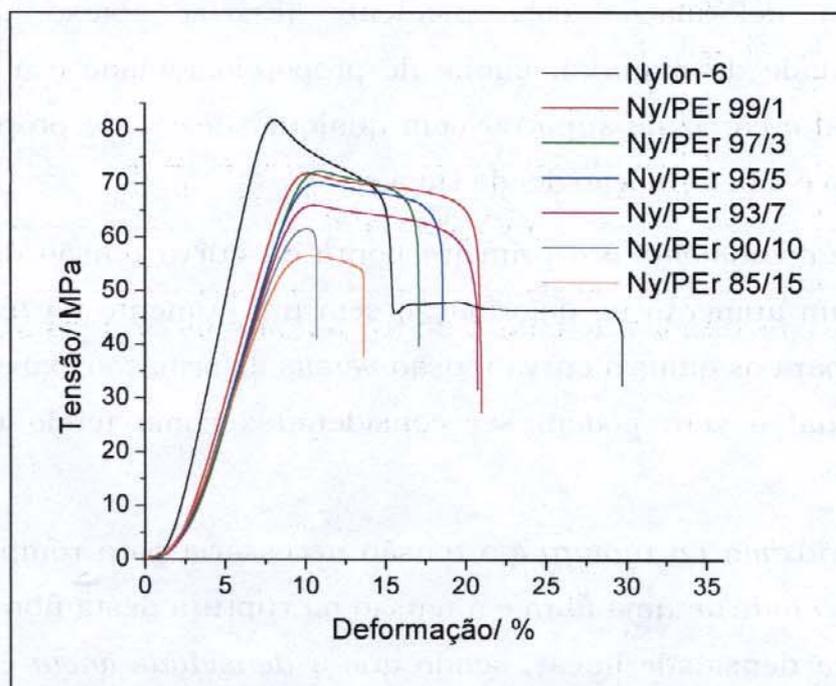
*Tensão máxima na ruptura* é a tensão necessária para romper o corpo de prova. A *tenacidade* de uma fibra é a tensão na ruptura desta fibra expressa em função da sua densidade linear, sendo que a *densidade linear* é a massa em gramas de 1000 m de fio e é expressa em tex [3].

*Alongamento máximo na ruptura* é o aumento no comprimento da amostra provocado pelo ensaio de tração. É expresso da mesma forma como a deformação, como uma porcentagem em relação ao comprimento original.

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em corpos de prova injetados segundo a norma D 638.

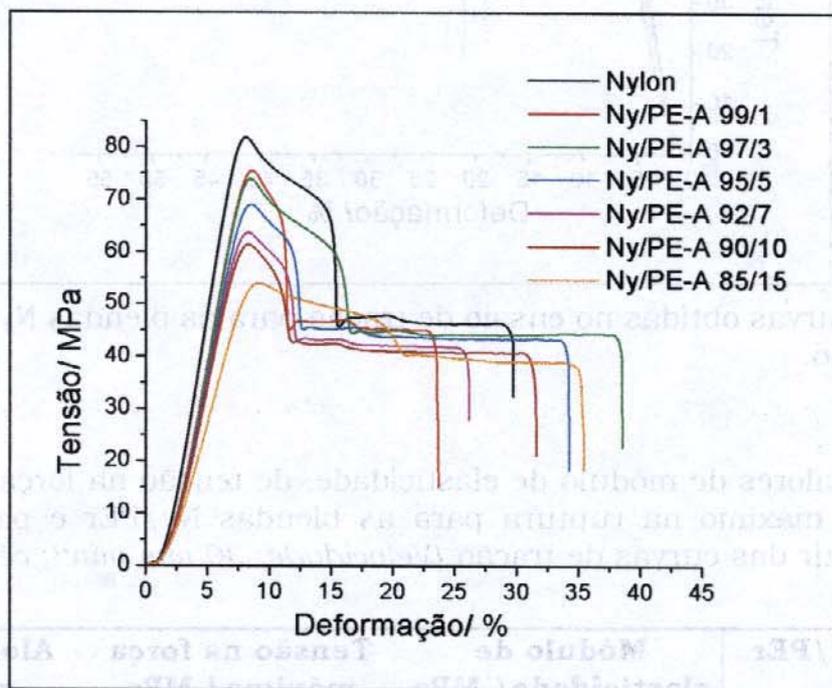
#### 4.7.1. Blendas Nylon-6/ polietileno

Nas Figuras 21 a 23, encontram-se as curvas de tração *versus* deformação para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B respectivamente. Cada uma das curvas foi escolhida dentre o conjunto de 12 curvas obtidas para cada amostra, considerando-se a que mais representava o comportamento médio do conjunto em relação aos valores do módulo de Young e de tensão na força máxima.

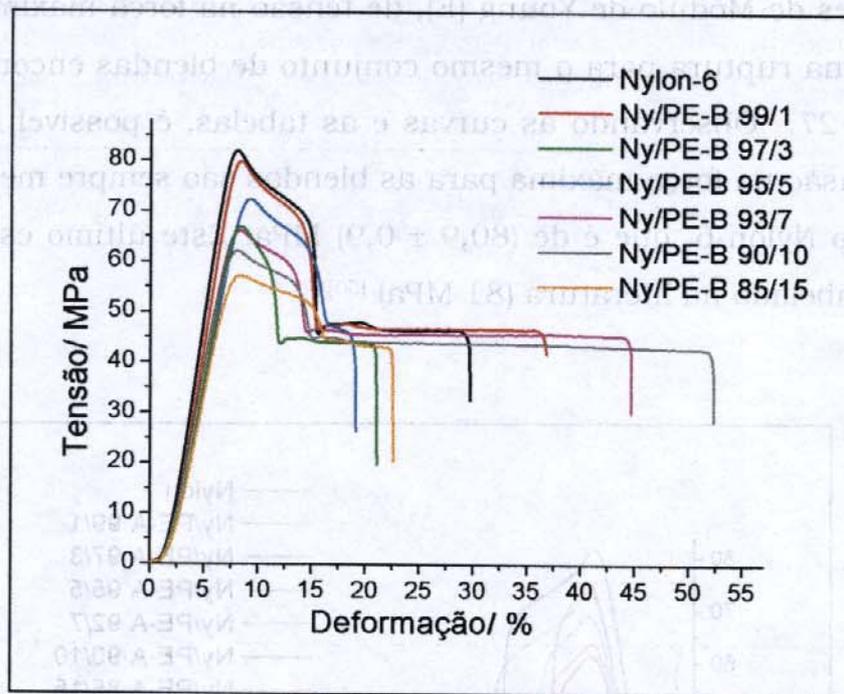


**Figura 21** . Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PEr e para o Nylon-6.

Os valores de Módulo de Young (E), de tensão na força máxima ( $\sigma_{\max}$ ) e de alongamento na ruptura para o mesmo conjunto de blendas encontram-se nas Tabelas 25 a 27. Observando as curvas e as tabelas, é possível notar que os valores de tensão na força máxima para as blendas são sempre menores que os valores para o Nylon-6, que é de  $(80,9 \pm 0,9)$  MPa. Este último está de acordo com o valor tabelado na literatura (81 MPa) [50].



**Figura 22.** Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PE-A e para o Nylon-6.



**Figura 23.** Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PE-B e para o Nylon-6.

**Tabela 25.** Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas Ny/PEr e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração (Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N).

Blendas Ny/PEr	Módulo de elasticidade/ MPa	Tensão na força máxima/ MPa	Alongamento na ruptura/ %
Nylon-6	1479 ± 14	80,9 ± 0,9	21 ± 12
99/1	1291 ± 28	74,0 ± 1,2	15 ± 5
97/3	1285 ± 15	73,9 ± 0,6	13 ± 2
95/5	1202 ± 32	69,1 ± 0,7	16 ± 2
93/7	1148 ± 21	65,8 ± 0,8	18 ± 2
90/10	1105 ± 24	62,7 ± 1,3	13 ± 4
85/15	1000 ± 18	56,5 ± 0,5	13 ± 1

**Tabela 26.** Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas Ny/PE-A e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração (*Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N*).

<b>Blendas Ny/PE-A</b>	<b>Módulo de elasticidade/MPa</b>	<b>Tensão na força máxima/ MPa</b>	<b>Alongamento na ruptura/ %</b>
Nylon-6	1479 ± 14	80,9 ± 0,9	21 ± 12
99/1	1354 ± 15	75,5 ± 1,5	26 ± 6
97/3	1351 ± 16	73,6 ± 0,5	38 ± 20
95/5	1263 ± 40	66,5 ± 3,7	21 ± 13
93/7	1209 ± 18	64,3 ± 1,6	71 ± 53
90/10	1165 ± 15	61,2 ± 0,7	81 ± 53
85/15	1033 ± 11	54,0 ± 0,5	36 ± 16

**Tabela 27.** Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas Ny/PE-B e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração (*Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N*).

<b>Blendas Ny/PE-B</b>	<b>Módulo de elasticidade/MPa</b>	<b>Tensão na força máxima/ MPa</b>	<b>Alongamento na ruptura/ %</b>
Nylon-6	1479 ± 14	80,9 ± 0,9	21 ± 12
99/1	1422 ± 13	79,1 ± 1,0	23 ± 10
97/3	1330 ± 18	72,3 ± 1,3	18 ± 11
95/5	1260 ± 17	68,4 ± 0,8	15 ± 5
93/7	1214 ± 18	65,1 ± 1,2	28 ± 27
90/10	1178 ± 18	61,6 ± 0,8	29 ± 15
85/15	1097 ± 14	56,2 ± 1,4	32 ± 25

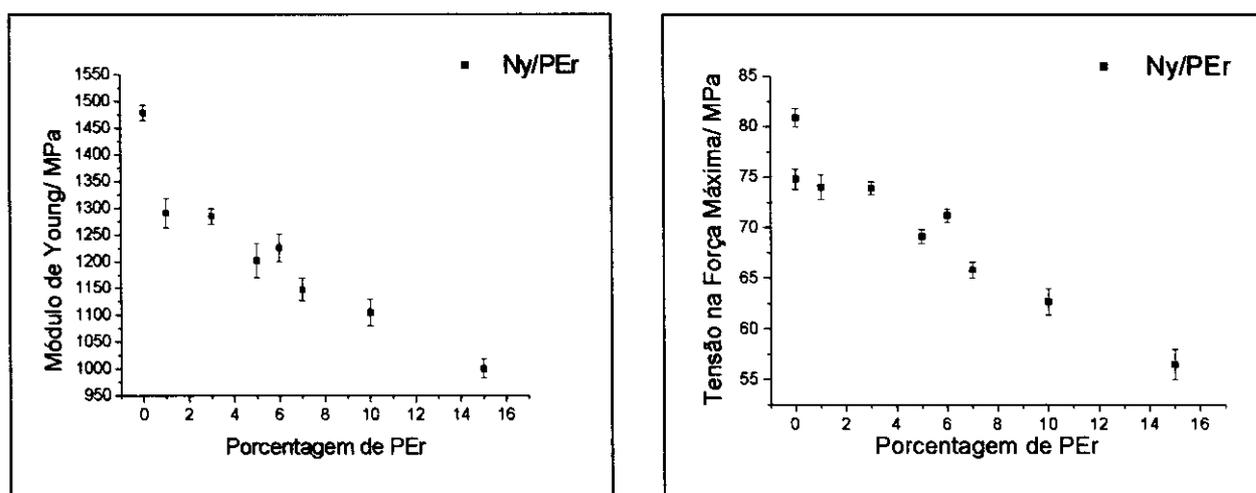
Os valores de Módulo de Young e de tensão na força máxima sempre diminuem com o aumento da proporção de polietileno nas blendas, independente do tipo de polietileno utilizado.

Os valores de alongamento máximo na ruptura não apresentam qualquer tendência em função da composição da blenda, uma vez que os desvios-padrão destas medidas são muito grandes.

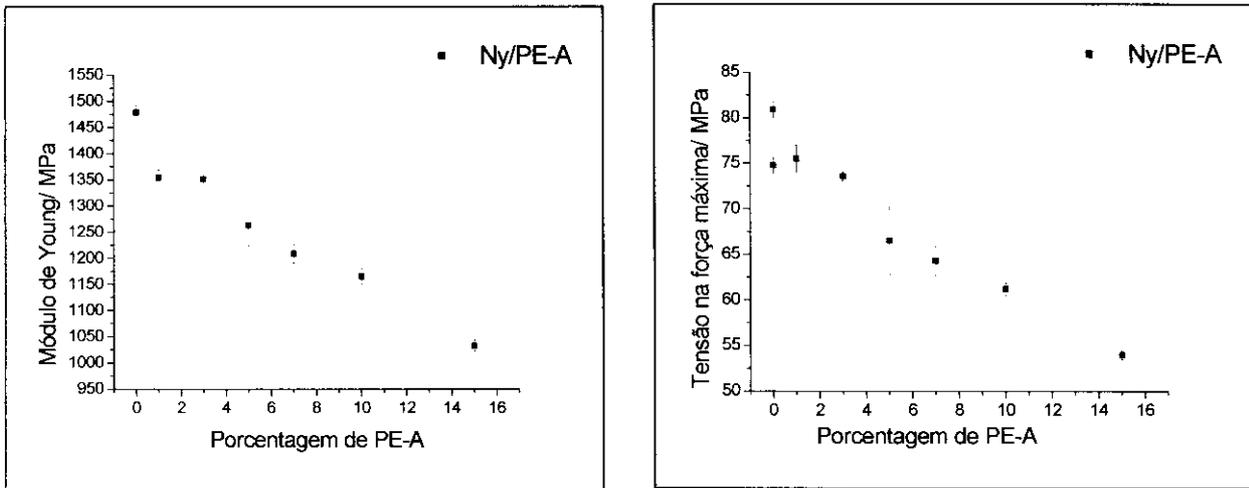
Nas Figuras 24 a 26, encontram-se os gráficos dos valores de módulo de Young ( $E$ ) e de tensão na força máxima ( $\sigma_{\max}$ ) em função da proporção de polietileno para as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B. Observando os gráficos, é possível notar que tanto os valores de  $E$  quanto os valores de  $\sigma_{\max}$  diminuem linearmente com a adição de PE.

Além disso, pode-se dizer que a adição dos três tipos de PE modifica de forma semelhante os valores de tensão na força máxima do Nylon-6. Por exemplo, a adição de 3% de PEr ao Nylon diminui o valor de  $\sigma_{\max}$  de 80,9 para 73,9 MPa, enquanto a adição de 3% de PE-A ou PE-B diminui a  $\sigma_{\max}$  para 73,6 e 72,3 MPa respectivamente.

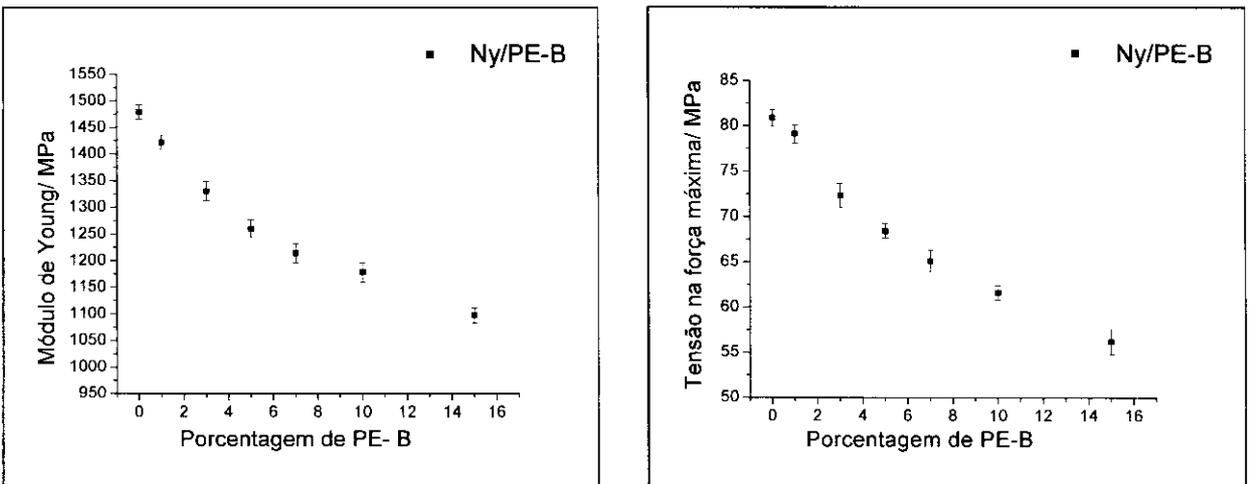
A adição de 5% de PE-A diminui o valor de  $E$  do Nylon-6 de 1479 para 1263 MPa e a adição da mesma quantidade de PE-B, que diminui para 1260 MPa. Em relação aos valores do Módulo de Young, as blendas Ny/PE-A e Ny/PE-B apresentam resultados similares.



**Figura 24.** Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da proporção de PEr nas blendas Ny/PEr.



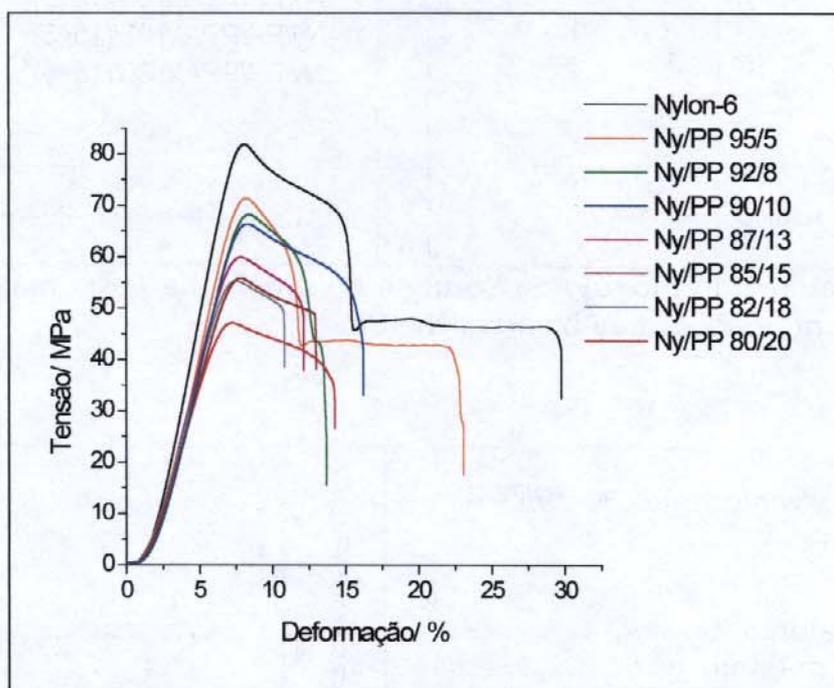
**Figura 25.** Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de PE-A nas blendas Ny/PE-A.



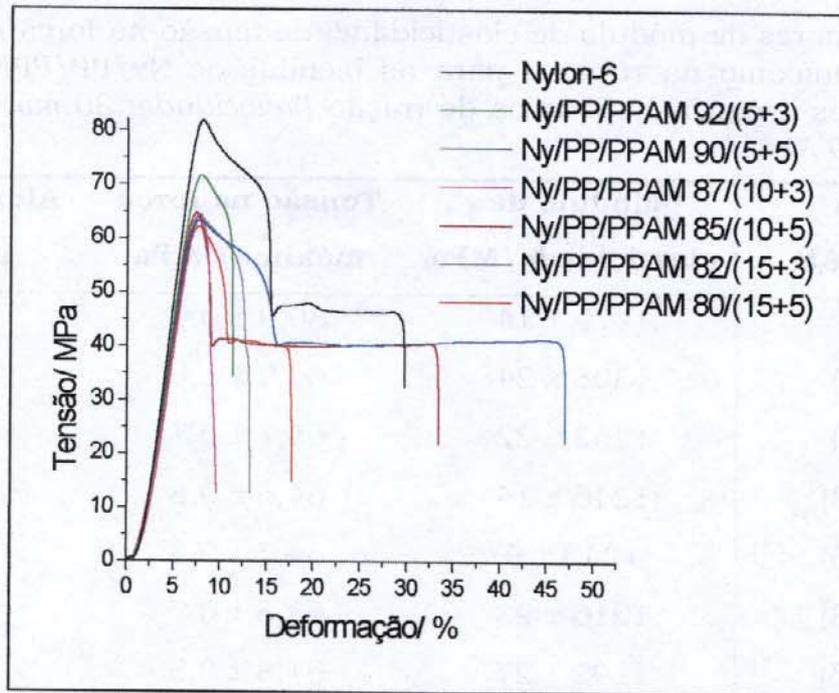
**Figura 26.** Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de PE-B nas blendas Ny/PE-B.

#### 4.7.2. *Blendas Nylon-6/ polipropileno*

Nas Figuras 27 e 28, encontram-se as curvas de tração para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM e nas Tabelas 28 e 29, os valores correspondentes de módulo de elasticidade, tensão na força máxima e alongamento máximo.



**Figura 27.** Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PP e para o Nylon-6.



**Figura 28.** Curvas obtidas no ensaio de tração para as blendas Ny/PP/PPAM e para o Nylon-6.

**Tabela 28.** Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo para as blendas de Ny/PP e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração (*Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N*).

Blendas Ny/PP	Módulo de elasticidade/ MPa	Tensão na força máxima/ MPa	Alongamento na ruptura/ %
Nylon-6	1479 ± 14	80,9 ± 0,9	21 ± 12
95/5	1355 ± 17	70,4 ± 2,3	21 ± 22
92/8	1248 ± 22	67,6 ± 1,1	14 ± 4
90/10	1258 ± 20	66,3 ± 0,7	13 ± 2
87/13	1150 ± 25	58,3 ± 6,0	11 ± 2
85/15	1062 ± 12	55,8 ± 0,4	12 ± 1
82/18	1049 ± 19	55,1 ± 0,5	10 ± 2
80/20	961 ± 55	45,4 ± 2,2	16 ± 5

**Tabela 29.** Valores de módulo de elasticidade, de tensão na força máxima e de alongamento máximo na ruptura para as blendas de Ny/PP/PPAM e para o Nylon-6 obtidos a partir das curvas de tração (*Velocidade: 30 mm min<sup>-1</sup>; célula de carga: 5000 N*).

<b>Blendas Ny/PP/PPAM</b>	<b>Módulo de elasticidade/MPa</b>	<b>Tensão na força máxima/ MPa</b>	<b>Alongamento na ruptura/%</b>
Nylon-6	1479 ± 14	80,9 ± 0,9	21 ± 12
92/(5+3)	1308 ± 24	64,9 ± 1,9	10 ± 4
90/(5+5)	1262 ± 22	65,7 ± 0,7	20 ± 8
87/(10+3)	1246 ± 14	64,6 ± 0,8	18 ± 6
85/(10+5)	1243 ± 9	64,7 ± 0,3	38 ± 25
82/(15+3)	1216 ± 23	63,5 ± 0,7	31 ± 44
80/(15+5)	1192 ± 27	61,8 ± 0,5	31 ± 15

Comparando os valores das Tabelas 28 e 29, em que se encontram os valores de módulo de Young e de tensão na força máxima em função da porcentagem de polipropileno para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM respectivamente, é possível afirmar que a adição de anidrido maleico melhorou consideravelmente a resistência à tração das blendas Ny/PP.

De uma forma geral, pode-se afirmar que, tanto os valores do módulo de elasticidade quanto os valores da tensão na força máxima, diminuem com a adição de PP e de PPAM, mas a diminuição é menor nas blendas que contêm anidrido maleico. Por exemplo, a adição de 15% de polipropileno, reduz o módulo de Young do Nylon puro de 1479 MPa para 1063 MPa, enquanto a adição de 15% de PP modificado com 0,03% de anidrido maleico reduz o valor de 1479 MPa para 1243 MPa.

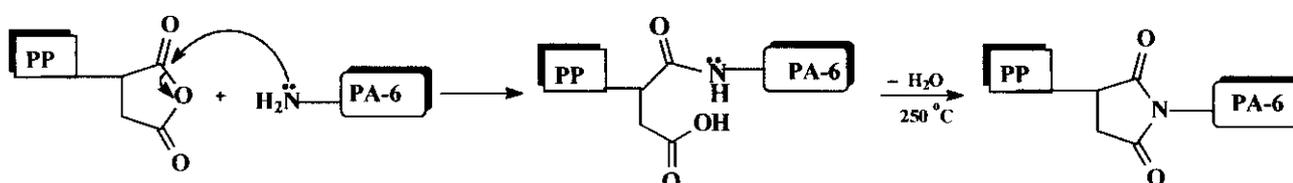
A adição de 20 % de PP virgem ao Nylon-6 diminui o valor de sua tensão na força máxima de 80,9 MPa para 45,4 MPa. Por outro lado, a adição de 20% de PP com 0,05% de anidrido maleico diminui menos a tensão na força máxima: de 80,9 MPa para 61,8 MPa.

Ide e Hasegawa, estudando um sistema semelhante, notaram considerável aumento nos valores de tensão na força máxima e de alongamento máximo com a adição do agente compatibilizante em quantidades crescentes às blendas Ny/PP [28].

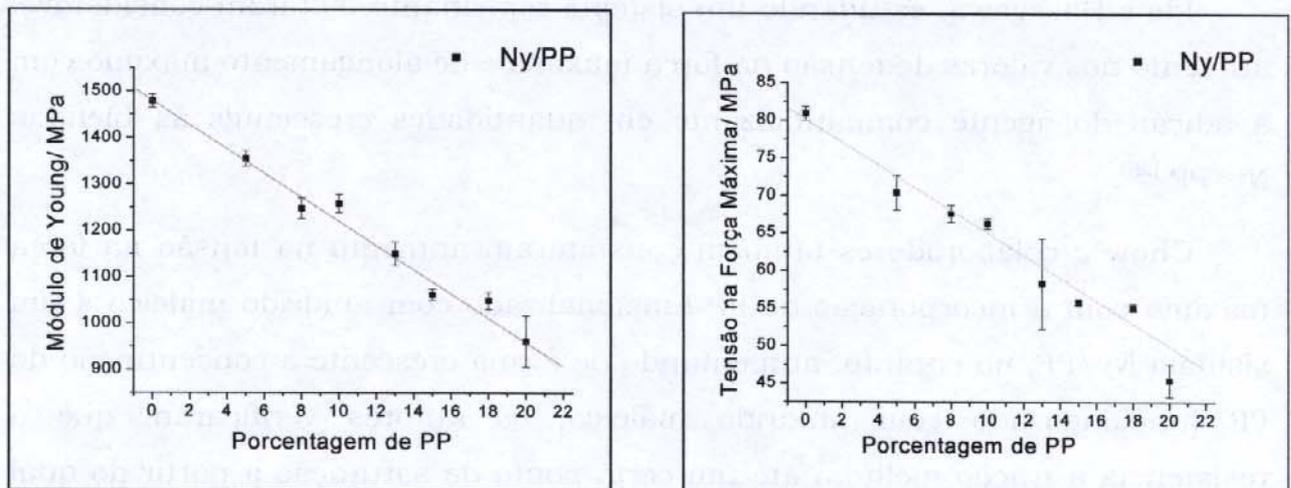
Chow e colaboradores também constataram aumento na tensão na força máxima com a incorporação de PP funcionalizado com anidrido maleico a um sistema Ny/PP, no entanto, aumentando de forma crescente a concentração do PP funcionalizado com anidrido maleico, os autores verificaram que a resistência à tração melhora até um certo ponto de saturação a partir do qual começa a reduzir em função do efeito de plastificação provocado pelo PPAM de baixa massa molar [53].

A melhoria nos valores de tensão na força máxima e no alongamento são explicadas, pelos autores citados acima, a partir da formação de um copolímero que liga fortemente as duas fases do sistema, melhorando consideravelmente a adesão interfacial [28, 53].

A interação química proposta entre a poliamida o PP e o PPMA ocorre por meio da reação entre o grupamento carboxílico do anidrido maleico ligado ao polipropileno e a amina terminal da poliamida. Esta ligação aumenta a coesão nas interfaces do sistema, diminui a tensão interfacial e promove um aumento na resistência à tração [22, 28, 30, 53]. A mesma reação é responsável pelo efeito de compatibilização observado neste trabalho.

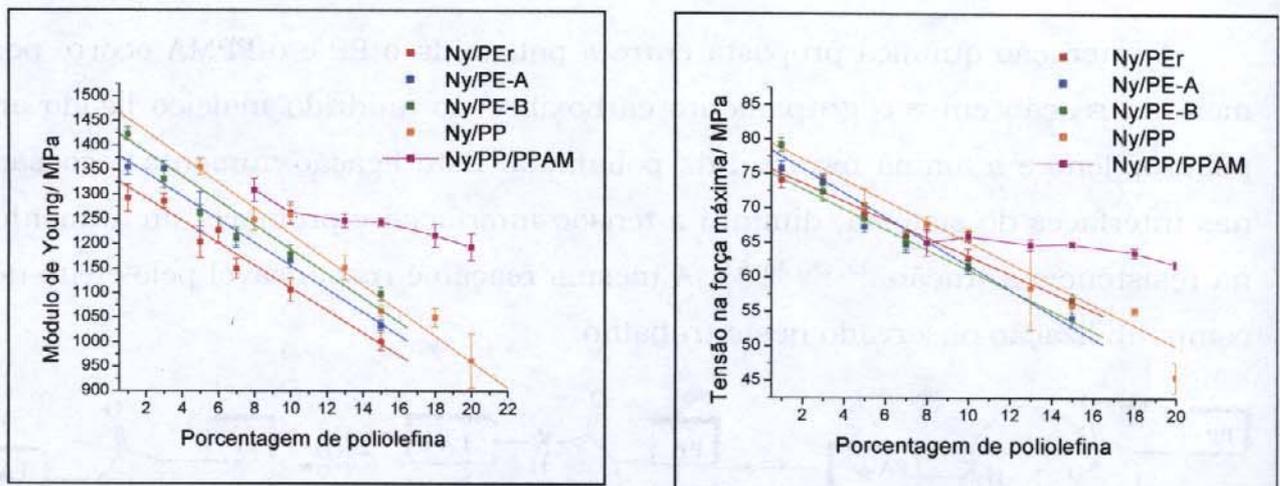


**Figura 29.** Reação entre o grupo carboxílico do anidrido maleico e o grupo amina terminal da poliamida [28, 30].



**Figura 30.** Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de PP nas blendas Ny/PP.

Na Figura 31, encontram-se as curvas de variação do módulo de Young e de tensão na força máxima em função da porcentagem de poliolefina resumindo todas as blendas para facilitar a visualização das variações entre elas.



**Figura 31.** Valores do módulo de Young e da tensão na força máxima em função da porcentagem de poliolefina nas blendas.

O ensaio mecânico de tração é muito importante para a caracterização das blendas, neste caso, uma vez que o objetivo final do trabalho é a preparação de fios. Os resultados mostram que a adição de compatibilizante em proporção adequada pode levar à produção de fios a partir das blendas com

características de tração mais próximas às do Nylon-6 puro e que é possível controlar estas propriedades variando a concentração de PP.

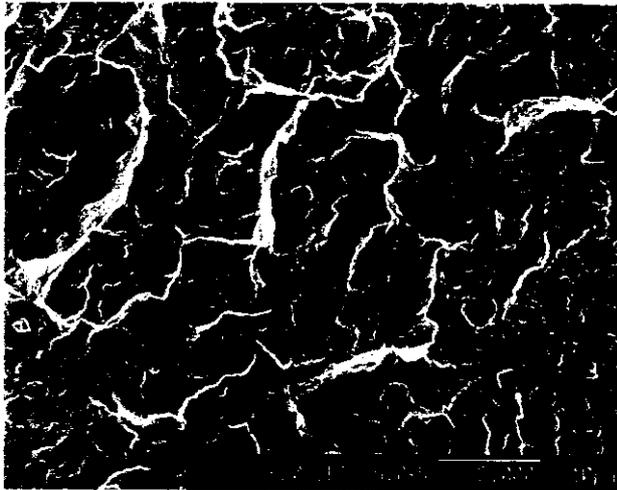
Considerando os ensaios de tração para todas as blendas, pode-se dizer que não são observadas diferenças significativas entre as blendas Ny/PEr, Ny/PE-A e Ny/PE-B. Por outro lado, a blenda Ny/PP/PPAM apresenta resultados bem superiores em relação à blenda Ny/PP não compatibilizada e às demais blendas. Assim, estes resultados indicam que esta blenda é a mais adequada para a preparação de fios.

#### **4.8. Microscopia eletrônica de varredura**

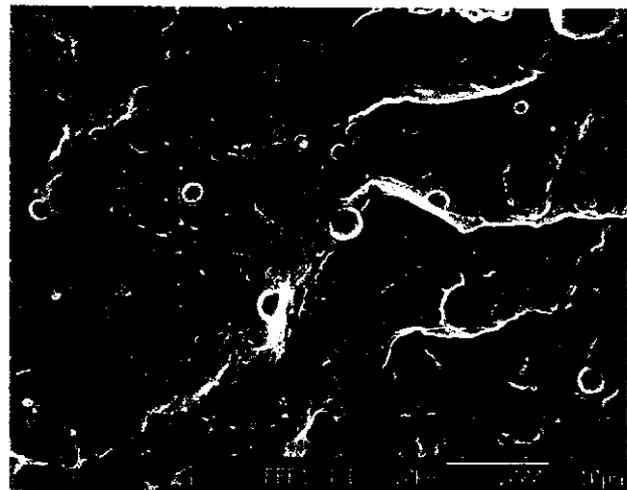
A morfologia de blendas é de fundamental importância para as suas propriedades finais. A morfologia depende da composição, da viscosidade dos componentes, da tensão interfacial, da quantidade de agente compatibilizante e de parâmetros que dependem do processamento como tempo e velocidade de mistura [22, 61].

##### **4.8.1. Blendas Nylon-6/ polietileno**

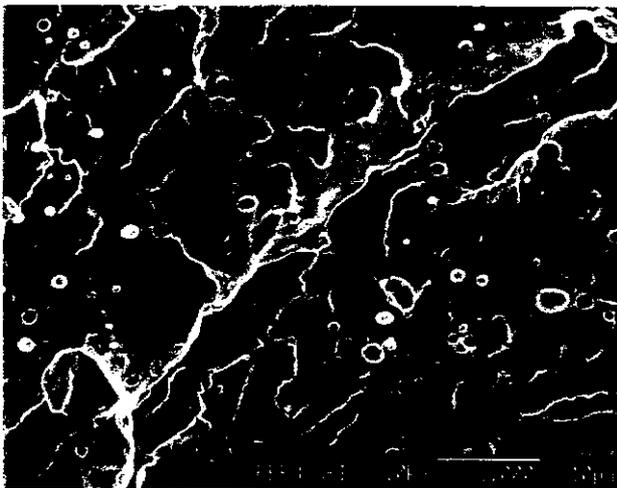
Na Figura 32 abaixo, é apresentada a micrografia de superfície de fratura criogênica da amostra de Nylon-6 puro, em que é possível notar uma matriz contínua de Nylon. Nas Figuras 33 a 39, encontram-se as fraturas das blendas Ny/PEr em diferentes composições. É possível verificar, nestas figuras, domínios de polietileno reciclado dispersos na matriz, o que caracteriza o sistema como bifásico.



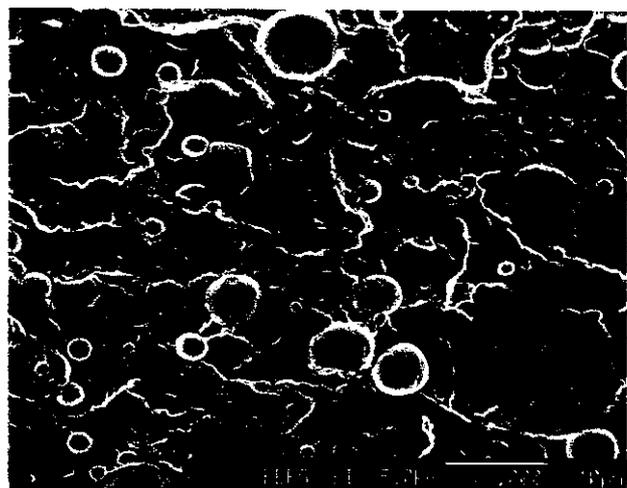
**Figura 32:** Micrografia da fratura da amostra de Nylon-6.



**Figura 33:** Micrografia da fratura da blenda de Ny/PEr 99/1.



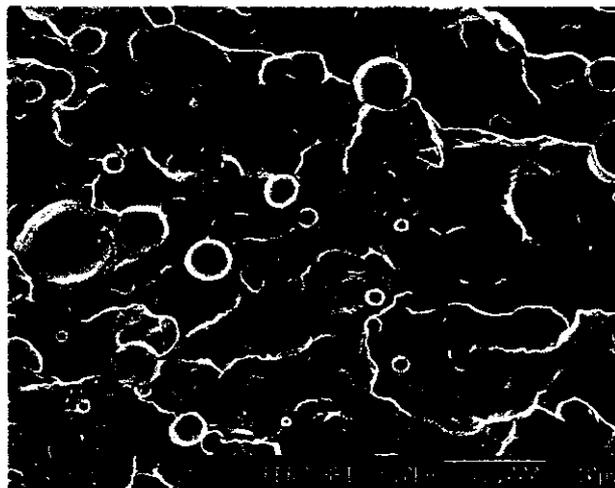
**Figura 34:** Micrografia da fratura da blenda de Ny/PEr 97/3.



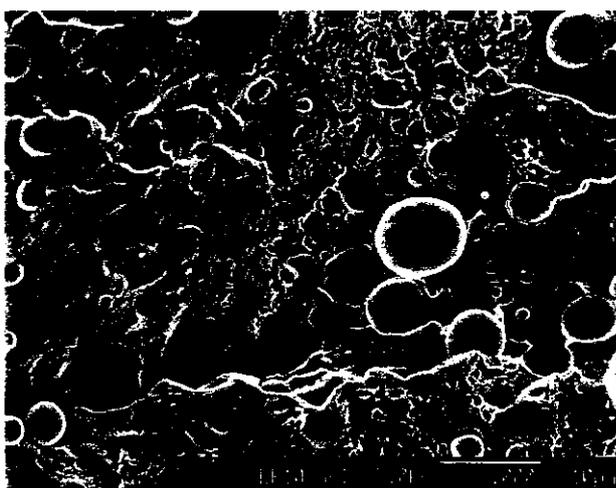
**Figura 35:** Micrografia da fratura da blenda de Ny/PEr 95/5.



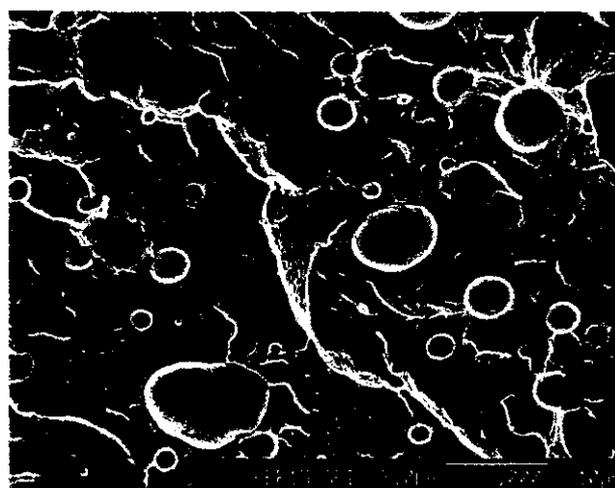
**Figura 36:** Micrografia da fratura da blenda de Ny/PEr 95/5.



**Figura 37:** Micrografia da fratura da blenda de Ny-6/PEr 93/7.



**Figura 38:** Micrografia da fratura da blenda de Ny/PEr 90/10.



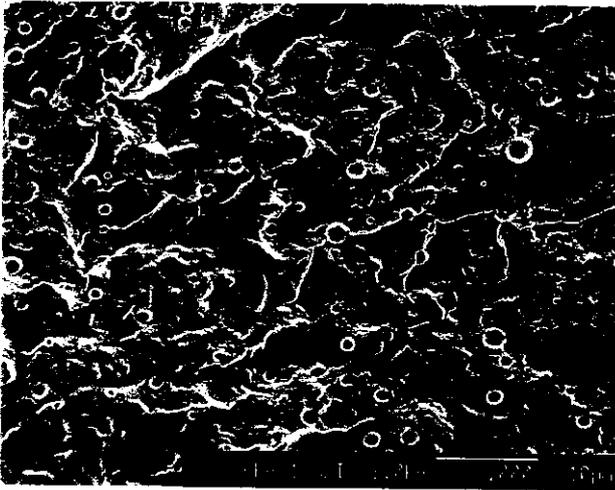
**Figura 39:** Micrografia da fratura da blenda de Ny/PEr 85/15.

Nas Figuras 33 e 34, os domínios são pequenos e, nas blendas com concentração a partir de 5 % de PEr, começam a aparecer domínios maiores que podem ser observados nas Figuras de 36 a 39. Além disso, é possível notar que os domínios pequenos existem em todas as amostras.

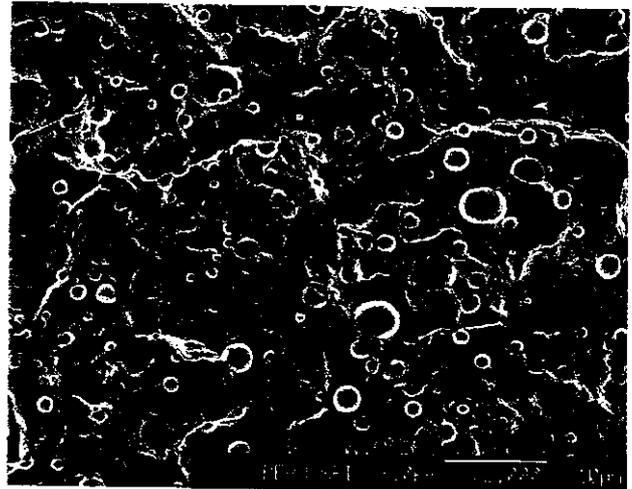
Pode-se observar também que existem lacunas entre os domínios dispersos e a matriz, o que mostra que a coesão interfacial é muito pequena. Este efeito pode ser especialmente notado ao redor dos domínios maiores nas

Figuras 36 e 39. Alguns domínios destacam-se da matriz com a fratura criogênica deixando cavidades esféricas, o que indica pouca adesão entre a matriz e os domínios.

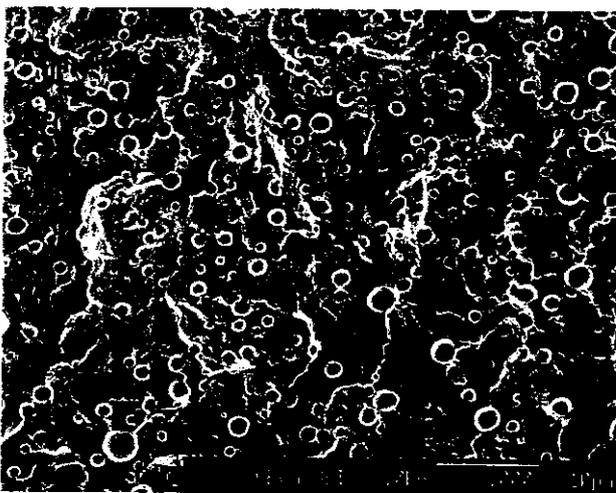
Nas Figuras de 40 a 47, encontram-se as micrografias de fratura criogênica para as blendas Ny/PE-A. Assim como nas amostras das blendas Ny/PEr, são observados domínios de PE dispersos na matriz de Nylon-6. Observando o aspecto geral das micrografias, nota-se que os domínios parecem menores nas blendas Ny/PE-A em relação às blendas Ny/PEr.



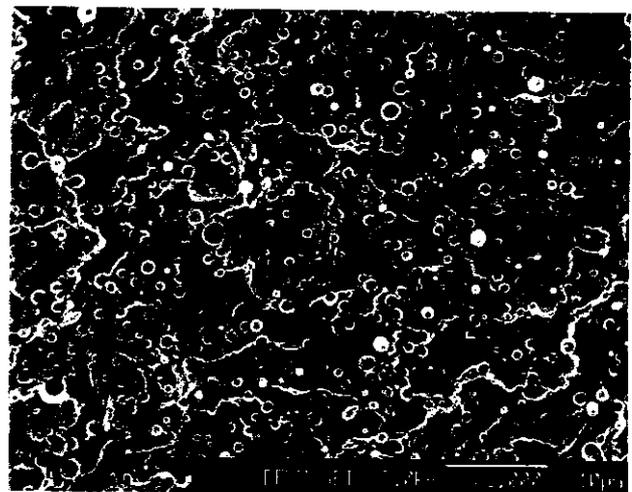
**Figura 40:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 99/1.



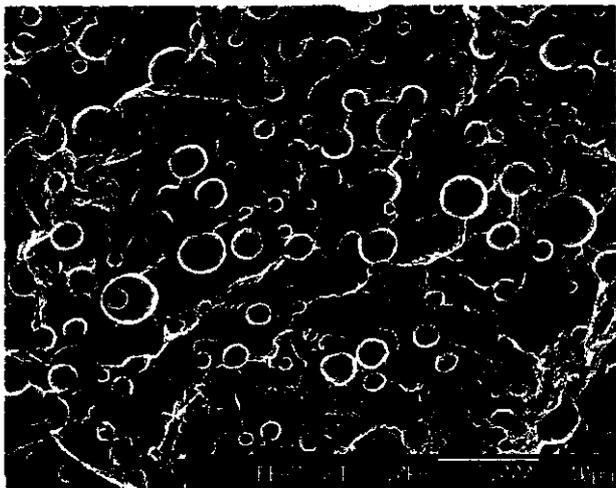
**Figura 41:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 97/3.



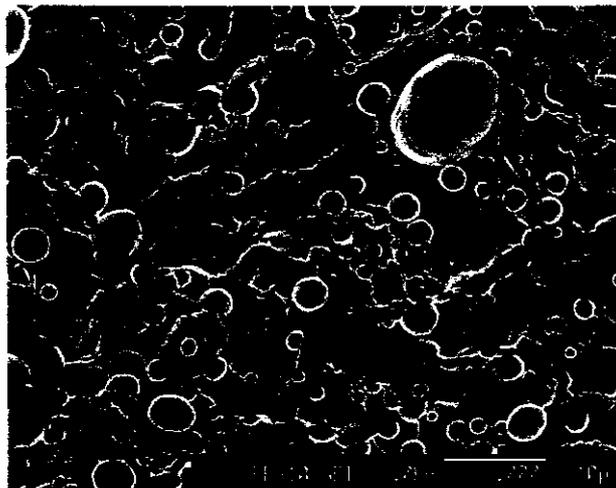
**Figura 42:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 95/5.



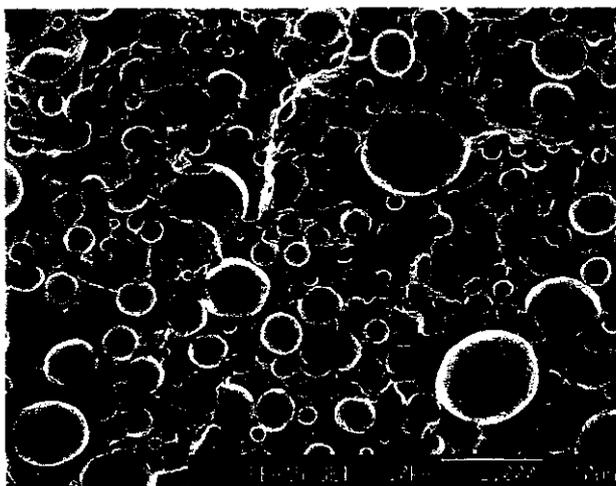
**Figura 43:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 93/7.



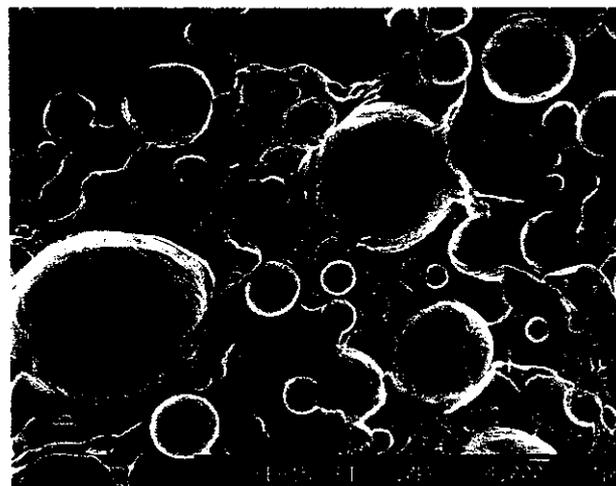
**Figura 44:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 93/7.



**Figura 45:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 90/10.



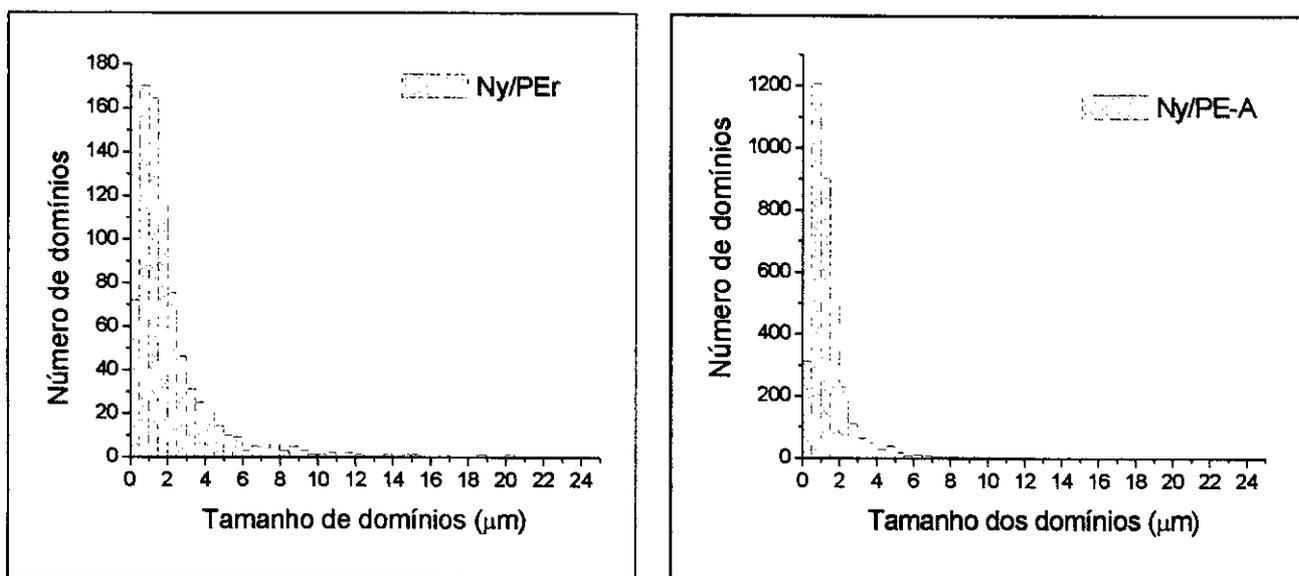
**Figura 46:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 85/15.



**Figura 47:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-A 85/15.

Nos histogramas da Figura 48, é possível verificar que as blendas com PE-A apresentam domínios de PE com diâmetro de até 8  $\mu\text{m}$ , enquanto nas blendas com polietileno reciclado, os domínios podem chegar a 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Nas blendas com PE virgem aparecem poucos domínios com diâmetro acima de 3  $\mu\text{m}$  (cerca de 7% do número total de domínios). No entanto, para as blendas com PE reciclado, esta fração é de 20%.

Desta forma, as blendas com polietileno virgem parecem realmente apresentar tamanhos menores de domínios de PE em relação às blendas Ny/PEr.



**Figura 48.** Distribuição de tamanhos de domínios de PE nas blendas Ny/PEr e Ny/PE-A.

No início do trabalho, esperava-se o contrário: que cadeias de polietileno reciclado, em decorrência dos inúmeros processos de oxidação sofridos durante seu processamento, vida útil e reciclagem, apresentassem domínios polares e, assim, maior afinidade com o Nylon-6, que é um polímero polar.

Estudos realizados por Spadaro e colaboradores utilizando polietilenos oxidados (LDPE, HDPE e LLDPE) pela ação de radiação  $\gamma$  mostraram que a irradiação causa modificações na cadeia do polietileno e leva a mudanças bastante significativas na morfologia de blendas preparadas com estes polímeros e Nylon-6, diminuindo o tamanho médio e melhorando a distribuição das partículas dispersas na matriz [32, 33]. A fim de obter informações sobre o grau de oxidação dos polietilenos foram realizadas análises de espectroscopia de IV, cujos resultados foram já apresentados e mostraram que não são detectados grupos oxidados nestes polímeros.

Esta diferença de comportamento indica que, a morfologia pode também estar sendo influenciada por outros fatores. Um estudo realizado por Kudva e colaboradores mostrou que o tamanho e a distribuição das fases na blenda Nylon-6/polietileno varia com a composição de cada polímero, com a viscosidade e com a utilização de agentes compatibilizantes [22].

Os polímeros que compõem as blendas deste estudo possuem viscosidades distintas e, desta forma, pode-se propor que a dispersão de fases está sendo controlada pela diferença de viscosidade entre os polímeros. Além disso, a heterogeneidade nos tamanhos dos domínios pode estar sendo causada pela heterogeneidade nos tamanhos de cadeias originadas durante degradação do PE ao longo de sua vida útil e no processo de reciclagem.

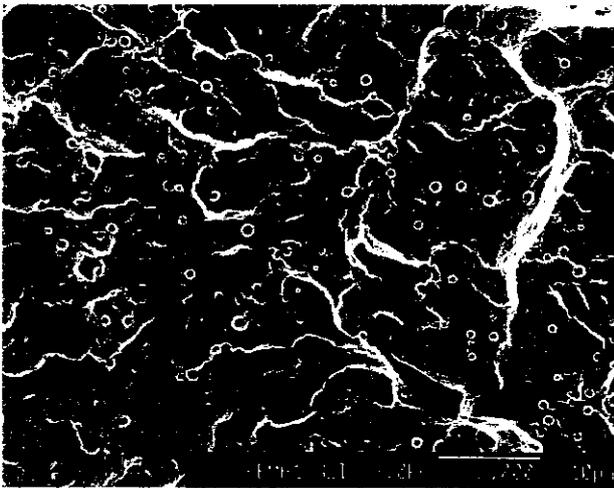
Para avaliar o efeito da viscosidade na morfologia das blendas, foram preparadas blendas de Nylon-6 com PE, utilizando um polietileno com maior índice de fluidez (PE-B, MFI = 18,8 g 10 min<sup>-1</sup>), que poderia apresentar uma morfologia com domínios mais dispersos do que as blendas preparadas com PE-A. O PE reciclado (PEr) tem um índice de fluidez muito baixo (MFI=0,2 g 10 min<sup>-1</sup>) e o PE-A tem um MFI de 7,7 g 10 min<sup>-1</sup>, ambos bastante diferentes do MFI do Nylon-6 (23,5 g 10 min<sup>-1</sup>).

As micrografias das superfícies de fratura das blendas Ny/PE-B encontram-se nas Figuras de 49 a 56. Observando as micrografias, é possível notar também um sistema bifásico com baixa adesão superficial, o que é especialmente notável nas Figuras 55 e 56, onde aparecem lacunas na interface matriz partícula e vazios deixados por domínios que se soltaram da matriz quando a amostra foi fraturada.

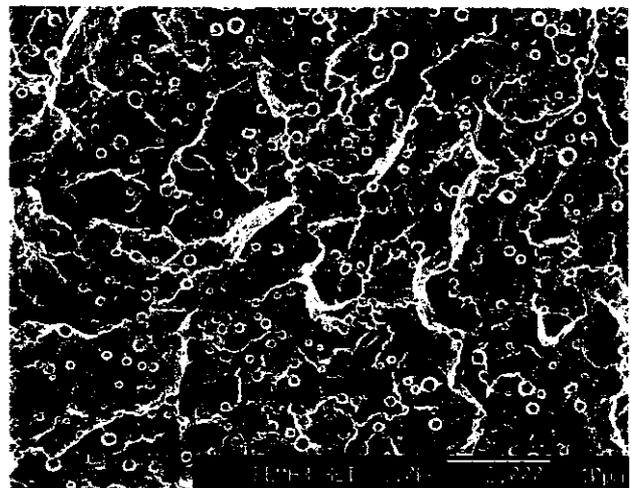
Para estas blendas também foi construído um histograma de distribuição de tamanhos de partículas, que se encontra na Figura 57. É possível verificar no histograma que o tamanho dos domínios de PE medidos é sempre menor que 5,0 µm, indicando maior uniformidade de domínios em relação às blendas

Ny/PEr e Ny/PE-A, o que pode ser então atribuído ao seu índice de fluidez mais semelhante ao da matriz.

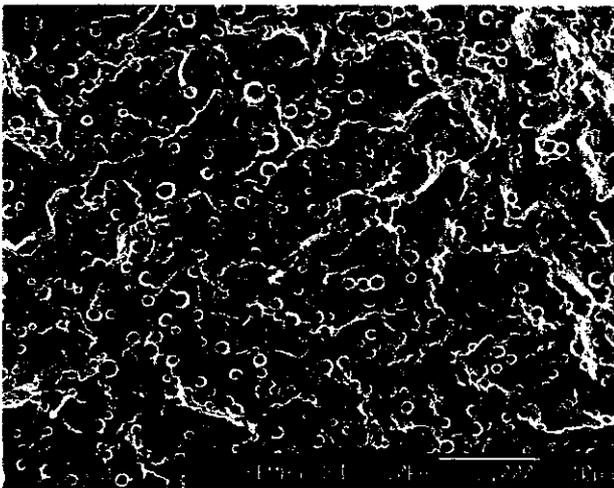
Se há interações polares no PEr, estas não são suficientes para melhorar a adesão na interface e, conseqüentemente, a morfologia e as propriedades mecânicas de tração das blendas Ny/PE, o que pode ser conseqüência do seu baixo índice de fluidez.



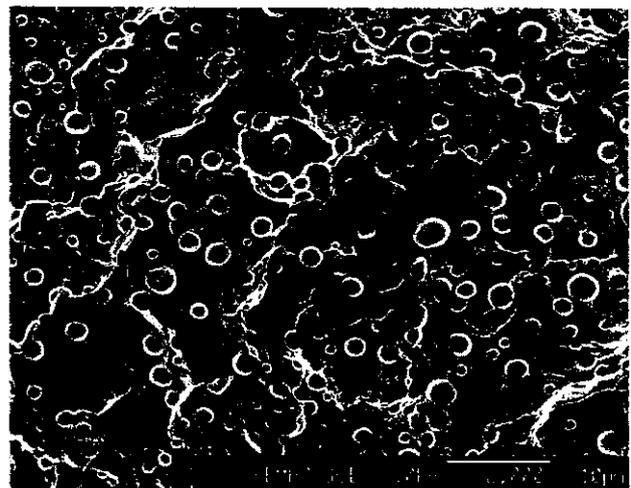
**Figura 49:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 99/1.



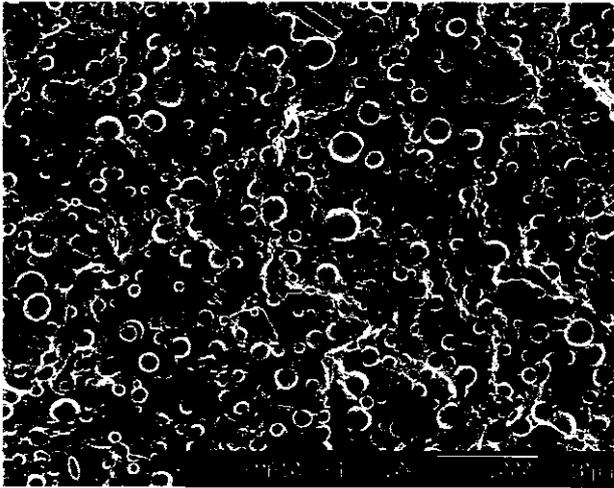
**Figura 50:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 97/3.



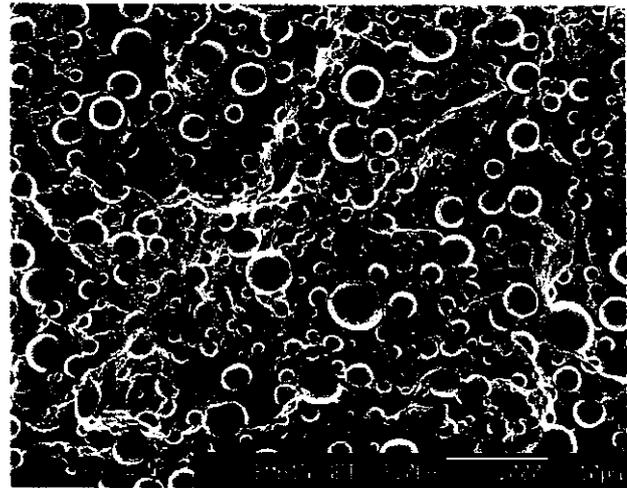
**Figura 51:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 95/5.



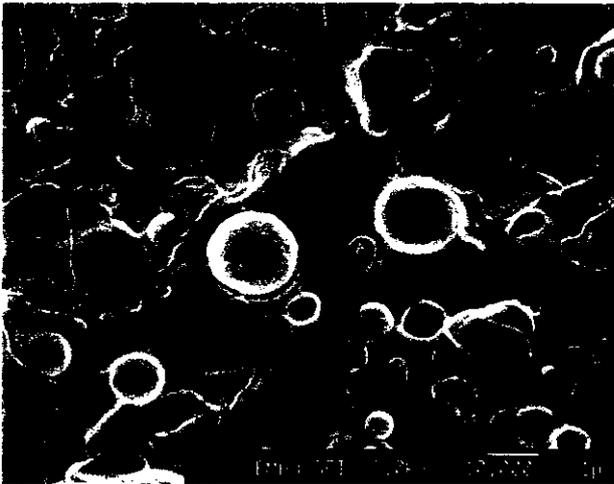
**Figura 52:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 93/7.



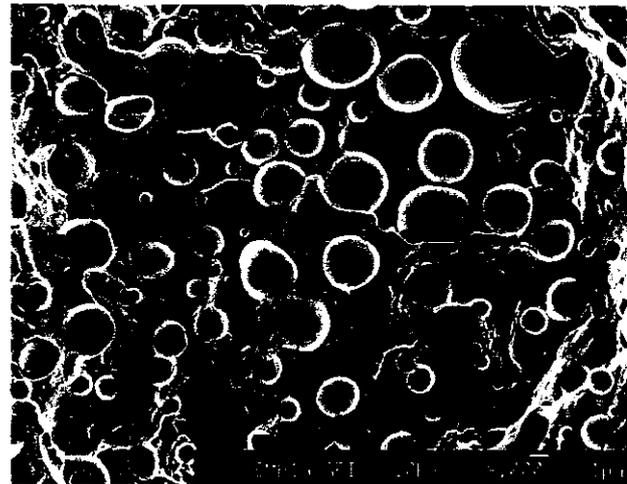
**Figura 53:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 90/10.



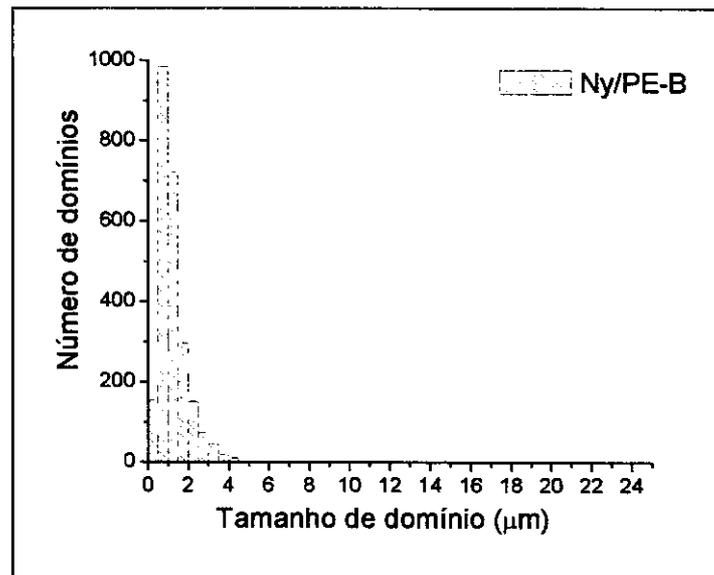
**Figura 54:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 85/15.



**Figura 55:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 97/3.



**Figura 56:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PE-B 85/15.



**Figura 57.** Distribuição de tamanhos de domínios de PE nas blendas Ny/PE-B.

Nas Tabelas de 30 a 32, encontram-se informações sobre o diâmetro dos domínios medidos nos três tipos de blendas Ny/PE para cada concentração de PE em Nylon-6. É possível confirmar o que já foi percebido observando-se as micrografias e os histogramas de tamanho de domínios: que os domínios de pequeno tamanho existem em todas as amostras e que os tamanhos médios dos domínios tendem a aumentar à medida que a concentração da fase dispersa aumenta.

Willis e colaboradores, estudando blendas de polipropileno com Nylon-6, também constataram um aumento no tamanho dos domínios dispersos com o aumento da concentração do componente em menor quantidade na blenda [17].

Observando as tabelas, também é possível notar que os domínios maiores aparecem na blenda Ny/PEr e que, neste caso, os desvios-padrão também são maiores, o que reflete uma menor uniformidade na distribuição de tamanhos de domínios para estas blendas, como indicado na Figura 48.

**Tabela 30.** Informações sobre o diâmetro dos domínios de PE nas blendas Ny/PEr.

<b>Blendas Ny/PEr</b>	<b>Diâmetro mínimo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro máximo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Número de domínios medidos</b>
99/1	0,5	6,7	1,8	1,3	25
97/3	0,2	3,5	1,1	0,6	173
95/5	0,4	10,5	2,9	2,8	216
93/7	0,2	11,8	2,6	2,2	110
90/10	0,2	9,0	2,3	1,8	73
85/15	0,2	18,5	2,2	2,8	197

**Tabela 31.** Informações sobre o diâmetro dos domínios de PE nas blendas Ny/PE-A.

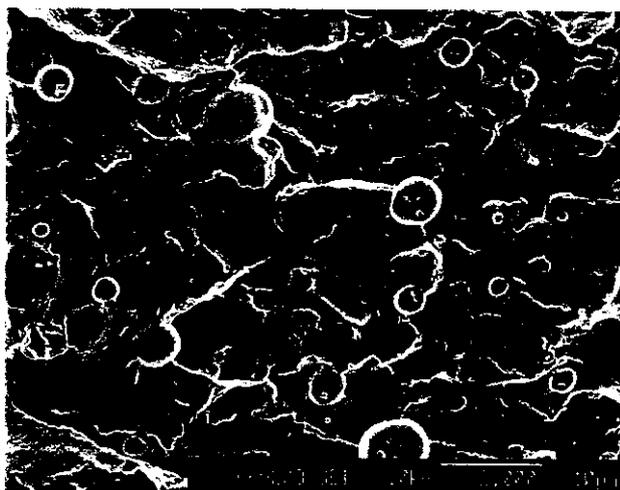
<b>Blendas Ny/PE-A</b>	<b>Diâmetro mínimo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro máximo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Número de domínios medidos</b>
99/1	0,2	2,7	1,1	0,5	254
97/3	0,2	4,5	1,3	0,6	500
95/5	0,2	4,8	1,3	0,6	707
93/7	0,2	5,7	1,1	0,8	898
90/10	0,2	12,3	1,4	1,1	699
85/15	0,3	11,8	2,8	2,1	434

**Tabela 32.** Informações sobre o diâmetro dos domínios de PE nas blendas Ny/PE-B.

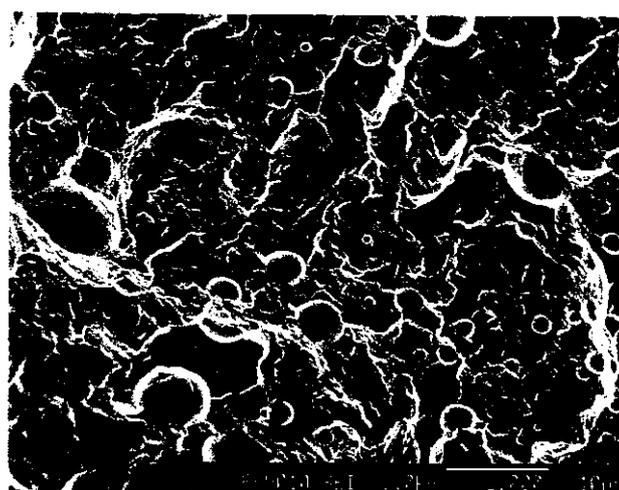
Blendas Ny/PE-B	Diâmetro mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro máximo ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão	Número de domínios medidos
99/1	0,1	2,3	0,8	0,3	415
97/3	0,1	22	0,8	0,3	499
95/5	0,1	2,6	1,0	0,4	528
93/7	0,2	3,7	1,4	0,6	324
90/10	0,3	4,6	1,4	0,7	461
85/15	0,4	5,2	1,8	0,9	432

#### 4.8.2. *Blendas Nylon-6/ polipropileno*

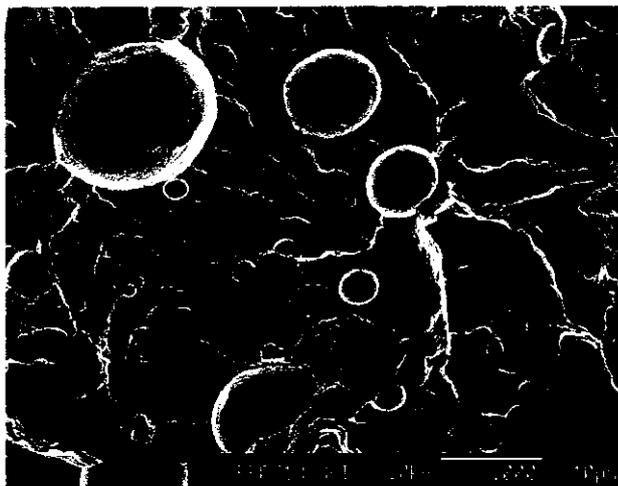
Nas Figuras de 58 a 64, encontram-se micrografias de superfície de fratura para as blendas Ny/PP. É possível notar novamente a presença de um sistema bifásico, com tamanhos de domínios dispersos que aumentam com o aumento da concentração de PP.



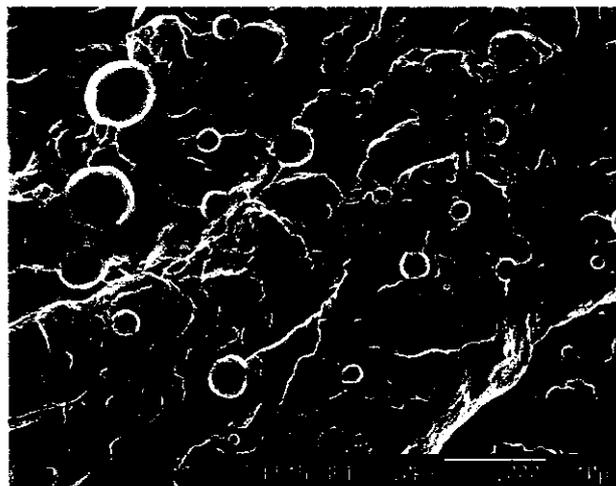
**Figura 58.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 92/8.



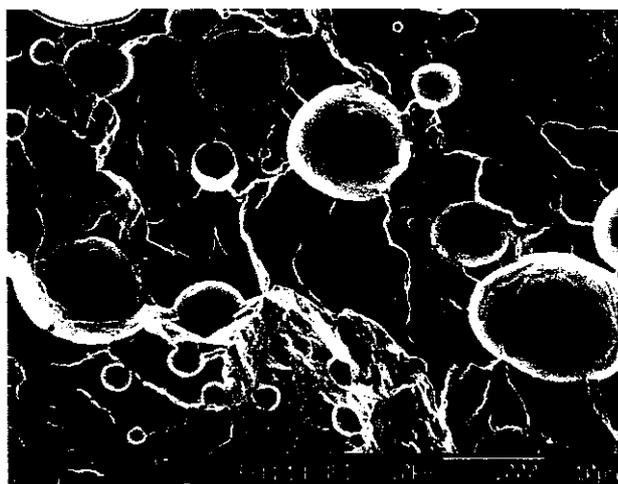
**Figura 59.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 90/10.



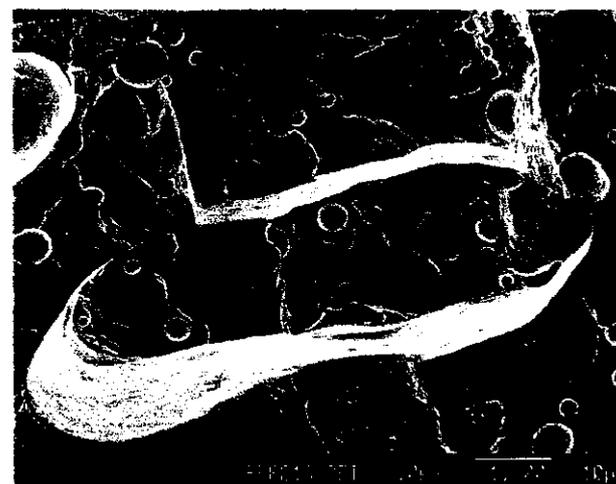
**Figura 60.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 87/13.



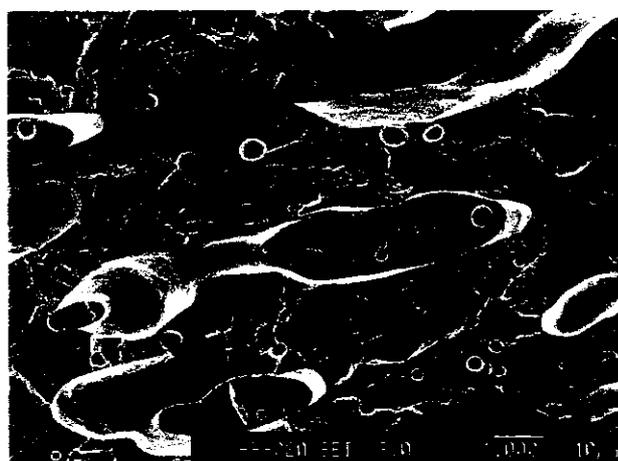
**Figura 61.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 85/15.



**Figura 62.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 82/18.



**Figura 63.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 82/18.



**Figura 64.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP 80/20.

Nas blendas com concentração de PP acima de 18 %, começam a aparecer domínios bem maiores e com formatos mais alongados, indicando coalescência de partículas no sistema. O aumento do tamanho de domínios de PP em função do aumento de sua concentração também foi observado por González-Montiel e colaboradores no estudo de blendas de Nylon-6 com polipropileno e borrachas (EPR e SEBS) funcionalizadas com anidrido maleico [23, 24].

As fases dispersas em forma esférica coexistem com estes domínios maiores. É possível também observar a existência de pequenos domínios dispersos dentro dos domínios grandes de PP. Esses domínios, provavelmente, são constituídos por Nylon-6 (Figuras 63 e 64).

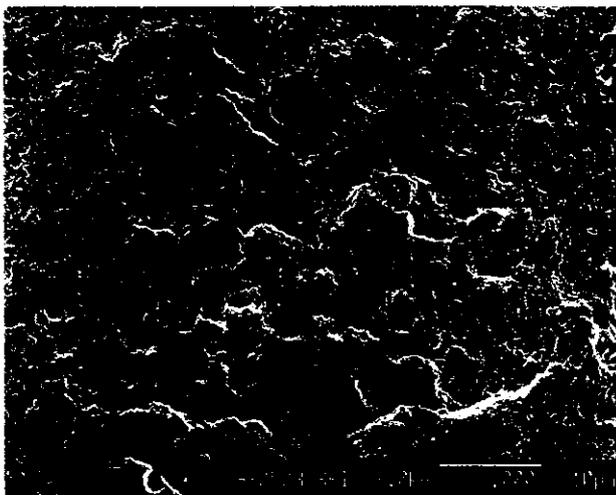
Com a adição de anidrido maleico a esta blenda, o tamanho das partículas dispersas diminui muito. Além disso, não são observadas lacunas entre as fases. Nas Figuras de 65 a 72, encontram-se as micrografias de superfície de fratura para as blendas Ny/PP/PPAM. É possível notar, observando as figuras, que o tamanho e o número de domínios são bem menores. Além disso, a adesão interfacial aumenta, uma vez que não são observadas lacunas entre a matriz e os domínios dispersos.

Este resultado, freqüentemente citado na literatura, é atribuído à diminuição da tensão interfacial e à supressão da coalescência pela formação de um copolímero na interface matriz-fase dispersa [22-25, 29, 30, 36, 61, 62].

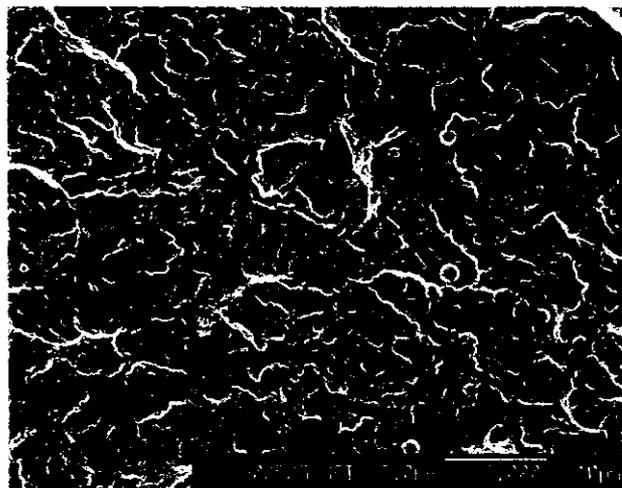
A melhor dispersão nas blendas com compatibilizante e o aumento da coesão interfacial justificam os resultados obtidos para o ensaio de tração. A reação que ocorre entre o anidrido maleico e a poliamida resulta na formação de um copolímero na interface, dificultando a coalescência entre as fases e melhorando a dispersão dos domínios [61]. Para confirmação da formação do copolímero realizou-se o teste de Molau, cujos resultados encontram-se no item 4.9 a seguir.

Também foram construídos histogramas de distribuição de tamanhos de domínios para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM, que se encontram na Figura 73.

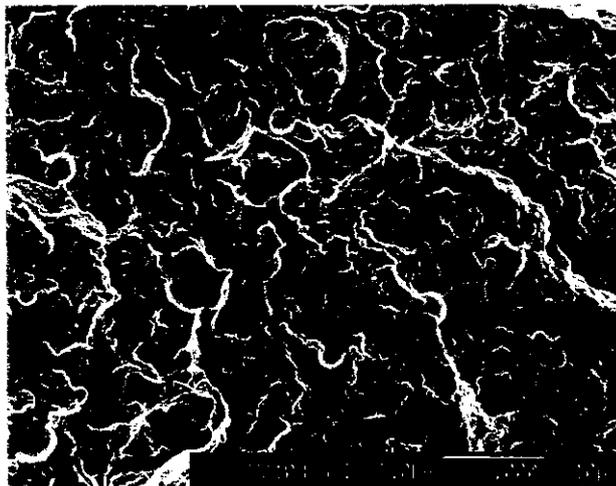
Os histogramas mostram que os tamanhos de domínios para as blendas com PP funcionalizado com anidrido maleico são realmente bem menores do que os domínios nas blendas sem compatibilizante.



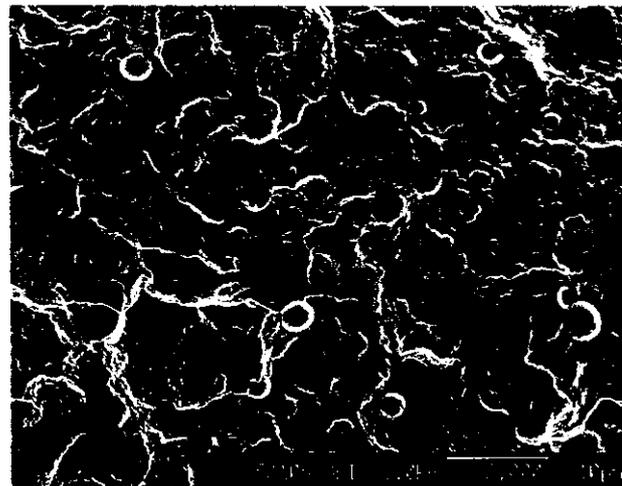
**Figura 65.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 92/(5+3).



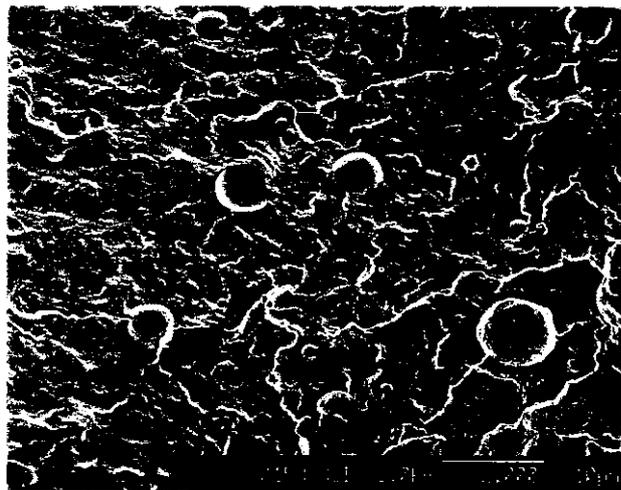
**Figura 66.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 90/(5+5).



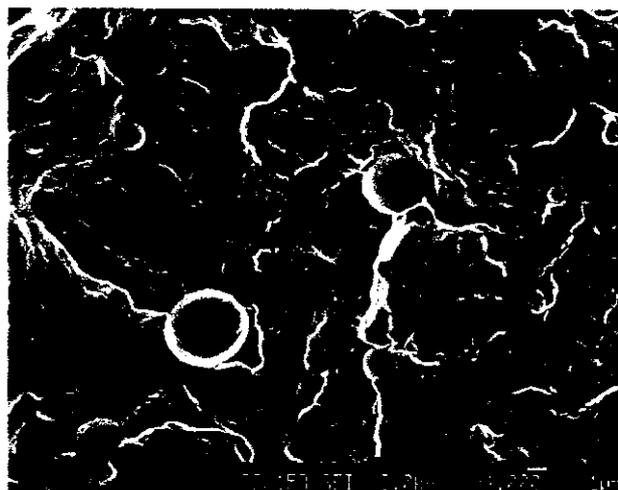
**Figura 67.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 87/(10+3).



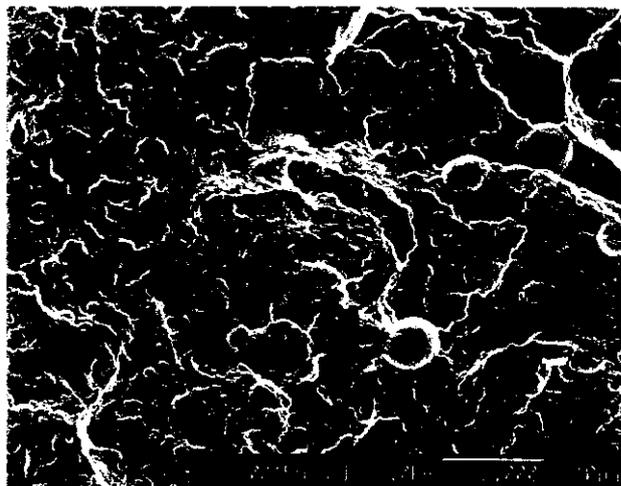
**Figura 68.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 85/(10+5).



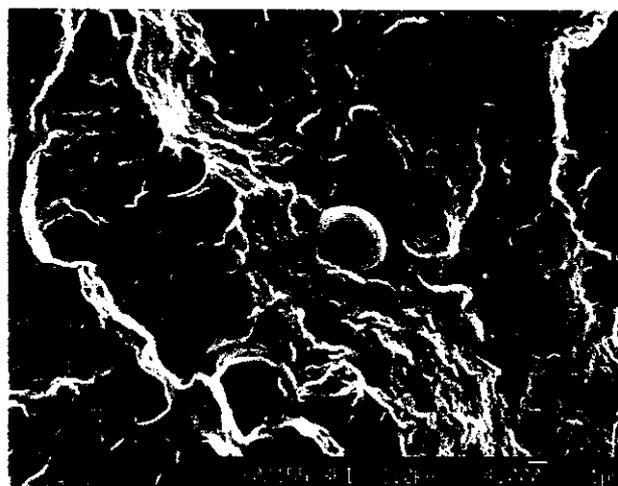
**Figura 69.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 82/(15+3).



**Figura 70.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 82/(15+3).



**Figura 71.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 80/(15+5).

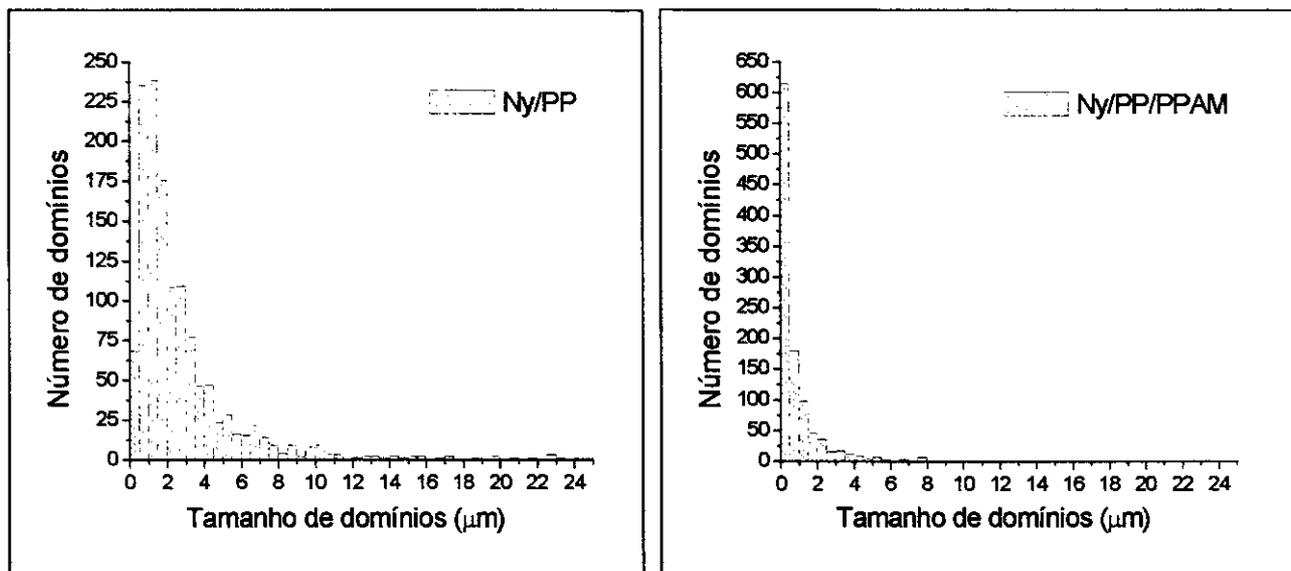


**Figura 72.** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 80/(15+5).

Resultados publicados na literatura mostram que o tamanho das partículas dispersas diminui com o aumento da razão entre a quantidade de poliolefina funcionalizada com AM e a quantidade de poliolefina não funcionalizada. Essa diminuição, no entanto, não é necessariamente linear, o que ocorre em função de funcionalização não homogênea da poliolefina ou de uma reação de compatibilização pouco eficiente [22, 24, 62].

Nas Tabelas 33 e 34 encontram-se informações sobre os tamanhos de domínios de PP nas blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM, onde é possível confirmar que, nas blendas compatibilizadas, os tamanhos dos domínios são realmente bem menores que nas blendas não compatibilizadas. Além disso, na presença de compatibilizante, a uniformidade na distribuição do tamanho destes domínios é bem maior, o que pode ser notado a partir dos valores menores de desvio-padrão.

Devido aos resultados positivos apresentados por estas blendas com compatibilizante tanto no ensaio de tração quanto nas micrografias de FESEM, elas foram escolhidas para serem testadas sob a forma de fios.



**Figura 73.** Distribuição de tamanhos de domínios de PP nas blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM.

**Tabela 33.** Informações sobre o diâmetro dos domínios de PP nas blendas Ny/PP.

<b>Blendas Ny/PP</b>	<b>Diâmetro mínimo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro máximo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Número de domínios medidos</b>
92/8	0,2	10,4	1,9	2,1	192
90/10	0,3	9,5	1,8	1,4	202
87/13	0,4	38,7	4,3	5,5	203
85/15	0,4	24,8	3,2	3,4	286
82/18	0,2	16,6	2,8	2,6	173
80/20	0,4	30,4	3,0	3,6	245

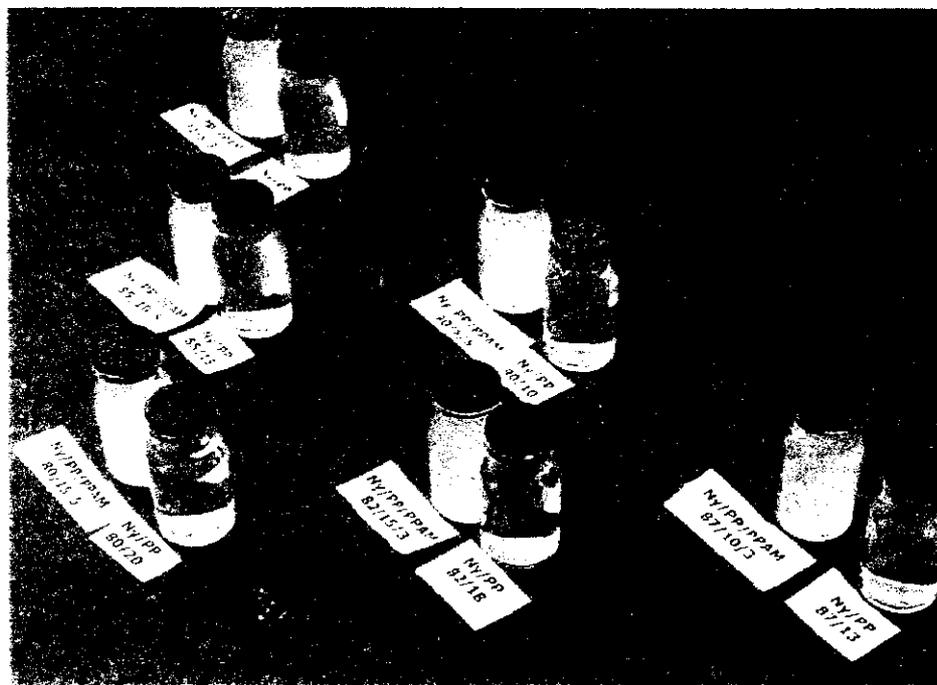
**Tabela 34.** Informações sobre o diâmetro dos domínios de PP nas blendas Ny/PP/PPAM.

<b>Blendas Ny/PP/PPAM</b>	<b>Diâmetro mínimo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro máximo (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Diâmetro médio (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Desvio padrão</b>	<b>Número de domínios medidos</b>
92/(5+3)	0,04	3,4	0,2	0,3	579
90/(5+5)	0,2	2,6	0,9	0,6	53
87/(10+3)	0,3	4,5	1,2	0,8	82
85/(10+5)	0,1	4,5	1,0	0,9	100
82/(15+3)	0,2	7,9	1,8	1,6	177
80/(15+5)	0,6	5,8	1,8	1,3	42

#### 4.9. Teste de Molau

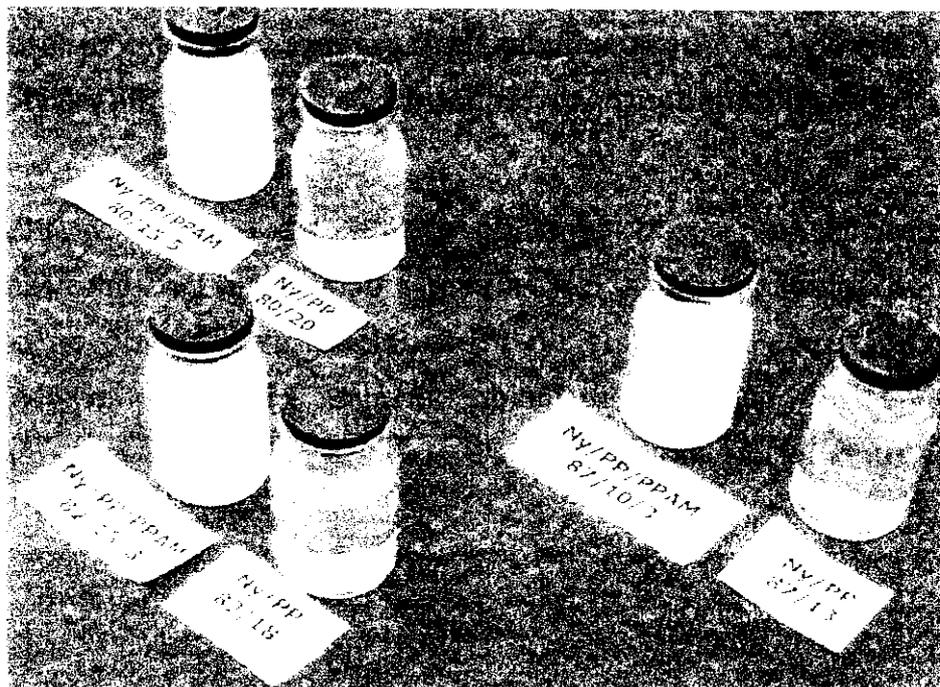
Nas Figuras 74 e 75, encontra-se o resultado do teste de Molau para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM. A adição de ácido fórmico às blendas Ny/PP resulta na separação entre o Nylon-6 e o PP, já que o Nylon-6 é solúvel no ácido, mas o PP não. É possível visualizar que o resultado do teste de Molau para as blendas Ny/PP é uma solução transparente. Há também a formação de um pequeno anel sobrenadante, correspondente ao PP não dissolvido, mas não é possível vê-lo na foto.

Ao contrário, a adição de ácido fórmico às blendas Ny/PP/PPAM dá origem a uma solução turva, o que sugere a ocorrência de uma reação entre o Nylon-6 e os grupos funcionais do PP funcionalizado. Como os copolímeros formados não são solúveis em ácido fórmico, eles formam colóides, que promovem a turbidez da solução [37, 58, 63].



**Figura 74.** Teste de Molau para as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM.

Desta forma, o teste de Molau confirma a formação do copolímero ligando as fases PP e Nylon-6, o que concorda com os resultados obtidos na análise de índice de fluidez, no ensaio de tração e nas micrografias eletrônicas de varredura.



**Figura 75.** Teste de Molau para algumas blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM (ampliação).

#### **4.10. Escolha das blendas a serem processadas como fios**

Entre os três tipos de blenda Ny/PE, a blenda escolhida para o processamento sob a forma de fio foi a Ny/PE-B. Esta blenda, embora tenha apresentado propriedades semelhantes no ensaio tração em relação às blendas Ny/PEr e Ny/PE-A, apresentou melhor distribuição de tamanho de domínios quando analisada por FESEM, possivelmente em função do seu índice de fluidez mais próximo ao da matriz.

Decidiu-se preparar a blenda Ny/PE-B na composição 97/3 porque as micrografias eletrônicas de varredura mostraram que, nestas blendas, os domínios são relativamente pequenos. Na blenda Ny/PEr, inclusive, há uma grande variação na morfologia das blendas entre as composições 97/3 e 95/5, o que pode ser verificado nas Figuras 34 e 35 e nos dados da Tabela 30. Dessa forma, esta composição mostrou-se adequada para um teste inicial.

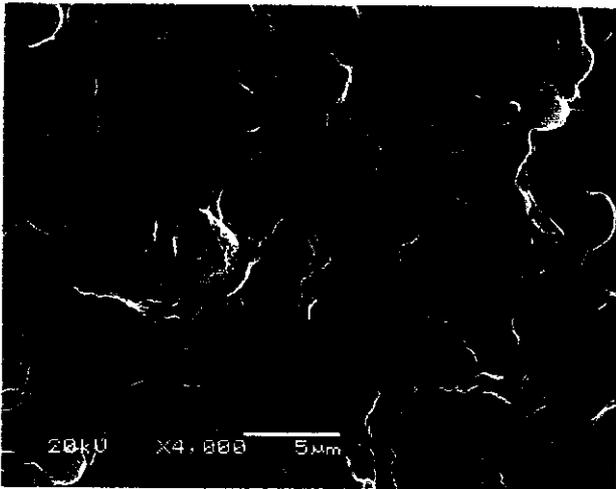
A blenda Ny/PEr foi descartada por diversos motivos. Nas análises de FESEM, ela apresentou uma morfologia com tamanhos de domínios maiores que as outras duas blendas Ny/PE, o que mostrou que os ganhos em relação à compatibilidade inicialmente esperados não foram observados. As análises de espectroscopia de IV não detectaram grupos oxidados nestas amostras, mostrando que, se os grupos existem, devem estar em quantidade pequena.

Além disso, o PEr possui um índice de fluidez muito baixo, provavelmente causado pela co-extrusão de outros polímeros, pedaços de papel e outros contaminantes juntamente com o polímero. Dessa forma, os responsáveis pela produção de fios na Fibra Dupont acharam que poderiam ocorrer problemas no momento da passagem do polímero fundido pelas feiras (que possuem poros pequenos por onde o material fundido passa e adquire a forma de fio).

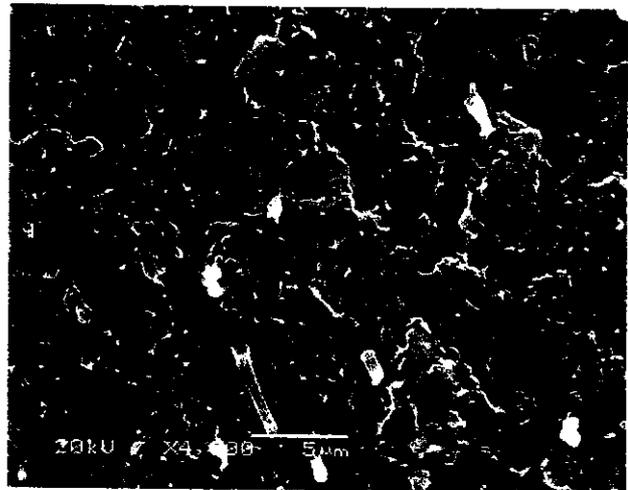
O entupimento de uma feira interrompe o processo de fiação na máquina e tem como consequência a perda de material e de tempo, já que uma máquina tem várias feiras e todas são bobinadas juntas. Se ocorrer problemas em uma das feiras, os fios produzidos pelas outras têm que ser descartados, para que a bobina não saia com menos fios do que o especificado.

Entre as blendas Ny/PP e Ny/PP/PPAM, as blendas escolhidas para fiação foram as Ny/PP/PPAM, já que estas apresentaram excelentes resultados nas análises de FESEM e de ensaio mecânico de tração em relação a todas as demais. Em razão dos resultados satisfatórios apresentados, a empresa sugeriu que fossem estudadas blendas com maior proporção de PP/PPAM, mesmo que as composições exigissem uma situação de inversão de fases.

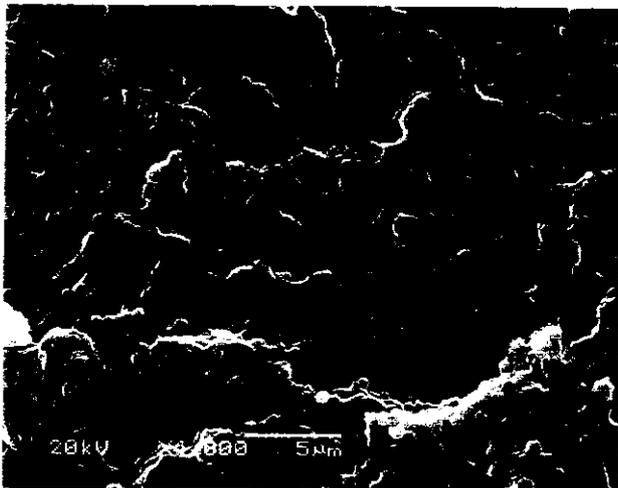
Foram preparadas assim, as blendas Ny/PP/PPAM nas seguintes composições 65/(27+8), 65/(17+17), 50/(35+15) e 50/(25+25). Estas amostras foram analisadas por FESEM e os resultados encontram-se nas Figuras 76 a 79. Observando as micrografias, notam-se morfologias mais uniformes nas composições 62/(27+8) e 50/(35+15). As outras duas composições apresentam características de co-continuidade.



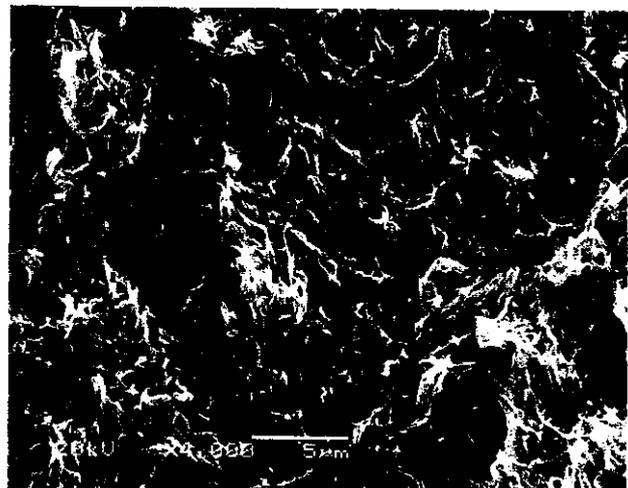
**Figura 76:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 65/(27+ 8).



**Figura 77:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 65/(17+17).



**Figura 78:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(35+15).

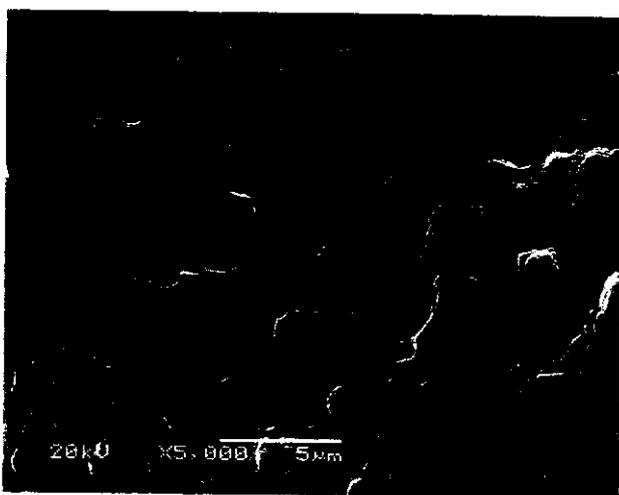


**Figura 79:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(25+25).

Foram preparadas então outras duas blendas, a partir da concentração de 50% de PP, procurando diminuir o teor de PPAM, com o objetivo de obter uma

formulação adequada e de menor custo. Além do preço do PPAM ser mais alto que do PP virgem, há um outro fator decisivo na escolha da composição mais adequada. O PPAM tem uma coloração levemente amarelada e, em pequena quantidade, quase não se nota a diferença na coloração da blenda e do Nylon-6 puro. Em grande quantidade, as blendas vão adquirindo um tom amarelado que aumenta com o aumento da quantidade de PPAM. O tom amarelado impossibilita a preparação de fios em cor branca, que são justamente os de maior interesse no mercado.

As novas composições preparadas foram 50/(42+8) e 50/(45+5). As micrografias correspondentes a estas amostras encontram-se nas Figuras 80 e 81 abaixo.



**Figura 80:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(42+8).



**Figura 81:** Micrografia da fratura da blenda Ny/PP/PPAM 50/(45+5).

Nas micrografias, não é possível notar diferenças nítidas na morfologia das amostras. Dessa forma, escolheu-se processar a blenda 50/(45+5) sob a forma de fio, já que ela contém menor teor de PPAM.

#### **4.10.1. Custos**

Como o principal objetivo da preparação de blendas neste projeto é diminuir o custo dos fios de Nylon-6, deve-se levar em consideração os diferentes fatores que influenciam no custo de produção da fibra. Em uma análise de custos para o desenvolvimento de um novo material, o preço da matéria prima em si nem sempre é o fator principal e, assim, não é possível avaliar as vantagens econômicas da utilização de blendas na produção de fios considerando apenas que o preço do Nylon-6 é aproximadamente o dobro do preço do PP e do PE.

Deve-se também considerar os custos de produção, que incluem energia, mão de obra, aditivos, reagentes, a incorporação destes últimos, etc <sup>[40]</sup>. Para as blendas deste projeto, por exemplo, será preciso avaliar se o polímero poderá ser incorporado sem nenhum tipo de filtração, como os materiais serão dosados, como o compatibilizante será incorporado, se será utilizado material já enxertado, entre outros itens.

#### **4.11. Fios**

As blendas com PE-B foram processadas sem problemas e os fios foram fabricados com sucesso. Essa é uma qualidade essencial para que se possa pensar em preparar fios a partir das blendas. As características do fio produzido podem ser controladas variando-se uma série de fatores, mas problemas no processamento seriam muito críticos.

A única dificuldade encontrada no processo foi controlar a quantidade de PE-B que entrava na extrusora e conseqüentemente sua concentração nos fios, já que os *pellets* de PE contidos no funil com 4000 kg de material desciam para extrusão mais rapidamente que os *pellets* de Nylon-6 e, portanto, os fios foram fabricados com um gradiente de concentração de PE. Este problema, no

entanto, não é determinante, uma vez que pode ser controlado acoplando-se um dosador na entrada da extrusora ou fazendo uma pré-mistura dos materiais (master).

Na fiação das blendas Ny/PP/PPAM, os componentes serão pré-misturados. As blendas Ny/PP/PPAM 50/(45+5) serão processadas brevemente, mas os resultados não puderam ser incluídos neste trabalho.

#### **4.11.1. Análise de título e de regularidade.**

Os fios foram fabricados com a especificação 55/12 (título 55 e 12 filamentos por fio). O título é uma unidade volumétrica determinada pela pesagem de um comprimento conhecido de fio, sendo que este comprimento é medido sob uma tensão padrão específica (2 a 3 g cN<sup>-1</sup>).

Seu valor pode ser expresso como a massa de 1000 m de fio, unidade conhecida por tex. O mais comum, no entanto, é utilizar o valor de massa por 10000 m de fio (dtex). Por exemplo, quando se diz que uma meia-calça tem fio 40, significa que o título deste fio é 40 dtex, ou seja, cada 10000 m deste fio possuem uma massa de 40 g [64].

Os valores de título em função da concentração de PE nas blendas, encontram-se na Tabela 35. Como já dito anteriormente, ocorreu um gradiente de concentrações durante a fabricação do fio e a porcentagem de poliolefina foi calculada recolhendo-se uma amostra de polímero em forma de *pellets* na entrada da extrusora. Os *pellets* de Nylon-6 e de PE foram separados e pesados para determinação da concentração em massa.

Quanto aos valores de título, pode-se afirmar que apenas as blendas com concentrações muito baixas de PE não alteraram o título do Nylon-6 puro. No entanto, esta não é uma análise crítica, já que podem ser fabricados fios com diferentes especificações de título. O mais importante neste caso, é que a

determinação do valor absoluto do título possa ser feita com pequeno desvio padrão, o que acontece para todas as blendas, com exceção da blenda 2,5%.

Analisando os fios quanto à irregularidade na Tabela 35, é possível notar que todos estão fora da especificação que seria aceitável (valor de referência na última linha da tabela). Isso significa que a área de secção dos fios possui uma variação ao longo de sua extensão muito além da permitida pelo controle de qualidade.

A análise da regularidade é bastante crítica no controle de qualidade, já que determina se haverá problemas de uniformidade da cor após o tingimento. No entanto, essas variações são, provavelmente, consequência do gradiente de concentração nas blendas e de uma mistura não adequada dos polímeros. Das caracterizações prévias, sabe-se que os polímeros são imiscíveis, mais um processo de mistura bem feito pode fazer com que a heterogeneidade não seja percebida no fio especialmente para as blendas com anidrido maleico. Dessa forma, com uma boa otimização do processo, é possível que esta irregularidade seja controlada.

**Tabela 35.** Valores de título e de irregularidade dos fios da blenda Ny/PE-B em função da porcentagem em massa de polietileno.

Porcentagem de PE-B	Título/ dtex	Irregularidade/ %
5,3	54,1 ± 0,5	2,94 ± 0,10
3,9	53,4 ± 0,6	4,14 ± 0,22
3,2	52,8 ± 0,3	***
2,5	53,5 ± 2,9	2,74 ± 0,10
2,0	54,0 ± 0,6	5,86 ± 0,41
1,9	54,3 ± 0,7	3,53 ± 0,15
0,9	55,0 ± 0,7	1,99 ± 0,05
Valor de referência	55,3 ± 0,5	1,64 ± 0,15
Fio de Nylon-6	[54,8; 55,8]	[1,49; 1,79]

\*\*\* não foi possível medir (fora da calibração do equipamento)

#### 4.11.2. Análise de tenacidade e alongamento

A tenacidade é o valor da força máxima necessária para que o primeiro filamento do fio se rompa, dividida pelo título do fio, e é medida em  $\text{cN dtex}^{-1}$  (unidade usual na área têxtil). Os valores são expressos em função do título porque, no caso de fibras, a área da secção transversal varia muito [64].

É possível notar que os valores de tenacidade nas blendas sempre tendem a ser maiores que os valores para o Nylon puro. Tanto nas medidas de tenacidade quanto nas de alongamento, observa-se o seguinte comportamento: as amostras estão dentro do intervalo especificado, mas os desvios-padrão nas medidas são um pouco maiores que os usuais obtidos para uma amostra de Nylon-6 puro.

Os valores absolutos mostram-se satisfatórios, mas é preciso controlar as variações nas medidas que, possivelmente, são consequência dos problemas de dosagem no funil ou de mistura na extrusora.

**Tabela 36.** Valores de tenacidade e de alongamento para os fios da blenda Ny/PE-B em função da porcentagem em massa de polietileno.

Porcentagem de PE	Tenacidade/ $\text{cN dtex}^{-1}$	Alongamento/ %
5,3	$4,35 \pm 0,22$	$32,25 \pm 3,48$
3,9	$4,37 \pm 0,33$	$30,42 \pm 5,07$
3,2	$4,39 \pm 0,51$	$27,87 \pm 4,40$
2,5	$4,27 \pm 0,32$	$31,66 \pm 6,27$
2,0	$4,35 \pm 0,21$	$31,35 \pm 3,62$
1,9	$4,27 \pm 0,28$	$30,76 \pm 6,36$
0,9	$4,22 \pm 0,27$	$33,22 \pm 7,53$
Valor de referência	$4,09 \pm 0,10$	$32,9 \pm 1,9$
Fio de Nylon-6	[3,99; 4,19]	[31,0; 34,8]

Como conclusão às análises dos fios, pode-se dizer o comportamento do sistema durante o processamento foi muito bom e que os fios foram processados continuamente e com sucesso. Na análise de título e de tração os fios não apresentaram problemas, apenas será necessária uma otimização do processo para evitar valores altos de desvio padrão.

Quanto à irregularidade, espera-se que esta seja controlada com uma melhor mistura do sistema. Além disso, quando a preparação dos fios for feita com o material que contém agente compatibilizante, todos estes parâmetros serão otimizados em razão da diminuição dos domínios na fase dispersa.

## 5. Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que é possível fabricar fibras têxteis a partir das blendas Ny/PE continuamente e com sucesso. Os fios fabricados mostraram bons resultados nas análises de título e de tração, mas uma otimização do processo será necessária para melhorar sua uniformidade.

Em relação à utilização de PEr como agente compatibilizante, não foram observadas melhorias nas propriedades mecânicas de tração das blendas Ny/PEr em relação às demais blendas. Além disso, a morfologia do sistema Ny/PEr possui domínios dispersos maiores que as blendas com polietileno virgem, o que pode ser atribuído ao baixo índice de fluidez do PEr. A presença de grupos oxidados no PEr não foi detectada nas análises de espectroscopia de infravermelho, motivo pelo qual não foi promovida a compatibilização da blenda.

A adição de anidrido maleico às blendas Ny/PP teve uma ação compatibilizante efetiva, melhorando bastante a morfologia e as propriedades mecânicas de tração destas blendas. Os valores de Módulo de Young e de tensão na força máxima que diminuem linearmente com a adição de PE ou PP nas demais blendas passam a apresentar diminuição menos acentuada com a presença do compatibilizante. A compatibilização deve-se à formação de um copolímero na interface matriz - polímero, cuja presença foi confirmada pelo teste de Molau. Devido aos pequenos domínios dispersos e à grande adesão interfacial, esta blenda apresenta características promissoras para produção de fios.

A caracterização das blendas, realizada antes do processamento dos fios, permitiu verificar que as mesmas são imiscíveis e que a temperatura de

cristalização de uma fase em qualquer das misturas estudadas não interfere na temperatura da outra. A partir das análises termogravimétricas e das curvas de torque, foi possível verificar que as blendas não apresentavam diferença significativa de estabilidade térmica ou torque em relação ao Nylon-6 puro e, portanto, poderiam ser processadas nas mesmas condições deste último.

---

## 7. Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> BILLMEYER Jr., F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3ª ed. Nova York: John Willey & Sons, 1984, p. 486-501. ISBN: 0-471-03196-8.
- <sup>2</sup> HERLINGER, K. H.; GEBHARDT, F. S. Fibers, 1. Survey. In: GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, Y. S.; KAIDY, L.; ROUNSAVILLE, G. S. (Eds) **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5ª ed. rev., Nova York: VCH, vol. A 10, p. 451-475, 1987. ISBN: 0-89573-160-6.
- <sup>3</sup> SAUNDERS, J. H. Polyamides, Fibers. In: MARK H. F.; BIKALES N. M.; OVERBERGER C. G.; MENGES G.; KROSCHWITZ, J. I. (Eds.) **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Nova York: John Wiley & Sons, 1ª ed., 1988, v.11, p. 410-445. ISBN 0-471-80943-8 (vol 11).
- <sup>4</sup> REBENFELD, L. Fibers. In: MARK H. F.; BIKALES N. M.; OVERBERGER C. G.; MENGES G.; KROSCHWITZ, J. I. (Eds.) **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Nova York: John Wiley & Sons, 1ª ed., 1998, v.6, p. 647-445. ISBN 0-471-80050-3 (vol.6)
- <sup>5</sup> KROSCHWITZ, J. I.; HOWE-GRANT M. (Ed). **Encyclopedia of Chemical Technology**. Nova York: John Wiley & Sons, Inc., 4ª ed., 1996, vol.19, p. 454-497, 519-553. ISBN 0-471-52688-6.
- <sup>6</sup> ALGER, M. S. M. (Ed.) **Polymer Science Dictionary**. Nova York: Elsevier Science Publishing, 1990, p. 325, 344, 372. ISBN:1-85166-220-0.
- <sup>7</sup> LIEBERAN, R. B., BARBE, P. C. Propylene Polymers. In: MARK H. F.; BIKALES N. M.; OVERBERGER C. G.; MENGES G.; KROSCHWITZ, J. I. (Eds.) **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Nova York: John Wiley & Sons, 1ª ed., 1988, v.13, p. 464-531. ISBN 0-471-80945-4 (vol.6).
- <sup>8</sup> WHITELEY, K. S.; HEGGS, T.G.; KOCH H.; MAWER R. L. Polyolefins. In: GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, Y. S.; KAIDY, L.; ROUNSAVILLE, G. S. (Eds) **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Nova York: VCH, 5ª ed. rev., vol. A 10, p. 487-577, 1987. ISBN: 3-527-20121-1.

- 
- <sup>9</sup> CHENG, C. Y.; PERMENTIER, D. Effects of resin properties on processing and properties of PP nonwovens. **Chemical Fibers International**, v. 49, p. 384-38, 1999.
- <sup>10</sup> ALFIERI P. O PP na produção de malhas para vestuário. **Textília**, v. 27, p. 50-52, 1998.
- <sup>11</sup> SERPE, G.; JARRIN, J; DAWANS F. Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 30, n.9, p. 553-565, 1990.
- <sup>12</sup> UTRACKI, L. A.; DUMOULIN M. M.; TOMA, P. Melt rheology of high density polyethylene/polyamide-6 blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 26, n.1, p. 34-44, 1986.
- <sup>13</sup> CAMPOY, I.; ARRIBAS, J. M.; ZAPORTA M. A. M.; MARCO, C.; GÓMEZ M. A.; FATOU, J. G. Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 5, p. 475-480, 1995.
- <sup>14</sup> VAN DUIN, M.; BORGGREVE, R., J., M. Blends of polyamides and maleic-anhydride-containing polymers: interfacial chemistry and properties. In: AL-MALAIKA, S. (Ed) *Reactive Modifiers For Polymers*. Londres: Blackie Academic & Professional, 1997.
- <sup>15</sup> MARCO C.; ELLIS G.; GÓMEZ M. A.; FATOU J. G.; ARRIBAS J. M.; CAMPOY I.; FONTECHA A. Rheological properties, crystallization, and morphology of compatibilized blends of isotactic polypropylene and polyamide. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 65, p. 2665-2677, 1997.
- <sup>16</sup> PIGLOWSKI, J.; GANCARZ, I.; WLAZLAK, M.; KAMMER, H. -W. Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene. **Polymer**, v. 41, p. 6813-6824, 2000.
- <sup>17</sup> WILLIS, J. M.; CALDAS, V.; FAVIS, B. D. Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 4742-4750, 1991.
- <sup>18</sup> GERMAIN, Y.; ERNST, B.; GENELOT, O.; DHAMANI L. Rheological and morphological analysis of compatibilized polypropylene/ polyamide blends. **Journal of Rheology**, v. 38, n.3, p. 681-697, 1994.

- 
- <sup>19</sup> CIARDELLI F.; AGLIETO M.; RUGGERI, G.; BERTANI, R.; BENEDETTI, E.; D'ALESSIO, A.; VERGAMINI, P. Functionalization of polyolefins and their molecular interactions in blends with polar polymers. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 56, n. 4, p. 191-204, 1991.
- <sup>20</sup> OHLSSON, B.; HASSANDER, H.; TÖRNELL, B. Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/ polyamide blends. **Polymer**, v. 39, n. 20, p. 4715-4721, 1998.
- <sup>21</sup> LAMAS, L.; MENDEZ, G. A.; MÜLLER, A. J.; PRACELLA, M. Thermal stability of blends of Nylon 6 with polyolefins that contain acrylic acid. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 12, p. 1865-1870, 1998.
- <sup>22</sup> KUDVA, R. A.; KESKKULA H.; PAUL, D. R. Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon 6/ polyethylene blends. **Polymer**, v. 40, p. 6003-6021, 1999.
- <sup>23</sup> GONZÁLEZ-MONTIEL, A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Impact-modified nylon-6/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationships. **Polymer**, v. 36, n. 24, p. 4587-4603, 1995.
- <sup>24</sup> GONZÁLEZ-MONTIEL, A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Impact-modified nylon-6/polypropylene blends: 2. Effect of reactive functionality on morphology and mechanical properties. **Polymer**, v. 36, n. 34, p. 4605-4620, 1995
- <sup>25</sup> KELAR, K.; JURKOWSKI, B. Preparation of functionalised low density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6. **Polymer**, v. 41, p. 1055-1062, 2000.
- <sup>26</sup> VALENZA, A.; GEUSKENS, G., SPADARO G. Blends of polyamide 6 and linear low density polyethylene functionalized with metacrylic acid derivatives. **European Polymer Journal**, v. 33, n. 6, p. 957-962, 1997.
- <sup>27</sup> POMPE, G.; PÖTSCHKE, P.; PIONTECK, J. Reactive melt blending of modified polyamide and polypropylene: assessment of compatibilization by fractionated crystallization and blend morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 3445-3453, 2002.
- <sup>28</sup> IDE, F.; HASEGAWA, A. Studies on polymer blend of Nylon-6 and polypropylene or Nylon-6 and polystyrene using the reaction of polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, p. 963-974, 1974.
- <sup>29</sup> LI, H.; CHIBA T.; HIGASHIDA, N.; YANG Y.; INOUE, T. Polymer-polymer interface in polypropylene/ polyamide blends by reactive processing. **Polymer**, v. 38, n.15, p. 3921-3925, 1997.

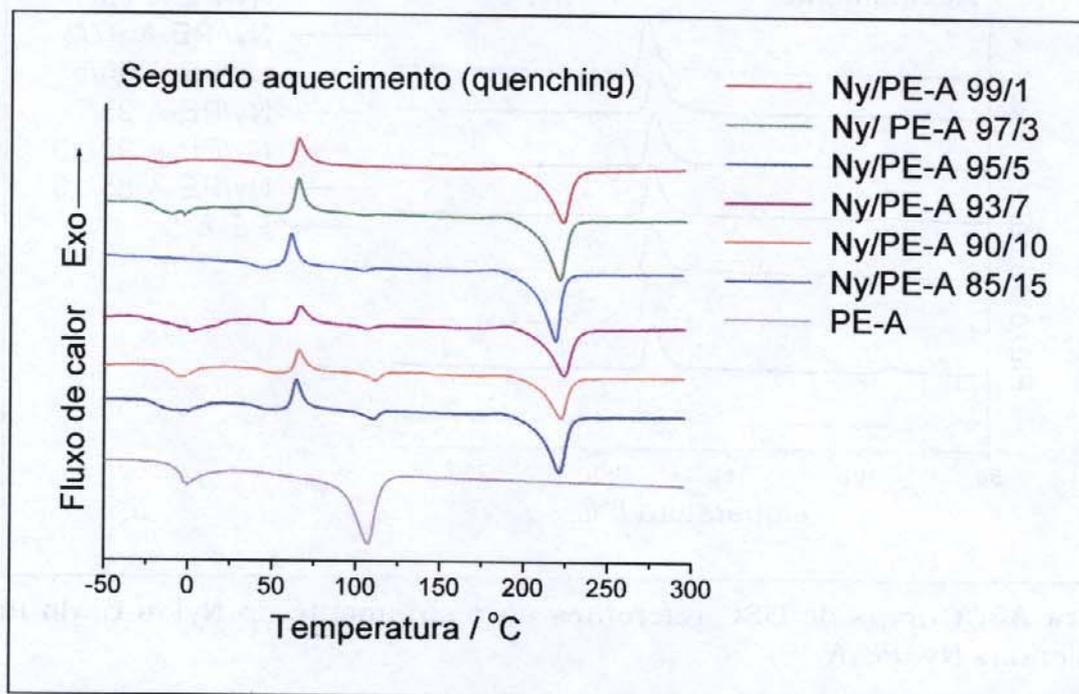
- 
- <sup>30</sup> ROEDER, J.; OLIVEIRA, R. V. B.; GONÇALVES, M. C.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains. **Polymer Testing**, v. 21, p. 815-821, 2002.
- <sup>31</sup> KIM, B. K.; PARK, S. Y.; PARK, S. J. Morphological, thermal and rheological properties of blends: polyethylene/Nylon-6, polyethylene/Nylon-6/(maleic anhydride-g-polyethylene) and (maleic anhydride-g-polyethylene)/Nylon-6. **European Polymer Journal**, v. 27, n. 4/5, p. 349-354, 1991.
- <sup>32</sup> SPADARO G.; ACIERNO D.; DISPENZA C.; CALDERARO E.; VALENZA A. Physical and structural characterization of blends made with polyamide 6 and gamma-irradiated polyethylenes. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 207-216, 1996.
- <sup>33</sup> SPADARO G.; ACIERNO D.; DISPENZA C.; VALENZA A. Thermal analysis of blends made with polyamide 6 and  $\gamma$ -irradiated polyethylenes. **Thermochimica Acta**, v. 269/270, p. 261-272, 1995.
- <sup>34</sup> AFSHARI, M.; KOTEK, R.; KISH, M. H.; DAST, H. N.; GUPTA, B. S. Effect of blend ratio on bulk properties and matrix-fibril morphology of polypropylene/nylon 6 polyblend fibers. **Polymer**, v. 43, p. 1331-1341, 2002.
- <sup>35</sup> KNOBEL, B.; VILLEMAIRE, J. P.; AGASSANT, J. F. Influence of the thermomechanical parameters on the morphology of a polyamide (PA 6) and polypropylene blend. **International Polymer Processing**, v. 9, n. 2, p. 119-129, 1994.
- <sup>36</sup> RÖSCH, J.; MÜLHAUPT, R. Deformation behavior of polypropylene/polyamide blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 56, p. 1607-1613, 1995.
- <sup>37</sup> LA MANTIA, F. P.; MONGIOVI, C. Thermomechanical degradation of compatibilized and uncompatibilized Nylon 6/ polypropylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, p. 337-342, 1999.
- <sup>38</sup> MENGES, G. Materials fundamentals in Plastics Recycling. In: BRANDUP, J.; BITTNER, M.; MICHAELI, W.; MENGES, G. (Eds) **Recycling and recovery of plastics**, Munique: Hanser Publishers, p. 3-19, 1996. ISBN: 1- 56990-214-3.
- <sup>39</sup> BURKHARDT G., HÜSGEN U., KALWA M., PÖTSCH G., SCHWENZER C. Plastics Processing. In: GERHARTZ, W.; YAMAMOTO, Y. S.; KAIDY, L.; ROUNSAVILLE, G. S. (Eds) **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Nova York: VCH, 5ª ed. rev., vol. A 20, p. 663-758, 1992. ISBN: 0-89573170-3

- 
- <sup>40</sup> CRAWFORD, R. J. **Plastics Engineering**. 3ª ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p. 37, 246-253. ISBN: 0-7506-3764-1
- <sup>41</sup> MARTINS, Milene Heloisa. **Formulações de misturas de polipropileno pós - consumo e virgem para processamento por injeção**. 1999. 79f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- <sup>42</sup> RAUWENDAAL, C. Conceitos sobre projetos de roscas para extrusão. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, jan/mar, p.37-44, 1993.
- <sup>43</sup> RAUWENDAAL, C. Screw design. In: MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G.; KROSCWITZ, J. I. (Eds). *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Nova York: John Wiley & Sons, 2ª ed., vol. 15, p.68-115, 1989. ISBN: 0-471-80947-0 (v.15).
- <sup>44</sup> ASTM1238 - 949: Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.
- <sup>45</sup> ASTM D638 - 95: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- <sup>46</sup> LIZYMOL, P. P.; THOMAS, S. Thermal behavior of polymer blends: a comparison of the thermal properties of miscible and immiscible system. **Polymer Degradation and Stability**, v.41, n. 1, p. 59-64, 1993.
- <sup>47</sup> PAUL, D. R.; NEWMAN, S. (Eds) **Polymer blends**. Nova York: Academic Press, vol. 1, p. 193-201, 1978.
- <sup>48</sup> CAO, X.; MOHAMED, A.; GORDON, S. H.; WILLETT, J. L.; SESSA, D. J. DSC study of biodegradable poly (lactic acid) and poly (hydroxy ester ether) blends. **Thermochimica Acta**, v. 406, p. 115-127, 2003.
- <sup>49</sup> MASCIA, L. **Thermoplastics: materials engineering**. 2ª ed. Londres: Elsevier Applied Science, p.48, 1989. ISBN: 1-85166-267-7
- <sup>50</sup> KOHAN, M. I. **Nylon Plastics Handbook**. 1ª ed. Munich, Hanser Publishers, 1995. 631 p. ISBN:1-56990-189-9.

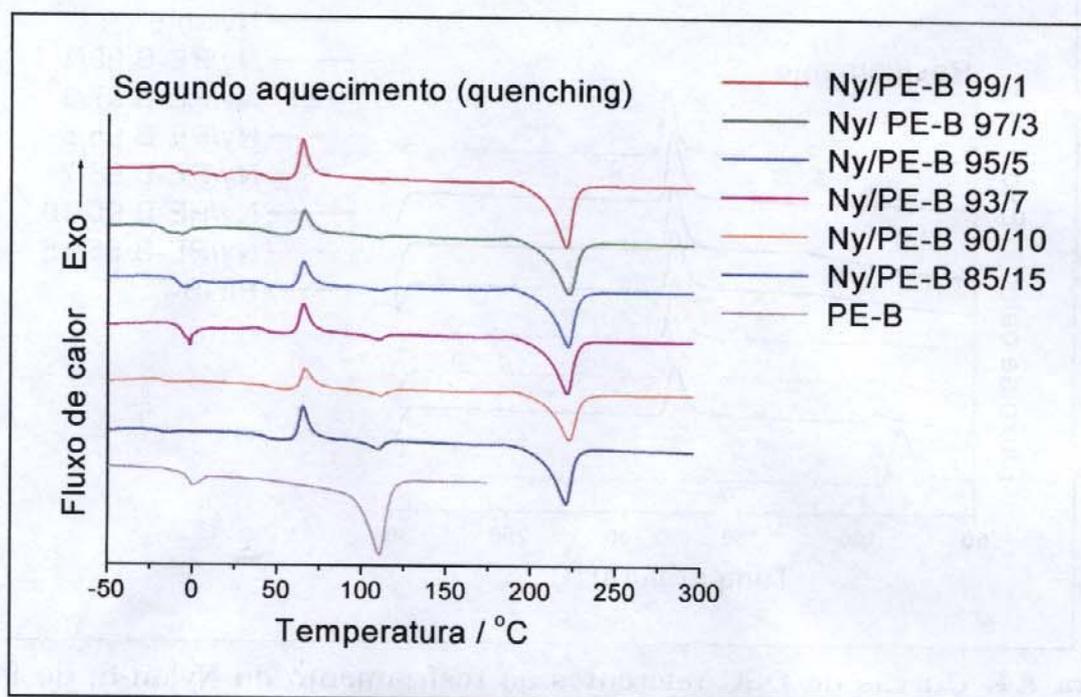
- <sup>51</sup> QUIRK, R.P.; ALSAMARRAIE, M. A. A. Physical Constants of Poly(ethylene). In: Brandrup, J.; Immergut, E. H. (Eds). **Polymer Handbook**. Nova York: John Wiley & Sons, 3ª edição, 1989, volume único, p. 15- 26 (V). ISBN 0-471-81-244-7.
- <sup>52</sup> SCAFFARO, R.; LA MANTIA, F. P.; CANFORA, L.; POLACCO, G.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene- acrylic acid copolymer and a low molar mass bis-oxazoline. **Polymer**, v.44, p. 6951-6957, 2003.
- <sup>53</sup> CHOW, W. S.; MOHD ISHAK, Z. A.; KARGER-KOCSIS, J.; APOSTOLOV. A. A.; ISHIAKU, U. S. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/ polypropylene/ organoclay nanocomposites. **Polymer**, v. 44, p. 7427-7440, 2003.
- <sup>54</sup> QUENTAL, Antonio Carlos. **Blendas de polietileno linear de baixa densidade e poli(propeno-co-eteno-co-1-buteno)**. 2000. 76 fls. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- <sup>55</sup> FILARDO, G.; DISPENZA, C.; SILVESTRI, G.; SPADARO, G. Irradiation of low density and high density polyethylenes in presence of carbon dioxide in subcritical and supercritical conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 12, p. 177-184, 1998.
- <sup>56</sup> MALLAKPOUR, S. E.; HAJIPOUR, A.; MAHDAVIAN, A.; ZADHOUSH, A.; ALI-HOSSEINI, F. Microwave assisted oxidation of polyethylene under solid-state conditions with potassium permanganate. **European Polymer Journal**, v.37, p. 1199-1206, 2001.
- <sup>57</sup> WALDMAN, Walter Ruggeri. **Degradação térmica e mecânica de polipropileno isotático (PPI), polietileno de baixa densidade (PEBD) e blenda 1:1 em massa de PPI e PEBD**. 1996. 60 fls. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.
- <sup>58</sup> RAVAL, H.; DEVI, S.; SINGH, Y. P.; MEHTA, M. H. Relationship between morphology and properties of polyamide-6 low-density polyethylene blends: effect of the addition of functionalized low-density polyethylene. **Polymer**, v. 32, n. 3, p. 493-500, 1991.
- <sup>59</sup> MINKOVA, L.; YORDANOV, Hr.; FILIPPI, S. Characterization of blends of LDPE and PA6 with functionalized polyethylenes. **Polymer**, v. 43, p. 6195-6204, 2002.

- 
- <sup>60</sup> TAKAHASHI, T. Effect of maleic anhydride grafted polypropylene on structure of polypropylene/polyamide 6 blend fiber. **Sen I Gakkaishi**, v. 58, n.6, p. 238-247, 2002.
- <sup>61</sup> JANNERFELDT, G.; BOOGH L.; MANSON J. A. E. The morphology of hyperbranched polymer compatibilized polypropylene/polyamide 6 blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 41, n. 2, p. 293-300, 2001.
- <sup>62</sup> SEO, Y.; HWANG S. S.; KIM, K. U. Influence of the mechanical properties of the dispersed phase upon the behaviour of nylon/rubber blends: crosslinking effect. **Polymer**, vol. 34, n. 8, p. 1667-1676, 1993.
- <sup>63</sup> MOLAU, G. E. Heterogeneous polymer systems, II. Mechanism of stabilization of polymeric oil-in-oil emulsions. **Journal of Polymer Science Part A: General Papers**, vol. 3, n. 12, p. 4235-4242, 1965.
- <sup>64</sup> ELIAS, H. G. **An introduction to polymer science**. Weinheim: VCH Publishers, 1ª edição, 1997, p. 399-403. ISBN 3-527-28790-6

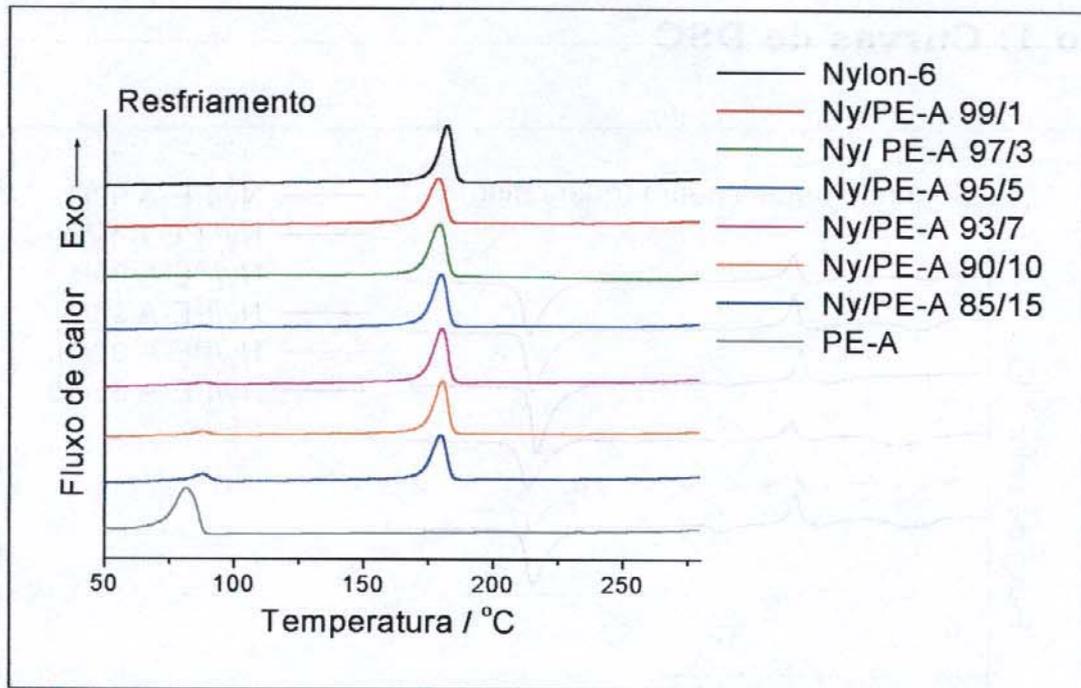
## Anexo 1: Curvas de DSC



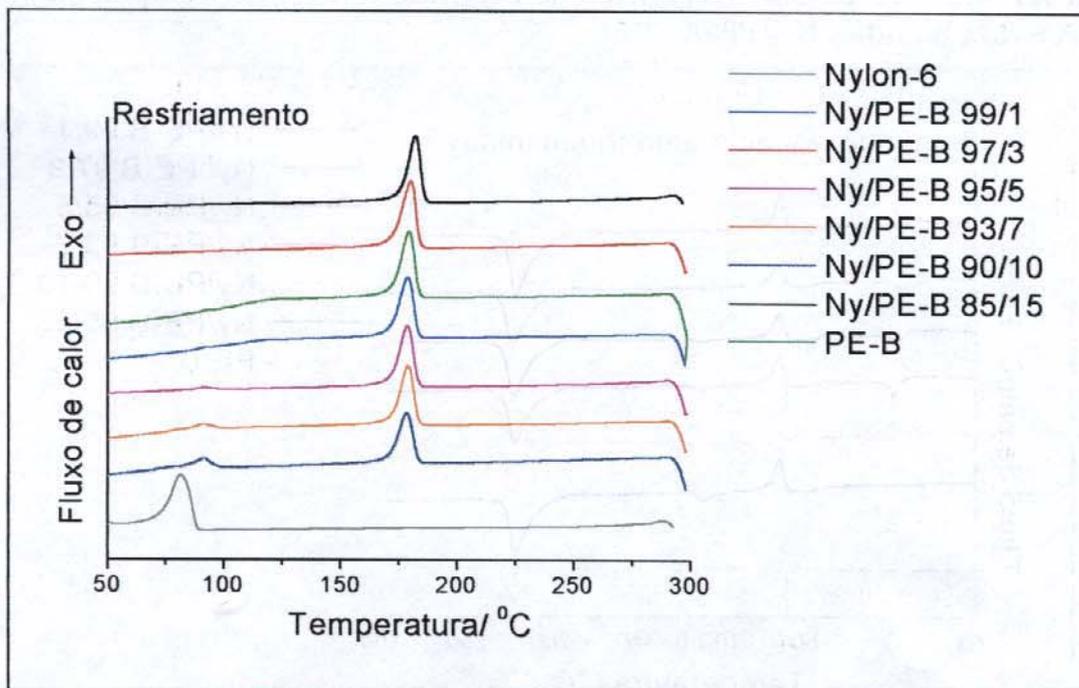
**Figura A1.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após *quenching* do PE-A e das blendas Ny/PE-A.



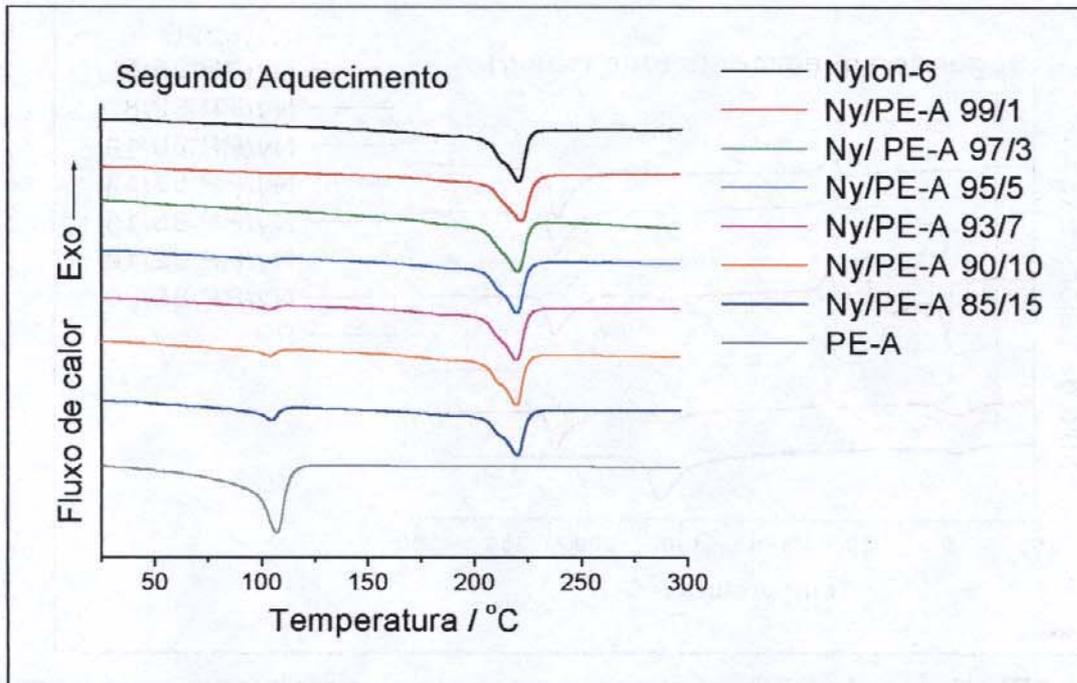
**Figura A2.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após *quenching* do PE-B e das blendas Ny/PE-B.



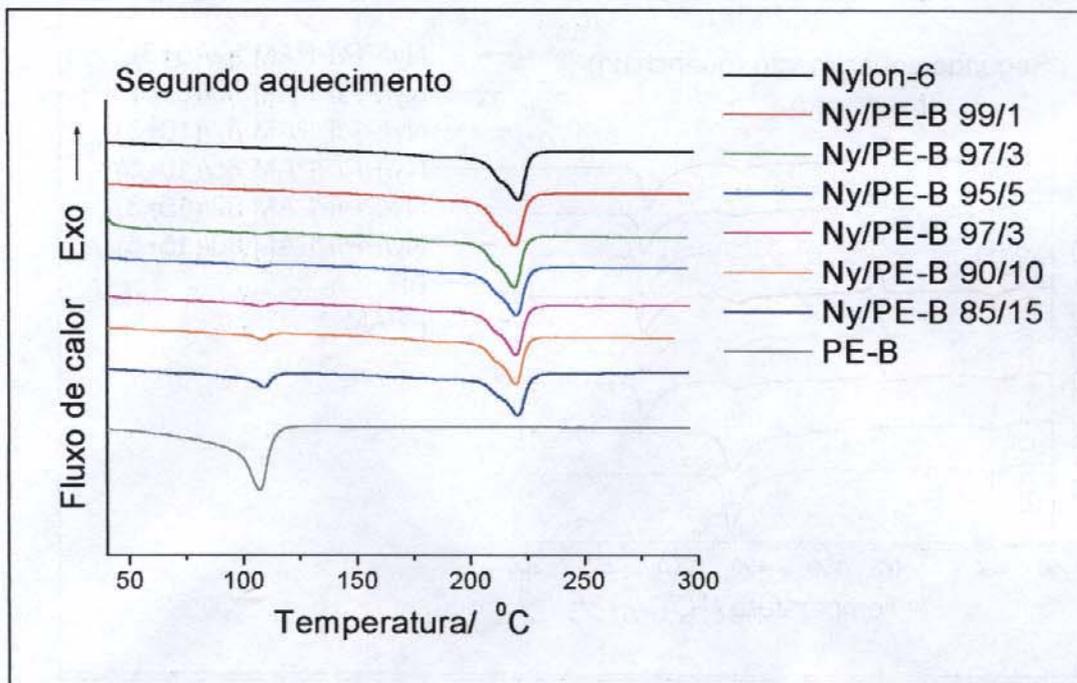
**Figura A3.** Curvas de DSC referentes ao resfriamento do Nylon-6, do PE-A e das blendas Ny/PE-A.



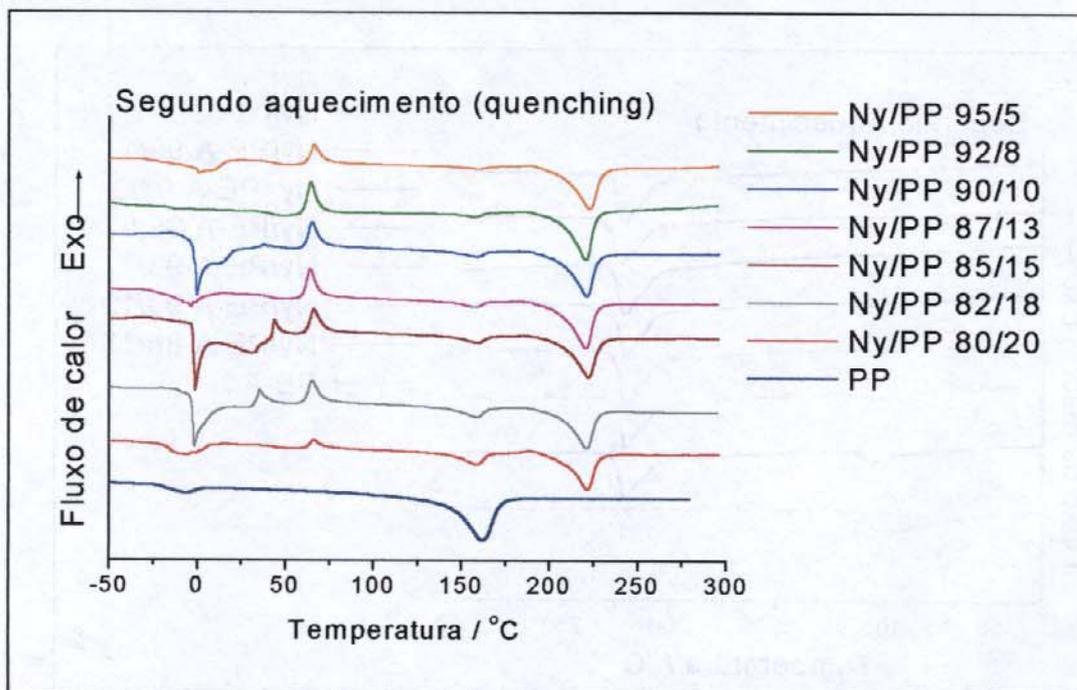
**Figura A4.** Curvas de DSC referentes ao resfriamento do Nylon-6, do PE-B e das blendas Ny/PE-B.



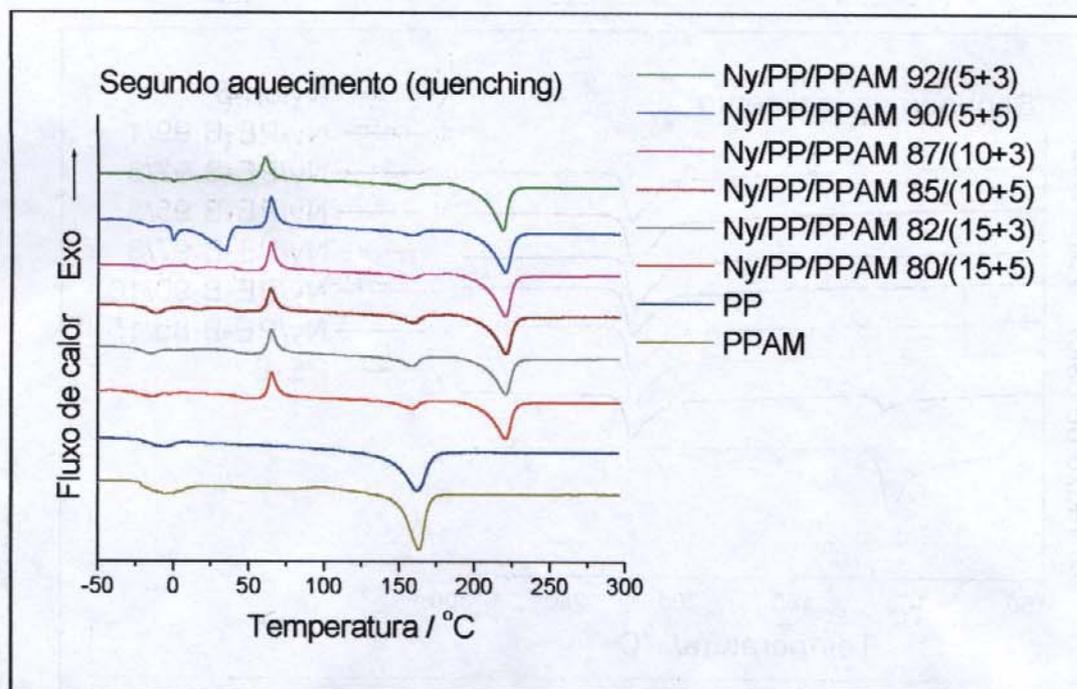
**Figura A5.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do Nylon-6, do PE-A e das blendas Ny/PE-A.



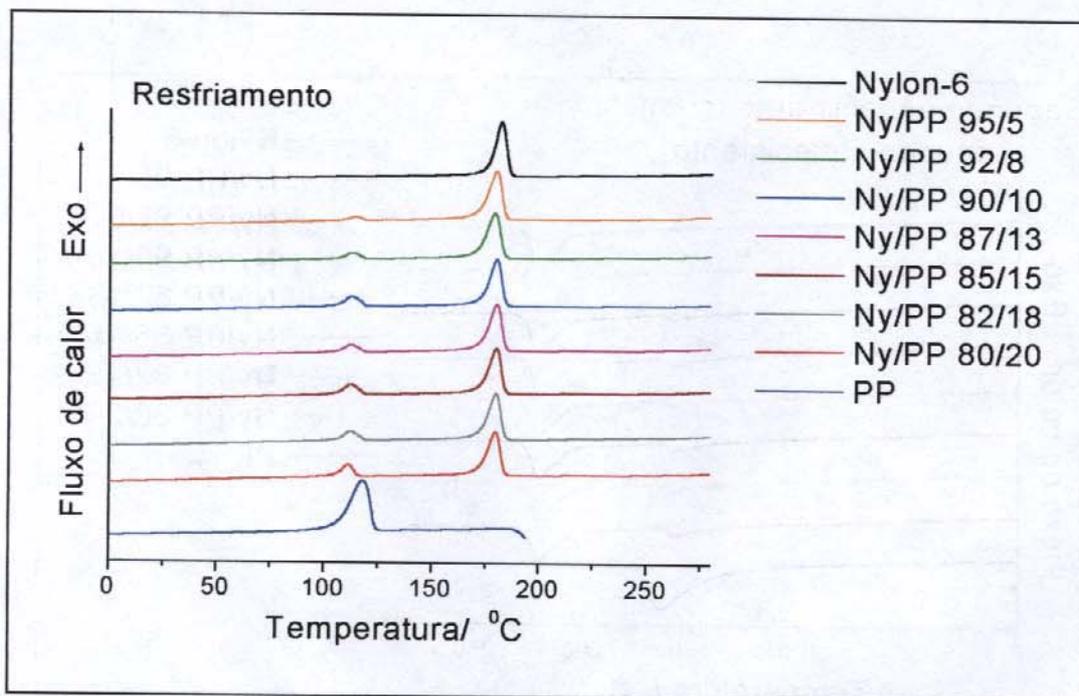
**Figura A6.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do Nylon-6, do PE-B e das blendas Ny/PE-B.



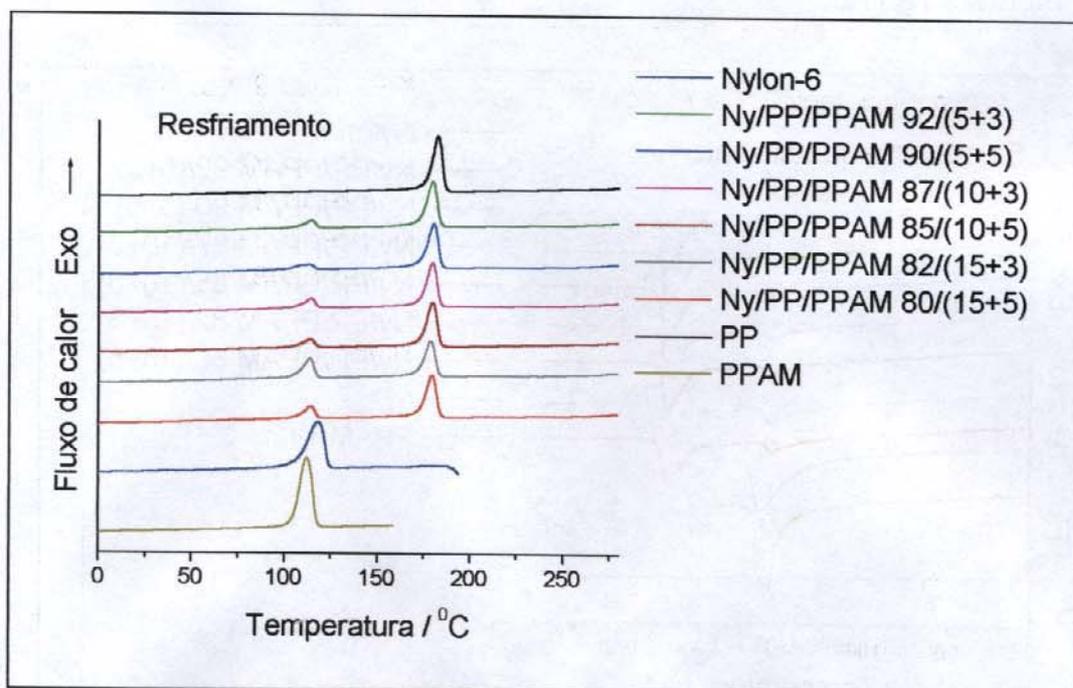
**Figura A7.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após *quenching* do PP e das blendas Ny/PP.



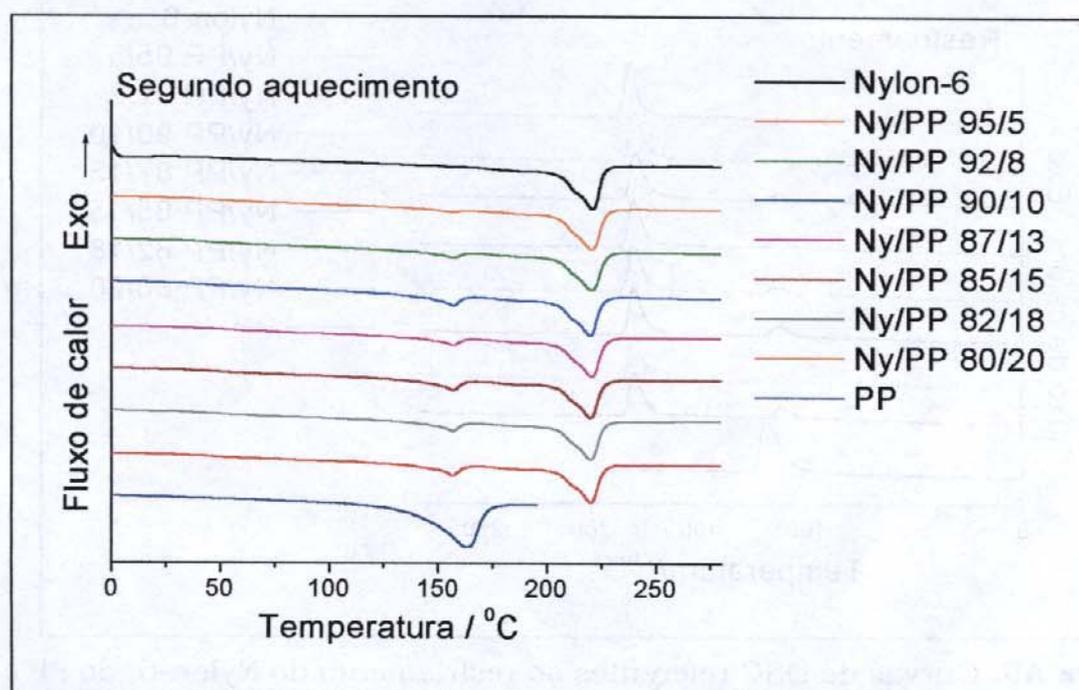
**Figura A8.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento após *quenching* do PPAM e das blendas Ny/PP/PPAM.



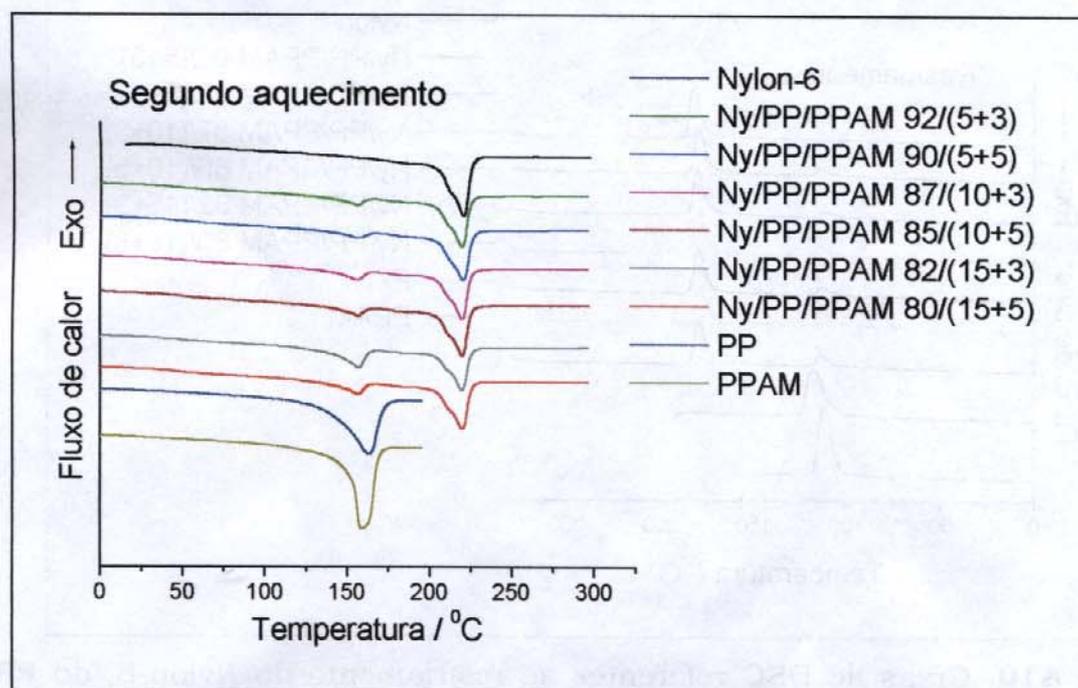
**Figura A9.** Curvas de DSC referentes ao resfriamento do Nylon-6, do PP e das blendas Ny/PP.



**Figura A10.** Crvas de DSC referentes ao resfriamento do Nylon-6, do PP, do PPAM e das blendas Ny/PP/PPAM.



**Figura A11.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do Nylon-6, do PP e das blendas Ny/PP.



**Figura A12.** Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do Nylon-6, do PP, do PPAM e das blendas Ny/PP/PPAM.