

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM METACRILATO DE
GLICIDILA COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE
EM BLENDA DE PP E NYLON 6**

Dissertação de Mestrado

Adriana Tedesco

Porto Alegre, 2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM METACRILATO DE
GLICIDILA COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE
EM BLENDA DE PP E NYLON 6**

Adriana Tedesco

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

Orientador: Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

Co-orientador: Prof. Dr. Ronilson V. Barbosa

Porto Alegre, 19 de fevereiro de 2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação **POLIPROPILENO GRAFTIZADO COM METACRILATO DE GLICIDILA COMO AGENTE COMPATIBILIZANTE EM BLENDA DE PP E NYLON 6**, elaborada por Adriana Tedesco, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Comissão Examinadora:

Dra. Suzana A Liberman

Prof. Dr. Nilo S. M. Cardozo

Proa. Dra. Griselda B. Galland

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela orientação deste trabalho e pelo apoio dado para a realização do mesmo.
- Ao Prof. Dr. Ronilson V. Barbosa, pela atenção e apoio dado na realização deste trabalho.
- Aos membros da banca examinadora da dissertação de mestrado: Dra. Suzana A Liberman, Prof. Dr. Nilo S.M. Cardozo, Griselda B. Galland, pela atenção e contribuição.
- Aos professores membros da banca examinadora do exame de qualificação: Profa. Dra. Sônia M.B. Nachtigall, Prof. Dr. César Petzhold, pela atenção e contribuição.
- Aos colegas Afonso H. O Félix, Adriana Vollmer, Carlota C. Maurano, Cristina D. Cordella, Laura B. Gonella, Maria Patrícia Cardozo, Odoaldo R. Neto, pelo companheirismo e colaboração.
- À colega Patrícia F. Krey, pela amizade e colaboração pelo fornecimento amostras para a iniciação deste trabalho.
- À Miriam, do Centro de Microscopia, pela realização das análises de SEM.
- À todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.
- À OPP Petroquímica pela doação do polipropileno.
- À De Millus S.A pela doação dos nylons.
- À Capes pela concessão da bolsa de mestrado.
- À PADCT, FAPERGS e CNPq, pelo apoio financeiro à pesquisa.

TRABALHOS ENVIADOS PARA PUBLICAÇÃO

Resultados parciais deste trabalho foram enviados para publicação:

- A Tedesco, P.F. Krey, R.V. Barbosa, R.S. Mauler, “The effect of the type of nylon chain end on the compatibilization of PP/PP-GMA/Ny6 blend”, na revista Polymer International.
- A Tedesco, R.V. Barbosa, S.M.B. Nachtigall, R.S. Mauler, “Comparative study of PP-MA and PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends”, na revista Polymer Testing.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados nos seguintes congressos:

- 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia – SP, 1999. Apresentação do trabalho: polipropileno-g-metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e nylon 6.
- 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e ciência dos Materiais, Polímeros, S. Pedro – SP, 2000. Apresentação do trabalho: polipropileno-g-metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e nylon 6.
- Trabalho enviado a ser apresentado no Congresso Antec 2001, Dallas – Texas, maio 2001 com o título: The effect of PP-MA and PP-GMA as compatibilizers on polypropylene/ nylon 6 blends.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PP-GMA: Polipropileno modificado com metacrilato de glicidila

PP: Polipropileno

GMA: Metacrilato de glicidila

MA: Anidrido maleico

PP-MA: Polipropileno modificado com anidrido maleico

Ny6: Nylon 6

T_g : Temperatura de transição vítrea

ΔG_m : Variação da energia livre molar de mistura

ΔH_m : Variação da entalpia molar de mistura

ΔS_m : Variação da entropia molar de mistura

PA: Poliamida

PE: Polietileno

Ph: Fenila

DCP: Peróxido de Dicumila

SEBS: Copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno

Ny6*: Nylon 6 com maior número de terminais carboxílicos

M_n : Peso molecular médio numeral

M_w : Peso molecular médio ponderal

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

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformata de Fourier

SEM: Microscopia eletrônica de varredura

DSC: Calorimetria diferencial de varredura

T_m : Temperatura de fusão

T_c : Temperatura de cristalização

X_c : Grau de cristalinidade

DMTA: Análise térmica dinâmico-mecânica

E: Módulo de elasticidade

ε : Deformação no ponto de ruptura

σ : Tensão no ponto de ruptura

E': Módulo de armazenamento

SUMÁRIO

Trabalhos enviados para Publicação.....	V
Trabalhos apresentados em Congressos.....	V
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	VI
Sumário.....	VIII
Índice de Figuras e Esquemas.....	XI
Índice de Tabelas.....	XIV
Resumo.....	XV
Abstract.....	XVI
1.	
INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. BLENDA POLIMÉRICAS.....	3
2.1.1. Definição e Importância.....	3
2.1.2. Características Gerais.....	4
2.1.3. Termodinâmica das Blendas.....	5
2.2. POLIOLEFINAS.....	7
2.3. POLIAMIDAS.....	8
2.4. COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA IMISCÍVEIS.....	9
2.4.1. Agente Compatibilizante.....	10
2.4.2. Processamento Reativo.....	12
2.4.3. Funcionalização de Polímeros.....	14
2.4.3.1. Monômeros e Iniciadores Usados na Graftização.....	18
2.4.4. Modificação do Polipropileno.....	21
2.4.4.1. Funcionalização com Anidrido Maleico.....	22

2.4.4.2. Funcionalização com Metacrilato de Glicidila.....	23
2.5. BLENDA DE POLIOLEFINAS COM NYLON.....	25
3. OBJETIVOS.....	29
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1. Polímeros, Reagentes e Solventes.....	30
4.2. Funcionalização do Polipropileno.....	31
4.3. Preparação das Blendas.....	31
4.4. Caracterização do produtos Obtidos.....	32
4.4.1. Análises no Infravermelho (FTIR).....	32
4.4.2. Propriedades Mecânicas.....	32
4.4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	33
4.4.4. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	33
4.4.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	34
4.4.6. Determinação dos Grupos Terminais e do Peso Molecular do Nylon 6.....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1. Funcionalização do PP com GMA.....	36
5.2. Avaliação da formação do copolímero PP-GMA com Ny6.....	37
5.3. Blendas de PP/Ny6.....	40
5.3.1. Efeito da Quantidade de Nylon 6 nas Blendas de PP/Ny6.....	40
5.3.1.1. Comportamento Térmico.....	40
5.3.1.2. Propriedades Mecânicas.....	44
5.3.2. Efeito do Teor de Incorporação do GMA nas Blendas de PP/Ny6.....	46

5.3.2.1. Comportamento Térmico.....	46
5.3.2.2. Propriedades Mecânicas.....	47
5.3.2.3. Análise Morfológica.....	48
5.3.3. Estudo da Quantidade de PP-GMA nas Blendas de PP/Ny6.....	50
5.3.3.1. Comportamento Térmico.....	51
5.3.3.2. Propriedades Mecânicas.....	54
5.3.3.3. Análise Morfológica.....	57
5.3.4. Estudo do Tipo de Nylon 6 Utilizado nas Blendas de PP/Ny6.....	59
5.3.4.1. Determinação dos Grupos Terminais do Nylon 6.....	59
5.3.4.2. Comportamento Térmico.....	60
5.3.4.3. Propriedades Mecânicas.....	62
5.3.4.4. Análise Morfológica.....	65
5.3.4.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	67
5.3.5. Efeito do Tipo de Agente Compatibilizante nas Blendas de PP/Ny6.....	72
5.3.5.1. Comportamento Térmico.....	72
5.3.5.2. Propriedades Mecânicas.....	75
5.3.5.3. Análise Morfológica.....	76
5.3.5.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMTA).....	77
6. CONCLUSÕES.....	79
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Reação de obtenção do nylon 6,6.....	9
Esquema 2: Reações de graftização ou reticulação do PE.....	16
Esquema 3: Mecanismo de competição entre graftização e degradação do PP.....	17
Esquema 4: Mecanismo de decomposição do iniciador DCP.....	19
Esquema 5: Mecanismo de graftização do PP utilizando estireno como comonômero.....	20
Esquema 6: Mecanismo de funcionalização do PP com MA.....	23
Esquema 7: Mecanismo de reação do PP-GMA com os grupos terminais do nylon 6.....	24
Esquema 8: Reação do polímero funcionalizado com MA com os grupos terminais amino do nylon.....	27
Esquema 9: Reação do polímero funcionalizado com MA com as ligações amida da cadeia do nylon.....	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Morfologias esquemáticas das blendas de polímero A e o polímero B.....	5
Figura 2: Inserção do agente compatibilizante nas fases A e B da blenda polimérica.....	11
Figura 3: Espectro de absorção no infravermelho do PP e PP-GMA.....	35
Figura 4: Espectro de FTIR do PP, PP-GMA e parte solúvel em xileno da blenda binária PP-GMA/Ny6.....	38
Figura 5: Termogramas de aquecimento da blenda binária antes e após a extração com xileno.....	39
Figura 6: Fotomicrografias das blendas binárias sem e com a presença do PP-GMA.....	39
Figura 7: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas binárias.....	41
Figura 8: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas binárias.....	42
Figura 9: Efeito da quantidade de nylon 6 na cristalinidade das fases das blendas binárias de PP/Ny6.....	43
Figura 10: Curva típica de tensão vs deformação de um termoplástico.....	44

Figura 11: Efeito da quantidade de nylon 6 na tensão de ruptura das blendas binárias de PP/Ny6.....	46
Figura 12: Efeito da incorporação molar de GMA na tensão de ruptura das blendas de PP/PP-GMA/Ny6.....	48
Figura 13: Fotomicrografias das blendas de PP/Ny6 e PP/PP-GMA/Ny6.....	49
Figura 14: Termogramas de aquecimento das blendas de PP/PP-GMA/Ny6.....	52
Figura 15: Termogramas de resfriamento das blendas de PP/PP-GMA/Ny6.....	52
Figura 16: Termogramas de resfriamento das blendas de PP/PP-GMA/Ny6 com aumento na quantidade de GMA.....	54
Figura 17: Efeito da quantidade de nylon na tensão de ruptura das blendas PP/PP-GMA/Ny6.....	57
Figura 18: Fotomicrografias das blendas de PP/PP-GMA/Ny6 (PP-GMA: 0,34 mol% GMA).....	58
Figura 19: Fotomicrografias das blendas de PP/PP-GMA/Ny6 (PP-GMA: 0,35 mol% GMA).....	58
Figura 20: Termogramas de resfriamento das blendas de PP/PP-GMA/Ny6 com aumento na incorporação molar de GMA.....	61
Figura 21: Termogramas de resfriamento das blendas de PP/PP-GMA/Ny6* com aumento na incorporação molar de GMA.....	61
Figura 22: Curvas de tensão de ruptura vs deformação para as blendas.....	64
Figura 23: Curvas de tensão de ruptura vs deformação para as blendas com Ny6*.....	64
Figura 24: Fotomicrografias das blendas não compatibilizadas.....	65
Figura 25: Efeito do tipo de nylon e do teor de GMA funcionalizado nas blendas.....	66
Figura 26: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os componentes puros.....	68
Figura 27: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para as blendas PP/Ny6 e PP/Ny6*.....	69
Figura 28: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para as blendas com 0,15 mol% de GMA.....	70
Figura 28: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para as blendas com 0,35 mol% de GMA.....	70
Figura 30: Dependência do fator de perda com temperatura para os componentes puros e para as blendas PP/PP-GMA/Ny6.....	71

Figura 31: Dependência do fator de perda com temperatura para os componentes puros e para as blendas PP/PP-GMA/Ny6*.....	71
Figura 32: Termogramas de resfriamento comparando os efeitos do PP-MA e PP-GMA como agente compatibilizante nas blendas e dos componentes puros.....	74
Figura 33: Termogramas de aquecimento comparando os efeitos do PP-MA e PP-GMA como agente compatibilizante nas blendas e dos componentes puros.....	74
Figura 34: Morfologia das blendas PP/Ny6, PP/PP-GMA/Ny6 e PP/PP-MA/Ny6.....	76
Figura 35: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os componentes puros e para as blendas.....	78
Figura 36: Dependência do fator de perda com a temperatura para os componentes puros e para as blendas.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Resultados da modificação do PP com GMA.....	37
Tabela II: Efeito da quantidade de nylon no comportamento térmico das blendas binárias PP/Ny6.....	42
Tabela III: Efeito da quantidade de nylon nas propriedades mecânicas das blendas binárias PP/Ny6.....	45
Tabela IV: Efeito do teor de incorporação de GMA no comportamento térmico das blendas de PP/PP-GMA/Ny6.....	47
Tabela V: Efeito do teor de incorporação de GMA nas propriedades mecânicas das blendas de PP/PP-GMA/Ny6.....	47
Tabela VI: Efeito da quantidade do agente compatibilizante no comportamento térmico das blendas	51
Tabela VII: Efeito da quantidade do agente compatibilizante no comportamento térmico das blendas com variação na proporção de PP e Ny6.....	53
Tabela VIII: Efeito da quantidade do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas de PP/PP-GMA/Ny6.....	55
Tabela IX: Efeito da quantidade do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas com variação na proporção de nylon e PP.....	56
Tabela X: Caracterização dos grupos terminais dos dois tipos de nylons 6.....	59
Tabela XI: Efeito do tipo de nylon no comportamento térmico das blendas com aumento na incorporação molar de GMA.....	60
Tabela XII: Efeito do tipo de nylon e do teor de GMA nas propriedades mecânicas das blendas.....	62
Tabela XIII: Efeitos do PP-GMA e do PP-MA como agente compatibilizante no comportamento térmico das blendas.....	73
Tabela XIV: Efeito do tipo de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas e dos componentes puros.....	75

RESUMO

Neste trabalho foi feito uma avaliação do polipropileno funcionalizado com metacrilato de glicidila (PP-GMA) como agente compatibilizante em blendas reativas de polipropileno e nylon 6. As reações de funcionalização do polipropileno (PP) com metacrilato de glicidila (GMA) foram feitas em estado fundido e os polímeros modificados (PP-GMA) foram utilizados em misturas de PP com nylon 6, para a avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas da blenda.

As blendas foram preparadas variando a concentração de nylon 6 e também do agente compatibilizante. Após o estudo da ação da concentração de nylon 6 e do agente compatibilizante nas blendas, foi verificado o comportamento do PP-GMA com diferentes teores de incorporação molar do GMA no polipropileno. Utilizou-se dois tipos de nylon 6, um deles com maior número de terminais carboxílicos, a fim de avaliar o efeito desses grupos na compatibilidade do sistema. As blendas obtidas foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e análise das propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas.

Os resultados mostraram que a adição do PP-GMA provoca alterações na morfologia das blendas, apresentando uma melhor dispersão e redução no tamanho das partículas dispersas. Além disso, há um aumento nas propriedades mecânicas comparado com as propriedades das blendas não compatibilizadas, que pode ser atribuído a melhor adesão entre as fases para ambos os nylons utilizados neste trabalho.

Foi feito estudo comparativo entre as blendas de PP/PP-GMA/Ny6 e PP/PP-MA/Ny6 na proporção de 63/7/30. O efeito do tipo de agente compatibilizante foi caracterizado por calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura e análise das propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas. Os resultados indicaram que o polipropileno modificado com anidrido maleico (PP-MA) mostrou um melhor efeito compatibilizante nesses sistemas. Ou seja, a interação dos terminais amino do nylon foram mais suscetíveis a ação do grupamento anidrido no PP-MA, do que o grupamento epóxido no PP-GMA.

ABSTRACT

Blends of polypropylene (PP) and nylon 6 (Ny6) with and without the compatibilizing agent were studied. Polypropylene functionalized with glycidyl methacrylate (PP-GMA) was used as a compatibilizer in the blends due to the reactivity of $-NH_2$ and $-COOH$ group with the epoxide group of GMA. Two types of nylon 6 with different ratio between $-NH_2$ and $-COOH$ groups were used.

The influence of the type of nylon 6 and the concentration of compatibilizing agent on the thermal and mechanical properties, morphology and dynamic mechanic properties were analyzed. Variations in the morphology were observed between compatibilizing and non compatibilizing blends. The nylon 6 with higher concentration of $-COOH$ group is less compatible with polypropylene than the one with less $COOH$ group. The blends containing the compatibilizing agent (PP-GMA) showed more regular and finerphase dispersion and presented improved mechanical properties due to better adhesion between the twophases for both nylon used in this work.

Blends of PP/PP-GMA/Ny6 or PP/PP-MA/Ny6 were prepared using 30 wt % of nylon 6. The effect of the compatibilizers was evaluated by differential scanning calorimetry, mechanical and dynamic mechanic properties and morphology. The analysis indicated that polypropylene modified with maleic anhydride (PP-MA) showed the best compatibilizing effect in these systems.

1. INTRODUÇÃO

Embora seja bem conhecido que as blendas poliméricas representam uma alternativa economicamente viável para a obtenção de novos materiais, muitos polímeros quando misturados formam blendas imiscíveis e/ou incompatíveis, apresentando propriedades inadequadas para serem utilizadas em aplicações industriais. As razões para essa incompatibilidade são a alta tensão interfacial e, conseqüentemente, pobre adesão entre as fases. Entretanto, o fenômeno de compatibilização pode ser induzido no sistema imiscível pela introdução de um terceiro componente. Este quando presente pode interagir quimicamente com ambas as fases, por reações químicas ou ter interação específica como pontes de hidrogênio, interação de van der Waals ou ligação iônica.

A adição de copolímeros em bloco ou graftizados é uma das várias maneiras utilizadas para obter blendas com propriedades adequadas. Estes agentes atuam reduzindo a tensão interfacial entre as fases, aumentando a área superficial da fase dispersa e promovendo a adesão entre os componentes da blenda.

As poliolefinas e os nylons são duas importantes classes de polímeros comerciais que quando misturados formam blendas incompatíveis com propriedades inadequadas à sua utilização. A funcionalização por graftização em estado fundido é um método interessante para a obtenção do agente compatibilizante para esses sistemas. A funcionalização envolve a reação do polímero com um monômero capaz de formar um enxerto (ou graft) na cadeia do polímero através de reação radicalar.

Blendas de nylon com poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico, ácido acrílico ou outros tipos de grupos funcionais, como o grupo epóxido por exemplo, pode levar à formação de copolímeros graftizados do tipo poliolefina/nylon, que atuam como agente compatibilizante nesses sistemas. O sucesso deste processo depende da concentração dos grupos terminais do nylon que poderão reagir com os grupos polares introduzidos na poliolefina.

As blendas de polipropileno e nylon compatibilizadas com anidrido maleico tem sido bastante estudadas. Nos últimos anos o metacrilato de glicidila tem sido

utilizado, também, como monômero na funcionalização de poliolefinas. O grupo epóxido do metacrilato de glicidila é capaz de reagir tanto com grupos ácidos como com grupos básicos, podendo ser uma boa alternativa para a compatibilização dessas blendas já que o nylon possui grupos -NH_2 e -COOH .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BLENDA POLIMÉRICAS

2.1.1. Definição e importância

As blendas poliméricas são misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros [1], de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros só exista interações intermoleculares.

Existe um grande interesse no desenvolvimento industrial das blendas poliméricas, pois é um método bem conhecido para produzir materiais com propriedades definidas e aplicações específicas. Além disso, na maioria dos casos, é uma alternativa mais versátil e econômica para a obtenção de novos materiais [2-7]. Com a finalidade de melhorar o desempenho das blendas, este tema vem sendo muito investigado nos últimos anos, devido a sua aplicação comercial [8-14].

Poucos polímeros formam blendas verdadeiramente miscíveis que são caracterizadas por uma homogeneidade numa escala 5-10nm e uma simples T_g , intermediária às temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros. A maioria das blendas são imiscíveis, possuindo fases separadas morfologicamente [15,16] com transições vítreas distintas que são associadas a cada uma das fases. Mesmo assim, as blendas de polímeros imiscíveis são muitas vezes preferidas sobre as miscíveis, pois elas combinam muitas das propriedades desejadas de ambos os componentes [15-18].

As blendas poliméricas são principalmente usadas em materiais estruturais, portanto o desempenho mecânico é essencial. Para caracterizar o comportamento mecânico são usados testes a baixa taxa de deformação e de impacto. A falta de uma adequada compatibilização é refletida 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 baixa adesão entre as fases. O mesmo comportamento é esperado no teste de resistência ao impacto [1].

A obtenção de um desempenho satisfatório das blendas imiscíveis está relacionado com a redução da tensão interfacial entre as fases e

consequentemente, com melhor adesão entre essas, resultando numa dispersão mais fina, maior resistência na separação de fases, melhorando então, suas propriedades mecânicas [1,8,14-17,19]. A melhora nas propriedades físicas e mecânicas das blendas depende da sua morfologia [11,15], que está relacionada com as propriedades viscoelásticas dos componentes, da composição da blenda e da adesão interfacial [15].

Uma seleção adequada dos componentes da blenda irá proporcionar um balanço de propriedades, no qual as principais desvantagens de um polímero serão compensadas pelas vantagens do outro e vice-versa [9]. Por exemplo, as vantagens do nylon são a resistência ao impacto, resistência térmica e química, mas apresenta algumas limitações no seu uso final, como absorção de umidade e seu alto custo que são compensados quando misturados com as poliolefinas.

Não há dúvidas de que a principal razão para a obtenção das blendas poliméricas é a econômica, pois se um material pode ser gerado a um baixo custo com propriedades específicas, este será mais competitivo. Em geral as razões econômicas para a obtenção de blendas são as seguintes [9]:

- O desempenho dos plásticos de engenharia se estendem pela diluição com polímeros de baixo custo.
- O desenvolvimento de materiais com um conjunto de propriedades desejadas.
- A formação de blendas com alto desempenho através da interação sinérgica dos polímeros envolvidos.
- Ajuste da composição da blenda de acordo com as especificações do cliente.
- Reciclagem industrial.

2.1.2. Características Gerais

As blendas podem ser homogêneas ou heterogêneas na escala microscópica, mas na escala macroscópica não exibem heterogeneidade. Uma blenda que é heterogênea macroscopicamente é considerada incompatível [20].

Do ponto de vista microscópico, uma blenda miscível consiste em uma única fase, mas para que haja miscibilidade deve existir interações entre os polímeros, os segmentos macromoleculares dos dois componentes são misturados intimamente não havendo qualquer segregação entre as fases. Esta condição entretanto, raramente ocorre e somente muito poucas blendas são totalmente miscíveis. Entretanto, o caso mais freqüente ocorre quando o polímero “A” forma uma fase separada do polímero “B” formando uma blenda imiscível. O polímero presente em menor quantidade normalmente forma a fase dispersa, enquanto que o polímero em maior quantidade forma a fase contínua. Existe ainda o caso dos polímeros parcialmente miscíveis, que podem formar blendas completamente miscíveis quando um dos polímeros está presente em pequena quantidade, mas quando presente em maiores quantidades ocorre separação de fase [20]. A figura 1 mostra esquematicamente as morfologias possíveis para as blendas poliméricas.

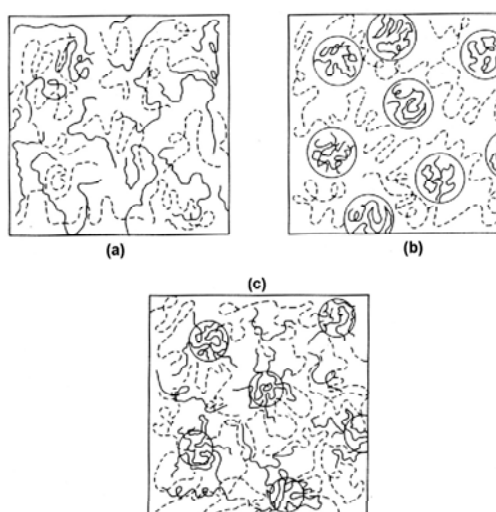


Figura 1: Morfologias esquemáticas das blendas de polímero “A” (linha cheia) e polímero “B” (linha pontilhada): (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível [20].

2.1.3. Termodinâmica das blendas

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 [20], que é dada por:

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

sendo: 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 ($T \Delta S_m$) 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, o aumento da entropia. Como ΔS_m é devido unicamente ao número diferente de combinações que as moléculas podem se arranjar e sendo os polímeros espécies de alto peso molecular, o número de maneiras com o qual se pode arranjar as moléculas dos polímeros fica bastante reduzido. Assim o valor de ΔS_m é muito pequeno e além disso, a temperatura não pode ser muito elevada para não haver degradação dos materiais poliméricos. Então, 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 envolvidas na mistura 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 da entropia. O significado físico disto é que as interações entre as moléculas independe 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 forem diferentes das interações entre as delas mesmas, o sistema estará fora da condição ideal. Portanto, $\Delta H_m \neq 0$ e assim a entalpia estará associada ao rompimento das ligações entre as moléculas nos componentes puros, e pela troca destas ligações por ligações entre moléculas não similares. Dessa forma existem dois casos:

(a) $\Delta H_m < 0$, 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 ΔH_m é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros.

(b) $\Delta H_m > 0$, condição na qual as moléculas de um tipo (polímero 1) preferem a vizinhança de moléculas do mesmo tipo (polímero 1), os dois polímeros não têm interações específicas. Neste caso, as soluções podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo da magnitude dos termos entálpicos e entrópicos e da temperatura do sistema. Por exemplo, num sistema onde é exigido 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. Para misturas de sistemas com componentes de baixo peso molecular, a temperatura tem portanto um papel muito importante, pois em altas temperaturas o termo entrópico pode prevalecer sobre o entálpico, podendo gerar misturas miscíveis. Em baixas temperaturas, o termo entálpico pode prevalecer sobre o entrópico, podendo gerar misturas imiscíveis. 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, $\Delta G_m < 0$.

2.2. POLIOLEFINAS

As poliolefinas são muito importantes no mercado e são usadas numa grande faixa de aplicações. Apesar de sua versatilidade, elas tem certas inconveniências que exercem uma influência limitante sobre seu uso. Devido a sua apolaridade, exibem baixa higroscopicidade e dificuldade de coloração. Possuem ainda, capacidade de dispersão com cargas inorgânicas pobre, como talco e mica, e miscibilidade pobre com polímeros polares como poliamidas, poliésteres,

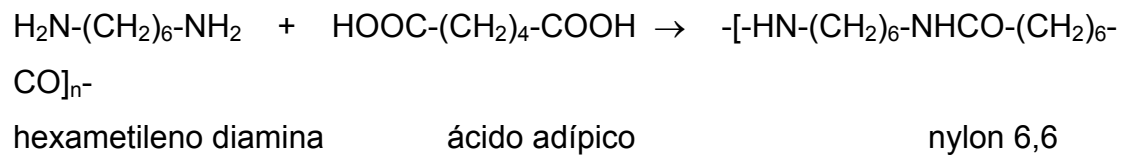
termoplásticos de engenharia, fazendo com que o seu uso seja limitado em novas tecnologias [21].

Entre as poliolefinas, o polímero mais importante é o polipropileno (PP), este possui baixa densidade, alta inércia química e capacidade de ser produzido com diferentes estruturas morfológicas e moleculares, podendo ser reforçado com grande quantidade de cargas ou com elastômero [17]. O PP possui baixo custo e facilidade de processamento, mas sua maior desvantagem está no fato de ser quebradiço a baixas temperaturas. Quando utilizado em pára-choques, as propriedades importantes são alto módulo e alta resistência ao impacto. Portanto, as blendas de PP com elastômeros tem sido muito investigadas com o objetivo de melhorar as propriedades de impacto deste polímero [22].

2.3. POLIAMIDAS

As poliamidas (PA) são polímeros que contém ao longo de sua cadeia grupos amida como unidade repetitiva e freqüentemente são chamadas pelo termo genérico nylon. Embora as poliamidas sejam consideradas geralmente polímeros de condensação, elas podem ser formadas também através da polimerização por abertura de anel [23]. Este método de preparação é particularmente importante para poliamidas no qual os monômeros são lactamas cíclicas, como a ϵ -caprolactama [23].

Os métodos mais comuns de obtenção das poliamidas incluem a reação de diácidos e diaminas, como o ácido adípico e hexametileno diamina, produzindo o nylon 6,6, enquanto que a reação de abertura de anel da ϵ -caprolactama origina o nylon 6 [23]. Como pode ser visto, as poliamidas alifáticas são identificadas por números que indicam os átomos de carbono nos respectivos monômeros. O nome da poliamida vem seguido de números sendo que o da direita corresponde ao número de átomos de carbonos no diácido e o da esquerda o número de carbonos na diamina de origem. Quando vem seguido de somente um número é porque é formado ou a partir do aminoácido ou da lactama correspondente. O esquema 1 mostra a reação de obtenção do nylon 6,6.



Esquema 1: Reação de obtenção do nylon 6,6

Os diferentes tipos de nylons normalmente possuem grupos terminais amino e carboxílicos capazes de reagirem com uma variedade de reagentes. O grupo amino do nylon reage facilmente com grupos anidrido, ácido e éster [24].

O nylon é importante em virtude de sua baixa densidade, pequena velocidade de combustão, resistência térmica e química, flexibilidade e resistência a abrasão. Os nylons foram desenvolvidos após pesquisas de Carothers, e foram introduzidos no mercado em 1938, na forma de fios para pincéis e escovas e de fibras para tecidos finos. As aplicações são numerosas e incluem pneumáticos, engrenagens, gaxetas, revestimentos de fios metálicos e de cabos, tubos e vasilhames para aerossóis, além de tecidos [25]. Com o passar dos anos, o desempenho destes materiais tem aumentado através de inovações tecnológicas como a modificação pela introdução de cargas ou por polímeros reforçantes [23].

2.4. COMPATIBILIZAÇÃO DE BLENDA IMISCÍVEIS

O aspecto fundamental na preparação de blendas de interesse comercial, baseadas em pares de polímeros imiscíveis, é a compatibilização. Pela perspectiva comercial, compatibilização é o processo de conversão de uma mistura multifásica de polímeros com inadequadas propriedades físicas e mecânicas em um produto [5,15,26] que possua propriedades tecnológicas superiores [18].

Uma blenda compatibilizada deve ter uma morfologia que melhore as propriedades dos componentes no produto final, e que tenha interação entre as fases que assegure a transferência de tensão da matriz para a fase dispersa

[5,16,27]. Vários estudos discutindo a compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis têm sido publicados [2-4,6,7-10,12-16,19,26-38].

Dois polímeros formam uma mistura compatível quando eles possuem uma ou mais das seguintes características [26]:

- Segmentos com estruturas semelhantes.
- Diferença menor que 1 no parâmetro de solubilidade.
- Grupos funcionais capazes de interação.

A mistura compatível é obtida quando são misturados polímeros que possuam segmentos com estruturas semelhantes, por exemplo, o copolímero em bloco ou graftizado de estireno-butadieno é compatível tanto com o estireno como com o butadieno. Além disso, polímeros com parâmetros de solubilidade similares são geralmente compatíveis e a presença de grupos funcionais nos polímeros podem também promover a compatibilização. Essa compatibilização é resultado da reação entre os grupos funcionais que geram ligações entre os polímeros [26].

2.4.1. Agente compatibilizante

As blendas poliméricas imiscíveis apresentam alta tensão interfacial e conseqüentemente baixa adesão entre as fases devido a imiscibilidade de seus componentes, resultando em propriedades mecânicas na maioria das vezes inadequadas [2,7,12-14,16,27,39]. Para melhorar as propriedades deste tipo de blenda, uma série de compostos denominados agentes compatibilizantes têm sido utilizados [7-10,12,13,15,16,26-38]. Estes, quando presente na interface das duas fases imiscíveis, atuam como um emulsificante, diminuindo a tensão interfacial.

O agente compatibilizante gera interações entre as fases imiscíveis, resultando na redução da energia interfacial e num aumento da adesão [2,9,13,15,18,19,26, 30,32,35,36,40,41], produzindo um realce nas propriedades mecânicas e melhorando a mistura [2]. Muitas vezes uma pequena quantidade do agente compatibilizante, em torno de 0,5 a 2,0% em peso, é suficiente para a

estabilização das fases. Mas freqüentemente é necessário 10 a 20% em peso do agente compatibilizante para obter uma melhoria nas propriedades mecânicas na blenda [18].

Os agentes compatibilizantes mais comuns são copolímeros em bloco ou graftizados que possuem segmentos capazes de interações específicas e/ou reações químicas com os componentes da blenda [15,26]. A maneira como o agente compatibilizante penetra nas fases de uma blenda imiscível é mostrada na figura 2. Neste exemplo, assume-se que o segmento A do copolímero em bloco ou graftizado é idêntico ao polímero “A” e o segmento B é idêntico ao polímero “B”. Deste modo, os segmentos que residem em cada fase provocam diminuição da tensão interfacial e um aumento na adesão entre as fases, resultando em domínios uniformemente dispersos [20].

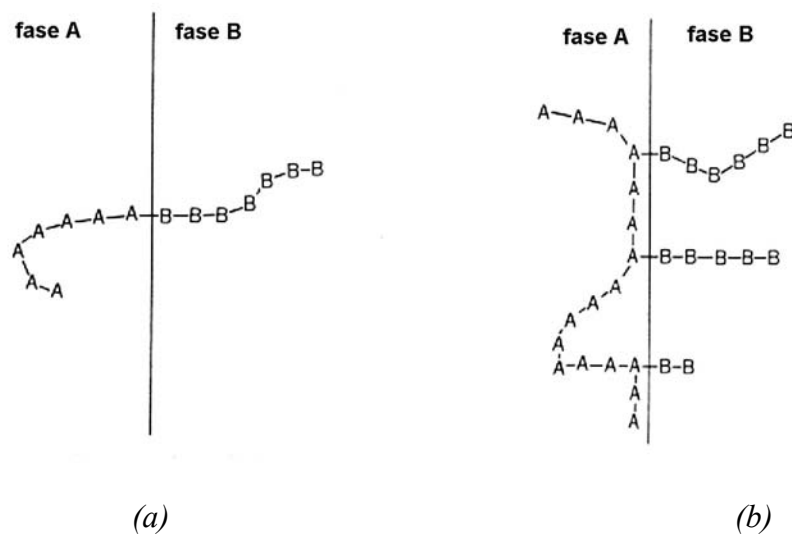


Figura 2: Inserção do agente compatibilizante nas fases A e B da blenda polimérica: (a) copolímero em bloco, (b) copolímero graftizado [20].

Existem dois métodos para a compatibilização de blends poliméricas [1,16]. O primeiro envolve a adição de um terceiro componente [1], normalmente um copolímero em bloco ou graftizado [3,8,12], com segmentos que possam interagir ou que possuam miscibilidade com um ou com ambos os componentes da mistura [6]. No caso de blends de polímeros “A” e “B”, o copolímero poderá ser do tipo A-B ou X-Y, onde o bloco X será miscível no polímero “A”, mas será imiscível no “B”, e vice-versa [1].

A eficiência deste tipo de compatibilizador depende da miscibilidade dos respectivos blocos ou segmentos em cada fase [8]. Contudo, há algumas limitações no uso destes compatibilizadores em blendas poliméricas imiscíveis, como a dificuldade e o alto custo da sua síntese [6,8], e a da obtenção de uma dispersão adequada do copolímero em bloco próximo da interface entre as duas fases, devido a alta viscosidade do meio [39].

O segundo método para a compatibilização de blendas poliméricas é conhecido como compatibilização reativa, mistura reativa ou processamento reativo. Em princípio, o método consiste em criar condições para ocorrer reações químicas entre os componentes da mistura, muitas vezes pela introdução de um terceiro componente com grupo funcional apropriado [3]. Neste método, o agente compatibilizante é produzido *in situ*, através da reação entre os grupos funcionais dos componentes da blenda, durante a mistura em estado fundido [1,4,6,12,16,33-35].

O uso de técnicas de compatibilização que resultam na formação de ligações covalentes podem oferecer vantagens em alguns produtos, devido a menor sensibilidade do sistema nas etapas de processamento. Do ponto de vista econômico é a técnica mais usada para a compatibilização de blendas [1].

2.4.2. Processamento reativo

O processamento reativo, também chamado de extrusão reativa, é um método de processamento de polímeros que envolve reações químicas no estado fundido [18]. 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 [15]. Copolímeros em bloco ou graftizados são economicamente obtidos durante o processo da extrusão (processamento reativo) [1,3,4,8,16,18] formando ligações covalentes ou, menos comum, ligações iônicas, durante a etapa de mistura.

O processamento reativo de termoplásticos teve um grande aumento no número de aplicações nas áreas de polimerização (radicalar e aniônica), modificação de polímeros

(degradação controlada, graftização de monômeros) e na compatibilização de blendas poliméricas (adição de copolímeros reativos) [18].

A formação de copolímeros através do processamento reativo é usado particularmente na compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis, no qual o produto pode ser obtido com uma combinação de propriedades desejáveis de ambos os polímeros [15,18,31,32]. 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 [18].

A maioria dos polímeros conhecidos são imiscíveis e quando sofrem extrusão, um deles formará uma fase dispersa na matriz contínua do outro polímero. A fase contínua dependerá da quantidade relativa e da viscosidade dos polímeros envolvidos, sendo que o polímero mais viscoso geralmente forma a fase dispersa [18].

O processamento reativo apresenta como vantagens baixo custo, processamento contínuo de curto tempo de duração, além de normalmente não utilizar solventes. Entretanto, algumas das desvantagens ou dificuldades associadas ao processamento reativo consiste na necessidade de obter uma mistura eficiente entre as espécies envolvidas, altas temperaturas para a fusão do polímero e as reações laterais de degradação ou reticulação que podem acompanhar o processo [24]. O processamento reativo vem sendo estudado a alguns anos e alguns trabalhos importantes nesta área são de Xanthos [15,18], Dagli e colaboradores [34], Cartier e Hu [42], além de outros.

Os requisitos fundamentais para a compatibilização através da formação de ligações covalentes (ou iônicas) no processamento reativo são os seguintes [1,18]:

- Mistura eficiente dos componentes da blenda para obtenção de uma morfologia adequada, isto é, uma fase bem dispersa na outra.
- Funcionalidades para reagir e formar ligações no estado fundido.
- Velocidade de reação compatível com o tempo de residência na extrusora.
- Ligações formadas estáveis para subsequente processamento.

Alguns polímeros disponíveis no mercado tem grupos terminais nucleofílicos, como amino e hidroxila. Esses grupos terminais podem formar ligação covalente quando um apropriado grupo eletrofílico está presente no segundo polímero, levando à formação de um copolímero. Geralmente as funcionalidades eletrofílicas disponíveis para formar ligação covalente com terminais nucleofílicos são anidrido cíclico, epóxido, isocianato e carbodiimida [18]. Sob condições apropriadas os anéis epóxidos podem reagir tanto com nucleófilos fortes quanto com os fracos. Ao contrário, os anidridos cíclicos reagem irreversivelmente somente com nucleófilos relativamente fortes como as aminas, tióis ou, em alguns casos, com hidroxila.

Os copolímeros em bloco podem ser formados através de reações entre os grupos terminais dos polímeros envolvidos, entretanto, a probabilidade destes grupos reagirem durante o tempo de residência na extrusora é baixa. Assim, é necessário que a funcionalidade seja altamente reativa e/ou que os polímeros tenham baixo peso molecular [1].

A extrusão do nylon com poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico, ácido acrílico ou com outros tipos de grupos funcionais, como grupos epóxido por exemplo, pode levar a formação de copolímeros graftizados do tipo nylon-poliolefina, que atuam como agente compatibilizante [2,18,27,31,32,35,36,43], levando a estabilização da blenda e conseqüentemente, melhorando suas propriedades físicas. O sucesso deste processo depende de concentração suficiente de grupos terminais do nylon e de grupos anidrido ou outro grupo funcional presente na poliolefina, que através de reação na extrusora formam o copolímero [18].

2.4.3. Funcionalização de polímeros

A funcionalização ou graftização de polímeros, em estado fundido, é um método interessante para a obtenção do agente compatibilizante, devido a simplicidade do método e de seu baixo custo [3,4]. A graftização numa extrusora envolve a reação de polímeros, no estado fundido, com um monômero ou mistura de monômeros capazes de enxertar ou graftizar numa cadeia polimérica. Iniciadores radicalares, e menos comum, o ar ou a radiação, têm sido usados para iniciar a reação [18].

Dependendo do tipo de monômero empregado, a homopolimerização pode competir com a graftização [24,44]. Uma alternativa para minimizar este problema é a obtenção de uma mistura eficiente entre o monômero e o polímero [18]. Com a utilização de monômeros propensos a homopolimerização, o comprimento do graft normalmente é suficientemente longo resultando num produto que pode ser considerado como um verdadeiro copolímero graftizado, com propriedades físicas diferentes dos componentes originais. Entretanto, dependendo da reatividade individual e a razão molar entre o monômero e o polímero, quantidade de iniciador, temperatura de processamento, além de outros fatores, o tamanho da cadeia graftizada pode ser bastante variável.

Esse método tem sido amplamente utilizado para introduzir grupos reativos e/ou polares nas poliolefinas. As poliolefinas podem ser quimicamente modificadas com monômeros insaturados contendo uma funcionalidade desejada e um método largamente empregado é a funcionalização radicalar obtida através do processamento reativo. Um exemplo da modificação de poliolefinas é a funcionalização com anidrido maleico (MA), a espécie formada poliolefina-MA tem propriedades adesivas e pode formar copolímeros através da reação do grupo anidrido com o grupo reativo do outro componente envolvido na mistura [18].

Um grande número de fatores interdependentes necessitam ser otimizados para maximizar a graftização das poliolefinas e minimizar as reações indesejadas, controlando a natureza do produto graftizado. Alguns destes fatores incluem [24]:

- Mistura eficiente: uma mistura eficiente do monômero ou mistura de monômeros com o iniciador e a poliolefina é de fundamental 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, além de outros.
- Temperatura: altas temperaturas de processamento geralmente favorecem a degradação da poliolefina, diminui a meia-vida do iniciador e influencia parâmetros reológicos e de solubilidade.
- Poliolefinas: as condições de processo dependem da poliolefina.

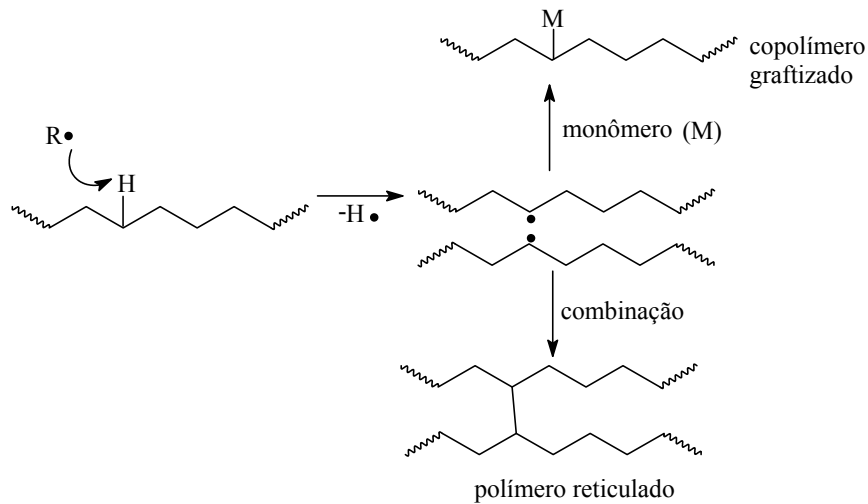
- Monômero: deve ser considerado alguns parâmetros como concentração, solubilidade na poliolefina no estado fundido, volatilidade, reatividade com o iniciador e a tendência a homopolimerização.
- Iniciador: deve ser considerado a concentração, meia-vida, solubilidade do iniciador na poliolefina e no monômero, reatividade, volatilidade e toxicidade.

O processamento de poliolefinas no estado fundido é muitas vezes acompanhado de reações secundárias, elas incluem principalmente [24] :

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

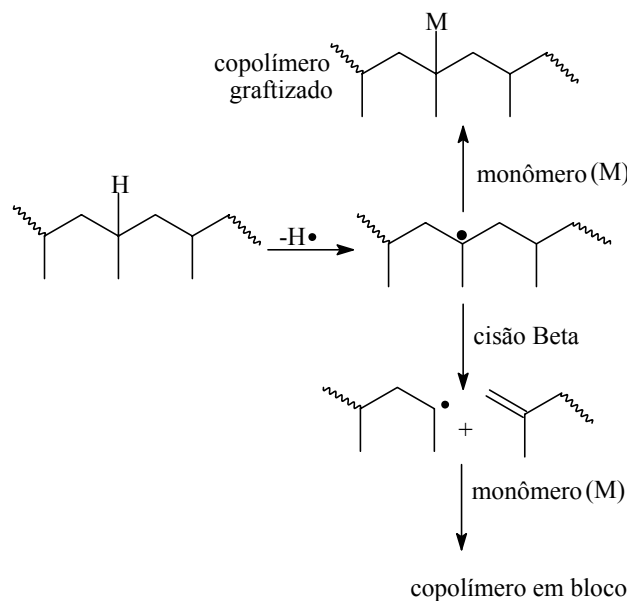
É cada vez maior a atenção dada aos experimentos de graftização de monômeros na presença de radicais livres, tendo como objetivo minimizar ou controlar as reações indesejadas, enquanto que ao mesmo tempo maximiza a graftização levando a um produto com melhores propriedades [24].

As poliolefinas podem reagir através de seus átomos de hidrogênio presentes ao longo da cadeia, que podem ser abstraídos pelas espécies radiculares. Portanto, na poliolefina radicalar poderá ocorrer a adição do monômero ou as reações laterais de reticulação ou degradação [44]. Polietilenos (PE) estão propensos a sofrerem processos de graftização ou reticular pela combinação de radicais e este processo é caracterizado pela formação de géis ou de produto parcialmente insolúvel. O aumento no torque durante o processamento ou mudanças na viscosidade são muitas vezes citados como evidências de reticulação [24].



Esquema 2: Reações de graftização ou reticulação do PE na presença de radicais [24].

O polipropileno (PP) pode também sofrer reticulação em algumas circunstâncias, entretanto, a reação secundária mais importante é a degradação causada pela cisão β [44]. Este processo é bem conhecido e é usado como vantagem na síntese de PP com reologia controlada [24].



Esquema 3: Mecanismo de competição entre graftização e degradação do PP na presença de radicais [24].

Devido a alta instabilidade dos macrorradicais terciários formados, o processo de degradação é extremamente rápido a altas temperaturas. Assim, os macrorradicais estabilizados e/ou consumidos favorecem a graftização, reduzindo a degradação no estado

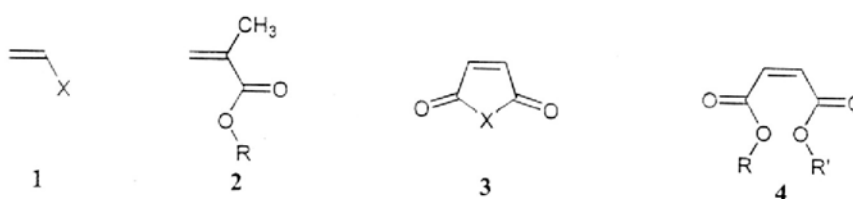
fundido [45]. Portanto, para um alto grau de graftização e baixa incidência de reações indesejadas são necessários que os sítios radiculares na cadeia de polímero sejam eficientemente transformados em sítios para a graftização [24].

Vários trabalhos mostram que tentativas para maximizar a graftização por simples aumento na concentração do iniciador não é eficaz, pois ocorre aumento nas reações secundárias. Ao contrário, a melhora na mistura, o controle da concentração local do monômero e a adição de uma espécie apropriada, podem atuar no aumento da graftização e na minimização da degradação [24].

A degradação térmica ou induzida por cisalhamento são bem conhecidas e, em geral, em condições de processamento com alto cisalhamento pode causar degradação considerável do material e portanto deve ser evitada [24].

2.4.3.1. Monômeros e iniciadores usados na graftização

Uma grande variedade de monômeros tem sido utilizados na graftização de poliolefinas. Os monômeros mais utilizados são do tipo 1-substituídos (como os ésteres acrilatos (**1** X= CO₂R), vinil silanos (**1** X= SiOR₃), estireno (**1** X= Ph), 1,1-dissubstituídos (como os ésteres metacrílicos (**2**)) e 1,2-dissubstituídos (como o anidrido maleico (**3** X=O), éster maleato (**4**)) [24].



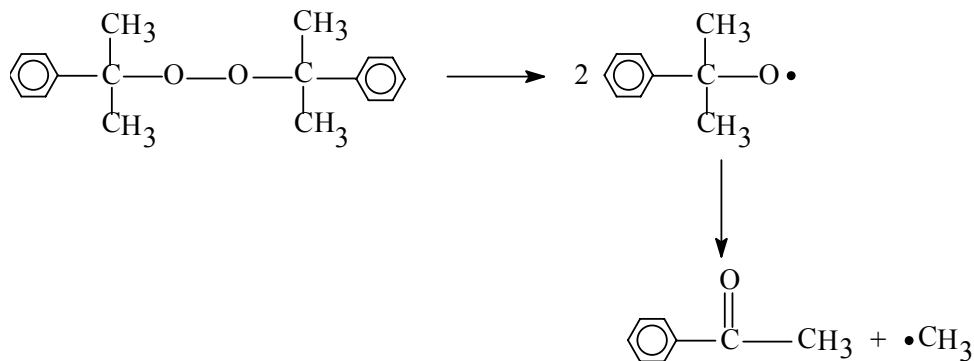
A suscetibilidade do monômero sofrer homopolimerização, sob condições de processamento no estado fundido, é um fator importante na determinação do comprimento do graft e na formação do homopolímero como subproduto, durante a modificação do polímero [24].

No processamento reativo, o monômero pode ser adicionado com a poliolefina adsorvido sobre os grânulos ou em pó. Também pode ser adicionado diretamente sobre a

poliolefina fundida, adsorvido ou dissolvido num solvente apropriado. O método de adição dependerá da solubilidade do monômero na poliolefina no estado fundido e da estabilidade e volatilidade do monômero [24].

Na graftização, o monômero atua capturando os radicais evitando que as cadeias radiculares em crescimento possam sofrer cisão de cadeia e reticulação. Assim, o uso de alta concentração do monômero pode resultar em menor degradação da poliolefina, entretanto, encontra-se muitas vezes na literatura que a dependência da graftização com a concentração do monômero passa por um máximo. Se a concentração do monômero começa a ser muito alta, pode ocorrer separação de fases, resultando na diminuição da graftização e aumento na probabilidade de homopolimerização [24].

Os iniciadores mais utilizados para a graftização são os peróxidos de dialquila, e os seus mecanismos de decomposição são bastante conhecidos. A reação de decomposição começa com a quebra da ligação peróxido gerando os radicais correspondentes, como é mostrado no esquema 4 para o peróxido de dicumila.



Esquema 4: Mecanismo de decomposição do iniciador peróxido de dicumila (DCP) [24].

Os radicais alcóxidos inicialmente formados que não reagirem com o polímero podem sofrer cisão β com quebra preferencial na ligação C-C [24].

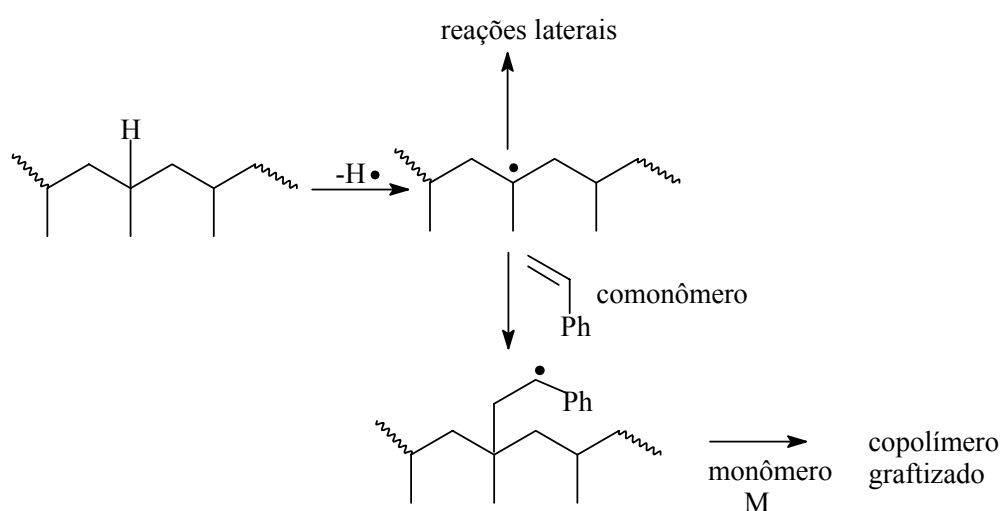
A meia-vida do iniciador, $t_{1/2}$, é o tempo necessário para alcançar a metade de sua concentração. É desejável que o iniciador seja completamente convertido em radicais na extrusora. Portanto, um iniciador com meia-vida muito longa não tem atrativos do ponto de vista econômico, assim deve possuir uma meia-vida curta quando comparada com o tempo de residência na extrusora. Entretanto, um iniciador com meia-vida muito curta formará inicialmente alta concentração de radicais para a mesma concentração do iniciador, neste

caso aumenta a probabilidade de reticulação através da combinação de radicais. Outra possível consequência é a limitação da graftização pela dificuldade de difusão do monômero até o sítio de reação, principalmente quando o meio é heterogêneo. Assim, para os casos em que o iniciador possui meia-vida muito curta, a concentração e o método de introdução do iniciador no sistema são muito importantes [24].

Várias espécies tem sido citadas na literatura como agentes que quando presentes no sistema aumentam a graftização ou inibem a reticulação ou outras reações indesejadas, como a cisão de cadeia e a homopolimerização do monômero. Estas espécies incluem os comonômeros, solventes, agentes de transferência, inibidores e outros aditivos [24].

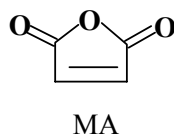
Para minimizar as reações indesejadas é importante que os radicais formados sobre a poliolefina sejam rapidamente capturados. Alguns monômeros são mais efetivos que outros na captura destes radicais, e isto pode ser uma consequência da solubilidade relativa dos monômeros na poliolefina, no estado fundido, ou pode ser devido a reatividade inerente dos monômeros [24].

Uma estratégia para reduzir essas reações indesejadas e aumentar a graftização consiste na escolha de um monômero e de um comonômero que sejam efetivos na captura dos radicais formados sobre a poliolefina. O comonômero presente no sistema tem a função de formar uma espécie radicalar que seja altamente reativa com o monômero escolhido [24].

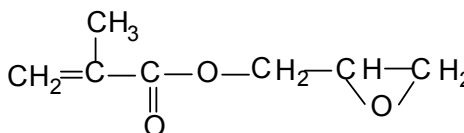


Esquema 5: Mecanismo de graftização do PP utilizando estireno como comonômero [24].

Vários comonômeros com alta densidade eletrônica, em particular o estireno, mostram-se efetivos quando utilizados com monômeros deficientes de elétron, como o anidrido maleico (MA) [10,44] e o metacrilato de glicidila (GMA) [3,46].



MA



GMA

A primeira referência sobre a utilização do estireno como comonômero na graftização com MA apareceu numa patente de Gaylord em 1973 [24]. Neste caso, o aumento na graftização tem sido atribuído à formação de um complexo de transferência de carga (CTC) entre o estireno e MA [10,24,44,45], aumentando a reatividade destas espécies quando comparadas com cada uma delas atuando separadamente [24]. O MA, sendo um forte aceptor de elétrons, pode formar um complexo de transferência de carga (CTC) com um correspondente doador de elétrons. O aumento da densidade eletrônica na vizinhança da dupla ligação do MA no complexo, aumenta a reatividade do radical, diminuindo a formação do macrorradical na cadeia do PP, aumentando o grau de graftização [10, 44].

2.4.4. Modificação do Polipropileno

O PP é um polímero muito utilizado devido ao seu baixo custo, propriedades versáteis e que apresenta um crescimento nas aplicações comerciais [47-49]. Ele é um dos mais importantes termoplásticos do mundo hoje, sendo usado na confecção de carpetes, embalagens, equipamentos médicos, componentes de automóveis, filmes e outras aplicações [21]. Entretanto, é limitado em diversas aplicações tecnologicamente importantes devido a sua baixa energia superficial, falta de sítios reativos, dificuldade de coloração, higroscopicidade extremamente baixa, baixa resistência ao impacto, e baixa compatibilidade com polímeros polares sintéticos [47].

A apolaridade das estruturas alifáticas é a responsável pela baixa capacidade das poliolefinas estabelecerem interações intermoleculares, no qual se acredita ser a base da miscibilidade dos polímeros [50]. Portanto, a introdução de

pequena quantidade de grupos polares na cadeia, confere algumas propriedades desejáveis no polímero, expandindo suas aplicações [47-51].

A funcionalização de poliolefinas pode ser realizada por modificação química pós-reator ou através da copolimerização com monômeros adequados. Normalmente, a modificação química pós-reator tem sido a mais utilizada, possuindo um maior interesse industrial que se deve a algumas vantagens como [50]:

- Utilização de poliolefinas comerciais como material de partida;
- Variedade de grupos funcionais disponíveis para a funcionalização;
- Variedade de métodos funcionalizantes;
- Manutenção em grande extensão das propriedades originais do polímero;
- Possibilidade de funcionalização na superfície do polímero;
- Possibilidade de funcionalização realizada durante o processamento.

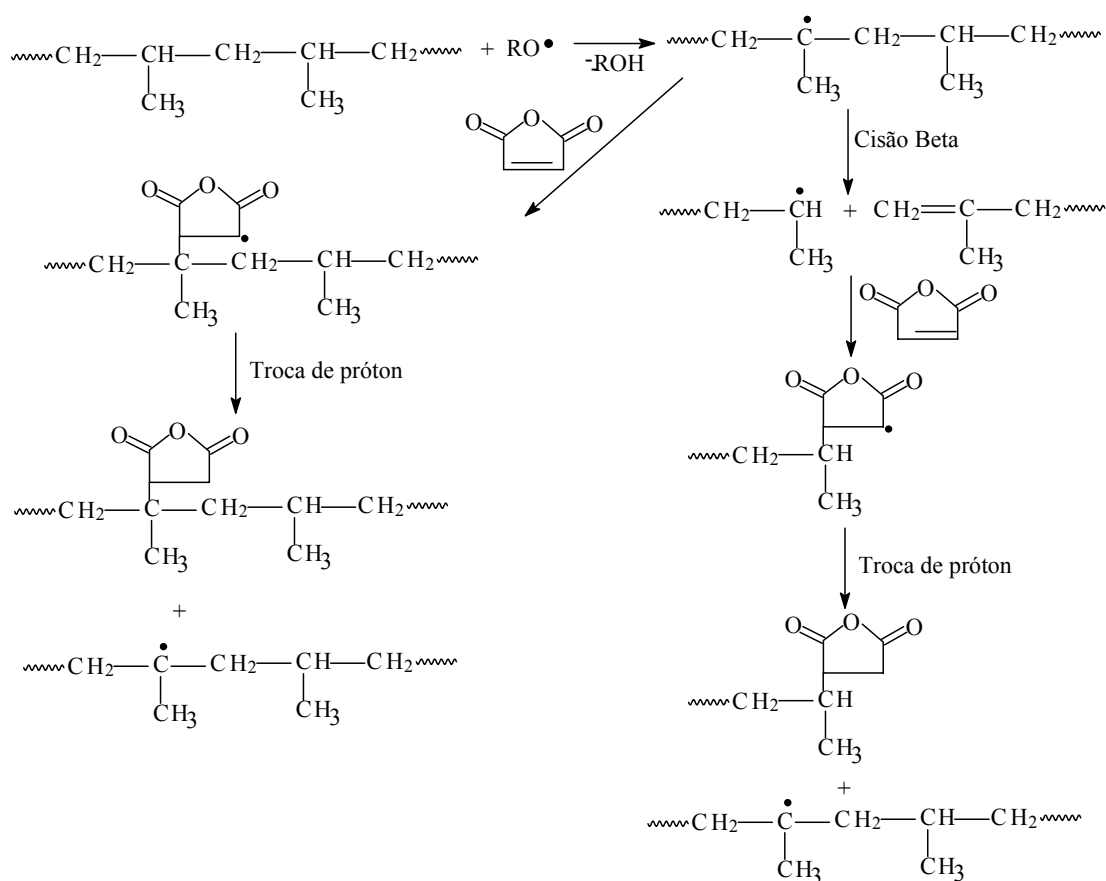
A modificação do PP com uma combinação de peróxidos e monômeros vinílicos vem sendo utilizado desde 1960 e tem sido investigado por muitos pesquisadores usando diversos métodos [47]. Anidrido maleico (MA), maleato de dibutila (DBM), ácido acrílico (AA) e ésteres são monômeros utilizados na modificação química.

Nos últimos anos, o metacrilato de glicidila (GMA) tem sido usado como monômero na funcionalização de poliolefinas [3,4,12-14,19,28-30,37,46-48,51,52], que podem ser utilizadas como compatibilizadores *in situ* de poliolefinas/poliamidas, poliésteres, além de outros polímeros polares, ampliando ainda mais sua faixa de aplicação [17].

2.4.4.1. Funcionalização com Anidrido Maleico

Por mais de 20 anos, a funcionalização de poliolefinas com anidrido maleico (MA) tem sido a reação mais estudada como processo de modificação de poliolefinas. O processo mais usado é realizado em estado fundido utilizando extrusoras ou misturadores, mas pode ser feito também em solução ou em fase sólida [24].

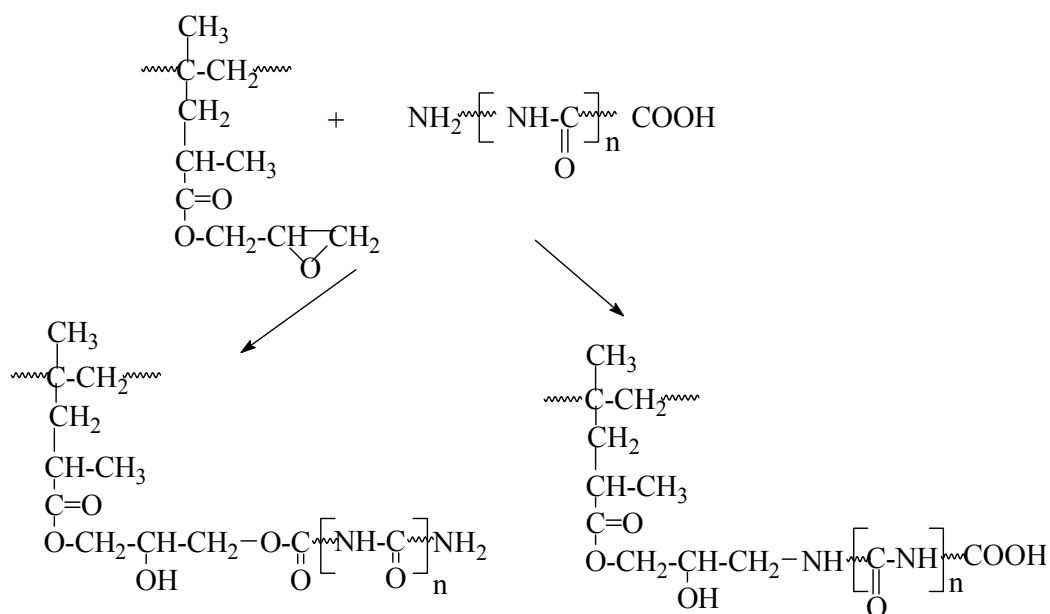
O MA é uma molécula altamente eficiente na funcionalização do PP e o PP modificado (PP-MA) tem sido caracterizado como um bom agente compatibilizante, pois melhora a adesão interfacial, a dispersão de partículas e as propriedades mecânicas de blendas [27]. O esquema 6 mostra o mecanismo de funcionalização do PP com o MA. A reação começa com a decomposição térmica do iniciador, normalmente um peróxido. Os radicais livres gerados são capazes de abstrair átomos de hidrogênio das moléculas de PP, gerando macrorradicais. Estes são altamente reativos e reagem com os monômeros existentes no sistema, formando outra espécie reativa. Esta espécie também pode abstrair átomos de hidrogênio das moléculas de PP, gerando o PP funcionalizado com MA (PP-MA) e novos macrorradicais que continuam a reação. Durante a reação, os macrorradicais formados podem sofrer quebra de cadeia (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 de reação [24].



Esquema 6: Mecanismo de funcionalização do PP com MA [53].

2.4.4.2. Funcionalização com Metacrilato de Glicidila

A funcionalização de poliolefinas com metacrilato de glicidila (GMA) tem sido estudada por vários pesquisadores nos últimos anos. O crescente interesse se deve ao grupo epóxido do GMA, que é altamente eletrofílico, é capaz de reagir tanto com grupamentos ácidos ou básicos [48]. O esquema 7 mostra a reação do PP-GMA com nylon 6.



Esquema 7: Mecanismo de reação do PP-GMA com os grupos terminais do nylon 6 [19].

A funcionalização do PP com GMA é obtida via radicalar e é acompanhada por quebra das cadeias (cisão β) do PP, sendo o mecanismo desta reação similar ao da funcionalização com MA (esquema 6) [46]. A degradação do PP que ocorre durante a funcionalização, pode ser observada pelo aumento significativo nos valores de índice de fluidez (MFI) dos copolímeros resultantes. Entretanto, a degradação pode ser controlada pela variação na concentração do monômero, concentração do iniciador, temperatura de processamento, além de outros. A funcionalização parece não ser significativamente afetada pela temperatura de reação na faixa entre 170 e 200°C, porém, a degradação do PP aumenta com o aumento da temperatura [3].

Para o PP modificado com GMA (PP-GMA), dois parâmetros são importantes para a posterior compatibilização reativa, estes são o teor de incorporação de GMA no PP e o peso molecular, que é indicado pelo MFI. A incorporação do GMA aumenta com o aumento da concentração do GMA e um comportamento similar foi observado para diferentes concentrações do iniciador. Havendo competição entre a graftização do monômero e a cisão β dos sítios gerados pelos radicais, para uma determinada concentração do iniciador o aumento da concentração de GMA, provoca um aumento na graftização. Embora uma maior concentração de GMA não elimina a reação de cisão de cadeia, ocorre diminuição da degradação do PP que é refletida pela redução no MFI. Entretanto, um aumento muito grande na concentração de GMA resulta num rápido aumento do

homopolímero de GMA e monômero não reagido, reduzindo a eficiência da graftização [3]. Pan e colaboradores [47] graftizaram o PP com GMA em estado sólido. O PP foi umedecido com uma mistura de GMA, peróxido de benzoíla e tolueno na temperatura ambiente durante 1h, esta mistura seguiu para o misturador permanecendo por 15 min. Os resultados mostraram que o grafting em estado sólido ocorreu na temperatura entre 100-140°C e a graftização com GMA foi maior do que a obtida no estado fundido usando peróxido de dicumila.

Para a determinação do teor de incorporação de GMA no PP utiliza-se uma curva de calibração, que é feita com filmes finos de PP com quantidades conhecidas de poli(metacrilato de glicidila). Os filmes são analisados por FTIR e determina-se a relação das áreas dos picos correspondentes à carbonila do GMA incorporada ao PP em torno de 1730 cm^{-1} e o pico relacionado ao PP em torno de 2730 cm^{-1} [46].

Estudos da graftização de PP com GMA em estado fundido, utilizando estireno como comonômero, mostraram redução na cisão β da cadeia de PP e aumento na eficiência da graftização com GMA [3,46]. Sun e colaboradores [46] mostraram que a graftização do PP com GMA aumentou quando é adicionado estireno como um segundo monômero, diminuindo a degradação do PP. Os resultados indicaram que a graftização do PP com GMA foi menor do que com o estireno sozinho, mas quando os dois monômeros foram misturados, a reatividade do GMA aumentou bastante. Neste trabalho foi sugerido que o estireno reage com os macrorradicais formando radicais mais estáveis e estes, reagem com o GMA para formar PP-GMA. O aumento na graftização do GMA e a redução na degradação do PP na presença do estireno, se deve à dupla ligação conjugada com o anel benzênico, que proporciona maior estabilização dos radicais formados e consequentemente maior meia-vida dos radicais para a reação.

2.5. BLENDA DE POLIOLEFINAS E NYLON

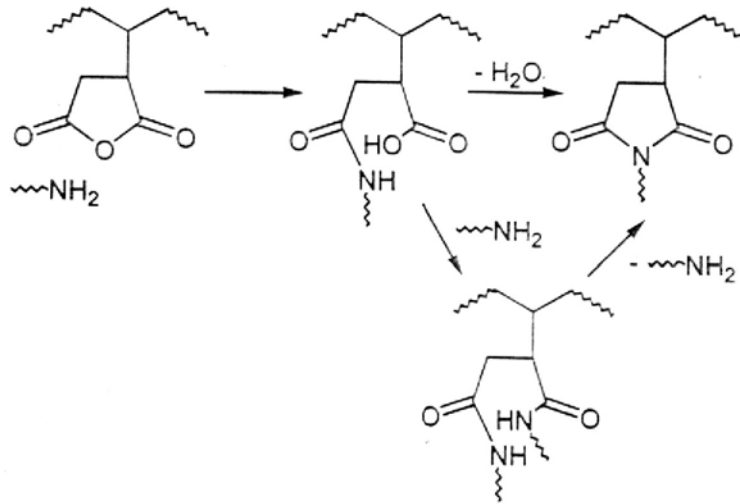
As poliolefinas e os nylons são duas classes importantes de polímeros comerciais [28,32] que quando misturados representam uma alternativa para a obtenção de um material que possa combinar resistência à umidade e a solventes, boas propriedades mecânicas e baixo custo. Os setores de embalagens e o automotivo são os maiores mercados consumidores [43]. O nylon oferece alta

resistência mecânica e excelente resistência a solventes orgânicos, ao calor e a abrasão, entretanto, sua tendência em absorver umidade em equilíbrio com o ambiente leva à redução no módulo, na estabilidade dimensional e na resistência ao impacto. Por outro lado, o PP é caracterizado pela resistência à umidade, alta deformação na ruptura e baixo custo, porém possui resistência relativamente baixa à tensão e ao calor [43]. Os nylons são freqüentemente misturados com as poliolefinas de baixo módulo [27,32], para formar polímeros com diferentes propriedades, entretanto, a mistura direta da poliamida com poliolefinas normalmente leva à blendas incompatíveis que exibem propriedades inadequadas para a sua utilização [28,31,32].

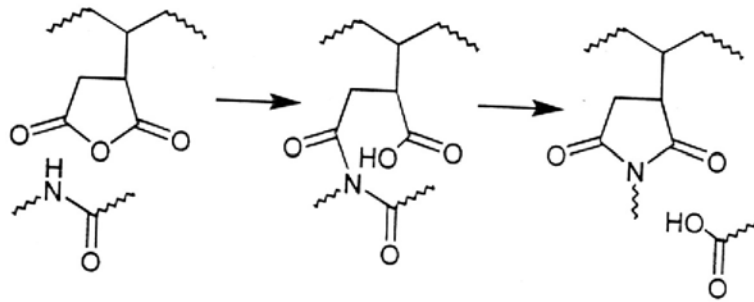
As propriedades mecânicas e a morfologia das blendas de nylon com poliolefinas podem ser marcadamente melhoradas pela adição de poliolefinas funcionalizadas com grupos ácido, éster, anidrido [24,27,36], além de outros. As poliolefinas mais utilizadas na compatibilização dessas blendas incluem PP-MA, EP-MA, PE-MA [24].

As blendas de polipropileno (PP) e nylon tem recebido muita atenção nos últimos anos [2,5,8,10,19,27,29,31,36-38,42,43], pois combinam as propriedades termomecânicas do nylon com a facilidade de processamento e a baixa absorção de umidade do PP [2,5,43]. Numa tentativa para aumentar a compatibilidade entre estes polímeros, que possuem diferenças na polaridade e na estrutura cristalina, diferentes agentes compatibilizantes tem sido empregados. As poliolefinas funcionalizadas com anidrido maleico (MA) tem sido bastante utilizadas como agente compatibilizante nesses sistemas [2,5,6,8,10,11,15-17,26,27,31,36,38,42,43,45,49,55]. A compatibilização ocorre pela formação do copolímero graftizado através da ligação do grupo anidrido na cadeia da poliolefina e o grupo terminal do nylon (esquema 8) [6,8,10,15,16,19,27, 31,38,42,43].

Na reação entre polímeros funcionalizados com MA e o nylon ocorre formação de ligações imida, entretanto, o mecanismo da reação é bastante complexo com vários intermediários sendo envolvidos. Os dois principais mecanismos que tem sido propostos para a formação da ligação imida são (a) a reação dos grupos terminais amino (esquema 8) e (b) a reação das ligações amida da cadeia do nylon (esquema 9) [24].



Esquema 8: Reação do polímero funcionalizado com MA com os grupos terminais amino do nylon [24].



Esquema 9: Reação do polímero funcionalizado com MA com as ligações amida da cadeia de nylon [24].

A reação entre os grupos amida e anidrido resulta na quebra da cadeia de nylon, enquanto que a reação entre os grupos amino e anidrido fornece água que em condições de graftização em estado fundido pode causar hidrólise. Portanto, a diminuição do peso molecular não evidencia o último mecanismo. Essas possibilidades foram exploradas e foi concluído que a reação dominante para a formação de graft acontece com os grupos amino e anidrido [24].

O comportamento térmico das blendas de PP e nylon mostrou que o processo de mistura não afeta a estrutura cristalina dos componentes, que cristalizam separadamente e não mostram evidências de co-cristalização [2,11,29,35]. Marco e colaboradores [2] observaram que nas blendas binárias a temperatura de cristalização (T_c) do PP foi maior do

que quando puro e este efeito foi maior com o aumento na concentração do nylon, indicando um efeito nucleante do componente em menor quantidade. Ao contrário, nem a T_c nem a cristalinidade do nylon foram afetadas pela presença do PP. Por outro lado, com a adição de PP-MA, a extensão da nucleação do nylon na cristalinidade do PP diminuiu, além disso, reduziu a T_c e a cristalinidade do nylon nas blendas quando comparado com as blendas não compatibilizadas. Alguns autores afirmam que a diminuição da cristalinidade do nylon se justifica pela diminuição da mobilidade deste devido a graftização. Moon e colaboradores [35] também encontraram nas blendas um aumento na temperatura de cristalização (T_c) do PP. A adição do PP-MA muda o valor da cristalinidade como também a posição da T_c do nylon. Com a adição de maior quantidade do PP-MA, ocorre o desaparecimento do pico de cristalização do nylon da sua posição normal e este comportamento se deve à diminuição do tamanho das partículas com o aumento da quantidade de PP-MA na blenda. O desaparecimento do pico de cristalização sugere que todo o nylon cristaliza coincidentemente na T_c do PP, não significando que o nylon co-cristaliza com o PP, pois cada componente mostra picos de fusão separados. Zhang e colaboradores [29] estudaram blendas compatibilizadas com GMA e observaram comportamentos semelhantes aos encontrados por Moon [35], inclusive o desaparecimento do pico de cristalização do nylon.

Zhang e colaboradores [19,28] estudaram blendas binárias do tipo nylon10,10/PP e nylon 10,10/PP-GMA tendo o nylon como matriz. Por outro lado, blendas de PP e Ny6 em diferentes concentrações foram estudadas por Sathe e colaboradores [11] que utilizaram o PP-MA como agente compatibilizante. Em ambos os casos as amostras foram extraídas com xileno para a remoção do PP e uma melhor visualização da morfologia dessas blendas.

Nas blendas não compatibilizadas os domínios apresentaram partículas esféricas grandes e superfícies lisas, enquanto que na presença do agente compatibilizante (PP-GMA ou PP-MA) ocorreu uma drástica redução no tamanho das partículas dispersas que foi atribuída à interação do nylon com o agente compatibilizante, formando o copolímero graftizado que foi formado na interface das duas fases [11,19,28,37,38]. Blendas de PP e nylon com agentes compatibilizantes como PP funcionalizado com ácido acrílico e SEBS funcionalizado com anidrido maleico têm sido estudadas [32-34,57] e as análises morfológicas mostram que a compatibilização melhora a adesão entre as fases e a dispersão, reduzindo o tamanho das partículas dispersas. Este fato se reflete nas

propriedades mecânicas, pelo aumento gradual na resistência à tensão que foi observada com o aumento na quantidade do agente compatibilizante nas blendas [11,19,28,32,42].

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal a avaliação do polipropileno funcionalizado com metacrilato de glicidila (PP-GMA) como agente compatibilizante em blendas reativas de polipropileno e nylon 6. Para alcançar o objetivo principal foram determinados os objetivos específicos que estão listados abaixo:

- a) Avaliar a influência da variação das proporções entre PP e nylon nas propriedades térmicas e mecânicas das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.
- b) Avaliar a influência da variação do teor de incorporação molar e da quantidade do agente compatibilizante nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas de PP/Ny6.
- c) Avaliar a eficiência do tipo de grupo terminal do nylon na compatibilização das blendas de PP/Ny6 utilizando-se dois tipos de nylons com diferentes razões de grupos terminais – $\text{NH}_2/\text{-COOH}$ e diferente peso molecular nas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e dinâmico-mecânicas das blendas.
- d) Avaliar a eficiência do grupo funcional na compatibilização do sistema, comparando-se o PP-GMA com o PP-MA como agente compatibilizante nas blendas de PP/Ny6 através das propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e dinâmico-mecânicas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Polímeros, Reagentes e Solventes

Os polímeros utilizados neste trabalho são os seguintes:

- Polipropileno (PP): comercializado sob o código PPH301, fornecido pela Companhia OPP – Petroquímica, índice de fluidez 12g/10 min (230^oC, 2,16 kg), $M_n = 36.000$, $M_w = 233.000$.
- Nylon 6 (Ny6): poliamida comercializada sob o nome Nylodur, produzida pela companhia De Millus S.A Ind. e Com.
- Nylon 6 aditivado (Ny6*): poliamida comercializada sob o nome Nylodur, produzida pela companhia De Millus S.A Ind. e Com., com maior número de terminais carboxílicos.

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

- Metacrilato de glicidila (GMA): procedência Aldrich Chemical Company, grau de pureza 97%.
- Peróxido de dicumila (DCP): procedência Aldrich Chemical Company, grau de pureza 70%.
- Nitrogênio: procedência White Martins, grau de pureza analítico, utilizado como gás inerte.
- Xileno: procedência Nuclear, grau de pureza analítico.
- Álcool benzílico: procedência Vetec, grau de pureza analítico.
- m-Cresol: procedência Vetec, grau de pureza analítico.

- Clorofórmio: procedência Grupo Química Industrial Ltda., grau de pureza analítico.
- Irganox B215: Procedência Ciba, antioxidante constituído por Irganox 1010 e Irgafós 168 na proporção 1:2.

4.2 Funcionalização do Polipropileno

As reações de funcionalização do polipropileno (PP), em estado fundido, foram realizadas em reômetro de torque Haake PolyLab Systems, equipado com câmara de mistura. A câmara foi calibrada na temperatura de 180°C, velocidade de rotação dos rotores de 40 rpm e saturada com gás inerte, seguindo a adição do polipropileno previamente seco. Após 2 min, foram adicionados o monômero metacrilato de glicidila (GMA) e o iniciador peróxido de dicumila (DCP) previamente misturados nas quantidades adequadas. O PP funcionalizado (PP-GMA) foi retirado do misturador após um tempo total de residência de 10 min.

O polímero modificado (PP-GMA) foi purificado com clorofórmio por extração simples por 2 h, para a remoção dos resíduos de DCP e GMA não incorporados, em seguida foi seco em estufa a vácuo. O PP-GMA obtido foi utilizado como agente compatibilizante nas blendas de PP e nylon 6 (Ny6 ou Ny6*).

4.3 Preparação das Blendas

As blendas foram obtidas com o mesmo equipamento utilizado nas reações de funcionalização do PP. Sob atmosfera inerte, os polímeros (PP, PP-GMA, Ny6 ou Ny6*) previamente secos foram adicionados junto com 0,15 % em massa do antioxidante Irganox B215 na câmara de mistura, permanecendo por 5 min na temperatura de 240°C e velocidade de rotação dos rotores de 50 rpm. Após a mistura, as blendas foram armazenadas sob vácuo para evitar absorção de umidade.

Os componentes puros foram também processados no reômetro de torque Haake Polylab Systems para que as condições de processamento de todos os produtos fossem iguais.

4.4 Caracterização dos Produtos Obtidos

4.4.1 Análises no Infravermelho (FTIR)

Os polímeros funcionalizados foram transformados em filmes numa prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM, por prensagem durante 1 min, a 180°C numa pressão de $6,9 \times 10^6 \text{ N/m}^2$.

As análises por espectroscopia no infravermelho dos filmes foram realizadas em um Espectrômetro de Infravermelho com Transformata de Fourier (FTIR), Bomem Hartmann & Braum, série MB. O intervalo de varredura das amostras foi de 600 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

4.4.2 Propriedades Mecânicas

Os corpos de prova foram moldados por compressão na temperatura de 240°C, em prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM.

Cerca de 3,0 g de amostra foram colocadas num molde vazado de 10 cm x 10 cm e este, entre duas placas, todas de alumínio. Este conjunto foi para a prensa a 240°C sem pressão, para a fusão do polímero, durante 15 min. Em seguida, utilizou-se uma pressão de $7,0 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ por 1 min, retirou-se as placas da prensa sacudindo-as para a expulsão de ar que pudesse existir e prensou-se por mais 2 min na mesma pressão. O material obtido foi cortado em corpos de prova com de 1 cm de largura e mantidos sob vácuo.

Os corpos de prova do nylon 6 com maior número de terminais carboxílicos (Ny6*), bem como as suas blendas, foram obtidos utilizando 5 min para a fusão do polímero na temperatura de 240°C, sem pressão. Seguiu-se a prensagem durante 3 min

consecutivos nesta mesma temperatura, numa pressão de $7,0 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. A mudança nas condições de preparação destes corpos de prova foi necessária para eliminar a presença de bolhas nas amostras.

Os testes de tensão versus deformação foram realizados em um equipamento Wolpert, modelo D-6700, tipo TZZ771, com célula de carga de 500N e velocidade de 10 mm/min, à temperatura ambiente. Os resultados apresentados foram obtidos de uma média de 7 corpos de prova e o módulo de elasticidade (E) foi obtido a 2% de deformação.

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As amostras foram preparadas a partir dos corpos de prova obtidos para as propriedades mecânicas. Estes foram imersos em nitrogênio líquido durante aproximadamente 10 min seguindo-se a fratura, ainda imersos no nitrogênio líquido. As superfícies de fratura foram recobertas com uma fina camada de ouro para torná-las condutoras e posteriormente foram analisadas em um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20kV.

4.4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento TA Instruments, Thermal Analyst 2100. Pesou-se entre 5 e 10 mg de amostra, na forma de filme, que foram colocadas em painéis de alumínio e submetidas a aquecimento até 240°C , a uma velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras foram mantidas nesta temperatura durante 5 min e resfriadas a 30°C , na mesma taxa, sob atmosfera de nitrogênio. Visando eliminar a história térmica das amostras, o ciclo foi repetido e os termogramas de fusão foram registrados durante o segundo ciclo de aquecimento de onde foram obtidos os valores das temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c). O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foi fornecido a partir da seguinte relação:

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

onde, ΔH_m^0 = é o valor do calor de fusão da amostra 100% cristalina.

Para avaliar a imprecisão na determinação da cristalinidade das fases foi repetido 3 vezes a análise por DSC de uma mesma amostra. Pesou-se aproximadamente a mesma massa de amostra nas 3 placas de alumínio que foram submetidas ao mesmo tratamento térmico acima descrito. Os resultados obtidos mostraram que as amostras com alta cristalinidade e picos finos como no caso do PP, a imprecisão na medida da cristalinidade foi de aproximadamente 10%, enquanto que para os picos largos como os do nylon, a imprecisão ficou em torno de 20%.

4.4.5 Análise Dinâmico mecânica (DMTA)

Os corpos de prova foram moldados por compressão na temperatura de 240°C na prensa hidráulica Carver, série Monarch, modelo 3710-ASTM.

Cerca de 1,5 g de amostra foram colocadas num molde vazado de 4 cm x 4 cm e este, entre duas placas, todas de alumínio. Este conjunto foi para a prensa a 240°C sem pressão durante 2 min. Em seguida, utilizou-se uma pressão de $3,5 \times 10^6$ N/m² por 1 min e resfriou-se a uma taxa de 10°C/min até 60°C. O material obtido com espessura em torno de 0,35 mm foi cortado em corpos de prova com de 5 mm de largura.

As análises dinâmico mecânicas foram realizadas num DMTA PL, modelo Mk II. A faixa de temperatura utilizada foi de -125 a 180°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min e frequência de 1 Hz.

4.4.6. Determinação dos grupos terminais e do peso molecular do nylon 6

A determinação dos grupos terminais amino e carboxílicos do nylon foi obtida através de titulometria.

a) Determinação dos grupos terminais carboxílicos

A concentração de grupos terminais carboxílicos dos dois tipos de nylon 6 utilizados neste trabalho, foi determinada segundo o procedimento sugerido por Zimmerman [23]. Preparou-se uma solução polimérica de 3 g de polímero dissolvidos em

75 ml de álcool benzílico a 185°C, em seguida, titulou-se com solução padrão de NaOH etanólico 0,1M utilizando fenolftaleína como indicador. Fez-se a titulação em branco com álcool benzílico para a correção da amostra titulada.

b) Determinação dos grupos terminais amino

A metodologia utilizada para a determinação da concentração de grupos terminais amino do nylon foi sugerida por Maréchal [56]. Cerca de 0,3g do nylon foram dissolvidos em 20 ml de m-cresol a 190°C. 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.

c) Determinação do peso molecular

O peso molecular numérico médio (M_n) do nylon foi obtido pela média dos grupos terminais amino e carboxílicos obtidos através de titulometria.

$$M_n = \frac{1}{([COOH] + [NH_2]) / 2}$$

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Funcionalização do PP com GMA

A funcionalização do PP foi feita mantendo constantes a temperatura, tempo total de residência e velocidade dos rotores, variando-se as concentrações do monômero metacrilato de glicidila (GMA) e do iniciador peróxido de dicumila (DCP). Após a reação, os polímeros modificados foram purificados em clorofórmio e prensados, para avaliação do grau de incorporação do GMA no PP, através de análise por infravermelho. A purificação foi feita para evitar que o iniciador ainda presente, interferisse no grau de incorporação.

A figura 3 mostra os espectros no infravermelho do PP e de uma amostra de PP modificado com GMA (PP-GMA), observa-se no PP modificado a presença de uma banda de absorção em torno de 1730 cm^{-1} , correspondente ao estiramento axial da carbonila presente no GMA.

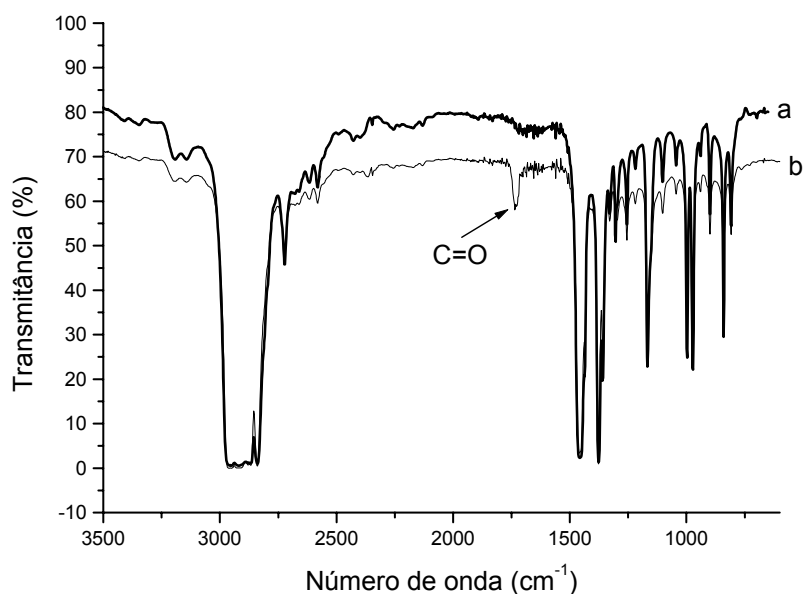


Figura 3: Espectro de FTIR: (a) PP e (b) PP funcionalizado com GMA (PP-GMA) com 0,35 mol % de GMA.

A determinação do teor de incorporação de GMA no PP foi realizada através da relação de áreas em absorbância dos picos em torno de 1730 cm^{-1} , que foi denominado de A1, relativo ao estiramento da carbonila incorporada ao PP e em torno de 2720 cm^{-1} ,

denominado de A2, característico da cadeia carbônica do polipropileno, que são as bandas utilizadas na literatura como bandas de referência [3,46,54].

As condições de reação para a funcionalização do PP e a curva de calibração utilizada para a determinação do teor de incorporação do GMA no PP foram obtidos em trabalho anterior [58]. Os polímeros modificados (PP-GMA) sintetizados neste trabalho foram caracterizados através dessa curva de calibração e estão dispostos na tabela I.

Tabela I: Resultados da modificação do PP com GMA

Ensaio	GMA (% g)	DCP (% g)	Incorporação de GMA (%mol)	Conversão (%)
1	6,6	1,4	0,35	16,8
2	3,3	0,7	0,15	14,4
3	6,6	1,4	0,36	17,3

Temperatura = 180°C, tempo total de residência = 10 min, velocidade dos rotores = 40 rpm.

A conversão foi calculada através da razão entre a quantidade de GMA incorporado e a quantidade adicionada de GMA, ambos em % molar.

Os polímeros funcionalizados (PP-GMA) foram utilizados como agente compatibilizante nas blendas de polipropileno e nylon 6.

5.2 Avaliação da formação do copolímero PP-GMA com Ny6

O grupo epóxido do PP-GMA pode reagir com os grupos terminais amino ou carboxílico do nylon formando o copolímero PP-nylon. Para confirmar a ocorrência dessa reação, fez-se blendas binárias de PP-GMA/Ny6 (70/30), que foram submetidas a extração por 48 h com xileno em extrator tipo Soxleth. A formação do copolímero foi confirmada através de análise por espectroscopia no infravermelho. Comparando os espectros (b) e (c) na figura 4, observa-se além da banda de absorção correspondente ao estiramento da carbonila em torno de 1730 cm^{-1} , duas bandas de absorção correspondentes ao estiramento da ligação N-H do nylon em torno de 3300 cm^{-1} e a deformação angular desta ligação em 1540 cm^{-1} [2,28], sugerindo a incorporação do Ny6 ao PP.

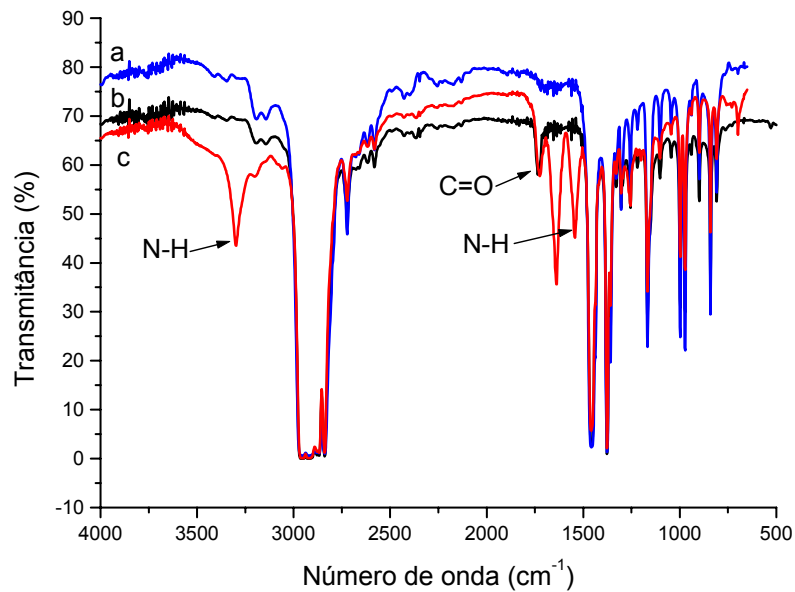


Figura 4: Espectro de FTIR: (a) PP, (b) PP-GMA e (c) parte solúvel em xileno da blenda binária PP-GMA/Ny6

Portanto, o nylon incorporado à cadeia de PP foi também extraído por xileno, indicando a reação entre os dois componentes com a formação do copolímero PP-Ny6. Esta incorporação do nylon ao polipropileno foi também obtida por Zhang e colaboradores [19] que confirmaram a reação entre o PP-GMA e o nylon por análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A figura 5 compara os termogramas de aquecimento dos componentes puros, da blenda binária PP-GMA/Ny6 e da parte solúvel em xileno desta blenda. Observa-se dois picos no termograma (c), o pico de fusão em 158°C é atribuído ao PP-GMA e o outro pico em 217°C é atribuído ao nylon, sugerindo novamente que houve a reação entre os dois componentes com formação do copolímero graftizado.

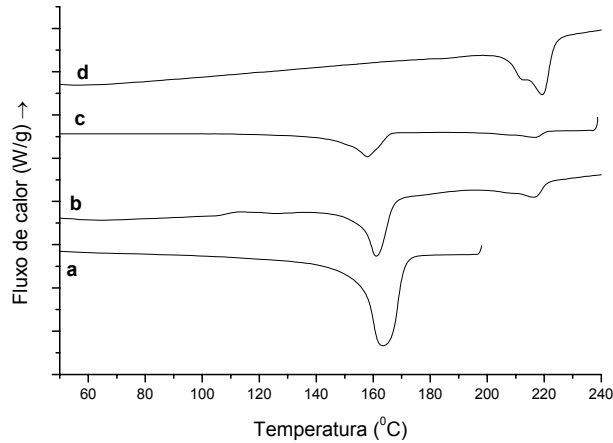
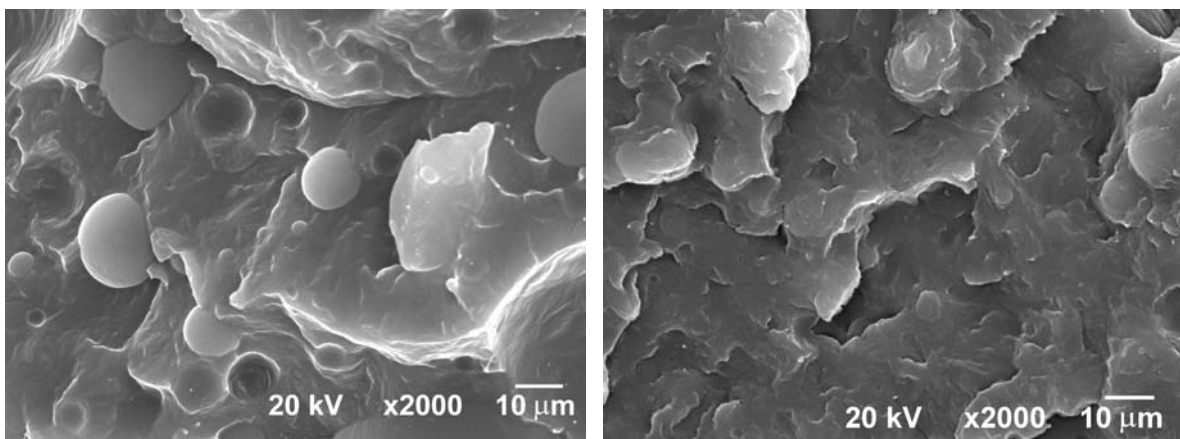


Figura 5: Termogramas de aquecimento da blenda binária antes e após a extração com xileno, como também dos componentes puros. (a) PP, (b) PP-GMA/Ny6, (c) parte solúvel em xileno da blenda e (d) Ny6.

Além disso, pode-se confirmar a reação entre os dois componentes através da análise morfológica das blendas binárias sem e com a presença do PP-GMA. Observa-se que o tamanho das partículas dispersas na blenda de PP/Ny6 é grande e apresenta buracos na matriz de PP provocado pela remoção de partículas durante a fratura do corpo de prova, indicando que não há adesão entre as fases. Entretanto, na blenda de PP-GMA/Ny6 não é possível distinguir a fase dispersa e este resultado pode ser atribuído à reação entre o grupo epóxido do GMA com os grupos terminais do nylon, estes resultados estão de acordo com o trabalho de Zhang e colaboradores [19].



(a) PP/Ny6 (70/30)

(b) PP-GMA/Ny6 (70/30)

Figura 6: Fotomicrografias das blendas binárias sem e com a presença do PP-GMA. Aumento:2000x

5.3 Blendas de PP/Nylon 6

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados referentes às blendas de polipropileno e nylon 6. Foram feitas blendas compatibilizadas e não compatibilizadas variando a quantidade de nylon. Nas blendas compatibilizadas variou-se a quantidade e o grau de incorporação do GMA no PP.

Neste trabalho foi utilizado dois tipos de nylon 6, que são comercializados sob o nome de NyloDur, Ny6 e Ny6*, e este último com maior número de terminais carboxílicos. Este estudo foi realizado para avaliar a eficiência do tipo de grupo funcional do nylon na compatibilidade do sistema. Além disso, fez-se um estudo comparativo utilizando como agente compatibilizante PP-MA em blendas reativas de PP/Ny6.

5.3.1 Efeito da Quantidade de Nylon 6 nas blendas de PP/Ny6

5.3.1.1 Comportamento Térmico

Blendas binárias foram obtidas com diferentes quantidades de nylon 6 (Ny6) que foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A Figura 7 mostra os termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas não compatibilizadas com diferentes quantidades de nylon. Observa-se que os picos de fusão do PP e do nylon se encontram nas suas posições usuais mesmo após a mistura, indicando que ambos cristalizam separadamente. Todas as blendas investigadas neste trabalho apresentaram este mesmo comportamento que foi também encontrado por outros autores [2,5,29,59].

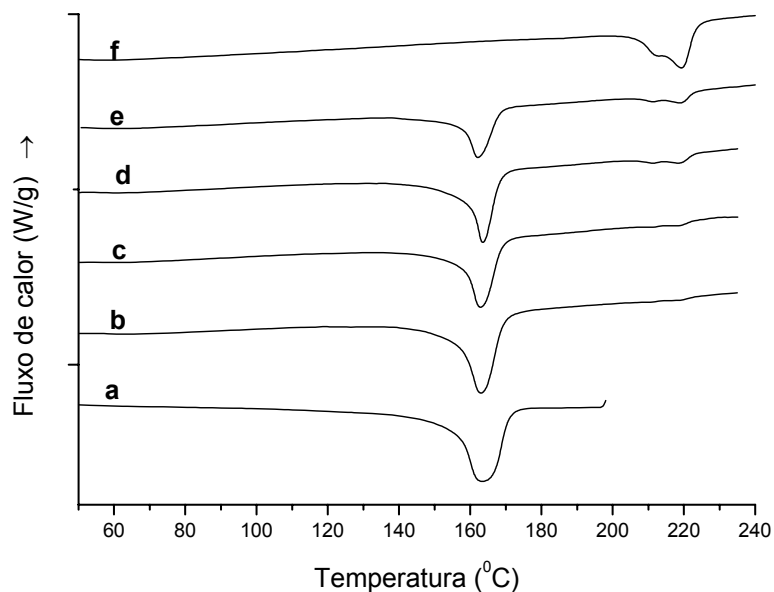


Figura 7: Termogramas de aquecimento dos componentes puros e das blendas binárias: (a) PP, PP/Ny6 (b) (95/5), (c) (90/10), (d) (80/20), (e) (70/30) e (f) Ny6.

Observa-se que o nylon (Ny6) apresenta dois picos de fusão que estão relacionados com a perfeição dos cristais. Os cristais menos perfeitos fundem em uma temperatura menor, em torno de 210°C, enquanto que os cristais mais perfeitos fundem em maior temperatura, aproximadamente em 219°C. Este comportamento de dupla fusão é comum aos nylons em taxas de resfriamento moderado, como a 10°C/min [60].

A Figura 8 mostra os termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blendas binárias, observa-se um pequeno deslocamento do pico de cristalização do PP nas blendas para maiores temperaturas.

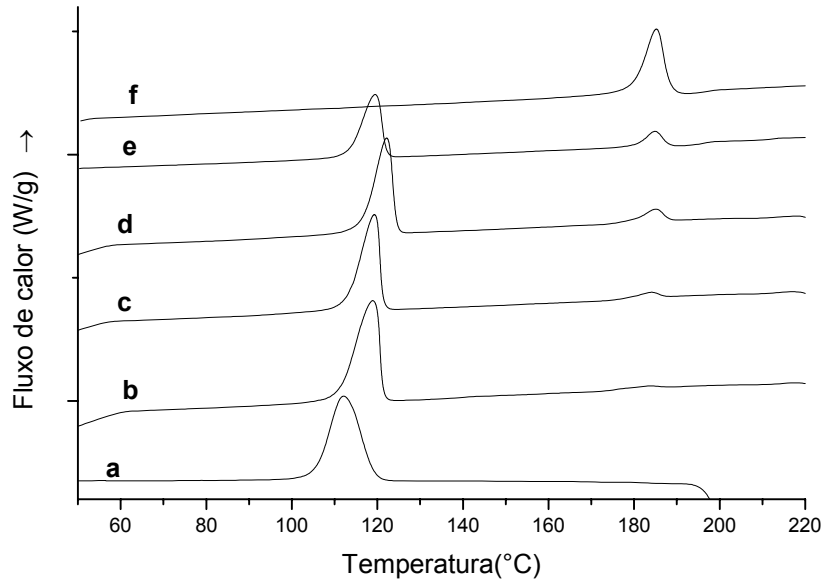


Figura 8: Termogramas de resfriamento dos componentes puros e das blends binárias: (a) PP, PP/Ny6 (b) (95/5), (c) (90/10), (d) (80/20), (e) (70/30) e (f) Ny6.

Os resultados obtidos do comportamento térmico encontram-se na tabela II, que mostra as temperaturas de cristalização (T_c), temperaturas de fusão (T_m) e os graus de cristalinidade (X_c) do PP e Ny6, nos componentes puros e nas blends binárias. A cristalinidade (X_c) foi calculada usando um valor extrapolado para entalpia correspondente a fusão das amostras 100% cristalina [2,5]: $\Delta H_{PP} = 137,9 \text{ J/g}$ e $\Delta H_{Ny6} = 190 \text{ J/g}$.

Tabela II: Efeito da quantidade de nylon no comportamento térmico das blends binárias de PP/Ny6

PP/Ny6 (%g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)		T_c ($^{\circ}\text{C}$)		X_c (%)	
	PP	Ny6	PP	Ny6	PP	Ny6
100/0	163	-	112	-	65 ± 6	-
95/05	163	210/21	119	-	60 ± 6	30 ± 6
		8				
90/10	163	212/21	119	184	62 ± 6	29 ± 6
		8				
80/20	163	211/21	122	185	66 ± 7	27 ± 5

9

70/30 162 211/21 119 185 69 ± 7 29 ± 6

9

0/100 - 213/21 - 184 - 26 ± 5

9

T_m: temperatura de fusão, T_c: temperatura de cristalização, X_c: grau de cristalinidade.

De acordo com a tabela II, a T_m dos dois componentes em todas as blendas não variaram e a T_c do PP é maior do que quando puro, como foi observado anteriormente na figura 8. Este aumento na T_c do PP é causado pela presença do Ny6 que possui uma T_c maior e atua como agente nucleante na cristalização do PP, este comportamento está de acordo com os resultados obtidos na literatura [2,29,35]. A nucleação normalmente ocorre pela deposição de uma camada de cadeias do polímero sobre heterogeneidades. Enquanto que o crescimento do cristal ocorre através da difusão das cadeias do polímero fundido até a superfície cristalina e da sua deposição [61].

Nas blendas ocorre inicialmente a cristalização do Ny6 com a formação dos cristalitos, estes estão dispersos na matriz e atuam como heterogeneidades, facilitando a cristalização do PP. As cadeias de PP ao encontrarem essas heterogeneidades que atuam como núcleos de cristalização, iniciam a cristalização em uma temperatura maior do que no componente puro.

Quando a quantidade do nylon nas blendas foi aumentada, o valor da cristalinidade a ele associado e a sua T_c não variaram, além disso, não houve variação significativa na cristalinidade do PP, pois o efeito nucleador do nylon não interfere na quantidade de cristalização do PP, mas sim na sua velocidade. Este comportamento está de acordo com os obtidos por Marco e colaboradores [2]. A figura 9 mostra o comportamento da cristalinidade de ambas as fases com variação na quantidade de nylon nas blendas binárias.

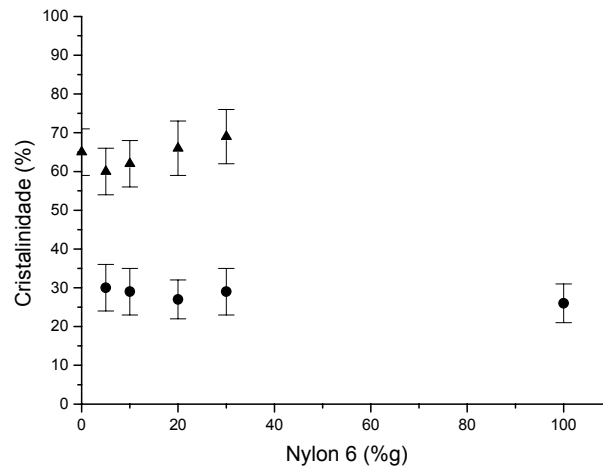


Figura 9: Efeito da quantidade de nylon 6 na cristalinidade das fases das blendas binárias de PP/ Ny6: ▲ cristalinidade da matriz de PP e ● cristalinidade da fase dispersa .

5.3.1.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são parâmetros ou características do material que determinam sua resposta quando submetido a um determinado esforço mecânico. A natureza dessa resposta depende da temperatura, da estrutura do material, bem como do peso molecular, das condições de ensaio e da preparação da amostra.

Os resultados obtidos nos ensaios de tensão versus deformação são importantes pois fornecem informações como o módulo de elasticidade (E), a dureza do material, o ponto de escoamento, além de outras. A amostra é deformada sob uma velocidade constante, ao mesmo tempo em que se determina a resistência que a mesma oferece àquela deformação. A figura 10 mostra uma curva típica de tensão versus deformação de um termoplástico [62].

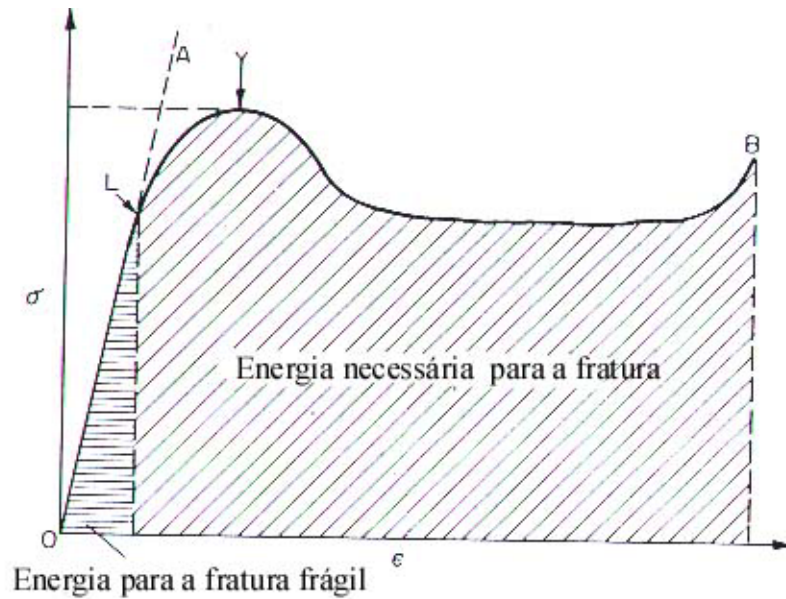


Figura 10: Curva típica de tensão versus deformação de um termoplástico [62].

O início da curva é linear, predomina o comportamento elástico do material, e o módulo de elasticidade é obtido através da inclinação desta curva. O ponto L representa a tensão no ponto de quebra de um material frágil e a área sob a curva até este ponto é proporcional a energia necessária para a fratura frágil. Se o material é resistente não ocorre a fratura, a curva passa por um máximo Y ou ponto de escoamento. Neste ponto inicia-se o processo de deformação plástica do material. A deformação plástica corresponde a região entre o ponto de escoamento Y e o ponto de ruptura B. Este comportamento nem sempre ocorre, pois os polímeros quebradiços quebram antes de atingir o ponto de escoamento. A área total embaixo da curva representa a quantidade de energia absorvida pelo material antes da ruptura, ou seja a tenacidade do material [62].

Dentre as propriedades mecânicas, o módulo de elasticidade (E) que é um parâmetro de resistência à deformação e a tensão no ponto de ruptura (σ) são as mais estudadas. A tabela III mostra o comportamento mecânico das blendas binárias .

Tabela III: Efeito da quantidade do nylon nas propriedades mecânicas das blendas binárias

PP/Ny6 (% g)	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	Tenacidad e (MPa)
100/0	28,0 ± 1,8	10,3 ± 0,9	2,2 ± 0,8	164 ± 33
95/5	24,6 ± 2,3	6,3 ± 1,6	4,4 ± 1,4	88 ± 32

90/10	23,2 ± 2,9	7,9 ± 2,1	2,5 ± 0,6	107 ± 44
80/20	18 ± 2,0	7,1 ± 1,0	2,4 ± 0,4	108 ± 55
70/30	14,7 ± 1,4	4,0 ± 0,8	4,2 ± 0,6	29 ± 6
0/100	32,7 ± 2,2	20,6 ± 5,8	3,4 ± 0,4	566 ± 175

σ : tensão no ponto de ruptura, ε : deformação no ponto de ruptura,
 E : módulo elástico (2% de deformação), tenacidade: calculada a partir da área sob a curva obtida nos ensaios de tensão versus deformação.

Observa-se que a adição de nylon nas blendas binárias reduz os valores de tensão e deformação no ponto de ruptura, como também para a tenacidade, quando comparado com os polímeros de partida. Estes resultados demonstram a incompatibilidade do sistema PP/Ny6, conforme já descrito em trabalhos anteriores [2,8,27,28]. Como o sistema é incompatível, conseqüentemente não há adesão entre as fases e ocorre ruptura prematura do material, diminuindo suas propriedades mecânicas [11].

De acordo com os resultados obtidos na tabela III, o alto valor para o módulo elástico da blenda com 5% de Ny6 provavelmente se deve a algum problema nestas amostras. Entretanto, a blenda com 30% de nylon apresentou um aumento no módulo elástico e diminuição da deformação, indicando uma maior rigidez da amostra. Os valores da tensão no ponto de ruptura das blendas binárias em função da quantidade de nylon são apresentados graficamente na figura 11.

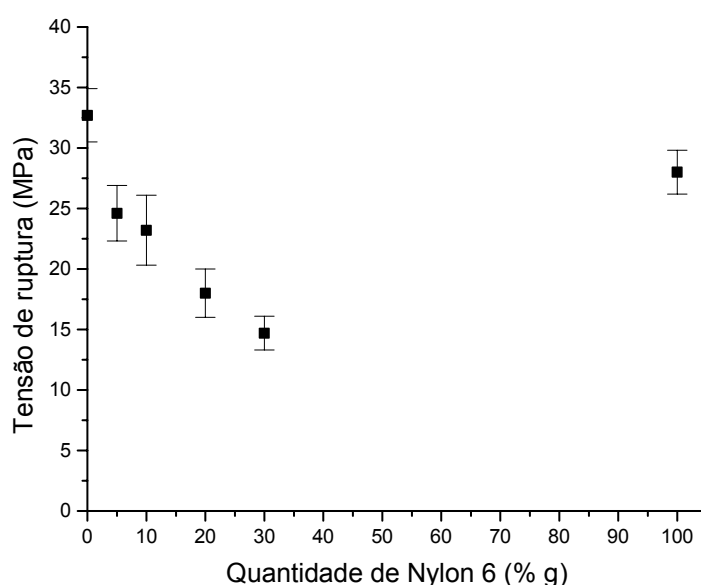


Figura 11: Efeito da quantidade de nylon na tensão na ruptura das blendas binárias de PP/Ny6.

5.3.2 Efeito do teor de incorporação do GMA nas blendas de PP/Ny6

5.3.2.1 Comportamento Térmico

A tabela IV apresenta blendas compatibilizadas e não compatibilizada com diferentes teores de incorporação molar de GMA. Em todas as blendas investigadas por DSC não houve variação na T_m dos dois componentes, a T_m do PP permaneceu em torno de 162°C e do nylon em 211 e 219°C, respectivamente. A T_c do Ny6 nas blendas praticamente não variou, entretanto, a T_c do PP aumentou entre 7 e 9°C e este aumento se deve ao efeito nucleante do Ny6, conforme já foi visto na Seção 5.3.1.1. Observa-se que mesmo com um aumento na incorporação molar do GMA nas blendas, não há variação da T_c do PP nem da cristalinidade de ambas as fases. Portanto, a adição de 7% em massa do agente compatibilizante nas blendas não provocou mudanças significativas no comportamento térmico do sistema. Este comportamento observado é bastante similar ao trabalho realizado por Marco e colaboradores [2], com exceção da cristalinidade do nylon que permaneceu constante.

Tabela IV: Efeito do teor de incorporação de GMA no comportamento térmico das blendas de PP/PP-GMA/Ny6

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (%mol GMA)	T_c (°C)		X_c (%)	
		PP	Ny6	PP	Ny6
100/0/0	-	112	-	65 ± 6	-
0/0/100	-	-	184	-	26 ± 5
70/0/30	0	119	185	69 ± 7	29 ± 6
63/7/30	0,09	119	184	66 ± 7	27 ± 5
63/7/30	0,14	119	184	63 ± 6	27 ± 5
63/7/30	0,32	119	183	66 ± 7	27 ± 5
63/7/30	0,34	121	185	67 ± 7	29 ± 6

T_c : temperatura de cristalização, X_c : grau de cristalinidade.
 PP-GMA fornecido por P.F.Krey [58].

5.3.2.2 Propriedades Mecânicas

Os resultados das propriedades mecânicas das blendas com aumento na incorporação de GMA são apresentados na tabela V.

Tabela V: Efeito do teor de incorporação de GMA nas propriedades mecânicas das blendas

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (% mol GMA)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	Tenacidade e (MPa)
0/0/100	0	32,7 ± 2,2	20,6 ± 5,8	3,4 ± 0,4	566 ± 175
100/0/0	0	28,0 ± 1,8	10,3 ± 0,9	2,2 ± 0,8	164 ± 33
70/0/30	0	14,7 ± 1,4	4,0 ± 0,8	4,2 ± 0,6	29 ± 6
63/7/30	0,09	14,6 ± 2,0	3,9 ± 0,7	3,1 ± 0,7	21 ± 8
63/7/30	0,14	20,3 ± 5,1	6,9 ± 1,9	1,8 ± 0,1	66 ± 38
63/7/30	0,32	14,5 ± 2,6	3,0 ± 0,6	4,5 ± 0,2	19 ± 9

σ : tensão no ponto de ruptura, ε : deformação no ponto de ruptura, E: módulo elástico (2% de deformação), tenacidade: calculada a partir da área sob a curva obtida nos ensaios de tensão vs deformação.

A mistura de PP e Ny6, na proporção 70/30, diminuiu as propriedades analisadas em relação aos componentes individuais como foi visto anteriormente na Seção 5.3.1.2, indicando uma mistura incompatível. A adição de 7% em massa do agente compatibilizante (PP-GMA) nas blendas não mostrou aumento em suas propriedades, mesmo com um aumento na incorporação molar do GMA no PP. A figura 12 mostra este comportamento através da tensão na ruptura das blendas em função da incorporação molar de GMA no PP.

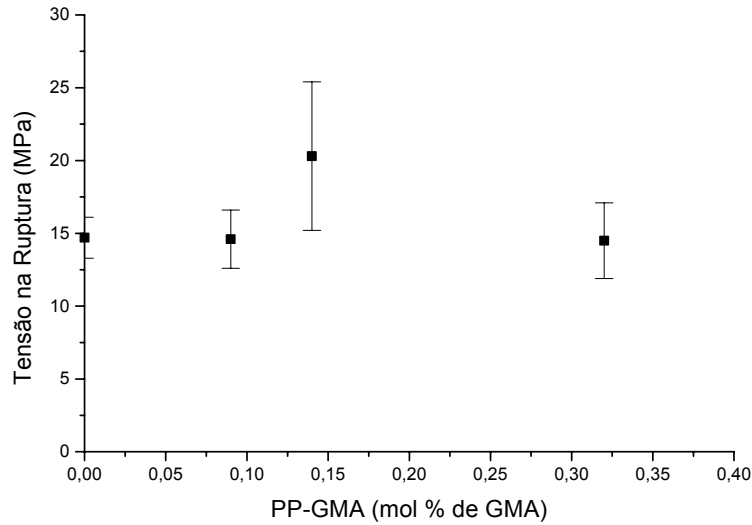


Figura 12: Efeito da incorporação molar de GMA na tensão na ruptura das blendas de PP/PP-GMA/Ny6 (63/7/30).

Portanto, pode-se afirmar que a adição de 7% em massa de PP-GMA nas blendas não provoca adesão suficiente entre as fases, provocando diminuição das propriedades analisadas, mesmo com um aumento na incorporação molar de GMA no PP.

5.3.2.3 Análise Morfológica

O efeito da morfologia das fases sobre as propriedades de muitos sistemas de diferentes polímeros tem sido extensivamente estudada. Basicamente, a morfologia de uma blenda é controlada pela variação da concentração dos componentes da mistura, condições de processamento e pela incorporação de agentes compatibilizantes que altera a tensão interfacial dos componentes da blenda [43].

Na figura 13 são mostradas as fotomicrografias das blendas compatibilizadas e não compatibilizada. A imiscibilidade dos dois componentes resulta na separação de fase, onde a menor fase está dispersa em domínios esféricos grandes e a dispersão na matriz é pequena, como pode ser visto na fotomicrografia (a). Os buracos existentes indicam uma má adesão entre as fases que ocorre devido a alta tensão interfacial, tornando a interface com baixa resistência mecânica. De fato, como pode ser verificado na figura, várias partículas foram arrancadas totalmente da matriz na fratura do corpo de prova.

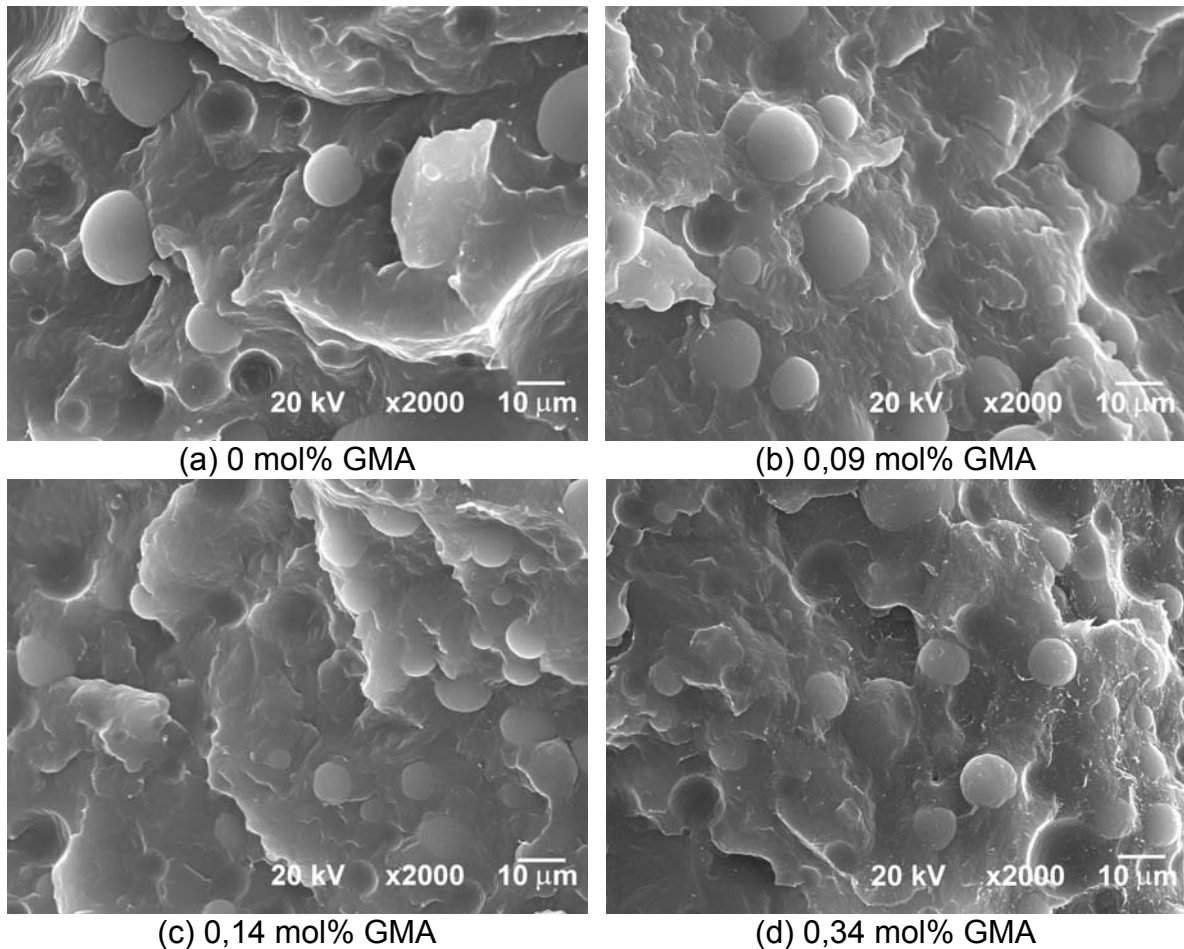


Figura 13: Fotomicrografias de blendas: (a) PP/Ny6 (70/30), (b) , (c) e (d) PP/PP-GMA/Ny6 (63/7/30). Aumento :2000x

Observa-se que ocorreu uma pequena redução no tamanho das partículas do nylon e uma melhora na dispersão do sistema quando foi adicionado PP-GMA. A adição do agente compatibilizante com 0,09 mol% de GMA não provocou redução significativa no tamanho das partículas dispersas. Entretanto, o tamanho das partículas e a sua dispersão na matriz de PP foram mais homogêneas quando comparado com a blenda não compatibilizada. Além disso, houve diminuição no número de buracos observados presentes na matriz de PP. Este comportamento indica que o agente compatibilizante, mesmo com baixo teor de incorporação de GMA, provoca alterações morfológicas no sistema estudado, que pode ser atribuído a reação entre o grupo epóxido do PP-GMA com os grupos terminais do nylon.

Nas fotomicrografias das blendas compatibilizadas (c) e (d), observa-se que ocorre uma redução no tamanho das partículas dispersas com aumento na incorporação molar do

GMA, quando comparado com o PP-GMA com menor incorporação. As partículas de nylon na presença do agente compatibilizante parecem penetrar na matriz de PP, indicando uma certa adesão entre as fases. Portanto, a melhora na dispersão e na adesão interfacial das blendas podem ser atribuídas à formação do copolímero graftizado PP-nylon formado durante a mistura em estado fundido. Assim, a adição de 7% em massa de PP-GMA nas blendas provocou mudanças na morfologia do sistema, entretanto, não foram significativas para causar variação no comportamento térmico e mecânico.

5.3.3 Estudo da Quantidade de PP-GMA nas blendas de PP/Ny6

5.3.3.1 *Comportamento Térmico*

O efeito da quantidade do agente compatibilizante nas temperaturas de fusão e cristalização nas blendas são avaliados na tabela VI. Observa-se que mesmo com o aumento na quantidade do agente compatibilizante, após a mistura os picos de fusão do PP e do Ny6 estão próximos de suas posições, correspondendo aos polímeros puros. Não ocorre variação na T_c do nylon, indicando que a presença do polipropileno não interfere na sua cristalinidade, entretanto, ocorre um aumento entre 5 e 10°C na T_c do PP nas blendas conforme observado anteriormente.

Tabela VI: Efeito da quantidade do agente compatibilizante no comportamento térmico das blendas de PP/PP-GMA/Ny6

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (%mol GMA)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)		T_c ($^{\circ}\text{C}$)		X_c (%)	
		PP	Ny6	PP	Ny6	PP	Ny6
100/0/0	-	163	-	112	-	65 ± 6	-
0/0/100	-	-	213/219	-	184	-	26 ± 5
70/0/30	-	162	211 /219	119	185	69 ± 7	29 ± 6
63/7/30	0,32	162	211 /219	119	183	66± 7	27 ± 5
60/10/30	0,32	161	210 /219	118	184	68 ± 7	27 ± 5
57/13/30	0,32	160	211 /218	117	184	68± 7	25 ± 5
63/7/30	0,34	162	211 /218	121	185	67 ± 7	29 ± 6
60/10/30	0,34	161	211 /218	120	185	65± 6	25 ± 5
57/13/30	0,34	162	211 /218	122	185	66± 7	25± 5

T_m : temperatura de fusão, T_c : temperatura de cristalização, X_c : grau de cristalinidade.

PP-GMA fornecido por P. F.Krey [58].

Portanto, a adição do agente compatibilizante nas blendas não produziu diferença significativa nas temperaturas de cristalização e de fusão dos constituintes da mistura. Isto indica que o agente compatibilizante não é capaz de modificar significativamente o comportamento térmico das blendas. A figura 14 mostra a sobreposição das curvas de aquecimento das blendas com diferentes teores do agente compatibilizante.

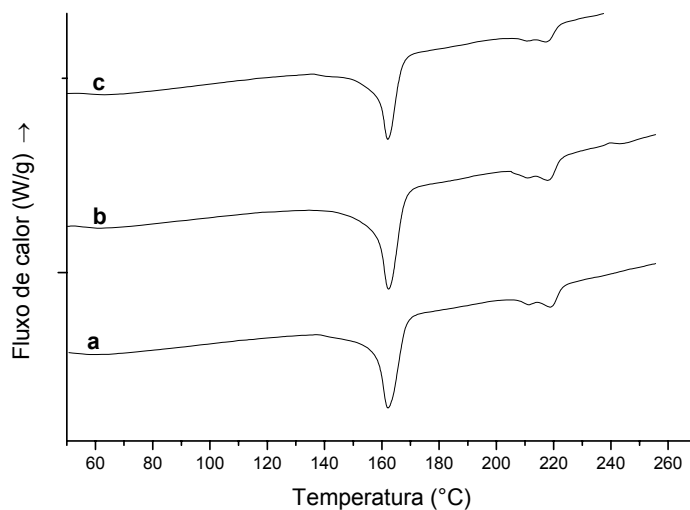


Figura 14: Termogramas de aquecimento das blendas de PP/PP-GMA/Ny6. (a) 0%, (b) 7%, (c) 13% em massa de PP-GMA com incorporação molar de GMA de 0,34%.

Na figura 15 estão sobrepostas as curvas de resfriamento para as blendas com aumento na quantidade do agente compatibilizante. Observa-se que na blenda não compatibilizadas existem dois picos de cristalização bem definidos, por outro lado, a adição de 13% em massa de PP-GMA provocou uma diminuição no tamanho do pico de cristalização do Ny6, indicando que há certa interação nessas blendas.

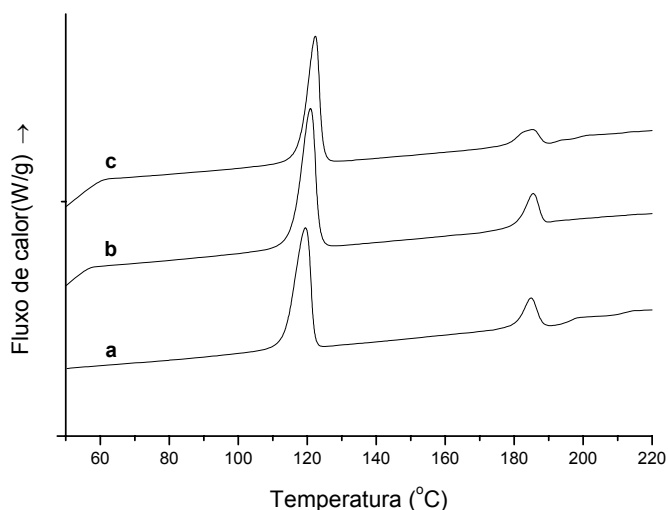


Figura 15: Termogramas de resfriamento de blendas de PP/PP-GMA/Ny6. (a) 0%, (b) 7% e (c) 13% em massa de PP-GMA com incorporação molar de 0,34%.

O efeito da quantidade do agente compatibilizante nas temperaturas de fusão e cristalização das blendas com variação na proporção de nylon e PP são apresentados na tabela VII. Em algumas blendas, com baixo teor de nylon, não foi possível determinar a T_c do Ny6 como também a T_m , devido ao alargamento dos picos.

Tabela VII: Efeito da quantidade do agente compatibilizante no comportamento térmico das blendas de PP/ PP-GMA/Ny6 com variação na proporção de PP e Ny6

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (%mol GMA)	T_m ($^{\circ}$ C)		T_c ($^{\circ}$ C)		X_c (%)	
		PP	Ny6	PP	Ny6	PP	Ny6
100/0/0	0	163	-	112	-	65 ± 6	-
0/0/100	0	-	213 /219	-	184	-	26 ± 5
95/0/5	0	163	210 /218	119	-	60 ± 6	30 ± 6
90/0/10	0	163	212 /218	119	184	62 ± 6	29 ± 6
85/5/10	0,35	162	- /218	122	-	63 ± 6	28 ± 6
80/10/10	0,35	162	208 /218	121	-	66 ± 7	38 ± 8
80/0/20	0	163	211 /219	122	185	66 ± 7	27 ± 5
75/5/20	0,35	163	207 /218	123	-	66 ± 7	27 ± 5
70/10/20	0,35	162	209 /218	122	-	69 ± 7	28 ± 6
70/0/30	0	162	211 /219	119	185	69 ± 7	29 ± 6
65/5/30	0,35	164	209 /218	125	183	70 ± 7	30 ± 6
60/10/30	0,35	163	210 /218	124	183	66 ± 7	25 ± 5

T_m : temperatura de fusão, T_c : temperatura de cristalização, X_c : grau de cristalinidade.

Como nos casos anteriores, ocorre um aumento significativo na T_c do PP nas blendas, enquanto que a cristalinidade de ambas as fases não variam.

Fez-se a sobreposição das curvas de resfriamento das blendas em função da variação da quantidade do agente compatibilizante (figura 16). Entretanto, não foi observado uma mudança significativa nem na temperatura de cristalização (T_c) do PP, nem na forma do pico de cristalização do nylon quando se compara blendas com 5% e 10% em massa do agente compatibilizante.

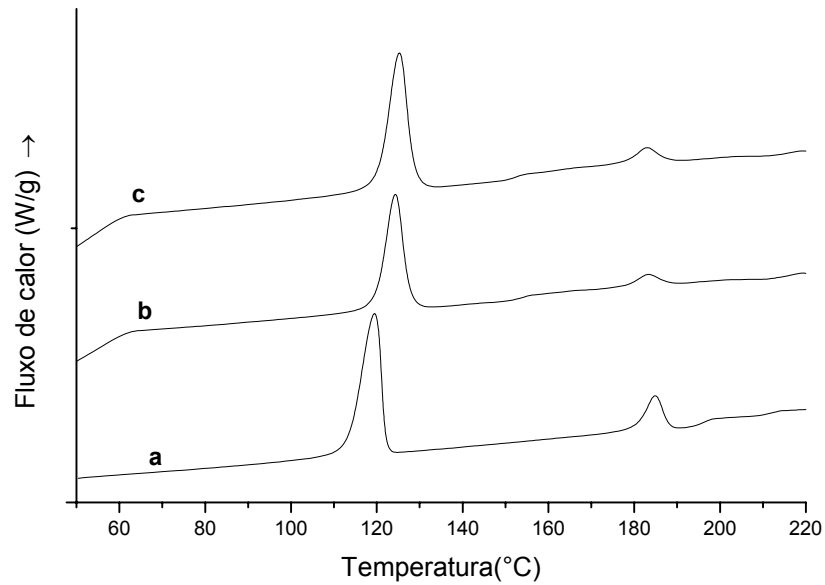


Figura 16: Termogramas de resfriamento de blendas de PP/PP-GMA/Ny6 com aumento na quantidade de GMA. (a) 70/0/30, (b) 65/5/30, e (c) 60/10/30, ambas com 0,35 mol% de GMA.

5.3.3.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas das blendas obtidas, bem como dos polímeros de partida, são apresentados nas tabelas VIII e IX. A tabela VIII mostra os resultados obtidos para as blendas com 30% de nylon, enquanto que na tabela IX, blendas com proporções diferentes de nylon e PP.

Tabela VIII: Efeito da quantidade do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas de PP/PP-GMA/Ny6

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (% mol GMA)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	Tenacidade e (MPa)
0/0/100	0	32,7 ± 2,2	20,6 ± 5,8	3,4 ± 0,4	566 ± 175
100/0/0	0	28,0 ± 1,8	10,3 ± 0,9	2,2 ± 0,8	164 ± 33
70/0/30	0	14,7 ± 1,4	4,0 ± 0,8	4,2 ± 0,6	29 ± 6
63/7/30	0,32	14,5 ± 2,6	3,0 ± 0,6	4,5 ± 0,2	19 ± 9
60/10/30	0,32	20,7 ± 2,0	5,0 ± 0,9	4,0 ± 0,8	50 ± 13
60/10/30	0,34	22,2 ± 3,2	5,1 ± 1,2	4,4 ± 1,7	52 ± 20
57/13/30	0,34	21,6 ± 1,0	6,3 ± 1,3	3,0 ± 0,7	62 ± 8

σ : tensão no ponto de ruptura, ε : deformação no ponto de ruptura, E : módulo de elasticidade (2% de deformação), tenacidade: calculada a partir da área sob a curva obtida nos ensaios de tensão vs deformação.

Avaliando-se o efeito da quantidade do agente compatibilizante nas blendas de PP/PP-GMA/Ny6 com 30 % de nylon, observa-se que a adição de 10 e 13% em massa de PP-GMA nas blendas, mostrou um pequeno aumento na tensão de ruptura quando comparado com a blenda não compatibilizada. Este resultado, que é mostrado na tabela VIII, parece indicar que uma quantidade maior de agente compatibilizante (10-13%) é capaz de alterar a miscibilidade entre as fases, melhorando a tensão de ruptura que pode ser atribuída a mudança na morfologia e melhora na adesão interfacial [29].

A tabela IX mostra os resultados obtidos com aumento na quantidade de agente compatibilizante para as blendas com proporções diferentes de nylon e PP. Como já foi observado anteriormente na Seção 5.3.1.2., a adição de nylon, nas blendas não compatibilizadas, diminuiu a tensão de ruptura quando comparado com o PP puro, sendo atribuído à imiscibilidade das fases e sua pobre adesão. A adição do agente compatibilizante nas blendas com 10% em massa de nylon, não alterou as propriedades analisadas. Por outro lado, nas misturas com 20% e 30% em massa de nylon, a adição de PP-GMA provocou um pequeno aumento na tensão de ruptura (figura 17). O número de grupos epóxidos nas blendas permaneceram constantes, mas acredita-se que com o aumento da quantidade de nylon, aumentou-se a quantidade de grupos amino e ácidos carboxílicos

disponíveis para reagir com o PP-GMA. Portanto, o aumento na tensão de ruptura pode ser atribuído a melhora na homogeneidade do sistema devido a formação do copolímero PP-Ny6, conforme já foi visto através de análise morfológica nas seções anteriores.

Tabela IX: Efeito da quantidade do agente compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas com variação na proporção de nylon e PP

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (% mol GMA)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	Tenacidade (MPa)
0/0/100	0	32,7 ± 2,2	20,6 ± 5,8	3,4 ± 0,4	566 ± 175
100/0/0	0	28,0 ± 1,8	10,3 ± 0,9	2,2 ± 0,8	164 ± 33
95/0/5	0	24,6 ± 2,3	6,3 ± 1,6	4,4 ± 1,4	88 ± 32
90/0/10	0	23,2 ± 2,9	7,9 ± 2,1	2,5 ± 0,6	107 ± 44
85/5/10	0,35	22,1 ± 2,2	6,9 ± 1,7	2,2 ± 1,5	78 ± 24
80/10/10	0,35	22,4 ± 2,9	5,9 ± 1,2	3,5 ± 0,6	69 ± 25
80/0/20	0	18 ± 2,0	7,1 ± 1,0	2,4 ± 0,4	108 ± 55
75/5/20	0,35	25,5 ± 3,6	7,5 ± 1,4	2,9 ± 1,2	105 ± 39
70/10/20	0,35	24,3 ± 1,9	6,6 ± 1,0	3,0 ± 1,0	81 ± 24
70/0/30	0	14,7 ± 1,4	4,0 ± 0,8	4,2 ± 0,6	29 ± 6
60/10/30	0,34	22,2 ± 3,2	5,1 ± 1,2	4,4 ± 1,7	52 ± 20

σ : tensão no ponto de ruptura, ε : deformação no ponto de ruptura, E : módulo elástico (2% de deformação), tenacidade: calculada a partir da área sob a curva obtida nos ensaios de tensão vs deformação.

Para a avaliação do comportamento das blendas compatibilizadas são apresentados graficamente (figura 17) os valores de tensão na ruptura das blendas em função da quantidade de nylon.

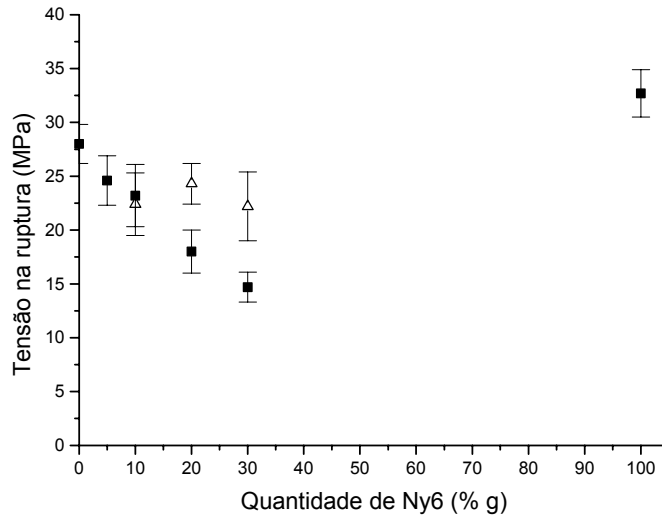
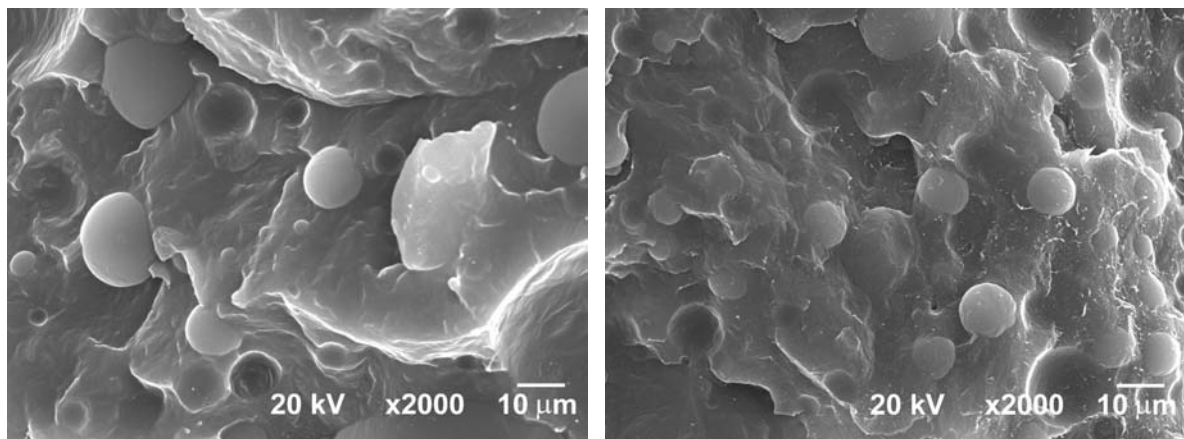


Figura 17: Efeito da quantidade de nylon na tensão na ruptura das blendas de PP/PP-GMA/Ny6. 10% de ■P-GMA, 0% de PP-GMA.

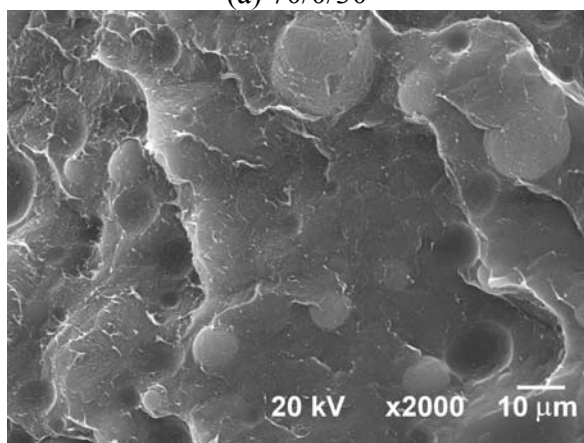
5.3.3.3 Análise Morfológica

A incompatibilidade entre a matriz e a fase dispersa, visualizada através da morfologia da superfície fraturada (figura 18a), confirmou os resultados das propriedades mecânicas desse sistema, que foram inferiores as dos sistemas compatibilizados, visto anteriormente. Entretanto, a adição do PP-GMA resulta na diminuição do tamanho das partículas e numa melhor dispersão, que se reflete num ligeiro aumento da tensão de ruptura, devido a adesão entre as fases que é favorecida pela reação entre os grupos epóxido do agente compatibilizante (PP-GMA) e os grupos terminais do nylon.

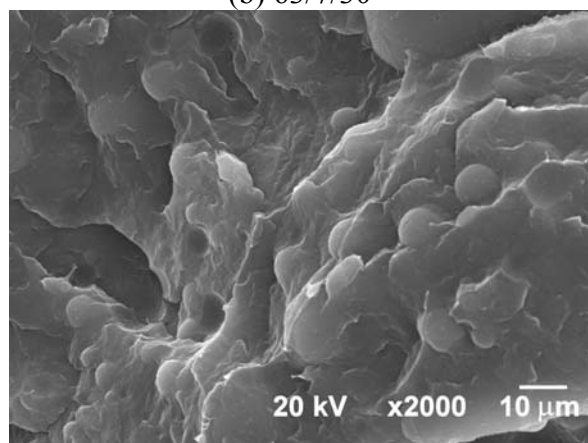


(a) 70/0/30

(b) 63/7/30

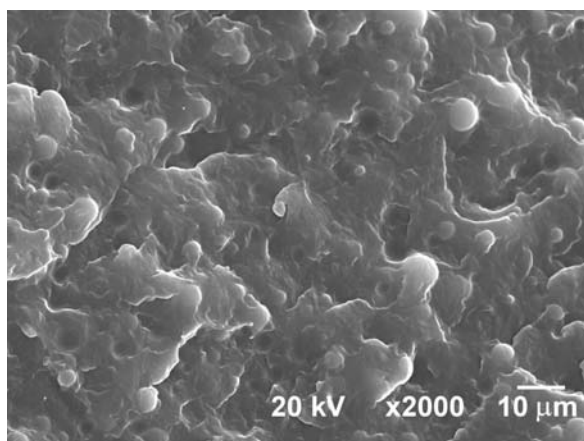


(c) 60/10/30

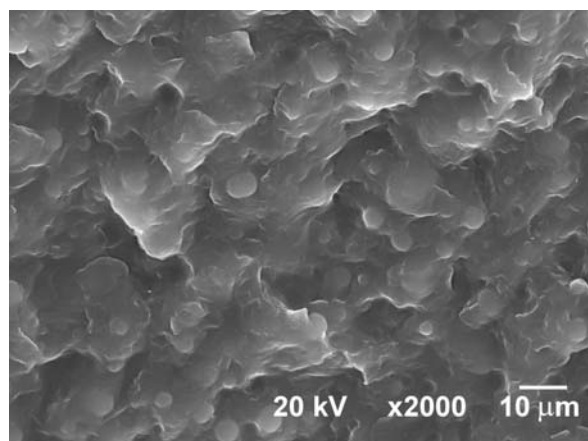


(d) 57/13/30

Figura 18: Fotomicrografias das blendas PP/PP-GMA/Ny6 (PP-GMA: 0,34 mol % GMA). Aumento :2000x.



(a) 65/5/30



(b) 60/10/30

Figura 19: Fotomicrografias das blendas PP/PP-GMA/Ny6 (PP-GMA: 0,35 mol % GMA). Aumento :2000x.

Observa-se que o aumento na quantidade de PP-GMA nas blendas não provocou variação significativa na morfologia, indicando que a presença do agente compatibilizante, mesmo em pequena quantidade já provoca alterações morfológicas, como é mostrado nas figuras 18 e 19. Entretanto, para que haja mudanças nas propriedades mecânicas é necessário uma maior quantidade de PP-GMA nas blendas, melhorando a adesão entre as fases e conseqüentemente, as propriedades mecânicas da mistura.

5.3.4 Estudo do tipo de nylon 6 utilizado nas blendas de PP/Ny6

5.3.4.1 Determinação dos Grupos Terminais do Nylon 6

A concentração dos grupos terminais dos dois tipos de nylon 6 envolvidos neste trabalho foi determinado através de titulometria, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela X: Caracterização dos grupos terminais dos dois tipos de nylons 6:

Nylon 6	[NH ₂] mol/g	[COOH] mol/g	Mn ^a
Ny6	4,63x10 ⁻⁵	1,96x10 ⁻⁵	30.400
Ny6*	5,18x10 ⁻⁵	5,54x10 ⁻⁵	18.700

^a Mn determinado pela média de grupos terminais.

[NH₂]: concentração de grupos terminais amino

[COOH]: concentração de grupos terminais carboxílicos

A determinação dos grupos terminais dos dois tipos de nylons mostrou que ambos possuem concentração de grupos amino [NH₂] similares, enquanto que o Ny6* tem concentração de grupos carboxílicos [COOH] aproximadamente 2,8 vezes maior que o Ny6. Usando a média dos terminais de cadeia foi possível estimar o M_n dos nylons, sendo o M_n do Ny6 cerca de 1,6 vezes maior do que para o Ny6*.

Foram preparadas blendas com os dois tipos de nylons, de diferentes concentrações de grupos terminais carboxílicos, para examinar os efeitos sobre a morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas.

5.3.4.2 Comportamento Térmico

A tabela XI mostra o efeito do tipo de nylon e do teor de incorporação de GMA nas blendas de PP/ PP-GMA/Ny6 ou Ny6* utilizando 30% de nylon.

Tabela XI: Efeito do tipo de nylon no comportamento térmico das blendas com aumento na incorporação molar de GMA.

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (% mol GMA)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)		T_c ($^{\circ}\text{C}$)		X_c (%)	
		PP	Ny6	PP	Ny6	PP	Ny6
100/0/0	0	163	-	112	-	65 ± 6	-
0/0/100	0	-	213 /219	-	184	-	26 ± 5
0/0/100*	0	-	214 /220	-	186	-	26 ± 5
70/0/30*	0	162	210 /219	116	185	62 ± 6	27 ± 5
60/10/30*	0,15	162	210 /219	120	-	61 ± 6	37 ± 7
60/10/30*	0,35	163	211 /218	122	-	66 ± 7	33 ± 7
70/0/30	0	162	211 /219	119	185	69 ± 7	29 ± 6
60/10/30	0,15	162	210 /219	121	184	61 ± 6	24 ± 5
60/10/30	0,35	163	210 /218	124	183	66 ± 7	25 ± 5

T_m : temperatura de fusão, T_c : temperatura de cristalização, X_c : grau de cristalinidade. As amostras marcadas com * indicam a utilização do Ny6*.

Ocorreu um aumento na T_c do PP em todas as blendas independente do tipo de nylon usado, além disso, aumentando a incorporação molar de GMA há um aumento maior na T_c do PP, este comportamento na T_c está de acordo com os obtidos por Zhang e colaboradores [29]. Fez-se a sobreposição das curvas de resfriamento para as blendas com diferentes teores de incorporação molar e o comportamento de cristalização é mostrado nas figuras 20 e 21.

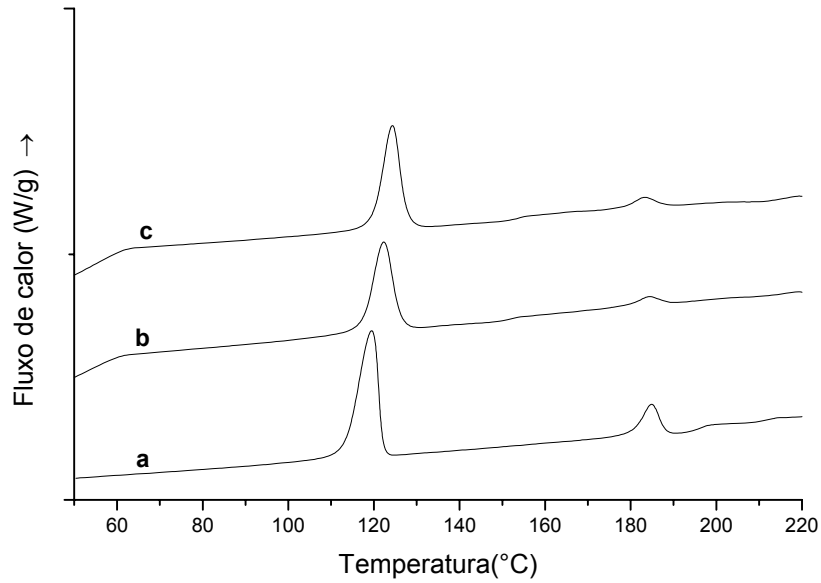


Figura 20: Termogramas de resfriamento de blendas de PP/PP-GMA/Ny6 com aumento na incorporação molar de GMA. (a) 70/0/30, (b) e (c) 60/10/30 com 0,15 e 0,35 mol% de GMA, respectivamente.

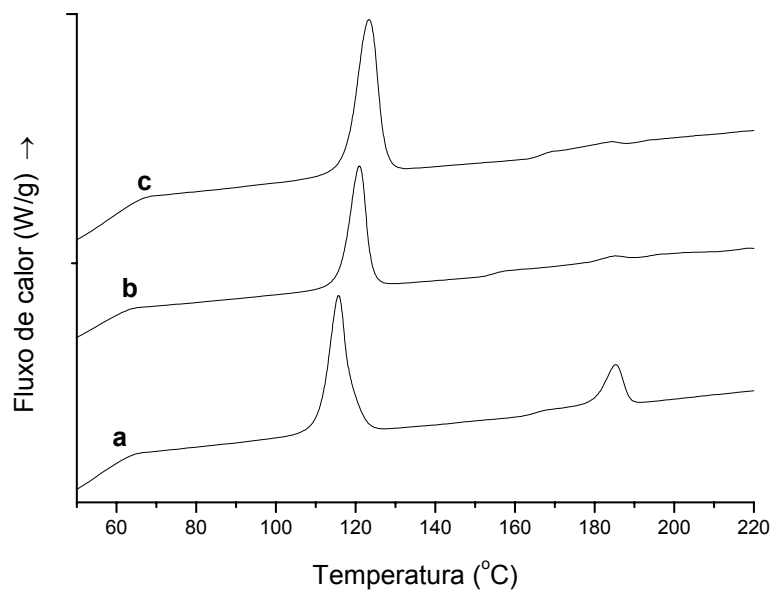


Figura 21: Termogramas de resfriamento de blendas de PP/PP-GMA/Ny6* com aumento na incorporação molar de GMA. (a) 70/0/30*, (b) e (c) 60/10/30* com 0,15 e 0,35 mol% de GMA, respectivamente.

Na presença do agente compatibilizante (PP-GMA), o pico de cristalização do nylon diminui e há um alargamento, indicando a existência de interação nessas blendas. A presença do PP-GMA tem uma influência maior quando é utilizado o Ny6*. Comparando as figuras 19 e 20 percebe-se que o pico de cristalização do Ny6* praticamente desaparece. Este desaparecimento do pico de cristalização não significa a ausência de cristalização, pois cada componente mostra T_m separadas. O desaparecimento do pico de cristalização do Ny6* é devido a baixa velocidade de cristalização do nylon e este comportamento está de acordo com resultados obtidos na literatura [29,35]. A ausência da T_c é devido a redução do tamanho das partículas do Ny6* na blenda PP/PP-GMA/Ny6* devido a sua melhor dispersão do que com o Ny6, pois na blenda com este nylon o pico de cristalização diminui, mas não desaparece.

5.3.4.3 Propriedades mecânicas

Os resultados obtidos para as propriedades mecânicas das blendas com os dois tipos de nylon e para os componentes puros são mostrados na tabela XII.

Tabela XII: Efeito do tipo de nylon e do teor de GMA nas propriedades mecânicas das blendas

PP/PP-GMA/Ny6 (% g)	PP-GMA (% mol GMA)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	Tenacidade (MPa)
0/0/100	0	47,4 ± 2,5	111,8 ± 80,6	2,4 ± 0,4	4779 ± 3585
100/0/0	0	29,2 ± 0,7	16,4 ± 1,8	2,7 ± 0,4	185 ± 25
70/0/30	0	16,1 ± 1,9	5,0 ± 0,4	2,5 ± 0,4	35 ± 6
60/10/30	0,15	27,1 ± 2,3	7,7 ± 1,2	2,4 ± 0,2	103 ± 23
60/10/30	0,35	26,5 ± 1,4	6,5 ± 0,7	3,1 ± 0,3	88 ± 13
0/0/100*	0	49,6 ± 4,4	53,4 ± 16,5	2,8 ± 1,0	2523 ± 983
70/0/30*	0	17,9 ± 1,5	6,0 ± 1,8	2,8 ± 0,4	59 ± 11
60/10/30*	0,15	29,4 ± 1,8	7,6 ± 1,3	2,6 ± 0,6	114 ± 25
60/10/30*	0,35	27,6 ± 2,6	7,5 ± 1,0	2,3 ± 0,3	100 ± 26

*As amostras marcadas com * indicam a utilização do Ny6*. Os corpos de prova deste conjunto de amostras foram preparados com as mesmas condições de preparação do Ny6*.*

σ : tensão no ponto de ruptura, ε : deformação no ponto de ruptura, E : módulo elástico (2% de deformação), tenacidade: calculada a partir da área sob a curva obtida nos ensaios de tensão vs deformação.

As blendas binárias, PP/Ny6 e PP/Ny6*, apresentaram valores inferiores para as propriedades analisadas, quando comparadas com os componentes individuais da mistura e este comportamento já foi visto na Seção 5.3.3.2., indica mistura incompatível.

Avaliando-se o efeito do agente compatibilizante nestas blendas, observa-se que a adição de 10% em peso de PP-GMA, mostrou um aumento na tensão de ruptura para ambos os casos, quando comparado com a blenda não compatibilizada. A melhora na tensão de ruptura pode ser atribuída a mudança na sua morfologia e melhora na adesão interfacial.

A adição do agente compatibilizante aumentou a tensão de ruptura de 16,1 MPa na blenda não compatibilizada para 27,1 MPa, com um aumento de aproximadamente 68% para a blenda com Ny6. Na blenda com Ny6*, a tensão de ruptura passou de 17,9 MPa para 29,4 MPa, apresentando um aumento de 64%. Este aumento na tensão de ruptura que foi similar para ambos os nylons, foi atribuído a melhora na adesão entre as fases nas blendas compatibilizadas, pois facilita a transferência de tensões para as partículas de nylon. Os valores de tensão e de deformação na ruptura foram praticamente os mesmos independente da incorporação molar de GMA no PP, como também do tipo de nylon utilizado nas blendas. As figuras 22 e 23 mostram as curvas de tensão na ruptura em função da deformação na ruptura para estas blendas.

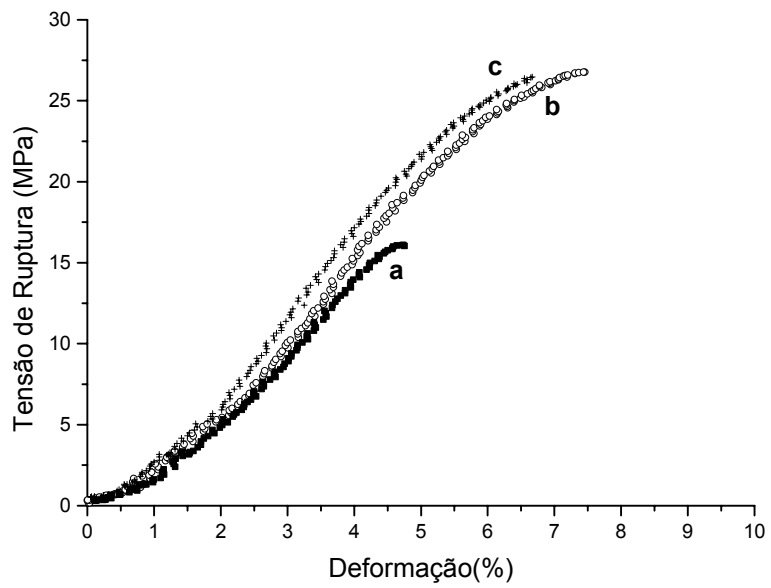


Figura 22: Curvas de tensão na ruptura vs deformação para as blendas PP/PP-GMA/Ny6. (a)70/0/30, (b) e (c) 60/10/30 com 0,15 e 0,35 mol % GMA, respectivamente.

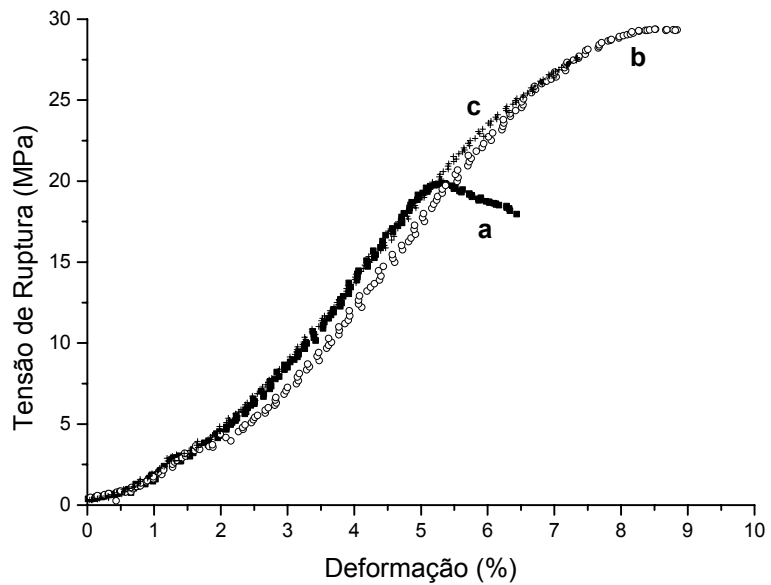


Figura 23: Curvas de tensão na ruptura vs deformação para as blendas PP/PP-GMA/Ny6*. (a)70/0/30*, (b) e (c) 60/10/30* com 0,15 e 0,35 mol % GMA, respectivamente.

5.3.4.4 Análise Morfológica:

O efeito da compatibilização pode ser facilmente observada comparando as morfologias das blendas sem e com a presença do agente compatibilizante (PP-GMA), ilustrado nas fotomicrografias que seguem. Na figura 24 são mostradas as fotomicrografias das blendas não compatibilizadas, onde a menor fase está dispersa em domínios esféricos grandes e a dispersão na matriz é pobre. Os buracos existentes indicam uma má adesão entre as fases que ocorre devido a alta tensão interfacial, tornando a interface com baixa resistência. De fato, como pode ser verificado na figura 24a, várias partículas foram arrancadas totalmente da matriz na fratura do corpo de prova. A incompatibilidade entre a matriz e a fase dispersa, visualizada através da morfologia da superfície fraturada, confirma os resultados das propriedades mecânicas desse sistema, que foram inferiores as dos sistemas compatibilizados para ambos os nylons utilizados.

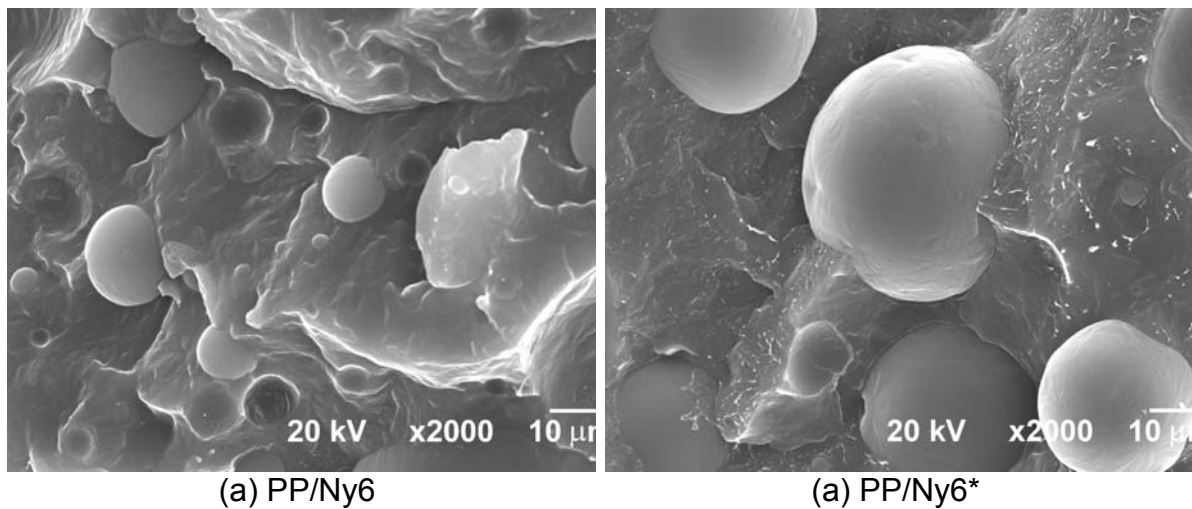
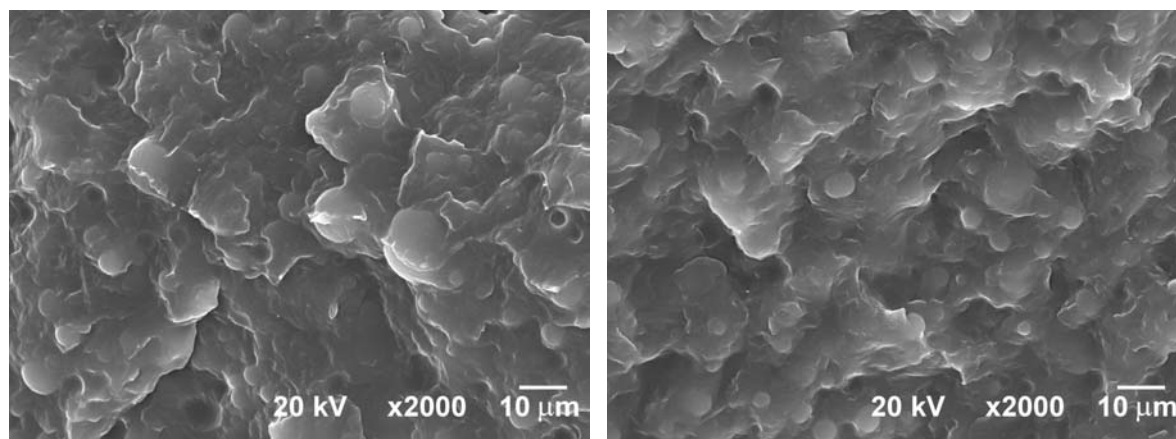


Figura 24: Fotomicrografias de blendas não compatibilizadas PP/Ny6 (70/30). A amostra marcada com * indica a utilização do nylon 6 com maior número de terminais carboxílicos (Ny6*). Aumento :2000x

Observa-se na figura 24 que os domínios de nylon na fotomicrografia (b) é maior do que na (a). Como as duas blendas tem a mesma composição e são preparadas nas mesmas condições, o aumento no tamanho das partículas do Ny6* sugere que este é mais

incompatível com o PP. Portanto, a diferença observada na morfologia das duas blendas pode ser atribuída a maior tensão interfacial entre o PP e Ny6*, devido a maior diferença na polaridade entre os dois componentes.

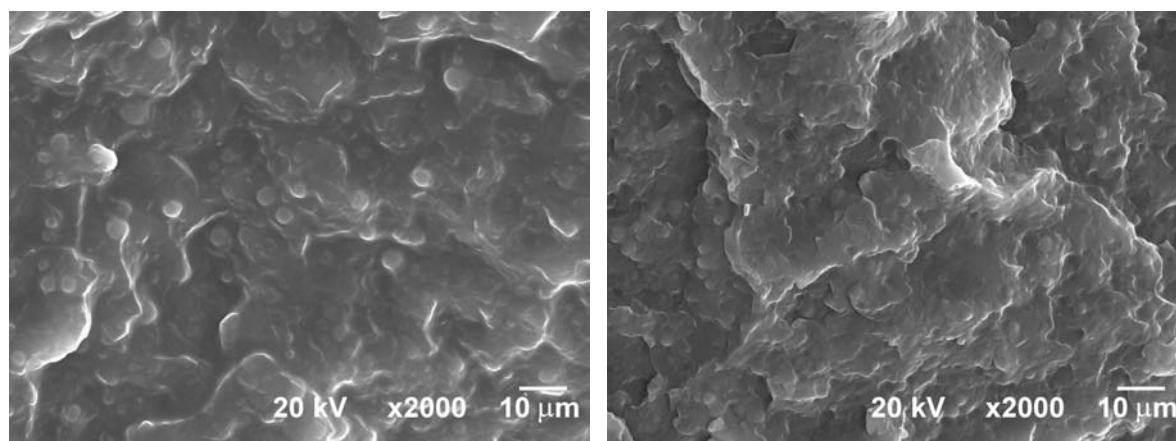
A figura 25 mostra o efeito da compatibilização nas blendas utilizando os dois tipos de nylon, percebe-se um efeito pronunciado na morfologia quando o PP-GMA é adicionado ao sistema como agente compatibilizante.



(a) 60/10/30 (0,15 mol% GMA)

mol% GMA)

(b) 60/10/30 (0,35



(c) 60/10/30* (0,15 mol% GMA)

mol% GMA)

(d) 60/10/30* (0,35

Figura 25: Efeito do tipo de nylon e do teor de GMA funcionalizado nas blendas PP/PP-GMA/Ny6 (ou Ny6). Aumento: 2000x*

Na figura 25 se observa claramente pela comparação entre as amostras utilizando os dois tipos de nylon 6, que ocorreu uma elevada redução no tamanho das partículas e uma

melhora na dispersão de ambos os sistemas. Nota-se que a redução do tamanho das partículas de Ny6* é maior do que com o outro nylon e as partículas de Ny6* na blenda parecem estar mais profundamente envolvidas na matriz de PP. Mas percebe-se que a adição do agente compatibilizante com 0,15 mol% de GMA produziu uma redução maior no tamanho das partículas do que com a adição de 0,35 mol% de GMA em relação às amostras não compatibilizadas. A adição de PP-GMA com maior teor de incorporação resultou numa redução mínima do tamanho quando comparado com a adição do agente compatibilizante com menor incorporação de GMA. Comparando as blends com 0,35 mol% de GMA, praticamente não se percebe as partículas do Ny6* dispersas na matriz de PP.

A redução no tamanho das partículas pela adição do agente compatibilizante é importante para o resultado final, pois demonstra a diminuição da tensão interfacial melhorando a transferência de tensões no sistema e promovendo a adesão interfacial, observada anteriormente através da elevação na resistência mecânica das blends. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Zhang e colaboradores [19], pois sugerem que a melhora na dispersão e o aumento na adesão interfacial são atribuídos à formação do copolímero PP-Ny6, durante a mistura. As moléculas de PP-GMA na interface reagem com grupos terminais do nylon na fase dispersa, pela abertura do anel epóxido formando ligações covalentes. As moléculas de PP-GMA atuam como ponte entre a matriz de PP e a fase dispersa [3] de nylon. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos nas propriedades térmicas e mecânicas, e pode ser atribuído a melhora da homogeneidade do sistema e a ação do nylon sobre a cristalização do PP.

A diferença entre as blends com os dois tipos de nylon em termos de compatibilização está mais provavelmente associada com as diferenças nas reações químicas envolvidas nos dois sistemas. Segundo as análises dos grupos terminais dos nylons, a concentração dos grupos amino são aproximadamente iguais, enquanto que para o Ny6* a concentração de grupos terminais carboxílicos é 2,83 vezes maior do que a do Ny6. Assim, a maior concentração de grupos carboxílicos do Ny6* facilita a reação com o grupo epóxido do PP-GMA, resultando num efeito compatibilizante mais pronunciado do que com o Ny6. Entretanto, a diferença na dispersão dos dois tipos de nylons utilizados não foi um fator importante para a melhora nas propriedades mecânicas, como visto anteriormente na Seção 5.3.4.3.

5.3.4.5 Análise Dinâmico-Mecânicas (DMTA)

As análises dinâmico-mecânicas fornecem informações sobre as mudanças nas propriedades viscoelásticas de polímeros em função da temperatura, tempo ou frequência, quando estes são submetidos a uma deformação oscilatória constante. É uma forma de espectroscopia de relaxação na qual os movimentos moleculares e as transições físicas associadas a eles podem ser detectadas.

Os experimentos de DMTA fornecem diretamente o módulo de armazenamento (E') que indica variações na rigidez ou na resistência da amostra, além de informações sobre movimentos moleculares secundários e mudanças na cristalinidade e em transições como na transição vítrea. Os movimentos moleculares secundários são associados a movimentos da cadeia lateral ou de segmentos curtos da cadeia polimérica, que quando presentes influenciam algumas propriedades físicas e mecânicas dos materiais como resistência ao impacto, coeficiente de fricção, etc.

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas para avaliar o comportamento do módulo de armazenamento (E') e do fator de perda ($\tan \delta$) das blendas e dos componentes puros. A figura 26 mostra o comportamento do módulo de armazenamento dos componentes puros, observa-se que o Ny6 possui maior E' do que o Ny6* que é devido ao seu maior peso molecular. Para os dois nylons, as curvas de módulo de armazenamento mostraram uma transição bem definida iniciando em 4,3 °C para o Ny6 e aproximadamente em 28,9 °C para o Ny6*.

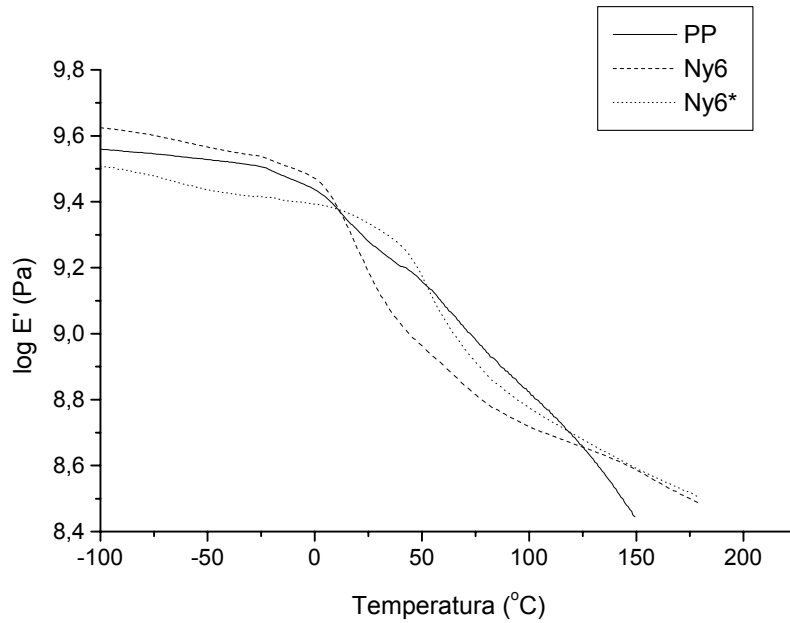


Figura 26: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os componentes puros.

Para as blendas com o Ny6*, o módulo de armazenamento (E') apresenta uma transição pequena e bem definida em torno de 32,5 °C para a blenda não compatibilizada (figura 27) e em 39,6 °C para a blenda com 0,15 mol % de PP-GMA (figura 28). Depois deste ponto o comportamento do módulo de armazenamento para as blendas com os dois tipos de nylon foi similar. Nas blendas compatibilizadas com PP-GMA (0,35 mol %), as curvas de E' são sempre coincidentes indicando um comportamento muito similar (figura 29).

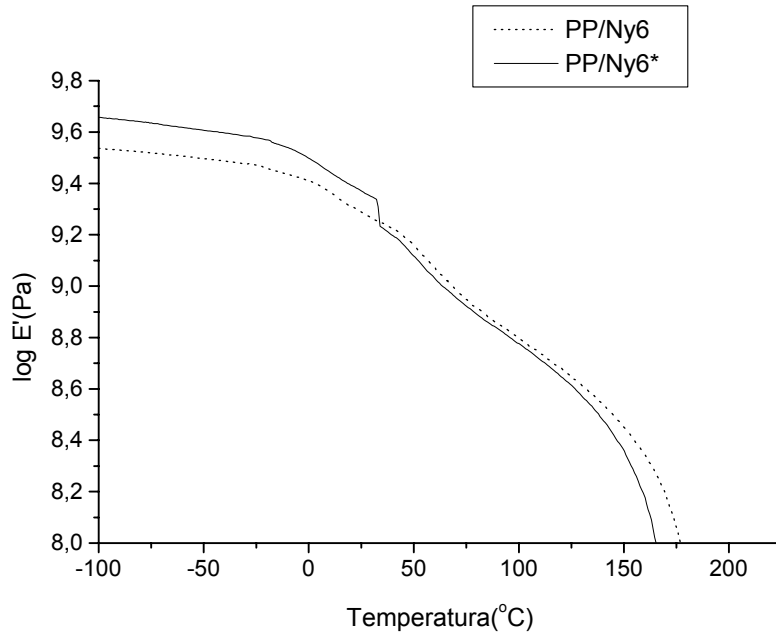


Figura 27: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para as blendas de PP/Ny6 e PP/Ny6*(70/30)

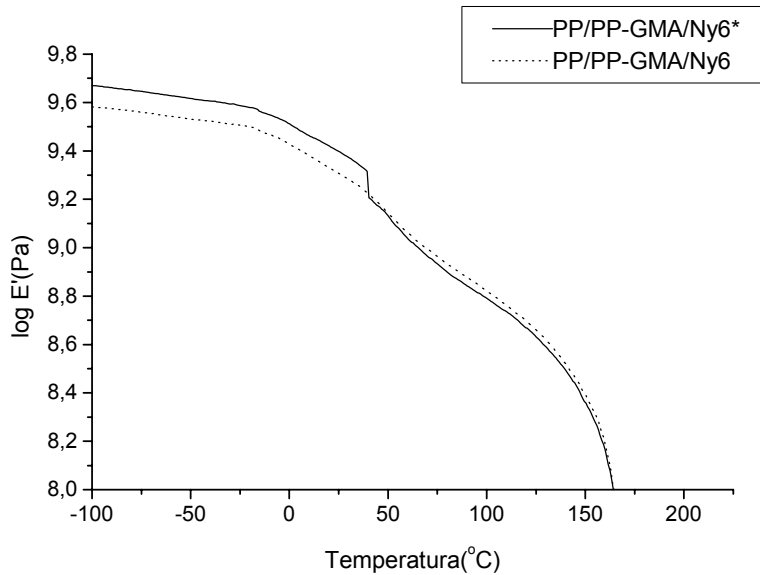


Figura 28: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para as blendas com 0,15 mol % de GMA (60/10/30)

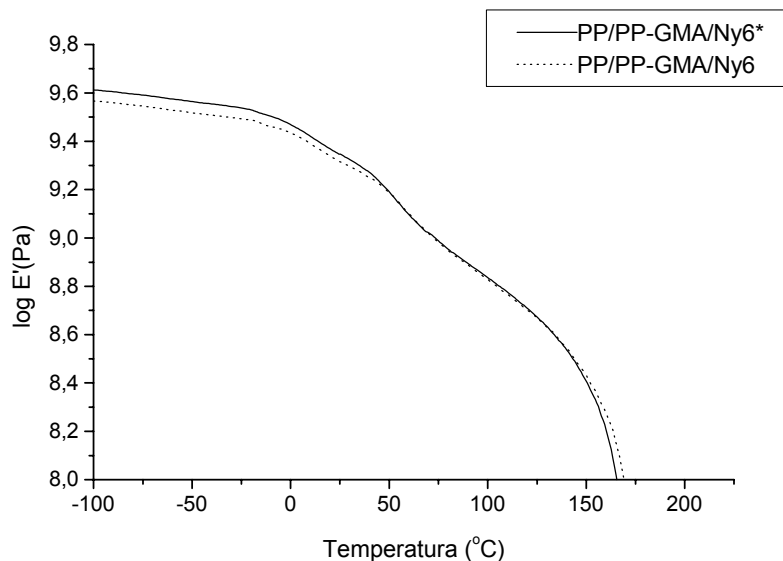
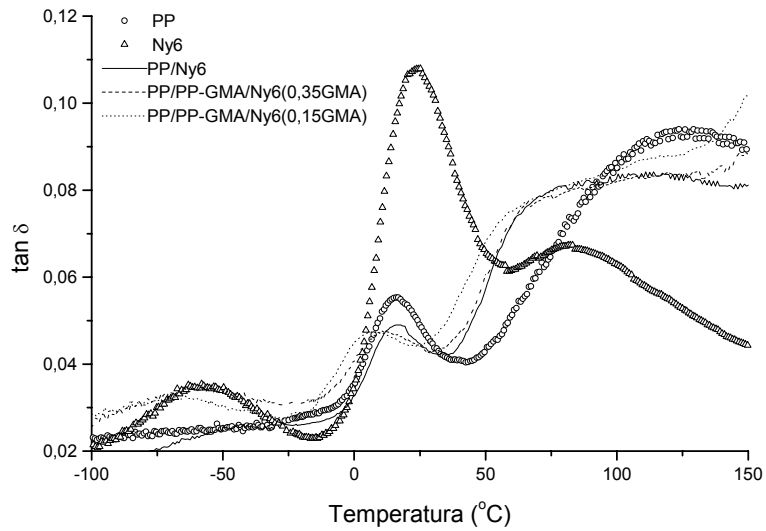


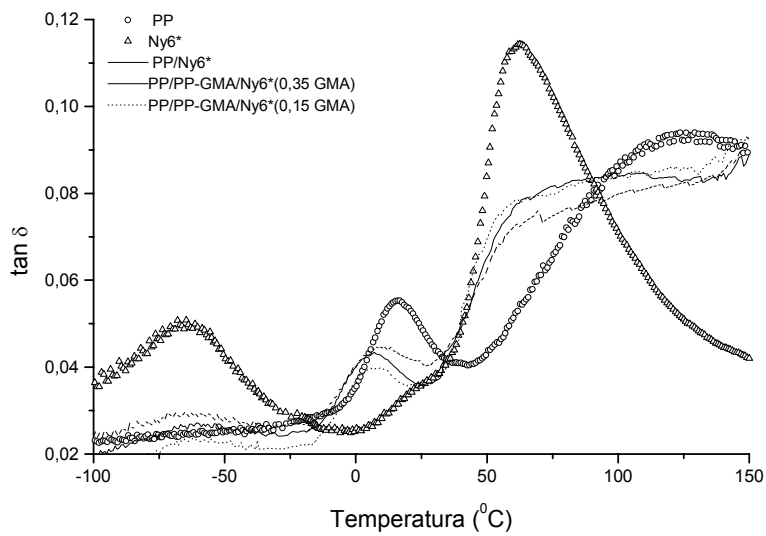
Figura 29: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para as blendas com 0,35 mol % de GMA (60/10/30*).

As figuras 30 e 31 mostram o comportamento do fator de perda ($\tan \delta$) das blendas e dos componentes puros. A curva de $\tan \delta$ para o PP mostra 2 transições bem definidas localizadas em torno de 15 °C e em 120 °C. A transição em 15 °C é atribuída a transição β , enquanto que o pico na forma de um ombro a 120 °C é atribuída a transição α , que está associada com a cristalinidade. A $\tan \delta$ para o nylon mostrou a $T < T_{\beta}$ em torno de -60 °C para o Ny6 e em -66 °C aproximadamente, para o Ny6* e estes picos foram relacionados com o movimento de manivela envolvendo grupo amida livre e diversos grupos metilênicos. O pico β foi atribuído a movimentos de grandes segmentos de cadeia livres pelo desaparecimento das pontes de hidrogênio com aumento da temperatura [17]. O Ny6* mostrou um pico β forte a 60,5 °C e o Ny6, com maior peso molecular, mostrou dois picos, um forte em 22,8 °C e outro pequeno e largo a 83,0 °C. As curvas de $\tan \delta$ mostraram que as transições β do nylon apareceram sobrepostas com a transição α do PP e o pico β forte do nylon desapareceu nas blendas. As blendas com ambos os nylons apresentaram uma banda larga correspondendo à sobreposição da transição α para o PP sobreposta à transição β do nylon, parecendo um patamar, que foi deslocado para menor temperatura. O patamar formado nas blendas com Ny6 ocorreu na faixa de temperatura entre 56 e

132 °C, enquanto que para o Ny6* a faixa de temperatura foi um pouco maior ficando entre 54 e 140 °C.



Figuras 30: Dependência do fator de perda ($\tan \delta$) com a temperatura para os componentes puros e para as blendas PP/PP-GMA/Ny6 (60/10/30).



Figuras 31: Dependência do fator de perda ($\tan \delta$) com a temperatura para os componentes puros e para as blendas PP/PP-GMA/Ny6* (60/10/30).

5.3.5 Efeito do tipo de agente compatibilizante nas blendas de PP/Ny6

Neste trabalho comparou-se os efeitos do PP-GMA e do PP-MA como agente compatibilizante nas blendas reativas na proporção 63/7/30, avaliando-se a morfologia, propriedades térmicas, mecânicas e dinâmico-mecânicas.

5.3.5.1 Comportamento Térmico

Os resultados do comportamento térmico encontram-se na tabela XIII, que mostra as temperaturas de cristalização (T_c), temperaturas de fusão (T_m) e os graus de cristalinidade (X_c) do PP e Ny6, nos componentes puros e nas blendas.

Tabela XIII: Efeitos do PP-GMA e do PP-MA como agente compatibilizante no comportamento térmico das blendas de PP/Ny6.

Material	T_c ($^{\circ}\text{C}$)		T_m ($^{\circ}\text{C}$)		X_c (%)	
	PP	Ny6	PP	Ny6	PP	Ny6
PP	112	-	163	-	65 ± 6	-
Ny6	-	184	-	213/219	-	26 ± 5
PP/Ny6	119	185	162	211/219	69 ± 7	29 ± 6
PP/PP-GMA/Ny6	119	183	162	211/219	66 ± 7	27 ± 6
PP/PP-MA/Ny6	121	-	164	210/218	73 ± 7	34 ± 7

T_c : temperatura de cristalização, T_m : temperatura de fusão, X_c : grau de cristalinidade.

PP-GMA: 0,32 mol % GMA

PP-MA: 0,30 mol % MA (fornecido por S.M.B. Nachtigall[59])

O aumento na temperatura de cristalização do PP nas blendas foi provocado pela presença do nylon com maior T_c , que atua como agente

nucleante, com já foi dito antes. A cristalinidade dos componentes da blenda PP/PP-GMA/Ny6 não variou indicando que a presença do agente compatibilizante não perturba a estrutura cristalina dos componentes da blenda.

A figura 32 mostra os termogramas de resfriamento das amostras investigadas. O PP-GMA não interfere no pico de cristalização do Ny6, mas a presença do PP-MA causa o desaparecimento deste pico. O processo de cristalização do Ny6 nas blendas pode acontecer 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 usual do nylon é devido a baixa velocidade de cristalização do nylon e este comportamento não significa que o Ny6 co-cristaliza com o PP, desde que cada componente mostra T_m separadas (figura 33), como visto anteriormente (Seção 5.3.4.2). portanto, a cristalização coincidente do Ny6 com o PP é uma cristalização concorrente e é devido a redução do tamanho das partículas do Ny6 na blenda PP/PP-MA/Ny6 [35].

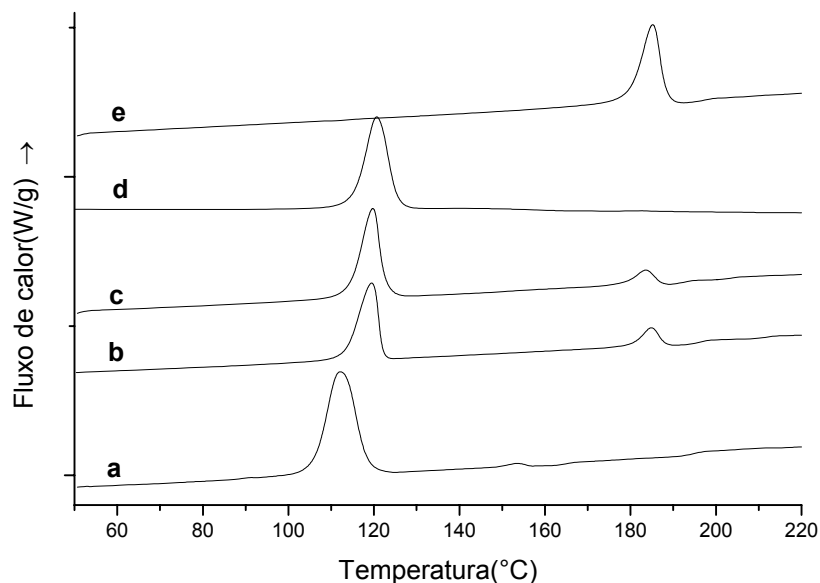


Figura 32: Termogramas de resfriamento comparando os efeitos do PP-MA e PP-GMA como agente compatibilizante nas blendas e dos componentes puros. (a) PP, (b) PP/Ny6 (70/30), (c) PP/PP-GMA/Ny6 (63/7/30), (d) PP/PP-MA/Ny6 (63/7/30) e (e) Ny6.

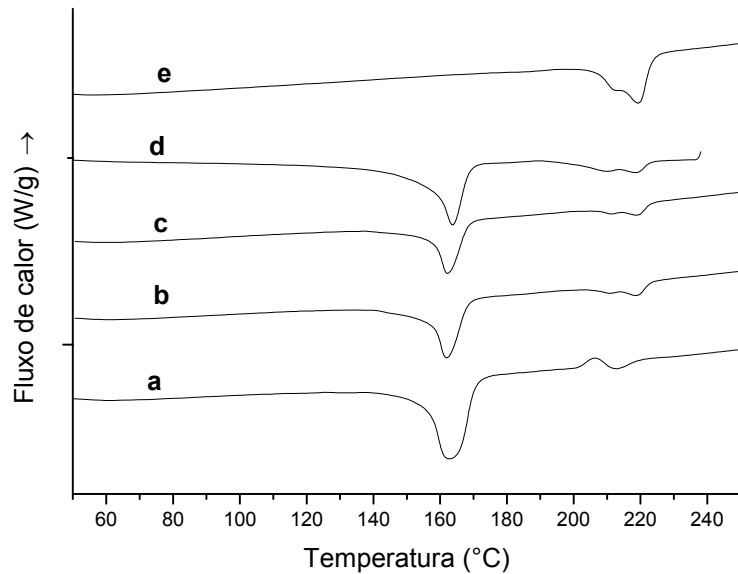


Figura 33: Termogramas de aquecimento comparando os efeitos do PP-MA e PP-GMA como agente compatibilizante nas blendas e dos componentes puros. (a) PP, (b) PP/Ny6 (70/30), (c) PP/PP-GMA/Ny6 (63/7/30), (d) PP/PP-MA/Ny6 (63/7/30) e (e) Ny6.

5.3.5.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas para os dois sistemas estudados são apresentados na tabela XIV, que mostra os resultados obtidos com diferentes velocidades de ensaio. As amostras assinaladas com “b” já tinham sido feitas anteriormente em menor velocidade. Apesar das diferentes condições de ensaio, pode-se comparar as blendas compatibilizadas e não compatibilizadas com a mesma velocidade. Observa-se que a adição de 7% em massa de PP-GMA na blenda não mostrou aumento nas propriedades analisadas quando comparado com o sistema PP/Ny6. Entretanto, a blenda PP/PP-MA/Ny6 apresentou um aumento nas propriedades quando comparado com PP/Ny6 e PP/PP-GMA/Ny6, isto pode ser atribuído a melhora na compatibilidade do sistema. O valor da deformação no ponto de ruptura da blenda com PP-MA foi maior do que para as outras blendas. Isto pode ser atribuído ao fato que na blenda PP/Ny6 os componentes são incompatíveis, sem adesão entre as fases e na blenda com PP-GMA, esta adesão é fraca. Além disso, o grande tamanho

das partículas dispersas pode causar a ruptura prematura das amostras diminuindo a deformação [11].

Tabela XIV: Efeito do tipo de agente compatibilizante nas propriedades mecânicas das blendas e dos componentes puros

Material	σ (MPa)	ε (%)
^a PP	28,0 ± 1,8	10,3 ± 0,9
^a Ny6	32,7 ± 2,2	20,6 ± 5,8
^a PP/Ny6	14,7 ± 1,4	4,0 ± 0,8
^a PP/PP- GMA/Ny6	14,5 ± 2,6	3,0 ± 0,6
^b PP/Ny6	90,8 ± 15,6	4,1 ± 0,9
^b PP/PP-MA/Ny6	250 ± 9,9	15,8 ± 1,6

σ : tensão na ruptura, ε : deformação na ruptura

^a: velocidade 10 mm/min

^b: velocidade 2 mm/min

PP-GMA: (63/7/30) 0,32 mol% GMA

PP-MA: (63/7/30) 0,30 mol% MA

5.3.5.3 Análise Morfológica

O efeito do tipo de agente compatibilizante pode ser visualizado pela comparação das morfologias das blendas. A figura 34 mostra as blendas compatibilizadas e não compatibilizada. A fotomicrografia (a) mostra a blenda não compatibilizada (PP/Ny6), enquanto que a adesão pobre do PP-GMA na blenda ternária é visualizada na (b). Esta fotomicrografia mostra apenas uma pequena diminuição no tamanho das partículas de nylon, por outro lado, observou-se um grande efeito compatibilizante quando foi utilizado o PP-MA, como mostra a fotomicrografia (c). Nesta blenda, o tamanho da partícula foi drasticamente reduzido devido a forte adesão entre o PP-MA e Ny6 [4]. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos através das propriedades térmicas e mecânicas, e pode ser atribuído a melhora da homogeneidade do sistema.

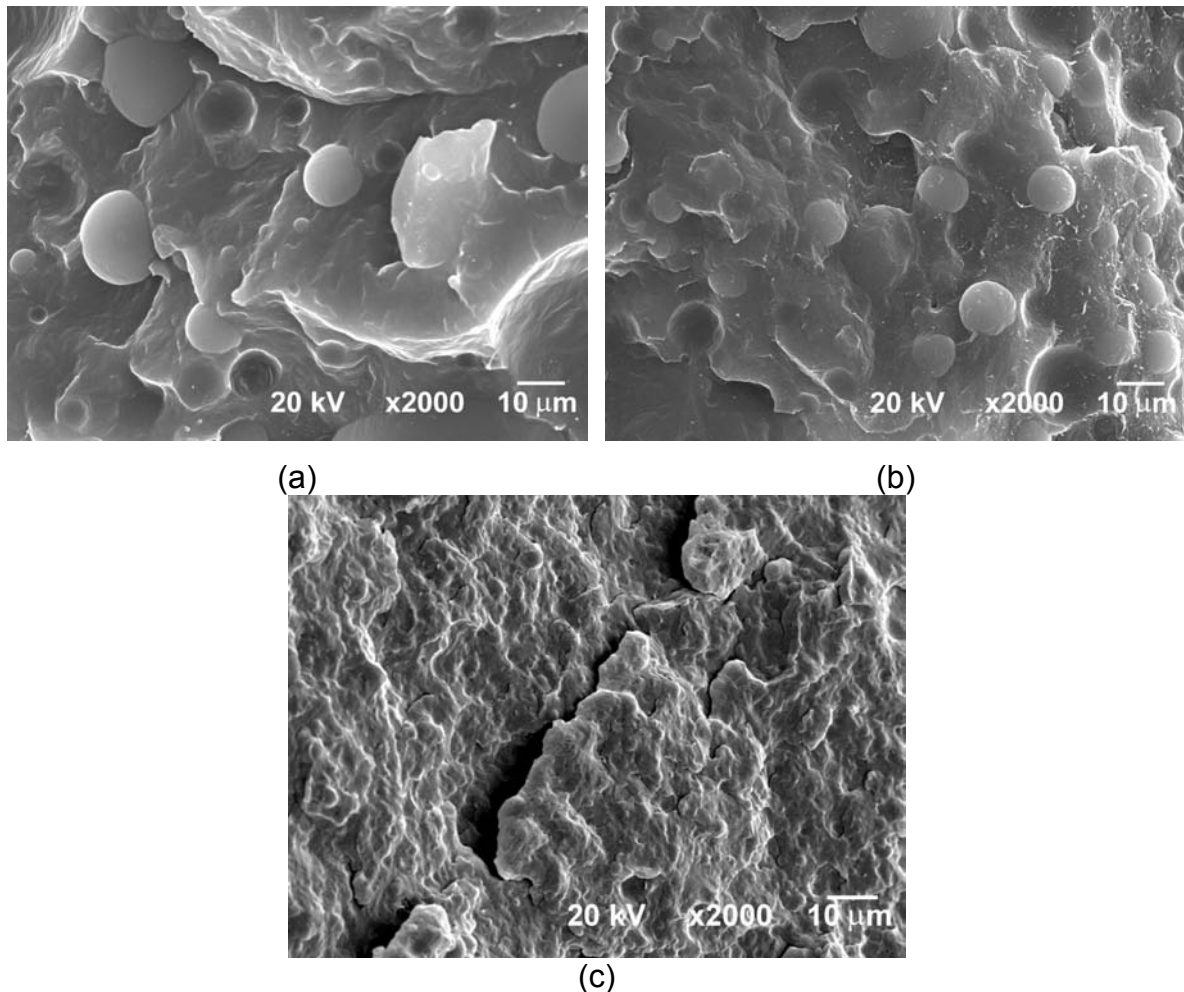


Figura 34: Morfologia das blendas (a) PP/Ny6 (70/30), (b)PP/PP-GMA/Ny6 (63/7/30) – GMA=0,32mol % e (c)PP/PP-MA/Ny6 (63/7/30) – MA = 0,30 mol %. Aumento: 2000x

Observa-se que a adição de PP-MA nas blendas produz uma superfície homogênea onde as partículas de nylon não são claramente distinguíveis pela resolução do SEM. Isto pode ser atribuído às interações específicas entre o PP-MA e o nylon por pontes de hidrogênio ou pela reação química formando o copolímero PP-Ny6. A presença de interações químicas ou específicas na interface atua diminuindo a tensão interfacial, resultando numa melhor dispersão de fase [8].

A comparação entre o PP-GMA e o PP-MA como agentes compatibilizantes em blendas de PP/Ny6, mostrou que o tipo de grupo funcional

envolvido na compatibilização influencia profundamente a morfologia e a redução no tamanho das partículas dispersas.

5.3.5.4 Análise Dinâmico-mecânica

O módulo de armazenamento (E') apresentou um valor menor para o nylon a maior temperatura quando comparado com o PP puro e as blendas, como mostra a figura 35. O maior valor de E' foi para o PP puro. Aparentemente, a blenda mais compatibilizada (com PP-MA), apresentou uma pequena diminuição no módulo acima de 50 °C. A figura 36 mostra a curva de $\tan \delta$ do nylon, que apresentou duas transições β , uma em 22,8 °C e outra em 83,0 °C. Estas transições, com já foi dito, estão relacionadas aos movimentos de grandes segmentos de cadeia livres pelo desaparecimento das pontes de hidrogênio com o aumento da temperatura [17]. O PP apresentou a transição β a 15 °C e a transição α a 120 °C. As curvas de $\tan \delta$ para as blendas são bastante similares, onde o pico β do Ny6 está sobreposto com o pico α do PP. As transições para a blenda com PP-MA estão deslocadas para uma temperatura menor.

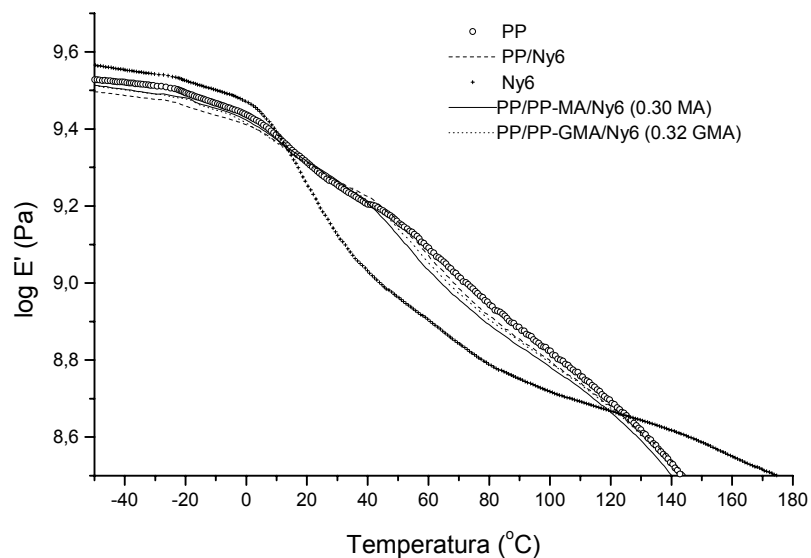


Figura 35: Dependência do módulo de armazenamento (E') com a temperatura para os componentes puros e para as blendas PP/Ny6 (70/30), PP/PP-GMA/Ny6 (63/7/30), e PP/PP-MA/Ny6 (63/7/30).

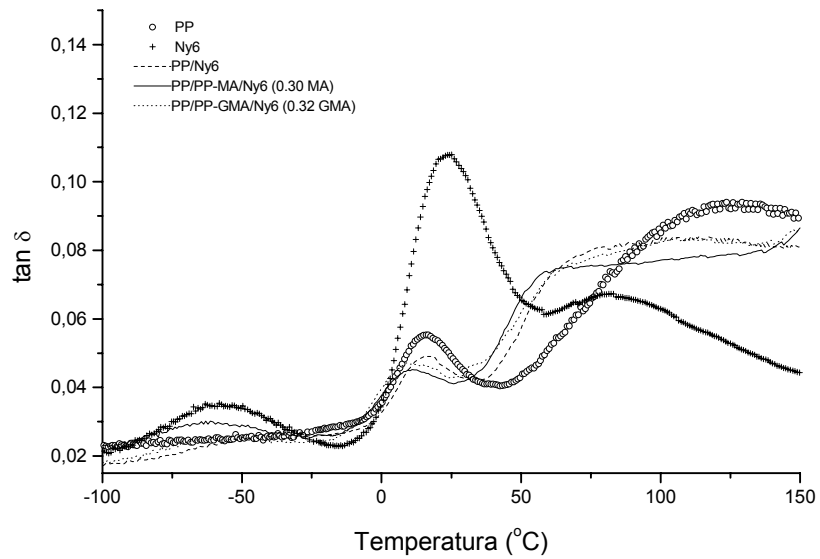


Figura 36: Dependência do fator de perda ($\tan \delta$) com a temperatura para os componentes puros e para as blendas PP/Ny6 (70/30), PP/PP-GMA/Ny6 (63/7/30), e PP/PP-MA/Ny6 (63/7/30).

6. CONCLUSÕES

O polipropileno foi funcionalizado com GMA e DCP no estado fundido e o polímero modificado (PP-GMA) foi utilizado como agente compatibilizante em blendas reativas de PP e nylon 6. As análises morfológicas sugeriram que o PP-GMA reagiu durante a mistura no estado fundido com o nylon 6, levando à formação do copolímero graftizado PP-Ny6. As fotomicrografias mostraram que o PP-GMA atuou como agente compatibilizante, diminuindo o tamanho das partículas dispersas do nylon na matriz de PP.

A diferença na morfologia obtida das blendas com a adição de pequenas quantidades do agente compatibilizante não foi significativa, indicando que ocorreu a formação do copolímero graftizado, mesmo com pequena adição de PP-GMA, entretanto, não foi suficiente para causar variações no comportamento térmico e mecânico. Este comportamento também foi verificado no estudo do teor de incorporação de GMA no PP. A adição de PP-GMA, mesmo com uma pequena incorporação de GMA, provocou mudanças na morfologia do sistema, entretanto, não foram significativas para causar variação nas propriedades analisadas.

Nas propriedades térmicas observou-se que a T_c do PP nas blendas foi maior do que no PP puro, indicando a existência do efeito de nucleação do nylon na cristalização do PP, enquanto que a cristalinidade do PP não variou. No caso do nylon, nem a temperatura de cristalização nem a cristalinidade variaram com a presença do PP-GMA. Portanto, a adição do agente compatibilizante nas blendas não produziu diferença significativa nas temperaturas de cristalização e de fusão dos constituintes da mistura.

O estudo da eficiência do tipo de grupo terminal do nylon envolvido na compatibilização do sistema, mostrou uma morfologia com partículas bem dispersas e boa compatibilização entre as fases, para ambos os tipos de nylon utilizados. Entretanto, observou-se que a redução no tamanho das partículas foi maior quando utilizado o nylon com maior número de terminais carboxílicos (Ny6*). A diferença na compatibilização entre os sistemas foi atribuída, provavelmente, às diferenças nas reações químicas envolvidas, pois uma maior concentração de grupos carboxílicos do Ny6* provavelmente favoreceu a reação com o grupo epóxido de PP-GMA. A correlação entre as propriedades térmicas e

morfológicas das blendas compatibilizadas utilizando os dois tipos de nylons, indicaram a evidência das interações entre os componentes, principalmente através da morfologia observada e também, através do comportamento na cristalização, pela diminuição e até pelo desaparecimento do pico de cristalização do nylon.

As propriedades mecânicas das blendas, com os dois tipos de nylons, apresentaram um aumento na tensão de ruptura com a utilização do agente compatibilizante, quando comparado com os resultados da mistura não compatibilizada. Este resultado está de acordo com os obtidos através das propriedades térmicas e morfológicas, pois a presença do agente compatibilizante diminui o tamanho de partícula da fase dispersa, diminuindo a tensão interfacial e melhorando a adesão entre as fases. Porém, a diferença na dispersão entre os dois tipos de nylons utilizados não foi um fator importante para a melhora nas suas propriedades, pois ambos os sistemas apresentaram propriedades mecânicas e dinâmico mecânicas semelhantes.

A eficiência da compatibilização do PP-GMA foi comparada com a do PP-MA com mesmo teor de incorporação. Comparando os dois agentes compatibilizantes, observou-se que as propriedades dinâmico mecânicas foram similares. Entretanto, o PP-MA atua como um compatibilizador mais efetivo, reduzindo significativamente o tamanho da fase dispersa. Por outro lado, o PP-GMA não é tão efetivo na compatibilização do sistema, pois a redução no tamanho das partículas é pequena quando comparado com o PP-MA. Além disso, o PP-MA demonstra maior eficiência na compatibilização do sistema em relação às propriedades térmicas e mecânicas. Esses fatores indicam uma maior reatividade do grupo anidrido com os terminais do nylon que o grupo epóxido.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aji, A; Utracki, L.A. *Polym. Eng. Sci.*, **36** (12), 1574 (1996).
2. Marco, C.; Ellis, G.; Gómez, M.A.; Fatou, J.G.; Arribas, J.M.; Campoy, I.; Fontecha, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65** (13), 2665 (1997).
3. Chen, L.F.; Wong, B.; Baker, W.E. *Polym. Eng. Sci.*, **36** (12), 1594 (1996).
4. Liu, N.C.; Xie, H.Q.; Baker, W.E. *Polymer*, **34** (22), 4680 (1993).
5. Campoy, I.; Arribas, J.M.; Zaporta, M.A.M.; Marco, C.; Gómez, M.A.; Fatou, J.G. *Eur. Polym. J.*, **31** (5), 475 (1995).
6. Markham, R.L. *Adv. Polym. Technol.*, **10** (3), 231 (1990).
7. Beltrame, P.L.; Castelli, A.; Di Pasquantonio, M.; Canetti, M.; Seves, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60** (4), 579 (1996).
8. Manning, S.C.; Moore, R.B. *Polym. Eng. Sci.*, **39** (10), 1921 (1999).
9. Utracki, L.A. Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology. Hanser Publishers, Nova Iorque (1989).
10. Fritz, H.G.; Cai, Q.; Bolz, U., *Kunststoffe German Plastics* **83**, 6,439 (1993).
11. Sathe, S.N.; Devi, S.; Rao, G.S.S.; Rao, K.V. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 97 (1996).
12. Huang, H.; Liu, N.C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **67** (12), 1957 (1998).
13. Pietrasanta, Y.; Robin, J.J.; Torres, N.; Boutevin, B. *Macromol. Chem. Phys.*, **200** (1), 142 (1999).
14. Zhang, X.; Li, L.; Yin, Z.; Qi, Y.; Yin, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1933 (1996).
15. Xanthos, M.; Dagli, S.S. *Polym. Eng. Sci.*, **31** (13), 929 (1991)
16. Xanthos, M. *Polym. Eng. Sci.*, **28** (21), 1392 (1988).

17. Liang, Z.; Williams, H.L. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 699 (1992).
18. Xanthos, M. "Review of Reactive Extrusion Process" em Reactive Extrusion. Principles and Practice. Oxford University Press, Nova Iorque, 1992, cap.4.
19. Zhang, X.M.; Li, X.L.; Wang, D.M.; Yin, Z.H.; Yin, J.H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **64** (8), 1489 (1997).
20. Fox, D.W.; Allen, R.B. "Compatibility" em Encyclopedia of polymer science and engineering, John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 2ª edição, v.3, 760 (1985).
21. Naqvi, M.K.; Choudhary, M.S. *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C36** (3), 601 (1996).
22. Shibata, M.; Xiaochuan, Z.; Yosomiya, R. *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **A35** (7&8), 1207 (1998).
23. Zimmerman J. "Polyamides" em Encyclopedia of polymer science and engineering, John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 2ª edição, v.11, 353 (1985).
24. Moad, G. *Prog. Polym. Sci.* **24**, 81 (1999).
25. Shreve, R.N.; Brink Jr, J.A. em Indústrias de Processos Químicos, Guanabara, 4ª edição, cap.34, 515 (1997).
26. Gaylord, N.G. *J. Macromol. Sci. – Chem.*, **A26**(8), 1211 (1989).
27. Duvall, J.; Sellitti, C.; Topolkaraev, V.; Hitner, A; Baer, E. *Polymer*, **35** (18), 3948 (1994).
28. Zhang, X.M.; Yin, Z.H.; Na, T.H.; Yin, J.H. *Polymer*, **38** (24), 5905 (1997).
29. Zhang, X.M.; Li, G.; Li, J.S.; Yin, J.H. *Angew. Makromol. Chem.*, **248**, 189 (1997).
30. Sun, Y.J.; Hu, G.H.; Lamba, M.; Kotlar, H.K. *Polymer*, **37** (18), 4119 (1996).
31. Holsti-Miettinen, R.; Seppala, J. *Polym. Eng. Sci.*, **32** (13), 868 (1992).
32. Zhang, X.M.; Yin, J.H. *Polym. Eng. Sci.*, **37** (1), 197 (1997).

33. Ohlsson, B.; Hassander, H.; Tornell, B. *Polymer*, **39** (20), 4715 (1998).
34. Dagli, S.S.; Xanthos, M.; Biesenberger, J.A. *Polym. Eng. Sci.*, **34** (23), 1720 (1994).
35. Moon, H.S.; Ryoo, B.K.; Park, J.K. *J. Polym. Sci. Part B*, **32**, 1427 (1994).
36. Grof, I.; Sain, M.M.; Durcova, O. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1061 (1992).
37. Zhang, X.M.; Yin, J.G. *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (12), 2631 (1998).
38. Gonzalezmontiel, A.; Keskkula, H.; Paul, D.R. *J. Polym. Sci. Part B*, **33** (12), 1751 (1995).
39. Kim, S.; Kim, J.K.; Park, C.E. *Polymer*, **38** (8), 1809 (1997).
40. Rösch, R.; Mülhaupt, R. *Makromol. Chem.- Rapid Communications*, **14**(8), 503 (1993).
41. Hetteema, R.; Van Tol, J.; Janssen, L.P.B.M. *Polym. Eng. Sci.*, **39** (9), 1628 (1999).
42. Cartier, H.; Hu, G.H. *Polym. Eng. Sci.*, **39** (6), 996 (1999).
43. Wu, J.Y.; Lee, W.C.; Kuo, W.F.; Kao, H.C.; Lee, M.S.; Lin, J.L. *Adv. Polym. Technol.*, **14** (1), 47 (1995).
44. Hu, G.H.; Flat, J.J.; Lambla, M. *Antec 94*, 2775 (1994).
45. Borsig, E.; Fiedlerová, A; Hrcková, L. *J.M.S. Pure Appl. Chem.*, **A32**(12), 2017(1995).
46. Sun, Y.J.; Hu, G.H.; Lambla, M. *Angew. Makromol. Chem.* 229, 1 (1995).
47. Pan, Y.K.; Ruan, J.M.; Zhou, D.F. *J. Appl. Polym. Sci.*, **65** (10), 1905 (1997).
48. Zhang, X.; Yin, Z.; Li, L.; Yin, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2253 (1996).
49. Mülhaupt, R.; Duschek, T.; Rieger, B. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **48/49**, 317 (1991).

50. Aglietto, M.; Ruggeri, G.; Luppichini, E.; D'Alessio, A; Benedetti, E. *Materials Eng.* **4** (2), 253 (1993).
51. Gallucci, R.R.; Going, R.C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **27** (2), 425 (1982).
52. Yin, Z.H.; Zhang, Y.L.; Zhang, X.M.; Yin, J.H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63** (12), 1565 (1997).
53. Mierau, U.; Voigt, D.; Böhme, F; Brauer, E. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63** (3), 283 (1997).
54. Wong, B.; Baker, W.E. *Polymer*, **38** (11), 2781 (1997).
55. Ho, R.M.; Su, A.C.; Wu, C.H.; Chen, S.I. *Polymer*, **34** (15), 3264 (1993).
56. Maréchal, P.; Coppens, G.; Legras, R.; Dekoninck, J.M. *J. Polym. Sci.: Part A*, **33**, 757 (1995)
57. Ikkala, O.T.; Holsti-Miettinen, R.M.; Seppala, J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1165 (1993).
58. Krey, P.F.; em seu desenvolvimento de tese de mestrado.
59. Nachtigall, S.M.B., Dissertação apresentada no programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor, Poliolefinas funcionalizadas: Obtenção e utilização em misturas poliméricas (1999).
60. Khanna, Y.P. *Macromolecules*, **25**, 3298 (1992).
61. Stevens, M.P. em *Polymer Chemistry an Introduction*, 2ª edição, Oxford University Press, Nova Iorque, cap.3, 91(1990).
62. Cowie, J.M.G. "Mechanical Properties" em Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, Intertext Books, cap.12, 231 (1973).
63. Ide, F., Hasegawa, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
64. Koulouri, E.G., Georgaki, A X., Kallitsis, J.K., *Polymer*, **38** (16) 4185 (1997).

