

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

***MODIFICAÇÃO DE POLIAMIDA 6 COM  
ELASTÔMEROS DE EPICLORIDRINA***

**Silvia Carla Haither Goós**

Dissertação de Mestrado

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Isabel Felisberti**

*Campinas*

1997

*Aos meus pais Oraci e Sonia*  
*Aos meus irmãos Carlos e Renata*  
*Ao Eduardo, pelo apoio e compreensão sempre presentes.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço:

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Isabel Felisberti pela orientação, colaboração e amizade.

À Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria do Carmo Gonçalves pela colaboração na obtenção e interpretação das micrografias obtidas por SEM e TEM.

À Telebrás pela utilização de equipamentos.

Ao pessoal da biblioteca, do desenho e das oficinas.

Aos amigos do laboratório I- 102.

Ao CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

À Petronyl e Dinaco Imp. Com. S. A. pelo fornecimento de matéria-prima.

À todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho.

## **ÍNDICE**

---

	pag.
<b>RESUMO</b>	01
<b>ABSTRACT</b>	02

## ***I. INTRODUÇÃO***

---

<b>I.1. Blendas Poliméricas</b>	03
<i>I.1.1. Miscibilidade em Blendas</i>	05
<i>I.1.2. Métodos de Mistura</i>	07
<b>I.2. Blendas em estudo</b>	10
<i>I.2.1. Poliamidas</i>	10
<i>I.2.2. Elastômeros de Epicloridrina</i>	13
<i>I.2.3. Revisão bibliográfica</i>	15

<b><i>OBJETIVOS</i></b>	27
-------------------------	----

---

## ***II. PARTE EXPERIMENTAL***

---

<b>II.1. Materiais utilizados</b>	28
<b>II.2. Obtenção das Blendas</b>	28
<b>II.3. Caracterização</b>	29
<i>II.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura</i>	29
<i>II.3.2. Análise Dinâmico-Mecânica</i>	30
<i>II.3.3. Espectroscopia no Infravermelho</i>	30

<i>II.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	30
<i>II.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	30
<i>II.3.6. Teste de Molau</i>	31
<i>II.3.7. Análise Elementar</i>	31
<i>II.3.8. Ensaio Mecânicos de Tração</i>	31

### **III. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

<b>III.1. Comportamento Reológico</b>	32
<b>III.2. Caracterização</b>	34
<i>III.2.1. Análise Calorimétrica</i>	34
<i>III.2.2. Análise Dinâmico-Mecânica</i>	38
<i>III.2.3. Teste de Solubilidade Seletiva</i>	48
<i>III.2.4. Microscopia Eletrônica</i>	54
<i>III.2.5. Ensaio Mecânicos de Tração</i>	63

### **IV. CONCLUSÃO**

### **V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

### **VI. BIBLIOGRAFIA**

### **ANEXOS**

**RESUMO**

Blendas de poliamida 6 (PA 6) e elastômeros de epiclorigrina, poliepiclorigrina (PEPI) e poli(epiclorigrina-co-óxido de etileno), (ECO), com diferentes composições foram preparadas por mistura mecânica usando um misturador do tipo "Banbury". A caracterização dos materiais obtidos foi feita através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Espectroscopia por Reflectância Difusa no Infravermelho, Teste de Molau, Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Transmissão (TEM) e ensaios mecânicos de tração. A poliamida 6 é um polímero semicristalino e suas blendas com PEPI e com ECO são heterogêneas, apresentando uma morfologia de partículas do elastômero dispersas na matriz de poliamida. Os resultados obtidos apontam para a formação de um copolímero de enxertia entre a poliamida e os elastômeros, PA 6-g-elastômero, e de uma mistura parcial entre os dois componentes. As blendas apresentam, de um modo geral, uma perda de propriedades mecânicas sob tração, em comparação à poliamida pura. Como modelo proposto para explicar o comportamento das blendas, sugere-se que o copolímero de enxertia, bem como a fase parcialmente miscível, estejam localizados na interface entre a partícula do elastômero e a poliamida, e que as propriedades mecânicas da mistura são fortemente influenciadas pela interface, aparentemente mais frágil.

**ABSTRACT**

Blends of polyamide 6 (PA 6) and epichlorohydrin elastomers, poliepichlorohydrin (PEPI) and poli(epichlorohydrin-co-ethylene oxide), ECO, with different compositions were prepared by mechanical mixture using a Banbury type mixer. The characterization of the resulting materials was made by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Infrared Spectroscopy by Diffuse Reflectance, Molau test, Scanning (SEM) and Transmission (TEM) Electronic Microscopy (TEM) and mechanical tensile test. Polyamide 6 is a crystalline polymer whose blends with PEPI and ECO are heterogeneous, showing a morphology of elastomer particles dispersed in the polyamide matrix. The results obtained indicate the formation of a grafted copolymer between the polyamide and the elastomer, PA 6-g-elastomer, and a partial mixture between the two components. The blends show, in a general manner, a lower of the tensile strength in comparison to pure polyamide. As a model proposed to explain the blends behavior, it is suggested that the grafted copolymer, as well as partially miscible phase, be localized in the interface between elastomer particles and the polyamide, in addition the mechanical properties of the mixture are strongly influenced by the interface, apparently more fragile.

## **I. INTRODUÇÃO**

### **I.1. Blendas poliméricas**

Nos últimos anos temos verificado um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de processos para modificação de polímeros já existentes, como uma alternativa para a síntese de novos polímeros. Portanto, constantemente tem-se novos registros de patentes sobre novos tipos de blendas poliméricas desenvolvidas para determinadas aplicações<sup>(1)</sup>.

Blendas poliméricas são materiais obtidos à partir da mistura física de dois ou mais polímeros sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. Uma vantagem óbvia deste procedimento é o baixo custo, uma vez que não está envolvida a síntese de novos polímeros<sup>(2,3)</sup>.

O consumo nacional de blendas poliméricas cresceu muito nos últimos anos, passando de 3000 toneladas em 1985 para 9350 toneladas em 1991. Sem dúvida, o maior consumidor destes materiais é a indústria automobilística e as blendas de maior sucesso nestes últimos cinco anos foram as de polipropileno (PP) e poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) e as blendas de poli(2,6-dimetil - 1,4-óxido de fenileno) (PPE) e poliestireno de alto impacto (HIPS). Na figura 1 é representada a distribuição de utilização das principais blendas no mercado, bem como dos principais setores onde são aplicadas<sup>(1)</sup>.

Os componentes da blenda são selecionados de tal maneira, que a principal vantagem do primeiro polímero compense as deficiências do segundo, e vice-versa. Por exemplo, as desvantagens do PPE, poli(2,6-dimetil - 1,4-óxido de fenileno), ou seja, difícil processabilidade e baixa resistência ao impacto, são compensadas pelas propriedades das poliamidas

(PA) ou poliestireno de alto impacto (HIPS). Temos então o par PPE/HIPS, conhecido como Noryl. O Noryl GTX é um desenvolvimento recente, que combina os polímeros PA e PPE<sup>(4)</sup>.

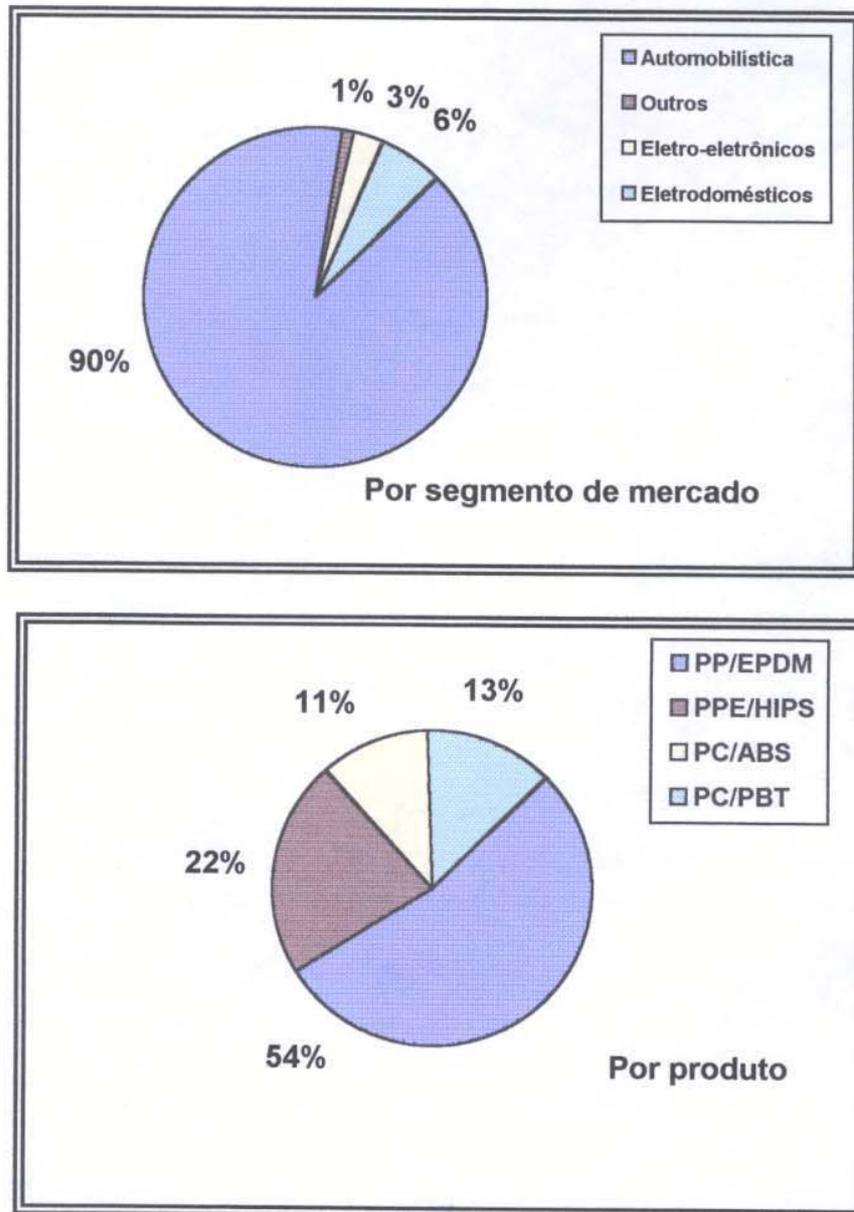


Figura 1: Participação do mercado em 1991<sup>(1)</sup>.

### 1.1.1. Miscibilidade em Blendas

Antes de qualquer consideração, é conveniente definir miscibilidade e compatibilidade. Miscibilidade relaciona-se com a capacidade para dois ou mais componentes se misturarem a nível molecular, resultando em uma única fase homogênea. O termo compatibilidade, por sua vez, está relacionado às propriedades desejadas em uma determinada mistura. Se estas propriedades são alcançadas, as blendas são ditas compatíveis, caso contrário, tem-se a incompatibilidade<sup>(3)</sup>.

Quando dois polímeros são misturados, seja qual for o método, o resultado mais comum é a obtenção de um sistema de duas fases. A razão para dois polímeros não serem usualmente miscíveis torna-se aparente através de simples considerações termodinâmicas. Um critério necessário, mas não suficiente, para miscibilidade é que a energia livre de Gibbs de mistura,  $\Delta G_m$ , seja negativa. Esta é dada por:

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

onde  $\Delta H_m$  é a entalpia de mistura,  $\Delta S_m$  a entropia de mistura e T a temperatura absoluta. De acordo com a teoria de Flory-Huggins, a entropia de mistura é dada por:

$$\Delta S_m = -R ( N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 ) \quad (2)$$

onde  $N_i$  é o número de moles e  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente i e R é a constante dos gases. A entalpia de mistura é dada por:

$$\Delta H_m = B V_1 / R T = z \Delta w_{12} N_A / R T \quad (3)$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro,  $z$  é o número de coordenação e  $\Delta w_{12}$  é a energia de formação de um par com contato diferente, que pode ser expressa como:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{22}) \quad (4)$$

onde  $w_{12}$ ,  $w_{11}$  e  $w_{22}$  são as energias de interação dos respectivos pares. No caso de interações não-polares  $w_{12}$  é usualmente menor que a média de  $w_{11}$  e  $w_{22}$ , considerando-se a média geométrica dada por  $(w_{11} \cdot w_{22})^{1/2}$ . Isto significa que a entropia de mistura é prevista ser positiva pela teoria de Flory-Huggins<sup>(3)</sup>.

Considerando a entropia de mistura expressa pela equação (2) nota-se que o número de moles dos componentes na blenda,  $N_1$  e  $N_2$ , é pequeno devido à alta massa molar dos polímeros. Se a massa molar tender ao infinito, o número de moles tende a zero e assim também a entropia de mistura. Desde que a  $\Delta S_m$  é muito pequena e  $\Delta H_m$  geralmente é positivo, espera-se que os polímeros não se misturem<sup>(3)</sup>.

Em teorias mais avançadas, contribuições extras para a  $\Delta G_m$  são consideradas, devido à possibilidade de ocorrer mudanças de volume acompanhando a mistura<sup>(3)</sup>.

A miscibilidade pode ocorrer, então, em três circunstâncias :

a ) se os polímeros não tiverem alta massa molar, então  $\Delta S_m$  não será desprezível e pode compensar o  $\Delta H_m$  desfavorável. Assim, espera-se que algumas misturas de oligômeros sejam homogêneas;

b ) se  $\Delta H_m$  é positivo mas muito pequeno, então um pequeno valor de  $\Delta S_m$  deve ser suficiente. Isto pode ocorrer se os dois polímeros são muito similares física e quimicamente. Assim, por exemplo, há a possibilidade de que copolímeros de composição similar sejam miscíveis;

c ) se o  $\Delta H_m$  for menor que zero, então espera-se que dois polímeros sejam miscíveis. Isto pode ocorrer , por exemplo, quando há interações específicas favoráveis entre os polímeros. Estas incluem pontes de hidrogênio [blendas de poli(fluoreto de vinilideno) e poli(metacrilato de metila) PVDF/PMMA e blendas de poli(cloreto de vinila) e poli(tereftalato de butila) PVC/PBT], formação de pares do tipo doador-aceptor de elétrons  $\pi$  [blendas de poliestireno e poli(2,6-dimetil - 1,4-óxido de fenileno), PS/PPE e blendas de poliestireno e poli(vinil metil éter) PS/PVME] e interações iônicas [poli(estireno sulfonato de sódio)/poli(cloreto de vinil benzil metil amônio)]<sup>(3,5)</sup>.

### 1.1.2. Métodos de Mistura

O método industrial mais comum para produzir blendas poliméricas é a mistura mecânica, visto sua simplicidade e baixo custo. Em escala laboratorial, o estudo da miscibilidade é frequentemente conduzido usando métodos que necessitam de um terceiro componente, como dissolução em um solvente comum, sendo que este método requer pouco material e equipamentos simples. Um outro método usado industrialmente e em escala laboratorial é a mistura *via* reação, como a polimerização *in situ* de um monômero em presença de um polímero (solução)<sup>(3)</sup>. Cada método tem as suas vantagens e desvantagens e nesta introdução será dada ênfase à mistura

mecânica, por ser esta a metodologia utilizada para o preparo das blendas estudadas neste trabalho.

A mistura mecânica é normalmente conduzida em uma extrusora de roscas, que permite a produção contínua e a obtenção de um produto na forma conveniente para o processamento posterior. O polímero, usualmente na forma de “pellets”, é introduzido na extrusora e é movimentado pela rotação da rosca através do canhão, onde ocorre a fusão e a mistura. Roscas duplas e outros acessórios são usados para aumentar o cisalhamento e melhorar a mistura<sup>(3)</sup>.

Outro misturador muito usado é o “Banbury Mixer”. Este consiste de uma câmara contendo duas pás giratórias. A característica mais notável destes misturadores é o grande tamanho do motor elétrico relativo ao tamanho da câmara misturadora. Isto é devido à potência necessária para misturar polímeros semifundidos. Um pequeno misturador com uma capacidade de alguns quilogramas tem um motor de cerca de um metro. Os rotores do misturador agem como uma rosca, que giram em direções opostas e aumentam o fluxo circulatório. Na figura 2 temos o esquema de um misturador do tipo Banbury<sup>(3)</sup>.

A produção de blendas homogêneas por mistura mecânica apresenta problemas específicos. Polímeros líquidos de baixa massa molar formam uma só fase facilmente, mas a baixa velocidade de difusão de polímeros com alta massa molar torna o processo de mistura muito lento. Por outro lado, prolongar o tempo de mistura do fundido causa problemas devido à instabilidade térmica de alguns polímeros. Há também o fato de que muitos polímeros miscíveis separam fases a altas temperaturas<sup>(3)</sup>.

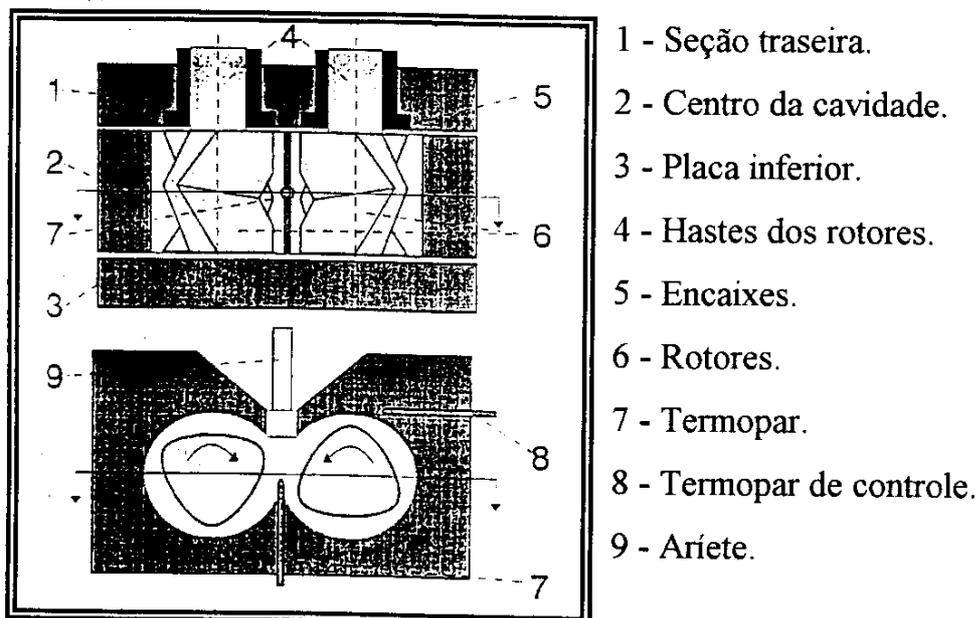


Figura 2: Esquema da parte principal de um misturador Haake (Rheomix 600).

A morfologia de blendas imiscíveis obtidas por mistura mecânica tem sido investigada por muitos pesquisadores. Em se tratando de mistura mecânica, a morfologia não é só determinada por fatores termodinâmicos (miscibilidade) e cinéticos, mas também pelo comportamento reológico da mistura e dos componentes puros. Desta forma, é importante conhecer a relação entre a viscosidade da fase dispersa e da matriz,  $\lambda$ . Empiricamente, estabeleceu-se que para  $\lambda < 0,7$  (a fase dispersa apresenta viscosidade menor que a matriz), a morfologia esperada é a de longos filamentos dispersos na matriz (figura 3A). Para  $0,7 < \lambda < 1,7$  a fase dispersa tende a formar gotas (figura 3B) e para  $\lambda > 2,2$ , há uma clara definição das partículas dispersas na matriz (figura 3C)<sup>(3)</sup>.

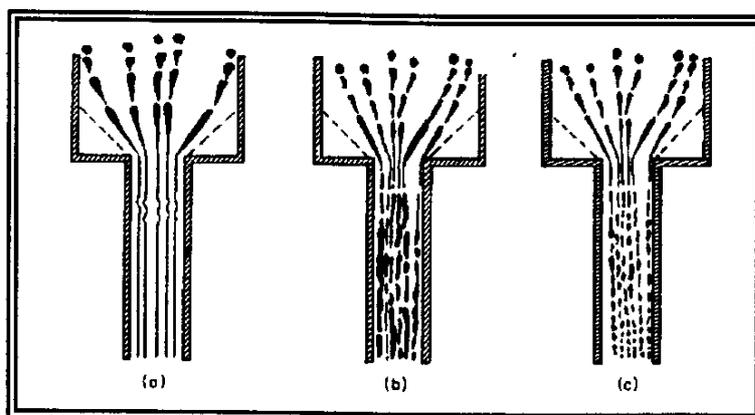


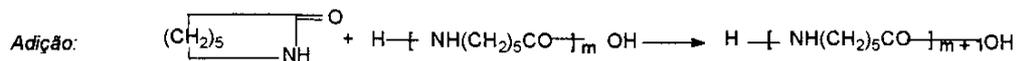
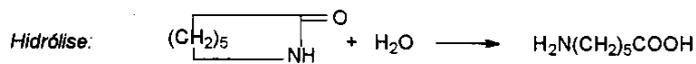
Figura 3: Morfologia das blendas de várias  $\lambda$ : A)  $\lambda < 0,7$ ; B)  $0,7 < \lambda < 1,7$  e C)  $\lambda > 2,2$ <sup>(3)</sup>.

## 1.2. Blendas em estudo

### 1.2.1. Poliamidas

Poliamidas (ou Náílon) são polímeros que têm como característica o grupo amida ( – CONH – ) como uma parte da cadeia. São considerados os primeiros termoplásticos de engenharia, tendo sido descobertos na década de 30 e venderam cerca de 305 milhões de libras em 1983. A chave para este sucesso é a facilidade em ser modificado<sup>(6)</sup>.

A poliamida preparada à partir da caprolactama, ou poliamida 6 é uma das poliamidas mais importantes no mercado. A polimerização da caprolactama ocorre somente com a presença de água, a temperaturas acima de 200°C. As reações envolvidas na polimerização estão apresentadas a seguir<sup>(6)</sup>:



Tanto o processo contínuo como o processo em batelada são usados na produção de poliamida 6. Num processo típico de batelada, a água (que age como catalisador), a caprolactama e um controlador de massa molar (ácido acético, por exemplo), são carregados numa autoclave onde ocorre a reação de polimerização.

A polimerização da caprolactama não possibilita um grau de conversão superior a 90%, sendo que os 10% restantes consistem em material de baixa massa molar, como o próprio monômero, por exemplo.

De modo a alcançar melhores propriedades físicas, os materiais de baixa massa molar podem ser removidos através da lavagem do polímero com água quente. A extração por este método de lavagem permite a obtenção de teores residuais de monômero de até 0,5%.

No caso de polimerização contínua, os reagentes são mantidos em reservatórios que alimentam as colunas de reação a uma temperatura de cerca de 250°C.

A estrutura cristalina das poliamidas depende da concentração dos grupos amida e da simetria molecular. Para a poliamida 6, as unidades repetitivas são pequenas, maior é o número de grupos amida, o que permite às cadeias poliméricas se disporem numa conformação zig - zag planar compacta, com ligações por pontes de hidrogênio entre elas, ocasionando

um arranjo altamente ordenado tridimensionalmente, o que gera um polímero com alto grau de cristalinidade (figura 4)<sup>(7)</sup>.

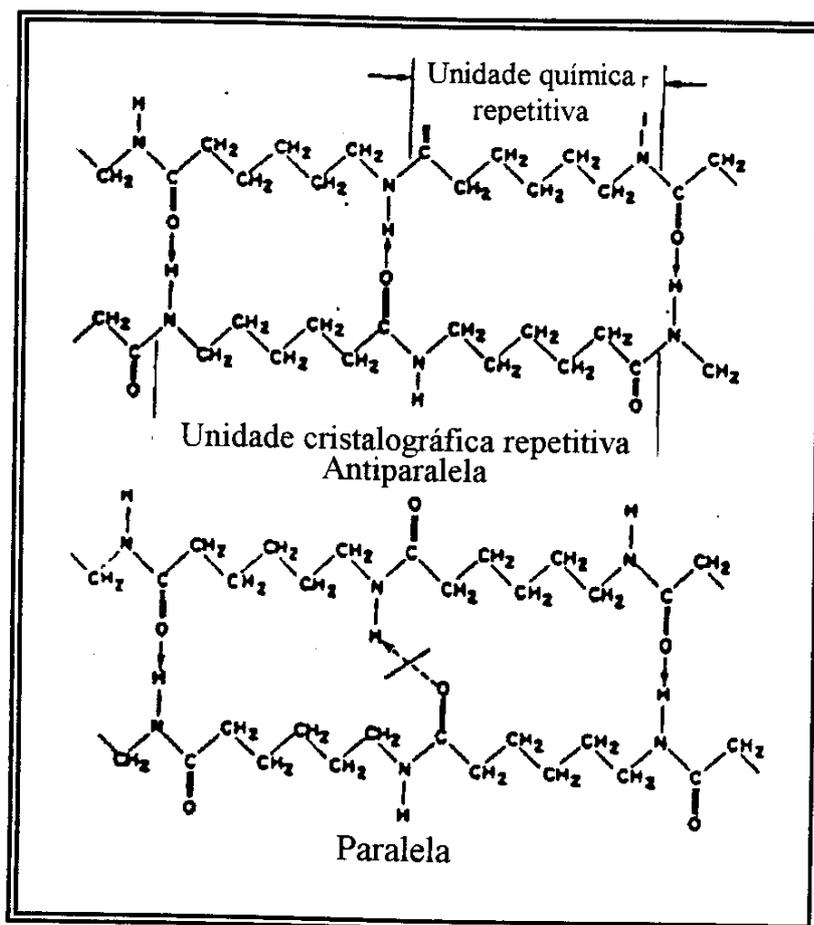


Figura 4: Estrutura da Poliamida 6.

Diferentes tipos de poliamidas comerciais são conhecidas e sua aplicação atinge vários setores do mercado (figura 5). Considerando todas as suas variáveis em composição e aplicação, a produção em 1992 atingiu cerca de 19500 toneladas<sup>(7)</sup>.

Há basicamente três razões principais para misturar poliamidas com outros polímeros:

- a) aumentar sua temperatura de distorção ao calor;
- b) aumentar sua estabilidade dimensional;
- c) aumentar sua resistência ao impacto <sup>(8)</sup>.

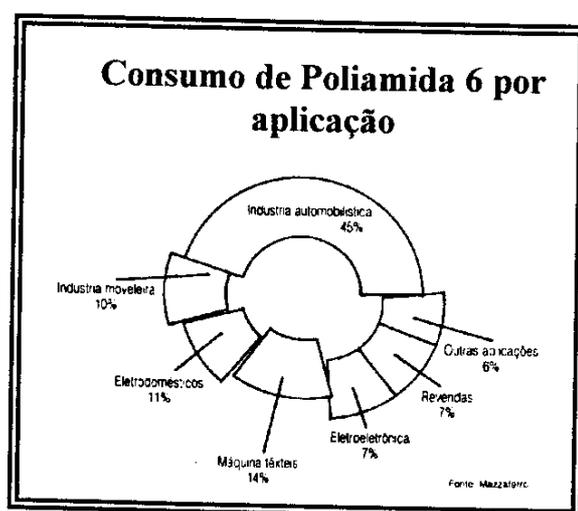


Figura 5: Consumo de Poliamida 6 por aplicação<sup>(7)</sup>.

### 1.2.2. Elastômeros de Epicloridrina

Elastômeros de poli(éteres) foram desenvolvidos em 1957 como resultado de uma investigação para a utilização de compostos organometálicos em catálise. Comercialmente, a família de elastômeros de poliepicloridrina foi desenvolvida primeiramente pela BF Goodrich Co. em 1965; em 1965, a Indústria Hércules começou a produção de um polímero similar, introduzindo um copolímero vulcanizável. Mais recentemente, copolímeros e terpolímeros passíveis de reticulação usando peróxido e

vulcanização, respectivamente, têm sido comercializados. A poli(epicloridrina), PEPI, e o seu copolímero poli(óxido de etileno-co-epicloridrina), ECO, são elastômeros lineares passíveis de reticulação pela adição de substâncias que reagem com o grupo clorometilênico *via* reação de substituição nucleofílica. É necessária também a adição de um agente acceptor de ácido devido à liberação de ácido clorídrico durante a reação. Podem ser utilizados como aceptores de ácido o estearato de zinco ou cálcio, carbonatos básicos de chumbo, etc. Como agentes de reticulação podem ser usados diaminas, como hexametilenodiamina, sais de amônio, etc<sup>(9)</sup>.

A presença do cloro em sua estrutura é responsável pela resistência dos elastômeros de epicloridrina à chama, conferindo também resistência ao calor e ao ozônio.

Os elastômeros reticulados exibem flexibilidade e resistência a uma série de fluídos, inclusive óleos lubrificantes. Esta combinação de propriedades é ideal para aplicação na indústria automotiva e em aplicações industriais diversas, como cilindros, correias, diafragmas, uso em peças de borracha para veículos para a neve, etc<sup>(10)</sup>.

A epicloridrina se auto polimeriza e copolimeriza com óxido de etileno, através do mecanismo de coordenação, em sistemas usando alquilalumínio na presença de água ou acetil acetona e, como solventes são utilizados benzeno, tolueno ou cloreto de metileno. Na copolimerização da epicloridrina com óxido de etileno, deve-se considerar a reatividade relativa destes monômeros. O óxido de etileno é cerca de 7 vezes mais reativo que a epicloridrina, assim para a obtenção de um copolímero com composição equimolar é necessário partir de uma mistura constituída de 94% em massa

de epícloridrina e 6% em massa de óxido de etileno. A massa molar pode ser controlada pela adição de precursores do íon carbônio, tais como haletos orgânicos, anidridos, etc. A distribuição da massa molar (  $M_w/M_n$  ) obtida para a PEPI e ECO normalmente é larga ( entre 7 e 15 ) e este valor é típico para polímeros obtidos por mecanismo de coordenação<sup>(11)</sup>.

As fórmulas estruturais da PEPI e da ECO são mostradas na figura 6.

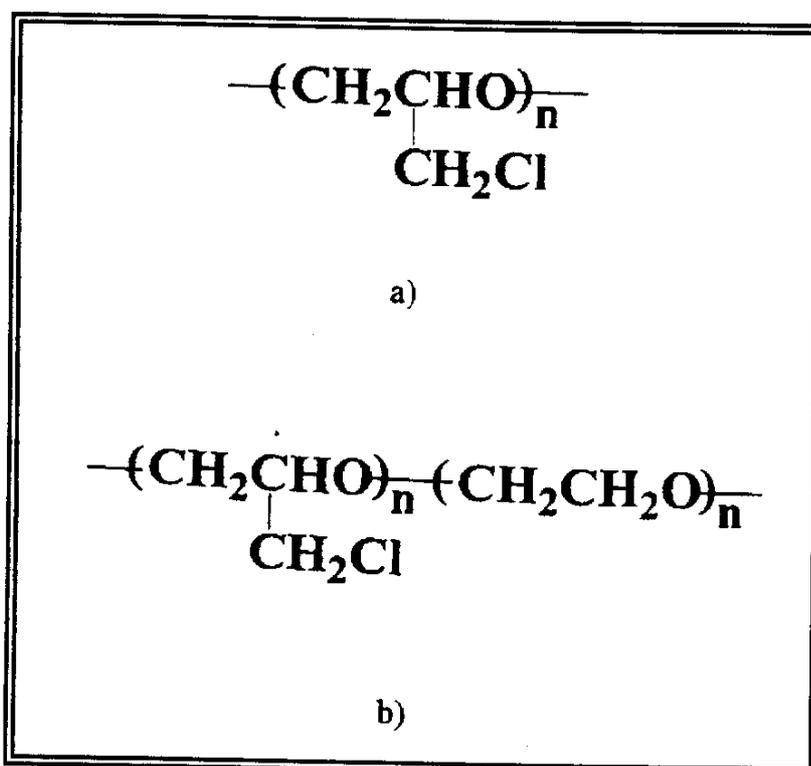


Figura 6: Fórmulas estruturais: a) PEPI e b) ECO.

A epícloridrina é um monômero assimétrico, havendo portanto a possibilidade de crescimento de cadeia através de acoplamentos cabeça-

cabeça e cabeça-cauda, gerando um produto com distribuição destes acoplamentos ao acaso. A maior parte dos polímeros comerciais são obtidos pelo processo Vanderberg<sup>(11)</sup> e são constituídos de 97 a 99% de acoplamentos cabeça-cauda. Através de outros métodos de polimerização da epícloridrina é possível obter um produto atático, isotático ou sindiotático<sup>(9,11-13)</sup>.

### *1.2.3. Revisão bibliográfica relativa à blendas envolvendo os componentes do sistema em estudo*

Entre os termoplásticos de engenharia, a poliamida 6 exibe numerosas vantagens e poucas deficiências quando comparada à outros materiais poliméricos de mesmo custo. As vantagens incluem excelente resistência à solventes e fácil processabilidade. As deficiências incluem baixa temperatura de deflexão ao calor, baixa estabilidade dimensional e baixa resistência ao impacto. Assim, muitos estudos têm sido feitos no sentido de modificar a poliamida 6, principalmente no que diz respeito ao aumento de sua resistência ao impacto<sup>(14)</sup>.

Recentes artigos de misturas de poliamidas com elastômeros<sup>(15-18)</sup> mostram que estes materiais apresentam melhora nas propriedades mecânicas, e que estes sistemas são usualmente imiscíveis, apresentando uma matriz rígida de poliamida contendo o polímero flexível como fase dispersa.

Na maioria dos casos, a adição de modificadores de impacto à poliamida só melhora as propriedades mecânicas quando é realizado algum tipo de compatibilização. A compatibilização é o resultado de uma modificação normalmente na região interfacial como consequência da

adição ou formação *in situ* de alguma substância, chamada de compatibilizante.

O compatibilizante atua reduzindo a energia interfacial entre as fases, permitindo assim uma melhor dispersão durante a mistura, evitando a segregação de fases e aumentando a adesão interfacial<sup>(14)</sup>.

Na verdade, durante as últimas décadas, tem-se desenvolvido métodos de enxertar moléculas com grupos funcionais reativos em um polímero (polímero A), o qual será, então, misturado no estado fundido com outro polímero (polímero B), que também contém grupos funcionais. O raciocínio que está por trás deste método é que, quando os polímeros A e B são misturados, os grupos funcionais presentes nos polímeros individuais devem reagir quimicamente para formar um copolímero de enxertia. Este novo copolímero de enxertia agirá como um "agente interfacial" promovendo adesão entre a matriz e a fase dispersa<sup>(19)</sup>.

Cimmino e colaboradores<sup>(17)</sup> sugeriram que durante a mistura de poliamida 6 com o elastômero polipropileno modificado com anidrido maleico, ocorre uma reação entre o grupo amina terminal da poliamida e o grupo anidrido da borracha, formando uma ligação imida. A verificação por via direta da presença desta ligação química na interface da blenda é difícil, porque a camada interfacial é extremamente fina. Entretanto, a concentração do copolímero enxertado formado na interface é essencial para a adesão interfacial e pode ser verificado indiretamente através da avaliação de propriedades mecânicas, por exemplo.

Na figura 7 é apresentado um esquema da modificação de polipropileno com anidrido maleico e a subsequente reação com uma poliamida.

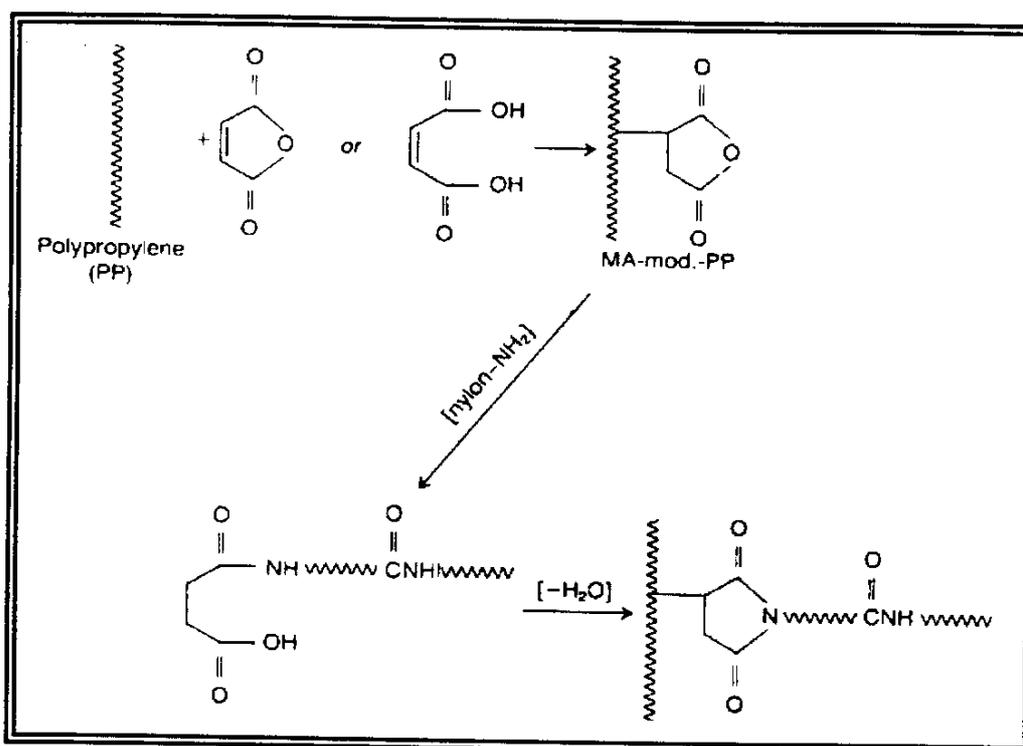


Figura 7: Reação entre o polipropileno modificado com anidrido maleico e a poliamida<sup>(17)</sup>.

Quando nenhum agente compatibilizante é usado, o tamanho da partícula do elastômero é grande. O tamanho da partícula é drasticamente diminuído quando a borracha é modificada com anidrido maleico. Neste caso, uma reação de enxertia na interface poliamida-elastômero provavelmente causa um significativo decréscimo na tensão interfacial (com

aumento na adesão interfacial), que implica em um menor tamanho da fase dispersa.

Polietileno e poliamidas poderiam formar blendas interessantes, uma vez que o polietileno oferece alta resistência ao impacto e boa resistência à umidade, enquanto a poliamida tem boas propriedades mecânicas e resistência à oxigênio. Entretanto, elas são imiscíveis em toda faixa de composição e apresentam pobres propriedades mecânicas<sup>(20)</sup>.

Polietileno modificado com anidrido maleico (PE-g-MA) quando utilizado como compatibilizante para blendas de poliamida 6 e polietileno mostrou-se eficiente, especialmente nas composições ricas em polietileno, devido à reação entre os grupos amina e amida da poliamida e o grupo anidrido do polietileno modificado<sup>(21)</sup>.

Anidrido maleico também tem sido enxertado em poliestireno, (PS), e poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM, que são misturados com a poliamida 6 para melhorar as propriedades mecânicas das blendas<sup>(20)</sup>.

Já para o polietileno clorado (CPE), após a mistura no estado fundido com a poliamida, obtém-se um material com alta resistência mecânica. Neste caso, sugere-se que haja reações químicas entre o CPE e a poliamida resultando na formação de copolímeros de enxertia, que são responsáveis pela diminuição da tensão interfacial e aumento da adesão entre as duas fases<sup>(22)</sup>.

Na figura 8 são apresentadas as reações sugeridas para a formação do copolímero de enxertia entre o CPE e a poliamida.

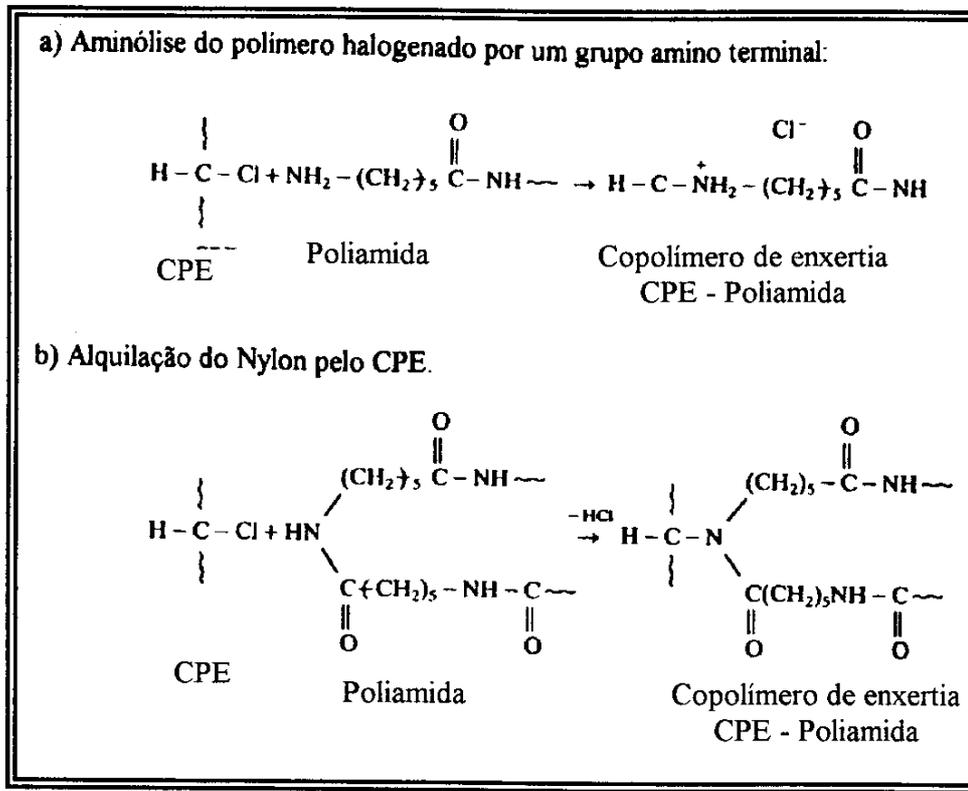


Figura 8: Mecanismos para formação do copolímero de enxertia entre o polietileno clorado (CPE) e a poliamida<sup>(22)</sup>.

Oshinski e colaboradores<sup>(23)</sup> fizeram um estudo da tenacificação da poliamida 6 utilizando copolímeros tribloco do tipo estireno-butadieno-estireno, onde o bloco de polibutadieno foi hidrogenado, resultando em um polímero similar ao copolímero etileno-butileno. O copolímero designado estireno-(etileno-co-butileno)-estireno (SEBS) e a sua versão funcionalizada com anidrido maleico (SEBS-g-MA), atuando como compatibilizante, foram adicionados à poliamida.

As blendas contendo apenas SEBS não mostraram significativo aumento da resistência ao impacto, ao contrário das blendas nas quais foram adicionados o compatibilizante (SEBS-g-MA). Um máximo de resistência

ocorre quando a razão entre SEBS/SEBS-g-MA está em torno de 0,35. Até 30% de compatibilizante ocorre um aumento da resistência ao impacto, devido à diminuição do tamanho da partícula. Após esta composição ocorre uma diminuição da tenacificação devido ao fato das partículas de borracha serem muito pequenas para aumentarem efetivamente a tenacidade.

Em um trabalho posterior<sup>(24)</sup> foram feitos os mesmos estudos utilizando a poliamida 6,6, [poli(adipamida de hexametileno)]. Em contraste ao caso da poliamida 6, a adição de somente SEBS-g-MA acima de 20% leva à um material super-tenaz, ou seja, tenacidade quatro vezes maior que na blenda de poliamida 6. Por outro lado, as blendas formadas pela combinação de SEBS e SEBS-g-MA não apresentaram um máximo quando a razão entre SEBS/SEBS-g-MA foi variada. Para a poliamida 6,6 há um aumento contínuo na tenacidade com o aumento da quantidade de borracha funcionalizada.

As diferenças observadas no comportamento mecânico e morfológico entre os dois polímeros foram atribuídas às suas diferenças químicas. A poliamida 6 é monofuncional em relação aos grupos  $-NH_2$  ou  $-COOH$ . Por outro lado, a poliamida 6,6 pode ser difuncional com relação à estes grupos. Sendo assim, as unidades de anidrido maleico podem reagir de maneiras diferentes na interface da blenda, conforme é mostrado na figura 9. A poliamida 6,6 pode formar pontes interpartículas quando elas se aproximam suficientemente uma das outras. Tais junções de cadeias podem prevenir a separação de partículas, facilitar a coalescência e prover um mecanismo para oclusão de matriz dentro das partículas de borracha.

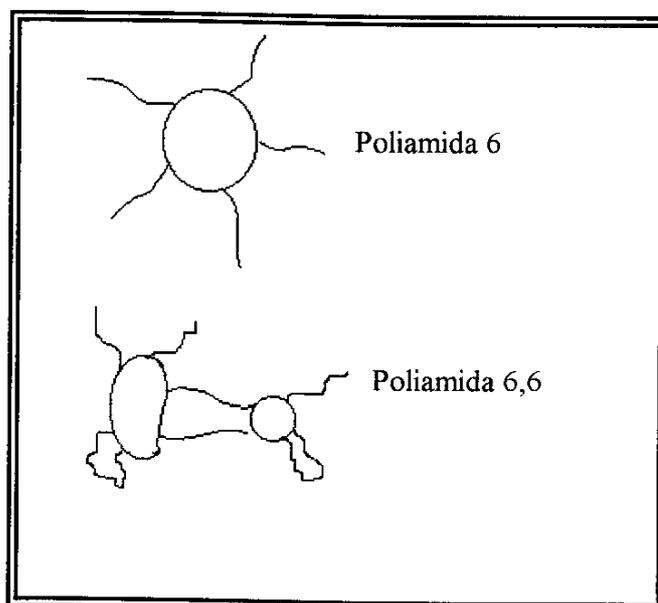


Figura 9: Representação esquemática das possíveis reações de enxertia para a poliamida 6 e para a poliamida 6,6 com a fase elastomérica<sup>(24)</sup>.

Blendas poliméricas de poliamida 6 e poli(2,6-dimetil - 1,4-óxido de fenileno), PPE, foram compatibilizadas *in situ* pelo copolímero poli(estireno-co-metacrilato de glicidila), SGMA. O grupo epoxi deste copolímero pode reagir com o grupo amina e carboxílico da poliamida formando um copolímero na interface, que funciona como compatibilizante da blenda<sup>(25)</sup>.

Estudos de miscibilidade de blendas de poli(tereftalamida de p-fenileno) PPTA e poliamida amorfa (AN) foram realizados por Chen e Kyu<sup>(26)</sup> através de microscopia óptica, espectroscopia na região do infravermelho e espalhamento de luz. A miscibilidade da blenda foi atribuída à ocorrência de pontes de hidrogênio entre os polímeros. Entretanto, a mistura sofre separação de fases com o aumento de temperatura (comportamento LSCT).

Blendas de poli(adipamida de m-xileno), MDX6, e poliamida 6 foram preparadas por extrusão a 260°C e mostraram-se opacas e exibiram duas transições vítreas. Similar preparação a 290°C originou materiais transparentes e com uma única transição vítrea. Dados de <sup>1</sup>H- RMN evidenciaram que a homogeneização observada é devido à reação entre as duas poliamidas, formando copolímeros bloco do tipo MDX-Poliamida e à subsequente reação desses copolímeros formando segmentos do tipo MDX-Poliamida-MDX-Poliamida<sup>(27)</sup>.

Blendas de poli(etileno-co-acrilato de etila), PEEA, e poliamida foram compatibilizadas *in situ* via uma reação de aminólise entre os dois polímeros<sup>(28)</sup>.

Blendas com outros elastômeros e compatibilizantes, também visando uma melhora da resistência ao impacto da poliamida 6 incluem, respectivamente: poli(etileno glicol) e Poliamida 6-g-poli(etileno glicol)<sup>(29)</sup>, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e polímeros acrílicos imidizados (AI)<sup>(30)</sup>.

Blendas de poliamida 11 e poli(epicloridrina) linear são sistemas miscíveis quando obtidas de uma solução de dimetil sulfóxido (DMSO), mas apresentam separação de fases quando obtidas por mistura mecânica no estado sólido. A miscibilidade é atribuída à interações intermoleculares por pontes de hidrogênio e dipolo-dipolo<sup>(15)</sup>.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre a PEPI e a ECO e a maior parte das publicações estão relacionadas com as suas propriedades e caracterização<sup>(10,31-37)</sup>. Biedron e colaboradores<sup>(33)</sup> estudaram a modificação da PEPI através da polimerização catiônica da epicloridrina na presença de dióis catalisados com ácidos de Lewis. O produto foi caracterizado por <sup>1</sup>H e

$^{13}\text{C}$ -RMN, e através de análise termogravimétrica (TGA), verificando que a degradação do produto é dependente do grau de modificação. Cheng e colaboradores<sup>(32)</sup> caracterizaram o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) através de  $^{13}\text{C}$ -RMN. A modificação química e a reticulação da PEPI foram recentemente estudadas por Galia e colaboradores<sup>(38)</sup> através de análise térmica. A PEPI foi modificada com derivados de nadimida usando 1,8-diazobicyclo (5,4,0-7) undeceno (DBU) como catalizador na reação de substituição do cloro. O poliéter linear obtido apresentou um grau de substituição de 5 a 80%, dependendo do tempo e temperatura de reação. A Tg e a energia de ativação ( $E_a$ ) para a reação de cura do polímero modificado aumentam com o grau de substituição.

Dentre os poucos trabalhos existentes na literatura sobre blendas de PEPI com outros polímeros estão os trabalhos de Dubini e colaboradores<sup>(39)</sup> que estudaram a cristalização e o comportamento térmico de blendas de PEPI atática com poli(hidroxibutirato), PHB. Eles concluíram, com auxílio da análise térmica, que as blendas apresentam apenas uma transição vítrea variando com a composição. Obtiveram valores negativos do parâmetro de interação polímero-polímero, sugerindo que o sistema forma uma mistura miscível. Saddoco e colaboradores<sup>(40)</sup> também trabalharam com blendas de PEPI atática com PHB, utilizando difração de raios-X com o objetivo de estudar sua micro-estrutura: taticidade e reatividade. As blendas de PEPI e ECO com vários poliacrilatos e com poliésteres alifáticos foram pesquisados por Fernandes e colaboradores<sup>(41,42)</sup>. O comportamento de fases destas misturas foi determinado através de DSC, DMA e por microscopia óptica onde concluíram que a PEPI é miscível com poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(metacrilato de etila) (PEMA), poli(metacrilato de n-propila)

(PnPMA), poli(metacrilato de n-butila) (PnBMA), poli(metacrilato de cicloexila) (PCMA) e parcialmente miscível com poli(metacrilato de isopropila) (PiPMA). PMMA é também miscível com poli(óxido de etileno), PEO, e com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), ECO. A PEPI é imiscível com poliésteres lineares, onde a razão  $\text{CH}_2/\text{COO}$  é de 2:11, quando a razão cai para 2:10 a mistura é parcialmente miscível.

Entretanto, Clark e colaboradores<sup>(43)</sup> estudaram blendas de PEPI e PMMA por espalhamento de neutron de baixo ângulo e DSC, sugerindo que a hipótese original que as blendas são miscíveis<sup>(41)</sup> é incorreta. Uma fração da PEPI não participa da mistura, tendo um comportamento de gel.

Blendas de PEPI e poli(acetato de vinila), PVAc, apresentaram-se completamente miscíveis, segundo a observação de uma única transição vítrea, com comportamento do tipo LCST. A miscibilidade da PEPI com o PVAc é provavelmente devido a interações do tipo pontes de hidrogênio entre os componentes. Visto que a PEPI também é miscível com PMMA, blendas ternárias de PEPI, PMMA e PVAc também mostraram-se miscíveis e com um comportamento LCST<sup>(44)</sup>.

Qipeng<sup>(45)</sup> investigou o comportamento de fases do poli(acetato de vinila) e poli(estireno-co-acrilonitrila), SAN, com poli(epicloridrina), por DSC e métodos ópticos. Blendas de PEPI/PVAc mostraram um comportamento do tipo LCST (temperatura de solução crítica inferior), sendo que a miscibilidade observada foi atribuída a formação de pontes de hidrogênio entre os hidrogênios  $\alpha$  da PEPI e o grupo carbonila do PVAc. Copolímeros de estireno contendo 18% e 25% em massa de acrilonitrila também mostraram-se miscíveis com a PEPI, podendo este fato ser atribuído

à repulsão intramolecular entre as unidades de estireno e acrilonitrila no SAN.

**OBJETIVOS**

Vários trabalhos têm mostrado que a otimização das propriedades da poliamida 6 pela adição de elastômeros envolve um terceiro componente, que age como compatibilizante, estabilizando a segunda fase e mudando as propriedades reológicas e mecânicas da blenda. Este efeito é, muitas vezes, atribuído à reação durante a mistura mecânica, dos homopolímeros resultando em um copolímero que age como “ponte” entre as fases.

Dentro deste contexto, este trabalho teve como objetivo o preparo de blendas de poliamida 6 e elastômeros de epiclorigrina por mistura mecânica. A poliepicloridrina e a poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) foram selecionadas como a fase elastomérica para eventuais modificações da poliamida 6 pelo fato de possuir o grupo  $-CH_2Cl$  em sua cadeia, que pode reagir com a poliamida possibilitando a compatibilização *in situ*, evitando assim a adição de mais um componente ao sistema. Além disso, no caso da poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), há a possibilidade de interações entre os blocos de poli(óxido de etileno) com a poliamida, o que certamente influencia a miscibilidade das misturas.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II.1. Materiais utilizados

Para o preparo das blendas foram utilizados os seguintes homopolímeros comerciais:

Código	Mw (g/mol) <sup>a</sup>	Mw/Mn <sup>a</sup>	Origem
PA 6	-----	-----	Petronyl Ind. Com.
Hydrin H-55	627072	3,71	Zeon Chem. Inc.
Hydrin C-75	604683	5,11	Zeon Chem. Inc.

<sup>a</sup> - dados obtidos por GPC.

### II.2. Obtenção das blendas

Blendas de poliamida 6 (PA 6) com diferentes teores dos elastômeros Poli(epicloridrina) (PEPI) ou Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), ECO, foram preparadas por mistura mecânica em um Misturador Haake (Rheomix 600) à temperatura de 200°C, com tempo de residência de 10 minutos e velocidade de rotação do misturador de 60 rpm. A quantidade de material misturado foi tal que o volume no estado fundido fosse cerca de 52 cm<sup>3</sup>. As blendas obtidas foram resfriadas rapidamente à temperatura ambiente, imersas em nitrogênio líquido, quebradas, trituradas em moinho de facas e secas em estufa à vácuo por 24 horas à 100°C. As percentagens em massa do elastômero estudadas foram 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 100.

Utilizou-se 0,6% de Estearato de Zinco como plastificante e 0,4% do antioxidante propionato de trietilenoglicol-bis-3(3-terc.butil-4-hidroxi-5-metilfenila), Irganox 245.

Preparou-se também uma blenda de PA 6/PEPI de composição 80/20 em massa usando tempo de residência de 20 minutos no misturador.

Para obtenção de corpos de prova, o material foi prensado em um molde pré-aquecido com temperatura controlada a 200°C, à uma pressão de 5 ton e resfriados a temperatura ambiente.

### II.3. Caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico-Mecânica (DMA), Espectroscopia no Infravermelho (IV), Microscopia Eletrônica (SEM e TEM), Teste de Molau, Análise Elementar e ensaios mecânicos de tração.

#### II.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os ensaios de DSC foram realizados em um equipamento TA Instruments - DSC 2910 - Differential Scanning Calorimeter , utilizando-se o seguinte método:

- a) resfriamento até - 80°C à 20°C/min;
- b) aquecimento até 260°C à 20°C/min;
- c) isoterma por 2 minutos;
- d) resfriamento à 20°C/min até - 80° C;
- e) isoterma por 5 minutos;
- f) aquecimento até 260°C à 20°C/min.

Os resultados apresentados na seção III correspondem ao segundo aquecimento.

### *II.3.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)*

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em um aparelho TA Instruments - DMA 983 - Dynamic Mechanical Analyzer. Amostras com dimensões aproximadas de 8,0 x 1,5 x 5,0 mm foram submetidas à deformação senoidal de amplitude 0,2 mm à frequência de 1 Hz. As amostras foram aquecidas de 3 em 3°C até 300°C, permanecendo a cada temperatura o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico e mecânico e realizar a medida (cerca de 2 minutos).

### *II.3.3. Espectroscopia no Infravermelho (IV)*

Obtiveram-se espectros de Infravermelho com reflectância interna múltipla em um aparelho Perkin - Elmer. Utilizou-se uma faixa de transmissão de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 1  $\text{cm}^{-1}$ , sendo efetuadas 200 varreduras.

### *II.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)*

Para obtenção das micrografias por SEM utilizou-se um aparelho SEM JEOL, JSTM T300, sendo que as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e metalizadas com ouro por 40 segundos.

### *II.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)*

Para obtenção das micrografias por TEM utilizou-se um aparelho MET Zeiss EM 902, sendo que as amostras foram cortadas em um crioultramicrotomo - Ultracut REICHERT - JUNG, com facas de vidro, a temperatura de - 100°C, obtendo-se filmes de aproximadamente 70 nm de espessura.

### *II.3.6. Teste de Molau<sup>(46)</sup>*

Imergiu-se 2,5 g da blenda em 25 ml de ácido fórmico por 24 horas. As partes solúvel e insolúvel da emulsão foram separadas por centrifugação. Removeu-se o sobrenadante com uma seringa e tratou-se o resíduo novamente com ácido fórmico. Repetiu-se este procedimento por 5 vezes. O último resíduo obtido foi submetido à análise elementar.

### *II.3.7. Análise Elementar*

A análise elementar dos resíduos obtidos do teste de Molau foi realizada em um aparelho Elemental Analyzer Perkin-Elmer 2400 CHN.

### *II.3.8. Ensaio Mecânicos de Tração*

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em um equipamento EMIC interfaceado à um microcomputador.

As medidas foram realizadas seguindo-se a norma ASTM D1708 - 66. Foram feitos de 5 a 10 ensaios para cada amostra. A velocidade de afastamento das garras foi ajustada, dentro das especificações da norma, em 5 mm/min.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### III.1. Comportamento reológico

O misturador utilizado para preparar as blendas ( Haake - Rheomix 600) possibilita o monitoramento do torque durante o processo. O torque é uma medida do trabalho necessário para processar um determinado material sob velocidade de cisalhamento e temperatura definidas. Quanto maior o torque, maior a viscosidade do material.

Visando uma análise qualitativa e comparativa da viscosidade dos dois elastômeros utilizados no preparo das blendas com a poliamida 6, mediu-se o torque em função do tempo a temperatura de 200°C (figura 10).

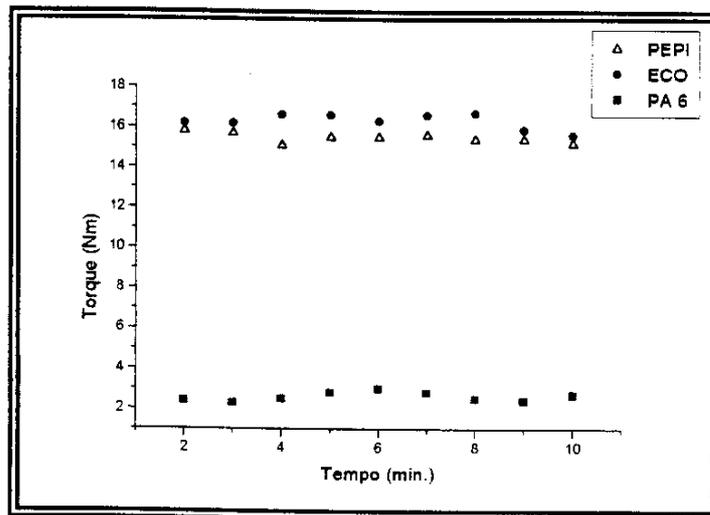


Figura 10: Torque em função do tempo a 200°C para os elastômeros ECO e PEPI e para a PA 6.

A viscosidade de polímeros, bem como a proporção destes na mistura, determinam a eficiência e a morfologia. O torque para a poliamida apresenta valores significativamente inferiores aos dos elastômeros. Portanto, espera-se que misturas imiscíveis, onde a poliamida esteja em maior proporção, apresentem uma morfologia de partículas do elastômero dispersas na matriz. O elastômero ECO apresenta valores ligeiramente superiores de torque quando comparado à PEPI, indicando tratar-se de um material mais viscoso.

O torque em função do tempo também foi monitorado para as blendas com 20% em massa dos elastômeros a 200°C (figura 11), observando-se que a blenda de ECO com a poliamida 6 apresenta maior viscosidade que a blenda com PEPI.

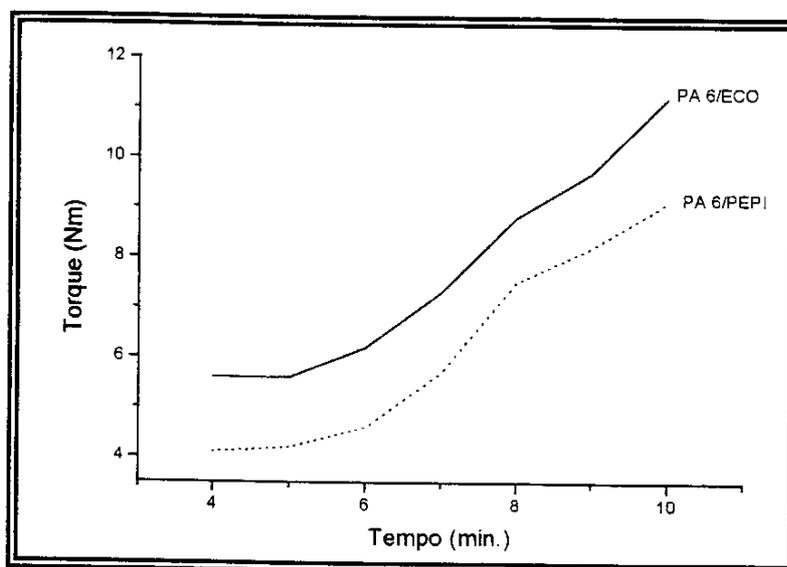


Figura 11: Torque em função do tempo a 200°C para as blendas de PA 6 contendo 20% em massa dos elastômeros.

Também é observado o aumento do torque com o tempo de mistura, que pode estar associado à dois efeitos: a) solubilização de um componente mais viscoso em um de menor viscosidade; b) ou no caso em que haja reação química entre os dois componentes, acarretando um aumento de massa molar. Pode ainda ser uma combinação destes dois processos. Se o elastômero se comportasse apenas como uma partícula, sem qualquer interação com a matriz de poliamida, não seria esperado um aumento da viscosidade tão significativo.

### **III.2. Caracterização das blendas**

#### *III.2.1. Análise Calorimétrica*

A Calorimetria Diferencial de Varredura é uma técnica que permite o estudo de mudanças físicas ou químicas em um sistema que são acompanhadas por troca de calor. A temperatura em que ocorre esta mudança, bem como o calor envolvido podem ser determinados<sup>(47)</sup>.

A técnica de DSC, ainda que não definitiva, é um método rápido para verificar a miscibilidade em blendas. Desta forma, foram obtidas as curvas de DSC para as blendas.

Nas figuras 12 e 13 encontram-se as curvas de DSC normalizadas com relação à massa de amostra para as blendas de PA 6/PEPI e PA 6/ECO, respectivamente.

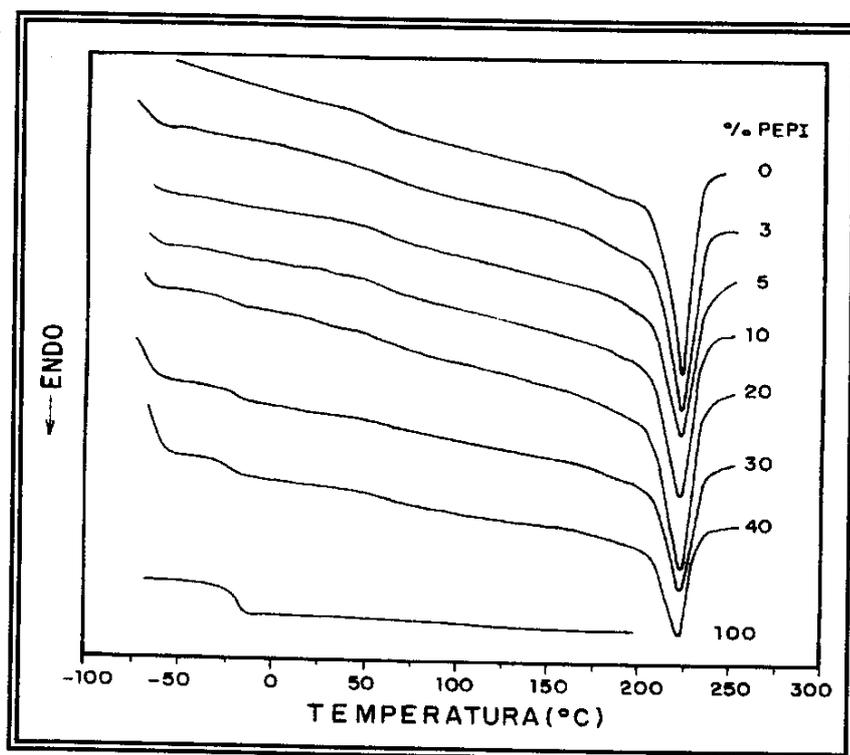


Figura 12: Curvas de DSC para as blendas de PA 6/PEPI.

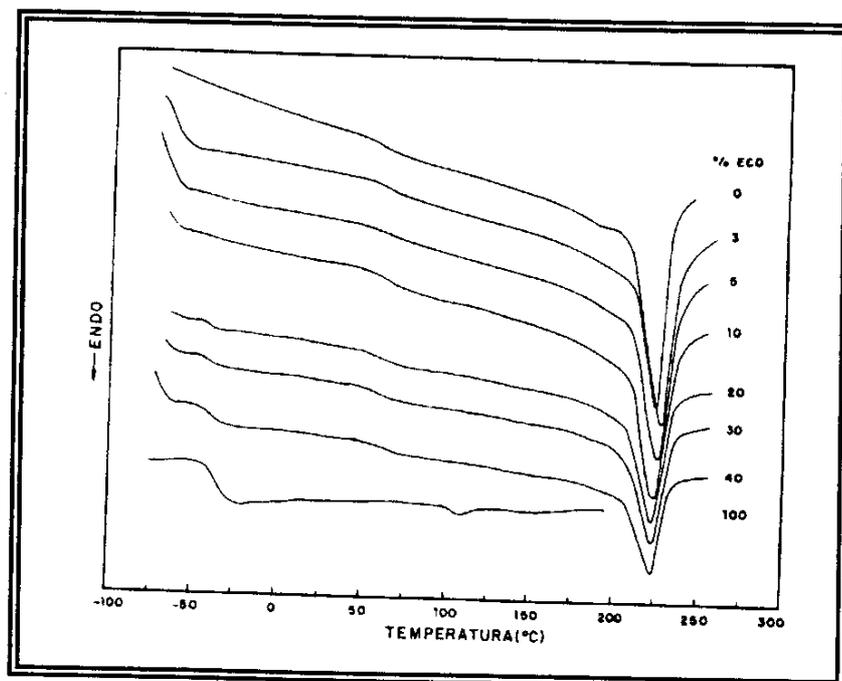


Figura 13: Curvas de DSC para as blendas de PA 6/ECO.

A poliamida 6 é um polímero semicristalino que apresenta transição vítrea a 57°C e fusão a 224°C. A PEPI é um polímero amorfo exibindo transição vítrea a - 18 °C. A ECO é um polímero semicristalino, ainda que apresentando baixo grau de cristalinidade, com transição vítrea a - 36 °C e fusão a 107°C. As blendas de poliamida com ambos os elastômeros apresentam duas transições vítreas à temperaturas próximas as dos componentes puros, e um pico endotérmico relativo à fusão da fração cristalina da PA 6. Trata-se , portanto, de um sistema imiscível em toda faixa de composição estudada. A largura da transição vítrea da poliamida aumenta com a quantidade do elastômero, indicando um maior número de processos de relaxação, que podem estar associados à microambientes. Microambientes são entendidos aqui como regiões com dimensões da ordem de poucos segmentos de cadeia com vizinhanças distintas.

Nas tabelas I e II são apresentadas as temperaturas de transição vítrea (  $T_g$  ), temperatura de fusão (  $T_f$  ), entalpia de fusão expressa em J/g de amostra (  $\Delta H_f$  ) e entalpia de fusão expressa em J/g de PA 6 nas blendas (  $\Delta H_{ff}$  ), obtidas das curvas de DSC.

Os valores de  $\Delta H_{ff}$  das misturas não apresentaram alteração significativa com o aumento da proporção dos elastômeros na blenda, quando comparados ao da poliamida pura, sugerindo que a adição do elastômero não afeta a cinética de cristalização. Esta pequena alteração pode estar relacionada ao efeito de diluição.

Tabela I: Dados obtidos das curvas de DSC para as blendas PA 6/PEPI.

PEPI (% m)	Tg (°C) <sup>a</sup> PEPI	Tg (°C) <sup>a</sup> PA 6	Tf (°C) da PA 6	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_{ff}$ (J/g de PA 6)
0	----	57	224	52	52
3	- 17	59	224	54	55,7
5	- 16	57	224	51	53,7
10	- 22	59	223	58	64,4
20	- 24	55	225	46	57,5
30	- 20	61	224	43	61,4
40	- 20	59	223	28	46,7
100	- 18	----	----	----	----

*a* - meia altura.

Tabelas II: Dados obtidos das curvas de DSC para as blendas PA 6/ECO.

ECO (% m)	Tg (°C) <sup>a</sup> ECO	Tg (°C) <sup>a</sup> PA 6	Tf (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\Delta H_{ff}$ (J/g de PA6)
0	---	57	224	52	52
3	---	60	224	55	56,7
5	- 41	55	227	53	55,8
10	- 41	60	226	54	60
20	- 40	56	225	41	51,3
30	- 39	62	224	37	52,9
40	- 38	55	224	33	55
100	- 36	---	107	0,98	---

*a* - meia altura.

### III.2.2. Análise Dinâmico-Mecânica

Na técnica de análise dinâmico-mecânica a amostra é submetida à uma deformação ou tensão oscilatória, normalmente senoidal, medindo-se a força ou tensão resultante<sup>(47)</sup>. Destes ensaios, obtêm-se os seguintes parâmetros: Módulo de Armazenamento ( $E'$ ), Módulo de Perda ( $E''$ ) e Fator de Perda ( $\tan \delta$ ).

O módulo de armazenamento  $E'$  é uma medida da energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda  $E''$  mede a energia dissipada pelo material na forma de calor durante o ciclo de deformação e o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento ( $\tan \delta = E''/E'$ ).

Sendo a técnica de DMA mais sensível que a técnica de DSC no estudo de relaxações (cerca de 1000 vezes), para uma melhor caracterização das misturas foi analisado o comportamento dinâmico-mecânico das blendas.

O fator de perda não tem um significado molecular direto<sup>(4)</sup>, portanto, para fins de determinação de transições, serão analisadas as curvas do módulo de perda ( $\text{Log } E''$ ) e módulo de armazenamento ( $\text{Log } E'$ ), sendo que as curvas do fator de perda ( $\tan \delta$ ) encontram-se em anexo.

Nas figuras 14A e 14B encontram-se as curvas do módulo de armazenamento em função da temperatura ( $\text{Log } E' \times T$ ), obtidas por DMA, para as blendas de PA 6/PEPI e PA 6/ECO, respectivamente.

A curva para a poliamida apresenta duas quedas: a primeira, de menor magnitude, ocorrendo entre 60 e 80°C é relativa à transição vítrea e a segunda, de maior magnitude, é correspondente à fusão e ocorre a temperaturas maiores que 200°C. Os elastômeros apresentam uma única

queda no valor do módulo de armazenamento, correspondente à transição vítrea.

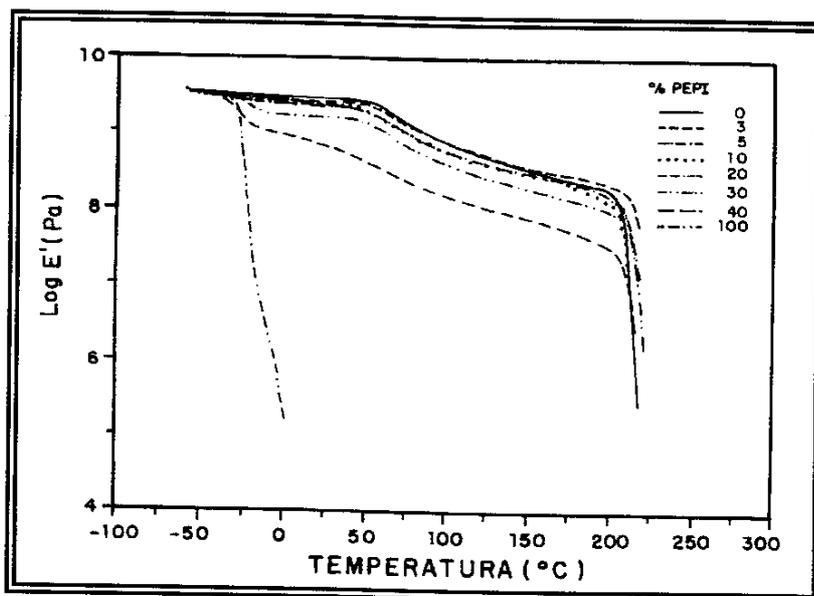


Figura 14A :Curvas de Log E' x T para blends de PA 6/PEPI.

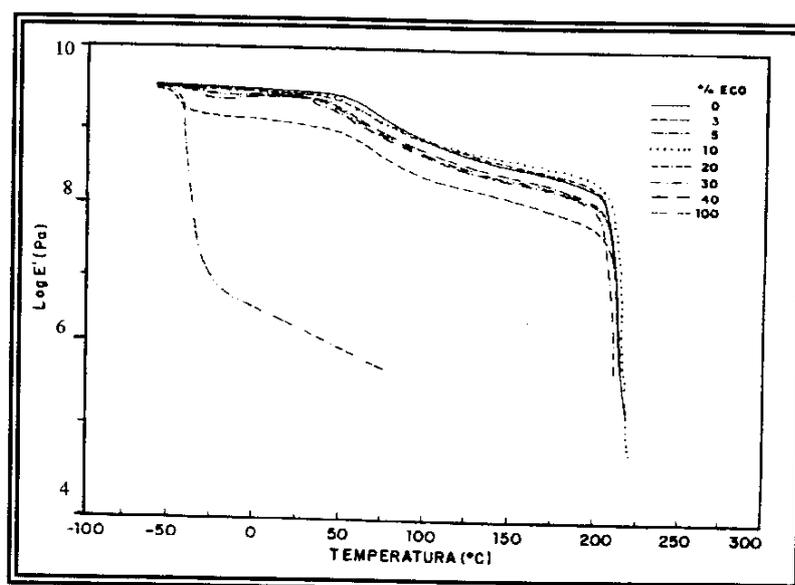


Figura 14B: Curvas de Log E' x T para blends de PA 6/ECO.

É interessante observar que a temperaturas acima da transição vítrea, - 20 e - 35°C, para PEPI e ECO, respectivamente, o módulo para a ECO apresenta uma queda menos acentuada do que para a PEPI. Este fato certamente está associado à fração cristalina da ECO, que dificulta o escoamento das cadeias, ampliando a faixa de temperatura de comportamento elástico. No caso da ECO, a variação do módulo devido à fusão não pode ser observada, em virtude da faixa de temperatura analisada ter sido inferior à temperatura de fusão. As curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para as blendas apresentam quedas relativas às transições de cada fase.

A dependência do módulo de armazenamento com a composição das misturas, na faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros, sugere que a poliamida constitua a fase contínua das misturas.

Na análise dinâmico-mecânica, nas curvas de módulo de perda são observados picos situados em faixas de temperatura onde ocorrem relaxações. A largura do pico reflete o número de processos de relaxação, enquanto a área é uma medida direta da energia mecânica dissipada. A temperatura correspondente ao máximo dos picos é atribuída às transições, como a transição vítrea, transições secundárias, etc.

Nas figuras 15A e 15B encontram-se as curvas do módulo de perda em função da temperatura ( $\log E'' \times T$ ), para as blendas de PA 6/PEPI e PA 6/ECO, respectivamente.

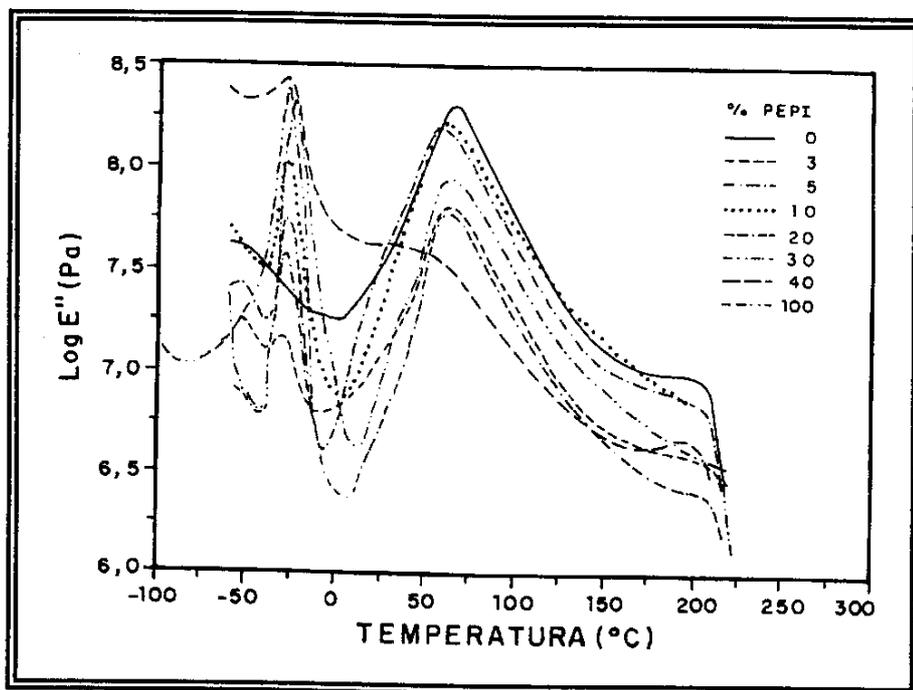


Figura 15A: Curvas de  $\text{Log } E'' \times T$  para blendas de PA 6/PEPI.

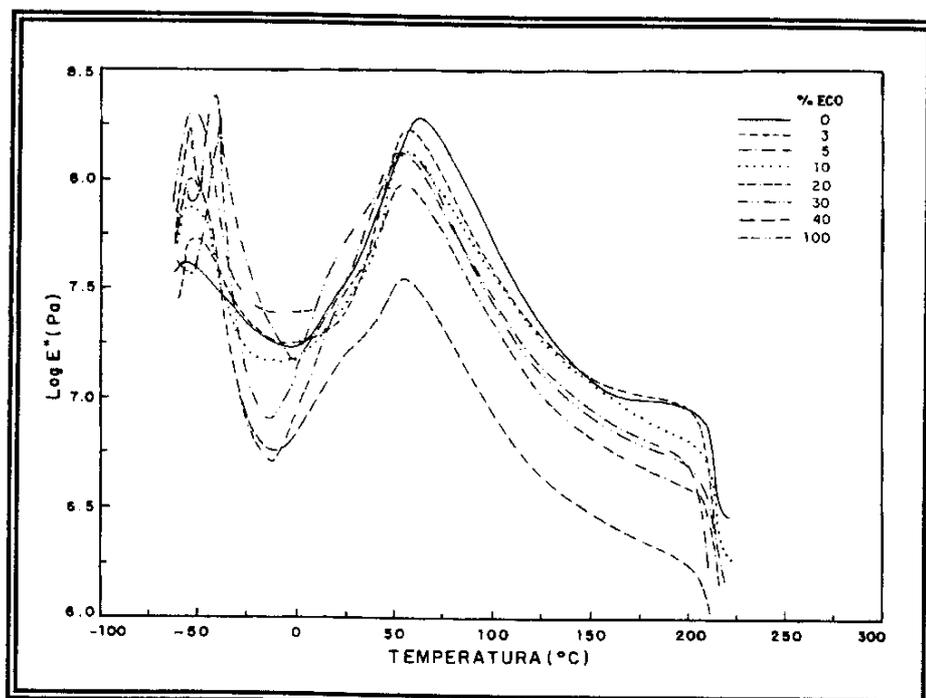
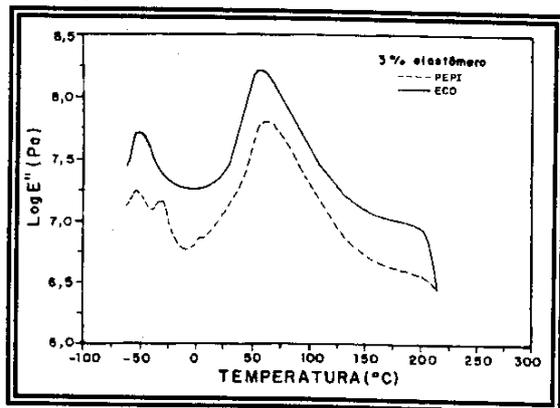


Figura 15B: Curvas de  $\text{Log } E'' \times T$  para blendas de PA 6/ECO.

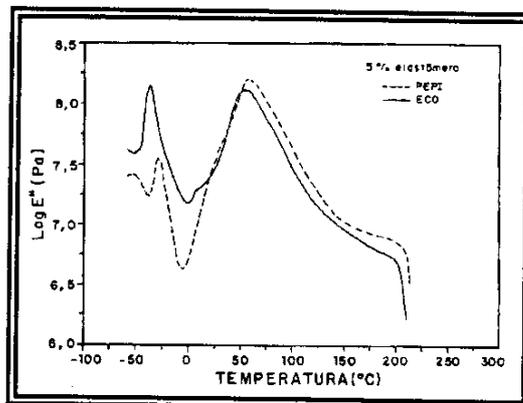
A curva de  $\text{Log } E'' \times T$  para a poliamida apresenta um pico a  $57^\circ\text{C}$ , relativo à transição vítrea e um pico a  $224^\circ\text{C}$ , relativo à fusão. Parte da relaxação  $\beta$  da poliamida 6, que está associada à fase amorfa e envolve rotações ao redor da cadeia principal e rotações de grupos laterais, é observada a temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$ . Para os elastômeros PEPI e ECO observa-se apenas um pico relativo a transição vítrea, a  $-29^\circ\text{C}$  e  $-44^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Como nas curvas de DSC, são observadas duas transições vítreas para as blendas, confirmando a imiscibilidade. Os picos correspondentes à transição vítrea da PA 6 tornam-se mais largos com o aumento da concentração dos elastômeros e aparece um ombro à aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ , cuja intensidade também aumenta com o teor do elastômero. De forma similar ao que ocorre em blendas de polietileno clorado (CPE) e PA 6<sup>(22)</sup>, no sistema em estudo, também há a possibilidade de ocorrer reação entre os dois componentes da blenda, cujo produto eventualmente pode ser responsável pelas relaxações correspondentes ao ombro.

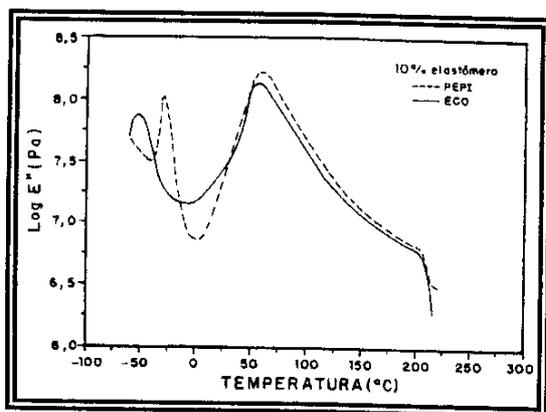
Na figura 16 encontram-se as curvas do módulo de perda em função da temperatura ( $\text{Log } E'' \times T$ ) para as blendas com o mesmo teor dos diferentes elastômeros, onde é possível visualizar com mais clareza as diferenças entre as misturas. O ombro a  $25^\circ\text{C}$  parece ser mais intenso em misturas ricas no copolímero. Além disso, o pico relativo à transição vítrea da poliamida apresenta máximo a temperaturas ligeiramente inferiores às observadas para as correspondentes blendas com o homopolímero, independente da composição.



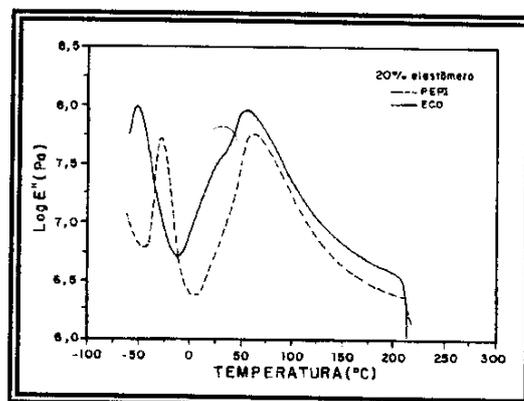
A)



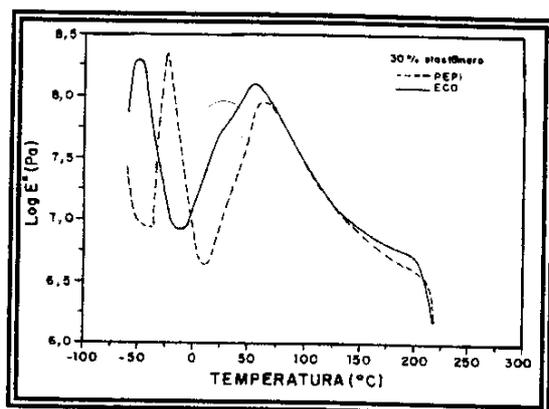
B)



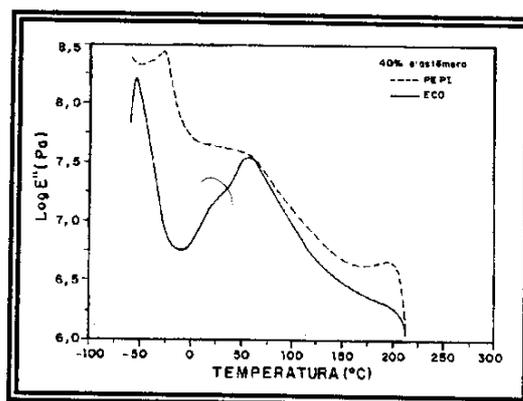
C)



D)



E)



F)

Figura 16: Curvas de  $\text{Log } E'' \times T$  para blends constituídas de PEPI e ECO nas composições: A) 3; B) 5; C) 10; D) 20; E) 30 e F) 40% em massa do elastômero.

O deslocamento da  $T_g$  e a formação do ombro podem estar relacionados à formação de uma fase miscível, que no caso específico seria a interface entre a fase rica em PA 6 e a fase rica em elastômero.

A miscibilidade do poli(óxido de etileno) com a PA 6 já é bem conhecida, sendo inclusive constatada a formação de um copolímero bloco, poli(amida 6-b-óxido de etileno) (PEBAX<sup>®</sup>), durante a mistura mecânica de ambos. O copolímero é um elastômero altamente hidrofílico e tem sido usado na preparação de membranas. Em particular, o PEBAX<sup>®</sup> MX 1657 contém 40% em massa de blocos de poliamida e 60% de blocos de poli(óxido de etileno)<sup>(48)</sup>. Portanto, parece razoável que o copolímero ECO, que apresenta blocos de óxido de etileno, apresente maior miscibilidade com a PA 6.

Na tabela III e IV encontram-se os valores de  $T_g$  para as blendas, de PA 6/PEPI e PA 6/ECO, respectivamente, obtidas à partir das curvas de módulo de perda e de  $\tan \delta$  em função da temperatura.

Tabela III: Dados obtidos por DMA para as blendas de PA 6/PEPI.

PEPI (% m)	$T_g$ (máx. $E''$ )	$T_g$ (máx. $\tan \delta$ )
0	64	71
3	- 30; 62	- 31; 73
5	- 29; 56	- 29; 60
10	- 27; 60	- 27; 69
20	- 29; 61	- 27; 71
30	- 30; 57	- 29; 68
40	- 25; 62	- 24; 71
100	- 29	- 20

Tabela IV: Dados obtidos por DMA para as blendas de PA 6/ECO.

ECO (% m)	Tg (máx. E'')	Tg (máx. tan $\delta$ )
0	64	71
3	- 51; 57	- 50; 64
5	- 39; 54	- 38; 62
10	- 53; 56	- 53; 64
20	- 53; 55	- 54; 64
30	- 52; 54	- 51; 66
40	- 54; 56	- 51; 66
100	- 44	- 37

A diferença entre os valores da temperatura de transição vítrea obtidas pelas técnicas de DSC (tabelas I e II) e DMA (tabelas III e IV) reflete basicamente as diferenças dos métodos e de sensibilidade.

A transição vítrea para a PA 6 nas blendas não é afetada pela presença do elastômero. Já no caso das blendas com ECO, observa-se um deslocamento da transição vítrea da ECO para temperaturas mais baixas. Este fato pode ser consequência da sobreposição da relaxação  $\beta$  da poliamida (figura 15B) com as relaxações responsáveis pela transição vítrea da ECO, a qual não só alarga a transição (aumento do número de relaxações) como a desloca. Este efeito não é observado para as blendas com PEPI porque há uma diferença maior entre as faixas de temperatura em que ocorrem a relaxação  $\beta$  para a poliamida e a transição vítrea do elastômero.

Nas figuras 17A e 17B encontram-se as curvas de módulo de armazenamento ( $\text{Log } E'$ ) e módulo de perda ( $\text{Log } E''$ ), respectivamente, em função da temperatura para as blendas de PA 6 contendo 20% em massa do elastômero PEPI obtidas empregando-se diferentes tempos de residência ( $t_R$ ) no misturador mecânico. As curvas de  $\tan \delta$  em função da temperatura encontram-se em anexo.

A intensificação do ombro ao redor de  $25^\circ\text{C}$  aumenta com o tempo de mistura, indicando um aumento das espécies ou grupos responsáveis por estas relaxações.

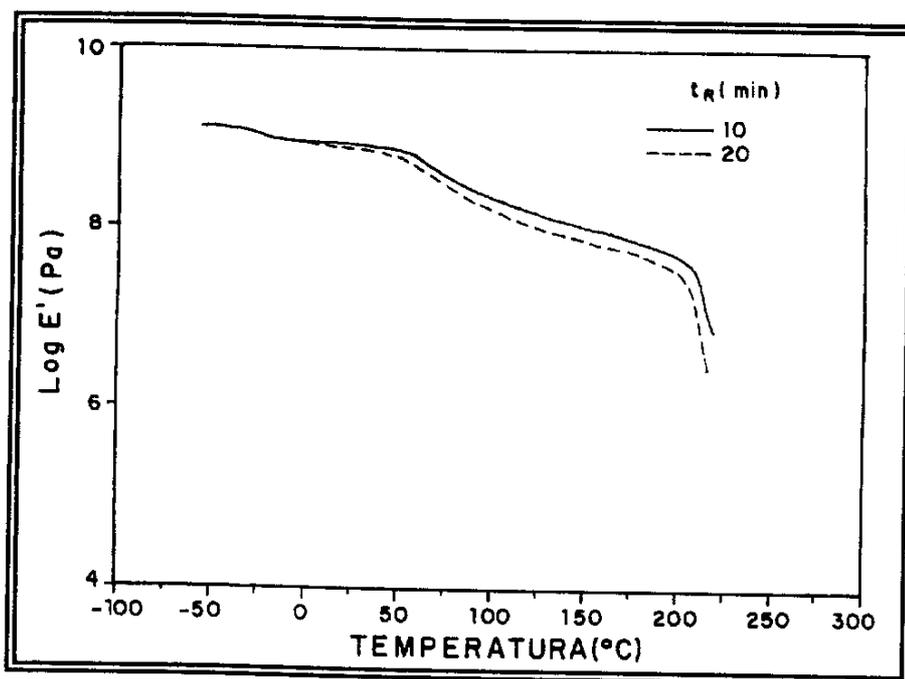


Figura 17A: Curvas de  $\text{Log } E' \times T$  para as blendas de PA 6 com PEPI com diferentes  $t_R$ .

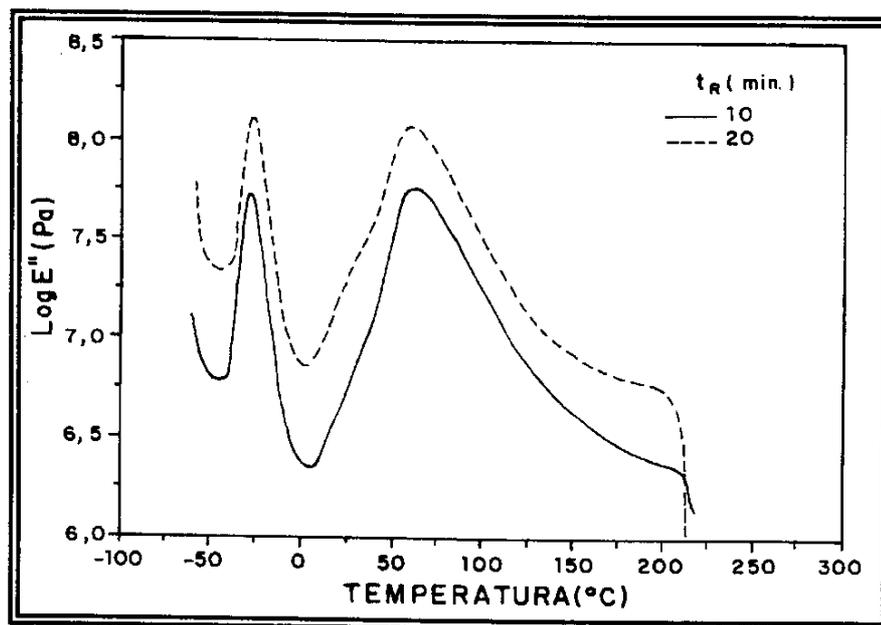


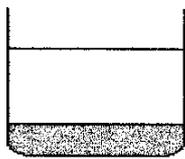
Figura 17B: Curvas de  $\text{Log } E'' \times T$  para as blendas de PA 6/PEPI com diferentes  $t_R$ .

A dependência da intensidade do ombro a 25°C com o tipo de elastômero, composição e tempo de mistura, bem como o deslocamento da  $T_g$  para a poliamida, sugere um certo grau de mistura entre os componentes, ou a formação de um copolímero de enxertia que atua na interface ou ainda uma combinação das duas hipóteses.

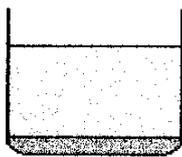
### III.2.3. Teste de Solubilidade Seletiva

O teste baseia-se na diferença de solubilidade dos polímeros e permite demonstrar a formação de copolímeros de enxertia em misturas reativas. A PA 6 é solúvel em ácido fórmico, enquanto os elastômeros de epiclorigidrina não o são. Assim, não havendo enxertia durante a mistura, deve-se observar

uma solução límpida, PA 6 em ácido fórmico, e um precipitado, o elastômero. Quando ocorre enxertia, a solução torna-se turva, em função da emulsificação do material enxertado.



Solução Límpida - Ácido Fórmico + Poliamida 6  
Precipitado - Elastômero



Solução turva - Emulsão  
Precipitado - Elastômero/ PA 6-g-Elastômero

No experimento observou-se uma suspensão leitosa quando as blendas foram dissolvidas em ácido fórmico, indicando a presença do copolímero de enxertia, tanto nas blendas PA 6/PEPI como nas blendas PA 6/ECO.

Com o objetivo de confirmar a reação de enxertia entre os componentes da blenda, o resíduo do teste de Molau (fração insolúvel) foi analisada por espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho.

Na figura 18 encontram-se os espectros de Infravermelho por reflectância difusa obtidos para os resíduos do Teste de Molau ( que contém o elastômero, ou seja, a PEPI ) para as blendas com diferentes tempos de mistura.

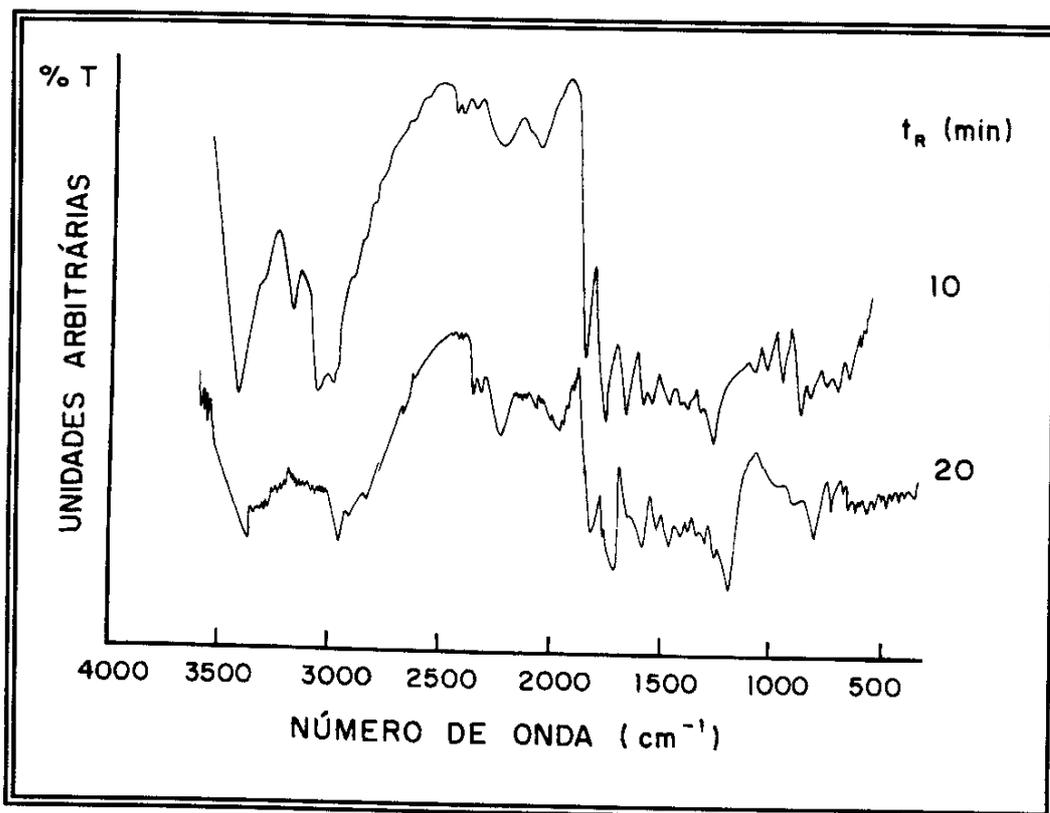


Figura 18 : Espectro de IV por reflectância difusa da fração insolúvel em ácido fórmico (PEPI).

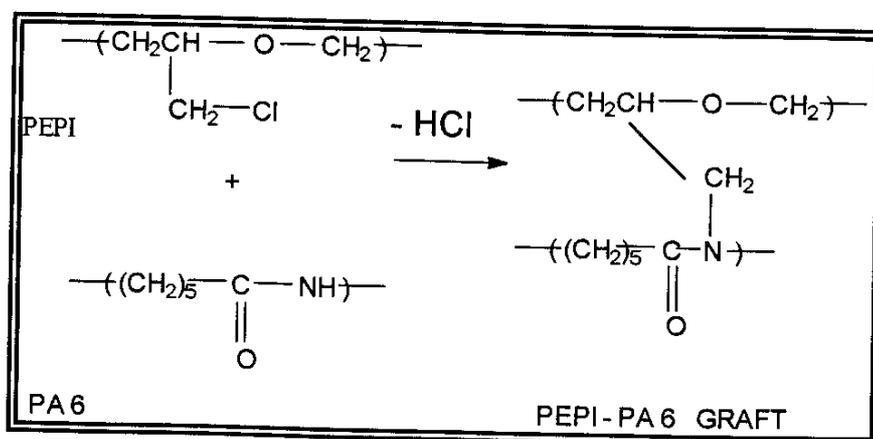
Na tabela V são listadas as principais bandas de absorção referentes aos componentes das blendas: PA 6, PEPI e ECO.

Os espectros mostram claramente bandas características da poliamida, conforme indicado na tabela V, evidenciando a presença da PA 6 na fração insolúvel em ácido fórmico, o que reforça a hipótese de enxertia.

Tabela V: Principais bandas de absorção no IV da PA 6, PEPI e ECO.

Componente	Bandas ( cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
PA 6	3300,7	estiramento da ligação N - H
	2928,1/2864,5	estiramento da ligação C - H
	1642,6	estiramento da ligação C = O
	1544,3	deformação da ligação N - H
PEPI	2929,8/2881,8	estiramento da ligação C - H
	1131,2	estiramento da ligação C - O - C
	748,0	estiramento da ligação C - Cl
ECO	2924,9/9870,9	estiramento da ligação C - H
	1136,0	estiramento da ligação C - O - C
	748,1	estiramento da ligação C - Cl

Um dos mecanismos proposto para a reação de enxertia da PA 6 com os elastômeros de epiclorigrina é:



O grau de enxertia entre a poliamida e os elastômeros foi avaliado por análise elementar.

Os resultados obtidos para a fração insolúvel em ácido fórmico encontram-se nas tabela VI e VII.

*Tabela VI: Grau de enxertia para as blendas PA 6/PEPI e PA 6/ECO obtidos por análise elementar.*

<i>Elastômero</i>	<i>% em massa do elastômero</i>	<i>GRAU DE ENXERTIA (%)</i>
PEPI	5	não foi possível isolar a fração insolúvel
	20	1,54
	40	0,68
ECO	5	não foi possível isolar a fração insolúvel
	20	2,96
	40	1,46

*Tabela VII: Grau de enxertia para as blendas PA 6/PEPI com diferentes tempos de mistura obtidos por análise elementar.*

<b>PA 6 / PEPI - 80 : 20</b>	
<b>TEMPO DE MISTURA ( MIN. )</b>	<b>GRAU DE ENXERTIA ( % )</b>
10	1,54
20	2,38

O grau de enxertia gira em torno de 2-3% para as blendas, sendo este resultado próximo aos obtidos em sistemas similares<sup>(49)</sup>.

Os dados de análise elementar mostram que as blendas constituídas por ECO e aquelas obtidas com maior tempo de mistura apresentam um maior grau de enxertia. Estes resultados são concordantes com as hipóteses sugeridas para a presença do ombro na curva  $E'' \times T$ : formação do copolímero de enxertia. Entretanto, ao contrário do esperado, com o aumento da proporção do elastômero, há uma diminuição no grau de enxertia. Este fato pode estar relacionado a um aumento da viscosidade da blenda, o que dificultaria o processo de dispersão, causando formação de domínios maiores e a diminuição da área superficial disponível para a ocorrência da reação de enxertia.

Os baixos graus de enxertia para amostras mais ricas em elastômero levaram também a indagação se o conteúdo do copolímero de enxertia

formado seria representativo a ponto de alterar significativamente as curvas de DMA para as blendas. Se as relaxações responsáveis pelo ombro no pico correspondente à transição vítrea da poliamida não podem, em sua totalidade, serem atribuídas à presença do copolímero de enxertia, é razoável considerar um certo grau de mistura, como sugerido pelos ensaios dinâmico-mecânicos.

A fim de caracterizar a morfologia das misturas e de buscar evidências conclusivas sobre as hipóteses sugeridas, as blendas foram submetidas à análise por microscopia eletrônica.

#### *III.2.4. Microscopia Eletrônica*

Nas figuras 19 e 20 encontram-se as fotomicrografias obtidas através de SEM para os componentes puros e as blendas de PA 6 com PEPI e ECO, respectivamente.

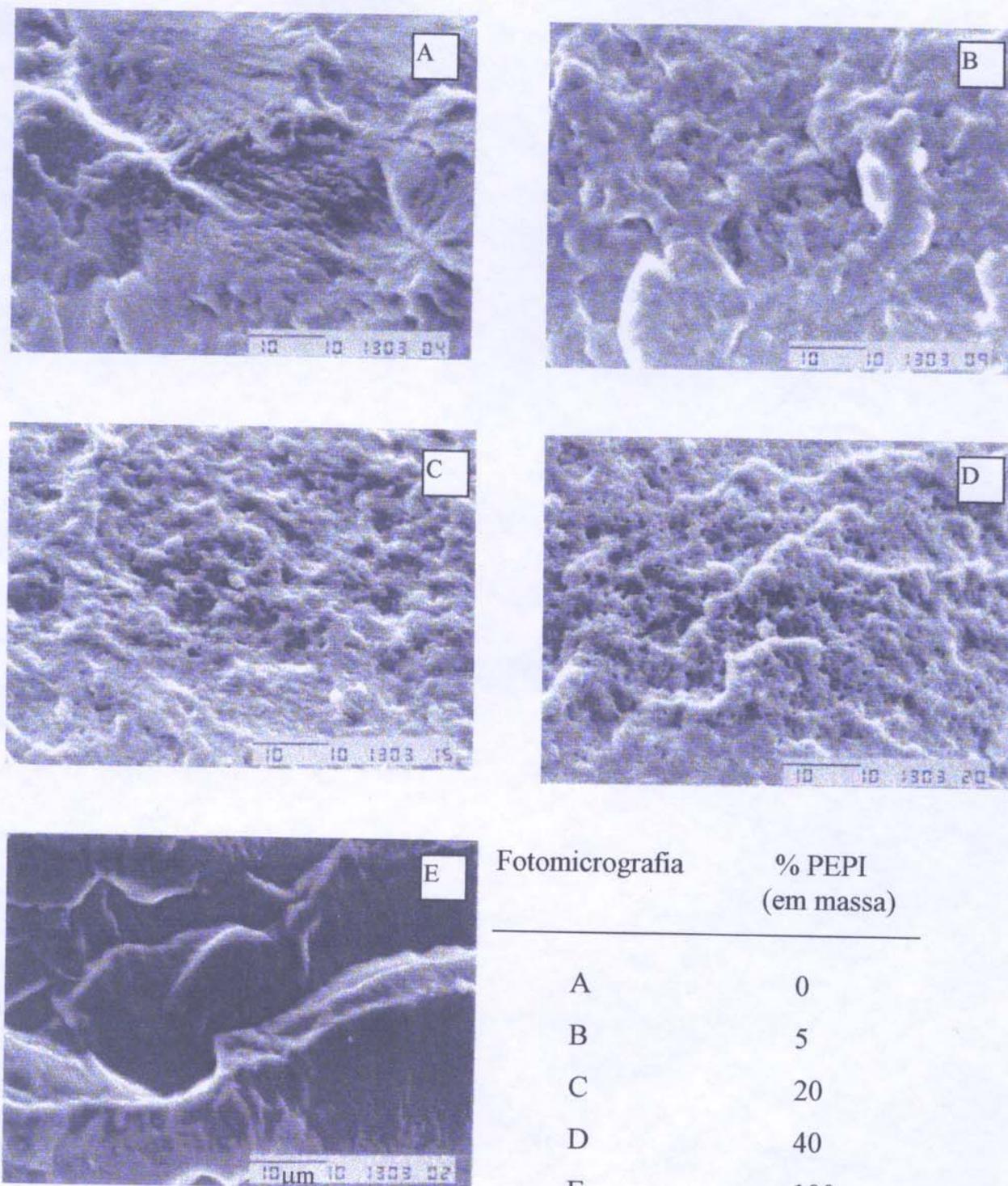
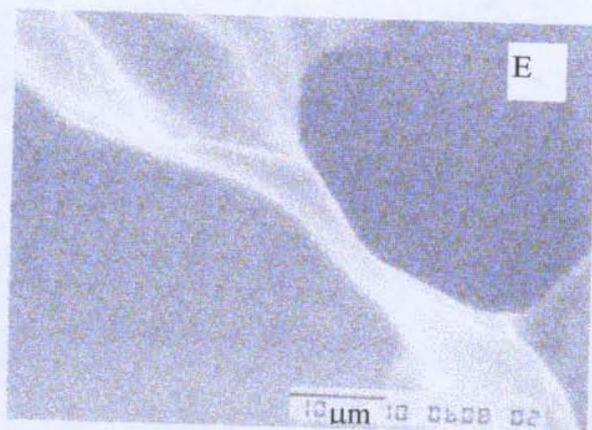
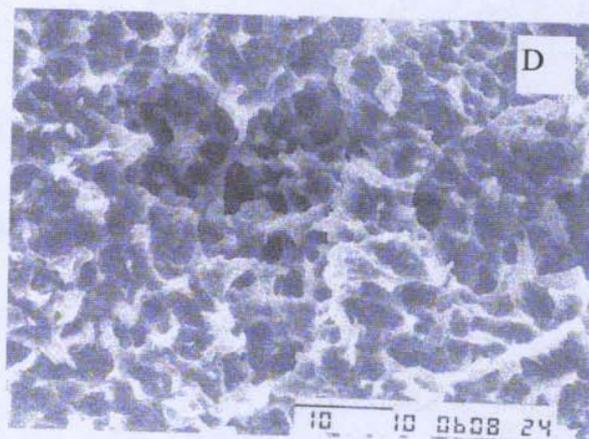
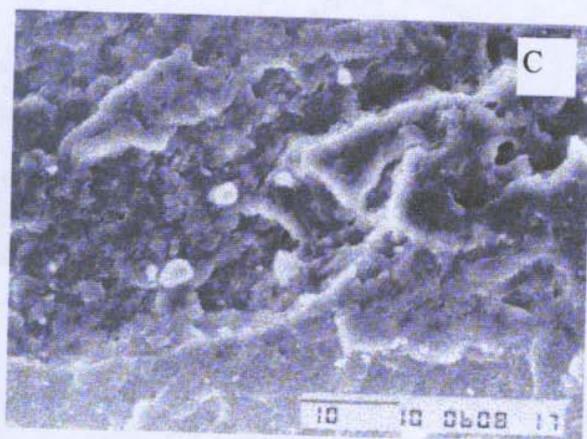
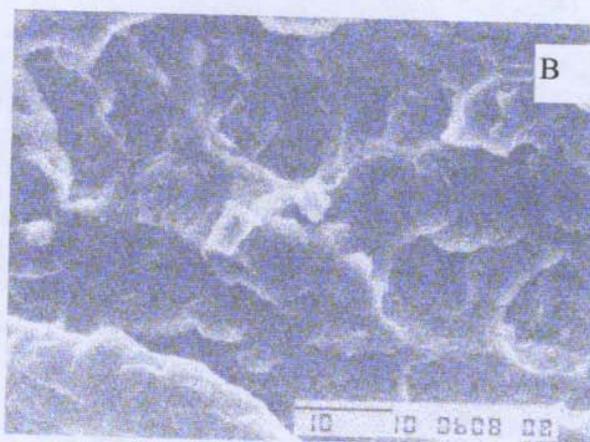
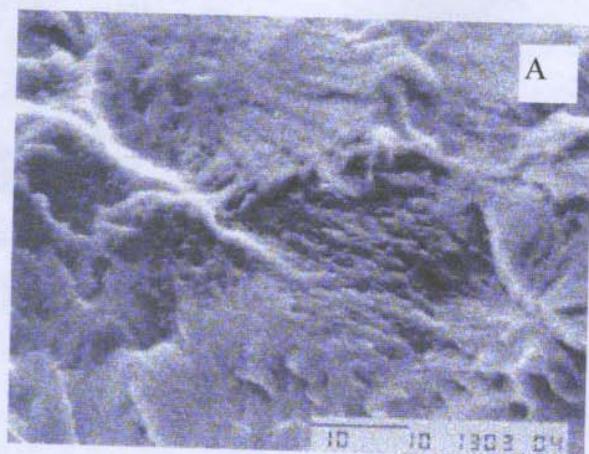


Figura 19: Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (aumento 2000x) para as blendas PA 6/PEPI.



Fotomicrografia	% ECO (em massa)
A	0
B	5
C	20
D	40
E	100

Figura 20: Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (aumento 2000x) para as blendas PA 6/ECO.

A morfologia da fratura da poliamida revela a presença de esferulitos (figura 19A). Para as blendas PA 6/PEPI não há uma definição clara das fases. O que se observa é uma superfície com cavidade, sugerindo porosidade, cujo número aumenta com o aumento da proporção do elastômero. Entretanto, não há indícios de que partículas do elastômero tivessem sido “arrancadas” da matriz durante o processo de fratura. Observam-se também regiões mais claras, que podem ser atribuídas à deformação plástica do elastômero.

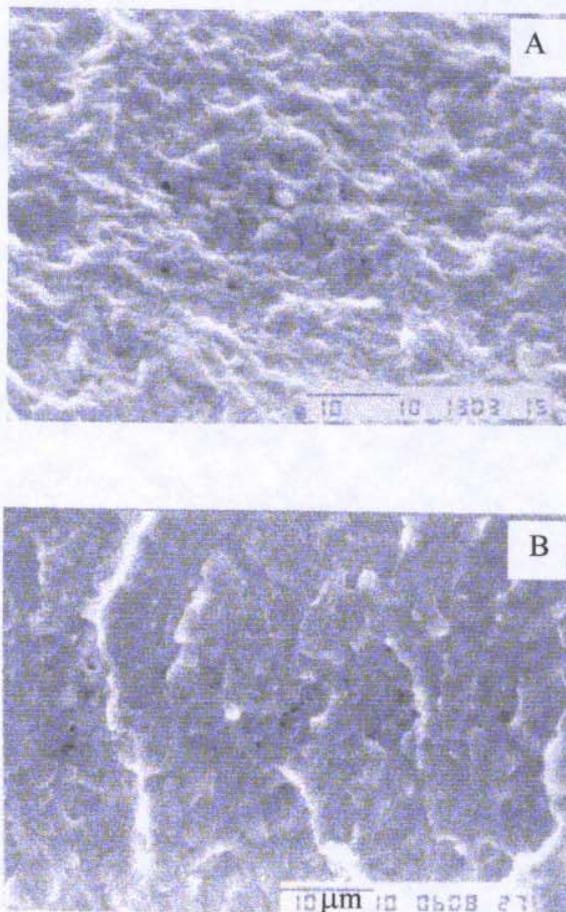
As blendas PA 6/ECO (figura 20) apresentam uma morfologia de fratura um pouco diferente das correspondentes blendas com PEPI. Aliás, os próprios elastômeros apresentam diferenças entre si (figuras 19E e 20E), o que reflete as diferenças estruturais de ambos.

Aparentemente, as blendas constituídas de PEPI apresentam fraturas com uma morfologia mais homogênea quando comparadas com aquelas referentes ao elastômero ECO. Neste último, observa-se um aumento da proporção de regiões mais claras devido à deformações plásticas do elastômero e outras regiões onde o mesmo não se observa. Na fotomicrografia 20D vê-se claramente “buracos” que parecem estar interligados, além de uma estrutura de regiões claras.

As blendas contendo altas concentrações do elastômero apresentam fratura mais dúctil.

Nas figuras 21A e 21B temos as fotomicrografias das blendas contendo 20% de PEPI obtidas com tempo de mistura de 10 e 20 minutos, respectivamente. As morfologias apresentam-se diferentes, sendo que a blenda com tempo de mistura maior apresenta uma menor porosidade e

regiões com diferentes concentrações da fase elastomérica, além de uma fratura mais frágil, sugerindo uma melhor mistura.



*Figura 21: Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (aumento de 2000x) para blendas com 20% em massa de PEPI obtidas a diferentes tempos de mistura: A) 10 e B) 20 min.*

Nas figuras 22 encontram-se as fotomicrografias obtidas através de TEM para as blendas de PA 6/PEPI e PA 6/ECO.

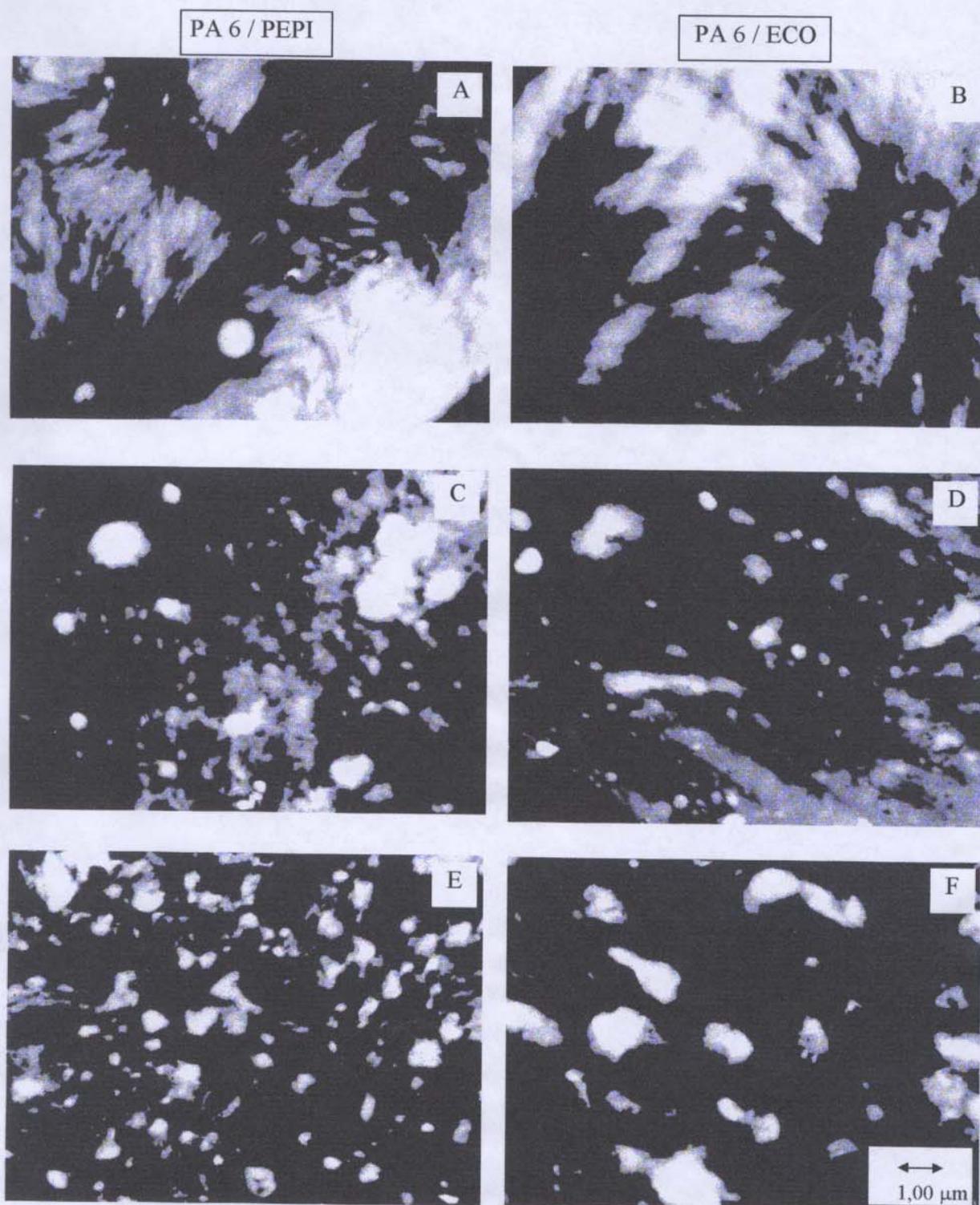


Figura 22: Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (aumento de 7000x) para blendas de PA 6 com elastômeros nas seguintes proporções: A e B) 5%; C e D) 20%; E e F) 40%, em massa

As fotomicrografias obtidas por TEM confirmam que trata-se de um sistema constituído de uma matriz rígida de poliamida com domínios do elastômero, o que é condizente com sistemas onde os componentes apresentam uma grande diferença de viscosidade tendem a apresentar morfologia de fase dispersa.

Observa-se também que a interface matriz-partícula é difusa (regiões cinzas), podendo ser esta atribuída à uma terceira fase, seja ela constituída do copolímero de enxertia PA-elastômero ou de uma mistura dos componentes da blenda. Conforme já visto anteriormente, blendas de poliamida 11 e epícloridrina mostraram-se miscíveis devido à interações do tipo pontes de hidrogênio e dipolo-dipolo entre os grupos  $-NH$  e  $-C=O$  da poliamida e aos átomos de cloro e oxigênio da poliepicloridrina.

Para todas as composições analisadas não há uma distribuição homogênea da fase dispersa, nem esta apresenta forma ou tamanho definido. Este fato provavelmente reflete as condições de mistura mecânica, a qual induz a formação de um gradiente de concentração, resultando em domínios de diferentes tamanhos e não uniformemente distribuídos pela matriz.

Nas blendas com ECO as regiões mais claras (fase elastomérica) são mais abundantes, entretanto, com uma distribuição de tamanhos mais ampla (os maiores variam de 1,2 à 1,5  $\mu m$  e os menores de 0,1 à 0,6  $\mu m$ ) e sem forma definida quando comparados às blendas de PEPI. Para as blendas com PEPI os domínios são da ordem de 0,1 à 0,8  $\mu m$  e tendem a apresentar forma esférica.

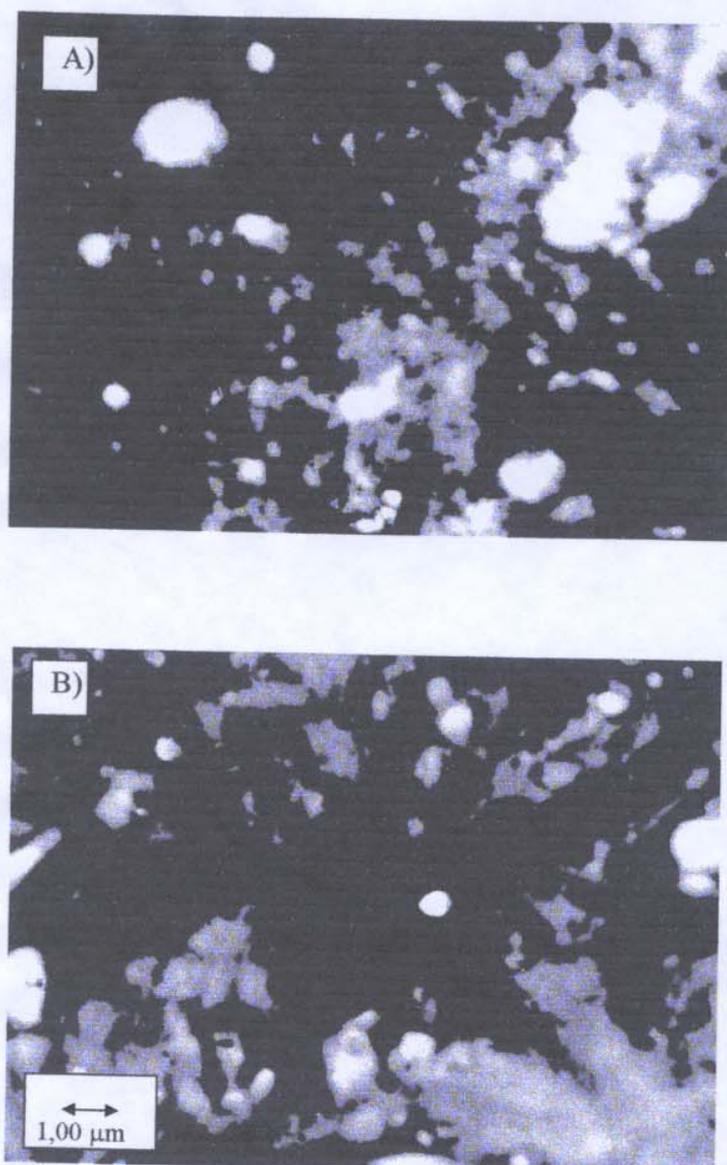
A morfologia é determinada não só pela afinidade entre os componentes da blenda, mas também pela viscosidade. Resultados de DMA

sugeriram a maior miscibilidade da ECO com a PA 6, comparativamente à PEPI, portanto, parece razoável atribuir à maior viscosidade da ECO a dificuldade de mistura e a formação de um material com morfologia mais heterogênea.

Através dos dados de TEM foi possível verificar que as dimensões dos “buracos” observados nas fotomicrografias de varredura são da mesma ordem de grandeza da distância entre os domínios. Isto sugere que o processo de fratura ocorre por formação de orifícios entre as partículas de borracha e subsequente crescimento e coalescência destes buracos. A maior densidade de buracos nas blendas ricas em elastômero está relacionada à uma maior quantidade de partículas de borracha. O aparecimento dos orifícios é favorecido pela tensão dilatacional na poliamida causada pela diferença entre as viscosidades da PA e da borracha. Fenômeno similar tem sido observado por Hahn e colaboradores <sup>(50)</sup> para poliamida 6,6 de alto impacto.

Nas figuras 23A e 23B encontram-se as fotomicrografias obtidas através de TEM para a blenda de PA 6/PEPI de composição 80/20, com diferentes tempos de mistura.

Aparentemente para a blenda com tempo de residência maior a terceira fase se encontra em maior proporção, o que pode ser evidenciado pela maior fração de “fase cinza”.



*Figura 23 : Fotomicrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (aumento de 7000x) para blendas com 20% em massa de PEPI e diferentes tempos de mistura: A) 10 e B) 20min.*

As sombras que aparecem em todas as fotomicrografias obtidas por TEM não podem ser atribuídas à sobreposição de fases, uma vez que a espessura da amostra é muito reduzida, frente às dimensões das fases.

### III.2.5. Ensaio Mecânicos de Tração

As propriedades mecânicas das misturas foram avaliadas através de ensaios de tração.

Nas tabelas VIII e IX estão listados os dados obtidos nos ensaios de tração para as blendas constituídas de PEPI e ECO, respectivamente.

*Tabela VIII - Resultados dos ensaios de tração para blendas de PA 6/PEPI (tempo de mistura de 10 minutos).*

<b>% PEPI (massa)</b>	<b>Tensão <sup>a</sup> (MPa)</b>	<b>Def. Específica <sup>a</sup> (%)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
0	40 ± 18	73 ± 4	1293 ± 11
3	42 ± 7	10 ± 2	1319 ± 209
5	45 ± 8	11 ± 4	1159 ± 243
10	57 ± 4	17 ± 5	701 ± 171
20	40 ± 6	16 ± 5	660 ± 32
20 <sup>b</sup>	33 ± 5	15 ± 3	544 ± 123
30	23 ± 3	14 ± 3	640 ± 75
40	18 ± 1	18 ± 6	581 ± 87

<sup>a</sup> Dados obtidos na ruptura

<sup>b</sup> Tempo de mistura de 20 minutos.

Tabela IX - Resultados dos ensaios de tração para blendas de PA 6/ECO  
(tempo de mistura de 10 minutos).

<b>%ECO (massa)</b>	<b>Tensão <sup>a</sup> (MPa)</b>	<b>Def. Específica <sup>a</sup> (%)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (MPa)</b>
0	40 ± 18	73 ± 4	1293 ± 11
3	35 ± 11	40 ± 16	999 ± 164
5	46 ± 17	38 ± 12	1127 ± 318
10	43 ± 10	34 ± 7	742 ± 154
20	38 ± 13	10 ± 5	1270 ± 316
20 <sup>b</sup>	40 ± 3	9 ± 0,9	809 ± 162
30	18 ± 8	8 ± 4	788 ± 175
40	17 ± 2	6 ± 1	573 ± 121

<sup>a</sup> Dados obtidos na ruptura

<sup>b</sup> Tempo de mistura de 20 minutos.

Nas figuras 24 e 25 é possível observar com maior clareza a dependência dos parâmetros obtidos nos ensaios mecânicos com a composição das blendas PA 6/PEPI e PA 6/ECO, respectivamente.

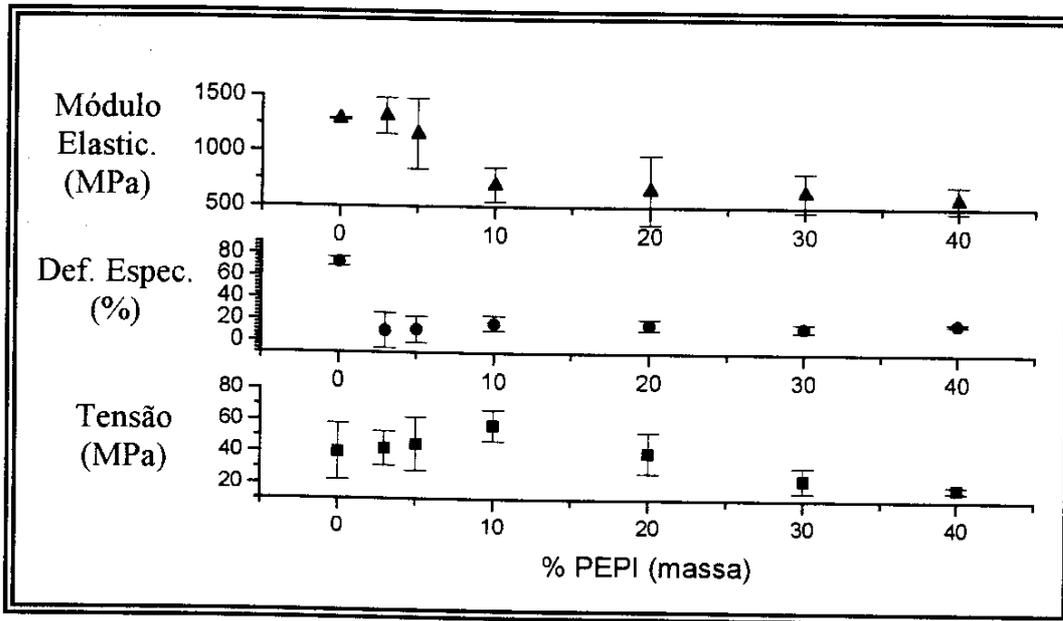


Figura 24: Parâmetros obtidos nos ensaios de tração para as blendas de PA 6/PEPI.

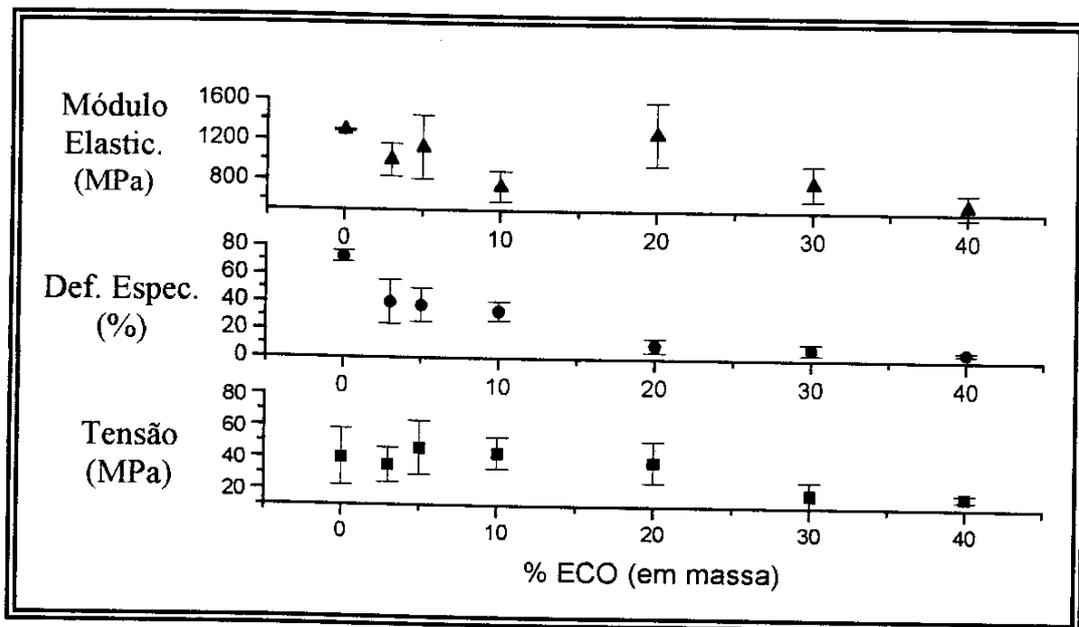


Figura 25: Parâmetros obtidos nos ensaios de tração para as blendas de PA 6/ECO.

A melhora das propriedades mecânicas da poliamida por misturas com materiais elastoméricos foi amplamente citada na introdução deste trabalho. Pequenas quantidades de borracha dispersa são capazes de converter um polímero frágil em um material passível de sofrer escoamento e apresentando alta elongação de ruptura. Por outro lado, pode haver uma perda no módulo de elasticidade e tensão de ruptura. O segredo da modificação da resistência ao impacto é a absorção de uma grande quantidade de energia através da indução de deformações plásticas, antes que a iniciação e propagação de fissuras ocorra. Para a poliamida a absorção de energia ocorre via deformação por cisalhamento. Sob a ação de tensão de cisalhamento, formam-se campos de tensão nas partículas de borracha. A tensão na camada interfacial matriz-borracha e dentro das partículas resulta na formação de orifícios na superfície das partículas ou dentro delas. Com o aumento do estiramento da matriz, os orifícios nas partículas de borracha são alongados prevenindo a iniciação prematura da fratura. Neste processo, há vários fatores que influenciam: o tamanho da partícula, distância entre as partículas e adesão interfacial. Para a poliamida 6, encontrou-se que partículas de elastômeros pequenas (menores que 1  $\mu\text{m}$ ) e distâncias entre partículas de cerca de 0,5  $\mu\text{m}$  melhoram as propriedades mecânicas<sup>(51)</sup>.

Nos ensaios mecânicos de tração não se determina a resistência de um material ao impacto, mas obtém-se informações que permitem avaliar qualitativamente o potencial de um material com relação à esta propriedade. Assim, se compararmos diferentes materiais, aquele que apresentar maior capacidade de realizar trabalho mecânico poderá, em princípio, apresentar maior resistência ao impacto.

Os resultados dos ensaios de tração para as blendas de PEPI mostraram que os módulos foram reduzidos em relação à PA 6 devido à presença da borracha, entretanto a elongação e a resistência à tensão apresentaram valores mais baixos que a poliamida pura, ou seja, há uma perda na capacidade das misturas em realizar trabalho mecânico. Este fato nos leva a concluir que a adição de elastômeros de epiclorigidrina à poliamida nas condições de mistura não provoca uma melhora em suas propriedades mecânicas, ou que as condições de processamento não foram satisfatórias para se alcançar tal efeito.

Este resultado possivelmente reflete, entre outras, a morfologia das blendas observadas nas fotomicrografias de transmissão, onde tem-se uma distribuição irregular de domínios de diferentes tamanhos e formas.

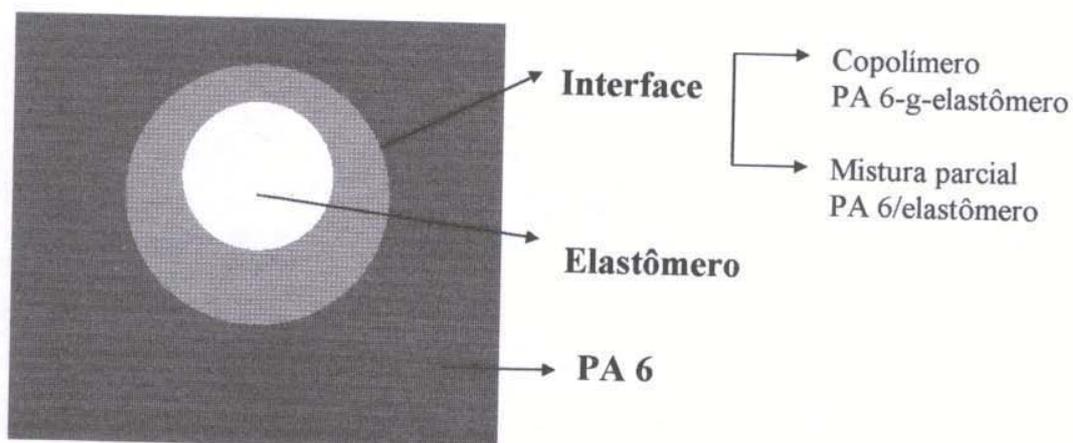
Para as blendas constituídas pelo elastômero ECO, os valores do módulo sofrem uma diminuição acentuada com o aumento do teor do elastômero. A deformação específica também diminui, entretanto de forma menos acentuada que as correspondentes blendas com PEPI para teores do elastômero até 10% em massa (tabelas VIII e IX).

#### IV. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos à partir de diferentes técnicas (DSC, DMA, IV, teste de reatividade, microscopia e ensaios mecânicos) permitiram caracterizar as blendas de PA 6/PEPI e PA 6/ECO de forma a nos possibilitar a proposição de um modelo. A mistura mecânica de poliamida 6 com elastômeros de epiclórídina, resulta em blendas imiscíveis que apresentam algumas particularidades:

1. Há a formação de um copolímero de enxertia PA 6-g-elastômero.
2. Há uma mistura parcial entre a poliamida 6 e o elastômero, sendo a extensão desta mais acentuada para blendas com o copolímero ECO.
3. A morfologia é de fase elastomérica dispersa na matriz de poliamida 6.

Com base nisto propõem-se para a mistura uma distribuição de composição como a esquematizada abaixo, onde a interface é constituída pela mistura parcial PA 6/elastômero e pelo copolímero PA 6-g-elastômero:



Este modelo explica várias observações experimentais:

1. A entalpia e a temperatura de fusão da PA 6 não varia: uma boa parte da poliamida permanece inalterada na mistura.
2. Relaxações ocorrendo a temperaturas intermediárias às transições dos componentes puros: a presença do copolímero PA 6-g-elastômero, bem como da mistura parcial PA 6/elastômero, presentes na região interfacial, devem ser responsáveis por estas relaxações. O aumento da intensidade destas relaxações provavelmente se relaciona à espessura da camada interfacial.
3. O empobrecimento das propriedades mecânicas das misturas em relação à poliamida 6 pode estar refletindo as propriedades da interface. Ainda que o copolímero PA 6-g-elastômero promova uma adesão partícula-matriz, e a fase parcialmente miscível também contribua para a transferência de energia mecânica da matriz para a fase elastomérica, esta última deve ser o ponto de fragilidade. Ou seja, a fase parcialmente miscível PA 6/elastômero apresenta módulo menor que a poliamida pura, porém, não é passível de escoamento.

Por fim, conclui-se que a miscibilidade parcial entre a matriz rígida e a fase elastomérica modificada nem sempre resulta em otimização de propriedades. Certamente ela seria desejável se a “fase miscível” apresentasse, no mínimo, propriedades comparáveis às da matriz.

## ***V. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS***

- \* RMN  $^{13}\text{C}$  do resíduo do teste de Molau para a caracterização do copolímero de enxertia PA 6-g-elastômero.
  
- \* Ensaio de resistência ao impacto das blendas.
  
- \* Obtenção e caracterização das blendas obtidas por outro método de mistura (em solução, por exemplo) e comparação com as correspondentes blendas obtidas por mistura mecânica.

**VI. BIBLIOGRAFIA**

- ( 1 ) Simielli, E. R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; Jan/Mar; 45; 1993.
- ( 2 ) Paul, D. R.; Barlow, J. H. and Keskkula, H.; “Polymer Blends” in “Encyclopedia of Polymer Science and Engineering”; Mark, H. F.; Bikales, N.; Overberger, G. C. and Menges, G. (eds.); 2<sup>nd</sup>; John Wiley & Sons; New York; vol.12; p. 399-461; 1988.
- ( 3 ) Walsh, D. J.; “Polymer Blends” in “Encyclopedia of Comprehensive Polymer Science”; Allen, G.; Bevington, J. C.; Booth, C. and Prince, C.; (eds.); Pergamon Press; Oxford; vol. 2; p. 135-154; 1989.
- ( 4 ) Utracki, L. A.; *Polymer Alloys and Blends*; Hanser Publishers; New York; p. 1-13, 102; 1990.
- ( 5 ) Siqueira, D. F.; Bruns, R. E. e Nunes, S. P.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; Abr/Jun; 15; 1993.
- ( 6 ) Chruma, J. L. and Chapman, R. D.; *Chem. Eng. Prog.*; Jan; 49-54; 1985.
- ( 7 ) Ascitti, S.; Nylon 6; Petronyl Ind. Com.; Depto. de Engenharia; out/95.

- ( 8 ) Bussink, J. and Grampel, V. D.; "Polymer Blends" in "Üllmann's Encyclopedia Industrial Chemistry"; Elvers, B.; Hawkins, S. and Shulz, G. (eds.); 5<sup>nd</sup>; V. C. H.; New York; vol. A 21; p. 289; 1992.
- ( 9 ) Gagnon, S. D.; "Polyether Elastomers" in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; Mark, H. F.; Bikales, N.; Overberger, G. C. and Menges, G. (eds.); 2<sup>nd</sup>; John Wiley & Sons; New York; vol. 06; p. 307-314; 1989.
- ( 10 ) Mchugh, E. A.; Schineider, N. S.; Wilusz, E.; Brennick, J. R.; *Rubb. Plast. News*; 17; 18; 1987.
- ( 11 ) Vanderberg, E. J.; *J. Polym. Sci.*, 7; 525; 1969.
- ( 12 ) Lindfors, K. R.; Pan, S.; Dreyfress, P.; *Macromolecules*; 26; 1919; 1993.
- ( 13 ) Vanderberg, E. J.; *Pure Appl. Chem.*; 48; 295; 1976.
- ( 14 ) Lai, Y. C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 54; 1289; 1994.
- ( 15 ) Zhang, X.; Shimoda, M.; Toyoda, A.; *Polymer*; 35; 4280; 1994.
- ( 16 ) Coran, A. Y.; Patel, R.; Williams-Headd, D.; *Rubb. Chem. Tech.*; 58; 1014; 1985.

- ( 17 ) Cimmino, S.; D'Orazio, I.; Greco, R.; Maglio, G.; Malinconico, M.; Mancarella, M.; Martuscelli, E.; Palumbo, R. e Ragosta, G.; *Polym. Eng. Sci.*; 24; 48; 1984.
- ( 18 ) Borggreve, R. J. M.; Gaymans, R. J.; Shuijter, J.; *Polymer*; 30; 71; 1989.
- ( 19 ) Han, C. D.; Chuang, H. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 30; 2431; 1985.
- ( 20 ) Mantia, F. P.; Valenza, A.; *Eur. Polym. J.*; 25; 553; 1989.
- ( 21 ) Kim, B. K.; Park, S. Y.; Park, S. J.; *Eur. Polym. J.*; 27; 349; 1991.
- ( 22 ) De, S. K., Bhowmick, A. K.; "Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends"; Ellis Horwood Limited; England; 244; 1990.
- ( 23 ) Oshinski, A. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; *Polymer*; 33; 268; 1992.
- ( 24 ) Oshinski, A. J.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; *Polymer*; 33; 284; 1992.
- ( 25 ) Chiang, C.; Chang, F.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 61; 2411; 1996.
- ( 26 ) Cheng, T. I.; Kyu, T.; *Polym. Commun.*; 31; 111; 1990.
- ( 27 ) Takeda, Y.; Paul, D. R.; *Polymer*; 32; 15; 2771; 1991.

- ( 28 ) Koulouri, E. G.; Gravalos, K. G.; Kallitsis, J. K.; *Polymer*; 37; 12; 2555; 1996.
- ( 29 ) Ha, C. S.; Choi, H. Y.; Cho, W. J.; *Polym. Bull.*; 25; 185; 1991.
- ( 30 ) Majumdar, B.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; *Polymer*; 35; 20; 4263; 1994.
- ( 31 ) Adank, V. G.; Goshorn, T. R.; *Angew. Makromol. Chem.*; 16/17; 103; 1971.
- (32 ) Cheng, H. N.; Smith, D. A.; *Makromol. Chem.*; 192; 267; 1991.
- ( 33 ) Biedron, T.; Kubisa, P.; Penczek, S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*; 29; 619; 1991.
- ( 34 ) Ceausescu, E.; Corciovei, M.; Ivan, G.; Danila, E.; Giurginca, M.; Taran, F.; Barbie, T.; *Mat. Plast.*; 26; 5; 1989.
- ( 35 ) Corciovei, M.; Giupitoiu, A.; Taran, F.; *Mat. Plast.*; 27; 98; 1990.
- ( 36 ) Reina, J. A.; Codiz, V.; Mantecon, A.; Serra, A.; *Angew. Makromol. Chem.*; 209; 95; 1993.
- ( 37 ) Zhang, X.; Shimoda, M.; Toyoda, A.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*; 32; 1399; 1994.

- ( 38 ) Galia, M.; Mantecon, A.; Cadiz, V.; Serra, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*; 32; 829; 1994.
- ( 39 ) Dubini, E.; Paglia, E. D.; Betrame, P. L.; Canetti, M.; Seves, A.; Marcandalli, B.; Martuscelli, E.; *Polymer*; 34; 996; 1993.
- ( 40 ) Sadocco, P.; Canetti, M.; Seves, A.; Martuscelli, E.; *Polymer*; 34; 3368; 1993.
- ( 41 ) Fernandes, A. C.; Barlow, J. W.; Paul, D. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 32, 5481; 1986.
- ( 42 ) Fernandes, A. C.; Barlow, J. W.; Paul, D. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 29; 1971; 1984.
- ( 43 ) Clark, J. N.; Higgins, J. S.; Kim, C. K.; Paul, D. R.; *Polymer*; 33; 15; 3137; 1992.
- ( 44 ) Qipeng, G.; *Eur. Polym. J.*; 26; 12; 1333; 1990.
- ( 45 ) Qipeng, G.; *Polym. Commun.*; 31; 217; 1990.
- ( 46 ) Molau, G. E.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*; 3; 4235; 1965.
- ( 47 ) Turi, E. A. ; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*"; Academic Press; New York; 1981.

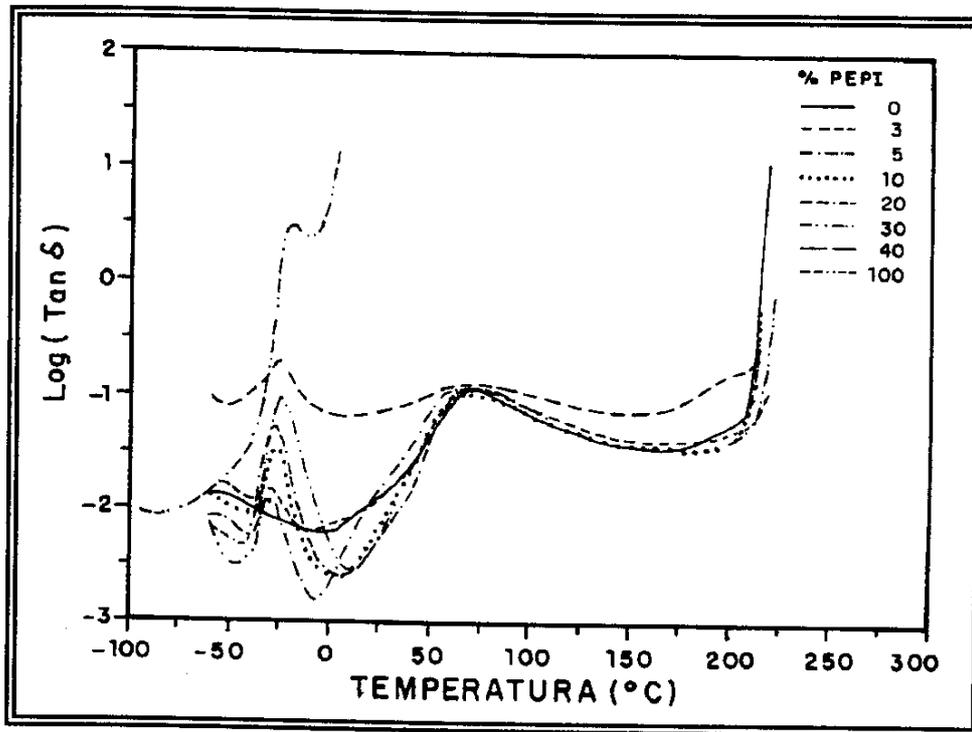
( 48 ) Nunes, S. P.; Schultz, J.; and Peinemann, K. V.; *J. Membrane Sci.*; 106; 49; 1995.

( 49 ) Borggreve, R. J. M.; Gaymans, R. J.; J.; *Polymer*; 30; 63; 1989.

( 50 ) Hahn, M. H.; Hertzberg, R. W.; Manson, J. A.; *J. Mater. Sci.*; 21; 39; 1986.

( 51 ) Wu, S.; *Polymer*; 26; 1855; 1985.

## ANEXOS

Figura I: Curvas de  $\text{Log} \tan \delta \times T$  para blendas de PA 6/PEPI.

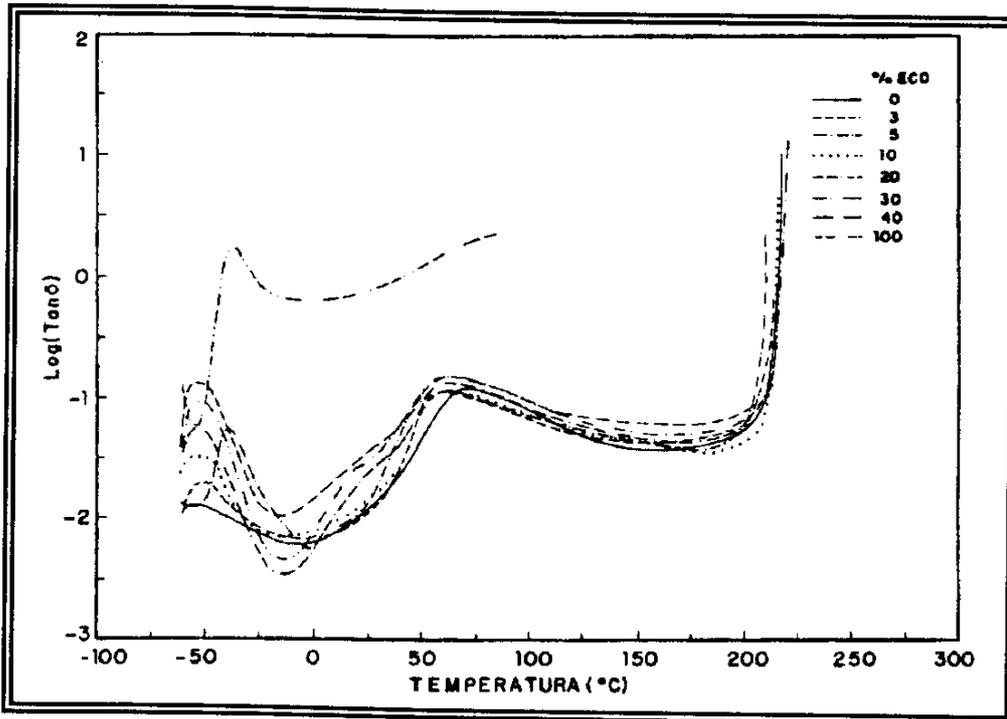


Figura II: Curvas de  $\text{Log} \tan\delta \times T$  para blendas de PA 6/ECO.

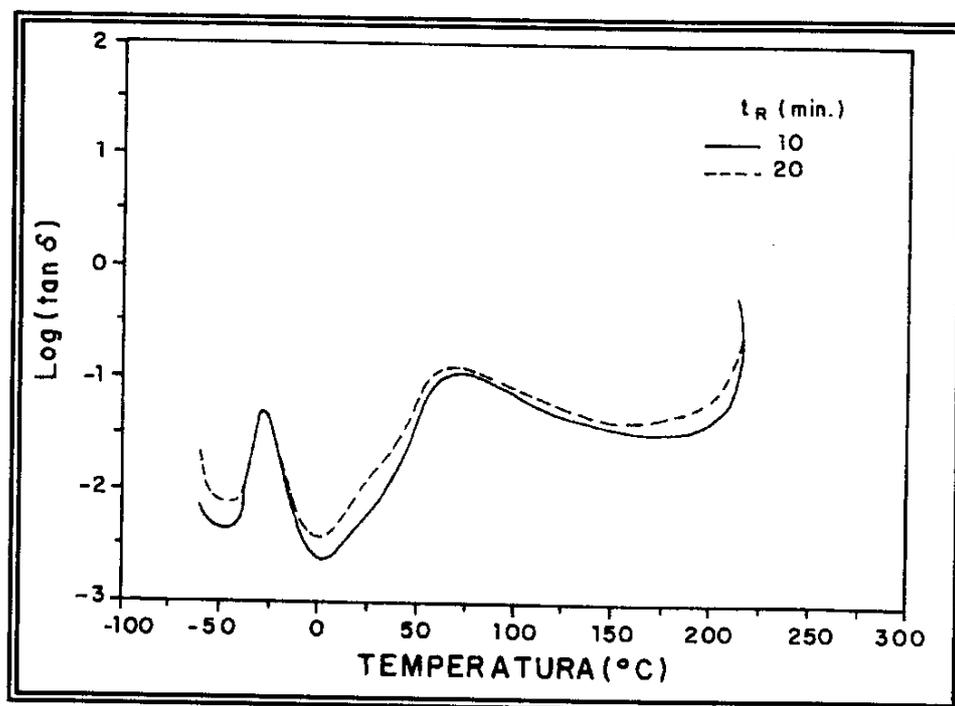


Figura III: Curvas de  $\text{Log} \tan \delta \times T$  para as blendas com diferentes  $t_R$ .