



1150059508



IQ

T/UNICAMP Ag93m

**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

Instituto de Química

---

**Dissertação de Mestrado**

“MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DA POLIAMIDA 6,6 COM A INTRODUÇÃO  
DE SILICONA AMINADO”

---

**Gabriela Ibiapina Lira Aguiar**

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Inez Valéria Pagotto Yoshida

Campinas/SP  
Março de 2004

UNIDADE	1.1h
Nº CHAMADA	113611
V	EX
TOMBO BC/	59508
PROC.	16.117-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	13.9.04
Nº CPD	

B. 113611

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

Ag93m	<p><b>Aguiar, Gabriela Ibiapina Lira.</b>  <b>Modificação e caracterização da poliamida 6,6 com a introdução de silicona aminado / Gabriela Ibiapina Lira Aguiar. – Campinas, SP: [s.n], 2004.</b></p> <p align="center"><b>Orientador: Inez Valeria Pagotto Yoshida.</b></p> <p align="center"><b>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</b></p> <p align="center"><b>1. Poliamida. 2. Siloxano. 3. Silicona. I. Yoshida, Inez Valeria Pagotto. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.</b></p>
-------	---

*Dedicatória...*

*Aos meus pais e irmãs!!!*

## *Meus Obrigadas....*

*É até difícil saber por onde começar este capítulo. Sim, acredito que meus agradecimentos têm a importância de um capítulo!*

*Foram muitas pessoas que participaram da realização deste trabalho. E agora são muitos amigos, cultivados durante estes 4 longos anos.*

*Alguns nomes serão citados. Outros talvez não. Mas gostaria que todos se sentissem mais do que agradecidos e reconhecidos.*

*À Valéria, minha querida orientadora, a quem mais do que tudo admiro! Obrigada pela orientação, discussão, sabedoria, inteligência e paciência.*

*À Rhodia, por disponibilizar seus equipamentos e pessoal para a realização deste trabalho.*

*Um agradecimento prá lá de especial ao Ricardo Torres! Meu mentor dos Plásticos de Engenharia. Junto a ele, meu abraço ao Rigonatto, Teixeira e à Irina.*

*Já do lado do Silicones, agradeço ao Luis Torres, por me introduzir à Valéria; Flávio Leite, por valorizar meu trabalho; Leonardo, por toda a ajuda e dedicação e Lucas Oviedo, pelo suporte e motivação. É engraçado notar que nenhum deles está mais no "mundo silicones"! Ao Jair pelas interpretações e sugestões e Gilles Lorenzt pelas trocas de informações e discussões a partir do outro lado do mundo. Fábio e Kátia pela mais sincera amizade.*

*No CPP recebi um suporte fantástico! Cielo e Gerson, sem vocês seria impossível "pilotar" o reator!! Laerte, o que seria de mim sem seus "back ups"!*

*Na UNICAMP, acho que todos do laboratório discutiram pelo menos uma vez meus resultados. Simone, Muito Obrigada!!! Bel, Adair, Ciça, Samanta, Lili, Clodoaldo, Diva, Emerson, Manuela, Viviane ....*

*À professora Maria do Carmo pela colaboração na obtenção das micrografias eletrônicas de varredura.*

*Aos amigos irmãos Cali, Cláudia, Renata, Juliana, Penélope, Rubão e Sal. Por todo o apoio que vocês mais do que ninguém sabem que precisei durante esse período. Cali, obrigada pelas aulas!*

*Ao meu querido companheiro de vida Guilherme! Nossos anos na infância foram ótimos. Os últimos 6 foram maravilhosos e inesquecíveis!*

*Aos que passaram pela minha vida no início e no meio deste trabalho. Pela valorização, compreensão e inspiração.*

*Ao Evandro Teixeira, um anjo que chegou para iluminar a minha alma!*

*À tia Edina, pela força, conversas e amizade.*

*Ao vô Hélio e tia madrinha Helena! Pelo idealismo, disciplina e respeito!*

*Ao vô Moacyr, pelas histórias do passado, que me intrigam, emocionam.... E que sem dúvida ficarão comigo para sempre!*

*E chegou a vez da minha fonte de inspiração e sustentação:*

*À felicidade que tive de encontrar o João! Pelo companheirismo, amor, dedicação e compreensão!*

*Ao meu "núcleo familiar":*

*Carlito, meu "pai gêmeo". Pela admiração, fonte de inspiração e definitivamente, pela influência em minha vida!*

*Helane, a mãezona. Pelas palavras, e principalmente por sua capacidade infinita de doação e compreensão.*

*Titina, a sonhadora! Por ter abertas nossas portas à UNICAMP. E por todos os momentos juntos, que são sem dúvida diversão certa.*

*Lulu, minha "segunda mãe". Por todos os conselhos, decorados e seguidos e apoio emocional.*

*Cláudio e Aaron, meus cunhados. Por amarem minhas irmãs.*

*Luiza, o mais novo membro de nosso clã. Por toda a mudança e energia que está trazendo para as nossas vidas e pela bagunça que fazemos juntas. Estamos apenas começando!!*

*"O limite do homem é tão conhecido quanto a linha do horizonte, que se move a cada passo completado...."*

Minha Mãe

# CURRÍCULO

*Gabriela Ibiapina Lira Aguiar*

---

<b>Endereço:</b> R. Pedroso Alvarenga, 85, apt 33 04531-010 São Paulo – SP Brazil	<b>Email:</b> gabrielaaguiar@uol.com.br
<b>Fone:</b> (xx11)3079 2064 / (xx11) 99789602	<b>Idade:</b> 28 anos
	<b>Nacionalidade:</b> Brasileira

---

## **Experiência Profissional**

### **Rhodia Brasil Ltda**

#### **Chefe de Contas e Especialista de Desenvolvimento**

**Jan/99 – Atividade atual**

- Retomada dos negócios da Rhodia no mercado de elastômeros de silicões
- Desenvolvimento de novos clientes e vendas no mercado nacional
- Assistência técnica a clientes da América Latina na área de elastômeros de silicone, atuando no mercado automotivo, calçadista, puericulturista, eletroeletrônico e médico
- Desenvolvimento de novos produtos, clientes e mercados, realizando atividades laboratoriais e estudos de mercado.
- Atualização da rede de vendedores da América Latina através de networking e treinamentos técnicos periódicos.
- Networking com demais áreas de desenvolvimento da Rhodia ao redor do mundo

## **Estágios**

### **Estágios no Exterior**

#### **Kvaerner Pulping AB e Iggesdunds Bruk AB (Suécia)**

##### **Estagiária desenvolvimento**

**ago/97 a dez/97**

- Desenvolvimento de novo teste analítico para a detecção de resíduos de licor após o cozimento da madeira
- Desenvolvimento de novos fornecedores de matéria-prima
- Assistência técnica à produção

### **Estágios Supervisionados**

#### **Rhodia Brasil Ltda**

##### **Estagiária Desenvolvimento**

**fev/98 a dez/98**

- Desenvolvimento de software de controle de Atendimento a Clientes
- Assistência técnica à produção
- Desenvolvimento de novas formulações de selantes de silicone

#### **Rhodiaco S. A .**

##### **Estagiária produção**

**jan/97 a jul/97**

- Desenvolvimento de softwer de controle de emissão de efluentes
- Participação na partida nova planta

**Plascar S/A Ins. e Com.**

**Estagiária produção e processo**

**abril/96 a dez/96**

- Estudo de otimização de consumo de tinta na célula de pintura de pára-choques
- Otimização de Lay-out na célula de pintura
- Conscientização de funcionários em relação à qualidade
- Adequação da empresa às normas QS9000, efetivamente na célula de volantes

**Unicamp / Engenharia de Alimentos**

**jul/95 a ago/96**

- Iniciação Científica em Reologia da Polpa de Acerola

**Aracruz Celulose S.A.**

**jul/95**

- Estágio na Área de Meio Ambiente

**Educação**

**UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas**

**2000 – 2004**

- Mestrado em Química

*Modificação da poliamida - 6,6 com a introdução de silicona aminado*

**UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas**

**1993 a 1998**

- Graduação em Engenharia Química

**Publicações e Congressos**

- Modificação da poliamida - 6,6 com a introdução de silicona aminado – VII Congresso Brasileiro de Polímeros – Belo Horizonte – NOV/2003
- Avaliação da Dispersão de Plumas emitidas pelas Chaminés da Aracruz Celulose S.A . – ABTCP – São Paulo – Brasil – NOV/1997
- Effect of temperature and concentration on the viscosity of acerola pulp – 7<sup>th</sup> International Congress of Engineering and Food – Inglaterra – ABRIL/1997

**Outras Atividades**

**Cursos Diversos**

- Participação do Programa de Trainees 1999 da Rhodia Brasil Ltda, com a realização de cursos modulados nas áreas Gestão, Finanças, Comunicação e Negociação.
- Cursos de Marketing Estratégico, Finanças, Vendas e Negociação – ESPM São Paulo (Jun/2000)

Assistência de Gestão no projeto social “Anelo Music”. (2001 – em vigor)

Coordenadora do Projeto Voluntário da Rhodia Brasil (2000 – 2003)

Membro fundador da Liga das Atléticas da UNICAMP e diretora da Atlético da Engenharia Química (1993 a 1996)

**Idiomas**

Inglês fluente, espanhol fluente e francês intermediário

## RESUMO

“MODIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA POLIAMIDA 6,6 COM A INTRODUÇÃO DE SILICONA AMINADO”

**Autor:** Gabriela Ibiapina Lira Aguiar

**Orientadora:** Inez Valéria Pagotto Yoshida

**Palavras-chave:** poliamida, polissiloxano, silicona

Neste trabalho desenvolveu-se uma nova rota de inserção de siliconas em cadeias de PA – 6,6, pela policondensação de uma mistura dos correspondentes sais, náilon e sáilon (2 e 5%), em reator piloto, sendo que o último foi previamente obtido a partir de silicona aminado e ácido adípico em THF como solvente. A reação de policondensação das misturas de sais ocorreu a 253°C e 18 bar em reator piloto. Os produtos foram obtidos em forma de “pellets” e posteriormente submetidos à injeção para obtenção de corpos de prova. Também foram obtidas amostras de PA – 6,6 modificadas com 2% de silicona, através de processamento em extrusora dupla-rosca, da PA – 6,6 com sal sáilon. As amostras de PA – 6,6 modificadas foram caracterizadas por DRX, IV, TGA, DSC e DMA. A morfologia dos produtos foi analisada por FESEM e EDS, e as propriedades mecânicas foram determinadas por ensaios tração/deformação e de impacto. Todas as amostras de PA – 6,6 modificadas com silicona apresentaram-se homogêneas a olho nu, com aparência perolada. A estabilidade térmica do polímero não foi prejudicada pela introdução da silicona. Uma diminuição da  $T_g$  foi observada nas amostras obtidas no reator. A morfologia foi

caracterizada pela presença de domínios mais ricos em sílica distribuídos na fase amorfa da PA – 6,6, com boa adesão matriz-domínio, e especialmente nas amostras obtidas no reator, sugerindo a possibilidade de ligações covalentes entre as fases. A adição de sílica não afetou a tensão de ruptura, deformação específica e o módulo da PA – 6,6, mas observou-se uma tendência de aumento da resistência ao impacto com a introdução de sílica.

## ABSTRACT

### “MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF POLYAMIDE 6,6 MODIFIED BY AMINE-SILICONE”

**Author:** Gabriela Ibiapina Lira Aguiar

**Advisor:** Inez Valéria Pagotto Yoshida

**Keywords:** polyamide, polysiloxane, silicone

A new route of introduction of silicone on PA – 6,6 chain by polycondensation of a mixture of the correspondent salts, nylon and sylon (2 and 5%) in a pilot reactor, the last one was previously obtained from amine-silicone and adipic acid in THF as a solvent, was developed. The polycondensation reaction was carried at 253°C and 18 bar in pilot reactor. The products were obtained as pellets and latter submitted to melt injection. Samples of PA – 6,6 modified by 2% of sylon salt were also obtained in a two-screw extruder. The modified samples were characterized by DRX, IR, TGA, DSC and DMA. The products morphologies were analyzed by FESEM and EDS, and the mechanical properties were determined by tensile/deformation and IZOD impact resistance. All samples of modified PA – 6,6 presented homogeneous and pearled appearance. The polymer thermal stability was not affected by the introduction of silicone. A decreasing in  $T_g$  of PA – 6,6 was observed on the samples obtained from reactor. The morphology was characterized by the presence of domains rich in silicone distributed on the amorphous phase of the PA – 6,6, mainly on the samples from the reactor, suggesting the possibility of covalent bonds between the polymeric phases. The addition of silicone did not affect the tensile strength, specific

deformation and modulus of PA – 6,6, but a tendency of increasing on the impact resistance was observed with the introduction of silicone.

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. POLIAMIDAS .....	1
1.1.1. <i>Histórico</i> .....	1
1.1.2. <i>A reação de formação de poliamidas</i> .....	3
1.1.3. <i>O equilíbrio na reação de policondensação</i> .....	6
1.1.4. <i>Degradação de náilon</i> .....	7
1.1.5. <i>A estrutura cristalina dos náilons</i> .....	10
1.1.6. <i>Transições e relaxações</i> .....	15
1.1.7. <i>Propriedades</i> .....	17
1.1.8. <i>Técnicas de processamento</i> .....	18
1.1.9. <i>Modificação de poliamidas</i> .....	21
1.2. SILICONAS .....	30
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>36</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
3.1. MATERIAIS .....	37
3.2. SÍNTESE .....	39
3.2.1. <i>Obtenção do sal derivado de PDMS-NH<sub>2</sub> e AD, sal náilon</i> .....	39
3.2.2. <i>Obtenção do náilon e do náilon modificado com silicona no reator piloto</i> . 40	
3.2.3. <i>Obtenção do náilon modificado por silicona em extrusora dupla-rosca</i> .....	42
3.2.4. <i>Análise da massa molar numérica para a PA – 6,6</i> .....	43
3.2.5. <i>Obtenção dos corpos de prova</i> .....	45
3.3. CARACTERIZAÇÃO.....	46
3.3.1. <i>Espectro infravermelho (IV)</i> .....	46
3.3.2. <i>Termogravimetria (TGA)</i> .....	46
3.3.3. <i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i> .....	47

3.3.4.	<i>Análise dinâmico mecânica (DMA)</i> .....	47
3.3.5.	<i>Difração de raios-X (DRX)</i> .....	48
3.3.6.	<i>Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo - FESEM</i> .....	48
3.3.7.	<i>Microscopia eletrônica de varredura –EDS</i> .....	48
3.3.8.	<i>Testes Mecânicos</i> .....	49
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
4.1.	A ESTRATÉGIA DE MODIFICAÇÃO .....	50
4.2.	ANÁLISE ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS OBTIDAS .....	59
4.3.	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO .....	65
4.4.	ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS POLÍMEROS OBTIDOS.....	73
4.5.	PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS OBTIDOS.....	78
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>81</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>83</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Reação de condensação para obtenção da PA - 6,6</i>	2
<i>Figura 2 – A formação do sal náilon</i>	4
<i>Figura 3 – Esquema do ciclo polimérico do náilon</i>	6
<i>Figura 4 – Representação do Equilíbrio da reação de policondensação</i>	6
<i>Figura 5 – Representação da constante de equilíbrio</i>	7
<i>Figura 6 – Projeção das cadeias da PA - 6,6: (a) visão ortogonal a um plano contendo ligações de hidrogênio; (b) visão paralela ao plano de ligações de hidrogênio mostrado em (a) na forma-<math>\alpha</math>; (c) visão paralela a um plano contendo ligações de hidrogênio na forma-<math>\beta</math>.</i>	11
<i>Figura 7 – Perspectiva que representa os planos cristalográficos da cela unitária da PA - 6,6</i>	12
<i>Figura 8 – Planos cristalográficos da PA - 6,6 em detalhe</i>	13
<i>Figura 9 – Esquema de extrusora utilizada no processamento de PA - 6,6</i>	19
<i>Figura 10 – Esquema típico de roscas para extrusora de náilon</i>	20
<i>Figura 11 – Reações principais de náilons com elastômeros modificados com anidrido maleico.<sup>1</sup></i>	25
<i>Figura 12 – Reações principais de PA - 6,6 com anidrido maleico.</i>	25
<i>Figura 13 – Enxertia esquematizada.</i>	26
<i>Figura 14 – Exemplos típicos de grupos orgânicos reativos usados em polissiloxanos.</i>	32
<i>Figura 15 – Estrutura molecular do PDMS-NH<sub>2</sub></i>	52
<i>Figura 16 – Representação do sal sáilon</i>	53
<i>Figura 17 – Esquema provável da distribuição de cadeias de PDMS-NH<sub>2</sub> e no náilon</i>	54
<i>Figura 18 – Esquema do reator piloto utilizado</i>	55

<i>Figura 19 – Condições de processamento em reator piloto de polimerização. a) temperatura x tempo x pressão; b) pressão x temperatura.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 20 – Espectros infravermelho das amostras nrri, ns2ri, ns5ri, obtidos em pastilhas de KBr .....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 21 – Difratomogramas de raios-X das amostras obtidas no reator piloto e na extrusora .....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 22 – a) e b) Perda de massa em função da temperatura; c) e d) diferencial de perda de massa em função da temperatura. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 23 – Curvas obtidas por calorimetria diferencial de varredura para as amostras de PA - 6,6 puro e modificado.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 24 – Curvas de módulos de armazenamento (E'), de perda (E'') e de tanδ para as amostras de PA - 6,6 puro e modificado .....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 25 – Micrografias FESEM para os materiais obtidos no reator.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 26 – Micrografias FESEM para os materiais obtidos na extrusora .....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 27 – a) Micrografia de elétrons secundários para a amostra ns5ri; b) Micrografias EDS para a amostra ns5ri.....</i>	<i>77</i>

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Efeitos da umidade nas propriedades mecânicas no náilon .....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2 – Efeitos de diferentes aditivos nas propriedades mecânicas de náilons .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3 – Efeito da umidade na <math>T_g</math> e em algumas propriedades mecânicas determinadas a 23 °C .....</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 4 – Propriedades físicas do sal náilon (dados fornecidos pela Rhodia Brasil).....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 5 – Propriedades físicas da PA - 6,6 (dados fornecidos pela Rhodia Poliamida) ..</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 6 – Propriedades do PDMS-NH<sub>2</sub> (dados fornecidos pela Rhodia Silicones).....</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 7 – Propriedades físicas do ácido adípico (dados fornecidos pela Rhodia Brasil) ..</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 8 – Amostras processadas no reator piloto .....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 9 – Amostras processadas na extrusora .....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 10 – Índice de viscosidade (VI), viscosidade relativa (VR), massa molar média numérica (Mn) das amostras obtidas no reator piloto.....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 11 – Principais absorções observadas dos espectros infravermelho .....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela 12 – Temperatura de fusão, variação de entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade .....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela 13 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos para os materiais processados ...</i>	<i>79</i>

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. POLIAMIDAS

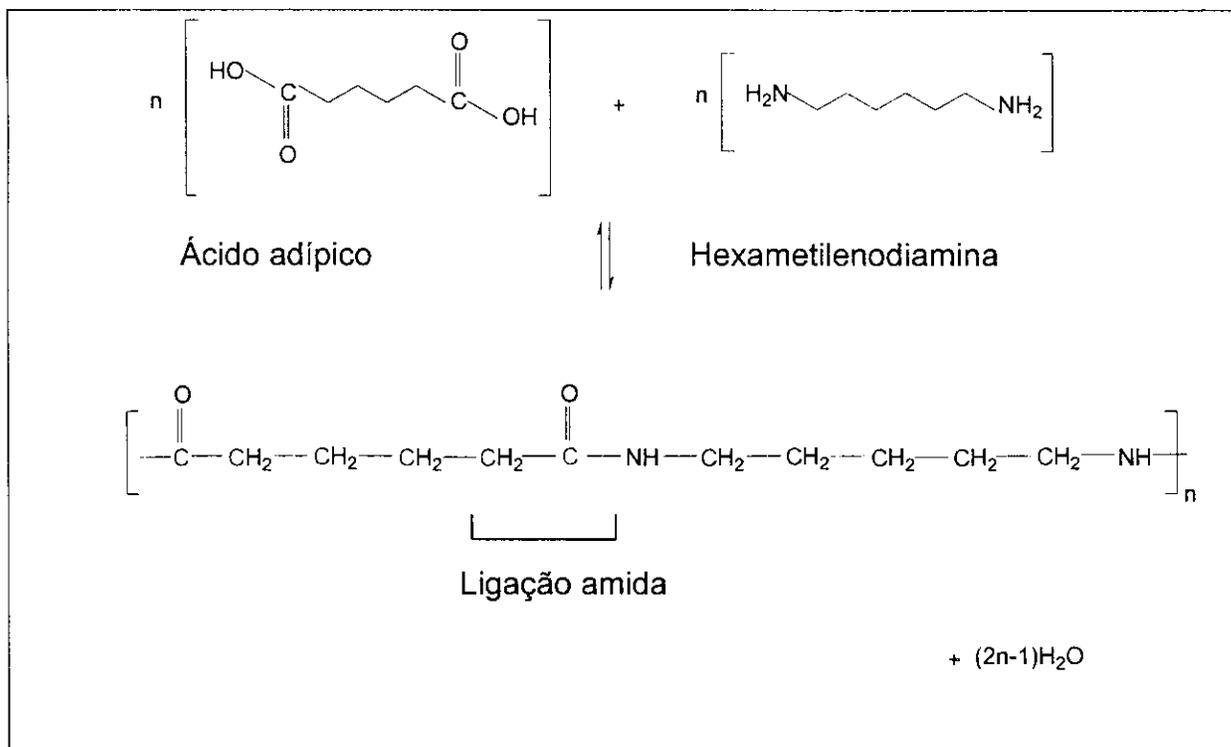
### 1.1.1. *Histórico*

Poliamidas compreendem uma classe de polímeros orgânicos, cujas cadeias principais apresentam ligações amídicas – COHN- em unidades de repetição. São exemplos deste grupo de polímeros as proteínas, resinas poliamídicas de baixo ponto de fusão usadas em tintas, adesivos e revestimento, e as aramidas aromáticas usadas para a confecção de fibras de alto desempenho.<sup>1</sup>

O termo náilon é usado tradicionalmente na descrição das poliamidas que são convertidas em fibras, filmes e peças plásticas com diferentes formas, através de um processo que envolve a fusão do polímero.<sup>1</sup> Os náilons são usualmente identificados por um sistema numérico, no qual um número apenas significa que o produto foi preparado a partir de somente um monômero, e representa o número de átomos de carbono da unidade de repetição da cadeia principal, como exemplo: o náilon 6 (PA - 6). Quando dois reagentes são usados na fabricação do polímero, a representação é feita com dois números separados por uma vírgula, cujo primeiro se refere ao número de carbonos presentes na diamina e o segundo ao número de carbonos presentes no ácido dicarboxílico. Como exemplo: o náilon 6,6 (PA - 6,6).<sup>2</sup>

Náilon foi o primeiro polímero sintético parcialmente cristalino com propriedades de tensão e de resistência à temperatura adequadas à utilização na obtenção de fibras ou como termoplástico de engenharia. Usualmente podem ficar continuamente expostos a temperaturas de até 65°C.<sup>2</sup> A boa resistência a óleo, ao desgaste, e à abrasão, combinadas com tenacidade e rigidez, levaram à utilização do náilon em aplicações como engrenagens e mancais, entre outras.

Atualmente, PA - 6 e PA - 6,6 são as principais poliamidas comercializadas. A primeira é obtida através da polimerização da caprolactana, num processo catalisado por ácido. A PA - 6,6 é preparada a partir da reação de condensação do hexametilenodiamina e ácido adípico, tendo como sub-produto a água, conforme descrito na Figura 1.<sup>2</sup>



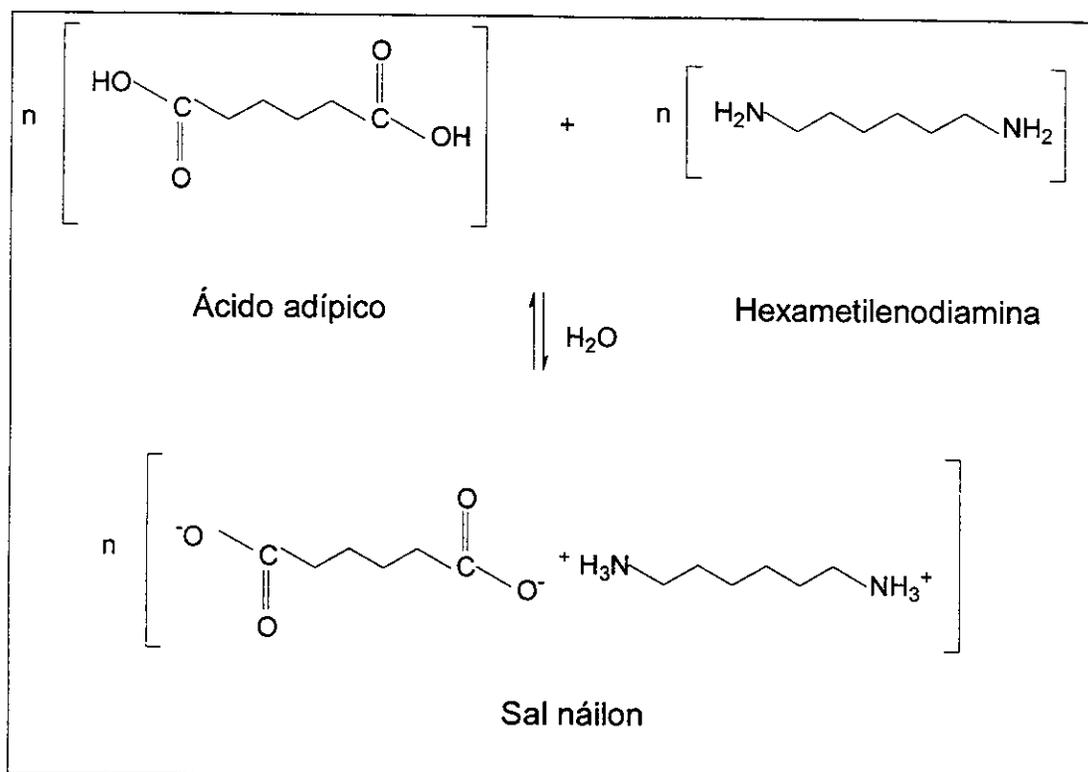
**Figura 1 – Reação de condensação para obtenção da PA - 6,6**<sup>1</sup>

### *1.1.2. A reação de formação de poliamidas*

A obtenção de náilons tipo AABB envolve intermediários diácidos, que são usualmente sólidos cristalinos e diaminas líquidas ou sólidas, muitas vezes insolúveis entre si. Deste modo, estes reagentes são geralmente homogeneizados em soluções iônicas aquosas. Com o crescimento das cadeias de diácidos e diaminas, a solubilidade do sal correspondente diminui. Adipato de hexametilendiamina, o sal da PA - 6,6, referenciado nesse trabalho como sal náilon, pode ser facilmente manipulado em uma solução a 50% de sólido a 50°C.<sup>1</sup>

Uma característica importante de uma solução de sal náilon é o pH desta, o qual depende da estequiometria da reação. O pH de uma solução de sal náilon obtido a partir de quantidades estequiométricas de hexametilendiamina (HMD) e ácido adípico (AD) é 7,6. Operacionalmente, o pH da solução salina no processo depende também do tipo de equipamento usado, pois este pode influenciar a perda da diamina, por vaporização, e até promover reações laterais e degradação do material, alterando, portanto, a estequiometria do processo.<sup>1</sup>

A formação do sal náilon pode ser representada pela reação descrita pela Figura 2.



**Figura 2 – A formação do sal náilon <sup>1</sup>**

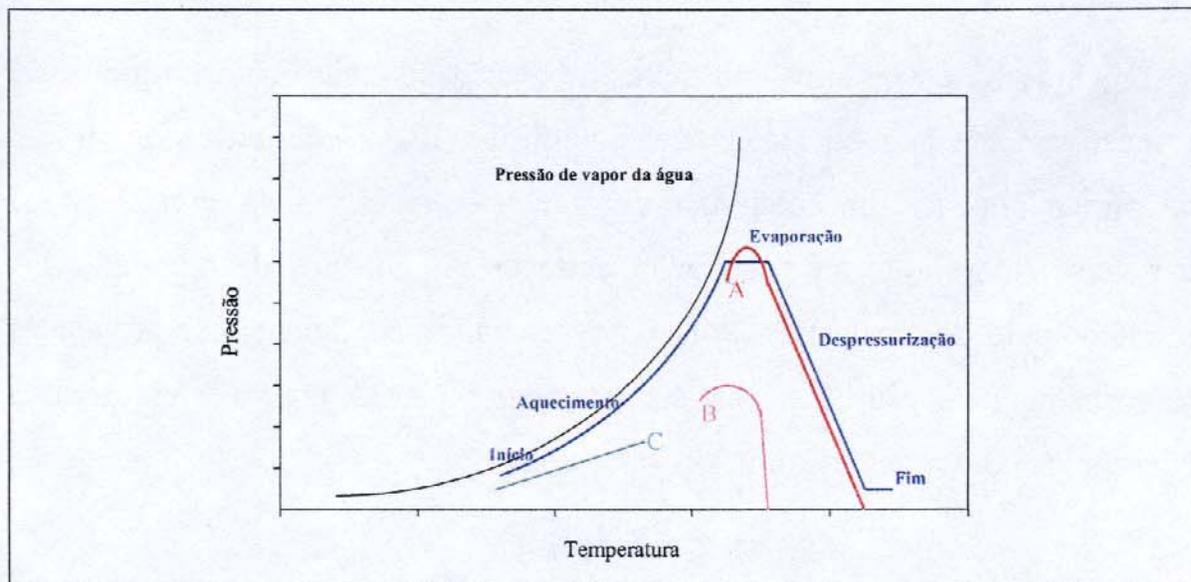
É importante ressaltar que em todos os estágios desta reação, diamina, diácido, espécies semi-neutralizadas, versões poliméricas destas, e moléculas neutras de polímeros podem estar presentes. Um balanço de cargas coexiste com o equilíbrio químico reacional.

O processo de manufatura do náilon envolve o uso de uma autoclave para evaporação da água, levando o equilíbrio químico para o nível desejado de formação de ligações amídicas, ou seja, a massa molar final do polímero.

A reação de formação da PA - 6,6 descrita na Figura 1 pode ser catalisada, mas na maioria dos equipamentos comerciais a conversão a este polímero é controlada a partir da remoção de água do sal náilon.<sup>1</sup>

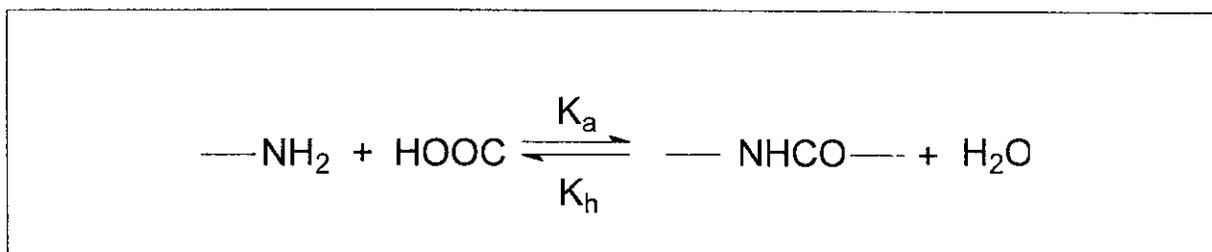
A Figura 3 ilustra um diagrama de fases genérico, em termos de pressão x temperatura, para o náilon. A *linha A* representa a curva de fusão do náilon sólido e a *B* representa a curva de solidificação do náilon líquido. A diferença entre as duas linhas é a contribuição entrópica ( $T\Delta S$ ) para a ordenação do sistema. O aumento inicial dos pontos de fusão e solidificação é devido ao aumento da massa molar do sistema. O efeito da massa molar é importante apenas no começo da polimerização. A *linha C* representa a solubilidade do sal náilon.

Na prática, na polimerização procura-se condições fora das curvas de solubilidade do sal (*linha C*) e de solidificação (*linha B*). Essa é a razão pela qual todos os processos de polimerização (bateladas ou contínuos) mantêm as condições iniciais de polimerização acima da *linha B*. Devido aos efeitos entrópicos que retardam a solidificação do náilon, é necessário manter as condições de polimerização acima da *linha A* apenas durante o período de aumento de massa molar ou no período de despressurização do ciclo de polimerização.<sup>1</sup>



**Figura 3 – Esquema do ciclo polimérico do náilon<sup>1</sup>***1.1.3. O equilíbrio na reação de policondensação*

A reação de condensação de compostos orgânicos simples envolve a perda de uma pequena molécula como subproduto de reação. Moléculas poliméricas são formadas por policondensação quando os monômeros possuem pelo menos dois grupos funcionais reativos. A formação de uma poliamida é um exemplo típico de reação de policondensação reversível. O equilíbrio de reação pode ser representado pela Figura 4:

**Figura 4 – Representação do Equilíbrio da reação de policondensação**

Onde  $K_a$  e  $K_h$  são as constantes de reação de amidificação e hidrólise, respectivamente. A constante de equilíbrio,  $K_c$ , é definida, de forma simplificada, como a razão entre as constantes de reação direta (amidificação) e reversa (hidrólise), ou pela razão entre os coeficientes de atividade dos produtos pelo dos reagentes. Por conveniência, os coeficientes de atividades são usualmente substituídos pela concentração molar. A Figura 5 representa a equação da constante de equilíbrio:

$$K_c = K_a / K_h = \frac{[\text{NHCO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HOOC}][\text{NH}_2]} \quad \text{Eq. 4}$$

**Figura 5 – Representação da constante de equilíbrio**

Qualquer mudança na concentração dos reagentes e produtos irá causar um deslocamento do sistema, de forma que a razão permaneça igual a  $K_c$ . A reação de formação de uma poliamida é exotérmica. Portanto, uma diminuição de temperatura favorece a reação direta, isto é, o aumento da massa molar, numa concentração de água constante.

#### 1.1.4. *Degradação de náilon*

O processo de degradação do náilon ainda não é completamente esclarecido. Existem diversas razões para essa dificuldade. Primeiramente porque os resultados podem ser mascarados por outras reações, como oxidação e hidrólise, uma vez que o ar, a umidade e impurezas de processo interferem na degradação das cadeias deste polímero. Na teoria, a degradação do náilon pode ser classificada em quatro tipos: hidrolítica, térmica, fotolítica, e oxidativa. Em processos de moldagem e extrusão, as degradações hidrolítica, térmica e oxidativa são as mais representativas.

A hidrólise de uma poliamida acarreta a diminuição da massa molar do polímero. Além disso, a umidade pode afetar as propriedades do náilon conforme ilustrado na Tabela 1.<sup>1,3</sup>

**Tabela 1 – Efeitos da umidade nas propriedades mecânicas no náilon<sup>1</sup>**

<b>Propriedades</b>	<b>Aumento da umidade</b>
<i>Mecânicas</i>	
Módulo de elasticidade	↓
Tensão de ruptura	↓
Alongamento	↑
Impacto IZOD	↑
Módulo flexural	↓
Dureza	↓
<i>Elétricas</i>	
Força dielétrica	↓
Resistividade volumétrica	↓

A degradação térmica é a degradação decorrente da elevação da temperatura na ausência de oxigênio. Para náilons contendo ácido adípico, um dos principais produtos deste tipo de degradação é a ciclopentanona, com pequenas quantidades de nitrilas. Aminas, diaminas e oligômeros cíclicos podem também ser formados.<sup>1</sup>

Especificamente para a PA - 6,6, a degradação térmica não leva à produção dos monômeros de partida, ou seja, não ocorre a despolimerização.<sup>4</sup> Ao contrário, sabe-se que o processo é complexo, envolvendo hidrólise, descarboxilação, desaminação e desidratação, com liberação de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, ciclopentanona, ácido adípico, hexanodiamina, nitrila e olefinas em

geral. Acredita-se também que cisões homolíticas parecem ser favorecidas em relação às heterolíticas.<sup>4</sup>

A degradação oxidativa pode ser classificada em termooxidativa, quando induzida pela temperatura, e fotooxidativa, quando induzida pela luz. A degradação termooxidativa de poliamidas usualmente resulta num decréscimo de massa molar e perdas de propriedades físicas e mecânicas. Em presença de agentes oxidantes, como hidroperóxidos, pode ocorrer aumento da massa molar da poliamida, resultante da reticulação das cadeias.<sup>1</sup>

Estudos de termooxidação da PA - 6,6 acompanhados por espectro infravermelho indicam que a taxa de degradação é mais rápida na fase amorfa do náilon se comparada à cristalina. Devido ao aumento da difusão do oxigênio no polímero, essa degradação é acelerada na presença de umidade.<sup>1</sup>

O produto resultante da degradação fotooxidativa, especialmente no caso de irradiação no UV, apresenta um decréscimo drástico da massa molar, pela cisão de ligações, acompanhado de um número bem maior de substâncias voláteis se comparado à degradação termooxidativa. No polímero resultante, a análise de grupos terminais mostra um aumento dos grupos carboxílicos e diminuição dos amínicos.<sup>5</sup>

Uma das mais importantes características dos náilons é a resistência a solventes, que é atribuída à sua alta cristalinidade, e às fortes interações intercadeias decorrente das ligações de hidrogênio, presentes tanto na região cristalina quanto na amorfa. Para um ataque químico ocorrer na região amorfa do polímero principalmente as ligações de hidrogênio devem ser rompidas. Já na região cristalina, além das ligações de hidrogênio, o próprio arranjo

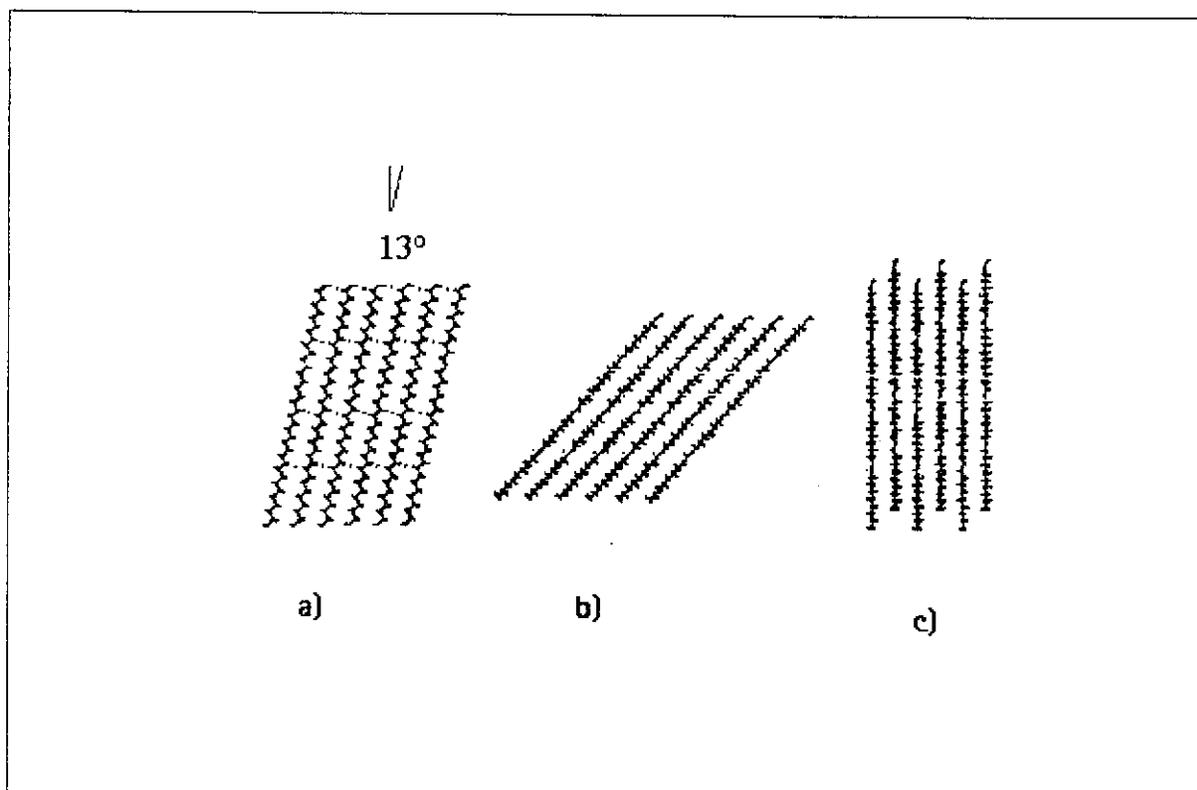
cristalino deve ser desorganizado. Assim, a parte amorfa é mais suscetível ao ataque químico.

Solventes altamente polares como fenóis, ácidos, e alguns hidrocarbonetos halogenados dissolvem o náilon instantaneamente, pois atuam nas ligações de hidrogênio. Por outro lado, este polímero é praticamente insolúvel em solventes relativamente apolares como hidrocarbonetos, ésteres e cetonas. Essa característica explica o grande uso de náilon na indústria automotiva.<sup>1</sup>

### *1.1.5. A estrutura cristalina dos náilons*

Náilons par,par, como por exemplo a PA - 6,6, formam planos contendo cadeias dobradas do polímero organizadas por ligações de hidrogênio entre os grupos amidas de cadeias adjacentes. Para isto, grupos N-H devem se alinhar o máximo possível neste plano, o que é fator crucial na definição da estrutura cristalina das poliamidas. O padrão das ligações de hidrogênio é função da natureza e da estereoquímica de cada poliamida em particular.<sup>6</sup>

É consenso na literatura que a estrutura da PA - 6,6 pode existir em duas formas cristalinas,  $\alpha$  e  $\beta$ , com predominância da forma  $\alpha$ .<sup>7</sup> Nesta estrutura formam-se planos de cadeias adjacentes ligadas por ligações de hidrogênio apresentando uma inclinação progressiva de  $13^\circ$ , para alinhar os grupos envolvidos em ligações de hidrogênio. Os planos de cadeias por sua vez, estão empilhados, como ilustrado na Figura 6.<sup>1,6</sup>



**Figura 6 – Projeção das cadeias da PA - 6,6: (a) visão ortogonal a um plano contendo ligações de hidrogênio; (b) visão paralela ao plano de ligações de hidrogênio mostrado em (a) na forma- $\alpha$ ; (c) visão paralela a um plano contendo ligações de hidrogênio na forma- $\beta$ .<sup>6</sup>**

A estrutura cristalina  $\alpha$  da PA - 6,6 é triclínica com uma unidade de repetição do mero por cela unitária. Na Figura 7 encontram-se os planos cristalográficos, em perspectiva, para a PA - 6,6, enquanto que na Figura 8 têm-se detalhes do arranjo destes planos na cela unitária. No eixo-c, existe apenas uma unidade de repetição do mero por cela unitária, ou seja, segmentos  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$  conectados por ligações de hidrogênio nas faces a-c da cela.<sup>1</sup>

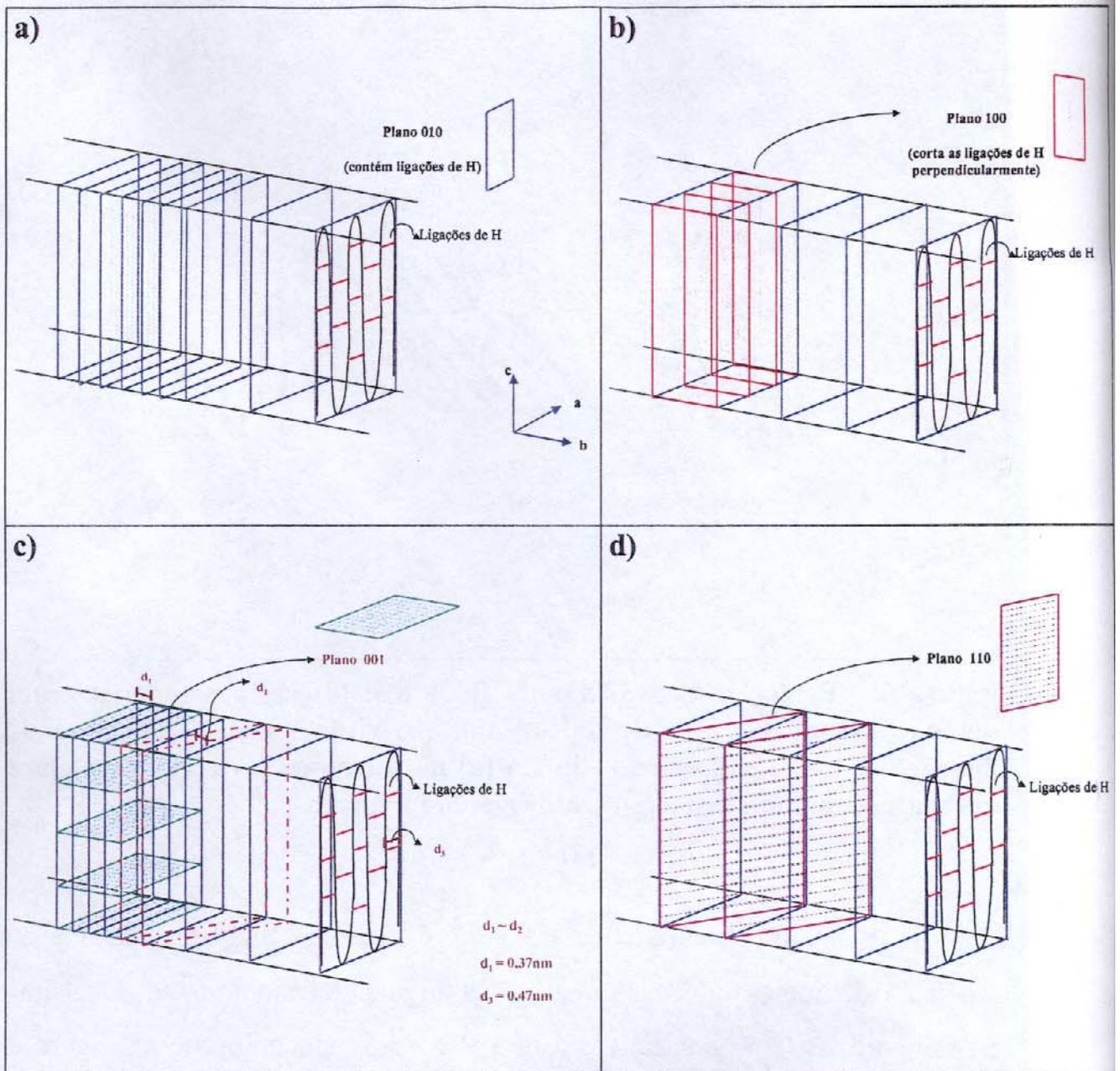
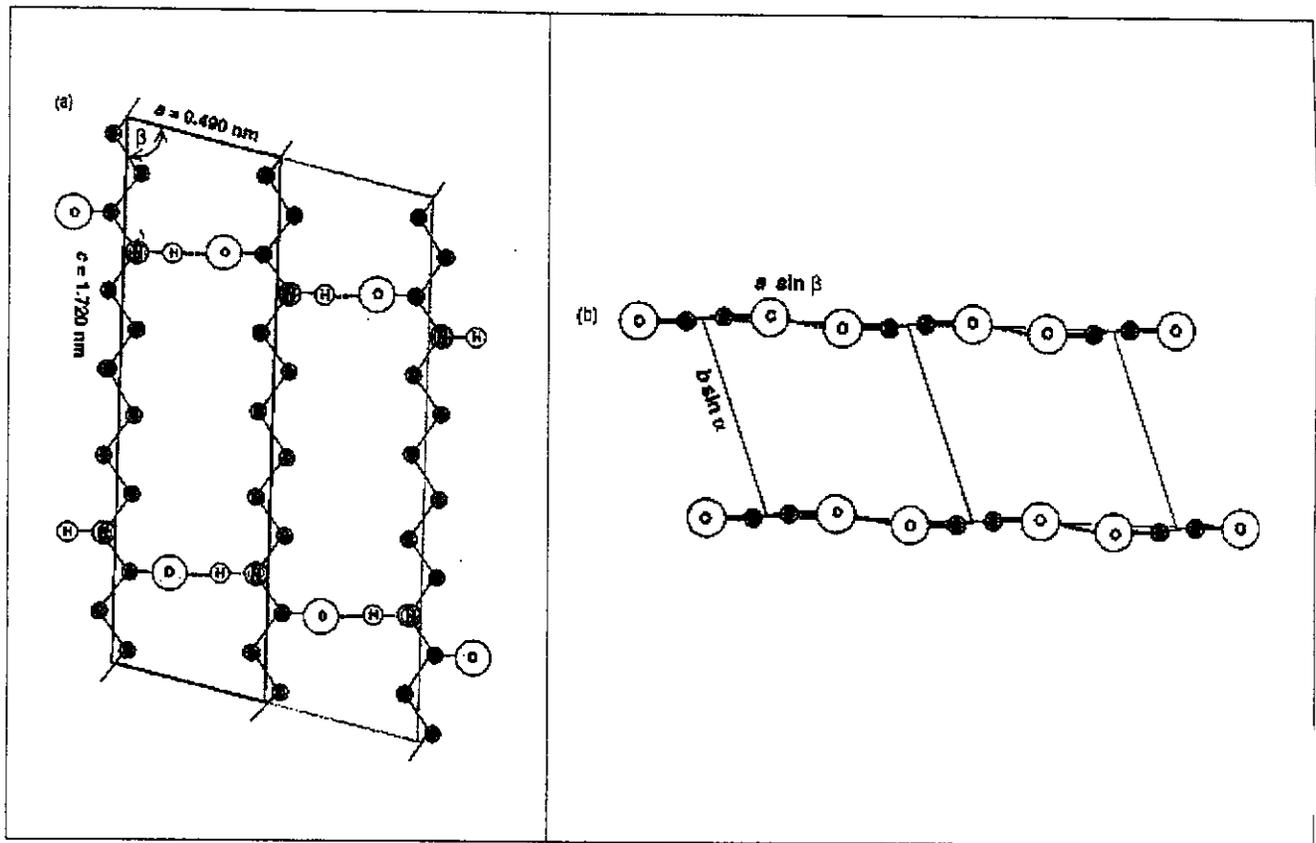


Figura 7 – Perspectiva que representa os planos cristalográficos da cela unitária da PA - 6,6<sup>1, 6, 7, 8, 9, 10, 11</sup>



**Figura 8 – Planos cristalográficos da PA - 6,6 em detalhe<sup>1</sup>**

Deste modo, as ligações de hidrogênio coincidem com os planos (010). O espaçamento interplanar dos planos (110),  $d_2$ , são sempre muito semelhantes ao dos planos (010),  $d_1$ , apesar da intensidade de difração dos primeiros ser substancialmente menor, como ilustra a Figura 7c.<sup>1</sup>

O difratograma de raios-X da PA - 6,6 na forma  $\alpha$  possui dois sinais intensos e característicos de difração em  $2\theta \sim 21^\circ$  e  $\sim 24^\circ$ . O primeiro está relacionado às difrações correspondentes ao plano 100, e representa a distância perpendicular entre as cadeias ligadas por ligações de hidrogênio,  $d_3$ , sendo esta de aproximadamente 0,47 nm. Este sinal possui largura relativamente pequena à meia altura, e é menos sensível às variações de

temperatura. Por outro lado, a difração em  $2\theta \sim 24^\circ$  é usualmente mais larga e está relacionada às difrações que ocorrem nos planos 010 e 110, correspondendo à distância de 0,37 nm.<sup>6,7, 8, 9, 10, 11.</sup>

Outra característica interessante da difração da PA - 6,6 é o posicionamento do halo relativo à fase amorfa. À temperatura ambiente ele é posicionado entre as duas difrações fortes, ou seja, entre  $2\theta \sim 21^\circ$  e  $\sim 24^\circ$ . Com o aumento da temperatura, observa-se um deslocamento desta difração para ângulos mais baixos, indicando que a distância média entre as cadeias da fase amorfa aumenta com o aumento da temperatura.<sup>11</sup>

Além das difrações já citadas, é esperada uma outra mais fraca, correspondente aos planos 001 e 002 ( $2\theta \sim 13,5^\circ$ ), associada à ordenação ao longo da cadeia polimérica.

A estrutura  $\beta$  da PA - 6,6 é também triclinica, e é decorrente de uma pequena perturbação da forma  $\alpha$ , como consequência do empacotamento lateral diferente das cadeias.<sup>1</sup>

A estrutura  $\gamma$  é encontrada em todos os náilons com mais de 7 carbonos, como a PA - 12. Para a PA - 6, a forma  $\gamma$  apresenta um eixo de cadeia mais curto em decorrência de uma inclinação de  $30^\circ$  do grupo amida em relação a este eixo, quando comparada à forma  $\alpha$ . Essa inclinação permite que todas as ligações de hidrogênio sejam formadas sem tensão. A quantidade de energia gasta para girar o grupo amida na estrutura  $\gamma$  é compensada pela estabilidade da estrutura completamente ligada por ligações de hidrogênio. Esta estrutura cristalina é monoclinica, e o padrão de raios-X apresenta apenas uma reflexão forte, diferentemente das duas reflexões no caso da forma  $\alpha$ .<sup>1</sup>

A estrutura  $\gamma$  não pode, no entanto ser confundida com a forma apresentada na transição conhecida como transição de Brill, observada na PA - 6,6. Esta envolve a mudança de uma estrutura triclinica para a pseudo-hexagonal, quando as cadeias ganham uma maior mobilidade a temperaturas elevadas.

A primeira observação da transição Brill data de 1942, quando Brill descreveu a mudança no perfil do espectro de difração envolvendo dois picos fortes, correspondentes aos planos 100 e 010, para um pico único, observado à temperatura de 162 °C. A transição Brill é dependente da história térmica da amostra, podendo variar de 160 a 225°C para a PA – 6,6.<sup>12</sup> Em amostras cristalizadas a partir de soluções essa mudança é relatada em estudos de DSC por um pico endotérmico, enquanto que em amostras cristalizadas a partir do fundido uma endoterma mais larga é observada. Um entendimento completo deste fenômeno ainda não existe.<sup>6,11,13,14,15,16</sup> No entanto, independentemente do modelo adotado para a estrutura pseudo-hexagonal, esta é mais desordenada que a forma cristalina  $\alpha$ . Assim, é favorecida por entropia e, portanto pelo aumento da temperatura.<sup>6</sup>

### 1.1.6. *Transições e relaxações*

Existem dois tipos de eventos térmicos em polímeros. As transições termodinâmicas de primeira ordem entre fases envolvem mudanças nas propriedades extensivas como volume, entalpia, ou entropia. São eventos termodinâmicos definidos pelo equilíbrio de fases. Os outros tipos de eventos térmicos são as relaxações viscoelásticas, que refletem vários tipos de

movimentos internos das cadeias. A transição vítrea é um bom exemplo deste tipo de relaxação.<sup>1</sup> Em polímeros parcialmente cristalinos as transições de primeira ordem estão relacionadas à fase cristalina enquanto as de segunda ordem à fase amorfa.

Poliamidas alifáticas têm sido amplamente estudadas em termos de suas transições e relaxações, as quais dependem da história térmica do polímero. Curvas de DSC da PA - 6,6 cristalizada de fundido apresentam um pequeno “ombro” no pico de fusão. Com o aumento da taxa de resfriamento (i.e. 10°C/min), observa-se o desaparecimento deste “ombro”, bem como o decréscimo da entalpia de fusão. Já amostras cristalizadas a partir de uma solução são menos sensíveis à história térmica.<sup>13, 17</sup> Geralmente apresentam um pico duplo de fusão, usualmente interpretado como um processo de recristalização no aquecimento que afeta a população de cristalitos pequenos, com pontos de fusão mais baixos.<sup>14</sup> Além disso, uma endoterma entre a transição vítrea e a fusão é observada, a qual é associada à transição Brill. Para amostras fundidas, o efeito térmico associado a essa transição é também observado como uma endoterma larga entre as temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , e a de fusão,  $T_f$ .<sup>13</sup>

Dados de  $T_f$  e de variação de entalpia na fusão,  $\Delta H_f$ , para a PA - 6,6 variam entre 265 e 280°C e 12,4 – 18,1 kJ/ mol, respectivamente.<sup>6, 13, 17, 18</sup>

As transições de segunda ordem são denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e são usualmente observadas a temperaturas próximas de 50°C, -80°C, e -140°C, respectivamente. Acredita-se que a relaxação  $\alpha$  envolve a movimentação de segmentos mais longos de cadeias da fase amorfa do polímero, sendo então definida como transição vítrea.<sup>1</sup>

### 1.1.7. Propriedades

Náilons possuem uma boa combinação entre as propriedades mecânicas numa grande faixa de temperatura, tais como: força, rigidez, tenacidade, resistência a o d esgaste e à abrasão, baixo c oeficiente de fricção, r esistência química e elétrica.

Essas propriedades podem ser afetadas pela massa molar do polímero, pela copolimerização, adição de cargas, aditivos, plastificantes, lubrificantes e corantes, pelas condições de processamento, tratamentos térmicos, acondicionamento e umidade, dentre outros.<sup>1</sup>

A Tabela 2 exemplifica alguns efeitos qualitativos promovidos pela adição de diferentes aditivos.

**Tabela 2 – Efeitos de diferentes aditivos nas propriedades mecânicas de náilons**

Aditivo \ Propriedade	Lubrificante	Agente Nucleante	Plastificantes	Pigmentos	Tenacificante	Cargas
Tensão de Ruptura	↓	↑	↓	↑	↓	↑
Alongamento	—	↓	↑	↓	—	↓
Módulo Flexural	—	↑	↓	↑	↓	↑
Impacto Izod	—	↓	↑	↓	↑	↑
Dureza	—	↑	↓	—	↓	↑

↑ Aumento   ↓ Diminuição   — pouco ou nenhum efeito <sup>1</sup>

As propriedades de tensão estão fortemente relacionadas com a temperatura de transição vítrea do material. Para as poliamidas, a  $T_g$  e conseqüentemente as propriedades mecânicas, estão intimamente relacionadas com a umidade relativa. O efeito plastificante da umidade pode ser observado a partir dos dados da Tabela 3.<sup>1</sup>

**Tabela 3 – Efeito da umidade na  $T_g$  e em algumas propriedades mecânicas determinadas a 23°C para PA – 6,6<sup>1</sup>**

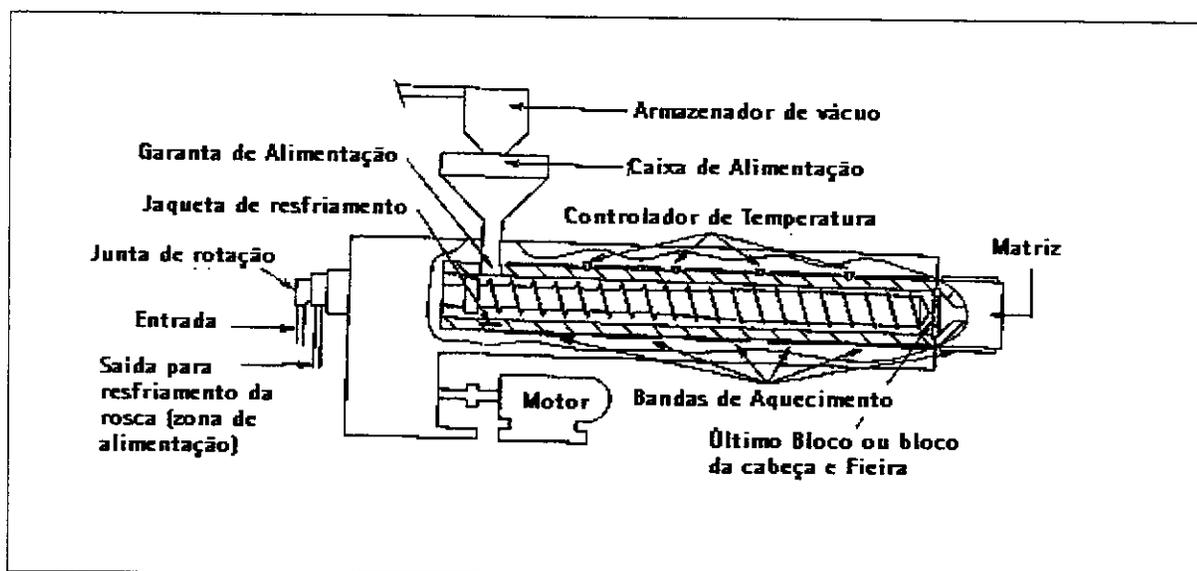
PA - 6,6 (ASTM D 638)	Ambiente seco	50% umidade relativa
$T_g$ (°C)	66	35
Tensão de Ruptura (MPa)	83	77
Alongamento na ruptura (%)	60	200
Módulo (MPa)	3200	1600

### 1.1.8. Técnicas de processamento

Para a PA - 6,6 as técnicas mais usuais de processamento são injeção e extrusão. Em ambos os casos, as características do equipamento e a temperatura do processo são fatores de grande importância para que as propriedades desejadas do produto final sejam atingidas.

Vários são os fatores que afetam o comportamento do náilon durante a extrusão: viscosidade na fusão, umidade, ponto de fusão, e taxa de cristalização.

Dessa forma, o conhecimento das propriedades desejáveis para o produto final e das características do equipamento utilizado é de extrema importância para um bom desempenho do processo. A Figura 9 ilustra o esquema de uma extrusora utilizada no processamento de PA - 6,6.



**Figura 9 – Esquema de extrusora utilizada no processamento de PA - 6,6<sup>1</sup>**

A secção de alimentação é resfriada para que o material não sofra degradação, e para evitar sua fusão nessa zona do processamento. Após a alimentação tem-se o canhão, que é a zona que envolve a rosca de alimentação da extrusora. O canhão possui fontes de calor para que seja aquecido ou resfriado, em diferentes zonas, conforme a necessidade de processamento.

O perfil da rosca é de importância fundamental numa extrusora. Existem extrusoras com mono-rosca e dupla-rosca. Esta última fornece maior cisalhamento ao material. Geralmente a rosca é dividida em três estágios: alimentação, transição e dosagem. A zona de alimentação coleta o polímero e

o coloca no canhão para se dar início ao processo de fusão. Na zona de transição, onde existe a presença de sólidos e de um leito fundido, o polímero é comprimido, sendo o ar trapeado expelido para a zona de alimentação. A zona de dosagem é a bomba da rosca e gera a pressão necessária para que o náilon passe através do sistema de moldagem. A Figura 10 apresenta esquemas típicos de roscas geralmente utilizadas no processamento da PA - 6,6. O comprimento e profundidade de filete de cada área da rosca são de extrema importância para o processamento do material e na maioria das vezes, é um segredo industrial.<sup>1</sup>

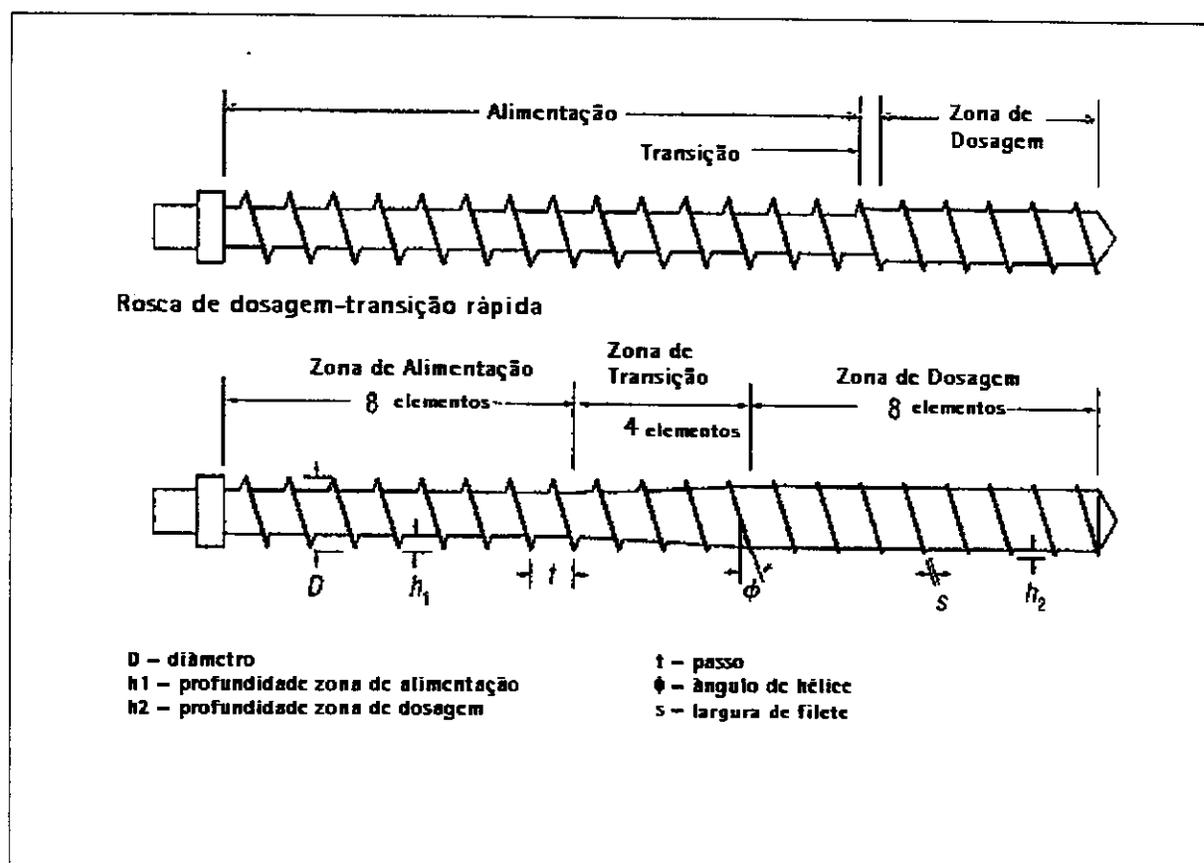


Figura 10 – Esquema típico de roscas para extrusora de náilon <sup>1</sup>

### 1.1.9. *Modificação de poliamidas*

Conforme discutido anteriormente, poliamidas possuem propriedades como tensão, resistência química e à abrasão, alto ponto de fusão e resistência à fadiga, muito interessantes para aplicações como polímeros de engenharia na indústria automotiva. Quando secos, à temperatura ambiente, estes polímeros estão abaixo de sua  $T_g$ .<sup>1,19</sup>

Plastificantes, ou seja, substâncias com características elastoméricas ou moléculas de baixa massa molar, que possam formar ligações de H, podem ser utilizadas para aumentar a flexibilidade. Entretanto, o plastificante e o polímero devem ser compatíveis ao nível molecular para que uma plastificação satisfatória seja atingida. Exemplos típicos de plastificantes moleculares são água, amônia, álcoois, ésteres, fenóis, sulfonamidas, sais, ou seja, substâncias polares. Devido à interação destes com as ligações amídicas, ocorre diminuição da  $T_g$ , e conseqüentemente, modificações nas propriedades mecânicas como: diminuição da tensão de ruptura e do módulo de elasticidade, e aumento do alongamento. O plastificante pode ser difundido nas regiões amorfas e na interface entre as fases amorfa e cristalina.<sup>1</sup>

Aditivos com características de lubrificantes são adicionados durante a fusão em pequenas quantidades (0,1% em massa) para melhorar a desmoldagem e a processabilidade do polímero. Alguns exemplos de lubrificantes são: poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), fluidos de silicona, fibras de carbono, grafite, dissulfeto de molibidênio e pós metálicos. Fluidos de silicona são apolares, e conseqüentemente incompatíveis com a cadeia polimérica do náilon migrando para a superfície, atuando assim como lubrificante. Juntos,

silicona e PTFE, garantem excelentes propriedades de lubrificação, especialmente em aplicações como mancais em altas velocidades.<sup>1</sup>

Muitos estudos têm sido publicados em relação à constituição de blendas poliméricas entre poliamidas e outros polímeros a fim de modificar propriedades como a resistência ao impacto, ou seja, a tenacidade sob diversas condições. Nestes casos, as propriedades das blendas são influenciadas pelo tamanho da fase dispersa, pela  $T_g$ , pela interação interfacial entre os polímeros. As interações físicas e químicas entre as duas fases é o fator chave para melhorar a compatibilidade entre os polímeros. Em geral, um bom compatibilizante é capaz de atuar como um surfactante situado na interface de dois polímeros incompatíveis, para reduzir a tensão interfacial e promover adesão entre as fases.<sup>19, 20, 21</sup>

Um compatibilizante reativo pode produzir *in situ* copolímeros de enxertia ou bloco que contém segmentos miscíveis ou compatíveis com ambos os componentes da blenda. Em geral, a efetividade de compatibilização depende da estrutura química, quantidade de compatibilizante, concentração de grupos reativos e da seqüência de mistura.<sup>20</sup>

A primeira patente com o objetivo de tenacificação da PA – 6,6 foi descrita na Inglaterra em 1965.<sup>22</sup> Ela mostrou que PA - 6,6 pode ser tenacificada pela incorporação de copolímero de etileno/ácido acrílico (e metacrílico), o qual forma uma fase dispersa de diâmetros menores que 5  $\mu\text{m}$ . Neste caso, a viscosidade da blenda tornou-se substancialmente mais elevada que a de cada componente, indicando a ocorrência de reação química entre o náilon e o copolímero. A tenacidade das blendas, medidas através do impacto

Izod entalhado, foi muito pouco modificada. A partir de então, diversas patentes foram publicadas sobre o tema.<sup>23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30</sup>

Atualmente, as modificações mais usuais para a obtenção de náilons tenacificados envolvem a presença de um elastômero funcionalizado, como: etileno/polipropileno funcionalizado com anidrido maleico, EP-g-AM e EPDM-g-AM e copolímero bloco estireno/etileno/butileno/estireno funcionalizado com anidrido maleico, SEBS-g-AM, assim como emulsões de elastômeros do tipo “core-shell”. Nestes casos são adicionados de 5 a 20% em massa destes modificadores.<sup>1, 31</sup>

A presença de anidrido, ácido ou de outro grupo funcional no elastômero possui diversos propósitos. Estes grupos podem reagir com os grupos terminais amina das poliamidas e formar polímeros enxertados na interface borracha-matriz, como ilustrado na Figuras 11, 12 e 13. A enxertia reduz a tensão interfacial na interface náilon-elastômero e retarda a coalescência das partículas através da estabilização estérica. Ambos os fatores ajudam no desenvolvimento de uma dispersão estável e uniforme das partículas de elastômero na matriz polimérica do náilon, requisitos importantes para um aumento efetivo de tenacidade. Além destes, uma faixa apropriada de tamanho de partículas de elastômero e de distância entre as partículas é fundamental.<sup>1, 19</sup>

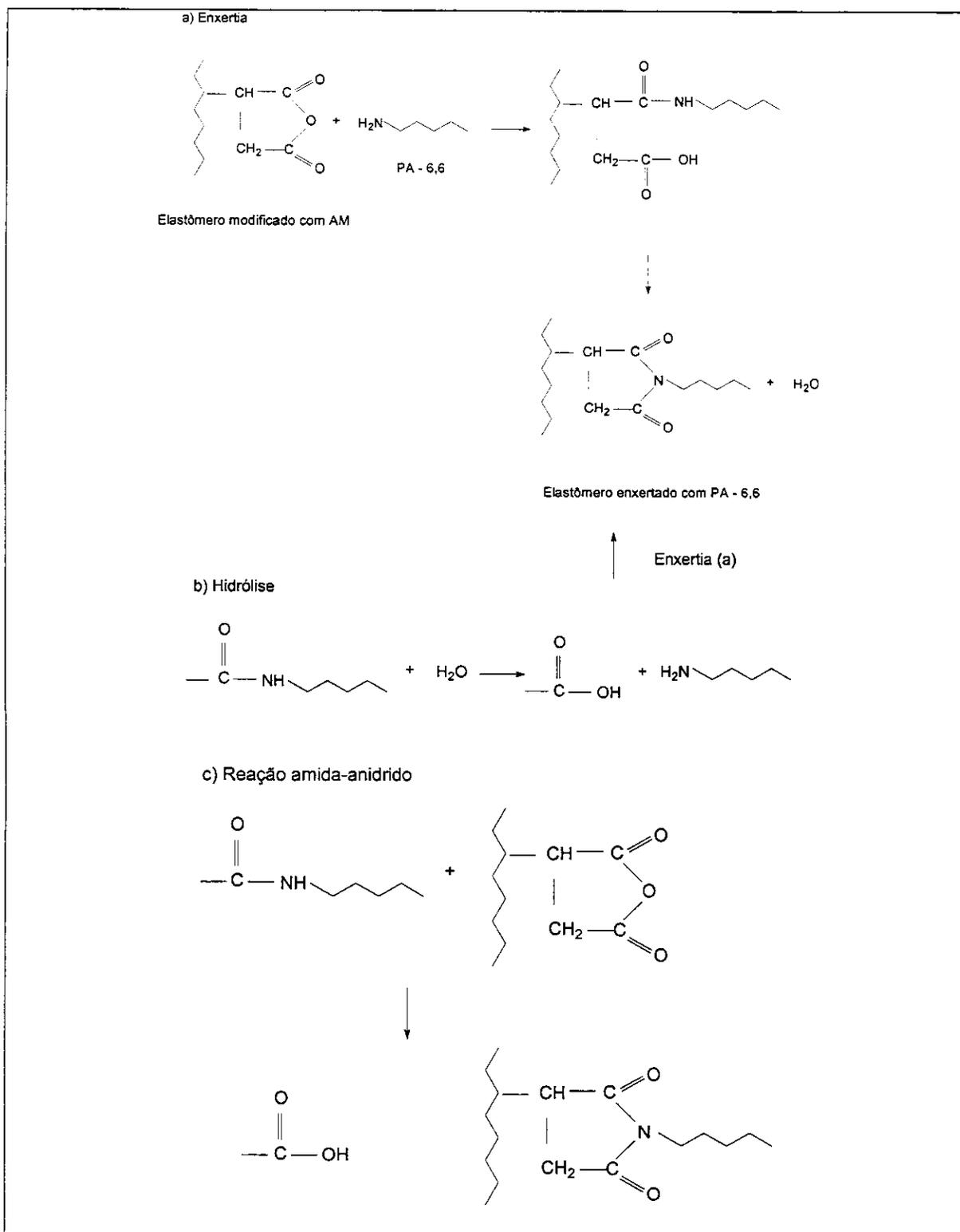


Figura 11 – Reações principais de náílon com elastômeros modificados com anidrido maleico.<sup>1</sup>

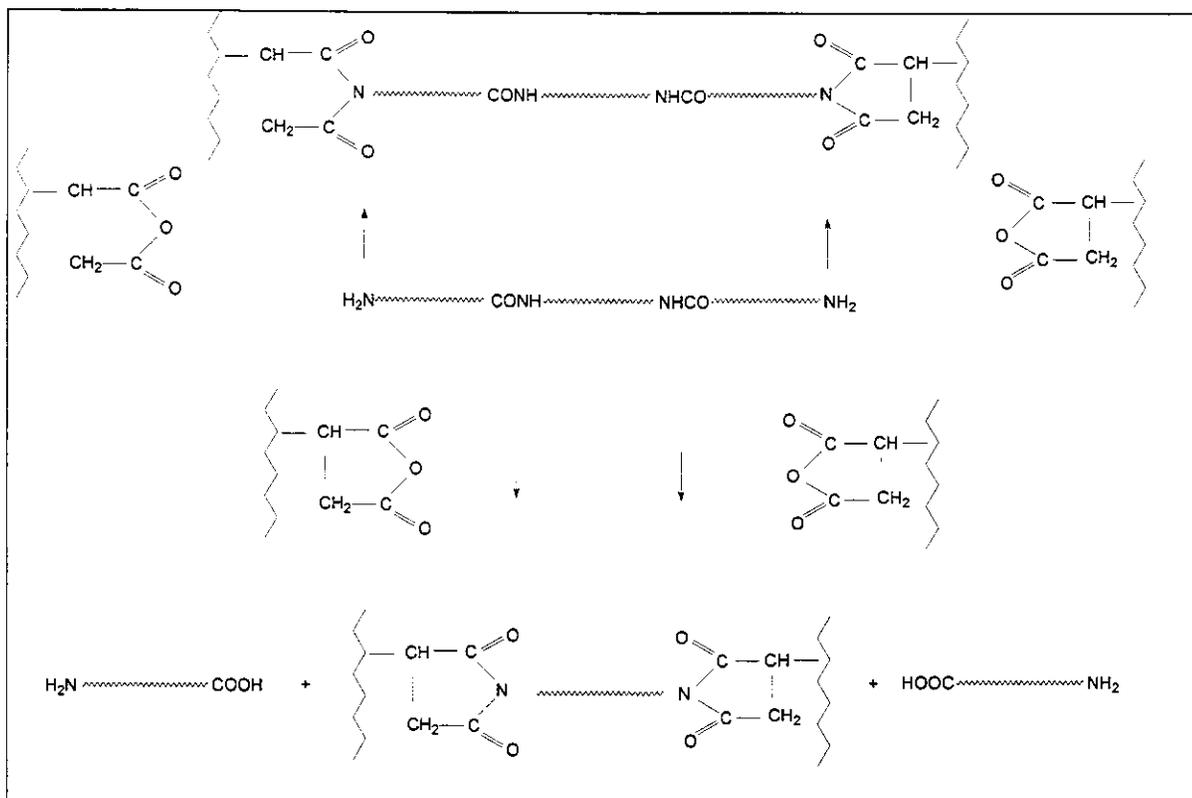


Figura 12 – Reações principais de PA - 6,6 com anidrido maleico. <sup>1</sup>

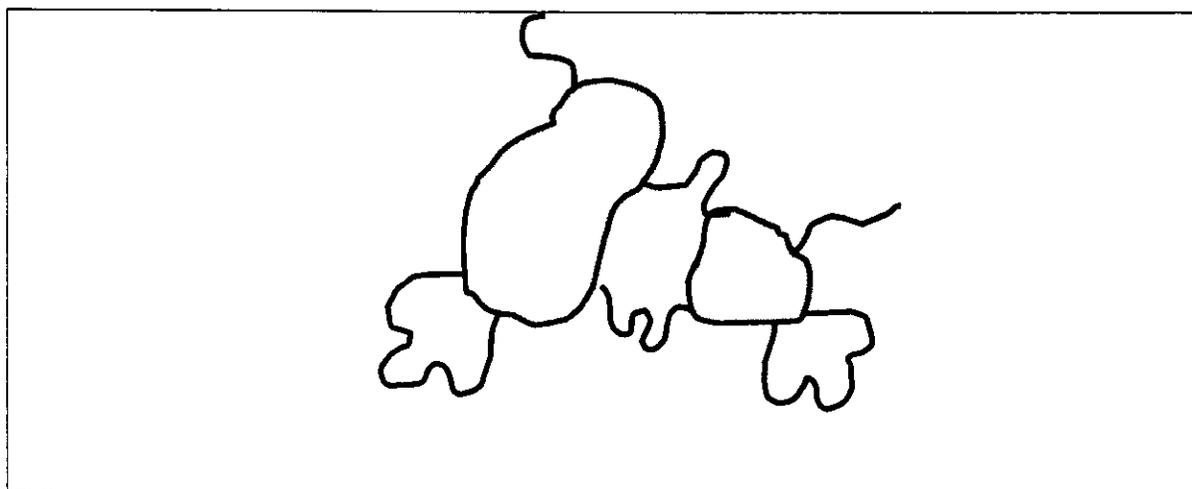


Figura 13 – Enxertia esquematizada. <sup>37</sup>

Blendas de PA - 6 e copolímero randômico de etileno-propileno (EPM) e EPM modificado com anidrido maleico (EPM-g-AM) apresentaram diferentes morfologias de acordo com o processamento utilizado. Compostos produzidos a partir de uma pré-mistura de EPM e EPM-g-AM mostraram uma morfologia mais homogênea e com tamanhos de partículas menores. A reação do AM com a PA - 6 foi evidenciada.<sup>32</sup>

Borggreve R. J. M. e colaboradores<sup>33, 34, 35</sup> estudaram blendas de náilon e EPDM. Evidenciaram a existência de uma transição frágil-ductil ( $T_{B-D}$ ) independente da  $T_g$  da matriz náilon, induzida pelas partículas elastoméricas. Observaram a diminuição da  $T_{B-D}$  determinada a partir de testes de impacto IZOD entalhado, com o aumento da porcentagem de elastômero e o decréscimo do tamanho de partículas; o que é interessante uma vez que se busca  $T_{B-D}$  abaixo da temperatura ambiente.

Jang, S.P. e colaboradores<sup>36</sup> mostraram em seus estudos que a introdução de até 20% de acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS, em PA - 6 não traz ganhos significativos de resistência ao impacto (entalhado). Quando uma melhor compatibilização entre as fases poliméricas é alcançada com a modificação de ABS com anidrido maleico (AM), ABS-g-AM, o aumento da propriedade de resistência ao impacto foi verificado a baixas concentrações de ABS-g-AM, sendo os valores obtidos sempre superior aos observados com ABS não modificado.

A morfologia avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) de blendas de PA - 6,6 e SEBS e SEBS-g-AM, apresenta características diferentes de blendas similares feitas com PA - 6. As partículas elastoméricas dispersas na matriz de PA - 6,6 são maiores e por muitas vezes

não possuem geometria definida, sendo alongadas e disformes. Estes fatores evidenciaram a presença de PA - 6,6 oclusa na partícula do elastômero. Observou-se ainda, que quanto maior a quantidade de SEBS-g-AM na blenda trifásica PA - 6,6, SEBS, SEBS-g-AM, partículas de formas mais irregulares são observadas. O modelo esquematizado na Figura 13 sugere que a PA - 6,6 pode formar pontes entre partículas quando estas estão próximas o suficiente.

Essas conexões de cadeia podem atuar na prevenção de separação ou quebra de partículas, favorecer sua coalescência e ainda promover um mecanismo de oclusão do material da matriz dentro das partículas de elastômero. Uma vez que a reação dominante envolve terminais amínicos, e que existem cadeias da matriz com dois terminais carboxilas, uma parcela de material não irá ser ativo no processo. Sugere-se, então, que estes fatores influenciam as diferenças observadas entre as matrizes de PA - 6 e PA - 6,6.

Considerando a cristalinidade das amostras, para a PA - 6,6, não foi observada uma redução significativa deste parâmetro com o acréscimo da quantidade de SEBS-g-AM na blenda trifásica, comportamento também diferente quando comparado ao obtido com PA - 6.<sup>37, 38, 39, 40, 41</sup>

Wong e Mai<sup>42</sup>, estudaram os efeitos da quantidade e da reatividade de anidrido maleico (AM) no tamanho da fase e na morfologia de blendas de polipropileno (PP) e PA - 6,6 contendo copolímeros bloco estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), com diferentes quantidades de AM. Uma boa distribuição de domínios de SEBS, de pequenos tamanhos, foi observada quando SEBS enxertado com 0,74% em massa de AM (SEBS-AM) foi misturado à PA - 6,6/ PP 75/25. Nesta composição encontrou-se o melhor

resultado de tenacidade à fratura, com uma ótima combinação entre tensão e ductibilidade.

Ohlsson, Hassander, Törnell<sup>43</sup> verificaram a redução da absorção de água em blendas poliméricas formadas por PA - 6, PP, SEBS-AM quando comparadas a blendas PA - 6, PP e SEBS. Concluíram que a modificação efetuada com a fase SEBS contendo AM melhorou a compatibilidade entre as fases de PA - 6 e PP.

Carone e colaboradores<sup>19</sup> estudaram a formação de um polímero enxertado *in situ* em blendas de borracha natural (NR) modificada ou não com anidrido maleico (3% em massa de AM) e PA - 6. Através de ensaios reológicos, térmicos, dinâmico mecânicos e morfológicos e o teste Molau, foi constatada a formação de náilon modificado por enxertia. A análise morfológica indicou uma redução significativa do tamanho dos domínios com a adição de AM à borracha.

Gadekar e colaboradores<sup>21</sup>, verificaram que blendas entre PA - 6 e polietileno de densidade muito baixa (VLDPE) apresentaram morfologia bifásica. A absorção de água decresceu com o aumento do conteúdo de VLDPE e as propriedades mecânicas como tensão e resistência ao impacto enfraqueceram devido à baixa interação interfacial entre os polímeros. Com a adição de um agente compatibilizante contendo anidrido maleico, as propriedades mecânicas mostraram melhoras significativas.

Blendas de polissulfona (PSU) e PA - 6 amorfa com diferentes agentes compatibilizantes (anidrido maleico, ácido carboxílico ou anidrido ftálico) foram estudadas por Ibuki e colaboradores<sup>44</sup>. Todos os sistemas reativos

apresentaram partículas menores que sistemas não-reativos, variando de 40 nm a 100 nm, em comparação à blenda de PSU/PA - 6.

Mukai e colaboradores<sup>45</sup> estudaram a morfologia do copolímero dibloco PA - 6 e poli(dimetilsiloxano) (PDMS – 36% em volume). Observaram que o copolímero semicristalino formado apresenta uma orientação paralela das cadeias cristalizadas, o que é uma consideração importante em relação ao desempenho mecânico dos materiais. Por exemplo, na estrutura de orientação paralela das cadeias, o mecanismo de deslizamento no plano (002), que contém as ligações de hidrogênio na PA - 6, é facilitado por qualquer tipo de carga mecânica que tenciona a estrutura do copolímero dibloco.

Clark e colaboradores<sup>46</sup> observaram mudanças morfológicas na adição de poli(vinilpirolidona) (PVP), em pequenas quantidades, na poliamida. Estudos ópticos mostraram que o PVP ocasionou a diminuição da frequência de nucleação. No entanto, a estrutura cristalina triclinica não foi afetada, ocorrendo um enriquecimento da organização lamelar em esferulitos e uma modificação do espaçamento interlamelas. O aumento da concentração de PVP de 1% para 4% não trouxe modificações adicionais.

## 1.2. SILICONAS

Siliconas são polímeros que possuem em seu esqueleto a ligação Si-O-Si. O representante de maior importância acadêmica e tecnológica desta classe de polímeros é o poli(dimetilsiloxano), PDMS. Suas principais características são: alta flexibilidade, baixa temperatura de transição vítrea, hidrofobicidade, boa estabilidade térmica, alta permeabilidade a gases, alta resistência a agentes climáticos como radiação ultravioleta.<sup>47</sup>

Algumas características acima são conseqüências das baixas energias rotacionais das ligações Si-O-Si e Si-CH<sub>3</sub>, da baixa energia de linearização da ligação Si-O-Si (0,3kcal/mol), da alternância de átomos não substituídos (oxigênio) e substituídos com grupos volumosos e apolares (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), o que confere grande volume livre inter-cadeias.<sup>47,48</sup>

A alta flexibilidade do PDMS está intimamente relacionada com sua baixa temperatura de transição vítrea (- 125 °C). Quando se explica a dinâmica da flexibilidade do PDMS, ou seja, a habilidade da molécula de alterar seu arranjo espacial por mudanças conformacionais ou rotacionais de seu esqueleto, deve-se notar que a ligação Si-O tem um comprimento de 1,64 Å, maior que a ligação C-C de 1,53 Å para os polímeros orgânicos. Isso claramente reduz os efeitos da interferência estérica intramolecular. Além disso, os ângulos de ligação Si-O-Si são de ~ 143°, maiores que o esperado para o tetraedro (~109°).<sup>49</sup>

Enquanto a maioria dos polímeros contendo ligações simples C-C começa a se degradar a temperaturas acima de 250°C, polissiloxanos com grupos -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em finais de cadeias, sob vácuo ou atmosfera inerte, são

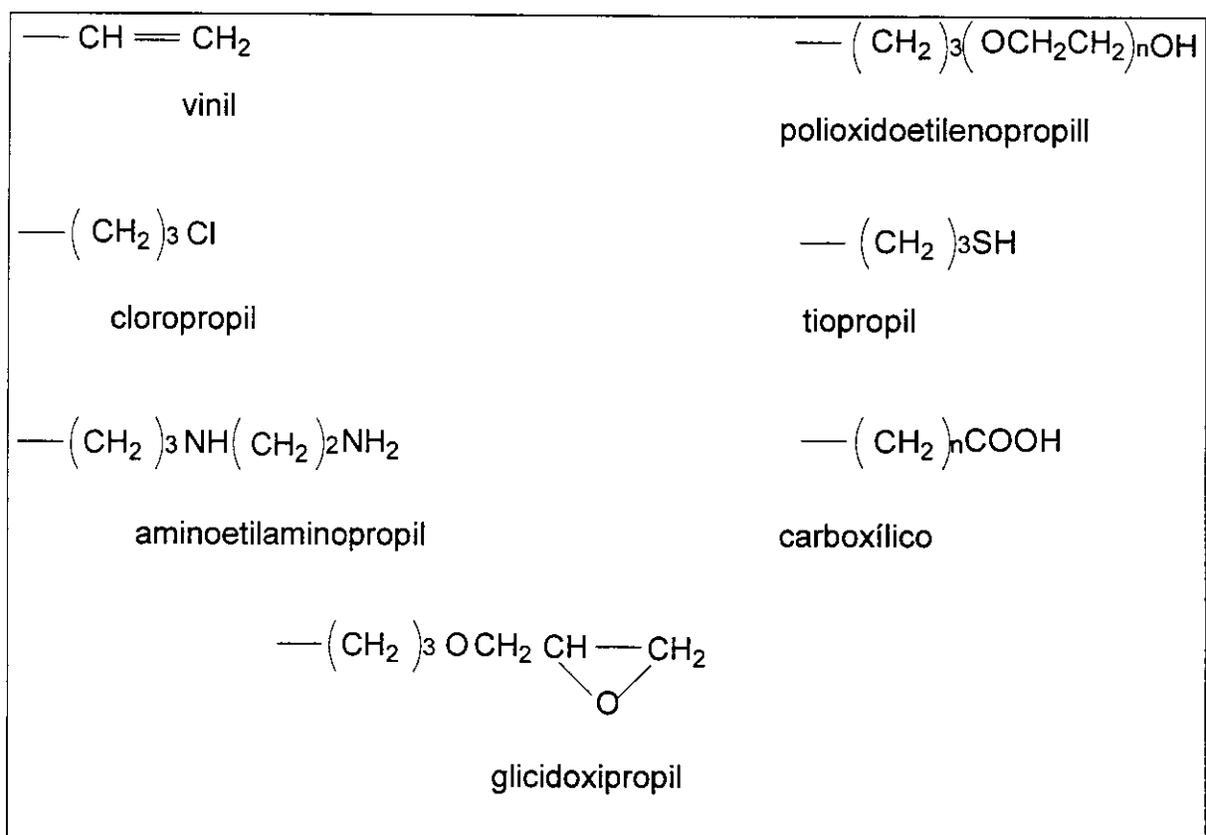
estáveis até temperaturas de aproximadamente 400°C. Este comportamento é atribuído à maior força da ligação Si-O (106kcal/mol) se comparada à C-C (82,6kcal/mol).<sup>49</sup>

A ligação siloxano é a única ligação envolvida no processo de despolimerização térmica. Sob vácuo, a despolimerização resulta na formação de produtos voláteis cíclicos, sendo o trímero hexametilciclotrissiloxano (D<sub>3</sub>) o produto mais abundante. O início da despolimerização é em aproximadamente 350°C, sendo que 100% da massa é perdida em polímeros lineares a ~ 577°C.<sup>50</sup>

Por outro lado, a degradação termoxidativa envolve todas as ligações, principalmente as do grupo Si-CH<sub>3</sub>, oxidando a metila. Conseqüentemente promove a formação de ligações cruzadas gerando resíduos ricos em SiO<sub>2</sub>.<sup>50</sup>

A ligação polar da cadeia principal do PDMS é protegida pelos grupos metila altamente inertes e, conseqüentemente as siliconas são quimicamente não reativas, exceto em altos ou baixos pH's como na presença de bases ou ácidos fortes, respectivamente. Quando a reatividade da cadeia é um fator desejável, grupos funcionais podem ser incorporados nas cadeias laterais do polímero.<sup>51</sup>

Exemplos típicos de grupos orgânicos usados comercialmente em siliconas reativas são apresentados na Figura 14:<sup>51</sup>



**Figura 14 – Exemplos típicos de grupos orgânicos reativos usados em polissiloxanos.**<sup>51</sup>

Quando a concentração dos grupos reativos no polímero é baixa, o siloxano organofuncional retém a maioria das características físicas do PDMS original, ao mesmo tempo que pode participar de reações típicas do grupo orgânico funcional. Por outro lado, quando quantidades maiores de grupos substituintes são utilizadas, o polímero pode apresentar propriedades totalmente distintas, como é o exemplo de siloxanos que passam a ser hidrofílicos pela inclusão de grupos polares como aminas quartenárias e poliéteres. Podem até ser totalmente solubilizados em água pela introdução de ácido carboxílico ou sulfônico, em quantidades adequadas.<sup>51</sup>

Siloxanos modificados com grupos amina possuem aplicações em diversas áreas. Em cosméticos, promovem a manutenção das propriedades de condicionamento, além de ajudarem na retenção da coloração do cabelo. Na área têxtil, são usados no tratamento de fibras e podem conferir pequenos efeitos muito importantes no mundo da moda. Atualmente microemulsões de siloxanos aminofuncionais têm sido amplamente usadas no amaciamento do tecido.<sup>51</sup>

Siliconas aminofuncionais podem ser usadas também na modificação da superfície de plásticos e resinas, como poliuretanos e polímeros contendo grupos epoxílicos e acrilatos, entre outros.

Copolímeros poliimidas-siloxanos possuem maior resistência à umidade, melhor processabilidade, além de melhores propriedades de impacto que os homopolímeros individuais. Siloxanos aminofuncionais reagem com caprolactana para a formação de uma poliamida com melhores propriedades a baixas temperaturas.<sup>51</sup>

Itoh e Mita<sup>52</sup> sintetizaram poliimidas aromáticas contendo cadeias laterais de poli(dimetilsiloxano) e estudaram sua compatibilidade com PDMS de cadeias lineares, com o objetivo de utilizar os primeiros como reforço molecular do tipo “rigid rotor” em matrizes de siliconas. Neste caso, observou-se que as poliimidas modificadas com cadeias mais longas de poli(dimetilsiloxano) foram compatíveis com PDMS.

Muñoz e colaboradores<sup>53,54</sup> sintetizaram blendas de silicona de altíssima massa molar e polietileno de alta densidade (HDPE) com o objetivo de melhorar as propriedades de processamento e modificar as características superficiais deste último. Realizaram também um estudo semelhante com a

modificação de HDPE com fluido de PDMS. No primeiro estudo, observou-se que a introdução de silicona melhora a processabilidade do polietileno, altera a cristalinidade do material e reduz levemente suas propriedades mecânicas. As análises morfológicas mostram que a silicona encontra-se bem dispersa na matriz de polietileno. No segundo estudo, observou-se que a adição de PDMS não afeta significativamente as temperaturas de fusão e cristalização do polietileno e que a cristalinidade diminui com a adição de silicona.

Furuzono T. e colaboradores<sup>55,56</sup> sintetizaram e caracterizaram o copolímero multibloco de poliamida aromática – poli(dimetilsiloxano), com o objetivo de avaliar a interação entre biomoléculas e a superfície do copolímero, bem como a permeabilidade ao oxigênio, e a compatibilidade com o sangue. Este copolímero não interage significativamente com as plaquetas do sangue, possui boa permeabilidade ao oxigênio, suficiente para ser usado como pulmão artificial, e sua adesão às células dos tecidos é comparada às de silicona pura, ou seja, a possibilidade de reação inflamatória local do organismo ao implante deste copolímero é bastante reduzida.

Desta maneira, um polímero formado por uma mistura de náilon com silicona pode apresentar propriedades e características de interesse tecnológico, uma vez que pode-se combinar as propriedades de inércia química, biocompatibilidade, baixa tensão superficial, resistência térmica e hidrofobicidade característica da silicona, às excelentes propriedades mecânicas dos náilons, podendo inclusive melhorar a resistência ao impacto do náilon decorrente das propriedades elastoméricas, da flexibilidade e da baixa temperatura de transição vítrea da silicona. Uma boa compatibilidade

entre as fases poliméricas é fator fundamental para que o composto formado tenha suas propriedades otimizadas.

## **2. OBJETIVO**

Considerando-se o exposto no item anterior, propôs-se avaliar neste trabalho a modificação da PA - 6,6 por silicóna, mas, ao contrário do usualmente praticado em outros trabalhos, propôs-se efetuar a modificação durante a policondensação, ou seja, na solução dos correspondentes sais. Pretendeu-se também, efetuar uma análise comparativa dos produtos obtidos com esta estratégia, com o correspondente material modificado por mistura em extrusora.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. MATERIAIS

Ácido adípico (AD) da Rhodia Poliamida (Paulínia, SP, Brasil), sal náilon (solução aquosa de ácido adípico e hexametilenodiamina) da Rhodia Poliamida (Paulínia, Brasil), poli(dimetilsiloxano) aminado (PDMS-NH<sub>2</sub>) da Rhodia Silicones (Saint Fons, França), PA - 6,6 da Rhodia Poliamida (São Bernardo, SP, Brasil), antiespumante à base de sílica da Rhodia Poliamida (Santo André, Brasil) e THF da Merck, seco e destilado previamente ao uso<sup>57</sup> foram utilizados. Nas Tabelas 4 a 7 encontram-se as principais características dos materiais utilizados:

**Tabela 4 – Propriedades físicas do sal náilon\* (dados fornecidos pela Rhodia Brasil)**

PH	7,25
Temperatura de cristalização	33°C
Solubilidade em água a 30°C	52,0 g em 100 g solução
Massa molar	262,35 g/mol

\* Sal náilon – solução aquosa de ácido adípico e hexametilenodiamina com concentração de 52% de sólidos em água.

**Tabela 5 – Propriedades físicas da PA - 6,6 (dados fornecidos pela Rhodia Poliamida)**

Temperatura de fusão dos cristalitos	250 – 272°C
Temperatura de cristalização	147°C
Temperatura de degradação	163°C
Alongamento	25%
Tensão de Ruptura	80 MPa
Módulo de elasticidade	E = 2000 MPa
Módulo de Flexão	F = 2300 MPa
Massa molar numérica média	16500 g/mol

**Tabela 6 – Propriedades do PDMS-NH<sub>2</sub> (dados fornecidos pela Rhodia Silicones)**

Aparência	Líquido claro
Viscosidade	300 MPa.s a 25°C
Conteúdo de amina	4 200 ppm de N
Massa molar	10424 g/mol

**Tabela 7 – Propriedades físicas do ácido adípico (dados fornecidos pela Rhodia Brasil)**

Aspecto	Pó cristalino branco
Odor	Inodoro
Massa molar	146,14
Temperatura de ebulição (com decomposição)	330°C
Temperatura de Fusão	152°C
Densidade do sólido	1,36
Solubilidade em água a 20°C	1,5g em 100g de solução

## 3.2. SÍNTESE

### 3.2.1. *Obtenção do sal derivado de PDMS-NH<sub>2</sub> e AD, sal sáilon*

O sal sáilon foi obtido em solução de THF, a partir de PDMS-NH<sub>2</sub> e AD, em proporções equimolares de grupos NH<sub>2</sub> e COOH. Levando-se em consideração a quantidade de grupos NH<sub>2</sub> presentes no PDMS e sua massa molar média numérica,  $\bar{M}_n$ , utilizou-se a relação molar de PDMS-NH<sub>2</sub>:AD de 1:1,33.

Uma solução contendo THF (196 ml), PDMS-NH<sub>2</sub> (284,9g) e AD (3,0g) foi mantida em rotaevaporador a 80°C por 24 horas. Após esta operação, manteve-se o sal náilon em frasco fechado, à temperatura ambiente até sua utilização. Este procedimento foi repetido algumas vezes para a obtenção de quantidade de material necessária, sendo que em todas as operações obteve-se produtos com viscosidades e aparências idênticas, tendo sido portanto misturados.

### 3.2.2. *Obtenção do náilon e do náilon modificado com silicona no reator piloto*

Inicialmente foi efetuada a limpeza de todo reator piloto, através de uma lavagem com água, para a remoção de possíveis impurezas. A preparação do náilon foi efetuada a partir do sal náilon obtido na linha de produção da Rhodia, o qual foi mantido em garrafa térmica a uma temperatura de 35°C para evitar sua cristalização. A seguir foi adicionado 0,1 ml de antiespumante (Rhodorsil® 426) ao sal e a mistura foi transferida ao reator. A alimentação do reator foi realizada em atmosfera inerte. A primeira etapa do processo de obtenção do náilon no reator consistiu de uma *evaporação* à temperatura de 127°C, para a remoção de H<sub>2</sub>O. Em seguida iniciou-se a etapa de *polimerização* e o reator foi fechado até que a pressão do sistema atingisse 18 bar. Este aumento de pressão é em grande parte decorrência da formação de água na reação de policondensação. Através do controle computacional realizado na válvula de degasagem, a pressão foi mantida a 18 bar até que a temperatura da massa polimérica atingisse 253°C. Em seguida, promoveu-se a

descompressão automática do sistema, seguindo-se os parâmetros de controle da curva de descompressão durante cerca de 1 hora. Após a descompressão, a temperatura atingiu  $\sim 277^{\circ}\text{C}$ , e o produto foi removido sob a forma de pellets, e foi denominado de **nrri**. Esta foi a amostra referência do náilon obtida pelo processamento no reator piloto.

De forma análoga à descrita acima preparou-se náilon modificado por sílica, pela adição de 2 e 5% em massa de sal sílica a uma mistura de sal náilon e de antiespumante, de forma idêntica à descrita anteriormente, obtendo-se os produtos sob a forma de pellets, sendo estes codificados como: **ns2ri** e **ns5ri**, respectivamente. As quantidades adicionadas do sal sílica foram calculadas em termos da razão sal sílica / PA - 6,6, (massa:massa) no final do processo, levando-se em consideração a concentração de 52% do sal náilon e o rendimento reacional de  $\sim 45\%$  (geralmente obtido na reação em escala industrial), ou seja, para cada 5000 g de sal náilon adicionados, 2242 g de polímero foram produzidos.

A Tabela 8 resume brevemente as amostras processadas no reator piloto.

**Tabela 8 – Amostras processadas no reator piloto**

	<b>Porcentagem sal sílica no polímero (%)</b>	<b>Quantidade sal náilon (g)</b>	<b>Quantidade sal sílica (g)</b>
<b>nrri</b>	0	5000	0

Ns2ri	2,1	4900	46
Ns5ri	5,2	4900	115

### 3.2.3. *Obtenção do náilon modificado por silicona em extrusora dupla-rosca*

Para fins de comparação, preparou-se uma amostra de náilon modificado por extrusão reativa deste polímero com o sal sáilon derivado do PDMS-NH<sub>2</sub>, em uma extrusora dupla rosca, modelo ZSK30 M9/2 (Werner & Pfleiderer). Adicionou-se neste procedimento 2% do sal sáilon, anteriormente obtido, a pellets da PA - 6,6 produzido pela Rhodia Poliamida. A adição foi calculada em termos de vazão. A amostra do polímero modificado obtido, na forma de pellets, foi denominada de **ns2ei**. A preparação de misturas pela adição de 5% do sal sáilon foi impossibilitada pela alta lubrificação promovida pela silicona, fazendo com que a rosca de alimentação girasse em falso.

A amostra de referência utilizada neste caso foi preparada a partir da passagem de pellets da PA - 6,6 pela extrusora dupla-rosca e foi denominada de **nrei**.

**Tabela 9 – Amostras processadas na extrusora**

	Porcentagem sal sáilon no polímero (%)	Vazão de PA – 6,6 (g/min)	Vazão de sáilon (g/min)
nrei	0	200	0
ns2ei	2,0	200	3,9

### 3.2.4. Controle da massa molar

O controle das amostras obtidas no reator piloto foi efetuado pela análise do índice de viscosidade em um viscosímetro capilar AVS-500, à temperatura de 25°C. Para a análise,  $0,3750 \pm 0,0015$  g de amostra foram diluídos em 75 ml de ácido fórmico PA, a  $90,00 \pm 0,10\%$ , previamente termostatizado. Os resultados são expressos em g/ml e foram determinados pela Equação 1:

$IV = tc - t_{oC} / (t_{oC} \times C)$	<b>Eq. 1</b>
--	--------------

Onde:

$t_c$  = tempo de escoamento corrigido da solução (seg) \*

$t_{oC}$  = tempo de escoamento corrigido do solvente (seg) \*

C = concentração da solução (g/ml)

$$C = (100 - U) \times m / (75 \times 100)$$

U = umidade da amostra (%)

m = massa da amostra (g)

75 = volume de solvente usado para a dissolução (ml)

\* Para cada ensaio foram feitas 3 medidas, sendo  $t_0$  tempo médio entre elas. As medidas aceitas foram aquelas cujos resultados diferiram em até 0,05%. A correção dos valores de  $t_c$ ,  $t_{0c}$  foi efetuada a partir da Correção de Hagenbach, fornecida pelo manual de instruções dos capilares Ubbelohde (Correção =  $10663,420 \times t^{-2,014}$ )

O índice de viscosidade está relacionado com a viscosidade relativa através da Equação 2 (equação empírica) <sup>58</sup>:

<b><math>VR = 9,53 - 0,0283 IV + 0,002273 IV^2</math></b>	<b>Eq. 2</b>
---	--------------

Sendo:

VR = viscosidade relativa

IV = índice de viscosidade

A viscosidade relativa por sua vez, está relacionada ao  $\bar{M}_n$  através da Equação 3 (equação empírica) <sup>58</sup>:

<b><math>\text{Log VR} = 1,285 \text{ log Mn} - 3,75</math></b>	<b>Eq. 3</b>
---	--------------

Onde  $\bar{M}_n$  = massa molar numérica média

As equações 1, 2 e 3 são adaptações para a PA – 6,6.

### 3.2.5. *Obtenção dos corpos de prova*

Os corpos de prova das amostras do náilon referência e do náilon modificado, preparados e utilizados em todas as análises, foram injetados em uma injetora Battenfeld. A temperatura real do bico de injeção foi 275°C.

A condições da Injetora estão descritas na Tabela 10.

**Tabela 10 – Condições de Injeção**

Injetora Battenfeld			
Bico 1	Zona 1	Zona 2	Zona 3
275°C	278°C	276°C	278°C
Pressão fluido hidráulico: 35 bar para amostras sem silicona // 30 bar para amostras com silicona			
Pressão no material: 420 bar para amostras sem silicona // 350 bar para amostras com silicona			

Esses corpos de prova foram então armazenados em sacos plásticos selados. Antes da injeção, os pellets foram mantidos por 8 horas em uma estufa a vácuo a 100°C / 600 mmHg para a remoção da umidade residual. Todas as amostras foram acondicionadas da mesma forma e submetidas a tratamentos de secagem idênticos, previamente à caracterização, de tal modo que as amostras pudessem ser comparativamente analisadas. O tratamento prévio a cada etapa de caracterização consistiu de submeter as amostras à secagem numa estufa a vácuo, a 80°C por 8 horas, a 10<sup>-2</sup> mmHg.

### 3.3. CARACTERIZAÇÃO

#### 3.3.1. *Espectro infravermelho (IV)*

Os espectros IV foram obtidos utilizando-se amostras dos corpos de prova injetados, moídos em moinho Marconi, modelo MA048, e dispersas em KBr seco por 16 horas, a 180°C e 10<sup>-2</sup> mmHg. Utilizou-se o equipamento BOMEN MB Series com 20 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

#### 3.3.2. *Termogravimetria (TGA)*

Para a realização das termogravimetrias, os corpos de prova já injetados em forma de gravata e armazenados em sacos plástico, foram cortados em pedaços com massa de aproximadamente 15 mg. Estas análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo 2950. Foi utilizado

um programa de aquecimento com velocidade de 20°C/min, da temperatura ambiente até 1000°C, sob fluxo de argônio.

### *3.3.3. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

As curvas de DSC foram obtidas em um equipamento TA Instruments, modelo 2910. A massa das amostras variou entre 9,23 e 16,12mg. As corridas foram realizadas sob atmosfera inerte a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi realizada uma rampa de aquecimento, de -150°C a 320°C, seguida de resfriamento a -150°C, e, finalmente, de uma segunda rampa de aquecimento de -150°C a 320°C. As temperaturas de fusão e cristalização foram obtidas no primeiro aquecimento e no resfriamento, respectivamente. Para o cálculo do grau de cristalinidade, foram utilizadas as áreas do pico de fusão do primeiro aquecimento.

### *3.3.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)*

A partir dos corpos de prova injetados em forma de gravata, amostras de dimensões aproximadas de (8 x 3,5 x 0,85 mm) foram cortadas desprezando as partes laterais do corpo de prova.

As análises de DMA foram realizadas em um equipamento DMTA V, utilizando-se a geometria de tensão/compressão, uma frequência de 1 Hz, variação de temperatura de -145°C a 300°C e uma taxa de aquecimento de 2°/min.

### 3.3.5. *Difração de raios-X (DRX)*

As amostras preparadas foram investigadas por difratometria de raios-X, em um difratômetro Shimadzu, modelo XD3A, operando com radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ) entre  $2\theta = 4$  a  $65^\circ$ . As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

### 3.3.6. *Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo - FESEM*

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio JEOL JSM-6340F com emissão de campo. As amostras foram fraturadas em  $\text{N}_2$  líquido e colocadas em porta amostras metálico revestidos com fita condutora de carbono. A seguir foram secas em estufa a vácuo a  $70^\circ\text{C}$ , por 8 horas, e logo após a superfície da fratura foi recoberta com uma fina camada de Au-Pd, previamente ao exame no microscópio, usando um metalizador modular de alto vácuo BAL-TEC MED 020.

### 3.3.7. *Microscopia eletrônica de varredura –EDS*

Para a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) na linha  $\text{K}\alpha$  do Si (1,74 eV), foi utilizado em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo T300, operando com voltagem de aceleração de 20kV e tempo de aquisição de imagem de 10 min. As amostras foram acondicionadas em porta amostras de grafite e recobertas com carbono.

### 3.3.8. *Testes Mecânicos*

Antes de todos os ensaios os corpos de prova foram condicionados em sala climatizada a  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar  $50\% \pm 5\%$  por um período de  $2 \pm 1$  dia.

Foram efetuados testes de resistência ao impacto (método ISO 180/3<sup>59</sup>) em corpos de prova contendo entalhe em V, no modo IZOD, com pêndulo de 2,7 J, em um equipamento EMIC AIC-1.

O ensaio de resistência à tração foi efetuado segundo as normas ISO 527/2<sup>60</sup> num equipamento INSTRON modelo MEM 10000.

Para as amostras obtidas pela síntese no reator piloto (**nrri**, **ns2ri**, **ns5ri**) os resultados dos ensaios de tração, e impacto representam a média entre 4 corpos de prova. Não foi possível preparar um número maior de corpos de prova devido à pequena quantidade de material produzido no ensaio de reator piloto. Os resultados obtidos a partir das amostras extrudadas (**nrei**, **ns2ei**) representam a média entre 12 corpos de prova.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. A ESTRATÉGIA DE MODIFICAÇÃO**

Polímeros modificados por enxertia na cadeia lateral, ou sob a forma de copolímeros bloco constituídos por segmentos de naturezas distintas, incompatíveis entre si, mas ligados covalentemente, são de grande interesse no desenvolvimento de novos materiais poliméricos que exibem propriedades diferenciadas. Em função da distribuição destes segmentos na cadeia dos polímeros, é possível controlar sua morfologia e alcançar a sinergia em suas propriedades. Várias estratégias sintéticas são descritas na literatura com este propósito.

Na maioria dos trabalhos citados envolvendo polímeros orgânicos modificados com silicóna, a reação de modificação é desenvolvida com polímeros com funcionalidades adequadas ou a partir de oligômeros do polímero de interesse. As propriedades dos copolímeros obtidos é função direta da natureza dos polímeros envolvidos, e da compatibilidade entre eles. Além disso, quando ocorre segregação de fases, as propriedades finais do material também sofrem influência marcante deste processo.<sup>19, 61,62,63,64.</sup>

Furozono e colaboradores<sup>63</sup> modificaram aramida com dissiloxano, partido-se de  $\alpha,\omega$ -aramida, modificada com grupos cloreto de acila e dissiloxano diamino. Como o segmento do grupo siloxano é o menor possível,

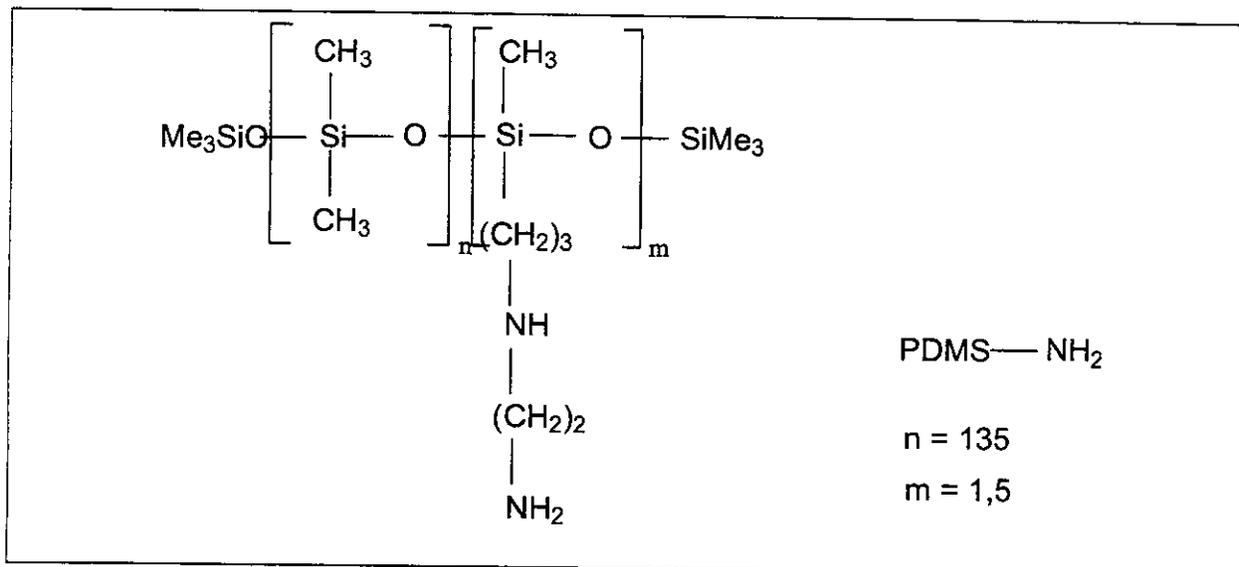
este foi introduzido na cadeia principal da aramida sem promover a segregação de fases.

Tsutsumi N.<sup>65</sup> e colaboradores sintetizaram poliimidas contendo segmentos siloxanos na cadeia principal através de uma reação de policondensação. Para tal, previamente foram preparados sais de náilon através da diluição de quantidades equimolares dos precursores com terminais aminas e anidridos. Observaram que esses materiais foram facilmente sintetizados através da policondensação e que apresentaram características de permeabilidade ao oxigênio e ao nitrogênio significativamente alteradas. Além disso, para a poliimida modificada, observou-se um aumento do ângulo de contato com iodeto de metileno ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) com a incorporação da porção siloxano na cadeia do polímero, devido à contribuição hidrofóbica do siloxano ao material.

Além de rotas sintéticas utilizando-se polímeros funcionais, usualmente em reatores industriais ou em escala de laboratório, têm-se utilizado também a extrusão reativa, em extrusora dupla-rosca, na preparação de blendas poliméricas, algumas delas ainda com a adição de agentes de compatibilização.<sup>20, 21, 42, 45, 66</sup>

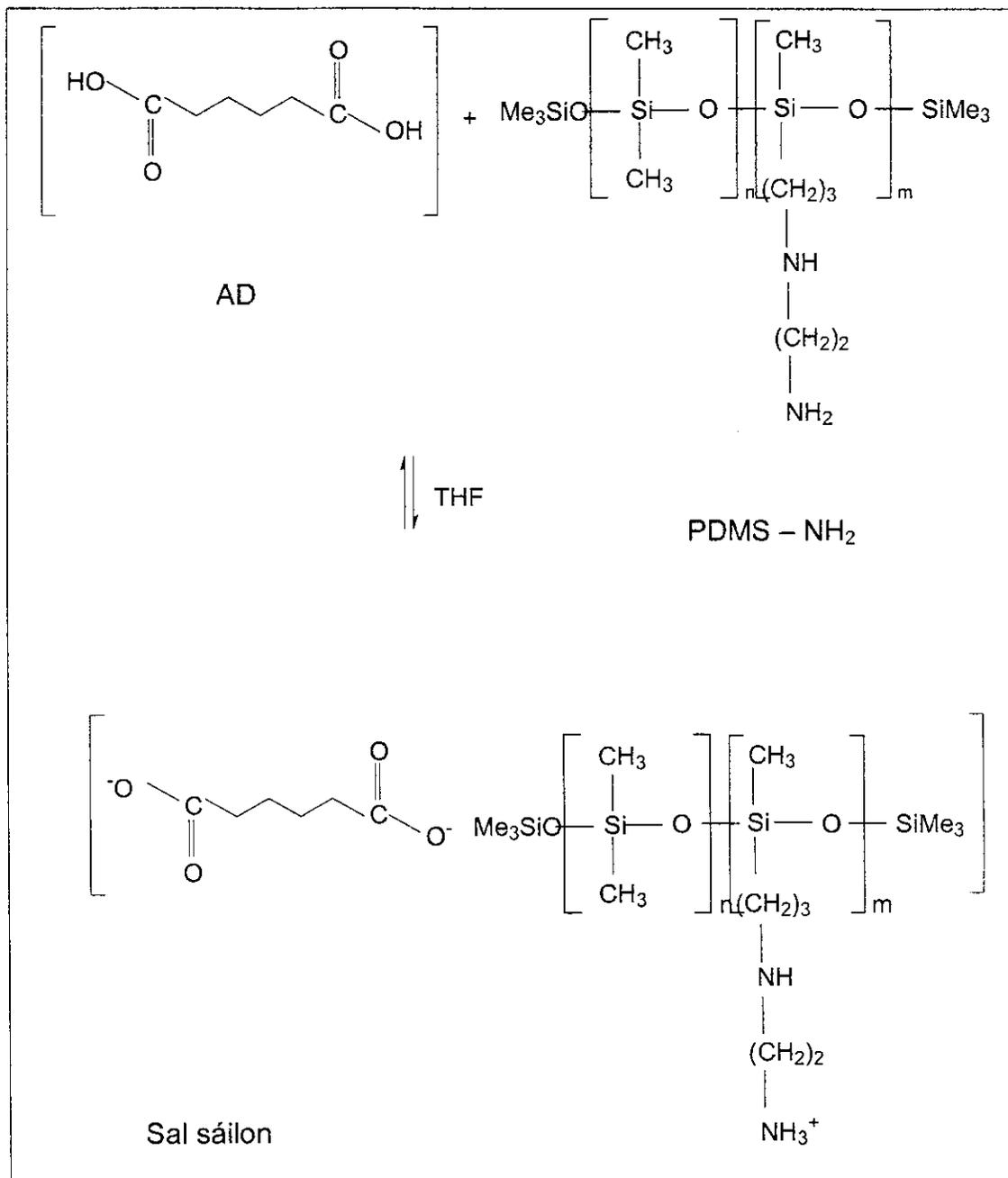
Considerando-se o exposto até o momento neste trabalho, e com o objetivo de promover uma boa compatibilidade entre as fases de PA – 6,6 e PDMS, utilizou-se a estratégia de modificação de náilon pela mistura dos correspondentes precursores salinos, ou seja, sais náilon e sáilon, respectivamente. Neste rota sintética, foi mantida a reação de policondensação usualmente empregada na obtenção da PA – 6,6. Além disso, comparou-se os resultados obtidos nesta modificação com a obtenção da PA - 6,6 modificada

por extrusão reativa com sal sáilon. A estrutura molecular da silicona utilizada encontra-se na Figura 15.



**Figura 15 – Estrutura molecular do PDMS-NH<sub>2</sub>**

O sal denominado sáilon é análogo ao sal náilon e foi obtido da reação do PDMS-NH<sub>2</sub> e ácido adípico, em THF como solvente, conforme descrito na Figura 16, gerando uma solução viscosa e translúcida. Foram adicionadas quantidades equimolares de reagentes em relação aos grupos terminais NH<sub>2</sub> e COOH.



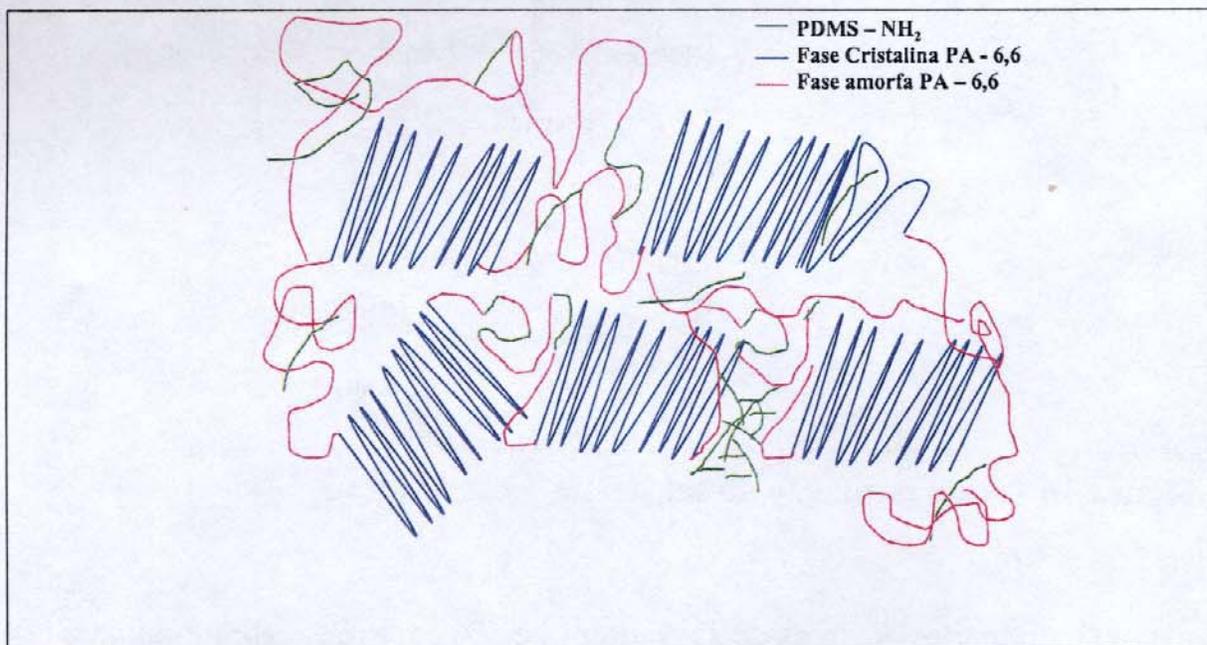
**Figura 16 – Representação do sal sáilon**

Quantidades distintas de sal sáilon (2 e 5% em massa) foram misturadas ao sal náilon em um reator piloto pressurizado de 7,5 litros, à alta temperatura, e a reação de policondensação foi promovida através da remoção de água,

permitindo que silicona fosse inserida no sistema, provavelmente na cadeia do náilon, pela mesma reação que ocorre na formação da cadeia principal deste polímero.

Na silicona utilizada havia em média 1,5 grupos  $\text{NH}_2$  para cada cadeia de PDMS. Deste modo, este polímero pode ter sido inserido apenas no final de uma cadeia de náilon, e pode estar envolvido em estruturas enxertadas, ou mesmo em cadeias reticuladas. Entretanto, pela baixa quantidade relativa de grupos  $-\text{NH}_2$ , dificilmente estruturas com alto grau de reticulação foram formadas. Deve-se admitir ainda a possibilidade de encapsulamento de PDMS livre na matriz de PA - 6,6.

Um esquema aproximado do que pode ter ocorrido é descrito na Figura 17.



**Figura 17 – Esquema provável da distribuição de cadeias de PDMS- $\text{NH}_2$  e no náilon**

O reator piloto utilizado (Figura 18) é de propriedade da Rhodia Brasil e é geralmente empregado em ensaios da síntese de poli(tereftalato de etileno), PET. Para este trabalho, o sistema de controle deste reator foi adaptado, de forma que as condições reacionais se aproximassem daquelas utilizadas na fabricação industrial de PA - 6,6 da Rhodia Poliamida.

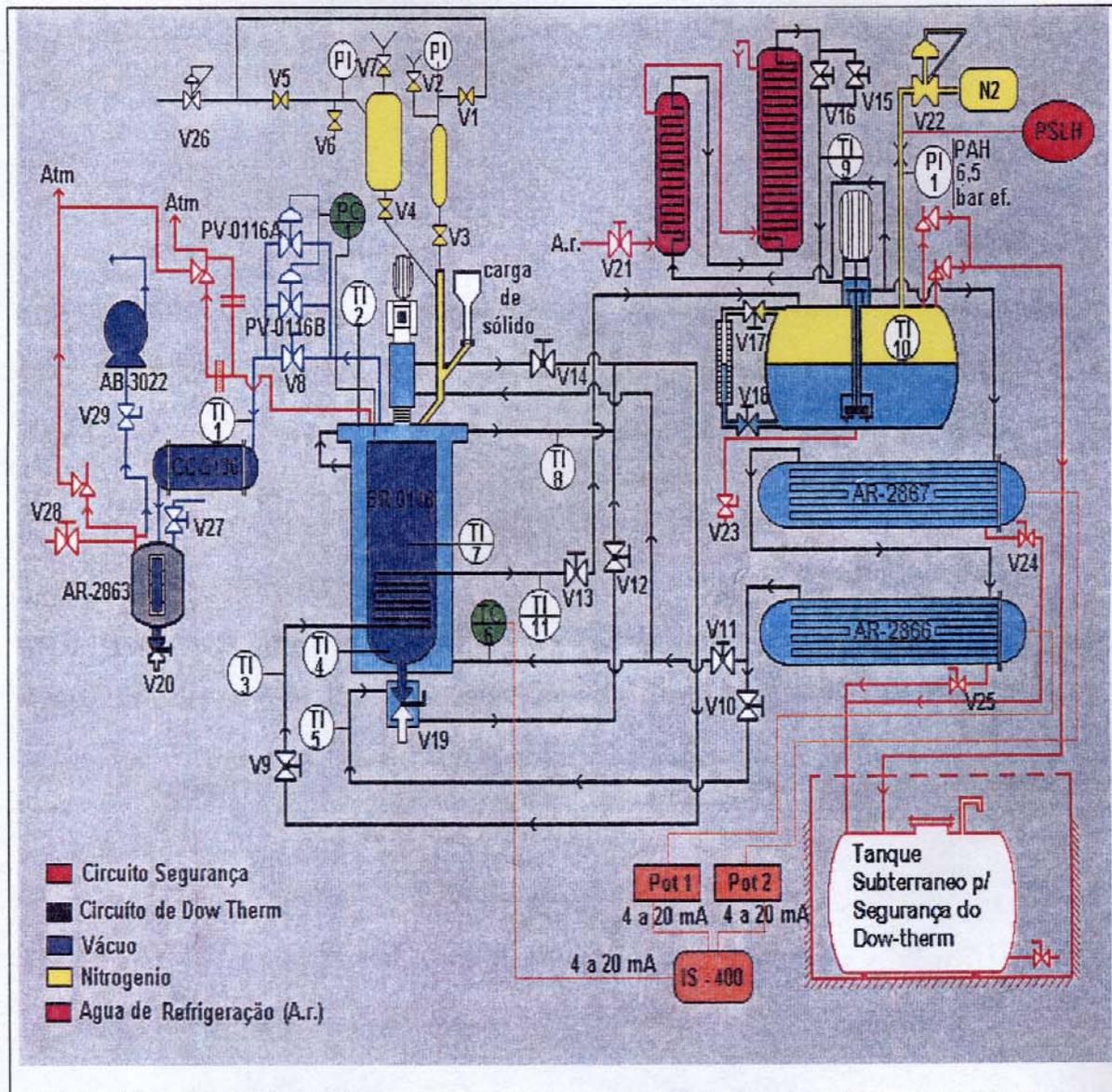


Figura 18 – Esquema do reator piloto utilizado

A Figura 19a apresenta curvas de temperatura x tempo x pressão, referente ao processo de síntese efetivamente utilizado e a Figura 19b representa a curva pressão x temperatura do sistema. A etapa de **evaporação** de parte da água existente no sal (processo físico) teve duração de 12 minutos e ocorreu até a temperatura de 127°C. A partir desta temperatura, o sistema foi completamente fechado e a pressão começou a subir. Teve-se, assim, o início da fase de **polimerização** (processo químico), obviamente com a eliminação de água formada pela condensação do sal. A pressão máxima atingida na reação foi de 18 bar, sendo mantida neste patamar por aproximadamente 50 minutos, através do controle de abertura da válvula de descompressão até que a temperatura da massa polimérica atingisse 253°C. A seguir, promoveu-se a descompressão do sistema realizada automaticamente de acordo com a curva de descompressão programada, com a atuação do controle sob a válvula de descompressão. A etapa de descompressão teve duração de 25 minutos e a temperatura final da massa polimérica foi 277°C. O sistema então, foi novamente fechado e levemente pressurizado com N<sub>2</sub> para a remoção e granulação do material.

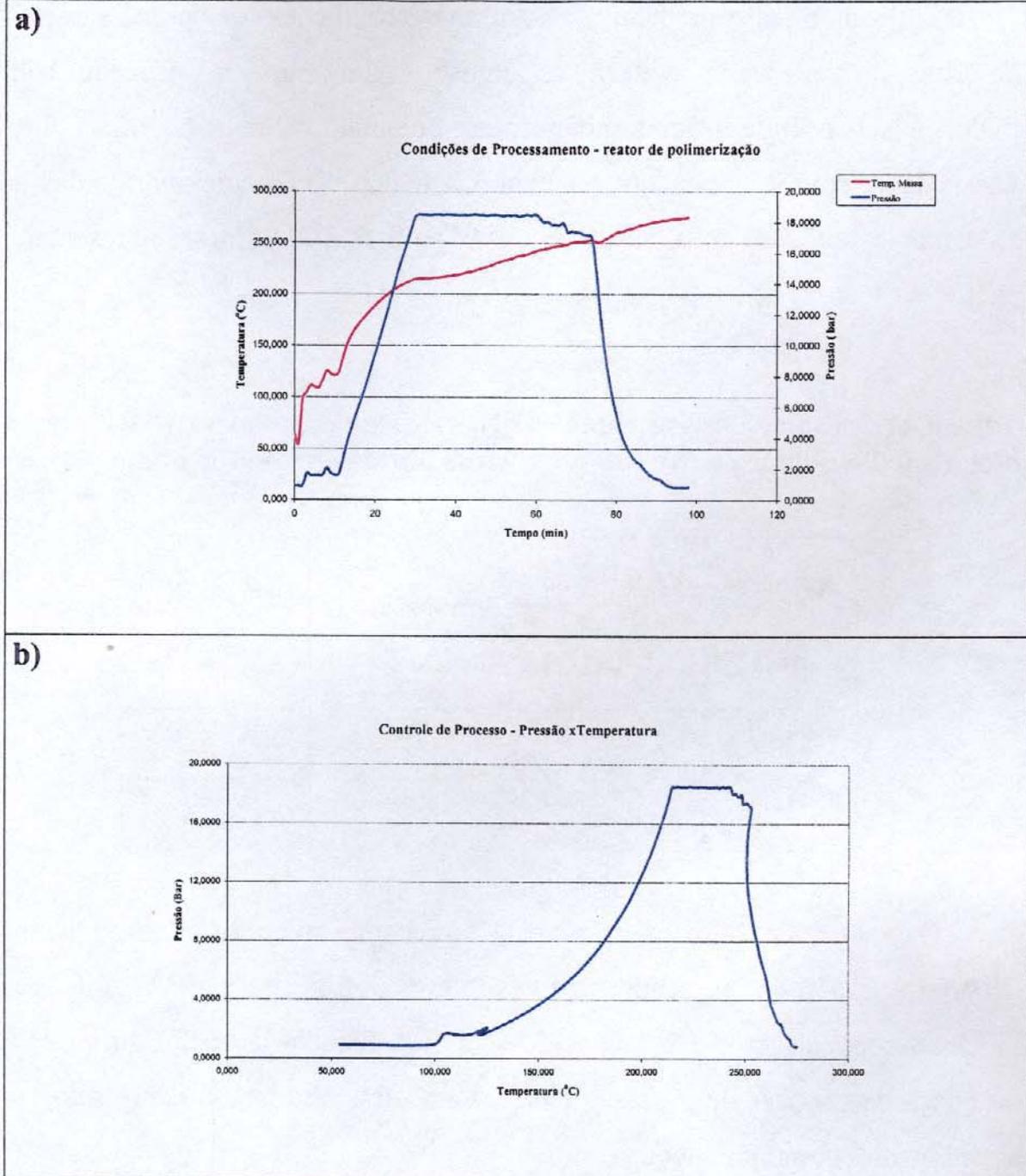


Figura 19 – Condições de processamento em reator piloto de polimerização. a) temperatura x tempo x pressão; b) pressão x temperatura

Utilizando-se exatamente as mesmas condições de processamento descritas para a amostra **nrri**, as amostras de náilon modificado com PDMS - NH<sub>2</sub> **ns2ri** e **ns5ri**, também foram preparadas. Medidas do índice de viscosidade, conforme descrito no item 3.2.4. foram efetuadas para todas as amostras, as quais permitiram calcular  $\bar{M}_n$  para estas, conforme apresentado na Tabela 11.

**Tabela 11 – Índice de viscosidade (VI), viscosidade relativa (VR), massa molar média numérica ( $\bar{M}_n$ ) das amostras obtidas no reator piloto**

Amostra	VI (ml/g)	VR (adimensional)	$\bar{M}_n$ (g/mol)
<b>nrri</b>	85,2	23,6	9704
<b>ns2ri</b>	101	29,8	11646
<b>ns5ri</b>	86	23,9	9796

Os valores de  $\bar{M}_n$  para as amostras preparadas no reator piloto variaram de 9704 a 11646 g/mol, sendo menores que os obtidos para a PA - 6,6 pelo processo convencional, que é de ~16500 g/mol. Esta variação foi atribuída à diferença de controle de processo entre as amostras obtidas no reator piloto e as produzidas comercialmente.

No caso das amostras preparadas na extrusora, **nrei** e **ns2ei**, esta última modificada pela adição de 2% em massa de PDMS-NH<sub>2</sub>, a estratégia empregada foi provocar uma provável reação do grupo -NH<sub>2</sub> do PDMS com terminais COOH da cadeia de PA - 6,6, nas condições de extrusão. Neste

caso, a possibilidade de reação é apenas em finais de cadeia da poliamida, além de, pelo menos, dispersar o PDMS-NH<sub>2</sub> entre as cadeias do náilon, com a possibilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio do grupo NH<sub>2</sub> com grupos C=O da cadeia do PA - 6,6.

## 4.2. ANÁLISE ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS OBTIDAS

Os espectros infravermelho das amostras preparadas no reator piloto encontram-se na Figura 20. A banda larga e intensa com máximo de absorção em  $\sim 3450 \text{ cm}^{-1}$  tem como contribuição o estiramento ( $\nu$ ) O-H de H<sub>2</sub>O presente no KBr, adsorvida durante o processo de manipulação da amostra, bem como prováveis traços de H<sub>2</sub>O adsorvida na própria amostra, também por manipulação. A presença de vapor de H<sub>2</sub>O na atmosfera durante a obtenção dos espectros, também pode ser sugerida, pelo ruído registrado na região de  $\sim 3900 - 3500 \text{ cm}^{-1}$  e de  $1800 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ , promovido por componentes roto-vibracionais da H<sub>2</sub>O. Neste último intervalo, a absorção fraca em  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$  também deve ter contribuição da deformação ( $\delta$ ) da H<sub>2</sub>O.<sup>67</sup>

Na absorção larga do  $\nu$ O-H, evidenciou-se a presença de um ombro em  $3320 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao  $\nu$ N-H do grupo amídico. Outras absorções características deste grupo foram observadas em  $1640$  e  $1543 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídos aos modos Amida I e Amida II, respectivamente.<sup>67</sup>

Em grupos amídicos, o modo vibracional Amida I tem contribuição principal do  $\nu$ C=O, embora tenha acoplamento com as vibrações das ligações C-N. O modo Amida II corresponde a um acoplamento da  $\delta$ N-H com o  $\nu$ C-N.

Em todas as amostras esta absorção foi relativamente larga, pois a forma cristalina  $\alpha$  apresenta o modo Amida II em 1546, enquanto que na fase amorfa, e na fase cristalina  $\gamma$ , este modo ocorre em 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Deste modo, a largura da absorção da Amida II sugere a presença da forma cristalina  $\alpha$  e de fase amorfa em todas as amostras analisadas.

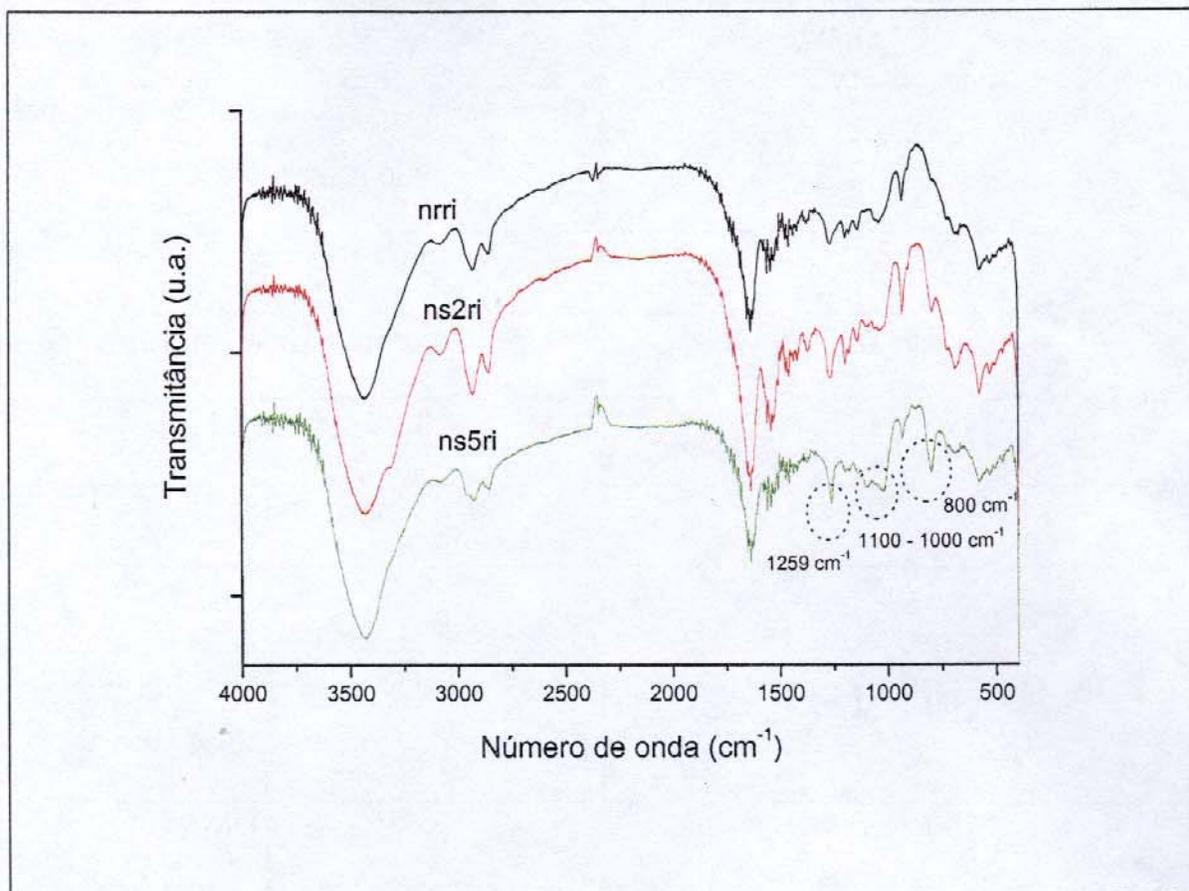
A Amida III foi observada em 1276  $\text{cm}^{-1}$ , e corresponde ao  $\nu\text{NCO}$  acoplado ao  $\nu\text{N-H}$ . Outras bandas características do grupo amida ocorreram em  $\sim 691$  e  $580 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes à Amida V e VI, respectivamente. Estes modos estão associados às deformações fora do plano de N-H e C=O, respectivamente, e também são sensíveis ao polimorfismo.<sup>1, 68</sup>

Os grupos  $-\text{CH}_2-$  da cadeia principal do náilon foram observados nas regiões de 2930 a 2840  $\text{cm}^{-1}$  e de 1200 a 1120  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao  $\nu\text{C-H}$  e a vários modos de deformação  $\text{CH}_2$ , respectivamente.<sup>68</sup>

Nas amostras **ns2ri** e **ns5ri**, pode-se notar que a absorção correspondente ao modo Amida III foi aparentemente intensificada e deslocada para  $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ , devido à contribuição de uma absorção intensa e fina, característica da  $\delta\text{C-H}$  do grupo  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$  do PDMS. Além desta, podem ser identificadas outras absorções características da sílica em 1100-1000  $\text{cm}^{-1}$  e em 800  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao  $\nu\text{Si-O-Si}$  da cadeia principal do PDMS, e a  $\delta\text{C-H}$  do grupo  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ , respectivamente.<sup>67</sup>

Deste modo, a presença do PDMS nas amostras de náilon modificado pôde ser comprovada por espectro infravermelho, apesar de ter sido adicionado em pequena quantidade.

Não é possível por essa técnica identificar ligações covalentes entre os domínios de silicona e a matriz de PA – 6,6 pois os grupos são idênticos aos que ocorrem na cadeia principal da PA – 6,6, ou seja, ligação amídica.



**Figura 20 – Espectros infravermelho das amostras nrri, ns2ri, ns5ri, obtidos em pastilhas de KBr**

A Tabela 12 apresenta as principais absorções observadas nas amostras preparadas no reator piloto, acompanhadas de uma tentativa de atribuição.

**Tabela 12 – Principais absorções observadas nos espectros infravermelho das amostras obtidas no reator piloto.**<sup>1,15,67,68, 69</sup>

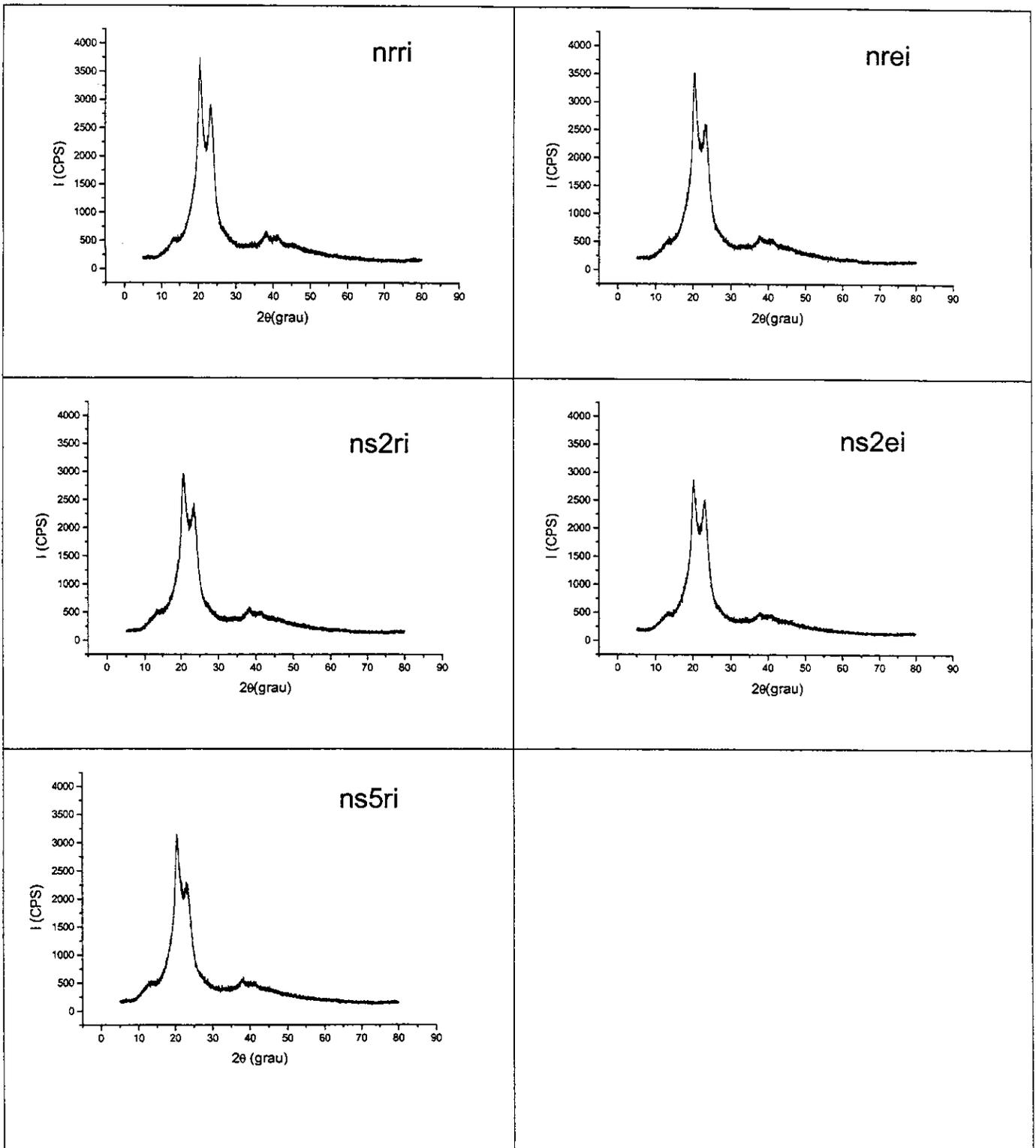
Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
3320	$\nu$ N-H do grupo amida
2930 – 2840	$\nu$ C-H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
1640	Grupo amida I (contribuição principal do grupo C=O)
1560	Amida II (fase amorfa)
1543	Grupo amida II (fase cristalina $\alpha$ )
1475 – 1371	$\delta$ C-H (CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> )
1276	Grupo amida III
1261	$\delta$ C-H (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
1200 – 1120	Vibrações de cadeia do grupo metileno (forma- $\alpha$ , fase amorfa)
1100 – 1000	$\nu$ Si-O-Si (PDMS)
935	$\nu$ C-CO (forma- $\alpha$ )
800	$\delta$ C-H (Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
691	Amida V (forma- $\alpha$ )
580	Amida VI (forma- $\alpha$ )

As amostras de náilon puro e modificado obtidas no reator piloto e na extrusora foram também caracterizadas por DRX.

Todos os difratogramas de raios-X apresentaram picos intensos característicos de difrações da cela triclínica da PA - 6,6 na forma  $\alpha$  ( $\epsilon$  / ou  $\beta$ ) em  $2\theta \sim 21^\circ$  e  $2\theta \sim 24^\circ$ , conforme pode ser observado na Figura 21. Além disso, pode-se também notar um halo relativo à fase amorfa, evidenciando a cristalinidade parcial do polímero. A porcentagem de cristalinidade não foi determinada para cada amostra devido à dificuldade em se estabelecer uma linha base, considerando-se o halo amorfo do material.

Comparando-se **nrri**, **ns2ri** e **ns5ri**, nota-se que a introdução de PDMS promoveu uma diminuição discreta da intensidade relativa da difração em  $24^\circ$ . Isto sugere que foram mais perturbados os planos (010) e (110), os quais estão diretamente relacionados à distância interplanar de 0,37 nm. Lembrando que os planos (010) contêm ligações de H intercadeias, a incorporação de PDMS perturbou a periodicidade destas ligações e, conseqüentemente, a organização destes planos, aumentando a fração amorfa do material.

Comparando-se as difrações das amostras obtidas na extrusora, ou seja, **nrei** e **ns2ei**, observou-se uma diminuição da intensidade da difração em  $21^\circ(2\theta)$  na última amostra pela introdução da sílica. Esta difração está associada ao plano (100) do cristal, perpendicular às ligações de hidrogênio<sup>70</sup>. O processo de cisalhamento imposto no processamento na extrusora deve ter promovido um aumento discreto da fase amorfa da amostra, com reflexos mais evidentes no plano (100).



**Figura 21 – Difratoogramas de raios-X das amostras obtidas no reator piloto e na extrusora**

No reator, partiu-se de mistura homogênea de sais de náilon e sáilon, e deste modo, o sistema deve ter sido mais efetivamente perturbado. Já na extrusora, a modificação deve ter ocorrido nos finais da cadeia do náilon, através de resíduos de grupo  $-COOH$ , promovendo perturbações distintas do caso anterior.

### **4.3. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO**

As curvas de perda de massa em função da temperatura para as amostras preparadas encontram-se na Figura 22. Como pode ser observado, o perfil de degradação foi praticamente o mesmo para todas, indicando que a introdução de até 5% de silicona não afeta a estabilidade térmica do náilon, nem o mecanismo de degradação térmica do mesmo, o que é bastante desejável, considerando a boa estabilidade térmica deste polímero.

A temperaturas próximas a  $200^{\circ}C$  observou-se uma pequena perda de massa, de 1 a 2%, decorrente da liberação de traços de  $H_2O$  e provavelmente de  $CO_2$ , etc. O processo de degradação ocorreu em uma única etapa e iniciou-se em  $380^{\circ}C$ , com temperatura máxima de degradação em  $\sim 465^{\circ}C$ , e término do processo em  $\sim 500^{\circ}C$  para todas as amostras. A perda de massa foi completa na faixa de temperaturas de  $700$  a  $800^{\circ}C$ .

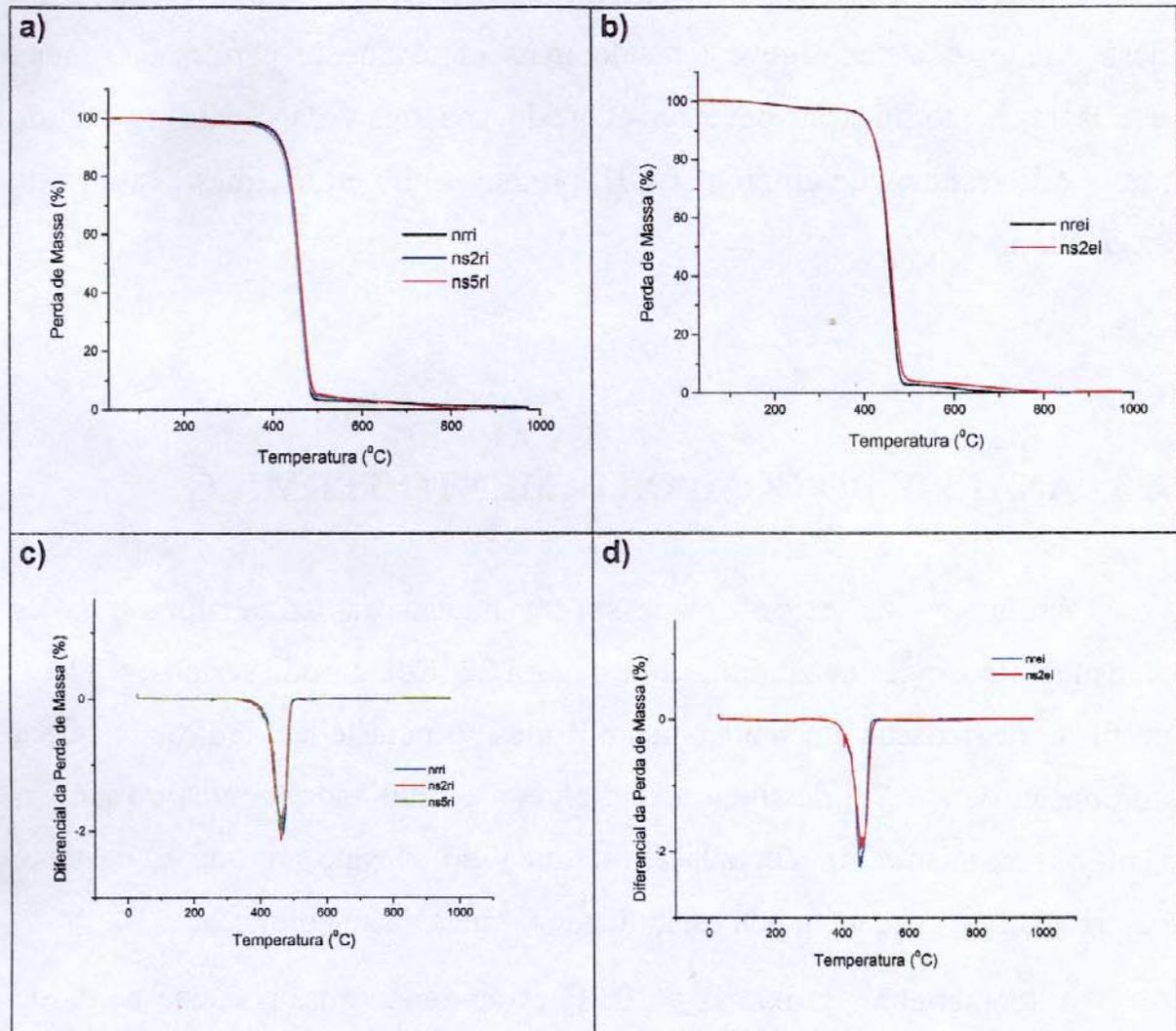
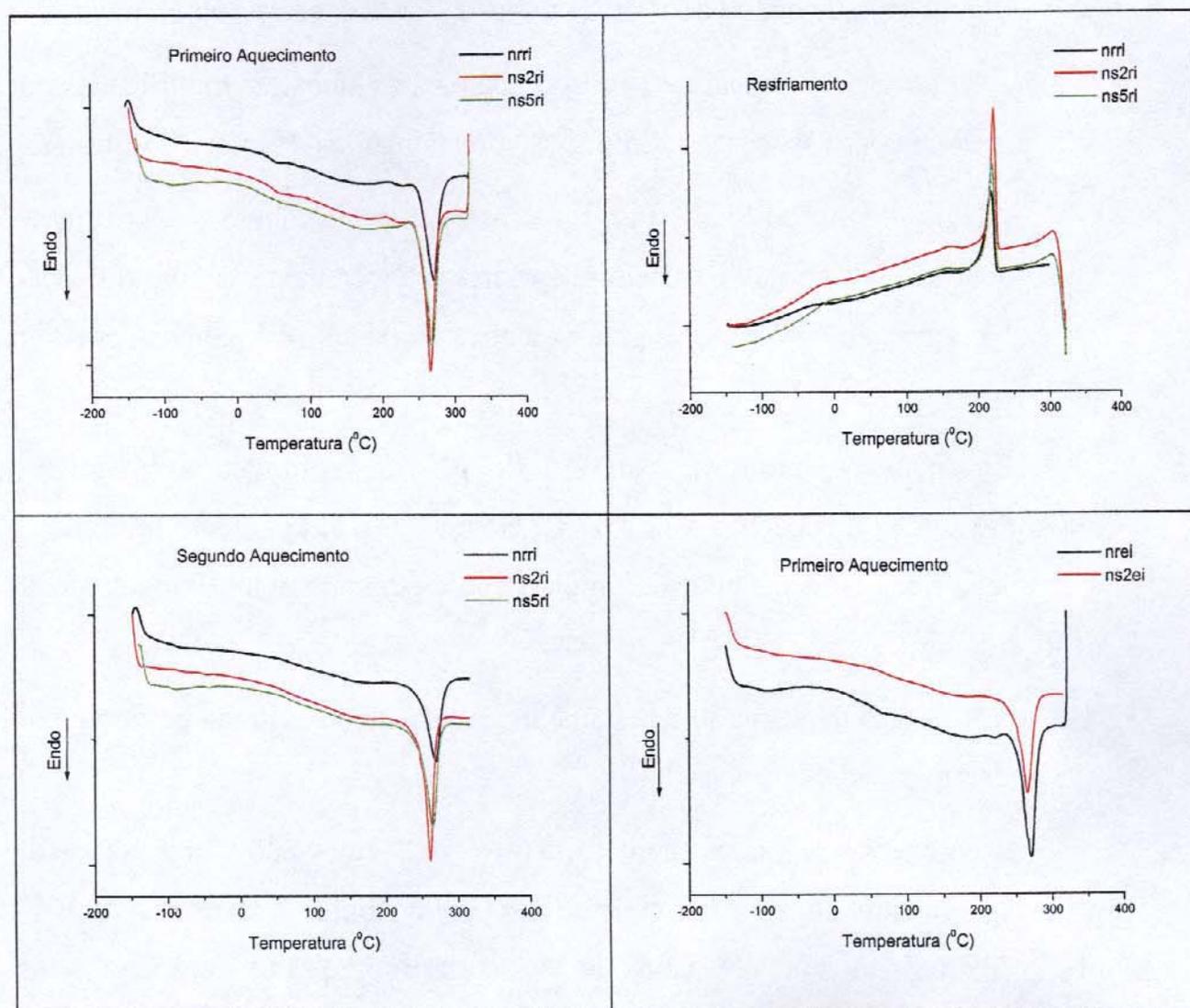


Figura 22 – a) e b) Perda de massa em função da temperatura; c) e d) diferencial de perda de massa em função da temperatura.

As curvas obtidas por calorimetria diferencial de varredura das amostras estudadas encontram-se na Figura 23, sendo separadas em curvas do primeiro aquecimento, de resfriamento e as do segundo aquecimento, para as amostras obtidas no reator (nrri, ns2ri, ns5ri) e apenas o primeiro aquecimento para as amostras obtidas na extrusora (nrei, ns2ei).



**Figura 23 – Curvas obtidas por calorimetria diferencial de varredura para as amostras de PA - 6,6 puro e modificado**

Observou-se para todas as amostras apenas um pico de fusão, tanto na primeira, quanto na segunda varredura. Para as amostras preparadas no reator, os valores da temperatura de fusão ( $T_f$ ) foram de 269, 262 e 264°C, para **nri**,

**ns2ri**, **ns5ri**, respectivamente. Para as amostras **nrei** e **ns2ei**, preparadas na extrusora, os valores observados de  $T_f$  foram 271 e 265°C, respectivamente.

A diminuição discreta na  $T_f$  observada para as amostras modificadas por silicona pode estar associada à diminuição dos tamanhos de cristalitos nestas.

Além do pico de fusão, observou-se também nas curvas correspondentes à primeira varredura (primeiro aquecimento), uma transição vítrea na região de ~ 45 a 57°C, para as amostras **nrri** e **nrei**, ambas de náilon puro.

Em **ns2ri** a introdução de 2% de PDMS promoveu um pequeno alargamento da transição de ~ 37 a 57°C, e em **ns5ri** o alargamento foi maior e a transição ficou mais difícil de ser identificada, estando em aproximadamente de 20 a 57°C.

Nas curvas de segundo aquecimento, as transições vítreas praticamente não puderam ser identificadas.

A endoterma de baixa intensidade observada em ~ 230°C nas curvas de primeiro aquecimento de **nrri**, **ns2ri** e **nrei** foi atribuída à transição de Brill ( $T_B$ ).<sup>10</sup> Para as amostras **ns5ri** e **ns2ei** não se observou esta transição.

Segundo Xenopoulos A. e colaboradores<sup>13</sup> a  $T_B$  depende da qualidade dos cristais e das condições de cristalização, e envolve uma transição de uma estrutura cristalina triclinica para a pseudohexagonal. Os autores ainda afirmam que a uniformidade dos cristais é talvez a principal razão de poder se detectar esta transição em algumas amostras. Concluem que a  $T_B$  não é uma transição de primeira ordem, sendo apenas um efeito térmico acidental associado à variação no empacotamento das cadeias do cristal.

Como pode ser observado, nas curvas correspondentes ao segundo aquecimento das amostras, não foram detectadas a transição de Brill. Este fato comprova a forte influência da história térmica da amostra nesta transição.

Nas curvas de resfriamento para as amostras **nrri**, **ns2ri** e **ns5ri**, observou-se picos exotérmicos de cristalização em 220, 223 e 225°C, respectivamente.

A Tabela 12 apresenta os valores de temperatura de fusão ( $T_f$ ), entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e porcentagem de cristalinidade, retirados das curvas de primeiro aquecimento. Esta última foi calculada em relação a dados de literatura, para uma amostra de PA - 6,6 100% cristalina, com  $\Delta H_f = 197\text{J/g}$ .<sup>71</sup>

**Tabela 13 – Temperatura de fusão, variação de entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade**

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	<b><math>\Delta H_f</math> (J/g)</b>	<b>Porcentagem de cristalinidade (%)</b>
<b>nrri</b>	269	61	31
<b>ns2ri</b>	262	73	37
<b>ns5ri</b>	264	71	36
<b>nrei</b>	271	80	41
<b>ns2ei</b>	265	74	38

Os valores obtidos de  $\Delta H_f$ , incluem as incertezas na definição da linha base para a interpretação da área do pico de fusão, e portanto, são menos

confiáveis que a avaliação das variações ocorridas nos difratogramas de raios-X.

Considerando-se os valores de  $\Delta H_f$  determinados para as amostras obtidas no reator piloto, a introdução do PDMS levou a um aumento de cristalinidade, enquanto que na extrusora, diminuiu. Estes dados contraditórios reforçam a falta de confiabilidade na determinação da porcentagem de cristalinidade por DSC, devido provavelmente à história térmica da amostra.

Os ensaios de análise dinâmico-mecânica forneceram as curvas de módulos de armazenamento ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ) e de  $\tan\delta$ , em função da temperatura, conforme pode ser observado na Figura 24. Os valores da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , foram obtidos no máximo da curva de  $E''$  em função da temperatura.

Os valores de  $T_g$  para as amostras **nrri**, **ns2ri** e **ns5ri** foram 51, 22 e 23°C, respectivamente. Deste modo, constatou-se também por essa técnica que a modificação do náilon pela silicona promoveu um abaixamento da transição vítrea de uma temperatura superior à do ambiente para aproximadamente 22°C. Considerando que acima da  $T_g$  e abaixo da  $T_f$  a maioria dos polímeros parcialmente cristalinos exibem suas melhores propriedades mecânicas, a alteração observada foi importante. Nesta faixa de temperatura a fase amorfa encontra-se na região viscoelástica, enquanto que a cristalina mantém a rigidez do material.<sup>72</sup> Esta variação pode agregar algumas características importantes para o material, como por exemplo, aumento na resistência ao impacto.

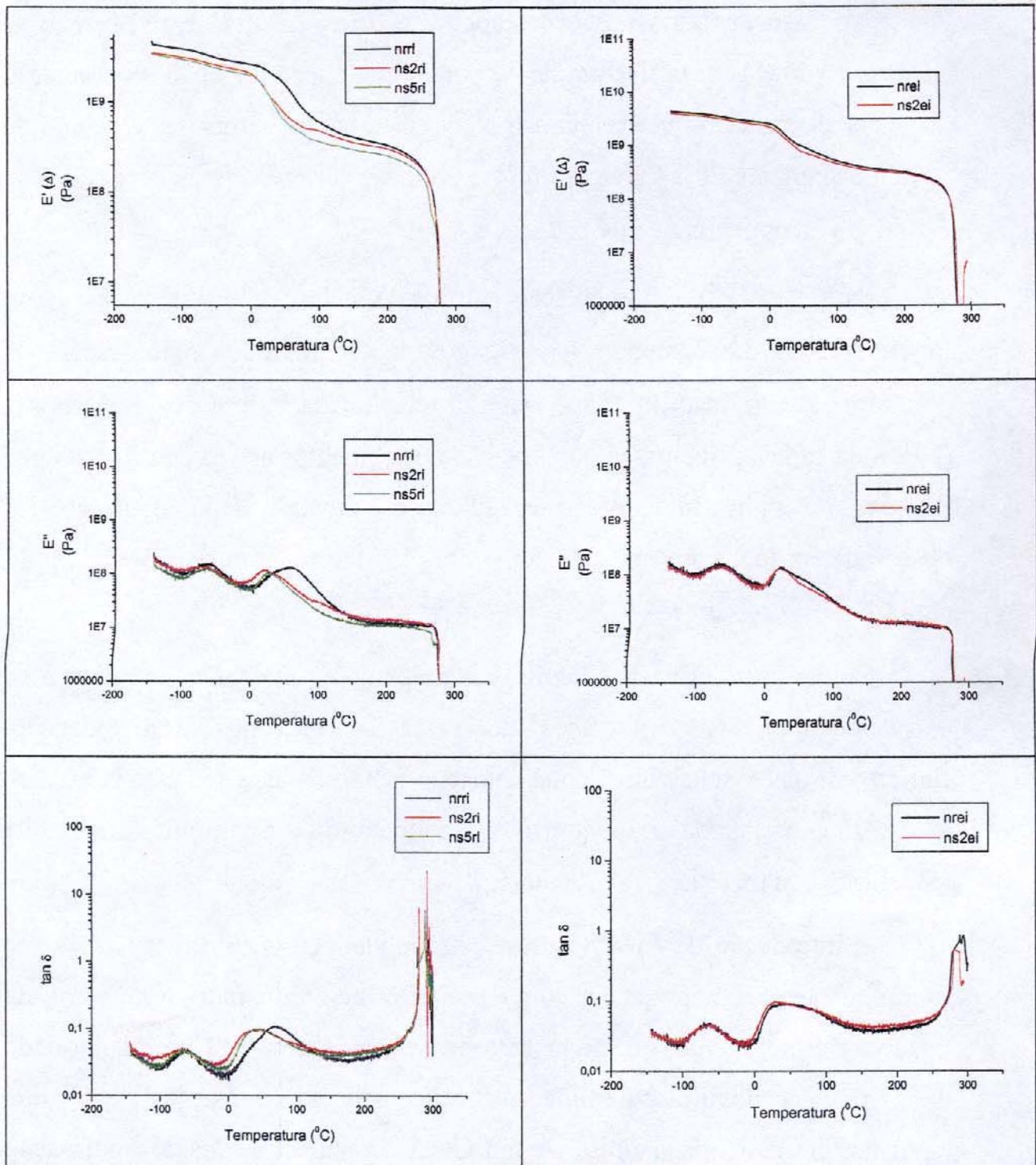


Figura 24 – Curvas de módulos de armazenamento ( $E'$ ), de perda ( $E''$ ) e de  $\tan \delta$  para as amostras de PA - 6,6 puro e modificado

No caso das amostras preparadas na extrusora, **nrei** e **ns2ei**, não se observou variação significativa na  $T_g$  por esta técnica. O pico desta transição foi mais assimétrico que nas amostras processadas na extrusora, variando de aproximadamente 20 a 70°C, conforme pode ser observado nas curvas de  $\log E'' \times T$ , bem como na de  $\tan\delta \times T$ .

Para a PA - 6,6 a relaxação  $\alpha$ , ou seja, a transição vítrea, envolve a movimentação de segmentos mais longos de cadeias da porção amorfa do polímero.<sup>1</sup> A transição  $\beta$  por sua vez está relacionada às rotações de grupos – (CH<sub>2</sub>)– da cadeia principal, e/ou à rotação de segmentos amida não ligados por ligações de hidrogênio, presentes na fase amorfa.<sup>68</sup> Esta transição foi observada em todas as amostras, como um pico largo nas curvas de  $E''$  ou de  $\tan\delta$ , com máximo em  $\sim - 65^\circ\text{C}$ .

Com a introdução de silicona, nas preparações efetuadas no reator e na extrusora, não houve alteração no valor do máximo desta transição. Entretanto, observou-se uma tendência ao aumento da área sob este pico, para as amostras preparadas no reator, o que pode contribuir para um aumento da tenacidade dos materiais modificados.<sup>73</sup>

A introdução de PDMS, através da policondensação dos sais náilon e sáilon no reator, pode atuar como plastificante, reduzindo o número de ligações de hidrogênio, ou até mesmo promovendo a quebra da regularidade de distribuição dos grupos amida, quando considerada a inserção de silicona na cadeia principal do náilon.<sup>64</sup> A introdução de silicona impede a formação das ligações de hidrogênio existentes na fase amorfa do material. Este fato, pode explicar a redução da  $T_g$  e o aumento da área sob a relaxação  $\beta$ , uma vez que segmentos maiores das cadeias na região amorfa, assim como os grupos

metileno da cadeia principal e os segmentos amida não ligados da fase amorfa, teriam maior mobilidade.

Outro fato que merece ser comentado é que em polímeros parcialmente cristalinos, o módulo de armazenamento à temperatura acima da  $T_g$  aumenta com a porcentagem de cristalinidade.<sup>74</sup> Deste modo, a introdução de silicona nas amostras preparadas no reator contribuiu para uma pequena diminuição da cristalinidade do polímero, estando estes resultados em concordância com os obtidos por DRX.

#### 4.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS POLÍMEROS OBTIDOS

A morfologia da superfície da fratura criogênica dos materiais estudados foi analisada por FESEM, sendo as imagens representativas ilustradas nas Figuras 25 e 26.

As amostras de PA - 6,6 preparadas no reator e na extrusora, **nrri** e **nrei**, Figuras 25a e 26a, respectivamente, apresentaram-se com superfície rugosa, característica de esferulitos, como consequência da cristalinidade parcial destas amostras. Com a adição de 2% de sílica na amostra obtida na extrusora, **ns2ei**, Figura 21b, foram observados domínios de silicona, de tamanhos e formas distintas (inclusive alguns alongados), e distribuídos de maneira não uniforme. A textura destes domínios é mais lisa que a da matriz, e é característica de siliconas. Também se observou a falta destes domínios, na superfície analisada, como pequenos furos, formados pelo descolamento do domínio na matriz. Este fato é relevante, e sugere baixa adesão na interface

matriz-domínio, características de fase formadas apenas por dispersão física, sem forças de interação considerável com a matriz.

A amostra preparada pela adição de 2% de síilon produzida no reator, **ns2ri**, Figura 25b, apresentou domínios de silicona com melhor distribuição na matriz rugosa de náilon. A observação de raros furos sugere que neste caso há boa adesão domínio-matriz. Consequentemente, deve haver interação forte entre as fases, que reforça a hipótese de se ter distribuído segmentos de PDMS, nas cadeias de náilon, na fase amorfa deste. A textura das regiões nas proximidades dos domínios foi mais lisa que a da matriz de náilon e com boa adesão à matriz. Nesta amostra o número de buracos observados foi bastante reduzido.

Na amostra preparada pela adição de 5% de síilon, **ns5ri**, Figura 25c, observou-se uma quantidade ainda menor de buracos, quando comparada à **ns2ri**. Esta observação ficou evidente durante a varredura de várias amostras, e de várias regiões de cada amostra examinada. Os domínios de silicona estão presentes em maior quantidade e distribuídos de forma homogênea, promovendo regiões com textura da superfície de fratura lisa. A morfologia da matriz foi ainda rugosa, característica da presença de esferulitos.

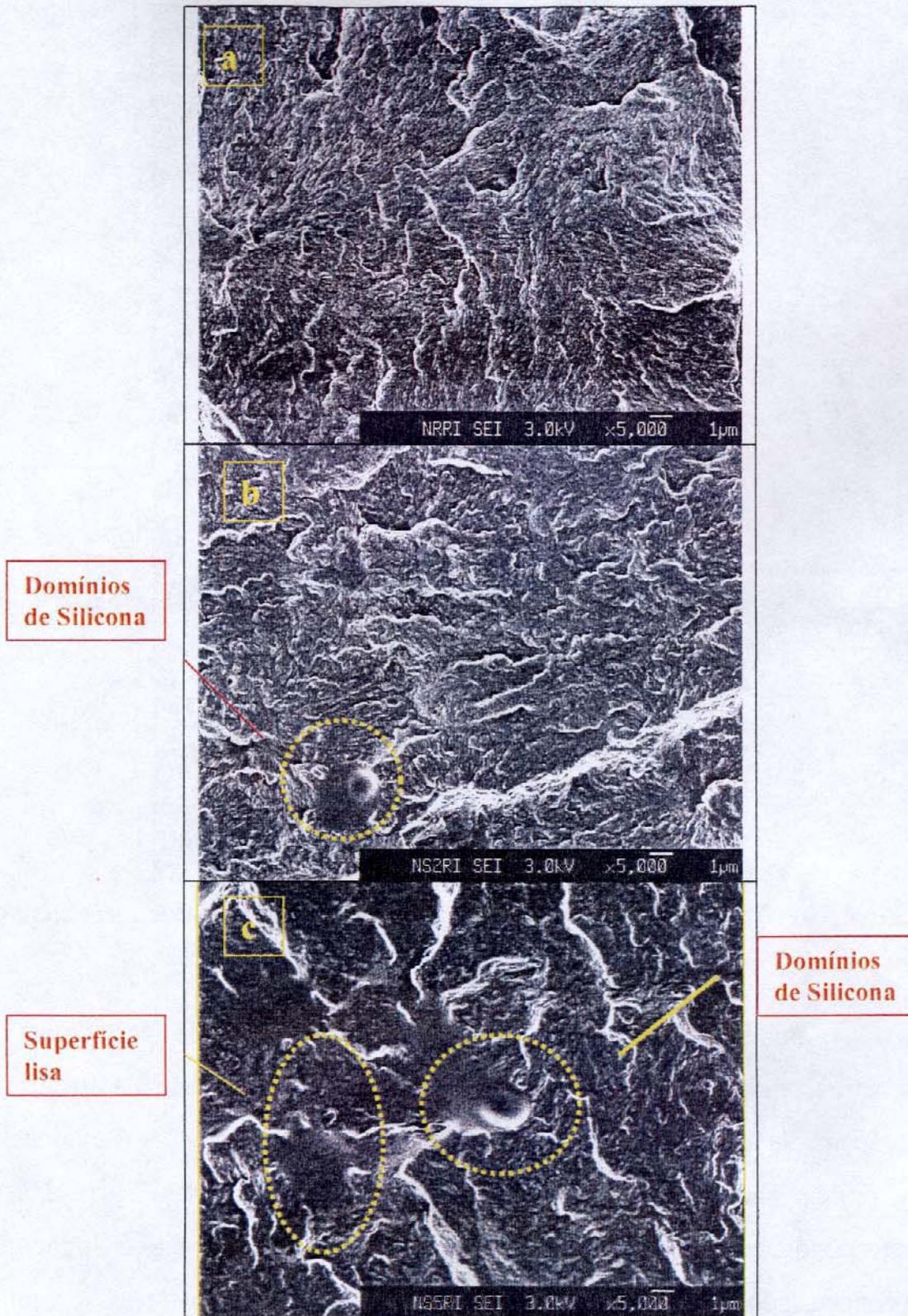
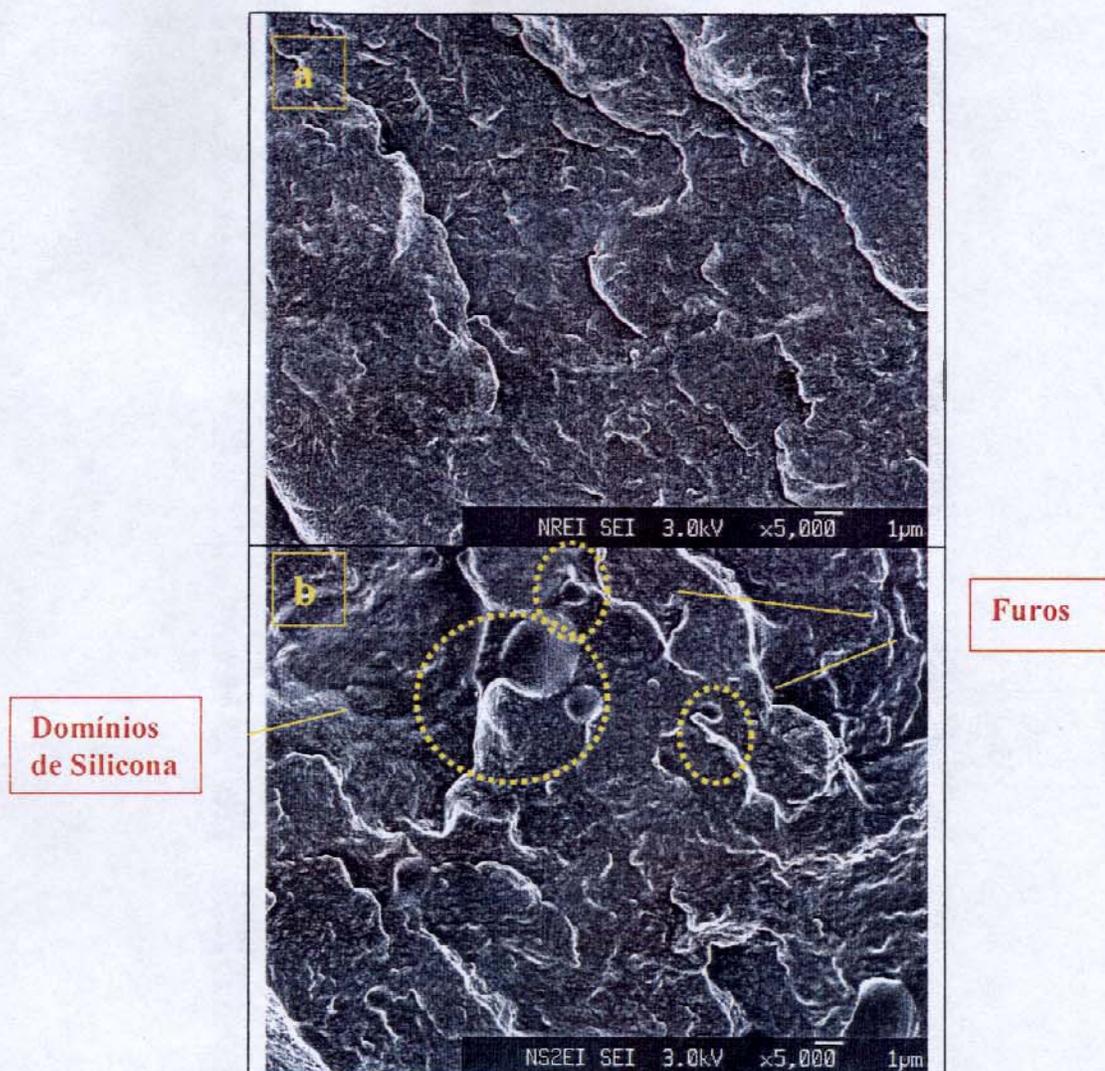
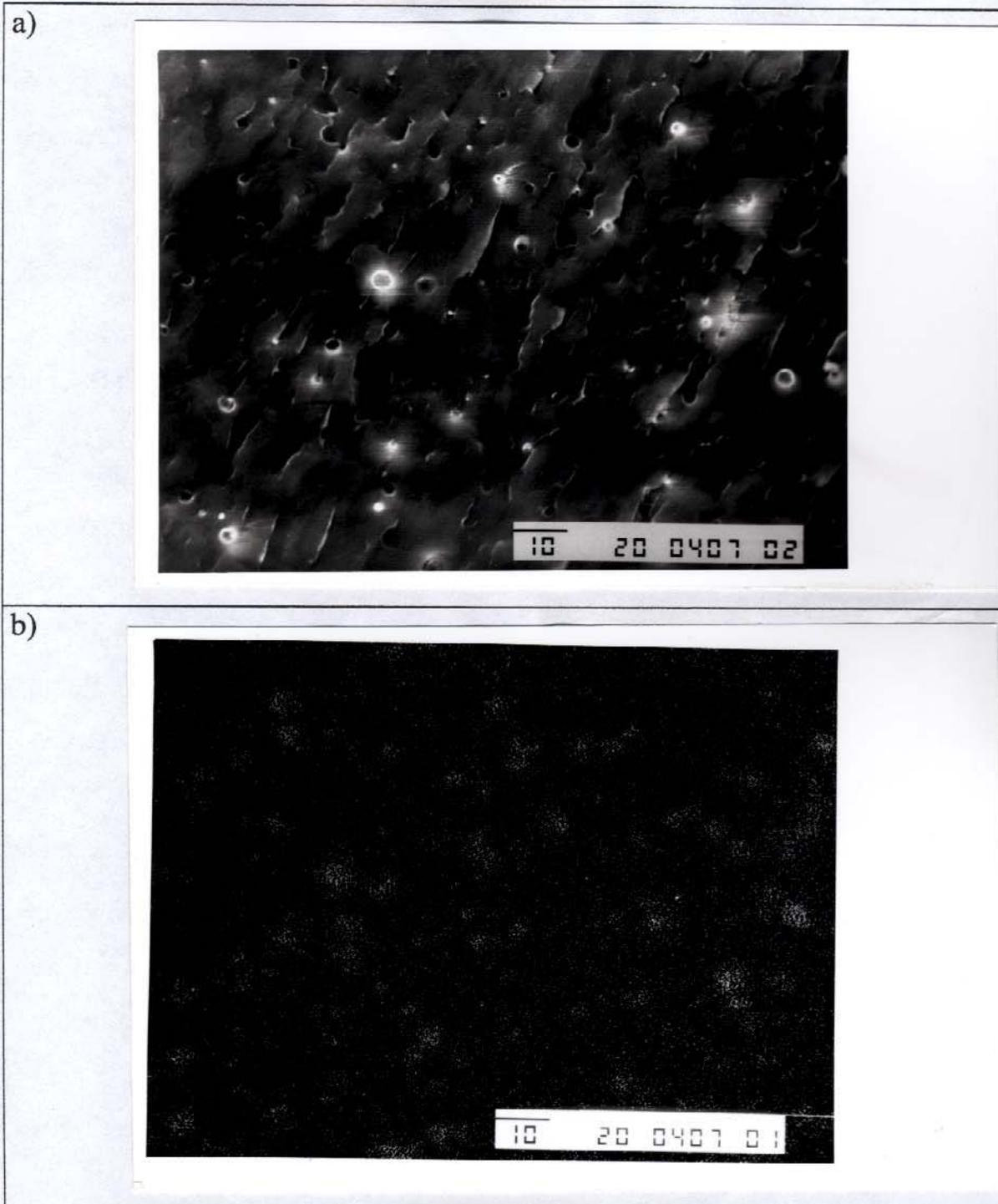


Figura 25 – Micrografias FESEM para os materiais obtidos no reator



**Figura 26 – Micrografias FESEM para os materiais obtidos na extrusora**

A análise realizada por microscopia eletrônica de varredura, com espectroscopia de energia dispersiva, EDS, para o Si, foi efetuada apenas para a amostra ns5ri, Figura 27. A distribuição de Si nas amostras é evidenciada em pontos claros, ilustrada na Figura 27b. A imagem da Figura 27a é a correspondente a de elétrons secundários. Pode-se verificar que o Si encontra-se concentrado em domínios esféricos distribuídos pela amostra.



**Figura 27 – a) Micrografia de elétrons secundários para a amostra ns5ri; b) Micrografias EDS para a amostra ns5ri**

Outro comentário relevante se refere à imagem brilhante observada na Figura 27a, que provavelmente está associada ao efeito de borda ou a deficiências no recobrimento, promovendo falhas de condução de elétrons nos filmes, com conseqüente carregamento de alguns pontos.

#### **4.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS OBTIDOS**

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e de impacto encontram-se na Tabela 14. Os ensaios de tensão forneceram valores de tensão na ruptura muito próximos, dentro dos desvios da medida, para as amostras de náilon modificado por silicona e de náilon puro, independente do tipo de processamento efetuado. Deste modo, pode-se afirmar que a inserção de até 5% de PDMS na matriz de PA – 6,6 não causou variação significativa nesta propriedade.

Para as amostras preparadas no reator (**nrri**, **ns2ri**, **ns5ri**), os valores de deformação na ruptura apresentaram uma tendência ao aumento com a adição de sílon. Entretanto, observou-se um acréscimo significativo na amostra **ns2ei**, obtida com a adição de 2% de sílon na extrusora, se comparada à **nrei**. Estes resultados podem ser correlacionados à distribuição de domínios ricos em silicona na matriz polimérica.

**Tabela 14 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos para os materiais processados**

<b>Propriedades</b>	<b>Unidade</b>	<b>Nrri</b>	<b>ns2ri</b>	<b>ns5ri</b>	<b>nrei</b>	<b>ns2ei</b>
<b>Tensão na ruptura</b>	MPa	43±3	43±4	39±5	46±4	41±2
<b>Deformação específica na ruptura</b>	%	6±1	7±3	8±2	19±13	38±5
<b>Módulo de elasticidade</b>	MPa	1332±159	1370±84	1406±139	1308±184	1336±218
<b>Resistencia a Impacto IZOD</b>	kJ/m <sup>2</sup>	2,0±0,3	2,3±0,4	3,4±0,4	3,0±0,4	3,5±0,6

Pôde-se observar que o módulo não sofreu influência significativa da adição de sílon em ambos os processamentos. Comparando-se as amostras **nrri** e **nrei** observa-se valores bastante próximos, conforme esperado uma vez que o módulo não é influenciado pela massa molar.<sup>75</sup>

Os valores de resistência ao impacto obtidos mostraram a tendência de melhora no desempenho do material com a adição de silicona, sendo este proporcional à quantidade de silicona introduzida, considerando-se amostras processadas da mesma forma.

É importante notar que a introdução de até 30% em massa de estireno/etileno/butileno/estireno, SEBS, na PA – 6,6, não traz ganhos

significativos de resistência ao impacto. Entretanto, quando a compatibilidade entre os polímeros é aumentada a partir da modificação de SEBS com anidrido maleico (AM), SEBS-g-AM, uma maior resistência ao impacto é observada mesmo com pequenas concentrações de SEBS-g-AM, sendo esta intensificada com a introdução de 20% em massa do elastômero modificado.<sup>37</sup>

Dessa forma, uma vez que foram adicionadas pequenas quantidades de sáilon à matriz de PA - 6,6, pode-se analogamente confirmar que houve uma boa compatibilidade entre as fases poliméricas, apresentando o PDMS um melhor desempenho em relação à resistência ao impacto, quando comparado ao SEBS puro, por exemplo.

Comparando-se as amostras processadas na extrusora com as obtidas no reator, observou-se nas primeiras um melhor desempenho em relação às propriedades mecânicas em geral. Este fato pode ser explicado pela característica da PA - 6,6 utilizada na extrusora, que por ser comercial é obtido com melhores condições processamento, em relação à PA - 6,6 preparada neste trabalho no reator piloto e, conseqüentemente com maior massa molar. Os maiores valores de impacto IZOD observados estão coerentes com o esperado, uma vez que esta propriedade é dependente da massa molar do polímero.<sup>1</sup>

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho desenvolveu-se uma nova rota de inserção de siliconas em cadeias de PA – 6,6, pela policondensação de uma mistura dos correspondentes sais (náilon e sáilon) em reator piloto. Também foi possível obter amostras de PA – 6,6 modificadas com 2% de silicona através de processamento em extrusora dupla da PA – 6,6 com sal sáilon. O processamento de PA – 6,6 com 5% de sal sáilon não foi viável pela alta lubrificação promovida no sistema.

Todas as amostras de PA – 6,6 modificadas com silicona apresentaram-se homogêneas a olho nu, e com aparência perolada.

As condições de injeção (pressão de fluido hidráulico e no material) das amostras com silicona foram menores que com o material puro. Este comportamento indica um menor trabalho de injeção com a introdução de silicona.

A introdução de silicona na cadeia da PA – 6,6 não prejudicou a estabilidade térmica do polímero. Para as amostras obtidas no reator, houve a diminuição da  $T_g$  pela introdução da silicona para temperaturas abaixo da temperatura ambiente.

A morfologia dos materiais obtidos foi caracterizada pela presença de domínios mais ricos em silicona distribuídos na fase amorfa da PA – 6,6, com boa adesão matriz-domínio, especialmente nas amostras preparadas no reator, sugerindo a possibilidade de ligações covalentes entre as fases.

Em relação às propriedades mecânicas de tensão de ruptura, deformação específica na ruptura, módulo de elasticidade e resistência ao impacto, somente a última apresentou uma tendência de aumento com a introdução de sílica. As três primeiras apresentaram valores similares para a PA – 6,6 pura e modificada, dentro dos desvios das medidas.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- 
- [1] KOHAN, M.I. **Nylon plastics handbook**. Munich, Vienna, New York: Hanser , 1995.
- [2] WELGOS R.J. Polyamides, plastics. In: HERMAN, F.M et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed. New York: John Willey and Sons, 1985. vol. 11. p.445-475.
- [3] KOENIG, J. L ., AGBOATWALLA, M. C. **J. Macromol. Sci. – Phys.**, B2(3), 391-420 (1968).
- [4] GANN R.G., DIPERT R.A., DREWS M.J.. Flamability. In: HERMAN, F.M et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed. New York: John Willey and Sons, 1985. vol. 7. p.154-210.
- [5] KREJSA, M. R., UDIPI, K. , MIDDLETON, J. C. **Macromolecules**, 30, 4695-4703 (1997).
- [6] JONES, N.A., ATKINS E. D. T., HILL, M. J., COOPER, S. J., FRANCO, L. **Polymer**, 38 (11), 2689-2699 (1997).
- [7] BELL, J.P., SLADE,P.E., DUMBLETON, J. H. **J. Polymer Sci. Part 2**, 6, 1773-1781 (1968).
- [8] COOPER, S. J., ATKINS, E.D T. , HILL M. J., **J Polymer Sci. Part B – Polym. Phys.**, 36 (15), 2849-2863 (1998).
- [9] MURTHY, N. S. , CURRAN, S. A. , AHARONI, S. M. , MINOR, H., **Macromolecules**, 24, 3215-3220 (1991).
- [10] STARWEATHER, H. W., ZOLLER, P., JONES, G. A., **J. Polym. Sci. Polym. Physics**, 22, 1615-1621 (1984).

- [11] RAMESH, C. , KELLER, A. , ELTINK, S., **Polymer**, 35 (12), 2483-2487 (1994).
- [12] FRANCO L., SUBIRANA, J. A., PUIGGALI J., **Macromolecules**, 31, 3912-3924 (1998).
- [13] XENOPOULOS, A., WUNDERLICH, B., **Colloid Polym Sci.**, 269, 375-391 (1991).
- [14] FRANCO L., SUBIRANA, J. A., PUIGGALI J., **Macromolecules**, 31, 3912-3924 (1998).
- [15] VASANTHAN, N. , MURTHY, N.S., BRAY, R.G., **Macromolecules**, 31, 8433-8435 (1998).
- [16] COOPER, S.J., COOGAN, M., EVERALL, N. , PRIESTNALL, I., **Polymer**, 42, 10119-10132 (2001).
- [17] XENOPOULUS, A., WUNDERLICH, B., **J. Polym. Sci, Part-B: Polym. Physics**, 28, 2271-2290 (1990).
- [18] PARK, H.C., Films, Manufacture. In: HERMAN, F.M et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed. New York: John Willey and Sons, 1985. vol. 7. p.88- 106.
- [19] CARONE, E., KOPCAK, U., GONÇALVEZ, M.C., NUNES, S.P., **Polymer**, 41, 5929-5935 (2000).
- [20] TSENG, F.P., LIN, J.J., TSENG, C.R., CHANG, F.C., **Polymer**, 42, 713-725 (2001).
- [21] GADEKAR, R., KULKARNI, A., JOG, J.P., J., **Applied Polym. Sci.**, 69, 161-168 (1998).
- [22] **British Patent** 998,439 July 14, (1965) (DuPont).
- [23] SEDDON, J.D.; HEPWORTH, S.J., PRIDDLE, J. E., **British Patent** 1,241, 361, August 4 (1971) (ICI).

[24] KRAY, R.J., BELLET, R.J., **U.S. Patent** 3 668 274, June 6 (1972) (Rohm and Haas).

[25] OWENS, F.H.; CLOVIS, J.S., **U.S. Patent** 3 972 961, August 3, (1976) (DuPont).

[26] HAMMER, C.F.; SINCLAIR, H.K., **U.S. Patent** 3 972 961, August 3, (1976) (DuPont).

[27] ROURA, M.J., **U.S. Patent** 4 346 194, August 24, (1982) (DuPont).

[28] EPSTEIN, B.N., **U.S. Patent** 4 172 859, October 30, (1979) (DuPont).

[29] OLIVER, E.J., **U.S. Patent** 4 948 842, August 14, (1990) (Copolymer Rubber and Chemical Corp.)

[30] EPSTEIN, B.N., **U.S. Patent** 4, 174,358, November 13, (1979) (DuPont)

[31] XANTHOS, M., **Polym. Engin. Sci.**, 28, 1392 (1988).

[32] CIMMINO, S., COPPOLA, F., DÓRAZIO, L., GRECO, R., MAGLIO, G., MALINCONICO, M., MANCARELLA, C., MARTUSCELLI, E., RAGOSTA, G., **Polymer**, 27, 1874-1884 (1986).

[33] BORGGREVE, R., GAYMANS, R., SCHUIJER, J., HOUSZ, J. F., **Polymer**, 28, 1489 – 1496 (1987).

[34] BORGGREVE, R., GAYMANS, R., EICHENWALD, H. M., **Polymer**, 30, 78 – 83, (1989).

[35] CALISTER, W.D., **Material Science and Engineering An Introduction**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

[36] JANG, S., KIM, D., **Polym. Eng. and Sci**, 40 (7), 1635 – 1642 (2000).

- [37] OSHINSKI, A. J., KESKKULA, H. , PAUL, D.R., **Polymer**, 33 (2), 284 – 293 (1992).
- [38] OSHINSKI, A. J., KESKKULA, H. , PAUL, D.R., **Polymer**, 37 (22), 4891 – 4907 (1996).
- [39] OSHINSKI, A. J., KESKKULA, H. , PAUL, D.R., **Polymer**, 33 (2), 268 – 283 (1992).
- [40] OSHINSKI, A. J., KESKKULA, H. , PAUL, D.R., **Polymer**, 37 (22), 4909 – 4918 (1996).
- [41] OSHINSKI, A. J., KESKKULA, H. , PAUL, D.R., **Polymer**, 37 (22), 4919 – 4928 (1996).
- [42] WONG, S.C., MAI, Y.W., **Polymer**, 40, 1553 – 1566 (1999).
- [43] OHLSSON, B., HASSANDER, H., TÖRNELL, B., **Polymer**, 39, (26), 6705-6714 (1998).
- [44] IBUKI, J., CHAROENSIRISOMBOON, P., CHIBA , T., OUGIZAWA, T., INOUE, T., WEBER, M., KOCH, E., **Polymer**, 40, 647-653 (1999).
- [45] MUKAI, U., COHEN, R., BELLARE, A., ALBALAK, R.J., **J. Applied Polym. Sci.**, 70, 1985-1990 (1998).
- [46] CLARK, R. L., KANDER, R. G. , SRINIVAS, S., **Polymer**, 39 (3), 507-516 (1998).
- [47] CLARSON J.S., FITZGERALD J.J., OWEN M.J., SMITH S.D. **Silicones and Silicones-Modified Materials**. Washington, DC: ACS Symposium series 729, 2000.
- [48] ZEIGHER, J.M., FORGON F.W. **Silicon-based Polymer Science: A comprehensive resource**. Washington DC: American Chemical Society 1990.

[49] DVORNIK, P.R. and LENZ R.W. **High Temperature Siloxane Elastomers**. New York: Hüthig & Wepf, 1990.

[50] CLARSON, J.S. Depolymerization, degradation and Thermal Properties of siloxanes polymers. In: CLARSON, J.S., SEMLEY, A. **Siloxane polymers**. New Jersey: PTR PRENTICE HALL, 1993.

[51] WHITE, J.W., TREADGOLD, R.C., Organofuncional siloxanes. In: CLARSON, J.S., SEMLEY, A. **Siloxane polymers**. New Jersey: PTR PRENTICE HALL, 1993.

[52] ITOCH, M. & MITA, I; **J. Polym. Sci.; Part A: Polymer Chemistry**, 32, 1581-1592 (1994).

[53] MUÑOZ, MA.P.; WERLAG, M.M.; YOSHIDA, V.P.; MAULER, R.S. **J. Appl. Polym. Sci.**, 83, 2347-2354 (2002).

[54] MUÑOZ, MA.P.; VARGAS, M.D.; WERLAG, M.M.; YOSHIDA, V.P.; MAULER, R.S.; **J. Appl. Polym. Sci.**, 82, 3460-3467 (2001).

[55] MATSUMOTO, T.; KOINUMA, Y.; WAKI, K.; KISHIDA, A.; FUROZONO, T.; MARUYAMA, I.; AKASHI, M. **J. Appl. Polym. Sci.**, 59,1067-1071 (1996).

[56] FUROZONO, T; SEKI, K.; KISHIDA, A.; OHSHIGE, T.; WAKI, K.; MARUYAMA, I.; AKASHI, M. **J. Appl. Polym. Sci.**, 59,1059-1065 (1996).

[57] ASSUMPCÃO, R.M.V., MORITA, T., In: **Manual de soluções , reagentes e solventes – padronização – preparação – purificação**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1968.

[58] Manual Técnico Rhodia. Título: Piloto de polimerização 7,5L, arquivo: NT311N/5 (1997).

[59] Norma ISO 180

- [60] Norma ISO 527
- [61] MÜLHAUPT, R., BUCHHOLZ, U., RÖSCH, J., STEINHAUSER, N., **Makromolekulare Chemie**, 223, 47-60 (1994).
- [62] MOUGIN, N., REMPP, P., GNANOU, Y., **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chemistry**, 31, 1253-1260 (1993).
- [63] FUROZONO, T., SEKI, K., KISHIDA, A., OHSHIDE, T., WAKI, K., MARUYAMA, I., AKSHI, M., **J. Applied Polym. Sci.**, 59, 1059-1065 (1996).
- [64] LARAGÓN, J.M., GIMÉNEZ, E., GAVARA, R., SAURA, J.J., **Polymer**, 42, 9531-9540 (2001).
- [65] TSUTSUMI, N., TSUJI, A., HORIE, C., KIYOTSUKURI, T., **Eur. Polym. J.**, 24, No. 9, 837-841 (1988)
- [66] YU, Z., LEI, M., OU, Y., YANG, G., **Polymer**, 43, 6993-7001 (2002).
- [67] BELLAMY, L.J. **The Infra-Red Spectra of Complex Molecules**, 2<sup>nd</sup> ed. London: Methuen & Co Ltd, 1966.
- [68] AHARONI S.M. **n-nylons: Their Synthesis, Structure and Properties**. England: John Wiley & Sons Ltd, 1997.
- [69] JAKES, J., KRIMM, S. **Spectrochim Acta**, 27A, 19 (1971)
- [70] STOUFFER, J. M.; JR. STARKWEATHER, H.; HSIAO, B.S. **Polymer**, 37 (7), 1217-1228 (1996).
- [71] ELZEIN, T.; BROGLY, M.; SCHULTZ, J. **Polymer** 43, 4811-4822 (2002).
- [72] FREEMAN W.J. Characterization of polymers. In: HERMAN, F.M et al. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed. New York: John Willey and Sons, 1985. vol. 3. p.290-327.

---

[73] MENARD, K.P. **Dynamic Mechanical Analysis – A Practical Introduction**. Boca Raton: CRC Press, 1999.

[74] SEPE, M.P. **Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering**. New York: Plastic Design Library, 1998.

[75] CALLISTER W. D JR.– **Material Science and Engineering – An Introduction**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2000.