

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA DE
POLIPROPILENO/NYLONS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Laura Berasain Gonella

Porto Alegre

2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA DE POLIPROPILENO/NYLONS

Laura Berasain Gonella

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Orientador:

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Co-orientador:

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **Compatibilização de blendas de polipropileno/nylons**, elaborada por Laura Berasain Gonella, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Prof. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Prof. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Agradecimentos

- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela grande orientação e disposição sempre demonstrados.
- Ao Prof. Dr. Nilo Sérgio Cardozo Medeiros, pela valiosa co-orientação deste trabalho e pelo apoio sempre demonstrados.
- Aos meus pais, Juan Manuel e Alma pelo grande incentivo, confiança e amor durante todo esse período. Aos meus irmãos, Ismael e Juan Pablo pela apoio e pela amizade.
- À Adriana Tedesco, pelo treinamento, pelo apoio, pela amizade e indispensável ajuda em todos os momentos desta dissertação.
- Aos professores membros da banca examinadora: Dr. Cesar Liberato Petzhold, Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall e Dra. Isabel Cristina Tessaro, por sua atenção, disposição e contribuição.
- Ao Odoaldo Rochfort Neto, pelo treinamento, pela amizade e ajuda nas análises de DSC.
- À Fabiana Mendes, pela amizade e auxílio no Origin.
- À Míriam e à Francis, do Centro de Microscopia, pela realização das análises de SEM.
- À Hilda Trindade e Leonardo A. Vignol pela realização dos ensaios reológicos das minhas amostras.
- À June Scharnberg, pelo auxílio nas referências bibliográficas pela Norma da ABNT.
- A Profa. Sônia Marli Bohrz Nachtigall, pela amizade e colaboração.
- Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pela colaboração e apoio no Haake.
- A todos os colegas do Laboratório K-212, pelo apoio e colaboração.
- Aos meus amigos Adriana Tedesco, Adriana Vollmer, Adriana Wassermann, Afonso Henrique de Oliveira Félix, Ana Paula Oliveira, Andréia Marins, Bianca Hartwig Seyffert, Carlota Maurano, Claren Moura Martins, Cristina Cordella, Daniela Fontana, Eduardo Gaspar Franzen Ferreira, Fabiana Mendes, Flávia Molardi de Filippis, Felipe W. Frabris, Karina Moita de Almeida, Gabriela e

Leandro Straatmann, Gabriela Vargas, Leandro Porto Lusa, Leticia Espíndola, Luciano e Astrid Farina, Márcia Schultz, Maria Fernanda de Laquila Tartoni, Odoaldo Rochfort Neto, Ricardo Duraisk, Rodrigo Gobbo, Roger Godolphin, Tiago Mohr e demais colegas do Mestrado, pela amizade, apoio e incentivo, muito importantes durante todo este período.

- Aos meus amigos Ana Maria Estrela, Ana Teresa Vidal, Eliziannia e Marcelo Machado, Elóisa Castro, Flia Oliveira, Flia Rodriguez, Flia Vianna, Gilda Galvão de Freitas, Maria Iolanda Avelino Pereira, Luciano Stertz, Luiz Carlos A. Menezes, Marcelo Raseira, Márcia Elisa De Moura Madeira, Maria Esther e Ricardo Hernández, Maurício Terra, Rita Leal, Rita Neves e demais amigos de Pelotas e Montevideú, pela amizade e apoio.
- Agradeço a todos os funcionários e os professores do departamento de Engenharia Química pelo apoio e excelente convívio.
- À De Millus S.A, pela doação do nylon 6.
- À OPP Petroquímica, pela doação do polipropileno e pela possibilidade da confecção dos corpos de prova para a reologia.
- À Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.
- Ao PADCT, FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.

Trabalhos Apresentados em Congresso

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados em:

- 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado/IX International Macromolecular Colloquium/2001. Apresentação do trabalho: “Reologia de blendas de nylon com polipropileno”;
- 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado/IX International Macromolecular Colloquium/2001. Apresentação do trabalho: “Efeito comparativo do tipo de nylon em blendas com polipropileno compatibilizada com PP-MA”.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

AA: ácido acrílico

B215: Antioxidante, procedência Ciba, constituído por Irganox 1010 e Irgafós 168
(1:2)

DGP: Peróxido de dicumila

DSC: Calorimetria diferencial de varredura

E: Módulo de elasticidade

EPR: Borracha de etileno-propileno

EPDM: Borracha de etileno-propileno-dieno

F: Grau de funcionalização

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier

GMA: metacrilato de glicidila

MA: anidrido maleico

Ny: Nylon

N6: Nylon 6

N6,6: Nylon 6,6

N6,9: Nylon 6,9

N6,10: Nylon 6,10

N6,12: Nylon 6,12

Ny-PP-MA: Polipropileno graftizado com nylon

PA: Poliamida

PE: Polietileno

PP/Ny: Blenda binária ou não compatibilizada

PP/PP-MA/Ny: Blenda ternária ou compatibilizada

PP: Polipropileno

PP-MA: Polipropileno modificado com anidrido maleico

PVC: Poli(cloreto de vinila)

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

T: Temperatura

T_c : Temperatura de cristalização

T_g : Temperatura de transição vítrea

T_m : Temperatura de fusão

X_c : Grau de cristalinidade.

ΔG_m : Variação molar da energia livre de mistura

ΔH_m : Variação molar da entalpia de mistura

ΔS_m : Variação molar da entropia de mistura

X_c : Grau de cristalinidade

$\eta(\dot{\gamma})$: Viscosidade em regime estacionário

$\eta^*(\omega)$: Viscosidade em regime oscilatório

η^* : Viscosidade complexa em cisalhamento

ϵ : Deformação no ponto de ruptura

ω : Frequência

σ : Tensão no ponto de ruptura

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento

\overline{M}_n : Peso molecular numérico médio

[COOH]: concentração de grupos terminais carboxílicos do nylon

[NH₂]: concentração de grupos terminais amino do nylon

Resumo

Neste trabalho foi realizada uma avaliação do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MA) como agente compatibilizante nas blendas de polipropileno (PP) com os nylons 6, 6,6, 6,9, 6,10 e 6,12. A modificação química do polipropileno com anidrido maleico (MA) foi feita através de reação radicalar no estado fundido, utilizando-se peróxido de dicumila (DCP) como iniciador. As reações foram realizadas em câmara de mistura com monitoramento do torque. Os PP-MA foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho.

As blendas binárias foram preparadas na proporção PP/nylon de 70/30 e as misturas ternárias PP/PP-MA/Ny na proporção de 63/7/30, variando-se o tipo de nylon e o teor de incorporação de MA no PP. Para a produção das misturas ternárias foram utilizados três PP-MA com porcentagens de incorporação diferentes (0,34%, 0,46% e 0,81% p/p). Todas as blendas foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura, análise das propriedades mecânicas e reológicas.

Os resultados demonstraram que a adição do agente compatibilizante PP-MA provoca alterações na morfologia das blendas, indicadas pela redução do tamanho e a melhor dispersão das partículas dispersas na matriz de PP. Por outro lado, os resultados das propriedades mecânicas das blendas ternárias foram melhores do que das blendas binárias. Além disso, nas análises térmicas e reológicas é notório o indício da interação entre as fases causado pelo compatibilizador.

Foi realizado o estudo do efeito do tipo de nylon nas blendas PP/PP-MA/Ny. Estas blendas foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura, propriedades mecânicas e reológicas. Na análise reológica foram realizados os testes para os nylons N6, N6,9 e N6,10. Para os nylons N6,6 e N6,12 não foi possível fazer as medidas de viscosidade. Os resultados demonstraram que para os teores de 0,34 e 0,46 g% de MA no PP, o nível de dispersão final segue o fator da reatividade dos grupos terminais amino do nylons. Assim, a ordem de aumento de dispersão para as blendas com os nylons foi de N6,9, N6 e N6,10. Este comportamento foi confirmado na análise morfológica. Para o teor de 0,81 g%, a dispersão foi afetada pelo quociente das viscosidades, obedecendo a ordem esperada para os nylons 6,10, 6,9 e 6 e suas blendas.

Abstract

In this work was accomplished an evaluation of the chemical modification of polypropylene with maleic anhydride (PP-MA) as compatibilizing agent in the blends of the polypropylene (PP) with the nylons 6, 6,6, 6,9, 6,10 and 6,12. The chemical modification of the polypropylene with maleic anhydride (MA) was performed the radical reaction in the melt using dicumyl peroxide (DCP) as initiator. The reactions were accomplished in internal mixer monitoring the torque.

The binary blends were prepared using the PP/nylon ratio 70/30 and the ternary mixtures PP/PP-MA/Ny 63/7/30. The effect of the nylon type and the MA incorporated onto PP was evaluated. In the mixtures, three PP-MA with different percentages of MA (0,34%, 0,46% and 0,81% p/p) were used. All the blends were characterized by differential scanning calorimetry, scanning electron microscopy, mechanical and rheological analysis.

The results showed that the addition of the compatibilizing agent PP-MA causes alterations in the morphology of the blends, indicated by the reduction of the particle size and by its better dispersion in the PP matrix. The ternary blends presented better mechanical properties than the binary blends. In the thermal and rheological analysis it was notorious the indication of the interaction between the phases caused by the compatibilizing agent.

The rheological analysis were accomplished only for the nylons N6, N6,9 and N6,10, for the others nylons N6,6 and N6,12 it was not possible to realize the viscosity measurements. The results showed that for 0,34 and 0,46 g% of MA onto PP, the level of final dispersion follows the factor of the reactivity of the amino terminal groups of the nylons, the order of blend dispersion increased from N6,9, N6 to N6,10, and this behavior was confirmed in the morphologic analysis. For 0,81 g%, the dispersion was affected by the ratio of the viscosities and the order was as follow: nylons 6,10, 6,9 and 6.

Sumário

Trabalhos apresentados em Congresso.....	vi
Lista de abreviaturas e símbolos.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
Sumário.....	xi
Índice de figuras.....	xiii
Índice de esquemas.....	xiii
Índice de tabelas.....	xiii
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Polipropileno.....	2
1.2. Poliamidas.....	2
1.3. Blendas poliméricas.....	3
1.3.1. Conceito.....	3
1.3.2. Importância.....	4
1.3.3. Características morfológicas.....	4
1.3.4. Características reológicas.....	6
1.3.5. Termodinâmica de blendas.....	9
1.3.6. Compatibilização de blendas poliméricas.....	11
1.3.6.1. Agente compatibilizante.....	11
1.3.6.2. Processamento reativo.....	13
1.3.6.3. Funcionalização de poliolefinas.....	14
1.3.6.3.1. Monômeros e iniciadores para a funcionalização de poliolefinas.....	16
1.3.6.3.2. Funcionalização do polipropileno com anidrido maleico.....	18
1.3.7. Blendas de polipropileno e nylon.....	21
CAPÍTULO 2- OBJETIVOS.....	25
CAPÍTULO 3- PARTE EXPERIMENTAL.....	26

3.1.	Polímeros, reagentes e solventes.....	26
3.2.	Equipamentos utilizados.....	27
3.3.	Funcionalização do polipropileno.....	27
3.3.1.	Reações.....	27
3.3.2.	Purificação.....	28
3.3.3.	Determinação do grau de funcionalidade.....	28
3.3.4.	Recristalização do anidrido maleico.....	28
3.4.	Blendas de PP com os N6, N6,6, N6,9, N6,10 e N6,12.....	29
3.4.1.	Preparação das blendas.....	29
3.4.2.	Caracterização.....	29
3.4.2.1.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	29
3.4.2.2.	Propriedades mecânicas.....	30
3.4.2.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	31
3.4.2.4.	Análise reológica.....	31
3.4.2.5.	Determinação dos grupos terminais e do peso molecular dos nylons.....	31
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....		33
4.1.	Caracterização dos nylons.....	33
4.2.	Síntese do agente compatibilizante.....	34
4.3.	Blendas de PP com Nylons.....	35
4.3.1.	Comportamento Térmico.....	35
4.3.1.1.	Efeito do teor de incorporação do MA e do tipo de nylon utilizado nas blendas de PP/Nylons.....	36
4.3.2.	Análises Morfológica e Reológica.....	44
4.3.2.1.	Efeito do teor de incorporação do MA e do tipo de nylon utilizado nas blendas de PP/Nylons.....	44
4.3.3.	Propriedades Mecânicas.....	54
4.3.3.1.	Efeito do teor de incorporação do MA e do tipo de nylon utilizado nas blendas de PP/Nylons.....	56

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES.....	60
CAPÍTULO 6- PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

Índice de esquemas

Esquema 1: Reações de graftização ou reticulação do PE.....	15
Esquema 2: Mecanismo de funcionalização do PP com MA.....	20
Esquema 3: Reação do PP graftizado com MA com os grupos terminais amino do nylon...22	

Índice de figuras

Figura 1: Morfologias esquemáticas das blendas de polímero A e o polímero B.....	5
Figura 2: Geometria dos reômetros de placas paralelas e cone placa.....	7
Figura 3: Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento de vários polipropilenos.....	8
Figura 4: Inserção do agente compatibilizante nas fases A e B da blenda polimérica.....	12
Figura 5: Curva de calibração para a determinação do grau de funcionalização.....	21
Figura 6: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,6.....	37
Figura 7: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6.....	38
Figura 8: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,9.....	38
Figura 9: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,10.....	39
Figura 10: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,12.....	39
Figura 11: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,6.....	40

Figura 12: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6.....	41
Figura 13: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,9.....	41
Figura 14: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,10.....	42
Figura 15: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,12.....	42
Figura 16: Fotomicrografias das blendas binárias e ternárias de PP/N6,6.....	45
Figura 17: Fotomicrografias das blendas binárias e ternárias de PP/N6.....	46
Figura 18: Fotomicrografias das blendas binárias e ternárias de PP/N6,9.....	47
Figura 19: Fotomicrografias das blendas binárias e ternárias de PP/N6,10.....	48
Figura 20: Fotomicrografias das blendas binárias e ternárias de PP/N6,12.....	49
Figura 21: Curvas de $\eta^* \times \omega$ para o PP e os nylons N6, N6,9 e N6,10 a 240°C.....	50
Figura 22: Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6-xx.....	52
Figura 23: Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6,9-xx.....	52
Figura 24: Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6,10-xx.....	53
Figura 25: Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6,12-xx.....	53
Figura 26: Curvas de tensão versus deformação para os cinco tipos de nylons.....	56
Figura 27: Efeito da incorporação em massa de MA na tensão na ruptura das blendas de PP/PP-MA/Ny.....	57
Figura 28: Curvas de tensão versus deformação para as blendas compatibilizadas com 0,46g% de MA no PP para os cinco tipos de nylons.....	58

Índice de tabelas

Tabela 1: ΔH_m^0 das substâncias utilizadas.....	30
Tabela 2: Caracterização dos nylons quanto aos grupos terminais e peso molecular.....	33
Tabela 3: Grau de funcionalização (F) para polipropilenos modificados com MA, a conversão, os torques finais do PP puro e do PP funcionalizado com MA no estado fundido.....	34
Tabela 4: Comportamento térmico das blendas de PP/PP-MA/Nylons.....	36
Tabela 5: Formas cristalinas α e γ dos cinco tipos de nylons.....	37
Tabela 6: Propriedades mecânicas das blendas de PP/PP-MA/Nylons.....	55

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de blendas poliméricas tem sido difundido nestes últimos anos, porque elas representam a oportunidade de combinar as propriedades de seus componentes em um só produto. No entanto, muitos polímeros quando misturados apresentam imiscibilidade entre si, resultando em blendas com propriedades não adequadas para a aplicação industrial. Isto deve-se ao fato que a alta tensão interfacial entre as fases poliméricas resulta na baixa adesão entre estas e em propriedades mecânicas pobres. O uso de um compatibilizante é necessário para atuar na interface, o grupo funcional deste tem a função de reagir com o grupo terminal de uma das fases da mistura, promovendo a miscibilidade entre as fases e, conseqüentemente na melhora das propriedades da blenda. Os agentes compatibilizantes mais comuns são os copolímeros graftizados ou em bloco.

Um exemplo de blendas são as blendas de poliolefinas e nylons. Apesar da ampla extensão de aplicações das poliolefinas, elas apresentam algumas limitações, como a sua apolaridade, a baixa higroscopicidade e tingibilidade. Também, têm pouca dispersão com cargas inorgânicas, como talco e mica, e baixa miscibilidade com polímeros polares como os nylons, termoplásticos de engenharia, restringindo o seu uso em novas tecnologias. Contudo, uma opção interessante de obtenção do agente compatibilizante é a modificação da poliolefina no estado fundido, pela adição de um monômero polar formando um enxerto nesta cadeia. Os monômeros mais utilizados para a modificação de poliolefinas são o anidrido maleico, metacrilato de glicidila e ácido acrílico.

As blendas de nylon com polipropileno funcionalizado com anidrido maleico têm sido bastante estudadas, porque elas aliam as propriedades termomecânicas do nylon com a baixa absorção de umidade, facilidade de processamento e baixos custos do polipropileno. O nylon apresenta dois tipos de grupos terminais amino e carboxílico, porém o grupo anidrido do anidrido maleico reage somente com os grupos terminais funcionais amino. As misturas de PP

com nylon são utilizadas na fabricação de embalagens e componentes automotivos. Seu uso é justificado pelo aumento da resistência mecânica e a solventes.

Na seção seguinte é apresentada a revisão bibliográfica sobre os tópicos mais importantes com relação ao desenvolvimento do trabalho.

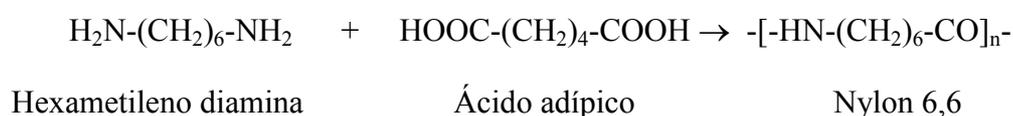
1 Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma poliolefina que tem grande utilização no mercado devido ao seu baixo custo [1,2,3], a facilidade de processamento e a possibilidade de modificação. É um termoplástico e tem como características a alta resistência a produtos químicos e à umidade, baixa densidade e alta inércia química. A facilidade de moldagem tem propiciado o seu crescente uso na indústria automobilística e capacidade de ser produzido com diferentes estruturas morfológicas e moleculares, podendo ser reforçado com grande quantidade de cargas ou com elastômeros [4]. Porém, tem como desvantagens sua apolaridade que restringe sua aplicação [5], baixa resistência à ruptura e ao impacto [3]. Portanto, para melhorar a resistência ao impacto são utilizados a borracha de etileno-propileno (EPR) ou a borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) com poucas ligações cruzadas. Blendas de PP com elastômeros têm sido estudadas com o propósito de melhorar a resistência ao impacto do PP [6]. Essas blendas tem diversas aplicações como em pára-choques de automóveis, carpetes, equipamentos médicos, filmes, recipientes para uso em fornos microondas, etc [7,8,9,10].

1.2 Poliamidas

As poliamidas são plásticos de engenharia, apresentando propriedades termoplásticas [11] e são uma das mais importantes fibras sintéticas. São conhecidas por poliamida (PA) ou pelo nome genérico nylon. As poliamidas contêm um grupo amida (-CONH-) como parte da unidade repetitiva da cadeia principal [8,12] e grupos funcionais terminais amino e/ou carboxílico que podem reagir com vários reagentes. O grupo amino do nylon reage facilmente com o grupo anidrido, ácido e éster [13]. São consideradas geralmente polímeros de condensação, embora elas possam ser formadas através da polimerização por abertura de anel, como é o caso do nylon 6 [12]. Este método de preparação é especialmente importante para poliamidas, no qual os monômeros são lactamas cíclicas, como a ϵ -caprolactama [12].

Para a obtenção das poliamidas os métodos mais comuns são reações entre diácidos e diaminas. Um exemplo seria a obtenção do nylon 6,6 pela reação ácido adípico e hexametileno diamina, mostrado abaixo [12].



As poliamidas alifáticas são identificadas por números que indicam o número de átomos de carbono dos respectivos monômeros. O nome da poliamida vem seguido de dois números, onde o da direita corresponde ao número de átomos de carbono do diácido e o da esquerda ao número de átomos de carbono na diamina de origem. A presença de somente um número indica que o nylon é formado a partir do aminoácido ou da lactama correspondente [12].

Alguns exemplos de poliamidas são a poliamida 6, $[(\text{CH}_2)_5\text{-CO-NH-}]_n$, a poliamida 6,9, $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{-NH-CO}-(\text{CH}_2)_7\text{-CO-}]_n$, a poliamida 6,10, $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{-NH-CO}-(\text{CH}_2)_8\text{-CO-}]_n$ e a poliamida 6,12, $[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{-NH-CO}-(\text{CH}_2)_{10}\text{-CO-}]_n$.

As poliamidas têm como vantagens a resistência térmica e química, resistência à abrasão e ao impacto, flexibilidade e baixa densidades. Porém apresentam limitações como o seu alto custo e facilidade de absorver umidade. São utilizadas em várias aplicações automotivas, peças eletrônicas e elétricas, engrenagens, linhas de pescar, pulseiras de relógio, fibras de meias, capacetes e embalagens [1,14].

Diversas inovações tecnológicas têm sido feitas com as poliamidas com o objetivo de melhorar suas propriedades e aumentar seu campo de aplicação através da adição de cargas reforçantes (como por exemplo, fibra de vidro [15]).

1.3 Blendas poliméricas

1.3.1 Conceito

Blendas poliméricas são misturas físicas ou misturas mecânicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros [16], de forma que entre as cadeias moleculares dos polímeros diferentes só exista interação intermolecular.

Existem poucos polímeros que formam blendas miscíveis, que têm como característica uma transição vítrea (T_g) simples e apresentando uma única fase. A maioria das misturas de polímeros conhecidas são imiscíveis, apresentando duas fases separadas e adesão interfacial pobre, mesmo assim, são preferidas muitas vezes em relação as blendas miscíveis, pois o produto da mistura tem a combinação das propriedades desejadas de ambos os polímeros [17,18,19]. A adesão interfacial entre as fases influencia nas propriedades finais da blenda [17].

Nas blendas imiscíveis, usualmente há a necessidade de agente compatibilizante para melhorar o seu desempenho. Com o auxílio do agente compatibilizante as misturas irão apresentar redução da tensão interfacial entre as fases, proporcionando o aumento da adesão entre estas e uma dispersão mais fina, melhorando as propriedades mecânicas da mistura [16]. A

obtenção de propriedades físicas e mecânicas satisfatórias nas blendas depende da sua morfologia, a qual depende da composição da blenda, da adesão entre as fases e das propriedades viscoelásticas dos compostos [18].

Como exemplo de blendas poliméricas comerciais miscíveis, tem-se a mistura de PVC com borracha nitrílica que tem como principal vantagem a plastificação permanente do PVC. A aplicação desta mistura é no isolamento de fios e cabos e em embalagens de alimentos. Por outro lado, a maioria das blendas poliméricas comerciais são de componentes imiscíveis. Um exemplo é a mistura de PP e EPDM que têm como vantagem a tenacidade do PP e melhor resistência ao impacto. Sua aplicação é em pára-choques, tubos e gaxetas.

1.3.2 Importância

As blendas poliméricas têm aumentado sua popularidade no estudo da ciência de polímeros e na indústria durante estes últimos trinta anos [20]. A crescente produção de blendas poliméricas é devido principalmente ao baixo custo do produto gerado e a combinação das propriedades específicas de ambos os polímeros em um só produto [20,21,22,23], o que as torna uma solução versátil e econômica. Entre os pontos de interesse no estudo de blendas destacam-se os seguintes aspectos [21]:

- Desenvolvimento de materiais com conjunto de propriedades desejadas.
- Formação de blendas de alta performance com interação sinérgica dos polímeros.
- Reciclagem industrial.

Sua aplicação é principalmente em materiais estruturais, por isso o desempenho mecânico é essencial. Para caracterizar o comportamento mecânico são usados testes a baixa taxa de deformação e de impacto. A incompatibilidade dos polímeros na mistura é mostrada nos resultados de ambos os testes. No teste de tensão versus deformação, a tensão máxima na ruptura e no ponto de escoamento são drasticamente diminuídos pela adesão pobre entre as fases. Comportamento similar é esperado para o teste de resistência ao impacto [16].

1.3.3 Características morfológicas

Na escala microscópica as blendas podem ser do tipo homogênea ou heterogênea. Na escala macroscópica, uma blenda é considerada heterogênea quando apresenta incompatibilidade [6].

Na escala microscópica, uma blenda miscível consiste em uma única fase, no qual os segmentos macromoleculares dos componentes estão misturados intimamente não havendo qualquer separação de fases. No entanto, a possibilidade mais freqüente é quando um políme

ro A forma uma fase separada do polímero B, que é uma característica típica de uma blenda imiscível. O polímero em menor quantidade usualmente forma a fase dispersa, enquanto que o polímero em maior quantidade forma a matriz contínua. Há um outro caso, onde os polímeros são parcialmente miscíveis, podendo formar blendas completamente miscíveis quando um dos polímeros está presente em pequena quantidade, mas quando está em maiores quantidades ocorre a segregação das fases [6].

Na Figura 1 são mostradas esquematicamente as morfologias possíveis das blendas poliméricas na escala microscópica.

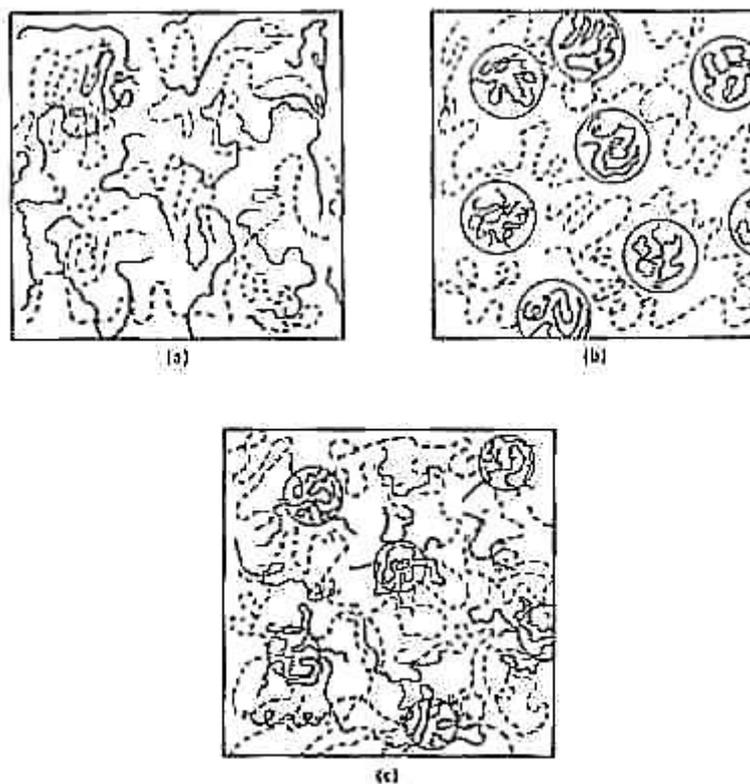


Figura 1: Morfologias esquemáticas das blendas do polímero A (linha cheia) e do polímero B (linha pontilhada): (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível [6].

A diferença de viscosidade entre os componentes em uma mistura é outro fator responsável pela diferença na morfologia. Quanto mais próximas as viscosidades entre os componentes, mais finamente ocorre a dispersão do componente em menor quantidade na matriz [24]. Portanto, o nível final de dispersão em misturas depende fortemente do quociente de viscosidades entre os componentes nas condições de processamento, cujo valor ideal é 1 [25], bem como das características do agente compatibilizante [25,26].

1.3.4 Características reológicas

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria; ela analisa as respostas (deformação ou tensões) de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou uma deformação. O material pode estar tanto no estado líquido como no gasoso ou no sólido. Os materiais poliméricos, sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que apresentam ao mesmo tempo características tanto de materiais sólidos como de materiais líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevado peso molecular [27].

Para as blendas miscíveis, as propriedades de fluxo para uma dada composição da mistura mostram um comportamento reológico que pode ser determinado a partir daqueles dos homopolímeros usando regras de mistura simples. Desta forma as medidas reológicas são somente função da fração do volume [25].

Para blendas de componentes imiscíveis, a estrutura das duas fases influencia o comportamento reológico, fazendo com que estes materiais mostrem um comportamento complexo e dependente do tempo [25].

Existem várias técnicas experimentais para a medição das propriedades reológicas de polímeros fundidos, sendo que um dos métodos mais importantes para a caracterização reológica dos materiais é a reometria rotacional [27]. Nesta técnica rotacional a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. Na Figura 2 são mostradas as duas geometrias tradicionais que utilizam esse tipo de fluxo que são as placas paralelas e a de cone-placa. O fluxo de arraste é imposto pela rotação à velocidade constante em uma dada direção (o caso de fluxo permanente ou estacionário de cisalhamento) ou oscilação (no caso de fluxo oscilatório) da placa superior a uma velocidade angular ω_0 ; essa placa pode ser tanto paralela à placa inferior (Figura 2a) como possuir forma cônica (Figura 2b). A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, abaixo de 100 s^{-1} , diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório. Assim, esse tipo de reômetro permite realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados à estrutura molecular do mesmo [27]. Como limitações, pode-se salientar a impossibilidade de medir propriedades reológicas a médias e altas taxas de cisalhamento, características dos processos de transformação industrial de polímeros [27].

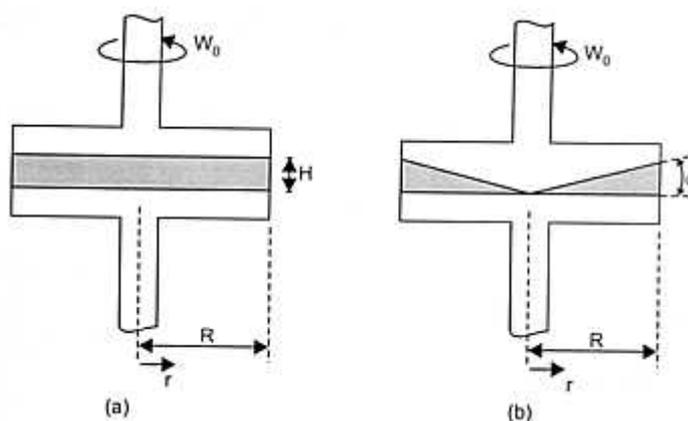


Figura 2: Geometria dos reômetros de: a) placas paralelas; e b) cone e placa [27].

Quando o fluxo está em estado permanente ou estacionário, significa que nenhuma das propriedades é dependente do tempo. As medidas experimentais de algumas dessas propriedades são obtidas em fluxos de cisalhamento simples, ou seja, o fluxo é cisalhante e o vetor velocidade possui apenas a componente na direção do fluxo [27]. As propriedades reológicas em estado estacionário de cisalhamento são muito importantes para o processamento de polímeros, pois estas influenciam fortemente as condições de processamento, principalmente em processos como a moldagem por injeção e a extrusão [27].

As propriedades reológicas em estado oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude, ou seja, a tensão de cisalhamento (ou deformação) aplicada varia com a frequência. A amplitude da tensão ou de deformação de cisalhamento aplicada deverá ser pequena para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear. Essas propriedades são conhecidas também como propriedades viscoelásticas lineares [27], entre as quais pode-se citar G' (módulo de armazenamento em cisalhamento), G'' (módulo de perda em cisalhamento), η^* (viscosidade complexa em cisalhamento). Estas propriedades são sensíveis a pequenas alterações no peso molecular, na distribuição de peso molecular e nas ramificações em homopolímeros. Para misturas poliméricas, seu estudo permite analisar interações entre as fases, como a tensão interfacial, as mudanças na morfologia.

A viscosidade é uma das propriedades reológicas mais importantes no processamento de polímeros fundidos, pois as vazões, as quedas de pressão e os aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nas operações de processamento, dependem diretamente dessa propriedade. Esta propriedade mede a resistência do polímero a um dado tipo de fluxo, que pode ser cisalhante e permanente, $\eta(\dot{\gamma})$, ou oscilatório, $\eta^*(\omega)$. Portanto, para o polímero fundido é preciso obter uma função que descreva a dependência da viscosidade à taxa de cisalhamento [27].

Como a viscosidade é influenciada pela estrutura molecular do polímero, é possível obter correlações entre essa propriedade e a estrutura do polímero. Pela figura 3, pode-se ob

servar que o peso molecular afeta mais intensamente a região de baixas taxas de cisalhamento; já a distribuição de peso molecular e a quantidade de ramificações afetam mais a região de altas taxas de cisalhamento [27].

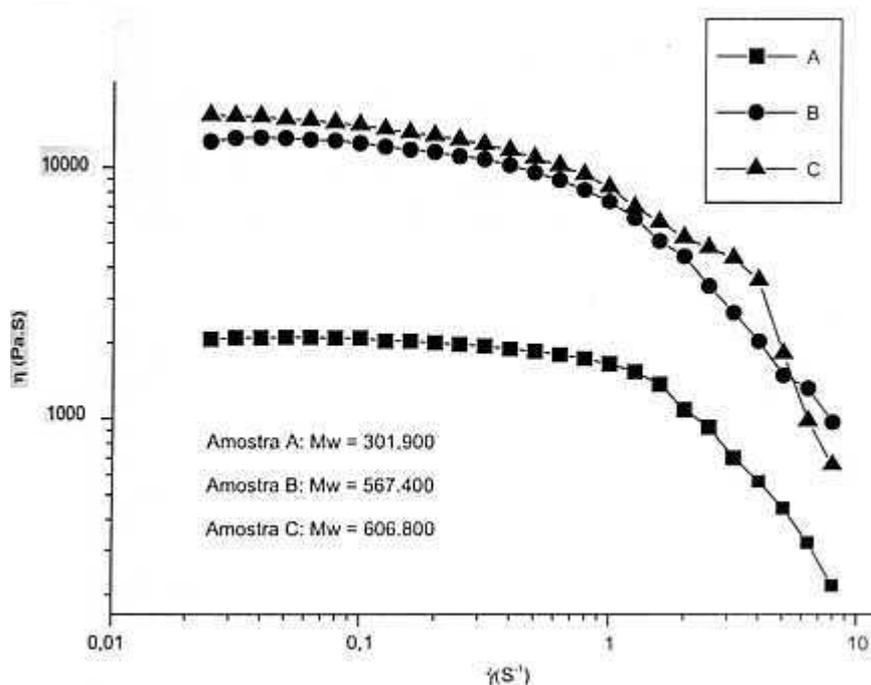


Figura 3: Curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento de vários polipropilenos isotáticos i-PP, com diferentes pesos moleculares [27].

Para a maioria dos polímeros fundidos podemos relacionar a viscosidade em regime permanente de cisalhamento com a viscosidade complexa pela seguinte regra de Cox Merz [27]:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \text{ quando } \dot{\gamma} = \omega$$

É importante lembrar que no caso de blendas a caracterização reológica deve estar associada à caracterização da blenda através da medida da fração volumétrica, determinação da estrutura das duas fases e características interfaciais [25]. Diversos estudos reológicos de blendas imiscíveis têm sido desenvolvidos [28,29,30,31].

Zhihui e colaboradores [29] prepararam blendas binárias imiscíveis de PP/PC e blendas ternárias de PP/PC/PP-g-GMA contendo 0,46 mol% de GMA no PP. As composições para as blendas de PP/PC foram de 100/0, 90/10, 80/20 e 70/30. Nas blendas de PP/PC/PP-g-GMA foram variadas as porcentagens em peso de todos os componentes. Foi feita a comparação entre as curvas de viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento entre os compostos puros de PP, PC e PP-g-GMA e a blendas de PP/PC(70/30) e de PP/PC/PP-g-GMA (60/30/10). Observou-se que o valor da viscosidade aparente da blenda de PP/PC/PP-g-GMA

foi maior do que da blenda de PP/PC. Esta diferença na viscosidade aparente foi atribuída à reação entre PP-g-GMA e PC.

Ohlsson e colaboradores [30] obtiveram blendas a partir de compostos imiscíveis com o PP e PA-6 e PA-6,6 utilizando com agente compatibilizante o SEBS modificado com anidrido maleico (SEBS-MA). Na análise reológica das amostras, foi feita a comparação dos compostos puros (PP, PA-6,6) com o SEBS-MA e com a blenda de PA-6,6/PP/SEBS-MA (73,9/0/26,1 em porcentagem em massa) através da curva viscosidade versus taxa de cisalhamento. A viscosidade na blenda de PA-6,6/PP/SEBS-MA foi muito maior do que a do nylon puro e do SEBS-MA puro. A alta viscosidade a baixas taxas de cisalhamento foi um indício da formação do grafting do SEBS-MA na fase da poliamida.

1.3.5 Termodinâmica de blendas

Em condições de equilíbrio, a mistura de dois polímeros pode existir como uma única fase apresenta um único valor de temperatura de transição vítrea T_g (blenda miscível), ou separados em duas fases distintas, apresentando duas T_g , consistindo basicamente dos componentes individuais (blenda imiscível).

O critério que controla os aspectos de miscibilidade de sistemas poliméricos está baseado na equação de energia livre de mistura, também conhecida como Equação de Energia Livre de Gibbs [6], que é dada por :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad [\text{Equação 1}]$$

Onde: ΔG_m = variação molar da energia livre de mistura; ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura; T = temperatura absoluta.

A equação 1 permite três possibilidades aos sistemas poliméricos:

$\Delta G_m > 0$, o sistema é imiscível (duas ou mais fases);

$\Delta G_m = 0$, o sistema está em equilíbrio dinâmico;

$\Delta G_m < 0$, o sistema é miscível (única fase).

Na equação de Energia Livre de Gibbs, verifica-se que o segundo termo ($T \cdot \Delta S_m$) é sempre positivo porque a temperatura absoluta é sempre positiva e a variação da entropia do sistema também, pois a tendência de um processo de mistura é sempre o aumento da desordem, ou seja, aumento da entropia. Como o termo entrópico é unicamente devido ao diferente número de combinações que as moléculas podem se arranjar no reticulado e sendo os polímeros espécies de alta massa molar, o número de maneiras com o qual podemos arranjar as moléculas dos polímeros fica bastante reduzido. Assim o valor de ΔS_m é muito pequeno e a tem

peratura não pode ser muito elevada para não haver degradação dos materiais poliméricos. Portanto, o sinal da variação molar da energia livre do sistema (ΔG_m) depende acentuadamente do sinal da variação molar da entalpia do sistema (ΔH_m).

A entalpia representa as interações do tipo pontes de hidrogênio, ligações dipolo-dipolo entre as moléculas ou entre os segmentos moleculares das espécies misturadas e está diretamente relacionada a um balanço energético entre a energia necessária para a separação de moléculas idênticas e a energia liberada na formação de interações entre moléculas diferentes.

Quando $\Delta H_m = 0$ atinge-se uma condição ideal e a mudança de energia livre é provocada somente pela mudança de entropia. O significado físico disto é que as interações entre as moléculas independem de suas vizinhanças. No caso das misturas, as interações polímero 1/polímero 1, polímero 1/polímero 2 e polímero 2/polímero 2 serão todas iguais e formarão sempre soluções miscíveis, pois sempre haverá uma variação negativa da energia livre.

Quando as interações entre moléculas distintas for diferente da interação entre elas mesmas, o sistema está fora da condição ideal. Portanto, $\Delta H_m \neq 0$ e assim a entalpia estará associada ao rompimento dos contatos entre as moléculas similares nos componentes puros, e pela troca destes contatos por contatos entre moléculas não similares. Tem-se dentro deste os dois casos:

- a) Quando $\Delta H_m < 0$, temos uma condição na qual as moléculas de um tipo (polímero 1) preferem a vizinhança de moléculas de outro tipo (polímero 2). Neste caso, tem-se soluções miscíveis, pois a energia livre de Gibbs será negativa. O valor de ΔH_m é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros.
- b) Quando $\Delta H_m > 0$, os polímeros não têm interações específicas, a condição é que as moléculas de um tipo (polímero 1) preferem uma vizinhança de moléculas do mesmo tipo (polímero 1). Neste caso, as soluções podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo das magnitudes dos termos entálpicos e entrópicos e da temperatura do sistema. Por exemplo, num sistema onde é exigida uma energia muito alta para quebrar ligações entre moléculas similares para formar ligações entre moléculas não similares, o valor de ΔH_m é muito grande e positivo. Assim, em baixas temperaturas o termo entálpico deve prevalecer, gerando misturas imiscíveis. Ao contrário, em altas temperaturas e com componentes de baixo peso molecular, o termo entrópico pode prevalecer, gerando misturas miscíveis.

Portanto, para que um sistema polimérico seja considerado miscível e estável é necessário que ele satisfaça a condição de que a variação da energia livre de mistura seja negativa, ou seja, $\Delta G_m < 0$.

1.3.6 Compatibilização de blendas poliméricas

A compatibilização é o processo de conversão de uma mistura multifásica de polímeros imiscíveis em blendas com propriedades melhores, normalmente não obtidas com os componentes individuais. A compatibilização é aspecto fundamental para a preparação de blendas de polímeros imiscíveis com propósito comercial [32,33]

Diversos estudos publicados têm discutido a compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis [1,3,11,17,20,22,32-45]. Os parâmetros mais importantes que governam as propriedades mecânicas desses materiais são a distância, o tamanho e a distribuição entre as partículas, bem como a adesão interfacial entre elas. A adesão entre as fases depende, por sua vez, das condições de processamento, da viscosidade e do comportamento viscoelástico dos componentes na mistura, além da presença ou não de agentes de compatibilização [16,32,33].

Com o objetivo de melhorar as propriedades das blendas de polímeros imiscíveis normalmente é necessária a adição do agente compatibilizante [20,32].

1.3.6.1 Agente compatibilizante

As blendas de polímeros imiscíveis apresentam alta tensão interfacial e pobre adesão entre as fases, resultando em propriedades mecânicas inadequadas. Para promover as propriedades nesse tipo de blendas, uma série de compostos denominados de agentes compatibilizantes têm sido utilizados [32,42,45,46].

O agente de compatibilização é uma espécie que torna a mistura polimérica menos incompatível, e não uma espécie que leva à formação de uma mistura molecularmente homogênea. Atua na interface das duas fases imiscíveis como surfactante polimérico, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases dos polímeros [16,33]. Em alguns casos, uma pequena quantidade de agente compatibilizante como 0,5 a 2,0% em peso é suficiente para a estabilização das fases. No entanto, é frequentemente necessário de 10 a 20% em peso do agente compatibilizante para obter melhoria nas propriedades mecânicas da blenda [19].

Um agente de compatibilização efetivo modifica a morfologia e a adesão interfacial na blenda por [16,45]:

- Reduzir a tensão interfacial.
- Permitir uma dispersão mais fina.
- Aumentar a estabilidade com relação à segregação das fases.
- Resultar em melhor adesão interfacial.

A compatibilização de polímeros imiscíveis é promovida através de copolímeros em bloco ou graftizados, que possuem segmentos capazes de interações específicas e/ou reações químicas com os componentes da blenda [16,18,19,33,45]. Os agentes compatibilizantes penetram em ambas as fases de uma blenda polimérica imiscível. Na Figura 4 é mostrado um exemplo, onde assume-se que o segmento A do copolímero em bloco ou graftizado é idêntico ao polímero A e o segmento B idêntico ao do polímero B. Assim, os segmentos que interagem em cada fase promovem a diminuição da tensão interfacial e o aumento da adesão entre as fases, consequentemente havendo uma uniformidade dos domínios dispersos [6].

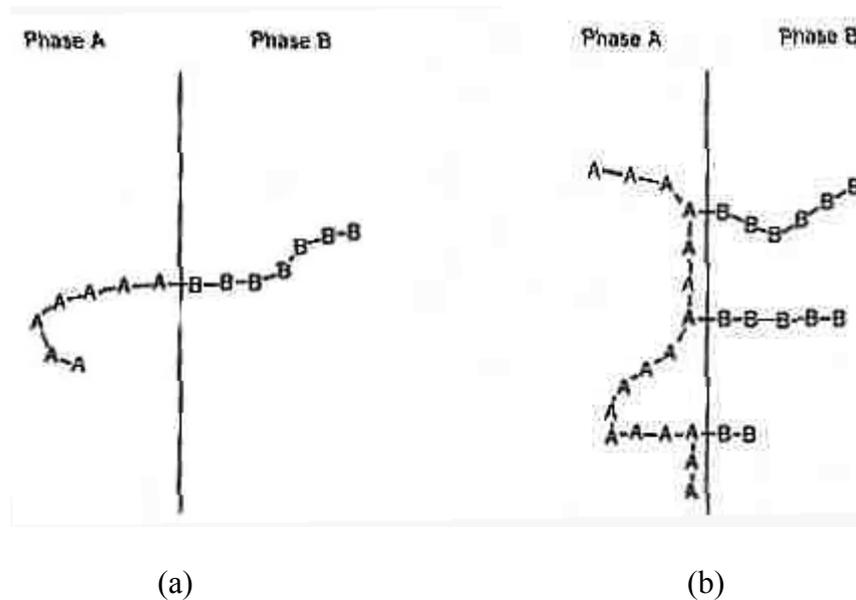


Figura 4: Inserção do agente compatibilizante nas fases A e B da blenda polimérica: (a) copolímero em bloco, (b) copolímero graftizado [6].

São duas as possibilidades de utilização destes copolímeros em bloco ou graftizados, eles podem ser adicionados na mistura imiscível ou formados *in situ* durante o processamento da mistura. Na mistura eles se concentram na interface [16,19,33].

O primeiro método de compatibilização envolve a adição de um terceiro componente [16], com segmentos que possam interagir ou que possuam miscibilidade com um ou com ambos os componentes da mistura [43]. Para blendas dos polímeros A e B, o copolímero pode ser do tipo C-D, onde o bloco C deve ser miscível no polímero A, mas imiscível no polímero B e o bloco D deve ser miscível no polímero B, mas imiscível no polímero A [16].

O segundo método para a compatibilização é conhecido como compatibilização reativa, que é obtida através do processamento reativo. Neste método, o agente compatibilizante é produzido *in situ* durante o processamento da mistura em estado fundido, através da reação entre os grupos funcionais dos compostos da blenda, formando um copolímero graftizado ou

em bloco. Portanto, o objetivo consiste em criar condições para ocorrer reações químicas entre os componentes da mistura [16].

1.3.6.2 Processamento reativo

O processamento reativo, também conhecido como extrusão reativa, consiste na execução de reações químicas durante o processo de extrusão dos polímeros [19]. O processamento reativo tem sido estudado em alguns trabalhos como os de Xanthos [18,19], Cartier e colaboradores [47].

As vantagens do uso do processamento reativo são o baixo custo, o tempo de reação menor e o processamento contínuo. Entretanto, tem como desvantagens a necessidade de alcançar uma mistura eficiente entre os componentes da reação, o uso de altas temperaturas para fundir o polímero e as reações de degradação ou reticulação que acompanham o processamento [13].

A maioria dos polímeros são imiscíveis e, na coextrusão, um polímero formará a fase dispersa em uma matriz contínua. A fase contínua depende da quantidade relativa e da viscosidade dos polímeros envolvidos, sendo que o polímero mais viscoso geralmente forma a fase dispersa [19]. As reações de compatibilização em equipamento de processamento contínuo normalmente envolvem grupos funcionais altamente reativos, que são estáveis sob condições de processamento. As reações são rápidas e irreversíveis [18].

A formação de copolímeros por meio de extrusão reativa visa a compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis [18,19,44]. Os copolímeros em bloco ou graftizados são viavelmente obtidos por extrusão reativa, quando formam durante a etapa de mistura, ligações covalentes ou, menos comumente ligações iônicas [19]. Os exemplos mais comuns envolvem a compatibilização de termoplásticos com polímeros imiscíveis, modificadores de impacto e a compatibilização de polímeros amorfos com cristalinos para aumentar a resistência a solventes [19].

Os requisitos fundamentais para a compatibilização por meio de ligações covalentes (ou iônicas) por processamento reativo são [16,19]:

- Mistura eficiente dos componentes da blenda para formar uma morfologia adequada, na qual uma fase é bem dispersa na outra.
- Estabilidade das reações formadas para subsequente processamento.
- Tempo de residência na extrusora adequado para a ocorrência da reação desejada.
- Grupos funcionais reativos no estado fundido.

Os polímeros comerciais de interesse para a formação de copolímeros podem ter grupos terminais nucleofílicos, como hidroxila e amino. Esses grupos terminais nucleofílicos podem formar ligação covalente quando um apropriado grupo eletrofilico está ligado ao segundo polímero, levando a formação do copolímero. Normalmente, as funcionalidades eletrofilicas disponíveis para a formação da ligação covalente com os terminais nucleofílicos são o epóxido, anidrido cíclico, isocianato e carbodiimida. Em condições apropriadas os anéis epóxidos podem reagir com nucleófilos fortes. Entretanto, os anidridos cíclicos reagem irreversivelmente somente com nucleófilos relativamente fortes como as aminas, tióis, ou em alguns casos, com hidroxila ou epóxidos [19].

Tem sido muito estudado o processamento reativo na produção de blendas de nylon com poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico [19], metacrilato de glicidila ou com outros grupos funcionais. Por exemplo, o grupo anidrido leva a formação do copolímero graftizado nylon-poliolefina, que atua como agente compatibilizante, havendo a compatibilização entre as fases e conseqüentemente a melhora das propriedades físicas da blenda [24,36,37,44]. Em vista disso, o sucesso deste processo depende da concentração suficiente dos grupos terminais amino do nylon e dos grupos anidrido ou outro grupo presente na poliolefina, para a formação do copolímero na extrusora reativa.

1.3.6.3 Funcionalização de poliolefinas

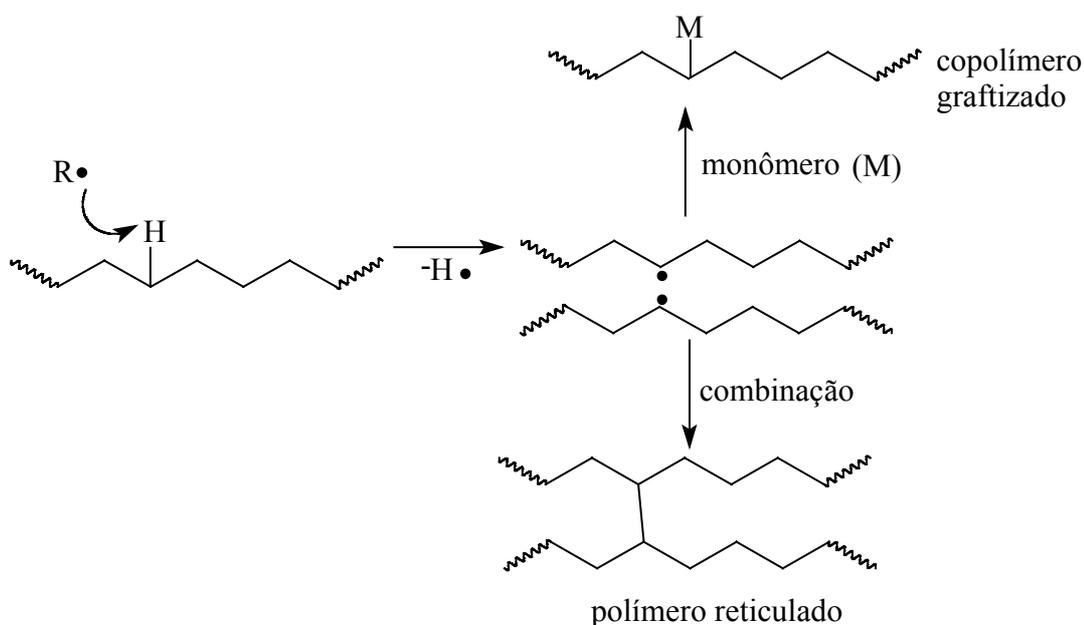
As poliolefinas funcionalizadas ou graftizadas podem ser utilizadas como agente compatibilizante de misturas poliméricas imiscíveis, que tem a função de reduzir a tensão interfacial e promover a adesão entre as fases dos polímeros. Este método é utilizado pela sua simplicidade e seu baixo custo [22]. Este processo tem sido muito utilizado para introduzir grupos reativos na cadeia da poliolefina [13]. As poliolefinas podem ser funcionalizadas com os monômeros anidrido maleico, metacrilato de glicidila e ácido acrílico. Entre outros o anidrido maleico é o monômero mais utilizado na funcionalização de poliolefinas, como por exemplo, na funcionalização do polipropileno (PP) [36-38,48,50].

A reação de funcionalização do polímero, no estado fundido, na extrusora reativa geralmente envolve a utilização de um iniciador de radical livre, o mais comum é o peróxido, um monômero ou uma mistura de monômeros e a poliolefina [13,19]. Na primeira etapa a reação ocorre pela decomposição térmica do iniciador, gerando dois radicais livres. Os radicais livres formados abstraem um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, produzindo macrorradicais. Entretanto, na poliolefina radicalar poderá ocorrer a graftização do monômero ou as reações laterais de degradação e reticulação [49].

As reações secundárias que podem ocorrer durante o processo de funcionalização de poliolefinas no estado fundido são [13]:

- Reticulação da poliolefina induzida pela combinação de radicais.
- Cisão da cadeia de poliolefina induzida por radicais.
- Degradação da poliolefina induzida por cisalhamento.
- Homopolimerização do monômero.

Na funcionalização do PP a reticulação pode ocorrer em algumas circunstâncias. A reação secundária mais comum é a degradação causada pela cisão β [49]. Os polietilenos (PE) estão mais propensos a sofrer graftização ou reticulação [49] pela combinação de radicais. Este processo de reticulação é caracterizado pela formação de géis ou de produto parcialmente insolúvel. Também, o aumento do torque durante o processamento ou mudanças na viscosidade são freqüentemente citados como evidências de reticulação [13].



Esquema 1: Reações de graftização ou reticulação do PE na presença de radicais [13].

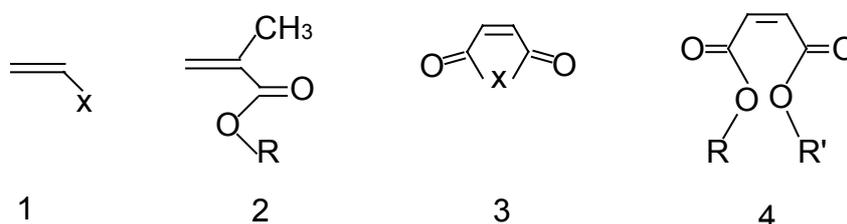
Dependendo do monômero utilizado, a homopolimerização do mesmo pode competir com a graftização [49]. Uma das condições essenciais é que o processo de mistura do monômero com o polímero seja eficiente para minimizar a homopolimerização deste. Quando se utiliza monômero propenso a homopolimerizar, o comprimento do grafting é normalmente longo, tendo como resultado um produto que pode ser considerado como um verdadeiro copolímero graftizado, que tem propriedades físicas diferentes do polímero de partida. No entanto, depende da reatividade individual e da razão molar entre o monômero e o polímero, da concentração do iniciador, da temperatura de processamento, e de outros fatores como o tamanho da cadeia graftizada pode ser variável [19].

Para a obtenção da maximização da graftização de poliolefinas e minimizar as reações indesejadas, para se obter um produto com propriedades melhores, muitos fatores interdependentes necessitam serem otimizados. Alguns dos fatores são [13]:

- Mistura eficiente: uma mistura eficiente do monômero e do iniciador com a poliolefina é de máxima importância para o sucesso do experimento. A eficiência da mistura é função da temperatura, das propriedades reológicas da poliolefina, da solubilidade do monômero e do iniciador na poliolefina.
- Temperatura: altas temperaturas de processamento geralmente favorecem a degradação da poliolefina, reduzem a meia-vida do iniciador e influenciam parâmetros de solubilidade e reológicos.
- Poliolefinas: as condições de processamento dependem do tipo de poliolefina.
- Monômero: as principais variáveis nos monômeros são a sua concentração, a sua solubilidade na poliolefina no estado fundido, a sua volatilidade, a reatividade com o iniciador e a tendência à homopolimerização.
- Iniciador: deve ser considerado a sua concentração, o tempo de meia-vida, a sua solubilidade na poliolefina e no monômero, a reatividade, a volatilidade e a toxicidade.

1.3.6.3.1 Monômeros e iniciadores utilizados na funcionalização de poliolefinas

Tem sido grande o número de monômeros utilizados na graftização de poliolefinas. Os monômeros mais utilizados são do tipo 1-substituídos [por exemplo os ésteres acrílicos (**1** X=CO₂R), vinil silanos (**1** X=SiOR₃), estireno (**1** X=Ph), 1,1-dissubstituídos (como éster metacrilato (**2**)) e 1,2- dissubstituídos (como o anidrido maleico (**3** X=O), éster maleico (**4**)] [13].



Muitos fatores sobre as condições dos monômeros devem ser considerados para a realização dos experimentos. Estes fatores incluem [13]:

- A concentração do monômero.
- A solubilidade do monômero na poliolefina no estado fundido.

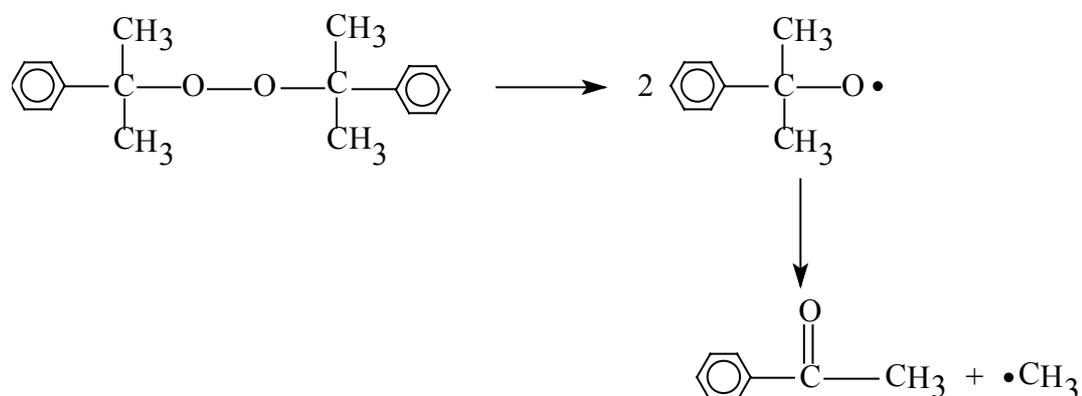
- A volatilidade do monômero.
- A reatividade do monômero em relação ao iniciador ou ao substrato radicalar.
- A susceptibilidade do monômero para a homopolimerização.

Um fator importante na determinação do comprimento do graft e na formação do homopolímero como um subproduto durante a modificação do polímero é a probabilidade do monômero homopolimerizar nas condições de processamento no estado fundido [13].

Na extrusão reativa, o monômero pode ser adicionado com a poliolefina adsorvido sobre os grãos ou em pó. Outro método possível, é a adição do monômero sobre a poliolefina fundida, adsorvido ou dissolvido em um solvente adequado. O método de adição depende da solubilidade do monômero na poliolefina no estado fundido e da volatilidade do monômero [13].

Na graftização do polímero, o monômero atua capturando os radicais evitando que as cadeias possam sofrer cisão de cadeia ou reticulação. Em vista disso, são usadas concentrações altas de monômero que podem resultar em menor degradação da poliolefina, apesar disso, a dependência da graftização com a concentração do monômero passa por um máximo. Em concentrações altas do monômero, pode ocorrer separação das fases, resultando na diminuição da graftização e aumentando a probabilidade de homopolimerização [13].

A seleção do iniciador tem que estar de acordo com o monômero. Os iniciadores mais utilizados para a graftização são os peróxidos de dialquila. A reação de decomposição começa com a quebra da ligação peróxido formando os radicais, como é mostrado abaixo para o peróxido de dicumila [13].



Na escolha do iniciador, um fator muito importante é seu tempo de meia-vida. A meia-vida do iniciador ($t_{1/2}$) é o tempo necessário para decrescer para a metade da concentração do iniciador. É de interesse que o iniciador seja completamente convertido em radicais dentro da

extrusora. Em vista disso, o iniciador ideal é o que tenha meia-vida curta quando comparado com o tempo de residência na extrusora, porém um iniciador com meia-vida curta formará inicialmente alta concentração de radicais para a mesma concentração do iniciador, aumentando a probabilidade de reticulação através da combinação de radicais. Outra possível consequência, é que o grafting possa ser limitado pela dificuldade de difusão do monômero até o sítio de reação, principalmente quando o meio é heterogêneo. Portanto, para os casos em que o iniciador tiver meia-vida curta são muito importantes a concentração e o método de introdução do iniciador [13].

É de máxima importância que os radicais formados sobre a poliolefina sejam rapidamente capturados para minimizar as reações indesejadas durante o grafting. Alguns monômeros são mais eficazes que outros nesse processo, isto pode ser atribuído à solubilidade relativa dos monômeros na poliolefina no estado fundido ou pode ser devido à sua reatividade [13].

É freqüente o uso de co-agentes que têm a função de aumentar a graftização e/ou reduzir reações indesejadas (reticulação, cisão de cadeia e a homopolimerização do monômero) durante o processamento reativo no estado fundido. Estas espécies são comonômeros, vários solventes, agentes de transferência e inibidores [13].

A solução para a redução das reações indesejadas, e como consequência o aumento da graftização é a combinação de um monômero e um monômero semelhante a um coagente (comonômero), que sejam eficazes na captura dos radicais formados sobre a poliolefina. O comonômero tem a função de formar uma espécie radicalar que seja altamente reativa com o monômero [13].

Um exemplo de comonômero rico em elétrons é o estireno. Tem mostrado eficiência como co-agente quando utilizado com um monômero deficiente de elétrons, em particular anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicidila (GMA). A primeira referência sobre a utilização do estireno como comonômero na graftização com MA foi numa patente de Gaylord em 1973 [13]. Li e colaboradores [5] estudaram um sistema com o monômero MA, o comonômero estireno (St) sobre polipropileno (PP). Foram estudados os efeitos do St e das concentrações do iniciador, peróxido de dicumila (DCP), na reação de funcionalização do PP [5].

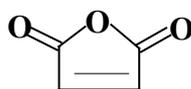
1.3.6.3.2 Funcionalização do polipropileno com anidrido maleico

Polipropileno (PP) é um dos mais importantes polímeros com grande utilização no mercado e amplamente usado em várias aplicações, porém a sua apolaridade limita sua aplicação [5]. A apolaridade das estruturas alifáticas é responsável pela baixa capacidade das poliolefinas em estabelecer interações moleculares, no qual se acredita ser a base da miscibilidade dos polímeros [50]. Assim, é necessária a introdução de uma pequena quantidade de gru

pos polares na cadeia do polímero, conferindo algumas propriedades desejáveis ao polímero e expandindo suas aplicações [50].

Diversos artigos foram publicados sobre a funcionalização do polipropileno com anidrido maleico (PP-MA) e sua utilização como agente compatibilizante em blendas imiscíveis. O PP-MA tem se mostrado um excelente agente compatibilizante, porque diminui a tensão interfacial, melhorando a adesão entre as fases e a dispersão das partículas do componente em menor proporção na matriz contínua [17,32,36-38,46,51,52].

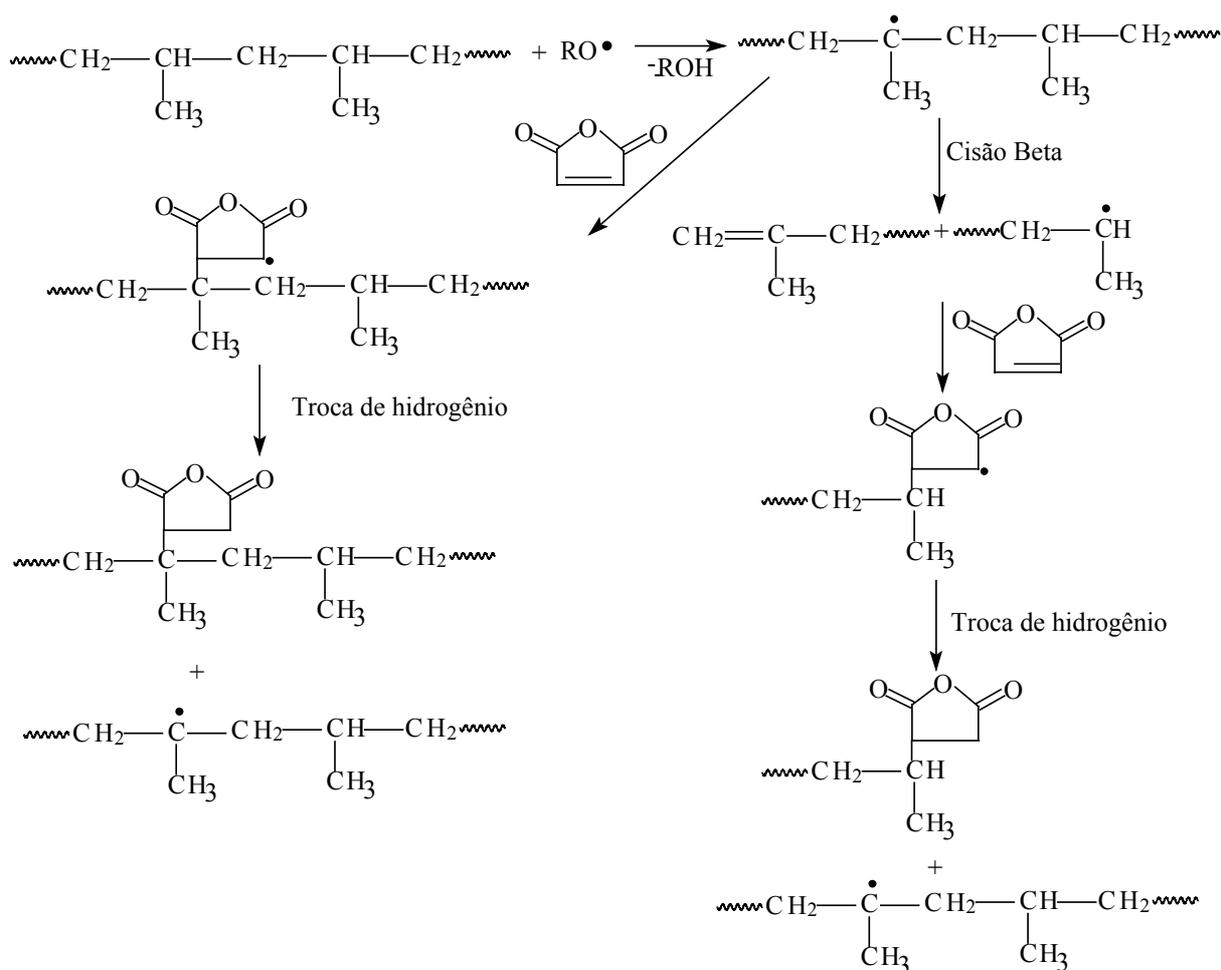
A estrutura do monômero anidrido maleico (MA) apresenta ligações conjugadas C=C e C=O que podem participar de reações químicas juntas ou separadas [53]. É susceptível a reações de abertura de anel e na dupla ligação. Quando dissolvido em água, o MA hidrolisa rapidamente, formando ácido maleico [54]. Portanto, quando é armazenado o MA pode hidrolisar lentamente pela umidade, sendo necessária uma purificação por destilação, sublimação ou recristalização [53]. A estrutura do anidrido maleico é mostrada abaixo.



MA

O esquema 2 mostra o mecanismo de graftização do PP com MA. A reação inicia com a decomposição térmica do iniciador, geralmente um peróxido. Os radicais livres gerados são capazes de abstrair átomos de hidrogênio das moléculas da cadeia do PP, gerando macroradicaís. Os macroradicaís gerados são altamente reativos e reagem com o monômero (MA) existente no sistema, formando outra espécie reativa. Esta espécie também pode capturar átomos de hidrogênio das moléculas de PP, gerando o PP funcionalizado com MA (PP-MA) e assim, novos macroradicaís que continuam a reação. Durante a reação, os macroradicaís formados podem sofrer quebra de cadeia, causada pela cisão β , passando a existir então, a competição entre a funcionalização do monômero na cadeia de PP e a cisão β das moléculas. A importância destes dois processos depende da concentração local de MA e da temperatura da reação [13].

O PP pode sofrer reticulação durante a reação de modificação em algumas circunstâncias, entretanto, a reação secundária mais importante é a degradação causada pela cisão β [49]. Este fenômeno pode ocorrer pela alta instabilidade dos macrorradicaís terciários formados, o processo de degradação é extremamente rápido a altas temperaturas [7]. Por isso, para se obter um alto grau de funcionalização e uma baixa incidência de reações indesejadas são necessários que os sítios radicalares na cadeia de PP sejam eficientemente transformados em sítios para a graftização [13].



Esquema 2: Mecanismo de funcionalização do PP com MA [55].

O grau de funcionalidade do MA no PP pode ser determinado pela curva de calibração [56] (Figura 5), que relaciona valores de funcionalidade, calculados por titulometria de neutralização, e valores de áreas, calculadas por infravermelho. A razão das áreas em absorbância dos picos em torno de 1785 cm^{-1} (A_{1785}), referente a presença da banda de absorção correspondente ao estiramento da ligação na carbonila, ausente no PP puro e a área da banda de absorção de 1156 cm^{-1} (A_{1156}) correspondente à deformação angular dos grupos metilênicos [56].

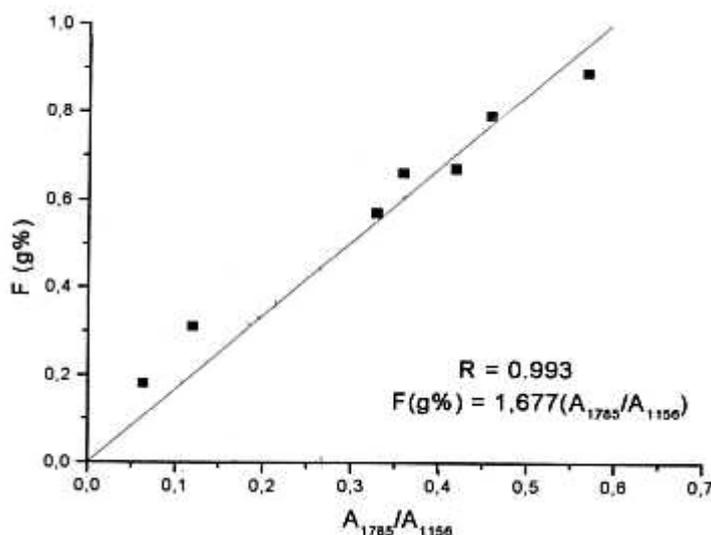
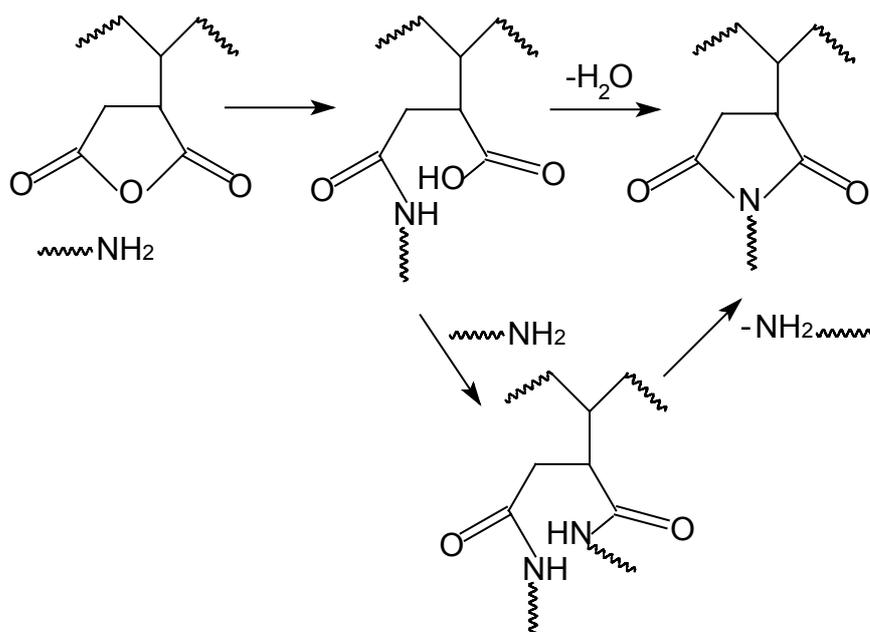


Figura 5: Curva de calibração para a determinação do grau de funcionalização [56].

1.3.7 Blendas de polipropileno e nylon

Blendas de polipropileno (PP) e nylon têm recebido muita atenção nestes últimos anos [1,4,12,17,24,32,34-42,44,46-48,51,52,57]. Quando compatibilizadas, podem combinar as melhores propriedades de ambos os materiais [41]. Nas blendas em que se utiliza uma porcentagem alta de PP, o nylon atua como um reforçante melhorando as propriedades mecânicas, como a tensão de ruptura [35] e o polipropileno diminui a absorção de umidade, facilita o processamento e reduz o custo [12,32]. Os setores de embalagens e o automotivo são os maiores mercados consumidores destas blendas [24]. Contudo, ambos polímeros são imiscíveis devido à diferença de polaridade, formam um sistema heterogêneo com alta tensão interfacial, baixa adesão entre as fases e, como consequência, propriedades mecânicas pobres inadequadas para sua utilização industrial [12,32,42].

Nestas blendas, o uso de agente compatibilizante é necessário para reduzir a tensão interfacial entre os dois constituintes. O polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MA), com ácido acrílico (PP-AA) e com metacrilato de glicidila (PP-GMA) têm sido utilizados como agente compatibilizante, especialmente o PP-MA [17,24,32,36-38,46-48,51]. A compatibilização ocorre pela formação do copolímero graftizado através da ligação do grupo anidrido na cadeia do PP e o grupo terminal amino do nylon (esquema 3) [17,24,32,36-38,46,47]. Como consequência da compatibilização, há redução na tensão interfacial que leva a uma fina dispersão do componente em menor quantidade na blenda [42]. A estabilidade da morfologia destas blendas depende de muito fatores, entre os quais as propriedades interfaciais e as reológicas [16,42]. O polímero que forma a fase contínua depende da quantidade relativa e da viscosidade dos componentes envolvidos.



Esquema 3: Reação do PP graftizado com MA com os grupos terminais amino do nylon [13].

Moon e colaboradores [36] observaram através da análise térmica, que nas blendas binárias de PP/N6 (7:3) a temperatura de cristalização (T_c) do nylon aumentou. Este comportamento foi atribuído ao ordenamento molecular durante o processamento no estado fundido que persistiu na fusão devido às ligações de hidrogênio, aumentando a velocidade de cristalização. A T_c do PP apresentou valor maior do que quando puro, este efeito é devido a presença do nylon que tem uma T_c maior e age como agente nucleante na cristalização do PP. Este comportamento similar foi observado em outros trabalhos [32,34,51,57]. Nas blendas ternárias (PP/PP-MA/N6) foi observado que a T_c do PP manteve-se constante, mesmo com o aumento do agente compatibilizante. Entretanto, com o aumento do PP-MA, a T_c no nylon diminuiu até o desaparecimento destas, este desaparecimento não significou a ausência de cristalização, pois cada componente mostrou picos de fusão separados. O desaparecimento da T_c do nylon sugere que com o aumento da compatibilização, aumenta a dispersão do nylon na matriz de PP reduzindo ainda mais a velocidade de cristalização do nylon em decorrência da melhor dispersão na matriz do PP. Com o aumento da concentração do PP-MA nas blendas, mais nylon graftizado com PP (Ny-PP-MA) é formado *in-situ* e maior quantidade de Ny-PP-MA se localizará na interface, agindo como um diluente polimérico para retardar a taxa de cristalização do nylon e consequentemente a T_c do nylon. Nas blendas ternárias, com o aumento da concentração de PP-MA, houve o desaparecimento do pico de cristalização do nylon.

Khanna [58] através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) observou nos nylons puros uma pequena transição, sub- T_m , antes do pico de fusão para o nylon 6 puro na região de 195°C e foram observadas transições similares para os nylons 6,6 e 12. Foi proposto que essa transição exotérmica em 195°C para o nylon 6 é devido a liberação da energia de

tensão, adquirida durante o processo de resfriamento. Essas tensões termomecânicas são formadas devido ao resfriamento rápido dos nylons no estado fundido, causando a formação de ligações de hidrogênio nas estruturas tensionadas. Portanto, as tensões não podem ser liberadas na T_g , logo esta energia de tensão é liberada na região antes da T_m , denominada de sub- T_m , onde os segmentos do polímero têm maior mobilidade.

Marco e colaboradores [46] preparam blendas na proporção de 70/30 de PP/Nylon 6, com o compatibilizador PP-MA, com incorporação de 0,4% de MA no PP. Foram utilizadas as concentrações em massa do PP-MA de 1, 3, 5 e 10%. Na análise térmica, as blendas binárias apresentaram T_c do PP maior do que quando puro, este comportamento foi acentuado com o acréscimo da concentração do nylon, indicando o efeito nucleante do nylon na cristalização do PP. A T_c e a cristalinidade (X_c) do nylon não foram afetadas pela presença do PP. Entretanto, nas blendas compatibilizadas o aumento da concentração do PP-MA causou diminuição da T_c e da X_c do nylon, indicando que este decréscimo da cristalinidade do nylon foi devido à diminuição da mobilidade deste por causa da graftização. Na análise reológica, as curvas de viscosidade versus taxa de cisalhamento ($\eta \times \dot{\gamma}$) foram comparadas para os compostos puros (PP, N6), as blendas binárias de PP/N6 nas proporções de 90/10, 80/20 e 70/30. O comportamento das blendas binárias é intermediário aos componentes N6 e PP puros, isto indica a incompatibilidade e a ausência de adesão entre as fases de PP e N6. Também foram realizadas as curvas de ($\eta \times \dot{\gamma}$) para a blenda não compatibilizada e as blendas ternárias de PP/N6 com diferentes concentrações de PP-MA. Observaram com o aumento progressivo da viscosidade com o aumento da concentração do PP-MA, este comportamento foi mais acentuado para taxas de cisalhamento mais baixas. Foi feita a comparação das viscosidades dos componentes puros (N6, PP), blendas binárias de PP/N6, PP-MA e blendas ternárias de 70/30 PP/N6 com 10% de PP-MA nas curvas ($\eta \times \dot{\gamma}$). Houve o aumento na viscosidade da blenda com PP-MA, provocadas pela interação da ligação do grupo anidrido na cadeia do PP modificado com MA e o grupo terminal amino do nylon.

La Mantia e colaboradores [52] produziram blendas de Nylon 6/ PP e PP-MA nas proporções de 80:20, com o teor de incorporação de 0,7% MA no PP, com tempo de reação de seis minutos na câmara de mistura. Através da análise reológica, foram construídas as curvas de $\eta^* \times \omega$, comparando as blendas ternárias, o nylon 6 puro e o PP-MA. Observaram que as blendas ternárias apresentam viscosidade maior do que o nylon 6 puro e do que o PP-MA. Este comportamento demonstra que há adesão entre as fases de nylon e PP com agente compatibilizante. Além disso, na análise morfológica foi observado que a mistura binária de Ny6/PP, não apresentava nenhuma adesão entre as fases, indicado pelas partículas grandes bem separadas da matriz do nylon. Em contraste, nas blendas com o agente compatibilizante PP-MA, houve a diminuição do tamanho das partículas de PP dispersas na matriz, evidenciando a melhor adesão entre as fases.

Segundo a análise morfológica, observou-se que para as blendas binárias de PP/Ny existe baixa adesão interfacial e a baixa dispersão das fases devido a imiscibilidade dos dois componentes, indicado pelo aparecimento de domínios esféricos grandes do componente em menor proporção na matriz contínua, caracterizando a formação de duas fases separadas [24,37,38,47]. Consequentemente, não há adesão entre as fases e ocorre ruptura prematura, diminuindo suas propriedades mecânicas [37,38]. Entretanto, para as blendas compatibilizadas a morfologia mudou significativamente com a adição do agente compatibilizante. O tamanho das partículas de nylon e sua dispersão na matriz de PP foram mais homogêneas quando comparado com a blenda binária. Este comportamento refletiu nos resultados de tensão de ruptura superiores nas blendas compatibilizadas com relação as blendas binárias. Isto indica que o agente compatibilizante causou alterações morfológicas na blenda, que podem ser atribuídas à reação entre o grupo anídrido do PP-MA com o grupo terminal amino do nylon, levando à diminuição da tensão interfacial entre as fases, como conseqüência a adesão das fases [17,37,38,47].

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a avaliação do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (MA) como agente compatibilizante nas blendas de polipropileno com o nylon 6, o nylon 6,6, o nylon 6,9, o nylon 6,10 e o nylon 6,12 e a avaliação do efeito do tipo de nylon nas blendas de PP/Nylons. Para alcançar os objetivos principais foram determinados os objetivos específicos necessários para a realização destes, que são listados abaixo:

- a) Produção do polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-MA), para atuar como agente compatibilizante nas blendas de polipropileno com os nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,9, nylon 6,10 e nylon 6,12.
- b) Determinação da incorporação do anidrido maleico no polipropileno.
- c) Determinação das concentrações dos grupos terminais e peso molecular numérico médio dos cinco tipos de nylons.
- d) Obtenção e caracterização das blendas de polipropileno com nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,9, nylon 6,10 e nylon 6,12 compatibilizadas e não compatibilizadas.
- e) Avaliação das propriedades das blendas dos nylon 6, nylon 6,6, nylon 6,9, nylon 6,10 e nylon 6,12 com polipropileno em função do teor de incorporação em massa do anidrido maleico no PP (PP-MA) e em função do tipo de nylon nas blendas de PP/Nylons.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3 Polímeros, reagentes e solventes

Os polímeros utilizados neste trabalho são os seguintes:

- Polipropileno (PP): Comercializado sob o código PPH 503, fornecido pela Companhia OPP- Petroquímica.
- Nylon 6 aditivado (N6): poliamida comercializada sob o nome Ny lodur, produzida pela Companhia De Millus S.A Ind e Com.
- Nylon 6,6 (N6,6): poliamida produzida pela Aldrich Chemical Company, Inc.
- Nylon 6,9 (N6,9): poliamida produzida pela Aldrich Chemical Company, Inc.
- Nylon 6,10 (N6,10): poliamida produzida pela Aldrich Chemical Company, Inc.
- Nylon 6,12 (N6,12): poliamida produzida pela Aldrich Chemical Company, Inc.

Os principais reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão relacionados a seguir:

- Acetona: procedência Nuclear, grau de pureza PA.
- Anidrido maleico (MA): procedência Produtos Químicos Elekeiroz S.A., grau de pureza 99,5%, triturado em gral imediatamente antes do uso e foi utilizado recristalizado com dicloro metano.
- Peróxido de dicumila (DCP): procedência Aldrich Chemical Company, Inc., grau de pureza 70%.

- Nitrogênio: procedência White Martins, grau de pureza analítico, utilizado como gás inerte.
- Álcool benzílico: procedência Vetec, grau de pureza analítico.
- m-cresol: procedência Vetec, grau de pureza analítico.
- Irganox B215: procedência Ciba, antioxidante constituído por Irganox 1010 e Irgafós 168 na proporção 1:2.
- Diclorometano: procedência Nuclear, grau de pureza PA.

3.2 Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados neste trabalho são listados abaixo:

- Câmara de mistura Haake PolyLab Systems.
- DSC Thermal Analyst 2100/TA Instruments.
- Prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM.
- Prensa hidráulica modelo RHL-112, marca Himapel.
- Espectrômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Bomem Hartmann & Braum, série MB.
- Máquina universal de ensaios Wolpert, modelo D-6700, tipo TZZ771.
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20 kV.
- Reômetro rotacional ARES, Rheometrics Scientific.
- Aparelho de ponto de fusão, Electrothermal 9100.

3.3 Funcionalização do polipropileno

3.3.1 Reações

As condições das reações de funcionalização do polipropileno foram as mesmas utilizadas em trabalho anterior [56]. As reações de funcionalização do polipropileno (PP), em estado fundido, foram realizadas em câmara de mistura, inicialmente aquecida até 180°C e saturada com gás inerte. A velocidade dos rotores foi ajustada para 50 rpm, em seguida foi adicionado PP previamente seco. Após 2 min, foram adicionados a mistura de MA e DCP, previa

mente misturados nas quantidades adequadas. As concentrações foram de 1,5 g% de MA e de 1,0 g% de DCP, de 2,5 g% de MA e de 0,5 g% de DCP e de 2,5 g% de MA e de 1,0 g% de DCP. O PP funcionalizado (PP-MA) foi retirado do misturador após um tempo total de residência de 10 min. A massa total de reagentes utilizada foi de 45g, que corresponde a 70% do volume da câmara de mistura, considerando a densidade do polímero.

3.3.2 Purificação

Os polímeros modificados (PP-MA) foram cortados manualmente em pequenos pedaços e submetidos à extração simples com acetona por 3 horas, sob refluxo e atmosfera inerte, para a remoção dos resíduos de MA e DCP não incorporados. Após os produtos foram filtrados e secos em estufa sob pressão reduzida, até peso constante.

Os PP-MA foram utilizados como agente compatibilizante nas blendas de PP e nylons N6, N6,6, N6,9, N6,10 e N6,12.

3.3.3 Determinação do grau de funcionalidade

Foram preparados filmes dos produtos das funcionalizações, utilizando uma prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM, a 180°C numa pressão de 1018 psi durante 1 min.

As análises por espectroscopia no infravermelho foram realizadas por FTIR. O intervalo de varredura das amostras foi de 600 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

A determinação do teor de incorporação de MA no PP foi obtida através da razão das áreas em absorbância dos picos em torno de 1785 cm⁻¹ (A₁₇₈₅), referente a presença da banda de absorção correspondente ao estiramento da ligação na carbonila, ausente no PP puro e a área da banda de absorção de 1156 cm⁻¹ (A₁₁₅₆) correspondente à deformação angular dos grupos metilênicos. A quantidade de MA incorporada foi determinada pela curva de calibração, obtida em trabalho anterior [56].

O cálculo da conversão foi obtido através da seguinte relação [56]:

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{MA_{\text{incorporado}} (\text{g}\%) }{MA_{\text{adicionado}} (\text{g}\%) } \times 100$$

3.3.4 Recristalização do anidrido maleico

Foi feita a purificação do anidrido maleico através da recristalização com diclorometano para a remoção do ácido maleico, que foi formado através da sua hidrólise.

Aproximadamente 5 g de anidrido maleico foram dissolvidos em 50 mL de diclorometano com aquecimento, em seguida esta solução foi filtrada. O filtrado permaneceu durante 2 dias sem agitação e em temperatura ambiente para a formação dos cristais. Após, foi seco em estufa à vácuo para extração de todo solvente.

Através do aparelho de determinação do ponto de fusão obteve-se o ponto de fusão do anidrido maleico recristalizado 54°C que confere com o valor do composto 52-54°C [59].

3.4 Blendas de PP com os N6, N6,6, N6,9, N6,10 e N6,12

3.4.1 Preparação das blendas

Os componentes das misturas (PP, N6, N6,6, N6,9, N6,10 e N6,12) foram previamente secos em estufa a vácuo, durante 5 dias. A temperatura de secagem utilizada para todos os polímeros foi de 80°C.

As blendas foram obtidas no mesmo equipamento utilizado nas reações de funcionalização do PP. A câmara de mistura foi aquecida até a temperatura de trabalho e saturada com gás inerte. A temperatura de trabalho foi de 265°C para o nylon 6,6 e de 240°C para os demais nylons. A velocidade dos rotores foi ajustada em 50 rpm. Os polímeros foram adicionados junto com 0,15 % em massa do antioxidante Irganox B215 na câmara de mistura, permanecendo por 5 min. Após a mistura, as blendas foram armazenadas sob vácuo para evitar absorção de umidade.

3.4.2 Caracterização

3.4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) fornecem os valores de calor de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c), temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) das amostras. O grau de cristalinidade foi determinado a partir da seguinte relação [42]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100$$

onde: ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade; w é a fração em peso do composto respectivo da blenda.

Os valores de ΔH_m para as substâncias utilizadas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1- ΔH_m das substâncias utilizadas

Substância	ΔH_m^0 (J/g)
PP	190*
N6	230 ⁺
N6,6	256 ⁺
N6,9	257,5 ⁺
N6,10	254 ⁺
N6,12	258 ⁺

Referências bibliográficas: *[60]; +[61]

Foram utilizados de 5-10 mg de amostra, colocadas em placas de alumínio. As amostras foram submetidas a aquecimento até 240°C, 280°C para o N6,6 e suas blendas a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Na temperatura desejada, foram mantidas por 5 minutos e resfriadas até 30°C, na mesma taxa, sob atmosfera de nitrogênio. Este ciclo foi repetido com o objetivo de eliminar a história térmica das amostras. Os termogramas foram analisados no segundo ciclo de aquecimento e resfriamento.

3.4.2.2 Propriedades mecânicas

Os corpos de prova das amostras foram moldados por compressão nas temperaturas de 180°C para o PP, de 265°C para o N6,6 e suas blendas e de 240°C para as demais amostras em prensa hidráulica Carver. Aproximadamente 3,0 g de amostra foram colocados em um molde vazado de 10 cm x 10 cm e após, entre duas placas, todas de alumínio. Este conjunto foi para a prensa nas temperaturas adequadas sem pressão, para a fusão do polímero, durante 15 min. Após, utilizou-se uma pressão de 101,86 psi por 2 min, retirou-se as placas da prensa sacudindo-as para a expulsão de ar e prensou-se por mais 2 min na mesma pressão. As amostras foram cortadas em corpos de prova de 1 cm de largura e mantidos sob vácuo.

Os testes de tensão versus deformação foram feitos na máquina universal de ensaios Wolpert, com célula de carga de 500N, com velocidade de 10 mm/min e à temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos em média de 7 corpos de prova de cada amostra.

3.4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras para serem analisadas por MEV foram preparadas a partir dos corpos de prova obtidos para a avaliação das propriedades mecânicas. Estes foram imersos em nitrogênio líquido aproximadamente por 10 min, e posteriormente fraturados, ainda imersos no nitrogênio. As superfícies fraturadas foram recobertas com uma camada de ouro e posteriormente foram analisadas no microscópio com tensão de aceleração de 20 kV.

3.4.2.4 Análise reológica

Os corpos de prova na forma de pastilhas com aproximadamente 25 mm de diâmetro e 2,7 mm de espessura foram moldados em uma prensa hidráulica modelo RHL-112, marca Himapel. As temperaturas de moldagem foram de 180°C para o PP, 265°C para o N6,6 e suas blendas e 240°C para as demais amostras. As medidas de viscosidade complexa (η^*) do PP, dos nylons, blendas compatibilizadas e não compatibilizadas foram feitas através de ensaios dinâmicos em um reômetro rotacional ARES, Rheometrics Scientific, utilizando a geometria de pratos paralelos e uma faixa de frequência (ω) de 0,1 a 400 rad/s a 240°C com exceção para as amostras com nylon 6,6 que foi utilizada a 265°C.

3.4.2.5 Determinação dos grupos terminais e do peso molecular dos nylons

A determinação dos grupos funcionais terminais amino e carboxílicos dos nylons N6, N6,6, N6,9, N6,10 e N6,12 foram obtidas através de titulometria.

a) Determinação dos grupos terminais amino

A metodologia utilizada para a determinação da concentração dos grupos terminais amino do nylon foi sugerida por Maréchal [62]. Aproximadamente 0,3g do nylon foram dissolvidos em 20 mL de m-cresol a 190°C, em seguida esta solução foi titulada com uma solução padrão de HCl 0,01M em metanol/água (75/25 v/v) utilizando como indicador o amarelo de metila. Fez-se a titulação em branco com m-cresol para a correção da amostra titulada.

b) Determinação dos grupos terminais carboxílicos

A concentração dos grupos terminais carboxílicos dos cinco tipos de nylons utilizados neste trabalho, foi determinada segundo a metodologia sugerida por Zimmerman [12]. Pesou-se cerca de 3g de polímero que foram dissolvidos em 75 mL de álcool benzílico a 185°C, após titulou-se com solução padrão de NaOH etanólico 0,1M utilizando fenoftaleína como indicador. Fez-se a titulação em branco com álcool benzílico para a correção da amostra titulada.

c) Determinação do peso molecular

O peso molecular numérico médio (\overline{M}_n) do nylon foi obtido pelo inverso da média da concentração das moléculas de nylon obtidos através de titulometria.

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\frac{[COOH] + [NH_2]}{2}}$$

onde: [COOH] é a concentração de grupos terminais carboxílicos e [NH₂] é a concentração de grupos terminais amino do nylon.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às misturas de PP com os nylon 6,6, nylon 6, nylon 6,9, nylon 6,10 e nylon 6,12.

4.1 Caracterização dos Nylons

A determinação da concentração dos grupos terminais dos diferentes tipos de nylons envolvidos neste trabalho foi feita por titulometria. O cálculo do peso molecular numérico médio, \bar{M}_n , foi obtido pelo inverso da média da concentração dos grupos terminais de cadeia. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2- Caracterização dos nylons quanto aos grupos terminais e peso molecular numérico médio

Nylons	[COOH] mol/g	[NH ₂] mol/g	M _n g/mol
N6,6	7,81x10 ⁻⁵	6,97 x10 ⁻⁵	13600
N6,9	9,57 x10 ⁻⁵	4,05 x10 ⁻⁵	14700
N6,10	7,42 x10 ⁻⁵	5,27 x10 ⁻⁵	15800
N6,12	9,31 x10 ⁻⁵	3,26 x10 ⁻⁵	15900
N6	5,54 x10 ⁻⁵	5,18 x10 ⁻⁵	18700

[COOH]: concentração de grupos terminais carboxílicos
[NH₂]: concentração de grupos terminais amino.

Os nylons apresentam dois tipos de grupos terminais funcionais, amino e carboxílico. A reatividade do nylon com o agente compatibilizante (PP-MA) é função da concentração de grupos amino nele existente. Os dados da Tabela 2 mostraram que a concentração dos grupos amino nos nylons utilizados decresceu na seguinte ordem de N6,6, N6,10, N6, N6,9 e N6,12. Entretanto, a concentração de grupos carboxílicos foi maior do que a concentração de grupos amino para os nylons 6,6, 6,9, 6,10 e 6,12. Para o nylon 6 a concentração dos grupos amino e carboxílico é similar.

4.2 Síntese do agente compatibilizante

Foram feitas três reações de funcionalização do polipropileno (PP) mantendo constantes a temperatura, o tempo total de residência (t) e a velocidade dos rotores e variando a concentração do agente de funcionalização anidrido maleico (MA) e a concentração do iniciador peróxido de dicumila (DCP).

As condições de reação foram escolhidas de acordo com trabalho anterior [56], os resultados das reações, os torques finais do PP processado a 180^oC reação e das reações de funcionalização do PP são mostradas na Tabela 3:

Tabela 3: Grau de funcionalização (F) para polipropilenos modificados com MA, a conversão, os torques finais do PP puro e do PP funcionalizado com MA no estado fundido

Componentes	MA (g%)	DCP (g%)	F (g%)	Conversão (%)	Torque final (N.m)
PP	-	-	-	-	2,8
PP-MA	1,5	1,0	0,34	23	1,9
PP-MA	2,5	0,5	0,46	18	0,4
PP-MA	2,5*	1,0	0,81	32	0

* Recristalização do Anidrido maleico com Dicloro metano
Temperaturas 180°C, tempo de reação de 10 min

O grau de funcionalização (F) dos polímeros modificados foi obtido através da curva de calibração determinada em trabalho anterior [56]. Observou-se que com o aumento da concentração de anidrido maleico houve acréscimo no teor de incorporação de MA no PP.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, verifica-se que os torques finais dos PP funcionalizados foram menores que o torque do PP processado puro, indicando a ocorrência de reações de quebra de cadeia pela presença do peróxido.

Os polímeros funcionalizados (PP-MA) foram utilizados como agente compatibilizante nas blendas de PP com os nylons 6, 6,6, 6,9, 6,10 e 6,12.

4.3 Blendas de PP com Nylons

Foram realizadas misturas de nylons 6,6, 6, 6,9, 6,10 e 6,12 com PP não compatibilizadas e compatibilizadas, utilizando-se como agente compatibilizante o PP modificado com MA (PP-MA). As misturas binárias de PP tiveram a proporção PP/Ny de 70/30 e as misturas ternárias a proporção PP/PP-MA/Ny de 63/7/30, variando-se o tipo de nylon e o teor de incorporação de MA no PP.

Para a produção das misturas ternárias foram utilizados três PP-MA com porcentagens de incorporação diferentes (0,34%, 0,46% e 0,81% em peso).

Como em todas as misturas a proporção de nylon é a mesma, estas são designadas por BNy- xx onde y é um conjunto de 1 a 3 números que indica o tipo de nylon utilizado e xx representa a fração em peso de anidrido maleico incorporado ao PP-MA multiplicada por 100. Por exemplo, BN6,9-34, indica a mistura ternária de PP com Nylon 6,9 utilizando o PP-MA com 0,34% de anidrido maleico incorporado. As blendas binárias são representadas por $xx=00$.

Nas seções posteriores serão apresentadas e discutidos os resultados das análises para a caracterização destas misturas.

4.3.1 Comportamento Térmico

Na Tabela 4 são apresentados os graus de cristalinidade (X_c) e as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) para os componentes puros e para as blendas. A cristalinidade foi calculada utilizando o valor extrapolado para a entalpia correspondente à fusão das amostras 100% cristalina.

Para amostras com alta cristalinidade e picos finos, como o caso do PP, a imprecisão na medida da cristalinidade, obtida por DSC, é de aproximadamente 10%, enquanto que para os picos largos, como os dos nylons, a imprecisão fica em torno de 20%, conforme Tedesco [63].

As porcentagens das formas cristalinas α e γ dos cinco tipos de nylons são mostradas na Tabela 5.

4.3.1.1 Efeito do teor de incorporação do MA e do tipo de nylon utilizado nas blendas de PP/Nylons

Na Tabela 4, observou-se que o PP puro apresenta um valor de T_m de 163°C e para os nylons puros N6, N6,6, N6,9 observa-se dois picos de fusão que correspondem a duas formas cristalinas, α e γ . O nylon 6 os cristais de forma γ fundem em torno 215°C e os de forma α em torno de 225°C [52,58]. Os nylons utilizados neste trabalho os valores de T_m encontrados foram de 214°C e 220°C para o N6, de 235°C e 263°C para o N6,6 e de 192°C e 211°C para o N6,9. De acordo com a literatura, o nylon 6 é predominante da forma α e com menos de 3% da forma γ , independente da taxa de resfriamento [58]. Também foi observado similar comportamento para os N6, N6,6, N6,9 na tabela 5. Este comportamento de dupla fusão verificado para N6, N6,6 e N6,9, é comum para os nylons 6 e 6,6 em taxas de resfriamento moderado, como a 10°C/min [58]. Para o N6,10 e o N6,12 apresentaram um único pico de fusão, a 223°C e a 219°C respectivamente, supondo que seja da forma cristalina α .

Tabela 4 - Comportamento térmico dos componentes puros e das blendas de PP/PP-MA/Nylons

	PP/PP-MA/Ny (g%)	PP-MA (g% MA)	T_m (°C)		T_c (°C)		X_c (%)	
			PP	Ny	PP	Ny	PP	Ny
N6,6	100/0/0	-	163	-	119	-	43 ± 4	-
	0/0/100	-	-	235/263	-	221	-	29 ± 6
	70/0/30	-	163	251/261	119	235	39 ± 4	20 ± 4
	63/7/30	0,34	163	261	123	147	40 ± 4	27 ± 5
	63/7/30	0,46	163	261	124	139	39 ± 4	28 ± 6
	63/7/30	0,81	164	261	126	-	39 ± 4	29 ± 6
N6	100/0/0	-	163	-	119	-	43 ± 4	-
	0/0/100	-	-	214/220	-	186	-	20 ± 4
	70/0/30	-	164	212/220	122	187	48 ± 5	23 ± 5
	63/7/30	0,34	163	211/220	123	147	40 ± 4	23 ± 5
	63/7/30	0,46	164	220	122	-	38 ± 4	23 ± 5
	63/7/30	0,81	164	220	123	-	40 ± 4	24 ± 5
N6,9	100/0/0	-	163	-	119	-	43 ± 4	-
	0/0/100	-	-	192/211	-	179	-	23 ± 5
	70/0/30	-	162	209	116	181	51 ± 5	23 ± 5
	63/7/30	0,34	164	209	121	180	39 ± 4	21 ± 4
	63/7/30	0,46	164	209	122	-	37 ± 4	20 ± 4
	63/7/30	0,81	164	209	123	-	40 ± 4	21 ± 4
N6,10	100/0/0	-	163	-	119	-	43 ± 4	-
	0/0/100	-	-	223	-	178	-	20 ± 4
	70/0/30	-	164	221	113	190	45 ± 4	15 ± 3
	63/7/30	0,34	165	220	127	190	39 ± 4	17 ± 3
	63/7/30	0,46	165	219	129	-	39 ± 4	19 ± 4
	63/7/30	0,81	164	220	129	-	38 ± 4	16 ± 3
N6,12	100/0/0	-	163	-	119	-	43 ± 4	-
	0/0/100	-	-	219	-	171	-	22 ± 4
	70/0/30	-	164	216	121	189	53 ± 5	16 ± 3
	63/7/30	0,34	164	215	123	189	41 ± 4	18 ± 4
	63/7/30	0,46	164	215	123	188	43 ± 4	21 ± 4
	63/7/30	0,81	164	215	122	-	40 ± 4	21 ± 4

Tabela 5- Formas cristalinas α e γ dos cinco tipos de nylons

Nylons	α (%)	γ (%)
N6,6	97	3
N6,9	93	7
N6,10	100	-
N6,12	100	-
N6	92	8

É mostrado na Tabela 4 que os nylons com números pares de átomos de carbono do ácido e de carbono da diamina apresentaram temperaturas de fusão de acordo com a estrutura química. Este comportamento está de acordo com a estrutura química, ou seja, os nylons com menor número de espaçadores (CH_2) na cadeia apresentam T_m mais altas, devido a pouca mobilidade da cadeia. Decresceram na seguinte ordem N6,6, N6,10 e N6,12. Entretanto, o N6,9 deveria apresentar uma T_m um pouco superior ao N6,10, porém apresentou T_m mais baixa. Este comportamento, está de acordo com as observações de Mark e colaboradores [64] que os nylons com números ímpares apresentam estrutura menos regular que os nylons com números pares de carbono, o que torna sua cristalização mais difícil.

Nas Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 são mostradas as sobreposições das curvas de aquecimento dos componentes puros, blendas binárias e blendas ternárias para permitir melhor visualização do comportamento de fusão.

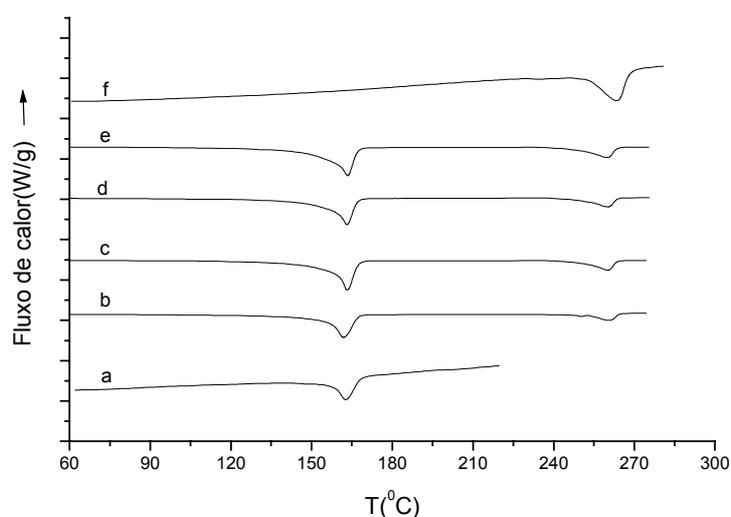


Figura 6: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,6: (a) PP, (b) BN6,6-00, (c) BN6,6-34, (d) BN6,6-46, (e) BN6,6-81 e (f) N6,6.

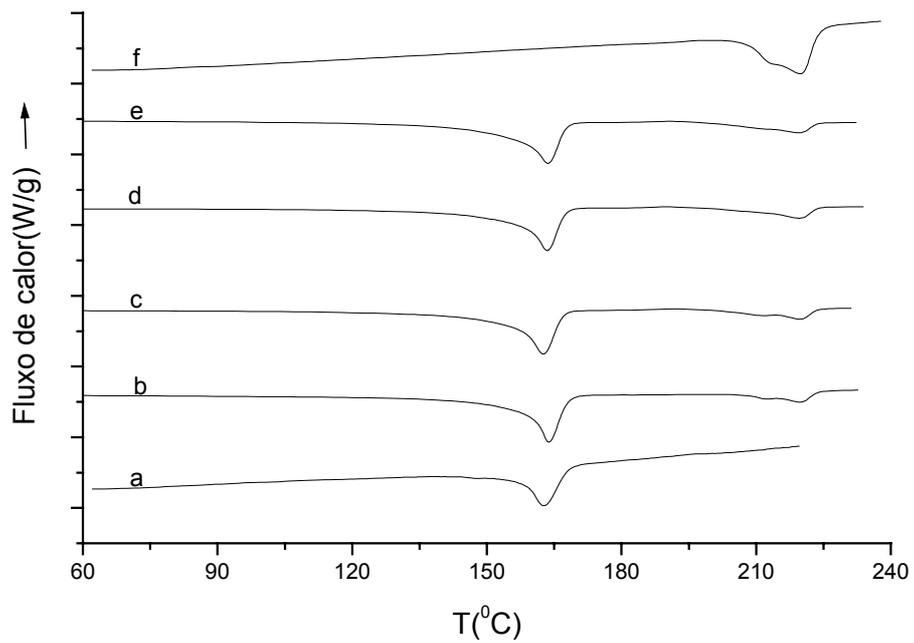


Figura 7: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6: (a) PP, (b) BN6-00, (c) BN6-34, (d) BN6-46, (e) BN6-81 e (f) N6.

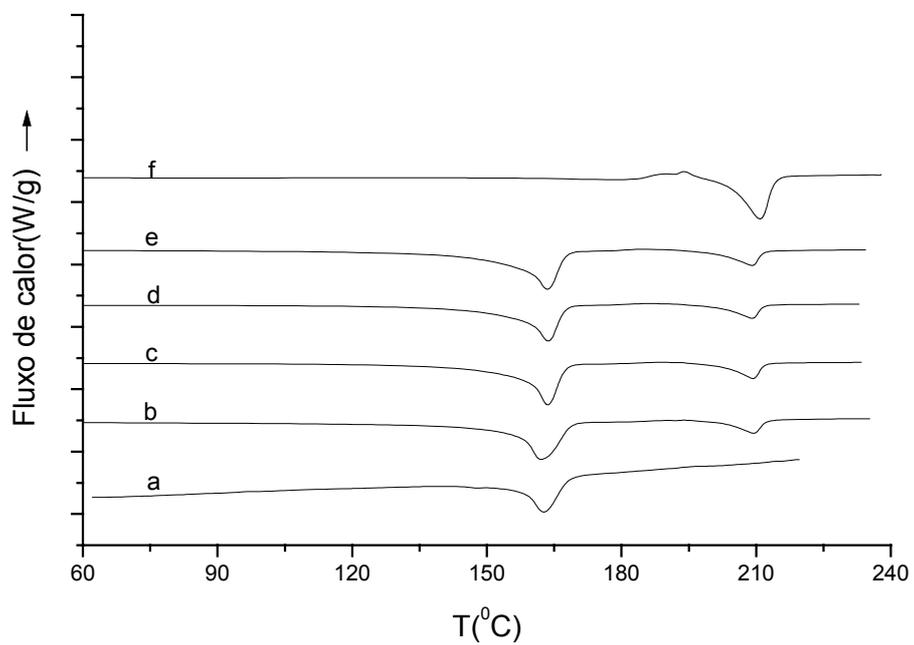


Figura 8: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,9: (a) PP, (b) BN6,9-00, (c) BN6,9-34, (d) BN6,9-46, (e) BN6,9-81 e (f) N6,9.

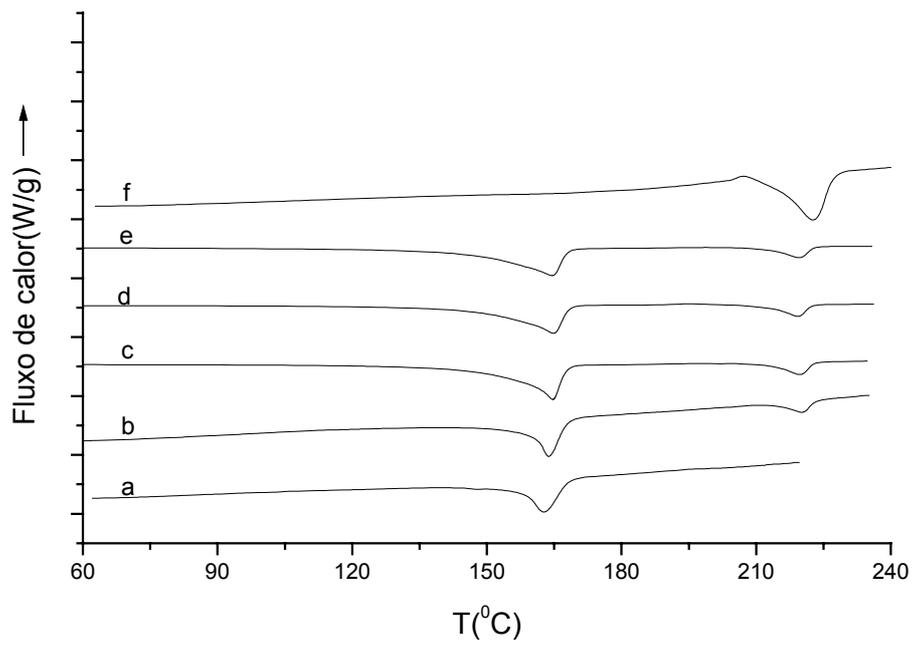


Figura 9: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,10: (a) PP, (b) BN6,10-00, (c) BN6,10-34, (d) BN6,10-46, (e) BN6,10-81 e (f) N6,10.

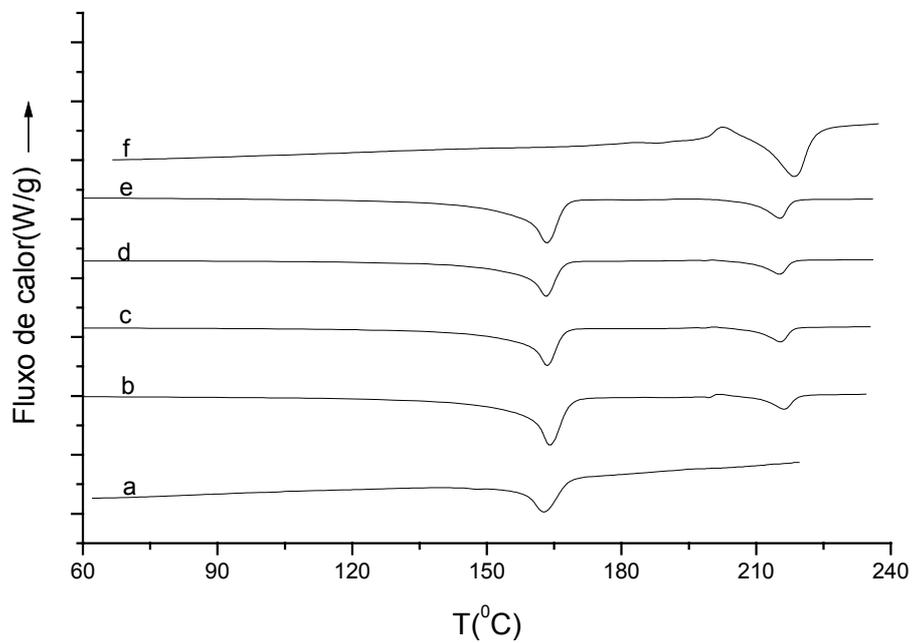


Figura 10: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,12: (a) PP, (b) BN6,12-00, (c) BN6,12-34, (d) BN6,12-46, (e) BN6,12-81 e (f) N6,12.

Nas Figuras 6-10, observou-se que os picos de fusão do PP e do nylon se encontram nas suas posições usuais mesmo após a mistura, indicando que estes cristalizam separadamente, comportamento típico de blendas imiscíveis. Este tipo de comportamento também foi encontrado na literatura [32,34,35,46,51,56,57].

Nas Figuras 9 (f) e 10 (f) dos N6,10 e N6,12 puros observa-se que antes de ocorrer a fusão houve uma pequena cristalização do material. Esta transição foi de 207°C para o N6,10 e de 203°C para o N6,12. Isto pode ocorrer devido as diferentes conformações da cadeia, fazendo com que parte do nylon pode não cristalizar no primeiro resfriamento da amostra. Assim, durante o segundo aquecimento, esta parcela de nylon não cristalizado pode cristalizar antes de ocorrer a fusão. De acordo com a literatura, esta transição foi denominada de sub- T_m , foi encontrada para o nylon 6 puro na região de 195°C e foram observadas transições similares para os nylons N6,6 e N12 [58]. Foi proposto que essa transição exotérmica em 195°C no N6 é devida à liberação da energia de tensão, adquirida durante o processo de resfriamento. Essas tensões termomecânicas foram formadas devido ao resfriamento rápido dos nylons no estado fundido, causando a formação de ligações de hidrogênio nas estruturas tensionadas. Em vista disso, as tensões não podem ser liberadas na T_g , logo esta energia de tensão é liberada na região antes da T_m , onde os segmentos do polímero têm maior mobilidade, conforme Khanna [58].

Nas Figuras 11, 12, 13, 14 e 15 são mostradas as sobreposições das curvas de resfriamento dos compostos puros, das blendas binárias e das blendas ternárias, sendo possível visualizar melhor o comportamento dos componentes.

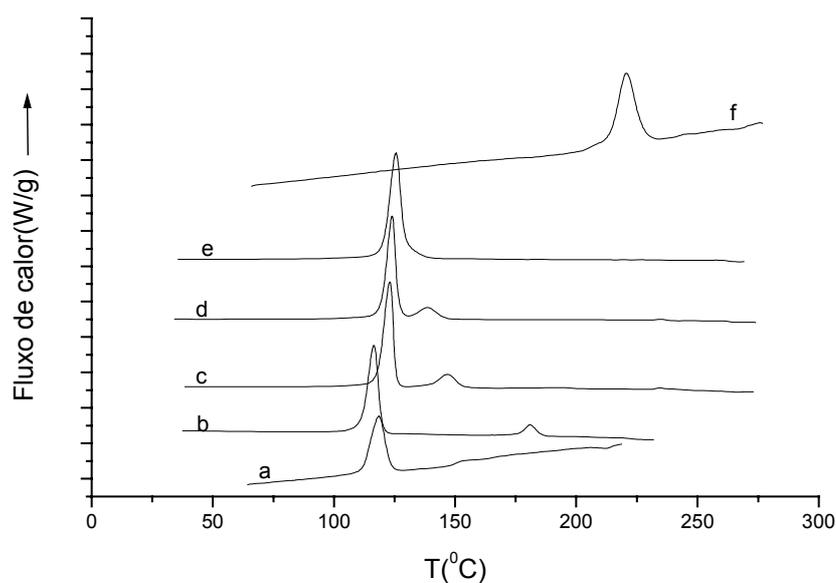


Figura 11: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,6: (a) PP, (b) BN6,6-00, (c) BN6,6-34, (d) BN6,6-46, (e) BN6,6-81 e (f) N6,6.

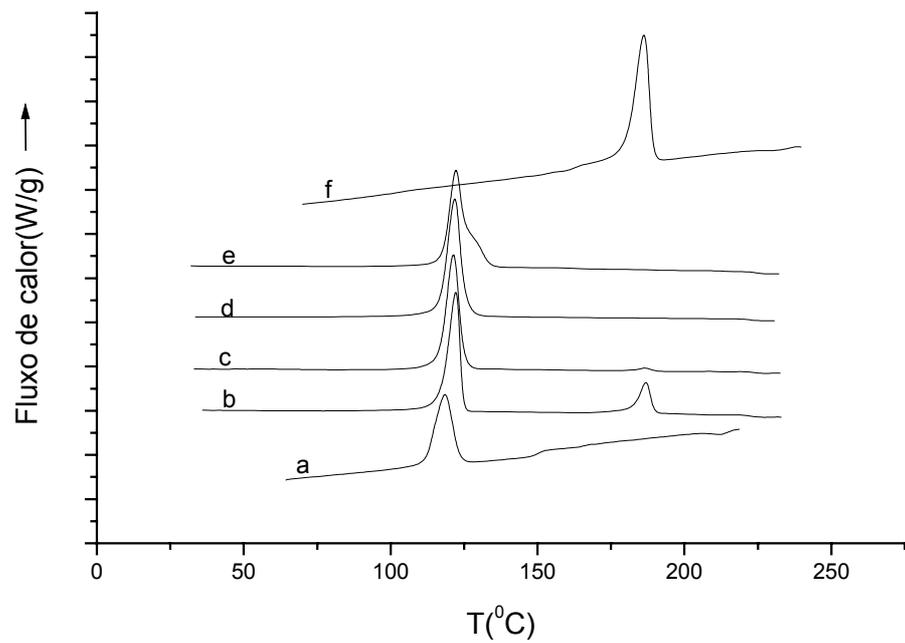


Figura 12: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6: (a) PP, (b) BN6-00, (c) BN6-34, (d) BN6-46, (e) BN6-81 e (f) N6.

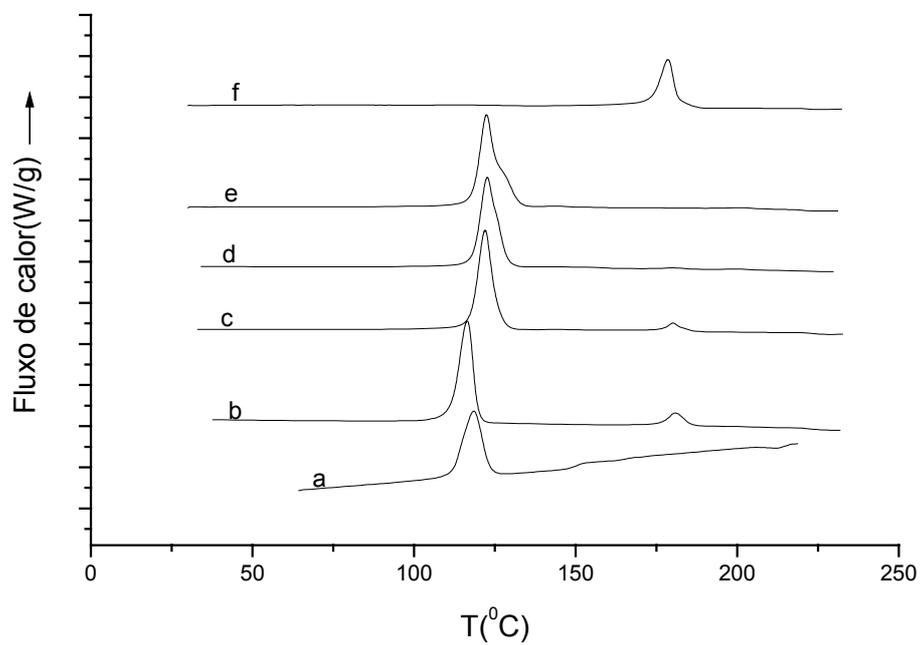


Figura 13: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,9: (a) PP, (b) BN6,9-00, (c) BN6,9-34, (d) BN6,9-46, (e) BN6,9-81 e (f) N6,9.

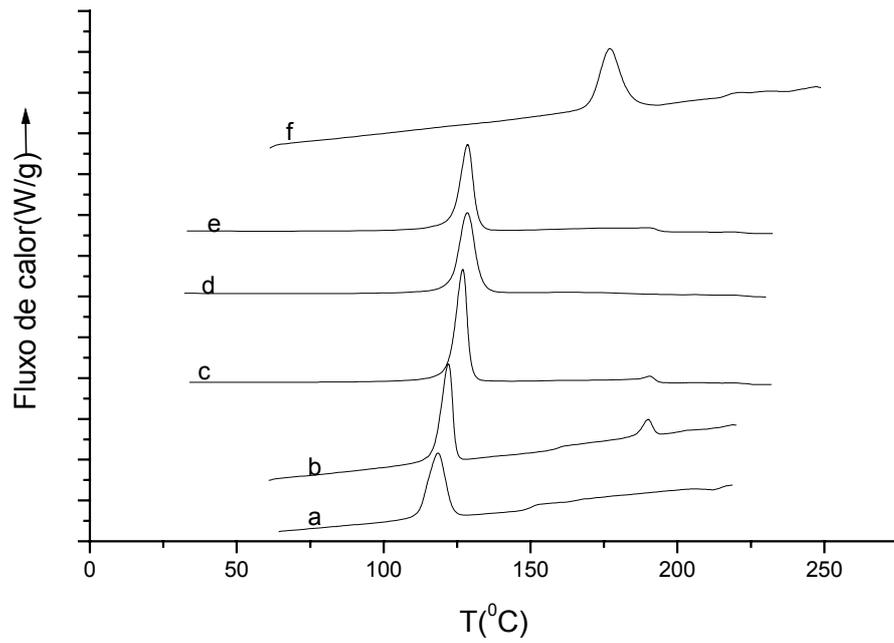


Figura 14: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,10: (a) PP, (b) BN6,10-00, (c) BN6,10-34, (d) BN6,10-46, (e) BN6,10-81 e (f) N6,10.

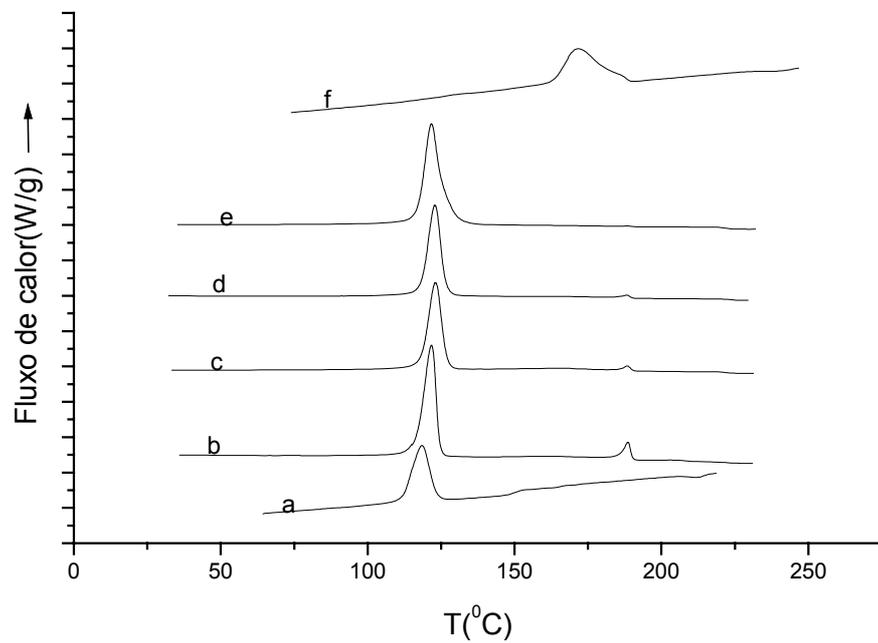


Figura 15: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas de PP e N6,12: (a) PP, (b) BN6,12-00, (c) BN6,12-34, (d) BN6,12-46, (e) BN6,12-81 e (f) N6,12.

De acordo com a Tabela 4 e as Figuras 11 (b), 14 (b) e 15 (b), as blendas não compatibilizadas contendo N6,6, N6,10 e N6,12, tiveram o aumento da T_c do componente em menor proporção, o nylon. Entretanto, o valor de cristalinidade destes nylons não apresentou variação significativa. Esse aumento na T_c dos nylons nas blendas binárias foi atribuído ao ordenamento molecular durante o processamento no estado fundido que persistiu na fusão devido às ligações de hidrogênio, aumentando a velocidade de cristalização [36]. Para as blendas binárias com os nylons N6 e N6,9 não houve variação dos valores das T_c e de cristalinidade. Para todas as blendas não compatibilizadas os valores de T_c e de cristalinidade do PP não apresentaram variação significativa.

Nas blendas compatibilizadas foi observado que a T_c e o X_c do PP mantiveram-se constantes, mesmo com o aumento do agente compatibilizante [36], com exceção da blendas ternárias com o N6,10, no qual a T_c do PP aumentou e o X_c do PP manteve-se constante (Tabela 4). Este aumento na T_c do PP é devido à presença do nylon que tem uma T_c maior e age como agente nucleante na cristalização do PP [32,34,36,46,51,57]. A nucleação heterogênea pode ocorrer ao longo da matriz na medida em que os cristais do nylon agem como núcleo de cristalização para o PP ou na presença de uma impureza ou de agentes nucleantes que podem ser adicionados para esse propósito [65]. O comportamento observado na blenda é que a cristalização do nylon ocorre primeiro, os cristalitos formados agem como agente nucleante, facilitando a cristalização do PP em temperaturas maiores do que no componente puro.

Nas blendas ternárias (Figuras 11-15 e na Tabela 4) observou-se que com o aumento do teor de incorporação do agente compatibilizante PP-MA, as T_c dos N6,6 e N6 diminuíram, chegando ao desaparecimento do pico de cristalização (T_c) [36,46]. Para as blendas compatibilizadas com os nylons N6,9 e N6,10 no teor de 0,46g% de PP-MA houve o desaparecimento do pico de cristalização destes nylons. Entretanto, para a blenda com N6,12 a ausência da T_c do nylon foi com 0,81g% de PP-MA e apresentou cristalinidade constante em todas as blendas ternárias. No entanto, os valores de X_c não apresentaram variação significativa em nenhum dos teores de agente compatibilizante para nenhum dos nylons. Este desaparecimento do pico de cristalização não significa a ausência de cristalização, pois cada componente mostra T_m separadas (Figuras 6-10). O processo de cristalização do nylon nas blendas pode ocorrer em duas etapas, uma na T_c usual do nylon e a outra na do PP. O desaparecimento do pico de cristalização da T_c do nylon sugere que com o aumento da compatibilização, aumenta a dispersão do nylon na matriz de PP reduzindo ainda mais a velocidade de cristalização do nylon em decorrência da melhor dispersão na matriz do PP [36]. Com o aumento da concentração do PP-MA nas blendas, mais nylon graftizado com PP (Ny-PP-MA) é formado *in situ* e maior quantidade de Ny-PP-MA se localizará na interface. O Ny-PP-MA localizado na fase nylon pode agir como um diluente polimérico para retardar a taxa de cristalização do nylon e consequentemente a temperatura de cristalização do nylon [36]. Também foi observado o

alargamento destes picos e o deslocamento para temperaturas mais baixas, como mostra as Figuras 11, 12, 13 e 15, indicando a existência de interação nas blendas. Para as blendas com o N6,10 (Figura 14) não apresentaram o mesmo comportamento dos demais nylons.

4.3.2 Análises Morfológica e Reológica

4.3.2.1 Efeito do teor de incorporação do MA e do tipo de nylon utilizado nas blendas de PP/Nylons

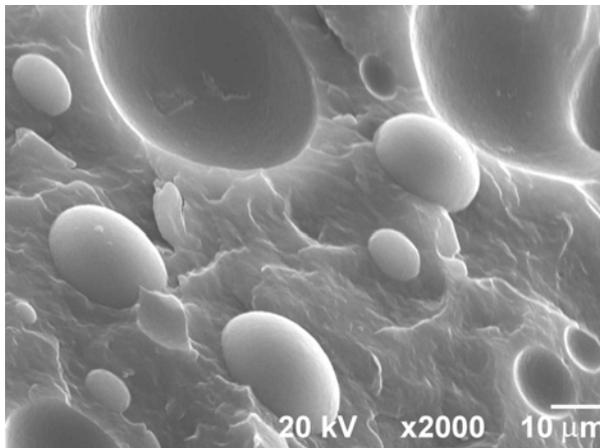
Nas Figuras 16, 17, 18, 19 e 20 são mostradas as fotomicrografas das blendas não compatibilizadas e compatibilizadas. Nas fotomicrografias (a) das blendas binárias de PP/Ny pôde-se observar a baixa adesão interfacial e a baixa dispersão das fases devido a imiscibilidade dos dois componentes, onde PP é a matriz e o Nylon aparece na forma de domínios esféricos grandes na matriz de PP, caracterizando a formação de duas fases separadas [24,38,47]. Os buracos existentes indicam uma baixa adesão entre as fases que ocorre devido a alta tensão interfacial, tornando a interface com baixa resistência mecânica. De fato, como pode ser verificado nas figuras as partículas do nylon foram separadas da matriz na fratura do corpo de prova [37,38]. Não houve diferença significativa no tamanho das partículas dos diferentes tipos de nylon dispersas na matriz de PP, provavelmente devido à pequena diferença entre os pesos moleculares dos nylons [24].

Nas fotomicrografias (b) observa-se que a morfologia mudou significativamente com a adição do agente compatibilizante. O tamanho das partículas e sua dispersão na matriz de PP foram mais homogêneas quando comparado com a blenda binária. Além disso, houve diminuição do número de buracos na matriz de PP. Este comportamento indica que o agente compatibilizante, mesmo com baixo teor de incorporação de MA no PP, causou alterações morfológicas na blenda, que pode ser atribuída à reação entre o grupo anidrido do PP-MA com os grupos terminais do nylon, levando à diminuição da tensão interfacial entre as fases [17,37,38,47].

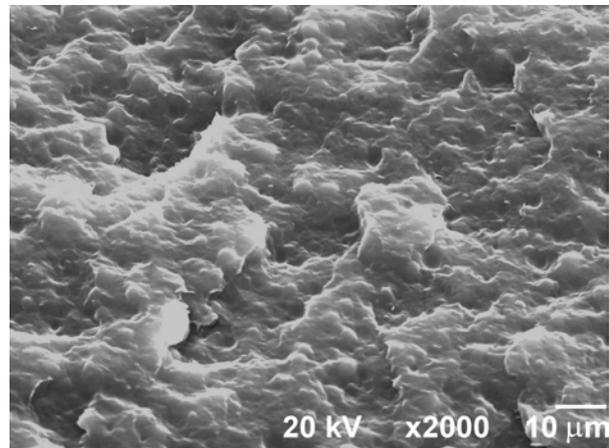
Nas fotomicrografias das blendas compatibilizadas (c) e (d), observou-se que ocorre uma redução do tamanho das partículas dispersas com o aumento do teor de incorporação do MA quando comparado com a blenda ternária com 0,34 g% MA. Observa-se que na presença de PP-MA as blendas apresentam uma superfície mais homogênea. Essa melhora na dispersão e na adesão interfacial das blendas pode ser atribuída à formação do graft Ny-PP-MA.

A blenda ternária de BN6,6 com 0,81 g% não apresentou diferença significativa na dispersão e redução do tamanho das partículas em comparação com a blenda compatibilizada com 0,46 g% MA. O aumento no teor de MA de 0,46 para 0,81 g% não aumentou a dispersão nem reduziu o tamanho das partículas nas blendas com o N6,12 (Figura 20). Este comporta

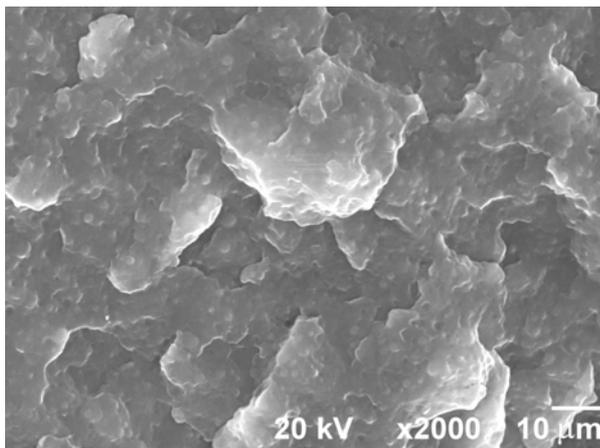
mento está de acordo com as características reológicas dos componentes da blenda como está discutido a seguir.



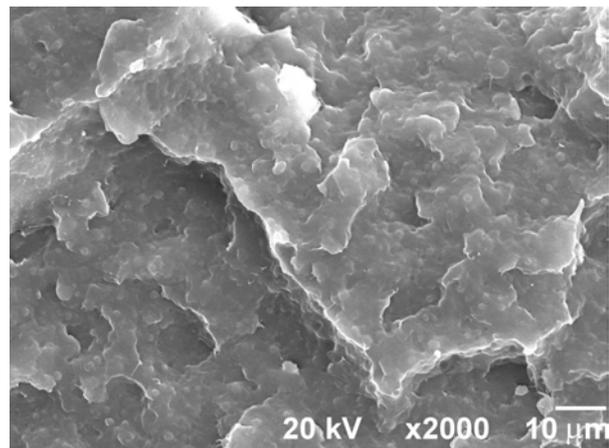
(a) 0 g% MA



(b) 0,34 g% MA



(c) 0,46 g% MA



(d) 0,81 g% MA

Figura 16 - Fotomicrografias das blendas binárias (a), das blendas ternárias(b), (c) e (d) de PP/N6,6

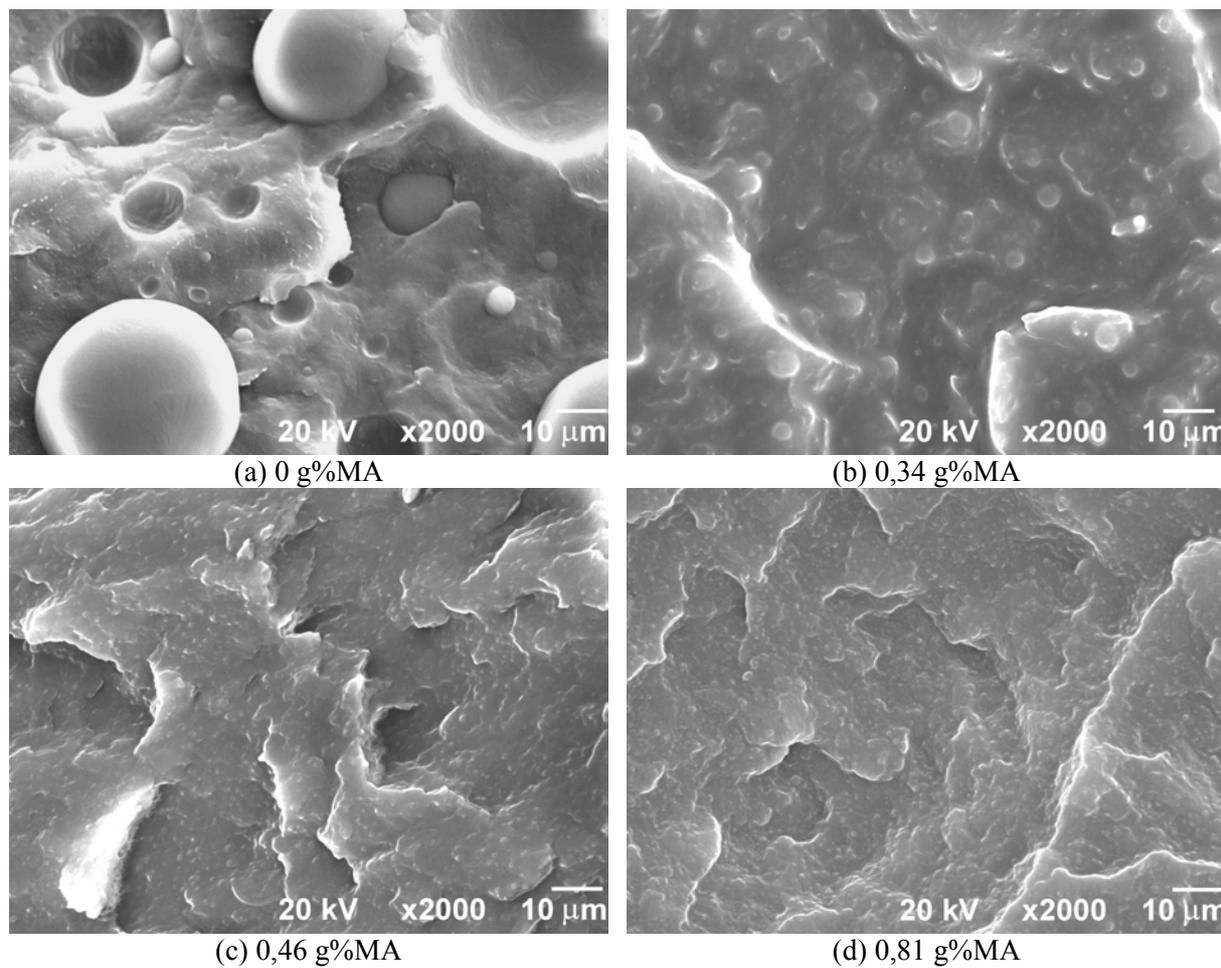


Figura 17- Fotomicrografias das blendas binárias (a), das blendas ternárias(b), (c) e (d) de PP/N6

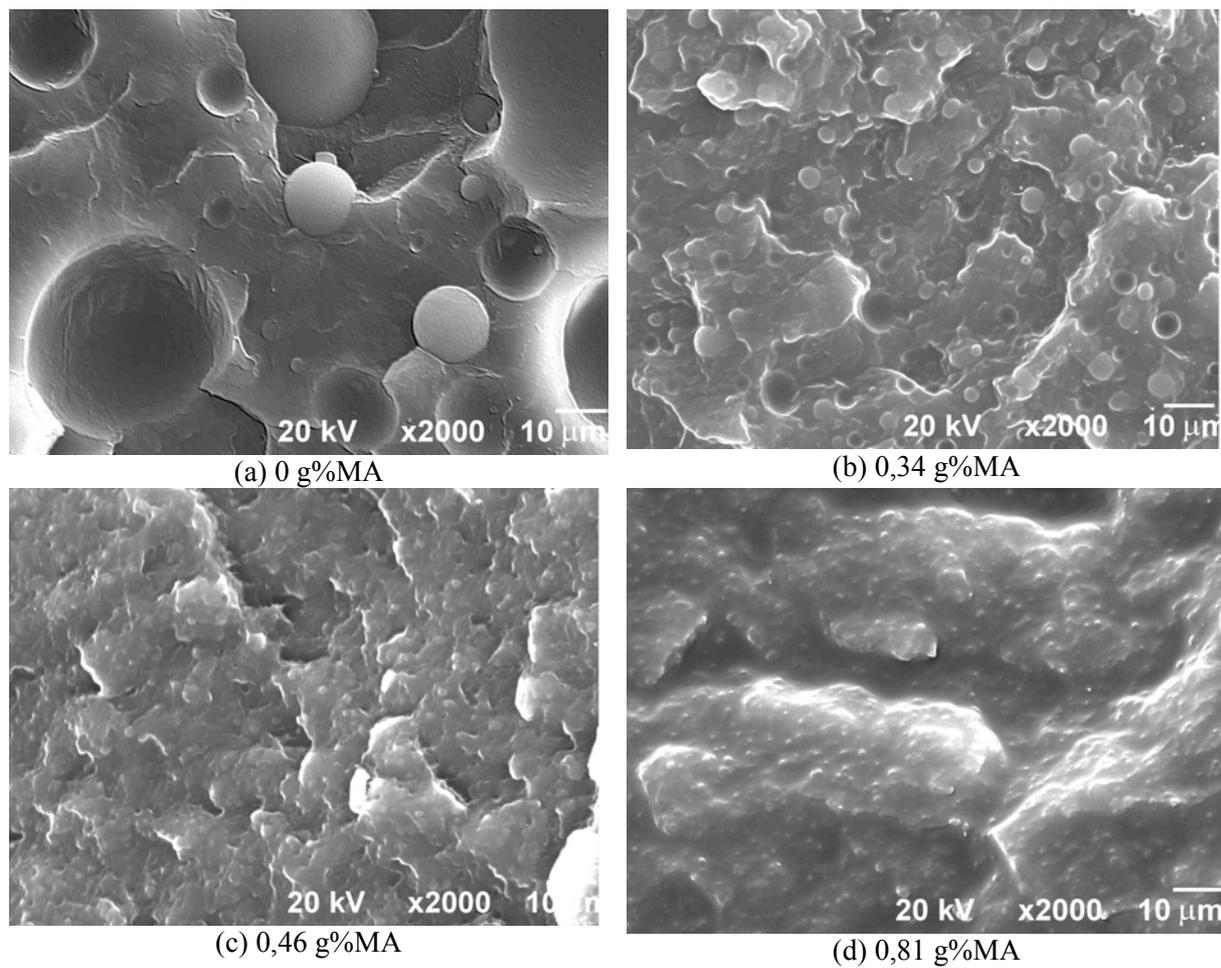


Figura 18 - Fotomicrografias das blendas binárias (a), das blendas ternárias (b), (c) e (d) de PP/N6,9

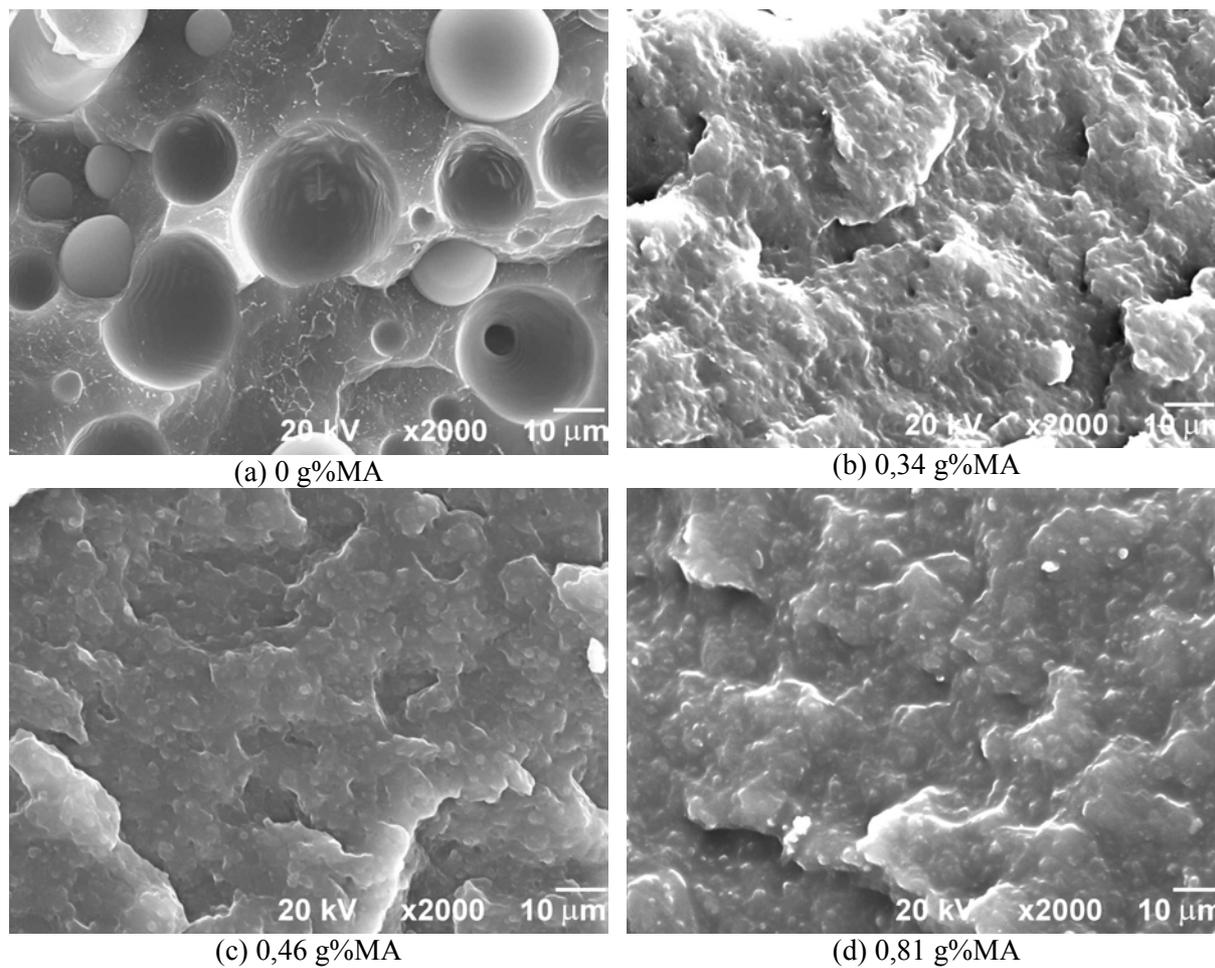


Figura 19 - Fotomicrografias das blendas binárias (a), das blendas ternárias (b), (c) e (d) de PP/N6,10

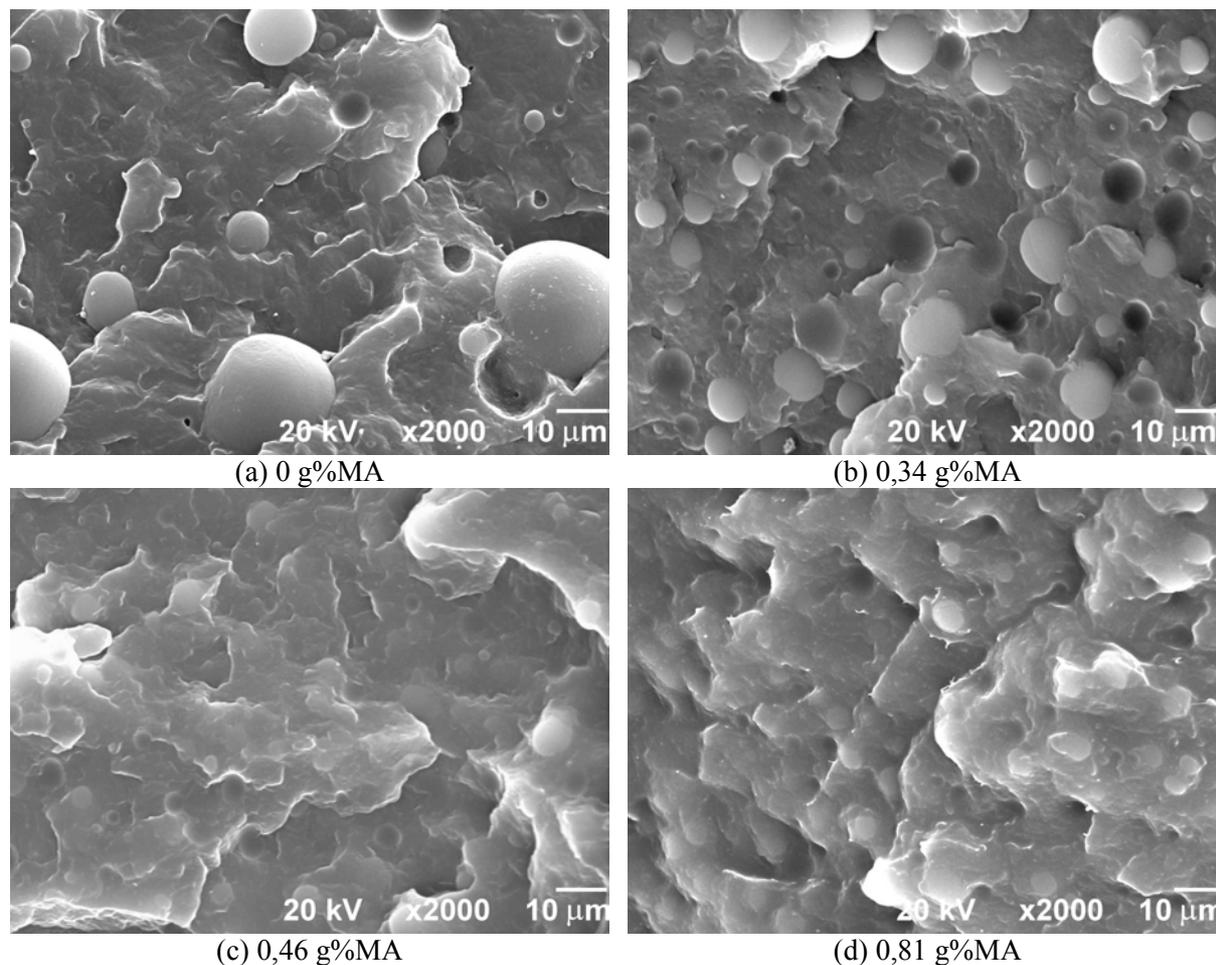


Figura 20 - Fotomicrografias das blendas binárias (a), das blendas ternárias(b), (c) e (d) de PP/N6,12

O nível final de dispersão das fases em uma mistura depende de dois fatores principais que são a compatibilidade entre as fases [25,26,47] e o quociente de viscosidades entre os componentes, cujo valor ideal é 1 [25]. Por tal motivo, a morfologia final das misturas obtidas não pode ser explicada somente com base nas características do compatibilizante.

Desde o ponto de vista reológico quanto mais próximas as viscosidades dos componentes, mais finamente dividida deve apresentar-se a fase dispersa [24].

A Figura 21 mostra as curvas de $\eta^* \times \omega$ para o PP e os nylons N6, N6,9 e N6,10. Não foi possível fazer as medidas de viscosidade dos nylons N6,6 e N6,12 devido aos problemas com as bolhas encontrados na preparação de pastilhas e as pequenas quantidades de nylons disponíveis. Em misturadores internos como o que foi utilizado neste trabalho, a faixa de taxas de deformação está entre 5 e 100 s^{-1} [66]. Usando a regra de Cox-Merz, os dados de viscosidade em regime estacionário($\eta(\dot{\gamma})$) podem ser aproximados pela viscosidade dinâmica

($\eta^*(\omega)$) quando $\omega = \dot{\gamma}$ [27]. Portanto, os dados de η^* na faixa de 1 a 500 rad/s que são apresentados na Figura 21 cobrem uma faixa de taxas de deformação de 0,15 a 80 s^{-1} .

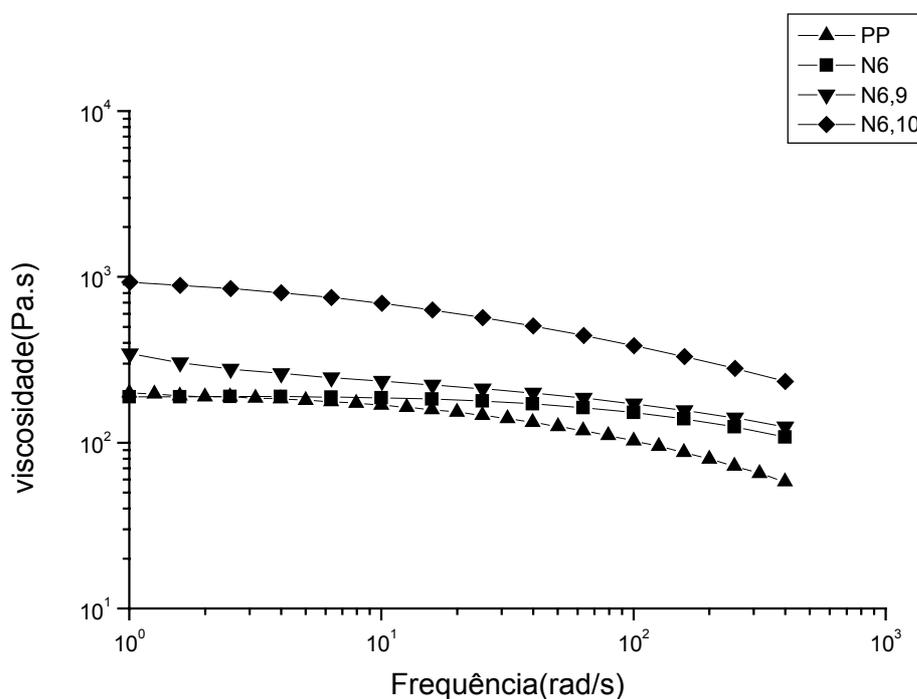


Figura 21 - Curvas de $\eta^* \times \omega$ para o PP e os nylons N6, N6,9 e N6,10 a 240°C

De acordo com a Figura 21, na faixa de frequência analisada o quociente $\eta_{\text{nylon}}/\eta_{\text{PP}}$ é mais próximo à unidade para o N6, afastando-se deste valor para o N6,9 e o N6,10, o qual apresenta os valores de viscosidade mais elevados. Portanto, de acordo com as relações de viscosidades, seria de esperar que o nível de dispersão do nylon nas blendas estudadas aumentasse na seguinte ordem: BN6,10-xx, BN6,9-xx e BN6-xx.

Com relação à análise morfológica pode-se observar nas Figuras 16 a 20 (a) das blendas binárias que não houve diferença significativa no tamanho das partículas de nylon disperso na matriz de PP apesar da diferença de viscosidade que os nylons apresentam com relação ao quociente de viscosidades $\eta_{\text{nylon}}/\eta_{\text{PP}}$. Isto indica que na ausência de compatibilizante a incompatibilidade entre as fases faz com que a tensão superficial seja a variável mais importante na definição do estado final de dispersão, levando à coalescência das partículas de nylon ao final do processo de mistura.

Outro fator responsável pela diferença na morfologia é a concentração dos grupos terminais carboxílico e amino nos nylons empregados, considerando que a reatividade destes com o PP-MA, deve ser função da concentração de grupos amino no nylon, diminui na ordem N6,10, N6 e N6,9. De acordo com a concentração de grupos amino nos nylons utilizados na

Tabela 2 da seção 4.1, a ordem esperada para o aumento do nível de dispersão seria: BN6,9-xx, BN6-xx e BN6,10-xx.

O outro extremo com relação ao mecanismo que define o estado final de dispersão pode ser observado nas misturas compatibilizadas com PP-MA com 0,81% de MA. Para estas misturas (Figs. 17d, 18d e 19d) foram obtidos os menores tamanhos de partícula da fase dispersa. Além disso, o aumento do nível de dispersão ocorre na ordem que seria esperada considerando apenas os quocientes de viscosidade (BN6,10-81, BN6,9-81 e BN6-81). Estes dois fatos sugerem que o uso do PP-MA com 0,81% de MA nas proporções empregadas disponibiliza uma concentração de grupos MA suficiente para que se obtenha uma melhoria na compatibilização para todos os nylons utilizados, independentemente da sua reatividade. Desta forma, o nível final de dispersão na mistura passa a depender principalmente das características reológicas dos componentes da mistura, justificando a ordem encontrada para o aumento do nível de dispersão.

Nas blendas compatibilizadas com os teores de 0,34g% e 0,46g% de MA observa-se também a diminuição dos tamanhos de partícula com relação às blendas não compatibilizadas. No entanto para estas misturas o nível de dispersão final não segue a ordem dos quocientes de viscosidades. Isto indica que nestes teores de MA, a concentração total de grupos MA não é elevada o suficiente para que a tensão superficial deixe de ser uma variável importante para a determinação dos tamanhos de partícula. Este comportamento pode ser exemplificado pela comparação das fotomicrografias das amostras BN6-34, BN6,9-34 e BN6,10-34, nas quais pode-se observar que a mistura BN6,10-34 apresenta os menores tamanhos de partícula devido à reatividade mais elevada do N6,10.

As Figuras 22, 23, 24 e 25 mostram as curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas com N6, N6,9, N6,10 e N6,12 a 240°C. Na região de baixas frequências todas as blendas, inclusive as binárias, apresentam viscosidades maiores que a dos componentes puros, não seguindo, como poderia ser esperado a partir da análise morfológica, uma regra de mistura simples. Também observa-se que a viscosidade das blendas compatibilizadas nesta região é sempre maior que a da blenda binária correspondente, indicando que a interação entre as fases é maior nas blendas com compatibilizante [46,52].

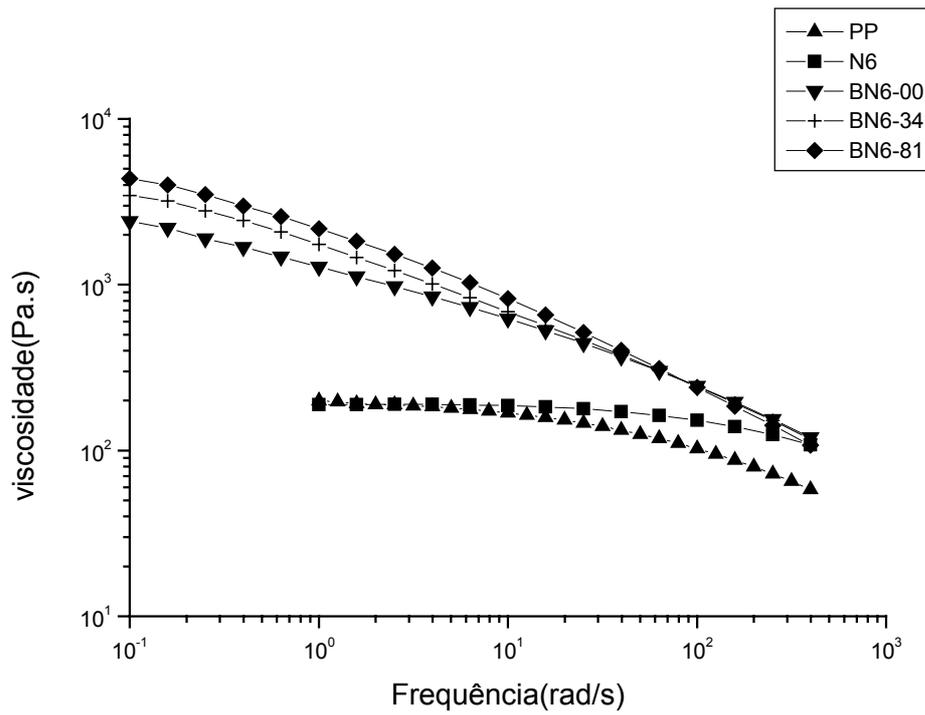


Figura 22- Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6-xx

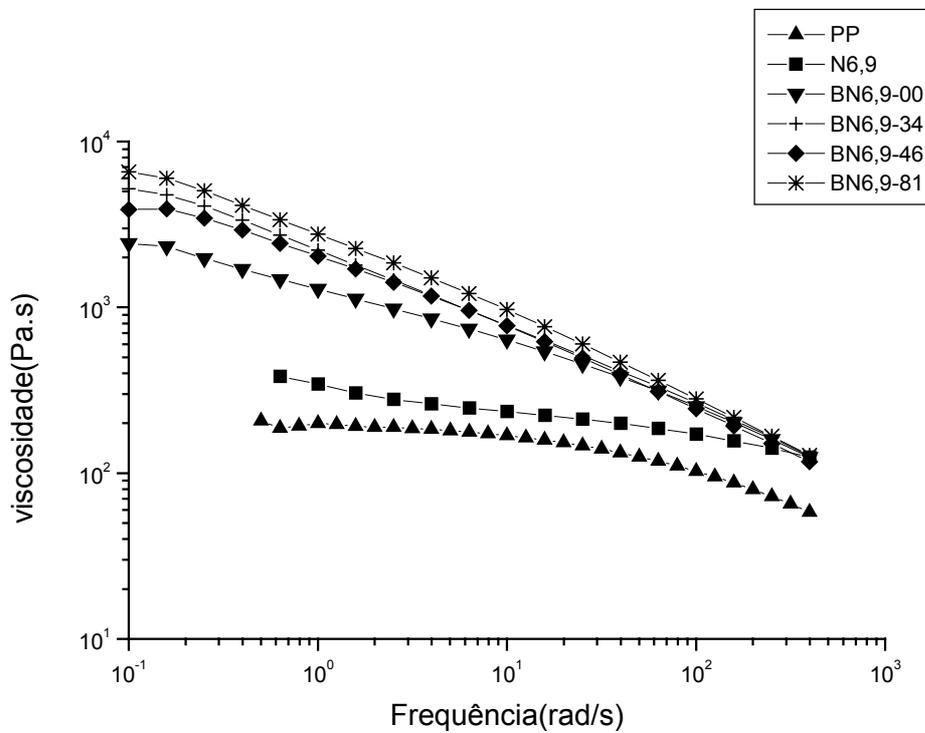


Figura 23- Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6,9-xx

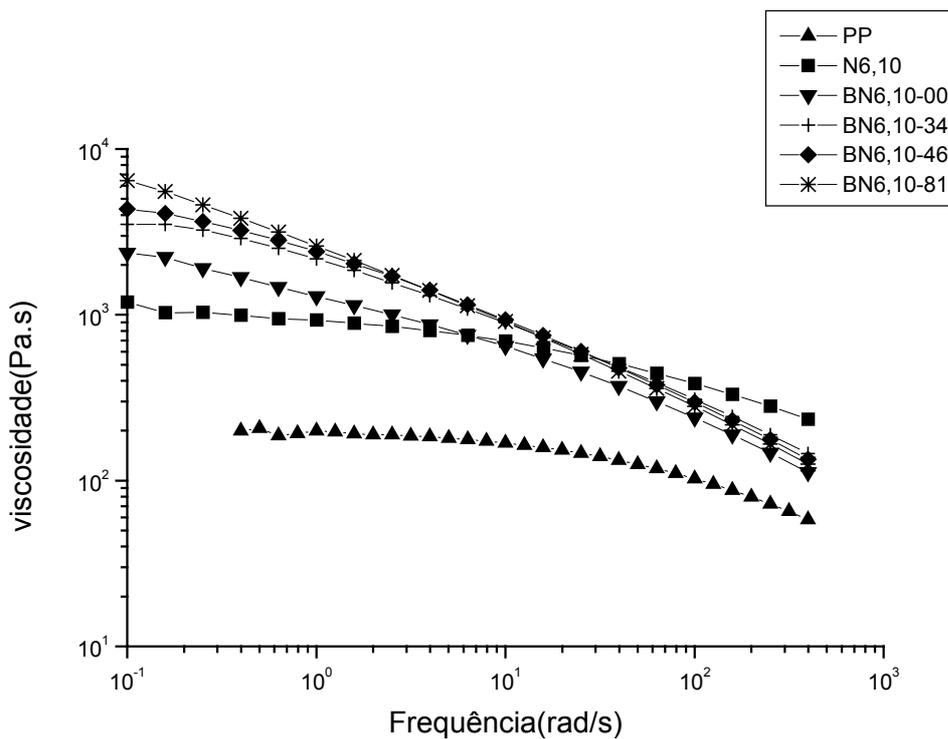


Figura 24 - Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6,10-xx

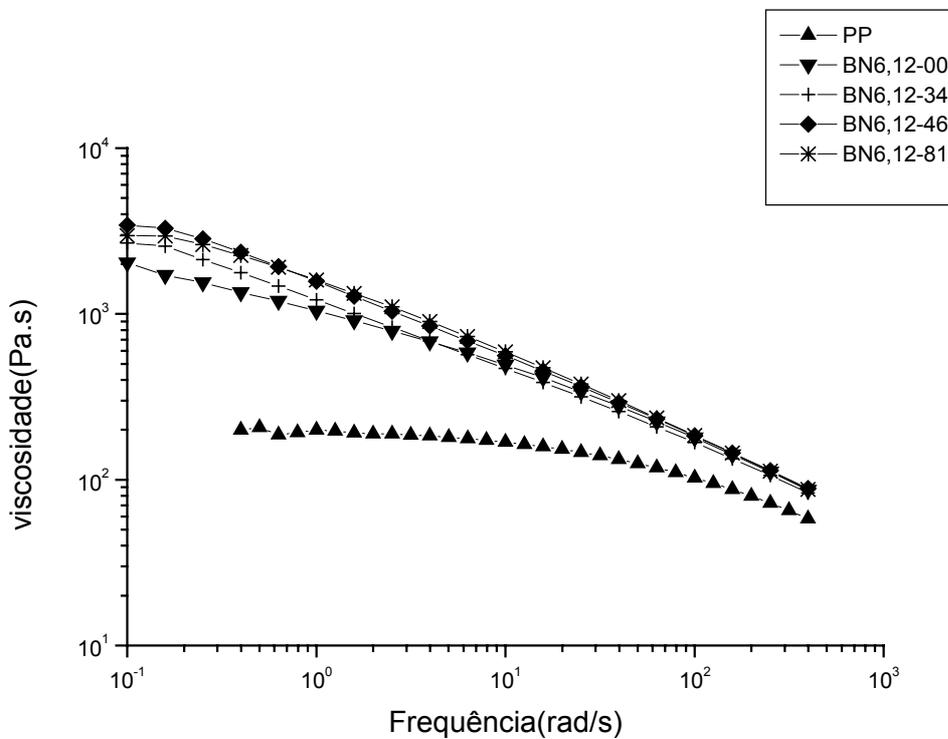


Figura 25- Curvas de $\eta^* \times \omega$ para as blendas BN6,12-xx

A influência da quantidade anidrido maleico no PP-MA também pode ser observada nas Figuras 22, 23, 24 e 25, onde nota-se que, na maioria dos casos, a blenda utilizando o PP-MA com maior proporção de anidrido maleico incorporado (0,81%) apresentou as maiores viscosidades.

Por outro lado, as blendas apresentam um caráter pseudoplástico bem mais acentuado que o dos componentes puros, fazendo que nas regiões de frequências mais elevadas a viscosidade das blendas atinja valores próximos ou inferiores a viscosidade do nylon puro correspondente.

4.3.3 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são parâmetros do material que determinam sua resposta quando submetido a um determinado esforço mecânico. Esta resposta depende de fatores como a temperatura, o peso molecular e a estrutura do material, a preparação da amostra e as condições de ensaio. As propriedades mecânicas analisadas neste trabalho são a deformação no ponto de ruptura (ϵ), a tensão no ponto de ruptura (σ) e o módulo de elasticidade (E), que é um parâmetro de resistência à deformação. A tenacidade é calculada a partir da área abaixo da curva obtida nos ensaios de tensão versus deformação, uma vez que esta área representa a quantidade de energia absorvida pelo material antes da ruptura.

Os resultados das propriedades mecânicas dos compostos puros, das blendas binárias e das blendas ternárias para os diferentes teores de incorporação de MA no PP e diferentes tipos de nylons são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas das blendas de PP/PP-MA/Nylons

	PP/PP-MA/Ny (g%)	PP-MA (g% MA)	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	Tenacidade (MPa)
N6,6	0/0/100	-	53,0 ± 2,1	68,2 ± 3,5	4,4 ± 1,5	3306,9 ± 264,0
	100/0/0	-	26,3 ± 1,1	14,9 ± 2,0	2,2 ± 0,7	203,5 ± 20,9
	70/0/30	-	14,3 ± 1,2	5,6 ± 1,8	2,2 ± 1,7	35,5 ± 13,6
	63/7/30	0,34	21,9 ± 1,6	4,9 ± 0,9	3,5 ± 1,3	52,6 ± 13,2
	63/7/30	0,46	24,0 ± 2,6	6,0 ± 0,8	2,9 ± 1,4	72,7 ± 25,9
	63/7/30	0,81	24,8 ± 2,8	6,0 ± 0,3	3,4 ± 1,0	67,0 ± 13,2
N6	0/0/100	-	49,6 ± 4,4	53,4 ± 16,5	2,8 ± 1,0	2523 ± 983
	100/0/0	-	26,3 ± 1,1	14,9 ± 2,0	2,2 ± 0,7	203,5 ± 20,9
	70/0/30	-	14,4 ± 0,9	6,9 ± 2,3	1,8 ± 0,9	48,8 ± 14,1
	63/7/30	0,34	22,2 ± 1,6	4,9 ± 1,1	3,4 ± 1,4	40,2 ± 22,9
	63/7/30	0,46	28,6 ± 2,1	8,8 ± 3,2	3,0 ± 1,3	263,6 ± 78,9
	63/7/30	0,81	21,5 ± 2,8	4,2 ± 1,0	5,3 ± 1,3	51,4 ± 49,8
N6,9	0/0/100	-	27,3 ± 3,2	20,0 ± 16,5	3,8 ± 1,0	497,3 ± 427,4
	100/0/0	-	26,3 ± 1,1	14,9 ± 2,0	2,2 ± 0,7	203,5 ± 20,9
	70/0/30	-	15,6 ± 1,4	6,7 ± 2,4	3,3 ± 0,9	75,2 ± 40,0
	63/7/30	0,34	23,5 ± 2,5	5,6 ± 0,8	3,8 ± 1,0	62,7 ± 16,4
	63/7/30	0,46	25,2 ± 2,0	8,0 ± 2,1	3,3 ± 1,5	116,3 ± 52,7
	63/7/30	0,81	23,4 ± 2,0	5,9 ± 1,6	3,4 ± 1,6	61,8 ± 23,2
N6,10	0/0/100	-	50,3 ± 1,7	84,2 ± 17,8	5,1 ± 2,3	3922,9 ± 745,0
	100/0/0	-	26,3 ± 1,1	14,9 ± 2,0	2,2 ± 0,7	203,5 ± 20,9
	70/0/30	-	15,0 ± 0,9	7,3 ± 3,8	3,1 ± 0,7	80,5 ± 56,0
	63/7/30	0,34	24,0 ± 3,2	8,4 ± 5,2	3,9 ± 1,0	147,6 ± 145,8
	63/7/30	0,46	25,5 ± 1,9	9,5 ± 2,8	4,0 ± 0,8	163,4 ± 58,9
	63/7/30	0,81	26,2 ± 2,9	6,4 ± 2,4	4,4 ± 1,2	97,4 ± 59,7
N6,12	0/0/100	-	48,2 ± 1,5	74,8 ± 41,8	3,6 ± 1,8	3296,5 ± 1956,1
	100/0/0	-	26,3 ± 1,1	14,9 ± 2,0	2,2 ± 0,7	203,5 ± 20,9
	70/0/30	-	13,8 ± 1,3	7,4 ± 2,4	3,0 ± 0,7	77,1 ± 39,4
	63/7/30	0,34	20,6 ± 1,9	5,1 ± 0,7	3,1 ± 0,6	49,1 ± 13,2
	63/7/30	0,46	25,8 ± 0,9	6,5 ± 0,5	4,3 ± 1,3	95,1 ± 12,2
	63/7/30	0,81	27,2 ± 2,5	7,1 ± 1,3	4,0 ± 1,4	101,4 ± 28,1

E: módulo elástico (2% de deformação)

4.3.3.1 Efeito do teor de incorporação do MA e do tipo de nylon utilizado nas blendas de PP/Nylons

Na Figura 26 é feita a comparação da tensão versus deformação para os cinco tipos de nylons.

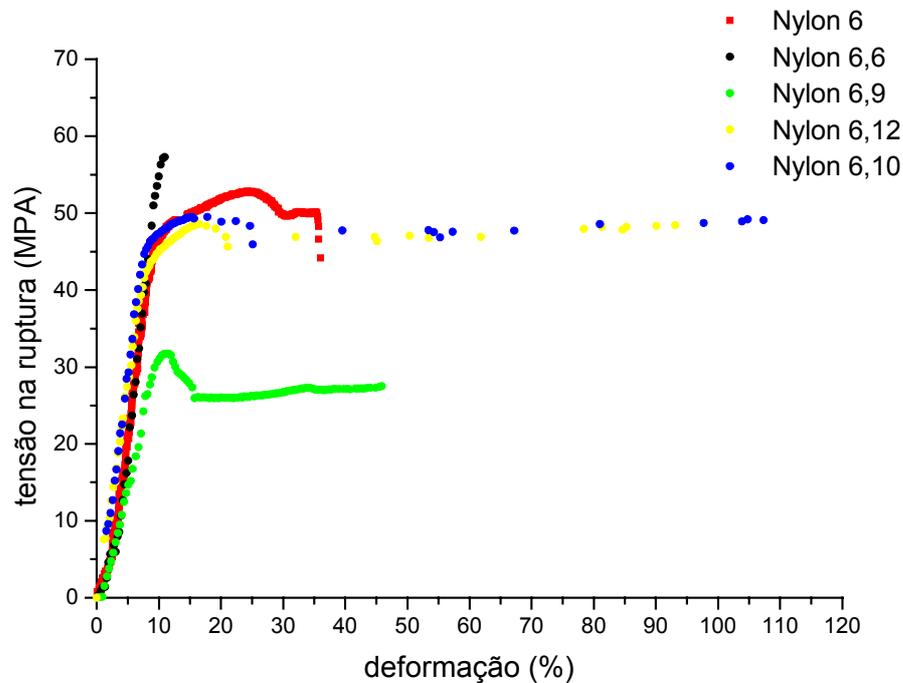


Figura 26: Curvas de tensão versus deformação para os cinco tipos de nylons

Os fatores que influenciam as propriedades mecânicas das amostras são as condições de preparação e de ensaio e o peso molecular. Com relação aos nylons deste trabalho, todos foram preparados nas mesmas condições e apresentaram pesos moleculares similares. Outro fator importante nas propriedades analisadas é a estrutura do material. O N6,6 apresentou cristalinidade de 29% conforme Tabela 4 e como consequência o melhor resultado de tensão na ruptura. Os demais nylons apresentaram cristalinidade na faixa de 20-23%, o que não representou uma diferença significativa na propriedade analisada.

De acordo com a Tabela 6, as blendas não compatibilizadas de PP/Nylon apresentaram propriedades mecânicas inferiores aos componentes puros. Estes resultados indicam a incompatibilidade do sistema PP/Ny, conforme já descrito em trabalhos anteriores [37,38]. Este comportamento é confirmado pela análise morfológica na seção 4.3.2 nas Figuras 16-20(a), que mostraram a baixa adesão das fases e a baixa dispersão do nylon na matriz contínua do PP, causado pela imiscibilidade dos polímeros. Devido a incompatibilidade dos componentes

e conseqüentemente baixa adesão entre as fases, ocorreu a ruptura prematura, diminuindo as propriedades mecânicas [38].

A adição do PP-MA nas blendas ternárias resultou no aumento dos valores de tensão de ruptura comparado com os obtidos com as blendas binárias, como é demonstrado na seção 4.3.2 pela modificação da morfologia das blendas compatibilizadas. Houve a diminuição do tamanho das partículas de nylon na matriz, resultando numa melhor dispersão. Isto pode ser atribuído à melhor miscibilidade entre as fases e como conseqüência a melhora da adesão interfacial, que é favorecida pela reação entre os grupos anidrido do agente compatibilizante (PP-MA) e os grupos amino do nylon [37]. A Figura 27 mostra este comportamento, comparando tensão na ruptura das blendas não compatibilizadas e compatibilizadas em função da incorporação em massa de MA no PP para os cinco tipos de nylons.

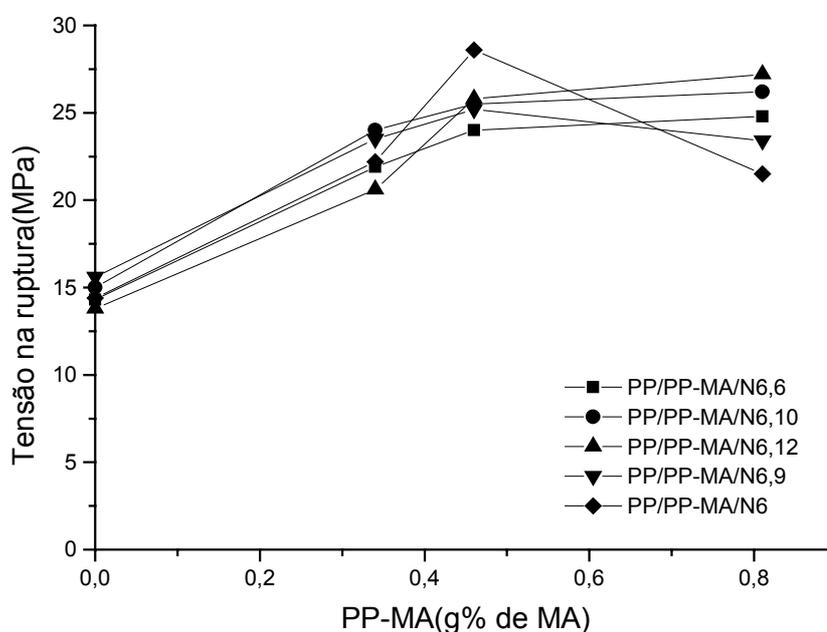


Figura 27: Efeito da incorporação em massa de MA na tensão na ruptura das blendas de PP/PP-MA/Ny(63/7/30)

Na Figura 27, observa-se que para as blendas com os nylons N6,6 , N6,10 e N6,12 as tensões na ruptura aumentaram com o teor de incorporação do MA no PP. O compatibilizante melhora a homogeneidade das fases pela melhora na adesão interfacial, melhorando a tensão de ruptura [38,39]. Com os outros tipos de nylon, observou-se um aumento da tensão no ponto de ruptura até o teor de 0,46g% MA e depois um decréscimo. Com relação ao efeito do teor de incorporação de MA no PP pode-se afirmar que houve uma melhora na adesão das blendas compatibilizadas nesse teor.

Na Tabela 6, observou-se que os valores de deformação na ruptura nas blendas não compatibilizadas foram inferiores aos polímeros de partida, devido a baixa adesão interfacial entre as fases [41]. Avaliando-se o efeito do teor do agente compatibilizante nas blendas compatibilizadas para os cinco tipos de nylons, os valores de deformação na ruptura não apresentaram aumento nesta propriedade em comparação com as blendas binárias apesar da maior dispersão da poliamida, provavelmente devido a que todos os nylons envolvidos apresentaram pesos moleculares na mesma faixa. Entretanto, na morfologia destas blendas ternárias dos nylons N6, N6,6, N6,9 e N6,10 houve a diminuição do tamanho das partículas de nylon na matriz de PP [47], com exceção das blendas com N6,12.

Os resultados do módulo de elasticidade das blendas binárias e as ternárias foram similares, como é mostrado na Tabela 6.

Na Figura 28 é feita a comparação da tensão versus a deformação das blendas compatibilizadas com 0,46g% de MA no PP para os cinco tipos de nylons.

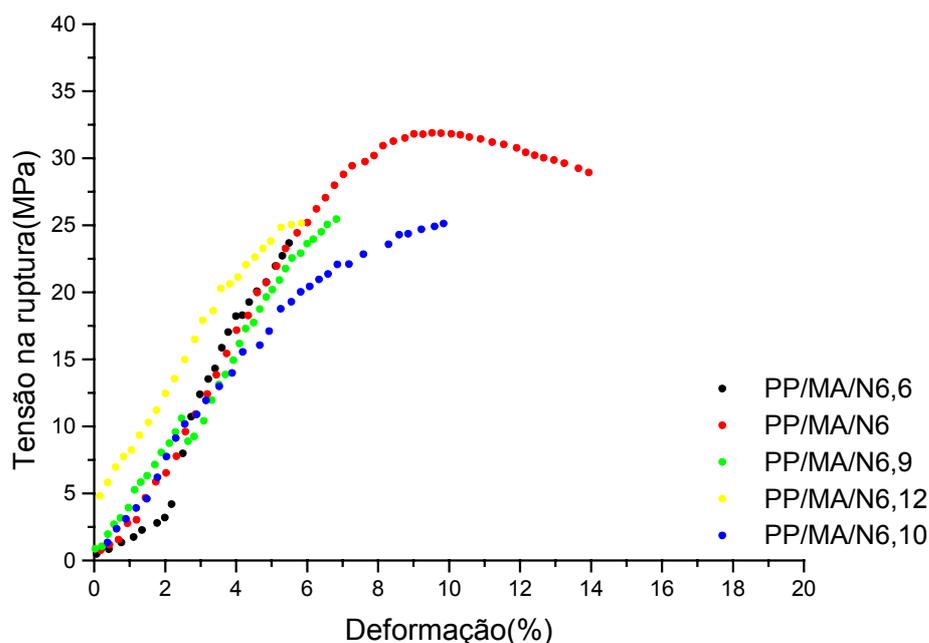


Figura 28: Curvas de tensão versus deformação para as blendas compatibilizadas com 0,46g% de MA no PP para os cinco tipos de nylons

Os melhores valores para a tensão e a deformação na ruptura para as blendas compatibilizadas foram obtidos para o teor de incorporação de 0,46 g% de MA no PP, de acordo com a Tabela 6. Observou-se na Figura 28 que os resultados na ordem decrescente foram para os nylons N6, N6,10, N6,9, N6,12 e N6,6. Provavelmente os resultados foram superiores para a blenda ternária do N6, devido ao maior peso molecular, visto na Tabela 2 da seção 4.1. Esta

melhora na tensão e na deformação na ruptura pode ser atribuída a mudança na morfologia e a melhora na adesão interfacial.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho, o polipropileno foi funcionalizado com anidrido maleico utilizando peróxido de dicumila como iniciador no estado fundido na câmara de mistura. O polipropileno funcionalizado (PP-MA) foi utilizado como agente compatibilizante nas blendas de PP e nylons 6, 6,6, 6,9, 6,10 e 6,12.

Foi analisado o efeito do PP-MA como agente compatibilizante nas blendas ternárias. De acordo com a análise morfológica, houve diferença significativa na estrutura da fase, inclusive com a adição do menor teor de incorporação de 0,34 g% de MA no PP. Este comportamento foi similar para os outros teores, com exceção das BN6,6-81 e BN6,12-81. Onde isto indica que ocorreu a formação do copolímero graftizado, mesmo com o menor teor de incorporação do MA no PP, foi conferido pelos melhores resultados das tensões na ruptura das blendas ternárias em comparação com as blendas binárias.

Com relação a análise reológica, para as blendas BN6, BN6,9, BN6,10 e BN6,12 com maiores teores de incorporação do MA no PP apresentaram maiores viscosidades do que as blendas binárias correspondente, indicando que a interação entre as fases é maior nas blendas com compatibilizante.

Nas propriedades térmicas, observou-se que para todas as blendas, mesmo variando o teor de incorporação do MA no PP, os termogramas de aquecimento apresentaram dois picos de fusão nas posições usuais do PP e do nylon. A T_c e o grau de cristalinidade (X_c) do PP nas blendas compatibilizadas mantiveram-se constantes, com exceção das blendas com N6,10, no qual a T_c aumentou, indicando o efeito de nucleação do nylon na cristalização do PP. Com relação aos nylons, os X_c mantiveram-se constantes, porém as T_c diminuíram, chegando ao desaparecimento destas, este comportamento é devido a redução do tamanho das partículas do

nylon na blenda PP/PP-MA/Ny, indicando que o PP-MA atua como efetivo agente compatibilizador nestas propriedades.

O efeito do tipo de nylon utilizado nas blendas PP/Ny foi analisado. De acordo com a análise morfológica e reológica, observou-se que nas blendas binárias não houve diferença significativa no tamanho das partículas de nylon dispersas na matriz de PP apesar da diferença de viscosidade que os nylons apresentaram na relação $\eta_{\text{nylon}}/\eta_{\text{PP}}$. Esse resultado indica que na ausência de compatibilizante a tensão interfacial é uma variável mais importante que a viscosidade para o estado final da dispersão, de acordo com as propriedades mecânicas pobres, devido a incompatibilidade do sistema. Para as blendas BNy-34, BNy-46 o nível de dispersão final segue ao fator da reatividade da concentração dos grupos terminais amino do nylon, a ordem do aumento de dispersão era BN6,9-xx, BN6-xx e BN6,10-xx, este comportamento é conferido na comparação das fotomicrografias das amostras com 0,34 g%, no qual a mistura BN6,10 apresentou menores tamanhos de partícula devido a alta reatividade. Para as blendas BNy-81 foram obtidos os menores tamanhos de partícula da fase dispersa, o aumento do nível de dispersão ocorre na ordem que seria esperada considerando apenas os quocientes de viscosidade, BN6,10-81, BN6,9-81 e BN6-81.

As tensões de ruptura das blendas ternárias foram superiores as das blendas binárias, como consequência houve a diminuição do tamanho e a dispersão das partículas dos nylons na matriz. As BN6,6 e BN6,12 apresentaram tensões na ruptura crescentes com o aumento do teor de incorporação de MA no PP, nas demais blendas observou-se um aumento da tensão na ruptura até o teor de 0,46g% MA e depois um decréscimo.

As T_m dos nylons e do PP mantiveram-se constantes, nas T_c do PP para todos os tipos de nylon mantiveram-se constante, com exceção da T_c do PP na blenda com o N6,10 aumento, este fenômeno é devido ao efeito nucleante no nylon. As T_c de todos os nylons com o aumento do teor de incorporação do agente compatibilizante diminuíram até o desaparecimento. Para as blendas com nylons N6, N6,9 e N6,10 houve a ausência do pico de cristalização no teor de 0,46g%.

CAPÍTULO 6

PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

Algumas propostas de trabalhos estão listados abaixo, a fim de dar continuidade ao trabalho desenvolvido:

- Obtenção de blendas ternárias de nylons com PP funcionalizado com GMA comparando com blendas compatibilizadas com MA neste trabalho, com o objetivo de avaliar o efeito do tipo de agente compatibilizante nas blendas de PP/Nylons;
- Neste trabalho não foi possível a obtenção de corpos de prova dos nylons 6,6 e 6,12 puros para a análise reológica. Seria de grande interesse o processamento destes nylons puros na câmara de mistura, com objetivo de posteriormente obter corpos de prova;
- Utilização de analisador de imagens para avaliar o tamanho e a distribuição das partículas presentes nas fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROBERTS, D.H.; CONSTABLE, R.C.; THIRUVENGADA, S. Advances in maleated polyolefins for plastics applications. *Polym. Eng. Sci.*, v.37, n.8, p.1421, Aug. 1997.
2. KO, T.M.; NING, P. Peroxide-catalyzed swell grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, v.40, n.7, p.1589, July 2000.
3. CHUN, Y.S.; JUNG, H.C.; HAN, M.S.; KIM, W.N. Crystallization behavior and rheological properties of polycarbonate and polypropylene blends. *Polym. Eng. Sci.*, v.39, n. 11, p.2304, Nov. 1999.
4. LIANG, Z.; WILLIAMS, H.L. Dynamic mechanical properties of polypropylene-polyamide blends: effect of compatibilization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.44, p.699, 1992.
5. LI, Y.; XIE, X.M.; GUO, B.H. Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene. *Polymer*, v.42, p.3419, 2001.
6. FOX, D.W.; ALLEN, R.B. Compatibility In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*. 2. ed. New York, John-Wiley, 1985, v.3, p.760.
7. BORSIG, E.; FIEDLEROVÁ, A.; HRCKOVÁ, L. Influence of maleic on the molecular weight of atatic polypropylene at the functionalization reaction. *J.M.S. Pure Appl. Chem*, A32, n.12, p.2017, 1995.
8. MANO, E. B. *Introdução a Polímeros*, São Paulo, Edgard Blücher, 1994.

9. MALZ, H.; TZOGANAKIS, C. Hydrosilylation of terminal double bonds in polypropylene through reactive processing. *Polym. Eng. Sci.*, v.38, n. 12, p.1976, Dec.1998.
10. NAQVI, M.K.; CHOUDHARY, M.S. Chemically modified polyolefins. *J. Macromol. Sci.-Rer.Macromol. Chem. Phys.*, C36, n.3, p.601, 1996.
11. ZHIHUI, Y.; YAJIE, Z.; XIAOMIN, Z.; JINGHUA, Y. Effects of the compatibilizer PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC blends. *Polymer*, v.39, n.3, p.547, 1998.
12. ZIMMERMANN, J. Polyamides In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*. 2.ed. New York, John-Wiley, 1985, v. 11, p.315.
13. MOAD, G. The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion. *Prog. Polym.Sci.*, v.24, p.81, Dec.1999.
14. SHREVE, R.N.; BRINK JR, J.A. *Indústrias de Processos Químicos*. 4.ed. Guanabara, 1997, cap.34, p.515.
15. TANAKA, H.; WATANABE, K. Shear viscosity of nylon 6 melts reinforced with microfibrinous calcium silicate hydrate. *Polym. Eng. Sci.*, v.39, n.5, p.817, May 1999.
16. AJJI, A.; UTRACKI, L.A. Interphase and compatibilization of polymer blends. *Polym. Eng. Sci.*, v.36, n.12, p.1574, June 1996.
17. JANNERFELDT, G.; BOOGH, L.; MANSON, J.A.E. Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers. *Polymer*, v.41, p.7627, Feb. 2000.
18. XANTHOS, M.; DAGLI, S.S. Compatibilization of polymer blends by reactive processing. *Polym. Eng. Sci.*, v.31, n.13, p.929, July 1991.
19. XANTHOS, M. Review of Reactive Extrusive Process. *Reactive Extrusion. Principles and Practice*. New York. Oxford University Press, 1992, cap.4.
20. MACAÚBAS, P.H.P.; DEMARQUETTE, N.R. Morphologies and interfacial tensions of immiscible polypropylene/polystyrene blends modified with triblock copolymers. *Polymer*, v.42, p.2543, 2001.
21. UTRACKI, L.A. *Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology*. New York, Hanser Publishers, Oxford University Press, 1989.

22. CHEN, L.F.; WONG, B.; BAKER, W.E. Melt grafting of glycidil methacrylate onto polypropylene and reactive compatibilization of rubber toughened polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, v. 36, n.12, p.1594, June 1996.
23. RATNAGIRI, R.; SCOTT, C.E. Phase inversion during compounding with a low melting major component: polycaprolactone/polyethylene blends. *Polym. Eng. Sci.*, v.38, n.10, p.1751, Oct. 1998.
24. WU, J.Y.; LEE, W.C.; KUO, W.F.; KAO, H.C.; LEE, M.S.; LIN, J.L. Effects of molecular weights and compatibilizing agents on the morphology and properties of blends containing polypropylene and nylon-6. *Adv.Polym.Technol.*, v.14, n.1, p.47, 1995.
25. FOLKES, M.J.; HOPE, P.S.(editores) *Polymer Blends and Alloys*. 3.ed. London, Chapman & Hall, 1993, p.80-90.
26. HAN, C.D.; CHUANG, H. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.30, p.2431, 1985.
27. BRETAS, R.E.S; D'AVILA, M.A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos, Editora Universidade de São Carlos, 2000.
28. HUITRIC, J.; MÉDERIC, P.; MOAN, M.; JARRIN, J. Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends. *Polymer*, v.39, n.20, p.4849, 1998.
29. ZHILUI, Y.; YAJIE, Z.; XIAOMIN, Z.; JINGHUA, Y. Effects of the compatibilizer PP-g-GMA on morphology and mechanical properties of PP/PC blends. *Polymer*, v.39, n.3, p.547, 1998.
30. OHLSSON, B.; HASSANDER, H.; TORNELL, B. Improved compatibility between polyamide and polypropylene by the use of maleic anhydride grafted SEBS. *Polymer*, v.39, n.26, p.6705, 1998.
31. KIM, J.K.; YI, D.K.; JEON, H.K.; PARK, C.E. Effect of the functional group inhomogeneity of an in situ reactive compatibilizer on the morphology and rheological properties of immiscible polymer blends. *Polymer*, v.40, p.2737, 1999.
32. CAMPOY, I.; ARRIBAS, J.M.; ZAPORTA, M.A.M.; MARCO, C.; GÓMEZ, M.A.; FATOU, J.G. Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends. *Eur. Polym.J.*, v.31, n.5, p.475, May 1995.
33. GAYLORD, N.G. Compatibilizing agents: structure and function in polyblends. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A26, n.8, p. 1211, 1989.

34. MANNING, S.C.; MOORE, R.B. Reactive compatibilization of polypropylene and polyamide-6,6 with carboxylated and maleated polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, v.39, n.10, p.1921, Oct.1999.
35. LONG, Y.; SHANKS, R.A. Effect of elastomer on polypropylene/nylon-12 blends. *Journal of Materials Science*, v.31, p.4033, 1996.
36. MOON, H.S.; RYOO, B.K.; PARK, J.K. Concurrent crystallization in polypropylene/nylon-6 blends using maleic anhydride grafted polypropylene as a compatibilizing agent. *J.Polym. Sci. Part B*, v.32, p.1427, 1994.
37. DUVALL, J.; SELLITTI, C.; TOPOLKARAEV, V.; HITNER, A; BAER, E. Effect of compatibilization on the properties of polyamide 66/polypropylene (75/25 wt/wt) blends. *Polymer*, v.35, n.18, p.3948, Feb.1994.
38. SATHE, S.N.; DEVI, S.; RAO, G.S.S.; RAO, K.V. Relationship between morphology and mechanical properties of binary and compatibilized ternary blends of polypropylene and nylon 6. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.61, p.97, 1996.
39. ZHANG, X.M.; YIN, Z.H.; NA, T.H.; YIN, J.H. Morphology, mechanical properties and interfacial behaviour of PA 1010/PP/PP-g-GMA ternary blends. *Polymer*, v.38, n.24, p.5905, Nov.1997.
40. PSARSKI, M.; PRACELLA, M.; GALESKI, A. Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/functionalized polyolefin blends. *Polymer*, v.41, n.13, p.4923, June 2000.
41. MONTIEL, A.G.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Impact-modified nylon 6/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationships. *Polymer*, v.36, n.24, p.4605, 1995.
42. PIGLOWSKI, J.; GANCARZ, I.; WLAZLAK, M.; KAMMER, H.W. Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene. *Polymer*, v.41, p.6813, 2000.
43. MARKHAM, R.L. Introduction to compatibilization of polymer blends. *Adv. Polym. Technol.*, v.10, n.3, p.231, 1990.
44. ZHANG, X.M.; YIN, J.H. Interaction characterization of PA1010/PP blends using PP-g-AA as compatibilizer. *Polym. Eng. Sci.*, v.37, n.1, p.197, Jan. 1997.

45. GUO, H.F.; PACKIRISAMY, S.; MANI, R.S.; ARONSON, C.L.; GVOZDIC, N.V.; MEIER, D.J. Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends. *Polymer*, v.39, n.12, p.2495, 1998.
46. MARCO, C.; ELLIS, G.; GÓMEZ, M.A.; FATOU, J.G.; ARRIBAS, J.M.; CAMPOY, I.; FONTECHA, A. Rheological properties, crystallization, and morphology of compatibilized blends of isotactic polypropylene and polyamide. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.65, n.13, p.2665, Jan. 1997.
47. CARTIER, H.; HU, G.H. Morphology development of in situ compatibilized semicrystalline polymer blends in a co-rotating twin-screw extruder. *Polym. Eng. Sci.*, v.39, n.6, p.996, June 1999.
48. IDE, F.; HASEGAWA, A. Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.18, p.963, 1974.
49. HU, G.H.; FLAT, J.J.; LAMBLA, M. *Annual Technical Conference 94*, p.2775, 1994.
50. AGLIETTO, M.; RUGGERI, G.; LUPPICHINI, E.; D'ALESSIO, A.; BENEDETTI, E. Functionalized polyolefins. *Materials Eng.* v.4, n.2, p.253, 1993.
51. BIDAUX, J.E.; SMITH, G.D.; MANSON, J.A.; PLUMMER, C.J.G.; HILBORN, J. Fusion bonding of maleic anhydride grafted polypropylene-polyamide 6 blends to polyamide 6. *Polymer*, v.39, n. 24, p.5939, Dec.1998.
52. LA MANTIA, F.P.; MONGIOVI, C. Thermomechanical degradation of compatibilized and uncompatibilized nylon 6/ polypropylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, v.66, p.337, 1999.
53. MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G. Maleic and fumaric polymers In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, 2. ed., New York, John-Wiley, 1985, v.9, p.225.
54. MERCK. *The Index*. 12. ed.
55. MIERAU, U.; VOIGT, D.; BÖHME, F.; BRAUER, E. Investigation of grafted impact-resistant polypropylene by temperature vising elution fractionation. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.63, n.3, p.283, June 1997
56. NACHTIGALL, S. M. B. *Poliolefinas funcionalizadas: Obtenção e utilização em misturas poliméricas*. Porto Alegre,1999. Dissertação de Doutorado apresentada

- no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
57. ZHANG, X.M.; LI, G.; LI, J.S.; YIN, J.H. Crystallization behavior of poly(propylene)/polyamide 1010 blends using poly(propylene)-graf glycidyl methacrylate as compatibilizer. *Angew. Makromol. Chem.*, v.248, p.189, June 1997.
 58. KHANNA, Y.P. *Macromolecules*. 1992, v.25, p.3298.
 59. FLUKA. Laboratory Chemicals and analytical reagents 2001/2002, Brazil.
 60. OJEDA, T. *Copolímeros de propileno-etileno com baixos teores de estireno: estrutura, morfologia e propriedades*. Porto Alegre, 1996. Dissertação de Doutorado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
 61. INTRODUCTION TO THE ADVANCED THERMAL ANALYSIS SYSTEM ATHAS, disponível em <http://web.utk.edu/~athas/databank/list7.html>, acessado em 27/08/2001.
 62. MARÉCHAL, P.; COPPENS, G.; LEGRAS, R.; DEKONINCK, J.M. Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide anhydride carriers *J. Polym. Sci.: Part A*, v.33, p.757, 1995.
 63. TEDESCO, A., *Polipropileno grafitizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon 6*. Porto Alegre, 2001. Dissertação de Mestrado apresentada no Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
 64. MARK, H.F.; BIKALES, N.M.; OVERBERGER, C.G.; MENGES, G. In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, 2.ed. New York, John-Wiley, 1988, v.11, p.340.
 65. STEVENS, M.P. *Polymer Chemistry na Introduction*, 3.ed., New York, Oxford University Press, 1999, cap.3, p.81.
 66. SOVIERO, E., Gerente de Tecnologia e Marketing da Imp. e Exp. de Medidores Polimate LTDA, representante comercial da Haake, Porto Alegre, 13/8/2001, comunicação pessoal.