UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DO TIPO DE POLIETILENO E DE COMPATIBILIZANTES NO DESEMPENHO DE BLENDAS DE POLIAMIDA 6 / POLIETILENO

Pankaj Agrawal

Campina Grande
Março/2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

INFLUÊNCIA DO TIPO DE POLIETILENO E DE COMPATIBILIZANTES NO DESEMPENHO DE BLENDAS DE POLIAMIDA 6 / POLIETILENO

PANKAJ AGRAWAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Co-orientador: Dr(a). Edcleide Maria Araújo
Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande
Março/2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

A277i Agrawal,Pankaj
2007 Influência do tipo de polietileno e de compatibilizantes no desempenho de blendas de poliamida 6/ polietileno/ Pankaj Agrawal. ─ Campina Grande, 2007.
86f.: il.

Inclui bibliografia.
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadores: Tomás Jeferson Alves de Mélo e Edcleide Maria Araújo.

1─ Blendas Poliméricas. 2─ Polietileno. 3- Compatibilizante. 4- Poliamida 6. I─ Título.

CDU- 678.82

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFCG (2002).

INFLUÊNCIA DO TIPO DE POLIETILENO E DE COMPATIBILIZANTES NO DESEMPENHO DE BLENDAS DE POLIAMIDA 6 / POLIETILENO

Pankaj Agrawal

Dissertação aprovada em 16/03/2007, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo
Orientador
UAEMa – UFCG

Prof. Dra. Edcleide Maria Araújo
Co-Orientadora
UAEMa - UFCG

Prof. Dra. Laura Hecker de Carvalho
Examinador Interno
UAEMa - UFCG

Dr. Marcelo Massayoshi Ueki
Examinador Externo
SENAI - DR/BA

AGRADECIMENTOS

Aos professores Tomás Jeferson Alves de Mélo e Edcleide Maria Araújo, pela orientação, conhecimentos transmitidos, apoio e incentivo.

A todos os professores do PPG-CEMat pelos conhecimentos transmitidos ao longo do curso.

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

INFLUÊNCIA DO TIPO DE POLIETILENO E DE COMPATIBILIZANTES NO DESEMPENHO DE BLENDAS DE POLIAMIDA 6 / POLIETILENO

RESUMO

Neste trabalho, a influência do tipo de polietileno e de compatibilizantes no desempenho de blendas de Poliamida 6 (PA6)/Polietileno (PE) foi investigada. Foram utilizados dois tipos de polietileno: O polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de alta densidade(PEAD). Os compatibilizantes utilizados foram o polietileno enxertado com ácido acrílico(PEgAA), o polietileno enxertado com anidrido maléico (PEgMA) e o terpolimero Etileno – Metil Acrilato – Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA). As blendas de PA6/PE e PA6/compatibilizantes/PE foram preparadas por meio de duas seqüências de mistura. Na primeira as blendas, após mistura a seco, foram preparadas por Injeção. Na segunda, após mistura a seco, as blendas foram preparadas por extrusão seguida de injeção. A composição das blendas foi de 80/20 (% em peso) para as blendas de PA6/PE e 80/10/10(% em peso) para as blendas de PA6/compatibilizante/PE. Antes de cada processo de mistura, a PA6 e os compatibilizantes PEgAA e PEgMA foram secados sob vácuo a 80°C por 24 horas. A caracterização das blendas foi realizada por meio de reometria de torque, propriedades mecânicas (Tração e Impacto) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os ensaios de reometria de torque mostraram que houve um aumento no torque das blendas de PA6/PE com a adição dos compatibilizantes. Este aumento foi maior para as blendas contendo o PEBD como fase dispersa. O torque das blendas compatibilizadas aumentou com o aumento da concentração do compatibilizante. O compatibilizante PEgAA, foi o que apresentou maior reatividade com a PA6. Entretanto, foi observada uma redução no torque devido à degradação. Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que houve um aumento considerável na

resistência ao impacto das blendas de PA6/PE quando os compatibilizantes foram adicionados. Em geral, este aumento foi maior para as blendas contendo o PEBD como fase dispersa. A resistência ao impacto das blendas de PA6/PEgAA/PE e PA6/EMA-GMA/PE preparadas por extrusão seguida de injeção foi maior que a das mesmas blendas preparadas apenas por injeção. Já a resistência ao impacto das blendas de PA6/PEgMA/PE preparadas apenas por injeção, foi maior que a das mesmas blendas preparadas por extrusão seguida de injeção. Os resultados de MEV mostraram que a adição dos compatibilizantes às blendas de PA6/PE reduziu significativamente o tamanho médio das partículas de PE, e melhorou a adesão entre as fases desses polímeros, resultando em um aumento da resistência ao impacto.

INFLUENCE OF THE POLYETHYLENE TYPE AND COMPATIBILIZERS ON THE PERFORMANCE OF POLYAMIDE 6 / POLYETHYLENE BLENDS

ABSTRACT

In this work, the influence of the polyethylene type and compatibilizers in the performance of Polyamide 6 (PA6)/Polyethylene (PE) blends was investigated. Two types of polyethylene were used: Low Density Polyethylene (LDPE) and High Density Polyethylene (HDPE). The compatibilizers used were: Polyethylene grafted with acrylic acid (PEgAA), Polyethylene grafted with maleic anhydride (PEgMA) and Ethylene – Methyl Acrylate – Glycidyl Methacrylate (EMA – GMA) terpolymer. The blends were prepared by two mixing sequences: In the first one, after being dry-mixed, the blends were injection molded. In the second one, after being dry-mixed, the blends were extruded and then injection molded. The composition of the blends was 80/20 (wt%) for PA6/PE blends and 80/10/10 (wt%) for PA6/Compatibilizer/PE blends. Prior to each process, PA6, PEgAA, and PEgAA were dried under vacuum at 80°C for 24 hours. The blends were characterized through Torque Rheometry, Mechanical Properties, and Scanning Electron Microscopy (SEM). Torque rheometry analysis showed that the addition of compatibilizers to PA6/PE blends has increased the torque. This increase was more pronounced for the blends containing LDPE as disperse phase. Increasing the amount of compatibilizers, the torque of compatibilized blends also increases. PEgAA was more reactive with PA6 than other compatibilizers. However torque decrease was observed due to degradation. Mechanical properties results showed that there is a considerable increase in the impact strength of PA6/LDPE blends when the compatibilizers are added. This increase was more pronounced for the blends containing LDPE as disperse phase. The impact strength of the PA6/PEgAA/PE and PA6/EMA-GMA/PE prepared by extrusion followed by injection was greater than that of the same blends prepared only by injection. The impact strength of PA6/PEgMA/PE blend prepared by injection was greater

than that of the same blends prepared by extrusion followed by injection. SEM analysis showed that the addition of compatibilizers to PA6/PE blends has greatly decreased the PE particles average size and improved the adhesion between PA6 and PE phases, increasing the impact strength.

PUBLICAÇÕES

- AGRAWAL, P., OLIVEIRA, S. I., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A., Effect of different polypropylenes and compatibilizers on the rheological, mechanical, and morphological properties of nylon 6/PP blends, Journal of Materials Science, 2007, DOI 10.1007/s10853-006-0514-9, In Press.

- AGRAWAL, P., RODRIGUES, A. W., ARAÚJO, E. M., MÉLO, T. J. A., Effect of Different Compatibilizers and Mixing Processes on the performance of PA6/LDPE blends, 23rd Polymer Processing Society Annual Meeting, 2007. Aceito.

- AGRAWAL, P., ARAÚJO, E.M., MÉLO, T. J. A., Blends of PA6 and LDPE: Effect of PEgAA and EMA-GMA compatibilizers on the rheology, morphology, and mechanical properties, XI International Macromolecular Colloquium, 2007. Aceito.

- AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Effect of PEgAA concentration on the Rheological Properties of PA6/PEgAA/LDPE Blend. In: V Encontro SBPMat - Florianópolis - SC. Outubro, 2006.

- AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Evaluation of the Reactivity of Different Compatibilizers with PA6 by Torque Rheometry. In: Macro 2006 – 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings – Rio de Janeiro –RJ. July 2006.

SUMÁRIO

Pag.

AGRADECIMENTOS i
RESUMO ii
ABSTRACT iv
PUBLICAÇÕES v
SUMÁRIO vi
ÍNDICE DE TABELAS vii
ÍNDICE DE FIGURAS viii
SÍMBOLOS E ABREVIAÇÕES xi
1. INTRODUÇÃO e OBJETIVOS 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 4
2.1.Blendas Poliméricas..... 4
2.2. Miscibilidade das Blendas..... 4
2.3.Tensão Interfacial, Deformação, Ruptura, e Coalescência..... 7
2.4. Extrusão Reativa..... 10
2.5. Mecanismos de Tenacificação..... 12
2.6. Blendas de PA6 e Poliolefinas Compatibilizadas..... 17
3. MATERIAIS E MÉTODOS..... 23
3.1. Materiais..... 23
3.2. Métodos..... 24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 29
4.1. Reometria de Torque..... 29
4.2. Propriedades Mecânicas e Morfologia..... 40
4.3.Comparação entre os dois Métodos de Preparação das Blendas..... 66
5. CONCLUSÕES 68
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS..... 69
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 70
ANEXOS..... 75
APÊNDICES..... 82

ÍNDICE DE TABELAS

Pag.

Tabela 1 – Composição das Blendas (% em peso)..... 26
Tabela 2 – Propriedades mecânicas das blendas preparadas por injeção..... 42
Tabela 3 – Propriedades mecânicas das blendas preparadas por . extrusão seguida de iInjeção..... 52

ÍNDICE DE FIGURAS

Pag.

Figura 1 – Coalescência das partículas da fase dispersa 9
Figura 2 – Mecanismo de Crazing 14
Figura 3 – Banda de Cisalhamento em Polímero que não contém cargas 15
Figura 4 – Mecanismo de Banda de Cisalhamento 15
Figura 5 – Cavitação de uma Partícula de Borracha 16
Figura 6 – Desacoplamento Interfacial 16
Figura 7 – Seqüência de Mistura das blendas 25
Figura 8 – Curvas de torque dos polímeros puros. 30
Figura 9 – Curvas de torque da PA6, das Blendas de PA6/PE e PA6/Compatibilizantes 32
Figura 10 – Curvas de torque das blendas de PA6/PEBD e PA6/PEgAA/PEBD contendo 5, 10, 15, e 20% de PEgAA. 34
Figura 11 – Curvas de torque das blendas de PA6/PEAD e PA6/PEgAA/PEAD contendo 5, 10, 15, e 20% de PEgAA. 34
Figura 12 – Curvas de torque das blendas de PA6/PEBD e PA6/PEgMA/PEBD contendo 5, 10, 15, e 20% de PEgMA. 36
Figura 13 – Curvas de torque das blendas de PA6/PEAD e PA6/PEgMA/PEAD contendo 5, 10, 15, e 20% de PEgMA. 36
Figura 14 – Curvas de torque das blendas de PA6/PEBD e PA6/EMA-GMA/PEBD contendo 5, 10, 15, e 20% de EMA-GMA. 39
Figura 15 – Curvas de torque das blendas de PA6/PEAD e PA6/EMA-GMA/PEAD contendo 5, 10, 15, e 20% de EMA-GMA. 39
Figura 16 – Módulo das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatiblilizante/PEBD preparadas por injeção. 43
Figura 17 – Módulo das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por injeção. 43
Figura 18 – Resistência à tração das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por injeção. 44
Figura 19 – Resistência à tração das blendas de PA6/PEAD e

PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por injeção. 44
Figura 20 – Resistência ao Impacto das Blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por injeção. 45
Figura 21 – Resistência ao Impacto das Blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por injeção. 45
Figura 22 – Micrografia da blenda de PA6/PEBD preparada por injeção 48
Figura 23 – Micrografia da blenda de PA6/PEAD preparada por injeção 48
Figura 24 – Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEBD preparada por injeção 49
Figura 25 – Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por injeção 49
Figura 26 – Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEBD preparada por injeção 50
Figura 27 – Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por injeção 50
Figura 28 – Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEBD preparada por injeção 51
Figura 29 – Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por injeção. 51
Figura 30 – Módulo das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por extrusão seguida de injeção. 54
Figura 31 – Módulo das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por extrusão seguida de injeção. 54
Figura 32 – Resistência à tração das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por extrusão seguida de injeção. 55
Figura 33 – Resistência à tração das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por extrusão seguida de injeção. 55
Figura 34 – Resistência ao Impacto das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por extrusão seguida de injeção. 56
Figura 35 – Resistência ao Impacto das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por extrusão seguida de injeção. 56
Figura 36 – Micrografia da blenda de PA6/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção. 58
Figura 37 – Micrografia da blenda de PA6/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção. 58
Figura 38 – Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção. 59

Figura 39 – Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção. 59
Figura 40 – Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção. 60
Figura 41 – Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção. 60
Figura 42 – Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção. 61
Figura 43 – Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção. 61
Figura 44 – Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por injeção 63
Figura 45 – Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção. 63
Figura 46 – Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por injeção 64
Figura 47 – Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção. 64
Figura 48 – Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por injeção. 65
Figura 49 – Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção. 65

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ΔG_m – Energia Livre de Gibbs

ΔH_m – Entalpia

$T\Delta S_m$ – Entalpia de Mistura a uma temperatura T.

Φ – Composição de misturas binárias.

ρ – Razão de Viscosidade

η_m – Viscosidade da Matriz

η_d – Viscosidade da fase dispersa

D – Diâmetro da Gota.

$\dot{\gamma}$ – Taxa de Cisalhamento

K – Número de Capilaridade

K_c – Número de capilaridade crítico

P – Pressão

T – Temperatura

σ_e – Tensão no Escoamento

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

E – Módulo de Young

EMA – Etileno Metil Acrilato

EMA-GMA – Terpolimero de Etileno-Metil Acrilato-Metacrilato de Glicidila

EXR – Extrusão Reativa

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PA6 – Poliamida 6

PE – Polietileno

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PA6/PEBD – Blenda de PA6 e PEBD

PA6/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD

PEgAA – Polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico

PEgMA – Polietileno enxertado com 1% de anidrido maléico

PP – Polipropileno

PPgAA – Polipropileno enxertado com ácido acrílico

PPgMA – Polipropileno enxertado com anidrido maléico

PA6/PEgAA/PEBD – Blenda de PA6 e PEBD compatibilizada com PEgAA

PA6/PEgMA/PEBD – Blenda de PA6 e PEBD compatibilizada com PEgMA

PA6/EMAgMA/PEBD – Blenda de PA6 e PEBD compatibilizada com EMA-GMA

PA6/PEgAA/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD compatibilizada com PEgAA

PA6/PEgMA/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD compatibilizada com PEgMA

PA6/EMAgMA/PEAD – Blenda de PA6 e PEAD compatibilizada com EMA-GMA

RI – Resistência ao Impacto

RT – Resistência à Tração

1. INTRODUÇÃO

A mistura de dois ou mais polímeros (*blendas poliméricas*) é uma das estratégias de desenvolvimento de novos materiais com propriedades diferentes daquelas dos polímeros puros, além de apresentar baixo custo, quando comparado à síntese de novos polímeros (Utracki, 2006). Entretanto, quando os polímeros são misturados, o resultado mais freqüente é um sistema multifásico, devido à falta de afinidade química entre eles. Neste caso, as blendas são imiscíveis e apresentam propriedades que não são adequadas para aplicações industriais, ou seja, incompatíveis. Para contornar este problema é necessário introduzir agentes compatibilizantes que apresentam afinidade com os componentes da blenda reduzindo a tensão interfacial entre as fases e melhorando as propriedades de interesse (Folkes & Hope, 1993; Paul & Newman, 1978; Utracki, 1989). Nas últimas décadas, grande atenção tem sido dada à compatibilização reativa entre polímeros imiscíveis no estado fundido. Isto ocorre por meio de reações químicas *in-situ* de grupos funcionais presentes nos compatibilizantes (*copolímeros enxertados ou em bloco*) com grupos funcionais presentes nos polímeros. Como resultado, a tensão interfacial entre as fases é reduzida, diminuindo o fenômeno da coalescência e o tamanho das partículas da fase dispersa, além de favorecer a dispersão e a compatibilidade entre os polímeros assegurando uma melhora na transferência de tensões entre as fases (Tzoganakis, 1989; Xanthos, 1992).

A poliamida 6 (PA6) é um dos termoplásticos de engenharia mais utilizados por apresentar excelentes propriedades termo-mecânicas e de barreira ao oxigênio. Entretanto a PA6 apresenta elevada absorção de umidade, baixa resistência ao impacto em baixas temperaturas e pobre estabilidade dimensional (Kohan, 1995). Com estas características os pesquisadores foram motivados a misturá-la com outros polímeros, visando melhorar o seu desempenho e terem alternativas de aplicações tecnológicas. As poliolefinas do tipo polietileno (PE) e polipropileno (PP) que representam o maior consumo entre os polímeros comerciais são as mais utilizadas nas misturas com a PA6, pois apresentam facilidade de processamento, elevada

resistência ao impacto, baixa absorção de umidade e baixo custo. Todavia, um dos problemas da mistura da PA6 com estes polímeros é que a PA6 é composta por grupos polares e as poliolefinas são compostas por grupos apolares e não contém grupos funcionais reativos o que torna a mistura imiscível e incompatível, limitando suas aplicações.

Do ponto de vista industrial, o desenvolvimento de novos materiais através da mistura de polímeros (*blendas poliméricas*) vem crescendo significativamente por ser economicamente viável e possibilitar a combinação de diferentes propriedades dos polímeros já existentes ampliando o leque de aplicações. Além do mais, o estudo e o desenvolvimento de blendas poliméricas contribui para melhor compreensão da reciclagem de materiais que podem ser misturados, possibilitando a indústria de transformação minimizar os danos provocados ao meio ambiente. O estudo de blendas de poliamida 6 (PA6) com polietilenos (PE) já ocorre há alguns anos onde já foram feitas diferentes combinações de PA6 com vários polietilenos e compatibilizantes em diversas concentrações. No entanto, na literatura não se encontram estudos sistemáticos especificamente voltados para avaliar a influência de diferentes poliolefinas, como fase dispersa, e a eficiência de compatibilizantes com grupos funcionais distintos, no desempenho deste tipo de blenda. Neste trabalho de pesquisa um novo tipo de compatibilizante comercial, um terpolímero de etileno-metil acrilato-metacrilato de glicidila (EMA-GMA) será avaliado e sua eficiência será comparada a de outros dois compatibilizantes mais utilizados o PEgAA e o PEgMA.

1.1. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi investigar a influência do tipo de polietileno e de compatibilizantes no desempenho de blendas poliméricas de poliamida 6/ polietileno (PA6/PE). Para atingir este objetivo foi utilizada a seguinte estratégia:

- utilizar dois tipos de polietilenos, de alta (PEAD) e de baixa densidade (PEBD) como fase dispersa cuja finalidade é avaliar a influência da estrutura destes polímeros no comportamento das blendas com e sem compatibilizantes;
- utilizar três tipos de compatibilizantes com diferentes grupos funcionais: polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA), polietileno enxertado com anidrido maleico (PEgMA) e terpolímero de Etileno-Metil Acrilato-Metacrilato de Glicidila (EMA-GMA), para avaliar a eficiência de cada um na compatibilização reativa das misturas PA6/PE;
- avaliar por meio de reometria de torque o efeito da concentração dos compatibilizantes (PEgAA, PEgMA e EMA-GMA) na reatividade com a poliamida 6 em blendas de PA6/PE;
- avaliar as propriedades mecânicas (sob tração e impacto) das blendas de PA6/PE, obtidas por meio de duas seqüências de mistura: por injeção e por extrusão seguida de injeção, e correlacioná-las com a morfologia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BLENDAS POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são definidas basicamente como a mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros, onde cada um mantém as suas melhores características. As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa; também podem apresentar co-continuidade de fases. A maioria das blendas são imiscíveis e por isso apresentam elevada diferença de tensão interfacial entre as fases, baixa adesão interfacial, coalescência da fase dispersa, morfologia instável e, consequentemente propriedades mecânicas pobres. (Folkes & Hope, 1993; Collyer, 1994; Kudva et al. 1998; Tedesco et al., 2002).

2.2. MISCIBILIDADE DAS BLENDAS

A miscibilidade ocorre quando dois ou mais componentes se misturam a nível molecular formando uma fase homogênea. No entanto, quando dois polímeros são misturados, o resultado mais freqüente é um sistema que exibe uma separação entre as fases, devido à interação repulsiva entre os componentes, ocasionada pela incompatibilidade química entre os polímeros levando a imiscibilidade. Para que ocorra uma miscibilidade completa numa mistura de dois polímeros, é necessário que a seguinte condição seja satisfeita (Lipatov & Nesterov, 1998; Utracki, 2002):

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \qquad (1)$$

Onde: ΔG_m = Energia Livre de Gibbs

ΔH_m = Entalpia

$T\Delta S_m$ = Entalpia de Mistura a uma temperatura T.

Para um sistema de uma fase, as condições necessárias para a estabilidade das misturas binárias de composição ϕ a uma temperatura fixa T e pressão P são (Lipatov & Nesterov, 1998):

$$\Delta G_m < 0, \qquad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \qquad (2)$$

Blendas poliméricas miscíveis são homogêneas a nível molecular e estão associadas ao valor negativo da energia livre de mistura. O valor de $T\Delta S_m$ é sempre negativo, já que há um aumento na entropia de mistura. Os pares poliméricos só formarão uma única fase se a contribuição da entropia para a energia livre for maior que a contribuição da entalpia, ou seja,

$$T\Delta S_m > \Delta H_m$$

Se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio termodinâmico. Já para o caso onde $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, apresentando duas ou mais fases, como é o caso das blendas estudadas neste trabalho.

2.2.1. CARACTERÍSTICAS QUE INFLUENCIAM A MISCIBILIDADE OU IMISCIBILIDADE

Inúmeras características (aspectos) específicas podem contribuir para a miscibilidade ou imiscibilidade de blendas poliméricas. Estas características estão listadas abaixo (Shonaike & Simon, 1999):

2.2.1.1. POLARIDADE

Polímeros que são similares na estrutura, ou de uma forma mais geral, similares em polaridade são menos propensos a repelir um ao outro, e mais propensos a formar blendas miscíveis.

2.2.1.2. PESO MOLECULAR

Baixo peso molecular permite maior aleatoriedade (*randomization*) da mistura e consequentemente maior ganho de entropia, o que favorece a miscibilidade. O mais surpreendente é que polímeros com pesos moleculares similares são mais miscíveis, enquanto que polímeros com pesos moleculares bem diferentes podem ser imiscíveis, mesmo se os dois tiverem a mesma composição.

2.2.1.3. PROPORÇÃO

Mesmo que dois polímeros aparentem ser imiscíveis a uma proporção razoavelmente igual, é bem possível que uma pequena quantidade de um polímero possa ser solúvel em uma grande quantidade de outro polímero.

2.2.1.4. CRISTALINIDADE

Quando um polímero cristaliza, ele já forma um sistema com duas fases. Em uma blenda polimérica, quando o polímero cristaliza, acrescenta uma nova fase ao sistema. Se os dois polímeros da blenda cristalizam, eles geralmente formam duas fases cristalinas distintas. É muito raro os dois polímeros co-cristalizarem em uma única fase cristalina.

2.3. TENSÃO INTERFACIAL, DEFORMAÇÃO, RUPTURA (*BREAK-UP*) E COALESCÊNCIA

Além das propriedades de cada uma das fases presentes nas blendas, a reologia da mistura depende da microestrutura (morfologia) formada. Esta microestrutura é o resultado da deformação, ruptura (break-up) e coalescência das partículas (*droplets*) da fase dispersa. O tamanho e morfologia da fase dispersa é induzido durante o processamento e é crucial para as propriedades físicas finais. Por exemplo, fibras podem melhorar a resistência unidirecional e inclusões esféricas conferem resistência ao impacto. (Migler, 2001)

De acordo com Taylor, para sistemas newtonianos em fluxo cisalhante simples, o processo de deformação das partículas é controlado pela razão de viscosidade:

$$\rho = \eta_d \big/ \eta_m \,, \tag{3}$$

E pelo número de capilaridade:

$$K = D\eta_m\dot{\gamma} \big/ 2\nu \,, \tag{4}$$

Onde: η_d é a viscosidade da fase dispersa , η_m é a viscosidade da matriz, ν é a tensão interfacial , D é o diâmetro da partículas e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. O número de capilaridade pode ser entendido como sendo a razão entre a tensão hidrodinâmica:

$$\sigma = \eta_m \mathrm{X} \dot{\gamma} \tag{5}$$

atuando para deformar a partícula e a tensão (stress) interfacial $2\nu/D$ tendendo a minimizar a energia superficial e manter a partícula em equilíbrio na sua forma esférica. Acima do número de capilaridade crítico K_c a partícula deforma e rompe em partículas menores devido a um aumento da instabilidade

na interface. Para numero de capilaridade menor que K_c a gota alcança a estabilidade com pequena deformação e assume um formato de equilíbrio (Sundararaj & Mocosko, 1995; Delaby et al., 1996).

Para um fluxo cisalhante simples, Taylor por meio de balanço entre as forças interfaciais e cisalhantes, obteve a relação para o tamanho máximo da gota que seria estável:

$$D = \frac{4\nu(\rho+1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}\rho+4\right)} \qquad \rho < 2{,}5 \tag{6}$$

Essa reação é válida para pequenas deformações em fluidos newtonianos. Taylor previu que a ruptura (breakup) da partícula ocorre quando $\rho > 2{,}5$. O fluxo nos misturadores usados em blendas poliméricas é uma mistura de fluxo cisalhante com o fluxo elongacional. (Sundararaj & Mocosko, 1995).

2.3.1. RUPTURA DA GOTA EM BLENDAS POLIMÉRICAS

A correlação relacionando o número de capilaridade com a razão de viscosidade em blendas poliméricas extrusadas foi dada por Wu (1987). Ele desenvolveu uma relação para o diâmetro final da partícula:

$$D = \frac{4\nu\rho^{\pm 0{,}84}}{\dot{\gamma}\eta_m} \tag{7}$$

Onde o sinal positivo (+) no expoente é aplicado para $\rho > 1$ e o sinal negativo (-) no expoente é aplicado para $\rho < 1$.

2.3.2. TENSÃO INTERFACIAL

A interface desempenha um papel importante no controle da morfologia e das propriedades finais das blendas poliméricas imiscíveis. A tensão interfacial é o parâmetro mais básico que caracteriza a interface entre polímeros [3]. Quanto maior é a diferença de polaridade entre os polímeros, maior é a tensão interfacial e maior é a coalescência da fase dispersa. A adição de um compatibilizante à blenda imiscível, reduz a tensão interfacial e consequentemente a coalescência das partículas da fase dispersa. Na literatura, diversos métodos têm sido utilizados para medir a tensão interfacial. Os mais utilizados são o método da gota pendente e o método da fibra quebrante (Elemanns et al., 1990; Chapleau et al., 2000; Rodic & Hrymak, 2000; Minkova et al., 2003; Canevarolo Jr., 2004).

2.3.3. COALESCÊNCIA

A coalescência ocorre quando duas ou mais partículas da fase dispersa da blenda movendo-se sob um fluxo externo aplicado colidem (Figura 1). O tempo de coalisão deve ser suficiente para permitir que o processo de coalescência seja completo. Portanto, a extensão na qual a coalescência ocorrerá depende do tempo de contato para que duas partículas em coalisão realmente coalesçam A taxa de coalescência da fase dispersa aumenta com o aumento da tensão interfacial. (Schoolendberg et al., 1998)

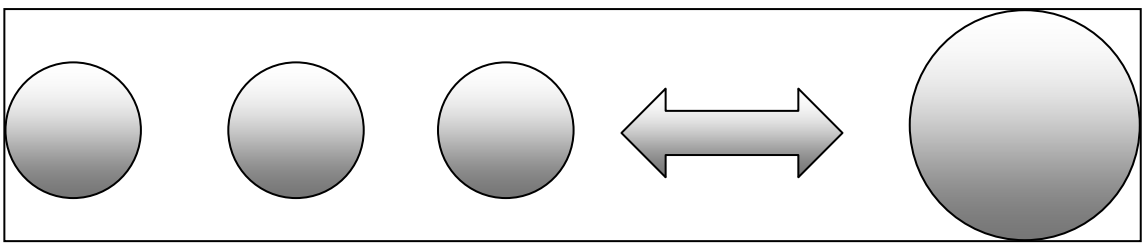


Figura 1: Coalescência das partículas da fase dispersa.

2.4. EXTRUSÃO REATIVA

2.4.1. HISTÓRICO

A extrusão reativa surgiu entre as décadas de 60 e 70. As primeiras extrusoras utilizadas foram as mono-rosca para o estudo da cisão das cadeias poliméricas e enxertia de monômeros em poliolefinas. As plantas de produção comercial começaram a produzir novos polímeros via extrusão reativa (EXR) no final da década de 70. A extrusora dupla rosca, que ainda estava sendo aprimorada na época, era a mais adequada para o processo de EXR. Na década de 80, as empresas produtoras de resinas, instalaram extrusoras de laboratório e desenvolveram um processo para fabricação de diferentes ligas e blendas e monômeros enxertados via extrusão reativa. (Xanthos, 1992). Uma liga polimérica é definida como sendo uma blenda polimérica imiscível que teve a interface ou morfologia modificada, enquanto que uma blenda polimérica é simplesmente uma mistura de dois ou mais polímeros ou copolímeros (Utracki, 2002).

2.4.2. O PROCESSO DE EXTRUSÃO REATIVA

A EXR é um processo conduzido em uma extrusora, que envolve a reação química do polímero. O polímero pode ser modificado da seguinte forma: (Xanthos, 1992; Folkes & Hope 1993)

- Alterando-se o seu peso molecular
- Enxertando ou adicionado um monômero funcional ao polímero
- Combinação reativa de um polímero com outro

A extrusão reativa é usada principalmente para a obtenção de novos polímeros por meio da modificação química de polímeros já existentes. Pode também envolver a polimerização direta de monômeros em um novo polímero.

A extrusão reativa pode ser usada para a fusão, mistura, e reação de polímeros e aditivos. Para que a reação possa ocorrer, é necessário que se tenham tempo de residência e temperatura adequadas. As condições de

operação da extrusora devem ser controladas para que permitam a reação apropriada. No processo de EXR, são geralmente usadas extrusoras dupla-rosca. A modificação do polímero via EXR, visam produzir mudanças químicas que melhoram as propriedades do material modificado tais como estabilidade térmica, resistência mecânica, alongamento, etc. (Xanthos, 1992).

2.4.3. TIPOS DE EXTRUSÃO REATIVA

Existem diversos tipos de extrusão reativa os quais diferem um do outro pelo tipo de reação que ocorre e pelos tipos de polímeros e aditivos envolvidos na reação. Os tipos mais importantes são: a degradação controlada de polímeros, a enxertia de monômeros em polímeros e a compatibilização reativa.

2.4.3.1. DEGRADAÇÃO CONTROLADA DE POLÍMEROS

A degradação controlada de polímeros foi o primeiro processo comercial de EXR. Envolve a quebra de longas cadeias poliméricas em cadeias menores. Essa reação é tipicamente causada por um peróxido orgânico que se decompõe termicamente e forma radicais livres ativos. Eles por sua vez, reagem com a cadeia polimérica quebrando-a. Poliolefinas e copolímeros de olefinas são frequentemente usados como polímero base para este tipo de processo de EXR, que também é chamado de processo de ¨quebra de viscosidade" ou ¨Reologia Controlada" (Xanthos, 1992).

2.4.3.2. ENXERTIA DE MONÔMEROS EM POLÍMEROS

Enxertia de monômeros em polímeros base é um processo de EXR muito importante. Ele permite melhorar as propriedades físicas do polímero base e pode criar um novo polímero com um grupo funcional reativo acoplado. Esta modificação pode melhorar adesão entre polímero e minerais, fibras de vidro, metal, e outros polímeros. As poliolefinas representam a maior parte dos

polímeros modificados por reações de enxertia. Quando a poliolefina é atacada por um iniciador peróxido, um radical livre ativo é criado e pode reagir com o monômero, acoplando-o ao polímero. O monômero a ser enxertado deve possuir um grupo reativo, geralmente uma ligação dupla insaturada que reagirá com o radical livre da cadeia polimérica. O segundo grupo funcional no monômero proporcionará novas propriedades ao polímero enxertado (Xanthos, 1992; Folkes & Hope, 1993).

2.4.3.3. COMPATIBILIZAÇÃO REATIVA

A compatibilização reativa é um processo de EXR onde um copolímero em bloco ou enxertado, chamado de compatibilizante, é adicionado à blenda imiscível, reagindo quimicamente com um dos componentes da blenda e interagindo fisicamente com o outro, formando um copolímero *in-situ* na interface durante a extrusão (Dedecker et al., 1998, Utracki, 2002). Diversas ligas e blendas poliméricas novas foram produzidas por meio de compatibilização reativa no final da década de 80 e início da década de 90 por empresas de grande porte.

2.5. MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO

A introdução de um polímero flexível (geralmente elastomérico) em uma matriz polimérica tem como objetivo o aumento da sua tenacidade, ou seja, absorver a sua energia de impacto com a finalidade de evitar ou retardar uma falha catastrófica (Grassi & Forte, 2001). Estes polímeros são chamados de modificadores de impacto. A resistência ao impacto de uma blenda polimérica pode ser aumentada em função da atuação de vários mecanismos de tenacificação: Crazing da matriz polimérica, Bandas de Cisalhamento (Shear Yielding) dessa matriz, e Cavitação da fase elastomérica (modificador de impacto). Dependendo do sistema polimérico, pode haver a atuação de um único mecanismo ou a combinação de diferentes mecanismos (Folkes & Hope, 1993; Collyer, 1994; Rabello, 2000).

2.5.1. CRAZING

O chamado fenômeno de crazing corresponde à formação e propagação de uma rede de craze na matriz polimérica, principalmente vítrea. A craze é um tipo de fissura, no entanto, é ligado por fibrilas das cadeias orientadas da matriz polimérica normal ás superfícies de craze. As partículas do modificador de impacto (PMI) dispersas na matriz polimérica são capazes de iniciar e controlar o crescimento das crazes. Sob força de tração (*tensile stress*), crazes são iniciadas próximas ao equador das PMI devido à concentração elevada de tensões, propagam quase normal a direção das forças de tração e param seu crescimento quando se encontram com uma PMI vizinha. O fenômeno multi-crazing resultante é capaz de dissipar larga quantidade de energia de impacto. Assumindo que 50% do volume da craze são de vazios, o crazing é sempre acompanhado de um nítido efeito de embranquecimento sob tensão (*pronounced stress whitening effect*) com um aumento significativo no volume do material. Se a tensão tornar-se suficientemente elevada, a craze é capaz de se transformar em uma fissura crescente (*growing crack*) com uma quebra (*break down*) progressiva das fibrilas da craze (Figura 2) (Folkes & Hope, 1993; Collyer, 1994; Callister Jr., 2000; Rabello, 2000, Grellman & Seidler, 2001).

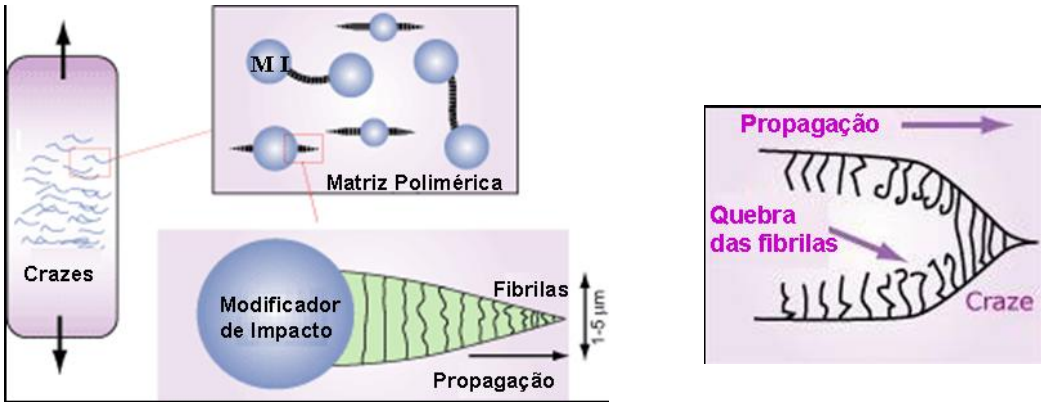


Figura 2: Mecanismo de Crazing

Fonte: www.specialchem4polymers.com

Quando o tamanho desse craze se torna crítico, ele pode se propagar catastroficamente e levar a falha do material. Em matrizes poliméricas que falham por crazing, o tamanho ótimo da fase elastomérica é geralmente próximo à espessura da craze, isto é, tipicamente entre 1 a 5 µm.

2.5.2. BANDAS DE CISALHAMENTO (SHEAR YIELDING)

O fenômeno de Bandas de cisalhamento corresponde à deformação plástica (i.e. deformação de cisalhamento “shear deformation” irreversível) da matriz polimérica em domínios localizados. No caso de polímeros sem carga, estes domínios geralmente correspondem a bandas de cisalhamento que formam um ângulo de aproximadamente 45° com a direção da força de compressão principal, onde a tensão de cisalhamento é maximizada (Figura 3).

Figura 3: Banda de cisalhamento em polímero que não contém cargas**.**
Fonte: www.specialchem4polymers.com

No caso de polímeros contendo modificadores de impacto, mais regiões difusas de deformação plástica podem aparecer em adição ou substituição das bandas de cisalhamento. Ao contrário do Crazing, a banda de cisalhamento não induz a uma variação significativa no volume do material. É um mecanismo de absorção de energia de impacto muito eficiente (devido à natureza irreversível da deformação plástica) e que constitui uma barreira eficiente à propagação de crazes e fissuras retardando a falha do material. (Figura 4). (Folkes & Hope, 1993; Collyer, 1994; Rabello, 2000)

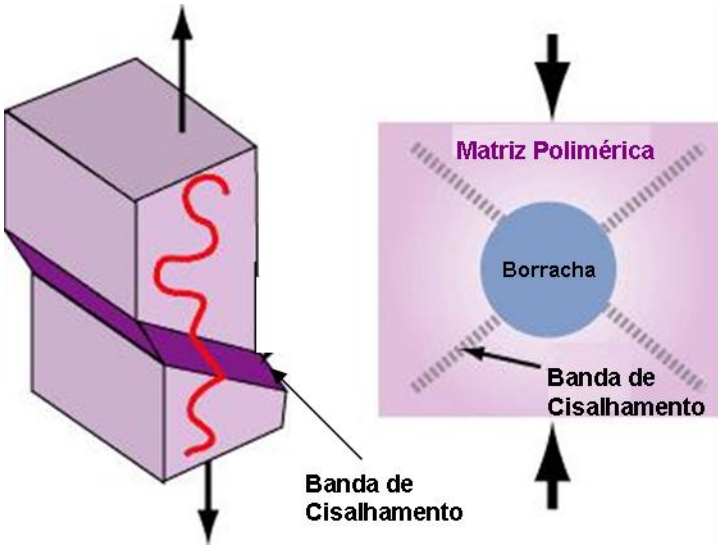


Figura 4: Mecanismo de Banda de Cisalhamento.
Fonte: www.specialchem4polymers.com

2.5.3. CAVITAÇÃO

Modificadores de Impacto à base de borracha podem exibir o fenômeno de cavitação, i.e., formação de um buraco no seu interior (Figura 5). Isto pode ser explicado pela dificuldade em aumentar o volume da partícula de borracha com a deformação da matriz polimérica rígida submetida a carregamento (loading) mecânico. A formação da cavidade permite liberar tensão hidrostática.

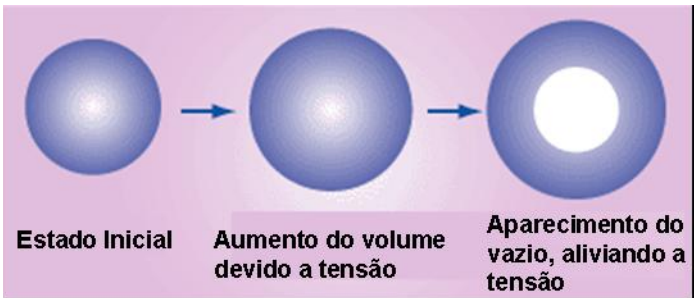


Figura 5: Cavitação de uma partícula de borracha.
Fonte: www.specialchem4polymers.com

Se a adesão interfacial entre o modificador de impacto e a matriz polimérica não for boa o suficiente, pode surgir um novo tipo de cavitação através do desacoplamento (*debounding*) interfacial (Figura 6). (Folkes & Hope, 1993; Collyer, 1994).

Figura 6: Desacoplamento Interfacial
Fonte: www.specialchem4polymers.com

Apesar de o fenômeno da cavitação dissipar alguma energia, (formação de uma nova superfície), essa quantidade é relativamente pequena em comparação com as energias de impacto absorvidas por crazing e banda de cisalhamento. Entretanto cavidades são capazes de agir como concentradores de tensão muito eficientes e podem iniciar ou ampliar os processos de crazing e banda de cisalhamento. Em outras palavras, cavitação não deve ser considerada como sendo o mecanismo de tenacificação principal, mas sim um catalisador para crazing e banda de cisalhamento. A ocorrência de cavitação na borracha pode explicar o fenômeno de embranquecimento sob stress (*stress-whitening*) observado em alguns sistemas poliméricos onde a deformação é governada apenas pela banda de cisalhamento. (Folkes & Hope, 1993; Collyer, 1994).

2.6. BLENDAS DE PA6 E POLIOLEFINAS COMPATIBILIZADAS

As blendas de PA6 e Poliolefinas compatibilizadas vêm sendo estudadas ao longo das últimas décadas. Ide & Hasegawa (1974) estudaram blendas de Poliamida 6 (PA6) e Polipropileno (PP) compatibilizadas com polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPgMA). Segundo os autores, há a formação de um copolímero enxertado, devido a reação entre o anidrido maleico do PPgMA e os grupos terminais amina da PA6. A formação desse polímero foi comprovada através da extração do PP por solvente, estimativa dos grupos amina da PA6 e identificação por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As propriedades mecânicas aumentaram consideravelmente com o aumento do teor de PEgMA. Kim et al. (1991) estudaram as propriedades morfológicas, térmicas, e reológicas das blendas de PE/PA6, PE/PEgMA/PA6 e PEgMA/PA6. As blendas foram preparadas em um misturador do tipo Brabender. As propriedades reológicas foram avaliadas através de um reômetro capilar e as morfológicas através de MEV. Os resultados mostraram que há uma melhora significativa na compatibilidade das blendas de PE/PA6 quando o PEgMA é adicionado, especialmente para blendas com grandes concentrações de PE.

Raval et al. (1991) estudaram a relação entre a morfologia e as propriedades mecânicas das blendas de PA6/PEBD compatibilizadas com o polietileno enxertado com acrilato de butila. As blendas binárias e ternárias de PA6/PEBD e PA6/PEBD/PE-g-acrilato de butila foram preparadas em um misturador (melt mixing). As blendas foram caracterizadas através de propriedades mecânicas e quantidade de água absorvida. A morfologia das blendas foi estudada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que o acrilato de butila, como agente interfacial, melhora a resistência ao impacto da PA6 e reduz consideravelmente a absorção de água. Armat & Moet (1993) estudaram a morfologia e propriedades mecânicas das blendas de PE/PA6 compatibilizadas com o anidrido maleico funcionalizado com o copolímero em bloco de estireno-(etilieno-co-butileno)-estireno (MA/SEBS). Segundo os autores, o compatibilizante exerce uma dupla função. Por um lado ele reduz a tensão interfacial do sistema, resultando em uma redução do tamanho das partículas da fase dispersa (PE). Por outro lado, o compatibilizante melhora a adesão interfacial através da formação de micro-pontes. Em concentrações de MA/SEBS maiores que 10%, houve um decréscimo considerável na ductilidade das blendas. Dagli et al. (1994) estudaram a compatibilização reativa de blendas de PA6 /PP através do PP funcionalizado com ácido acrílico (PPgAA). Segundo os autores, os grupos ácidos do PPgAA reagem com os grupos terminais amina da PA6 formando grupos amida. O ácido também pode se transformar no grupo anidrido que por sua vez reage com os grupos terminais amina da PA6, formando o grupo imida. Kelar et al. (1995), estudaram o efeito de compatibilizantes nas propriedades das blendas de PEBD/PA6. As blendas binárias de PEBD/PA6 e ternárias de PEBD/PA6/Compatibilizante foram preparadas em uma extrusora Brabender. Os copolímeros Etileno/Metil-Acrilato (EMAC F-60) e o polietileno enxertado com ácido metacrílico foram utilizados como compatibilizantes. A compatibilidade dos polímeros foi avaliada através da medindo-se a rugosidade da superfície e por meio de mudanças nas propriedades reológicas (viscosidade, índice de fluidez) do extrudado. Os resultados mostraram que as propriedades das blendas dependem tanto da composição quanto do modo de preparação das blendas. Quando os

compatibilizantes foram adicionados, houve um aumento da viscosidade e redução no índice de fluidez, além de uma redução na rugosidade da superfície do extrudado. O polietileno enxertado com ácido metacrílico foi mais eficaz como compatibilizante do que o copolímero EMAC. As blendas compatibilizadas com polietileno enxertado com ácido metacrílico apresentaram propriedades superiores. Valenza et al. (1997) estudaram as blendas de poliamida 6 e polietileno linear de baixa densidade funcionalizado com derivados de ácido metacrílico. Os resultados indicaram que o comportamento reológico, as propriedades mecânicas e a morfologia das blendas variou de acordo com a natureza química do grupo funcional presente no polímero. Ohlson et al. (1998) estudaram a compatibilidade da PA6 com PP utilizando o anidrido maleico enxertado com SEBS (SEBSgMA) como compatibilizante. Eles concluíram que a reação entre a PA6 e SEBSgMA influencia a morfologia, formando uma interface entre as fases de PA6 e PP. Silva & Soares (1998) estudaram o efeito do poli(etileno-co-vinil álcool-co-vinil mercaptoacetato) (EVASH) na blenda de PA6/PEBD. Além da determinação das propriedades mecânicas, foram realizadas análises por DSC e por MEV. Os resultados indicaram que houve uma melhora nas propriedades mecânicas com a adição do EVASH. As análises por DSC indicaram que o agente compatibilizante altera a cristalinidade de ambos os componentes da blenda. A análise por MEV mostrou que a adição do EVASH resultou em uma redução do tamanho das partículas da fase dispersa. Kudva et al. (1999) estudaram a morfologia e as propriedades mecânicas das Blendas de Poliamida6 (PA6) e Polietileno compatibilizado. O compatibilizante utilizado foi o PEgMA contendo diferentes concentrações de anidrido maleico (MA) e diferentes viscosidades. As blendas foram preparadas em extrusora mono-rosca a 240ºC e velocidade da rosca de 40 rpm. As amostras para os testes de resistência ao impacto Izod foram preparadas por injeção. A morfologia foi analisada através de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados mostraram que os polietilenos funcionalizados com pequenas quantidades de anidrido MA geram blendas com excelentes propriedades de impacto. O PEgMA com baixa viscosidade não foi um modificador de impacto eficaz para a PA6. As análises

por MET indicaram que a morfologia das blendas compatibilizadas depende da natureza do PEgMA utilizado. Chapleau et al. (2000) estudaram o efeito da temperatura na tensão interfacial das blendas de poliamida/polietileno (dois tipos) e policarbonato/polipropileno. A tensão interfacial foi medida utilizando-se o método da fibra quebrante em diversas temperaturas. Os resultados indicaram que a tensão interfacial decresce com o aumento da temperatura. Kelar & Jurkowski (2000) estudaram a blenda de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade (PEBD) funcionalizado. Primeiramente o anidrido maleico foi enxertado ao polietileno de baixa densidade através da extrusão reativa. Em seguida foi misturado à poliamida 6. Os resultados indicaram que houve uma redução significativa dos tamanhos das partículas da fase dispersa, além de uma melhora nas propriedades mecânicas. Halldém et al. (2001) estudaram a morfologia das blendas de polietileno linear de baixa densidade e poliamida 6. O compatibilizante utilizado foi o polietileno enxertado com oxido de etileno (PE-PEO2000, PE-PEO750) com diferentes pesos moleculares. As blendas foram preparadas em um misturador fechado do tipo Brabender usando uma câmara de mistura W50E. O estudo da morfologia foi feito por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados indicaram que a adição de PE-PEO2000 à blenda de PE/PA6 reduziu o tamanho dos domínios da fase dispersa e melhorou consideravelmente a adesão entre as fases. Filippi et al. (2002) estudaram blendas de PEBD e PA6 compatibilizadas com copolímeros de etileno-ácido acrílico contendo 6,2 e 11 (%peso) de ácido acrílico. As blendas binárias e ternárias foram preparadas em um misturador do tipo Brabender, a 240°C e 60 rpm por 4 minutos. Os resultados mostraram que os copolímeros de etileno-ácido acrílicos foram compatibilizantes eficazes para as blendas de PEBD e PA6, melhorando a adesão interfacial, reduzindo o tamanho da fase dispersa e a coalescência. Minkova et al.(2002) caracterizaram as blendas de polietileno de baixa densidade e poliamida 6 com polietilenos funcionalizados por diversos métodos. Os compatibilizantes utilizados foram: o polietileno enxertado com 6% de ácido acrílico (ESCOR 5001) e o copolímero de etileno - metacrilato de glicidila (GMA) (Lotader AX8840). Os resultados das análises mostraram que o compatibilizante

ESCOR 5001 foi em geral mais reativo com a PA6 do que o Lotader GMA AX8840. Roeder et al. (2002) estudaram a influência do compatibilizante polipropileno enxertado com anidrido maleico (PPgMA) na interface das blendas de PA6/PP. Eles concluíram que a adição de pequenas quantidades de PPgMA às blendas incompatíveis de PA6/PP melhoraram a dispersão da PA6 na matriz de PP e também a adesão entre as fases. Scaffaro et al. (2002) estudaram a compatibilização reativa das blendas de poliamida 6 e polietileno de baixa densidade com copolímero de etileno-ácido acrílico(EAA) e bis-oxazolina (PBO) de baixa massa molar. As blendas foram preparadas em uma extrusora co-rotativa. Os resultados indicaram que eficácia do EAA como compatibilizante aumenta com a adição do PBO à blenda de PA6/EAA/PEBD. Jiang et al. (2003) estudaram as blendas de PEBD/PA6 compatibilizadas comparando a eficiência do compatibilizante PEgMA coma a do compatibilizante PEgAA. As blendas foram preparadas em um misturador Brabender e caracterizadas por DSC e MEV. Os resultados mostraram que os copolímeros PEgMA reagem mais rapidamente com a PA6 que os copolímeros PEgAA. Cânfora et al. (2004) investigaram o efeito da compatibilização na processabilidade e propriedades das blendas de PA6/PEBD moldadas por injeção. Como compatibilizante, um copolímero de etileno-ácido acrílico(EAA) sozinho, ou combinado com um composto bis-oxazoline de baixa massa molar(PBO), foi utilizado. As blendas foram preparadas utilizando-se uma extrusora dupla-rosca co-rotativa e interpenetrante. Foram preparadas blendas de PA6/PEBD, PA6/EAA/PEBD e PA6/EAA/PBO/PEBD. As amostras para os ensaios foram moldadas por injeção a 250°C. Foi observado, que na ausência do compatibilizante, os artigos moldados por injeção apresentaram superfícies de baixa qualidade e propriedades mecânicas indesejáveis. Com a adição do compatibilizante (EAA ou EAA/PBO), houve uma melhora significativa na qualidade dos artigos e nas propriedades mecânicas. Wei et al. (2005) estudaram a compatibilização reativa de blendas de PA6/PEBD com três tipos de compatibilizantes, o PEBD-g-GMA, SEBS-g-GMA e o E-GMA, todos com o metacrilato de glicidila como grupo funcional. Os resultados mostraram que tanto a dispersão das fases como a adesão interfacial, melhoraram em todos

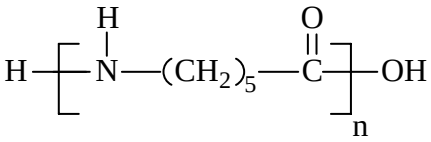
os sistemas. O menor tamanho de partícula da fase dispersa (PEBD) foi obtido com a presença do SEBS-g-GMA. Os outros dois foram similares na eficiência de compatibilização. Araújo et al. (2006) estudaram processamento das blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) reciclados e poliamida 6 em extrusoras mono e dupla-rosca. Os corpos de prova, preparados por injeção, foram caracterizados por ensaios de tração e flexão, e a morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os autores concluíram que o polietileno pós-consumo atua como agente compatibilizante, diminuindo a tensão interfacial e levando à retardação da coalescência da fase dispersa da blenda. Para as blendas, nas composições estudadas, o efeito de compatibilização é predominante e independente do tipo de extrusora. Apesar de as blendas passarem por dois tipos de processos (extrusão e injeção), e serem submetidas a diferentes graus de cisalhamento, o tamanho dos domínios da fase dispersa não variou devido à estabilização proporcionada pela compatibilização entre as fases.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAIS

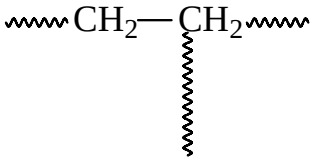
Polímero utilizado como matriz polimérica:

- Poliamida 6 (PA6) C 216 Natural, fornecida pela Rhodia. Dados técnicos no Anexo A e estrutura molecular a seguir:

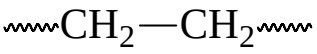


Polímeros utilizados como fases dispersas:

- Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) PB 208 (IF= 22g/10min), fornecido pela Braskem. Dados técnicos no Anexo B e estrutura molecular a seguir:

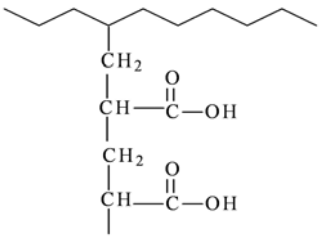


- Polietileno de Alta Densidade (PEAD) JV060U (IF= 7g/10min), fornecido pela Braskem. Dados técnicos no Anexo C e estrutura molecular a seguir:

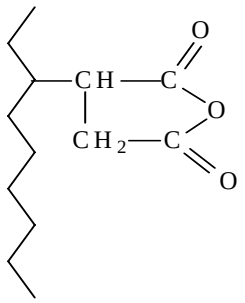


Compatibilizantes:

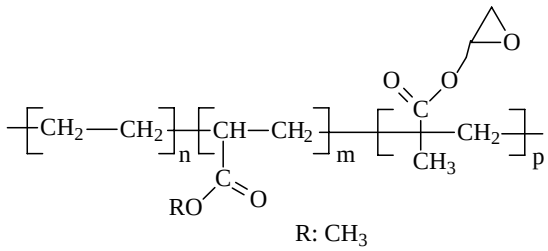
- Polietileno enxertado com 6% de Ácido Acrílico (PEgAA), Polybond 1009 (IF= 5g/10min) fornecido pela Crompton. Dados técnicos no Anexo D e estrutura molecular a seguir:



- Polietileno enxertado com 1% de Anidrido Maléico (PEgMA) Polybond 3009 (IF=5g/10min) fornecido pela Crompton. Dados técnicos no Anexo E e estrutura molecular a seguir:



- Terpolímero etileno - metil acrilato -metacrilato de glicidila (EMA-GMA), contendo 25% de éster e 8% de metacrilato de glicidila, LOTADER AX 8900 (IF= 6g/10min)fornecido pela Arkema. Dados técnicos no Anexo F e estrutura molecular a seguir:



3.2. MÉTODOS

3.2.1. SECAGEM DAS AMOSTRAS

Antes de cada processo a PA6 e os compatibilizantes PEgAA, PEgMA foram secados sob vácuo, em estufa modelo 440/D da Nova Ética, a temperatura de 80°C por 24h.

3.2.2. REOMETRIA DE TORQUE

A análise de reometria de torque foi realizada em um misturador interno RHEOMIX 600, acoplado a um Reômetro de Torque System 90 da Haake – Büchler, operando com rotores do tipo roller, velocidade de rotação de 50 rpm sob temperatura de 240°C, durante 20 minutos em atmosfera de ar. A massa total dentro da câmara de mistura foi mantida constante em 50g para todas as amostras. Nesta análise, foi variada a concentração dos compatibilizantes e monitorado o torque em função do tempo, para avaliar a eficiência de reatividade dos grupos funcionais presentes nos compatibilizantes com os grupos terminais amina da PA6. A concentração dos compatibilizantes foi de 5, 10, 15 e 20 % em peso.

3.2.3. PREPARAÇÃO DAS BLENDAS

As blendas foram preparadas por meio de duas seqüências de mistura (Figura 7):

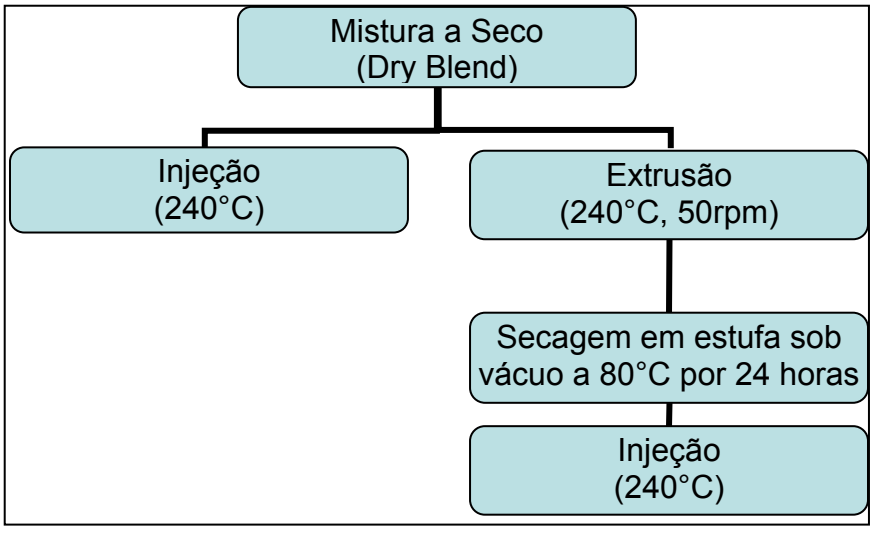


Figura 7: Seqüências de mistura das blendas.

Na primeira, após pré-mistura a seco, as blendas foram preparadas por injeção a 240°C. Na segunda, após pré-mistura a seco, as blendas foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca cônica contra-rotacional e filetes das roscas totalmente interpenetrantes. A temperatura utilizada foi de 240°C em todas as zonas e velocidade da rosca de 50rpm. O material obtido foi granulado, secado e alimentado na injetora a 240°C. Para as duas seqüências de mistura, a composição das blendas foi de acordo com a **Tabela 1**.

Tabela 1: Composição das Blendas (os números da Tabela 1 representam à percentagem em peso dos polímeros).

PA6	PEAD	PEBD	PEgAA	PEgMA	E-MA-GMA
80	20	---	---	---	---
80	---	20	---	---	---
80	10	---	10	---	---
80	---	10	10	---	---
80	10	---	---	10	---
80	---	10	---	10	---
80	10	---	---	---	10
80	---	10	---	---	10

OBS: *o polímero PA6 puro servirá de controle para comparação com as blendas.*

3.2.4. MOLDAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras para os ensaios de resistência à tração e resistência ao impacto (depois de misturadas a seco “dry blend” ou na extrusora dupla rosca) foram moldadas por injeção, utilizando-se uma injetora FLUIDMEC, Modelo H3040. A temperatura de moldagem foi de 240ºC. O tempo de molde fechado foi de 20 segundos. Observou-se na superfície dos corpos de prova que as blendas de PA6/PE não compatibilizadas apresentaram segregação de fases, o que não aconteceu com as blendas compatibilizadas, conforme Apêndices A,

B, C e D. A segregação de fases foi mais acentuada nas blendas de PA6/PE preparadas por extrusão seguida de Injeção, conforme comparação apresentada no Apêndice E.

3.2.5. ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento LR 10K da LLOYD Instruments, operando a uma velocidade de deformação de 50mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova.

3.2.6. ENSAIOS MECÂNICOS DE IMPACTO

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em corpos de prova entalhados, utilizando-se um equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256, na temperatura ambiente. Os entalhes de 1,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 10 corpos de prova.

3.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise morfológica foi realizada no ITEP-PE, utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Digital SCANNING MICROSCOPE, modelo JEOL JSM 6360. As superfícies de fratura das amostras entalhadas e submetidas ao ensaio de impacto foram recobertas com ouro usando um SPUTTEER COATER SCDO 50 da BAL-TEC.

A voltagem utilizada no filamento foi de 8kV. Os resultados foram utilizados na avaliação do efeito dos agentes compatibilizantes na morfologia das blendas de PA6/PE.

4.1. *REOMETRIA DE TORQUE*

A Figura 8 mostra as curvas de torque para todos os polímeros utilizados neste trabalho. Observa-se nesta Figura que após a fusão completa dos polímeros (*o final da fusão é indicado pela linha pontilhada na figura*), o torque tende a ficar praticamente constante, com pequenas oscilações em torno de um valor médio. Este comportamento indica estabilidade da viscosidade para as condições de processo utilizadas, ou seja, velocidade (*cisalhamento*) de 50 rpm e temperatura de 240°C. O polietileno de alta densidade apresentou o maior torque comparado aos outros polímeros e, portanto, maior viscosidade nestas condições. Os compatibilizantes PEgAA e PEgMA apresentaram o torque maior que o do compatibilizante EMA-GMA e dos polímeros PA6 e PEBD por possuírem maior viscosidade, o que está de acordo com os índices de fluidez de ambos que são iguais a 5g/10min. O torque do compatibilizante EMA-GMA foi maior que o da PA6 e do PEBD, também está de acordo com o índice de fluidez que é de 6g/10 min, sendo para o PEBD de 22g/10 min.

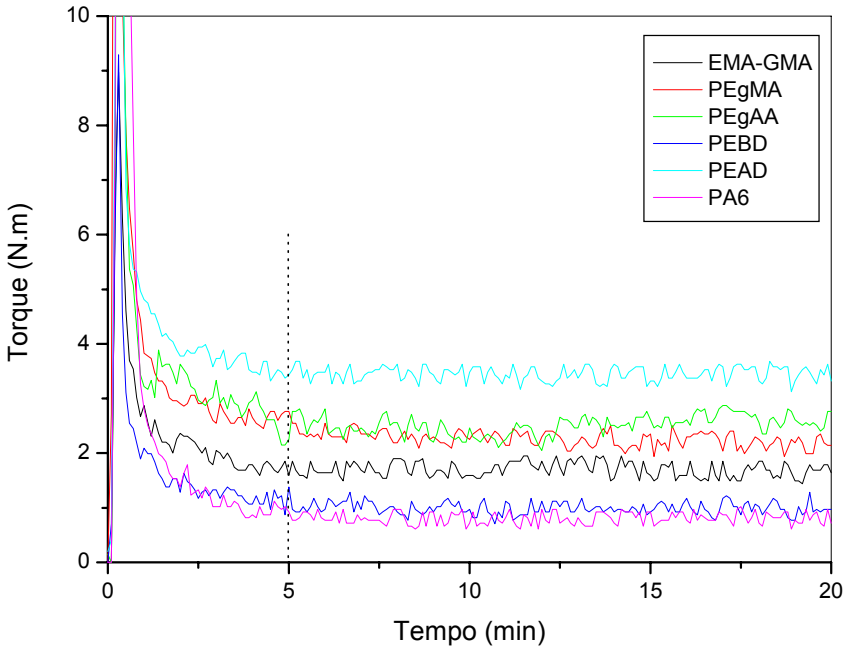


Figura 8: Curvas de torque dos polímeros puros

A Figura 9 mostra as curvas de reometria de torque para a PA6 e as blendas binárias não reativas de PA6/PEBD (80/20) e PA6/PEAD (80/20) e reativas de PA6/Compatibilizantes (80/20). Os compatibilizantes foram incorporados à câmara de mistura após 5 minutos de processamento da PA6, no momento onde o torque começa a estabilizar, conforme verificado na figura anterior. Observa-se que não há diferença entre os valores de torque da PA6 e da blenda de PA6/PEBD e que a mistura não apresenta nenhuma reação ou degradação (aumento ou redução de torque, respectivamente) quando o PEBD foi adicionado à PA6. Isto era esperado, uma vez que o PEBD não contém grupos reativos. Já a blenda de PA6 com PEAD apresentou viscosidade maior que a PA6 e a blenda de PA6/PEBD, o que também era esperado, pois a viscosidade do PEAD é três vezes maior que a do PEBD, conforme verificado pelo torque na figura 8 e corroborado pelo índice de fluidez. A blenda de PA6/PEgAA foi a que apresentou o maior torque logo após a adição do PEgAA

quando comparada com as outras blendas e a PA6. Entretanto, após algum tempo (cerca de 5 minutos após a adição do PEgAA) houve um decréscimo acentuado no torque, indicando redução na viscosidade. O aumento inicial do torque indica que houve reação do compatibilizante com a PA6. Por outro lado, a redução posterior do torque pode ter ocorrido devido as possíveis reações de degradação nos componentes da blenda, o que será discutido posteriormente. As blendas binárias contendo os compatibilizantes PEgMA e o EMA-GMA apresentaram também um aumento no torque quando os compatibilizantes foram adicionados, porém com valores menores quando comparados com o da blenda contendo o PEgAA. Para estas blendas, após a reação dos compatibilizantes com os grupos terminais amina da PA6, o torque permaneceu praticamente constante indicando maior estabilidade após a reação.

Observa-se também na Figura 9 que os valores de torque das três blendas binárias reativas com os compatibilizantes PEgAA, PEgMA e EMA-GMA são maiores que o da blenda não reativa de PA6/PEAD, quando os compatibilizantes foram adicionados após o tempo de 5 minutos. Entretanto, esperavam-se valores menores, já que o PEAD possui maior viscosidade conforme verificado na Figura 8. Portanto, o aumento do torque nas três blendas binárias reativas sugere que ocorreram reações entre os grupos funcionais dos compatibilizantes com os grupos terminais aminas da PA6, conforme reações apresentadas na literatura (Kolouri et al., 1997; Filippi et al., 2002; Jiang et al., 2003; Bassani et al., 2005).

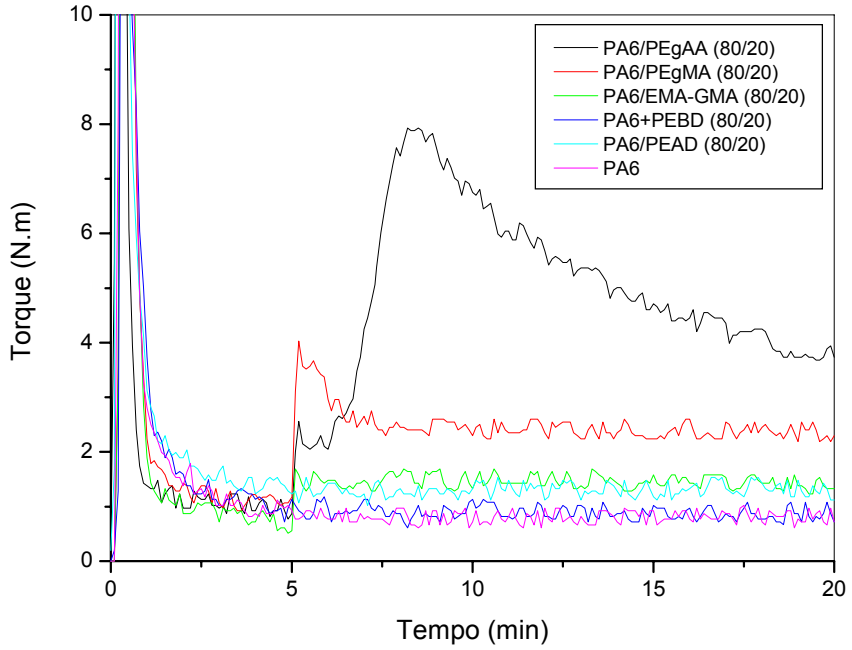


Figura 9: Curvas de torque da PA6 e das blendas de PA6/PE e PA6/compatibilizantes

As Figuras 10 e 11 mostram as curvas de torque para as blendas binárias não reativas de PA6/PE e ternárias reativas de PA6/PEgAA/PE contendo 5, 10, 15 e 20 (% peso) de PEgAA. O PEgAA em várias concentrações foi adicionado à blenda de PA6/PEBD após 5 minutos. Observa-se que quanto maior é a concentração do PEgAA, maior o torque durante a mistura, indicando ocorrência de reações químicas conforme verificado anteriormente. Uma possível explicação é que quanto maior a concentração do PEgAA, maiores serão as chances de reação entre os grupos ácidos do PEgAA e os grupos terminais amina da PA6. Por outro lado, observa-se que quanto maior a concentração de PEgAA, maior é a degradação da blenda revelada pela redução subseqüente do torque (cerca de 5 minutos após a adição de PEgAA) e consequentemente da viscosidade, em função do tempo. Este comportamento também foi observado por La Mantia & Mongiovi (1999), quando estudaram a degradação termo-mecânica das blendas de

PA6/Polipropileno (PP) não compatibilizadas e compatibilizadas com PPgAA e PPgMA. Já no trabalho de Dagli et al.(1994) que desenvolveram estudo similar, sendo o PP a fase dispersa, o PPgAA como compatibilizante e o mesmo percentual de enxertia de AA, não foi observada redução no torque, ao contrário houve aumento até o tempo de 20 minutos de processo. Uma possível explicação é que os autores usaram apenas 7,5 % de PPgAA, o que seria insuficiente para provocar a degradação substancial da blenda. O mesmo aconteceu neste trabalho com 5% (em peso) de PEgAA, conforme verificado pela estabilidade do torque na Figura 10. De acordo com, Meier Haack et al. (2004) e Filippi et al. (2006) os grupos ácidos do PEgAA reagem com os grupos terminais amina da poliamida 6, formando o grupo amida, resultando no copolímero PEgAA-g-PA6 conforme a **reação (1)**. Além disso, a reação entre o grupos terminais amina da PA6 e os grupos ácidos do PEgAA envolve a formação de água como subproduto. Esta água leva a degradação hidrolítica das cadeias da PA6 por cisão de cadeia, reduzindo o peso molecular, conforme **a reação (2)**. Portanto, à medida que ocorre redução no peso molecular, a viscosidade diminui e, por conseguinte o torque. Em concentração de 5%(em peso) de PEgAA, o torque não diminuiu o que indica que as chances de degradação sejam menores. Através das Figuras 10 e 11 observa-se que o comportamento reológico, ou seja, a curva de torque em função do tempo das blendas com PEBD ou PEAD e compatibilizadas com PEgAA é parecido, exceto, para os valores de torque, que para a blenda com PEAD são menores. Estas observações sugerem que a presença de um polímero mais viscoso na blenda ternária pode influenciar nas reações entre os grupos funcionais da poliamida 6 e do compatibilizante. Outro fator pode ser a diferença na estrutura dos polímeros PEBD e PEAD. Este é um comportamento complexo, e merece um estudo mais aprofundado.

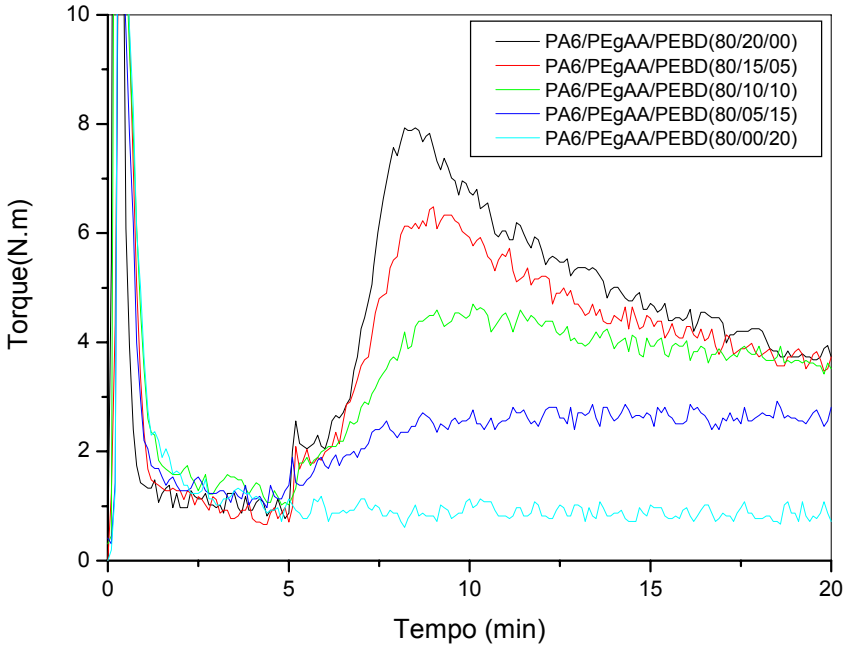


Figura 10: Curvas de torque da blenda de PA6/PEBD e das blendas de PA6/PEgAA/PEBD contendo 5, 10, 15, e 20 (% em peso) de PEgAA.

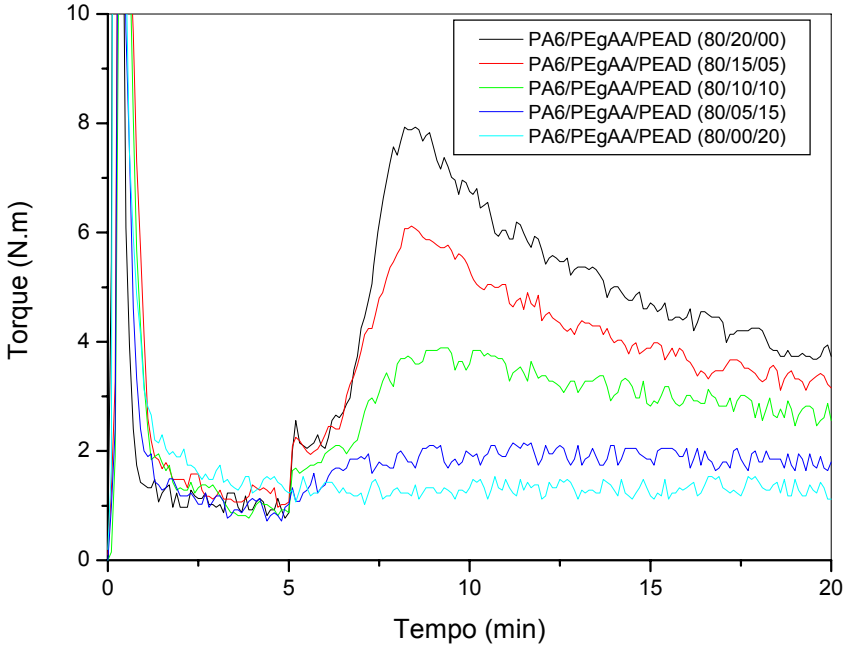
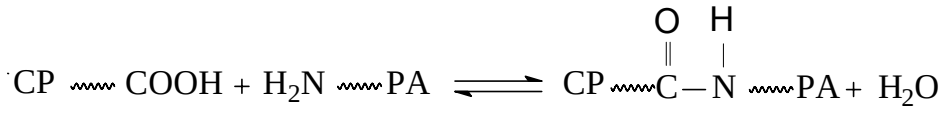
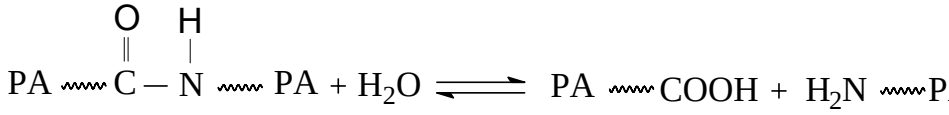


Figura 11: Curvas de torque da blenda de PA6/PEAD e das blendas de PA6/PEgAA/PEAD contendo 5, 10, 15, e 20 (% em peso) de PEgAA.



(1)



(2)

Reações da PA6 com o compatibilizante PEgAA.

As Figuras 12 e 13 mostram as curvas de torque das blendas binárias não reativas de PA6/PE, e das blendas ternárias reativas de PA6/PEgMA/PE contendo 5, 10, 15, e 20 (%peso) de PEgMA. O PEgMA em várias concentrações foi adicionado à blenda PA6/PE após 5 minutos. Inicialmente há um aumento do torque devido a uma possível reação dos grupos anidrido do PEgMA com os grupos terminais amina da PA6. O aumento no torque com a concentração de PEgMA foi bem menor que da blenda com PEgAA. Observa-se através das figuras 12 e 13 que as blendas de PA6/PEgMA/PEBD apresentaram comportamento reológico parecido, ou seja, curva de torque em função do tempo, ao das blendas de PA6/PEgMA/PEAD. Da mesma forma que a blenda anterior com PEgAA, a viscosidade do PEAD também influenciou nos valores do torque final. O torque das blendas contendo o PEBD como fase dispersa foi maior que o das blendas contendo o PEAD como fase dispersa.

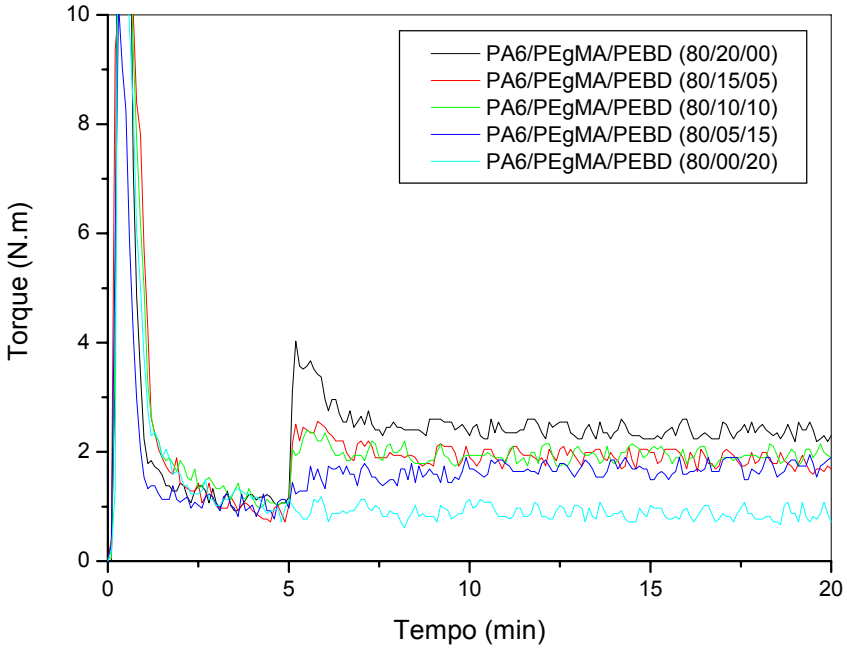


Figura 12: Curvas de torque da blenda de PA6/PEBD e das blendas de PA6/PEgMA/PEBD contendo 5, 10, 15, e 20 (% em peso) de PEgMA.

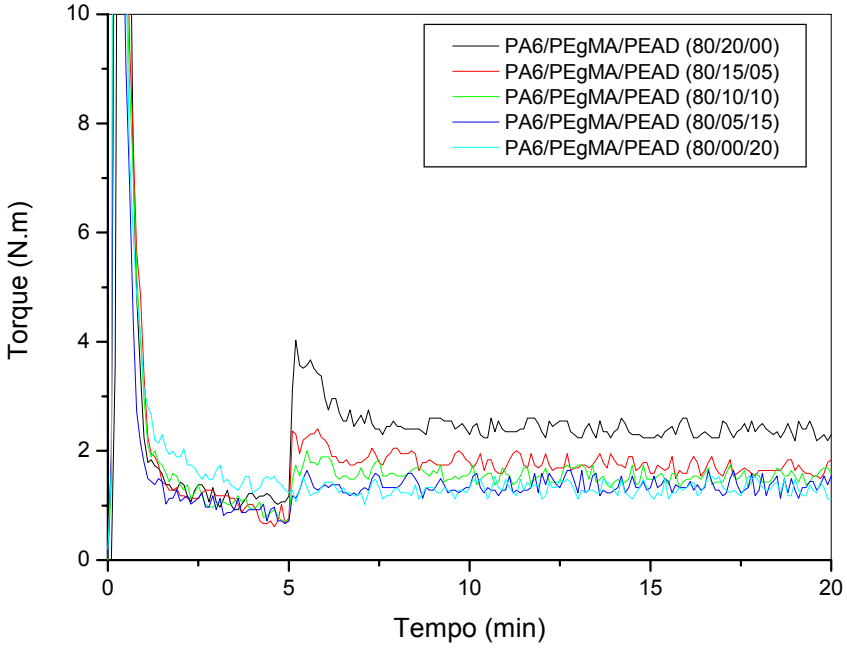
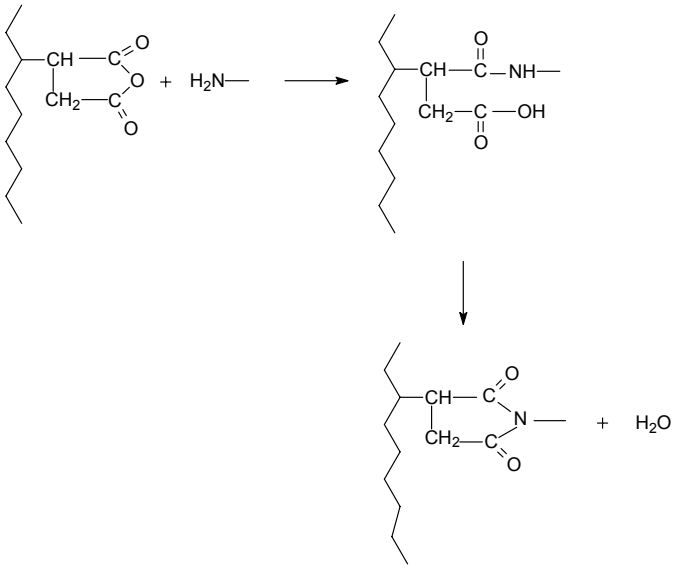


Figura 13: Curvas de torque da blenda de PA6/PEBD e das blendas de PA6/PEgMA/PEAD contendo 5, 10, 15, e 20 (% em peso) de PEgMA.

Observa-se que o torque das blendas compatibilizadas com PEgMA é sempre maior do que o das blendas não compatibilizadas, principalmente de PA6/PEBD, indicando que houve compatibilização reativa. Os grupos anidrido do PEgMA reagem com os grupos terminais amina da poliamida 6 formando o grupo imida e resultando no copolímero PEgMA-g-PA6 (Roeder et al., 2002; Jiang et al., 2003; Bassani et al., 2005), como mostra a **reação (3)**.



(3)

Reação entre a PA6 e o compatibilizante PEgMA.

A reação entre os grupos anidrido do PEgMA e os grupos terminais amina da PA6 envolve a formação de água como subproduto, assim como acontece com a reação entre os grupos ácidos do PEgAA e os grupos terminais amina da PA6. Essa água também pode levar à degradação das cadeias da PA6 por hidrólise. Entretanto, nas Figuras 12 e 13, o torque apresentou-se constante o que é um indicativo da não ocorrência de degradação. Uma possibilidade para explicar este comportamento é que o PEgMA contém apenas 1% de anidrido maleico, o que não seria suficiente para induzir a degradação no mesmo nível que o PEgAA que contém 6% de ácido acrílico. Além da reação com os grupos terminais da PA6, os grupos anidrido do PEgMA podem reagir com os grupos amida de dentro da cadeia da PA6, como reportado por Jiang et al. (2003) e Bassani et al. (2005). Através das

Figuras 12 e 13 pode-se observar também que o torque das blendas de PA6/PEgMA/PE aumenta com o aumento da concentração de PEgMA. Este aumento é mais significativo para as blendas contendo 10-20% de PEgMA. Após o tempo de 20 minutos, praticamente não há diferença entre os torques das blendas contendo 10 e 15 (%peso) de PEgMA. Comparando-se as Figuras 10 e 11 com 12 e 13, observa-se que logo após a adição do compatibilizante, o aumento do torque é mais rápido (*inclinação da curva maior*) para o PEgMA do que para o PEgAA, isto sugere que a reação entre os grupos terminais amina da PA6 e os grupos anidrido do PEgMA é mais rápida do que a reação entre os grupos terminais amina da PA6 e os grupos ácidos do PEgAA. Este comportamento também foi observado por Scaffaro et al. (2002).

As Figuras 14 e 15 mostram as curvas de torque da blenda binária não reativa de PA6/PE e das blendas ternárias reativas de PA6/EMA-GMA/PE contendo 5, 10, 15, e 20(% em peso) de EMA-GMA. Observa-se que o torque das blendas de PA6/PE compatibilizadas com o EMA-GMA foi maior que o da blenda de PA6/PE não compatibilizadas, indicando que houve compatibilização reativa. Entretanto, praticamente não houve diferença entre os torques das blendas contendo 5, 10, 15 e 20 (% em peso) de EMA-GMA. Segundo Koulouri et al. (1997), Chiono et al. (2003), e Bassani et al. (2005) o grupo epóxi presente no GMA pode reagir tanto com os grupos terminais amina quanto com os grupos carboxila da PA6, conforme mostram as **reações (4) e (5).** Observa-se neste tipo de reação que não há formação de água como subproduto, o que evita a degradação por hidrólise. Comparando com as blendas compatibilizadas com PEgAA e PEgMA, o torque das blendas compatibilizadas com o EMA-GMA foi menor e estável após a introdução do compatibilizante. Observa-se também que as blendas compatibilizadas contendo o PEBD como fase dispersa (Figura14) apresentaram torque maior que as blendas compatibilizadas contendo o PEAD como fase dispersa (Figura 15) indicando que este comportamento também teve influência do tipo de PE.

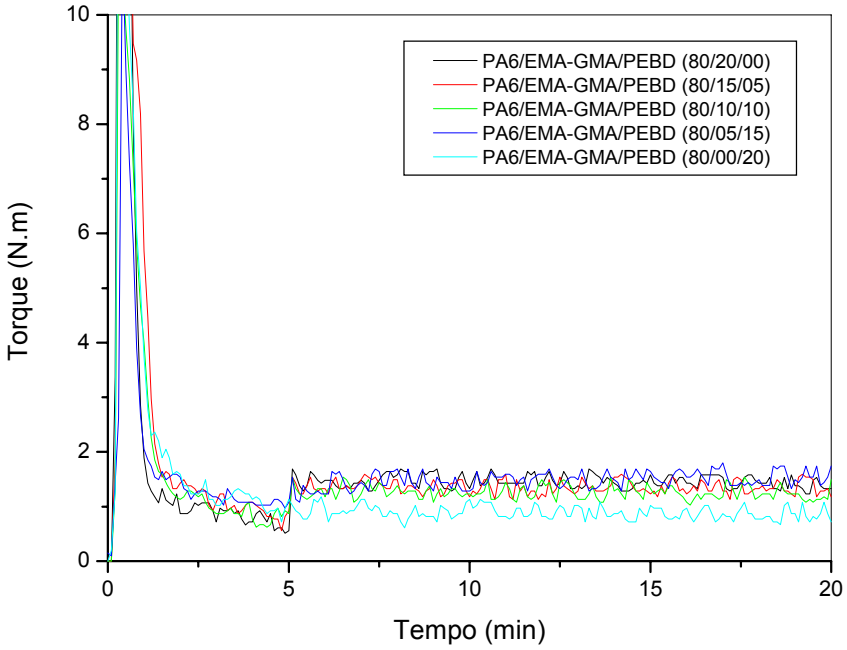


Figura 14: Curvas de torque da blenda de PA6/PEBD e das blendas de PA6/EMA-GMA/PEBD contendo 5, 10, 15, e 20 (% em peso) de EMA-GMA.

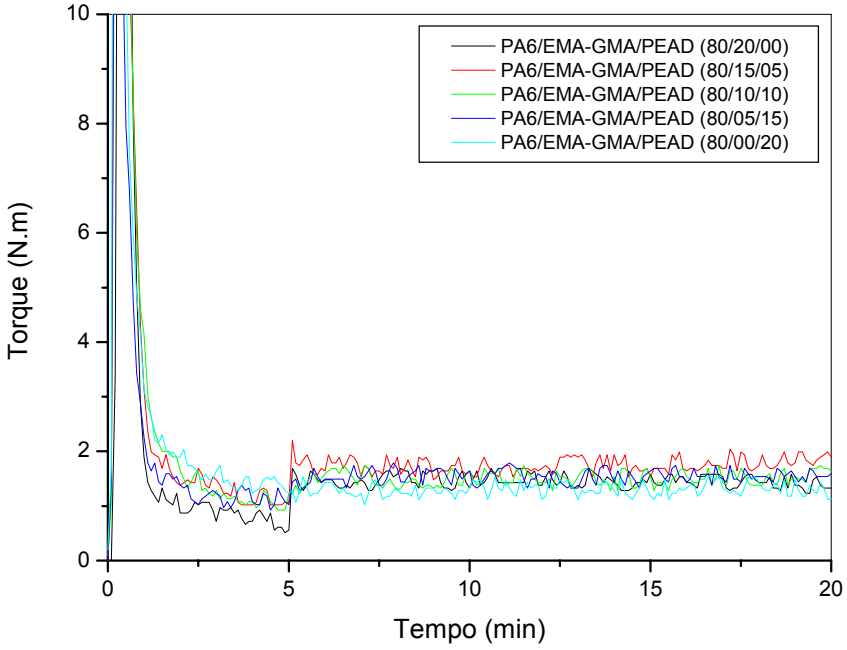
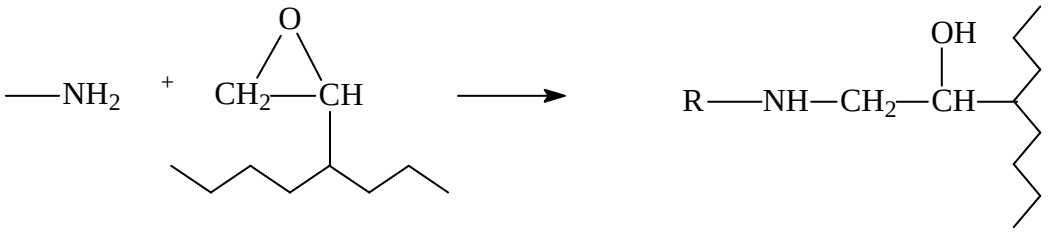
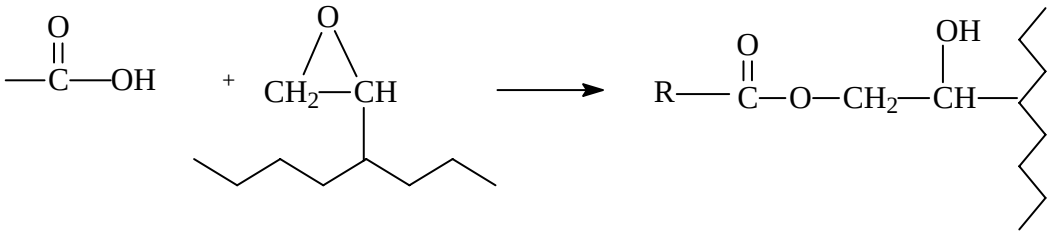


Figura 15: Curvas de torque da blenda de PA6/PEAD e das blendas de PA6/EMA-GMA/PEAD contendo 5, 10, 15, e 20 (% em peso) de EMA-GMA.



(4)



(5)

Reações entre a PA6 e o compatibilizante EMA-GMA.

4.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS E MORFOLOGIA

4.2.1. BLENDAS PREPARADAS POR INJEÇÃO

A Tabela 2 e as Figuras 16, 17, 18, 19, 20, e 21 apresentam os resultados das propriedades mecânicas da poliamida 6 e das blendas binárias não reativas de PA6/PE e ternárias reativas de PA6/compatibilizante/PE preparadas por injeção. Observa-se que as propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas foram em geral maiores que aquelas das blendas não compatibilizadas.

O módulo da blenda de PA6/PEAD foi maior que o da blenda de PA6/PEBD, o que é atribuído ao PEBD que é ramificado e mais flexível. As ramificações podem ser tão longas quanto a cadeia principal. Já o PEAD por possuir alto grau de cristalinidade, tem um empacotamento maior e consequentemente maior rigidez. As blendas ternárias de PA6/compatibilizante/PEAD também apresentaram o módulo maior que as blendas ternárias de PA6/Compatibilizante/PEBD. Isto ocorre pelo mesmo motivo anterior, o PEAD possui grau de cristalinidade maior, e consequentemente maior rigidez do que o PEBD. Para as blendas

compatibilizadas contendo o PEBD como fase dispersa a blenda de PA6/EMA-GMA/PEBD foi a que apresentou o menor módulo, já que o EMA-GMA possui características de um material borrachoso e, portanto, é mais flexível.

A blenda de PA6/PEAD apresentou resistência à tração maior que a blenda de PA6/PEBD. Como citado acima, isto acontece porque o PEAD é mais rígido que o PEBD. A resistência à tração das blendas compatibilizadas foi maior do que a das blendas não compatibilizadas, o que é um indicativo de que houve compatibilização reativa melhorando a interface entre as fases. As blendas compatibilizadas contendo o PEBD como fase dispersa, apresentaram resistência à tração maior que a das blendas compatibilizadas contendo o PEAD como fase dispersa. Uma possível explicação é que há uma maior interação do compatibilizante com o PEBD, por meio das regiões amorfas do PEBD do que com o PEAD que possui alto grau de cristalinidade.

A resistência ao impacto das blendas não reativas de PA6/PEBD e PA6/PEAD apresentou praticamente os mesmos valores. Para as blendas compatibilizadas, a resistência ao impacto foi em geral maior que a das blendas não compatibilizadas, o que também é um indicativo de que houve compatibilização reativa. Estas reações levaram a uma redução na diferença de tensão interfacial entre as fases, e conseqüentemente no tamanho das partículas da fase dispersa, resultando no aumento da resistência ao impacto. Isto pode ser corroborado por meio da análise da morfologia que será discutida posteriormente.

A resistência ao impacto das blendas ternárias contendo o PEBD como fase dispersa foi maior que aquela das blendas contendo o PEAD como fase dispersa. Isto acontece porque as partículas dispersas de PEBD, que possui mais regiões amorfas (flexíveis) que o PEAD na temperatura ambiente, possuem uma capacidade maior de absorver as tensões transferidas pela matriz de PA6 através da interface. As blendas compatibilizadas com o PEgMA foram as que apresentaram maior resistência ao impacto. A resistência ao impacto da blenda de PA6/PEgMA/PEBD foi maior que aquela das blendas de PA6/PEgAA/PEBD e PA6/EMA-GMA/PEBD. Da mesma forma, a resistência ao

impacto da blenda de PA6/PEgMA/PEAD foi maior que aquela das blendas de PA6/PEgAA/PEAD e PA6/EMA-GMA/PEAD.

Tabela 2: Propriedades Mecânicas das Blendas Preparadas por Injeção.

Material	E (GPa)	RT (MPa)	RI (J/m)
PA6	1,80 ± 0,13	48,91 ± 8,70	184,42 ±24,04
PA6/PEBD (80/20)	0,67±0,02	23,27 ± 3,74	106,36 ± 3,37
PA6/PEAD (80/20)	1,09 ± 0,09	26,32 ± 1,24	126,36 ±19,19
PA6/PEgAA/PEBD (80/10/10)	0,75 ± 0,04	41,67 ± 1,21	146,45 ±14,56
PA6/PEgAA/PEAD (80/10/10)	0,90 ± 0,08	34,44 ± 6,31	98,59 ± 12,49
PA6/PEgMA/PEBD (80/10/10)	0,80 ± 0,04	43,20 ± 3,10	318,69 ± 4,76
PA6/PEgMA/PEAD (80/10/10)	0,87 ± 0,06	38,18 ± 5,85	203,20 ±15,89
PA6/EMAGMA/PEBD (80/10/10)	0,62 ± 0,05	40,87 ± 2,65	234,16 ± 6,42
PA6/EMAGMA/PEAD (80/10/10)	1,18 ± 0,09	36,32 ± 4,06	185,48 ±15,05

E= Módulo; RT= Resistência à Tração; RI= Resistência ao Impacto.

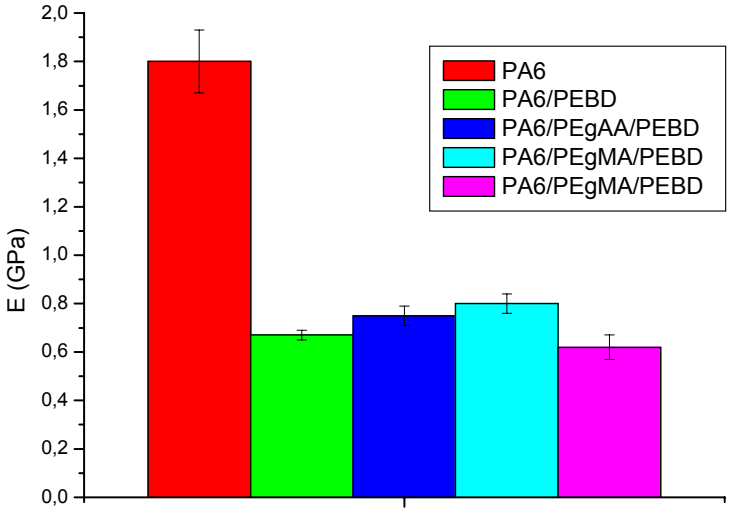


Figura 16: Módulo das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por injeção.

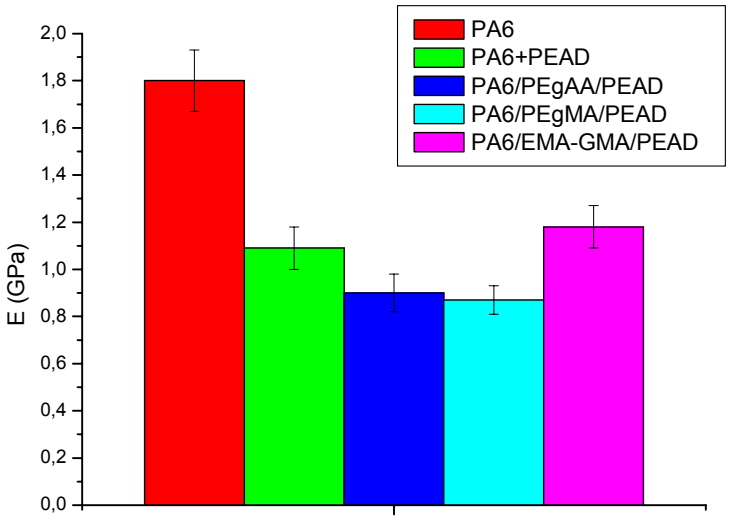


Figura 17: Módulo das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por injeção.

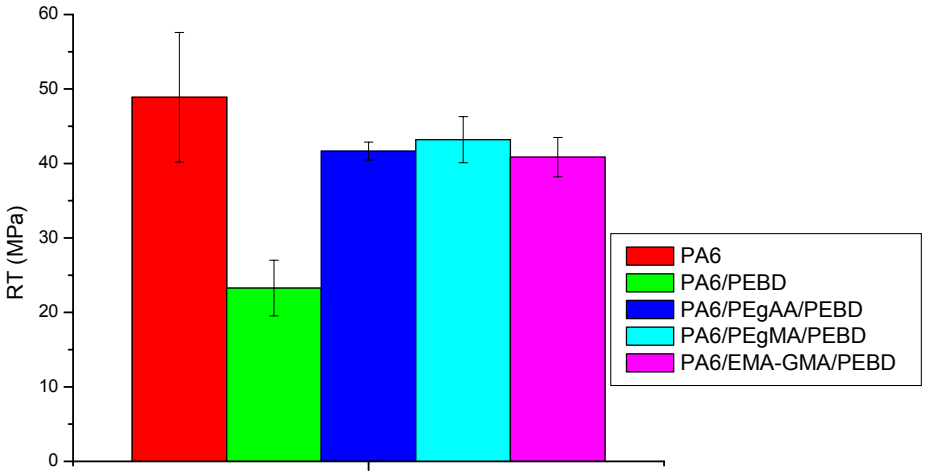


Figura 18: Resistência à tração das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por injeção.

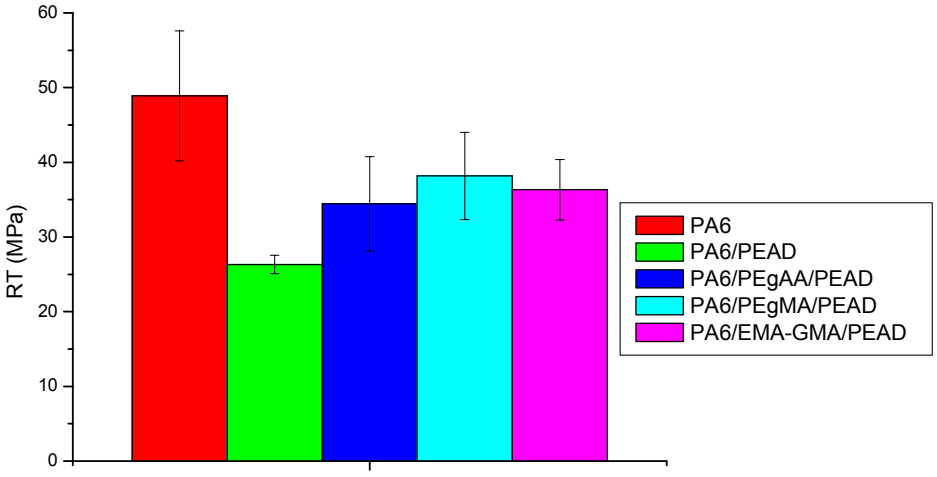


Figura 19: Resistência à tração das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por injeção.

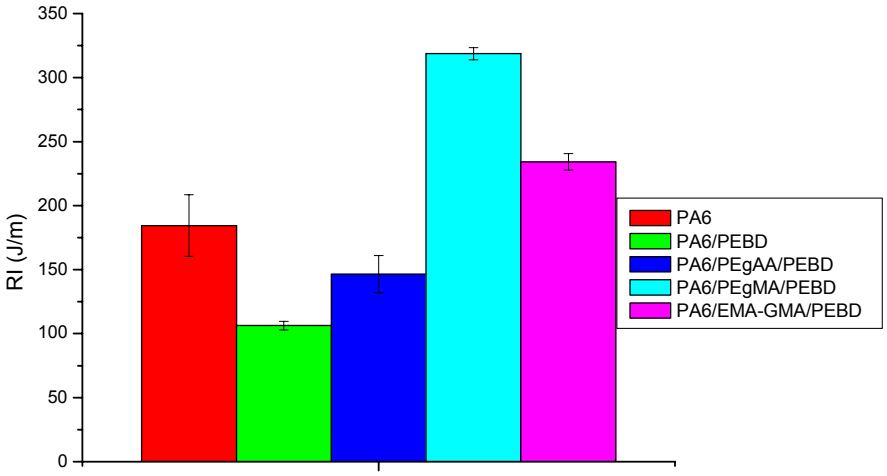


Figura 20: Resistência ao Impacto das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por injeção.

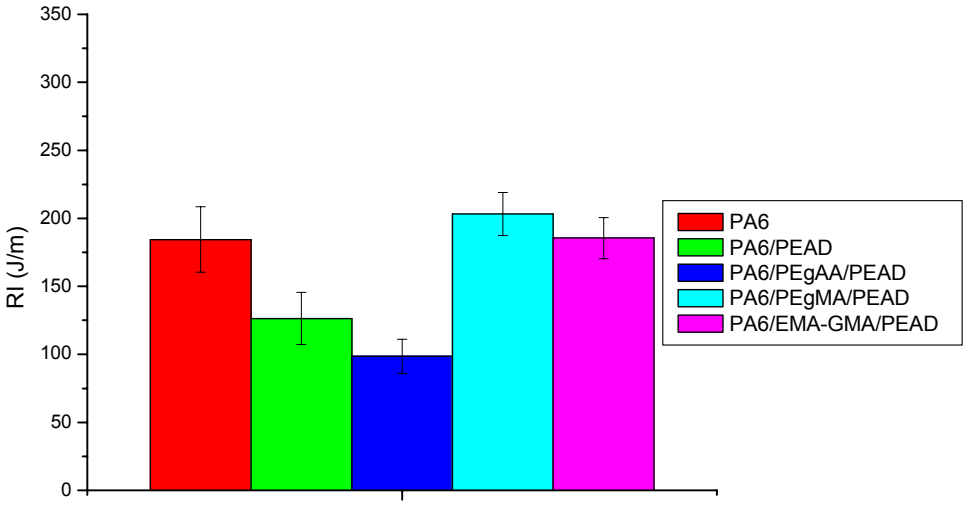


Figura 21: Resistência ao Impacto das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por injeção.

As Figuras 22 e 23 mostram as micrografias das blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD, respectivamente (aumento de 1000X). Estas fotos foram tiradas da superfície de fratura de corpos de prova depois de submetidas ao ensaio mecânico de impacto. Observa-se que as blendas revelaram uma morfologia bifásica, com partículas dispersas de PEBD e PEAD. Verifica-se nas micrografias que não há uma boa adesão entre as fases, pois várias partículas da fase dispersa foram arrancadas da matriz. Observa-se também que há um maior molhamento das partículas de PEBD pela matriz de PA6 do que das partículas de PEAD. As blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD apresentam uma interface fraca, o que foi comprovado pelos valores obtidos para a resistência ao impacto, indicando que não houve uma boa transferência de tensões da matriz para as partículas da fase dispersa. Observa-se também que houve a coalescência de diversas partículas, devido ao tamanho variado da fase dispersa. Segundo Sundararaj & Macosko (1995) e Souza & Demarquette (2001), a coalescência de partículas aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa. Este aumento é mais pronunciado quando a concentração da fase dispersa é maior ou igual a 10% influenciando na morfologia final da blenda não compatibilizada (Sundararaj & Macosko, 1995). Quando o PEgAA foi adicionado às blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD (Figuras 24 e 25), houve uma redução considerável no tamanho médio das partículas da fase dispersa (aumento de 2000X). Entretanto, não houve uma melhora significativa na adesão entre as fases, o que levou a um aumento menor da resistência ao impacto para as blendas compatibilizadas com PEgAA, principalmente para a blenda de PA6/PEgAA/PEAD que apresentou valor menor que os das blendas não compatibilizadas. Através da Figura 25, observa-se que muitas partículas de PEAD foram arrancadas da matriz de PA6, indicando que não há boa adesão entre as fases de PA6 e PEAD, o que justifica o baixo valor da resistência ao impacto. Quando o PEgMA é adicionado às blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD (Figuras 26 e 27, com aumentos de 6500X e 3000X, respectivamente), há uma redução maior no tamanho médio das partículas quando comparado com as Figuras 24 e 25, além de uma melhora significativa na adesão entre as fases de PA6/PE, resultando em um aumento da

resistência ao impacto. Já quando o EMA-GMA foi adicionado às blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD (Figuras 28 e 29 com aumentos de 1000X e 2000X, respectivamente), houve uma maior redução no tamanho médio das partículas da fase dispersa e uma melhora na adesão entre as fases (número menor de partículas sacadas), o que levou a um aumento da resistência ao impacto, quando comparado com a blenda contendo PEgAA. Em relação a blenda contendo PEgMA a resistência ao impacto foi menor. Em geral as blendas compatibilizadas contendo PEBD como fase dispersa apresentaram tamanho médio de partículas menor que o das blendas contendo o PEAD como fase dispersa o que é um indicativo de que há influência do tipo de PE na morfologia final das blendas.

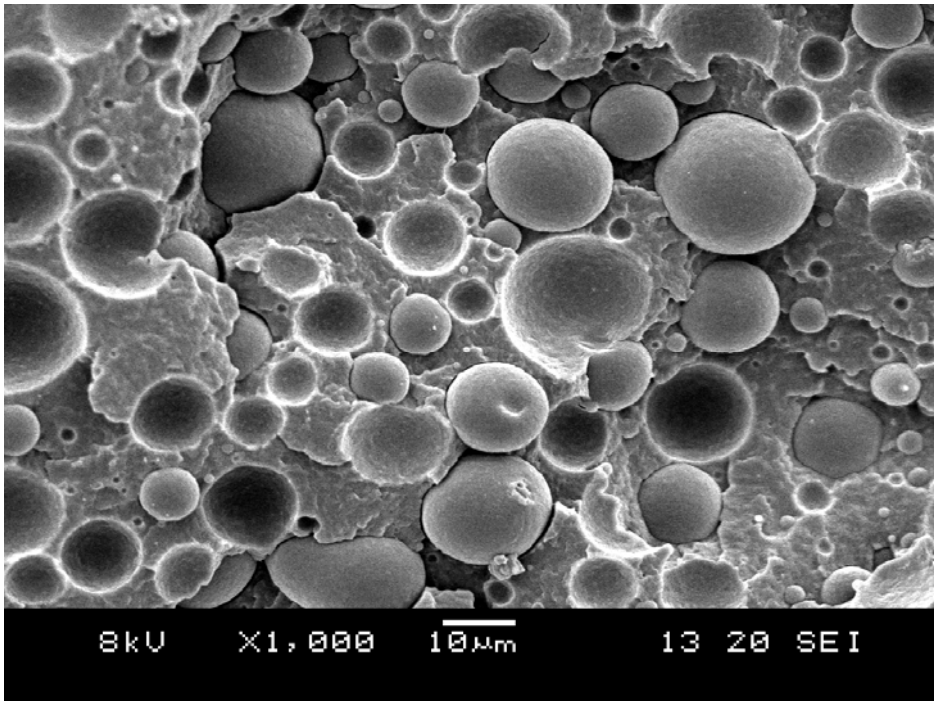


Figura 22: Micrografia da blenda de PA6/PEBD preparada por injeção.

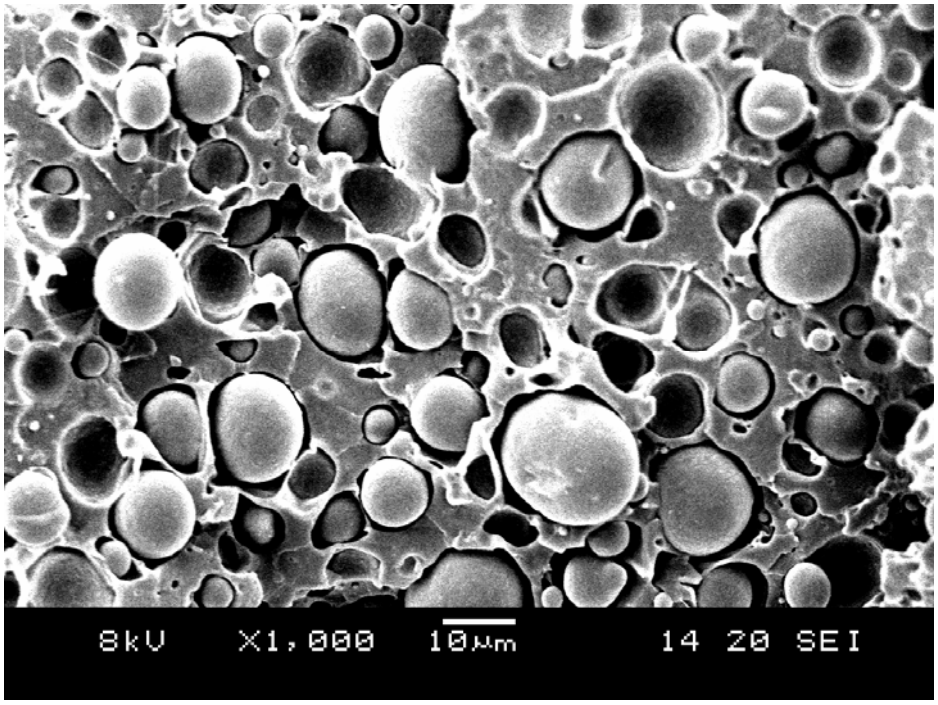


Figura 23: Micrografia da blenda de PA6/PEAD preparada por injeção.

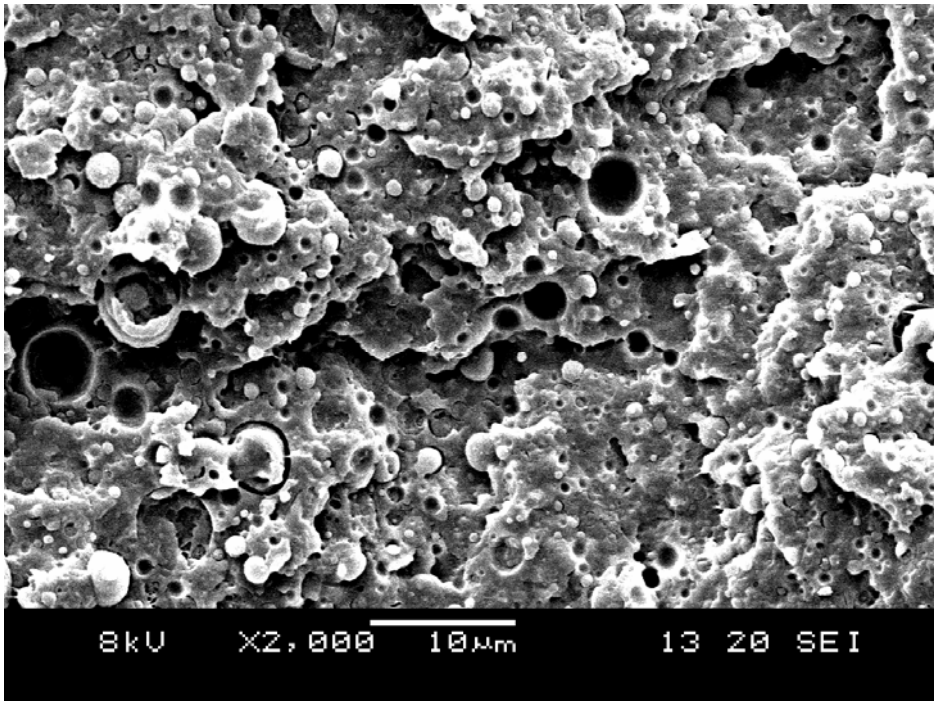


Figura 24: Morfologia da blenda de PA6/PEgAA/PEBD preparada por injeção.

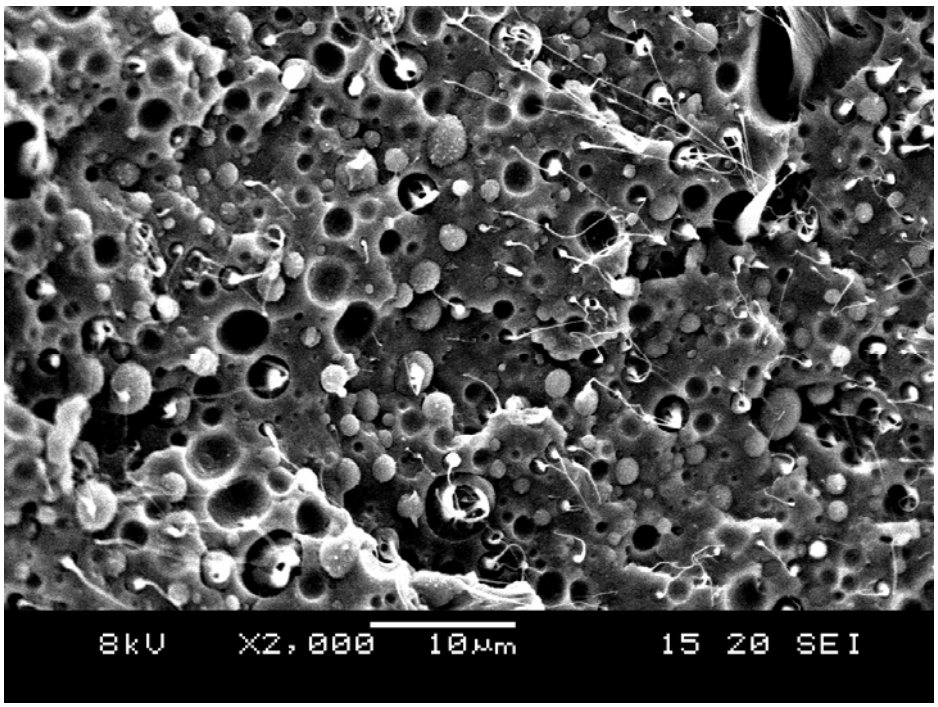


Figura 25: Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por injeção.

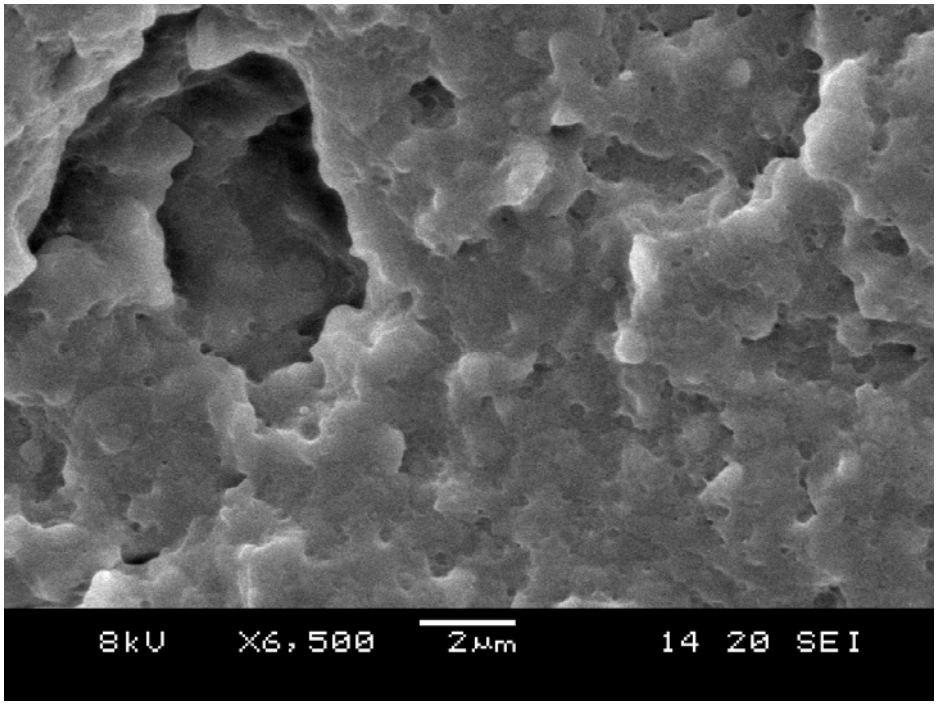


Figura 26: Morfologia da blenda de PA6/PEgMA/PEBD preparada por injeção.

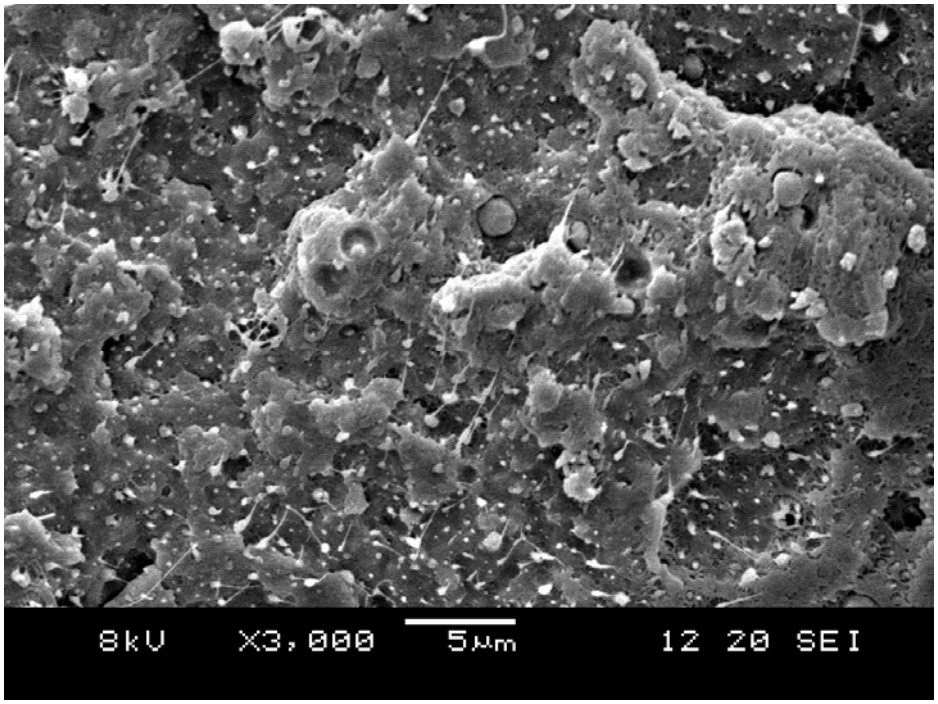


Figura 27: Morfologia da blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por injeção

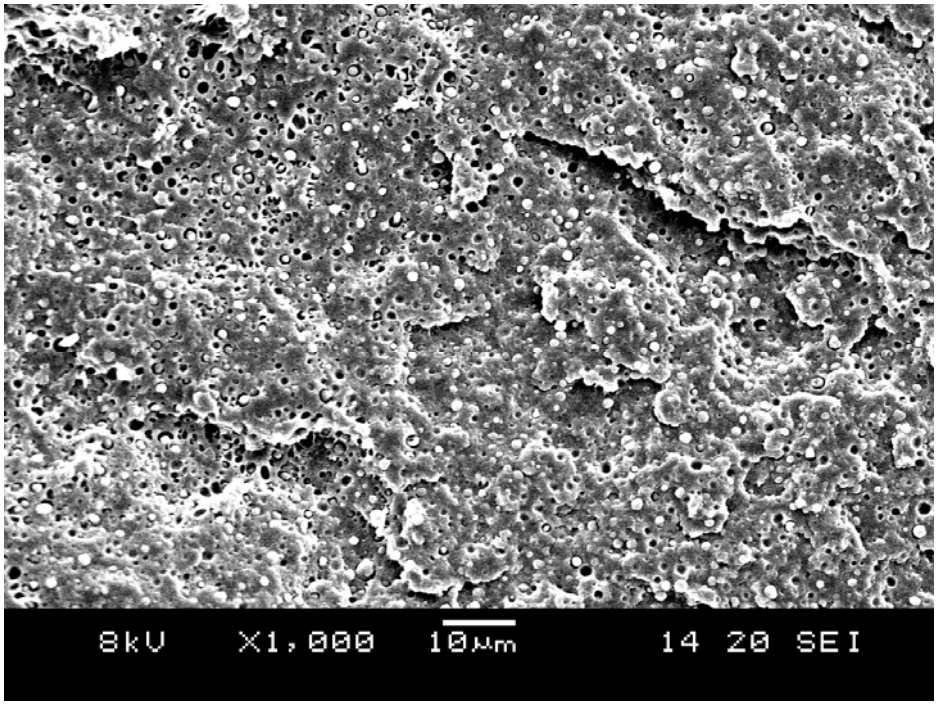


Figura 28: Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEBD preparada por injeção.

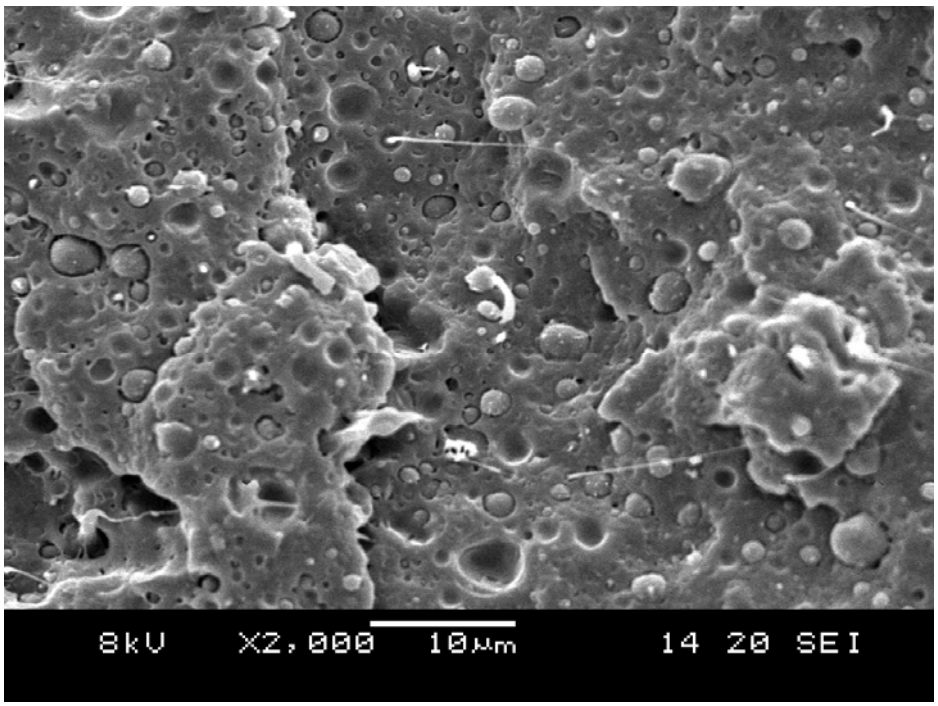


Figura 29: Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por injeção

4.2.2. BLENDAS PREPARADAS POR EXTRUSÃO SEGUIDA DE INJEÇÃO

A Tabela 3 e as Figuras 30, 31, 32, 33, 34, e 35 mostram os resultados das propriedades mecânicas da poliamida 6 e das blendas binárias não reativas de PA6/PE e ternárias reativas de PA6/compatibilizantes/PE preparadas por extrusão seguida de injeção. Em geral, observa-se que as propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas foram maiores que as das blendas não compatibilizadas.

Tabela 3: Propriedades mecânicas das blendas preparadas por extrusão seguida de injeção.

Amostra	E(GPa)	RT (MPa)	RI (J/m)
PA6	1,78 ± 0,10	42,93 ± 2,20	72,97 ± 5,38
PA6/PEBD (80/20)	0,96 ± 0,10	30,27 ± 1,91	66,65 ± 3,71
PA6/PEAD (80/20)	1,48 ± 0,13	34,92 ± 1,73	77,52 ± 8,71
PA6/PEgAA/PEBD (80/10/10)	1,26 ± 0,17	32,88 ± 2,74	346,31 ±23,60
PA6/PEgAA/PEAD (80/10/10)	1,24 ± 0,21	39,32 ± 4,70	242,28 ±11,55
PA6/PEgMA/PEBD (80/10/10)	1,38 ± 0,12	32,08 ± 2,18	160,33 ±15,20
PA6/PEgMA/PEAD (80/10/10)	1,12 ± 0,10	30,01 ± 2,80	163,42 ± 8,32
PA6/EMA-GMA/PEBD (80/10/10)	0,89 ± 0,08	35,92 ± 1,50	312,70 ±14,52
PA6/EMA-GMA/PEAD (80/10/10)	0,78 ± 0,05	38,17 ± 2,73	170,33 ±17,38

E= Módulo; RT= Resistência à Tração; RI= Resistência ao Impacto.

O módulo da blenda de PA6/PEAD foi maior que o da blenda de PA6/PEBD. Como citado anteriormente, o PEAD possui um maior grau de cristalinidade e apresenta maior rigidez o que colabora no aumento do módulo da blenda. Já para as blendas compatibilizadas contendo PEBD como fase dispersa o módulo foi maior que o das blendas compatibilizadas contendo o

PEAD como fase dispersa. Este comportamento foi o contrário do ocorrido nas blendas preparadas apenas por injeção. Logo para esta propriedade as blendas que passaram por dois tipos de processo (extrusão e injeção) e, portanto maior tempo de mistura tem seus valores alterados. As blendas compatibilizadas com o EMA-GMA apresentaram o menor módulo. Isto porque o EMA-GMA é flexível e possui características de um material borrachoso, o que leva a uma redução maior no módulo quando este é adicionado à blenda PA6/PE.

A resistência à tração das blendas não apresentou diferença significativa quando preparadas por extrusão seguida de injeção.

Para a resistência ao impacto, praticamente não há diferença entre os valores obtidos para as blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD e a poliamida 6. As blendas compatibilizadas apresentaram resistência ao impacto bem maior que a das blendas não compatibilizadas, o que é um indicativo de que houve compatibilização reativa. A resistência ao impacto da blenda de PA6/PEgAA/PEBD foi maior do que a das demais blendas. Para as blendas compatibilizadas contendo o PEAD como fase dispersa, a blenda de PA6/PEgAA/PEAD apresentou maior resistência ao impacto, seguida pela blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD. As resistências ao impacto das blendas de PA6/PE compatibilizadas foram maiores que as das blendas não compatibilizadas, indicando que houve reação entre os grupos reativos dos compatibilizantes e os grupos terminais da PA6, o que resultou em uma redução no tamanho médio das partículas da fase dispersa e uma melhora na adesão entre as fases de PA6 e PE, aumentando assim, a resistência ao impacto. Isto pode ser corroborado por meio da morfologia que será discutida posteriormente.

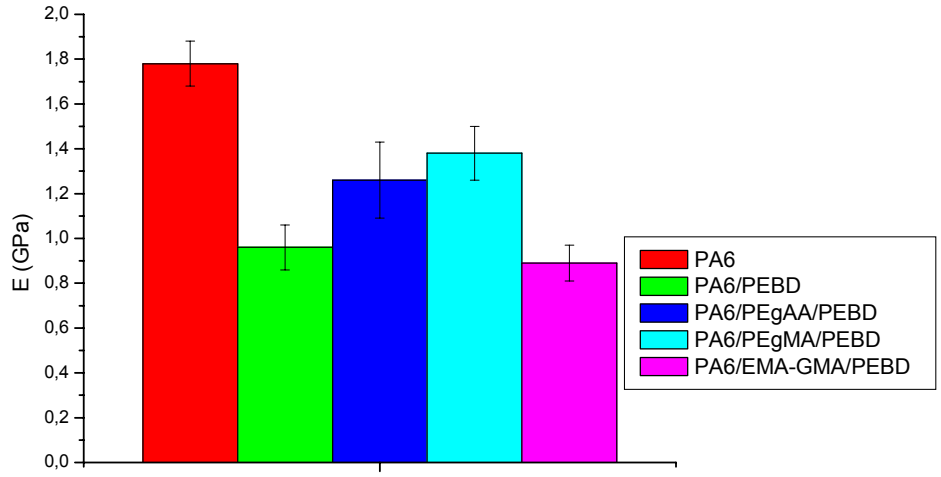


Figura 30: Módulo das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por extrusão seguida de injeção.

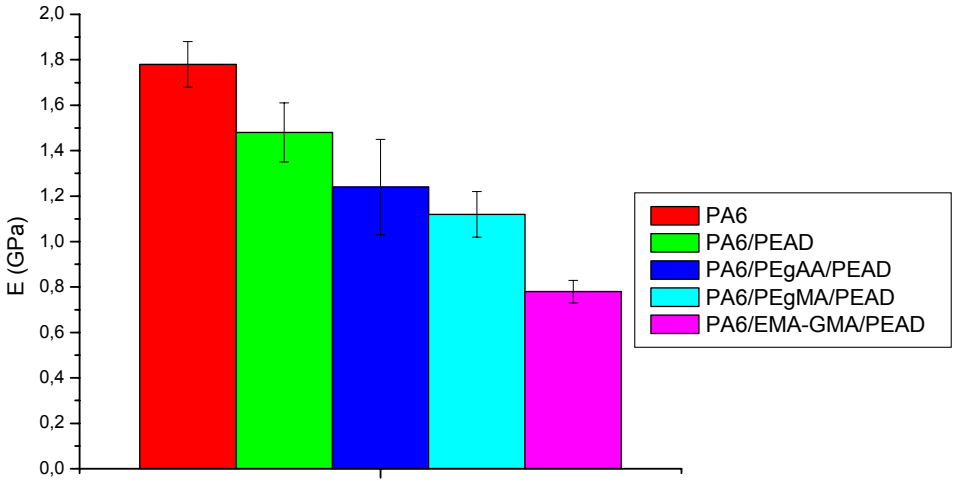


Figura 31: Módulo das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por extrusão seguida de injeção.

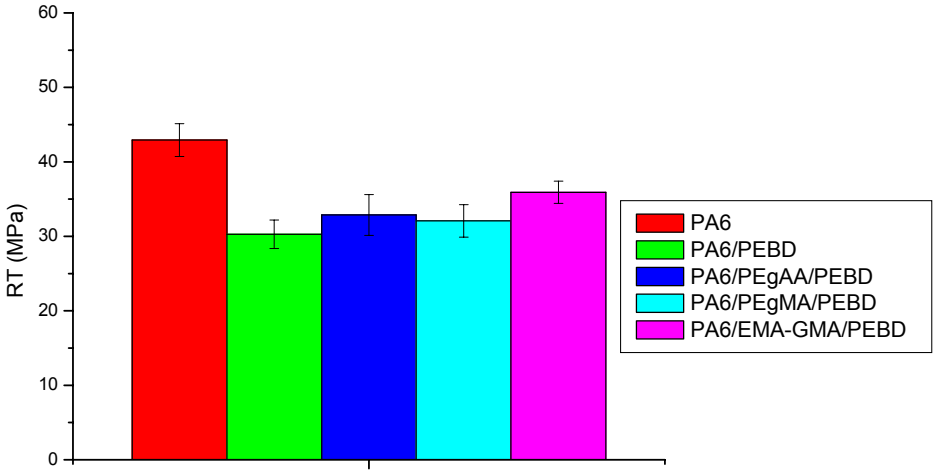


Figura 32: Resistência à tração das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por extrusão seguida de injeção.

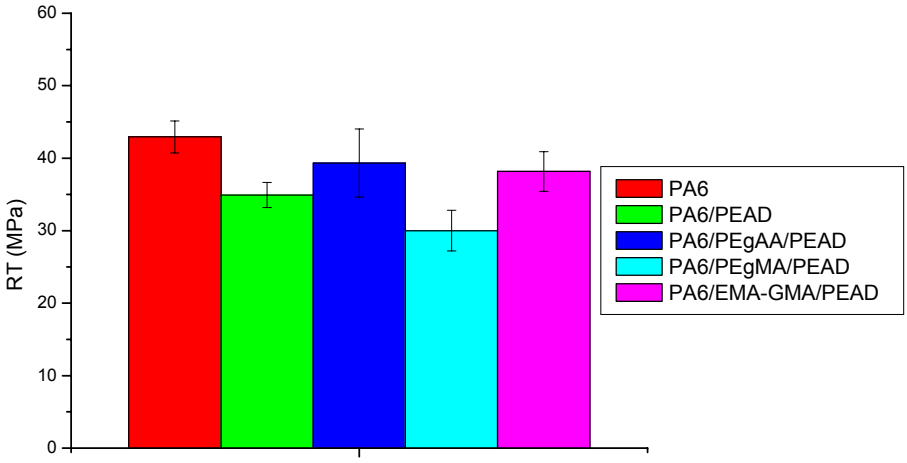


Figura 33: Resistência à tração das blendas de PA6/PEAD e PA6/compatibilizante/PEAD preparadas por extrusão seguida de injeção.

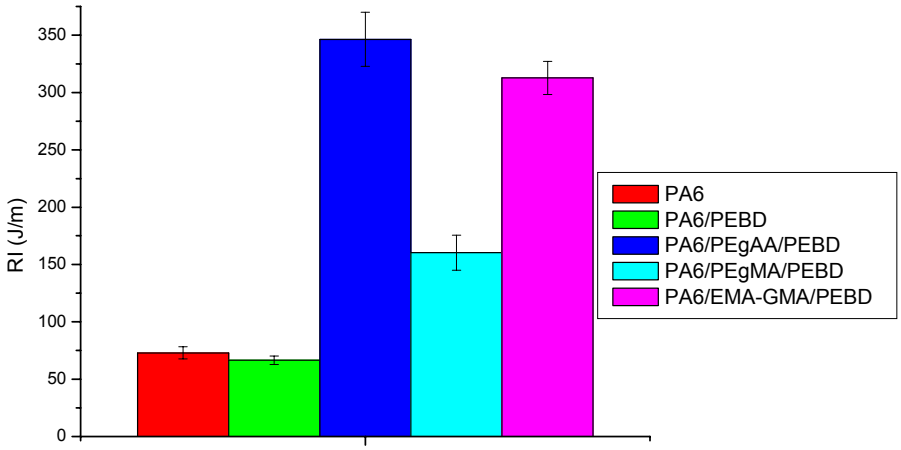


Figura 34: Resistência ao Impacto das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por extrusão seguida de injeção.

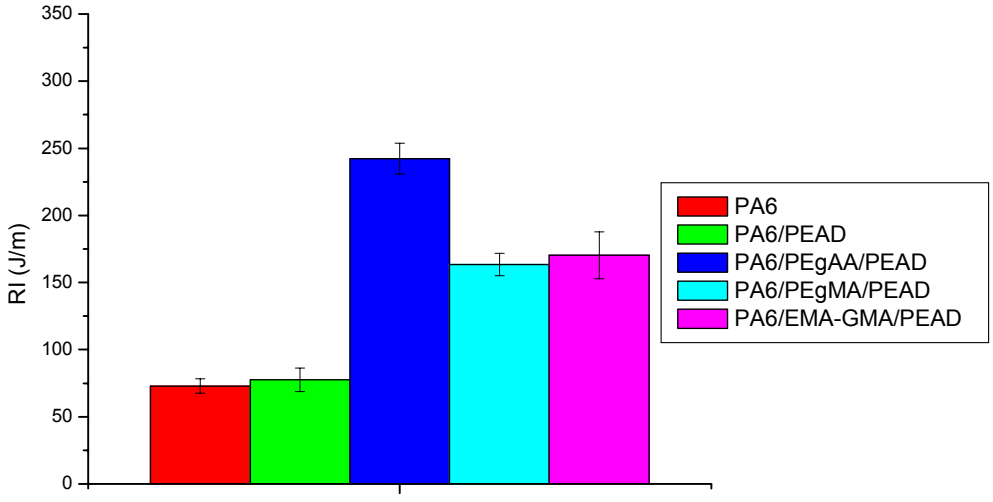


Figura 35: Resistência ao Impacto das blendas de PA6/PEBD e PA6/compatibilizante/PEBD preparadas por extrusão seguida de injeção.

As Figuras 36 e 37 mostram as micrografias das blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD, respectivamente (aumento de 1500X). Assim como nas blendas de PA6/PE preparadas apenas por injeção, as micrografias das blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD preparadas por extrusão seguida de injeção, mostram que não há uma boa adesão entre as fases de PA6 e PE. Nota-se que várias partículas da fase dispersa foram arrancadas da matriz. Observa-se também uma variação de tamanhos de partículas dispersas indicando a ocorrência de coalescência. Como explicado anteriormente, a coalescência aumenta com o aumento da concentração da fase dispersa e é ainda maior para concentrações maiores ou iguais a 10% (Sundararaj & Macosko, 1995; Souza & Demarquette, 2001). Quando o PEgAA é adicionado às blendas de PA6/PEBD e PA6/PEAD (Figuras 38 e 39 com aumentos de 4500X e 3000X, respectivamente), há uma redução considerável no tamanho médio das partículas da fase dispersa, além de uma melhora significativa na adesão entre as fases de PA6 e PE, aumentando a resistência ao impacto (Tabela 3, Figuras 34 e 35). Segundo Filippi et al. (2002), o copolímero PEgAA é eficiente na redução da tensão interfacial entre as fases, além de reduzir o tamanho e melhorar a dispersão das partículas da fase dispersa na matriz. Também houve uma melhora significativa na adesão entre as fases da PA6 e PE além de uma redução no tamanho das partículas da fase dispersa de PE quando os compatibilizantes PEgMA (Figuras 40 e 41, com aumentos de 1500X e 2500X, respectivamente) e EMA-GMA (Figuras 42 e 43, com aumentos de 1500X) foram adicionados às blendas de PA6/PE, o que levou a um aumento na resistência o impacto(Tabela 3, Figuras 34 e 35).

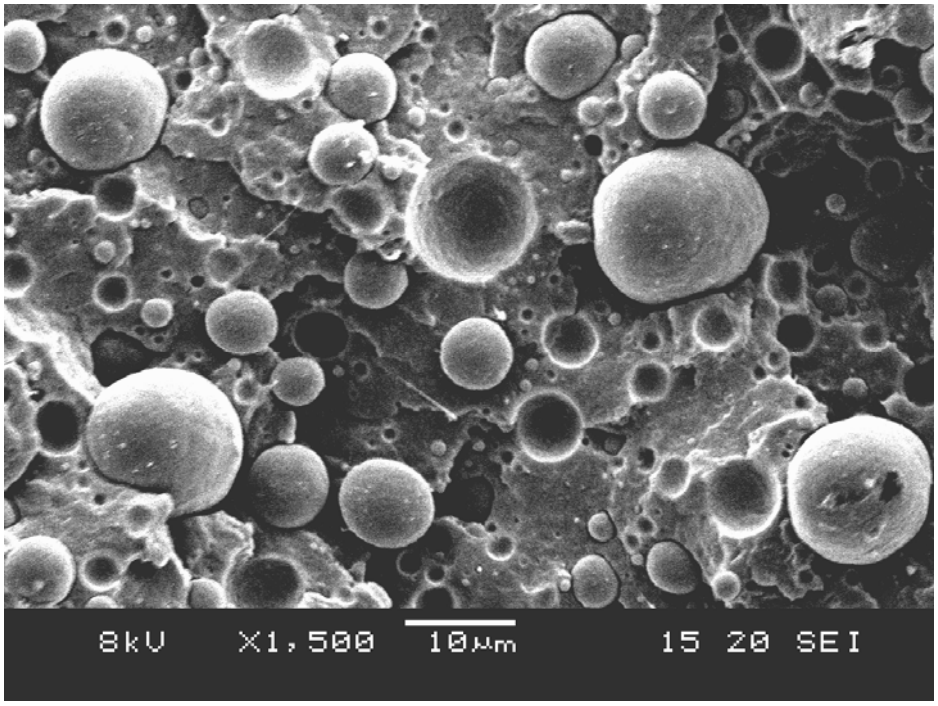


Figura 36: Morfologia da blenda de PA6/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção.

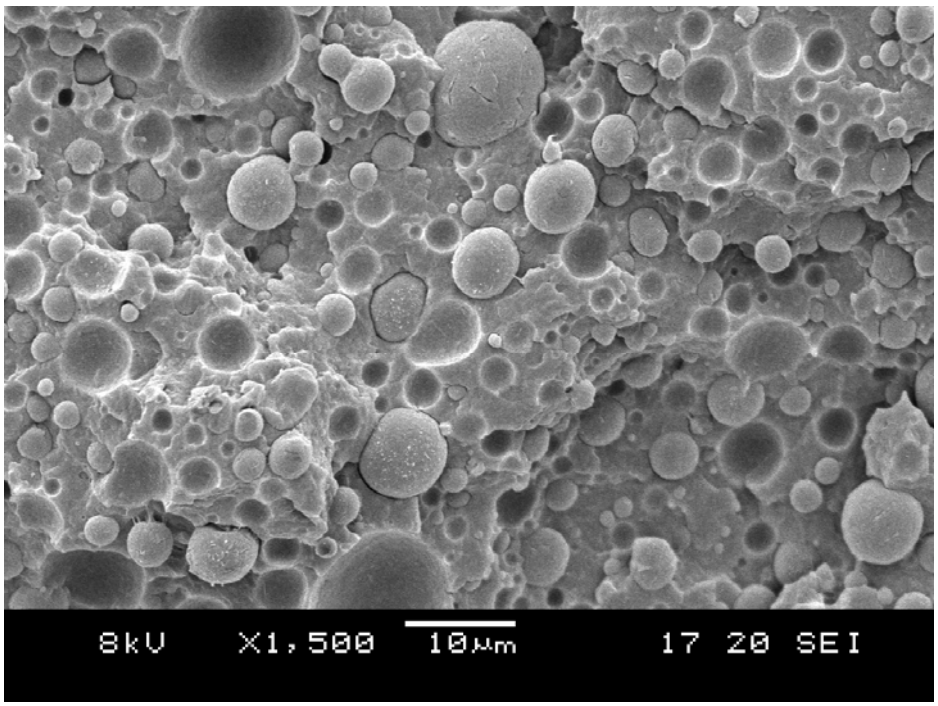


Figura 37: Morfologia da blenda de PA6/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção.

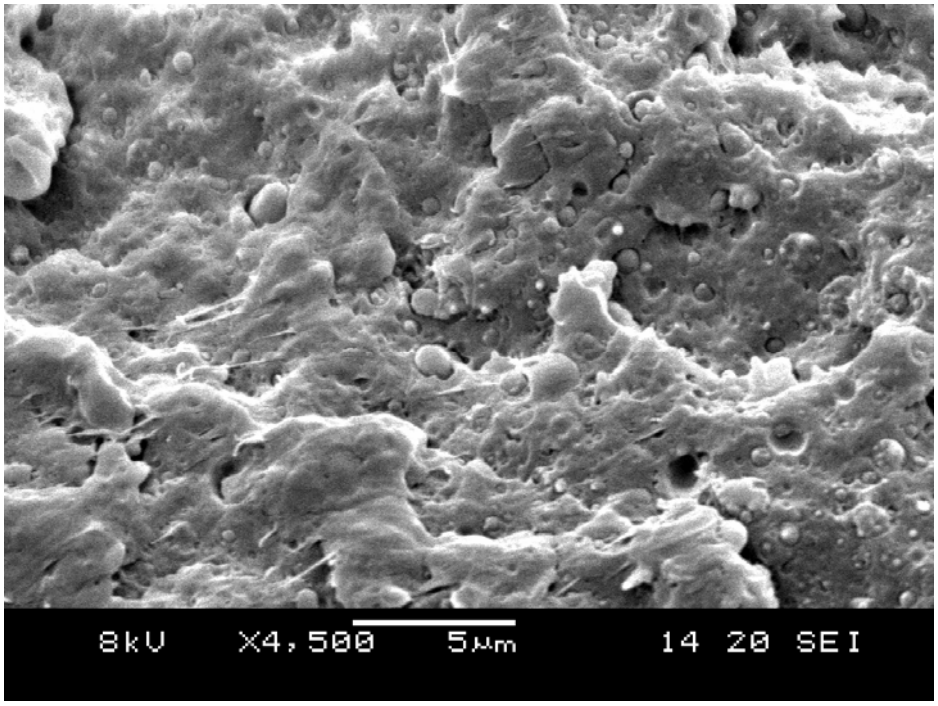


Figura 38: Morfologia da blenda de PA6/PEgAA/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção.

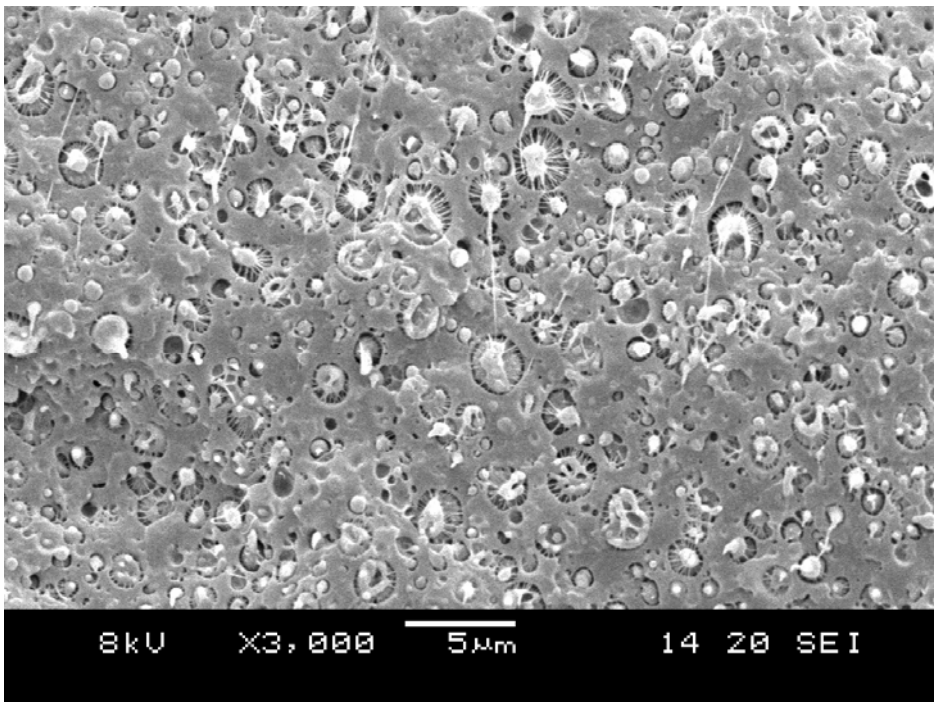


Figura 39: Morfologia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção.

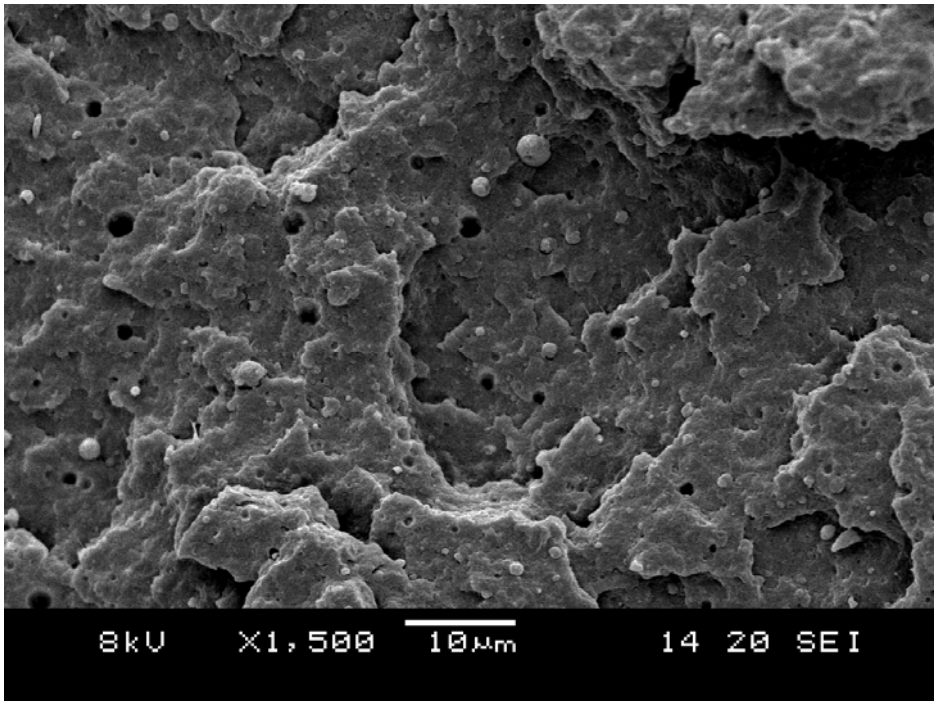


Figura 40: Morfologia da blenda de PA6/PEgMA/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção.

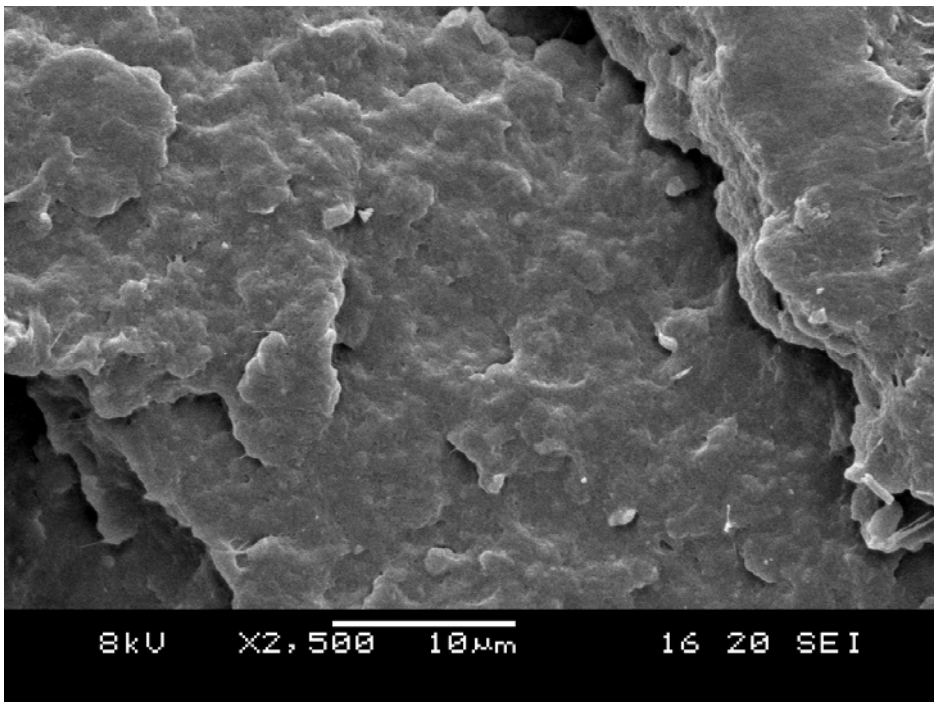


Figura 41: Morfologia da Blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção.

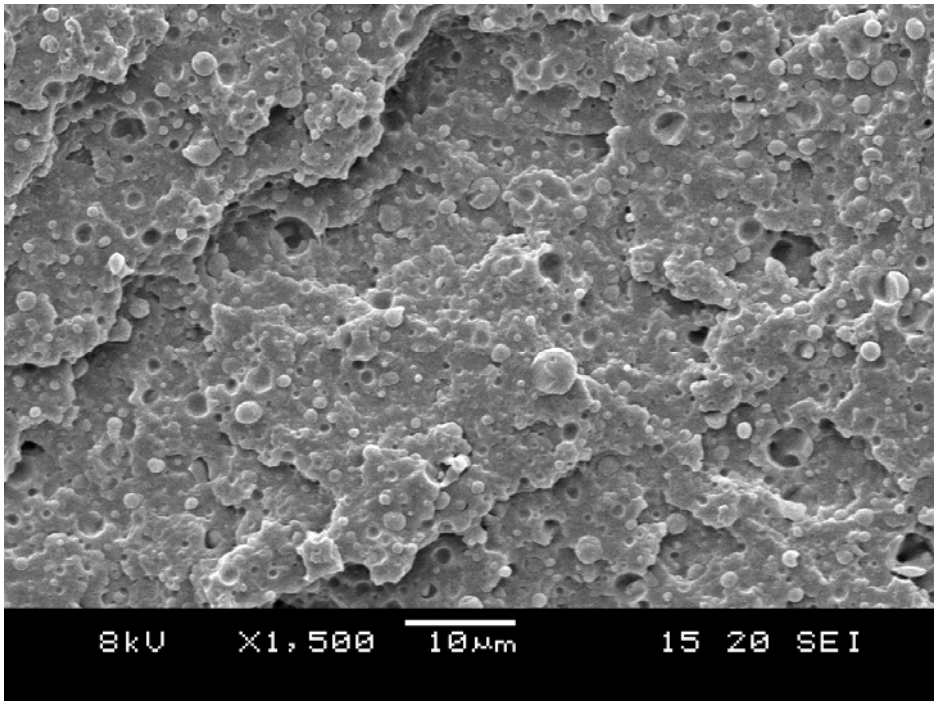


Figura 42: Morfologia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEBD preparada por extrusão seguida de injeção.

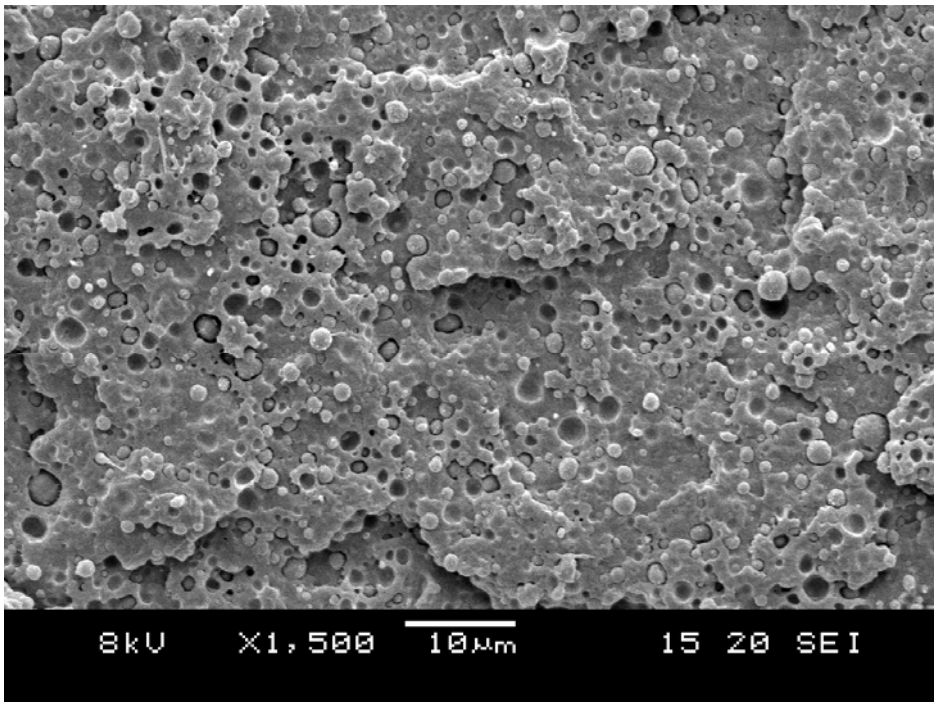


Figura 43: Morfologia da Blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção.

As figuras 44, 45, 46, 47, 48, e 49 (vários aumentos) mostram as micrografias das blendas de PA6/compatibilizantes/PEAD preparadas por injeção e extrusão seguida de injeção. Observa-se o aparecimento de “pontes” ou “redes” (indicadas por setas vermelhas) ligando as partículas de PEAD e a matriz de PA6. Uma possibilidade para este comportamento é que durante a solidificação ocorre maior contração das partículas dispersas de PEAD levando a um alongamento (deformação plástica) desses ligamentos. Estes ligamentos (ponte ou rede) são uma confirmação de que houve a formação de um copolímero *in-situ* na interface ligando a matriz de PA6 com a fase dispersa de PEAD. Nas Figuras 47 e 49 não foi possível observar estes ligamentos, pois provavelmente seria preciso uma ampliação maior. Nas blendas compatibilizadas contendo o PEBD como fase dispersa, não foi observado o aparecimento destes ligamentos, indicando que é uma característica das blendas contendo o PEAD como fase dispersa em função da maior contração deste polímero.

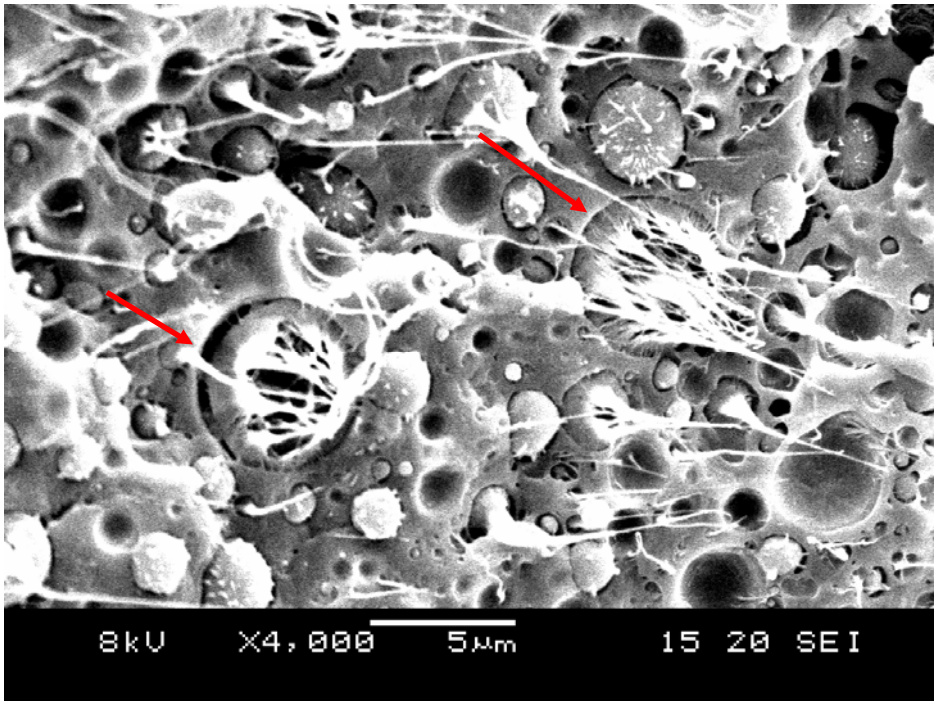


Figura 44: Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por Injeção

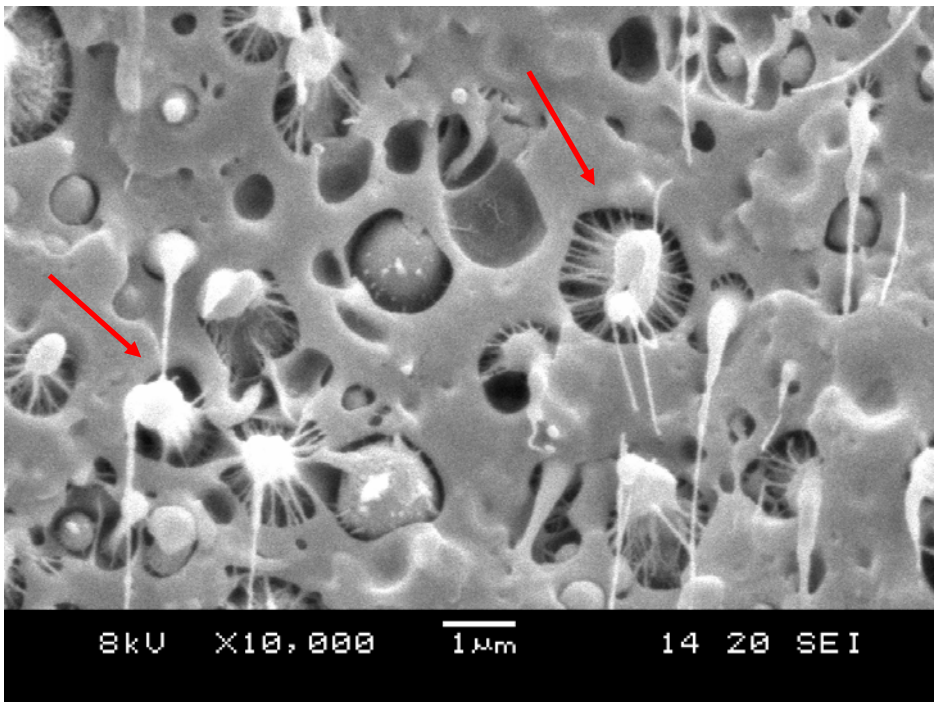


Figura 45: Micrografia da blenda de PA6/PEgAA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção

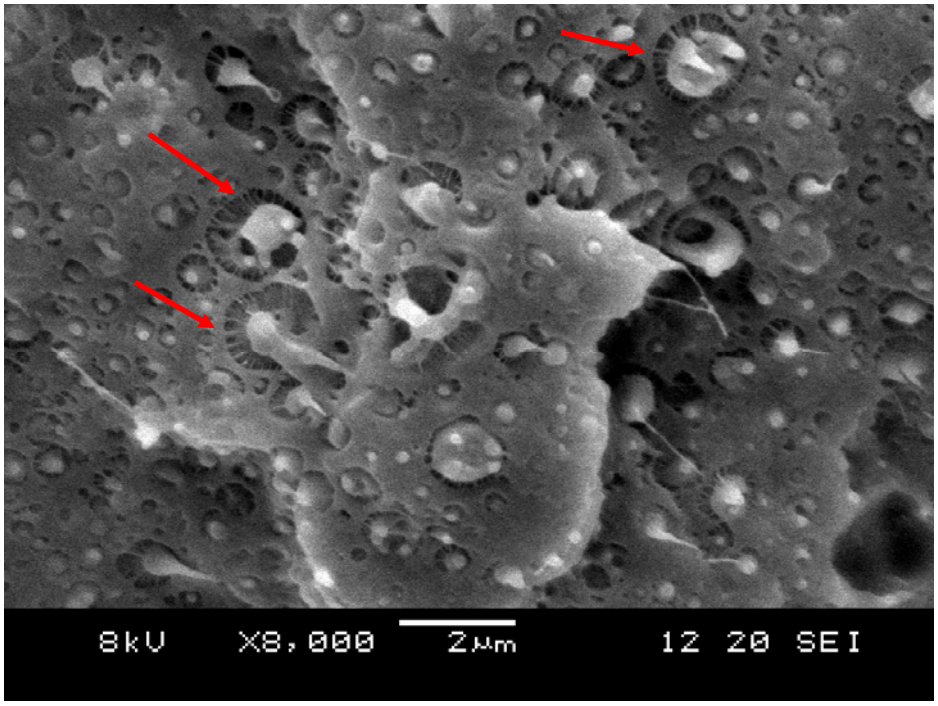


Figura 46: Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por Injeção.

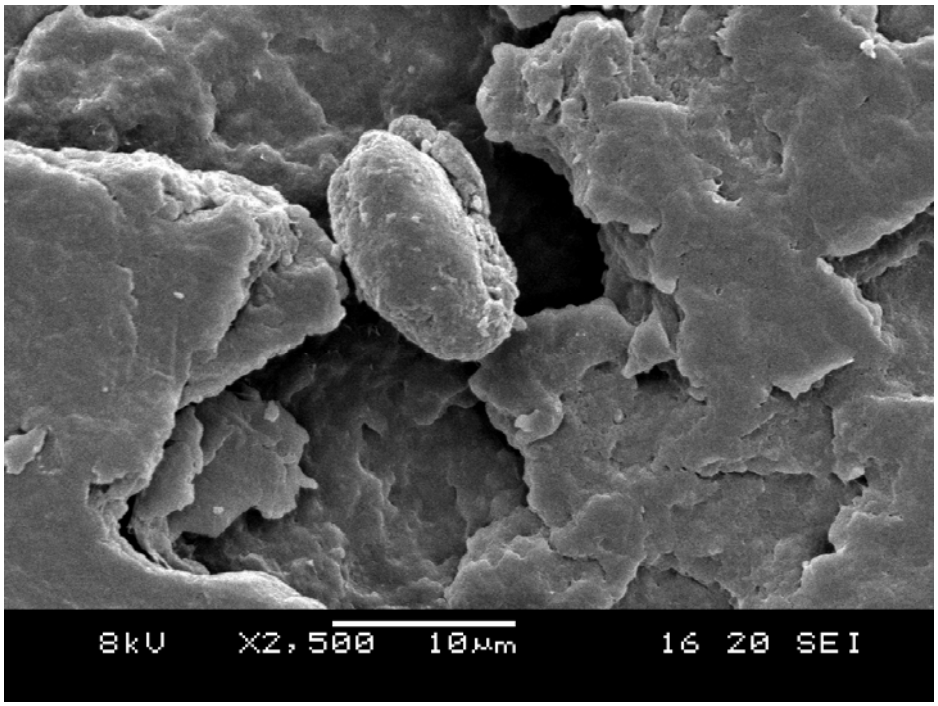


Figura 47: Micrografia da blenda de PA6/PEgMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção.

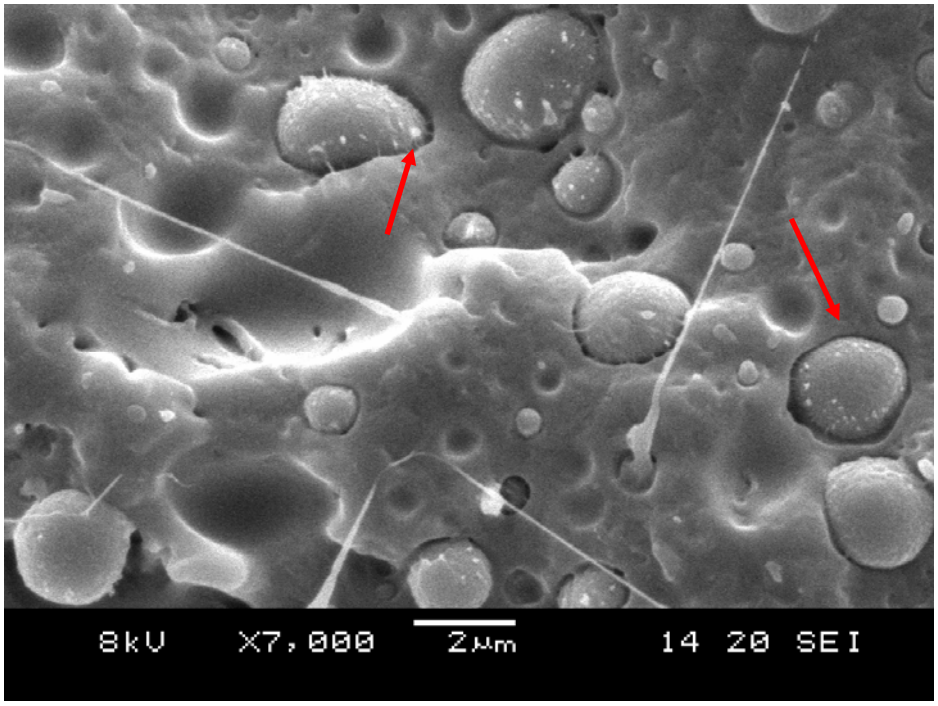


Figura 48: Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por injeção.

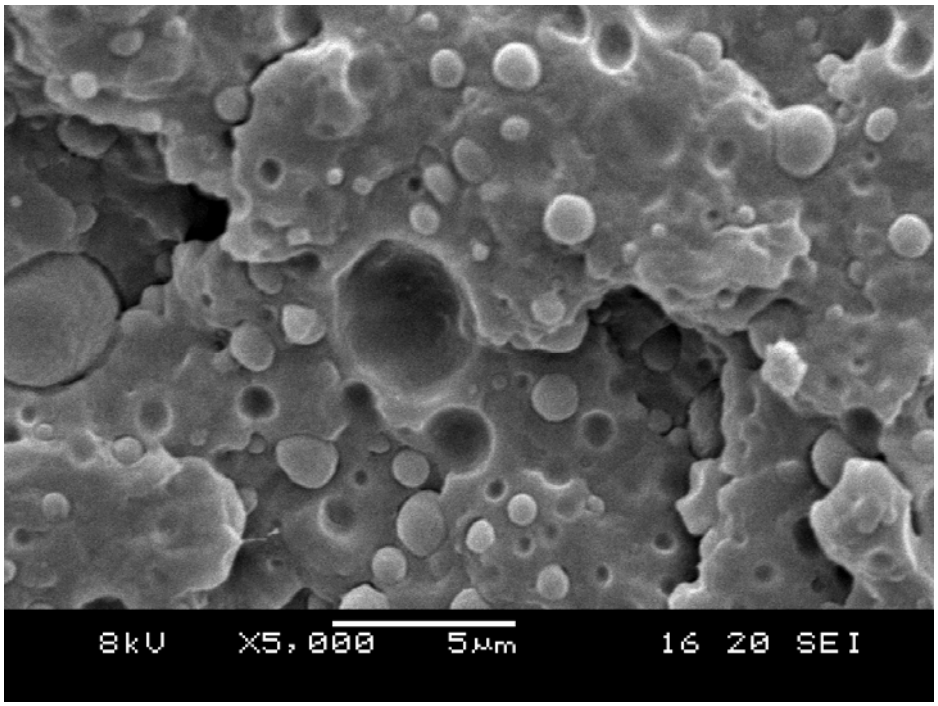


Figura 49: Micrografia da blenda de PA6/EMA-GMA/PEAD preparada por extrusão seguida de injeção.

4.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS DOIS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS BLENDAS: INJEÇÃO E EXTRUSÃO SEGUIDA DE INJEÇÃO.

Comparando-se as tabelas 2 e 3 observa-se que em geral, o módulo das blendas preparadas por extrusão seguida de injeção foi maior do que aquele das blendas preparadas apenas por injeção. A resistência à tração das blendas não compatibilizadas preparadas por extrusão seguida de injeção foi maior que a das blendas preparadas apenas por injeção. Não há diferença significativa entre as resistências à tração das blendas compatibilizadas preparadas por injeção e às das blendas preparadas por extrusão seguida de injeção. A resistência ao impacto das blendas não compatibilizadas preparadas por injeção foi maior que a das blendas preparadas por extrusão seguida de injeção. A resistência ao impacto das blendas compatibilizadas com PEgAA e EMA-GMA preparadas por extrusão seguida de injeção foi maior do que a resistência ao impacto das mesmas blendas preparadas apenas por injeção. Conforme observado nos resultados de reometria de torque (Figuras 10, 11, 12 e 13), a reação entre os grupos terminais amina da PA6 e os grupos ácidos do PEgAA é mais lenta. Então para as blendas preparadas apenas por injeção, o tempo de reação pode não ter sido suficiente para que a reação fosse completa. O mesmo pode ter acontecido com a reação entre a PA6 e EMA-GMA. A resistência ao impacto das blendas compatibilizadas com PEgMA preparadas por Injeção foi maior que a das blendas compatibilizadas com PEgMA preparadas por extrusão seguida de injeção. Uma possível explicação é que as blendas que passaram por dois processos (extrusão e injeção) sofreram maior degradação. Como observado através dos resultados de reometria de torque (Figuras 12 e 13), a reação entre os grupos terminais amina da PA6 e os grupos anidrido do PEgMA é rápida. Essa reação já estaria completa durante a extrusão. Então a degradação poderia ocorrer durante a Injeção. Através das micrografias das blendas não compatibilizadas observa-se que o tamanho das partículas da fase dispersa de PE das blendas de PA6/PE preparadas por extrusão seguida de injeção (Figuras 36 e 37) foi menor do que o das partículas da fase dispersa de PE das blendas preparadas apenas por

injeção (Figuras 22 e 23). Segundo Sundararaj & Macosko (1995), durante a extrusão há uma redução no tamanho médio das partículas com o aumento da taxa de cisalhamento até uma taxa de cisalhamento crítica. A partir dela há um aumento no tamanho médio das partículas da fase dispersa, principalmente devido à coalescência. Neste caso, a taxa de cisalhamento estaria abaixo da taxa de cisalhamento crítica, resultando em partículas de fase dispersa menores. O processo de injeção não seria suficiente para alterar a morfologia. Já para as blendas compatibilizadas, quase não há diferença na morfologia.

5. CONCLUSÕES

- Os ensaios de reometria de torque mostraram que houve um aumento no torque das blendas de PA6/PE com a adição dos compatibilizantes. Este aumento foi maior para as blendas contendo o PEBD como fase dispersa, o qual possui menor viscosidade.

- O torque das blendas compatibilizadas aumentou com o aumento da concentração do compatibilizante.

- O compatibilizante PEgAA, foi o que apresentou maior reatividade com a PA6. Entretanto, foi observada uma redução no torque devido à degradação.

- Os resultados de propriedades mecânicas mostraram que houve um aumento considerável na resistência ao impacto das blendas de PA6/PE quando os compatibilizantes foram adicionados. Em geral, este aumento foi maior para as blendas contendo o PEBD como fase dispersa.

- A resistência ao impacto das blendas de PA6/PEgAA/PE e PA6/EMA-GMA/PE preparadas por extrusão seguida de injeção foi maior que a das blendas de PA6/PEgAA/PE e PA6/EMA-GMA/PE preparadas apenas por injeção. Já a resistência ao impacto das blendas de PA6/PEgMA/PE preparadas apenas por injeção, foi maior que a das mesmas blendas preparadas por extrusão seguida de injeção.

- Os resultados de MEV mostraram que a adição dos compatibilizantes às blendas de PA6/PE reduziu significativamente o tamanho médio das partículas de PE, além de melhorar a adesão entre as fases desses polímeros, resultando em um aumento da resistência ao impacto.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar o efeito da concentração dos compatibilizantes nas propriedades mecânicas e morfologia das blendas.
- Utilizar Copolímeros em Bloco como compatibilizantes
- Utilizar o mesmo compatibilizante com diferentes viscosidades.
- Utilizar PA6 com viscosidades diferentes
- Inverter as fases, utilizando Polietileno como matriz e Poliamida 6 como fase dispersa.
- Realizar Análise Térmica
- Realizar o Teste de Molau
- Analisar as amostras por Microscopia após a extrusão
- Realizar ensaios mecânicos sob flexão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, R., VALIM, R., SPINACÉ, M. S., DE PAOLI, M. A., Processamento das blendas de polietileno de alta densidade reciclado e poliamida 6 em extrusoras mono e dupla-rosca, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia-SP, 19 a 22 de Maio, 2006, P. 1-2.

ARMAT, R. & MOET, A., Morphological origin of toughness in polyethylene-nylon 6 blends, Polymer (UK), 34, 977-985, 1993.

BASSANI, A., HAGE Jr., E., PERSAN, L. A., MACHADO, A. V., COVAS, J.A., Evolução da morfologia de fases de blendas PA6/AES em extrusora de dupla rosca e moldagem por injeção, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 15, 176-185, 2005.

CALLISTER JR., W. D., Materials Science and Engineering An Introduction, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000.

CANEVAROLO Jr., S. V., Técnicas de Caracterização de Polímeros, p. 405-417, Artliber Editora, São Paulo, 2004.

CANFORA, L., FILIPPI, S., LA MANTIA, P., Injection moldability and properties of compatibilized PA6/LDPE blends, Polymer Engineering and Science, 44, 1732-1737, 2004.

CHAPLEAU, N.; FAVIS, B.D. & CARREAU, P.J.,Measuring the interfacial tension of polyamide/polyethylene and polycarbonate/polypropylene blends: effect of temperature. Polymer, 41, 6695-6698, 2000.

CHIONO, V., FILIPPI, S., YORDANOV, H., MINKOVA, L., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. III: ethylene – glycidyl methacrylate copolymer. Polymer, 44, 2423-2432, 2003.

COLLYER, A. A., Rubber Toughened Engineering Plastics, Chapman & Hall, 1994.

DAGLI, S. S., XANTHOS, M., BIESENBERGER, J. A., Kinetic studies and process analysis of reactive compatibilization of nylon 6/polypropylene blends, Polymer Engineering and Science, 34, 1720-1730, 1994.

DEDECKER, K. & GROENINCKS, G., Reactively compatibilized polymer blends: Interfacial chemical reactions during melt extrusion, Pure & Applied. Chemistry, 70, 1289-1293, 1998.

DELABY, I., ERNST, B., FROELICH, D., MULLER, R., Droplet deformation in immiscible polymer blends during transient uniaxial elongational flow, Polymer Engineering and Science, 36, 1627-1635, 1996.

ELEMANS, P. H. M., JANSSEN, J. M. H., MEIJER, H. E. H., The measure of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method, Journal of Rheology, 34, 1311-1325, 1990.

FILLIPI, S., CHIONO, V., POLACCO, G., PACI, M., MINKOVA, L. I., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends: I - Ethylene acrylic acid copolymers. Macromolecular Chemistry and Physics, 203, 1512-1525, 2002

FOLKES, M.J. & HOPE, P.S. Polymer Blends and Alloys. London: Chapman & Hall. 1993.

GRASSI, V. G. & FORTE, M. M. C., Aspectos morfológicos e estrutura-propriedades de poliestireno de alto impacto, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, 158-168, 2001.

GRELLMANN, W. & SEIDLER, S., Deformation and Frature behavior of Polymers, Springer, 2001.

HALLDÉM, A.; DERISS, M.J. & WESSLÉN, B., Morphology of LDPE/PA-6 blends compatibilized with poly (ethylene-graft-ethylene oxide)s. Polymer, 42, 8743-8751, 2001.

IDE, F. & HASEGAWA, A., Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and styrene using the reaction of polymer, Journal of Applied Polymer Science, 18, 963-974, 1974.

JIANG, C., FILIPPI, S., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: Maleic anhydride grafted polyethylenes, Polymer, 44, 2411-2422, 2003.

KELAR, K. & JURKOWSKI, B., Preparation of functionalized low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend of polyamide 6". Polymer, 41, 1055-1062, 2000.

KELAR, K., CIESIELSKA, D., JURKOWSKI, B., The effect of compatibilizers on the properties of polyethylene / polyamide 6 blends, Polimeri(Poland), 40, 298-302, 1995.

KIM, B. K., PARK, S. Y., PARK, S. J., Morphological, thermal and rheological properties of blends: Polyethylene/Nylon 6, Polyethylene/Nylon 6/(maleic anhydride grafted polyethylene) (gPE) and gPE/Nylon 6, European Polymer Journal, 27, 349-354, 1991.

KOHAN, M.I. Nylon Plastics Handbook. Hanser Publishers. 1995.

KOULOURI, E. G., GEORGAKI, A. X., KALLITSIS, Reactive compatibilization of aliphatic polyamides with functionalized polyethylenes, Polymer, 38, 4185-4192, 1997.

KUDVA, R. A., KESKKULA, H., PAUL, D.R., Compatibilization of Nylon 6/ABS blends using glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymers, Polymer, 39, 2447-2460, 1998.

KUDVA, R. A., KESKKULA, H., PAUL, D.R., Morphology and mechanical properties of compatibilized Nylon 6 /Polyethylene blends, Polymer, 40, 6003-6021, 1999.

LA MANTIA, F. P. & MONGIOVI, C., Thermomechanical degradation of compatibilized and uncompatibilized nylon 6 / polypropylene blends, Polymer Degradation and Stability, 66, 337-342, 1999.

LIPATOV, Y.S., & NESTEROV, A. E., Thermodynamics of Polymer Blends: Polymer Thermodynamics Library Vol. 1, CRC Press, 1998.

MEIER-HAACK, J., VALKO, M., LUNKWITZ, K., BLEHA, M., Microporous Membranes from Polyolefin-Polyamide blends materials, Desalination, 163, 215-221, 2004.

MIGLER, K. B., String formation in sheared polymer blends: Coalescence, break-up, and finite size effects, Physical Review Letters, 86, 1023-1026, 2001.

MINKOVA, L.; YORDANOV, Hr. & FILIPPI, S., Characterization of blends of LDPE and PA6 functionalized polyethylenes. Polymer; 43: p. 6195-6204, 2002.

OHSSON, B., HASSANDER, H., TÖRNELL, B., Effect of the mixing procedure on the morphology and properties of compatibilized polypropylene/polyamide blends, Polymer, 39, 4715-4721, 1998.

PAUL, D.R and NEWMAN, S. Polymer Blends. New York: Academic Press. 1978. vol. 1 e2.

RABELLO, M. S., Aditivação de Polímeros, p. 246-255, Artliber Editora, São Paulo, 2000.

RAVAL, H., DEVE, S., SINGH, Y. P., MEHTA, M. H., Relationship between morphology and properties of polyamide-6 and low-density polyethylene blends: Effect of the addition of functionalized low-density polyethylene, Polymer, 32, 493-500, 1991.

RODIC, M. & HRYMAK, A. N., Conference Proceedings, Volume 1 ~ Processing, p. 998, ANTEC 2000, May 7-11, 2000, Orlando, Florida.

ROEDER, J., OLIVEIRA, R. V. B., GONÇALVES, M. C., SOLDI, V., PIRES, A. T. N., Polypropylene/Polyamide 6 blends: influence compatibilizing agent on interface domains, Polymer Testing, 21, 815-821, 2002).

SCAFFARO, R., LA MANTIA, F.P., CANFORA, L., POLACCO, G., FILIPPI, S., MAGAGNINI, P., Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with an ethylene-acrylic acid copolymer and low molar mass bis-oxazoline, Polymer, 44, 6951-6957, 2003.

SOUZA, A.M.C. & DEMARQUETTE, N. R., Comportamento viscoelástico linear e morfologia de blendas de PP/HDPE, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 11, 201-212, 2001.

SUNDARARAJ, U & MACOSKO, C. W., Drop breakup and coalescence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilization, Macromolecules, 28, 2647-2657, 1995.

SHONAIKE, G. O., & SIMON, G. P., Polymer Blends and Alloys, Marcel Dekker, Inc., 1999.

SILVA, E.F. & SOARES, B.G., Polyethylene / Polyamide 6 Blends containing Mercapto-modified EVA, Journal of Applied Polymer Science, 60, 1687-1694, 1998.

TZOGANAKIS, C. Reactive Extrusion of Polymers: A Review. Advances in Polymer Technology. 9(4), 321-330, 1989.

UTRACKI, L.A. History of Commercial Polymer Allloys and Blends (from a perspective of the Patent Literature). Polymer Engineering and Science. 35(1), 2-17, 1995.

UTRACKI, L.A. Polymer Alloys and Blends: Themodynamics and Rheology. New York: Hanser. 1989.

UTRACKI, L.A. Polymer Blends Handbook Vol. 1, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, , p. 123; 339, 2002.

VALENZA, A.; GEUSKENS, G. & SPADARO, G., Blends of polyamide 6 and liner low density polyethylene functionalized with methacrylic acid and derivatives. European Polymer Journal, 33, 957-962, 1997.

WEI, Q., CHIONNA, D., PRACELLA, M., Reactive compatibilization of PA6/LDPE blends with glycidyl methacrylate funcionalized polyolefins. Macromolecular Chemistry and Physics, 206, 777-786, 2005.

WU, S., Formation of disperse phase in incompatible polymer blends: Interfacial and rheological effects, Polymer Engineering and Science, 27, 335-343, 1987.

XANTHOS, M. Reactive extrusion: principles and practice. New York: Oxford University. Press, P. 304, 1992.

ANEXO A

C FT 003 FICHA TÉCNICA VERSÃO 01

TECHNYL C 216

Descrição	**TECHNYL C 216** é uma poliamida 6 de média viscosidade com aditivos para desmoldagem.	**Cores:** é comercializado nas cores natural, preta e, sob demanda, uma ampla gama de cores.
Propriedades Principais	**TECHNYL C 216** apresenta as seguintes propriedades: • Resistência à abrasão • Inércia química • Resistência térmica	
Moldagem	Para a moldagem por injeção do **TECHNYL C 216** sugerimos as seguintes regulagens: • **Temperatura do cilindro:** zona de alimentação: 220° - 230° C zona de compressão: 225° - 235°C zona de homogeneização: 230° - 240°C bico: 225° - 235°C • **Temperatura do molde:** 80° - 100°C	
Aplicações	São indicados para peças que onde boas propriedades mecânicas, bom aspecto superficial e resistência química são exigidos.	
Acondicionamento	O produto é entregue em embalagem de 25 Kg estanque pronta para uso.	
Segurança	Se necessário solicite a ficha de segurança do produto.	

Rhodia
Engineering Plastics

TECHNYL C 216

Principais características (valores medidos a 23°C)

	Propriedades	Normas	Unidades	Eh 0	Eh 50
Físicas/Térmicas	Peso específico	ASTM D 792	g/cm³	1,14	-
	Absorção de água - 24 horas a 23°C	ISO 62	%	1,3	-
	Ponto de fusão	ASTM D 3417	°C	222	-
	Temperatura de deformação sob carga:				
	- a 0,45 MPa	ISO 75-2	°C	185	-
	- a 1,80 MPa	ISO 75-2	°C	80	-
Comportamento ao fogo	Inflamabilidade a 0,4 mm	UL 94	-	V2	-
	Índice de oxigênio	ISO 4589	%	-	-
Mecânicas	**TRAÇÃO**	ISO R 527			
	Módulo de elasticidade		MPa	3400	3000
	Resistência na força máxima		MPa	85	45
	Alongamento na ruptura		%	120	270
	FLEXÃO	ISO 178			
	Módulo de elasticidade		MPa	2800	1000
	Resistência na carga máxima		MPa	115	40
	RESISTÊNCIA AO IMPACTO				
	Charpy com entalhe	ISO 179	kJ/m²	5	14
	Charpy sem entalhe	ISO 179	kJ/m²	NQ	NQ
	Izod com entalhe	ISO 180	kJ/m²	4,5	75
	Izod sem entalhe	ISO 180	kJ/m²	-	-
Elétricas	Resistividade transversal	CEI 93	$10^{14}\Omega$cm	10	0,001
	Rigidez dielétrica	CEI 93	kV/mm	18	-
	Fator de dissipação dielétrica δ - 1MHz	CEI 250	-	0,021	0,12
	Permissividade relativa ξr - 1MHz	CEI 250	-	3,6	4,1
	Resist a corrente de caminhamento KC	CEI 112	V	600	-

C FT 003 Setembro/1998 Versão 01

As informações contidas neste documento são de boa fé. São baseadas na extensão do melhor conhecimento dos nossos produtos e em testes realizados em nossos laboratórios. Estas informações podem ser utilizadas somente como indicativos e não devem ser de nenhuma maneira interpretados como um compromisso formal ou como qualquer garantia da nossa parte. Portanto, as propriedades dos nossos produtos processados sob suas condições operacionais, devem ser determinadas com testes criteriosos realizadas em seus laboratórios.

Rhodia
Engineering Plastics

Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.
Estrada Galvão Bueno, 5.505 - Bairro Batistini - São Bernardo do Campo - SP - Brasil
CEP: 09842-080 - Tels.: 55 - 011 - 4358-7721 - Fax.: 55 - 011 - 4358-7742
e-mail: info@technyl.com.br - Home page: www.rhodiapoliamida.com.br

ANEXO B

Braskem **Folha de Dados do Produto**
Rev. 1 - 26/07/2002

Polietileno de Baixa Densidade — PB-208

Descrição

O PB-208 é uma resina produzida sob alta pressão, em reator autoclave. Peças injetadas com esta resina apresentam elevada flexibilidade.

Aditivação

-Não contém aditivo

Aplicações

Tampas e peças de grande área plana
Moldagem por injeção

Processo

Moldagem por Injeção

Propriedades de Controle

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190° C/2,160Kg)	D-1238	g/10 min	22
Densidade	D-1505	g/cm³	0,923

Propriedades Típicas

Propriedades de Referência de Placa[a]

	Método ASTM	Unidades	Valores
Tensão de Ruptura	D-638	MPa	8
Alongamento de Ruptura	D-638	%	83
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	88
Tensão de Escoamento	D-638	MPa	11
Módulo Secante 1%	D-638	MPa	209
Dureza Shore A/D	D-2240	-	93/49
Resistência a Quebra sob Tensão Ambiental [b]	D-1693	h/50%f	1
Brilho - Ângulo 60°	D-2457	%	7,8

(a) Placa moldada por compressão pelo Método ASTM D-1928, procedimento C
(b) Ensaio realizado em 3mm, sem entalhe, 100% IGEPAL, à temperatura ambiente.

Condições de Processamento Recomendadas

Moldagem por Injeção
-Temperatura de Trabalho.....160 a 230°C
-Temperatura do Molde.....5 a 25°C

Observações Finais

ANEXO C

Braskem

Folha de Dados de Produto
Rev. 1 - 14/08/2002

Polietileno de Alta Densidade — JV 060U

Descrição

A resina JV 060U é um Polietileno de Alta Densidade, copolímero monomodal. Apresenta boa processabilidade, alta rigidez, estabilidade dimensional e resistência mecânica, boa resistência ao impacto.

Aditivação

Antioxidante
Anti UV
Anti-ácido

Aplicações

Especialmente aditivada para maior proteção contra degradação à radiação ultravioleta do sol e é indicada para as seguintes aplicações: tampas, peças técnicas e ou de grandes dimensões, baldes industriais, containers, garrafeiras, engradados para uso agropecuário, capacetes de segurança, artigos esportivos, caixas para uso industrial e transporte, estrados e paletes, baldes e cestos para lixo.

Processo

Moldagem por Injeção

Propriedades Físicas

	Métodos ASTM	Unidades	Faixa de Especificação
Índice de Fluidez (190°C/2,16Kg)	D-1238	g/10min	6,1 - 8,0
Densidade	D-1505 / D-792	g/cm³	0,955 - 0,959
Distribuição de Peso Molecular	-	-	estreita

Propriedades Típicas

	Método ASTM	Unidades	Valores
Resistência à Tração no Escoamento ***	D-1708	MPa	26
Alongamento Final ***	D-1708	%	≥900
Resistência ao Impacto Izod	D-256	J/m	55
Resistência ao Fendilhamento por Tensão Ambiental**	D-1693-A	h	2,5
Ponto de Fusão	D-3418	°C	131
Temperatura de Deflexão Térmica 0,45 MPa	D-648	°C	71
Temperatura de Deflexão Térmica 1,81 MPa	D-648	°C	50
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	125

ANEXO D

Polybond® 1009

Acrylic acid grafted PE
Crompton

Product Description:

Polybond® 1009 is an acrylic acid grafted polyethylene offering good adhesion to a many substrates including aluminum, stainless steel and tin plated steel. It is also recommended for coupling of fillers in polyethylene composites.

Physical Properties:

PROPERTIES	TYPICAL VALUES	METHOD
Physical Form	Pellets	
Melt Flow Rate (190/2.16):	5 g/10 min	ASTM D1238
Density at 23°C:	0.95 g/cc	ASTM D792
Acrylic Acid Level:	6 weight %	
Melting Point:	127°C	(DSC)

Product Contact

ANEXO E

Polybond® 3009

Maleic anhydride grafted HDPE
Crompton

Product Description:

Polybond® 3009 is a maleic anhydride grafted high density polyethylene recommended for coupling of glass, mica, ATH, wood fiber and other fillers such as in polyethylene composites. It is also recommended as a compatibilizer for PE blends with polar polymers such as nylon and EVOH.

Physical Properties:

PROPERTIES	TYPICAL VALUES	METHOD
Physical Form	Pellets	
Melt Flow Rate (190/2.16):	5 g/10 min	ASTM D1238
Density at 23°C:	0.95 g/cc	ASTM D792
Maleic Anhydride Level:	1.0 weight %	
Melting Point:	127°C	(DSC)

Product Contact

LOTADER® GLYCIDYL METHACRYLATE (GMA)

Base	Grades	Melt Index (g/10 min)	Melting Point (°C/°F)	Vicat Point (°C/°F)	Ester Content (%)	Glycidyl Methacrylate Content (%)	Tensile Strength at Break (Mpa/PSI)	Elongation as Break (%)	Hardness Shore A	Hardness Shore D
E-GMA	AX8840	5	105/221	87/189	0	8	8/1160	420	92	-
E-MA-GMA	AX8900	6	60/140	<40/<104	25	8	4 / 600	1100	64	18
	AX8920	6	63/145	<40/<104	28	1	7.5/1090	800	75	22
	AX8950	85	71/160	<40/<104	15	9	2.8/400	450	63	-
Test Method		ASTM D 1238	D.S.C.	ASTM D 638	IR	IR	ASTM D 638		ASTM D 2240	

For more information: visit www.lotader.com

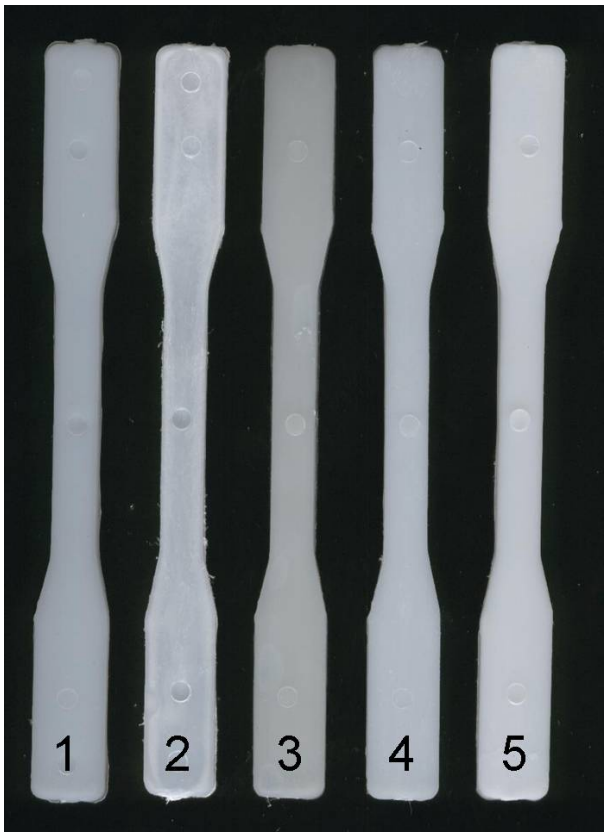
June 2004

ARKEMA

ANEXO F

APÊNDICE A

Corpos de Provas das Blendas de PA6/PEBD preparadas por Injeção



1 – PA6

2 – PA6/PEBD

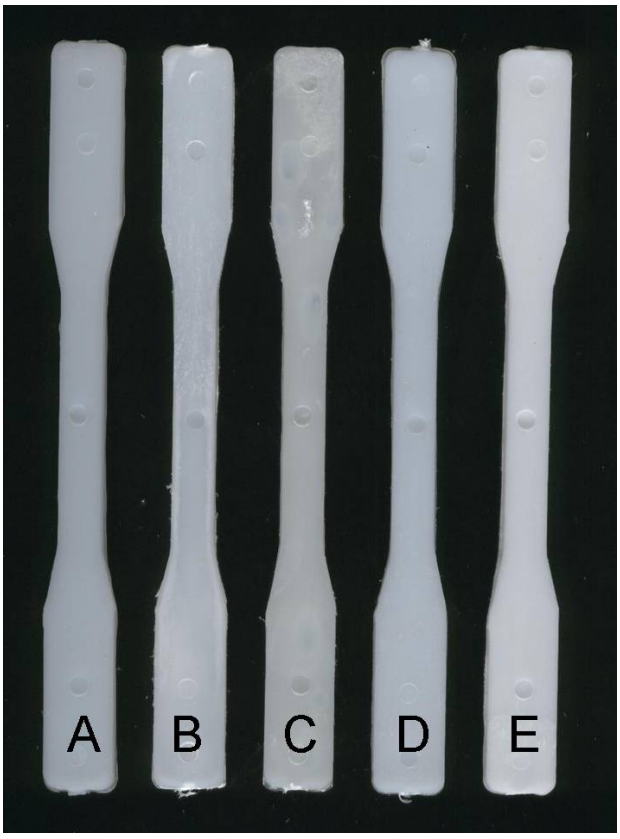
3 – PA6/PEgAA/PEBD

4 – PA6/PEgMA/PEBD

5 – PA6/EMA-GMA/PEBD

APÊNDICE B

Corpos de Prova das Blendas de PA6/PEAD preparadas por Injeção



A – PA6

B – PA6/PEAD

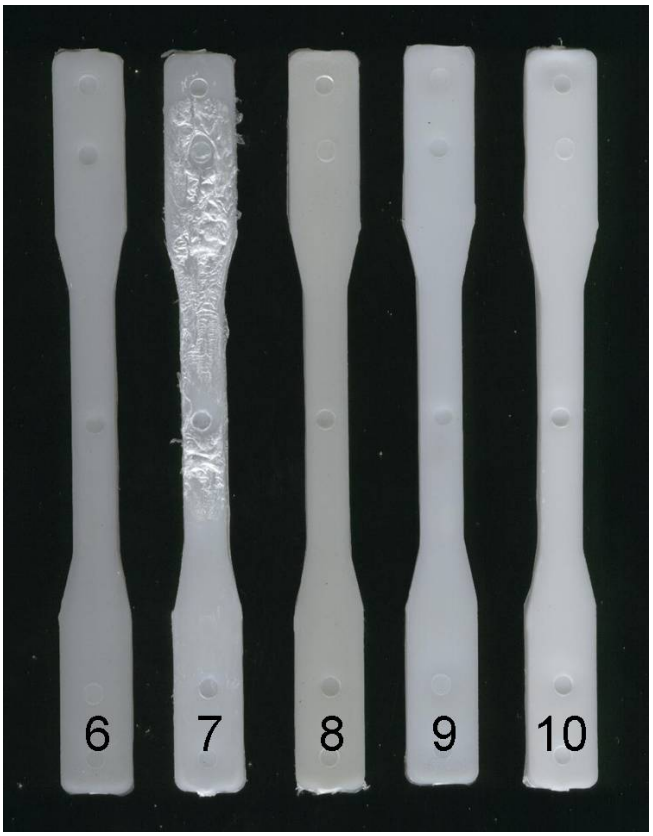
C – PA6/PEgAA/PEAD

D – PA6/PEgMA/PEAD

E – PA6/EMA-GMA/PEAD

APÊNDICE C

Corpos de prova das blendas de PA6/PEBD preparadas por Extrusão seguida de Injeção



6 – PA6

7 – PA6/PEBD

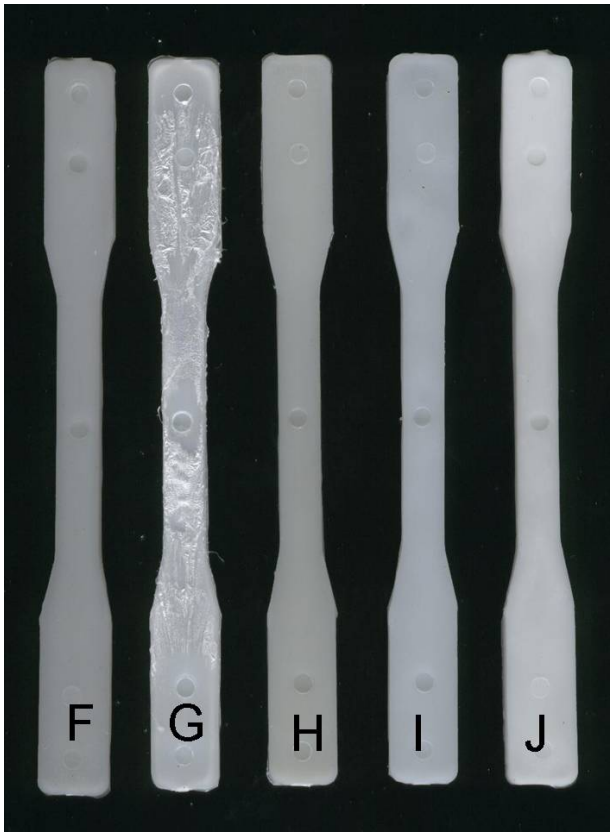
8 – PA6/PEgAA/PEBD

9 – PA6/PEgMA/PEBD

10 – PA6/EMA-GMA/PEBD

APÊNDICE D

Corpos de prova das blendas de PA6/PEAD preparadas por Extrusão seguida de Injeção



F – PA6

G – PA6/PEAD

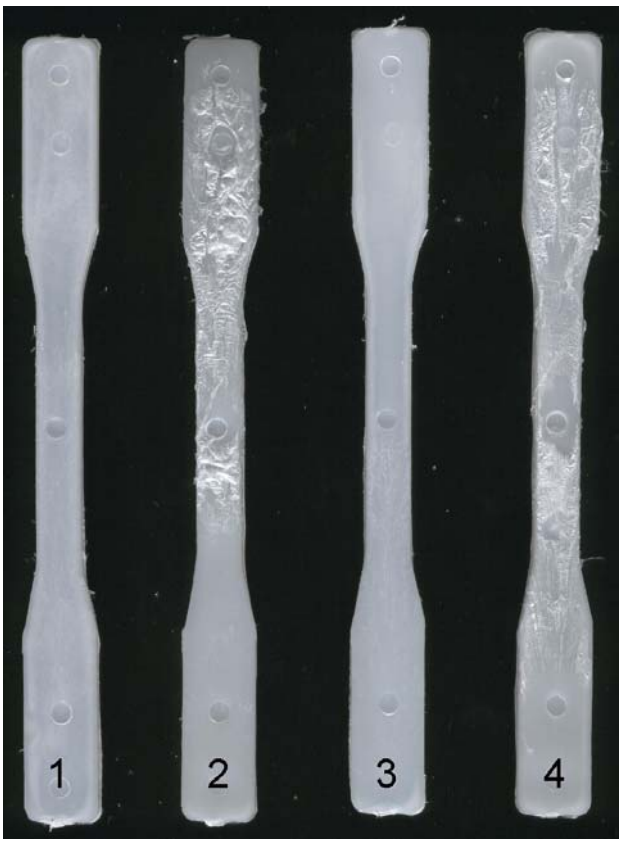
H – PA6/PegAA/PEAD

I – PA6/PEgMA/PEAD

J – PA6/EMA-GMA/PEAD

APÊNDICE E

Corpos de prova das blendas de PA6/PE preparadas por Injeção e Extrusão seguida de Injeção



1 – PA6/PEBD (Injeção)

2 – PA6/PEBD (Extrusão seguida de Injeção)

3 – PA6/PEAD (Injeção)

4 – PA6/PEAD (Extrusão seguida de Injeção)

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo