



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Propriedades Mecânicas e Térmicas, Morfologia
e Reologia de Blendas de Poliamida-6 e
Elastômeros”**

Tese de Doutorado

Aluno: Edmir Carone Júnior

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Suzana Pereira Nunes

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Gonçalves

Junho/1999

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

C222p	Carone Junior, Edmir
	Propriedades mecânicas e térmicas, morfologia e reologia de blendas de poliamida-6 e elastômeros / Edmir Carone Junior. - - Campinas, SP: [s.n.], 1999.
	Orientadora: Suzana Pereira Nunes. Co-orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.
	Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
	1. Borracha natural. 2. Copolímero <i>core-shell</i> . 3. Compatibilização. I. Nunes, Suzana Pereira. II. Gonçalves, Maria do Carmo. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

UNIDADE	I Q
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	C222p
V.	Ex. 1
TOMBO BC/	40930
PROC.	278/00
C	☐
D	☒
PREÇO	\$11,00
DATA	13/04/00
N.º CPD	

Virtua

CM-00138983-1

Dedico esta tese à minha amada
esposa Rosana, pela paciência
e pelas palavras de incentivo durante
todo o tempo. Aos meus pais Edmir e Vera,
pelo carinho que sempre me despenderam
e meus avós Lourenço e Maximina pela
convivência e experiência de vida que me transmitiram.
E acima de tudo a Deus, de quem vem toda a sabedoria.

AGRADECIMENTOS

Às Profs. Suzana e Maria do Carmo pela orientação, apoio e amizade.

Aos Profs. Paul e Keskkula pela orientação, confiança, amizade e experiências transmitidas durante o estágio no exterior.

À Prof. Maria Isabel Felisberti, pela amizade e constante auxílio na interpretação dos resultados das análises térmicas.

Aos Profs. Marco Aurélio de Paoli e Fernando Galembeck por permitirem o uso de alguns equipamentos.

Ao Eng. Suzuki, da Fragon Produtos para Indústria de Borracha Ltda., à Petronyl Ind. e Com. de Poliamidas S.A., e ao pessoal da GE Plastics pelo fornecimento dos materiais utilizados neste trabalho.

Ao meu aluno de iniciação científica e futuro engenheiro químico Uiram Kopcak pela ajuda na preparação e na medida das propriedades mecânicas de alguns materiais.

Aos amigos Leonardo, Toru, Greg, Ryan, Wes e Nao pela amizade, discussões e dedicação em me ensinar a operar os diversos equipamentos de processamento e caracterização de polímeros na Universidade do Texas.

À Renata e Cássia pelas análises térmicas e dinâmico-mecânicas.

Ao Mário da oficina de mecânica fina pela construção do molde para a prensagem.

Ao pessoal das oficinas mecânicas, de manutenção, eletrônica e vidraria pelo suporte técnico.

À Denise, Gislaine, Grazielle, Jair, Maurício e Rita pelo convívio agradável e pelo ambiente de amizade do nosso laboratório.

Ao pessoal do laboratório da Prof. Valéria e Bel, pela amizade e conversas durante o cafezinho.

E enfim, a todos aqueles que de alguma maneira colaboraram para o enriquecimento deste trabalho.

RESUMO

Blendas de poliamida-6 (PA-6) e elastômeros é o tema central desta tese. O trabalho pode ser subdividido em três partes principais de acordo com o tipo de borracha utilizada, sendo que cada parte possui diferentes objetivos. Na primeira parte, foram exploradas as propriedades mecânicas e a morfologia de fases de blendas ternárias de poliamida-6 com borracha (copolímero aleatório de etileno e propileno modificado com anidrido maleico (EPR-*g*-MA) ou misturas do copolímero bloco de estireno-etileno-butileno-estireno e deste mesmo copolímero modificado com anidrido maleico (SEBS/SEBS-*g*-MA)) e um polímero acrílico imidizado (IA) rígido e com comportamento de fratura frágil. O objetivo desta etapa foi investigar blendas que possuem partículas elastoméricas e rígidas independentemente dispersas na matriz de PA-6. O teor de borracha foi mantido constante em 20% enquanto a razão entre o IA e a PA-6 foi variada. Blendas supertenazes contendo EPR-*g*-MA mostraram aumentos simultâneos de rigidez e tenacidade quando IA foi adicionado dentro de um certo intervalo de composição. As boas propriedades de impacto a baixas temperaturas foram mantidas com a adição de IA até um certo nível crítico. Aumentos similares na rigidez e na resistência ao impacto a temperatura ambiente foram observadas para blendas de PA-6 tenacificadas com SEBS, porém as propriedades de impacto a baixas temperaturas foram comprometidas.

Na segunda parte, a reologia, propriedades térmicas e dinâmico-mecânicas e a morfologia de fases de blendas de poliamida-6 e borracha natural (BN) foram exploradas. O objetivo foi investigar a formação *in situ* de um copolímero *graft* entre a BN e a PA-6 durante o processamento. A adição de anidrido maleico (AM) à borracha foi feita antes da mistura com a PA-6. Durante o processamento o anidrido maleico pode reagir tanto com a BN como com a PA-6 levando à formação de um copolímero *graft*. O teste de Molau foi usado para confirmar a formação deste copolímero *graft*. A compatibilização foi evidenciada também através da reologia, propriedades térmicas bem como através da análise dinâmico-mecânica. A análise da morfologia das blendas mostrou uma redução significativa no tamanho de partícula quando AM foi adicionado à borracha.

No último bloco, o copolímero poli(óxido de etileno-*b*-poliamida 6), PEBAX®, foi testado como agente compatibilizante para blendas de PA-6 e um modificador de impacto *core-shell* contendo núcleos de borracha *n*-butil acrílica e coroa acrílica. Até o momento existem apenas duas estratégias químicas para se obter modificadores *core-shell* efetivos para a tenacificação da PA-6: (i) através da adição de compatibilizantes capazes de interagir com a coroa acrílica e reagir quimicamente com a PA-6 ou (ii) através da modificação da coroa de modo a torná-la reativa com a matriz. O objetivo nesta etapa foi investigar se boas dispersões de *core-shell* poderiam ser obtidas através de interações físicas. As propriedades mecânicas e a reologia de blendas de PA-6/*core-shell* foram estudadas. A análise morfológica destas blendas indicou que a adição de PEBAX®, o qual pode interagir fisicamente tanto com a matriz como com a coroa acrílica através de seus blocos de poli(óxido de etileno), melhorou consideravelmente a dispersão dos aglomerados do *core-shell* na matriz de PA-6.



ABSTRACT

Blends of polyamide-6 (PA-6) and elastomers is the central subject of this thesis. The work can be subdivided in three parts according to the type of rubber used, each part has specific objectives. In the first part, the mechanical properties and phase morphology of ternary blends of polyamide 6 with rubber, e.g., maleated ethylene-propylene random copolymer (EPR-*g*-MA) or maleated styrene-(ethylene-*ran*-butylene)-styrene (SEBS-*g*-MA), and a rigid but brittle imidized acrylic polymer (IA) are explored. The objective was to investigate blends which have independently dispersed rubber and rigid polymer particles in a polyamide 6 matrix. The amount of rubber was fixed at 20%, while the IA to polyamide 6 ratio was varied. Addition of imidized acrylic polymer particles to nylon 6 toughened by EPR-*g*-MA particles leads to increased stiffness and room temperature impact strength and does not change the ductile-to-brittle transition temperatures up to a critical level. Similar improvements on stiffness and room temperature impact strength were found for nylon 6 toughened by SEBS-type rubber, however the same good low temperature impact properties were not observed.

In the second part, the rheology, thermal and dynamic-mechanical properties and phase morphology of blends of polyamide 6 with natural rubber are explored. The objective was to investigate *in situ* formation of a graft copolymer between natural rubber and polyamide 6 during processing. Addition of maleic anhydride to the rubber phase was done prior to blending with polyamide 6. During processing maleic anhydride can react with both natural rubber and polyamide 6 leading to a graft copolymer formation. Molau test was used to confirm the graft copolymer formation. Rheology and thermal properties as well as dynamic-mechanical analysis also indicated the graftization. Blend morphology analysis showed a significant reduction in particle size with the addition of maleic anhydride to the rubber phase.

In the last part, the copolymer poly(ethylene oxide-*b*-amide 6), PEBAX[®], was tested as a compatibilizer agent for blends of PA-6 and a core-shell copolymer formed by a *n*-butyl acrylate core and an acrylic shell. At this time, there are only two chemical strategies to obtain core-shell modifiers effective for toughening PA-6: (i) addition of a compatibilizers that are able to interact with the acrylic shell and chemically react with

PA-6 or (ii) modifying the shell so that it can react with the matrix. The objective in this part of the work was to investigate if good core-shell dispersions could be obtained by physical interactions. Mechanical properties and rheology of the PA-6/core-shell blends were studied. Morphology analysis of these blends indicated that the dispersion of the core-shell particles was improved with the addition of PEBAX, which can interact physically with both matrix and shell through its poly(ethylene oxide) blocks.



CURRICULUM VITAE

EDMIR CARONE JÚNIOR

Brasileiro, casado, data de nascimento: 01/02/1969.

EDUCAÇÃO

- | | |
|--|----------------|
| Doutorado em Química | Jun/1999 |
| Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) | Campinas, SP |
| Título da Tese: "Propriedades Mecânicas e Térmicas, Morfologia e Reologia de Blendas de Poliamida 6 e Elastômeros" | |
| Orientadoras: Dr. Suzana P. Nunes and Dr. Maria do Carmo Gonçalves. | |
|
Mestrado em Química |
Abril/1995 |
| Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) | Campinas, SP |
| Título da Dissertação: "Blendas de Poliamidas e Poli-(metacrilato de metila)" | |
| Orientadora: Suzana P. Nunes. | |
|
Bacharelado em Química |
Dez/1992 |
| Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) | Campinas, SP |
|
Técnico em Química |
Dez/1986 |
| Escola Técnica Estadual "Conselheiro Antônio Prado" | Campinas, SP |
-

EXPERIÊNCIA NO EXTERIOR

- | | |
|--|----------------------|
| University of Texas at Austin | Austin, TX |
| Center for Polymer Research, College of Chemical Engineering | |
| "Programa: Doutorado Sanduíche" | Jul/1997 – Maio/1998 |
| Título do projeto: "Toughening Agents for Nylon 6". | |
| Orientador: Dr. Donald R. Paul. | |

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Iniciação Científica (área: Físico-Química)

Mar/1992 - Fev/1993

Título do projeto: "Avaliação da Miscibilidade Polímero-Polímero por Emissão Acústica".

Orientadora: Suzana P. Nunes.

Estágio Técnico

Mar - Out/1987

BTR do Brasil

Sumaré, SP.

Trabalhando com medidas de reologia de torque e dureza de elastômeros.

EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Campinas, SP.

Auxiliar Didático – Cursos de Graduação:

Química Inorgânica Experimental I

Mar - Jul/1995

Química Orgânica Experimental II

Ago - Dez/1998

Estágio de Capacitação Docente

Química Orgânica Experimental I

Mar - Jul/1997

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

"Blends of Poly(Methyl Methacrylate) and Polyamides"

(com M. I. Felisberti e S. P. Nunes),

Journal of Materials Science **33** (1998) 3729-3725.

"Effect of Adding an Imidized Acrylic Polymer to Super Tough Nylon 6 on Stiffness and Toughness"

(com T. Harada, R. A. Kudva, H. Keskkula e D. R. Paul)

Aceito para publicação na *Polymer*.

"*In situ* compatibilization of Polyamide 6/Natural Rubber Blends with Maleic Anhydride"

(com U. Kopcak, M. C. Gonçalves e S. P. Nunes). Submetido à *Polymer*.

"Blends of Nylon 6 and a Core-Shell Impact Modifier Compatibilized with Poly(ethylene oxide-*b*-amide 6)"

(com S. P. Nunes). Em andamento.

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS NACIONAIS

"Morfologia e Propriedades Termo-Mecânicas de Blendas de Nylon-6 e PMMA"

(com S. P. Nunes)

17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) Maio/1994

"Compatibilização de Blendas de Poliamida-6 e PMMA"

(com S. P. Nunes)

19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) Maio/1996

"Blendas de poliamida-6 e borracha natural"

(com U. Kopcak and S. P. Nunes)

4º Congresso Brasileiro de Polímeros (ABPol) Out/1997

"Blendas de Poliamida-6 e Modificador de impacto "Core-Shell" Compatibilizadas com Poli(Óxido de Etileno- *b*- amida-6)"

(com S. P. Nunes e M. C. Gonçalves)

22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) Maio/1999

APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS

"Morphology of Nylon-6/PMMA Blends"

(com S. P. Nunes).

2º Simpósio Íbero-Americano de Polímeros, 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros and 6º Colóquio Internacional de Macromoléculas. Set/1994

RESUMO DE ATIVIDADES DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Resistência ao impacto em função da temperatura para blendas de poliamida e borracha.	3
Figura 2: Esquema das reações da poliamida com grupos anidrido maleico.	12
Figura 3: Mercado de plásticos de engenharia de 1997. (fonte: Revista Plástico Moderno, Junho 1998).	16
Figura 4: Consumo de poliamida injetada. (fonte: Revista Plástico Moderno, Julho 1997).	17
Figura 5: Possíveis reações entre o anidrido maleico, a borracha natural e a poliamida, que podem ocorrer durante o processo de mistura.	20
Figura 6: Esquema proposto do mecanismo de ação do PEBAX®. (a) Blendas de poliamida-6 e PMMA sem compatibilizante, mostrando a ausência de interações na interface, (b) blendas de PA-6 e PMMA compatibilizadas por PEBAX®, partículas aderidas à matriz e (c) a compatibilização de blendas de poliamida-6 e modificadores de impacto core-shell com coroa de PMMA.	22
Figura 7: Torque das blendas de PA-6/IA (Δ), PA-6/EPR-g-MA (O) e PA-6/EPR-g-MA/IA ($\square$).	34
Figura 8: Diferentes extremidades dos corpos de prova do ensaio de impacto.	35
Figura 9: Módulo de Young (a) e resistência ao impacto à temperatura ambiente (b) de blendas de PA-6/EPR-g-MA em função da concentração de EPR-g-MA.	36
Figura 10: Efeito da temperatura na resistência ao impacto de blendas de PA-6/EPR-g-MA em função da composição de EPR-g-MA.	37
Figura 11: (a) Módulo de Young de blendas binárias de PA-6/IA (0 % de EPR-g-MA) e ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA e (b) resistência ao impacto à temperatura ambiente de blendas ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA em função da concentração de IA.	39
Figura 12: Resistência ao impacto à temperatura ambiente em função do módulo de Young de blendas ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA contendo 20% de IA.	40
Figura 13: Efeito da temperatura na resistência ao impacto das blendas ternárias em relação a blenda binária PA-6/EPR-g-MA 80/20.	41
Figura 14: Diagramas de tensão versus deformação para a poliamida-6, polímero acrílico imidizado (IA) e algumas blendas a base de EPR-g-MA.	42
Figura 15: Calor de fusão das blendas binárias de PA-6/IA ($\bullet$) e ternárias PA-6/EPR-g-MA/IA ($\circ$) em função da composição de IA, calculado a partir da área sob a curva do pico de fusão da PA-6.	43
Figura 16: (a) Módulo de Young e (b) resistência ao impacto à temperatura ambiente de blendas de PA-6/SEBS/SEBS-g-MA/IA em função da concentração de IA.	45
Figura 17 Efeito da temperatura na resistência ao impacto de blendas de PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA)/IA contendo 20% de SEBS/SEBS-g-MA 15/5 com as seguintes composições de IA: (a) 5%, (b) 10% e (c) 15%. Cada uma destas blendas foi comparada à blenda PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5) 80/20.	46
Figura 18: Micrografias da blenda de PA-6 e IA contendo (a) 12,5%, (b) 20% e (c) 40% de IA, obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão. As fases de poliamida foram coradas com PTA e aparecem escuras. As barras representam 1 μ m.	48

Figura 19: Micrografias de blendas ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão.	49
Figura 20: Micrografias de blendas de PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5)/IA obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão.	50
Figura 21: Efeito da concentração de IA no diâmetro médio de partícula, $\bar{d}_w$, da fase dispersa de borracha (●) e da fase de IA (■) para blendas contendo (a) EPR-g-MA e (b) SEBS/SEBS-g-MA (15/5).	51
Figura 22 Efeito da concentração de IA na razão de aspecto da fase dispersa de borracha (●) e da fase de IA (■) para blendas contendo (a) EPR-g-MA e (b) SEBS/SEBS-g-MA (15/5).	52
Figura 23: Razão entre o número total de moles de anidrido (da borracha e do IA) e dos grupos amina terminais da PA-6 em função da concentração de IA para blendas ternárias PA-6/borracha/IA contendo 20% de borracha. A razão molar anidrido/amina foi calculada utilizando-se os dados da Tabela 1.	56
Figura 24: Razão entre o número total de moles de anidrido e dos grupos amina terminais da PA-6 para blendas binárias PA-6/EPR-g-MA e PA-6/IA em função da porcentagem em massa da fase dispersa. Estes pontos representam a razão PA-6/fase dispersa na primeira extrusão, conforme indicado pelos protocolos de mistura apresentados na Tabela 2.	57
Figura 25: Torque das blendas de PA-6/BN (●) e PA-6/(BN + 3% AM) (■) obtido no reômetro de torque Haake.	60
Figura 26: Torque das blendas de PA-6/(BN + 3% AM)/BPO em função da composição de BPO, a qual está expressa em relação à massa de borracha.	60
Figura 27: Módulo de Young para blendas de PA-6/BN (●) e PA-6/(BN + 3% AM) (■).	61
Figura 28: Deformação específica na ruptura para blendas de PA-6/BN (●) e PA-6/(BN + 3% AM) (■)	62
Figura 29: Tensão de ruptura para blendas de PA-6/BN (●) e PA-6/(BN + 3% AM) (■).	63
Figura 30: Resistência ao impacto à temperatura ambiente para blendas de PA-6/BN.	63
Figura 31: Resistência ao impacto a temperatura ambiente para blendas binárias de PA-6/BN-g-MMA	64
Figura 32: Resistência ao impacto a temperatura ambiente para blendas de PA-6/BN-g-MMA/SMA (com 8% de anidrido maleico).	65
Figura 33: Módulo de Young de blendas de PA-6/(BN + 3% AM)/BPO em função da composição de BPO. A composição de BPO está expressa em relação à massa de borracha.	66
Figura 34: Deformação específica e tensão na ruptura para blendas de PA-6/(BN + 3% AM)/BPO em função da composição de BPO. A composição de BPO está expressa em relação à massa de borracha.	67
Figura 35: Curvas de perda de massa em função da temperatura para a PA-6, BN com e sem AM e algumas blendas destes materiais obtidas por análise termogravimétrica (TGA).	68
Figura 36: Curvas de módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura para blendas de (a) PA-6/BN e (b) PA-6/(BN + 3% AM).	69
Figura 37: Curvas de módulo de perda, E'' , em função da temperatura para blendas de (a) PA-6/BN e (b)	

PA-6/(BN + 3% AM).	70
Figura 38: Soluções do Teste de Molau em ácido fórmico depois de 30 dias de repouso: (a) PA-6/BN 75/25 e (b) PA-6/(BN + 3% AM).	72
Figura 39: Micrografias das blendas e PA-6/BN (a) 85/15 e (b) 75/25 e das blendas de PA-6/(BN + 3% AM) (c) 85/15 e (d) 75/25 obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão. As fases de borracha foram coradas com O_3O_4 e aparecem escuras. As barras representam $0,583\mu m$ em (a) e (c) e $1,0\mu m$ em (b) e (d).	74
Figura 40: Micrografias das blendas de PA-6/BN (a) 85/15 e (b) 75/25 e das blendas de PA-6/(BN + 3% AM) (c) 85/15 e (d) 75/25 obtidas ao microscópio eletrônico de varredura. Os tamanhos das barras estão expressos em μm .	75
Figura 41: Distribuição do tamanho de partícula de borracha calculado a partir das micrografias das blendas obtidas ao MET.	76
Figura 42: Diâmetro médio de partícula calculado a partir das micrografias das blendas obtidas ao MET.	77
Figura 43: Micrografias das blendas de PA-6/(BN + 3% AM) 85/15 contendo (a) 0,25, (b) 0,8 e (c) 2,5 % de BPO, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura.	78
Figura 44: Micrografias do copolímero BN-g-MMA com 50% de PMMA obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão com ampliações de (a) 4.000 X e (b) 20.000 X. As fases de borracha foram coradas com O_3O_4 e aparecem escuras.	79
Figura 45: Micrografias das blendas de PA-6/BN-g-MMA/SMA com 8% de AM nas composições (a) 70/30/0, (b) 65/30/5, (c) 53/45/2 e (d) 50/45/5, obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão. As fases de borracha foram coradas com O_3O_4 e aparecem escuras.	80
Figura 46: Torque das blendas de PA-6/EXL2330/PEBAX® com quantidades fixas de EXL2330 em função da composição de PEBAX®.	81
Figura 47: Torque das blendas de PA-6/EXL2330/SMA (25% AM) com 20% de EXL2330 em função da composição de PEBAX®.	82
Figura 48: (a) Módulo de Young e (b) deformação específica na ruptura de blendas binárias de PA-6/PEBAX® e ternárias de PA-6/EXL 2330/PEBAX® em função da composição de PEBAX®.	83
Figura 49: Tensão de ruptura de blendas binárias de PA-6/PEBAX® e ternárias de PA-6/EXL 2330/PEBAX® em função da composição de PEBAX®.	84
Figura 50: Módulo de Young de blendas ternárias de PA-6/EXL2330/SMA (25% de AM) com 20% de EXL2330 em função da composição de SMA.	85
Figura 51: Deformação específica e tensão de ruptura de blendas ternárias de PA-6/EXL 2330/SMA (25% de AM) com 20% de EXL2330 em função da composição de SMA.	86
Figura 52: Micrografias das blendas de PA-6/EXL2330/PEBAX® (a) 70/30/0 e (b) 65/30/5 obtidas no microscópio eletrônico de transmissão. A matriz de PA-6 foi corada com PTA e aparece escura.	87

CONTEÚDO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. PROCESSAMENTO DAS BLENDA: DESENVOLVIMENTO DE MORFOLOGIA E REOLOGIA.	4
1.2. MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO EM BLENDA DE POLIAMIDA/BORRACHA	6
1.3. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE BLENDA DE POLIAMIDA E ELASTÔMEROS	8
1.3.1. CONCENTRAÇÃO DE BORRACHA	9
1.3.2. TAMANHO DE PARTÍCULA	9
1.3.3. INTERFACE PARTÍCULA-MATRIZ	11
1.3.4. TIPO DE BORRACHA	14
1.3.5. A MATRIZ DE POLIAMIDA	14
1.4. A POLIAMIDA COMO PLÁSTICO DE ENGENHARIA	16
1.5. OBJETIVOS	18
1.5.1. ADIÇÃO DE UM POLÍMERO ACRÍLICO IMIDIZADO A BLENDA SUPERTENAZES DE POLIAMIDA-6: EFEITO SOBRE A RIGIDEZ E TENACIDADE	18
1.5.2. COMPATIBILIZAÇÃO IN SITU DE BLENDA DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL	19
1.5.3. BLENDA DE POLIAMIDA-6 E COPOLÍMEROS CORE-SHELL	20
2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1. BLENDA DE PA-6/EPR-g-MA/IA E PA-6/SEBS/SEBS-g-MA/IA	24
2.1.1. MATERIAIS	24
2.1.2. REOLOGIA	24
2.1.3. PREPARAÇÃO DAS BLENDA	26
2.1.4. PROPRIEDADES MECÂNICAS	26
2.1.5. MORFOLOGIA	26
2.1.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	27
2.2. BLENDA DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL	28
2.2.1. MATERIAIS	28
2.2.2. PREPARAÇÃO DE BLENDA DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL	28
Reologia	29

Propriedades mecânicas	29
Análise dinâmico-mecânica (DMA)	29
Análise termogravimétrica (TGA)	29
Análise Morfológica	30
Teste de Molau	30
2.2.3. EXTRUSÃO E INJEÇÃO DE BLENDS DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL	30
2.2.4. BLENDS DE POLIAMIDA-6 E BN- <i>g</i> -MMA	31
Análise morfológica	31
2.3. BLENDS DE PA-6/CORE-SHELL	31
2.3.1. MATERIAIS UTILIZADOS	31
2.3.2. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS	32
2.3.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS	32
2.3.4. ANÁLISE MORFOLÓGICA	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1. ADIÇÃO DE UM POLÍMERO ACRÍLICO IMIDIZADO A BLENDS SUPERTENAZES DE POLIAMIDA-6	34
3.1.1. BLENDS A BASE DE EPR- <i>g</i> -MA	34
Reologia	34
Blends binárias de PA-6/EPR- <i>g</i> -MA	35
Blends binárias de PA-6/IA e ternárias PA-6/EPR- <i>g</i> -MA/IA	38
Calorimetria Diferencial de Varredura	42
3.1.2. BLENDS A BASE DE SEBS- <i>g</i> -MA	44
3.1.3. MORFOLOGIA	46
Blends binárias de PA-6/IA	46
Blends ternárias de PA-6/borracha/IA	47
3.1.4. EFEITO DO PROTOCOLO DE MISTURA	54
3.2. COMPATIBILIZAÇÃO <i>IN SITU</i> DE BLENDS DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL	59
3.2.1. REOLOGIA	59
Influência da reticulação da Borracha Natural	61
3.2.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS	62
Blends de PA-6/BN e PA-6/(BN + 3 % de AM)	62
Blends de PA-6/BN- <i>g</i> -MMA/SMA (com 8% de AM).	64
Blends com Peróxido de Benzoíla	66

3.2.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	67
3.2.4. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	68
3.2.5. TESTE DE MOLAU	71
3.2.6. MORFOLOGIA	73
Blendas de PA-6/BN	73
Blendas de PA-6/(BN + 3% AM) contendo BPO	77
Blendas de PA-6/BN-g-MMA/SMA	78
3.3. BLENDS DE PA-6 E COPOLÍMEROS CORE-SHELL	81
3.3.1. REOLOGIA	81
3.3.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS	83
3.3.3. MORFOLOGIA	87
<u>4. CONCLUSÕES</u>	<u>88</u>
4.1. ADIÇÃO DE UM POLÍMERO ACRÍLICO IMIDIZADO A BLENDS SUPERTENAZES DE POLIAMIDA-6	88
4.2 COMPATIBILIZAÇÃO <i>IN SITU</i> DE BLENDS DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL	88
4.3 BLENDS DE POLIAMIDA-6 E COPOLÍMEROS CORE-SHELL	89
<u>5. BIBLIOGRAFIA</u>	<u>90</u>
<u>APÊNDICE A</u>	<u>96</u>
<u>APÊNDICE B</u>	<u>97</u>

1. INTRODUÇÃO

Poliamidas (PA) são polímeros termoplásticos de engenharia muito atrativos, que vêm sendo utilizados em um grande número de aplicações desde que se tornaram disponíveis como materiais moldados e extrudados. Algumas das proeminentes propriedades das poliamidas incluem a sua alta resistência mecânica e rigidez, resistência química e à abrasão, alto ponto de fusão e baixo coeficiente de fricção¹⁻³. Medidas de resistência ao impacto de amostras não entalhadas e a determinação da área sob a curva tensão-deformação classificam as poliamidas como materiais tenazes. Quando absorvem água, as poliamidas são plastificadas e se tornam ainda mais resistentes ao impacto⁴. Como consequência destas boas propriedades, peças moldadas de poliamidas vêm sendo bastante utilizadas em indústrias mecânicas e elétricas bem como em artigos de construção. No setor automobilístico, as poliamidas são os polímeros de engenharia que têm sido mais utilizados e o seu emprego cada vez mais crescente; resinas a base de poliamidas têm sido empregadas na parte interior e exterior de veículos bem como em substituição a peças do motor originalmente fabricadas em metal¹.

Para algumas aplicações mais específicas, entretanto, poliamidas apresentam algumas deficiências que limitam a sua utilização. Exemplo disso é a sua alta sensibilidade ao entalhe, ou seja, poliamidas apresentam baixa resistência ao impacto (em torno de 60 J/m) em testes com amostras entalhadas, além de apresentarem comportamento de fratura frágil em baixas temperaturas. Alta resistência ao impacto em amostras não entalhadas em contraste com baixa tenacidade em amostras entalhadas sugerem que as poliamidas apresentam uma grande resistência à iniciação da trinca, porém uma baixa resistência à propagação da trinca⁴. Resistência à propagação da trinca é importante em peças moldadas que apresentam cantos vivos ou quando a peça é arranhada ou parcialmente danificada.

Poliamidas podem ser tenacificadas através da adição de água como plastificante ou através da sua copolimerização. Entretanto, com estes métodos, o aumento da resistência ao impacto é pequeno e conseguido com uma considerável redução do módulo de elasticidade³. A incorporação de uma fase elastomérica apropriada tem sido

o método mais eficiente na tenacificação de poliamidas, obtendo-se materiais extremamente tenazes⁶⁻¹⁸. Através deste método um grande aumento de tenacidade é obtido, enquanto que diminuição da resistência à tração e do módulo é inversamente proporcional à concentração de borracha. Valores muito altos de resistência ao impacto (em torno de 1000 J/m) são obtidos através da adição de borracha, e as blendas assim obtidas podem ser chamadas de *supertenazes*.

Uma vez que existe uma grande diferença de polaridade entre a poliamida e a maioria das borrachas, boas dispersões da fase elastomérica podem ser obtidas apenas depois da modificação da interface. Dois tipos de modificação são mais comuns em trabalhos encontrados na literatura. O primeiro envolve a inserção de grupos ativos na borracha, os quais podem reagir com a poliamida durante o processamento. Anidrido maleico (AM) é um composto bastante utilizado para este fim, pois pode reagir tanto com a borracha quanto com a matriz de poliamida. No segundo tipo de modificação, um terceiro componente, geralmente um copolímero bloco ou *graft*, é adicionado e, na maioria dos casos, interage fisicamente com um dos componentes e reage com o outro. Nos dois métodos, ocorre uma diminuição da tensão interfacial entre as partículas de borracha e a matriz de poliamida, retardando a coalescência das partículas e contribuindo para uma boa dispersão. Pode-se encontrar na literatura^{13,19,20} que o tamanho de partículas adequado para a obtenção de blendas de poliamida e borracha com alta tenacidade é da ordem de 0,1 – 2,0 μm .

Blendas de poliamidas modificadas com borracha apresentam duas novas transições na curva tenacidade *versus* temperatura, uma próxima à T_g da borracha e outra entre a T_g da borracha e a T_g da poliamida, chamada de temperatura de transição frágil-dútil T_{BT} , conforme pode ser observado na Figura 1. O modificador de impacto se torna ativo apenas acima de T_g da borracha (região B). Nas amostras testadas, o branqueamento devido a tensão aplicada é aparente apenas na região próxima ao entalhe. A absorção de energia é principalmente devido à deformação durante a iniciação da trinca e muito pouco devido à sua propagação. A propagação da trinca é instável na região B. Na T_{BT} (região C), não apenas a área próxima ao entalhe mas toda a superfície de fratura das amostras testadas, apresentam branqueamento devido a tensão e a propagação da trinca é estável^{8,11,21,22}. A energia de deformação que é

armazenada na amostra até o momento da fratura se torna igual a energia dissipada na criação da superfície de fratura²³.

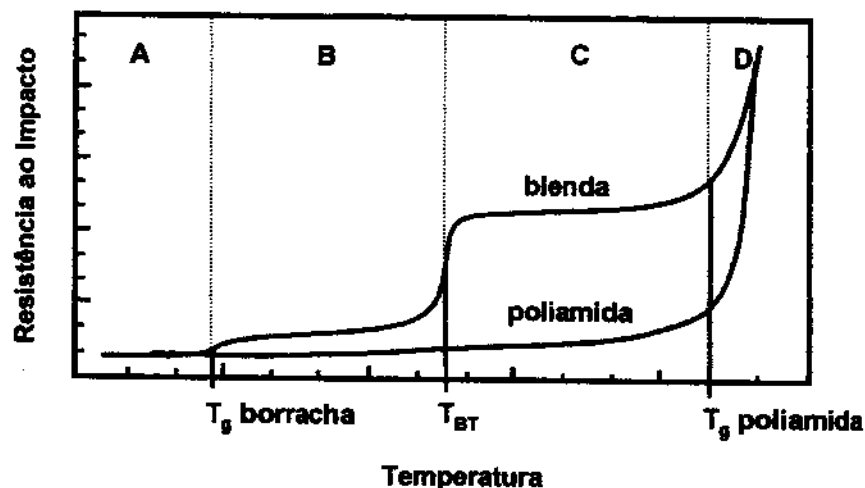


Figura 1: Resistência ao impacto em função da temperatura para blendas de poliamida e borracha.

Os parâmetros mais importantes que apresentam influência na tenacificação de poliamidas por borracha são:

- a concentração de borracha,
- o tamanho de partícula,
- a distribuição das partículas de borracha e
- o tipo de borracha.

Nas demais seções deste capítulo, os aspectos teóricos mais importantes envolvidos em misturas de poliamidas com elastômeros serão destacados. A importância atual das poliamidas como polímero de engenharia também será discutida e, no final do capítulo, os principais objetivos desta tese serão descritos em detalhe. As abreviaturas e símbolos mais utilizados nesta tese estão apresentados no Apêndice A, que pode ser consultado durante a leitura das seções posteriores.

1.1. PROCESSAMENTO DAS BLENDA: DESENVOLVIMENTO DE MORFOLOGIA E REOLOGIA.

Blendas de poliamidas e borracha são, na sua maior parte, obtidas através de processamento por extrusão. O processo de mistura apresenta dois fatores importantes: o rompimento e a distribuição das partículas de borracha. A distribuição das partículas é governada pela reorientação do fundido²⁴. A quantidade de reorientação induzida durante o processamento depende muito do tipo de aparato utilizado. Blendas de poliamida e borracha são geralmente preparadas em extrusoras de rosca dupla, as quais apresentam altas taxas de cisalhamento, obtendo-se uma quantidade considerável de reorientação do fundido. Além das extrusoras de rosca dupla, outros equipamentos também são utilizados, como as extrusoras de rosca simples e os misturados internos (tipo Banbury).

O princípio básico envolvido na deformação de partículas é o seguinte. Quando a tensão, gerada pelo arraste viscoso do meio, que atua na partícula, se torna maior que o efeito coesivo da tensão interfacial, a partícula se rompe²⁷⁻²⁹. Todavia, existe um compromisso entre o rompimento e a coalescência entre as partículas durante o processamento.

O rompimento das partículas, de acordo com a teoria proposta inicialmente por Taylor²⁵⁻²⁹ através de estudos de deformação e desintegração de fluidos Newtonianos, é governado por forças viscosas e forças interfaciais. O número de Weber (We) fornece a razão entre as forças viscosas e interfaciais:

$$W_e = \frac{\text{forças viscosas}}{\text{forças interfaciais}} = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma/R} \quad \text{equação 1}$$

onde η_m é a viscosidade da matriz, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, σ é a tensão interfacial e R o raio da partícula. O número de Weber depende também da razão de viscosidades das fases, se o fluxo é por cisalhamento ou longitudinal, da natureza viscoelástica^{30,31} e da concentração da segunda fase³². Boas dispersões são obtidas quando a viscosidade da matriz é alta, a taxa de cisalhamento é alta, a tensão interfacial é baixa e a razão de viscosidade fase dispersa/matriz (η_d/η_m) é próxima à unidade^{12, 25-29,33}.

A coalescência de partículas está relacionada às colisões entre as partículas dispersas durante o processamento^{34,35}, de acordo com a teoria de Smoluchowski, desenvolvida para suspensões coloidais aquosas³⁶. Estas teorias em geral prevêem um aumento no tamanho da fase com a concentração da fase dispersa devido a um aumento na probabilidade de colisões quando a densidade de partículas aumenta. Enquanto as probabilidades de colisão e coalescência podem ser previstas com um razoável grau de confiança para sistemas Newtonianos³⁷⁻³⁹, apenas estimativas são disponíveis até o momento para sistemas viscoelásticos^{30,40-45} como blendas poliméricas.

Favis e colaboradores^{28,45,46} analisaram os aspectos reológicos do desenvolvimento de morfologia de vários sistemas. Para blendas de PP/PC não reativas, foi observado que com razão de viscosidades próxima a unidade, um mínimo de tamanho de partícula foi obtido. Eles concluíram que a morfologia é controlada por uma hierarquia de efeitos, a qual segue a seguinte ordem: tensão interfacial > razão de viscosidades > tensão de cisalhamento⁴⁵.

Wu¹² estudou o desenvolvimento de morfologia em blendas de PA-66/EP-g-MA e mostrou uma boa concordância com a teoria de Taylor. Ele observou que a variação da taxa de cisalhamento causou uma grande mudança no tamanho das partículas da fase dispersa e que, construindo-se um gráfico do numero de Weber em função da razão de viscosidades^{12,25,26}, todos os seus resultados ocorrem numa mesma curva mestre (*mastercurve*), embora os resultados foram dispersos quando a razão de viscosidades foi inferior a unidade. Serpe e colaboradores³² estudando blendas de PP/PA, obtiveram boa concordância com os resultados obtidos por Wu.

Na ausência de interações especiais na interface, a viscosidade do fundido de blendas deve variar linearmente com a composição. Entretanto, se uma reação química ocorrer na interface, a viscosidade de blendas deve apresentar um desvio positivo¹³. Portanto, medidas reológicas fornecem informações a respeito das interações presentes na blenda. Ao mesmo tempo, estes dados dão informações a respeito da processabilidade destes materiais. Um desvio positivo depende tanto da quantidade de interação como do tamanho de partícula da fase dispersa³².

Medidas reológicas podem ser úteis para demonstrar que ocorreram reações químicas durante o processamento. Oshinski e colaboradores¹³ mediram o torque em um misturador Brabender durante a mistura de PA e o copolímero bloco de estireno-(etileno-*ran*-butileno)-estireno (SEBS). Eles observaram um grande aumento de torque a medida que concentração de borracha modificada com anidrido maleico (SEBS-*g*-MA) aumentou, ao passo que um aumento muito pequeno foi observado com a borracha não modificada. Os resultados de Serpe e colaboradores³² indicaram que, para partículas grandes (maiores que 10 μ m), este efeito positivo é pequeno.

1.2. MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO EM BLENDS DE POLIAMIDA/BORRACHA

Trabalhos publicados nos anos 60 revelaram que a formação de microfibrilações múltiplas^{47,48} (*crazes*) e o escoamento por cisalhamento⁴⁹ são os principais mecanismos de deformação de blends modificadas com borracha. O que determina a ocorrência de um ou de outro mecanismo é o comportamento de fratura da matriz polimérica (frágil ou dúctil). Polímeros frágeis requerem boa adesão das partículas de borracha à matriz e a microfibrilação é o mecanismo de tenacificação predominante. Em polímeros dúcteis, a adesão não é um requerimento crítico e o escoamento por cisalhamento é considerado o principal mecanismo de deformação^{76,77,50}. Entretanto, o quanto as partículas de borracha devem aderir à matriz de poliamida para a obtenção de blends com alta resistência ao impacto ainda gera controvérsias^{9,63}. Embora o escoamento por cisalhamento e a cavitação nas partículas de borracha ou na matriz sejam considerados os principais mecanismos de deformação em blends de PA/borracha^{9,57,51,52}, a formação de microfibrilações^{4,63} e a fibrilação da matriz da PA⁷ têm sido relatadas na literatura.

Jang⁵³ relatou uma competição entre a formação de microfibrilações e o escoamento por cisalhamento em blends de PP/borracha. Quando a tensão de iniciação da microfibrilação (σ_{cr}) é menor que a tensão de iniciação do escoamento por cisalhamento (σ_{sh}), o modo de fratura é por microfibrilação e observa-se fratura frágil. Todavia, quando $\sigma_{sh} < \sigma_{cr}$, escoamento por cisalhamento é o principal mecanismo de deformação, ocorrendo alta absorção de energia numa fratura dúctil.

Por outro lado, Wu⁶³ encontrou que tanto em fraturas frágeis como dúcteis de blendas de PA/borracha, em torno de 75% da dissipação de energia é devido ao escoamento da matriz e 25% à microfibrilação da matriz. A diferença na energia de impacto é proveniente dos tamanhos diferentes da zona de dissipação de energia.

Hobbs e col.⁵⁴ postularam que a T_{BT} depende de um número definido de interações dos campos de concentração de tensão ao redor das partículas de borracha. As variações na T_{BT} poderiam ser previstas através da contagem deste número de interações. A T_{BT} dependeria apenas da concentração de borracha e do tamanho médio de partícula, uma vez que estes parâmetros determinam o número de interações.

Margolina e Wu⁵⁵ propuseram um modelo de percolação baseado na hipótese da distância crítica entre as partículas proposta anteriormente²⁰. Uma vez que o escoamento ocorre na matriz, estes autores consideram esta distância como a espessura dos ligamentos de matriz, os quais podem ser finos ou espessos em relação ao valor crítico proposto. Durante a fratura, apenas os ligamentos finos podem sofrer escoamento. De acordo com o modelo, se a população de ligamentos finos é tal que eles podem se interconectar (ou percolar) através da matriz, o escoamento pode então se propagar e se espalhar por toda a zona de deformação, levando a um comportamento tenaz. Entretanto, alguns autores verificaram que abaixo de um tamanho crítico de partícula, ou espessura de ligamento, a eficiência da borracha na tenacificação é comprometida^{6,13,19}.

Borggreve e col.^{10,11} observaram que a T_{BT} aumenta com um aumento na força coesiva da borracha, sugerindo que a cavitação nas partículas de borracha são muito importantes no processo de tenacificação da poliamida.

Bucknall e col.⁸⁰ observaram a formação de filamentos altamente ordenados na matriz de PA depois da fratura. Esta fibrilação pode ser consequência da cavitação das partículas de borracha ou da formação de cavidades na matriz, sendo que uma redução no tamanho de partícula causa um aumento da fibrilação^{80,52}.

A formação de cavidade é considerada como o evento crítico na tenacificação de blendas de PA/borracha, precedendo a formação de bandas de escoamento. A cavitação é favorecida em partículas menores, uma vez que a tensão triaxial na zona de

deformação pode ser aliviada ocorrendo uma transição plano-deformação a plano-tensão. Esta condição, facilita a deformação por cisalhamento, tornando estável a propagação da trinca durante a fratura⁵⁵.

1.3. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE BLENDA DE POLIAMIDA E ELASTÔMEROS

Existem diversos parâmetros que devem ser observados para se obter sucesso na tenacificação de poliamidas através de misturas com elastômeros. Estes requerimentos são de fundamental importância na obtenção de blendas comercialmente viáveis e capazes de atender as exigências para as suas utilizações como materiais de engenharia.

Na obtenção de blendas com alta resistência ao impacto, a fase elastomérica deve estar na forma de partículas dispersas na matriz de poliamida⁵⁶⁻⁵⁸. Desta forma, as partículas de borracha devem aderir à matriz para uma melhor transferência de tensão durante a fratura. Adesão satisfatória é geralmente obtida através da formação de ligações químicas entre a matriz e a fase de borracha. Interações físicas também podem produzir adesão adequada. Analisando-se a interface polímero-polímero, observa-se que a quantidade de interpenetração dos dois polímeros depende das interações termodinâmicas entre eles⁵⁹.

As partículas de borracha além de aderirem à matriz de poliamida devem possuir tamanhos relativamente pequenos, tipicamente da ordem de 0,1 a 2µm, e estarem uniformemente distribuídas para a obtenção de alta resistência ao impacto.

Wu sugeriu que em poliamida 6,6 modificada com borracha existe uma distância crítica entre as partículas, abaixo da qual, composições com comportamento de fratura dúctil são observadas^{7,12,20}. Mais tarde Borggreve, Gaymans e colaboradores^{9,10,60} observaram efeitos similares estudando tenacificação de poliamida 6. Entretanto, há um tamanho mínimo de partículas abaixo do qual a tenacificação passa a não ser efetiva¹³. Em geral, um intervalo ótimo de tamanho de partículas é requerido. Além disso, existe uma concentração mínima de borracha que deve ser adicionada. A resistência ao impacto é independente do tipo de borracha e do tamanho de partícula, desde que ele

esteja dentro do intervalo apropriado. Todavia, a T_{BT} depende do tipo de borracha, da concentração de borracha e do tamanho de partícula. Nesta seção, todos os principais parâmetros que influenciam a tenacificação da poliamida através da adição de borracha serão descritos em detalhe.

1.3.1. Concentração de borracha

Na tenacificação da poliamida induzida por borracha, a fase elastomérica deve ser preferencialmente a fase dispersa. Se a fase de borracha contém inclusões⁶¹, a concentração da fase dispersa aumenta e o módulo e a tensão de escoamento da blenda diminuem.

Vários autores estudaram o efeito da concentração de borracha na tenacificação de poliamidas modificadas. Quando a concentração de borracha aumenta, a resistência ao impacto também aumenta. Borggreve e colaboradores^{8,13,20} estudando blendas de PA-6 e EPDM observaram que a resistência ao impacto aumentou, até 30%, linearmente com a concentração do elastômero, tanto a -40°C como em temperaturas acima da temperatura de transição frágil-dútil. Ao mesmo tempo, a T_{BT} da blenda diminuiu, embora as temperaturas de transição vítreas das fases de PA e de EPDM se mantiveram constantes. Blendas com concentrações mais altas de borracha (acima de 30%) mostraram uma acentuada diminuição da resistência ao impacto^{57,62}.

1.3.2. Tamanho de partícula

Para a borracha ser efetiva na tenacificação de poliamidas, o tamanho de partícula tem que ser pequeno (entre $0,1 - 2 \mu\text{m}$)^{8,13,19}. Contudo, partículas muito pequenas não são efetivas. Vários autores relatam na literatura que existe um limite inferior^{6,13,19} em torno de $0,1 \mu\text{m}$ e um limite superior^{13,19} de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ para blendas de poliamida-6 contendo 20% de borracha. Este limite inferior ainda não foi totalmente explicado. Uma provável explicação seria que o material contendo partículas muito pequenas consistiria principalmente de uma camada de interfase, ou seja, que não existiriam fases puras de poliamida ou borracha. Wu⁶³ determinou que a espessura interfacial seria da ordem de 50nm. Oostenbrink, Molenaar e Gaymans¹⁹ não

observaram variações na temperatura de transição vítrea para estas blendas com partículas muito pequenas. Oshinski, Keskkula e Paul¹³ observaram, em ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA), que o pico de $\tan \delta$ da borracha diminuiu e o da PA aumentou, ambos em torno de 15% com a inclusão de partículas pequenas de borracha. A cristalinidade da poliamida, verificada por DSC, também diminuiu muito pouco com a adição de borracha nestas condições. Estes efeitos não foram suficientes para concluir que em blendas com partículas muito pequenas, a concentração da camada interfacial é tão grande a ponto de mudar as propriedades do sistema drasticamente. Uma outra hipótese seria que partículas muito pequenas são mais difíceis de cavar^{19,64}. Gent⁶⁵ mostrou que a cavitação começa de um defeito e que a diminuição do tamanho do defeito aumentaria a tensão de cavitação. Desta forma, a diminuição do tamanho de partícula, poderia diminuir o tamanho do defeito ou o número de partículas com defeito.

Wu estudou os efeitos do tamanho de partícula e da adesão borracha-matriz na resistência ao impacto de blendas de poliamida e borracha. Ele encontrou uma transição abrupta frágil-dúctil em um tamanho de partícula crítico, quando a composição de borracha e a adesão borracha-matriz foi mantida constante. O tamanho de partícula crítico, aumenta a medida que o teor de borracha aumenta, de acordo com a seguinte equação²⁰:

$$d_c = T_c \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_c} \right)^{1/3} - 1 \right]^{-1} \quad \text{equação 2}$$

onde d_c é o diâmetro de partícula crítico, T_c a distância entre as partículas crítica e ϕ_c é a fração em volume de borracha. A distância crítica entre as partículas, segundo Wu, é uma propriedade intrínseca do material da matriz, sendo independente da fração em volume de borracha e do tamanho de partícula. Portanto, a condição geral para a tenacificação é que a distância entre as partículas deve ser menor que o valor crítico.

Este critério para tenacificação proposto por Wu é supostamente válido para todas as blendas de polímero-borracha que dissipam a energia de impacto principalmente através do escoamento da matriz²⁰.

Borggreve e colaboradores⁸ estudaram o efeito do tamanho de partícula nas propriedades de impacto de blendas de PA-6 e EPDM-*g*-MA, quando a concentração de borracha, bem como a adesão interfacial foram mantidas constantes. Uma diminuição no tamanho de partícula fez com que a temperatura de transição frágil-dútil se deslocasse para temperaturas mais baixas.

1.3.3. Interface partícula-matriz

A simples mistura de elastômeros à matriz de PA geralmente leva a obtenção de materiais com propriedades mecânicas ruins, devido à falta de interações entre os seus segmentos moleculares. Isto traz como consequência uma morfologia instável com partículas muito grandes, que se formam durante o processamento, e interfaces fracas entre as fases. Existem duas soluções para este problema: a modificação da borracha com grupos ativos capazes de reagir com a matriz ou a adição de agentes compatibilizantes, que podem ser copolímeros bloco ou *graft* e devem, preferencialmente, se situar na interface partícula-matriz⁶⁶. Este processo reduz a tensão interfacial entre os componentes da blenda^{20,67,68} e retarda a coalescência da fase dispersa através da estabilização estérica^{34,44,69,70}.

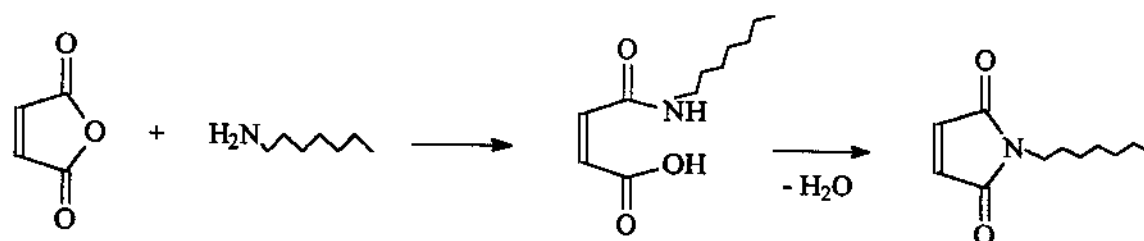
A modificação da borracha geralmente é feita com anidrido maleico^{9,71-73}, ésteres maleicos⁷⁴, ácido fumárico e outros ácidos insaturados^{73,75}. Durante o processamento, estas borrachas modificadas podem reagir na interface com a matriz de PA.

Oshinski, Keskkula e Paul¹³ estudando blendas de PA-6 e SEBS/SEBS-*g*-MA, observaram a formação de partículas de borracha maiores quando o teor de anidrido maleico *graftizado* (*g*-MA) foi reduzido. Isto sugere que a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração de *g*-MA. Esta diminuição, entretanto, não foi linear, o que reflete uma preferência dos grupos *g*-MA pela interface. O tempo necessário para esta reação é de apenas alguns minutos. Um estudo, apresentado por Oostenbrink e colaboradores¹⁹, envolvendo blendas de PA-6/EPDM-*g*-MA, mostrou o tamanho de

partícula de borracha em diferentes posições nas roscas de uma extrusora de rosca dupla. Logo nos primeiros filetes das roscas, as partículas de borracha já atingiram o tamanho de partícula final. Um aumento de temperatura apenas gerou partículas maiores. Isto sugere que o tempo de reação na interface não é a etapa que controla a velocidade do processo de dispersão.

Dois tipos de reações podem ocorrer entre a PA e a *g*-MA: a reação entre o AM e a amina livre (grupo terminal) ou entre o AM hidrolisado e um grupo amida (cisão da cadeia da PA) formando uma forte ligação amida ou imida (Figura 2)^{9,71}.

reação com grupo amina terminal



reação com grupo amida (cisão da cadeia)

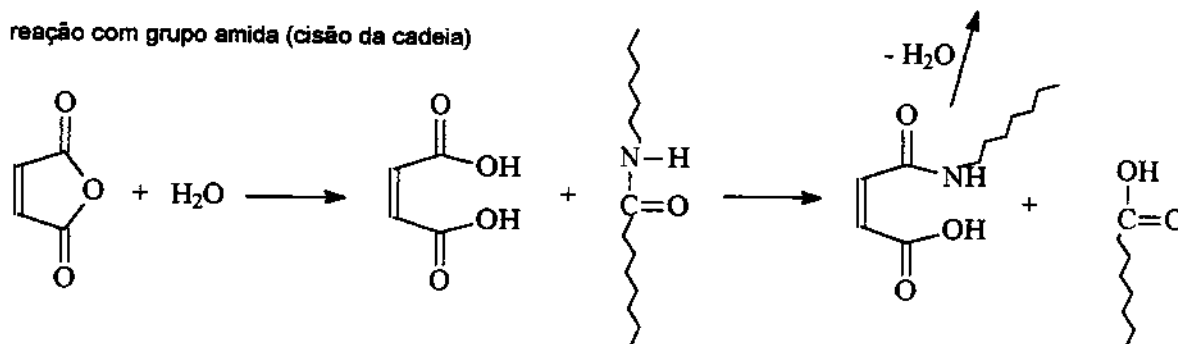


Figura 2: Esquema das reações da poliamida com grupos anidrido maleico.

Borggreve e col.⁹ verificaram que a quantidade de PA *graftizada* por unidade de área de superfície e a massa molar das cadeias de PA *graftizadas* diminuem quando o teor de *g*-MA aumenta. Isto sugere que devido a presença de *g*-MA, ocorreram severas cisões de cadeia, o que indica que a reação ocorre principalmente através da rota de amida. Entretanto, outros autores concluíram a partir de medidas de massa molar da PA não *graftizada*, que a *graftização* foi dominada pela reação com os grupos amina terminais e muito pouco através dos grupos amida⁵.

Michler e col.^{76,77} mostraram que a modificação da interface partícula matriz apresenta papéis diferentes dependendo do tipo de matriz utilizada. Em matrizes onde o processo de absorção de energia é principalmente através da formação de microfibrilações múltiplas (*crazes*), como por exemplo o PS e o ABS, se a *graftização* for muito baixa, as partículas de borracha não serão bem dispersas e a propagação da trinca deverá ocorrer através desta fraca interface. Por outro lado, se o grau de *graftização* for muito alto, aumenta-se o risco da camada *graftizada* ser muito pronunciada, impedindo a formação das microfibrilações. Além disso, o alto grau de *graftização* pode levar à incorporação de material rígido nas partículas de borracha (*graftização* interna) podendo resultar num aumento do módulo da borracha, reduzindo a concentração de tensão e a iniciação das microfibrilações. Consequentemente, existe um intervalo médio ótimo de grau de *graftização* que assegura uma morfologia adequada e intensifica as microfibrilações, obtendo-se um máximo de tenacificação.

Em matrizes onde o mecanismo de tenacificação é predominantemente por deformação por cisalhamento, como por exemplo PP e PA, a adesão entre as fases deve ser suficiente para se obter a dispersão apropriada das partículas na matriz. Contudo, uma forte adesão interfacial não é necessária, uma vez que ocorre a cavitação como resultado do trincamento interno das partículas de borracha^{76,77}.

Wu²⁰ mostrou que atrações do tipo van der Waals fornecem a adesão suficiente para a tenacificação de poliamidas modificadas com borracha. Ligação química na interface não é necessária. Mesmo que exista ligação química interfacial, a blenda pode apresentar baixa resistência ao impacto se a distância entre as partículas é maior que o valor crítico. O mínimo de adesão requerida, segundo Wu, é de aproximadamente 1000 J/m², típica de interações do tipo van der Waals. Todavia, adesão química geralmente é da ordem de 8000 J/m².

Borggreve e col.⁸ estudando blendas de PA-6 e EPDM-*g*-MA, que continham o mesmo teor de borracha, mas diferentes concentrações de AM *graftizado* (e portanto, provavelmente diferentes adesões interfaciais à PA-6), verificaram que a adesão interfacial não apresentou nenhum efeito sobre a T_{BT} dentro do intervalo de composição estudado.

1.3.4. Tipo de borracha

A função do elastômero em blendas de PA modificadas com borracha é induzir um mecanismo de tenacificação. Os diferentes mecanismos de tenacificação de blendas de PA/borracha será descrito em uma seção subsequente.

O tipo de borracha apresenta pouca influência na resistência ao impacto na região com comportamento dúctil, mas um forte efeito na temperatura de transição frágil-dúctil¹⁰. Este efeito está relacionado ao módulo de elasticidade do elastômero. Gaymans e col.⁷⁸ mostraram que quanto menor o módulo da borracha menor foi a T_{BT} , quando a concentração e o tamanho de partícula de borracha foram mantidos constante. De acordo com Gent e col.^{64,65}, a tensão cavitacional depende do módulo de elasticidade da fase elastomérica. Tanto o módulo, como a tensão cavitacional estão relacionados com a densidade de energia coesiva da borracha.

Wu⁷⁹ sugeriu que borrachas diferentes podem gerar diferentes quantidades de tensões internas. Alguns autores^{11,57,80} estudaram o comportamento cavitacional através de experimentos que medem a variação de volume da blenda. Em geral, blendas que cavitam mais facilmente apresentam as melhores propriedades de impacto¹¹. A cavitação ocorre geralmente em baixas deformações (2-4%) ainda na região elástica da PA.

1.3.5. A matriz de poliamida

As blendas de PA/borracha mais estudadas são a base de PA-6 e PA-6,6. Estas blendas são, em muitos aspectos, muito semelhantes e uma vez que elas apresentam a mesma morfologia, o comportamento da resistência ao impacto é também muito similar. Blendas a base de PA-6 apresentam domínios esféricos de borracha com poucas inclusões¹³. Em blendas com PA-6,6, dispersões não esféricas e inclusões nas partículas de borracha são encontradas¹⁴. A diferença básica entre as duas poliamidas é que a PA-6 é monofuncional e a PA-6,6 é difuncional em termos de suas reações com anidridos. A PA-6, que pode ser polimerizada através da abertura do anel da lactama, tem ligações amida (Figura 2), que são unidirecionais e cada cadeia possui tipicamente um grupo amina terminal. Para poliamidas preparadas por condensação de diácidos e

diaminas, como a PA-6,6, a orientação das ligações amida é alternada e cadeias individuais podem apresentar apenas grupos amina terminais, apenas grupos ácidos terminais ou um de cada. Poliamidas monofuncionais podem, desta forma, *graftizar* à borracha em apenas um ponto por cadeia, enquanto que as difuncionais, podem formar reticulações entre as partículas de borracha ou pontes dentro da própria partícula, levando ao aprisionamento de poliamida dentro das partículas de borracha^{13,14}.

A massa molar da fase de PA governa a viscosidade do fundido da matriz da blenda e o número de grupos amina terminais disponíveis para a reação com os grupos AM na fase de borracha; ambos os quais influenciam o tamanho, forma e a distribuição do tamanho das partículas de borracha formada durante o processamento. Oshinski e col.¹⁵ mostraram que o tamanho de partícula, a distribuição e a quantidade de material ocluso na fase de borracha diminuíram quando a massa molar da PA-6 aumentou. Estes mesmos autores, em outro trabalho¹⁶, encontraram níveis mais elevados de resistência ao impacto quando PA-6 de massas molares mais elevadas foram utilizadas. Entretanto, o efeito da massa molar da PA-6 na resistência ao impacto destas blendas depende criticamente de como é feita a comparação, ou seja, tamanho de partícula constante, concentração de AM na borracha constante, etc. A T_{BT} diminuiu quando a massa molar da matriz de PA-6 aumentou, quando comparada tanto a concentração de AM constante quanto a tamanho de partícula constante¹⁷.

A modificação com borracha destrói a estrutura esferulítica da PA-6, mas o material é ainda semi-cristalino. Geralmente, a cristalinidade, que pode ser medida por DSC, é levemente menor que a do material puro⁷¹. A velocidade de cristalização, entretanto, é muito menor⁸¹. Esta diminuição está relacionada à maior viscosidade do fundido para as blendas de PA/borracha.

1.4. A POLIAMIDA COMO PLÁSTICO DE ENGENHARIA

Plásticos de engenharia podem ser definidos como "plásticos que podem ser utilizados para fins de engenharia, como engrenagens e partes estruturais"⁸². Uma outra definição os classifica como "termoplásticos que mantêm a estabilidade dimensional e a maioria das propriedades mecânicas acima de 100°C e abaixo de 0°C"⁸³. Esta definição abrange os plásticos que podem ser moldados em partes funcionais capazes de receber carga e resistir a variações de temperatura, geralmente suportadas por materiais convencionais de engenharia como madeira, metais, vidros e cerâmicas. Algumas resinas que se encaixam nesta definição são resinas acetal, poliamidas (nylons), poliimidas, polieterimidas, policarbonatos, polieteres, etc, além das blendas destes materiais. Elastômeros termoplásticos e comódites como a maioria das resinas estirênicas acrílicas, poliolefinas, poliuretanas, poli(cloreto de vinila), etc, perdem as propriedades mecânicas abaixo de 100°C. Exceções à definição são certos polímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), que mantêm as propriedades de engenharia em temperaturas em torno de 100°C.

Atualmente, as poliamidas ocupam lugar de destaque dentre os plásticos de engenharia. Conforme pode ser observado na Figura 3, as poliamidas juntamente com o ABS, foram os plásticos de engenharia mais utilizados nos EUA em 1997. No Brasil, as poliamidas ocuparam o segundo lugar com 37% do total de plásticos de engenharia comercializados.

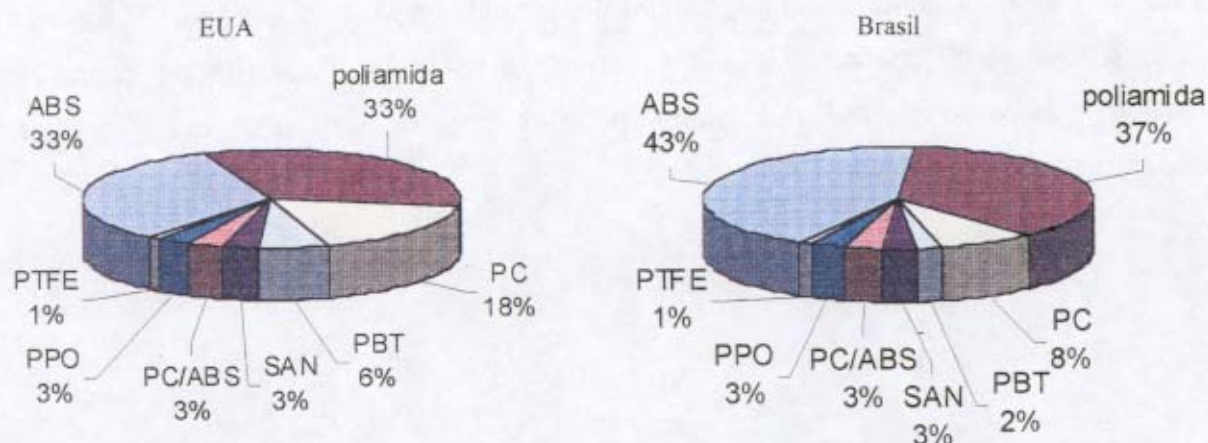


Figura 3: Mercado de plásticos de engenharia de 1997. (fonte: Revista Plástico Moderno, Junho 1998).

O setor automobilístico apresentou um grande aumento no consumo de plásticos, principalmente nos últimos três anos. Cada carro fabricado em 1985 continha 6,6% do seu peso em plástico, correspondente a 96 kg. Em 1996, este número subiu para 7,6% (111 kg)⁸⁴. Em 1999, alguns veículos carregam cerca de 15% (190 kg) do peso total em plástico⁸⁵. É justamente o setor automobilístico que domina o consumo mundial de plásticos especiais (37% do volume de plásticos comercializados), seguido dos produtos de consumo (25%), eletroeletrônicos (15%), setor industrial (14%) e o restante com outras aplicações. De acordo com a avaliação do mercado internacional, a utilização de plásticos de engenharia em veículos atingiu a média de 6,5 kg em 1995 contra 3 kg em 1991⁸⁴. Alguns modelos importados, lançados em 1999, utilizam cerca de 40 kg de plásticos de engenharia⁸⁶. Atualmente cada carro nacional carrega em média 5 kg de poliamida. Nos EUA este número chega a 9 kg e na Europa 11kg⁸⁷.

Além do setor automobilístico, outros setores como indústrias de materiais elétricos e eletrodomésticos consomem grande parte da poliamida injetada, conforme ilustrado na Figura 4.

Tendo em vista a crescente utilização destes plásticos, o desenvolvimento de novos materiais a base de poliamidas despertam um grande interesse em diversos setores industriais e representam um crescente desafio para a expansão ainda maior das aplicações deste polímero.

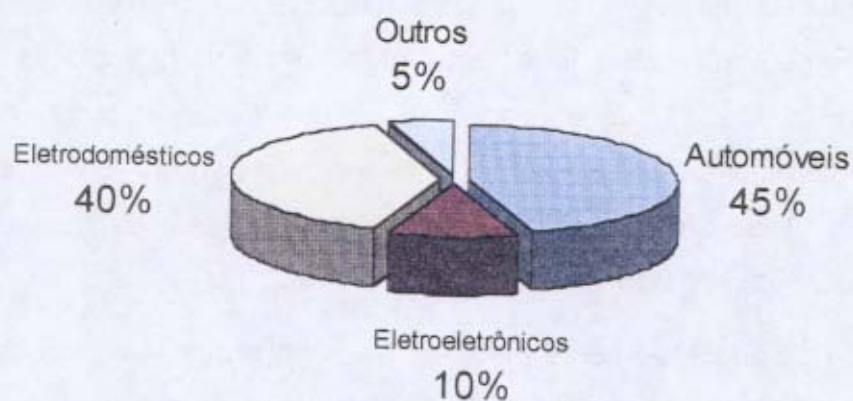


Figura 4: Consumo de poliamida injetada. (fonte: Revista Plástico Moderno, Julho 1997).

1.5. OBJETIVOS

A proposta deste trabalho é estudar as propriedades mecânicas, propriedades térmicas, morfologia e reologia de blendas de poliamida-6 (PA-6) com vários tipos de elastômeros diferentes. O trabalho pode ser dividido em três sistemas principais, sendo que a seguir, uma breve introdução de cada sistema estudado será dada, destacando-se os principais objetivos em cada caso.

1.5.1. Adição de um polímero acrílico imidizado a blendas supertenazes de poliamida-6: efeito sobre a rigidez e tenacidade

Blendas *supertenazes* de poliamidas com baixas temperaturas de transição frágil-dúctil têm sido amplamente obtidas através da adição de borrachas modificadas com anidrido maleico, sendo que a utilização de copolímeros de etileno e propileno modificados com anidrido maleico está dentre as mais efetivas¹⁵⁻¹⁷. Conforme descrito anteriormente, estes grupos anidrido podem reagir com os grupos amina terminais da PA-6 formando um copolímero *graft*, que permite um controle preciso do tamanho de partícula de borracha, diminui a tensão interfacial e retarda a coalescência, contribuindo para uma boa dispersão das partículas. Entretanto, observa-se uma considerável diminuição de módulo de elasticidade ou da rigidez, devido a adição do elastômero.

Como rota para aumentar o módulo, alguns autores descrevem na literatura a adição de partículas de polímeros rígidos a matrizes de polímeros dúcteis e algumas vezes estas também aumentam levemente a resistência ao impacto da blenda⁸⁸⁻⁹². Isto decorre do fato destas pequenas partículas rígidas poderem sofrer deformação por cisalhamento em algumas matrizes dúcteis, mesmo se tratando de materiais frágeis na forma macroscópica. Uma outra opção é ter partículas rígidas e elastoméricas dispersas separadamente na matriz dúctil⁹³⁻¹⁰¹.

A questão de interesse nesta etapa do trabalho é observar a possibilidade de se recuperar a rigidez perdida com a adição de elastômeros a blendas *supertenazes* de poliamida-6, utilizando-se estes dois tipos de fases dispersas (rígidas e elastoméricas) na matriz. Para isso, foram investigadas as propriedades mecânicas e a morfologia de fases de blendas ternárias compostas de poliamida-6, borracha e um polímero rígido,

acrílico imidizado (IA). Dois elastômeros foram utilizados: o copolímero aleatório de etileno e propileno modificado com anidrido maleico (EPR-g-MA) e o copolímero bloco de estireno-(etileno-*ran*-butileno)-estireno também modificado com anidrido maleico (SEBS-g-MA). Esta etapa do trabalho foi realizada na Universidade do Texas em Austin, sob a orientação dos Profs. Drs. Henno Keskkula e Donald R. Paul.

1.5.2. Compatibilização *in situ* de blendas de poliamida-6 e borracha natural

O desenvolvimento de novas aplicações para borracha natural (BN) tem despertado um grande interesse em países produtores de borracha natural, como o Brasil. Neste sentido, a borracha natural pode ser um elastômero de baixo custo para ser utilizado como tenacificante para a poliamida-6. Sendo assim, foram preparadas blendas de PA-6 com borracha natural pura e com borracha natural contendo 50% de poli(metacrilato de metila) (PMMA) *graftizado*. A eficiência destes elastômeros depende de um bom acoplamento com a matriz de PA-6, de modo a se obter boa dispersão e partículas com tamanho dentro do intervalo apropriado para uma tenacificação eficiente.

O primeiro sistema envolveu misturas com borracha natural pura. Nesta etapa do trabalho, um método eficiente de compatibilização foi introduzido. Para isto, pequenas quantidades de anidrido maleico (AM) foram adicionadas à BN antes da mistura com a PA-6. Durante o processo de mistura com a PA-6 a 240°C, duas reações podem ocorrer simultaneamente: a primeira é a reação do tipo “eno” entre a BN e o AM¹⁰²⁻¹⁰⁶ e a segunda é entre o AM e a amina terminal da PA-6 (Figura 5). Estas reações podem levar a uma compatibilização *in situ* da blenda com a formação de um copolímero *graft* na interface borracha natural/PA-6. A formação deste copolímero na interface pode diminuir a tensão interfacial, e desta forma, melhorar a dispersão do elastômero e retardar a coalescência das partículas. Além dessas duas reações, pode ocorrer ainda a reação de reticulação da borracha natural na presença do AM, cujo mecanismo pode ser encontrado na literatura¹⁰².

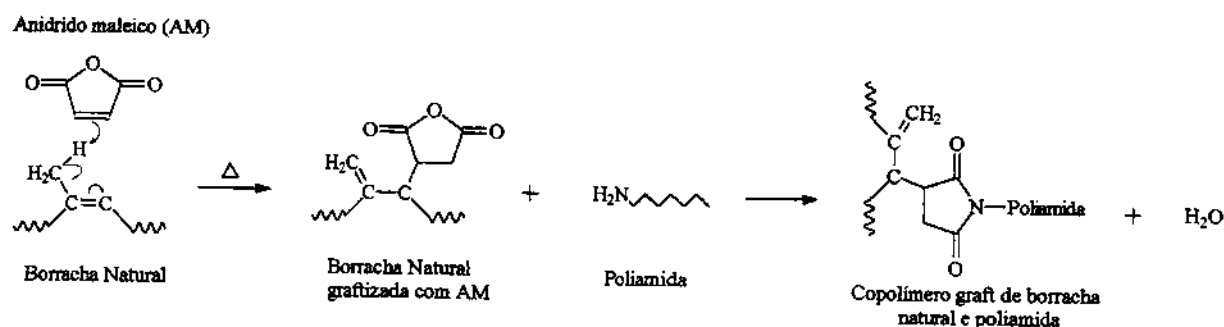


Figura 5: Possíveis reações entre o anidrido maleico, a borracha natural e a poliamida, que podem ocorrer durante o processo de mistura.

No segundo sistema, foram preparadas blendas de PA-6 e copolímero *graft* comercial de borracha natural e PMMA. Nesta etapa, o copolímero de estireno *graftizado* com anidrido maleico (SMA) foi testado como agente compatibilizante. Este copolímero interage fisicamente com o PMMA⁹⁷⁻⁹⁹ do elastômero e pode reagir quimicamente com os grupos amina terminais da poliamida-6 em um mecanismo semelhante ao da Figura 5. Nestes dois sistemas as propriedades mecânicas e térmicas, morfologia e reologia das blendas foram analisadas.

1.5.3. Blendas de poliamida-6 e copolímeros core-shell

Modificadores de impacto *core-shell* são copolímeros preparados por polimerização em emulsão e tipicamente contém um núcleo de borracha e uma casca rígida^{18,97-101}. As partículas de *core-shell* possuem diâmetros de 0,1 a 0,5 μm e o tamanho destas partículas não é afetado pelo processamento. Isto é importante uma vez que o tamanho médio de partícula apresenta uma grande influência nas propriedades de impacto das blendas. Todavia, o copolímero apresenta-se comercialmente na forma de aglomerados de partículas, as quais podem ser dispersas se houver uma boa interação entre a coroa rígida e a matriz. Nesta etapa do trabalho, foram preparadas blendas de PA-6 e um copolímero *core-shell*, contendo núcleos de *n*-butilacrilato e coroa acrílica de PMMA. Na ausência de qualquer agente compatibilizante, estes materiais não são efetivos para a tenacificação de poliamida-6 devido à falta de interação entre a coroa acrílica e a PA-6. Até o momento, não foi

encontrada uma solução física simples para este problema. Contudo, pode-se encontrar na literatura pelo menos duas estratégias químicas que tornaram os modificadores de impacto efetivos na tenacificação de poliamidas. A primeira envolveu a modificação da coroa adicionando-se grupos funcionais capazes de reagir com a poliamida e na segunda, foi adicionado um outro polímero, que é miscível com a coroa e também pode reagir com a poliamida. Lu e colaboradores⁹⁷⁻⁹⁹ obtiveram bons resultados na desaglomeração e dispersão de copolímeros *core-shell* com coroa acrílica em poliamida-6, utilizando o copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA). Isto foi conseguido uma vez que o SMA é miscível com o PMMA¹⁰⁷ e o anidrido maleico pode reagir quimicamente com os grupos amina terminais da poliamida-6.

O objetivo desta etapa do trabalho é verificar se apenas interações físicas são suficientes para a dispersão de um copolímero *core-shell* em matrizes de PA-6. Um copolímero bloco de poliamida-6 e poli(óxido de etileno) (POE) com 41% de PA-6 (PEBAX® MX1657) foi testado como agente compatibilizante para o sistema. Este mesmo copolímero se mostrou eficiente na compatibilização de blendas de PA-6 e PMMA em trabalhos anteriores¹⁰⁸, uma vez que os blocos de POE interagem favoravelmente com o PMMA¹⁰⁹⁻¹¹¹. Desta forma o PEBAX® deve interagir com a coroa acrílica através dos blocos de POE e com a matriz de PA-6, através dos blocos de PA-6. O mecanismo proposto nesta tese para a ação deste copolímero está esquematizado na Figura 6. Algumas blendas compatibilizadas com SMA (25% de AM) foram preparadas para comparação das propriedades mecânicas entre os dois compatibilizantes.

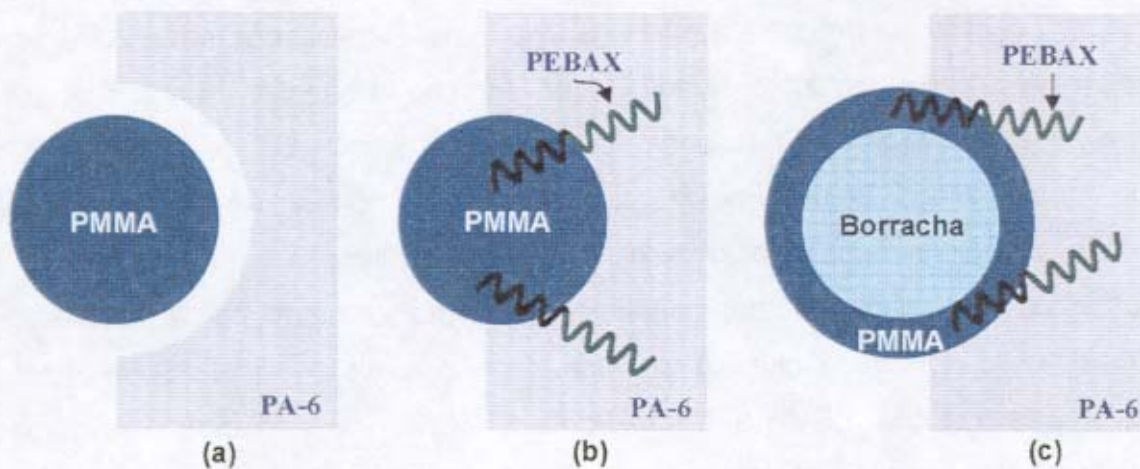


Figura 6: Esquema proposto do mecanismo de ação do PEBAX®. (a) Blendas de poliamida-6 e PMMA sem compatibilizante, mostrando a ausência de interações na interface, (b) blendas de PA-6 e PMMA compatibilizadas por PEBAX®, partículas aderidas à matriz e (c) a compatibilização de blendas de poliamida-6 e modificadores de impacto core-shell com coroa de PMMA.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental realizado nesta tese consistiu basicamente na preparação e caracterização de blendas poliméricas de poliamida-6 e elastômeros. Considerando-se o tipo de elastômero utilizado, o trabalho pode ser dividido no estudo de três sistemas diferentes, sendo que cada um deles, será descrito separadamente.

O estudo do primeiro sistema aqui descrito foi desenvolvido no Centro para Pesquisa de Polímeros no Departamento de Engenharia Química da Universidade do Texas em Austin (EUA) sob a orientação dos Profs. Drs. Henno Keskkula e Donald R. Paul. Neste sistema, um polímero acrílico imidizado comercial, IA, foi adicionado a blendas *supertenazes* de poliamida-6 a base de EPR-g-MA e SEBS-g-MA. A adição de IA teve como objetivo recuperar a perda de rigidez causada pela adição dos elastômeros à matriz de PA-6, porém sem perder as boas propriedades de impacto. O trabalho experimental se concentrou na preparação das misturas por extrusão e injeção e na caracterização das propriedades mecânica (tração e impacto), reologia e morfologia destas misturas. A variação da cristalinidade foi feita por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O elastômero utilizado no segundo sistema foi a borracha natural. Esta parte do trabalho também consiste de duas etapas. Na primeira, misturas de poliamida-6 com borracha natural foram preparadas, utilizando-se anidrido maleico (AM) como agente compatibilizante. A adição do AM à borracha natural foi feita em uma calandra à temperatura ambiente. A reação do AM com a borracha e com a matriz de PA-6 se deu durante o processamento da blenda no misturador de um reômetro de torque a 240°C. Evidências destas reações, com a formação de um copolímero *graft* entre a PA-6 e a borracha natural, foram observadas através do teste de Molau e pelas variações observadas na reologia, propriedades mecânicas e na morfologia. As análises termogravimétrica e dinâmico-mecânica realizadas, também forneceram informação sobre a formação do copolímero *graft* e da sua influência nas propriedades do material. Na segunda etapa, blendas de PA-6 e um copolímero *graft* de borracha natural e PMMA (BN-g-MMA) foram preparadas. O copolímero de estireno *graftizado* com anidrido maleico foi utilizado como agente compatibilizante. O trabalho experimental se

concentrou na preparação das amostras por extrusão e injeção e da caracterização das propriedades de impacto e da morfologia das blendas. Parte dos experimentos foi realizada na Universidade do Texas.

O terceiro sistema estudado envolveu misturas de PA-6 e modificadores de impacto *core-shell*. O copolímero comercial (PEBAX®) contendo blocos de poli(óxido de etileno) e blocos de poliamida-6, foi utilizado como agente dispersante. O trabalho experimental desta etapa consistiu na preparação das blendas no misturador de um reômetro de torque e na caracterização das propriedades mecânicas de tração, reologia e morfologia.

2.1. BLENDS DE PA-6/EPR-*g*-MA/IA E PA-6/SEBS/SEBS-*g*-MA/IA

2.1.1. Materiais

A tabela 1 traz as informações sobre os materiais utilizados nesta etapa do trabalho. A poliamida-6 utilizada possui $\overline{M}_n = 22.000 \text{ g mol}^{-1}$ e $47,9 \text{ } \mu\text{eq g}^{-1}$ de grupos amina e $43,0 \text{ } \mu\text{eq g}^{-1}$ de grupos carboxílicos terminais e é um material disponível comercialmente. O copolímero aleatório de etileno e propileno modificado com anidrido maleico (EPR-*g*-MA) utilizado possuía 1,14% de AM, enquanto que o copolímero bloco de estireno-(etileno-*ran*-butileno)-estireno modificado com anidrido maleico (SEBS-*g*-MA) possuía 1,84% de AM *graftizado*. O polímero acrílico imidizado (IA) utilizado foi obtido por extrusão reativa do PMMA com metil amina, possuía 1,08% de anidrido glutárico e a sua estrutura, assim como a unidade de repetição de todos os materiais estudados nesta tese, está descrita no Apêndice B. Antes de qualquer etapa de processamento todos os materiais contendo poliamida-6 foram secos por pelo menos 12 h a 85°C em uma estufa a vácuo para garantir a remoção de água.

2.1.2. Reologia

As informações reológicas foram obtidas em um reômetro de torque Brabender Plasticorder equipado com uma câmara de mistura tipo *banbury* de 50 ml e rotores padrão. Os ensaios foram realizados a 240°C e 60 rpm. Os valores de torque foram

registrados continuamente, porém os valores apresentados foram os obtidos depois de 10 minutos de mistura.

Tabela 1: Materiais utilizados.

Materiais (sigla)	Nome comercial	Composição	Massa molar média	Fonte
Poliamida 6	Capron 8207F	grupos terminais; [NH ₂]= 47,9 µeq g ⁻¹ ; [COOH]= 43,0 µeq g ⁻¹	$\overline{M}_n$ = 22000	Allied Signal Inc.
EPR-g-MA	Exxelor 1803	43% Etileno 53% Propileno 1,14 % MA	N/D ^a	Exxon Chemical Co.
SEBS	Kraton G 1652	29% estireno	bloco de estireno = 7000 bloco EB = 37500	Shell Chemical Co.
SEBS-g-MA	Kraton FG 1901X	29% estireno 1,84 % MA	N/D ^a	Shell Chemical Co.
Polímero acrílico imidizado (IA)	EXL4140	55,7 % glutarimida de metila 41,0 % metacrilato de metila 2,18 % ácido metacrílico 1,08 % anidrido glutárico	$\overline{M}_n$ = 95000	Rohm and Haas Co.

^a Não disponível

2.1.3. Preparação das blendas

Blendas binárias e ternárias foram preparadas por extrusão simultânea de todos os componentes (exceto quando mencionado) numa extrusora de rosca simples Killion ($L/D = 30$, 2,54 cm de diâmetro) a 245°C e velocidade da rosca de 40 rpm. Para assegurar mistura adequada, todas as blendas foram extrudadas duas vezes. Os *pellets* extrudados foram moldados por injeção em corpos de prova padrão com 0,318 cm de espessura para ensaios de tensão (ASTM D638 tipo I) e impacto Izod (ASTM D256) através de uma injetora Arburg. Após a injeção, os corpos de prova foram mantidos em dessecador por 48 horas para a determinação propriedades mecânicas.

2.1.4. Propriedades mecânicas

Os testes de tensão foram realizados em um equipamento Instron em concordância com a norma ASTM D638. Um extensômetro de 5,08 cm de abertura foi utilizado para a obtenção dos valores de módulo e tensão de escoamento a uma velocidade de afastamento das garras de 0,5 cm min⁻¹. A deformação específica na ruptura foi obtida utilizando-se uma distância entre garras de 9,65 cm e uma velocidade de afastamento das garras de 5,08 cm min⁻¹. Pelo menos seis amostras de cada composição foram testadas.

Ensaio de impacto Izod de amostras entalhadas foram feitos através de um equipamento tipo pêndulo TMI equipado com uma câmara isolada para aquecimento e resfriamento das amostras.

2.1.5. Morfologia

As morfologias das blendas foram verificadas através de um microscópio eletrônico de transmissão Jeol 200 CX, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV. As amostras foram microtomadas sob condições criogênicas (-45 °C) em seções ultrafinas (15 a 25 nm de espessura) a partir de corpos de prova de impacto, na direção perpendicular à direção de injeção.

O contraste das fases entre os componentes das blendas foi obtido usando diferentes técnicas de coramento. Para blendas binárias de poliamida-6 e IA as seções

foram imersas em uma solução aquosa de ácido fosfotungstênico (PTA) 2% por 30 minutos para o coramento da poliamida-6. Para as blendas ternárias contendo EPR-g-MA, as partes centrais das barras de impacto foram desbastadas em blocos de aproximadamente 5x5x2 mm. Estes blocos foram cortados na forma de pirâmides com a ponta cortada paralela à base numa área de 0,2 x 0,2 mm. Estas pirâmides foram expostas a vapores de n-pentil benzeno por um período de 5 h, seguindo um procedimento que é similar ao utilizado por Gonzales-Montiel¹¹². Depois disso, as amostras foram coradas antes de serem cortadas no micrótomo com vapores de uma solução aquosa de tetróxido de rutênio (RuO₄) 0,5 % por um período de 12 h. As amostras foram então lavadas com água deionizada e secas ao ar. Este procedimento permitiu o coramento preferencial do polímero acrílico imidizado em relação à fase de EPR-g-MA. Depois de cortadas, utilizou-se PTA para o coramento da poliamida. Para os materiais contendo SEBS-g-MA, as blendas foram microtomadas e as amostras foram expostas a vapores de RuO₄ para o coramento da borracha de SEBS e imersas em solução de PTA para o coramento da matriz de poliamida-6.

Algumas micrografias das blendas foram submetidas a uma análise estatística de tamanho de partícula utilizando-se o software Image[®] do Instituto Americano de Saúde. Os diâmetros médios de partícula, $\bar{d}_w$, foram computados a partir destes resultados. A razão de aspecto média das partículas foi calculada a partir da razão entre o eixo maior e o eixo menor de cada partícula.

2.1.6. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A cristalinidade da poliamida-6 nas blendas foi determinada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em um equipamento Perkin-Elmer DSC-7 a uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹, usando amostras de 5-15 mg cortadas de corpos de prova de ensaio de resistência ao impacto.

2.2. BLENDS DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL

2.2.1. Materiais

A borracha natural utilizada neste trabalho, comercialmente denominada GEB1, foi cedida por Fragon Produtos para Indústria de Borracha Ltda. Dois tipos de poliamida-6 foram utilizados nesta etapa do trabalho. Uma delas, com o nome comercial PN 650; e foi colocada a disposição por Petronyl Ind. e Com. de Poliamidas S.A. A massa molar média em massa, $\overline{M}_w$, desta poliamida-6 foi calculada a partir de resultados de análise de viscosidade intrínseca, obtendo-se um valor de $\overline{M}_w = 85.000 \text{ g/mol}$. A viscosidade das soluções foi medida através de um viscosímetro de Ubbelohde. Um grande número de correlações entre a viscosidade intrínseca e a massa molar para a poliamida-6, pode ser encontrado na literatura¹¹³⁻¹¹⁵. O solvente utilizado foi uma mistura de ácido fórmico/água na proporção 80/15. Os coeficientes de Mark-Houwink para este sistema de solventes¹¹⁶⁻¹¹⁸ estão dados na equação 3.

$$[\eta] = 2.26 \cdot 10^{-4} M_w^{0.82} \quad \text{equação 3}$$

A outra poliamida-6 utilizada foi descrita no item 2.1.1, e é comercialmente denominada Capron 8207 F (Tabela 1).

O copolímero *graft* de borracha natural e poli(metacrilato de metila) com 49% PMMA, aqui designado BN-g-MMA, comercialmente denominado Heveaplus MG49^{30,119}, foi gentilmente cedido por Heveatex Co.

2.2.2. Preparação de blends de poliamida-6 e borracha natural

Blendas de diferentes composições foram preparadas em um reômetro de torque Haake equipado com uma câmara de mistura tipo *banbury* de 50 ml com rotores padrão a 240°C e 60 rpm por 6 min. Misturas de borracha natural e 3% de anidrido maleico (AM) foram preparadas à temperatura ambiente em uma calandra. Esta borracha natural com AM foi também misturada com poliamida-6 (PN 650) em diferentes

composições no misturador Haake. Em algumas misturas, pequenas quantidades de peróxido de benzoíla (BPO) foram adicionadas também à borracha antes do processamento com a PA-6.

Ao sair do misturador, as amostras foram imersas em água com gelo para um resfriamento rápido e depois secas ao ar. As blendas foram então moídas e prensadas a 240°C, utilizando-se 5 toneladas de pressão durante 6 minutos e obtendo-se filmes de aproximadamente 200µm de espessura.

Reologia

As informações reológicas foram obtidas durante a preparação das blendas no misturador tipo *banbury* do reômetro de torque Haake. Os valores de torque foram registrados continuamente, porém os valores apresentados foram os obtidos depois de 6 minutos de mistura.

Propriedades mecânicas

Os filmes obtidos no item 2.2.2 foram cortados com uma lâmina, em tiras de 5 mm de largura e 100 mm de comprimento. Pelo menos 6 amostras de cada composição foram utilizadas para a análise das propriedades mecânicas de tração, as quais foram conduzidas segundo a norma ASTM D882. O comportamento mecânico sob tração foi avaliado em um equipamento Emic. A distância entre garras utilizada foi de 50 mm e a velocidade de afastamento das garras foi de 50 mm/min.

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica de pedaços destes filmes foi feita em um equipamento TA Instruments DMA 983 a uma frequência constante de 1 Hz, velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹. A faixa de temperatura utilizada foi de -120 a 170 °C e a amplitude de deformação foi 0,2 mm.

Análise termogravimétrica (TGA)

Os filmes foram também submetidos à análise termogravimétrica em um aparelho TA Instruments TGA 2050, sob fluxo de argônio e rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Análise Morfológica

Alguns filmes foram cortados em seções ultrafinas com aproximadamente 40nm de espessura em um ultramicrotomo a -45°C , as quais foram expostas a vapores de tetróxido de ósmio (OsO_4) para coramento da fase de borracha. Estas seções foram observadas em um microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902. As micrografias obtidas foram submetidas a análise de tamanho de partícula através do software Image Pro-Plus[®] produzido por Media Cybernetics. Desta forma, obteve-se o diâmetro médio bem como a distribuição do tamanho de partícula de algumas composições preparadas.

A morfologia de fratura de algumas blendas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio Jeol T-300. As superfícies de fratura foram deixadas em tolueno a quente durante pelo menos 2 horas para a extração da fase elastomérica e então metalizadas com ouro antes da observação.

Teste de Molau¹²⁶⁻¹²⁸

Pequenas quantidades (0,1g) das blendas de PA-6/borracha natural e PA-6/borracha natural com 3% de anidrido maleico, contendo 25% de elastômero, foram misturadas com ácido fórmico em um tubo de ensaio com tampa. As misturas foram agitadas vigorosamente por aproximadamente 10 minutos e deixadas em repouso. O aparecimento de uma suspensão coloidal branca, que persistiu por mais de trinta dias nas soluções das blendas que continham AM, indica que ocorreu *graftização*.

2.2.3. Extrusão e Injeção de blendas de poliamida-6 e borracha natural

Blendas de poliamida-6 (Capron 8207F) e borracha natural foram preparadas na extrusora de rosca simples Killion a 240°C e 40 rpm nas composições de 15 e 30%. Para isso, a borracha, que estava na forma de um grande bloco, foi primeiramente cortada em pequenos pedaços. Depois, foram preparadas pré-misturas com PA-6 em um misturador tipo *banbury* de um reômetro de torque Brabender Plasticorder na composição de 50/50. O material foi moído e adicionado à extrusora, onde foi diluído com PA-6. O material foi injetado em uma injetora Arburg e corpos de prova foram obtidos para a análise das propriedades de impacto das blendas de acordo com a

norma ASTM D256.

2.2.4. Blendas de poliamida-6 e BN-g-MMA

Blendas de copolímero *graft* de borracha natural e poli(metacrilato de metila), BN-g-MMA, com poliamida-6 (Capron 8207F) foram obtidas na extrusora de rosca simples Killion a 240°C e 40 rpm. Uma vez que o elastômero se apresentava em blocos grandes não era possível a sua alimentação direta na extrusora, adotou-se um procedimento semelhante ao da borracha natural pura (descrito no item 2.2.3), através de uma pré-mistura no misturador. O SMA utilizado como agente compatibilizante possuía 8% de AM. Os materiais extrudados foram granulados e moldados por injeção na injetora Arburg para a obtenção de corpos de prova apropriados para a caracterização das propriedades de impacto, em concordância com a norma ASTM D256.

Análise morfológica

A morfologia do copolímero BN-g-MMA e das suas blendas com PA-6 foi verificada por TEM. Para isso, pedaços do copolímero e as partes centrais dos corpos de prova de impacto das blendas foram desbastados em blocos de aproximadamente 5x5x2 mm. Estes foram cortados na forma de pirâmides com a ponta cortada paralela à base numa área de 0,2 a 0,2 mm, as quais foram cortadas a -45°C em um ultramicrotomo em seções ultrafinas (20 a 25nm de espessura) na direção perpendicular à direção de injeção. As seções foram expostas a vapores de OsO₄ e observadas no microscópio eletrônico de transmissão Jeol 200 CX.

2.3. BLENDS DE PA-6/CORE-SHELL

2.3.1. Materiais utilizados

A poliamida utilizada aqui é comercialmente denominada PN 650 e foi doada por Petronyl Ind. e Com. de Poliamidas S.A. O copolímero bloco de polimida-6 e poli(óxido de etileno), comercialmente denominado PEBAX[®] MX 1657, é produzido por ELF ATOCHEM (França). O copolímero *core-shell* utilizado é comercializado por Rohm & Haas Co., sendo denominado Paraloid EXL 2330 e possuindo núcleos de borracha n-

butilacrílica e coroa acrílica de PMMA.

2.3.2. Preparação das misturas

Misturas binárias de PA-6/PEBAX® e ternárias PA-6/core-shell/PEBAX® foram preparadas no misturador Haake a 240°C e 60 rpm por 6 min., sendo variada a proporção de cada componente na blenda. Blendas de PA-6/core-shell/SMA com 25% de AM (Aldrich) foram também obtidas no misturador em várias composições. Análogo ao procedimento descrito no item 2.2.2., ao sair do misturador estas blendas foram moídas e prensadas a 240°C para a obtenção de filmes de aproximadamente 200µm de espessura.

2.3.3. Propriedades mecânicas

Os filmes preparados no item anterior foram cortados com uma lâmina, em tiras de 5 mm de largura e 100 mm de comprimento. Pelo menos 6 amostras de cada composição foram utilizadas para a análise das propriedades mecânicas de tração, as quais foram conduzidas segundo a norma ASTM D882. As propriedades mecânicas de tensão foram avaliadas em um equipamento Emic. A distância entre garras utilizada foi de 50 mm e a velocidade de afastamento das garras foi de 50 mm/min.

2.3.4. Análise morfológica

Alguns filmes foram cortados em um ultramicrotomo a -50°C em seções ultrafinas (70 nm), as quais foram imersas em uma solução de PTA a 2% durante 30 minutos. Desta forma a matriz de poliamida-6 apareceu como regiões escuras nas micrografias. As seções foram observadas no microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir estão subdivididos em três blocos principais de acordo com o tipo de elastômero utilizado nas blendas com poliamida-6. O primeiro bloco, envolve a adição de um polímero acrílico imidizado (IA) a blendas *supertenazes* de poliamida-6 a base de EPR-*g*-MA (copolímero aleatório de etileno *graftizado* com anidrido maleico) e SEBS-*g*-MA (copolímero bloco de estireno-etileno-butileno-estireno *graftizado* com AM). A idéia principal neste sistema é a recuperação da rigidez, perdida através da adição de borracha à matriz de PA-6, sem prejudicar as boas propriedades de impacto.

No segundo bloco, um método efetivo de compatibilização de blendas de PA-6 e borracha natural (BN) foi descrito. Anidrido maleico foi adicionado à borracha natural à temperatura ambiente antes do processamento com a poliamida-6. Durante o processamento, um copolímero *graft* de borracha natural e poliamida-6 foi formado, causando sensíveis modificações na morfologia, reologia e propriedades mecânicas e térmicas das blendas. Além disso, foram preparadas blendas de PA-6 e o copolímero de borracha natural *graftizado* com PMMA. O copolímero de estireno *graftizado* com AM (SMA) foi testado como agente compatibilizante para o par.

No último bloco, foram preparadas blendas de poliamida-6 e um modificador de impacto *core-shell*, contendo núcleos de borracha n-butil-acrílica e coroa acrílica. O copolímero comercial de poli(óxido de etileno)-*b*-poliamida-6, PEBAX[®], foi testado como agente compatibilizante para este par e a performance nas propriedades mecânicas foi comparada com as obtidas com blendas compatibilizadas por SMA, o qual se mostrou eficiente em trabalhos encontrados na literatura⁹⁷⁻⁹⁹.

3.1. ADIÇÃO DE UM POLÍMERO ACRÍLICO IMIDIZADO A BLENDA SUPERTENAZES DE POLIAMIDA-6

3.1.1. Blendas a base de *EPR-g-MA*

Esta seção descreve os efeitos da variação da concentração de *EPR-g-MA* e de polímero acrílico imidizado (IA) em blendas com PA-6 na reologia e propriedades mecânicas destes materiais. Tanto o polímero acrílico imidizado como o *EPR-g-MA* reagem com a poliamida-6^{17,94}, mas são imiscíveis entre si formando fases distintas.

Reologia

Reometria de torque foi utilizada para a caracterização do comportamento de fluxo no fundido destes materiais. O torque apresentado aqui é o valor obtido para cada blenda depois de 10 minutos de mistura. A Figura 7 mostra os valores de torques característicos para blendas binárias PA-6/*EPR-g-MA* (linha pontilhada) e PA-6/IA (linha contínua) bem como para blendas ternárias PA-6/*EPR-g-MA*/IA (quadrados).

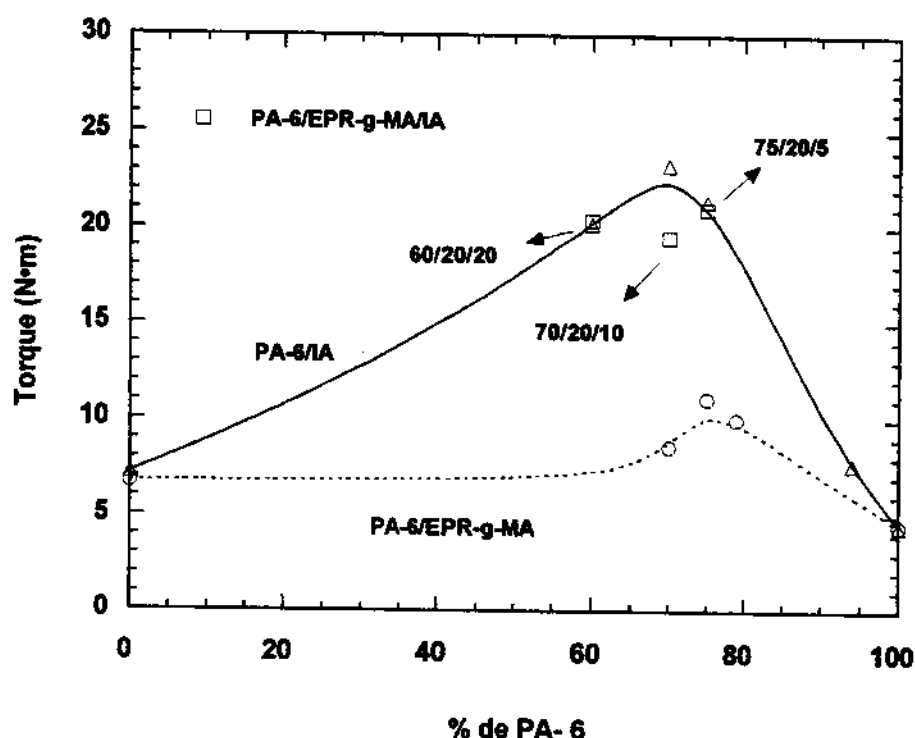


Figura 7: Torque das blendas de PA-6/IA (Δ), PA-6/*EPR-g-MA* (O) e PA-6/*EPR-g-MA*/IA (□).

É evidente que blendas de PA-6/IA tem viscosidade no fundido muito maior do que as blendas de PA-6/EPR-g-MA. Isto indica que o polímero acrílico imidizado reage mais com a matriz de PA-6 do que a borracha. As blendas ternárias apresentaram aproximadamente o mesmo torque que as blendas binárias PA-6/IA de mesma concentração de PA-6; aparentemente o efeito do IA na viscosidade do fundido é ainda maior nas blendas ternárias.

Blendas binárias de PA-6/EPR-g-MA

O módulo de Young de blendas binárias de PA-6 em função da composição de EPR-g-MA está apresentado na Figura 9(a).

Pode-se observar que o módulo diminui com o aumento da concentração de borracha conforme o esperado. A resistência ao impacto à temperatura ambiente aumenta abruptamente quando o teor de borracha atinge 20% em massa (Figura 9(b)). As barras de impacto foram cortadas ao meio para a medida da resistência ao impacto nas duas extremidades dos corpos de prova. Pelo menos três amostras de cada extremidade (próxima e distante, vide Figura 8) foram testadas a cada temperatura totalizando seis amostras de cada composição.

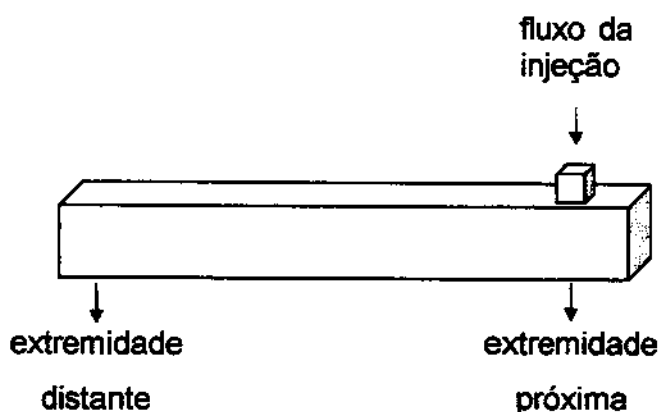


Figura 8: Diferentes extremidades dos corpos de prova do ensaio de impacto.

Em alguns casos a resistência ao impacto na temperatura ambiente das extremidades próximas, apresentaram valores mais altos do que as extremidades distantes (da ordem de 10-20%). Entretanto, as tendências qualitativas das propriedades de impacto a temperatura ambiente mostradas neste trabalho foi independente da extremidade

testada. As temperaturas de transição frágil-dútil (T_{BT}) destes materiais foram independentes da extremidade testada.

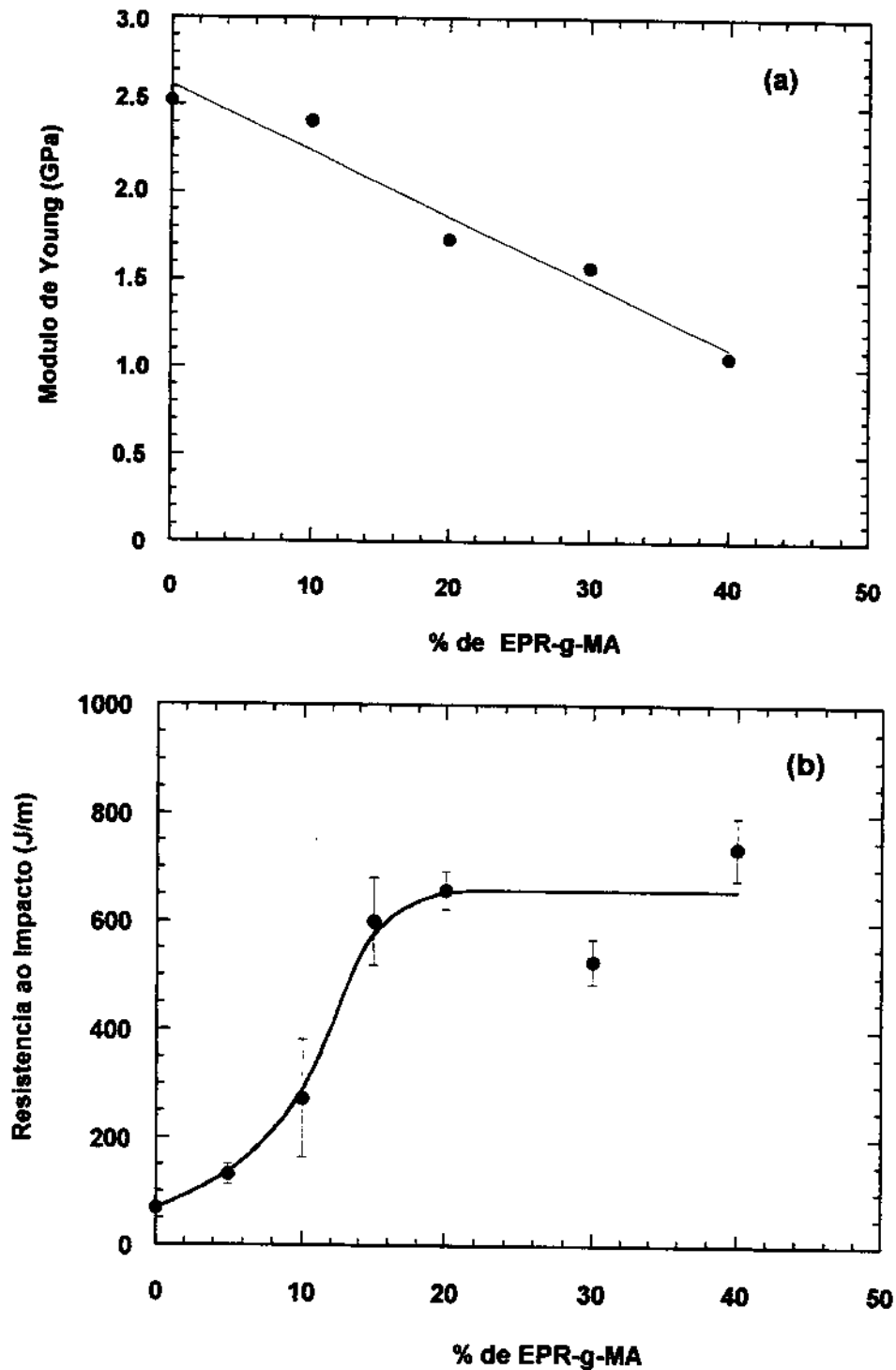


Figura 9: Módulo de Young (a) e resistência ao impacto à temperatura ambiente (b) de biendas de PA-6/EPR-g-MA em função da concentração de EPR-g-MA.

Como mostrado na Figura 10, a blenda com 20% de borracha apresenta uma temperatura de transição dúctil-frágil, T_{BT} , distinta em torno de -30°C , enquanto que as blendas com maior concentração de borracha permanecem tenazes até -55°C . Uma maior resistência ao impacto a baixas temperaturas em blendas com alto teor de borracha está relacionada ao fato da tensão de escoamento aumentar quando a temperatura é reduzida, porém o modo de deformação permanece dúctil. Blendas com 20% de borracha mostraram um razoável balanço de propriedades, sendo assim, todas as blendas ternárias descritas nesta etapa contém teor de borracha fixo de 20% em massa.

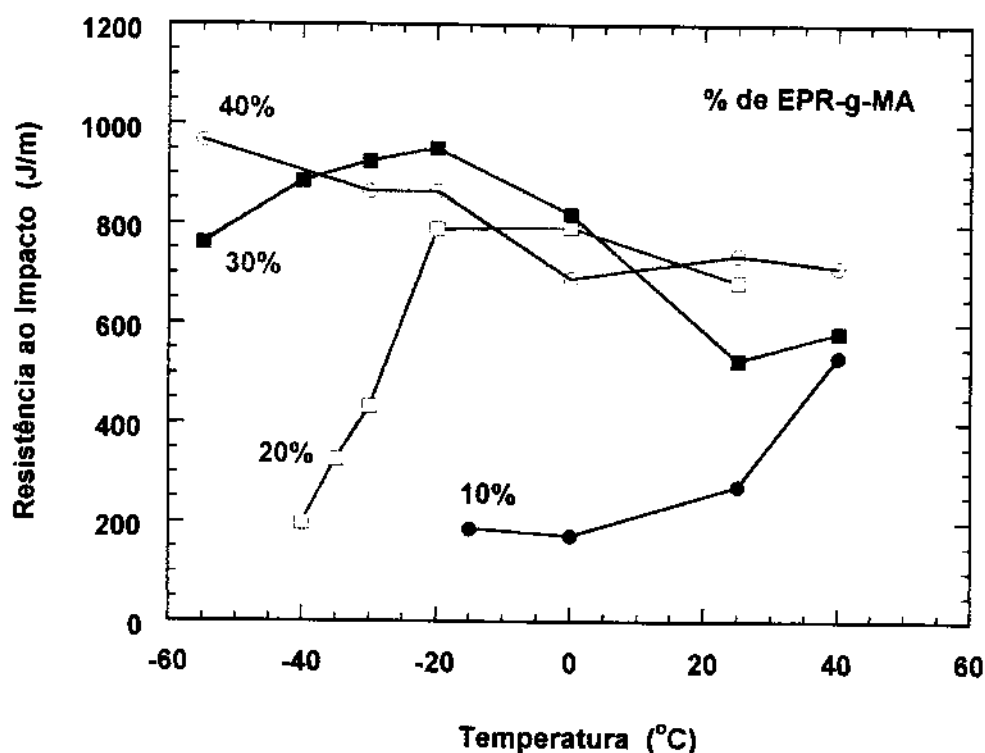


Figura 10: Efeito da temperatura na resistência ao impacto de blendas de PA-6/EPR-g-MA em função da composição de EPR-g-MA.

Blendas binárias de PA-6/IA e ternárias PA-6/EPR-g-MA/IA

Uma série de blendas com diferentes composições de poliamida-6 em relação ao polímero acrílico imidizado (IA) e com concentração fixa de borracha (0 ou 20%) foi preparada, adicionando-se todos os reagentes simultaneamente na extrusora de rosca simples. Os módulos destes materiais estão mostrados na Figura 11(a).

Quando IA foi adicionado à poliamida-6, na ausência de EPR-g-MA, um aumento abrupto no módulo foi obtido até 15-25%, seguido de uma diminuição gradual quando mais IA foi adicionado até 40%. Acima de 40% o módulo aumenta novamente até 100% de IA. A morfologia destes materiais será descrita mais adiante em outra seção.

Este forte efeito de aumento de rigidez observado para estas blendas binárias de PA-6/IA foi refletido nas blendas ternárias PA-6/EPR-g-MA/IA. As blendas contendo 20% de borracha mostraram a mesma tendência quando se adicionou IA; pode-se observar um rápido aumento de módulo quando IA foi adicionado até 15-20% (desprezando-se a massa de borracha) seguido de um decréscimo gradual quando mais IA foi adicionado até 40%.

A resistência ao impacto à temperatura ambiente das blendas ternárias (Figura 11(b)) diminuiu levemente quando pequenas quantidades de IA foram adicionadas. Esta diminuição foi seguida de um grande aumento na resistência ao impacto até 25% de IA (desprezando-se a massa de borracha). Quando a concentração de IA foi ainda maior, as blendas ternárias mostraram uma transição abrupta de dúctil a frágil.

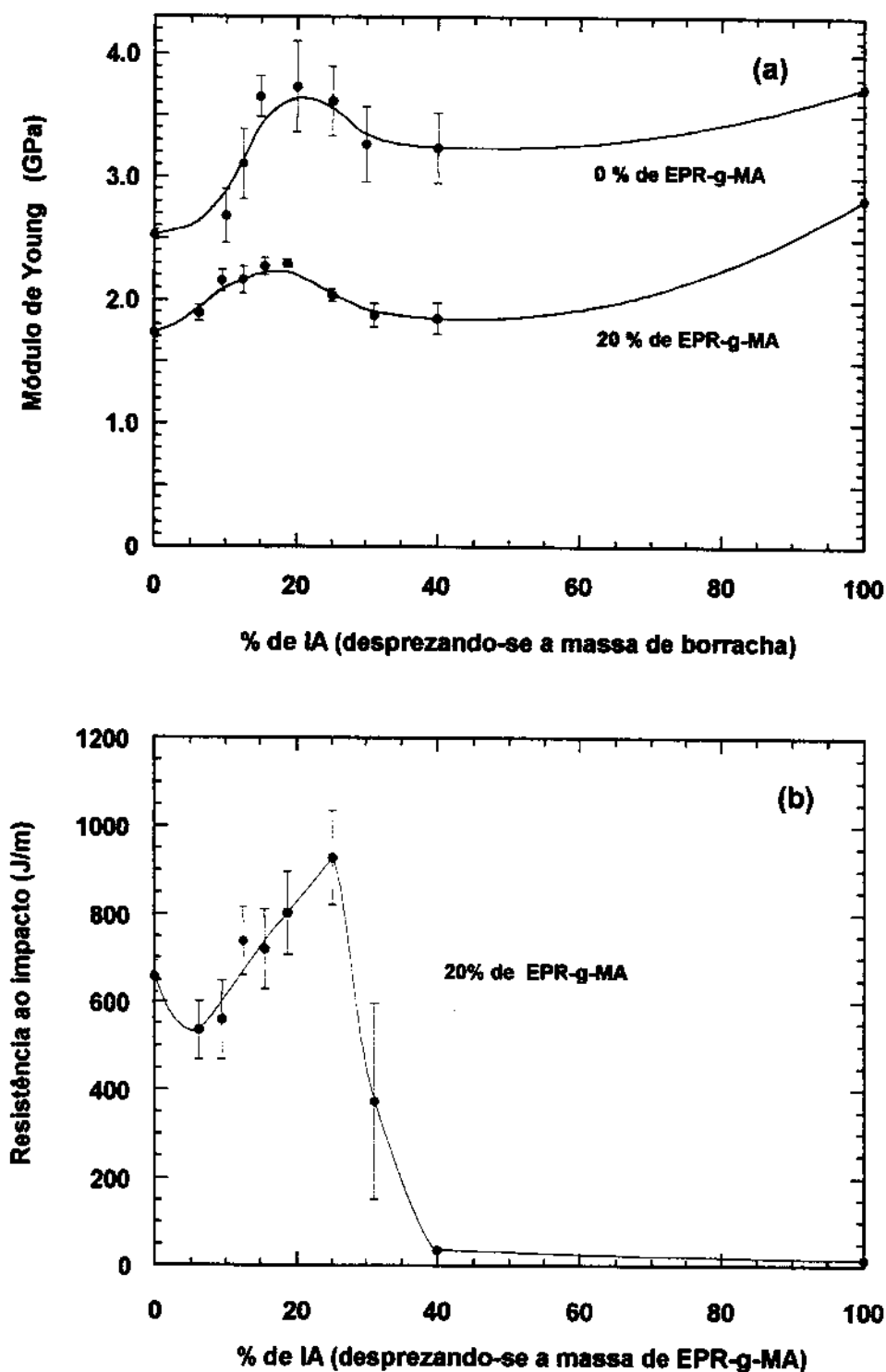


Figura 11: (a) Módulo de Young de blends binárias de PA-6/IA (0 % de EPR-g-MA) e ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA e (b) resistência ao impacto à temperatura ambiente de blends ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA em função da concentração de IA.

Até o momento, não foi possível chegar a uma explicação razoável para o decréscimo inicial na resistência ao impacto; entretanto, é evidente que esta redução na tenacidade é real (note as barras de erro da Figura 11(b)). Como será demonstrado mais tarde, este mesmo comportamento foi observado para blendas a base de SEBS. Na Figura 11, a concentração de IA foi calculada desprezando-se a massa de borracha, para facilitar a comparação com as misturas binárias, que não contém borracha. Nas figuras subsequentes, a concentração de IA será expressa como uma porcentagem da massa total da blenda ternária.

É evidente que a incorporação de polímero acrílico imidizado a blendas *supertenazes* de poliamida-6 afetou significativamente o balanço entre a rigidez e a resistência ao impacto destas blendas. Na Figura 12 são apresentados os valores de resistência ao impacto em função do módulo de elasticidade destas blendas de modo a deixar mais claro as variações nas propriedades através da adição de IA; ambas as propriedades foram aumentadas em algumas composições de IA.

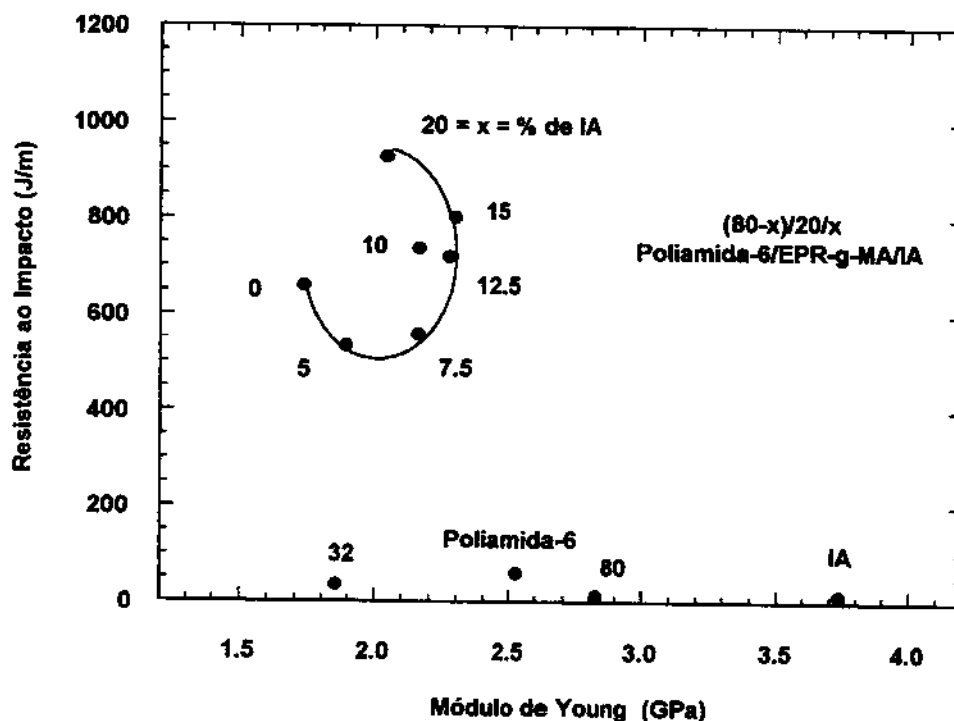


Figura 12: Resistência ao impacto à temperatura ambiente em função do módulo de Young de blendas ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA contendo 20% de IA.

A blenda ternária contendo 15% de IA é aproximadamente 32% mais rígida (seu módulo é apenas 10% menor que o da poliamida-6 pura) e possui resistência ao impacto à temperatura ambiente 22% mais alta que a mesma sem este componente.

Além disso, as boas propriedades de impacto a baixas temperaturas das blendas de PA-6/EPR-g-MA não sofreram alteração significativa. Na verdade, como mostrado na Figura 13, até 12,5 % de IA as temperaturas de transição frágil-dútil, T_{BT} , foram mais baixas que a blenda binária.

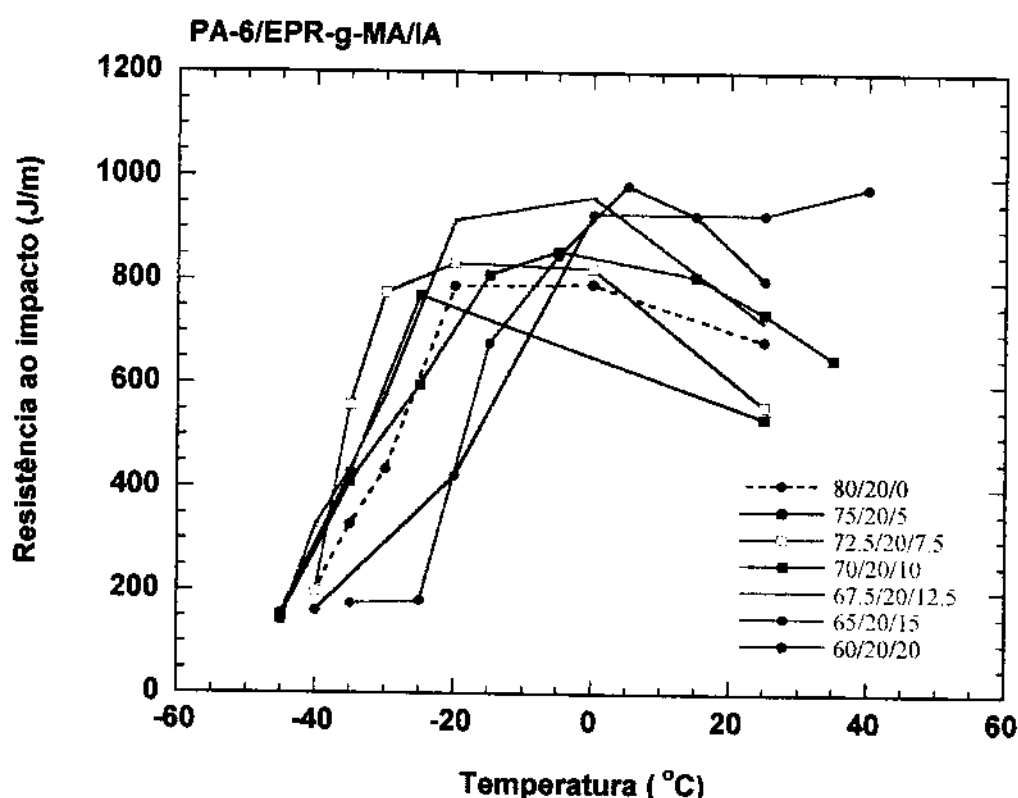


Figura 13: Efeito da temperatura na resistência ao impacto das blendas ternárias em relação a blenda binária PA-6/EPR-g-MA 80/20.

Aumentando-se o teor de IA acima de 12,5%, entretanto, observa-se uma redução na tenacidade a baixas temperaturas (Figura 13). É evidente que o aumento da resistência ao impacto com a adição de polímero acrílico imidizado nestas blendas é devido a um aumento de tensão durante a fratura, conforme o esperado nos diagramas de tensão *versus* deformação mostrados na Figura 14. É interessante notar que a

blenda ternária contendo 15% de polímero acrílico imidizado tem tensão de escoamento e deformação específica na ruptura significativamente maiores que a da blenda binária poliamida-6/EPR-g-MA com 20% de borracha.

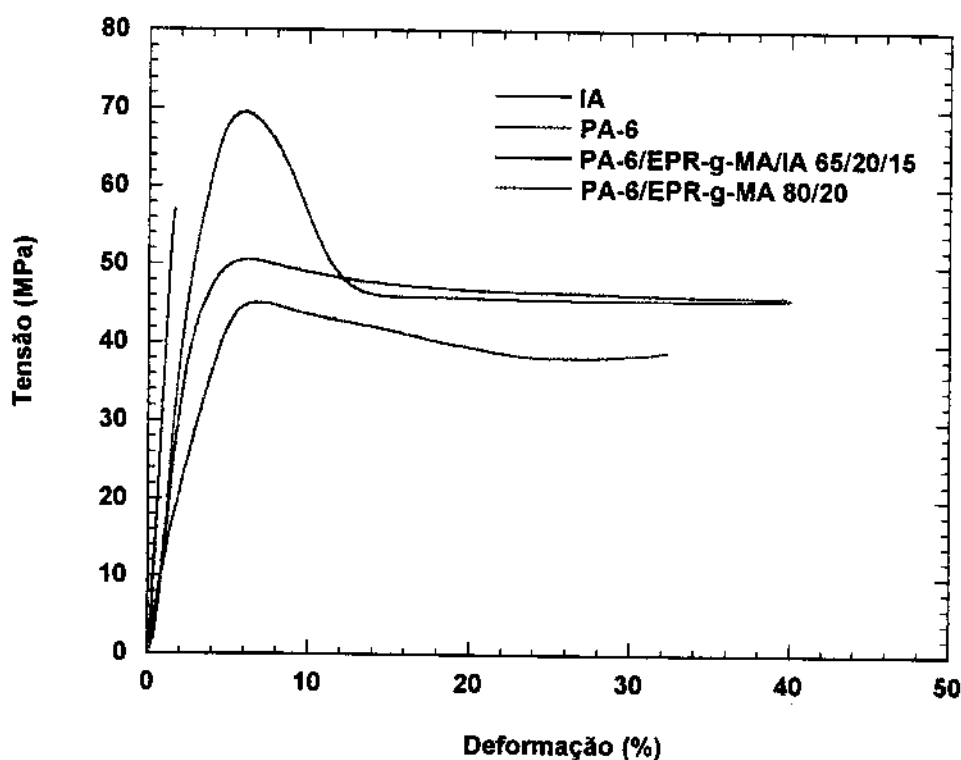


Figura 14: Diagramas de tensão *versus* deformação para a poliamida-6, polímero acrílico imidizado (IA) e algumas blendas a base de EPR-g-MA.

Calorimetria Diferencial de Varredura

A graftização das cadeias de PA-6 ao acrílico imidizado ou à borracha tende a reduzir a velocidade de cristalização da poliamida-6¹²⁰⁻¹²³. Sendo assim, a cristalinidade da PA-6 pode diminuir com a variação do tempo de injeção. A técnica de calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para analisar esta possibilidade.

A Figura 15 mostra o calor de fusão da PA-6 em função da quantidade de IA nas blendas binárias PA-6/IA e ternárias PA-6/EPR-g-MA/IA, obtido a partir da primeira corrida de amostras extraídas das barras injetadas.

A linha pontilhada corresponde ao calor de fusão da PA-6 que seria esperado se a

cristalinidade da PA-6 não fosse alterada com a incorporação da(s) fase(s) dispersa(s). É evidente que a cristalinidade diminui com a *graftização*. A blenda binária de PA-6/EPR-g-MA não apresentou calor de fusão muito menor do que a própria PA-6. Porém o mesmo teor de IA reduziu muito mais a cristalinidade. Isto pode ser relacionado a uma maior reatividade do IA em relação a EPR-g-MA (Figura 5) ou a uma menor mobilidade da fase rígida comparado à borracha. A mesma tendência de redução de cristalinidade foi observada para as blendas a base de SEBS, resultados estes que serão mostrados em uma seção posterior.

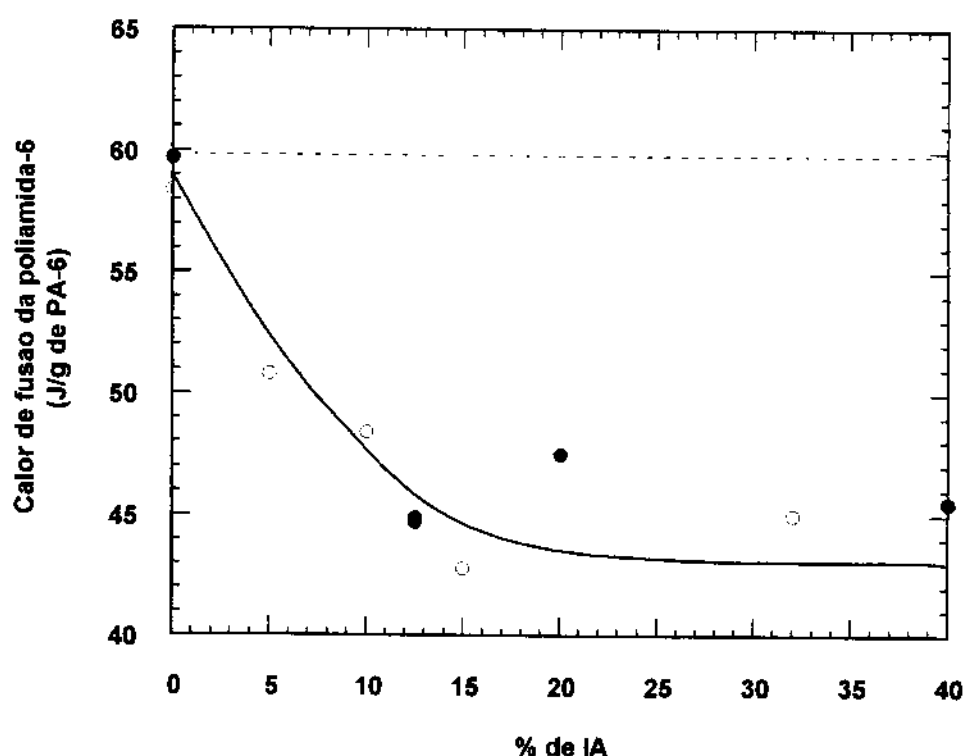


Figura 15: Calor de fusão das blendas binárias de PA-6/IA (•) e ternárias PA-6/EPR-g-MA/IA (○) em função da composição de IA, calculado a partir da área sob a curva do pico de fusão da PA-6.

Uma redução na cristalinidade tenderia a diminuir o módulo e aumentar a ductilidade, entretanto, o máximo de módulo das blendas binárias e ternárias ocorreram a 15% de IA (Figura 11). Baseado nestes resultados, pode-se dizer que o enrigecimento causado pela adição de IA tem maior influência sobre o módulo destes materiais do que a redução na cristalinidade da matriz de PA-6.

3.1.2. Blendas a base de SEBS-g-MA

Esta seção descreve as propriedades mecânicas de blendas de PA-6 tenacificadas por SEBS-g-MA. Este elastômero apresenta 1,84% de AM, quantidade esta que leva a partículas muito pequenas para serem eficientes na tenacificação da PA-6. Entretanto, certas combinações de SEBS-g-MA e de seu precursor sem AM, SEBS, produzem blendas *supertenazes*, com partículas de tamanhos comparáveis às de blendas de *EPR-g-MA*¹³⁻¹⁷. Sendo assim, foi utilizada uma mistura contendo 25% de SEBS-g-MA e 75% de SEBS, empregando-se um total de 20% desta mistura em todas as blendas.

A resposta das propriedades mecânicas das blendas tenacificadas por misturas de SEBS-g-MA e SEBS à adição de IA, foi muito similar às obtidas para as blendas a base de *EPR-g-MA*. O módulo de Young e a resistência ao impacto destas blendas à temperatura ambiente estão mostrados na Figura 16. Pode-se observar um leve aumento de módulo quando o polímero acrílico imidizado foi adicionado e que este se mantém constante até 20%. A resistência ao impacto à temperatura ambiente diminuiu significativamente com a adição de 5% de IA; entretanto, as blendas contendo 10 e 15% de IA mostraram maiores valores de resistência ao impacto do que aquelas sem IA. Blendas contendo mais de 15% de IA mostraram comportamento de fratura frágil. Uma resposta similar foi obtida para as blendas tenacificadas com *EPR-g-MA* (Figura 11). É interessante notar que a adição de 10% de IA levou a um material que é 15% mais rígido (seu módulo é apenas 10% mais baixo que o da PA-6 pura) e 26% mais resistente ao impacto do que a blenda PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5) 80/20.

Enquanto as propriedades mecânicas à temperatura ambiente das blendas contendo SEBS/SEBS-g-MA apresentaram tendências similares às aquelas a base de *EPR-g-MA*, a tenacidade a baixas temperaturas não foi tão boa. A Figura 17 compara as curvas de resistência ao impacto em função da temperatura das blendas de PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5)/IA com a blenda PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5) 80/20. Pode-se observar que a adição de IA a estas blendas causou um aumento da temperatura de transição frágil-dútil.

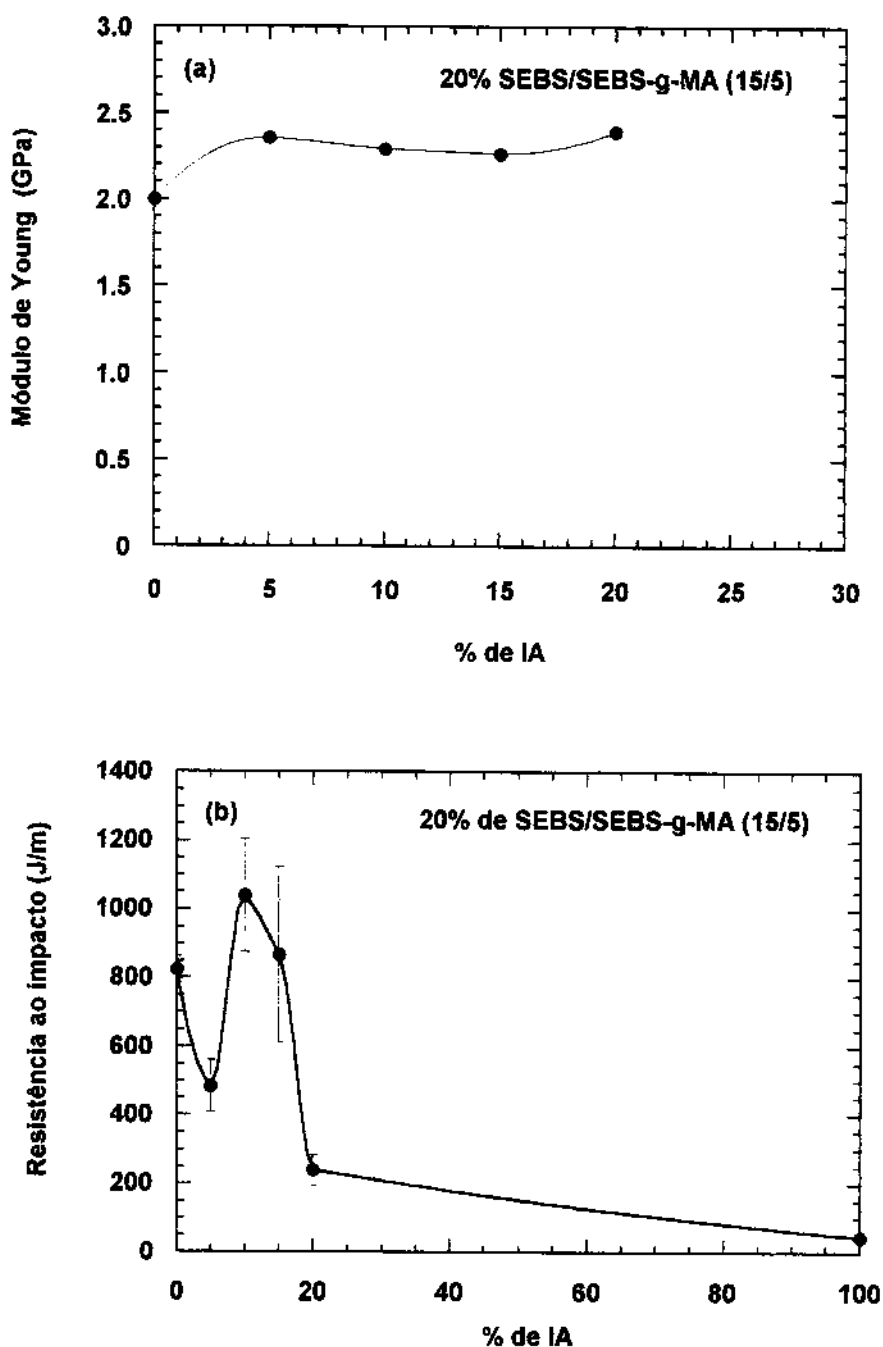


Figura 16: (a) Módulo de Young e (b) resistência ao impacto à temperatura ambiente de blendas de PA-6/SEBS/SEBS-g-MA/IA em função da concentração de IA.

A cavitação das partículas de borracha pode ter contribuído para isso, uma vez que existem evidências na literatura de que partículas de EPR-g-MA cavitam mais facilmente do que partículas de borracha a base de SEBS¹²⁴. Isto pode ter contribuído

para as diferenças observadas nas propriedades de impacto dos dois tipos de borracha.

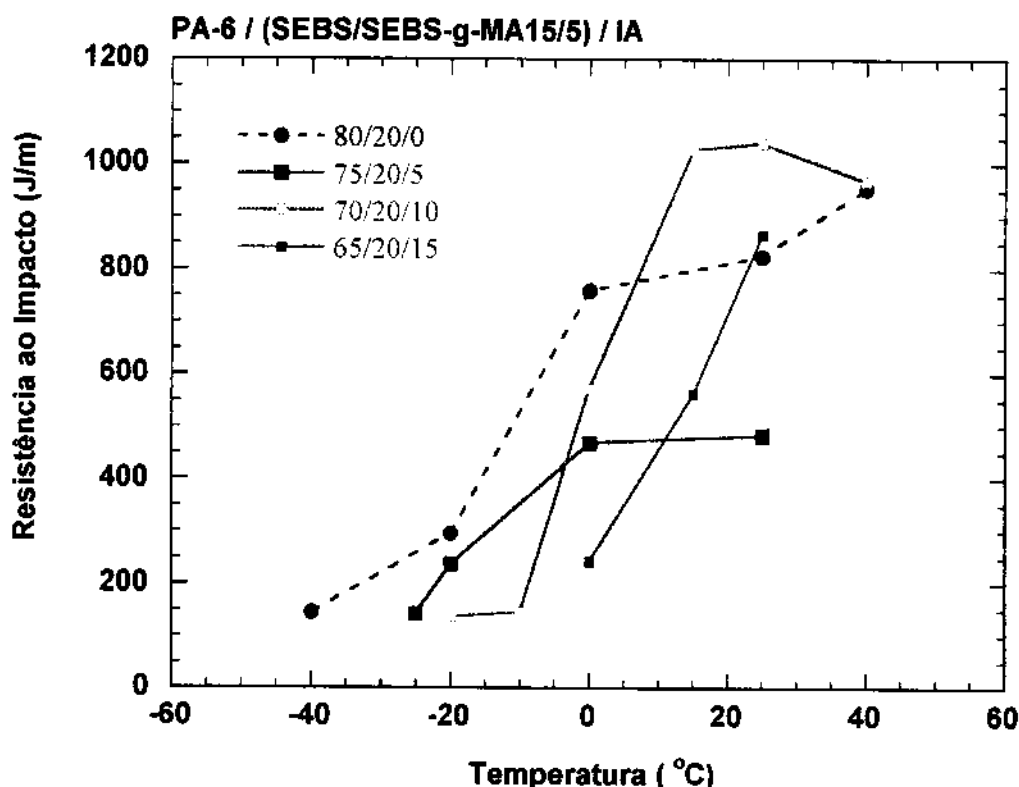


Figura 17 Efeito da temperatura na resistência ao impacto de blendas de PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA)/IA contendo 20% de SEBS/SEBS-g-MA 15/5 com as seguintes composições de IA: (a) 5%, (b) 10% e (c) 15%. Cada uma destas blendas foi comparada à blenda PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5) 80/20.

3.1.3. Morfologia

Nesta seção, a morfologia de blendas binárias PA-6/IA e ternárias PA-6/borracha/IA contendo dois tipos de fases elastoméricas, EPR-g-MA ou SEBS/SEBS-g-MA, foi explorada por microscopia eletrônica de transmissão.

Blendas binárias de PA-6/IA

Conforme demonstrado anteriormente, a rigidez das blendas binárias de PA-6/IA foi fortemente dependente da composição da blenda (Figura 11); um máximo de módulo foi observado com 20% de IA.

Algumas blendas binárias de PA-6/IA com composições de interesse foram

examinadas a fim de se conhecer a natureza morfológica destes materiais. A morfologia de blendas binárias de PA-6/IA contendo 12,5, 20 e 40 % de IA é mostrada na Figura 18.

A blenda contendo 12,5% de IA (Figura 18(a)) apresentou partículas grandes de IA. Estas partículas se tornaram menores a medida que o teor de IA aumentou, sendo que a blenda com 40% de IA (Figura 18(c)) apresentou morfologia co-contínua. Um aumento de módulo seria esperado se a fase rígida de IA formasse estrutura co-contínua, entretanto, a blenda com maior módulo (20% de IA) apresentou domínios de IA dispersos (Figura 18(b)).

Um outro fator não usual foi a diminuição do tamanho de partícula com o aumento do teor de IA. É possível que estes domínios se tornaram menores devido a um elevado grau de *graftização* durante o processo de mistura (Figura 5), que aumenta as tensões reológicas na fase dispersa produzindo partículas menores de IA. Até este ponto, é difícil achar uma relação entre os efeitos conjuntos de composição e microestrutura destas blendas binárias; o máximo obtido no módulo a 20% de IA não pode ser totalmente explicado através da morfologia.

Blendas ternárias de PA-6/borracha/IA

A morfologia das blendas ternárias de PA-6 contendo várias quantidades de IA e um teor fixo de EPR-*g*-MA ou SEBS/SEBS-*g*-MA 15/5 é ilustrada através de fotomicrografias eletrônicas e representações esquemáticas na Figura 19 e na Figura 20, respectivamente.

Cada blenda ternária apresentou partículas rígidas e elastoméricas dispersas separadamente na matriz de PA-6. As partículas de borracha estão em branco e as partículas de IA em preto na Figura 19 e em branco na Figura 20, conforme ilustrado no esquema, devido às diferentes respostas aos coramentos realizados.

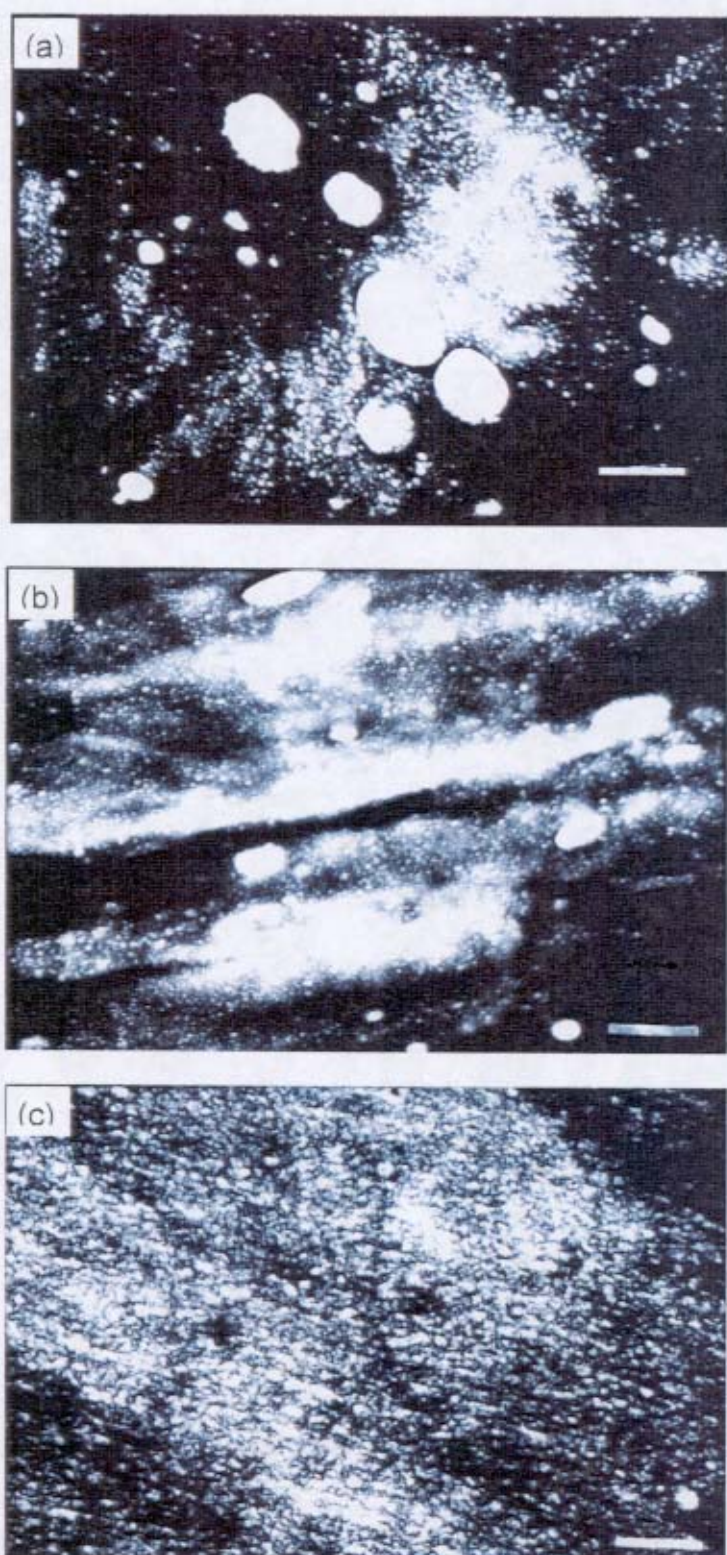
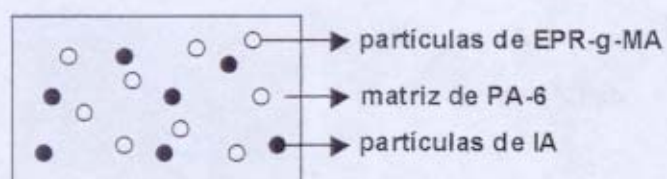
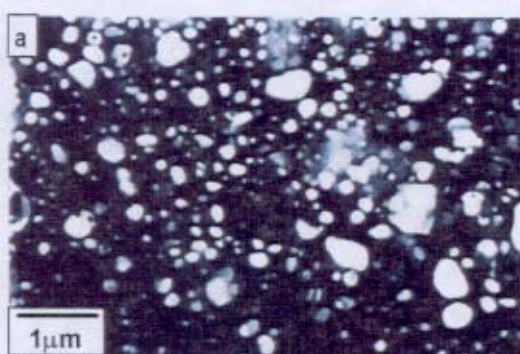


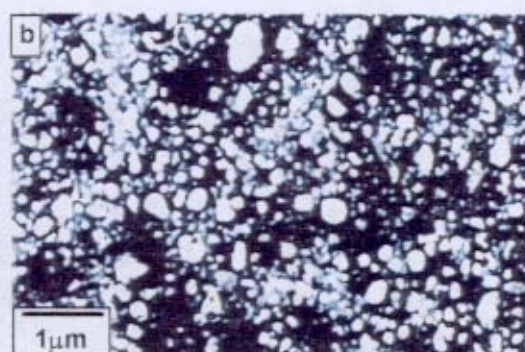
Figura 18: Micrografias da blenda de PA-6 e IA contendo (a) 12,5%, (b) 20% e (c) 40% de IA, obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão. As fases de poliamida foram coradas com PTA e aparecem escuras. As barras representam 1 μm .



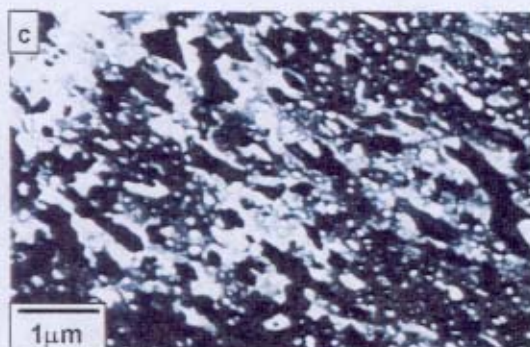
PA-6/EPR-g-MA
80/20



PA-6/EPR-g-MA/IA
70/20/10



PA-6/EPR-g-MA/IA
60/20/20



PA-6/EPR-g-MA/IA
40/20/40

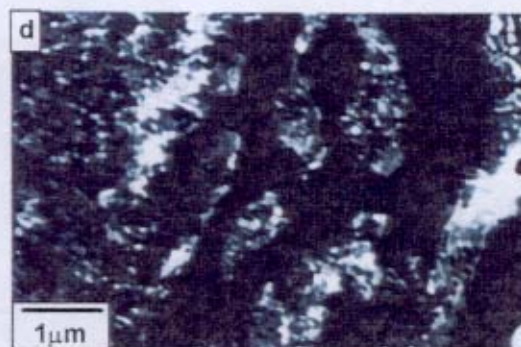
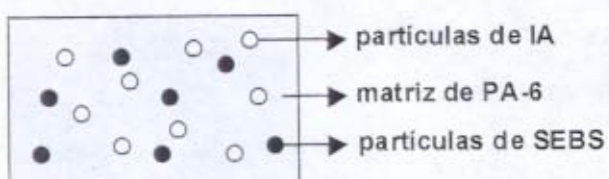
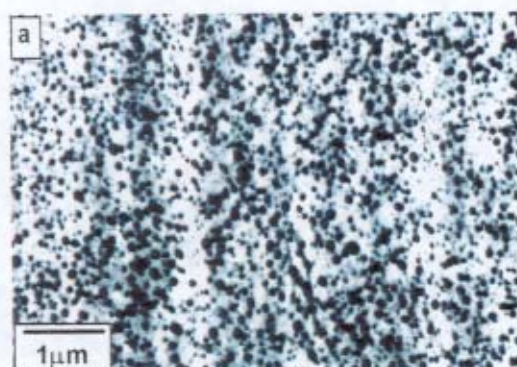


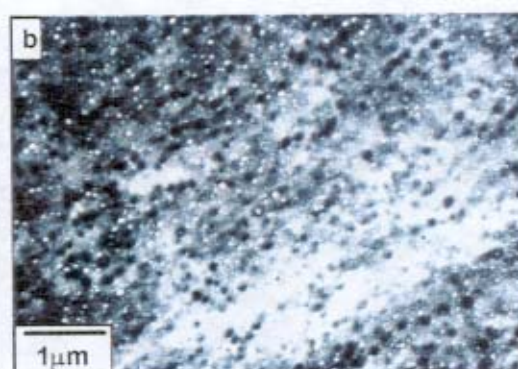
Figura 19: Micrografias de blendas ternárias de PA-6/EPR-g-MA/IA obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão.



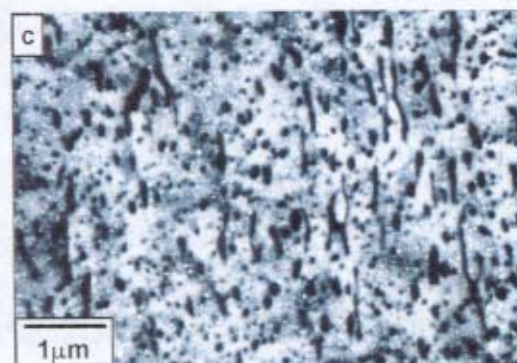
PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5)
80/20



PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5)/IA
75/20/05



PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5)/IA
70/20/10



PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5)/IA
60/20/20

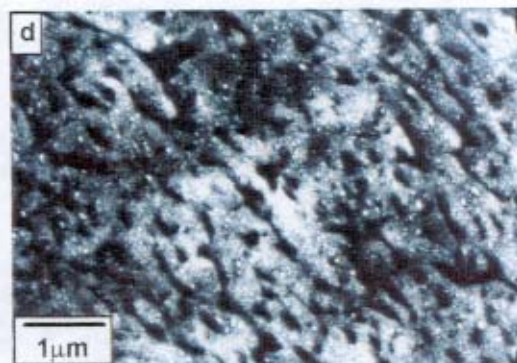


Figura 20: Micrografias de blendas de PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5)/IA obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão.

O diâmetro médio de partícula foi calculado a partir das micrografias e está sumarizado na Figura 21.

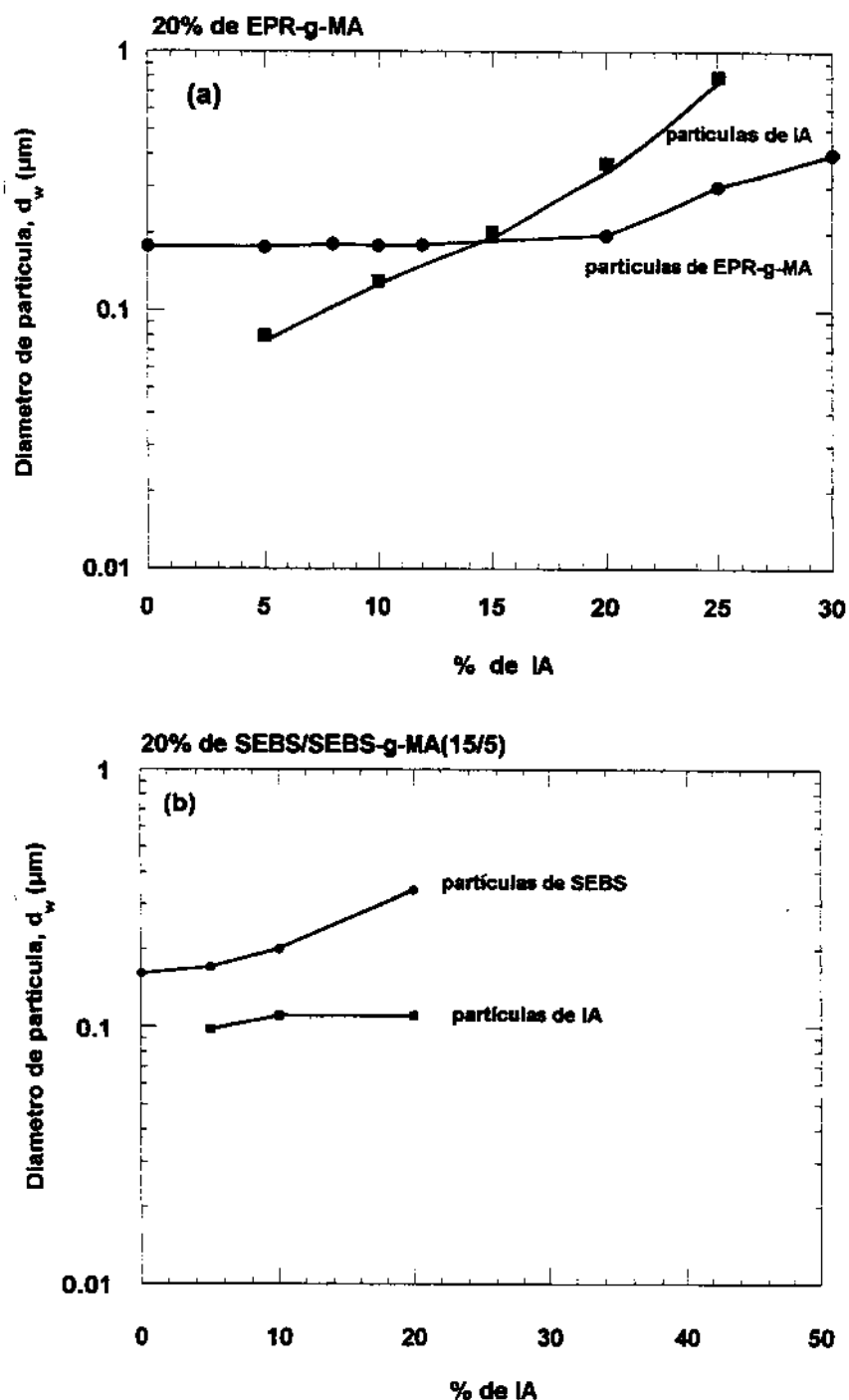


Figura 21: Efeito da concentração de IA no diâmetro médio de partícula, $\bar{d}_w$, da fase dispersa de borracha (•) e da fase de IA (■) para blendas contendo (a) EPR-g-MA e (b) SEBS/SEBS-g-MA (15/5).

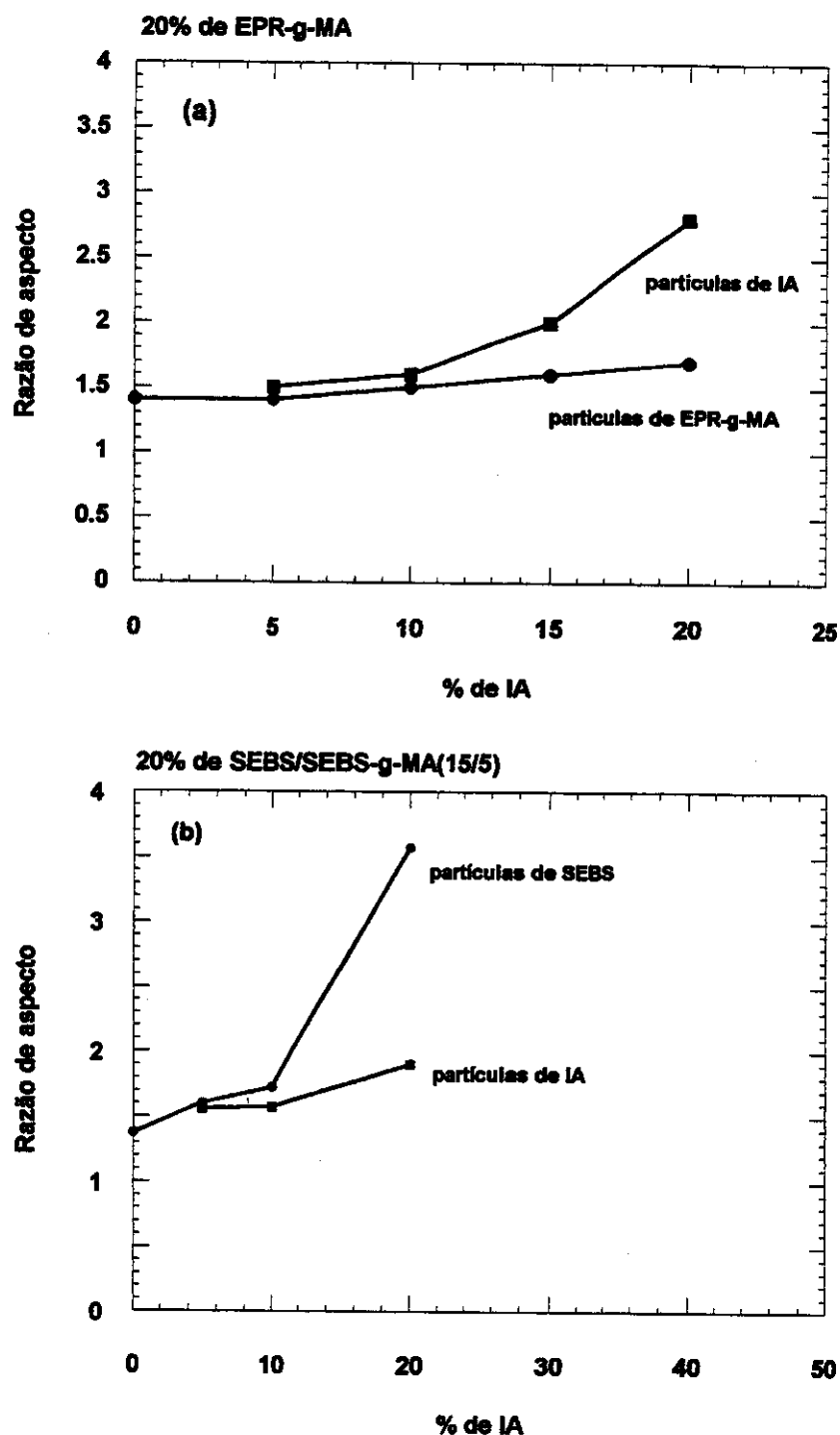


Figura 22 Efeito da concentração de IA na razão de aspecto da fase dispersa de borracha (•) e da fase de IA (■) para blendas contendo (a) EPR-g-MA e (b) SEBS/SEBS-g-MA (15/5).

As partículas de borracha dispersas desviaram-se da forma perfeitamente esférica, como pode ser observado na Figura 19 e na Figura 20. Sendo assim, para a caracterização da forma das partículas, a razão de aspecto, ou seja, a razão média entre o tamanho do maior pelo menor eixo de cada partícula, foi calculada e está mostrada na Figura 22. As tendências nas variações de tamanho e forma das partículas rígidas e de borracha podem oferecer informações importantes a respeito das respostas obtidas na caracterização das propriedades mecânicas destas blendas

Para as blendas a base de *EPR-g-MA*, pode-se observar que as partículas de borracha permaneceram em tamanhos praticamente constantes de aproximadamente 0,18 μm até 20% de IA. Além desta concentração de IA, os domínios de borracha cresceram muito em tamanho. As partículas rígidas aumentam continuamente em tamanho a medida que o teor de IA aumenta (Figura 21(a)). As partículas de ambas as fases (rígidas e de borracha) se tornaram mais alongadas quando a concentração de IA aumentou (Figura 22 (a)). Abaixo de 15% de IA as partículas de IA eram menores do que as partículas de borracha. Na região de melhor performance destas blendas, as partículas de borracha se mantiveram pequenas, porém maiores que as rígidas. A perda da resistência ao impacto ocorreu na região em que as partículas de borracha começaram a se tornar maiores e as partículas rígidas se tornaram maiores que as de borracha. Pode-se dizer que a melhoria na rigidez das blendas foi perdida quando as partículas de IA tenderam a se tornar a fase contínua. Isto foi indicado pelas formas mais alongadas das partículas de polímero acrílico imidizado a altas concentrações deste componente.

Para as blendas a base de *SEBS-g-MA*, as partículas de borracha se apresentaram inicialmente menores que aquelas do sistema a base de *EPR-g-MA*, mas aumentaram continuamente de tamanho (Figura 21(b)) e de razão de aspecto (Figura 22(b)) quando o polímero acrílico imidizado foi adicionado. Por outro lado, as partículas rígidas se mantiveram em tamanhos e razões de aspecto relativamente constantes quando o teor de IA aumentou. Portanto, para este sistema, as partículas de borracha foram sempre maiores do que as partículas rígidas de IA. Em geral, as partículas de borracha a base de *SEBS* apresentaram grande tendência em formar a fase contínua (partículas mais alongadas) do que as partículas de borracha de *EPR-g-MA*. Para estes

materiais, as propriedades se tornaram muito ruins quando o elastômero tendeu a se tornar a fase contínua.

Até este ponto, estas observações morfológicas não forneceram base suficiente para a completa compreensão das grandes diferenças nas variações de rigidez e tenacidade das blendas de poliamida-6 com *EPR-g-MA* em relação àquelas baseadas em *SEBS* quando o polímero acrílico imidizado foi adicionado. Uma outra diferença entre os dois tipos de borracha é que o *SEBS-g-MA* é mais rígido do que o *EPR-g-MA* à temperatura ambiente¹⁷, e isso foi refletido no alto módulo de elasticidade observado para as blendas de poliamida-6 com o primeiro (Figura 16(a)) comparado com o último elastômero (a)). Este fato foi meramente mencionado para enfatizar a complexa gama de fatores que são envolvidos no comportamento destes materiais, dos quais a morfologia é apenas um deles.

3.1.4. Efeito do protocolo de mistura

As blendas ternárias obtidas até aqui foram preparadas através da mistura simultânea de todos os componentes na extrusora. Foi conduzido um pequeno estudo da sensibilidade das propriedades mecânicas destas blendas à sequência de mistura dos componentes. Duas composições de *PA-6/EPR-g-MA/IA* foram preparadas: 70/20/10, que está dentro do intervalo ótimo de performance e 55/20/25, a qual excedeu a concentração de *IA* que mostrou um comportamento dúctil para blendas preparadas simultaneamente. As blendas obtidas pelo método A foram preparadas misturando-se numa primeira extrusão *PA-6* e *EPR-g-MA* e adicionando-se *IA* posteriormente numa segunda extrusão. As blendas designadas B foram preparadas adicionando-se na primeira extrusão *PA-6* e *IA* e adicionando-se *EPR-g-MA* na segunda extrusão. As propriedades mecânicas obtidas estão comparadas na Tabela 2 com aquelas obtidas para a mistura simultânea. As blendas com 10% de *IA* apresentaram excelente performance independentemente do método de mistura, entretanto, a resistência ao impacto das blendas com 25% de *IA* foi muito sensível ao método de preparação, sendo que o método A apresentou propriedades muito melhores.

As diferenças na Tabela 2 podem ser analisadas em termos da estequiometria

entre o total de grupos amina terminais e o de grupos anidrido.

Tabela 2: Efeito da ordem de mistura nas propriedades das blendas

Blenda	Ordem de mistura	Resistência ao Impacto (J/m)	Módulo (GPa)	Tensão de escoamento (MPa)	T _{BT} * (°C)
PA-6/EPR-g-MA/IA 70/20/10	Simultânea	738	2,16	47,3	-35
	Método A	617	2,13	47,7	-35
	(PA-6/EPR-g-MA) + IA				
	Método B	681	1,87	47,0	-35
	(PA-6/IA) + EPR-g-MA				
PA-6/EPR-g-MA/IA 55/20/25	Simultânea	374	1,88	44,2	25
	Método A	928	2,31	49,4	-10
	(PA-6/EPR-g-MA) + IA				
	Método B	57	1,35	35,2	>25
	(PA-6/IA) + EPR-g-MA				

*Temperatura de transição frágil-dúctil.

Conforme mencionado anteriormente, os grupos anidridos tanto da borracha como do IA podem reagir com os grupos amina terminais da PA-6 e os copolímeros *graft* resultantes apresentam grande influência na morfologia final formada. As unidades anidrido destes dois componentes devem competir pelos grupos amina disponíveis da poliamida-6. Esta competição se torna especialmente importante quando o número de moles de anidrido da blenda excede o número de grupos amina disponíveis da PA-6, sendo também influenciada pelas diferenças em reatividade das unidades de anidrido glutárico do IA comparada às unidades de anidrido maleico dos elastômeros. Baseado nas informações da Tabela 1, pôde-se calcular a razão molar de anidrido/amina em função da composição de IA das blendas ternárias com 20% de EPR-g-MA ou SEBS/SEBS-g-MA 15/5 (Figura 23). É interessante notar que para blendas com EPR-g-MA, a razão é próxima à unidade em aproximadamente 15% de IA, onde foi observado o melhor balanço de propriedades (Figura 11 a Figura 13). A deficiência de grupos

amina em concentrações elevadas de IA pode ter sido responsável pela mudança na morfologia observada nesta região e, por consequência, na deterioração da performance mecânica. Nesta região, as unidades de anidrido das fases rígidas e elastoméricas devem competir pela reação com os grupos amina terminais disponíveis e pode não ser possível manter o controle de tamanho de ambas as partículas.

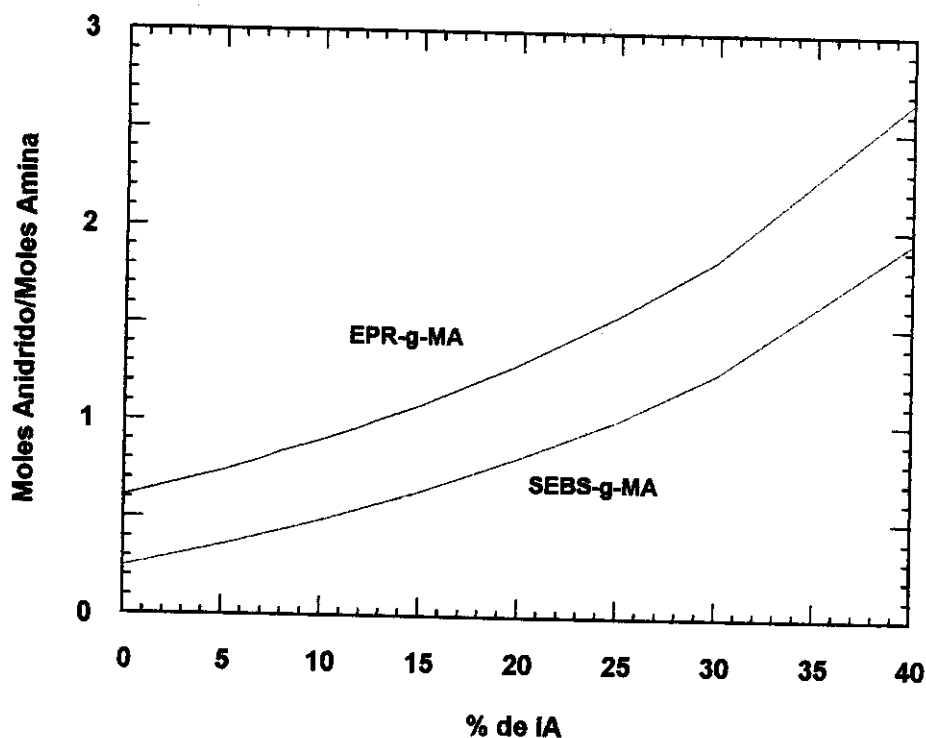


Figura 23: Razão entre o número total de moles de anidrido (da borracha e do IA) e dos grupos amina terminais da PA-6 em função da concentração de IA para blends ternários PA-6/borracha/IA contendo 20% de borracha. A razão molar anidrido/amina foi calculada utilizando-se os dados da Tabela 1.

Por outro lado, para todas as blendas a base de misturas de SEBS/SEBS-g-MA (15/5) examinadas aqui, esta razão molar foi maior do que a unidade, o que significa que havia grupos amina disponíveis em quantidade suficientes para a reação com todas as unidades anidrido presentes; portanto, estequiometria não apresenta influência considerável nas propriedades destas blendas. Um completo entendimento deste sistema, requereria um estudo com séries de fases rígidas e elastoméricas cujas

funcionalidades seriam variadas dentro de um intervalo apropriado. Seria especialmente interessante incluir materiais a base de SEBS-g-MA que tivessem baixos níveis de anidrido maleico *graftizado*, os quais podem levar a blendas *supertenazes* de poliamida-6 sem a necessidade de diluição com SEBS não *graftizado*¹³.

A ordem de mistura dos componentes pode ter alterado também a extensão da reação entre os grupos amina terminais e as fases rígidas e elastoméricas. A Figura 24 mostra a razão molar anidrido/amina em função das fases dispersas (EPR-g-MA ou IA), considerando apenas as blendas binárias com PA-6.

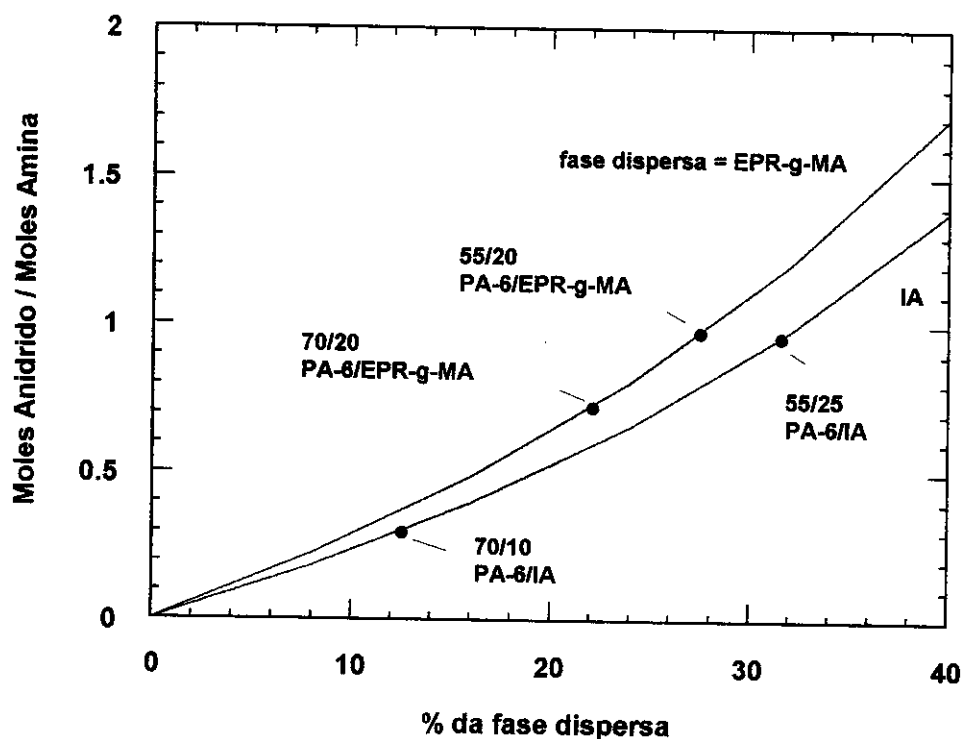


Figura 24: Razão entre o número total de moles de anidrido e dos grupos amina terminais da PA-6 para blendas binárias PA-6/EPR-g-MA e PA-6/IA em função da porcentagem em massa da fase dispersa. Estes pontos representam a razão PA-6/fase dispersa na primeira extrusão, conforme indicado pelos protocolos de mistura apresentados na Tabela 2.

Os pontos nas curvas correspondem à razão PA-6/fase dispersa, considerando-se a primeira extrusão, por exemplo, a blenda PA-6/IA 70/10 corresponde a 12,5% de IA

na primeira extrusão. A razão anidrido/amina nestes pontos governam a quantidade de grupos amina terminais que pode ser consumida antes da segunda extrusão. Quando esta razão é igual a um, significa que o consumo de todos os grupos amina disponíveis é completo, caso a reação seja completa.

Pode-se notar que quando há mais grupos amina do que grupos anidrido disponíveis para reação depois da primeira extrusão, por exemplo PA-6/EPR-g-MA 70/20 (método A) e PA-6/IA 70/10 (método B), as propriedades das blendas são relativamente insensíveis ao protocolo de mistura. Entretanto, quando o número de grupos amina terminais e grupos anidrido são praticamente iguais (note que os pontos PA-6/EPR-g-MA 55/20 e PA-6/IA 55/25 tem razão molar próxima à unidade), as propriedades são muito sensíveis à ordem de mistura. As melhores propriedades são obtidas quando os grupos amina terminais não estão limitados e um máximo de borracha pode reagir com a PA-6 (método A). Por outro lado, propriedades ruins são obtidas quando a borracha tem oportunidade limitada de reagir (método B). Neste caso particular, é evidente que a variação da ordem de mistura dos componentes pode ser uma poderosa ferramenta para a obtenção das propriedades mecânicas desejadas.

3.2. COMPATIBILIZAÇÃO *IN SITU* DE BLENDA DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL

Neste bloco, é introduzido um método efetivo de compatibilização *in situ* de blendas de borracha natural (BN) e poliamida-6. O método consistiu na adição de anidrido maleico à borracha natural em uma calandra à temperatura ambiente antes da mistura com PA-6, obtendo-se BN com 3% de anidrido maleico, que será designada daqui por diante como BN + 3% AM. Durante o processamento a 240°C, uma reação do tipo eno pode ocorrer entre BN e AM e, ao mesmo tempo, os grupos amina terminais da PA-6 podem reagir com AM levando à formação de um copolímero *graft* na interface entre as partículas de borracha e a matriz de poliamida-6. A formação deste copolímero *graft*, levou a variações significativas na reologia, propriedades mecânicas e térmicas e na morfologia final destas blendas. Em algumas blendas de PA-6/(BN+ 3% AM), peróxido de benzoíla (BPO) foi adicionado e a influência da variação da sua composição nestas blendas em algumas propriedades foi analisada.

O copolímero *graft* comercial de borracha natural e PMMA (BN-*g*-MMA), Heveatex MG 49, foi a outra fase elastomérica utilizada em blendas com PA-6. O copolímero de estireno *graftizado* com 8% de AM foi testado como agente compatibilizante para este sistema. A morfologia, bem como as propriedades de impacto destas blendas foram verificadas.

3.2.1. Reologia

A caracterização do comportamento de fluxo no estado fundido das blendas de PA-6 e BN foi realizada por reometria de torque. A Figura 25 mostra os valores de torques obtidos depois de 6 minutos de mistura das blendas de PA-6/BN e PA-6/(BN + 3% AM).

As blendas contendo AM apresentaram valores bem mais altos de torque e um máximo foi observado em torno de 10-15% de borracha. Esta maior viscosidade indica que o AM pode ter reagido com os grupos amina terminais da PA-6 e com a borracha natural de acordo com as reações mostradas na Figura 5. Além disso, pode ter ocorrido a reticulação da borracha natural e a formação de gel.

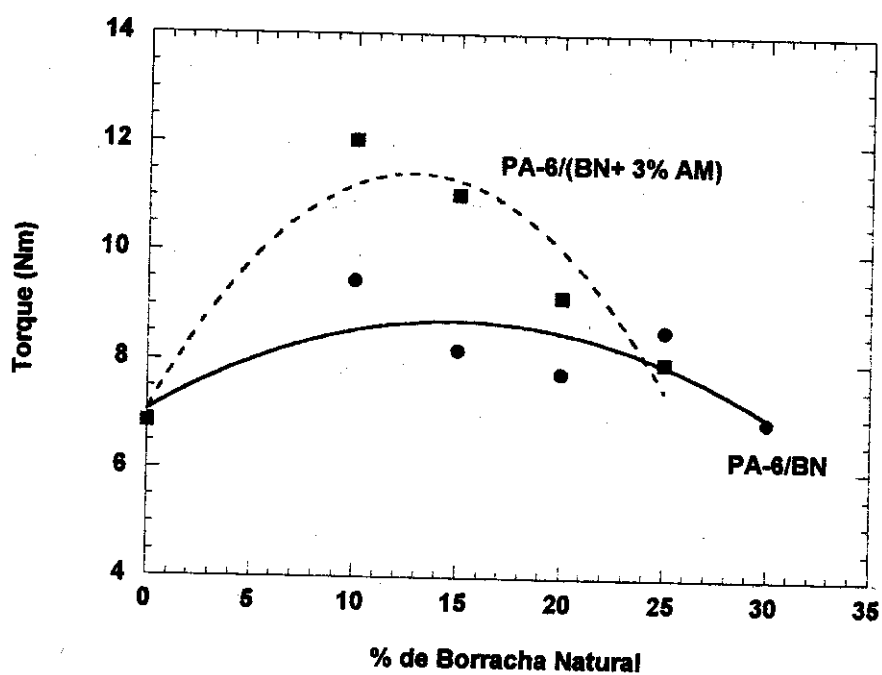


Figura 25: Torque das blendas de PA-6/BN (•) e PA-6/(BN + 3% AM) (■) obtido no reômetro de torque Haake.

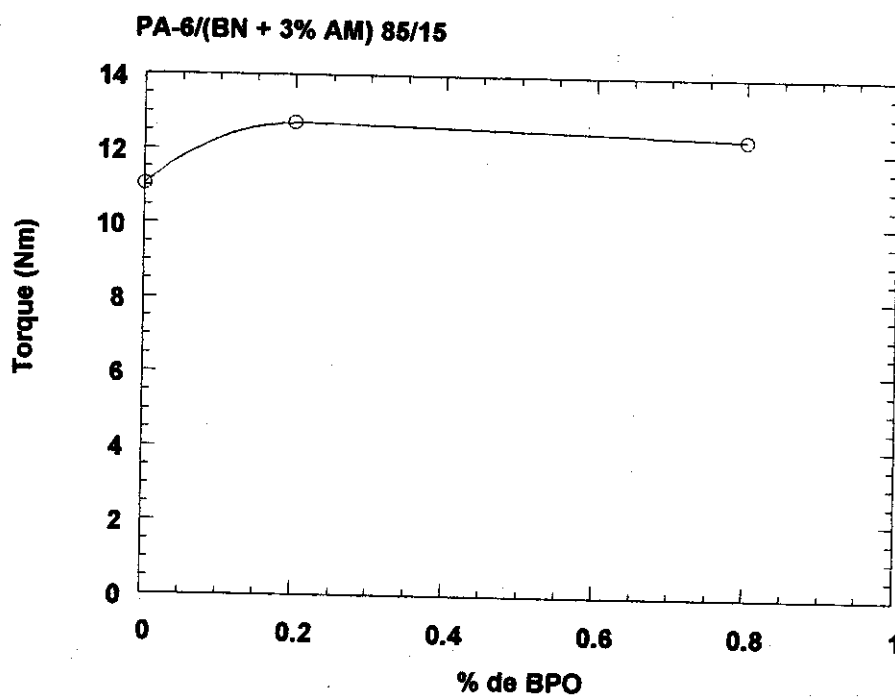


Figura 26: Torque das blendas de PA-6/(BN + 3% AM)/BPO em função da composição de BPO, a qual está expressa em relação à massa de borracha.

Influência da reticulação da Borracha Natural

Em algumas blendas preparadas com borracha natural contendo anidrido maleico, pequenas quantidades de BPO foram adicionadas, antes do processamento, na calandra à temperatura ambiente, com o intuito de se verificar a influência da reticulação da borracha natural na reologia, propriedades mecânicas e morfologia de blendas com poliamida-6. A reticulação ocorreu durante o processamento da blenda no misturador Haake. Utilizaram-se para este estudo, blendas de poliamida-6 contendo 15% de borracha natural com 3% de AM, variando-se a concentração de BPO. A composição de BPO na Figura 26, está expressa em relação à massa de borracha natural na blenda.

Pode-se verificar que a adição de pequenas quantidades de BPO nas blendas ocasionou um aumento significativo de torque no fundido. Isto demonstra que houve realmente reações de reticulação durante o processamento com a formação de gel. A influência desta maior reticulação da fase elastomérica nas propriedades mecânicas e na morfologia das blendas será descrita em seções subsequentes.

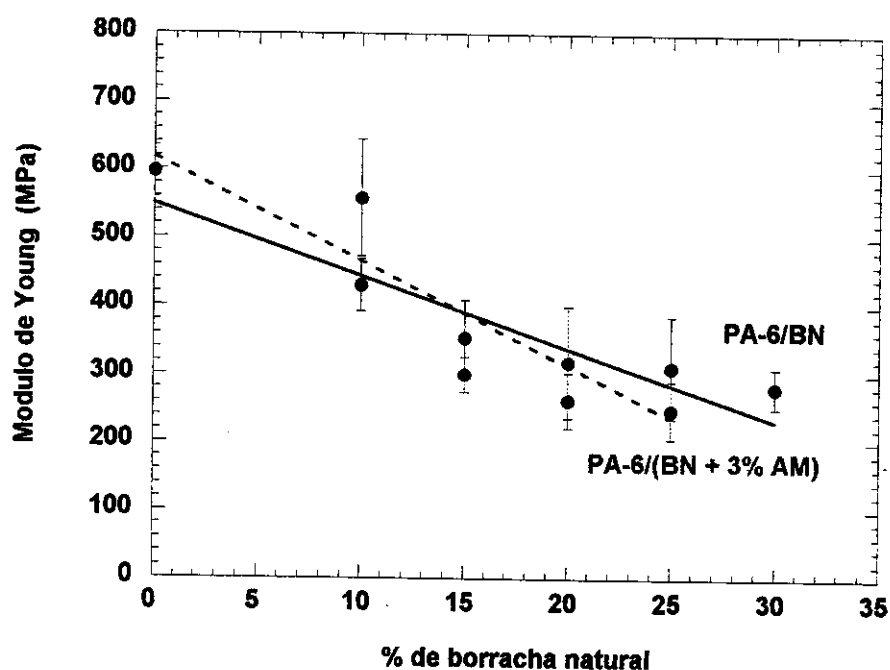


Figura 27: Módulo de Young para blendas de PA-6/BN (•) e PA-6/(BN + 3% AM) (■).

3.2.2. Propriedades mecânicas

Blendas de PA-6/BN e PA-6/BN + 3 % de AM

A Figura 27 mostra o módulo de Young e a Figura 28, a deformação específica na ruptura das blendas de PA-6/BN e PA-6/(BN+3% AM).

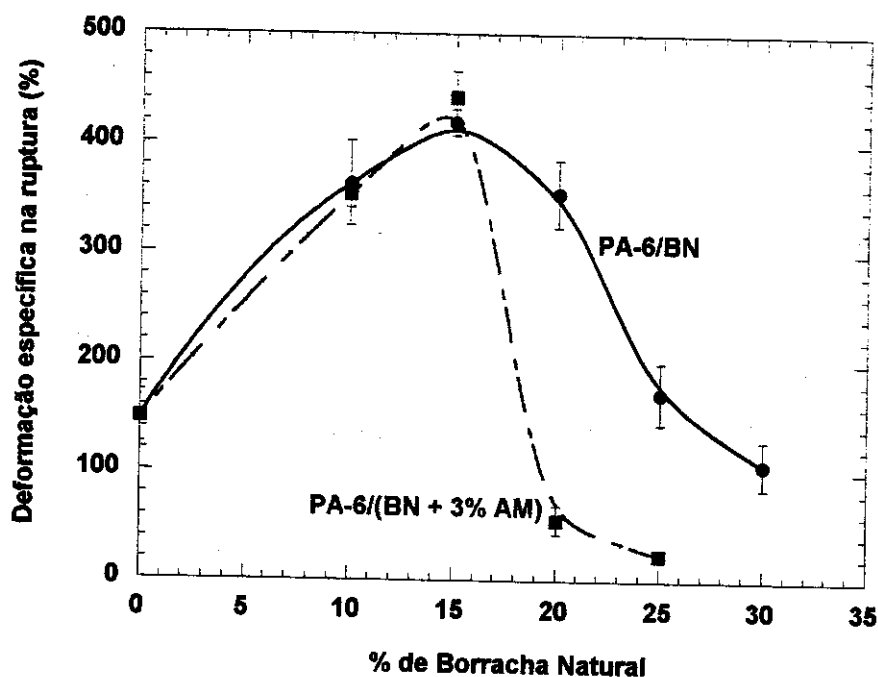


Figura 28: Deformação específica na ruptura para blendas de PA-6/BN (•) e PA-6/(BN + 3% AM) (■)

Observou-se uma diminuição linear de módulo (Figura 27) com a adição de borracha natural (com e sem AM) à poliamida-6, conforme o esperado. Entretanto, como pode ser visto na Figura 28, a deformação específica teve um grande aumento (aproximadamente 170%) com a adição de até 15% de BN. A deformação específica das blendas com AM teve uma queda abrupta enquanto que a das blendas sem AM teve uma queda gradual acima de 15% de BN.

A Figura 29 traz a tensão de ruptura das blendas de PA-6/BN e PA-6/(BN + 3% AM). Pode-se observar que a tensão de ruptura também aumentou levemente com a adição de pequenas quantidades de borracha natural.

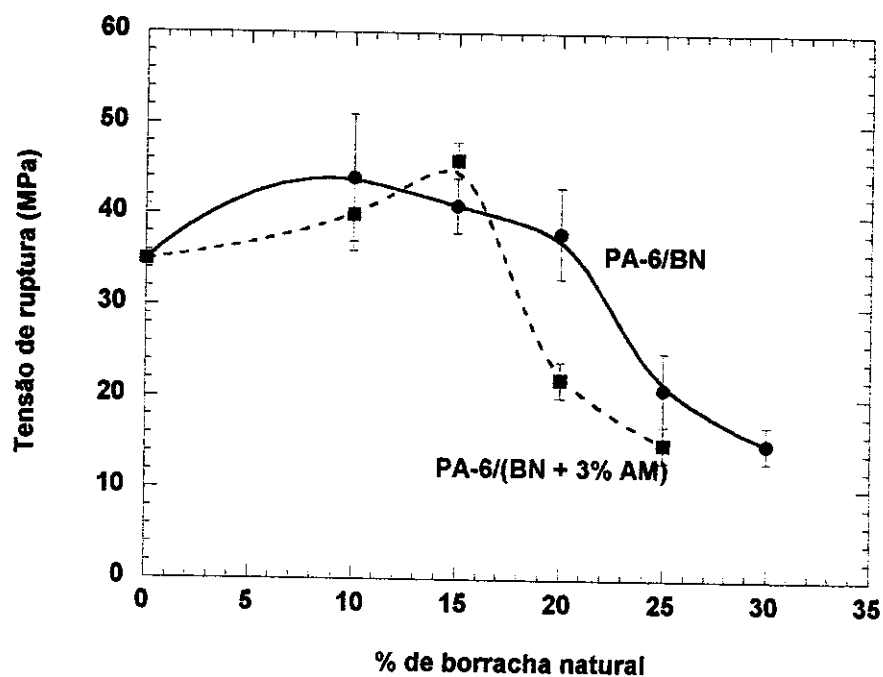


Figura 29: Tensão de ruptura para blendas de PA-6/BN (•) e PA-6/(BN + 3% AM) (■).

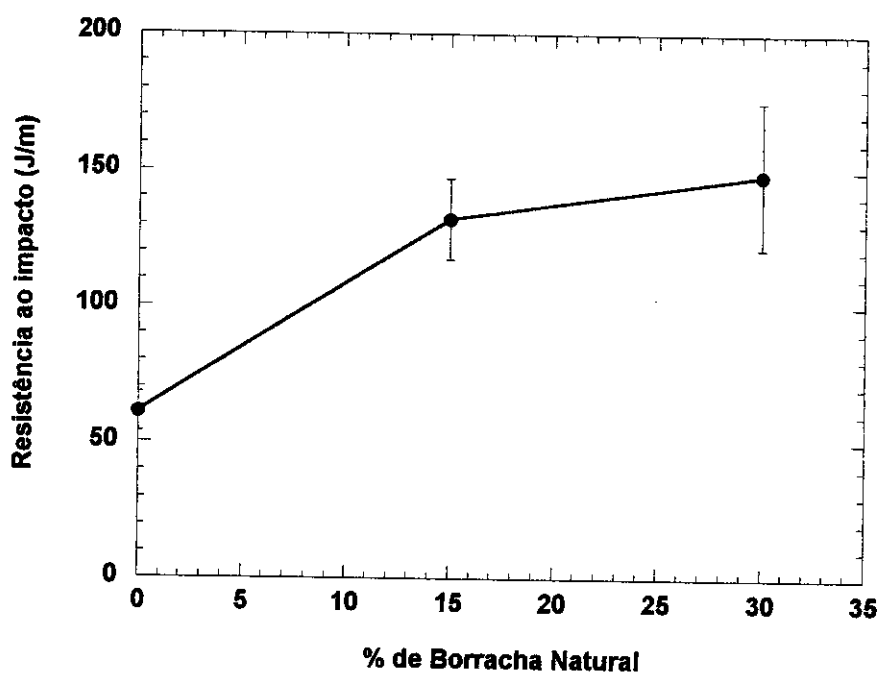


Figura 30: Resistência ao impacto à temperatura ambiente para blendas de PA-6/BN.

Para as blendas contendo AM a queda da tensão de ruptura foi abrupta depois de 15% de BN, enquanto que para o sistema sem AM, a queda foi mais suave. Estas diferenças

nas propriedades de tensão entre as blendas com e sem AM com conteúdo acima de 15% de BN podem estar relacionadas, dentre outros fatores, a variações de morfologia, que serão discutidas posteriormente.

A resistência ao impacto das blendas de PA-6 com 15 e 30% de borracha está mostrada na Figura 30. Pode-se notar que a tenacidade destas amostras aumentou devido à incorporação da BN.

Blendas de PA-6/BN-g-MMA/SMA (com 8% de AM).

O outro sistema estudado, envolvendo borracha natural, consistiu de blendas de PA-6 com copolímero de borracha natural *graftizado* com PMMA (BN-g-MMA), onde foi testado o copolímero de SMA contendo 8% de AM como agente compatibilizante.

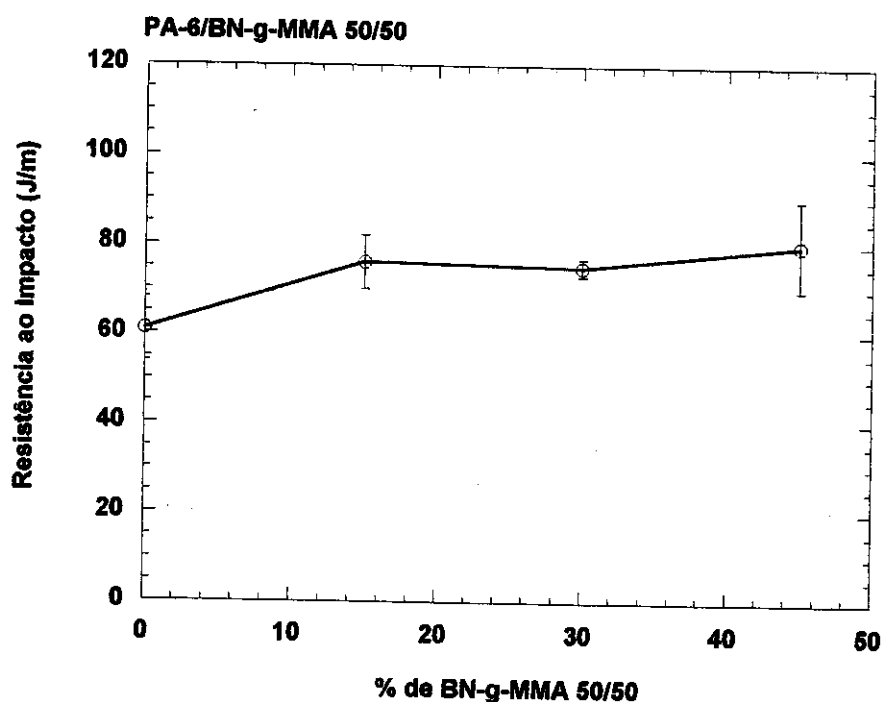


Figura 31: Resistência ao impacto a temperatura ambiente para blendas binárias de PA-6/BN-g-MMA

Este copolímero foi escolhido como agente compatibilizante, uma vez que é miscível com o PMMA¹⁰⁷ e é capaz de reagir com os grupos amina terminais da poliamida-6. As misturas com 15, 30 e 45% de BN-g-MMA, sem compatibilizante,

mostraram resistência ao impacto levemente superiores ao da PA-6, em torno de 75 J/m, como pode ser visto na Figura 31.

Blendas ternárias com composições de PA-6/BN-g-MMA/SMA de 53/45/2, 50/45/5, 45/45/10 foram também preparadas e as propriedades de impacto destas blendas são mostradas na Figura 32. Verifica-se que a resistência ao impacto é melhorada com a adição de SMA. Seu valor é aumentado de 75 J/m (valor para a blenda binária) para cerca de 110 J/m com a adição de 2% do copolímero.

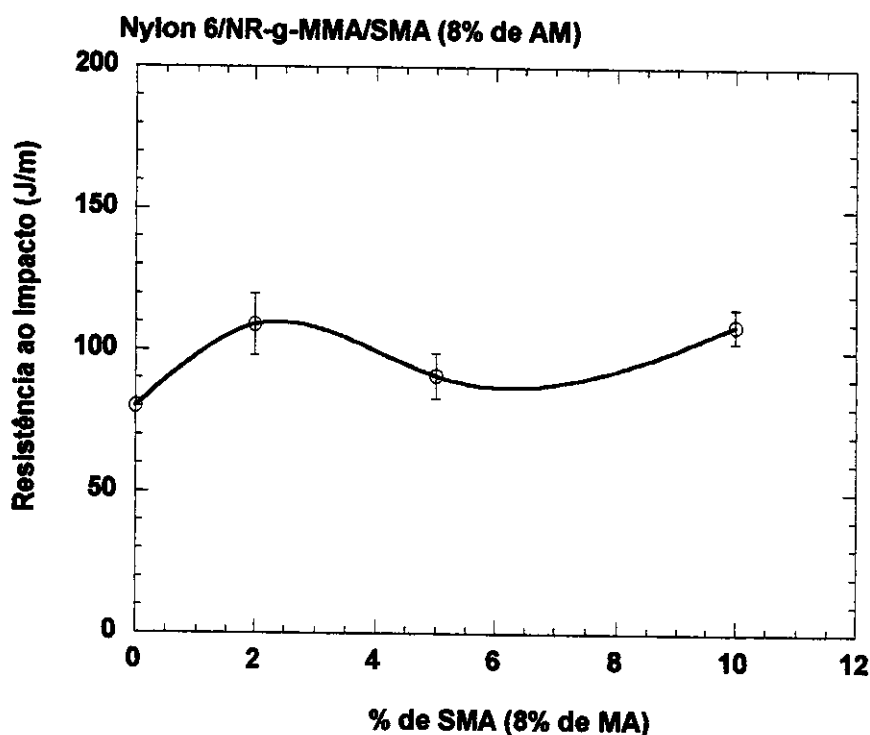


Figura 32: Resistência ao impacto a temperatura ambiente para blendas de PA-6/BN-g-MMA/SMA (com 8% de anidrido maleico).

O comportamento de fratura frágil obtido para estes materiais pode estar relacionada com a morfologia do copolímero BN-g-MMA, que continha 50% de PMMA. A análise morfológica deste material poderá levar a uma melhor compreensão destas propriedades obtidas e será apresentada posteriormente.

Blendas com Peróxido de Benzolla

O comportamento mecânico sob tração das blendas contendo BPO foi também verificado e está apresentado nas Figura 33 e Figura 34. Pode-se verificar que a adição de BPO aumentou consideravelmente o módulo de elasticidade das blendas (Figura 33).

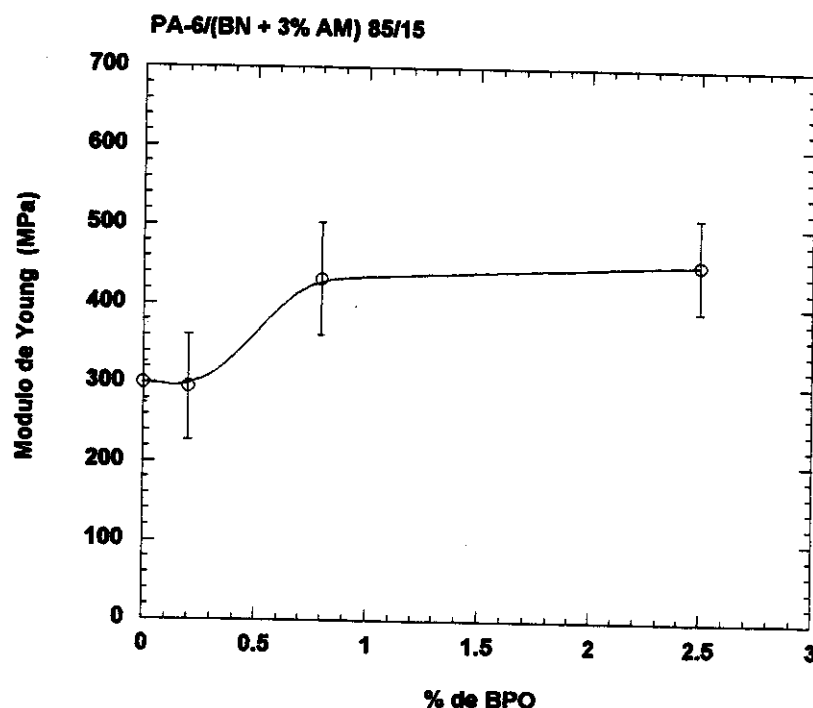


Figura 33: Módulo de Young de blendas de PA-6/(BN + 3% AM)/BPO em função da composição de BPO. A composição de BPO está expressa em relação à massa de borracha.

Isto pode ser devido a um aumento do módulo da borracha em função da reticulação. Este aumento refletiu na rigidez total da blenda. Por outro lado, como pode ser observado na Figura 34, tanto a deformação específica como a tensão de ruptura diminuíram com a adição de BPO. A presença de partículas de borracha mais rígidas diminui a absorção de energia durante a fratura da blenda, fazendo com que o rompimento das amostras seja facilitado. Além disso, pode-se ter domínios de borracha maiores devido à presença de material reticulado, o que será verificado posteriormente na análise da morfologia destas blendas.

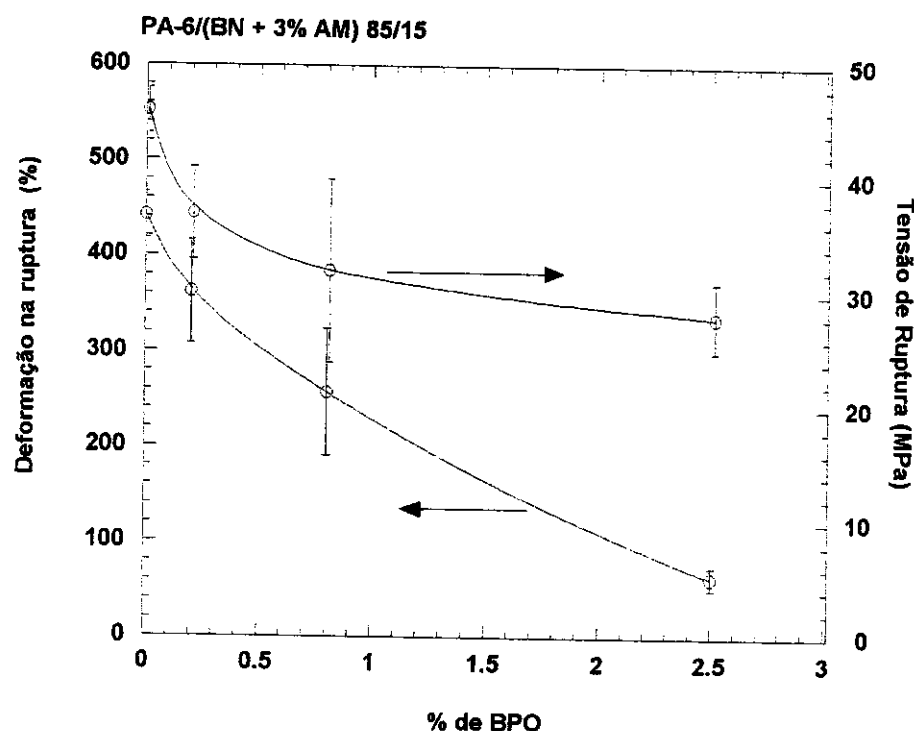


Figura 34: Deformação específica e tensão na ruptura para blendas de PA-6/(BN + 3% AM)/BPO em função da composição de BPO. A composição de BPO está expressa em relação à massa de borracha.

3.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de perda de massa em função da temperatura para a PA-6, borracha natural (com e sem AM) e blendas de PA-6/BN e PA-6/(BN + 3% AM) com 15% de borracha estão apresentadas na Figura 35.

Pode-se observar que todas as amostras, com exceção da BN pura, apresentaram perda de massa de aproximadamente 3% entre 100 e 200°C. A PA-6, por estar hidratada, liberou água nesta temperatura. Nos demais materiais, esta perda de massa está relacionada, além da perda de água, à sublimação do AM que ocorre em torno de 200°C. A borracha natural (com e sem AM) apresentou perda de massa devido à degradação em torno de 400°C, enquanto a PA-6 e as blendas apresentaram perda de massa em temperaturas mais altas, em torno de 500°C.

O interessante nesta análise foi que depois da decomposição dos materiais (acima

de 550°C), conforme pode ser verificado na região ampliada na Figura 35, apenas as misturas que continham AM apresentaram resíduo até aproximadamente 800°C. Isto se deve à formação de material reticulado durante o aquecimento, comprovando realmente que houve reações durante o processamento. Na borracha com 3% de AM, reações de reticulação podem ter ocorrido levando à formação de gel¹⁰². Na blenda de PA-6/(BN + 3% AM), esta reticulação da borracha também pode ter ocorrido, entretanto, a mistura contendo apenas 15% de borracha apresentou a mesma porcentagem de resíduo. Isto nos leva a concluir que, além de material reticulado, houve a formação do copolímero *graft* entre a BN e a PA-6.

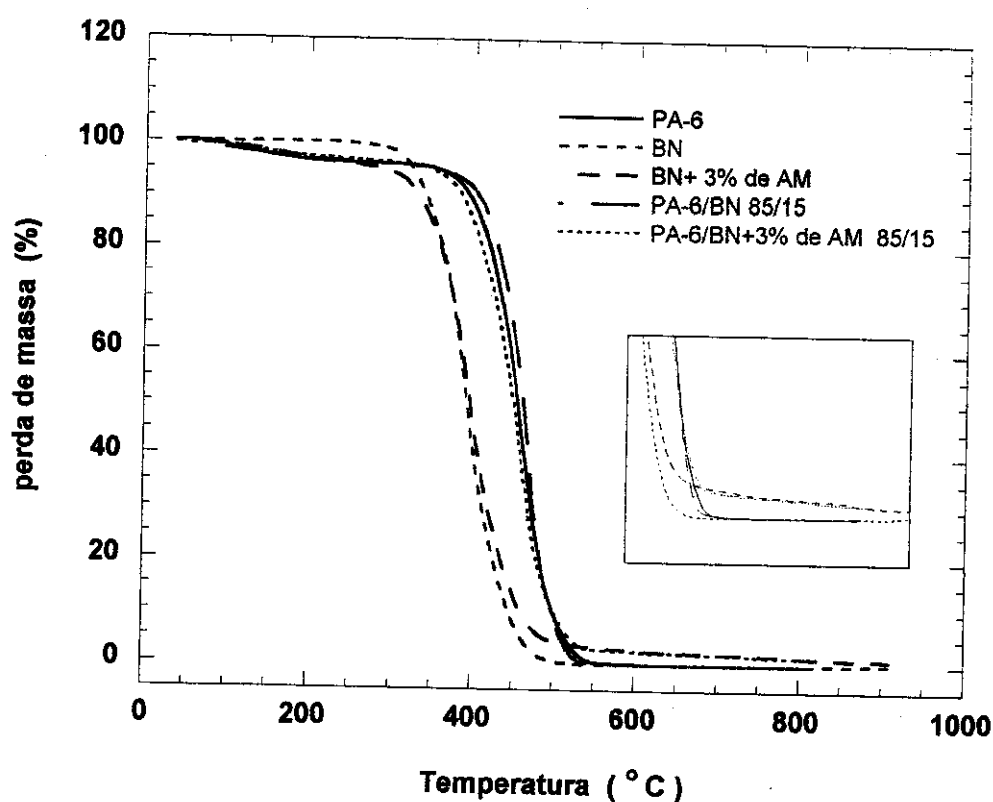


Figura 35: Curvas de perda de massa em função da temperatura para a PA-6, BN com e sem AM e algumas blendas destes materiais obtidas por análise termogravimétrica (TGA).

3.2.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As curvas de módulo de armazenamento (E') e de módulo de perda (E'') em

função da temperatura para as blendas de PA-6/BN e PA-6/(BN+3% AM) obtidas por análise dinâmico-mecânica, estão apresentadas na Figura 36 e na Figura 37.

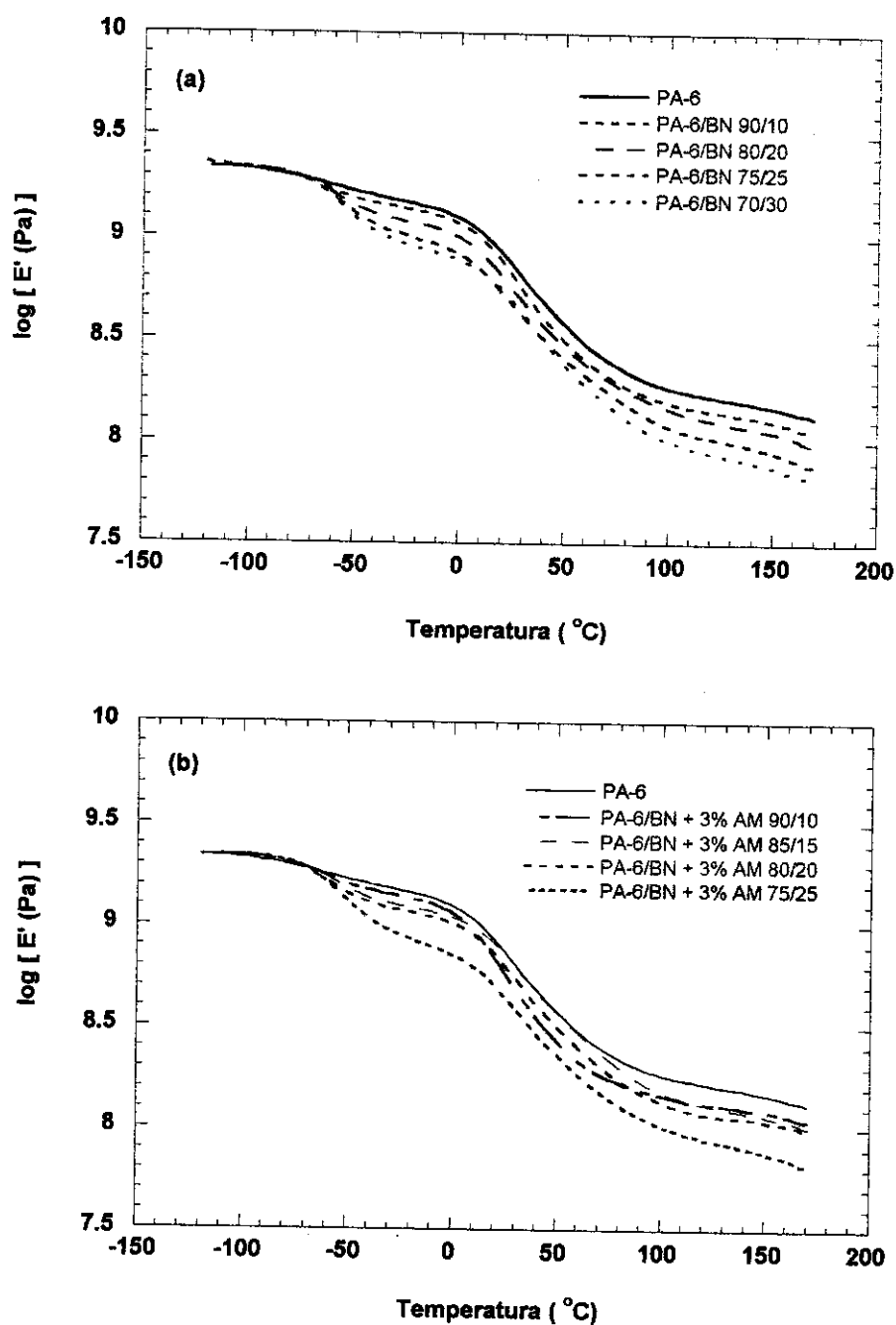


Figura 36: Curvas de módulo de armazenamento, E' , em função da temperatura para blendas de (a) PA-6/BN e (b) PA-6/(BN + 3% AM).

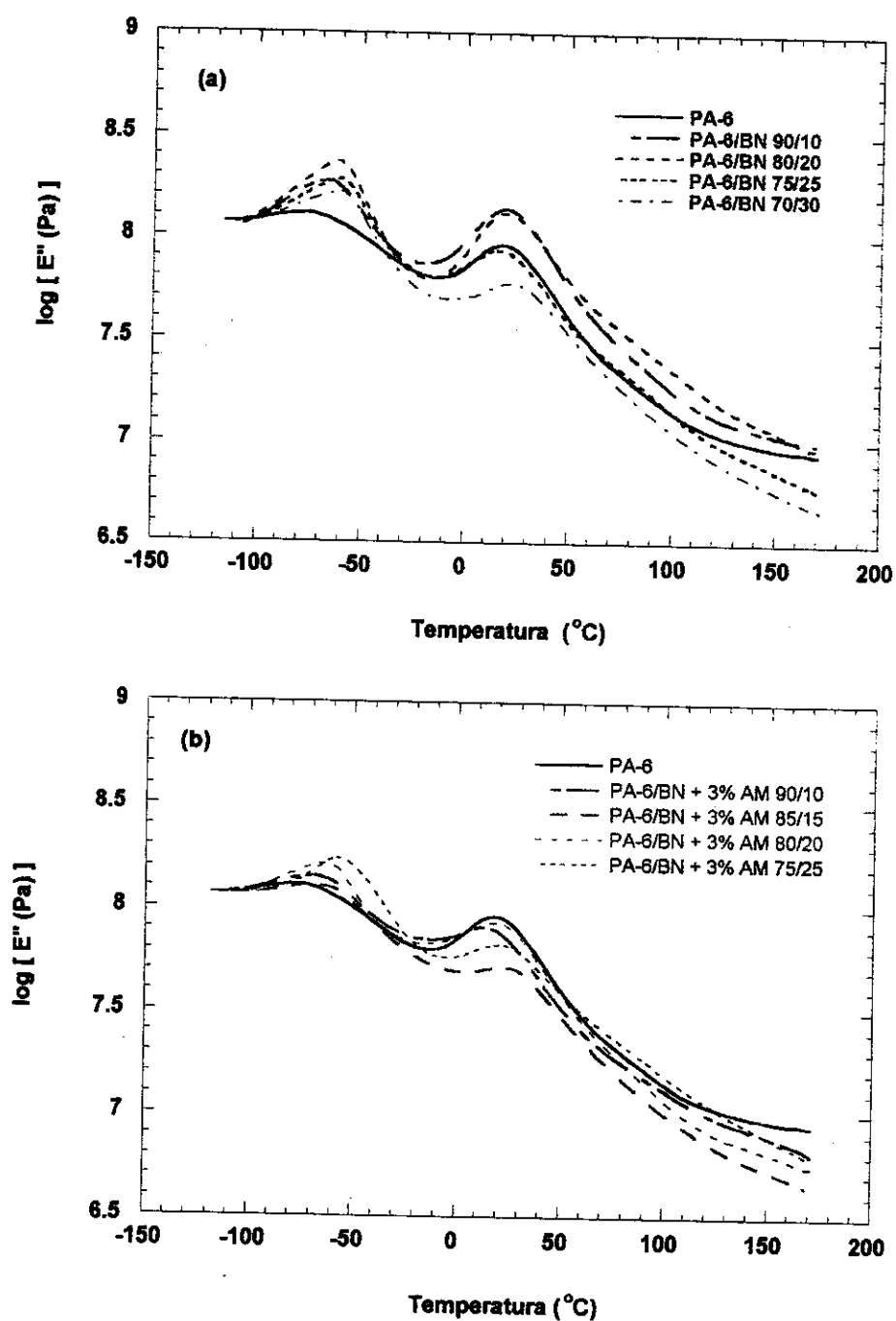


Figura 37: Curvas de módulo de perda, E'' , em função da temperatura para blendas de (a) PA-6/BN e (b) PA-6/(BN + 3% AM).

A altura do patamar de módulo de armazenamento observado depois do pico de T_g da PA-6, que apareceu a 25°C na Figura 36, pode ser relacionado ao módulo de Young da blenda, ou seja, quanto mais alto, maior é a energia armazenada e maior o módulo de elasticidade do material. Isto está em concordância com o observado nas

propriedades mecânicas, pois à medida que a quantidade de borracha foi aumentada, menor foi a altura deste patamar (Figura 36) e menor o módulo de Young (Figura 27). Pode-se observar um pico largo de E'' (Figura 37), em torno de -70°C , relativo a uma relaxação abaixo da T_g da PA-6. Este pico pode ser associado a modos locais de movimento nas cadeias principais da PA-6^{13,125}. Nesta mesma região ocorreu a T_g da borracha natural. A presença de grupos rígidos ou de menor flexibilidade no sistema tende a diminuir a intensidade deste pico. Picos largos significam maior ductilidade e consequentemente maior deformação de ruptura^{13,125}.

Pode-se observar na Figura 37 que a adição de borracha aumentou significativamente a intensidade deste pico, que pode estar relacionado a um aumento na mobilidade das cadeias. Isto refletiu no aumento da deformação específica observado (Figura 28) quando até 15% de borracha foi adicionado. Acima desta quantidade de borracha natural, a morfologia, que será apresentada posteriormente, passa a ser um fator predominante.

A adição de AM à borracha não causou deslocamento nas temperaturas de transição vítreas, entretanto, comparando-se os módulos de perda (Figura 37), pode-se verificar que as blendas com AM apresentaram picos em -70°C sempre menos intensos que as blendas de mesma composição, porém sem AM. Isto se deve ao fato de haver pontes de reticulação entre a borracha e a PA-6, que diminuem a mobilidade e por consequência a intensidade do pico a -70°C ^{13,125}.

3.2.5. Teste de Molau

Molau¹²⁶ e Illing¹²⁷ trabalhando com blendas de poliamida e poliolefinas suspensas em ácido fórmico, postularam que a formação de uma suspensão coloidal branca depois deste tratamento, indicava a ocorrência de reações de *graftização*. Esta suspensão coloidal é obtida uma vez que o copolímero *graft* formado funciona como agente estabilizante, deixando as partículas de poliolefina dispersas na solução de poliamida em ácido fórmico, a qual se torna branca. Este teste foi chamado então de "Teste de Molau".

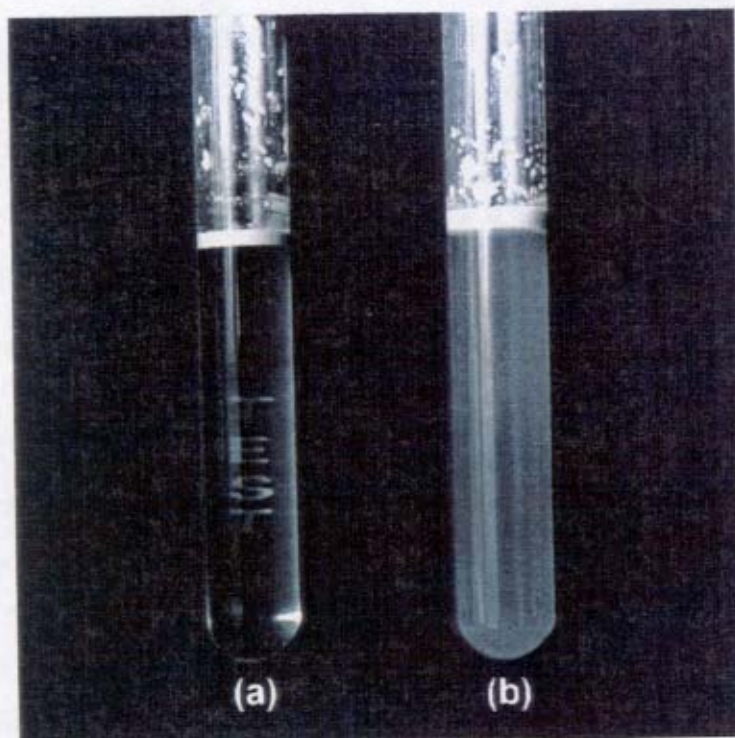


Figura 38: Soluções do Teste de Molau em ácido fórmico depois de 30 dias de repouso: (a) PA-6/BN 75/25 e (b) PA-6/(BN + 3% AM).

Nesta etapa do trabalho, o teste de Molau foi conduzido para se confirmar a formação do copolímero *graft* entre a matriz de poliamida-6 e as partículas de borracha natural. Blendas de PA-6/BN foram misturadas com ácido fórmico e todas as misturas (com ou sem anidrido maleico) formaram uma suspensão coloidal assim que misturadas. Entretanto, depois de alguns dias, conforme pode ser observado na Figura 38, as soluções das blendas de PA-6/BN apresentaram separação de fases sólido-líquido, enquanto que nas soluções das blendas que continham AM, a dispersão se manteve estável. Han e Chuang¹²⁸ observaram o mesmo comportamento para blendas de PA-6 e polímero multifuncional a base de etileno. Uma maior estabilidade das soluções contendo AM confirmou a formação do copolímero *graft* entre a poliamida-6 e a borracha natural.

3.2.6. Morfologia

Blendas de PA-6/BN

As morfologias de algumas blendas de PA-6/BN com e sem AM, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), estão apresentadas na Figura 39. As partículas de borracha aparecem em preto devido ao coramento com OsO_4 . Pode-se verificar que a adição de AM diminuiu consideravelmente o tamanho das partículas de borracha. Esta diminuição veio confirmar a formação do copolímero *graft* entre a PA-6 e a borracha natural através do AM, conforme ilustrado na Figura 5. A formação deste copolímero diminuiu a tensão interfacial estabilizando a desaglomeração e retardando a coalescência das partículas de borracha, obtendo-se partículas menores. É necessário destacar que o aumento de viscosidade do fundido mostrado na Figura 25, contribuiu positivamente para a melhor dispersão das partículas de borracha, pois estas foram sujeitas a tensões reológicas maiores durante o processamento.

Conforme demonstrado anteriormente, a deformação específica e a tensão de ruptura para composições acima de 15% de borracha (Figura 28 e Figura 29) apresentaram comportamento diferente com e sem AM. Isto ocorreu graças ao aparecimento de bolhas muito pequenas que se formaram ao redor dos domínios de borracha nas blendas com AM nas composições acima de 15% de BN, que puderam apenas ser observadas no MET.

A morfologia de fratura destas blendas foi verificada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e está apresentada na Figura 40. A fase de borracha natural da superfície de fratura das blendas foi extraída com tolueno a quente. Nesta análise, a diminuição do tamanho de partícula não foi tão evidente. A extração, neste caso, pode levar a interpretações errôneas, uma vez que apenas a borracha não *graftizada* foi extraída. Além disso, parte da PA-6, que poderia estar oclusa nas partículas de borracha, pôde também ser removida pela extração.

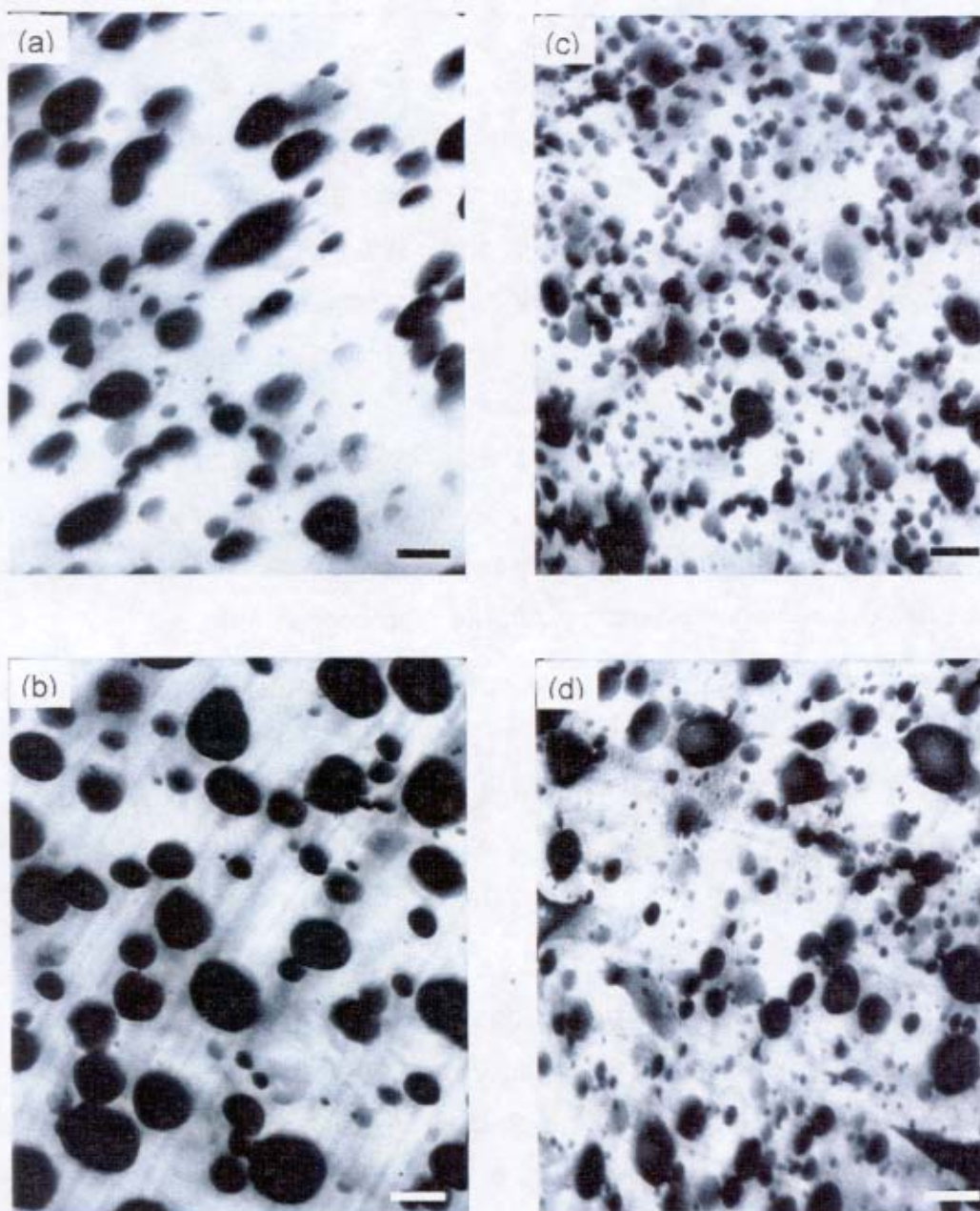


Figura 39: Micrografias das blendas e PA-6/BN (a) 85/15 e (b) 75/25 e das blendas de PA-6/(BN + 3% AM) (c) 85/15 e (d) 75/25 obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão. As fases de borracha foram coradas com OsO_4 e aparecem escuras. As barras representam $0,583\mu\text{m}$ em (a) e (c) e $1,0\mu\text{m}$ em (b) e (d).

Conforme pode ser observado na Figura 39, as partículas de borracha apresentam-se em formas muito complexas, mesmo assim, medidas quantitativas de

tamanho de partícula das blendas foram realizadas a partir das micrografias obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão. O diâmetro calculado para cada partícula é uma média de várias medidas de diâmetros em diferentes possíveis eixos da partícula. A Figura 41 mostra os histogramas desta análise para cada micrografia.

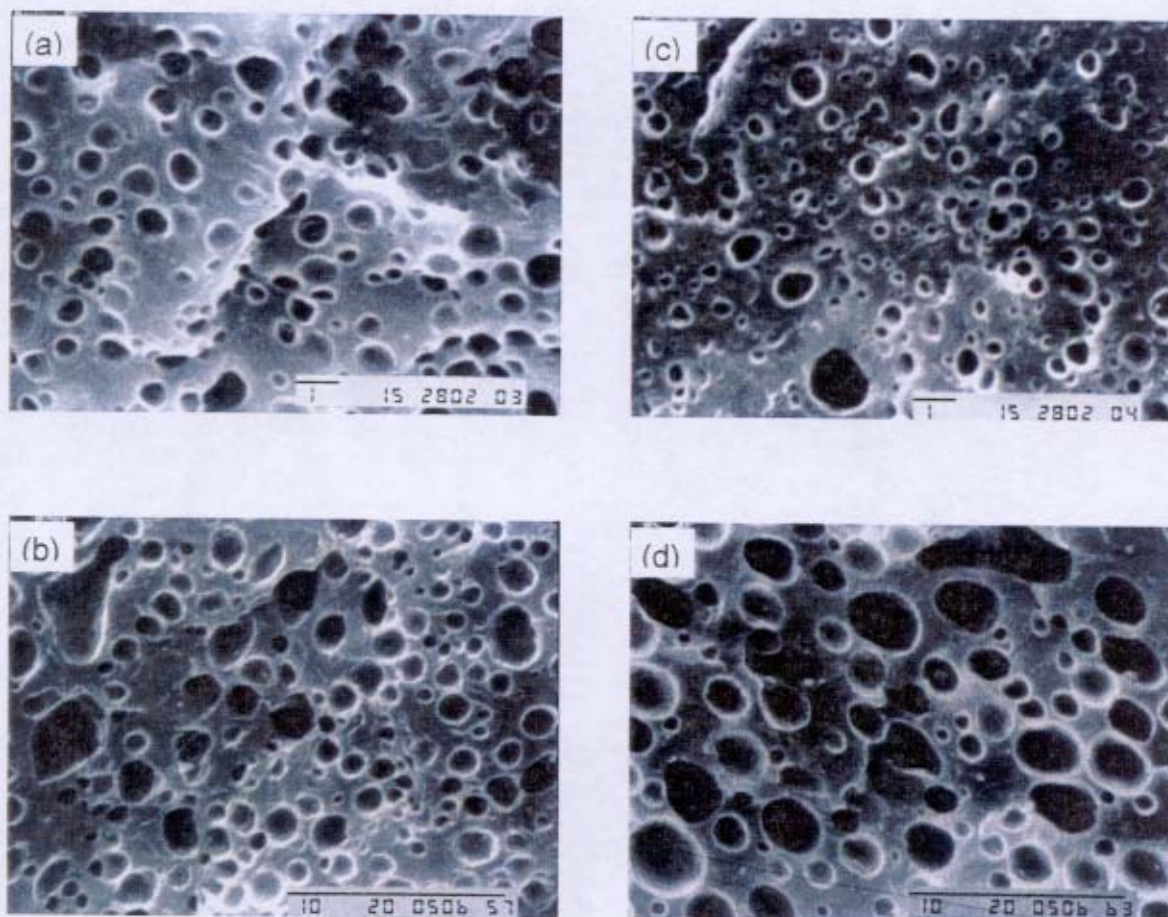


Figura 40: Micrografias das blendas de PA-6/BN (a) 85/15 e (b) 75/25 e das blendas de PA-6/(BN + 3% AM) (c) 85/15 e (d) 75/25 obtidas ao microscópio eletrônico de varredura. Os tamanhos das barras estão expressos em μm .

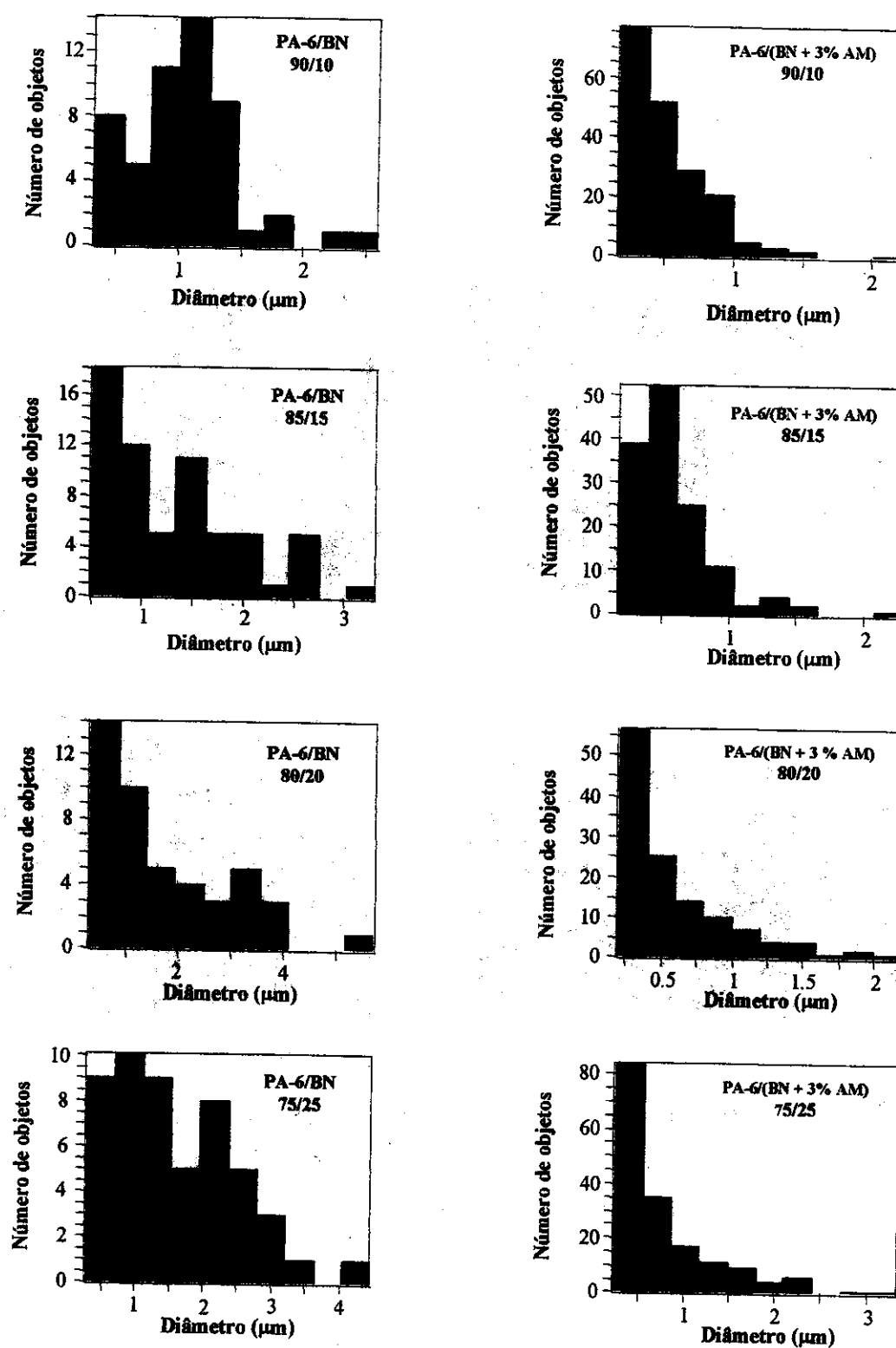


Figura 41: Distribuição do tamanho de partícula de borracha calculado a partir das micrografias das blendas obtidas ao MET.

O diâmetro médio de partícula de cada composição estudada foi também calculado e está mostrado na Figura 42. Pode-se verificar que as blendas com ou sem AM tiveram a mesma tendência, contudo as blendas contendo AM continham nitidamente partículas menores.

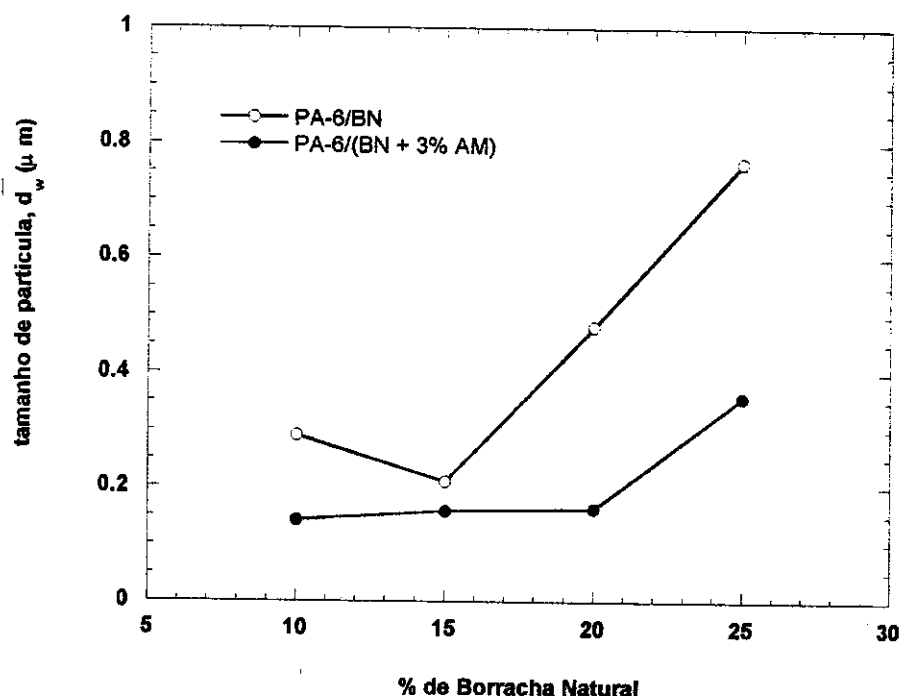


Figura 42: Diâmetro médio de partícula calculado a partir das micrografias das blendas obtidas ao MET.

Blendas de PA-6/(BN + 3% AM) contendo BPO

A adição de BPO a blendas de PA-6/(BN + 3% AM) 85/15 não alterou significativamente o tamanho médio de partícula das blendas. A morfologia destes materiais foi verificada por MEV através da extração da fase elastomérica da superfície de fratura com tolueno a quente e está mostrada na Figura 43. Os domínios de borracha ficaram maiores apenas nas blendas contendo 2,5% de BPO. Neste caso, houve muita reticulação e a formação de aglomerados maiores de borracha. Deve-se ressaltar que, uma vez que a reticulação ocorreu *in situ*, ou seja, durante o processamento da blenda, a reticulação não foi completa e existia material não reticulado nas partículas de borracha. Este fato é real pois as partículas de borracha

puderam ser extraídas com tolueno, o que não seria possível se a fase elastomérica se apresentasse totalmente reticulada.

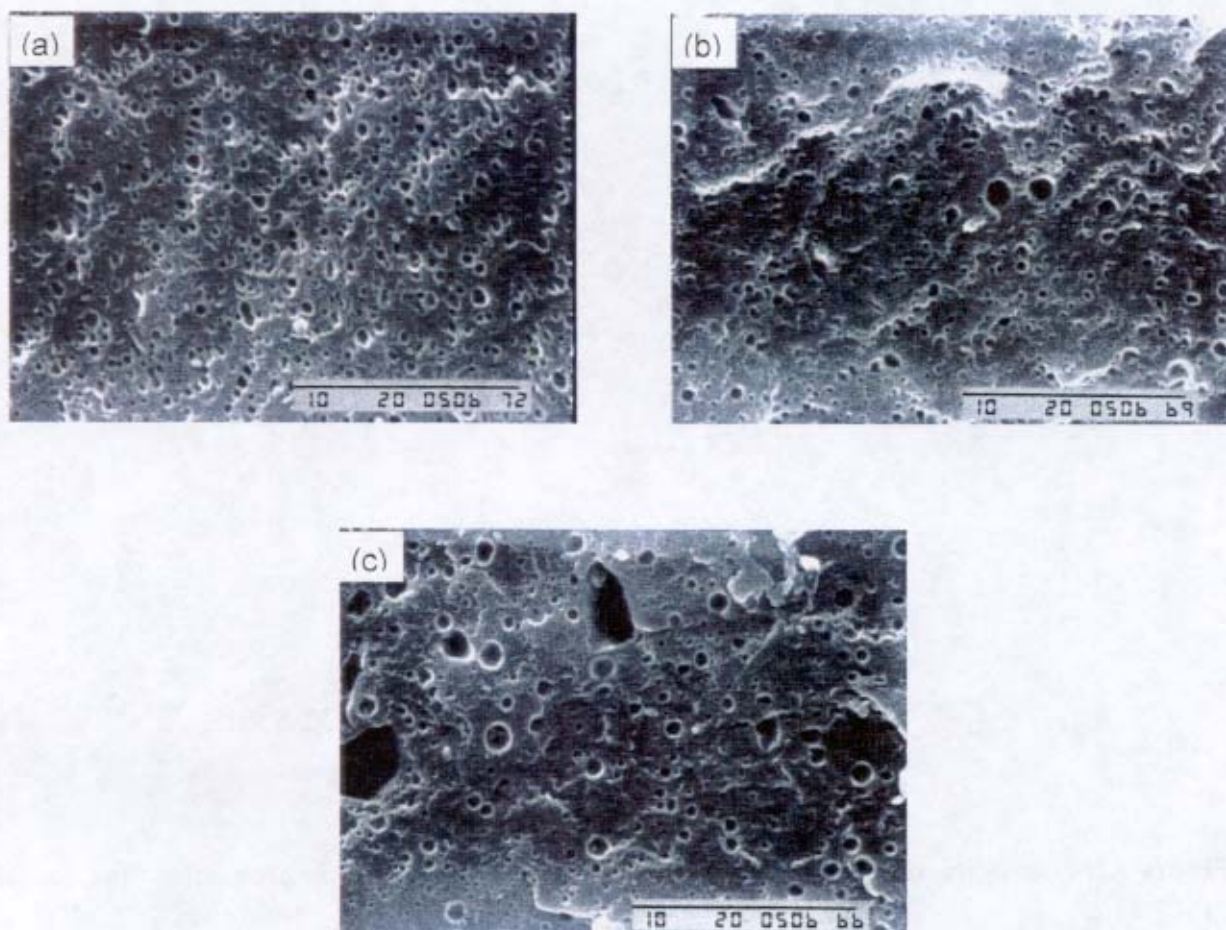


Figura 43: Micrografias das blendas de PA-6/(BN + 3% AM) 85/15 contendo (a) 0,25, (b) 0,8 e (c) 2,5 % de BPO, obtidas ao microscópio eletrônico de varredura.

Blendas de PA-6/BN-g-MMA/SMA

A morfologia do copolímero BN-g-MMA, verificada por TEM, está apresentada na Figura 44. Nas blendas de PA-6/BN-g-MMA grandes aglomerados do copolímero foram observados (Figura 45), os quais permaneceram grandes com a adição do SMA com 8% de AM.

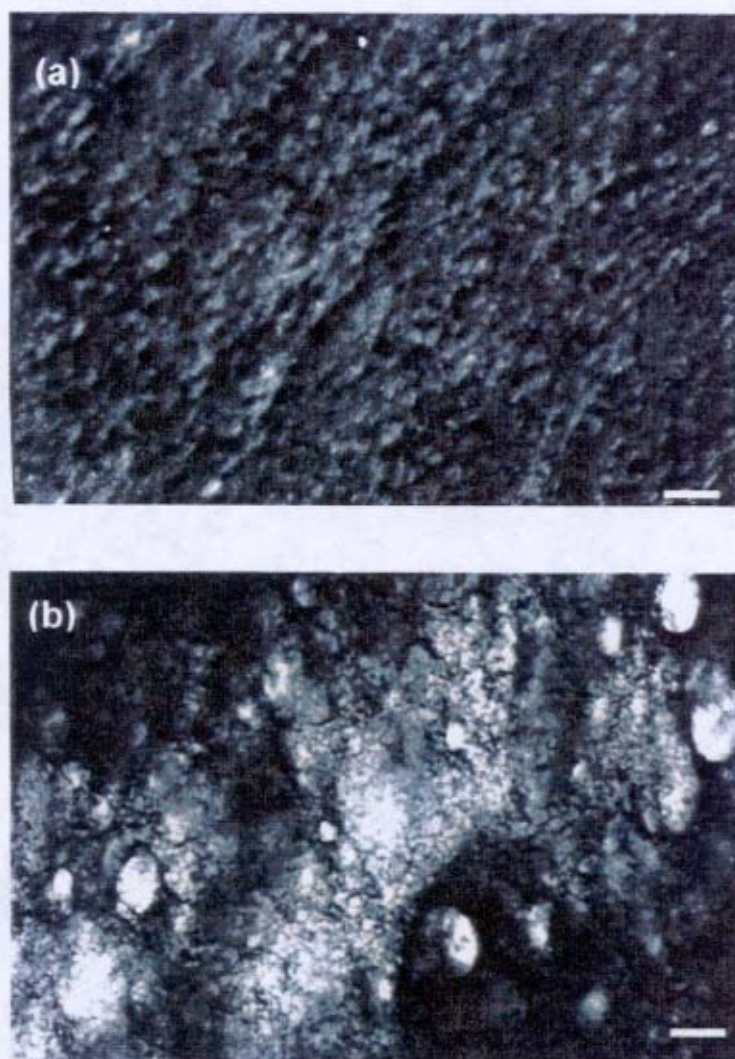


Figura 44: Micrografias do copolímero BN-g-MMA com 50% de PMMA obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão com ampliações de (a) 4.000 X e (b) 20.000 X. As fases de borracha foram coradas com O_3O_4 e aparecem escuras. As barras representam 2 e 0,5 μm em (a) e (b), respectivamente.

Pode-se verificar nas micrografias da Figura 44, que a fase de PMMA, que aparece em branco, apresenta-se como fase dispersa na matriz de BN. Este tipo de estrutura pode ter sido determinante na morfologia final das suas blendas com PA-6 e, conseqüentemente, no comportamento de fratura obtido, resultando em valores de resistência ao impacto não muito elevados (Figura 31 e Figura 32). Uma vez que o PMMA estava envolvido pela matriz de borracha natural, o SMA pode não ter interagido adequadamente e a sua eficiência como compatibilizante para este sistema pode ter

sido limitada em função desta morfologia. Lu e colaboradores¹²⁹ observaram este mesmo comportamento para blendas de PA-6/EPDM-g-SAN compatibilizadas com IA. Neste caso, a interação entre o IA e os blocos de SAN foi dificultada, uma vez que o SAN era a fase dispersa no elastômero.

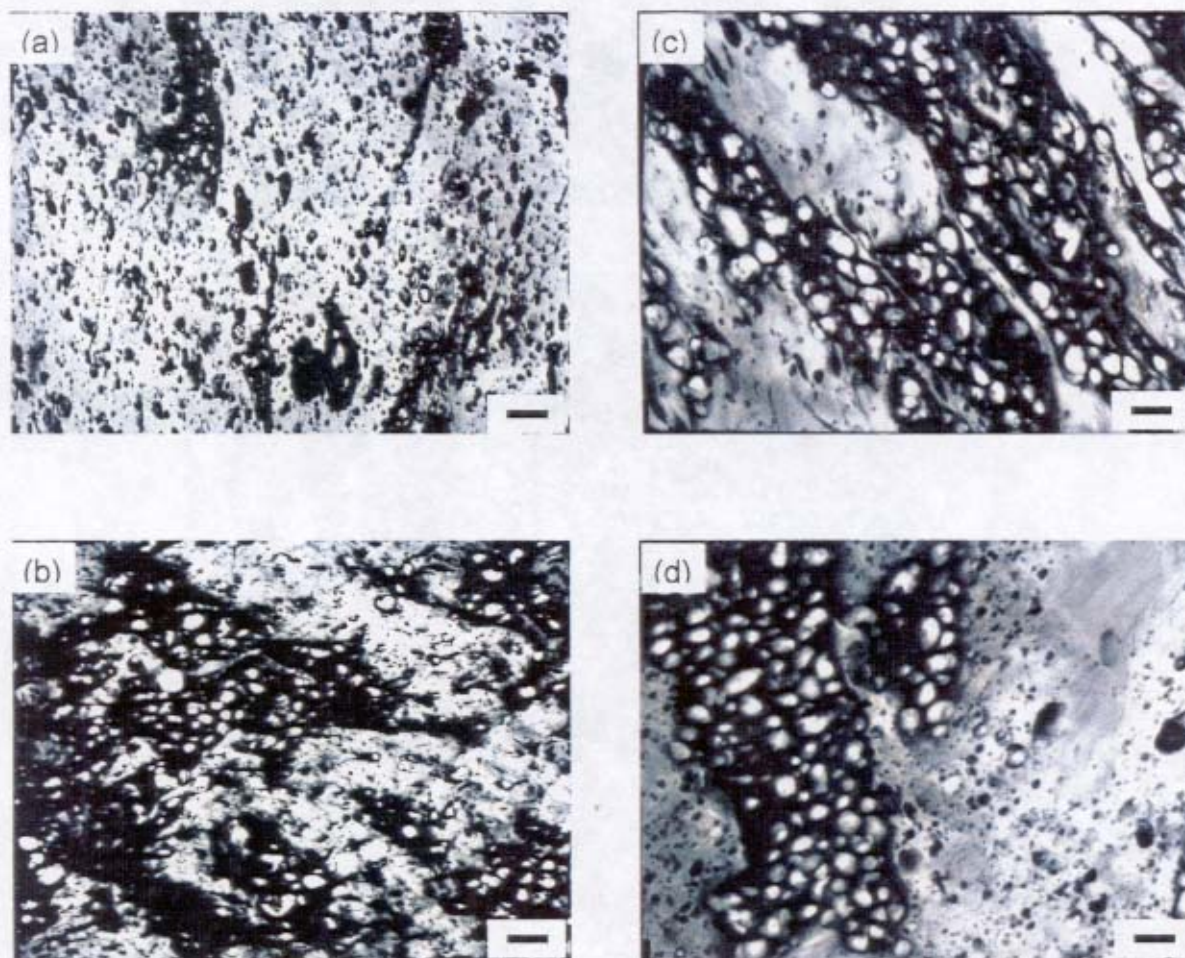


Figura 45: Micrografias das blendas de PA-6/BN-g-MMA/SMA com 8% de AM nas composições (a) 70/30/0, (b) 65/30/5, (c) 53/45/2 e (d) 50/45/5, obtidas ao microscópio eletrônico de transmissão. As fases de borracha foram coradas com O_5O_4 e aparecem escuras. As barras representam 2 μm em (a) e (b) e 1 μm em (c) e (d).

3.3. BLENDA DE PA-6 E COPOLÍMEROS CORE-SHELL

Esta seção descreve aspectos reológicos, propriedades mecânicas e a morfologia de blendas de PA-6 e um copolímero *core-shell* (EXL 2330) contendo núcleos de borracha n-butilacrílica e casca de PMMA. Um copolímero bloco comercial, PEBAX®, que contém blocos de poliamida-6 e poli(óxido de etileno), foi utilizado como agente compatibilizante para o sistema. As propriedades mecânicas obtidas foram comparadas com as obtidas quando um outro compatibilizante, SMA, foi utilizado. Este último se mostrou eficiente em trabalhos encontrados na literatura.

3.3.1. Reologia

O comportamento reológico das blendas de PA-6/EXL 2330/PEBAX®, verificado por reometria de torque, está mostrado na Figura 46. Os valores apresentados são torques obtidos depois de 5 minutos de mistura.

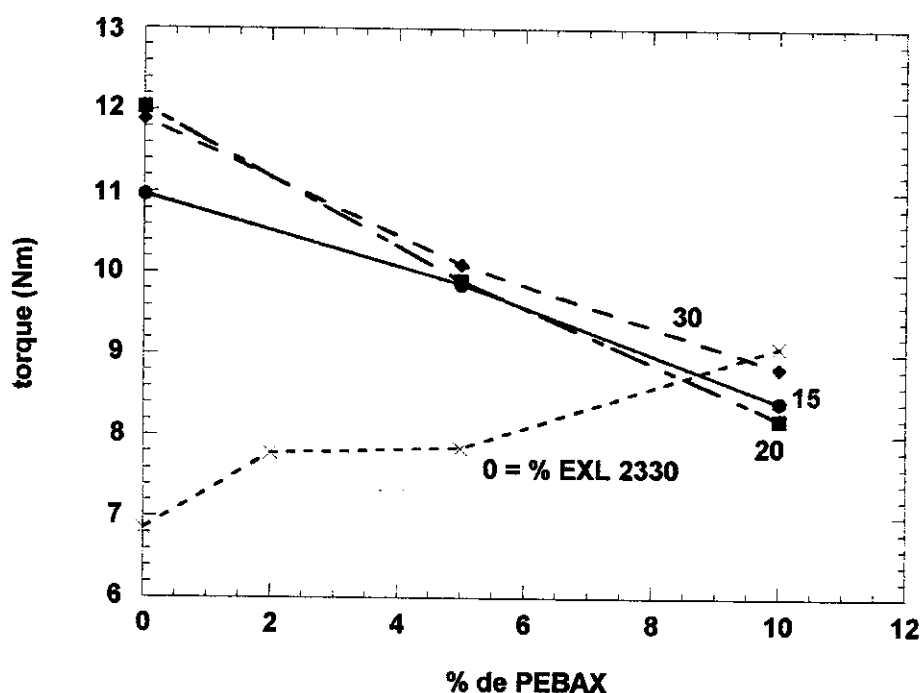


Figura 46: Torque das blendas de PA-6/EXL2330/PEBAX® com quantidades fixas de EXL2330 em função da composição de PEBAX®.

Pode-se verificar que a adição de PEBAX® aumentou consideravelmente o torque

da PA-6, conforme pode ser observado na curva com 0% de *core-shell* (blendas binárias PA-6/PEBAX®). Entretanto, a adição do EXL 2330 levou a valores bem mais altos de viscosidade.

Uma vez que o torque do PEBAX® puro é 0,8 Nm e o do EXL2330 é 7,4 Nm (depois de 5 minutos de mistura), um efeito sinérgico de torque foi observado para todas as blendas. O aumento de torque da PA-6 com a adição de PEBAX® na ausência de *core-shell*, se deve provavelmente a interações favoráveis entre estes componentes, o que aumentaria a viscosidade total da blenda. A adição de PEBAX® às blendas de PA-6/EXL 2330 fez com que o torque diminuísse linearmente.

As blendas obtidas com o outro compatibilizante (SMA com 25% de AM), conforme é mostrado na Figura 47, apresentaram torques ainda mais altos do que os obtidos para as blendas com PEBAX® com um máximo entre 1 e 2% de SMA.

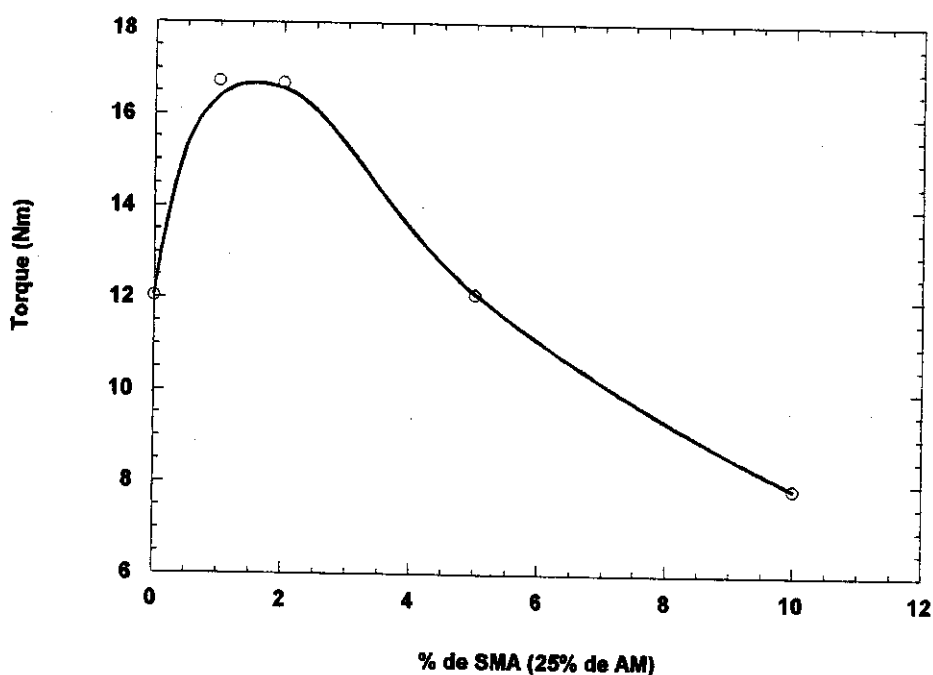


Figura 47: Torque das blendas de PA-6/EXL2330/SMA (25% AM) com 20% de EXL2330 em função da composição de PEBAX®.

Isto demonstra que houve realmente reações entre os grupos AM do SMA e os grupos amina terminais da PA-6, levando a uma elevação da viscosidade do fundido.

3.3.2. Propriedades mecânicas

O comportamento mecânico sob tração das blendas binárias de PA-6/PEBAX® e as ternárias de PA-6/EXL2230/PEBAX® em função da composição de PEBAX® está mostrado na Figura 48 e na Figura 49.

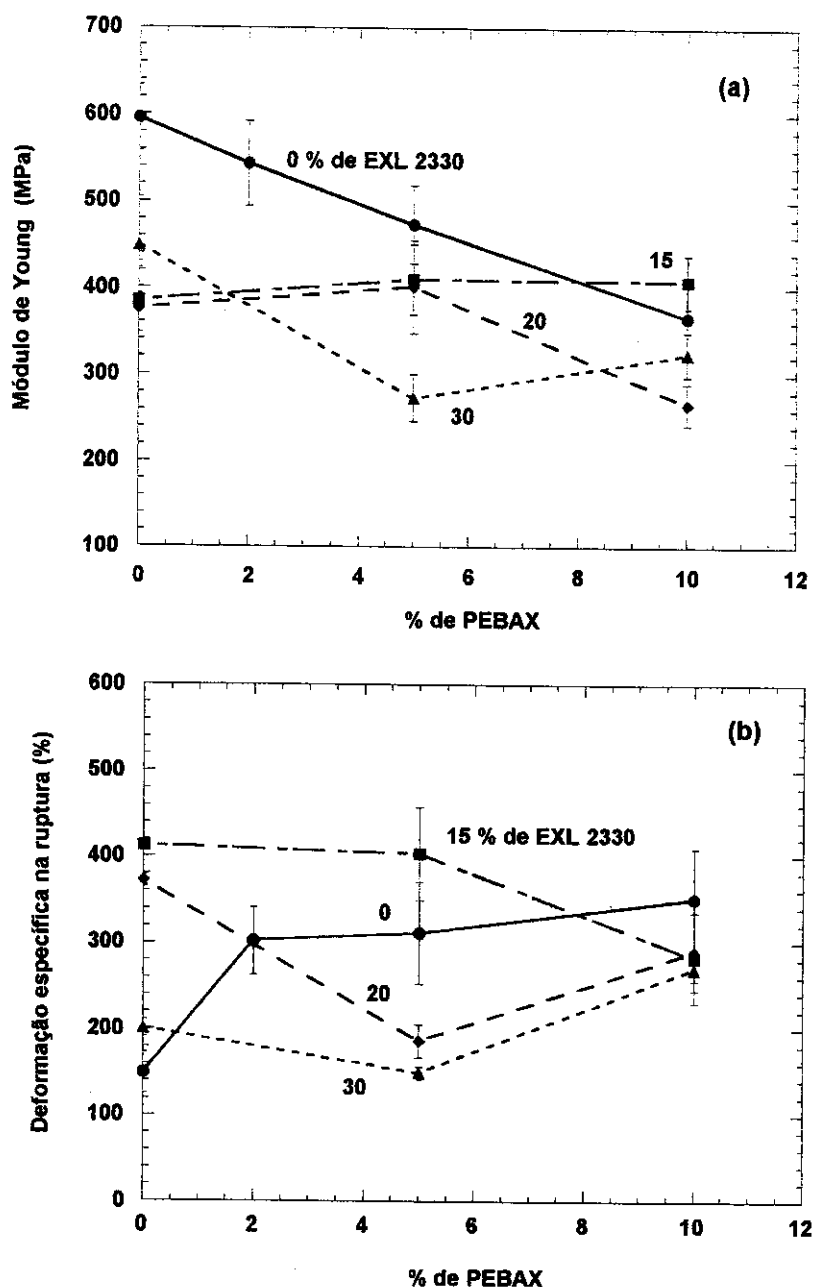


Figura 48: (a) Módulo de Young e (b) deformação específica na ruptura de blendas binárias de PA-6/PEBAX® e ternárias de PA-6/EXL 2330/PEBAX® em função da composição de PEBAX®.

Pode-se observar que o módulo das blendas ternárias é menor que o das blendas binárias até 5% de PEBAX®. A incorporação de borracha (*core-shell*) diminui o módulo das blendas conforme o esperado.

Nas blendas binárias pode-se observar que a adição de PEBAX® à PA-6 diminuiu linearmente o módulo de elasticidade (Figura 48(a)). Isto pode ser explicado uma vez que o PEBAX® possui módulo mais baixo e este pode também diminuir a cristalinidade da PA-6. Por outro lado, a adição de PEBAX® aumentou a deformação específica (Figura 48(b)) e a tensão de ruptura da PA-6 (Figura 49). Estas melhorias nas propriedades mecânicas tornam estas blendas interessantes, entretanto um estudo mais detalhado deste sistema seria necessário, o que foge dos objetivos desta tese.

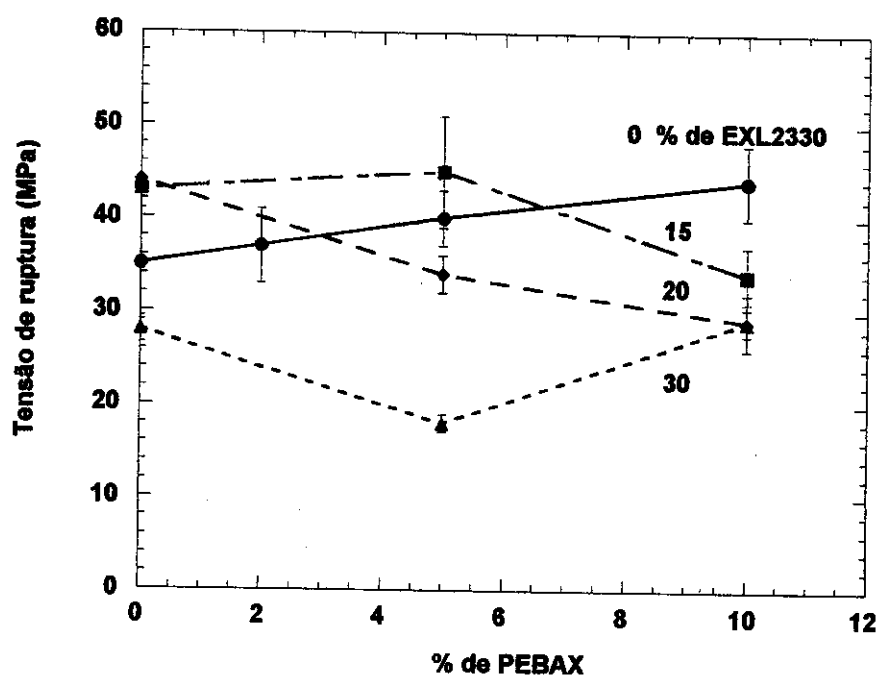


Figura 49: Tensão de ruptura de blendas binárias de PA-6/PEBAX® e ternárias de PA-6/EXL 2330/PEBAX® em função da composição de PEBAX®.

Analisando-se as blendas ternárias, verificou-se que a medida que o PEBAX® foi sendo adicionado, as propriedades mecânicas apresentaram respostas de difícil interpretação. O módulo de elasticidade (Figura 48(a)) cresceu levemente com a adição

de PEBAX® nas blendas com 15% de *core-shell*. Na blenda com 20% de *core-shell*, um pequeno aumento foi observado com a adição de 5% de PEBAX®, porém o módulo diminuiu muito em concentrações maiores de PEBAX®. As blendas com 30% de *core-shell* mostraram sempre valores mais baixos de módulo quando PEBAX® foi adicionado. A deformação específica (Figura 48(b)) e a tensão de ruptura (Figura 49) apresentaram respostas muito semelhantes. Pode-se observar que a blenda com 15% de *core-shell* e com 5% de PEBAX® foi a que mostrou os melhores resultados.

Estas variações no comportamento mecânico sob tração destes materiais pode estar relacionado com diferenças na cristalinidade da PA-6 com a adição destes componentes e também em variações de morfologia, a qual será discutida na próxima seção. De modo geral, pode-se dizer, baseado nos resultados destes ensaios mecânicos, que o PEBAX® não mostrou melhora considerável no comportamento sob tração destas blendas.

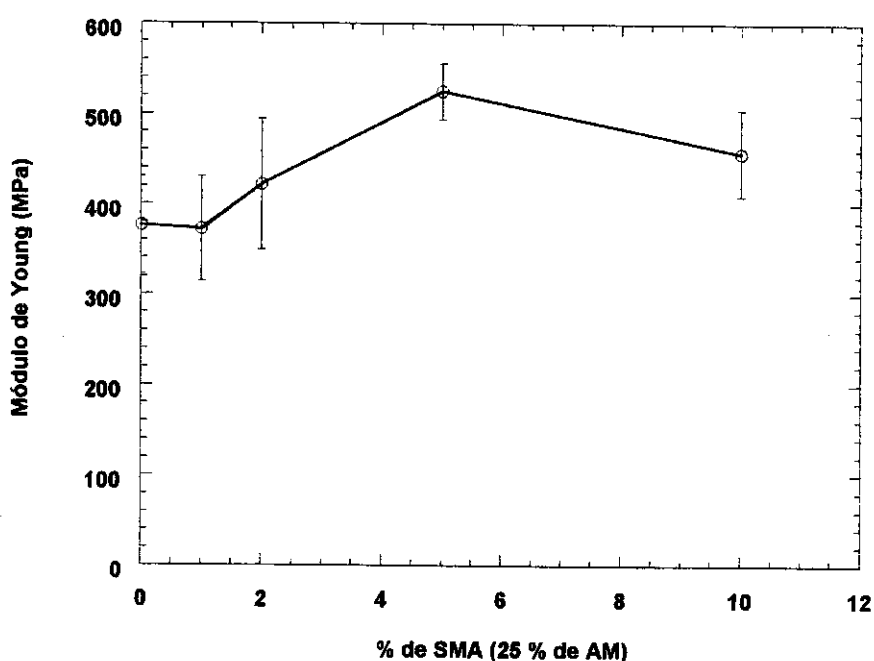


Figura 50: Módulo de Young de blendas ternárias de PA-6/EXL2330/SMA (25% de AM) com 20% de EXL2330 em função da composição de SMA.

Com o outro compatibilizante (SMA com 25% de AM), conforme pode ser visto na Figura 50 e na Figura 51, o comportamento sob tração observado foi diferente do obtido para o PEBAX®.

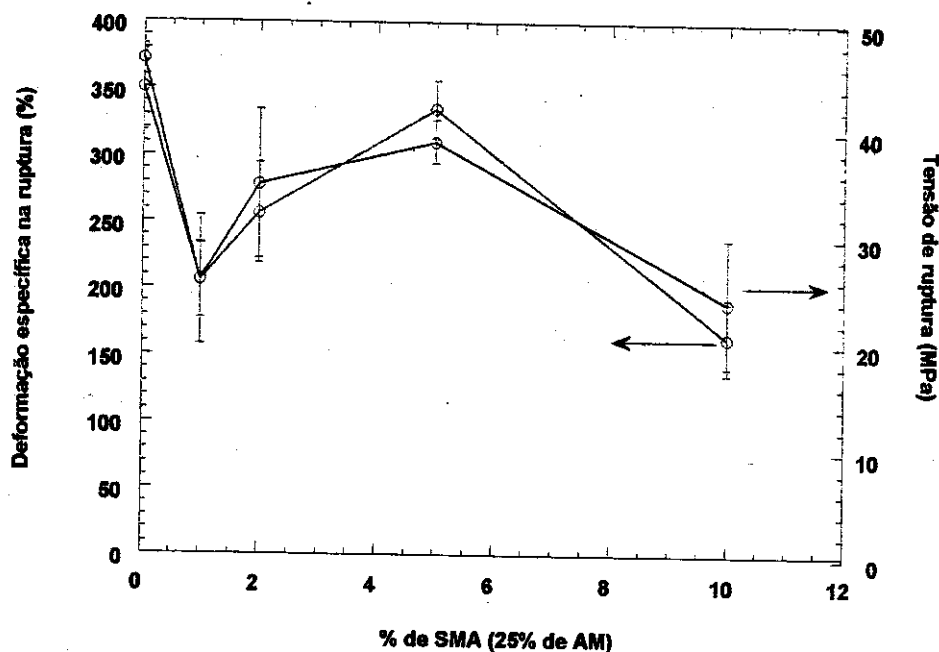


Figura 51: Deformação específica e tensão de ruptura de blendas ternárias de PA-6/EXL 2330/SMA (25% de AM) com 20% de EXL2330 em função da composição de SMA.

O módulo de Young aumentou com a adição de SMA, como pode ser observado na Figura 50. Este aumento era esperado, uma vez que este copolímero é bastante rígido. Porém, como mostrado na Figura 51, tanto a deformação específica como a tensão de ruptura diminuíram com a adição do SMA. Comparativamente aos valores obtidos com o PEBAX®, a blenda com 15% de *core-shell* teve sempre valores mais altos, apresentando a melhor performance dentre todas as composições estudadas com os dois compatibilizantes. Contudo, comparando-se as blendas com o mesmo teor de modificador de impacto *core-shell* (20%), pode-se dizer que as misturas compatibilizadas com SMA (25% AM) tiveram valores mais altos de deformação específica e tensão de ruptura em relação às compatibilizadas com PEBAX®.

3.3.3. Morfologia

A análise morfológica das blendas de algumas blendas de PA-6/EXL2330/PEBAX[®] obtidas ao MET é mostrada na Figura 52. A matriz de PA-6 apareceu escura em resposta ao coramento realizado com PTA.

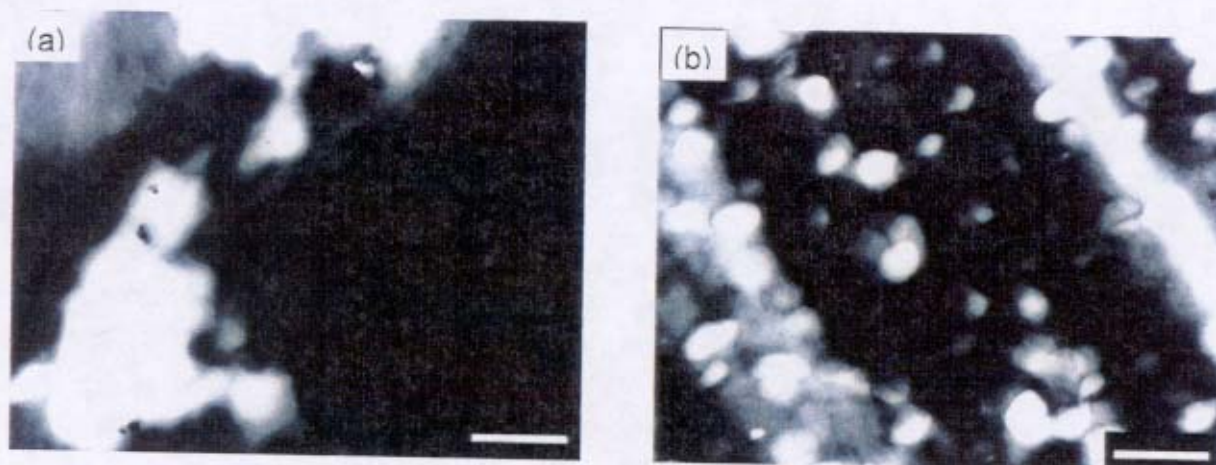


Figura 52: Micrografias das blendas de PA-6/EXL2330/PEBAX[®] (a) 70/30/0 e (b) 65/30/5 obtidas no microscópio eletrônico de transmissão. A matriz de PA-6 foi corada com PTA e aparece escura. As barras representam 1 μm .

Pode-se observar que a adição de PEBAX[®] aumentou muito a dispersão dos aglomerados de *core-shell*. Isto sugere que as interações físicas entre o PEBAX[®] e o modificador de impacto e a matriz de PA-6 foi suficiente para a dispersão dos aglomerados do *core-shell*. Desta forma, este compatibilizante pode proporcionar uma melhora nas propriedades de impacto destes materiais, que não foram aqui investigadas.

4. CONCLUSÕES

4.1. ADIÇÃO DE UM POLÍMERO ACRÍLICO IMIDIZADO A BLENDA *SUPERTENAZES* DE POLIAMIDA-6

Blendas *supertenazes* ternárias contendo *EPR-g-MA* mostraram aumento em rigidez e tenacidade quando *IA* foi adicionado dentro de um intervalo de composição. A blenda ternária contendo 15% de *IA* é aproximadamente 32% mais rígida (seu módulo é apenas 10% menor que o da poliamida-6 pura) e possui resistência ao impacto a temperatura ambiente 22% mais alta que a mesma sem este componente. As boas propriedades de impacto a baixas temperaturas foram mantidas com a adição de *IA* até um certo nível crítico. Além desse nível crítico de *IA*, estas propriedades foram reduzidas consideravelmente.

Quando misturas de *SEBS* e *SEBS-g-MA* foram utilizadas ao invés de *EPR-g-MA*, melhorias similares nas propriedades mecânica a temperatura ambiente foram observadas. A adição de 10% de *IA* levou a um material que é 15% mais rígido (seu módulo é apenas 10% mais baixo que o da *PA-6* pura) e 26% mais resistente ao impacto do que a blenda *PA-6/(SEBS/SEBS-g-MA 15/5) 80/20*. Entretanto, as propriedades de impacto a baixas temperaturas foram comprometidas.

4.2 COMPATIBILIZAÇÃO *IN SITU* DE BLENDA DE POLIAMIDA-6 E BORRACHA NATURAL

A adição de borracha natural à poliamida aumentou consideravelmente a deformação específica na ruptura (em torno de 170% para a blenda com 15% de *BN*) e levemente a tensão na ruptura, porém diminuiu o módulo. O comportamento sob tração destes materiais não foi alterado significativamente com a adição de anidrido maleico (*AM*), entretanto, as suas morfologias foram muito diferentes. As blendas com *AM* apresentaram domínios muito menores indicando que realmente ocorreram reações químicas durante o processamento do material, com a formação *in situ* do copolímero *graft* de *PA-6* e borracha natural. A formação deste copolímero foi verificada também no teste de Molau e nas análises dinâmico-mecânica e termogravimétrica. As blendas com *BN-g-MA* não apresentaram resistência ao impacto muito superiores a da própria *PA-6*. A adição do copolímero *SMA* melhorou a tenacidade, aumentando de 75 J/m (blenda

binária com 45% de NR-g-MMA) para cerca de 110 J/m (com 2% de SMA).

4.3 BLENDA DE POLIAMIDA-6 E COPOLÍMEROS CORE-SHELL

A adição de PEBAX®, copolímero bloco de poli(óxido de etileno) e poliamida-6, a blendas de PA-6 e copolímero *core-shell* não melhorou significativamente o comportamento sob tração destes materiais. O mesmo resultado foi obtido com o outro compatibilizante (SMA com 25% de AM). Entretanto, a adição de PEBAX® aumentou a dispersão dos aglomerados do copolímero *core-shell*, mostrando que boas dispersões podem ser obtidas simplesmente através de interações físicas entre o compatibilizante e o par PA-6/*core-shell*.

5. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Welgos, R. J. em *"Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"* Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. and Kroschwitz, J. I (Editores), John Wiley and Sons, New York, 1986, Vol. 11, pp 445-476
- ² Tebo, P. V. and Kohan, M. I. em *"Modern Plastics Encyclopedia"*, McGraw-Hill, New York, 1988, pp 34
- ³ Kohan, M. I., *"Nylon Plastics"*, John Wiley & Sons, New York, 1973
- ⁴ Flexman, E. A., Jr., *Polym. Eng. Sci.* 1979, **19**(8), 564
- ⁵ Lawson, D. F., Hergenrother, W. L. and Matlock, M. G., *J. Appl. Polym. Sci.* 1990, **39**, 2331
- ⁶ Gilmore, D. W. and Modic, M. J., *Plastics Eng.* 1989, April 29, **45** (#4), 51
- ⁷ Wu, S., *J. Appl. Polym. Sci.* 1988, **35**, 549
- ⁸ Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., Schuijjer, J. and Ingen Housz, J. F., *Polymer* 1987, **28**, 1489
- ⁹ Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J., *Polymer* 1989, **30**, 63
- ¹⁰ Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J. and Schuijjer, J., *Polymer* 1989, **30**, 71
- ¹¹ Borggreve, R. J. M., Gaymans, R.J. and Eichenwald, H. M., *Polymer* 1989, **30**, 78
- ¹² Wu, S., *Polym. Eng. Sci.* 1987, **27**, 335
- ¹³ Oshinski, A. J., Keskkula H. and Paul, D. R., *Polymer* 1992, **33**, 268
- ¹⁴ Oshinski, A. J., Keskkula H. and Paul, D. R., *Polymer* 1992, **33**, 284
- ¹⁵ Oshinski, A. J., Keskkula H. and Paul, D. R., *Polymer* 1996, **37**, 4891
- ¹⁶ Oshinski, A. J., Keskkula H. and Paul, D. R., *Polymer* 1996, **37**, 4909
- ¹⁷ Oshinski, A. J., Keskkula H. and Paul, D. R., *Polymer* 1996, **37**, 4919
- ¹⁸ Keskkula, H. and Paul, D.R. em *"Nylon Plastics Handbook"* Kohan, M.I. (Editor), Hanser, Munich 1995, pp 414
- ¹⁹ Oostenbrink, A J., Molenaar e Gaymans, R. J., PRI Conf. on Polymer Blends, Cambridge, Julho, 1990, Paper E3.
- ²⁰ Wu, S. J., *Polymer* 1985, **26**, 1855
- ²¹ Janik, H., Gaymans, R. J. e Dijkstra, K., *Polymer* 1995, **36**, 4203
- ²² Dijkstra, K. e Gaymans, R. J., *Polymer* 1993, **34**, 3313

- ²³ Vu-Khanh, T., *Polymer* 1988, **29**, 1979
- ²⁴ Gale, G. M., *Plast. Rubber Proc. Appl.* 1982, **2**, 347
- ²⁵ Taylor, G. I., *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1932, **138**, 41
- ²⁶ Taylor, G. I., *Proc. R. Soc. London Ser. A* 1932, **146**, 50
- ²⁷ Utracki, L. A., *"Polymer Blends and Alloys"*, Hanser Publishers, New York, 1990
- ²⁸ Favis, B. D. e Willis, J. M., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1990, **28**, 2259
- ²⁹ Utracki, L. A., Favis, B. D. em *"Handbook of Polymer Science and Technology"*, Marcel Dekker Inc., New York, 1989, Vol. 4, pp. 121
- ³⁰ Elmendorp, J. J., *Polym. Eng. Sci.* 1986, **26**, 418
- ³¹ Elmendorp, J. J. e Vergt, A. K. van der, *Polym. Eng. Sci.* 1986, **26**, 1332
- ³² Serpe, G., Jarrin, J. e Dawans, F., *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 553
- ³³ Xanthos, M., *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 1392
- ³⁴ Majumdar, B., Keskkula, H. e Paul, D. R., *Polymer* 1994, **35**, 1386
- ³⁵ Majumdar, B., Paul, D. R. e Oshinski, A. J., *Polymer* 1997, **38**, 1787
- ³⁶ von Smoluchowski, M. Z., *Physic. Chem.* 1917, **92**, 129
- ³⁷ Abid, S. e Chesters, A. K., *Int. J. Multiphase Flow* 1994, **20**, 613
- ³⁸ Chesters, A. K. e Hoffman, G., *Appl. Sci. Res.* 1982, **38**, 353
- ³⁹ Ramakrishna, D., *Rev. Chem. Eng.* 1985, **3**, 49
- ⁴⁰ Tokita, N., *Rubber Chem. Technol.* 1977, **50**, 292
- ⁴¹ Fortelny, I. e Zivny, A., *Polymer* 1995, **36**, 4113
- ⁴² Fortelny, I. e Zivny, A., *Polym. Eng. Sci.* 1995, **35**, 1872
- ⁴³ Utracki, L. A. e Shi, Z. H., *Polym. Eng. Sci.* 1992, **32**, 1824
- ⁴⁴ Sundararaj, U. e Macosko, C. W., *Macromolecules* 1995, **28**, 2647
- ⁴⁵ Favis, B. D. e Chalifoux, J. P., *Polym. Eng. Sci.* 1987, **27**, 1591
- ⁴⁶ Willis, J. M., Caldas, V. e Favis, B. D., *J. Mater. Sci.* 1991, **26**, 4742
- ⁴⁷ Kambour, R. P., *J. Polym. Sci. A* 1964, **2**, 4165
- ⁴⁸ Bucknall, C. B. e Smith, R. R., *Polymer* 1965, **6**, 437

-
- ⁴⁹ Sternstein, S. S., Ongchin, L., Sliverman, A., *Appl. Polym. Sci.* 1968, **7**, 175
- ⁵⁰ Michler, G. H., *Kunststoffe* 1991, **81**, 449
- ⁵¹ Bucknall, C. B., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1988, **20/21**, 425
- ⁵² Bucknall, C. B., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1990, **38**, 1
- ⁵³ Jang, B. Z., Uhlmann, D. R. e Vander Sande, J. B., *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, **29**, 3409
- ⁵⁴ Hobbs, S. Y., Bopp, R. C. e Watkins, V. H., *Polym. Eng. Sci.* 1983, **23**, 1983
- ⁵⁵ Margolina, A e Wu, S., *Polymer* 1988, **29**, 2170
- ⁵⁶ Hobbs, S. Y., Dekkers, M. E. J. e Watkins, V. H., *Polymer* 1988, **29**, 1598
- ⁵⁷ Hobbs, S. Y., Dekkers, M. E. J. e Watkins, V. H., *J. Mater. Sci.* 1989, **24**, 2025
- ⁵⁸ Hobbs, S. Y., Dekkers, M. E. J. e Watkins, V. H., *J. Mater. Sci.* 1988, **23**, 1219
- ⁵⁹ Paul, D. R., Barlow, J. W. e Keskkula, H. em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. and Kroschwitz, J. I (Editores), John Willey and Sons, New York, 1988, Vol. 12, pp 339
- ⁶⁰ Borggreve, R. J. M., Gaymans, R. J. e Luttmer, A. R., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1988, **16**, 195
- ⁶¹ Ban, L. L., Doyle, M. J., Disko, M. M. e Smith, G. R., *Polym. Commun.* 1988, **29**, 163
- ⁶² Neuray, D. e Ott, K. H., *Angew. Makromol. Chem.* 1981, **98**, 213.
- ⁶³ Wu, S., *J. Polym. Sci.* 1983, **21**, 699
- ⁶⁴ Gent, A. N. e Tompkins, D. A., *J. Polym. Sci. A-2* 1969, **7**, 1483
- ⁶⁵ Gent, A. N., *Rubber Chem. Technol.* 1990, **63**, 949
- ⁶⁶ Kudva, R. A., Keskkula, H. e Paul, D. R., *Polymer* 1998, **39**, 2447
- ⁶⁷ Chen, C. C. e White, J. L., *Polym. Eng. Sci.* 1993, **33**, 923
- ⁶⁸ Min, K., White, J. L. e Fellers, J. F., *Polym. Eng. Sci.* 1984, **24**, 1327
- ⁶⁹ Majumdar, B., Keskkula, H. e Paul, D. R., *Polymer* 1994, **35**, 1399
- ⁷⁰ Macosko, C. W., Guegan, P., Khandpur, A. K., Nakayama, A., Marechau, P. e Inoue, T., *Macromolecules* 1996, **29**, 5590
- ⁷¹ Oostenbrink, A J. e Gaymans, R. J., *Polymer* 1992, **33**, 3086
- ⁷² Speroni, F. Castoldi, E. Fabbri, P. e Casiraghi T., *J. Mater. Sci.* 1989, **24**, 2165

- ⁷³ Cimmino, S., D'Orazio, I., Grecco, R., Maglio, G., Malinconico, M., Mancarella, M., Martuscelli, E., Palumbo, R., e Ragosta, G., *Polym. Eng. Sci.* 1984, **24**, 48
- ⁷⁴ Grecco, R., Lanzetta, G., Maglio, G., Malinconico, M., Martuscelli, E., Palumbo, R., Ragosta, G. e Scarinzi, G., *Polymer* 1986, **27**, 299
- ⁷⁵ Sunderland, P., Kausch, H. H., Schmid, E. e Arber, W., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1988, **16**, 365
- ⁷⁶ Michler, G. H., *Kunststoffe* 1991, **81**, 548
- ⁷⁷ Michler, G. H. e Starke, J. —U. em "Toughened Plastics II" Riew, C. K. e Kinloch, A. J. (Editores), American Chemical Society, Washington, 1996, pp.251
- ⁷⁸ Gaymans, R. J., Borggreve, R. J. M e Oostenbrink, A. J., *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1990, **38**, 125
- ⁷⁹ Wu, S., *Polym. Eng. Sci.* 1990, **30**, 753
- ⁸⁰ Bucknall, C. B., Heather, P. S. e Lazzeri, A., *J. Mater. Sci.* 1989, **16**, 2255
- ⁸¹ Martuscelli, E., Riva, F., Sellitti, C. e Silvestre, C., *Polymer* 1985, **26**, 270.
- ⁸² "Dictionary of Scientific and Technical Terms", Lapedes, D. N. (editor), 2ª. Ed., McGraw-Hill, Inc., New York, 1978, pp 542.
- ⁸³ Clagett, D. C. em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. and Kroschwitz, J. I (Editores), John Willey and Sons, New York, 1986, Vol. 6, pp 94
- ⁸⁴ Sino, M. A., *Plástico Moderno*, dez/jan 1997, pp 10
- ⁸⁵ Sino, M. A., *Plástico Moderno*, Maio 1998, pp 22
- ⁸⁶ Reto, M. A. S., *Plástico Moderno*, Set. 1998, pp 31
- ⁸⁷ Sino, M. A., *Plástico Moderno*, Maio 1997, pp 28
- ⁸⁸ Fujita, Y., Koo, K. K., Angola, J. C., Inoue, T. and Sakai, T., *Kobunshi Ronbunshu* 1986, **43**, 119
- ⁸⁹ Koo, K. K., Inoue T. and Miyasaka, K., *Polym. Eng. Sci.* 1985, **25**, 741
- ⁹⁰ Angola, J. C., Fujita, Y., Sakai, T. and Inoue T., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics* 1988, **26**, 807
- ⁹¹ Kurauchi, T. and Ohta, T., *J. Mater. Sci.* 1984, **19**, 1699
- ⁹² Keitz, J.D., Barlow, J.W. and Paul, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, **29**, 3131
- ⁹³ Keskkula, H. and Paul, D. R. em "Rubber Toughened Engineering Plastics" Collyer, A. A. (Editor),

- Chapman and Hall, London, 1990, pp 136
- ⁹⁴ Majumdar, B., Keskkula, H., Paul, D. R. and, Harvey, N. E., *Polymer* 1994, **35**, 4263
- ⁹⁵ Majumdar, B., Keskkula, H. and Paul, D. R., *Polymer* 1994, **35**, 5453 e 5468
- ⁹⁶ Majumdar, B., Keskkula, H. and Paul, D. R., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics* 1994, **32**, 2127
- ⁹⁷ Lu, M., Keskkula, H. and Paul, D. R., *Polymer* 1993, **34**, 1874
- ⁹⁸ Lu, M., Keskkula, H. and Paul, D. R., *Polym. Eng. Sci.* 1994, **34**, 33
- ⁹⁹ Lu, M., Keskkula, H. and Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, **59**, 1467
- ¹⁰⁰ Gaymans, R. J. and van der Werff, J. W., *Polymer* 1994, **35**, 3658
- ¹⁰¹ Brummel, M., Neuhausl, E., Sova, M., Houska, M., Hoffmanová, L. and Petru, K., *Plastics and Rubber Processing and Applications* 1990, **13**, 243
- ¹⁰² Subramaniam, A. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. and Kroschwitz, J. I (Editores)., John Willey and Sons, New York, 1986, Vol. 14, pp 762
- ¹⁰³ Pinazzi, C., Cheritat, R. and Pautrat, R., *Rev. Gen. Caoutch.* 1962, **39**, 1951
- ¹⁰⁴ Nakayama, Y., *Brit. Pat.* 1,332,050 (Kansai Paint Co.), 1973
- ¹⁰⁵ Pinazzi, C., Danjard, J. C. and Pautrat R., *Rubber Chem. Technol.* 1963, **36**, 282
- ¹⁰⁶ Le Bras, J. and Compagnon, P., *Rubber Chem. Technol.* 1947, **20**, 938
- ¹⁰⁷ Brannock, G. R., Barlow, J. W. e Paul, D. R., *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.* 1991, **29**, 413
- ¹⁰⁸ Carone Jr, E., Felisberti, M. I. and Nunes, S. P., *J. Mater. Sci.* 1998, **33**, 3729
- ¹⁰⁹ Cimmino, S., Di Pace, E, Martuscelli, E. e Silvestre, C., *Makromol. Chem.* 1990, **191**, 2447
- ¹¹⁰ Addonizio, M. L., Martuscelli, E., Silvestre, C., *Polymer* 1987, **28**, 183
- ¹¹¹ Bartczak, Z., Martuscelli, E., *Makromol. Chem.* 1987, **188**, 445
- ¹¹² Gonzalez-Montiel, A , Tese de doutorado, Departamento de Engenharia, Universidade do Texas em Austin (EUA).
- ¹¹³ Reimschuessel, H. K., *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* 1977, **12**, 65
- ¹¹⁴ Waltz, J. E. e Taylor, G. B., *Anal. Chem.* 1947, **19**, 448
- ¹¹⁵ Burke, J. J. e Orofino, T. A., *J. Polym. Sci., Part A-2* 1969, **7**, 1
- ¹¹⁶ Mattiussi, A., Gechele, G. B. and Francesconi, R., *J. Polym. Sci.* 1969, **7**, 411

- ¹¹⁷ Maréchau, Ph., Coppens, G., Legras, R. and Dekonick, J. M., *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* 1995, **33**, 757
- ¹¹⁸ Maréchau, Ph., G., Legras, R. and Dekonick, J. M., *J. Polym. Sci.:Part A: Polym. Chem.* 1993, **31**, 757
- ¹¹⁹ Enyiegbulam, M. E. and Aloka, I. U., *J. Appl. Polym. Sci.* 1992, **44**, 1841
- ¹²⁰ Ikkala, O.T., Holsti-Miettinen, R. M. and Seppala, J., *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, **49**, 1165
- ¹²¹ Moon, H. S., Ryoo, B. K. and Park, J. K., *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **32**, 1427
- ¹²² Gonzalez-Montiel, A., Keskkula, H. and Paul, D. R., *Polymer* 1995, **36**, 4587
- ¹²³ Martuscelli, E., Riva, F., Sellitti, C. and Silvestre, C., *Polymer* 1985, **26**, 270
- ¹²⁴ Gonzalez-Montiel, A., Keskkula, H. and Paul, D. R., *Polymer* 1995, **36**, 4621
- ¹²⁵ Takeda, Y., Keskkula, H. and Paul, D. R., *Polymer* 1992, **33**, 3394
- ¹²⁶ Molau, G. E., *J. Polym. Sci.* 1965, **A-3**, 4235
- ¹²⁷ Illing, G., *Angew. Makromol. Chem.* 1981, **95**, 83
- ¹²⁸ Han, C. D. and Chuang, H. K., *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, **30**, 2431
- ¹²⁹ Lu, M., Keskkula, H. and Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **58**, 1175

APÊNDICE A

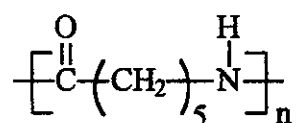
Abreviaturas e Símbolos

ABS	_____	copolímero bloco de acrilonitrila-butadieno-estireno
AM	_____	anidrido maleico
BN	_____	borracha natural
BN-g-MMA	_____	copolímero graft de borracha natural e poli(metacrilato de metila)
BPO	_____	peróxido de benzoila
DMA	_____	análise dinâmico-mecânica
DSC	_____	calorimetria diferencial de varredura
EPDM	_____	etileno-propileno-dieno-terpolímero
EPDM-g-MA	_____	etileno-propileno-diciclopentadieno graftizado com anidrido maleico
EPDM-g-SAN	_____	etileno-propileno-diciclopentadieno graftizado com o copolímero de estireno e acrilonitrila
EP-g-MA	_____	borracha de etileno e propileno graftizada com anidrido maleico
EPR-g-MA	_____	copolímero aleatório de etileno e propileno modificado com anidrido maleico
EXL 2330	_____	copolímero core-shell comercial (Rohm & Haas)
g-MA	_____	anidrido maleico graftizado
IA	_____	polímero acrílico imidizado
MET	_____	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	_____	por microscopia eletrônica de varredura
PA	_____	poliamida
PA-6	_____	poliamida-6
PA-66	_____	poliamida 6,6
PBT	_____	poli(tereftalato de butila)
PC	_____	policarbonato
PEBAX	_____	poli(óxido de etileno-b-amida-6)
PMMA	_____	poli(metacrilato de metila)
POE	_____	poli(óxido de etileno)
PP	_____	polipropileno
PPO	_____	poli(2,6-dimetil-1,4-óxido de fenileno)
PS	_____	poliestireno
PTA	_____	ácido fosfotungstênico
PTFE	_____	poli(tetrafluor etileno)
SAN	_____	copolímero de estireno e acrilonitrila
SEBS	_____	copolímero bloco de estireno-etileno-butileno-estireno
SEBS-g-MA	_____	copolímero bloco de estireno-(etileno-ran-butileno)-estireno modificado com anidrido maleico
SMA	_____	copolímero de estireno graftizado com anidrido maleico
T _{BT}	_____	temperatura de transição frágil-ductil
T _g	_____	Temperatura de transição vítrea
TGA	_____	análise termogravimétrica

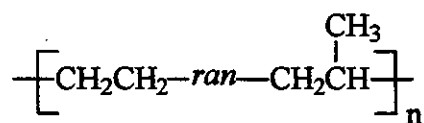
APÊNDICE B

Unidades de repetição de alguns materiais utilizados

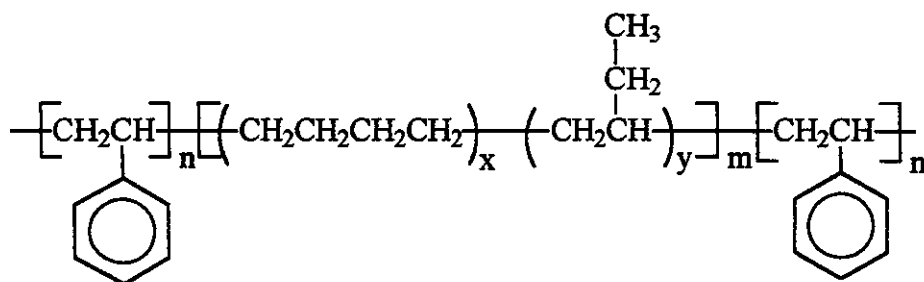
Poliamida-6 (PA-6):



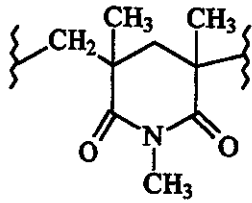
Copolímero aleatório de etileno e propileno (EPR):



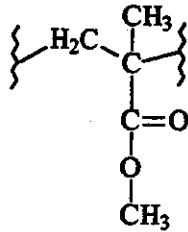
Copolímero bloco de estireno-(etileno-*ran*-butileno)-estireno (SEBS)



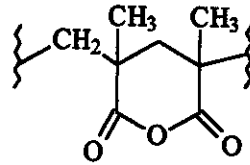
Polímero Acrílico Imidizado (IA)



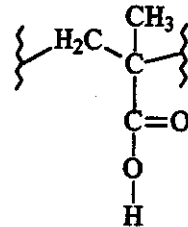
glutarimida de metila
(MGI)



metacrilato de metila
(MMA)



anidrido glutárico
(GA)



ácido metacrílico
(MAA)

Borracha Natural (poli-*c/s*-isopreno):

