

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

**ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DAS
BLENDAS PP/PA6 E PA6/EPR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Fernanda Fiegenbaum

Porto Alegre

2007

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

ESTUDO DA COMPATIBILIZAÇÃO DAS BLENDAS PP/PA6 E PA6/EPR

Fernanda Fiegenbaum

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

Área de concentração: Polímeros

Orientador:

Prof. Dr. Nilo Sergio Medeiros Cardozo

Co-orientador:

Profa. Dra. Raquel Santos Mauler

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado **Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 e PA6/EPR**, elaborada por Fernanda Fiegenbaum, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Profª. Dra. Sônia Marli Bohrz Nachtigall

Profª. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Nilo Sergio M. Cardozo, pela orientação e disposição sempre demonstrados.

À Profa. Dra. Raquel Santos Mauler, pela valiosa co-orientação deste trabalho e pelo apoio sempre demonstrados.

A minha mãe Gizela pelo grande incentivo, confiança e amor durante todo esse período. Ao meu irmão Fabio pelo apoio e pela amizade.

Ao meu namorado Alexandre, pela compreensão e entusiasmo indispensável ao sucesso deste trabalho.

A toda minha família: Aparecida, Gundela, Irmela, Kika, Patrícia e Shelly pela ajuda e apoio nos últimos momentos desta jornada.

A todos colegas do Laboratório K212: Creusa, Charles, Evelise, Carmen, Fabrício, Patrícia e Simone pelo apoio e colaboração.

Aos colegas de mestrado da Engenharia Química: Cleiton, Rodolfo, Silvio e Larissa por enfrentarem junto comigo todas as dificuldades nesta jornada, especialmente minha amiga e colega Melissa Rodrigues por todo companheirismo.

À Capes, pela concessão da bolsa de mestrado.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

DSC: Calorimetria diferencial de varredura

E: Módulo de elasticidade (MPa)

E': Módulo de armazenamento (MPa)

EPR: Borracha de etileno-propileno

EPR-MA: Borracha de etileno-propileno modificada com anidrido maleico

F: Grau de funcionalização (%)

G': Módulo de armazenamento em cisalhamento (Pa)

G'': Módulo de perda em cisalhamento (Pa)

MA: Anidrido maleico

IF: Índice de fluidez ($\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$)

PA: Poliamida

PA6: poliamida-6

PA6/EPR: Blenda binária ou não compatibilizada

PA6/EPR-MA/EPR: Blenda ternária ou compatibilizada

PP: Polipropileno

PP/PA6: Blenda binária ou não compatibilizada

PP/PP-MA/PA6: Blenda ternária ou compatibilizada

PP-MA: Polipropileno modificado com anidrido maleico

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

DMTA: Análise dinâmico-mecânica

T: Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Tan δ : Tan delta

T_c: Temperatura de cristalização ($^{\circ}\text{C}$)

T_g: Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)

T_m : Temperatura de fusão (°C)

X_c : Grau de cristalinidade (%)

ΔG_m : Variação molar da energia livre de mistura (J)

ΔH_m : Variação molar da entalpia de mistura (J)

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

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

η^* : Viscosidade complexa em cisalhamento (Pa.s)

ε : Deformação no ponto de ruptura (%)

ω : Frequência (rad.s⁻¹)

σ : Tensão na ponto de ruptura (MPa)

$\dot{\gamma}$: Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

Resumo

Neste trabalho foi feita uma avaliação da compatibilização das blendas de Polipropileno (PP)/Poliamida-6 (PA6) e das blendas Poliamida-6/Borracha Etileno-Propileno (EPR). No primeiro sistema, foi utilizado como agente compatibilizante o PP funcionalizado *Polybond 3002* e no segundo sistema, foi utilizado o EPR funcionalizado como agente compatibilizante.

As blendas binárias PP/PA6 foram preparadas nas proporções 70/30 e as misturas ternárias PP/PP-MA/PA6 nas proporções 65/5/30, ambas foram processadas em Extrusora Haake Rheomex PTW e Extrusora Haake Rheomex CTW100p. A blenda binária PA6/EPR foi preparada na proporção 70/30 e a blenda ternária PA6/EPR-MA/EPR na proporção 70/25 e processadas em Reômetro de torque Haake Polylab com módulo misturador interno fechado. O agente compatibilizante EPR-MA foi funcionalizado em Extrusora Haake Rheomex PTW utilizando concentração de anidrido maleico (MA) de 1% e de 0,1% do iniciador *Luperox*.

As blendas obtidas foram caracterizadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), análises Termodinâmico Mecânica (DMTA), análises reológicas além de análise mecânica. Alguns resultados passaram por uma análise estatística através do teste *t* para uma melhor confiabilidade nos resultados apresentados no trabalho.

Os resultados mostraram que a adição do agente compatibilizante PP-MA e EPR-MA provoca uma alteração na morfologia das blendas, apresentando uma melhor miscibilidade e redução do tamanho das partículas dispersas. Além disso, as análises térmicas, dinâmico-mecânicas e reológicas demonstraram um indício da interação entre as fases causado pela compatibilização. A análise mecânica das blendas PP/PA6 mostrou um melhor desempenho das blendas ternárias em comparação as blendas binárias.

Abstract

In this work an evaluation of the compatibilization of the Polypropylene (PP)/Polyamide-6 (PA6) blends and Polyamide-6/Ethylene-Propylene Rubber (EPR) blends was carried out. A functionalized PP and a functionalized EPR were used as compatibilizer agent in the first and second systems, respectively.

The binary blends PP/PA6 were prepared in the proportions 70/30 and the ternary mixtures PP/PP-MA/PA6 in the proportions 65/5/30, both in Haake Rheomex PTW Extruder and Haake Rheomex CTW100p Extruder. The binary blend PA6/EPR was prepared in the proportion 70/30 and the ternary blend PA6/EPR-MA/EPR in the proportion 70/5/25, using a Haake Polylab Rheometer with internal mixer module. The compatibilizer agent EPR-MA was prepared in a Haake Rheomex PTW Extruder functionalized with 1 wt % of maleic anhydride (MA) as grafting agent and 0.1% of Luperox as initiator.

The obtained blends were characterized for Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), rotational rheometry and mechanical properties measurements. When necessary the significance of the differences among samples was statically analyzed using a *t* test.

The results showed that the addition of the compatibilizer agents PP-MA and EPR-MA provokes an alteration in the morphology of the blends, increasing miscibility and reducing the size of the dispersed phase particles. Besides, the dynamic-mechanical thermal and rheological analyses indicate interaction between the phases caused by the compatibilization. The mechanical analysis of the blends PP/PA6 showed a better performance of the ternary blends in comparison to the binary blends.

Sumário

Lista de figuras	x
Lista de tabelas	xii
1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos Gerais	2
1.2 Objetivos Específicos	3
1.3 Organização da Dissertação.....	3
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Blendas Poliméricas	4
2.1.1 Características morfológicas	5
2.1.2 Características reológicas	6
2.1.3 Termodinâmica das blendas	10
2.2 Características gerais dos polímeros usados no trabalho.....	12
2.2.1 Poliolefinas	12
2.2.2 Poliamidas	13
2.2.3 Elastômeros termoplásticos (TPEs).....	15
2.3 Compatibilização de blendas imiscíveis.....	16
2.4 Processo reativo.....	18
2.4.1 Funcionalização de polímeros	19
2.4.2 Funcionalização do PP com MA	20
2.4.3 Funcionalização do EPR com MA	22
2.5 Blendas poliolefinas e poliamidas	23
2.6 Blendas poliamidas e elastômeros	26
3 - METODOLOGIA	28
3.1 Polímeros, reagentes e solventes	28
3.2 Reação de funcionalização do EPR.....	29
3.3 Obtenção das blendas poliméricas.....	29
3.4 Caracterização	30
3.4.1 Funcionalização do EPR com MA	30
3.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	31
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
3.4.4 Análise dinâmico-mecânica (DMTA)	32
3.4.5 Análise reológica	33
3.4.6 Propriedades mecânicas.....	34
3.4.7 Análise Estatística	34
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1 Blendas PP/PA6.....	35
4.1.1 Comportamento térmico	35
4.1.2 Análise morfológica	41
4.1.3 Comportamento reológico	44
4.1.4 Análise dinâmico-mecânica.....	49
4.1.4.1 Efeito da umidade nas propriedades dinâmico-mecânica da PA6.....	49

4.1.4.2 Análise DMTA das amostras após secagem	52
4.1.5 Propriedades mecânicas.....	56
4.2 Blendas PA6/EPR.....	58
4.2.1 Funcionalização do EPR com MA	58
4.2.2 Definição do processamento utilizado na produção da blenda PA6/EPR	58
4.2.2 Comportamento térmico	59
4.2.4 Análise morfológica	61
4.2.5 Comportamento reológico	63
4.2.6 Análise dinâmico-mecânica.....	65
5 - CONCLUSÃO	68
SUGESTÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

Lista de figuras

Figura 2.1 - Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível	5
Figura 2.2 - Geometria dos reômetros de: a) placas paralelas e b) cone e placa.....	7
Figura 2.3 - Viscosidade complexa versus frequência para blendas e componentes das blendas extrudados	9
Figura 2.4 - Diagrama Cole-Cole, presença de dois picos além de 245°C (• 230°C; o235°C; ▼240°C; ▽ 245°C; ■ 250°C; □ 255°C; ♦ 260°C)	10
Figura 2.5 – Inserção do agente compatibilizante nas fases A e B da blenda polimérica: (a) copolímero em bloco, (b) copolímero graftizado	17
Figura 4.1 - Termograma de aquecimento (a) e resfriamento (b) dos componentes puros e das blendas: (I) PA6, (II) PP, (III) PP/PA6, (IV) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW.	38
Figura 4.2 - Termograma de aquecimento (a) e resfriamento (b) dos componentes puros e das blendas: (I) PA6, (II) PP, (III) PP/PA6, (IV) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora CTW100p.....	39
Figura 4.3 - Fotomicrografia das blendas: (a) PP/PA6 (b) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW.	42
Figura 4.4 - Fotomicrografia das blendas: (a) PP/PA6 (b) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora CTW100p.....	43
Figura 4.5 – Comportamento reológico dos componentes puros e das blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW: (a) Viscosidade complexa (η^*); (b) Módulo de armazenamento (G') e (c) Tan delta ($\tan \delta$) vs frequência.	47
Figura 4.6 – Comportamento reológico dos componentes puros e das blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora CTW100p: (a)Viscosidade complexa (η^*); (b) Módulo de armazenamento (G') e (d) Tan delta ($\tan \delta$) vs frequência..	48
Figura 4.7 – G' versus G'' para as blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas nas extrusoras PTW e CTW100p.....	49
Figura 4.8 - Influência da absorção de água nas curvas da tan delta ($\tan \delta$) versus temperatura das blendas PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW.....	50
Figura 4.9 - Influência da absorção de água nas curvas do módulo de armazenamento (E') versus temperatura da PA6.	51
Figura 4.10 - Influência da absorção de água nas curvas da tan delta ($\tan \delta$) versus temperatura da PA6.	52
Figura 4.11 – Análises de DMTA: (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) Tan delta ($\tan \delta$) vs temperatura, para os polímeros puros e blendas processadas na Extrusora PTW.....	53
Figura 4.12 - Análises de DMTA: (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) Tan delta ($\tan \delta$) vs temperatura, para os polímeros puros e blendas processadas na Extrusora CTW100p.	55
Figura 4.13 - Termogramas de aquecimento (a) e resfriamento (b) do componente puro e das blendas: (I) PA6, (II) PA6/EPR e (III) PA6/EPR-MA/EPR processadas em Câmara de Mistura.	60
Figura 4.14 - Fotomicrografia das blendas: (a) PA6/EPR (b) PA6/EPR-MA/EPR processadas em Câmara de Mistura.....	62

- Figura 4.15** - Comportamento reológico dos componentes puros e das blendas PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR processadas em Câmara de mistura: (a) Viscosidade complexa (η^*); (b) Módulo de armazenamento (G') e (c) Tan delta ($\tan \delta$) vs frequência.64
- Figura 4.16** - Análises de DMTA: (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) Tan delta ($\tan \delta$) vs temperatura, para os polímeros puros e blendas processadas na Câmara de mistura.66

Lista de tabelas

Tabela 4.1- Comportamento térmico dos componentes puros e das blendas processados em Extrusora PTW e Extrusora CTW100p.....	37
Tabela 4.2- Índices de fluidez (IF) dos polímeros puros e das blendas processados em Extrusora PTW e Extrusora CTW100p.	44
Tabela 4.3 - Propriedades mecânicas das blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 e dos componentes puros	57
Tabela 4.4 - Valores referentes à titulação do EPR.	58
Tabela 4.5 - Comportamento térmico da poliamida pura e das blendas PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR.	59
Tabela 4.6 - Índices de fluidez (MFI) dos polímeros puros e das blendas processados Câmara de Mistura.	63

Capítulo 1

Introdução

Através do intenso esforço em pesquisas realizadas nas últimas décadas, o desenvolvimento de processos para modificação e mistura de polímeros alcançou um papel importante como forma de oportunizar a combinação das propriedades de seus componentes em um só produto. Neste contexto, incluem-se as blendas poliméricas, que são materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros, visando à obtenção de novos materiais que tenham um conjunto desejado de propriedades.

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 [1-3]:

- 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.

O mercado de misturas poliméricas tem crescido continuamente durante as últimas décadas. Os maiores mercados são o automotivo, elétrico e eletrônico, de embalagens, de construção e de utensílios para uso doméstico [4].

Embora seja 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 é a alta tensão interfacial e, conseqüentemente, pobre adesão entre as fases.

As propriedades finais de uma blenda polimérica imiscível são influenciadas pela sua morfologia, que por sua vez é muito complexa e depende de vários fatores como: composição, propriedades reológicas e térmicas dos componentes, condições de processamento entre outras.

Este trabalho busca estudar dois diferentes sistemas de blendas, um formado por dois polímeros semicristalinos e outro por um polímero semicristalino e um amorfo. No primeiro sistema, os dois polímeros semicristalinos utilizados são polipropileno (PP) e poliamida-6 (PA6); no segundo sistema o polímero semicristalino utilizado é a poliamida-6 e o polímero amorfo a borracha etileno-propileno (EPR). Sendo assim, as seguintes blendas poliméricas foram estudadas: PP/PA6; PP/PP-MA/PA6; PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR, onde o PP-MA é o agente compatibilizante do primeiro sistema e o EPR-MA o agente compatibilizante do segundo sistema.

1.1 Objetivos Gerais

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da compatibilização e da morfologia da fase dispersa na morfologia e nas propriedades finais das seguintes blendas contendo matriz semicristalina: PP/PA6; PP/PP-MA/PA6; PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR.

1.2 Objetivos Específicos

Tendo em vista os objetivos gerais descritos anteriormente, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- desenvolver a metodologia a ser utilizada para a mistura das blendas PP/PA6 e PA6/EPR;
- comprovar a compatibilidade das blendas funcionalizadas através de análises térmicas, reológicas, morfológicas e mecânicas;
- comparar a influência da morfologia nos dois sistemas.
- comparar as propriedades finais das blendas PP/PA6 processadas nas extrusoras PTW e CTW100p.

1.3 Organização da Dissertação

Além dessa introdução, o trabalho conta com outros 4 capítulos.

O segundo capítulo descreve as propriedades de interesse para a caracterização das blendas em estudo. As características gerais dos componentes puros também são descritas neste capítulo bem como os aspectos gerais das blendas poliméricas. A importância do agente compatibilizante no processamento das blendas também é enfatizado neste capítulo.

O terceiro capítulo descreve a metodologia utilizada para a realização da parte experimental.

No quarto capítulo os resultados obtidos são apresentados e discutidos.

No quinto capítulo são apresentadas às conclusões finais da dissertação.

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Nesta secção são apresentados e discutidos alguns conceitos fundamentais inerentes ao trabalho proposto. Também é apresentada a revisão bibliográfica, a qual mostra o estado da arte no tema de interesse.

2.1 Blendas Poliméricas

As blendas poliméricas são misturas físicas ou mecânicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, de forma que entre as cadeias moleculares dos diferentes polímeros só existam interações intermoleculares [5].

As blendas poliméricas são importantes materiais que se destacam pela ampla faixa de razão custo/benefício. Suas propriedades físicas e químicas podem ser alteradas para uma vasta gama de aplicações, proporcionando desempenho desejável para o produto final. O desenvolvimento de uma blenda polimérica é muitas vezes uma excelente alternativa para o setor de seleção de materiais poliméricos [6].

Poucos polímeros formam blendas verdadeiramente miscíveis que são caracterizadas por uma homogeneidade numa escala 5-10nm e uma única T_g intermediária às temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros. A maioria das blendas são imiscíveis, possuindo fases separadas morfologicamente com transições vítreas distintas que são associadas a cada uma das fases [7,8]. Mesmo assim, as blendas

de polímeros imiscíveis são muitas vezes preferidas sobre as miscíveis, pois elas combinam muitas propriedades desejadas de ambos os componentes [7,9].

2.1.1 Características morfológicas

As blendas podem ser do tipo homogênea ou heterogênea, sendo considerada heterogênea quando apresenta imiscibilidade entre as fases distintas [10].

Para que se obtenham propriedades mecânicas superiores, os componentes de um sistema polimérico binário não podem ser tão imiscíveis a ponto de “não molharem” um ao outro, nem tão solúveis de modo a formar uma fase homogênea [11]. Assim, a grande maioria das misturas poliméricas úteis apresenta uma morfologia de fases separadas, em que um dos componentes constitui uma matriz contínua na qual o outro componente fica disperso.

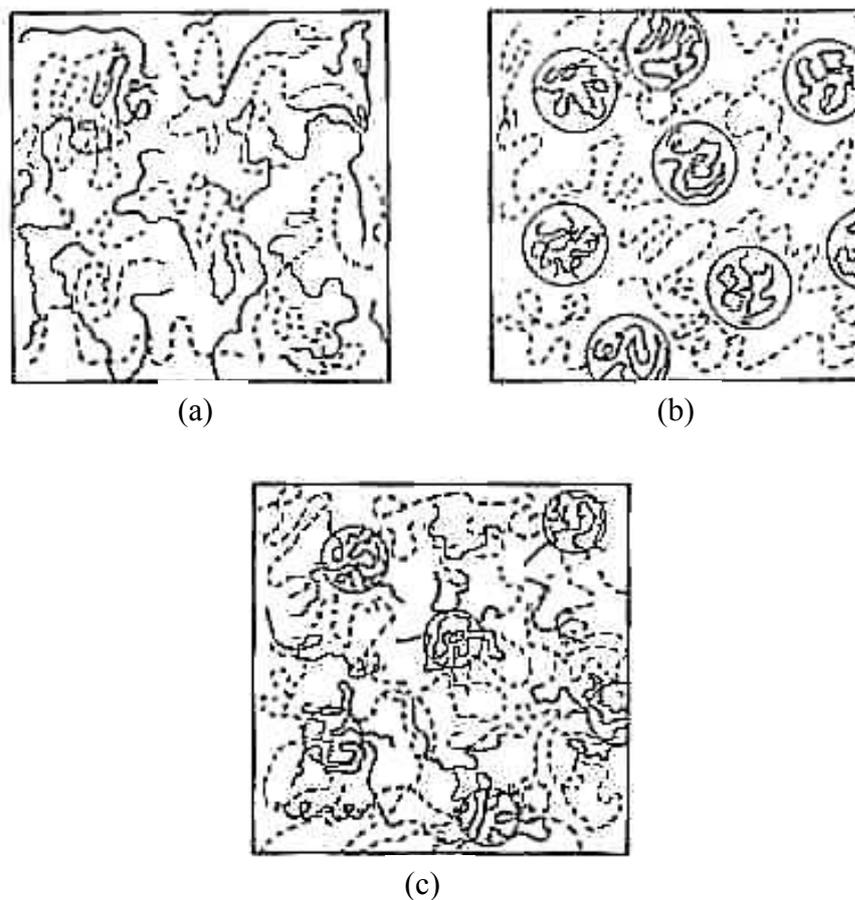


Figura 2.1- Morfologia esquemática das blendas: (a) blenda miscível, (b) blenda imiscível e (c) blenda parcialmente miscível [10].

A morfologia final de um sistema é uma consequência da natureza química do material, do seu processamento, da composição e da razão de viscosidade entre os componentes. O tamanho, a forma e a distribuição dos domínios da fase dispersa são resultantes de efeitos no estado amorfo-viscoso, ou efeitos viscoelásticos, equilibrados pela tensão interfacial e condições de mistura. A redução no tamanho da fase dispersa dentro de certo limite é importante no resultado final, pois aumenta a área interfacial e melhora a transferência de tensões impostas ao material [12].

Com relação à influência da razão viscosidades entre os componentes em uma mistura, quanto mais próximas as viscosidades entre os componentes, melhor a dispersão do componente em menor quantidade na matriz [13]. Portanto, o nível final de dispersão em misturas depende fortemente do quociente de viscosidades entre os componentes nas condições de processamento, cujo valor ideal é 1 [14].

Por tal motivo, a morfologia final das misturas obtidas não pode ser explicada somente com base nas características do compatibilizante [15,16].

2.1.2 Características reológicas

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria; ela analisa as respostas (deformação ou tensões) de um material provocadas pela aplicação de uma tensão ou uma deformação [17].

Os materiais poliméricos, sólidos, fundidos ou em solução, podem ser considerados como um tipo especial de material, já que apresentam ao mesmo tempo características tanto de materiais sólidos como de materiais líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e é inerente aos materiais de elevada massa molar. Quando um fluido está em movimento há vários tipos de forças atuando sobre ele devido às forças de convecção, à ação gravitacional, aos gradientes de pressão e às interações moleculares. Durante o escoamento, a elevada massa molar das macromoléculas faz com que estas adquiram inúmeras conformações, o que leva ao emaranhamento e desemaranhamento entre elas, fazendo com que formem entre si laços ou nós temporários, existindo uma densidade variável de emaranhamentos. Então para determinar as condições de processamento ideais torna-se, necessário conhecer as

propriedades reológicas do polímero no processamento, pois estas influenciarão as propriedades mecânicas, ópticas e elétricas do produto final.

Existem várias técnicas experimentais para a medição das propriedades reológicas de polímeros fundidos, sendo que um dos métodos mais importantes para a caracterização reológica dos materiais é a reometria rotacional. Nesta técnica a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um escoamento de arraste. Na Figura 2 são mostradas as duas geometrias tradicionais que utilizam esse tipo de escoamento que são a de placas paralelas e a de cone-placa. O escoamento de arraste é imposto pela rotação à velocidade constante em uma dada direção (o caso de escoamento permanente ou estacionário de cisalhamento) ou oscilação (no caso de escoamento oscilatório) da placa superior a uma velocidade angular ω_0 ; essa placa pode ser tanto paralela à placa inferior (Figura 2.2a) como possuir forma cônica (Figura 2.2b). A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é utilizado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, abaixo de $100s^{-1}$, diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e propriedades em regime oscilatório. Assim, esse tipo de reômetro permite realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados à estrutura molecular do mesmo [17].

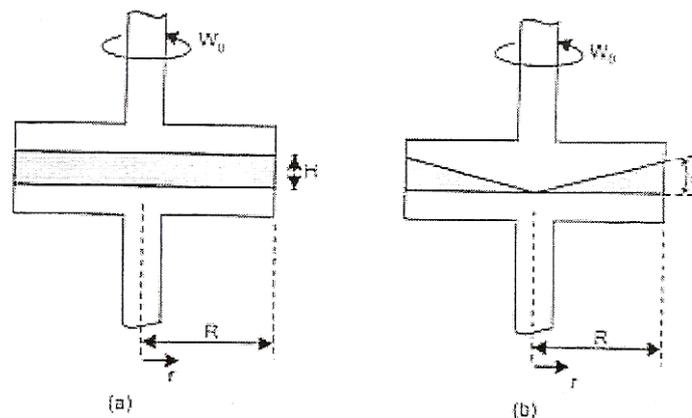


Figura 2.2 - Geometria dos reômetros: a) placas paralelas e b) cone e placa [17].

As propriedades reológicas em estado oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude, ou seja, a tensão de cisalhamento (ou deformação) aplicada varia com a frequência. A amplitude da tensão ou de deformação de cisalhamento aplicada

deverá ser pequena para assegurar que as medidas ficarão dentro do regime de viscoelasticidade linear. Essas propriedades são conhecidas também como propriedades viscoelásticas lineares, entre as quais se pode citar G' (módulo de armazenamento em cisalhamento), G'' (módulo de perda de cisalhamento), η^* (viscosidade complexa em cisalhamento). Estas propriedades são sensíveis a pequenas alterações no peso molecular, na distribuição de peso molecular e nas ramificações em homopolímeros. Para misturas poliméricas, seu estudo permite analisar interações entre fases, como a tensão interfacial, as mudanças na morfologia.

A viscosidade é uma das propriedades reológicas mais importantes no processamento de polímeros fundidos, pois as vazões, as quedas de pressão e os aumentos de temperatura, que são parâmetros importantes nas operações de processamentos, dependem diretamente dessa propriedade. A viscosidade indica a resistência dos polímeros a um dado tipo de escoamento e pode ser medida em estado estacionário $\eta(\dot{\gamma})$ ou regime oscilatório $\eta^*(\omega)$ [18]. Para blendas imiscíveis os mais importantes parâmetros reológicos são a viscosidade e as relações de elasticidade dos componentes. A relação entre $\eta(\dot{\gamma})$ e $\eta^*(\omega)$ para grande parte dos polímeros e suas blendas pode ser expresso pela regra de *Cox-Merz*:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad (1)$$

Diversos estudos reológicos de blendas imiscíveis têm sido desenvolvidos.

Tol e colaboradores [17] estudaram as propriedades reológicas dos componentes de algumas blendas (Figura 2.3). Foi possível observar que blendas de poli(óxido de fenileno)/poliestireno (PPE/PS) 50/50% em massa, apresentam uma viscosidade e elasticidade muito maiores que a do PS puro. Os dados também indicam que as viscosidades de PS e (PPE/PS) 50/50% em massa são pouco afetadas quando somados a pequenas quantias de compatibilizantes miscíveis como o copolímero estireno-anidrido maleico (SMA2). Por outro lado, quando acrescentado o mesmo compatibilizante (SMA2) a um PA6, as propriedades reológicas mudam significativamente. Durante a formação da blenda, a viscosidade do PA6 fundido aumenta fortemente como resultado

da reação de formação de enxerto entre o grupo amino final do PA6 e o grupo anidrido do SMA2.

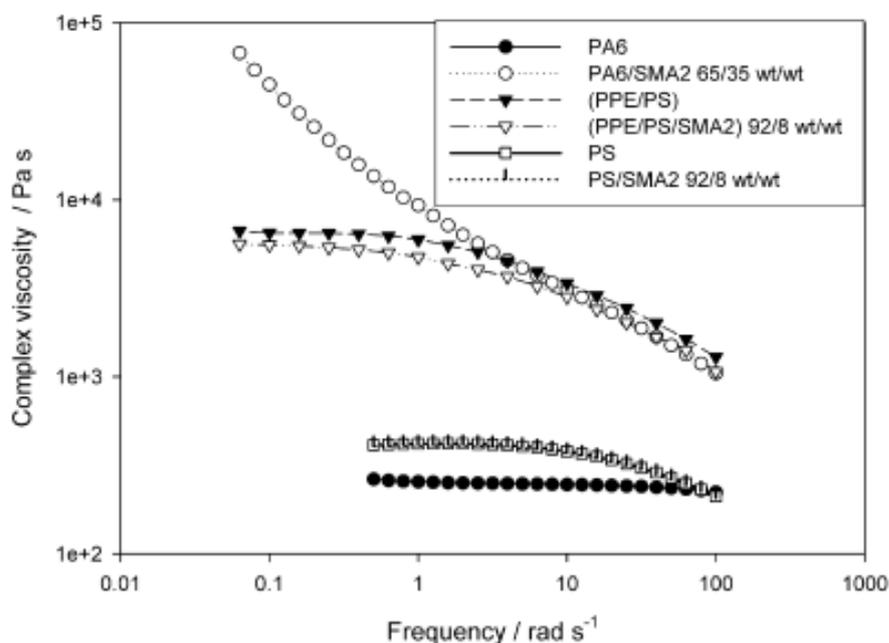


Figura 2.3 - Viscosidade complexa versus frequência para blends e componentes das blends extrudados [18].

Chopra e colaboradores [19] também concluíram que a complexidade da termoreologia num regime bifásico é devido às diferentes morfologias e cinética que ocorrem. A presença de duas fases também pode ser demonstrada com o diagrama Cole-Cole.

A presença de dois picos no gráfico *Cole-Cole* indica que a mistura polimérica passou por uma separação de fases. O gráfico *Cole-Cole* (Figura 2.4) exhibe duas regiões de frequência, correspondendo a dois diferentes mecanismos de relaxação. A altas frequências o fenômeno de relaxamento está relacionado essencialmente ao relaxamento de fases e a baixas frequências o relaxamento se origina principalmente da deformação das partículas suspensas. Pode se observar um segundo pico a 245°C (Figura 2.4) que aumenta em tamanho com aumento adicional de temperatura.

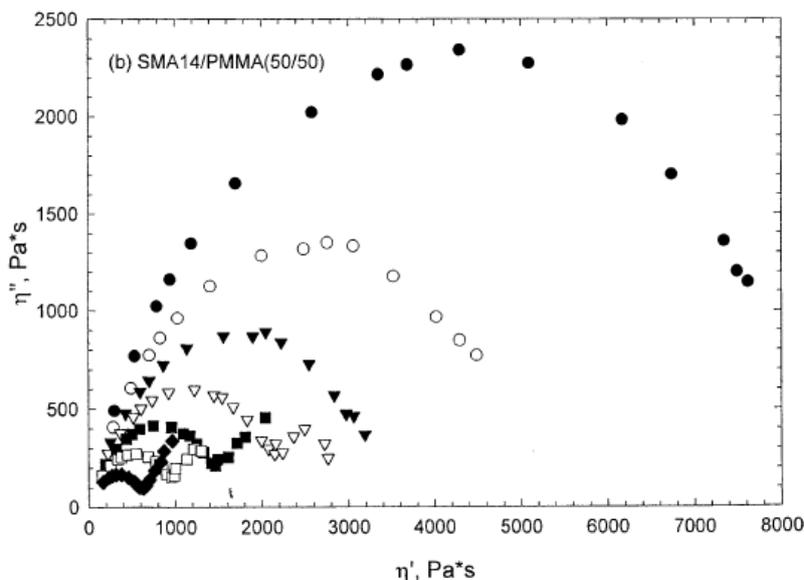


Figura 2.4 – Diagrama Cole-Cole, presença de dois picos além de 245°C (• 230°C; ○ 235°C; ▼ 240°C; ▽ 245°C; ■ 250°C; □ 255°C; ♦ 260°C) [19].

2.1.3 Termodinâmica das blendas

Em condições de equilíbrio, a mistura de dois polímeros pode existir como uma única fase apresentando um único valor de temperatura de transição vítrea, T_g (blenda miscível), ou separados em duas fases distintas, apresentando duas T_g 's, consistindo basicamente dos componentes individuais (blenda imiscível). Os componentes da mistura podem ainda ter alguma afinidade entre si, apresentando alguma interpenetração entre as cadeias e duas T_g 's em temperaturas intermediárias entre as T_g 's dos polímeros puros (blendas parcialmente imiscíveis) [20]. O critério que controla os aspectos de miscibilidade de sistemas poliméricos está baseado na equação de energia livre de mistura, também conhecido como Equação de Energia Livre de Gibbs, que é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \tag{2}$$

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

A equação 2 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 ($T.\Delta S$) é sempre positivo porque a temperatura absoluta é sempre positiva e a variação da entropia do sistema também, pois a tendência de um processo de mistura é sempre o aumento da desordem ou seja, aumento da entropia. Como o termo entrópico é unicamente devido ao diferente número de combinações que as moléculas podem se arranjar no reticulado e sendo os polímeros espécies de alta massa molar, o número de maneiras com o qual podemos arranjar as moléculas dos polímeros fica reduzido. Assim, o valor de ΔS_m é muito pequeno e a temperatura não pode ser muito elevada para não haver degradação dos materiais poliméricos. Portanto, o sinal da variação molar da energia livre do sistema (ΔG_m) depende acentuadamente do sinal da variação molar da entalpia do sistema (ΔH_m).

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

Quando $\Delta H_m = 0$ atinge-se uma condição ideal e a mudança de energia livre é provocada somente pela mudança de entropia. O significado físico disto é que as interações entre as moléculas independem de suas vizinhanças. No caso das misturas, as interações polímeroA/polímeroA, polímeroA/polímeroB e polímeroB/polímeroB 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 da interação entre elas mesmas, o sistema está fora da condição ideal. Portanto $\Delta H_m \neq 0$ e assim a

entalpia estará associada ao rompimento dos contatos entre moléculas similares nos componentes puros, e pela troca destes contatos por contatos entre moléculas não similares. Tem-se dentro deste os dois casos:

1) Quando $\Delta H_m < 0$, temos uma condição na qual as moléculas de um tipo (polímero A) preferem a vizinhança de moléculas de outro tipo (polímero B). Neste caso, tem-se soluções miscíveis, pois a energia livre de Gibbs será negativa. O valor de ΔH_m é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros.

2) Quando $\Delta H_m > 0$, os polímeros não têm interações específicas, a condição é que as moléculas de um tipo (polímero A) preferem uma vizinhança de molécula do mesmo tipo (polímero A). Neste caso, as soluções podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo das magnitudes dos termos entálpicos e entrópicos e da temperatura do sistema. Por exemplo, num sistema onde é exigida uma energia muito alta para quebrar ligações entre moléculas similares para formar ligações entre moléculas não similares, o valor de ΔH_m é muito grande e positivo. Assim, em baixas temperaturas o termo entálpico deve prevalecer, gerando misturas imiscíveis. Ao contrário, em altas temperaturas e com componentes de baixo massa molar, o termo entrópico pode prevalecer, gerando misturas miscíveis [21].

2.2 Características gerais dos polímeros

A seguir são apresentadas algumas características dos polímeros utilizados na produção das blendas em estudo dentro das classes a que eles pertencem.

2.2.1 Poliolefinas

As poliolefinas constituem uma classe muito importante de polímeros comerciais, utilizadas em um grande número de aplicações. Polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS) e o poli (cloro de vinila) (PVC) são conhecidos como *commodities*, pois são materiais de baixo custo, de fácil fabricação e aplicação em grandes volumes [22]. O crescimento do consumo de PP tem sido surpreendente nos

últimos anos. A razão para esta grande aceitação do PP pode ser atribuída a alguns fatores:

- custo relativamente baixo, em função do baixo custo do monômero e da eficiente tecnologia de polimerização, comparada a outros termoplásticos;
- possibilidade de modificação do polímero para uma grande variedade de aplicações;
- facilidade de processamento, que pode ser ainda melhorado pela modificação do comportamento reológico através de reações de degradação ou outros processos [23].

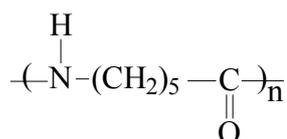
Por outro lado, algumas características das poliolefinas limitam, em alguns casos, a sua utilização. A baixa higroscopicidade, devido à apolaridade de suas cadeias, faz com que esses materiais apresentem dificuldade de tingimento, molhabilidade e dispersão de cargas inorgânicas, como o talco e a mica. Pelo mesmo motivo, apresentam uma baixa miscibilidade com polímeros polares, como as poliamidas e os poliésteres. Uma maneira de superar essas desvantagens das poliolefinas é a introdução de pequenas quantidades de grupos polares na cadeia polimérica.

2.2.2 Poliamidas

Poliamidas são, literalmente, polímeros que contém um grupo amida (-CONH-) como parte repetitiva na cadeia principal. As poliamidas são também conhecidas pelo termo *nylon*, porém este termo exclui as poliamidas do tipo proteínas, as resinas de poliamidas de baixo massa molar utilizadas em tintas, adesivos e revestimentos, bem como as poliamidas aromáticas (aramidas), utilizadas como fibras de alto desempenho. A estabilidade térmica e a resistência à oxidação, à hidrólise e a solventes, além de outras propriedades químicas, dependem de cada poliamida especificamente [25].

Os métodos mais comuns de obtenção das poliamidas incluem a reação de diácidos e diaminas, como o ácido adípico e hexametileno diamino, produzindo o nylon-6,6, enquanto que a reação de polimerização por abertura de anel, como no caso do nylon-6 (obtido por abertura de anel da ϵ -caprolactama) [26,27].

As poliamidas alifáticas são, geralmente, 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 carbono no diácido e o da esquerda o número de carbonos na diamino de origem. Quando as poliamidas vêm seguidas de somente um número é porque são formadas a partir dos aminoácidos ou lactamas correspondente.



Nylon 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 [28].

O alto nível de cristalinidade de algumas poliamidas (em torno de 50%) é o resultado de sua regularidade estrutural e do grande número de grupos funcionais amida, que permitem a formação de ligações de hidrogênio, as quais aumentam a interação entre as moléculas e promovem seu ordenamento. Uma homopoliamida como o nylon 6,6, por exemplo, que é estruturalmente regular e tem uma alta frequência de grupos amida, mostra uma elevada temperatura de fusão (250-260°C) e rapidamente recristaliza quando resfriada a partir do estado fundido [29].

O nylon é importante em virtude de sua baixa massa específica, pequena velocidade de combustão, resistência térmica e química, flexibilidade e resistência à abrasão. Os nylons foram desenvolvidos após pesquisas de *Carothers*, e foram introduzidos no mercado em 1938, na forma de fios para pincéis, escovas e fibras para tecidos finos. As aplicações são numerosas e incluem pneumáticos, engrenagens, gaxetas, revestimentos de fios metálicos e cabos, tubos e vasilhas para aerossóis, além de tecidos [30]. 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 [25].

A água age como plastificante para o PA6, tendendo a diminuir o número de pontes de hidrogênio entre suas moléculas, reduzindo assim as forças intermoleculares. À medida que uma maior quantidade de água é incorporada, os efeitos tornam-se mais pronunciados.

A absorção preferencial de água na PA6 ocorre em função da possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos oxigenados (carbonila) da cadeia polimérica. Este feito também é observado para poliuretanas e plásticos à base de celulose.

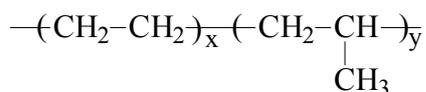
Quando absorvem água as poliamidas são plastificadas e como consequência destas boas propriedades, peças moldadas de poliamidas vêm sendo bastante utilizadas nas indústrias mecânica e elétrica bem como em artigos de construção. No setor automobilístico, as poliamidas constituem os polímeros de engenharia mais empregados; resinas a base de poliamidas têm sido empregadas na parte interior e exterior de veículos bem como em substituição a peças do motor originalmente fabricadas em metal.

Para algumas aplicações mais específicas, entretanto, poliamidas apresentam algumas deficiências que limitam a sua utilização. Exemplo disso é a sua alta sensibilidade ao entalhe, ou seja, poliamidas apresentam baixa resistência ao impacto, além de apresentarem comportamento de fratura frágil em baixas temperaturas.

2.2.3 Borracha etileno-propileno (EPR)

As borrachas etileno-propileno são caracterizadas por sua excelente resistência ao calor, oxidação, ozônio, agentes do tempo (chuva, vento, sol). Como elastômeros apolares, eles possuem uma boa resistência elétrica, bem como resistência a solventes polares, como água, ácidos, cetonas e alcoóis.

Amorfos ou com baixo grau de cristalinidade os EPR's têm excelente flexibilidade em baixas temperaturas com transição vítrea próxima a -60°C . São sintetizados pela polimerização do etileno com propileno. As propriedades do EPR são similares àquelas da borracha natural, sendo usado como modificador do impacto para plásticos e pneus, também é utilizado como isolantes em fios de alta tensão,



Etileno - Propileno Borracha (EPR)

2.3 Compatibilização de blendas imiscíveis

As blendas de polímeros imiscíveis apresentam alta tensão interfacial e pobre adesão entre as fases, resultando em propriedades mecânicas inadequadas. Para promover as propriedades nesse tipo de blendas, uma série de compostos denominados de agentes compatibilizantes têm sido utilizados [2,33-35].

O agente compatibilizante é uma espécie que torna a mistura polimérica menos incompatível, e não uma espécie que leva à formação de uma mistura molecularmente homogênea. Atua na interface das duas fases imiscíveis como surfactante polimérico, reduzindo a tensão interfacial e promovendo a adesão entre as fases dos polímeros [5,36,37]. Em alguns casos, uma pequena quantidade de agente compatibilizante, como 0,5 a 2% em massa, é o suficiente para a estabilização das fases.

Um agente compatibilizante efetivo modifica a morfologia e a adesão interfacial na blenda por [5,34]:

- reduzir a tensão interfacial;
- permitir uma dispersão mais fina;
- aumentar a estabilidade com relação à segregação das fases;
- resultar em melhor adesão interfacial.

A compatibilização de polímeros imiscíveis é promovida através de copolímeros em bloco ou grafitizados, que possuem segmentos capazes de interações e/ou reações químicas com os componentes da blenda [5,7,34,36]. Os agentes compatibilizantes

penetram em ambas as fases de uma blenda polimérica imiscível. Na Figura 2.5 é mostrado um exemplo, onde se assume que o segmento A do copolímero em bloco ou graftizado é idêntico ao polímero A e o segmento B idêntico ao do polímero B. Assim, os segmentos que interagem em cada fase promovem a diminuição da tensão interfacial e o aumento da adesão entre as fases, conseqüentemente levando a uma uniformidade dos domínios dispersos [10].

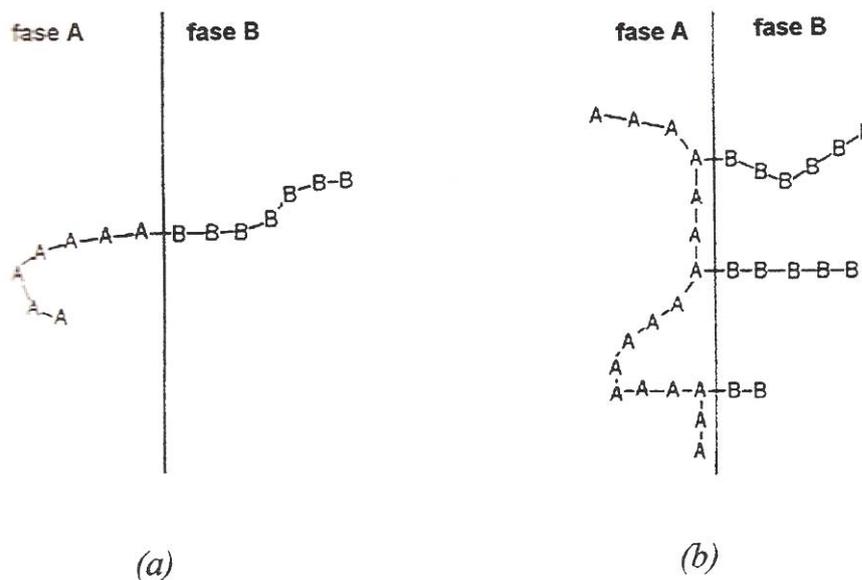


Figura 2.5 – Inserção do agente compatibilizante nas fases A e B da blenda polimérica: (a) copolímero em bloco, (b) copolímero graftizado [10].

São duas as possibilidades de utilização destes copolímeros em bloco ou graftizados, eles podem ser adicionados na mistura imiscível ou formados *in situ* durante o processamento da mistura. Na mistura eles se concentram na interface [5,9,36,38].

O primeiro método de compatibilização envolve a adição de um terceiro componente, com segmentos que possam interagir ou que possuam miscibilidade com um ou com ambos os componentes da mistura [39]. Para blendas dos polímeros A e B, o copolímero pode ser do tipo C-D, onde C deve ser miscível no polímero A, mas imiscível no polímero B e o bloco D deve ser miscível no polímero B, mas imiscível no polímero A [5].

O segundo método para a compatibilização é conhecido como compatibilização reativa, que é obtida através do processamento reativo. Neste método, o agente compatibilizante é produzido *in situ* durante o processamento da mistura em estado fundido, através da reação entre grupos dos compostos da blenda, formando um copolímero graftizado ou em bloco. Portanto, o objetivo consiste em criar condições para ocorrer reações químicas entre os componentes da mistura [5].

A literatura [40] mostra que grupos altamente reativos, como anidrido maleico (MA), são os melhores compatibilizantes para poliolefinas e misturas com poliamida-6 (PA6) quando comparados a dietilmaleato, glicidil, metacrilato e etileno-vinil acetato. Processos convencionais como extrusão são empregadas na preparação do compatibilizante.

2.4 Processo reativo

A extrusão é uma das técnicas de processamento de polímeros mais largamente utilizada. O processo de extrusão de polímeros consiste na obtenção de produtos conformados por meio da passagem do material fundido através de uma matriz, formando, após a sua solidificação, um produto de seção transversal constante. O processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, pressão e temperatura [41,42].

O processo reativo, também chamado de extrusão reativa, consiste no desenvolvimento de reações químicas durante o processo de extrusão dos polímeros. Neste caso, o equipamento de extrusão é utilizado como um reator químico, e não somente como uma ferramenta de processamento [43].

A extrusora pode ser considerada como um reator horizontal com uma ou duas roscas internas que promovem a mistura dos reagentes no estado sólido, fundido ou, menos frequentemente, no estado líquido [43].

A maioria das blends conhecidas é imiscível e quando sofrem extrusão, um dos componentes formará uma fase dispersa na matriz contínua do outro componente. A fase contínua dependerá da quantidade relativa e da viscosidade dos polímeros envolvidos, sendo que o polímero mais viscoso geralmente forma a fase dispersa [9].

O processo reativo apresenta como vantagens o 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 consistem 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 [28].

Os requisitos para a compatibilização através da formação de ligações covalentes ou iônicas no processamento reativo são os seguintes [5,9]:

- mistura eficiente dos componentes da blenda para a obtenção de uma morfologia adequada, isto é, uma fase bem dispersa;
- funcionalização 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.

2.4.1 Funcionalização de polímeros

As poliolefinas funcionalizadas ou graftizadas podem ser utilizadas como agente compatibilizante de misturas poliméricas imiscíveis, que tem a função de reduzir a tensão interfacial e promover a adesão entre as fases dos polímeros. Este método é utilizado pela sua simplicidade e seu baixo custo [44]. Esse processo tem sido muito utilizado para introduzir grupos reativos na cadeia da poliolefina. As poliolefinas podem ser funcionalizadas com monômeros de anidrido maleico, metacrilato de glicidila e ácido acrílico. Entre outros, o anidrido maleico é o monômero mais utilizado na funcionalização de poliolefinas, como por exemplo, na funcionalização do polipropileno (PP) [24,45-47].

A reação de funcionalização dos polímeros no estado fundido e na extrusora reativa geralmente envolve a utilização de um iniciador de radical livre. Os sistemas mais usados para reação de funcionalização são compostos por um peróxido, um monômero ou uma mistura de monômero e a poliolefina [9,28]. Na primeira etapa de

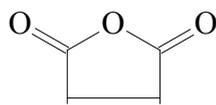
reação ocorre a decomposição térmica do iniciador, gerando os radicais livres. O radical livre formado abstrai um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, produzindo o macroradical. Entretanto, nas poliolefinas poderá ocorrer além da graftização do monômero, reações laterais de degradação ou reticulação [48].

2.4.2 Funcionalização do PP com MA

O polipropileno (PP) é um dos mais importantes polímeros com grande utilização no mercado e amplamente usado em várias aplicações, porém a sua apolaridade limita sua aplicação [49]. A apolaridade das estruturas alifáticas é responsável pela baixa capacidade das poliolefinas em estabelecer interações moleculares. Assim, é necessária a introdução de uma pequena quantidade de grupos polares na cadeia do polímero, conferindo algumas propriedades desejáveis ao polímero e expandido suas aplicações.

O anidrido maleico (MA) é a molécula polar mais comumente utilizada na funcionalização do polipropileno e de outras poliolefinas devido à alta reatividade do grupo anidrido e também devido à estabilidade térmica dos produtos obtidos.

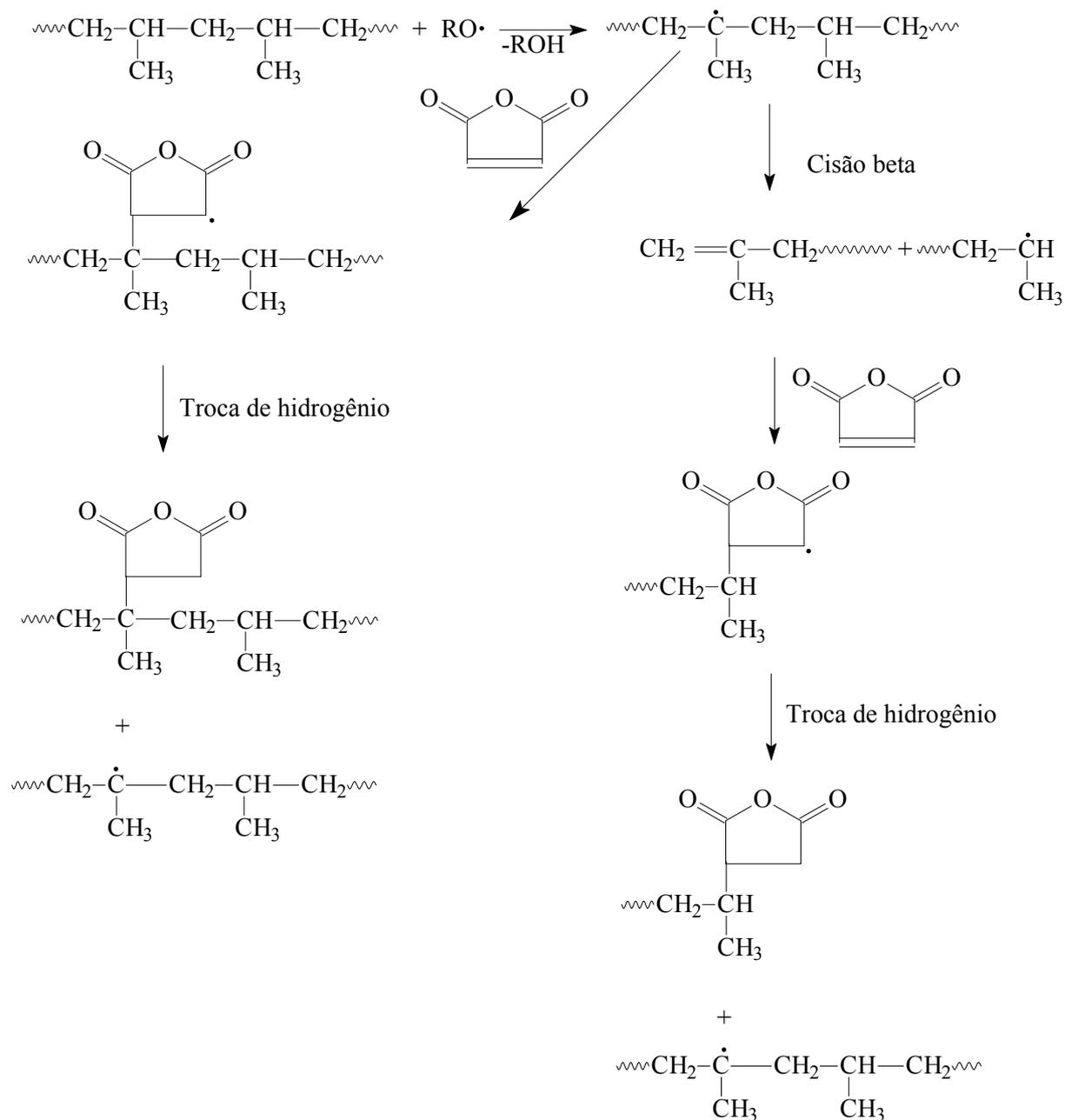
A estrutura do monômero anidrido maleico (MA) apresenta ligações conjugadas C=C e C=O que podem participar de reações químicas juntas ou separadas [41]. É suscetível a reações de abertura de anel e adições na dupla ligação. Quando dissolvido em água, o MA hidrolisa rapidamente, formando ácido maleico [50]. Portanto, quando é armazenado, o MA pode hidrolisar lentamente pela umidade, sendo necessária uma purificação por destilação, sublimação ou recristalização. A estrutura do anidrido maleico é mostrada abaixo.



Anidrido Maleico (MA)

A reação abaixo mostra o mecanismo de graftização do PP com MA. O radical do peróxido abstrai o hidrogênio do carbono terciário, formando o macroradical. Esse macroradical pode adicionar ao anidrido ou pode sofrer cisão β passando a existir então,

a competição entre a funcionalização do monômero na cadeia de PP e a cisão β das moléculas. Após a quebra de cadeia o macroradical se adicionará ao anidrido MA a importância destes dois processos depende da concentração de MA e da temperatura da reação [28].



Mecanismo de funcionalização do PP com MA [51].

2.4.3 Funcionalização do EPR com MA

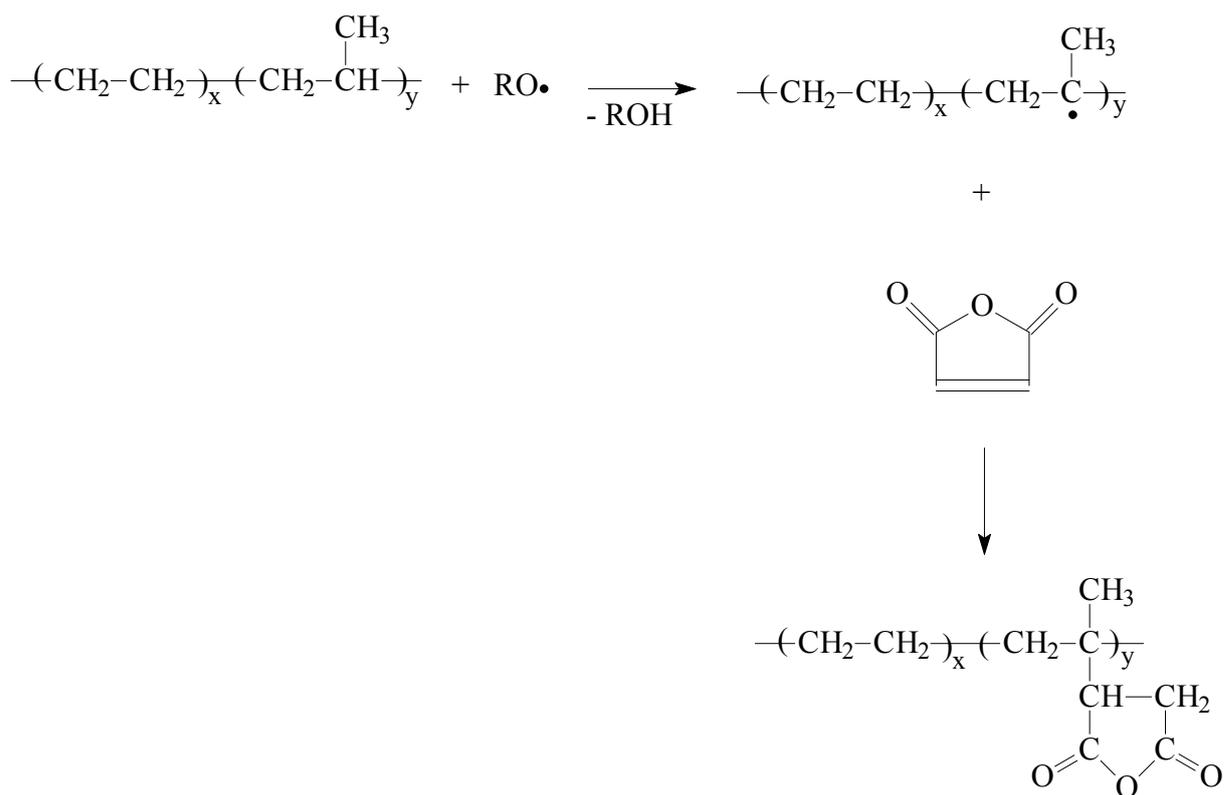
O copolímero de etileno-propileno (EPR ou EPDM) é um material de características elastoméricas utilizado como modificador de impacto para o PP em pára-choques de automóveis.

A literatura descreve a funcionalização do EPR com diferentes moléculas vinílicas: anidrido maleico (MA), ácido acrílico, viniltrimetoxisilano, metacrilato de metila, maleato de dibutila, fumarato de dietila e anidrido itacônico [52].

A inserção de moléculas polares nas cadeias do EPR exerce um profundo efeito nas propriedades mecânicas do polímero, pelo menos à temperatura ambiente, aumentando assim, a resistência ao impacto.

Durante a funcionalização do EPR podem se formar macrorradicais secundários e terciários, sendo que a proporção entre ambos depende de sua estabilidade relativa (terciários > secundários) e de sua concentração no polímero.

A reação do EPR com o anidrido maleico leva à adição de grupos anidrido succínico às cadeias, além de resultar em materiais com melhores características adesivas. As borrachas funcionalizadas com anidrido maleico podem ser empregadas como aditivos de óleos lubrificantes: enquanto que a cadeia de carbonos ajuda a melhorar o índice de viscosidade, os grupos succínicos reagem com álcoois e aminas, de modo a fornecer características dispersantes ao aditivo. Outra aplicação importante desses materiais é na obtenção de elastômeros termoplásticos, pois os grupos anidrido succínico produzem locais para geração de reticulações termicamente reversíveis [53]. À temperatura ambiente, a formação de ligações de hidrogênio ou o acoplamento com substâncias iônicas (por exemplo, sais de zinco ou cálcio) fornecem boas propriedades a esses elastômeros não convencionalmente curados. Outras aplicações incluem a modificação das propriedades de impacto de termoplásticos rígidos, tais como nylons e poliésteres e a preparação de compósitos de PP e cargas com propriedades retardantes de chama [53].



Mecanismo de funcionalização do EPR com anidrido maleico (MA)

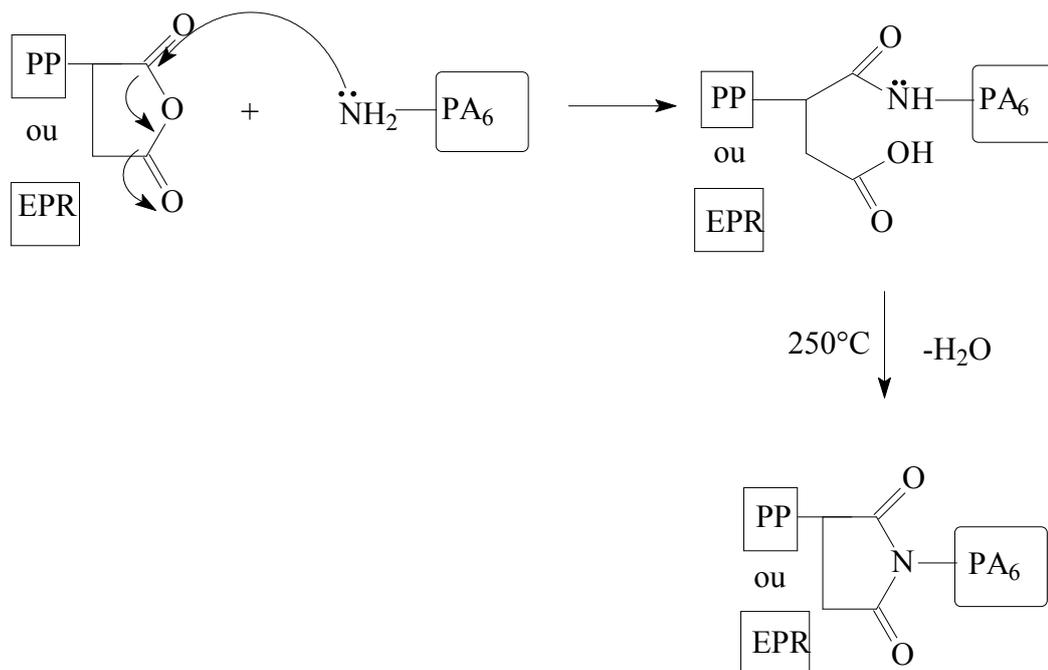
2.5 Blendas poliolefinas e poliamidas

As poliolefinas e poliamidas são duas classes importantes de polímeros comerciais. Porém, a mistura direta da poliamida e das poliolefinas produz misturas incompatíveis que exibem propriedades inadequadas para o seu uso [54]. A extrusão da poliamida com poliolefinas funcionalizadas com anidrido de maleico, ácido acrílico, ou com outros tipos de grupos funcionais, por exemplo, grupos epóxidos, podem conduzir à formação de copolímeros graftizados de poliolefinas/poliamida que agirão como agente compatibilizante. O sucesso deste processo depende da concentração dos grupos terminais da poliamida os quais reagirão com o grupo polar introduzido na poliolefina [54].

Blendas de polipropileno (PP) e poliamida (PA) receberam grande atenção nos últimos anos [13,24,33,35,45-47,54,55-58] Estas blendas, quando corretamente compatibilizadas, podem combinar algumas das melhores características de ambos os materiais. A poliamida oferece alta resistência mecânica e excelente resistência a

líquidos orgânicos, calor, abrasão e ao desgaste. Entretanto, sua tendência a absorver umidade em equilíbrio com o meio ambiente, geralmente reduz sua estabilidade dimensional e resistência ao impacto. Por outro lado, o PP se caracteriza pela resistência à umidade, alta alongação, e baixo custo; no entanto, o PP possui baixa resistência mecânica, química e ao calor. Misturas de PP e PA6 fornecem uma alternativa para produzir materiais de baixo custo com um balanço de propriedades que aliem resistência à umidade e a solventes e boas propriedades mecânicas. Essas misturas encontram aplicações no mercado de embalagens e também de componentes automotivos [13,57,59]. Contudo, ambos polímeros são imiscíveis devido à diferença de polaridade, formam um sistema heterogêneo com alta tensão interfacial, baixa adesão entre as fases e como consequência propriedades mecânicas pobres que são inadequadas para sua utilização industrial [2, 25,38].

O PP funcionalizado com anidrido maleico (MA) é usado como agente compatibilizante nestas blendas. Nos últimos anos, o glicidil metacrilato (GMA) também foi usado como monômero enxertado em poliolefinas [54]. A compatibilização ocorre pela formação do copolímero graftizado através da ligação do grupo anidrido na cadeia do PP e o grupo terminal amino da poliamida [2,13]. Como consequência da compatibilização há redução na tensão interfacial que leva a uma fina dispersão do componente em menor quantidade na blenda [33]. A estabilidade da morfologia destas blendas depende de muitos fatores, entre os quais as propriedades interfaciais e as reológicas. O polímero que forma a fase contínua depende da quantidade relativa e da viscosidade dos componentes envolvidos.



Reação do PP [55] ou EPR [60] graftizado com MA com os grupos funcionais amino da PA6.

Chow e colaboradores [60] estudaram o efeito do compatibilizante EPR-MA nas propriedades da blenda PA6/PP (70/30%) na obtenção de nanocompósitos, mostrando que a incorporação do EPR-MA para obter nanocompósitos melhorou a dureza e reduziu a ductilidade como o esperado, devido a sua esfoliação/intercalação. A adição do compatibilizante EPR-MA na blenda diminuiu o valor do MFI e aumentou a força e os parâmetros de ductilidade. Isto foi atribuído à geração de uma graftização no polímero (PA6gEPR) que formou uma interfase entre PA6 e PP. Os autores também observaram que o módulo de armazenamento, cisalhamento e de perda da blenda PA6/PP aumentou com a formação dos nanocompósitos e que este efeito foi mais pronunciado quando EPR-MA foi adicionado. A incorporação do compatibilizante EPR-MA facilitou a dispersão dos nanocompósitos dentro da matriz PA6/PP, mais exatamente na fase rica PA6.

Wang [61] apresentou uma estratégia efetiva para compatibilização de poliolefinas (PP, PE), polímeros de estireno (PS, ABS) e plásticos de engenharia (PA, PC). Comparando o PP-MA com PP-PS e a mistura deles, o PP-(MA-co-PS) é um compatibilizante mais efetivo para blendas ternárias como no caso da blenda

PP/PA6/PS, isto é devido à formação do copolímero de PP-g-PA6 na fase PP/PA6 e aumentando a afinidade química com o homopolímero de PP/PS. Assim, a blenda PP/PA6/PS compatibilizada com PP-(MA-co-PS) apresenta uma melhora nas propriedades mecânicas, melhor dispersão e adesão interfacial. Além disso, esta estratégia pode ser estendida facilmente para a compatibilização de sistemas ternários como PP/PA/SBS, PE/PA/PS, PP/PC/PS.

2.6 Blendas poliamidas e elastômeros

A aplicação de alguns polímeros, incluindo as poliamidas, fica limitada pelas características e desempenho sob impacto nas condições de temperatura ambiente. Esta situação se agrava, principalmente para temperaturas de utilização abaixo de 0°C. Uma maneira de contornar esta limitação é preparar blendas poliméricas, em que um dos componentes é um elastômero. Nos últimos anos tem sido estudada a utilização de elastômeros como modificadores de impacto de poliamidas para aplicações específicas. Existem diversos parâmetros que devem ser observados para se obter sucesso na tenacificação da poliamida através de mistura com elastômeros. Estes requerimentos são de fundamental importância na obtenção de blendas comercialmente viáveis e capazes de atender as exigências para a sua utilização como material de engenharia [62].

Na obtenção de blendas com alta resistência ao impacto, a fase elastomérica deve estar na forma de partículas dispersas na matriz da poliamida. Desta forma, as partículas da borracha devem aderir à matriz para uma melhor transferência de tensão durante a ruptura. A adesão satisfatória é geralmente obtida através da formação de ligações químicas entre a matriz e a fase da borracha. Interações físicas também podem produzir adesão adequada [62]. As partículas da borracha além de aderirem à matriz da poliamida também devem possuir tamanhos relativamente pequenos, na ordem de 0,1µm a 2µm, e estarem uniformemente distribuídas para a obtenção de alta resistência ao impacto [62].

Barra e colaboradores [63] avaliaram o efeito da adição de EPDM com 0,4% de anidrido maleico e EPM com 0,7% de anidrido maleico em blendas imiscíveis de PA6/EPDM e PA6/EPM sobre as propriedades micro e macroscópicas. Eles chegaram à conclusão que adição do elastômero graftizado com anidrido maleico às blendas

binárias PA6/EPDM aumentaram a homogeneidade da dispersão dos domínios de EPDM na matriz PA6, com a redução do tamanho dos domínios e formação de um copolímero na interface. Este copolímero resultante da reação do grupo amino da PA6 com o anidrido maleico do agente compatibilizante induz mudanças na morfologia das blendas e na adesão interfacial matriz/domínio as quais influenciam nas propriedades mecânicas, ou seja, na resistência ao impacto Izod e no comportamento tensão-deformação.

Puyvelde e colaboradores [64] estudaram a compatibilização de blendas PA6/EPR com 30% de PA6 e com diferentes concentrações de compatibilizante EPR-MA (0, 1, 2,5, 5, 10, 20%). Eles observaram que a presença do compatibilizante produz dois efeitos nas blendas: o tamanho da fase dispersa é significativamente reduzido quando a concentração de compatibilizante é aumentada e a distribuição no tamanho das partículas fica estreito. Também foram comparadas as viscosidades das blendas com e sem compatibilizante através de uma análise reológica realizada num reômetro capilar. Para as duas composições investigadas a presença do compatibilizante claramente aumentou a viscosidade, indicando que o copolímero graftizado formado na interface parece aumentar a fricção interfacial. A adição de uma quantidade substancialmente pequena (1%) de compatibilizante aumentou a viscosidade, mas concentrações maiores que essa não aumentaram significativamente a viscosidade das blendas. Mesmo assim, aumentando a quantidade de compatibilizante além de 1%, as partículas ainda diminuíram de tamanho. Estes resultados indicaram que a viscosidade em blendas compatibilizadas é mais sensível à adesão interfacial que ao tamanho da partícula em si.

A reação química entre PA6 e EPR-MA pode ser observada na página 25.

Capítulo 3

Parte Experimental

Este capítulo descreve os materiais utilizados neste trabalho, bem como os métodos empregados para o processamento e caracterização das blendas poliméricas.

3.1 Polímeros, reagentes e solventes

Os polímeros utilizados neste trabalho são os seguintes:

- PP: Polipropileno comercializado sob código PPH 503, fornecido pela Braskem;
- PA6: poliamida-6 fornecida pela Companhia De Milus S.A. Ind. E. Com.;
- EPR: borracha etileno-propileno; copolímeros estatístico 1:1 em massa, sintetizado sem a presença do dieno, fornecido pela Companhia DSM – Elastômeros Brasil Ltda;
- PP modificado: polipropileno fornecido pela *Crompton Corporation* sob o nome e código de *Polybond 3002*;

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

- Anidrido maleico (MA): procedência Produtos Químicos Elekeiroz S.A., grau de pureza 99,5%;
- Nitrogênio: procedência *White Martins*, grau de pureza analítico, utilizado como gás inerte;
- Xileno: procedência Nuclear, grau analítico;
- Hidróxido de potássio: procedência *Merck*, grau de pureza PA;
- Luperox: peróxido 2,5 dimetil-2,5 bis (t-butil) hexano, procedência Auriquímica.

3.2 Reação de funcionalização do EPR

As reações de funcionalização da borracha propileno-etileno (EPR), em estado fundido, foram realizadas em Reômetro de torque *Haake PolyLab Systems*, equipado com Extrusora Haake modelo Rheomex PTW 16/25, rosca dupla com L/D=25. A extrusora foi calibrada com perfil de temperatura: 170, 175, 175, 180, 185, 190°C, velocidade de rotação dos rotores de 60rpm. Em seguida, EPR (cortado em pedaços) foi introduzido na extrusora por alimentador de sólidos, pela alimentação de líquidos foi introduzido o anidrido maleico (MA), Luperox e antioxidante, previamente misturados. A massa total de reagentes utilizados nas reações foi de 250g. As concentrações utilizadas foram 0,1% em massa do iniciador Luperox e 1% em massa do MA e de 0,05% em massa do Luperox e de 0,5% em massa do MA.

3.3 Obtenção das blendas poliméricas

O componente PA6 foi previamente seco em estufa a vácuo, durante cinco dias ou até massa constante. A temperatura de secagem utilizada foi de 80°C.

As blendas PP/PA6 (70/30%) e PP/PP-MA/PA6 (65/5/30%) em massa foram produzidas em duas extrusoras diferentes: uma Extrusora Haake modelo Rheomex PTW 16/25, rosca dupla com L/D=25 e outra Extrusora Haake modelo CTW100p, rosca dupla. Os polímeros foram adicionados através de dois alimentadores de sólidos, previamente calibrados. Juntamente com o PP foi adicionado 5% em massa do agente

compatibilizante PP-MA e nas blendas processadas em extrusora CTW100p foram adicionados 2% em massa de antioxidante.

O perfil de temperaturas utilizado na Extrusora Haake modelo Rheomex PTW foi: 220, 225, 230, 230, 235, 235 °C e velocidade de rotação dos rotores de 50rpm. Para a Extrusora Haake modelo CTW100p foi utilizado o perfil de temperaturas: 220, 225, 230, 235°C e velocidade de rotação dos rotores de 40rpm. Após a mistura, as blendas foram armazenadas sob vácuo para evitar absorção de umidade.

O PP puro também foi processado em ambas as extrusoras para que as condições de processamentos fossem iguais.

Antes do processamento final das blendas PA6/EPR (70/30%) e PA6/EPR-MA/EPR (70/5/25%) houve uma tentativa de processá-las em extrusora. Este processo foi descartado visto que houve uma dificuldade no transporte da borracha dentro do sistema de alimentação da extrusora. Assim, as blendas foram processadas em Reômetro de torque Haake PolyLab a 240°C, com módulo misturador interno fechado com capacidade total de 69 cm³, denominado de Câmara de Mistura. Inicialmente a Câmara de Mistura foi aquecida e saturada com gás inerte. A velocidade de rotação dos rotores foi ajustada para 50rpm. O PA6, EPR e o agente de compatibilização (EPR-MA), quando empregado, foram misturados e introduzidos na câmara onde permaneceram durante 5 minutos. Após o processo de mistura, o sistema foi resfriado a 180°C e os materiais foram retirados e colocados sob vácuo para evitar absorção de umidade.

A massa total utilizada foi de 48g, que corresponde a 70% de ocupação do volume interno da Câmara de Mistura.

3.4 Caracterização

3.4.1 Funcionalização do EPR com MA

O copolímero de etileno-propileno (EPR) foi funcionalizado em Extrusora Haake Rheomex PTW utilizando concentrações de anidrido maleico (MA) de 1% e

0,5% em massa e de 0,1% e 0,05% em massa do iniciador *Luperox*. Após as reações, os produtos foram cortados em pequenos pedaços.

Algumas amostras dos polímeros funcionalizados foram submetidas à hidrólise e, posteriormente, tituladas com solução etanólica de hidróxido de potássio (KOH), à quente.

A conversão foi calculada da seguinte maneira:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{F(\text{g\%})}{\text{MA empregado (g\%)}} \times 100 \quad (3)$$

onde F representa o teor de anidrido maleico no EPR.

3.4.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises em DSC foram realizadas em equipamento *Perkin-Elmer* DSC-4. Os filmes foram feitos em prensa hidráulica a uma temperatura de 235°C para as blendas e PA6 e 180°C para os filmes de PP e EPR.

Para as blendas compostas de PP e PA6 aproximadamente 6 mg das amostras foram colocadas em painéis de alumínio e submetidas ao aquecimento até 260°C para as blendas e PA6 e 180°C para o PP, a uma velocidade de 10°C/min, mantidas nesta temperatura por 5min e resfriadas até 60°C, a uma taxa de 10°C/min. Para as blendas de PA6 e EPR a amostra foi resfriada até -120°C. Os termogramas foram registrados durante o segundo ciclo de aquecimento e resfriamento.

Esta técnica fornece valores de calor de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c), temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) e do grau de cristalinidade (X_c) das amostras. O grau de cristalinidade foi calculado de acordo com a relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^\circ} \cdot 100 \quad (4)$$

onde ΔH_m é o calor de fusão da substância pura com 100% de cristalinidade, sendo, $\Delta H_{m,PP}^\circ=190$ J/g e $\Delta H_{m,PA6}^\circ=230$ J/g e w a fração em massa do composto respectivo da blenda.

Para amostras com alta cristalinidade e picos finos, como no caso do PP, a imprecisão na medida do grau de cristalinidade, obtida por DSC, é de aproximadamente 10%, enquanto que para os picos largos, como das PA6, a imprecisão fica em torno de 20%. [54]

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram executadas em um microscópio *JEOL*, modelo JSM 5800, com tensão de aceleração de 20kV. A técnica se baseia na incidência, sobre o material, de um estreito feixe de elétrons onde são liberados elétrons secundários que são captados por um detector para formar a imagem.

As amostras foram preparadas a partir de corpos de prova obtidos em prensa, os quais foram imersos em nitrogênio líquido durante 1h, e posteriormente fraturados por impacto. As superfícies fraturadas foram recobertas com uma camada de ouro, através de um processo de *sputtering*, para torná-las condutoras e posteriormente foram analisadas.

3.4.4 Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)

As análises termodinâmico-mecânicas foram realizadas no DMA 2980 TA Instruments. O método utilizado para as blendas compostas pelo PP e PA6 foi o *multi-frequency - Clamp Tension Film* de tensão – deformação, com temperatura variando de -30°C a 130°C com aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e frequência de 1Hz. Os corpos de prova foram recortados de filmes prensados a uma temperatura de 235° para as blendas e para a PA6 e de 180° para o PP.

Já o método utilizado para as blendas compostas de PA6 e EPR foi o *multi-frequency - Single Cantilever* de tensão, com temperatura variando de -80°C a 100°C com aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e frequência de 1Hz. Os corpos de prova foram moldados

em molde vazado de 4cm x 4cm a uma temperatura de 235° para as blendas e para PA6 e de 180°C para o EPR.

Esta técnica é utilizada para se obter 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.

Ensaio dinâmico-mecânico utiliza métodos que compreendem a variação da temperatura e/ou da frequência medindo-se a quantidade de energia armazenada (módulo de armazenamento) e a quantidade de energia dissipada (módulo de perda) na forma de calor pelo material. A razão entre os módulos de armazenamento e perda, denominada tangente de delta ($\tan \delta$), permite avaliar a diferença entre a componente elástica e viscosa do material em estudo. O módulo de armazenamento (E') corresponde à resposta elástica, sendo que quanto mais rígido for o material, maior será seu módulo de armazenamento. O módulo de perda corresponde à resposta viscosa, de maneira que quanto mais flexível maior o módulo de perda do material, e maior a sua capacidade de dissipar energia mecânica.

3.4.5 Análise reológica

As análises de reometria rotacional foram realizadas num reômetro rotacional ARES, *Rheometrics Scientific*, utilizando a geometria de pratos paralelos. Foram realizadas varreduras de deformações nas frequências de 1rad/s e 500 rad/s para determinar a região de comportamento viscoelástico linear do material. As deformações utilizadas variaram de 1% a 10%. Para a análise final da medida da viscosidade complexa (η^*) do PP, PA6, EPR e das blendas foram utilizadas frequências que variaram de 1rad/s a 500rad/s a uma temperatura de 235°C para as blendas e para PA6 e de 180°C para o PP e o EPR.

Os corpos de prova ou pastilhas foram preparados por prensagem, em prensa *Carver*, a 235°C para as blendas e PA6, e 180°C para PP e EPR.

Também foram realizadas medidas de índice de fluidez utilizando Plastômetro *CEAST Melt Flow Junior*, com peso de 2,16kg. Uma massa de polímero foi introduzida no orifício superior do aparelho, aguardando a fusão e o equilíbrio térmico, quando

então se iniciou o teste. Alíquotas de massa foram colhidas e pesadas em períodos de 60s, possibilitando assim a determinação do índice de fluidez (IF ou MFI, *melt flow index*), ou seja, a quantidade de massa que flui através da matriz do aparelho experimental no tempo de 10min. Unidade: $[g(10 \text{ min})^{-1}]$ ou $[dg.min^{-1}]$. Utilizou-se o procedimento experimental estipulado pela norma ASTM D1238. Foram feitas 10 medições de cada amostra.

3.4.6 Propriedades mecânicas

Os corpos de prova das amostras foram moldados por compressão em prensa hidráulica *Carver*. Aproximadamente 3g de amostra foram colocados em um molde vazado de 10cm x 10cm entre duas placas de alumínio. Este conjunto foi colocado na prensa na temperatura escolhida e sem pressão, durante 8 min, para a fusão do polímero. Após esta etapa, o conjunto foi submetido a uma pressão de 101,86Pa por 3min e, posteriormente, retirado das placas da prensa. As temperaturas de prensagem utilizadas foram de 180°C para o PP e de 230°C para o PA6 e para as blendas com e sem compatibilizante.

Os testes de tensão versus deformação foram feitos, à temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios, com célula de carga de 5000N e com velocidade de rotação de 30mm/min. Foram utilizados 5 corpos de prova de cada amostra.

3.4.7 Análise Estatística

Quando necessário, foi realizado o teste estatístico t para definir a significância da diferença entre médias de propriedades medidas para diferentes amostras. Utilizou-se um grau de confiança de 95% ($\alpha = 0,95$), considerando que a diferença entre as médias é significativa quando:

$$t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}.$$

onde t_{tabelado} é o valor da variável de referência na distribuição t de *Student* que gera uma probabilidade acumulada α com ν_D graus de liberdade e $t_{\text{calculado}}$ é definido como:

$$t_{\text{calculado}} = \frac{D}{S_D}$$

onde D é a diferença entre as médias amostrais \bar{x}_a e \bar{x}_b , S_D o desvio padrão da diferença entre as médias, dado por:

$$S_D = \sqrt{\left(\frac{S_a^2}{N_a}\right)} + \sqrt{\left(\frac{S_b^2}{N_b}\right)}$$

sendo S_a e S_b os desvios padrões amostrais e N_a e N_b os tamanhos das amostras a e b .

$$\nu_D = \left[\frac{(\omega_a + \omega_b)^2}{\frac{\omega_a^2}{N_a + 1} + \frac{\omega_b^2}{N_b + 1}} \right] - 2$$

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes aos polímeros puros e às blendas PP/PA6, PP/PP-MA/PA6, PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR.

4.1 Blendas PP/PA6

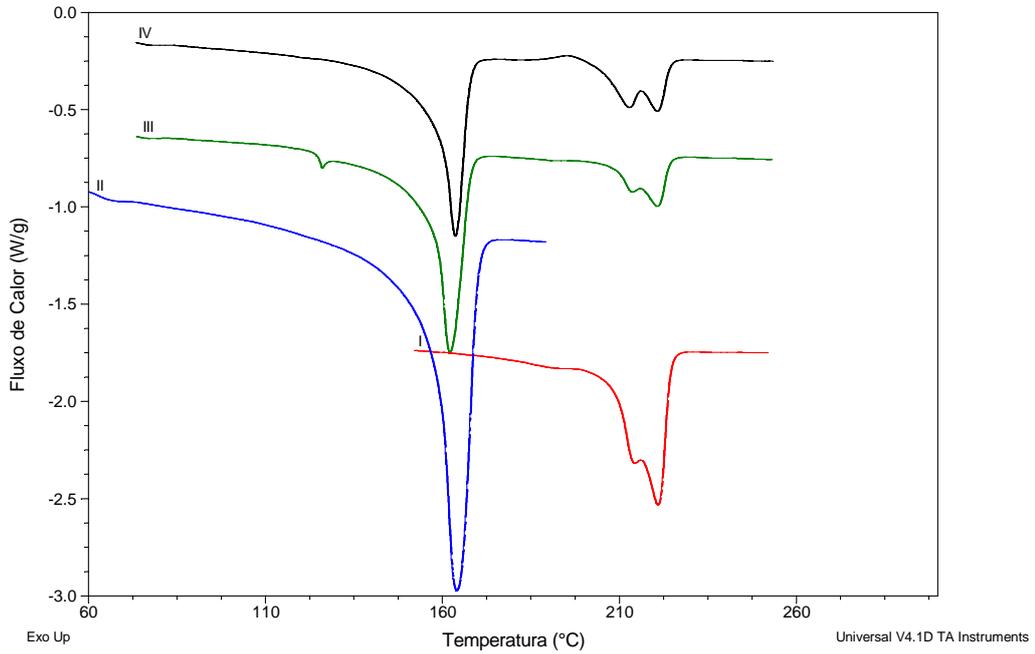
4.1.1 Comportamento térmico

Os termogramas de aquecimento e resfriamento obtidos para as blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas nas extrusoras Haake Rheomex PTW e Haake Rheomex CTW100p são mostrados nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

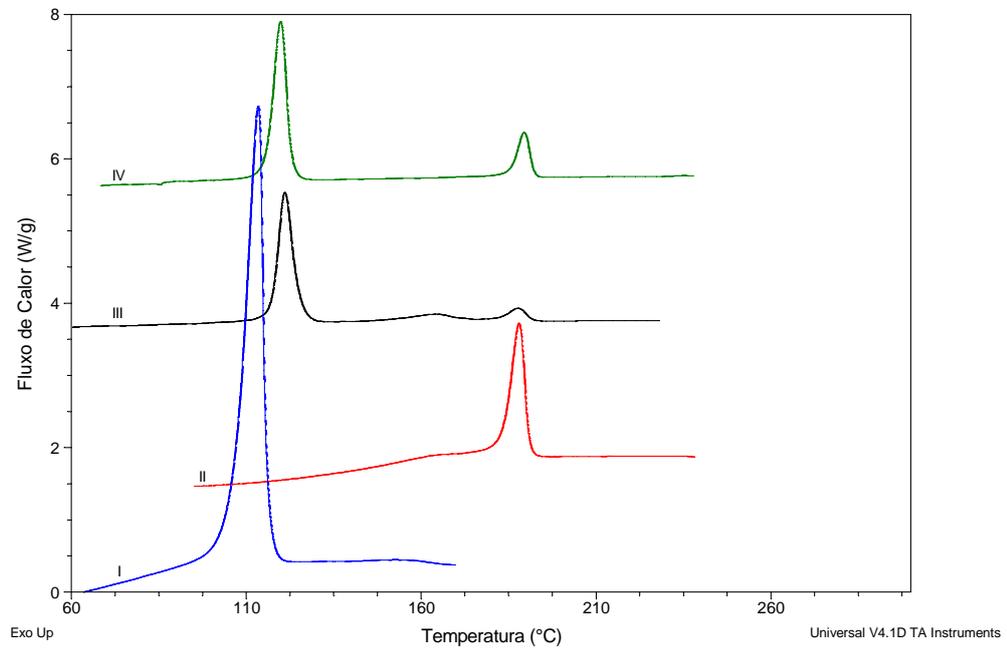
Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados dos graus de cristalinidade (X_c) e das temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) para os componentes puros e para as blendas obtidas pela análise de DSC. A cristalinidade foi calculada utilizando o valor extrapolado para a entalpia correspondente à fusão das amostras 100% cristalinas.

Tabela 4.1: Comportamento térmico dos componentes puros e das blendas processados em Extrusora PTW e Extrusora CTW100p.

PA6 (%)	PP (%)	PP-MA (%)	T_c (°C)		T_m (°C)		X_c (%)		Tipo de processamento
			PA6	PP	PA6	PP	PA6	PP	
100	-	-	188	-	220	-	30 ± 6	-	Sem processamento
-	100	-	-	116	-	163	-	53 ± 5	Sem processamento
0	100	-	-	115	-	164	-	48 ± 5	Extrusora PTW
30	70	-	189	120	221	162	31 ± 6	53 ± 5	Extrusora PTW
30	65	5	187	121	220	163	33 ± 6	51 ± 5	Extrusora PTW
0	100	-	-	116	-	165	-	43 ± 4	Extrusora CTW100p
30	70	-	190	120	220	163	29 ± 6	43 ± 4	Extrusora CTW100p
30	65	5	189	121	221	164	28 ± 6	49 ± 5	Extrusora CTW100p

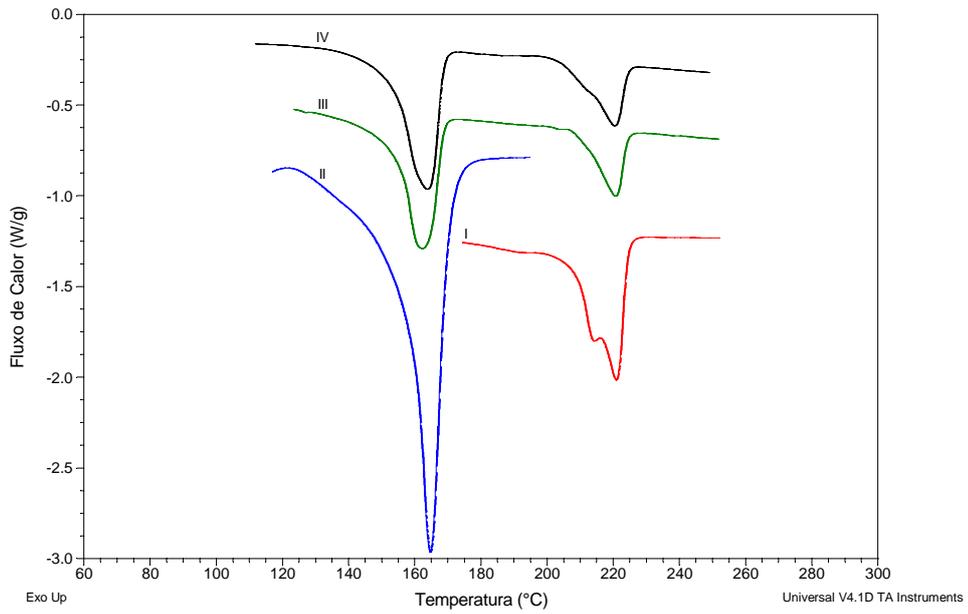


(a)

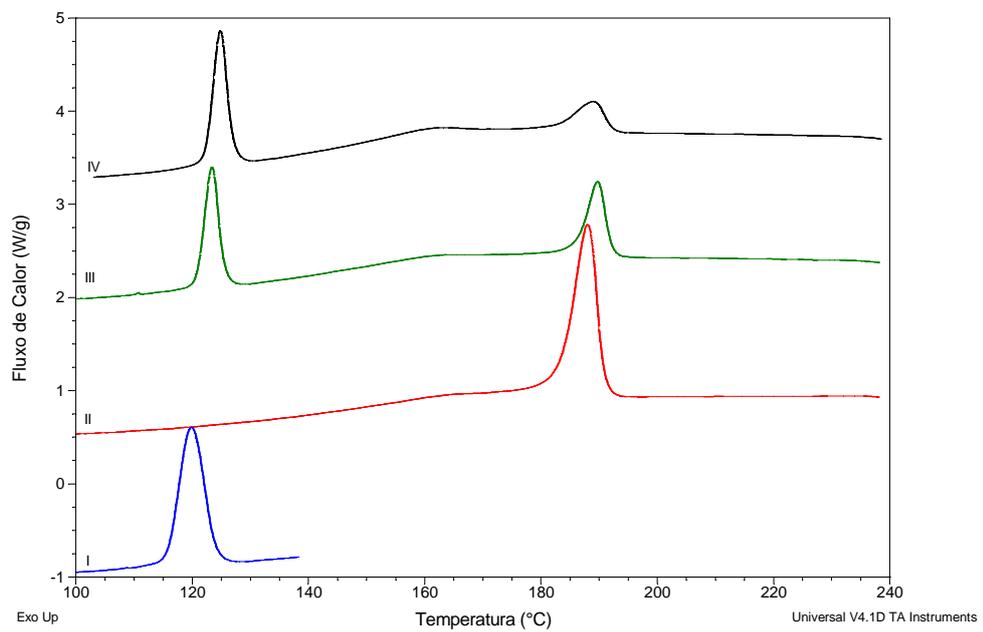


(b)

Figura 4.1 - Termograma de aquecimento (a) e resfriamento (b) dos componentes puros e das blendas: (I) PA6, (II) PP, (III) PP/PA6, (IV) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW.



(a)



(b)

Figura 4.2 - Termograma de aquecimento (a) e resfriamento (b) dos componentes puros e das blends: (I) PA6, (II) PP, (III) PP/PA6, (IV) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora CTW100p.

Podemos observar que a temperatura de fusão do polipropileno e as temperaturas de fusão e cristalização da poliamida-6 nas blendas não apresentam diferença significativa com relação aos componentes puros (Tabela 4.1).

O fato dos picos dos componentes da blenda apresentarem pouca alteração com relação às suas posições quando puros indica que os componentes das blendas fundiram e/ou cristalizaram em temperaturas diferentes, próximas às dos polímeros puros, e, portanto, que o nível de imiscibilidade manteve-se elevado mesmo com o uso do agente compatibilizante.

Também podemos verificar nos termogramas de aquecimento que a PA6 possui dois picos de temperatura de fusão (Figura 4.1 I, III, IV e 4.2 I). Estes dois picos são comumente encontrados em PA6 [56] e são atribuídos a duas formas cristalinas distintas, denominadas na literatura como α e γ . O pico com maior T_m corresponde à estrutura cristalina α e o pico com menor T_m corresponde à estrutura cristalina γ . Para os cálculos tanto das temperaturas de fusão como do grau de cristalinidade foram feitas médias destas duas formas cristalinas para um melhor entendimento dos resultados.

Por outro lado, as blendas processadas em Extrusora CTW100p apresentaram um alargamento nos picos da T_m (Figura 4.3) indicando uma menor perfeição dos cristais formados. Este alargamento dos picos pode ser apontado como a causa para que o pico referente à estrutura cristalina γ não apareça com uma boa definição nos termogramas das blendas processadas na Extrusora CTW100p.

Com relação ao grau de cristalinidade (X_c) da PA6, podemos observar que não houve uma variação significativa em nenhuma das blendas processadas em ambas extrusoras, mesmo com a adição de compatibilizante.

Também no caso do PP, não houve uma alteração significativa no grau de cristalinidade das blendas processadas nas duas extrusoras. Apesar de que na Extrusora CTW100p o grau de cristalinidade do PP na blenda PP/PP-MA/PA6 ($X_c = 49\%$) parece levemente maior com relação ao componente puro PP ($X_c = 43\%$) e à blenda PP/PA6 ($X_c = 43\%$), o emprego do teste t indica que esta diferença não é estatisticamente significativa.

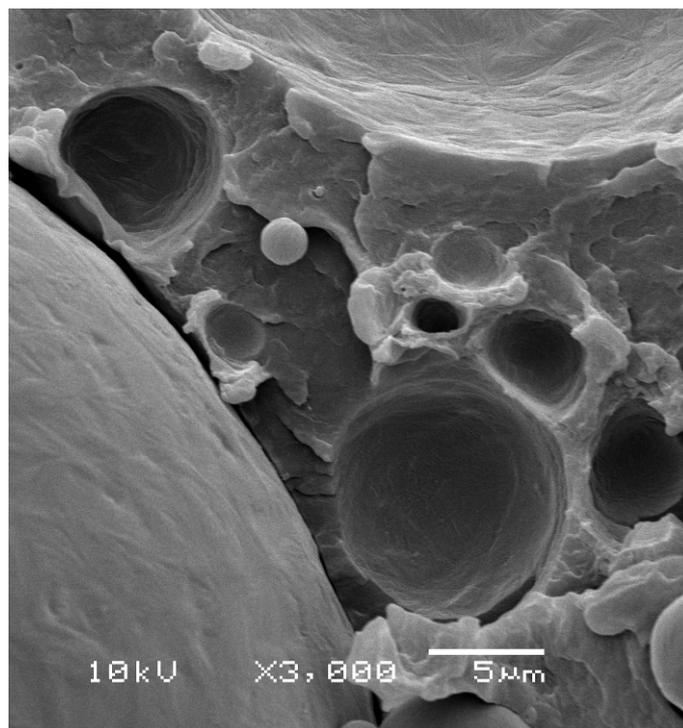
A diferença mais importante observada no comportamento térmico das blendas com relação aos componentes puros foi à alteração da T_c . Em todas as blendas produzidas observou-se o aumento da temperatura de cristalização do PP nas blendas, tanto nas processadas em Extrusora PTW com nas blendas processadas em Extrusora CTW100p (Figura 4.1b e 4.2b). Este aumento da T_c está provavelmente relacionado ao fato da PA6 ter uma maior temperatura de cristalização. Desta forma os cristais de PA6 podem agir como agentes nucleantes na cristalização do PP, facilitando a cristalização do PP em temperaturas maiores do que o componente puro.

4.1.2 Análise morfológica

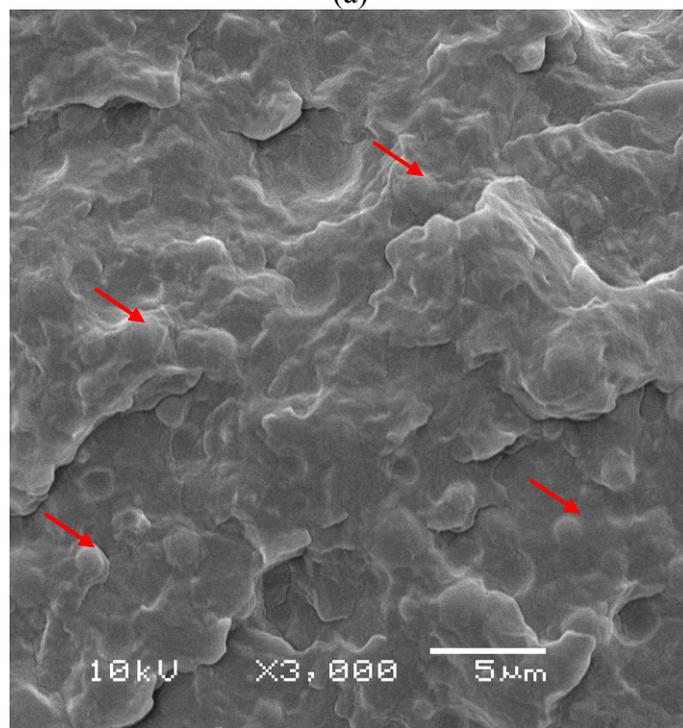
As fotomicrografias das blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas nas Extrusora Haake Rheomex PTW e CTW100p são mostradas nas Figuras 4.3 e 4.4 respectivamente. Essas figuras mostram que para as quatro situações estudadas obteve-se sistemas bifásicos, com a poliamida aparecendo na forma de domínios aproximadamente esféricos dispersos na matriz de PP.

As blendas binárias (Figura 4.3a e 4.4a) caracterizaram-se por apresentar domínios de maiores dimensões e menor nível de adesão entre as fases de domínio que as blendas ternárias (Figura 4.3b e 4.4b), conforme indicam os vazios provenientes da fratura na micrografia da Figura 4.3a ou a regularidade superficial das partículas de poliamida (Figura 4.4a). Como no caso das blendas ternárias a identificação dos domínios da fase dispersa pode ser um pouco mais difícil, devido ao seu tamanho e características superficiais, nas Figuras 4.3b e 4.4b alguns destes domínios estão indicados através de setas vermelhas.

A grande diminuição no tamanho da fase dispersa PA6 nas blendas ternárias e maior dificuldade de identificação dos domínios, que pode ser atribuída a um maior nível de interação entre a fase dispersa e a matriz, indicam a eficiência do MA como agente compatibilizante. [40]

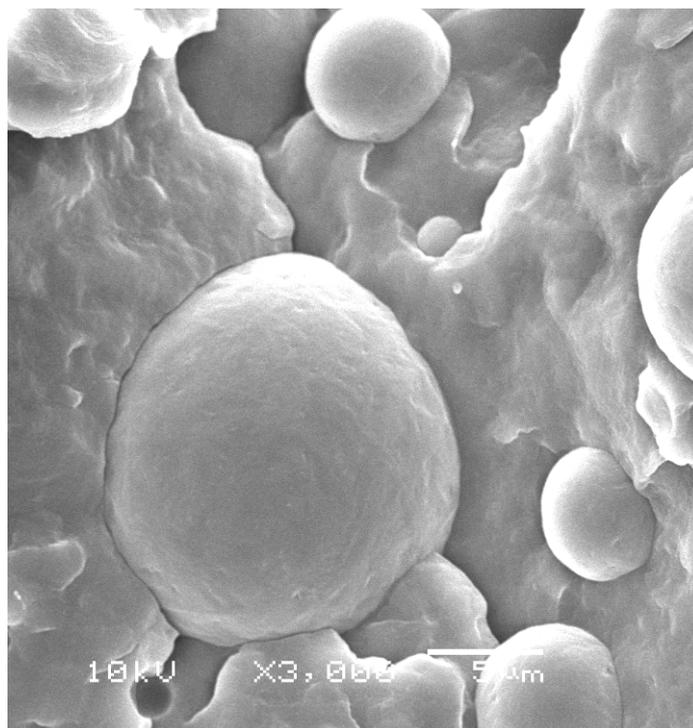


(a)

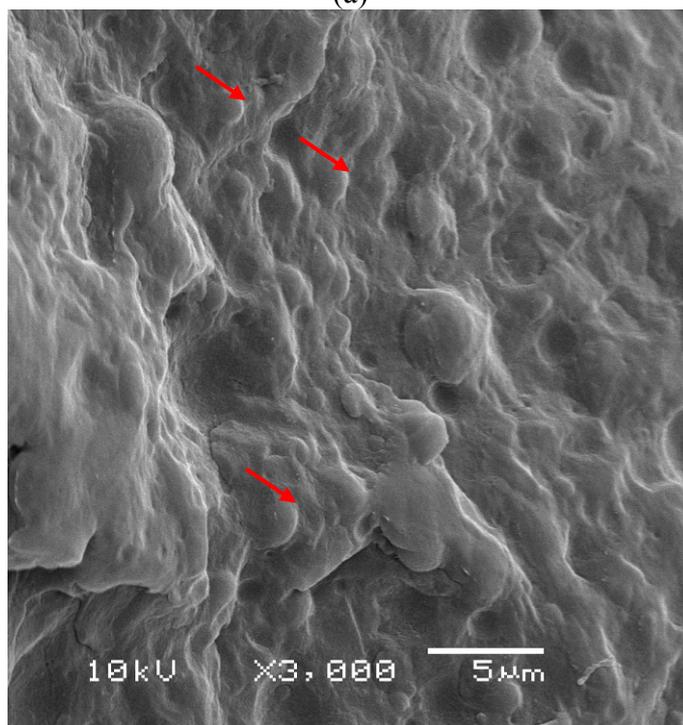


(b)

Figura 4.3 - Fotomicrografia das blendas: (a) PP/PA6 (b) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW.



(a)



(b)

Figura 4.4 - Fotomicrografia das blendas: (a) PP/PA6 (b) PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora CTW100p.

4.1.3 Comportamento reológico

Os resultados de índice de fluidez podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Índices de fluidez (IF) dos polímeros puros e das blendas processados em Extrusora PTW e Extrusora CTW100p.

Polímero	Tipo de processamento	Peso (kg)	Temp. (°C)	IF (g/10min)
Polipropileno (PP)	Sem processamento	2,16	235	3,5
	Extrusora PTW	2,16	235	14,01
	Extrusora CTW100p	2,16	235	4,6
Poliamida – 6 (PA6)	Sem processamento	2,16	235	32,60
PP/PA6	Extrusora PTW	2,16	235	12,05
	Extrusora CTW100p	2,16	235	9,42
PP/PP-MA/PA6	Extrusora PTW	2,16	235	5,74
	Extrusora CTW100p	2,16	235	4,21

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam o comportamento reológico dos componentes puros e das blendas processadas na Extrusora PTW e na Extrusora CTW100p.

A principal diferença verificada entre os resultados para as duas extrusoras está na menor viscosidade do PP e das blendas processadas na extrusora PTW, o qual também pode ser verificado pelos valores de IF da Tabela 4.2. Esse resultado indica nas condições de processamento utilizadas que a extrusora PTW teria levado a um maior nível de cisão de cadeias de PP, diminuindo sua massa molar.

Apesar desta diferença acentuada na viscosidade, observa-se que as características gerais do comportamento reológico das blendas são basicamente as mesmas para as duas extrusoras:

- i) as blendas apresentam comportamento pseudoplástico similar ao do PP puro;

ii) na região de baixa frequência a viscosidade das blendas é intermediária a dos componentes puros, enquanto que no extremo de altas frequências as propriedades das blendas atingem valores menores que a dos componentes puros.

iii) tanto na região de baixas como na região de altas frequências, o valor de G' é intermediário aos polímeros puros.

iv) em toda faixa de frequência há um desvio negativo com relação à mistura ideal, ou seja, $\eta_{blenda} < \eta_{misturaideal}$ o qual é dado pela Equação de Mistura Ideal [75]:

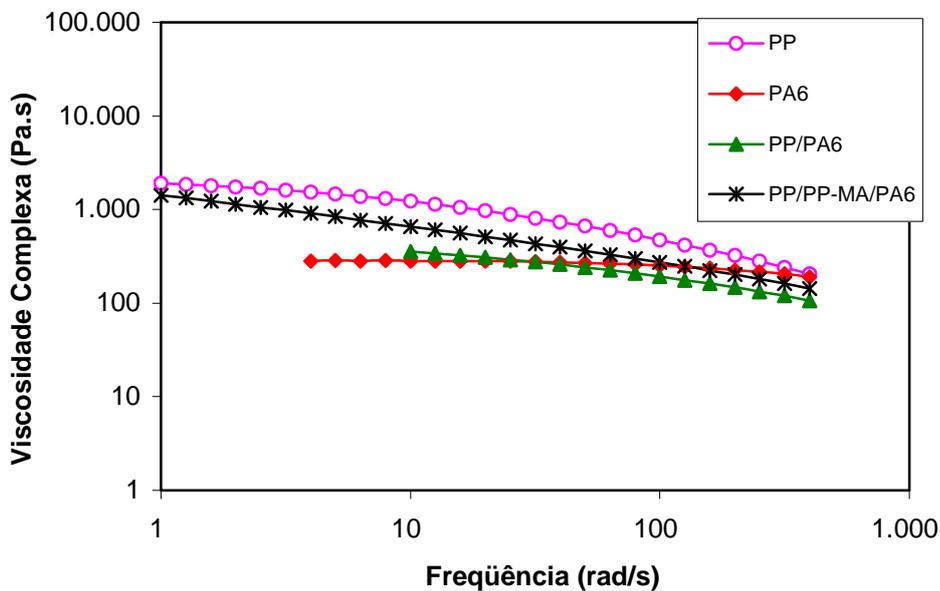
$$\log \eta_{misturaideal} = \phi_1 \log \eta_1 + \phi_2 \log \eta_2 \quad (5)$$

onde ϕ_1 e ϕ_2 representam a fração volumétrica dos componentes 1 e 2 e η_1 e η_2 as viscosidade dos componentes 1 e 2 da blenda.

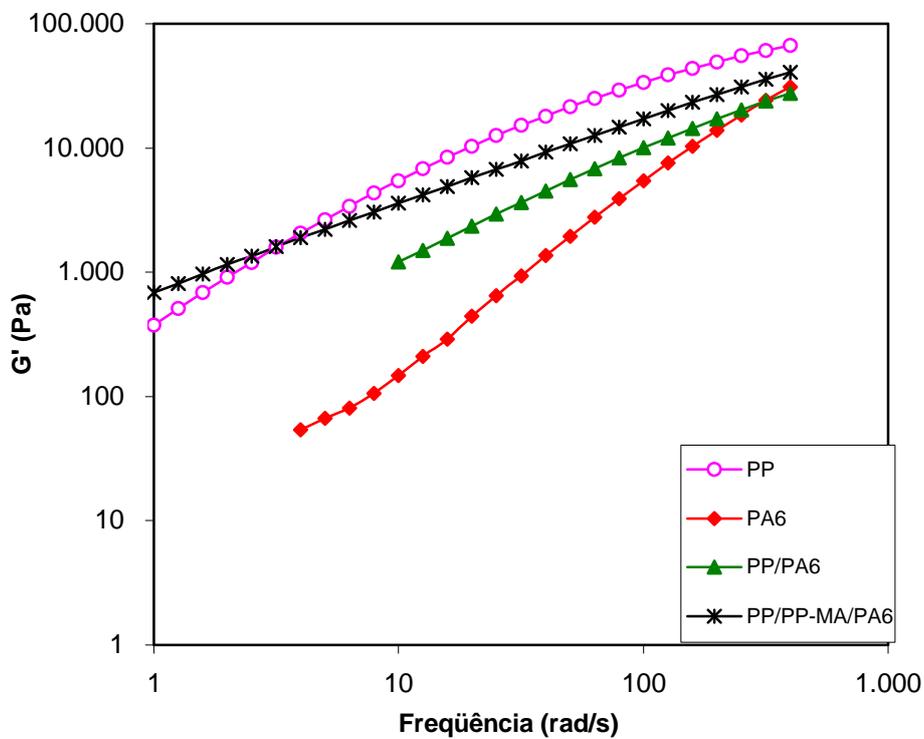
Assim, foi possível observar que a blenda compatibilizada (PP/PP-MA/PA6) apresenta uma viscosidade (Figura 4.5a e 4.6a) mais elevada se comparada à blenda não compatibilizada. Este fato é observado também nos resultados de MFI em que a blenda compatibilizada apresenta um menor índice de fluidez comparada à blenda não compatibilizada (PP/PA6). Este resultado reflete o efeito do agente de compatibilização na blenda PP/PP-MA/PA6, pois o comportamento reológico das misturas poliméricas é geralmente uma consequência de alterações na massa molar e na interação entre os componentes. O aumento da viscosidade poderia ser atribuído à variação entre os grupos do anidrido maleico do PP funcionalizado e o grupo amino da PA6, considerada no mecanismo de compatibilização (p. 25), que aumenta a massa molar e o grau de ramificações e a maior interação interfacial resultante da compatibilização [40]

v) No caso das curvas de $\tan \delta$, observa-se uma pequena diferença entre os componentes das amostras PA6 e PP nas extrusoras. Na extrusora PTW ocorreu um declínio no valor da $\tan \delta$ da PA6 na região de baixa frequência e uma leve diminuição da $\tan \delta$ do PP. Já no caso do PP processado em extrusora CTW100p e das blendas a $\tan \delta$ é quase constante em todas as regiões de frequências. Como um aumento de $\tan \delta$ indica um aumento da proporção de resposta viscosa com relação à resposta elástica do material, este resultado está de acordo com a hipótese de que na extrusora PTW houve

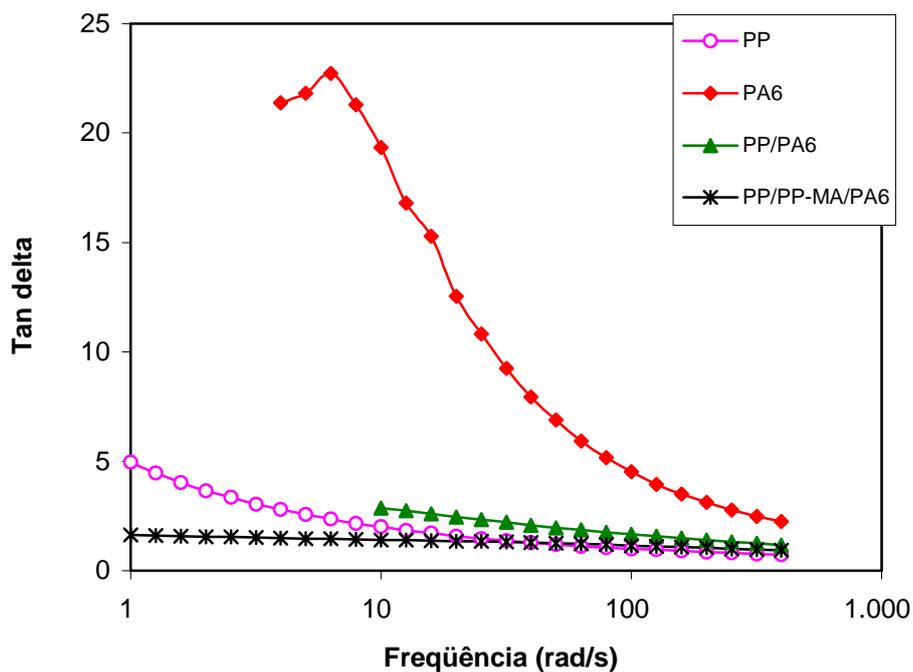
maior intensidade de cisão das cadeias das moléculas de PP. Não há uma diferença significativa entre as blends binárias e ternárias.



(a)

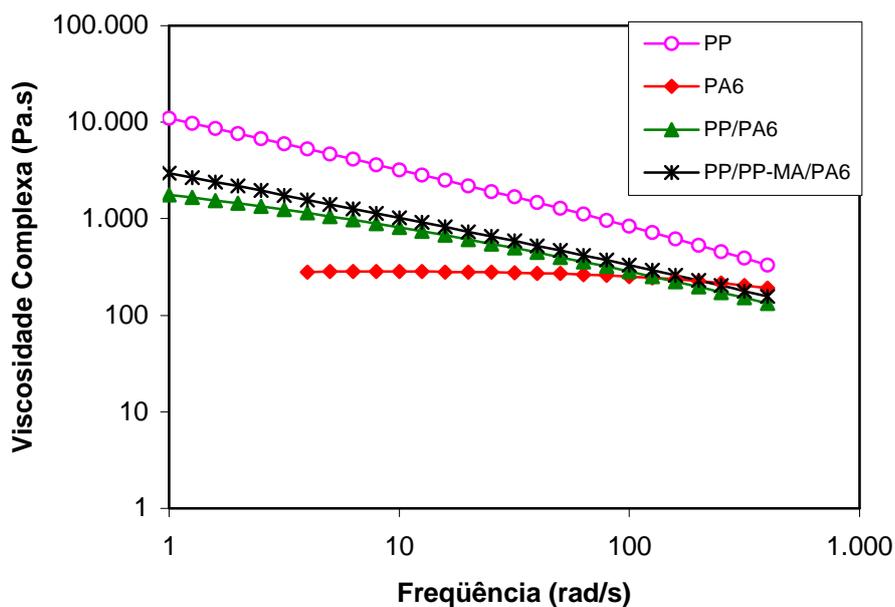


(b)

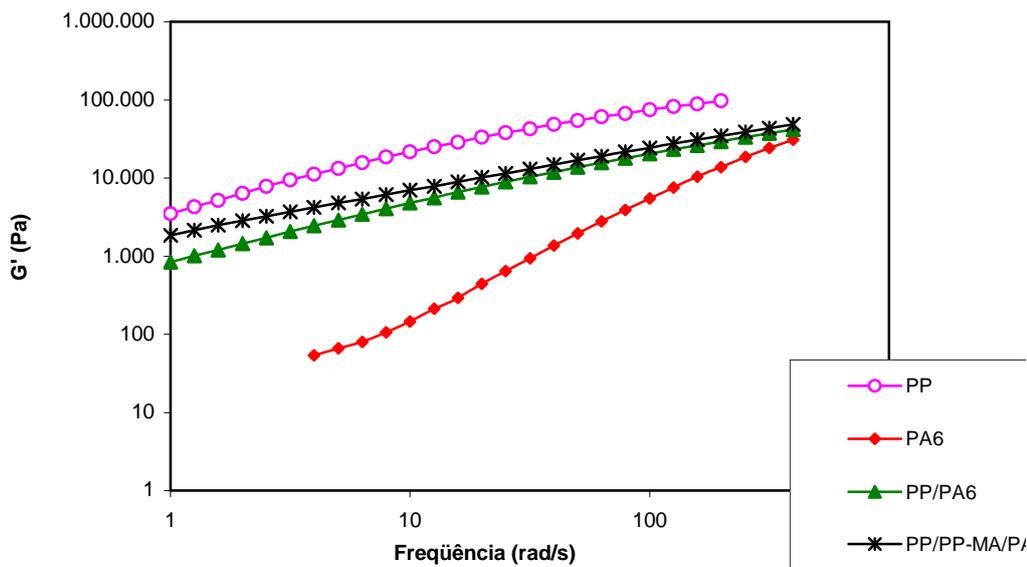


(c)

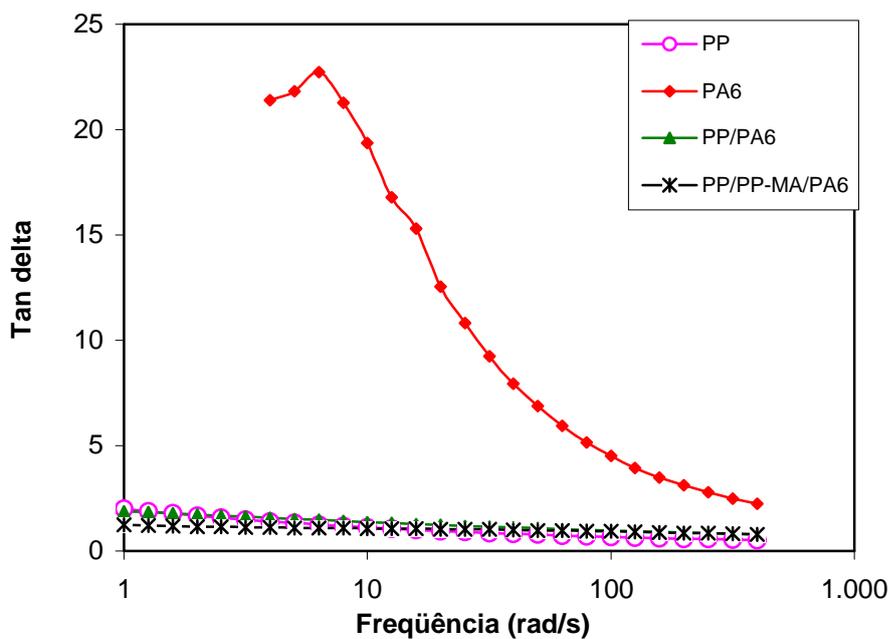
Figura 4.5 – Comportamento reológico dos componentes puros e das blends PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW: (a) Viscosidade complexa (η^*); (b) Módulo de armazenamento (G') e (c) Tan delta ($\tan \delta$) vs freqüência.



(a)



(b)

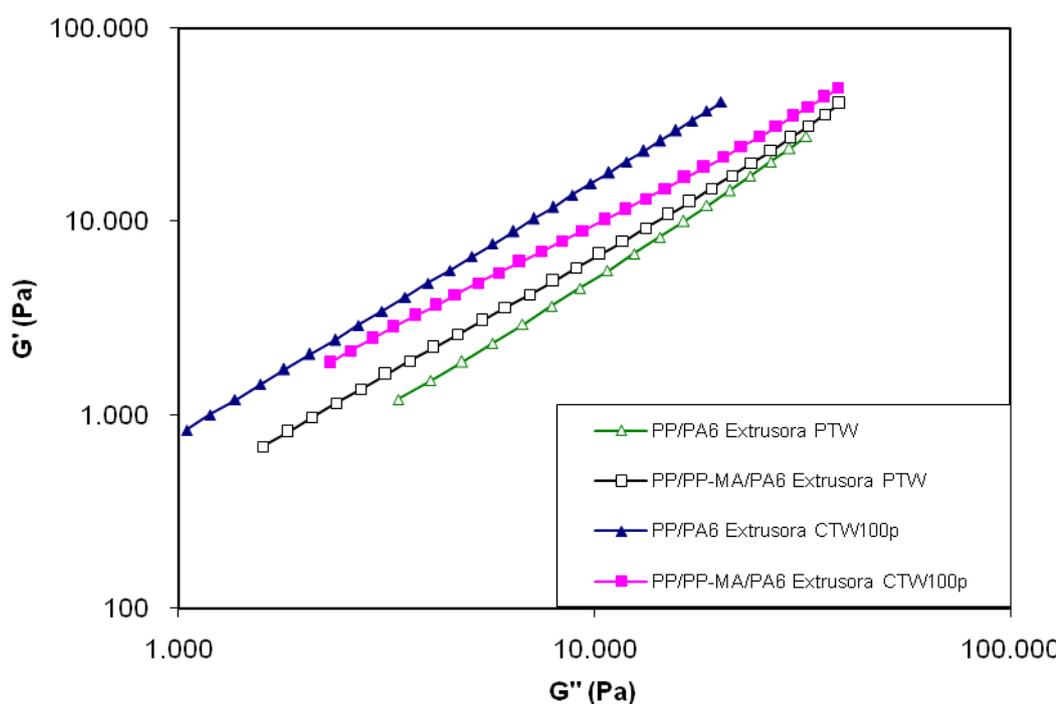


(c)

Figura 4.6 – Comportamento reológico dos componentes puros e das blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora CTW100p: (a) Viscosidade complexa (η^*); (b) Módulo de armazenamento (G') e (d) Tan delta ($\tan \delta$) vs frequência.

Como a inclinação das curvas G' versus G'' pode dar um indicativo das diferenças no nível de compatibilização obtido, estas curvas são apresentadas na Figura

4.7. Observa-se que para a blenda binária PP/PA6 as inclinações destas curvas para as amostras processadas nas duas extrusoras são as mesmas, indicando que, devido à baixa compatibilidade do sistema, as diferenças nas condições de processamento nas duas extrusoras não são suficientes para afetar significativamente o comportamento reológico das blendas. Já no caso das blendas ternárias, a maior compatibilidade do sistema faz que a diferença de eficiência de mistura nas extrusoras tenha um efeito pronunciado sobre o comportamento reológico da blenda final.



(a)

Figura 4.7 – G' versus G'' para as blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas nas extrusoras PTW e CTW100p.

4.1.4 Análise termodinâmico-mecânica

4.1.4.1 Efeito da umidade nas propriedades termodinâmico-mecânicas da PA6

A Figura 4.8 mostra o resultado da primeira análise de DMTA para a blenda PP/PP-MA/PA6 processadas na Extrusora PTW a qual foi feita sem submeter à amostra a uma etapa prévia de secagem

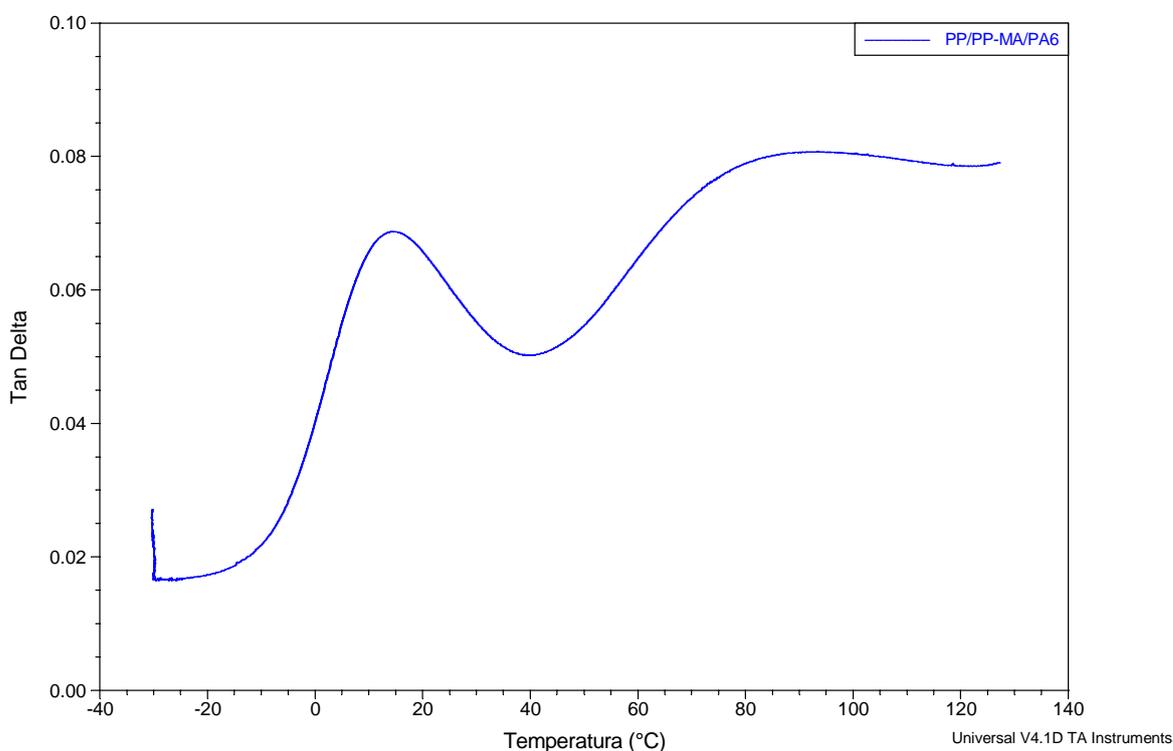


Figura 4.8 - Influência da absorção de água nas curvas da tan delta ($\tan \delta$) versus temperatura das blendas PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW.

Observa-se que só há um pico que corresponde a T_g do PP, não sendo possível identificar o pico da T_g da PA6. Apesar de que a identificação poderia a princípio ser um indício de miscibilidade na blenda, tal resultado não seria coerente com os dados de reologia que indicam imiscibilidade. Além disso, se fosse o caso de uma blenda miscível a T_g teria que ter uma temperatura intermediária entre os dois componentes puros. Sendo assim, o efeito observado poderia estar relacionado a influência da umidade, pois de acordo com Roeder e colaboradores [58] blendas incompatíveis absorvem ligeiramente mais água que as blendas compatíveis devido ao maior número maior de grupos NH livres da amida.

Para elucidar este ponto a amostra de PA6 pura foi previamente seca e comparada com a PA6 sem secagem. Por tal motivo a análise foi repetida e as amostras foram comparadas. A Figura 4.9 mostra a influência da umidade nos módulos de armazenamento da PA6 com e sem secagem.

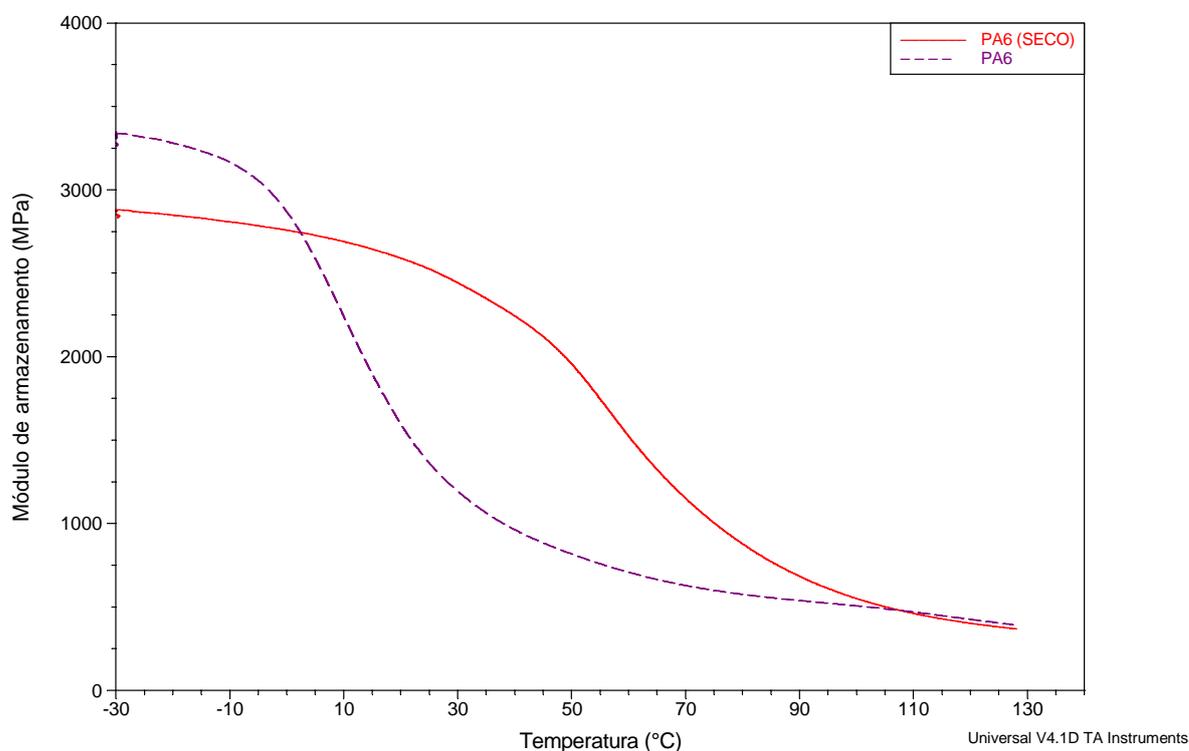


Figura 4.9 - Influência da absorção de água nas curvas do módulo de armazenamento (E') versus temperatura da PA6.

Podemos observar na Figura 4.9 que a presença de moléculas de água junto às cadeias da PA6 modifica seu comportamento. Com o aumento da temperatura a transição que ocorreria em temperaturas elevadas acontece em temperaturas inferiores, prejudicando as propriedades desejáveis do material.

A seguir a Figura 4.10 apresenta a influência da absorção de água nas curvas de $\tan \delta$ da PA6 e o deslocamento da T_g para temperaturas inferiores.

O efeito da absorção de água na PA6 é claramente visto quando comparamos os valores das T_g 's de ambas as poliamidas. O deslocamento da T_g da PA6 para temperaturas inferiores prejudica a qualidade da poliamida visto que uma das vantagens da aplicação deste polímero é a possibilidade de manter sua dureza e tenacidade mesmo em temperaturas elevadas o que não acontece em muitos polímeros, como no caso do polipropileno que tem sua T_g abaixo da temperatura ambiente.

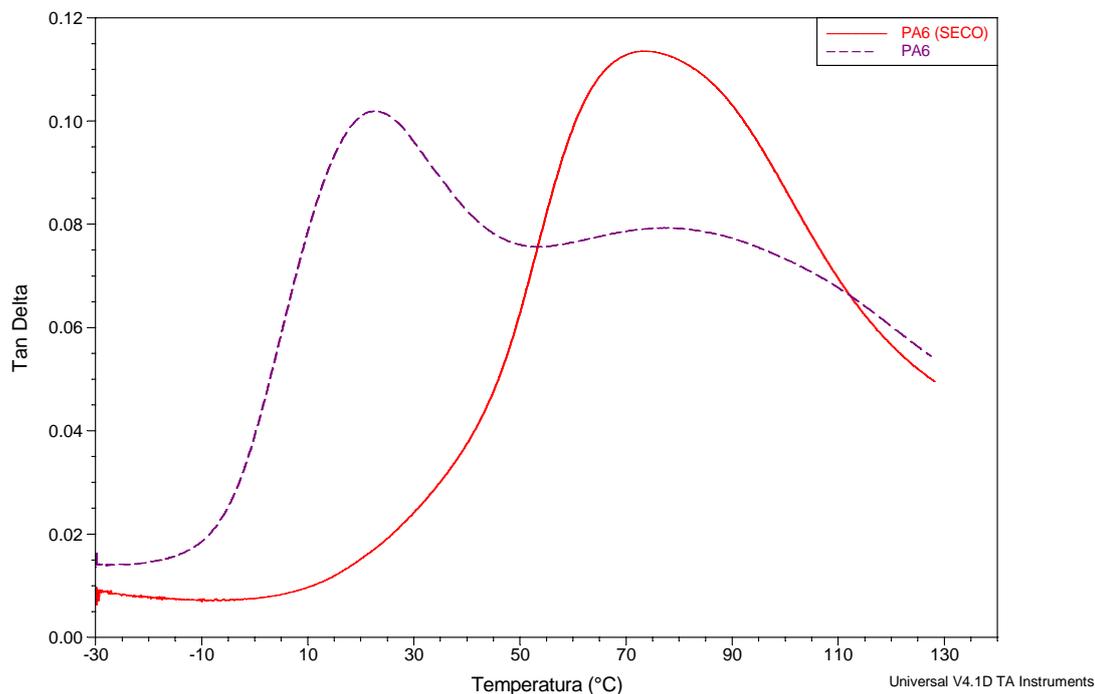


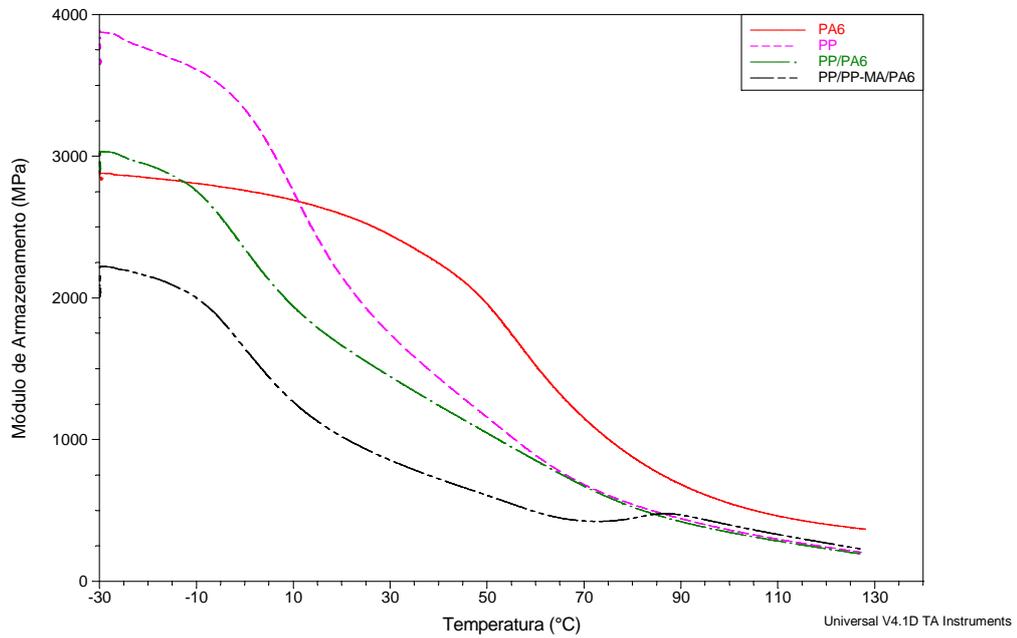
Figura 4.10 - Influência da absorção de água nas curvas da tan delta ($\tan \delta$) versus temperatura da PA6.

Em função desses resultados, todas as amostras de blendas utilizadas para as análises de DMTA foram previamente secas em estufa a vácuo a uma temperatura de 80°C por 4h para a retirada do excesso de umidade.

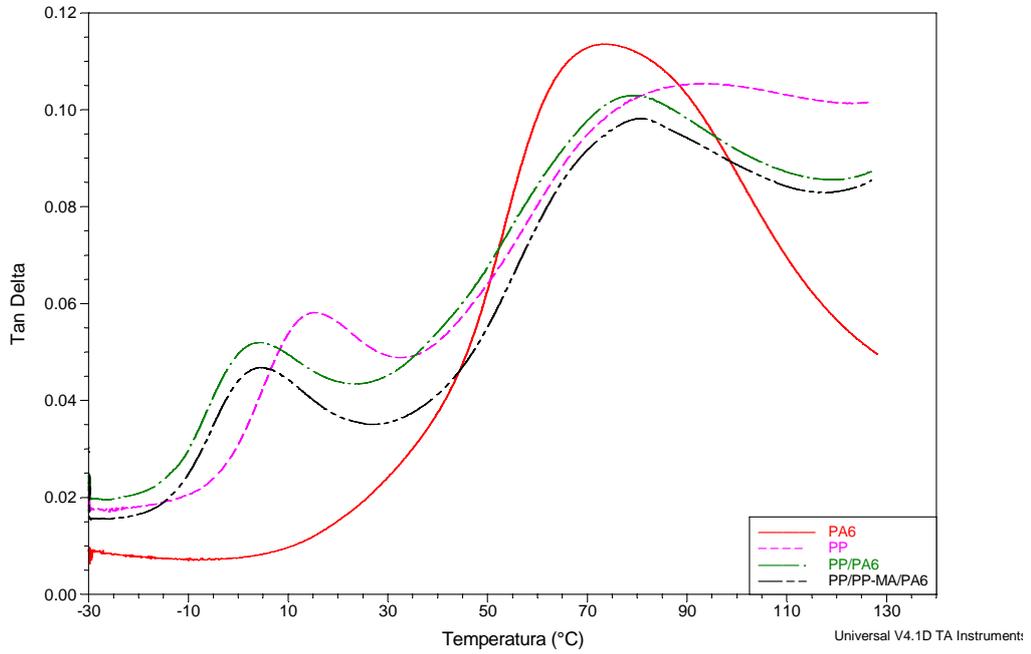
4.1.4.2 Análise DMTA das amostras após secagem

As análises termodinâmico-mecânicas foram realizadas para avaliar o comportamento do módulo de armazenamento (E') e $\tan \delta$ das blendas e dos componentes puros processados em Extrusora PTW e em Extrusora CTW100p.

A Figura 4.11 apresenta os módulos de armazenamento (E') e tan delta ($\tan \delta$) das blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 processadas em Extrusora PTW.



(a)



(b)

Figura 4.11 – Análises de DMTA: (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) Tan delta ($\tan \delta$) vs temperatura, para os polímeros puros e blends processadas na Extrusora PTW.

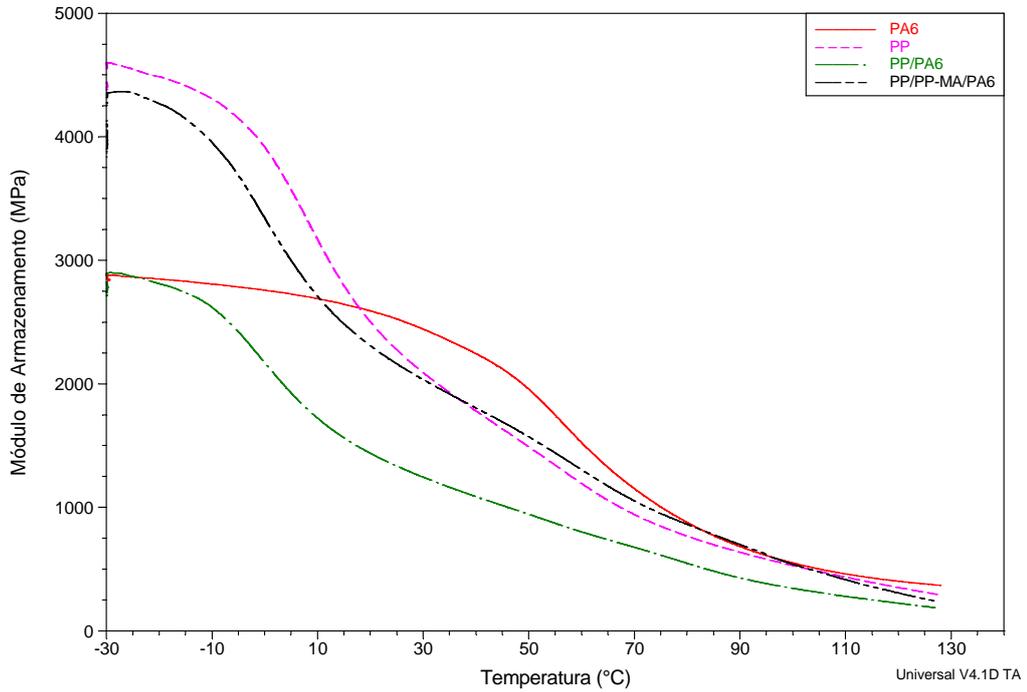
Nota-se na Figura 4.11a uma grande diferença nos módulos de armazenamento do PP em comparação com a PA6 e as blendas poliméricas, este resultado é devido ao PP possuir maior grau de cristalinidade (Tabela 4.1). A dependência do módulo E' com a temperatura para todas as amostras apresenta um comportamento típico de polímeros semicristalinos, com a ausência de um platô de comportamento elastomérico.

Comparando os módulos E' das blendas processadas em extrusora PTW podemos observar que os módulos elásticos das blendas não seguem a regra de misturas ideais. Além disso, a blenda binária apresenta o maior módulo próximo ao da PA6 e a blenda ternária apresenta o menor módulo.

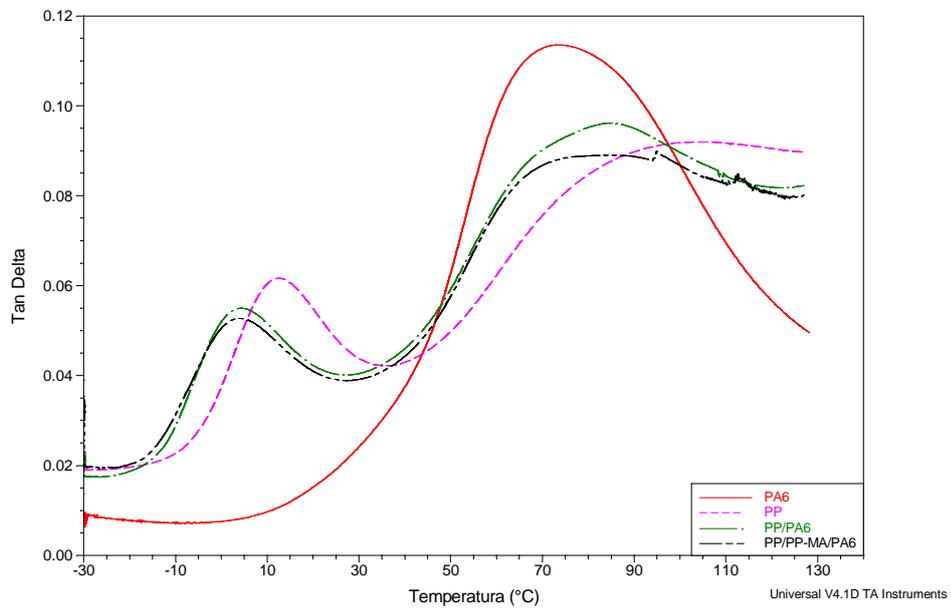
A partir da $\tan \delta$ (Figura 4.11b) podemos observar as transições vítreas (T_g 's) dos componentes puros e das blendas poliméricas. Observa-se o comportamento típico de sistemas imiscíveis, com a presença de dois picos de $\tan \delta$, um correspondente à fase amorfa do PP e outro correspondente à fase amorfa da PA6. Neste caso a blenda PP/PA6 apresentou a T_g do PP numa temperatura próxima à 3°C e a T_g da PA6 numa temperatura próxima à 78°C . Para a blenda PP/PP-MA/PA6 a T_g do PP ocorreu a uma temperatura de 4°C e a T_g da PA6 numa temperatura de 80°C .

O fato da T_g do PP nas duas blendas apresentar uma queda de $\approx 20^\circ\text{C}$ com relação à T_g do PP puro indica à influência da interface entre a matriz de PP e as partículas de PA6 dispersas, o qual gera um mecanismo adicional de movimento no sistema, relacionado ao deslizamento da matriz com relação às partículas da fase dispersa. O fato de a queda na T_g da fase PP nas blendas com relação ao PP puro ser a mesma nas blendas com e sem compatibilizante poderia ser explicado em termos da compensação entre dois efeitos relacionados à presença do compatibilizante: o primeiro relacionado com aumento da interação interfacial e a diminuição do deslizamento, o que levaria a um aumento da T_g da fase PP e o segundo relacionado com a diminuição do tamanho das partículas observado por MEV o que aumentaria a área interfacial e levaria a uma diminuição na T_g .

A seguir a Figuras 4.12 apresenta os módulos de armazenamento (E') e $\tan \delta$ dos componentes puros e das blendas processadas em Extrusora CTW100p.



(a)



(b)

Figura 4.12 - Análises de DMTA: (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) Tan delta ($\tan \delta$) vs temperatura, para os polímeros puros e blends processadas na Extrusora CTW100p.

O comportamento observado para as blendas produzidas na extrusora CTW100p foi similar ao encontrado para as blendas produzidas na extrusora PTW no que diz respeito ao comportamento das curvas de $\tan \delta$. As blendas apresentaram duas T_g 's, caracterizando blendas imiscíveis, onde foi possível observar que a blenda binária (PP/PA6) apresenta uma T_g do PP numa temperatura próxima a 4°C e a T_g da PA6 numa temperatura próxima a 83°C. Na blenda ternária (PP/PP-MA/PA6) estas T_g 's encontram-se em temperaturas próximas a 4°C e 82°C, correspondentes as fases amorfas dos componentes PP e PA6.

Já com relação às curvas de E' houve uma diferença significativa entre as duas extrusoras. Na extrusora CTW100p a blenda compatibilizada apresentou um módulo E' maior que a blenda não compatibilizada e além de ficar entre os módulos dos componentes puros em toda a faixa analisada. Sendo assim, podemos dizer que a blenda compatibilizada apresenta um comportamento mais rígido do que a blenda não compatibilizada. Isto pode ser atribuído a maior interação interfacial entre fase da matriz e da fase espalhada sendo responsável por uma transferência mais eficiente da tensão na interface. [40] Neste caso, podemos dizer que o processamento na extrusora CTW100p é a opção mais adequada para a produção das blendas.

4.1.5 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas analisadas neste trabalho foram a deformação no ponto de ruptura (ϵ), a tensão no ponto de ruptura (σ) e o módulo de elasticidade (E), que é um parâmetro de resistência à deformação. A tenacidade é calculada a partir da área abaixo da curva obtida nos ensaios de tensão versus deformação, uma vez que esta área representa a quantidade de energia absorvida pelo material antes da ruptura. Os resultados das propriedades mecânicas dos componentes puros, das blendas binárias e ternárias são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Propriedades mecânicas das blendas PP/PA6 e PP/PP-MA/PA6 e dos componentes puros

Polímero	Tipo de processamento	Tensão (σ) (MPa)	Deformação (ϵ) (%)	Módulo de Elasticidade (E) (MPa)
PA6	Sem processamento	48 \pm 1	7,4 \pm 2	777 \pm 111
PP	PTW	27 \pm 1	6,4 \pm 1	407 \pm 40
	CTW100p	30 \pm 1	13 \pm 6	421 \pm 13
PP/PA6	PTW	12 \pm 6	2 \pm 1,1	632 \pm 208
	CTW100p	14 \pm 1	3 \pm 0,2	886 \pm 64
PP/PP-MA/PA6	PTW	28 \pm 4	7,5 \pm 2	533 \pm 60
	CTW100p	25 \pm 0,3	8,3 \pm 2	592 \pm 56

De acordo com a Tabela 4.3 as blendas binárias (PP/PA6) apresentaram tensões e deformações inferiores aos polímeros puros e as blendas ternárias (PP/PP-MA/PA6). Este comportamento está de acordo com os resultados da análise morfológica, apresentados na secção 4.1.2 (Figuras 4.3a e 4.4a), que mostram a menor adesão das fases e a baixa dispersão da poliamida-6 na matriz contínua do polipropileno no caso das blendas binárias. A baixa adesão entre as fases ocasiona uma ruptura prematura, diminuindo assim a tensão e a deformação de ruptura nas blendas binárias com relação aos valores das blendas ternárias.

O fato do módulo elástico das blendas binárias ser maior que das blendas ternárias (Tabela 4.3) também pode ser explicado em termos das diferenças de interação interfacial. Para isto deve-se lembrar que a diferença principal entre o módulo e os parâmetros de ruptura (tensão e deformação), no que se refere à influência da estrutura, está associado ao fato de que o módulo é imediato a pequenas deformações, enquanto que a tensão e deformação de ruptura são medidas a deformações maiores, nas quais processos como o de deslizamento interfacial, mencionado anteriormente, podem ter influência relevante. Assim para as blendas binárias os módulos são muito similares ao do PP puro, indicando que a resposta mecânica da matriz PP na blenda não é afetada

pela presença das partículas de PA6 devido à falta de interação interfacial. Já as blendas ternárias apresentam valores de módulo intermediários aos dos componentes puros, indicando a interação direta entre as fases, mesmo a pequenas deformações.

4.2 Blendas PA6/EPR

4.2.1 Funcionalização do EPR com MA

O primeiro passo para a produção das blendas PA6/EPR foi a funcionalização do EPR com MA. Foram feitas duas funcionalizações, cujos resultados referentes ao grau de funcionalização são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores referentes à titulação do EPR.

Amostras	Volume titulado (mL)	Grau de funcionalização (%)
Amostra 1 (0,5% MA)	32	0,16
Amostra 2 (1% MA)	53	0,53

O EPR funcionalizado com concentração de 1% MA foi o escolhido para ser o agente compatibilizante nas blendas compostas de PA6 e EPR, devido ao seu maior grau de funcionalização.

4.2.2 Definição do processamento utilizado na produção da blenda PA6/EPR

Na tentativa de se processar a blenda PA6/EPR em extrusora, a borracha passou por um processo de moagem seguido de congelamento. Mesmo depois destes procedimentos não foi possível processar as blendas devido a problemas no transporte da borracha no sistema de alimentação da extrusora. Assim, a câmara de mistura foi escolhida para o processamento destas blendas, apesar de trazer algumas desvantagens inerentes, sendo a principal delas a diminuição da quantidade de blenda obtida, que na extrusora era de 500g a 1kg e na câmara de mistura de 45g. Este aspecto aliado ao fato que a disponibilidade da máquina universal de ensaios para realização dos testes de tensão versus deformação somente ocorreu muito próximo ao final do período de

realização do trabalho experimental, impossibilitou a análise das propriedades mecânicas para as blendas PA6/EPR.

4.2.2 Comportamento térmico

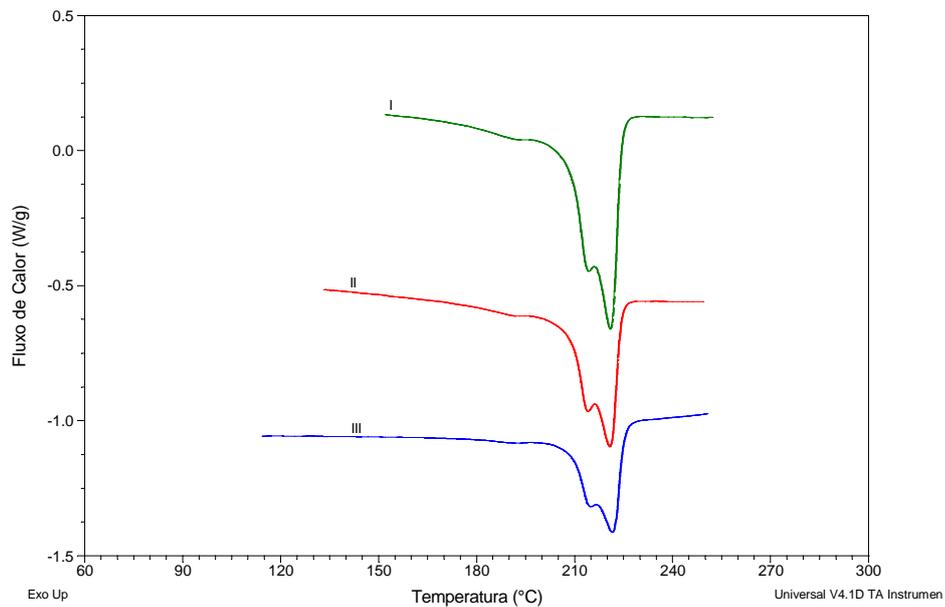
Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados dos graus de cristalinidade (X_c) e das temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) para o componente puro e para as blendas obtidas pela análise de DSC. A cristalinidade foi calculada utilizando o valor extrapolado para a entalpia correspondente à fusão das amostras 100% cristalinas.

Tabela 4.5: Comportamento térmico da poliamida pura e das blendas PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR.

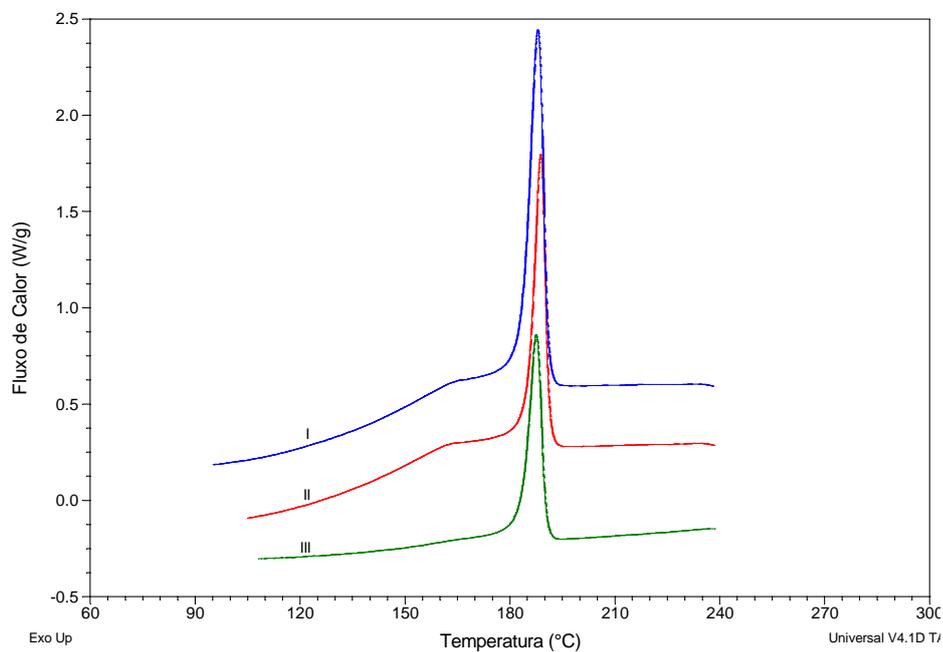
PA6 (%)	EPR (%)	EPR Func. (%)	T_c	T_m	X_c	Tipo de processamento
			(°C)	(°C)	(%)	
			PA6/EPR	PA6/ EPR	PA6/EPR	
100	-	-	188 / -	220 / -	22 ± 4 / -	Sem processamento
0	100	-	- / -	- / -	- / -	Câmara de Mistura
70	30	-	188 / -	221 / -	22 ± 4 / -	Câmara de Mistura
70	25	5	187 / -	220 / -	16 ± 3 / -	Câmara de Mistura

Nota-se a ausência da temperatura de cristalização e da temperatura de fusão, além do grau de cristalinidade associados ao EPR visto que a borracha apresenta-se totalmente amorfa. Assim só é possível observar o comportamento térmico relativo à poliamida-6.

Os termogramas de aquecimento e resfriamento obtidos para a blenda PA6/EPR processada em câmara de mistura são mostrados na Figura 4.13.



(a)



(b)

Figura 4.13 - Termogramas de aquecimento (a) e resfriamento (b) do componente puro e das blends: (I) PA6, (II) PA6/EPR e (III) PA6/EPR-MA/EPR processadas em Câmara de Mistura.

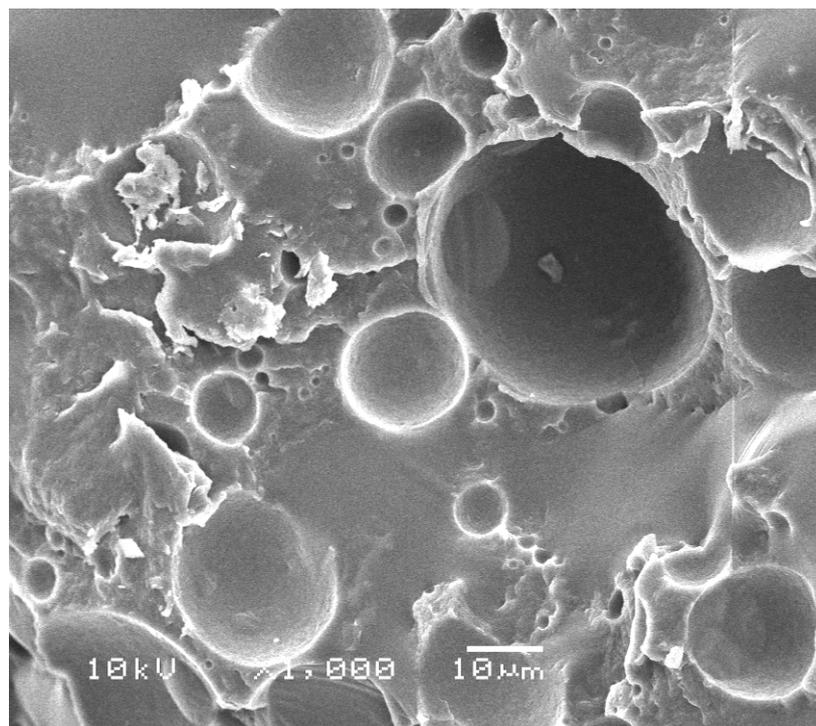
As temperaturas de fusão da PA6 nas blendas não tiveram seus valores alterados em comparação com a PA6 pura, indicando a imiscibilidade da blenda mesmo com a adição do compatibilizante. Também podemos observar que a temperatura de cristalização da PA6 manteve-se igual nas blendas poliméricas, próximas a 188°C, indicando que a presença do componente amorfo não altera a temperatura de cristalização. [63]

O grau de cristalinidade da blenda compatibilizada (PA6/EPR-MA/EPR) teve seu valor reduzido em comparação a PA6 pura e a blenda sem compatibilizante (PA6/EPR) de 22% da PA6 puro e da blenda sem compatibilizante para 16% para a blenda compatibilizada. A diminuição da cristalização da PA6 pode ser devido à limitação da mobilidade das cadeias de PA6 quando ocorreu a funcionalização, impossibilitando sua reorganização (cristalização). Este comportamento também foi observado por Oderkerk e colaboradores [62].

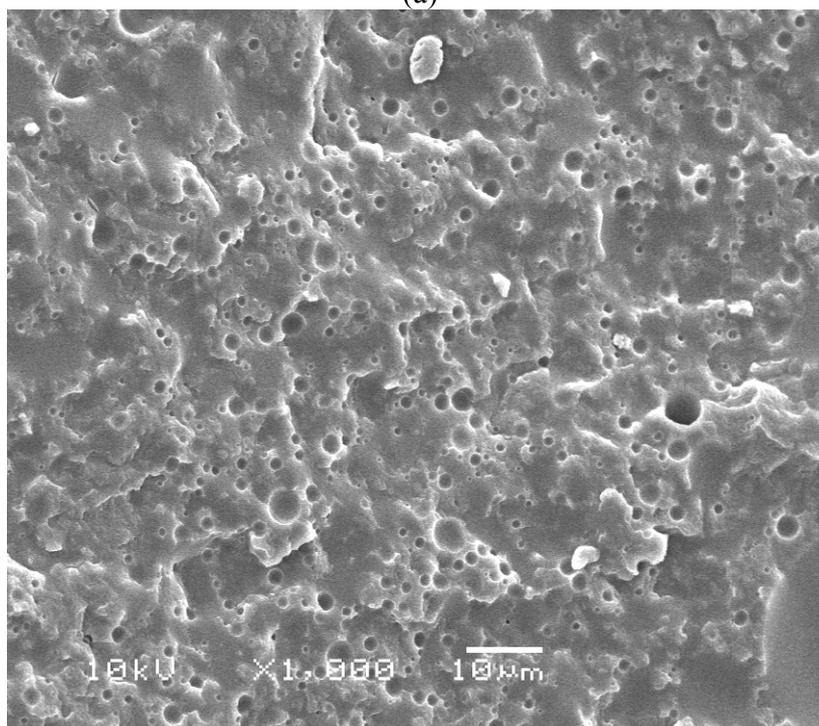
4.2.4 Análise morfológica

Na Figuras 4.14 são mostradas as fotomicrografias das blendas PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR processadas em câmara de mistura. Pode-se observar que devido à fraca interação interfacial existem vazios provenientes da fratura, como na blenda PP/PA6.

Nota-se ainda que a presença do compatibilizante no sistema modifica significativamente a morfologia da mistura com a redução dos tamanhos dos domínios, maior homogeneidade na dispersão do elastômero e maior interação interfacial entre as fases (Figura 4.14b). [63,64]



(a)



(b)

Figura 4.14 - Fotomicrografias das blendas: (a) PA6/EPR (b) PA6/EPR-MA/EPR processadas em Câmara de Mistura.

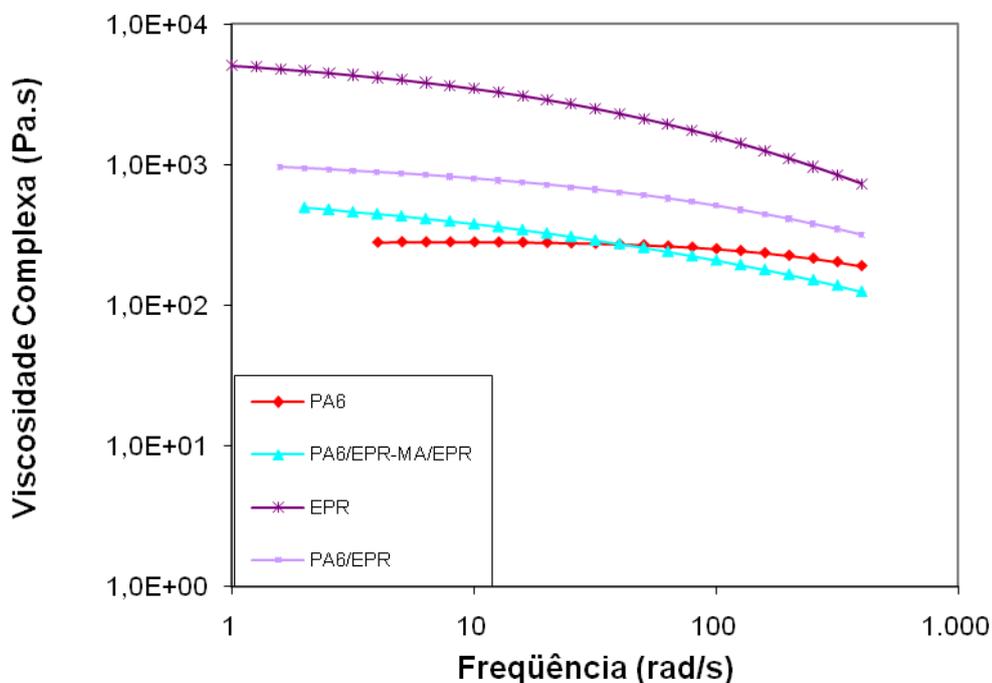
4.2.5 Comportamento reológico

As análises de índice de fluidez podem ser observadas na Tabela 4.6.

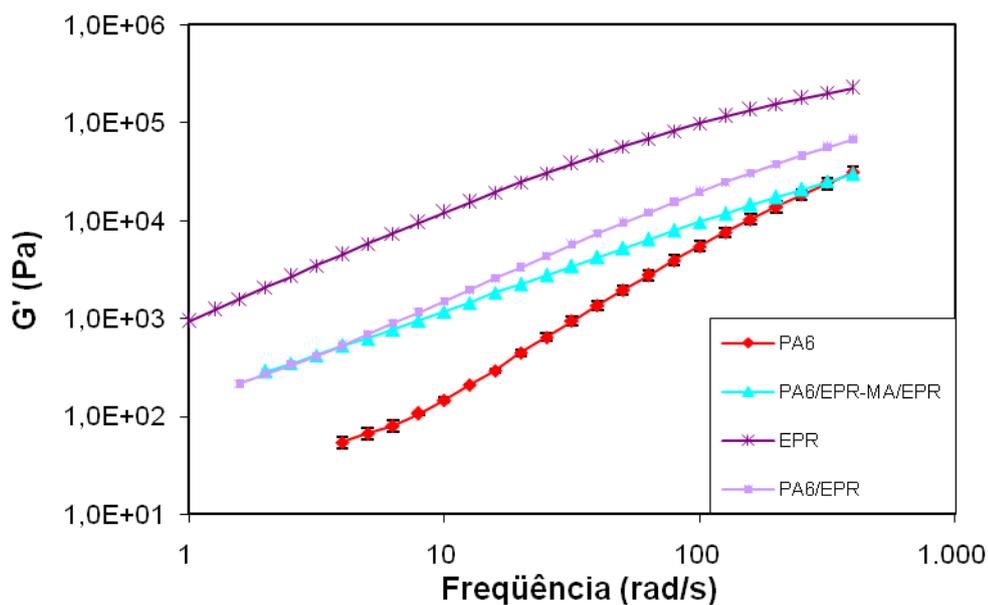
Tabela 4.6: Índices de fluidez (IF) dos polímeros puros e das blendas processados em Câmara de Mistura.

Polímero	Tipo de processamento	Temperatura (°C)	Peso (kg)	IF (g/10min)
Borracha etileno-propileno (EPR)	Câmara de Mistura	235	2,16	2,33
Poliamida – 6 (PA6)	Sem processamento	235	2,16	32,6
PA6/EPR	Câmara de Mistura	235	2,16	17,64
PA6/EPR-MA/EPR	Câmara de Mistura	235	2,16	12,83

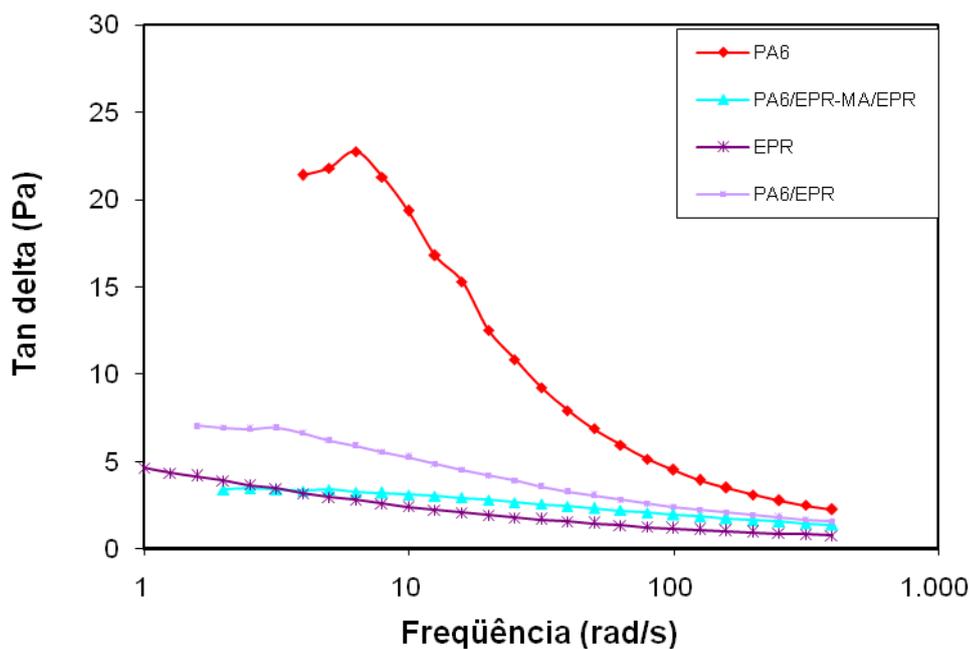
A Figura 4.15 apresenta o comportamento reológico dos componentes puros e das blendas PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR processadas em Câmara de Mistura.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.15 - Comportamento reológico dos componentes puros e das blendas PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR processadas em Câmara de mistura: (a) Viscosidade complexa (η^*); (b) Módulo de armazenamento (G') e (c) Tan delta ($\tan \delta$) vs frequência.

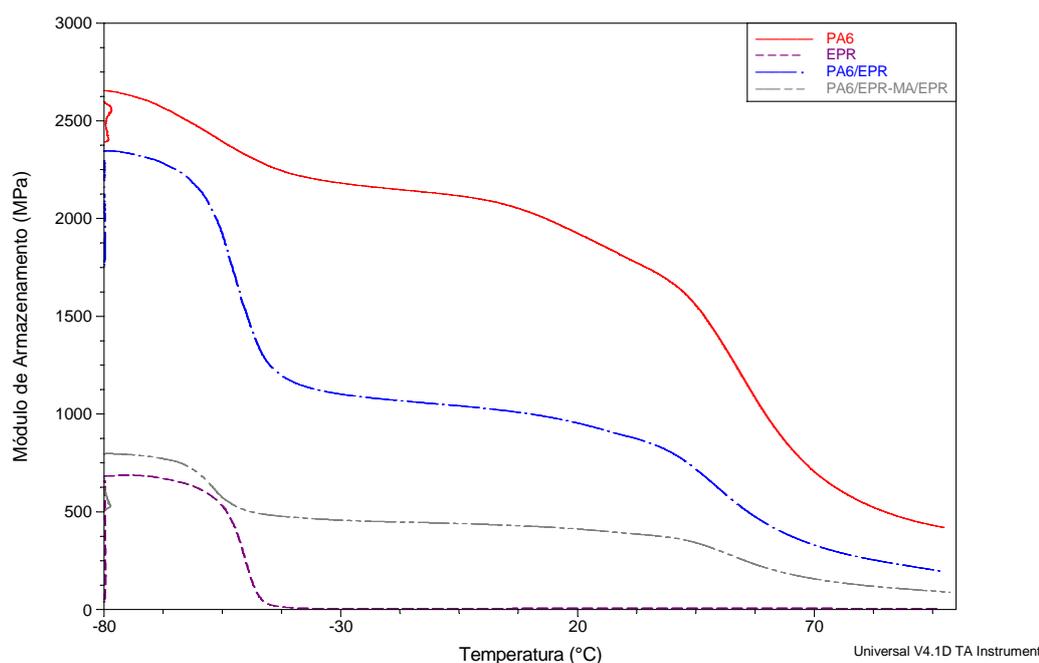
Podemos observar na Figura 4.15a que nenhuma das blendas polimérica exibiu uma viscosidade mais alta que a viscosidade da borracha. Como no caso das blendas PP/PA6, as blendas PA6/EPR, em baixas frequências, apresentaram uma viscosidade intermediária aos componentes puros e em altas frequências a blenda compatibilizada apresentou um valor inferior o PA6. Neste sistema também foi possível observar um desvio negativo em toda faixa de frequência com relação à mistura ideal, mencionada anteriormente pela Eq. 5.

Através da Figura 4.15b podemos verificar que o EPR apresenta o maior módulo G' e as blendas possuem um módulo G' intermediário aos componentes da mistura.

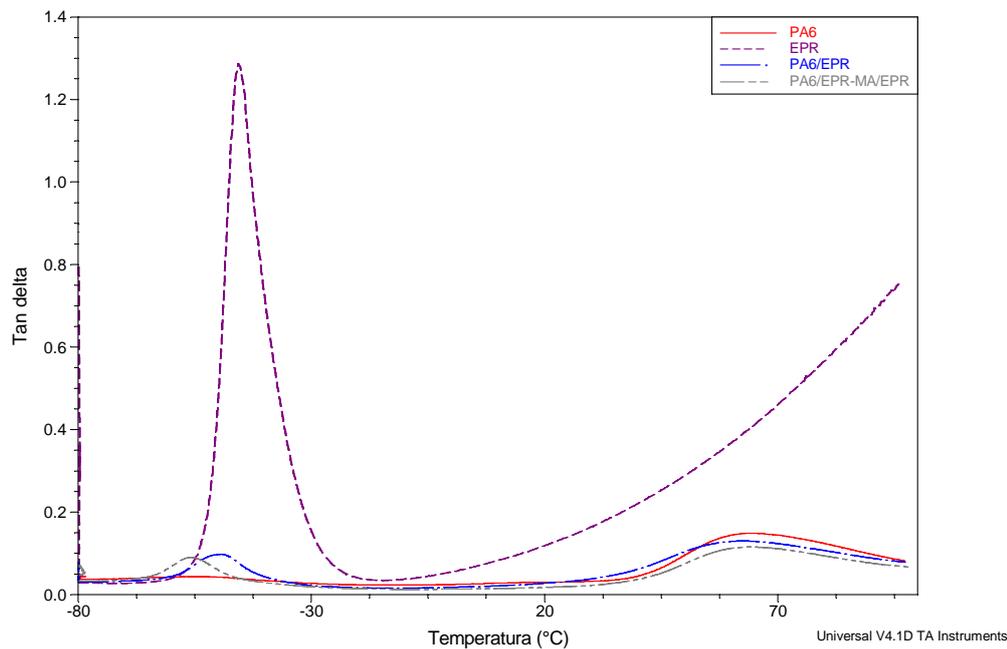
Na Figura 4.15c observa-se um declínio no valor de $\tan \delta$ para a borracha e as blendas com o aumento da frequência.

4.2.6 Análise termodinâmico-mecânica

A Figura 4.16a e b apresenta os módulos de armazenamento (E') e $\tan \delta$), das blendas PA6/EPR e PA6/EPR-MA/EPR processadas em câmara de mistura.



(a)



(b)

Figura 4.16 - Análises de DMTA: (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) Tan delta ($\tan \delta$) vs temperatura, para os polímeros puros e blendas processadas na Câmara de mistura.

Podemos observar na Figura 4.16a que o maior módulo E' é observado para a PA6 e o menor módulo para o EPR. Já observando as blendas podemos verificar que a blenda sem compatibilizante apresenta o maior módulo, tendo a blenda compatibilizada seu módulo muito próximo ao EPR. Por possuir uma estrutura amorfa, o EPR possui um E' muito baixo, que é quase nulo com o aumento da temperatura. No caso da blenda ternária, a adição do agente compatibilizante possibilitou que ela apresentasse um comportamento parecido com a borracha, tendo um módulo E' também baixo. Os valores dos módulos E' passaram também por uma análise estatística (teste t), onde foi possível concluir que a adição do agente compatibilizante na blenda possibilitou a diminuição da rigidez.

Através da Figura 4.16b podemos observar novamente um comportamento típico de sistemas imiscíveis, com a presença de dois picos de $\tan \delta$ referentes à fase amorfa do PA6 e à fase do EPR. Sendo assim, foi possível observar que a blenda binária (PA6/EPR) apresenta uma T_g do EPR numa temperatura próxima a -50°C e a T_g da

PA6 numa temperatura próxima a 59°C. Já na blenda ternária (PA6/EPR-MA/EPR) estas T_g 's encontram-se em temperaturas próximas a -55°C e 60°C, referentes às fases amorfas do EPR e da PA6. Como no sistema anterior, houve um deslocamento das T_g 's das blendas PA6/EPR para temperaturas inferiores a T_g do EPR, indicando novamente a influência da interface entre a matriz PA6 e as partículas EPR.

Capítulo 5

Conclusão

Este trabalho apresentou o efeito da adição do compatibilizante nas propriedades térmicas, morfológicas e reológicas de dois diferentes sistemas de blendas poliméricas, o primeiro composto por dois polímeros semicristalinos (PP e PA6) e o segundo composto por um polímero semicristalino e um amorfo (PA6 e EPR). Para o sistema PP/PA6 também foram analisadas as propriedades mecânicas.

Através das propriedades térmicas (T_c , T_m e X_c) foi possível observar que as blendas binárias e ternárias de ambos os sistemas apresentaram comportamentos similares, apresentando sempre dois picos correspondentes às posições usuais dos compostos puros, indicando que o nível de imiscibilidade manteve-se elevado mesmo com o uso do agente compatibilizante. As principais diferenças encontradas nos dois sistemas foram: o aumento da temperatura de cristalização do PP nas blendas do primeiro sistema e a diminuição do grau de cristalinidade da blenda compatibilizada do segundo sistema.

Nas características morfológicas foi possível observar uma semelhança entre os dois sistemas propostos. Nos dois sistemas as blendas binárias (PP/PA6 e PA6/EPR) se caracterizaram por apresentarem vazios provenientes de fratura devido à fraca interação interfacial existente e no caso das blendas ternárias (PP/PP-MA/PA6 e PA6/EPR-

MA/EPR) a adição do compatibilizante possibilitou uma redução no tamanho dos domínios e uma melhor adesão e interação entre as fases.

Nas propriedades reológicas foi observado para os dois sistemas um desvio negativo das viscosidades das blendas com relação à mistura ideal ($\eta_{blenda} < \eta_{misturaideal}$). Além disso a principal diferença verificada no primeiro sistema foi a menor viscosidade do PP e das blendas processadas na extrusora PTW, indicando que a extrusora PTW teria levado a um maior nível de cisão de cadeias de PP. Também foi possível observar que a blenda compatibilizada (PP/PP-MA/PA6) apresentou uma viscosidade mais elevada se comparada à blenda não compatibilizada, reflexo do efeito do agente de compatibilização na blenda.

Nas propriedades termodinâmico-mecânicas foi possível observar um comportamento similar entre os dois sistemas, onde ambos apresentaram dois picos de $\tan \delta$ caracterizando sistemas imiscíveis. Além disso nos dois casos houve uma diminuição dos valores da T_g atribuída à influência da interface entre a matriz e as partículas dispersas de cada sistema. As blendas PP/PA6 e PA6/EPR apresentaram comportamento inverso com relação ao módulo E' : no primeiro sistema a compatibilização da blenda (PP/PP-MA/PA6) processada em extrusora CTW100p resultou num módulo mais rígido ao contrário do segundo sistema que apresentou uma redução do módulo E' nas blendas compatibilizadas (PA6/EPR-MA/EPR).

Só foi possível observar as propriedades mecânicas das blendas do primeiro sistema tendo em vista os problemas descritos anteriormente. Sendo assim, as blendas binárias (PP/PA6) apresentaram tensões e deformações inferiores aos polímeros puros e as blendas ternárias, conseqüência da baixa adesão entre as fases ocasionando uma ruptura prematura. Com a adição do PP funcionalizado, as blendas ternárias apresentam um aumento nesses valores de tensão e deformação. No caso do módulo elástico foi possível observar o maior módulo para as blendas binárias devido à falta de interação interfacial ocasionando uma resposta mecânica similar ao do PP puro e a diminuição do módulo elástico das blendas ternárias indicando a interação entre as fases do PP e do PA6.

As conclusões descritas anteriormente comprovaram a compatibilização das blendas e possibilitaram a diferenciação dos dois sistemas propostos no trabalho. Assim, podemos dizer que a morfologia dos componentes da blenda alterou as propriedades finais nas blendas nos dois sistemas e que esses dois sistemas podem ser usados como referência para futuros sistemas com as mesmas morfologias.

Sugestões

Algumas sugestões estão listadas abaixo, a fim de dar continuidade ao trabalho desenvolvido:

- Realizar a análise mecânica do segundo sistema PA6/EPR para uma melhor comparação entre os dois sistemas;
- Processar a blenda PP/PA6 nas duas extrusoras, mas com as mesmas condições de processamento para poder comparar as duas extrusoras com relação as propriedades finais das blendas;

Referências Bibliográficas

- [1] UTRACKI, L.A.. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers, Nova Iorque, 1989.
- [2] CAMPOY, I.; ARRIBAS, J. M.; ZAPORTA, M. A.; MARCO, C.; GÓMEZ, M. A.; FATOU, J. G. “Crystallization kinetics of polypropylene-polyamide compatibilized blends”. *Eur. Polym. J.*, v.31, n.5, p.475, 1995.
- [3] BELTRAME, P. L.; CATELLI, A.; DI PASQUANTONIO, M.; CANETTI, M.; SEVES, A. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.60, p.579, 1996.
- [4] KONNINH, C.; VAN, D.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. *Progress Polymer Science*, v.3, p.707, 1998.
- [5] AJJI, A.; UTRACKI, L.A. “Interphase and compatibilization of polymer blends”. *Polym. Eng. Sci.*, v.36, p. 1574, 1996.
- [6] ITO, Edson N.; PESSAN, Luiz A.; HAGE, Elias Jr. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.14, n.2, p.83-92, 2004.
- [7] XANTHOS, M.; DAGKI, S.S “Compatibilization of polymer blends by reactive processing”. *Polym. Eng. Sci.*, v.31, p.929, 1991.
- [8] XANTHOS, M. *Polymer Science*. v.28, n.21, p.1392, 1988.
- [9] XANTHOS, M. Review of Reactive Extrusive Process. *Reactive Extrusion. Principles and Practice*. Nova Iorque, Oxford University Press, cap.4, 1992.
- [10] FOX, D. W.; ALLEN, R.B. Compatibility In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*. 2ªed. Nova Iorque, John-Wiley & Sons, v.3, p.760,1985.
- [11] MANSON, J. A.; SPERLING, L.H. *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press Ed., Nova Iorque,1981.

- [12] MELO, T., CARVALHO, L., CALUMBRY, R., BRITO, K., DÁLMEIDA, J., SPIETH, E.. “Propriedades Mecânicas e Morfologia de uma Blenda Polimérica de PP/HIPS Compatibilizada com SEBS”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n.2, p. 82-89, 2000.
- [13] WU, J.Y.; LEE, W.C.; KUO, W.F.; KAO, H.C.; LEE, M.S.; LIN, J.L. “Effects of molecular weights and compatibilizing agents on the morphology and properties of blends containing polypropylene and nylon-6”. *Adv. Polym. Technol.*, v.14, n.1, p.47,1995.
- [14] DEALY, John M.; WISSBRUN, Kurt F.. “Melt Rheology and its role in plastics processing: Theory and Applications”. Nova Iorque, p.400, 1989.
- [15] FOLKES, M.J., HOPE, P.S. *Polymer Blends and Alloys*, 3ªed., Londres, Chapman & Hall, p. 80-90, 1993.
- [16] HAN, C.D., CHUANG, H. *J. Polym. Sci.*, v. 30, p.2431 ,1985.
- [17] BRETAS, R.E.S; DÁVILA, M.A. *Reologia de Polímeros Fundidos*. São Carlos, Editora Universidade de São Carlos, 2000.
- [18] TOL, R. T.; GROENINCKX, G.; VINCKIER, I.; MOLDENAERS, P.; MEWIS, J. “Phase morphology and stability of co-continuous (PPE/PS)/PA6 and PS/PA6 blends: effect of rheology and reactive compatibilization”. *Polymer*, v. 45, p.2587-2601, 2004.
- [19] CHOPRA, Divy; KONTOPOULOU, Marianna; VLASSOPOULOU, Dimitris; HATZIKIRIAKOS, Savvas. “Effect of maleic anhydride content on the rheology and phase behavior of poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(methyl methacrylate) blends”. *Rheology Acta*, v.41, p.10-24, 2002.
- [20] RAMIRO, J.; EQUIAZÁBAL, I. J.; NAZÁBAL, J.; “Structure and mechanical properties of blends of poly(ether imide) and na amorphous polyamide”. *European Polymer Journal*, v.42, p.458-467, 2006.

- [21] LEE, W. "Surface morphology of immiscible polymer blend using scanning force microscopy". *Polymer Testing*, v.23, p.101-105, 2003.
- [22] VOGL, O. *J. Macromol. Sci.- Purê Appl. Chem.*, p.1017, 1998.
- [23] LIBERMAN, R. BARBE, P.C. PP Polymers In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 2ªed. v.13, p.464, 1985.
- [24] IDE, F.; HASEGAWA, A. "Studies on polymer blend of nylon 6 and polypropylene or nylon 6 and polystyrene using the reaction of polymer". *J. Appl. Polym. Sci.*, v.18, p.963, 1974.
- [25] ZIMMERMAN, J. Polyamides In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 2ªed., v.11, p.353, 1985.
- [26] MANO, Eloísa Biasotto. *Introdução a Polímeros*. São Paulo, SP: Edgard Blücher LTDA, p.111, 1994.
- [27] ODIAN, G. *Principles of Polymerization*, 2ªed., John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 1981.
- [28] MOAD, G. "The syntesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion". *Prog. Polym. Sci.*, v.24, n.81, 1999.
- [29] DAVIS, C.R. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.62, p.2237, 1996.
- [30] SHREVE, R.N.; BRINK JR., J.A. *Indústrias de Processos Químicos*, Guanabara, 4ªed., cap.34, p.515, 1997.
- [31] JOSEPH, S.; OOMMEN, Z.; THOMAS, S., "Melt Elasticity and Extrudate Characteristics of Polystyrene/Polybutadiene Blends". *Materials Letters*, v.53, p.268-276, 2002.
- [32] ANG, T.; HUANG, F. "Preparation and Characterization of Novel Thermoplastic Elastomers by Step/Polubutadiene Blends". *Polymer*, v.41, p.5219-5228, 2000.

- [33] PIGLOWSKI, J.; GANCARZ, I.; WLAZLAK, M.; KAMMER, H.W. "Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene". *Polymer*, v.41, p.6813, 2000.
- [34] GUO, H.F.; PACKIRISAMY, S.; MANI, R.S.; ARONSON, C.L.; GVOZDIC, N.V.; MEIER, D.J. "Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends." *Polymer*, v.39, p.2495, 1998.
- [35] MARCO, C.; ELLIS, G.; GÓMEZ, M.A.; FATOU, J.G.; ARRIBAS, J.M.; CAMPOY, I.; FONTECHA, A. "Rheological properties, crystallization, and morphology of compatibilized blends of isotactic polypropylene and polyamide". *J. Appl. Polym. Sci.*, v.65, p.2665, 1997.
- [36] GAYLORD, N.G. "Compatibilizing agents: structure and function in polyblends". *Eur. Polym. J.*, v.31, p.475, 1995.
- [37] ARNAL, M. L.; MÜLLER, A. J.; MAITI, P.; HIKOSAKA, M. "Nucleation and crystallization of isotactic poly(propylene) droplets in an immiscible polystyrene matrix". *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.201, p.2493, 2000.
- [38] WANG, Dong; XIE, Xu-Ming. "Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization". *Polymer*, v.47, p.785-7863, 2006.
- [39] MARKHAM, R. L.; "Introduction to compatibilization of polymer blends". *Adv. Polym. Technol.*, v.10, p.231, 1990.
- [40] SANCHEZ, A.; ROSALES, C.; LAREDO, E.; MÜLLER, A., J.; PRACELLA, M.. "Compatibility Studies in Binary Blends of PA6 and ULDPE-graft-DEM". *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.202, p.2461, 2001.
- [41] MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, 2^aed., John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 1986.
- [42] PEARSON, J. R. A.; *Mechanics of Polymer Processing*, Elsevier Applied Science Publishers LTD, Nova Iorque, 1985.

- [43] BROWN, S. B.; ORLANDO, C. M.. Reactive extrusion In: *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley & Sons, Nova Iorque, 2ªed., v.14, 1985.
- [44] CHEN, L.F.; WONG, B; BAKER, W.E.; “Melt grafting og glycidil methacrylate onto polypropylene”. *Polym. Eng. Sci.*, v.36, p.1594, 1996.
- [45] MOON, H. S.; RYOO, B. K.; PARK, J. K.; “Concurrent crystallization in polypropylene/nylo-6 blends using maleic anhydride grafted polypropylene as a compatibilizing agente”. *J. Polym. Sci. Part B*, v.32, p.1427, 1994.
- [46] DUVAL, J.; SELLITTI, C.; TOPOLKARAEV, V.; HITNER, A.; BAER, E. “Effect of compatibilization on the properties of polyamide-6,6/polypropylene blends”. *Polymer*, v.35, p.3948, 1994.
- [47] SATHE, S.N.; DEVI, S.; RAO, G. S. S.; RAO, K. V. “Relationship between morphology and mechanical properties os binary and compatibilized ternary blends of polypropylene and nylon-6”. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.61, p.97, 1996..
- [48] HU, G. H.; FLAT, J. J.; LAMBLA, M. *Annual Technical Conference 94*, p.2775, 1994.
- [49] LI, Y.; XIE, X. M.; GUO, B. H. “Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene”. *Polymer*, v.42, p.3419, 2001.
- [50] MERK. *The Index*, 12ªed.
- [51] MIERAU, U.; VOIGT, D.; BÖHME, F.; BRAUER, E. “Investigation of grafted impact-resistant polypropylene by temperature vising elution fractionation”. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.63, p.283, 1997.
- [52] NACHTIGALL, Sônia M. B., *Polioléfinas funcionalizadas: obtenção e utilização em misturas poliméricas*. Porto Alegre, 1999. Tese de Doutorado apresentado no Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- [53] WANG, J.; TUNG, J. F.; FUAD, M. Y. A.; HORNSBY, P. R. *J. Polym. Sci.*, v.60, p.1425, 1996.
- [54] TEDESCO, A.; BARBOSA, R. V.; NACHTIGALL, S. M. B.; MAULER, R. S.. “Comparative study of PP-MA and PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon-6 blends”. *Polymer Testing*, v.21, p. 11-15, 2002.
- [55] ROEDER, J.; OLIVEIRA, R.V.B.; GOLÇALVES, M.C.; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. “Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains”. *Polymer testing*, v.21, p.815-821, 2002.
- [56] SHI, D.; KE, Z.; YANG, J.; GAO, Y.; WU, J.; YIN, J. “ Rheology and morphology of reactively compatibilized PP/PA6 blends. *Macromolecules*, v.35, p. 8005-8012, 2002.
- [57] TSENG, F. P.; LIN, J. J.; TSENG, C. R.; CHANG, F.C.. “Poly(oxypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends”. *Polymer*, v.42, p.713, 2001.
- [58] MONTIEL, G. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. “Impact-modified nylon6/polypropylene blends: 2. Effect of reactive functionality on morphology and mechanical properties”. *Polymer*, v.36, n.24, 1995.
- [59] AFSHARI, M.; KOTEK, R.; KISH, M. H.; DAST, H. N.; GUPTA, B. S. “Effect of blend ratio on bulk properties and matrix-fibril morphology of polypropylene/nylon-6 polyblend fibers”. *Polymer*, v.43, p.1331-1341, 2002.
- [60] CHOW, W. S.; BAKAR, S. S.; ISHAK, Z. A. M.; KOCSIS, J. K.; ISHIAKU, U.S. “Effect of maleic anhydride-grafted ethylene-propylene rubber on the mechanical, rheological and morphological properties of organoclay reinforced polyamide 6/polypropylene nanocomposites”. *Eur. Polym. J.*, v.41, p.687-696, 2005.
- [61] WANG, Dong; XIE, Xu-Ming. “Novel strategy for ternary polymer blend compatibilization”. *Polymer*, v.47, p.7859-7863, 2006.

- [62] JÚNIOR, Edmir C., Propriedades mecânicas e térmicas, morfologia e reologia de blenda de Poliamida-6 e Elastômeros. São Paulo, 1999. Tese de Doutorado apresentado no Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [63] BARRA, G. M. O.; ROEDER, J.; SOLDI, V.; PIRES, A T. N. “Blendas de Poliamida-6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n. 2, p. 94-101, 2003.
- [64] PUYVELDE, P. Van; OOMMEN, Z.; KOETS, P.; GROENINCKX, G.; MOLDENAERS, P. “Effect of reactive compatibilization on the interfacial slip in nylon-6/EPR blends”. *Polymer Engineering and Science*. v. 43. n. 1. 2003.
- [65] ZHAOHUI, L.; ZHANG, X.; TASAKA, S.; INAGAKI, N. “The interfacial tension and morphology of reactive polymer blends”. *Materials letters* , v.48, p.81–88, 2001.
- [66] HIRTHA, Vivek; LEHMAN, Richard; NOSKE, Thomas. “Glass transition effects in immiscible polymer blends”. *Advanced Materials via Immiscible Polymer Processing, Rutgers University*, 2005.
- [67] KIM, J.; ZHOU, H.; NGUYEN, S. T.; TORKEKELSON, J. M. “Synthesis and application of styrene/4-hydroxystyrene gradient copolymers made by controlled radical polymerization: Compatibilization of immiscible polymer blends via hydrogen-bonding effects”. *Polymer*, v.47, p.5799-5809, 2006.
- [68] PATLAZHAN, S.; SCHLATTER, G.; SERRA, C.; BOUQUEY, M.; MULLER, R. “Shear-induced fractal morphology of immiscible reactive polymer blend”. *Polymer*, v.47, p.6099-6106, 2006.
- [69] TEDESCO, A., *Polipropileno graftizado com metacrilato de glicidila como agente compatibilizante em blendas de PP e Nylon-6*. Porto Alegre, 2001. Dissertação de Mestrado apresentado no Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

-
- [70] NAVARRO, R. F. *Fundamentos de Reologia de Polímeros*, EDUCS, Caxias de Sul, 1997.
- [71] KHANNA, Y. P. *Macromolecules*. 1992, v.25, p.3298.
- [72] JANNERFELDT, G., BOOGH, L., MANSON, J. A. E. “Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymer”. *Polymer*, v.41, p.7627, 2000
- [73] ZHOAHUI, Li; ZHANG, X.; TASAKA, S.; INAGAKI, N. “The interfacial tension and morphology of reactive polymer blends”. *Materials Letters*, v.48, p. 81-88, 2001.
- [74] ODERKERK, Jeroen; GROENINCKX, Gabriël. “Morphology development by reactive compatibilisation and dynamic vulcanisation of nylon6/EPDM blends with a high rubber fraction”. *Polymer*, v.43, p.2219-2228, 2002.
- [75] ZHAO, Rui; MACOSKO, Christopher W. “Slip at polymer–polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayers”. *J. Rheology*, v.46, p.145-167,2002.
- [76] KIM, S. H.; HYUN, K.; MOON, T. S.; MITSUMATA, T.; HONG, J. S.; AHN, K. H.; LEE, S. J. “Morphology–rheology relationship in hyaluronate/poly(vinyl alcohol) /borax polymer blends. ” *Polymer*, v.46, p.7156-7163, 2005.