

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**EFEITO COMPATIBILIZANTE DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
PÓS-CONSUMO EM BLENDS COM POLIAMIDA-6**

Márcio Roberto Vallim

Orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Campinas

Dezembro de 2007

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

V244e Vallim, Márcio Roberto.
Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade
pós-consumo em blendas com poliamida-6 / Márcio
Roberto Vallim. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Marco-Aurelio De Paoli.

Tese - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Blenda. 2. Poliamida-6. 3. Polietileno de alta
densidade pós-consumo. I. De Paoli, Marco-Aurelio.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Compatibilizing effect of post-consumer high density polyethylene in blends with polyamide-6

Palavras-chaves em inglês: Blenda, Polyamide-6, Post-consumer high density polyethylene

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Marco-Aurelio De Paoli (orientador), Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP) Sebastião V. Canevarolo Junior, Hélio Wiebeck

Data de defesa: 19/12/2007

Sê generoso na prosperidade e grato no infortúnio. Sê digno da confiança de teu próximo e dirige-lhe um olhar alegre e amável. Sê um tesouro para o pobre, um conselheiro para o rico; responde ao apelo do necessitado e preserva sagrada a tua promessa. Sê imparcial em teu juízo e cauteloso no que dizes. A ninguém trates com injustiça e mostra toda humildade a todos os homens. Sê como uma lâmpada para aqueles que andam nas trevas, sê causa de júbilo para o entristecido, um mar para o sequioso, um refúgio para o aflito, um apoio e defensor da vítima da opressão. Que a integridade e retidão distingam todos os teus atos. Sê um lar para o estranho, um bálsamo para quem sofre, uma torre de força para o fugitivo. Para o cego, debes tu ser olhos, e para os pés dos errantes, uma luz que guie. Sê um adorno para o semblante da verdade, uma coroa para a fronte da fidelidade, um pilar do templo da retidão, um alento de vida para o corpo da humanidade, uma insígnia das hostes da justiça, um luminar sobre o horizonte da virtude, um orvalho para o solo do coração humano, uma arca no oceano do conhecimento, um sol no céu da bondade, uma jóia no diadema da sabedoria, uma luz radiante no firmamento de tua geração, um fruto na árvore da humildade.

Bahá'u'lláh

**Dedico esse trabalho à memória de minha avó materna, Sebastiana.
Meu maior exemplo de sabedoria e amor irrestrito a toda a humanidade.**

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo amparo nos momentos mais difíceis de minha vida.

À meus pais, Diaulas e Maria do Carmo, que em sua simplicidade tiveram a sabedoria para me apoiar e incentivar nos estudos e possibilitar que eu me tornasse a pessoa que sou hoje.

À minha esposa, Rosana, que apesar de todas as responsabilidades que foi obrigada a assumir após a perda de minha visão, ainda encontrou tempo e energia para me auxiliar.

À minha filha, Mariana, espelho de minh'alma, que demonstrou toda a sua maturidade nos momentos mais difíceis.

À minha filha , Beatriz, portadora de minha alegria, que sempre encheu de vida nosso lar.

À minha caçula, Luíza, o presente mais maravilhoso que Deus me concedeu após minha cegueira.

Aos meus tios, Geraldo e Tita, meus segundos pais, que desde a infância me cobriram com sua ternura.

Às minhas primas, Claudinéia e Cláudia, as irmãs que nunca tive, que nunca deixaram me sentir filho único e à seus maridos, Luís Henrique e Édson, por seu respeito e confiança.

Aos meus primos, Nando, Zezinho e Zeti, que sempre me protegeram e orientaram como verdadeiros irmãos mais velhos.

Aos meus sogros, Antonio e Luzia, sem os quais, nossa vida seria uma imensa bagunça.

Aos meus cunhados, Rubens , Rogério e Vanessa, que me acolheram como um irmão e a seus cônjuges, Roseli, Luciana e Ricardo, por sua gentileza e doçura.

Aos meus “sobrinhos do coração, Andressa, Lucas, Larissa, Letícia, Nicolas, Lívia, Pedro e Ana Clara, que me mostraram como a pureza dos corações pode superar todos os preconceitos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli, por sua paciência, por seu apoio, por sua confiança, sem o qual , nada disso seria possível.

À minha grande amiga e incentivadora, Márcia Aparecida Silva Spinacé, por sua ajuda, pelo ombro amigo, pelos puxões de orelha e, sobretudo, por nunca ter desistido de mim, quando eu próprio estava prestes a fazê-lo.

Ao grande amigo, Carlos Tomich, que me mostrou a importância de cultivar uma boa e velha amizade.

À Joyce, que desde sua iniciação fez parte desse trabalho.

Ao Valdir Mano, por seu acolhimento.

À Rita Zoppi, por sua amizade sincera.

Ao Émerson Giroto, por sua camaradagem.

Ao Dermis, por seu amor fraternal.

Ao Oscar, por sua técnica infalível para destravar colunas.

Ao Capi, por sua alegria e seu humor contagiantes

À Liliana Micaroni, por sua meiguice.

Aos “meus afiliados”, Liliane e Rogério, pela honra que me concederam.

Ao Olacyr, por seu cuidado e atenção.

Ao Augusto Morita, pela amizade e pela ajuda na análise reológica.

Ao Valmir Fachio Juliano, que faz tudo parecer tão simples.

Ao “bruxón”, Nazmy Reies Rodriguez, pelos “papos-cabeça” sobre cinema.

Ao Toy (em memória), pelo exemplo de profissionalismo.

Ao Pingüim, pela amizade simples e sincera.

Aos colegas do laboratório, de todos esses anos, que sempre me acolheram com carinho.

Ao André e ao Marquinhos, por me “emprestarem” seus olhos e suas mãos.

À Andréia Ferrarezzo, à Katlen, à Simone e a Léa pelo apoio técnico.

À Soraya, pela ajuda no laboratório.

Ao Roberto Tezteslaff, por sua espiritualidade contagiante.

Ao Toninho Lelis e ao Robertinho, pelas caronas e “quebra-galhos”.

Aos professores do IQ, que desde a graduação me ajudaram a crescer como pessoa e ver o mundo de uma perspectiva mais elevada.

Aos funcionários do IQ, que durante todos esses anos foram sempre solícitos e apoiadores.

À Deise e à Sílvia, pela ajuda com os textos em braile.

Aos professores e funcionários da Unicamp, que durante todos esses anos compartilharam comigo seu conhecimento e suas habilidades.

À Irene Justino, por seu apoio sempre solícito e sua assistência.

Aos doutores Péricles, Osires e Suzuki, por dedicarem seu conhecimento e habilidades na tentativa de recuperar minha visão.

Ao Sebastião de Souza, meu instrutor de braile e locomoção da “primeira hora”.

Ao pessoal do CEPRE e do Instituto do Cego, pelo excelente trabalho de reabilitação.

A todos os meus colegas de magistério, que sempre me apoiaram e me incentivaram.

Ao pessoal do Integra, que me deram a chance de realizar o sonho de possuir um “cão-guia” e possibilitaram a sensação de me locomover normalmente, após tantos anos.

Ao pessoal do cartório do 1º Ofício de Mogi Guaçu, pela acolhida calorosa e pelo companheirismo.

Aos vizinhos e amigos, Sebastião e Efigênia, pela amizade e pelo apoio de todas as horas.

Ao Kiamars e à Nilse, por todo o auxílio e pelo desprendimento.

Ao Sr. Soltani, por todo o seu amor e pela sua ajuda.

Ao Carlos Maretti e à Guacyara, pelas consultas com o “Champ” e pela amizade sincera.

Aos casais Anvari e Bassiri, por me mostrarem a doçura da vida em família.

A todos os bahá'is, que sempre me acolheram com amor e fraternidade.

Enfim, gostaria de agradecer a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, participaram desse trabalho e contribuíram para a sua realização.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Mestrado em Química – 1995

Instituto de Química - UNICAMP

Licenciatura em Química - 1993

Instituto de Química - Unicamp

Bacharel em Química – 1991

Instituto de Química - UNICAMP

PRINCIPAIS TRABALHOS PUBLICADOS

Artigo completo publicado em Periódicos

JR Araujo; MR Vallim, MAS Spinacé, M-A De Paoli. Use of post-consumer polyethylene in blends with polyamide-6: effect of extrusion method and compatibilizer, Journal of Applied Polymer Science, aceito.

Vallim, MR; Felisberti, MI; De Paoli, M-A, "Blends of poyaniline with nitrilic rubber". Journal of Applied Polymer Science, v. 75, p. 677-684, 2000.

Trabalhos publicados em Anais de congressos

JR Araujo; MR Vallim, MAS Spinacé, M-A De Paoli. Polyethylene and Polyamide-6 blends: effect of extrusion method and coupling agent. In: The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting - PPS 23, 2007, Salvador.

MR Vallim, MAS Spinacé; JR Araujo; M-A De Paoli,. Efeito compatibilizante do polietileno de alta densidade pós-consumo na blenda com poliamida-6. In: Plastshow 2006, 2006, São Paulo.

MR Vallim, JR Araujo; MAS Spinacé; M-A De Paoli,. Polyethylene and Polyamide-6 blends: compatibilizing effect of recycled polyethylene. In: 41st International Symposium on Macromolecules, MACRO 2006, 2006, Rio de Janeiro.

MR Vallim, MAS Spinacé, JR Araujo; M-A De Paoli,. Efeito compatibilizante do PEAD reciclado em blendas com poliamida 6. In: 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, Águas de Lindóia.

MR Vallim; JR Araujo; ES Pino; MAS Spinacé; M-A De Poli. Blends of PA-6 with HDPE or post-consumed PE prepared by extrusion-injection after using radiation technology. In: The Polymer Processing Society PPS 2004, Americas Regional Meeting, 2004, Florianópolis.

AT Morita; MR Vallim, MAS Spinacé, M-A De Paoli. Effect of viscosity of PA-6 / virgin PE and PA-6 / post-consumed PE blends. In: The Polymer Processing Society PPS 2004, Americas Regional Meeting, 2004, Florianópolis.

Comunicações em eventos científicos

MF Franco, JR Araújo, MAS Spinacé, MR Vallim e M-A De Paoli, “Tamanho de domínio para blendas de polietileno de alta densidade e polietileno pós-consumo com poliamida-6”, 30ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007, trabalho QM-093.

JR Araujo, MR Vallim, MAS Spinacé e M-A De Paoli, “Processamento das blendas de polietileno de alta densidade reciclado e poliamida-6 em extrusoras mono e dupla rosca”, 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2006, QM-138.

JR Araújo, MR Vallim, ES Pino, MAS Spinacé e M-A De Paoli, “Blendas de PA-6 com PEAD ou PE pós-consumo preparadas por extrusão-injeção e irradiadas com feixes de elétrons”, 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2005, QM-104.

MR Vallim, AM Souza, MAS Spinacé, M-A De Paoli. Preparação e caracterização de blendas de polietileno de alta densidade e polietileno pós-consumo com poliamida 6. In: 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte.

MR Vallim e M-A De Paoli. Blendas de Nylon e polietileno pós-consumo, Parte I: Caracterização do polietileno pós-consumo”, XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1998, Resumo QM-120.

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Professor efetivo de Química – 2004-2005

Secretaria Estadual de Educação – Mogi Mirim – SP

Professor contratado de Química – 2001-2004

Secretaria Estadual de Educação – Mogi Guaçu – SP

Professor Adjunto – 1996-1998

Dep. De Química – Fac. Integradas Maria Imaculada – Mogi Guaçu – SP

Supervisor de Laboratório – 1993-1995

São Paulo Alpargatas S.A – Mogi Mirim – SP

RESUMO

“EFEITO COMPATIBILIZANTE DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE PÓS-CONSUMO EM BLENDS COM POLIAMIDA-6”

Blendas poliméricas, geralmente, são imiscíveis, devido à baixa entropia de mistura, e incompatíveis, devido à ausência de interações intermoleculares entre as fases, resultando em propriedades mecânicas inadequadas. O uso de copolímeros bloco ou de enxertia é uma forma de promover a adesão entre as fases e reduzir a tensão interfacial. Neste trabalho foi estudado o efeito da substituição do polietileno de alta densidade pelo polietileno de alta densidade pós-consumo (PEpc) em blends com a poliamida-6 (PA6), a fim de verificar se o PEpc age como um compatibilizante. As blends foram preparadas nas composições de 25, 50 e 75 % em massa de PA6, usando extrusora mono- ou dupla-rosca com perfil de temperatura de 230 a 255 °C a 102 rpm. Os “espaguete” foram resfriados em banho d’água, picotados e, posteriormente, injetados com o mesmo perfil de temperatura e os corpos de prova foram resfriados no molde a 20 °C por 20 s. A microscopia eletrônica de varredura das fraturas criogênicas revelou uma redução no diâmetro médio da fase dispersa das blends contendo PEpc e os ensaios mecânicos mostraram que ocorreram aumentos da tensão na força máxima, do módulo de flexão e da resistência ao impacto. Por outro lado, a estabilidade térmica (temperatura inicial de degradação e temperatura de máxima velocidade de degradação) e as propriedades térmicas (entalpia de fusão e temperaturas de fusão e de cristalização) não sofreram alteração significativa. A hipótese da interação entre o PEpc e a PA6 foi reforçada pela aplicação dos dados de viscosidade aparente dos homopolímeros ao modelo empírico de Wu, pela formação de suspensão coloidal estável durante o teste de Molau e pelo aumento do módulo de armazenamento, verificado pela análise dinâmico-mecânica. Conclui-se que os grupos polares resultantes da degradação da cadeia do PEpc interagem quimicamente com a PA6, desempenhando um efeito compatibilizante, o qual, resulta em redução da tensão interfacial e aumento da adesão entre as fases da blenda.

ABSTRACT

“COMPATIBILIZING EFFECT OF POST-CONSUMER HIGH DENSITY POLYETHYLENE ON POLYMER BLENDS WITH POLYAMIDE-6”

Polymer blends are commonly immiscible, due to the small entropy of mixture, and incompatible, caused by the absence of intermolecular interactions between the phases, resulting in poor mechanical properties. The addition of block or graft copolymers is an alternative way to improve the adhesion at the interface and to reduce the interfacial tension. In this work, high density polyethylene or post-consumer high density polyethylene (PEpc) were blended with polyamide-6 (PA6) to verify the supposed compatibilizing effect of PEpc. Blends were prepared with 25, 50 and 75 wt % of PA6, by using a single- or a twin-screw extruder, at a temperature range from 230 to 255 °C and 102 rpm rotational speed. Test specimens were obtained by injection molding at the same conditions of the extrusion. The temperature and the period of molding were 20 °C and 20 s, respectively. The scanning electron microscopy showed a reduction in the size domains of the disperse phase when PEpc was used, in addition the tensile strength, the flexural modulus and the impact strength were improved. The thermal stability (onset degradation temperature and maximum degradation temperature) and the thermal properties (melting and crystallization temperatures and fusion enthalpy) were unaffected by PEpc. The hypothesis of the compatibilizing effect of PEpc was supported by the simulation for domain size using the Wu equation, by the formation of a colloidal suspension in the Molau test and by the increase of storage modulus in the dynamic-mechanical analysis. It could be concluded that PEpc acts as a compatibilizer in PA6 blends, decreasing the interfacial tension and improving the phase adhesion, by the interaction of the amine end groups of PA6 and the polar groups of PEpc, generated from its environmental and thermomechanical degradation.

SUMÁRIO	xi
Lista de abreviaturas	xv
Lista de tabelas	xviii
Lista de gráficos	xix
1. Introdução	01
1.1. Polietilenos	04
1.2. Poliamidas	06
1.3. Blendas	08
2. Objetivos	21
3. Parte Experimental	22
3.1. Materiais	22
3.2. Metodologia	22
3.2.1. Secagem das poliamidas (PA)	22
3.2.2. Preparação das blendas	23
3.2.3. Moldagem por injeção	23
3.3. Caracterização	23
3.3.1. Índice de fluidez (MFI)	23
3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	24
3.3.3. Análise reológica	24
3.3.4. Teste de Molau	24
3.3.5. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	25
3.3.6. Resistência à tração	25
3.3.7. Resistência à flexão	25
3.3.8. Resistência ao impacto	25
3.3.9. Análise termogravimétrica (TGA)	26
3.3.10. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	26
4. Resultados e discussão	27
4.1. Secagem das poliamidas	28
4.2. Índice de fluidez (MFI)	28
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.4. Análise Reológica	40

4.5. Teste de Molau	43
4.6. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	45
4.7. Resistência à tração	48
4.8. Resistência à flexão	52
4.9. Resistência ao impacto	56
4.10. Análise termogravimétrica (TGA)	59
4.11. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	67
5. Conclusão	72
6. Referências Bibliográficas	73

LISTA DE ABREVIATURAS

AA	Ácido acrílico
ABS	Copolímero tribloco de acrilonitril0a, butadieno e estireno
ASTM	American Standards for Testing Methods
DAP	Fenil-di-amina
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
D _{médio}	Diâmetro médio
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EAA	PE funcionalizado com AA
E _{flexão}	Módulo elástico sob flexão
EGMA	PE funcionalizado com GMA
EPB	Etileno-co-propileno-co-1-buten0
EPDM	Etileno-co-propileno-co-dieno
EPR	Elastômero de etileno(propileno)
EPR-g-MA	EPR funcionalizado com MA
GMA	Metacrilato de glicidila
iPP	Polipropileno isotático
iPP-g-MA	iPP funionalizado com MA
LiSPS	Ionômero de PS sulfonado e parcialmente neutralizado com lítio
MA	Anidrido maleico
MAA	Ácido metacrílico
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	Índice de fluidez no estado fundido
mPA	PA metilada
mPOE	PE polimerizado com catalisador metalocênico
mTPE	elastômero termoplástico polimerizado com catalisador metalocênico
NaEMAA	Ionômero de PE funcionalizado com MAA e parcialmente neutralizado com sódio
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica

PA6	poliamida-6, Náilon-6 ou Nylon-6
PA6,6	Poliamida-6,6, Náilon-6,6 ou Nylon-6,6
PA6pi	poliamida-6 pós-industrial
PC	Policarbonato
PEAD	polietileno de alta densidade
PEAD-g-AA	polietileno de alta densidade funcionalizado com ácido acrílico
PEAD-g-GMA	PEAD funcionalizado com metacrilato de glicidila
PEAD-g-MA	polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBD-g-GMA	PEBD funcionalizado com GMA
PEBD-g-MA	PEBD funcionalizado com MA
PEE	Poli(etileno)
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PELBD-g-MA	PELBD funcionalizado com MA
PELBD-H	PELBD-co-hexeno
PELBD-O	PELBD-co-octeno
PEO	Poli(óxido de etileno)
PEO-g-MA	PEO funcionalizado com DAP
PEpc	polietileno de alta densidade pós-consumo
PET	poli (tereftalato de etila)
PEUAMM	Polietileno de ultra-alta massa molar
PEUBD	Polietileno de ultra-baixa densidade
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
POE-g-MA	Polietileno-octeno funcionalizado com MA
PP	Polipropileno
PP-g-AA	PP funcionalizado com AA
PP-g-MA	Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
PPE	Poli(éterfenileno)
PPO	Poli(óxido de fenileno)
PS	Poliestireno
Res	Teor de resíduo após a degradação térmica

RI	Resistência ao impacto
SEBS	Estireno- <i>co</i> -etileno- <i>co</i> -butadieno- <i>co</i> -estireno
SEBS-G-GMA	SEBS funcionalizado com GMA
SEBS-G-MA	SEBS funcionalizado com MA
SEP	Copolímero de estireno, etileno e propileno
SGMA	PS funcionalizado com GMA
$T_{5\%}$	Temperatura inicial de degradação
T_c	Temperatura de cristalização
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
TGDDM	Tetraglicidil-diamino-difenil-metano
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura da máxima velocidade da degradação
ΔH_m	Entalpia de fusão
$\sigma_{\text{tração}}$	Tensão na força máxima sob tração

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Índice de fluidez dos homopolímeros	28
Tabela 2. Diâmetro médio da fase dispersa	35
Tabela 3. Viscosidade aparente dos homopolímeros	40
Tabela 4. Teste de Molau	44
Tabela 5. Resistência à tração	50
Tabela 6. Resistência à flexão	53
Tabela 7. Resistência ao impacto	56
Tabela 8. Estabilidade térmica	64
Tabela 9. Propriedades térmicas	68

LISTA DE FIGURAS

Figura1.	Secagem das poliamidas	27
Figura 2.	MEV – Extrusora mono-rosca	29
Figura 3.	MEV – Extrusora dupla-rosca	30
Figura 4.	MEV – Extrusora dupla-rosca, usando PA6pi	32
Figura 5.	Distribuição de tamanho de domínios	34
Figura 6.	MEV – Alta resolução	37
Figura 7.	Fotos do teste de Molau	43
Figura 8.	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	46
Figura 9.	Curvas Tensão – Deformação	45
Figura10.	Tensão na força máxima	50
Figura11.	Módulo sob flexão	54
Figura12.	Resistência ao impacto	57
Figura13.	TGA do processamento na extrusora mono-rosca	60
Figura14.	TGA do processamento na extrusora dupla-rosca	61
Figura15.	TGA do processamento na dupla-rosca, usando PA6pi	62
Figura16.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	67
Figura17.	Entalpia de fusão	69

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos vêm sendo utilizados pela humanidade desde a antiguidade. Originalmente, esses materiais eram obtidos a partir de produtos naturais extraídos de animais e vegetais. Os primeiros relatos sobre o uso de materiais poliméricos remontam ao ano 1000 a.C na China e se referem à extração do verniz de uma árvore, o qual seria usado como resina impermeabilizante para móveis de madeira até a década de 50 do século XX. O âmbar, uma resina termoplástica extraída de árvores fossilizadas, é conhecido desde o ano 79 a.C, sendo usado para a fabricação de pequenas peças moldadas por compressão. No ano 1 de nossa Era, descobriu-se que o chifre poderia ser termoformado, após aquecimento em água quente, e recortado ou moído e aglomerado com o uso de algum tipo de ligante, como por exemplo o sangue, para a obtenção de placas sobrepostas, permitindo a fabricação de botões e outros utensílios. Os cascos de tartarugas, a partir do ano 400, até algumas décadas atrás, também eram trabalhados dessa forma para a fabricação de armações de óculos.

A gutta percha, uma resina extraída da casca de árvores da Malásia, foi descoberta no ano 800 e seu uso no ocidente foi introduzido por John Tradescant em 1650, sendo usada na fabricação de mangueiras, móveis e revestimento de cabos submarinos até a década de 40 do século XX. As primeiras referências à borracha natural, que já era usada pelos nativos da América Central a milhares de anos, foram feitas por Valdez em 1550 e posteriormente, em 1770 Priestley atribuiu-lhe a designação “rubber” devido a sua capacidade de apagar os manuscritos em papel (“to rub”, em inglês, significa raspar, rasurar) e Charles Goodyear, em 1839, descobriu o processo de vulcanização com enxofre, tornando-a mais forte e resiliente, possibilitando seu uso como material de engenharia. Em 1845, Robert W. Thompson desenvolveu o pneu e Nelson Goodyear, em 1851, patenteou a “ebonite”, uma resina dura, escura e brilhante, obtida pela sua vulcanização com excesso de enxofre.

Após uma visita à Índia em 1596, John Huyglen Von Linschoeten, relatou o uso da goma-laca, cuja mistura com serragem, proporcionou a patente de um material para moldagem em 1854, vindo a ser usada para a fabricação de discos fonográficos a partir de 1880. O PVC e o nitrato de celulose foram descobertos em 1838, sendo que

este, dois anos após, deu origem à parkesina, uma resina termoplástica moldável e, extremamente, inflamável, além disso, sua mistura com cânfora daria origem ao celulóide, em 1869, usado para a fabricação de bolas de bilhar, cujo patenteamento ocorreria no ano seguinte em nome dos irmãos Hyatt.

Em 1884 foi produzido o Rayon, obtido a partir de fibras de celulose. O acetato de celulose foi desenvolvido em 1894, como uma alternativa não-inflamável ao celulóide (nitrato de celulose). Adolph Spitteler, em 1897, patenteou a galatita, uma resina à base de caseína, curada com formaldeído. Em 1899, Arthur Smith patenteou resinas fenol-formaldeído, cujas reações foram registradas inicialmente por Adolph Bayer em 1872, para substituir a ebonite como isolante elétrico.

O silicone foi desenvolvido em 1900 por Frederic Stanley Kipping. A primeira patente de uma resina fenol-formaldeído foi registrada por Leo Bakeland em 1907. No ano seguinte, Charles Frederick Cross desenvolveu o celofane, uma mistura de acetato de celulose e viscose (Rayon).

Em 1909, Bakeland patenteou o baquelite, a primeira resina termofixa comercial a substituir materiais como madeira, marfim e ebonite. Nesse mesmo ano, Staudinger isolou o isopreno da borracha natural e sugeriu que ela era formada por poli(cis-isopreno), dando origem ao conceito de polímero. Fritz Klatte sintetizou o cloreto de vinila e o polimerizou, gerando o PVC em 1912. Em 1918, Hans John preparou resinas uréia-formaldeído. Otto Rohm, na Alemanha em 1927, desenvolveu e iniciou a produção de poli(metacrilato de metila). Em 1928, Ziegler iniciou suas pesquisas com catalisadores organometálicos e lançou as bases para a polimerização catalítica do polietileno e do polipropileno. Em 1930, a BASF desenvolveu o poliestireno. No ano seguinte, J.A. Hansbeke desenvolveu o neopreno, a I.C.I desenvolveu o polietileno e a empresa Fórmica desenvolveu a famosa “fórmica” (núcleo de papel fenólico revestido por resina uréia-formaldeído). Em 1932, a Buna-N (poli(butadieno-co-acrilonitrila) e a Buna-S (poli(butadieno-co-estireno) foram desenvolvidas na Alemanha. Em 1933 foi desenvolvida a polimerização sob alta pressão do polietileno e, no ano seguinte, Wallace Carothers desenvolveu as fibras de Nylon. Em 1937, Otto Bayer iniciou o desenvolvimento das poliuretanas. No ano seguinte, ocorreu a descoberta do poli(tetrafluoreto de etileno) (Teflon). Em 1941, a indústria conseguiu produzir fibras de

poli(tereftalato de etileno) PET. Os primeiros estudos para o uso das fibras de vidro como agentes de reforço para resinas plásticas se iniciaram em 1943.

As resinas epóxi surgiram em 1947. No ano seguinte, surgiram as fibras epóxi e os copolímeros de acrilonitrila, estireno e butadieno, ABS. Em 1950 surgiram as fibras de poliéster e no ano seguinte foram desenvolvidas as espumas de poliestireno (Isopor). Em 1953, Hermann Schnell desenvolveu o policarbonato. No ano seguinte, foram desenvolvidas as espumas de poliuretana. Em 1956 foram desenvolvidos os poliacetais, por ex. poli(óxido de metileno). A Union Carbide desenvolveu, em 1959, as primeiras fibras de carbono. No ano seguinte, surgiu a borracha de etileno-propileno (EPR). Em 1962, a Phillips lançou o copolímero de estireno-butadieno. A G.E. lançou, em 1964, o poli(óxido de fenileno). No ano seguinte, surgiram os polióxidos aromáticos, os ionômeros, os copolímeros em bloco de estireno e butadieno (originando os elastômeros termoplásticos) e as fibras de Kevlar. Em 1966, foram introduzidas as fibras ópticas poliméricas. Em 1970 se iniciou a produção de embalagens plásticas para bebidas carbonatadas feitas de SAN (copolímero de estireno/acrilonitrila), às quais, foram posteriormente proibidas e substituídas por PET. Nesse mesmo ano, a Hoechst lançou o poli (tereftalato de butileno), PBT.

Em 1974 ocorreu o primeiro grande choque do petróleo, provocando um aumento de 300 % no preço do petróleo e de 200 % no preço do etileno, o principal insumo da indústria petroquímica. Como consequência o preço dos polímeros sintéticos aumentou entre 50 e 100 %, viabilizando a reciclagem de polímeros. Em 1975 a Union Carbide começou a produzir o polietileno linear de baixa densidade, PELBD. A G.E. introduziu, em 1982, a poli(éter-imida). Em 1984 foi lançado o primeiro tanque de combustível comercial a base de PEAD sulfonado.

Em 1990 se iniciou a era dos plásticos biodegradáveis, sendo os primeiros, a base de amido. Nesse mesmo ano foi realizada com sucesso, pela primeira vez, a reciclagem terciária (recuperação dos monômeros) de PET. Em 1995 se iniciou a síntese de polímeros com base em catalisadores metalocênicos.

A ênfase atual na produção de novos materiais poliméricos se concentra na otimização das propriedades dos polímeros existentes, em detrimento da síntese de novos monômeros. Além disso, a reciclagem adquiriu uma grande importância, uma vez que, a produção e o uso de artefatos plásticos estarão comprometidos, caso esse

assunto não seja adequadamente resolvido. Em consequência disso, a reciclagem de garrafas de PET e PEAD atingiu uma grande escala¹⁻³.

1.1. Polietilenos

A história do polietileno (PE) começa de fato, em 1932, na Inglaterra, a qual sofria os efeitos recessivos da quebra da bolsa de Nova York em 1929, restringindo a disponibilidade de investimentos para a aplicação em pesquisa científica. Nesse contexto a I.C.I (Imperial Chemical Industry) iniciou uma série de pesquisas sobre reações gasosas a altas pressões. Um dos reagentes usados nessas reações era o etileno. Mais de cinquenta reações foram testadas e todas falharam, no entanto, uma dessas “falhas” levou, acidentalmente, a descoberta de um novo material branco e pastoso formado sobre as paredes do tanque de reação. Após novas tentativas infrutíferas para repetir a reação, finalmente, em 1935 os pesquisadores da I.C.I conseguiram dominar o processo de síntese do PE sob alta pressão. A primeira aplicação do novo material ocorreu como revestimento para cabos de comunicação submarinos e cabos de radar em 1939, oferecendo grande vantagem tecnológica aos aliados durante a II Guerra Mundial.

Após a guerra, o PE passou a ser comercializado, porém, suas aplicações eram limitadas pelo fato da estrutura do material obtido nessas reações apresentar um elevado nível de ramificações na cadeia principal, tornando-o muito flexível e com baixo ponto de fusão, impedindo, por exemplo, seu uso em artefatos que necessitassem entrar em contato com água quente. Essa limitação só começou a ser superada em 1953, quando Carl Ziegler desenvolveu catalisadores organometálicos capazes de polimerizar o etileno de forma controlada e em condições menos drásticas de pressão e temperatura, produzindo um PE com cadeia menos ramificada e, conseqüentemente, fornecendo materiais mais rígidos e com maior temperatura de fusão, permitindo seu manuseio com água quente. Ao mesmo tempo, Robert Banks e Paul Hogan desenvolveram o processo Phillips, o qual utilizava um sistema catalítico mais barato e fácil de manusear que os catalisadores de Ziegler mas, por outro lado, requeriam pressões maiores e, portanto, equipamentos mais sofisticados. Como ambos os processos apresentam vantagens e desvantagens que se compensam,

ambos são usados até hoje. Simultaneamente ao trabalho de Ziegler, Giulio Natta desenvolveu um sistema catalítico similar direcionado para a produção de outra poliolefina de grande importância comercial, o polipropileno isotático (PP)⁵.

A produção mundial de polietileno e polipropileno é voltada, principalmente, para o mercado de embalagens sendo que as pesquisas em inovação e tecnologia estão concentradas, em sua maioria, no polietileno e seus derivados⁴.

Ziegler ganhou o prêmio Nobel de 1963 por seu trabalho, juntamente com Giulio Natta, por isso, esses sistemas catalíticos são denominados “catalisadores Ziegler-Natta”.⁵

Os polietilenos produzidos sob alta pressão foram denominados Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), pois apresentam baixo grau de cristalinidade devido ao elevado teor de ramificações da cadeia. Por contraste, os polietilenos obtidos pelo processo Phillips e de Ziegler-Natta, são denominados Polietileno de Alta Densidade (PEAD).

As poliolefinas respondem por, aproximadamente, 60 % do mercado mundial de termoplásticos, sendo que, desse total, os polietilenos representam uma fração em torno de 40 %. No Brasil, a situação do mercado é similar, de tal forma que, as poliolefinas representam 65 % do mercado de termoplásticos e os polietilenos respondem por 43 % dessa porção⁶.

Dependendo das condições reacionais, cinco tipos diferentes de polietilenos podem ser obtidos: o PEBD e o PEAD, como já foi citado, e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) e o polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD)⁶.

O PEAD é um termoplástico que apresenta alta resistência ao impacto e boa resistência a solventes químicos. Sua polimerização pode ocorrer por três rotas diferentes: polimerização em suspensão (slurry), polimerização em solução e polimerização em fase gasosa. O processo em suspensão produz somente PEAD, enquanto que os demais permitem a produção de PEAD ou PELBD (plantas swing). A entrada no mercado dos catalisadores metalocênicos, em meados da década de 90, abriu caminho para uma nova série de compostos poliolefínicos, os chamados mPE, os quais permitem a combinação de propriedades, antes restritas exclusivamente ao PEBD ou ao PEAD^{7,8}.

De modo geral, o PEBD é destinado para aquelas aplicações que exigem flexibilidade e transparência, enquanto que o PEAD atende às aplicações que exigem rigidez, resistência mecânica e a solventes. Dessa forma, o uso por excelência do PEAD ocorre no setor de embalagens moldadas por sopro ou por injeção⁶.

1.2. Poliamidas

As poliamidas (PA), também conhecidas como Nylons, formam uma família de termoplásticos usados na fabricação de fibras sintéticas e artefatos de engenharia. Os principais representantes dessa família de termoplásticos são a PA6 (ou Nylon6) e a PA6,6 (ou Nylon6,6), sendo que este, foi o primeiro produto a ser comercializado pela Du Pont em 1938⁹. Devido à sua resistência em elevadas temperaturas, a PA foi o primeiro termoplástico a ser usado em aplicações de engenharia. Graças à sua versatilidade em compor diversas formulações, mantendo um bom balanço de suas propriedades de interesse, ela continua sendo bastante empregada até hoje, apesar dos quase 70 anos decorridos desde seu lançamento¹⁰. A primeira aplicação comercial do náilon foi como cerdas para escovas dentais, contudo, o seu primeiro sucesso comercial ocorreu com o seu emprego para fabricar meias femininas em 1940, às quais, rapidamente, se tornaram uma febre. Devido à entrada dos E.U.A. na II Guerra Mundial em 1942, seu uso comercial tornou-se difícil, uma vez que, a PA 6,6 passou a ser usada na fabricação de artefatos militares, tais como, para-quadras e cordas.

A PA6,6 é produzida comercialmente através da polimerização por condensação do ácido adípico e da hexametileno diamina, ambos monômeros formados por 6 átomos de carbono, daí a denominação PA6,6. Estruturalmente, as PA apresentam um elevado índice de ligações de hidrogênio intermoleculares, tornando suas cadeias regularmente orientadas e conferindo-lhes um elevado grau de cristalinidade.

A PA6 é produzida comercialmente através da polimerização por adição, promovendo a reação de abertura de anéis de caprolactamas. Estruturalmente ela não é muito diferente da PA6,6 e suas propriedades são semelhantes. Ocorre que, ao patentear o Nylon6,6, a Du Pont obrigou seus concorrentes a procurarem uma alternativa viável para concorrer com o novo produto^{9,11}.

O número de carbonos, do (s) monômero (s) empregado (s) na síntese da PA, é usado para a sua designação, dessa forma, outros tipos de PA que podem ser encontrados são: a PA4,6, a PA10, a PA11, a PA12, às quais se diferenciam pelo melhor desempenho em determinada propriedade. De modo geral, todas apresentam boa combinação entre rigidez e tenacidade, baixo coeficiente de atrito e alta resistência térmica e química¹⁰.

Ferreiro *et al*¹² estudaram a variação da estrutura cristalina e da morfologia de filmes de PA6 preparados por evaporação de solvente e tracionados em diferentes temperaturas e diversos níveis de deformação. A estrutura da PA6 é uma mistura de 3 formas cristalinas: monoclinica alfa, pseudo-hexagonal beta e monoclinica gama. Nos filmes não-tracionados, prevalece a forma beta. Existe uma forte dependência entre a morfologia e a velocidade de resfriamento ou a presença de agentes de nucleação. Os filmes tracionados, acima de 160°C, apresentam a formação de fibrilas a partir do ponto de escoamento. Nessas fibrilas ocorre apenas a forma alfa. Nos filmes tracionados abaixo de 160°C sob pequenas deformações, o escoamento é governado pela nucleação e pela propagação das bandas de cisalhamento através das lamelas. Nesse caso, observa-se uma ligeira transição das formas beta para alfa. Nos filmes tracionados abaixo de 160°C sob grandes deformações, a estrutura das fibrilas é, majoritariamente, alfa. Essa mudança é atribuída à quebra das lamelas após a passagem da banda de cisalhamento em seu interior, produzindo nanocristais que se espalham pela fase amorfa da PA6 e são, posteriormente, deformados e reorientados pela propagação da banda de cisalhamento, formando as fibrilas.

Sengupta *et al.* estudaram a variação da cristalinidade em filmes de PA6,6 irradiados com feixe de elétrons em condições ambiente e concluíram que, nessas condições, a cisão das cadeias prevalece sobre a reticulação das mesmas¹³.

Uma das formas de se modificar as propriedades mecânicas das PA é a preparação de nanocompósitos. Jiang *et al.* estudaram a permeação de solventes orgânicos em PA6 modificada por argila¹⁴. Os autores verificaram um aumento de três a quatro vezes na resistência à permeação de solventes, tais como tolueno e etanol, em comparação à PA6 pura. Essa melhoria nas propriedades de barreira é atribuída à incorporação de uma fase impermeável como o silicato delaminado, ao aprimoramento da cristalinidade e à redução nas dimensões dos cristais.

Ozkoc *et al.* verificaram que a incorporação de PA6 ao compósito de ABS reforçado com fibra de vidro, modificada superficialmente com organosilano, melhora a adesão interfacial entre a carga inorgânica e a matriz polimérica¹⁵.

Khondker *et al.* prepararam uma mistura de fibras de aramida em uma matriz de Nylon6,6 (componentes de composições semelhantes, porém, estruturalmente diferentes) e compararam suas propriedades com uma mistura de fibras de aramida em uma matriz de resina epóxi e concluíram que as mesmas apresentam propriedades mecânicas equivalentes, porém as fibras de aramida apresentam maior adesão à matriz de Nylon6,6¹⁶.

1.3. Blendas

A preparação de blendas poliméricas (mistura física de polímeros) miscíveis proporciona uma alternativa economicamente viável, comparada à síntese de novos polímeros, para a obtenção de materiais com propriedades de interesse, as quais, dificilmente seriam obtidas usando-se os homopolímeros disponíveis.

A miscibilidade entre polímeros ocorre quando a energia livre de mistura é negativa ($\Delta G_m < 0$, Eq. 1) e essa satisfaça uma condição adicional, Eq. 2, onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i ¹⁷.

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

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

A energia livre de mistura é governada por dois fatores: o entálpico (ΔH_m) e o entrópico (ΔS_m , conforme Eq. 1). No entanto, o ΔS_m é desprezível devido ao grande tamanho das macromoléculas. Dessa forma sistemas poliméricos miscíveis ocorrem quando existe um fator entálpico favorável ($\Delta H_m < 0$). Situação essa, encontrada quando existem interações intermoleculares exotérmicas, como por exemplo, a ligação

de hidrogênio, interações íon-dipolo, interações ácido-base e complexação por metais de transição¹⁸.

Nas misturas poliméricas, que não apresentam tais interações, espera-se que esse sistema seja imiscível. Nesses casos, o componente majoritário forma uma matriz contínua e o componente minoritário forma domínios dispersos, cujo tamanho e formato dependem de diversos fatores, tais como: a relação de viscosidade no estado fundido entre os componentes, a tensão e a adesão interfaciais, as condições de processamento, etc. Dessa forma, as propriedades finais dessas blends são fortemente afetadas pela fração volumétrica dos dois componentes, pela distribuição de tamanhos e formato dos domínios, pela tensão interfacial e pela adesão entre as duas fases.

A imiscibilidade entre os componentes de uma blenda frequentemente leva à obtenção de materiais com propriedades mecânicas mais pobres em comparação aos respectivos homopolímeros¹⁹. Nesses casos é possível promover aquelas interações intermoleculares citadas anteriormente, através do uso de copolímeros bloco ou de enxertia funcionalizados, os quais se localizam, preferencialmente, na interface polímero-polímero atuando como compatibilizantes

Os termos miscibilidade e compatibilidade são muitas vezes confundidos, no entanto, referem-se a conceitos distintos, embora estejam relacionados entre si. A miscibilidade é uma característica intrínseca dos materiais e, conforme citado anteriormente, é definida em termos de fatores termodinâmicos, tais como, a entalpia e a entropia de mistura. A compatibilidade, por sua vez, é um termo de definição muito mais abrangente e, em sentido estritamente tecnológico, pode ser usado para descrever a obtenção de resultados desejados ou benéficos quando dois ou mais polímeros são misturados. De modo geral, a compatibilidade está relacionada à obtenção de uma melhor dispersão de uma fase em uma matriz, através da redução da tensão interfacial e do aumento da adesão interfacial, por meio de um terceiro componente que promove a formação de uma terceira interfase, na qual, as duas fases iniciais da blenda interagem simultaneamente com o compatibilizante.²⁰

Outra forma de melhorar a dispersão de um ou mais componentes minoritários em uma matriz é a aplicação de elevadas temperaturas e/ou de um cisalhamento

intenso durante o processamento da blenda. A fim de exemplificar esta e outras situações são citados, a seguir, alguns trabalhos envolvendo blendas poliolefínicas.

Banik *et al.* prepararam blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) disperso em poliestireno (PS) a elevadas temperaturas em atmosfera inerte e contendo antioxidantes. Os autores observaram aumentos no cisalhamento e no módulo de tração e reduções no tamanho da fase dispersa e na viscosidade. Tais efeitos são atribuídos à preponderância de interações dispersivas, resultando em redução na tensão interfacial e melhoria na adesão e na transferência de tensão entre as fases²¹.

Lebovitz *et al.* compatibilizaram blendas de PEAD ou polimetacrilato de metila (PMMA) dispersos em PS através de “Pulverização por Cisalhamento no Estado Sólido”. Verificaram que esse método é mais eficaz para estabilizar o tamanho de domínio da fase dispersa após recozimento (“annealing”) em comparação ao uso de copolímeros em bloco ou de enxertia funcionalizados²².

No entanto, o uso de compatibilizantes é a forma mais comum de promover tais interações porque a aplicação de outros métodos de compatibilização em escala comercial, como os citados anteriormente, não é adequada devido às condições mais severas exigidas por esses métodos. O método de processamento também afeta as propriedades finais da blenda²³.

Além das interações intermoleculares covalentes promovidas pelo compatibilizante, interações iônicas podem ser acrescentadas ao sistema através do uso de ionômeros.

Colbeaux *et al.* compatibilizaram uma blenda poliolefínica quaternária de polipropileno (PP), polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA), PEAD e (PEAD-g-MA) através de extrusão reativa usando agentes de acoplamento que atuam por meio de interações covalentes (dodecano diamina) ou iônicas (sais de zinco ou sódio). O agente de acoplamento covalente produziu aumento mais significativo sobre o alongamento na ruptura, enquanto que, os agentes de acoplamento iônicos se destacaram devido à melhoria na resistência ao impacto²⁴.

Chiu e Hsiao verificaram que a incorporação de um compatibilizante elastomérico de polietileno-octeno enxertado com anidrido maleico (POE-g-MA) à blenda imiscível de poli(tereftalato de etileno), PET, e PP aumenta consideravelmente o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto, porém, o módulo e as

resistências à tração e à flexão sofrem ligeira queda. Além disso, observaram uma melhora considerável na adesão interfacial e na dispersão do PP. Esses efeitos são atribuídos a uma provável interação do componente olefínico do POE-g-MA com o PP e do anidrido com as carbonilas terminais do PET. Tais interações são indicadas (indiretamente) pelo deslocamento da Tg do PET em direção à Tg do PP e à elevada viscosidade aparente da blenda compatibilizada²⁵.

A morfologia final de uma blenda também está associada à escolha de um compatibilizante apropriado e leva à formação de uma fase dispersa estável com distribuição estreita de tamanho de domínio devido à redução da tensão interfacial e à retardação da coalescência da fase dispersa da blenda, a qual é formada nos estágios iniciais da mistura²⁶.

Slouf *et al.* estudaram o efeito da viscosidade sobre a morfologia da blenda PP/PS compatibilizada com um copolímero de estireno, etileno e propileno (SEP) e concluíram que:

- i) Quanto menor o tamanho médio das partículas do compatibilizante, maior a sua eficiência.
- ii) A morfologia da blenda depende fortemente da razão de viscosidade.
- iii) A morfologia do compatibilizante também muda em função da composição da blenda²⁷.

Misturas de componentes poliméricos amorfos, no caso de blendas miscíveis, apresentam propriedades intermediárias e proporcionais à composição. Por outro lado, blendas imiscíveis apresentam múltiplas fases. Suas propriedades são fortemente influenciadas pelas propriedades da matriz e apresentam morfologia de fases instável durante o processamento no estado fundido.

Jones *et al.* usaram um novo método para a preparação de poliolefinas funcionalizadas. Os autores funcionalizaram as pontas das cadeias de poli(1,4-butadieno) e poli(1,2-butadieno) com grupos amino ou anidrido, em seguida, hidrogenaram as cadeias dos polibutadienos, obtendo PE e PEE (polietileno), respectivamente. Ambas as poliolefinas funcionalizadas atuam como compatibilizantes para o PE e PP. Os autores acompanharam a reação de acoplamento dessas poliolefinas funcionalizadas com PS funcionalizado com o grupo

complementar. Observou-se que 6 % de compatibilizante, em cada fase, é suficiente para reduzir pela metade o tamanho de partícula da fase dispersa, porém, a morfologia não é estável e coalesce sob tratamento térmico. Para se estabilizar a morfologia é necessário um teor de 17 % de compatibilizante, o que produz tamanhos de partículas inferiores à 1 μm ²⁸.

Li *et al.* verificaram que a morfologia de blendas de PET ou policarbonato (PC) dispersos em uma matriz de PE apresenta uma estrutura morfológica do tipo “casca-carço” (“skin-core”) e exibe quatro regiões: casca (skin), película (subskin), camada intermediária e caroço (core). A película é a camada mais espessa e a fase dispersa, nessa região, apresenta estrutura fibrosa, sendo que, sua espessura e o diâmetro da fase dispersa diminuem ao longo do fluxo de injeção. Na camada intermediária a fase dispersa apresenta, simultaneamente, estruturas fibrosa, elipsoidal e esférica. No caroço, predominam as partículas esféricas cujo diâmetro aumenta ao longo do fluxo de injeção. De modo geral, a fase PET apresentou diâmetro médio maior que a fase PC²⁹.

Outro fator determinante para as propriedades finais de uma blenda é a cristalinidade de seus componentes, uma vez que os cristais atuam como “pontos de reticulação”.

Quental e Felisberti estudaram blendas de EPB/PELBD-H e EPB/PELBD-O, onde EPB é um terpolímero de etileno, propileno e 1-butenos, PELBD-H é um copolímero de polietileno linear de baixa densidade e hexeno e PELBD-O é a mesma poliolefina copolimerizada com octeno. Os autores concluíram que a blenda é imiscível em toda a faixa de composições e observaram pouca variação na cinética de cristalização, na estrutura cristalina e nos processos de relaxação dos componentes da blenda através de calorimetria diferencial de varredura, difração de raio-x e análise dinâmico-mecânica, respectivamente³⁰.

Além da obtenção de nanocompósitos, conforme citado anteriormente^{14,15}, outra forma de se modificar as propriedades da PA é através da preparação de blendas com diversos termoplásticos^{31, 32}.

Chiang e Chang compatibilizaram blendas de PA6 e poliéter fenileno (PPE) usando um compatibilizante tipo epóxi tetra-funcionalizado, o tetraglicidil diamino difenil metano (TGDDM). A compatibilização reativa em uma única etapa mostrou-se

mais efetiva que a compatibilização convencional em duas etapas. O TGDDM reage com ambos os componentes da blenda resultando em uma menor tensão interfacial e maior adesão entre as fases. O aumento no teor de compatibilizante provoca uma drástica redução no tamanho dos domínios da fase dispersa e melhoria das propriedades mecânicas. Além disso, é necessário apenas 1/10 da quantidade de compatibilizante convencional para se atingir os mesmos resultados³³. Estes mesmos autores estudaram blendas de PA6 e PPO compatibilizadas reativamente com poliestireno funcionalizado com metacrilato de glicidila (SGMA). Os autores acreditam que os grupos epóxi do SGMA reagem com grupos amino- e carboxila-terminais da PA6 formando copolímeros de enxertia do tipo SGMA-g-PA6, nos quais, as unidades S e SG interagem com o PPO, enquanto que as unidades GMA-g-PA6 interagem com a PA6. O uso do SGMA levou à redução no tamanho dos domínios da fase dispersa, ao aumento da adesão interfacial e, conseqüentemente, à melhoria das propriedades mecânicas. Os autores também verificaram que em torno de 5 % é o teor ideal de GMA no SGMA. Acima desse teor ocorre a formação excessiva de enxertos por cadeia, o que é indesejável³⁴.

Wu *et al.* usaram um copolímero tribloco de etileno, propileno e dieno (EPDM) ou estireno, etileno e butadieno (SEBS) funcionalizados com MA ou metacrilato de glicidila (GMA) como modificadores de impacto para a blenda de polióxido de fenileno (PPO) e PA6. O elastômero funcionalizado provocou redução no tamanho das partículas de EPDM, aumento da resistência ao impacto e aumento da viscosidade aparente. Tais efeitos são atribuídos à reação entre o MA ou GMA e os grupos amino da PA6. A blenda contendo SEBS-g-MA apresentou resistência ao impacto de 830 J m⁻¹ e a maior viscosidade aparente, o que é atribuído à formação de uma estrutura entrelaçada do elastômero³⁵.

Além das blendas poliméricas passíveis de compatibilização apresentadas anteriormente, merece destaque a blenda de poliamida / poliolefina devido à possibilidade de se combinar de forma vantajosa as propriedades essencialmente complementares desses homopolímeros³⁶.

Tseng *et al.* compatibilizaram blendas de PS e PA6 por meio de um compatibilizante copolimérico bi-funcionalizado, contendo um bloco de estireno funcionalizado com anidrido maleico e outro bloco de polióxido de etileno (PEO)

funcionalizado com fenildiamina (DAP). A morfologia da blenda compatibilizada apresentou menor tamanho de partícula, melhor polidispersidade, aproximação entre as temperaturas de transição vítrea do PS e da PA6, melhorias na resistência ao impacto e propriedades de flexão. O efeito compatibilizante do SMMD é atribuído a uma provável interação entre o bloco de SMA e a PA6 e do bloco de PEO-DAP com o PS³⁷.

Yu *et al.* estudaram a reação de acoplamento do copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA) na interface da blenda PS/PA6 através de reometria, elipsometria e microscopia de força atômica (AFM). Baseados nos dados de viscosidade complexa (H^*) os autores propuseram um mecanismo de reação composto de 3 etapas. Na 1ª e 3ª etapas observa-se aumento da viscosidade, enquanto que, na 2ª etapa H^* se mantém constante. A espessura da interface aumenta nos estágios iniciais da reação e, então, se mantém constante. No entanto, o crescimento da interface é assimétrico e penetra a fase SMA³⁸.

Tucker *et al.* estudaram a miscibilidade da blenda PS/PA através da modificação dos homopolímeros. O PS foi parcialmente sulfonado e neutralizado formando ionômero de lítio (LiSPS), enquanto que a PA foi metilada (MPA). A miscibilidade da blenda aumenta em função do nível de sulfonação e do teor de ionômero, já que ambos os fatores aumentam as interações entre os grupos sulfonato e amida¹⁸.

Yan *et al.* concluíram que a estrutura de fases da blenda PP/PA10,10 forma-se no estágio inicial da mistura (entre 0 a 2 min). A evolução da estrutura da fase dispersa, durante a mistura no estado fundido, segue uma dinâmica própria e ocorre por meio de dois processos opostos, a quebra e a coalescência dessa fase, os quais, por sua vez, sofrem mudanças em função de dois fatores inversos, a fração volumétrica da fase dispersa e o seu grau de dispersão²⁶.

Jose *et al.* relataram que blendas de PA12 e PP compatibilizadas com PP-g-MA apresentaram sensível redução no tamanho das partículas da fase dispersa em comparação à blenda não-compatibilizada. A mudança na morfologia resultou em ganho das propriedades mecânicas³⁹.

Shi *et al.* estudaram o comportamento dinâmico-reológico de blendas PP/PA6 contendo ou não compatibilizante (PP-g-MA) e compararam os dados experimentais para o tempo de relaxação da blenda com os dados previstos pelo modelo teórico de

Palierni para emulsões. Concluíram que este pode prever adequadamente o comportamento reológico de blendas com morfologias complexas, desde que se considerem o efeito da formação do tipo emulsão sobre a viscosidade da fase contínua e a fração volumétrica efetiva da fase dispersa (parte da fase dispersa pode estar ocluída em micelas formadas pelo compatibilizante)⁴⁰.

Chow *et al.* prepararam blendas de PP disperso em matriz de PA6, reforçada com argila e compatibilizada com um copolímero elastomérico funcionalizado de etileno e propileno (EPR-g-MA). O uso combinado do nanocompósito e do compatibilizante produziu efeitos sinérgicos sobre as propriedades da blenda, resultando em aumento da viscosidade, tenacidade, rigidez, ductibilidade e polidispersidade, no entanto, o alongamento na ruptura apresentou queda⁴¹.

Sacchi *et al.* estudaram blendas de PA6,6 dispersa em polipropileno isotático (iPP) compatibilizadas com iPPgMA. Os autores usaram fibras de PA6,6 obtidas a partir de reciclagem primária e pellets de PA6,6 virgem. A diferença mais notável foi a temperatura necessária para obter boa dispersão na matriz (240 °C para as fibras e 270 °C para os pellets). Ambas as blendas apresentaram dispersões finas e melhoria das propriedades mecânicas. No entanto, essa melhoria foi mais significativa para a blenda contendo fibras, o que pode ser explicado pela preservação da estrutura orientada das fibras na matriz, já que elas foram processadas abaixo da temperatura de fusão da PA6,6⁴².

G'Sell *et al.* analisaram a deformação volumétrica, durante o alongamento axial, em ensaios de tração, de blendas de PA6 dispersa em PP e compatibilizadas com POE-g-MA. São descritas duas observações em função do aumento de compatibilizante: um aumento na resistência ao escoamento e uma inesperada queda na taxa de dilatação macroscópica. Tais resultados indicam, segundo os autores, que a deformação volumétrica não é um processo isocórico (ou seja, não apresenta o mesmo efeito em todas as dimensões do corpo de prova) e que existe um efeito sinérgico entre a cavitação e a tensão de cisalhamento⁴³.

Meier-Haack *et al.* estudaram a filtração de soluções aquosas de proteínas através de membranas porosas preparadas a partir de blendas de PA dispersa em PP-g-AA. A porosidade nos filmes da blenda foi obtida pela extração da PA não-acoplada ao PP-g-AA. As propriedades de filtração dependem do teor inicial de PA na blenda,

do tempo de extração e teor de PA remanescente após a extração. Este último é responsável pelo declínio do fluxo do solvente durante a filtração devido ao intumescimento da PA. No entanto, a redução efetiva no tamanho dos poros leva a um menor “fooling” pela proteína e a uma maior recuperação relativa do fluxo após a filtração⁴⁴.

Pigłowski *et al.* compatibilizaram blendas de PA6 e iPP com PA6 funcionalizada com ácido trimelítico ou N,N-octil-glicidil-éter. O compatibilizante reduziu a taxa de cristalização dos componentes da blenda, diminuiu a tensão interfacial e propiciou a obtenção de uma fase dispersa mais finamente dividida⁴⁵.

Campoy *et al.* estudaram a cinética de cristalização de blendas de PA6 dispersa em PP compatibilizadas com PP-g-MA. Ocorre diminuição da taxa de cristalização da PA6 devido ao efeito diluente do PP. Por outro lado, observa-se aumento da taxa de cristalização do PP devido ao efeito nucleante da PA6 dispersa na matriz⁴⁶.

La Mantia *et al.* acompanharam a degradação termomecânica da blenda de PP-g-AA ou PP-g-MA disperso em PA6 a fim de investigar as mudanças na cinética, na morfologia e nas propriedades em função do tipo de compatibilizante e do tempo de mistura. Os autores observaram diminuição na compatibilidade e degradação dos componentes, as quais são simultâneas e correlacionadas. A diminuição do efeito compatibilizante em função do aumento do tempo de mistura (e conseqüente aumento da degradação) é mais significativa para o PP-g-AA devido à quebra da ligação copolimérica PA6-PP e à uma “possível” perda de uma parte dos grupos ácidos (devido à sua termolabilidade), a qual, por sua vez acentuaria a cisão hidrolítica da PA6 e, em consequência, provocaria uma acentuada redução da massa molar. Nesse sentido, a maior estabilidade térmica do PP-g-MA oferece uma resistência relativamente melhor à degradação termomecânica. As blendas não compatibilizadas e com PP-g-AA exibem propriedades mecânicas ligeiramente melhores no primeiro estágio do processamento devido à possível formação de copolímeros PA6-PP. Este efeito não é observado para a blenda contendo PP-g-MA. Tal diferença no comportamento das blendas é atribuída às suas morfologias iniciais. Nos dois primeiros casos, observam-se buracos e duas fases claramente distintas, enquanto que, no último caso, a separação de fases é, praticamente, indistinguível^{47,48}.

Coltelli *et al.* compararam a compatibilização reativa de um copolímero de etileno e propileno (EPM) e PA6 com a preparação *in situ* do compatibilizante (processamento em uma única etapa) ou posterior adição à blenda em duas etapas (processamento em duas etapas). Os precursores usados para a reação de compatibilização foram: o maleato de dietila, o anidrido maleico e o peróxido de dicumila. Os autores concluíram que a compatibilização reativa melhora o desempenho da blenda em relação às propriedades térmicas e morfológicas, porém, provoca uma ligeira perda nas propriedades mecânicas. Dentre os precursores usados, o anidrido maleico apresentou os melhores resultados²³.

A compatibilização da blenda imiscível de PA6 com polietileno (PE) é interessante, pois a PA6 apresenta maior resistência à tração e à flexão e boa resistência à solventes apolares. Por outro lado, o PE apresenta maior resistência ao impacto e baixa absorção de umidade^{49,50,51}. Os agentes de acoplamento mais usados para esse fim são o PE-g-MA ou PE-g-AA^{52,53}.

Yordanov e Minkova estudaram a estabilidade térmica, o efeito da massa molar e da absorção d'água, sobre a dureza de blends de polietileno de baixa densidade (PEBD) e PA6 compatibilizadas com PE-g-AA. Os autores verificaram que a dureza da blenda não é afetada pela massa molar do PEBD, porém, ela diminui com a adição do compatibilizante, devido à redução da cristalinidade da PA6. No entanto, a blenda não-compatibilizada absorve mais água e passa a exibir menor dureza. Além disso, a compatibilização aumenta a estabilidade térmica, melhora a dispersão e diminui o tamanho de partículas da fase dispersa⁵⁴.

Posteriormente, estes mesmos autores estudaram a polidispersidade e a cristalização fracionada da mesma blenda compatibilizada por copolímeros de etileno funcionalizados com diferentes agentes: SEBS-g-MA, ácido acrílico (EAA) e metacrilato de glicidila (EGMA). O copolímero contendo anidrido maleico produziu a maior redução no tamanho das gotículas de PA6, a maior microdureza Vickers e a melhor cristalização fracionada, a qual, sequer foi observada para o copolímero contendo metacrilato de glicidila. Dessa forma, os autores classificaram os agentes compatibilizantes, segundo sua eficácia, da seguinte forma: SEBS-g-MA>EAA>EGMA. Além disso, estabeleceram uma correlação qualitativa entre o grau de compatibilização e o nível de cristalização fracionada. Ainda segundo os autores, o fenômeno da

cristalização fracionada em elevado super-resfriamento é devido à ausência de núcleos ativos na PA6 ao invés do tamanho de partícula propriamente dito⁵⁵.

Scaffaro *et al.* estudaram o efeito de fenileno-bis-oxazolina (PBO) sobre a compatibilização reativa do copolímero de EAA com a matriz de PA6, em blendas de PEBD disperso em PA6. Os autores verificaram que o PBO acentua e acelera consideravelmente o efeito compatibilizante do EAA, promovendo a formação do copolímero de enxertia PA6-g-EAA na interface da blenda. Tal efeito pode ser verificado pelas mudanças morfológicas e reológicas, além de provocar melhora da resistência à tração e, sobretudo, da resistência ao impacto⁵⁶.

Lopez-Quintana *et al.* estudaram a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas de blendas de PA6 dispersa em uma matriz de PE preparada com catalisador metalocênico (mPOE) compatibilizada com um elastômero termoplástico também preparado com catalisador metalocênico (mTPE) e irradiada com feixe de elétrons. O resultado mais notável foi o grande aumento do alongamento na ruptura, devido à reticulação da matriz. A variação das demais propriedades depende da matriz e da dose de irradiação usadas⁵⁷.

Lahor *et al.* compatibilizaram a blenda de PA6/PEBD usando ionômero de sódio baseado no copolímero de etileno e ácido metacrílico (Na-EMAA). O ionômero compatibilizante reduziu o tamanho da fase dispersa, melhorou a estabilidade térmica e não afetou os processos de cristalização da blenda⁵⁸.

Filippi *et al.* compatibilizaram blendas de PEBD e PA6 em toda a faixa de composições usando copolímeros de SEBS enxertado com diferentes agentes de acoplamento. Concluíram que o SEBS-g-MA é o compatibilizante mais efetivo, enquanto que, o SEBS-GMA não atua como compatibilizante porque reage somente com os grupos amino e carbonílico terminais formando aglomerados de PA6, ao invés, de melhorar sua dispersão⁵⁹.

Wei *et al.* prepararam blendas de PEBD disperso em PA6 e compatibilizadas com PEBD-g-GMA. O aumento do torque durante a mistura foi considerado uma evidência da reação de acoplamento entre o compatibilizante e a PA6. Outro efeito observado foi a redução no tamanho dos domínios de PEBD para 0,4 μm . A estrutura cristalina da PA6 foi modificada pela adição do compatibilizante. Outros indícios da reação de acoplamento foram as análises de FT-IR e DSC nos resíduos do teste de Molau⁶⁰.

Jiang *et al.* estudaram a eficiência da compatibilização de blendas de PEBD/PA6 usando PEBD e PEAD funcionalizados com anidrido maleico. O PEBD-g-MA não se mostrou um compatibilizante eficaz devido à sua miscibilidade com o PEBD, o que dificulta sua ação na interface. Por outro lado, o PEAD-g-MA mostrou-se muito eficiente na compatibilização, uma vez que não é miscível com o PEBD. A ação compatibilizante é maior para PEAD de baixa massa molar com distribuição uniforme de grupos funcionais ao longo da cadeia. O compatibilizante à base de MA mostrou-se favorável em relação ao compatibilizante à base de AA⁶¹.

Minkova *et al.* estudaram o efeito da adição de PE-AA ou PE-GMA sobre a morfologia, a cristalinidade e a dureza do PEBD e da PA6. Os compatibilizantes apresentam interação física com o PEBD e interação química com a PA6 levando à formação de copolímero. Em consequência disso, não se observou mudanças significativas das propriedades estudadas com relação ao PEBD. Por outro lado, para a PA6 observou-se redução no tamanho da fase dispersa, na dimensão dos cristalitos e no grau de cristalinidade, além de um efeito antagônico sobre a dureza. O PE-AA interage melhor com a PA6.⁵²

Kudva *et al.* estudaram o efeito da composição, da viscosidade e do teor de grupos funcionais sobre a morfologia e as propriedades mecânicas de blendas binárias de PA6 e polietileno linear de baixa densidade funcionalizado (PELBD-g-MA) e blendas ternárias de PA6/PELBD-g-MA/PELBD. A tenacificação da PA6 depende sobretudo da viscosidade do PELBD, sendo que o PELBD de baixa viscosidade não é efetivo como tenacificante pois se mantém como fase contínua mesmo em menor proporção que a PA6 pelo fato de encapsular a PA6 mais viscosa. Por outro lado, o PELBD de alta viscosidade tenacifica a PA6 independentemente do teor de grupos funcionais. As propriedades de impacto da blenda ternária melhoram com o aumento da massa molar da matriz de PA6 e da concentração de PELBD-g-MA. Porém, a tenacificação da PA6 é mais efetiva quando se usa elastômero ao invés da poliolefina.⁵⁰

González-Núñez *et al.* estudaram a difusão de tolueno através de filmes de PEAD. Observaram que ao estirar os filmes até o dobro do comprimento inicial a difusão diminui seis vezes. A queda na difusão também é observada quando se aumenta o tamanho da molécula penetrante. A adição de PA6 ao filme melhora as

propriedades de barreira. Esses efeitos são ainda mais pronunciados quando a blenda é compatibilizada com um ionômero⁶².

Fellahi *et al.* estudaram a morfologia de blendas de PEAD disperso em PA6 compatibilizadas com ionômero. Os autores verificaram que existe um significativo efeito “skin-core”, uma notável redução no tamanho da fase dispersa, na espessura da “skin” e na largura da linha de solda, além da variação na morfologia da fase dispersa, a qual é esférica no “core” e fibrilar na “subskin”⁶³.

Albano *et al.* estudaram a estabilidade térmica de blendas de PEAD/PA6,6 e concluíram que a PA afeta a temperatura inicial de degradação do PEAD, que a decomposição ocorre via mecanismo de difusão e que a blenda contendo 20 % de PEAD apresenta a maior estabilidade térmica⁶⁴.

Uma alternativa *sui generis* ao emprego desses compatibilizantes funcionalizados é o uso de polietileno pós-consumo (PE_{pc}), uma vez que, os grupos carbonílicos, originados pela degradação oxidativa do PE, atuam, por si próprios, como agentes de acoplamento⁶⁵. Se considerarmos que o PE está entre os 5 tipos de termoplásticos mais consumidos, o emprego do PE_{pc} nessa blenda representa um ganho ambiental, pois reduz o seu descarte em aterros sanitários⁶⁶.

Pracella *et al.* estudaram o efeito do PEAD-g-MA, EPR-g-MA, EAA e EGMA sobre as propriedades térmicas, morfológicas, reológicas e mecânicas da blenda de PE disperso em PET, ambos obtidos a partir de materiais pós-consumo. Todos os compatibilizantes reduziram o tamanho da fase dispersa e melhoraram a adesão interfacial. O EGMA apresentou a maior eficiência na compatibilização, reduzindo o tamanho da fase dispersa de 5 para 0,5 µm a uma concentração de 10 phr de EGMA. A compatibilização com EGMA e PEAD-g-MA provocou uma grande depressão na temperatura de cristalização do PET e no grau de cristalinidade de ambos os componentes da blenda, tais efeitos são atribuídos à miscibilidade com a fase PEAD e à reação entre o EGMA e os grupos terminais do PET, o que é suportado pelos dados de RMN e de reologia. A compatibilização do PET e do PE, ambos pós-consumo, usando EGMA resultou em melhoria das propriedades de tração⁶⁷.

A blenda de PA6 e PE_{pc} pode ser preparada pelo reprocessamento do PE_{pc} (reciclagem secundária) com a PA6 usando equipamentos de uso industrial, tais como, extrusora mono ou dupla-rosca.

2. OBJETIVOS

A presença de grupos polares no PEpc, resultantes da degradação oxidativa, é amplamente discutida na literatura⁶⁸. Estes grupos polares podem atuar na compatibilização de blendas de PEpc com polímeros polares.

O objetivo desta tese é estudar o efeito compatibilizante obtido com o uso do polietileno de alta densidade pós-consumo (PEpc) em blendas com poliamida-6 (PA6) preparadas por mistura mecânica, usando extrusora mono ou dupla-rosca e moldagem por injeção. Caracterizar as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e a variação do efeito compatibilizante entre as fases das blendas obtidas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais poliméricos: Os polietilenos de alta densidade, virgem (HB486, fornecido por Braskem S.A, Triunfo) e pós-consumo (fornecido por Proceplast Ltda, Campinas) citados neste trabalho como PEAD e PEpc, respectivamente. As poliamidas, virgem (Zytel, fornecido por DuPont do Brasil S.A) e pós-industrial (fornecido por Raitek Ltda, Campinas) citados neste trabalho como PA6 e PA6pi.

O PEAD, a PA6 e a PA6pi foram recebidos sob a forma de “pellets” e o PEpc, sob a forma de flocos. A PA6pi foi obtida através da reciclagem primária de “sobras” industriais de PA6 e foi recebida sob a forma de pellets de cor escura devido à adição de negro de fumo para normalizar a coloração da amostra. Por outro lado, os flocos de PEpc apresentavam-se multi-coloridos por terem sido, previamente, moídos, lavados e secos.

3.2. Metodologia

3.2.1. Determinação das condições de secagem das poliamidas (PA)

Para determinar as melhores condições de secagem da PA6 realizou-se um estudo sobre a perda relativa de massa em função do tempo de aquecimento, para as temperaturas de 80, 90, 100, 110 e 120 °C em estufa a vácuo Cole-Parmer modelo 5053-10, sob pressão reduzida de 3,6 kPa. Para cada ensaio 10 alíquotas identificadas de PA6, após a taragem em balança analítica Metler modelo HR-120, foram aquecidas na estufa à vácuo e, a intervalos regulares de 1 h, uma dessas alíquotas era retirada da estufa, mantida em dessecador até atingir a temperatura ambiente e, novamente, pesada.

3.2.2. Preparação das blendas

Antes do processamento de cada uma das blendas, as poliamidas foram secas em estufa a vácuo a 120 °C por 6 h. Os homopolímeros e as blendas preparadas nas composições de 25, 50 e 75 % em massa, foram processados em extrusora Mono-rosca (L/D =30, D = 32 mm) Wortex e extrusora dupla-rosca APV modelo MPC/V30 (L/D=13, D=29 mm). Em ambos equipamentos foi usado perfil de temperatura de 230 a 255 °C e velocidade rotacional de 102 rpm em ambos processamentos. Os “espaguetes” obtidos foram resfriados em banho d’água à temperatura ambiente e, posteriormente, picotados.

3.2.3. Moldagem por injeção

Após a extrusão, os homopolímeros e as blendas foram, novamente, secos e, posteriormente, moldados em uma injetora Arburg All Rounder modelo M-250 com perfil de temperatura de 230 a 255 °C, temperatura do molde de 20 °C e tempo de resfriamento de 30 s. Foram injetados corpos de prova para ensaios de resistência à tração (Tipo I), à flexão e ao impacto.

3.3. Caracterização

3.3.1. Índice de fluidez (MFI)

Os polietilenos de alta densidade, virgem e pós-consumo, e a poliamida-6 foram caracterizados através da medida de seus respectivos índices de fluidez. Para efetuar tais medidas usou-se um Plastômetro DSM modelo MI-3. As medições seguiram a norma ASTM D-1238. Segundo essa norma, as temperaturas usadas para a determinação do MFI do polietileno e da poliamida são, respectivamente, 190 e 235 °C. A carga usada para os polietilenos e para as poliamidas foi de 2,16 kg.

3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os corpos de prova injetados foram crio-fraturados após 15 min de imersão em N₂ líquido. Sobre as superfícies fraturadas depositou-se uma película de ouro e paládio^{23,26,39} (razão 8:2) através de um metalizador Bal-Tec, Mult Coating System, modelo MED020. Outros metais podem ser usados para metalizar as superfícies de amostras não-condutoras, como por ex., a platina⁴⁰. As micrografias foram realizadas com 20 kV de aceleração usando microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM - 6360LV.

A análise da distribuição de tamanho de domínios da fase dispersa foi feita usando-se o sistema de captura de imagens software Image Pro Plus[®]. As imagens digitalizadas foram analisadas, sendo realizada a contagem do número e do tamanho dos domínios da fase dispersa. O espaço amostral utilizado foi de cerca de 300 domínios e o tratamento estatístico dos dados foi realizado com o software Origin 6.1[®].

3.3.3. Análise reológica

Análise reométrica capilar da PA6, do PEAD e do PEpc foi realizada por meio de um reômetro capilar construído em nosso laboratório⁶⁹. Os ensaios ocorreram à temperatura de 255 °C. O módulo do reômetro capilar foi acoplado à Máquina Universal de Ensaio Mecânicos EMIC, modelo DL2000. A taxa de cisalhamento imposta aos homopolímeros foi de 100 s⁻¹. Os dados obtidos foram corrigidos aplicando-se a correção de Rabinowitch⁷⁰.

3.3.4. Teste de Molau

Foram preparadas dispersões obtidas a partir da adição de 100 mg de amostra moída e peneirada (com tamanho de partícula de ~ 1 mm) a 25 mL de ácido fórmico à temperatura ambiente (~ 30 °C, usando banho de água termostaticado)^{71,72}. Após uma espera de 24h para estabilização do sistema, o grau de turbidez dessas dispersões foi

medido com um espectrofotômetro Alem Mar Com. Ind. S.A. modelo TAM 300 A, usando cubeta de vidro com caminho ótico de 10 mm.

3.3.5. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os corpos de prova injetados e, posteriormente, recortados na forma de barras com dimensões de $8,0 \pm 0,1 \text{ mm} \times 6,0 \pm 0,2 \text{ mm} \times 1,3 \pm 0,1 \text{ mm}$, foram submetidos à uma deformação senoidal no modo tração/compressão, com amplitude de 0,01% e frequência de 1Hz. A temperatura do ensaio variou de $-120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, no equipamento DMTA V Rheometrics Scientific.

3.3.6. Resistência à tração

Os experimentos de resistência à tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL2000, de acordo com a norma ASTM D638, com velocidade de separação das garras de 50 mm min^{-1} . O valor médio da tensão na força máxima foi calculado considerando-se os resultados obtidos para 10 corpos de prova.

3.3.7. Resistência à flexão

Os testes de resistência à flexão foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio EMIC modelo DL2000, de acordo com a norma ASTM D790 03, com velocidade de aproximação das garras de $5,3 \text{ mm min}^{-1}$. O valor médio do módulo sob flexão foi calculado considerando-se os resultados obtidos para 10 corpos de prova.

3.3.8. Resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados em equipamento Tinius Olsen, modelo 92T, de acordo com a norma ASTM D 256 02 e1, método A, usando

martelo com energia de 5,54 J. O valor médio da resistência ao impacto foi calculado considerando-se os resultados obtidos para 10 corpos de prova.

3.3.9. Termogravimetria (TGA)

A estabilidade térmica dos homopolímeros e das blendas foi estudada em um analisador termogravimétrico TA Instruments modelo 2050, entre 30 e 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de argônio (Ar) com fluxo de 50 mL min⁻¹. As amostras foram moídas em moinho de facas rotativas e peneiradas até atingirem granulometria da ordem de 1 mm e, posteriormente, foram secas em estufa à vácuo. A massa de cada amostra foi de, aproximadamente, 1 mg.

3.3.10. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As transições térmicas e o grau de cristalinidade dos homopolímeros e das blendas foram estudados em um calorímetro TA Instruments, modelo Q1000, entre 0 e 250 °C (sendo mantida nessa temperatura por 5 minutos para eliminar a história térmica da amostra) com taxa de aquecimento / resfriamento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de 50 mL min⁻¹ de N₂. As amostras foram moídas em moinho de facas rotativas e peneiradas até atingirem granulometria da ordem de 1 mm e, posteriormente, foram secas em estufa à vácuo. A massa de cada amostra foi de, aproximadamente, 1 mg.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Secagem da PA6

Pelo fato da literatura não apresentar consenso sobre o tempo e a temperatura de secagem da PA6, os quais variam de 4 a 24 h e de 80 a 120 °C^{47,48,73-76}, as condições de secagem da PA6 foram definidas estudando-se o tempo necessário para estabilização da perda de massa em função da temperatura, Figura 1.

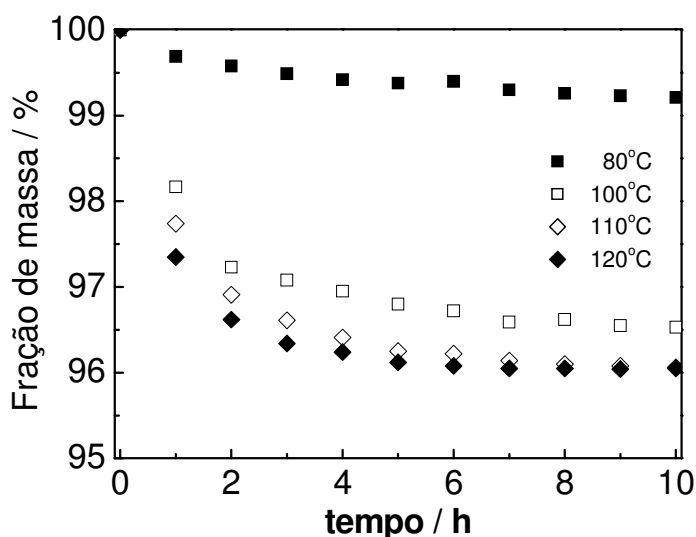


Figura 1. Tempo de estabilização da perda de massa da PA6 pura a diferentes temperaturas.

Observando a Figura 1 verifica-se que para as temperaturas de 80 e 100 °C não se atingiu a estabilização da perda de massa dentro do período de tempo considerado. Para as temperaturas de 110 e 120 °C este equilíbrio é atingido, sendo que para 120 °C isso ocorre em torno de 6 h e para 110 °C, em torno de 8 h. Dessa forma, para continuidade deste estudo optou-se pelas condições de secagem de 120 °C por 6 h para as PA6 e suas respectivas blendas antes de cada processamento (extrusão e injeção).

4.2. Índice de Fluidiez (MFI)

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos e as condições de temperatura e carga usadas para a determinação do índice de fluidez dos homopolímeros.

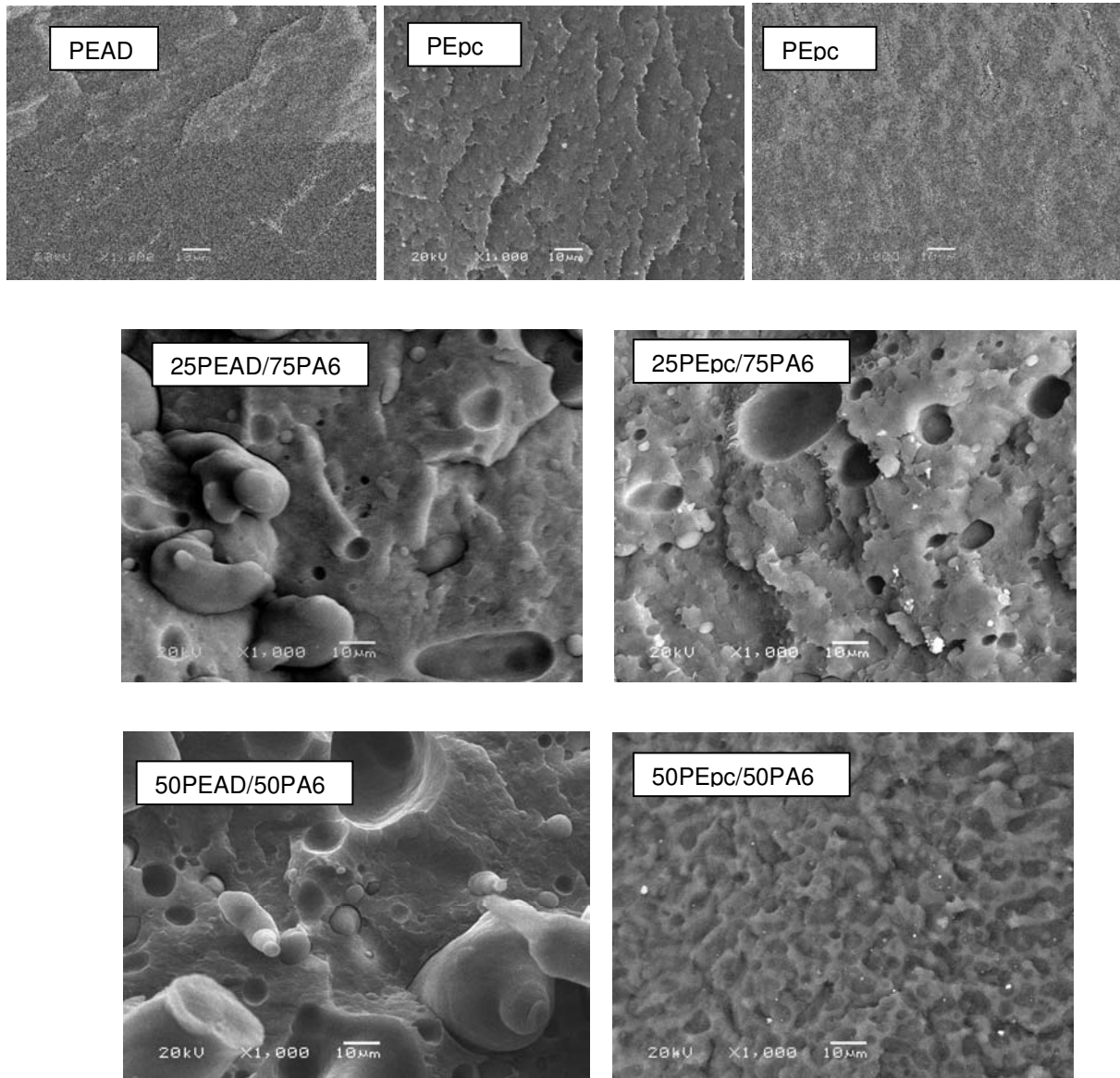
Tabela 1. Índice de fluidez dos homopolímeros obtidos nas condições de temperatura e carga indicadas

	MFI / g10min ⁻¹	Temperatura / °C	Carga / kg
PEAD	0,3	190	2,16
PEpc	6	190	2,16
PA6	24	235	2,16

O valor muito baixo do índice de fluidez do PEAD é compatível com resinas de “grau sopro”. Optou-se por esse tipo de resina pelo fato do material pós-consumo ser composto, principalmente por PEAD de “grau sopro”. Essa semelhança estrutural entre o PEAD e o PEpc é melhor evidenciada pela calorimetria diferencial de varredura (item 4.11). O valor mais elevado do MFI do PEpc pode ser atribuído à presença de aditivos de processo em sua formulação, conforme indicado pelo seu alto teor de resíduos (item 4.10). O maior valor do MFI da PA6 está de acordo com um material, geralmente, menos viscoso que as poliolefinas.

4.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 2, 3 e 4 mostram as micrografias das superfícies fraturadas transversalmente ao fluxo de injeção para os homopolímeros e suas respectivas blends.



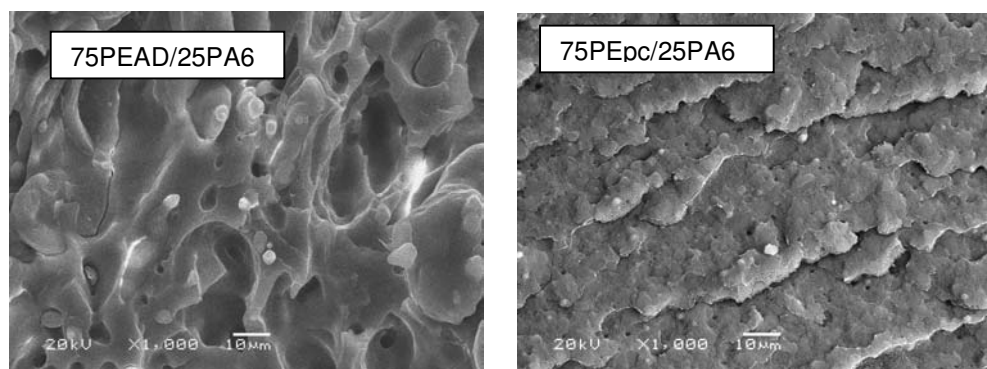
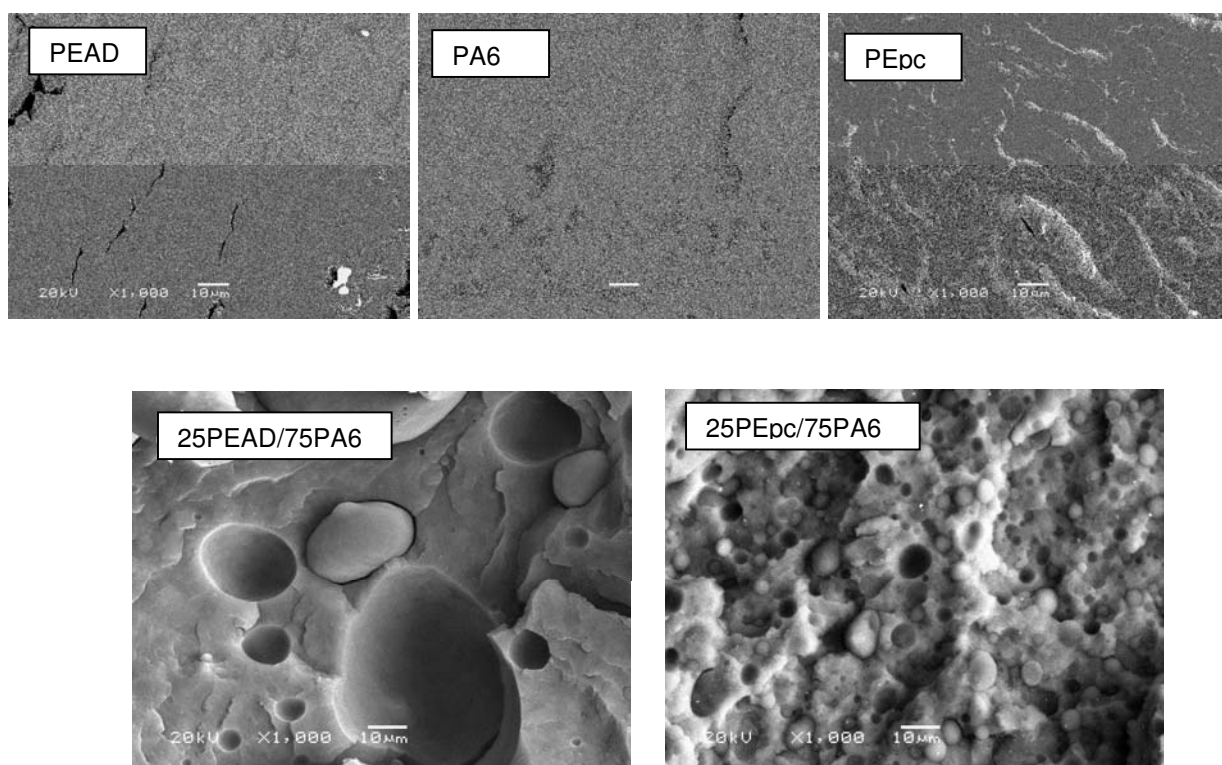


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das blendas de PEAD/PA6 e PEpc/PA6 preparadas em extrusora mono-rosca. Barra de escala: 10 μ m.



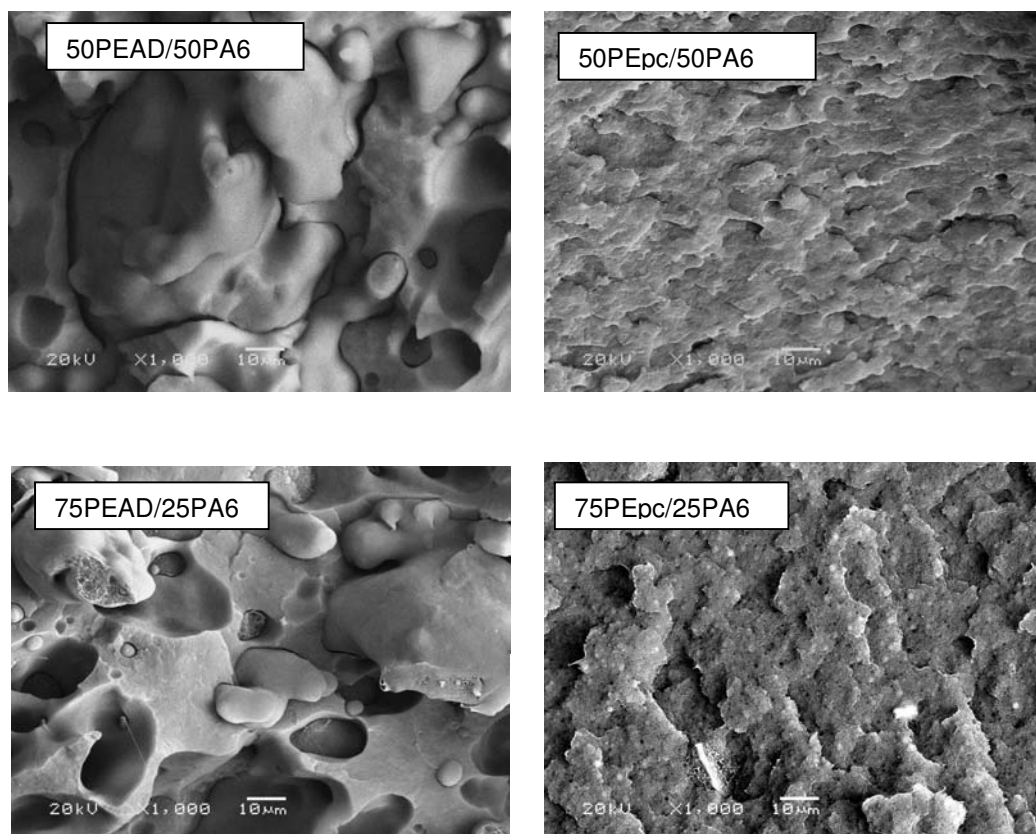
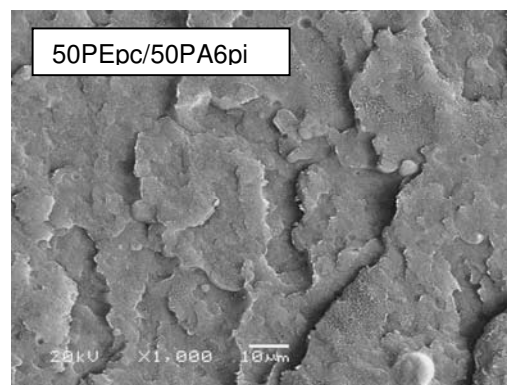
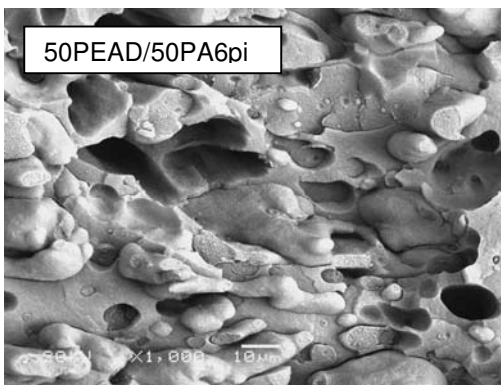
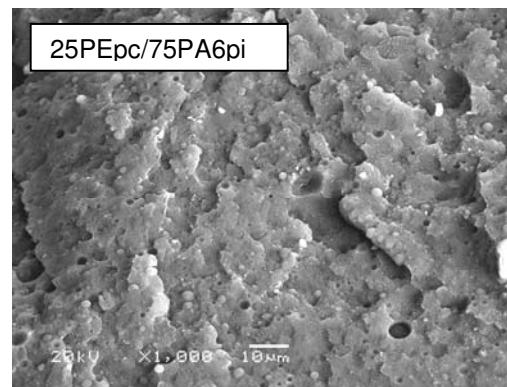
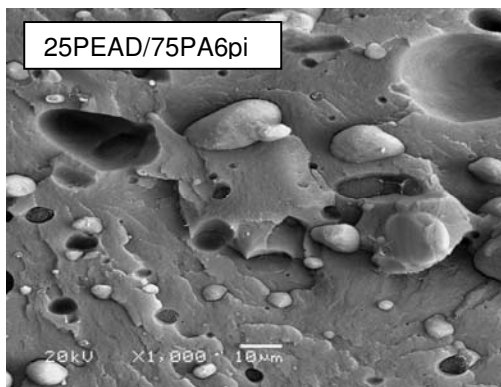
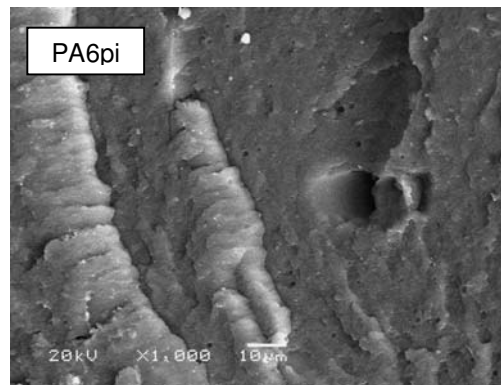


Figura 3. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das blendas de PEAD/PA6 e PEpc/PA6 preparadas em extrusora dupla-rosca. Barra de escala: 10 µm.



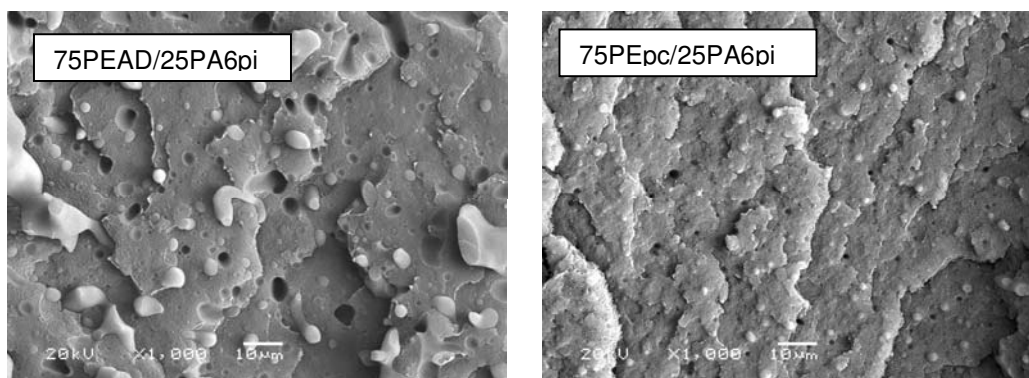


Figura 4. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das blendas de PEAD/PA6pi e PEpc/PA6pi preparadas em extrusora dupla-rosca. Barra de escala: 10 μm .

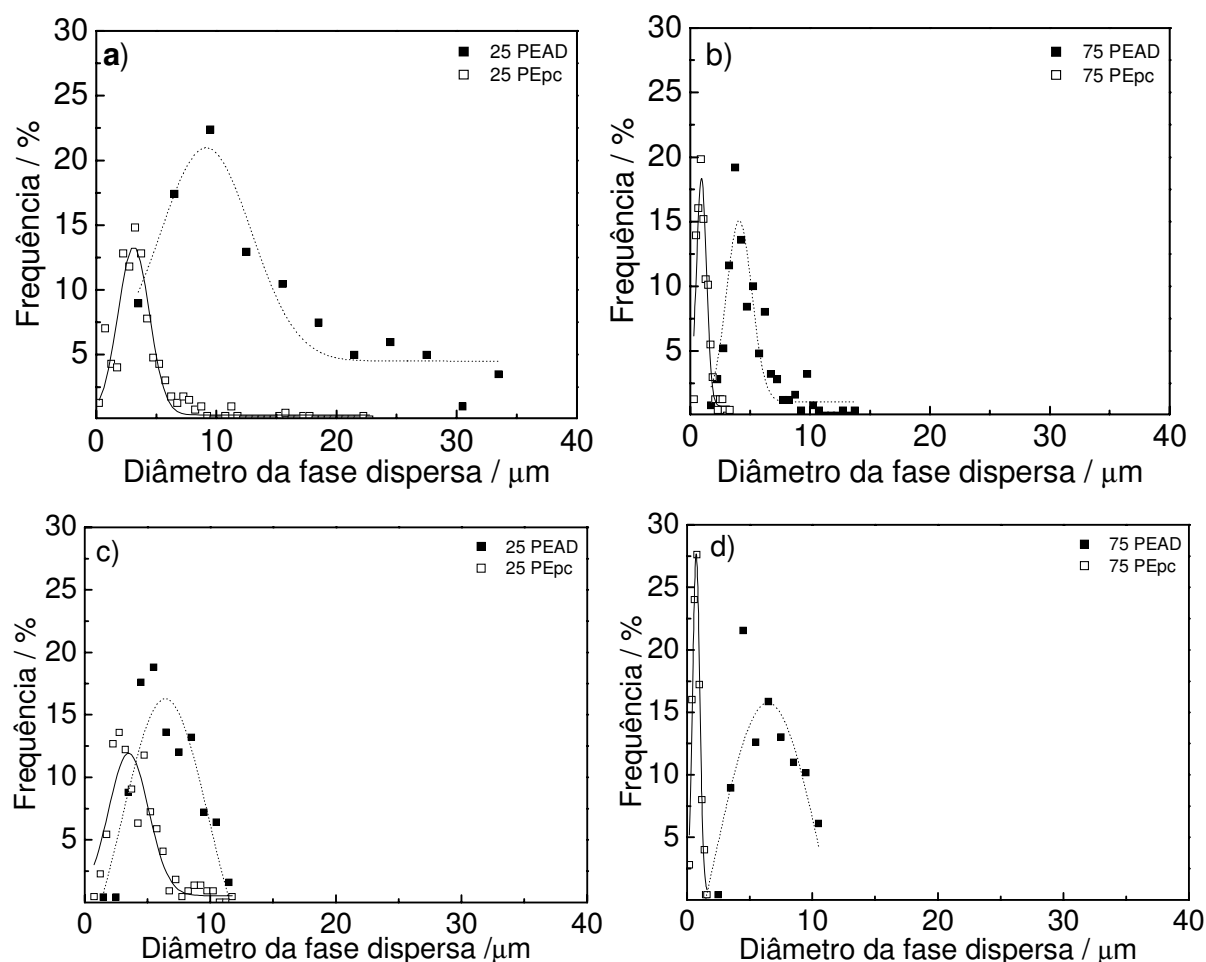
Verifica-se que nas composições com 25 e 75 % em massa de PE a morfologia apresenta domínios globulares do componente minoritário embebidos em uma matriz contínua do componente majoritário, em ambas as blendas com PEpc e PEAD. Para as blendas com 50 % em massa de cada componente, a morfologia é co-contínua. Para todas as composições preparadas com PEAD observou-se uma fraca tensão interfacial, evidenciada pela grande variação no tamanho dos domínios da fase dispersa, pela ausência do componente majoritário aderido à superfície das partículas do componente minoritário e também pela presença de buracos produzidos pelas partículas arrancadas durante a fratura criogênica, conforme observado por outros autores^{19,58,62,88}.

Fellhai *et al.*⁶³ estudaram a blenda de PEAD disperso em PA6, compatibilizada ou não, e concluíram que sua morfologia é do tipo “casca-carço” (“skin-core”), na qual, a fase dispersa é, pelo menos, uma ordem de magnitude menor nas regiões da casca e da película que envolvem o caroço, tornando-se, aparentemente, ausentes quando vistas através da MEV. Essa acentuada redução no tamanho da fase dispersa nessas regiões é atribuída ao efeito da tensão de cisalhamento bi-axial da parte frontal do material fundido, durante o preenchimento da cavidade do molde.

A morfologia de fases em blendas imiscíveis é dependente do processamento e, muitas vezes, esta se mostra instável diante de uma perturbação do sistema,

conseqüentemente, um segundo processo de transformação ou o fornecimento de energia na forma de calor pode favorecer a coalescência de pequenas “gotas” para formar grandes domínios. Esta instabilidade influencia na aplicação da blenda em um produto acabado. É importante ressaltar que as blendas aqui estudadas passaram por dois processos de transformação (extrusão-injeção) além da secagem prévia. Portanto pode-se supor que a morfologia aqui verificada refere-se a um estado de estabilidade e, portanto, adequada, sob esse aspecto, para aplicações industriais.

Algumas características morfológicas de uma blenda imiscível, como o tamanho dos domínios da fase dispersa e a adesão interfacial, são fundamentais na determinação das propriedades mecânicas⁷⁷. Por isso, a distribuição dos tamanhos de domínios foi determinada a fim de quantificar o efeito causado pelo uso do PEpc. A Figura 5 apresenta a distribuição de tamanhos de domínios para as blendas com morfologia de fase dispersa em uma matriz contínua.



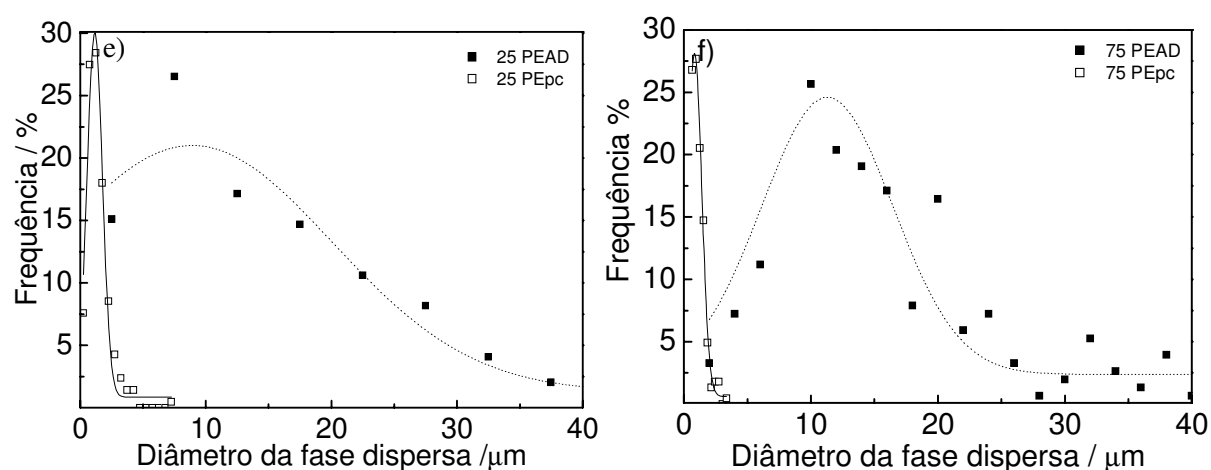


Figura 5. Distribuição de tamanhos de domínios das fases dispersas nas blendas processadas: a) e b) extrusora mono-rosca, c) e d) extrusora dupla-rosca, e) e f) blendas preparadas com PA6pi em extrusora dupla-rosca.

A Tabela 2 apresenta os valores de diâmetro médio para os domínios da fase dispersa das blendas contendo um componente minoritário disperso em uma matriz.

Tabela 2. Diâmetro médio da fase dispersa ($D_{\text{médio}}$) para as blendas de composição 25PE/75PA e 75PE/25PA (% em massa).

Componentes	$D_{\text{médio}}$ (μm)	$D_{\text{médio}}$ (μm)
	Fase dispersa: PA6	Fase dispersa: PE
PEAD (mono-rosca)	6 (± 2)	4,6 ($\pm 0,4$)
PEpc (mono-rosca)	3,0 ($\pm 0,1$)	1,10 ($\pm 0,03$)
PEAD (dupla-rosca)	6,6 ($\pm 0,1$)	6,6 ($\pm 0,1$)
PEpc (dupla-rosca)	0,77 ($\pm 0,02$)	4,1 ($\pm 0,1$)
PEAD (dupla-rosca)*	15,1 ($\pm 0,5$)	15,3 ($\pm 0,7$)
PEpc (dupla-rosca)*	1,10 ($\pm 0,03$)	1,46 ($\pm 0,06$)

*Blendas preparadas usando PA6pi

Pode-se verificar que, nas blendas cuja matriz é a PA6, o diâmetro médio dos domínios globulares do PEAD varia de 4,6 a 15,3 μm o qual diminui para valores entre

1,1 a 4,1 μm nas blendas com PEpc. Albano *et al.*¹⁹ observaram um comportamento oposto para essas mesmas blendas, enquanto que Chatreenowat *et al.*⁷⁸ verificaram uma redução da fase dispersa em função da concentração de PEAD-g-MA atingindo valores em torno de 2 μm para uma concentração de aproximadamente 9 % do compatibilizante para esse mesmo sistema. Pracella *et al.*⁶⁷ verificaram que domínios de PE virgem ou pós-consumo dispersos em uma matriz de PET apresentam diâmetro médio em torno de 5 μm .

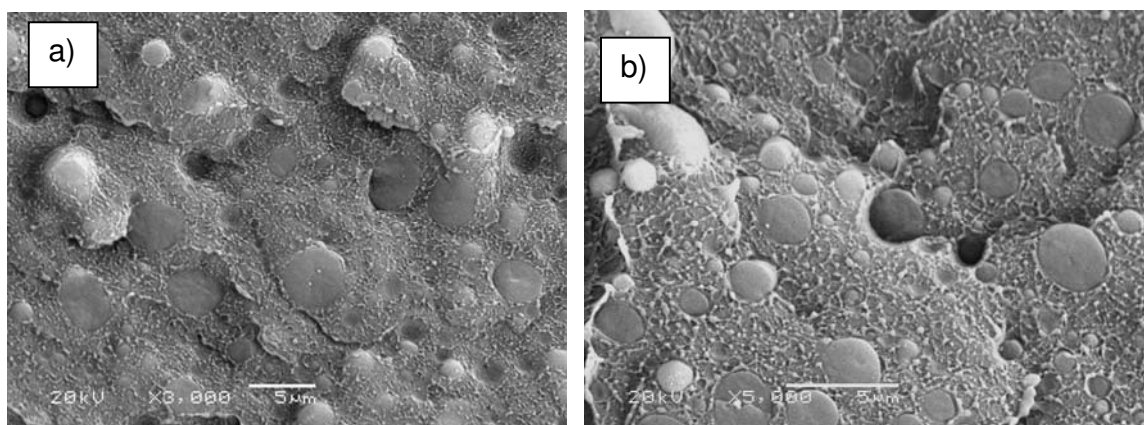
Kim *et al.*⁸⁵ substituíram os copolímeros funcionalizados pela irradiação com feixe de íons de argônio para compatibilizar a blenda PA6,6/PEAD, reduzindo o diâmetro médio da fase dispersa de PEAD de 2,2 μm para 0,45 μm . Os melhores resultados para redução do tamanho de domínios de PE foram verificados para blendas contendo 20 % em massa de PEBD funcionalizado com 6 % de AA disperso em PA6, as quais apresentam domínios entre 0,1 e 0,2 μm ⁵². Essa maior redução no tamanho dos domínios da fase dispersa, ao se comparar a blenda binária composta por um ou outro homopolímero e pelo compatibilizante e a blenda ternária composta pelos dois homopolímeros e pelo compatibilizante, é atribuída às diferenças entre as propriedades viscoelásticas, quando se comparam blendas com dois e três componentes⁵⁸. Tais comparações reforçam a hipótese de um efeito compatibilizante por parte do PEpc.

No caso das blendas cuja matriz é o PEAD o diâmetro médio dos domínios de PA6 varia de 6 μm (extrusora mono-rosca) a 15,1 μm (extrusora dupla-rosca usando PA6pi), já para as blendas com a matriz de PEpc o diâmetro médio dos domínios varia de 0,77 a 3,0 μm . A redução no tamanho dos domínios da PA6 dispersa na matriz de PEpc é similar àquela obtida com o uso de compatibilizantes copoliméricos, como por exemplo aqueles funcionalizados com ácido acrílico (AA)^{61,75,88}, metacrilato de glicidila (GMA)^{33,55,61}, com anidrido maleico^{44,55,61,75} e aqueles à base de ionômeros⁷⁵ ou de blendas compatibilizadas por extrusão ultrassônica⁸⁶. De modo geral, a redução dos domínios da fase dispersa para dimensões submicrométricas leva aos melhores resultados com relação às propriedades mecânicas³⁴. Neste trabalho obteve-se uma redução no tamanho da fase dispersa para valores abaixo de 1 μm ao substituir o PEAD pelo PEpc, esse resultado indica que o PEpc apresenta um efeito

compatibilizante bastante significativo. Resultado similar foi observado por Desiderá e Felisberti⁷⁹ para a blenda de PA6,6 pós-consumo (rPA6,6) dispersa em PEBD virgem ou pós-consumo (rPEBD), ambas compatibilizadas por copolímero de etileno-co-ácido metacrílico (EMAA).

Outro comportamento típico de blendas imiscíveis compatibilizadas é a obtenção de uma distribuição mais estreita para o tamanho de domínios da fase dispersa, em comparação às mesmas blendas não-compatibilizadas^{26,40}. Tal comportamento também foi observado neste trabalho, conforme se verifica na Figura 5 e na Tabela 2.

Como podemos observar nas Figuras 5 e 6 a redução no tamanho dos domínios é mais pronunciada quando o PE é a matriz. Quando a PA6 é a matriz, observa-se uma maior variação na distribuição dos tamanhos de domínios. Esse resultado pode ser atribuído à menor viscosidade da PA6 em comparação ao PE^{39,62}. A redução no tamanho dos domínios da fase dispersa, devido ao efeito da razão de viscosidade, é máxima quando as viscosidades da matriz e da fase dispersa são semelhantes^{57,63,80}.



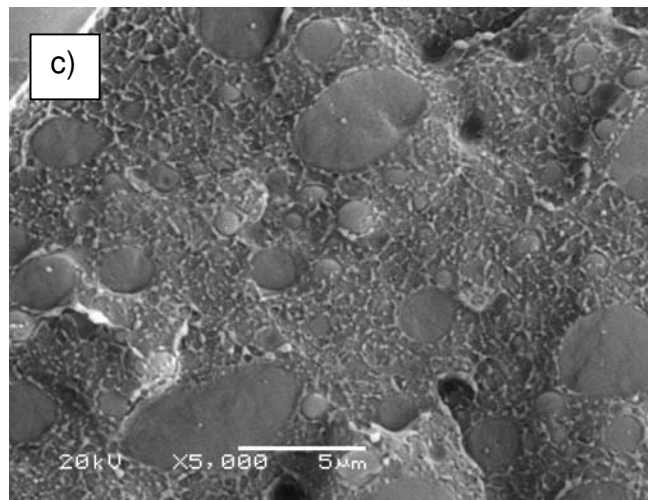


Figura 6. Micrografias obtidas por MEV das fraturas dos corpos de prova injetados das blendas de 75PEpc preparadas na extrusora: a) mono-rosca, b) dupla-rosca e c) dupla-rosca contendo PA6pi. Barra de escala: 5µm.

Nas blendas cujos componentes apresentam valores muito distintos para a viscosidade no estado fundido, prevalecem dois comportamentos em função da fração volumétrica. Para as composições próximas à região de inversão de fases (intervalo de co-continuidade), prevalece a tendência do componente de menor viscosidade encapsular o componente mais viscoso. Deve-se ressaltar que o intervalo de co-continuidade em uma blenda imiscível pode ser deslocado e alargado ou estreitado em função da tensão interfacial e das condições de processamento⁸¹.

Por outro lado, para as demais composições, temos duas situações possíveis: quando a matriz é constituída pelo componente mais viscoso observa-se uma tendência à redução no diâmetro médio da fase dispersa devida ao efeito das tensões de cisalhamento impostas pela matriz durante o processamento; no caso inverso, tal efeito não é observado⁵⁰.

Observando os resultados obtidos verifica-se que, de fato, as blendas contendo matrizes mais viscosas apresentaram maior redução no tamanho de domínio da fase dispersa. No entanto, o mesmo comportamento não é verificado ao se compararem as blendas contendo PEAD e PEpc, pelo contrário, a maior redução no tamanho de domínio da fase dispersa é observada para as blendas contendo PEpc, o qual, é

menos viscoso que o PEAD. Portanto, é razoável supor que a maior redução no tamanho de domínio da fase dispersa, observado para as blendas contendo PEpc, é devida a um efeito compatibilizante desse componente. Este efeito, de modo geral, ocorre através da supressão da coalescência e não pela indução da quebra dos domínios da fase dispersa, a qual é efetuada através do cisalhamento imposto ao material fundido pelo equipamento de mistura⁵⁸.

Pelo fato da morfologia final de uma blenda ser afetada por diversos fatores, tais como interações físicas e químicas, condições de processamento, tensão interfacial, coalescência e características reológicas das duas fases poliméricas imiscíveis²³, os resultados observados podem apresentar considerável variação para um mesmo sistema^{54, 61, 67}.

De modo geral, pode-se considerar que o tamanho dos domínios da fase dispersa é determinado pela razão de viscosidade entre os componentes da blenda e pela razão entre a tensão interfacial e a tensão de cisalhamento⁴⁵. Dessa forma, quando as viscosidades dos componentes e os parâmetros de processamento são fixados, a tensão interfacial torna-se o fator preponderante. Isso explica porque a ação de um agente interfacial é tão efetiva sobre a redução no tamanho dos domínios da fase dispersa de uma blenda imiscível. No entanto, deve-se levar em conta que as condições normalmente aplicadas para a medição da tensão interfacial são muito distintas daquelas aplicadas durante o processamento da blenda e, dessa forma, a migração do compatibilizante para a interface é muito mais efetiva nas condições de processamento em comparação àquelas usadas nos experimentos para medição da tensão interfacial⁸².

Chow *et Al.*⁴¹ verificaram que a adição de compatibilizante à blenda de PA6 e PP carregada com nanocompósito de argila permite a obtenção de fase dispersa mais finamente dividida e aumenta a esfoliação da argila. Dessa forma, seria interessante avaliar o efeito da adição de nanocompósito à blenda de PA6 e PEpc.

4.4. Análise reológica

A Tabela 3 apresenta os valores de viscosidade obtidos através da reometria capilar para PA6, PEAD e PEpc.

Tabela 3. Valores de viscosidade aparente a 100 s^{-1} e $255 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Material	Viscosidade (Pa.s)
PA6	200
PEpc	400
PEAD	900

A equação de Wu⁸³ (Eq. 3) é uma relação empírica entre parâmetros reológicos (viscosidade) e termodinâmicos (tensão interfacial). Ela relaciona o tamanho de domínio da fase dispersa com esses parâmetros, onde d = diâmetro da fase dispersa, σ = tensão interfacial, $\eta_r = \eta_d / \eta_m$, η_d = viscosidade aparente da fase dispersa, η_m = viscosidade aparente da matriz e $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento:

$$d = \frac{4\sigma\eta_r^{\pm 0.84}}{\dot{\gamma}\eta_m} \quad (3)$$

Substituindo os dados de viscosidade aparente obtidos experimentalmente (Tabela 3) na equação de Wu (Eq. 3) é possível deduzir uma relação entre a tensão interfacial e o diâmetro da fase dispersa.

Quando a PA6 é a matriz pode-se deduzir que:

$$\frac{d_{PEpc / PA}}{d_{PE / PA}} \cong \frac{\sigma_{PEpc / PA}}{\sigma_{PE / PA}} \cdot 0.6 \quad (4)$$

A equação 4 mostra que, Admitindo que as tensões interfaciais das blendas PEAD/PA6 e PEpc/PA6 são iguais, o diâmetro dos domínios do PEpc deveria corresponder a 60% do valor do diâmetro dos domínios do PEAD. No entanto,

conforme visto na Tabela 2 e na Figura 5, a redução do diâmetro médio da fase PEpc é da ordem de 40 a 90 % em relação ao diâmetro médio da fase PEAD.

No caso das blendas cuja matriz é o PEAD ou o PEpc, aplicando-se o mesmo tratamento temos:

$$\frac{d_{PA/PEpc}}{d_{PA/PE}} \cong \frac{\sigma_{PEpc/PA}}{\sigma_{PE/PA}} \cdot 0.92 \quad (5)$$

A partir dos valores de diâmetro médio da fase dispersa (Tabela 2 e Figura 5) apresentados na seção anterior verifica-se que o tamanho dos domínios da PA6 é muito menor nas blendas em que o PEpc é a matriz. Analisando a Eq. 5 esperava-se que essa redução fosse inferior a 10%.

Os comportamentos verificados a partir das análises das equações 4 e 5 podem ser explicados admitindo-se que a tensão interfacial entre a PA6 e o PEpc é menor que a tensão interfacial entre a PA6 e o PEAD, uma vez que, as condições de processamento são idênticas para ambas as blendas. Tais resultados, reforçam a hipótese do efeito compatibilizante provocado pelos grupos polares gerados pela degradação do PE pós-consumo.

A adição de um compatibilizante a uma blenda imiscível provoca aumento da viscosidade da blenda, o qual é verificado como um desvio positivo em relação ao comportamento aditivo entre as viscosidades dos componentes em função da composição da blenda^{50,83} ou pelo aumento do torque durante a preparação da blenda^{50,56,60,84}. O tratamento superficial do PEAD, através de sua irradiação com um feixe de íons de argônio, também produz um efeito compatibilizante com a PA6,6 e resulta em aumento da viscosidade da blenda⁸⁵. A viscosidade final da blenda compatibilizada depende do teor de grupos funcionais do compatibilizante, além da própria concentração de compatibilizante na blenda^{34,35}. Dessa forma, compatibilizantes com baixos teores de grupos funcionais podem levar à diminuição da viscosidade da blenda em relação à blenda não-compatibilizada e, portanto, atuar como plastificante³⁴.

Outro tratamento que pode potencializar o efeito de um compatibilizante é a aplicação de radiação ultrassônica à blenda no estado fundido. Li *et al.*⁸⁶ estudaram a

aplicação de radiação ultrassônica à blenda PEAD/PA6 e concluíram que esta produz um efeito compatibilizante semelhante ao uso de copolímeros. De modo geral, o aumento na frequência da radiação ultrassônica empregada e no teor de PA6 produz um comportamento pseudo-plástico e reduz a tensão interfacial da blenda.

De modo geral, o comportamento reológico de blendas poliméricas é um reflexo das variações na massa molar e na interação entre os componentes. A ação de um compatibilizante na interface polimérica tende a provocar aumento da massa molar e do nível de ramificação³⁵.

A viscosidade aparente da blenda também varia em função da taxa de cisalhamento aplicada. De modo geral, em baixas taxas de cisalhamento a blenda apresenta viscosidade maior em comparação à região de altas taxas de cisalhamento. Isso ocorre porque, no primeiro caso, predomina o reentrelaçamento, enquanto que no segundo, predomina o desentrelaçamento das cadeias³⁵.

O parâmetro reológico mais importante para o desenvolvimento da morfologia de uma blenda imiscível é a razão entre a viscosidade e a elasticidade dos seus componentes, as quais são derivadas a partir dos módulos dinâmicos de armazenamento e de perda, aplicando-se a regra de Cox-Merz⁸¹.

Nesse ponto, é importante ressaltar a diferença entre um agente emulsificante e um compatibilizante copolimérico. Enquanto o agente emulsificante atua reduzindo o tamanho da fase dispersa, unicamente, através da redução da tensão interfacial entre as fases de uma mistura, o compatibilizante copolimérico, além disso, se localiza na interface do sistema, atuando como uma espécie de interfase e melhorando as propriedades mecânicas e interfaciais⁸⁵.

4.5. Teste de Molau

Trata-se de um experimento de dissolução fracionada, o qual é rotineiramente usado como um teste qualitativo capaz de indicar a formação de copolímeros bloco ou de enxertia entre a poliolefina e a poliamida, os quais atuam como surfactantes, estabilizando a suspensão coloidal das partículas de poliolefina na solução de poliamida^{60,61,87}. Embora a solubilidade de um polímero esteja sujeita as mudanças significativas, devidas às possíveis alterações de sua massa molar, esta blenda não apresenta variações consideráveis de massa molar e, portanto, pode ser analisada por esse método⁸⁸.

A Figura 7 apresenta as fotografias das blendas com ácido fórmico, no qual apenas a PA é solúvel. A variação da turbidez das misturas foi quantificada através de medidas nefelométricas, conforme mostrado na Tabela 4.

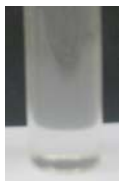
	PA6 Mono-rosca		PA6 Dupla-rosca		PA6pi Dupla-rosca	
	PEpc	PEAD	PEpc	PEAD	PEpc	PEAD
25 PE						
50 PE						
75 PE						

Figura 7. Teste de Molau com ácido fórmico a temperatura ambiente para as blendas processadas na extrusora mono e dupla-rosca.

As misturas das blendas preparadas com PEAD apresentam uma clara separação entre o material sobrenadante, formado pela poliolefina, e a solução quase límpida de poliamida dissolvida em ácido fórmico. Essa ligeira turbidez observada para essas soluções (da ordem de algumas dezenas de NTU) pode ser atribuída à formação de uma pequena quantidade de copolímero entre o PEAD e a PA6, devido às possíveis reações causadas pelas tensões provocadas pelo processamento da blenda⁵⁶. Por outro lado, para as misturas das blendas contendo PEpc verifica-se um aumento na turbidez da solução (da ordem de uma centena de NTU), de forma análoga ao resultado obtido para blendas compatibilizadas através do uso de copolímeros funcionalizados^{47,61,88} e ionômeros⁵⁸.

Tabela 4. Medidas nefelométricas das misturas dos homopolímeros e das blendas, preparadas nas extrusoras mono e dupla-rosca, com ácido fórmico.

Amostra	Turbidez / NTU Mono	Turbidez / NTU Dupla (PA6)	Turbidez / NTU Dupla (PA6pi)
PA6	5,5	-	-
PA6pi	38	-	-
PEAD	11	-	-
PEpc	15	-	-
25PEAD/75PA6	44	34	25
25PEpc/75PA6	150	160	35
50PEAD/50PA6	35	28	28
50PEpc/50PA6	42	38	37
75PEAD/25PA6	24	21	58
75PEpc/25PA6	33	30	62

* NTU: unidade de turbidez nefelométrica

É interessante notar que as medidas do índice de turbidez parecem indicar que não houve diferença entre o uso do PEAD e do PEpc nas blendas preparadas com PA6pi, ao contrário do que se observa para o caso das blendas preparadas com PA6.

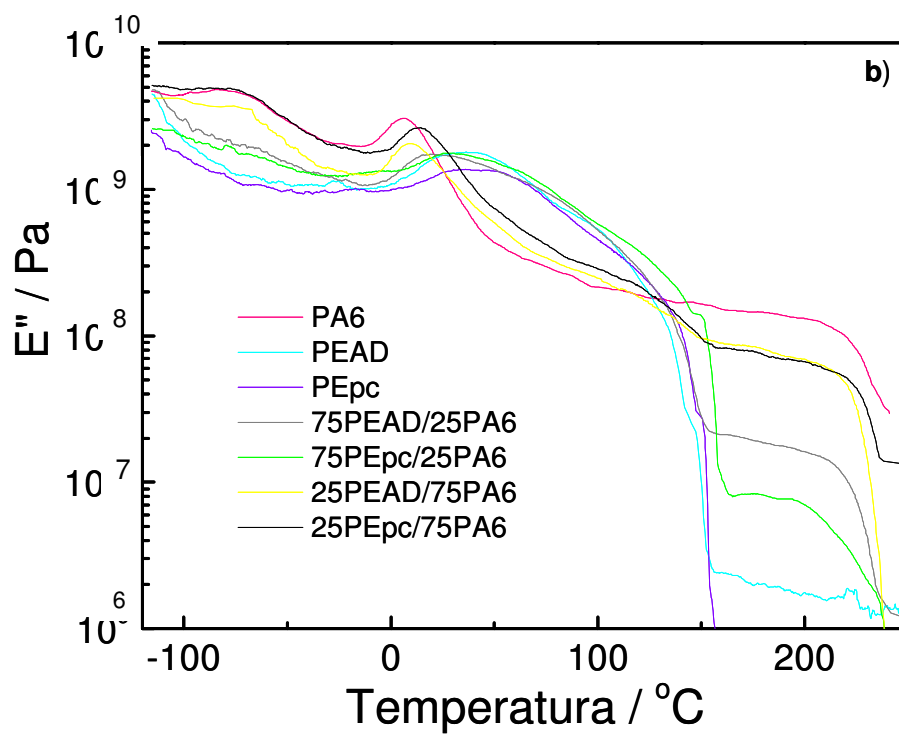
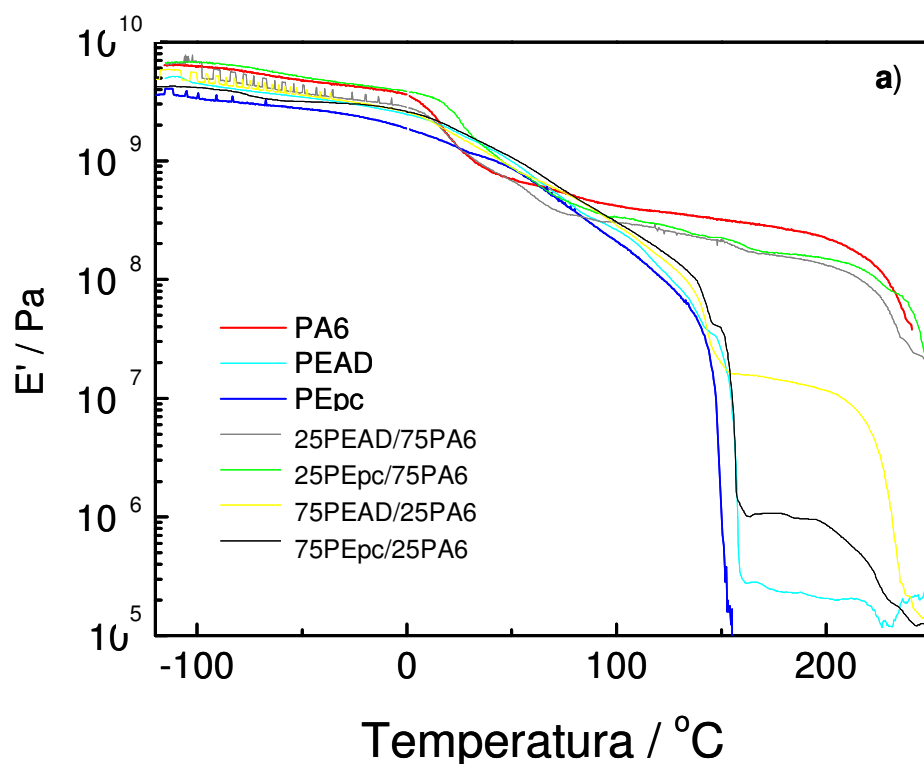
O aumento no índice de turbidez, da ordem de duas a três vezes, é similar ao observado por outros autores^{48,60}. O aumento do índice de turbidez para as misturas

contendo blendas preparadas com PEpc pode ser atribuído à maior interação deste componente com a PA6, contudo deve-se ressaltar que o efeito é mais pronunciado para a blenda cuja matriz é PA6, a qual é responsável pela estabilização da emulsão formada pela dispersão de agregados da fase PE no ácido fórmico. Por outro lado, comparando-se com os resultados obtidos pela análise de distribuição de tamanho de domínios verifica-se uma aparente contradição, já que naquele caso o efeito compatibilizante mais intenso foi atribuída à blenda cuja matriz é o PEpc.

No entanto, deve-se lembrar que o teste de Molau indica o sistema capaz de produzir a emulsão mais estável, dessa forma é esperado que isso ocorra para as blendas onde a matriz é a PA6 (componente solúvel) e a fase dispersa é o PE (componente insolúvel).

4.6. Análise dinâmico-mecânica

A Figura 8 apresenta a variação do módulo de armazenamento, do módulo de perda e do fator de perda ou “dumping” dos homopolímeros e de suas respectivas blendas, processadas na extrusora mono-rosca, em função da temperatura.



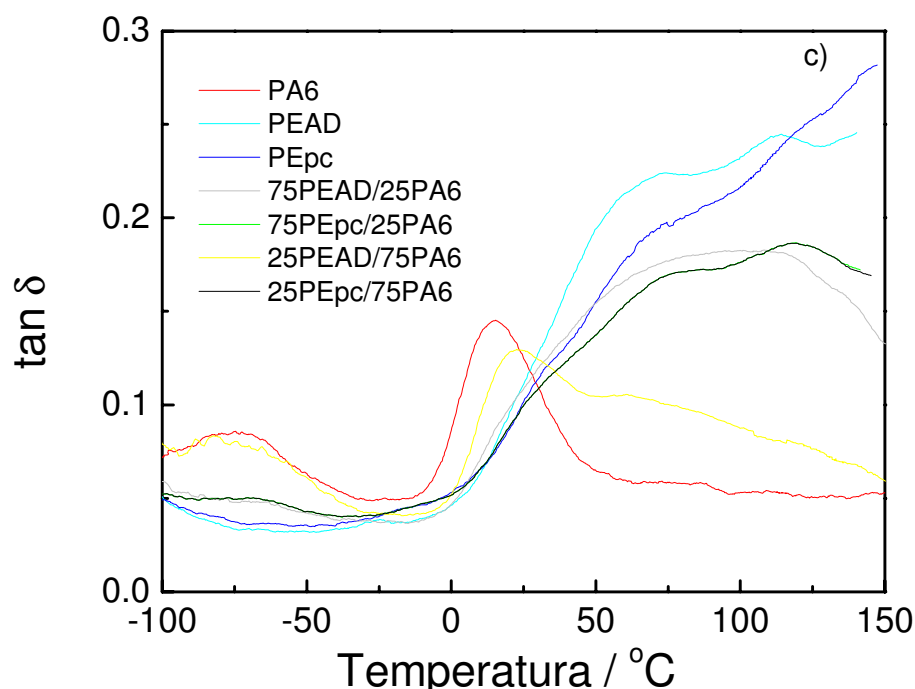


Figura 8. Variação do: a) módulo de armazenamento, b) módulo de perda e c) fator de perda em função da temperatura dos homopolímeros e suas respectivas blendas preparadas na extrusora mono-rosca.

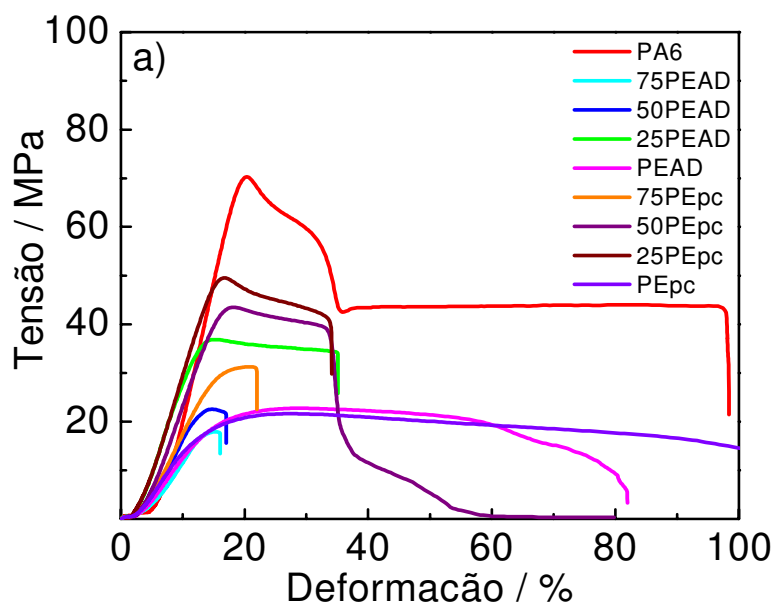
Um dos principais objetivos da análise dinâmico-mecânica é relacionar propriedades macroscópicas às relaxações moleculares e deformações microscópicas⁸⁹. Dessa forma, a análise dinâmico-mecânica pode refletir as interações intra e/ou intermoleculares das cadeias poliméricas. Isso explica o maior valor do módulo de armazenamento da PA6 em comparação ao PE para toda a faixa de temperatura estudada, já que, a PA6 apresenta interações intermoleculares mais fortes em comparação ao PE. As blendas apresentam os mesmos processos de relaxação dos homopolímeros, evidenciando a imiscibilidade dos componentes. O comportamento das blendas é determinado pelo componente presente na matriz. Entretanto, as blendas contendo PEpc mantém o valor de módulo mais elevado comparadas àquelas contendo PEAD, o que pode ser atribuído a maior interação entre o PEpc e a PA6. Tal comportamento é semelhante ao verificado para blendas de PEAD/PA6 compatibilizadas com PEAD-g-MA⁷⁸.

A temperatura de transição vítrea (T_g) da PA6 apresenta-se deslocada para valores inferiores (10 a 50 °C) em relação ao esperado (50 a 80 °C), o que pode ser atribuído ao efeito plastificante provocado pela umidade presente na amostra, a qual, não foi seca antes do ensaio. Esse abaixamento da T_g da PA6 também foi observado por outros autores⁷⁸.

Observa-se também que o módulo de armazenamento do PEAD apresenta um platô elástico após a fusão, tal comportamento pode estar relacionado à maior massa molar desse componente, produzindo um grande número de entrelaçamentos das suas cadeias. A T_g do PE não foi observada na faixa de temperatura verificada, dessa forma, esta transição deve se encontrar, possivelmente, entre -150 e -130 °C.

4.7. Resistência à tração

As curvas de tensão em função da deformação para os homopolímeros e suas respectivas blendas são apresentadas na Figura 9.



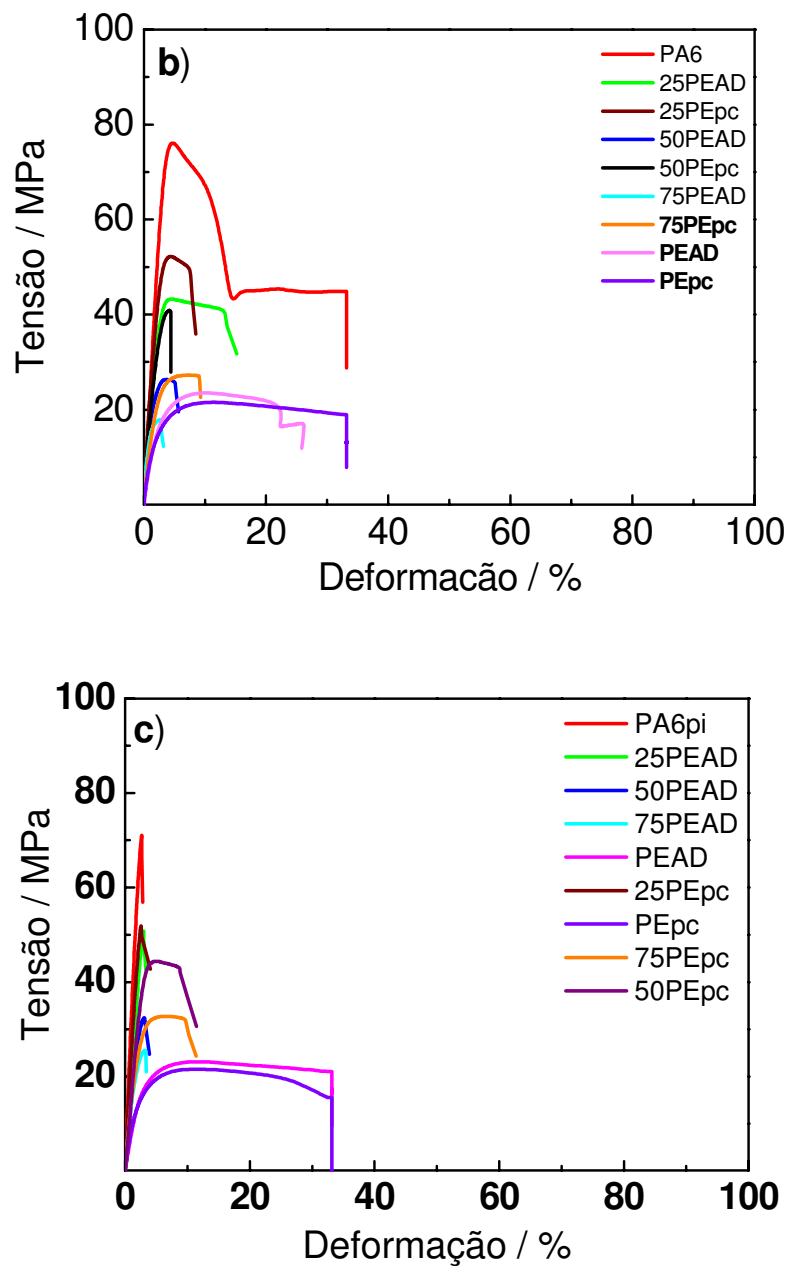


Figura 9. Curvas de tensão em função da deformação dos homopolímeros (PEAD, PEpc e PA6pi) e suas respectivas blends processadas em: a) extrusora mono-roscas, b) dupla-roscas e c) dupla-roscas usando PA6pi.

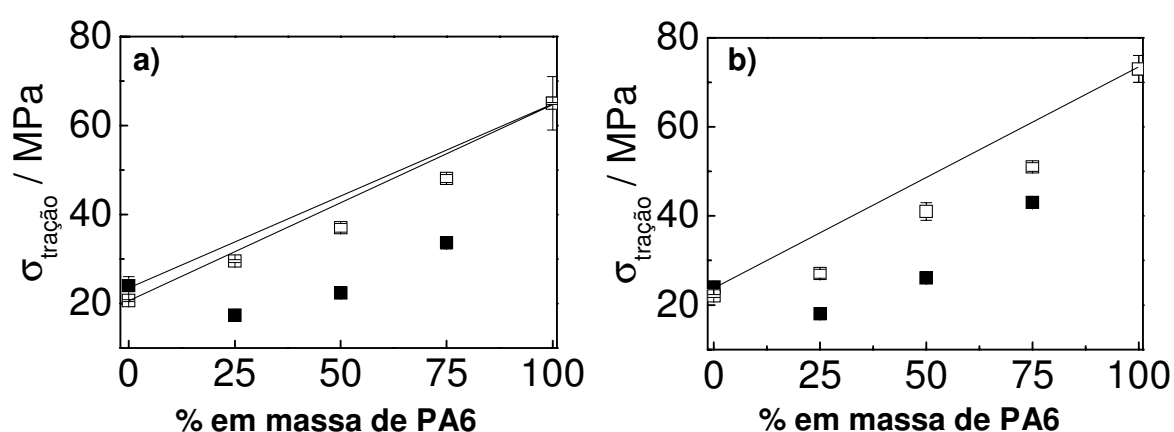
Os dados obtidos para os valores médios de tensão na força máxima sob tração estão listados na Tabela 5.

Tabela 5. Tensão na força máxima sob tração ($\sigma_{\text{tração}}$) para os homopolímeros e suas respectivas blendas.

PA6/PE	Mono-rosca (PA6)		Dupla-rosca (PA6)		Dupla-rosca (PA6pi)	
	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{tração}}$ (MPa)
	PEAD	PEpc	PEAD	PEpc	PEAD	PEpc
100/0	65,0 ($\pm 0,2$)	65,0 ($\pm 0,2$)	73 (± 3)	73 (± 3)	72 (± 5)	72 (± 5)
75/25	36 (± 10)	48 (± 1)	43 (± 1)	51 (± 1)	51 (± 3)	55 (± 4)
50/50	22 ($\pm 0,2$)	37 (± 1)	26 (± 1)	41 (± 2)	32 (± 1)	43 (± 4)
25/75	17 (± 1)	29,5 ($\pm 0,3$)	18 (± 1)	27 (± 1)	26 (± 1)	33,0 ($\pm 0,4$)
0/100	24 (± 2)	20,6 ($\pm 0,2$)	23 ($\pm 0,1$)	22,0 ($\pm 0,3$)	23 ($\pm 0,1$)	22,0 ($\pm 0,3$)

Os valores médios de tensão na força máxima sob tração ($\sigma_{\text{tração}}$) para a PA6, para a PA6pi, para o PEAD e para o PEpc foram respectivamente, 70, 72, 23 e 21 MPa (Tabela 5).

A Figura 10 representa a variação da tensão na força máxima sob tração em função da composição da blenda. A reta traçada entre os valores correspondentes aos homopolímeros é uma representação prevista para o comportamento aditivo (determinado por uma regra de aditividade simples entre os valores de uma certa propriedade, os quais são proporcionais à fração em massa dos componentes da mistura).



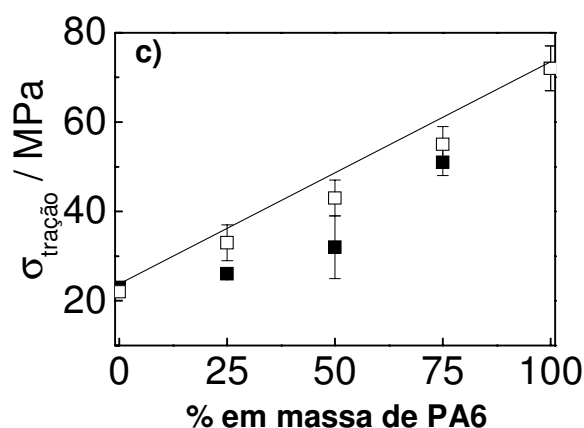


Figura 10. Tensão na força máxima sob tração ($\sigma_{\text{tração}}$) em função da composição para os homopolímeros e suas respectivas blends de PA6/PE usando o PEAD (■) ou PEpc (□) preparadas nas extrusoras: a) mono-rosca, b) dupla-rosca e c) dupla-rosca usando PA6pi. As retas traçadas são uma simulação do comportamento aditivo.

Observando a Figura 10 verifica-se que o aumento no teor de PA6 provoca um acréscimo gradual da tensão na força máxima, tanto para as blends contendo PEAD, quanto para aquelas contendo PEpc, além disso todas as blends apresentaram desvio negativo da $\sigma_{\text{tração}}$ em relação ao comportamento aditivo, indicando a imiscibilidade da blenda. Comportamento semelhante foi observado por outros autores^{19,90}. Por outro lado, alguns autores observaram um desvio positivo em relação ao comportamento aditivo para blends de PA6,6/PEAD, nas quais o PEAD foi submetido a um tratamento superficial através da irradiação com feixe de íons de argônio⁸⁵.

Deve-se ressaltar que, neste trabalho, a substituição do PEAD pelo PEpc provoca um aumento na resistência à tração para todas as composições, Tabela 5. Esse comportamento é semelhante ao normalmente observado quando da adição de agentes compatibilizantes copolímeros¹⁹, como por exemplo 5 % de PEAD-g-MA⁹¹ ou EAA, aditivado por compostos à base de epóxi ou oxazolina⁸⁸ na blenda PA6/PEAD.

Scaffaro *et al.*⁸⁸ estudaram blends com 25 ou 75 % em massa de PEAD disperso em PA6 compatibilizadas com EAA e compostos à base de epóxi ou oxazolina e observaram aumento da tensão na força máxima de 20 para ~25 MPa na

blenda rica em PA6 e um aumento de 19 para ~ 24 MPa na blenda rica em PEAD. Lopez-Quintana *et al.*⁵⁷ verificaram que a adição de 5 % de mEPR-g-MA à blenda PA6/mPOE, contendo 15 % em massa de PA6 dispersa na matriz de mPOE, provoca aumento da tensão na força máxima de 8 para 10 MPa.

Comparando os dados exibidos na Tabela 5, com os resultados citados anteriormente verifica-se que a substituição do PEAD pelo PEpc na blenda contendo 25 % em massa de PA6 processada em extrusora mono-rosca, provoca aumento da tensão na força máxima de ~17 MPa para valores de ~ 30 MPa, ou seja, quase o dobro do valor inicial, indicando que o PEpc provocou um ganho superior ao verificado por aqueles autores.

As blendas preparadas com PEpc e PA6pi apresentaram os maiores valores de tensão na força máxima, enquanto que os menores valores foram observados para as blendas preparadas com PEAD e PA6. Esta tendência foi observada tanto para as blendas preparadas em extrusora mono-rosca, como para aquelas preparadas em extrusora dupla-rosca. De modo geral, o processamento em extrusora dupla-rosca produziu resultados equivalentes ou, ligeiramente superiores (em torno de 2 a 4 MPa) ao valor médio de tensão na força máxima para todas as composições. Além disso, as blendas PA6/PEAD apresentaram comportamento antagônico, com valores de tensão na força máxima inferiores, em muitos casos, ao do próprio PEAD. Por outro lado, as blendas PA6/PEpc apresentaram valores de tensão na força máxima intermediários aos dos homopolímeros e semelhantes aos dados relatados por outros autores para blendas compatibilizadas⁹¹.

A tensão na força máxima sob tração é uma propriedade limite, portanto, é proporcional ao grau de adesão na interface da blenda. Dessa forma, os resultados obtidos indicam que o PEpc e a PA6pi aumentam a adesão interfacial, comparados ao PEAD e à PA6.

4.8. Resistência à flexão

As propriedades mecânicas de uma blenda dependem, basicamente, de sua morfologia e da extensão das interações intermoleculares físicas e químicas entre

seus componentes⁵⁷. O módulo sob flexão ($E_{\text{flexão}}$) é uma propriedade diretamente proporcional à rigidez do polímero. Os valores médios de $E_{\text{flexão}}$ dos homopolímeros e das blendas são apresentados na Tabela 6 e a sua variação em função da composição da blenda está representada na Figura 11.

Tabela 6. Módulo sob flexão ($E_{\text{flexão}}$) para os homopolímeros e suas respectivas blendas

PA6/PE	Mono-rosca (PA6)		Dupla-rosca (PA6)		Dupla-rosca (PA6pi)	
	E flexão	E flexão	E flexão	E flexão	E flexão	E flexão
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)
	PEAD	PEpc	PEAD	PEpc	PEAD	PEpc
100/0	1830 (± 60)	1830 (± 60)	2378 (± 156)	2378 (± 156)	2426 (± 80)	2426 (± 80)
75/25	1390 (± 50)	1368 (± 57)	1723 (± 45)	1598 (± 50)	1910 (± 73)	2055 (± 267)
50/50	1098 (± 53)	1100 (± 47)	1361 (± 72)	1274 (± 27)	1234 (± 44)	1275 (± 29)
25/75	780 (± 120)	903 (± 89)	869 (± 80)	910 (± 44)	918 (± 65)	945 (± 36)
0/100	578 (± 73)	621 (± 103)	630 (± 87)	776 (± 29)	630 (± 87)	776 (± 29)

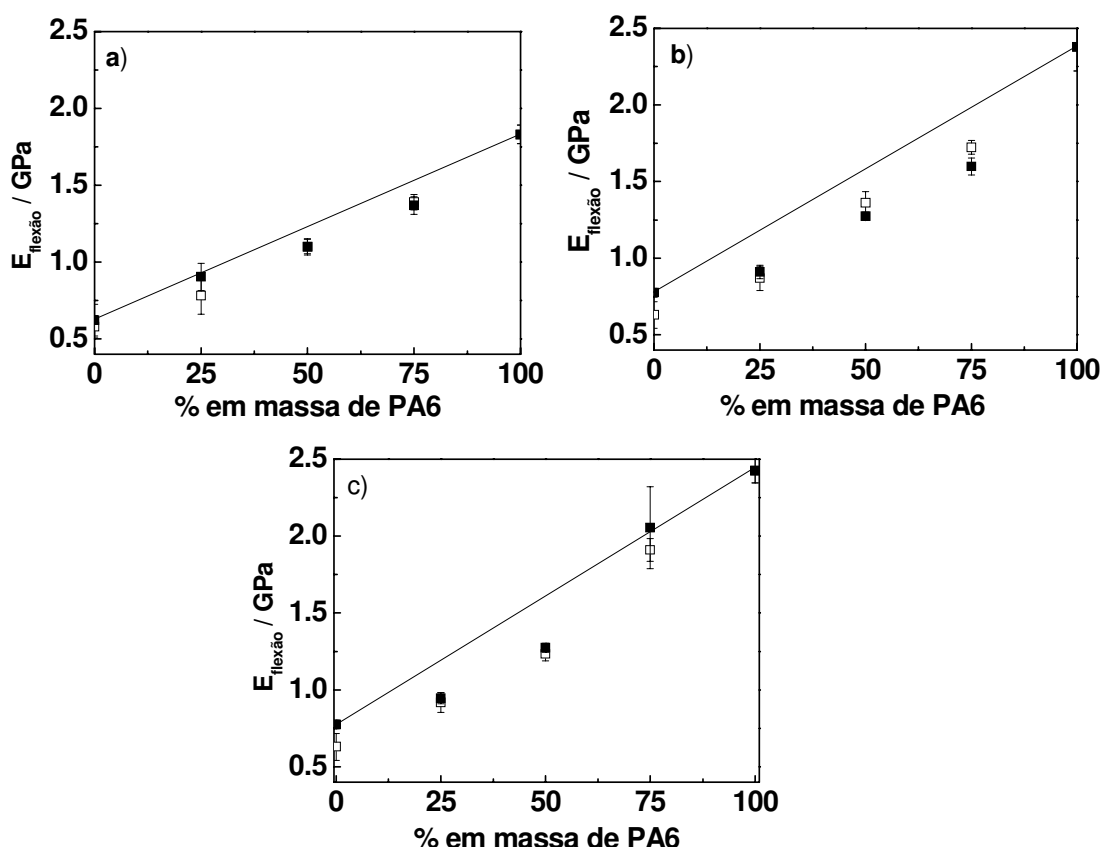


Figura 11. Módulo sob flexão ($E_{\text{flexão}}$) em função da composição para os homopolímeros e suas respectivas blendas processadas em extrusora: a) mono, b) dupla e c) dupla-roscas PA6pi. Onde (■) PEAD e (□) PEpc]. As retas traçadas são uma simulação do comportamento aditivo.

Verifica-se que o $E_{\text{flexão}}$ da PA6 variou de 1830 MPa, quando processada em extrusora mono-roscas, para 2426 MPa, quando processada em extrusora dupla-roscas. Essa variação tão grande não pode ser explicada em termos do efeito do maior cisalhamento imposto ao material pela extrusora dupla-roscas, uma vez que ele não é reproduzido para os demais homopolímeros e para as blendas, pelo menos, na mesma intensidade. Dessa forma, podemos atribuir essa queda do $E_{\text{flexão}}$ à presença de PE como contaminante dessa amostra. O PEpc processado na dupla-roscas também apresentou um ligeiro aumento no $E_{\text{flexão}}$ em relação ao processamento na mono-roscas. As blendas apresentaram valores de $E_{\text{flexão}}$ intermediários aos dos respectivos homopolímeros usados para prepará-las. Observando os três grupos de

blendas representados na Figura 12 podemos verificar que a substituição do PEAD pelo PEpc, em geral, não altera a rigidez das blendas, a não ser em alguns casos onde ocorreu aumento no $E_{flexão}$, o qual não é um resultado inesperado, uma vez que, o PEpc é mais rígido que o PEAD.

Comparando as blendas preparadas na dupla-rosca com aquelas, de composição equivalente, preparadas na mono-rosca, verificamos que estas, são mais flexíveis que as primeiras. Tal efeito pode estar relacionado tanto ao maior cisalhamento quanto à contaminação das blendas com um excesso de PE.

A substituição da PA6 pela PA6pi não altera a flexibilidade das blendas contendo PEpc. Por outro lado, para as blendas contendo PEAD, tal substituição, altera a flexibilidade do material, porém não é possível estabelecer um padrão de comportamento para essa alteração.

Albano *et al.*¹⁹ relataram um comportamento inverso dos módulos de Young para os componentes dessa blenda. Segundo esses autores o menor valor do módulo da PA6 em relação ao PE está relacionado à absorção de umidade e à menor cristalinidade da PA6. No entanto, deve-se ressaltar que a PA6 apresenta ligações de hidrogênio intermoleculares que provocam aumento do módulo.

Como já foi citado anteriormente, Kim *et al.*⁸⁵ verificaram que o tratamento superficial do PEAD, na blenda com PA6,6, através de feixe de íons de argônio provoca um desvio positivo da tensão na força máxima em relação ao comportamento aditivo, no entanto, para o módulo, verifica-se um desvio negativo. Segundo os autores, isso indica que a melhoria da tensão na força máxima é devida muito mais ao aumento da adesão interfacial, do que, propriamente, a um efeito de reforço da blenda. Efeito semelhante foi verificado por Lopez-Quintana *et al.*⁵⁷ para a blenda PA6/mPOE, na qual a compatibilização com 5% de EPR-g-MA provocou redução no módulo de Young, sendo que, esse comportamento não foi alterado pela irradiação da blenda com feixe de elétrons.

4.9. Resistência ao impacto

Em muitos casos é interessante haver um balanço entre rigidez e tenacidade e portanto uma blenda resistente e rígida também deve apresentar uma boa tenacidade comparada ao material puro. Para tanto, a blenda com outro componente de maior tenacidade deve permitir o surgimento de mecanismos de tenacificação, tais como: microfibrilamento e bandas de cisalhamento¹⁹.

A Tabela 7 e a figura 12 apresentam os valores de resistência ao impacto para os homopolímeros e suas respectivas blends em função da composição.

Tabela 7. Resistência ao impacto (RI), em J m⁻¹, para corpos de prova com entalhe dos homopolímeros e suas respectivas blends.

PA6/PE	Mono-rosca (PA6)		Dupla-rosca (PA6)		Dupla-rosca (PA6pi)	
	RI	RI	RI	RI	RI	RI
	PEAD	PEpc	PEAD	PEpc	PEAD	PEpc
100/0	54±4	54±4	51±19	51±19	36±5	36±5
75/25	53±36	97±40	56±9	55±13	35±7	35±7
50/50	58±2	53±8	49±5	47±5	36±4	36±3
25/75	57±3	76±8	54±4	29±3	39±2	55±13
0/100	159±31	38±5	264±124	69±9	264±124	69±9

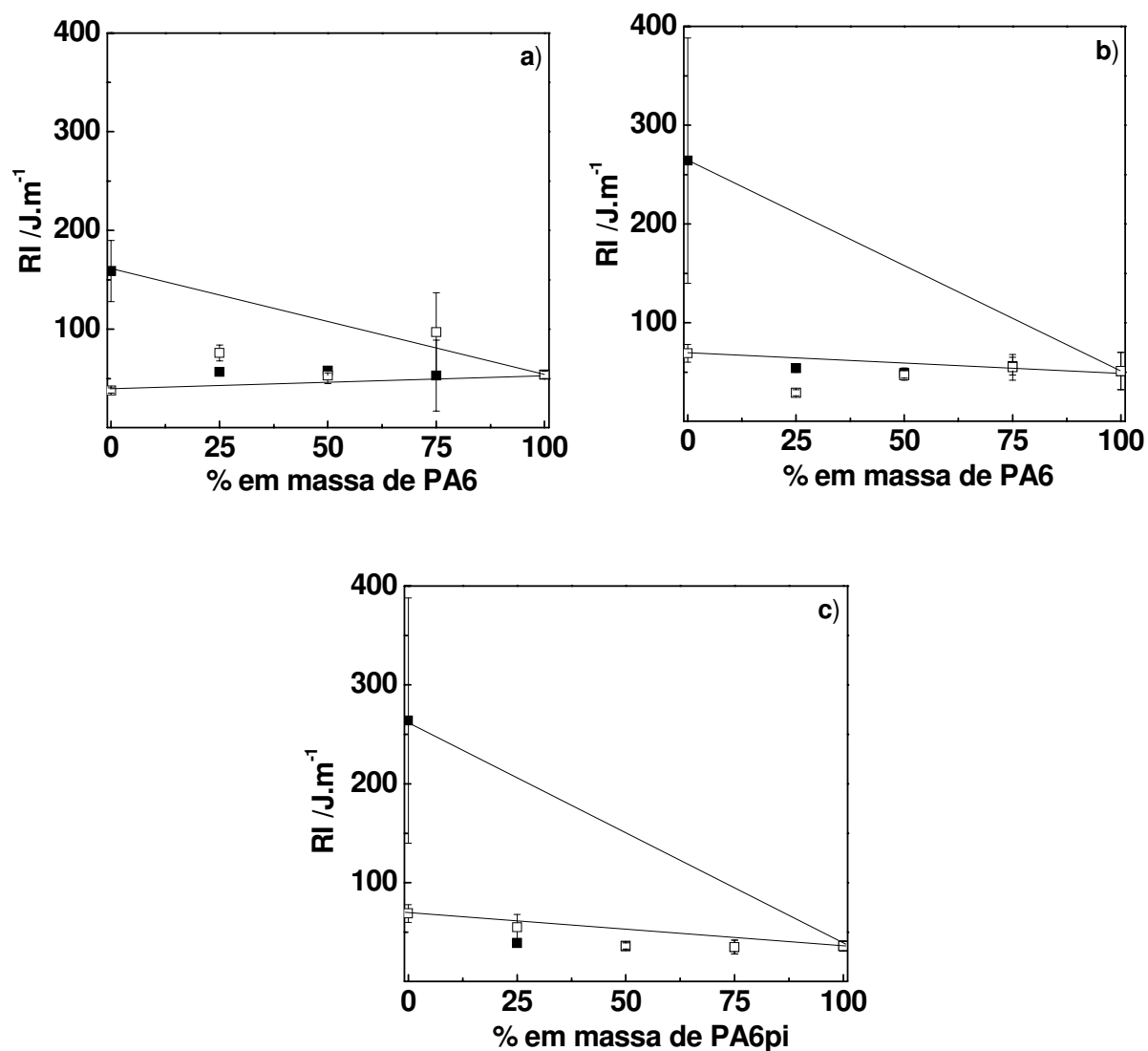


Figura 12. Resistência ao impacto em função da composição para os homopolímeros e suas respectivas blendas processadas em extrusora: a) mono, b) dupla e c) dupla-rosca usando PA6pi. Onde (■) PEAD e (□) PEpc]. As retas traçadas são uma simulação do comportamento aditivo.

Analisando a tabela 7 e a Figura 12 verifica-se que a resistência ao impacto varia entre 30 e 70 J.m^{-1} para as poliamidas, entre 60 e 80 J.m^{-1} para o PEpc e entre 130 e 390 J.m^{-1} para o PEAD.

A PA6 apresenta uma baixa resistência ao impacto pelo fato de se encontrar abaixo (25 °C, vide figura 8) do valor esperado (~ 50 °C)⁵⁰, já para o PEpc o baixo valor da resistência ao impacto pode ser atribuído à degradação do material pós-consumo.

No caso das blendas, a adição de PEAD à PA não modificou sua resistência ao impacto para toda a faixa de composições e exibiu um desvio negativo em relação ao comportamento aditivo, indicando que não houve geração de mecanismos de tenacificação. A resistência ao impacto de uma blenda imiscível é determinada pelo grau de adesão entre as fases e pela morfologia gerada durante o processamento no estado fundido⁵⁰, além de representar uma resposta complexa que reflete as regiões nas quais a poliamida ou a poliolefina formam a fase contínua¹⁹. Blendas podem se romper durante a aplicação de uma carga, como resultado de vários micromecanismos de fratura competitivos, tais como: formação de fissuras na matriz, descolamento da fase dispersa e deformação intensa. Dependendo da forma como a energia elástica armazenada na fase dispersa é liberada e da resistência/tenacidade da interface/matriz, uma fratura frágil pode ser o resultado de fraturas anteriores e da distribuição das falhas⁸⁵.

De modo geral, verificou-se uma grande dispersão entre os valores de resistência ao impacto medidos para os corpos de prova de uma dada composição. Esse comportamento pode ser atribuído a uma diferença significativa entre os processos de relaxação das moléculas dos componentes da blenda durante a moldagem por injeção, quando comparamos a região próxima ao bico de injeção (início) com aquela localizada no extremo oposto do molde (fim). É fato que as características da estrutura tipo “casca-carço” dessas duas regiões pode variar bastante dependendo da viscosidade da blenda, da temperatura e do tempo de preenchimento do molde, resultando em propriedades mecânicas significativamente diferentes para o material localizado nessas regiões⁹¹. Sendo assim, é bastante razoável atribuir esse elevado desvio das medidas à variação na estrutura “casca-carço” ao longo dos corpos de prova, uma vez que as poliolefinas empregadas apresentam viscosidade bem maior que a poliamida, a temperatura do molde pode ser considerada bastante baixa em comparação à temperatura de processamento da blenda, e o tempo de preenchimento do molde foi relativamente curto.

O mesmo comportamento é observado para as blendas preparadas com o PEpc, exceto para a combinação com PA6pi, na qual ocorre um pequeno aumento relativo da resistência ao impacto e um comportamento mais semelhante ao comportamento aditivo. Scaffaro *et al.*⁸⁸ relataram que a blenda contendo 25 % em massa de PA6 dispersa em PEAD apresenta resistência ao impacto em torno de 45 J m^{-1} , a qual aumenta para 70 J m^{-1} após compatibilização com EAA. Por outro lado, era de se esperar que um provável aumento na adesão interfacial propiciado pelo PEpc, resultasse em aumento da resistência ao impacto da blenda. No entanto, deve ser ressaltado que a própria resistência ao impacto do PEpc está abaixo do valor esperado para uma poliolefina e, ao mesmo tempo, muito próxima à resistência ao impacto da PA6. Dessa forma, o PEpc é ineficaz para aumentar a resistência ao impacto da blenda, apesar de sua provável melhor adesão interfacial. Além disso, trabalhos envolvendo a compatibilização de blendas PA6/PEBD indicam que o aumento na resistência ao impacto da blenda ocorre acima de um determinado teor de compatibilizante, abaixo do qual a resistência ao impacto da blenda, praticamente, não se altera⁵⁰.

4.10. Termogravimetria (TGA)

As Figuras 13, 14 e 15 apresentam as curvas de perda de massa e sua primeira derivada em função da temperatura para os homopolímeros e suas respectivas blendas.

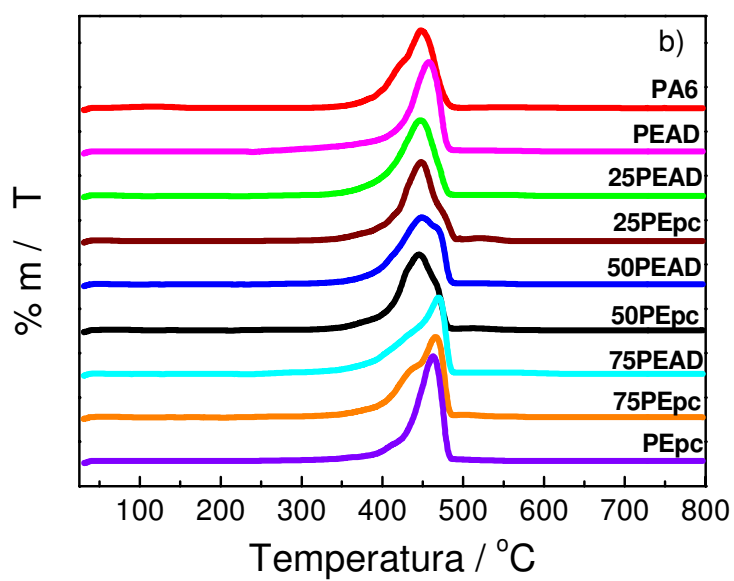
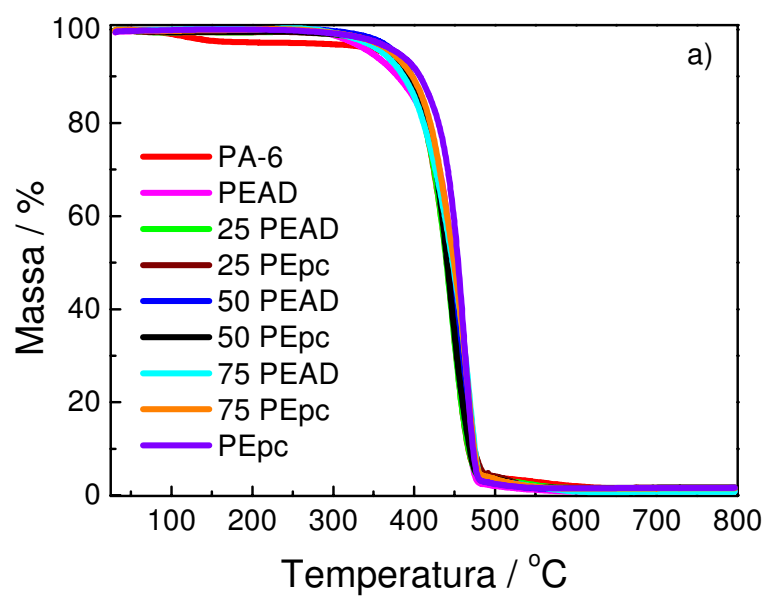


Figura 13. Curvas de: a) perda de massa, b) primeira derivada em função da temperatura para os homopolímeros e suas respectivas blendas, processadas em extrusora mono-rosca (a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte).

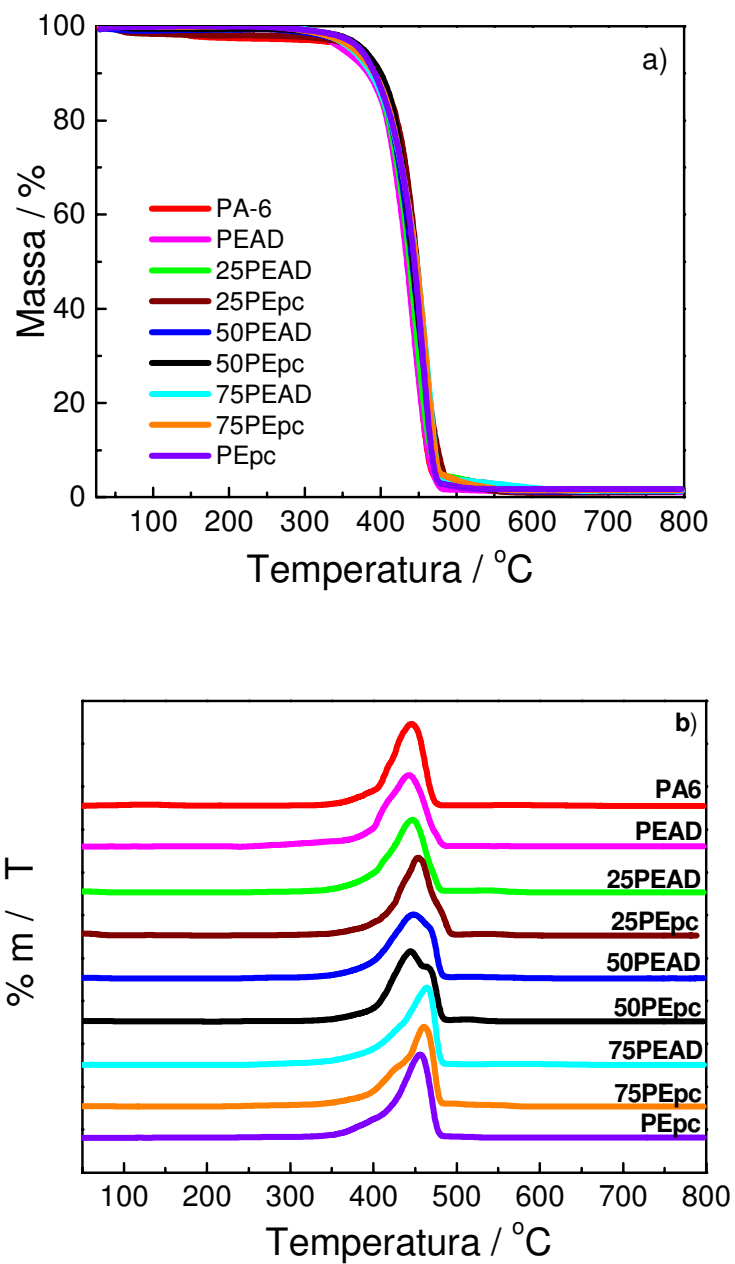


Figura 14. Curvas de: a) perda de massa, b) primeira derivada em função da temperatura para os homopolímeros e suas respectivas blends, processadas em extrusora dupla-rosca (a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte).

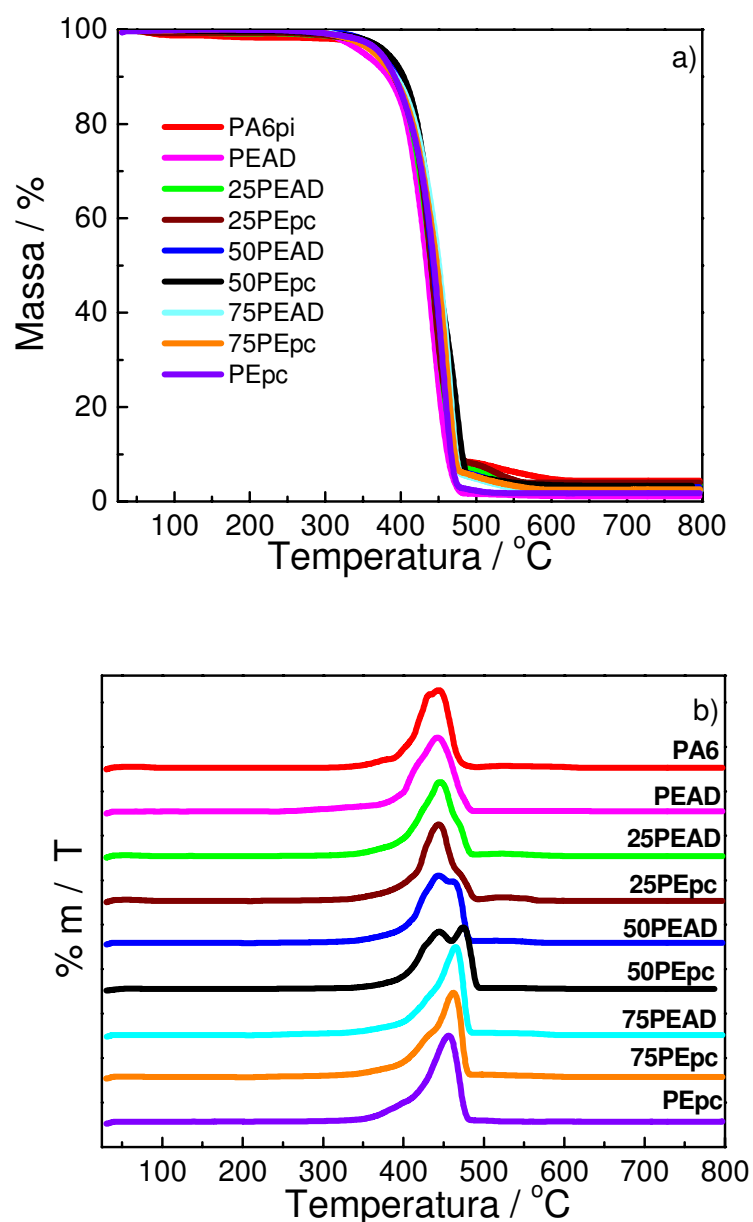


Figura 15. Curvas de: a) perda de massa, b) primeira derivada em função da temperatura para os homopolímeros e suas respectivas blends, processadas em extrusora dupla-rosca, preparadas com PA6pi (a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera inerte).

As curvas obtidas sugerem que o mecanismo de nucleação governa o processo de decomposição dos homopolímeros e de suas respectivas blends. Este tipo de mecanismo apresenta algumas características semelhantes ao processo catalítico, ou seja, contém três estágios: indução, aceleração e decaimento. O primeiro estágio, o de indução, corresponde à pré-formação de sítios, no qual a velocidade de formação dos

sítios ativos é lenta e ocorre a formação dos primeiros radicais. No segundo estágio, o de aceleração, os sítios formados aceleram o processo de degradação, sendo este, similar ao processo catalítico. No último estágio, o de decaimento, a velocidade de reação decai lentamente porque não existem sítios ativos¹⁹. O processo de decomposição de polímeros ocorre, inicialmente, através da formação de radicais CH^* a partir dos quais, na presença ou não de oxigênio, ocorre o processo de propagação da decomposição, o qual, de acordo com a estrutura do polímero, envolve reticulação e/ou cisão das cadeias, levando à formação de géis e/ou de grupos carbonílicos, respectivamente. Ao final do processo de decomposição a perda de massa pode atingir níveis superiores a 90 %, indicando que quase todo o material polimérico se decompõe formando produtos voláteis. O resíduo obtido após a decomposição representa, em geral, uma fração inferior a 10 % da massa inicial, sendo composto, basicamente, por material reticulado e/ou aditivos de processo e cargas⁶⁴.

A PA6 apresenta uma pequena perda inicial de massa atribuída à umidade presente na amostra e um segundo processo majoritário a partir de 360 °C atribuído à degradação térmica da cadeia principal da poliamida, a qual ocorre com liberação de vapor d'água (resultante das reações de degradação térmica), amônia, gás carbônico, fragmentos de hidrocarbonetos e monóxido de carbono⁵⁸. De forma análoga, o PE também apresenta um único processo principal de decomposição, o qual se inicia em torno de 350 °C.

A análise das curvas de perda de massa em função da temperatura e sua primeira derivada permitem a avaliação da temperatura inicial de decomposição (T_5 %), a qual indica a temperatura máxima de processamento do material, da temperatura de máxima velocidade de perda de massa ($T_{máx}$), a qual indica a estabilidade do material a longo prazo⁶⁴ e do teor de resíduos após a decomposição do material. Todos esses dados estão listados na Tabela 8, para os materiais processados na extrusora mono-rosca e dupla-rosca.

Tabela 8. Valores de temperatura de início da degradação ($T_{5\%}$), temperatura da máxima velocidade da degradação (T_{max}) e teor de resíduo final (Res).

	Mono-rosca (PA6)			Dupla-rosca (PA6)			Dupla-rosca (PA6pi)		
	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	Res / %	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	Res / %	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	Res / %
PA6	363	449	1,45	366	446	1,18	-	-	-
PA6pi	-	-	-	-	-	-	368	443	4,42
25 PEAD	369	447	1,51	368	447	1,67	362	445	3,50
50 PEAD	377	447	1,44	366	449	1,19	375	443/461	3,02
75 PEAD	362	469	0,81	362	463	1,41	367	464	2,17
PEAD	347	457	0,97	351	442	1,02	351	442	1,02
25 PEpc	372	448	1,66	370	454	1,10	367	444	3,39
50 PEpc	372	446	1,67	377	445	1,67	382	444/473	3,30
75 PEpc	373	466	1,54	365	460	1,52	365	462	2,55
PEpc	380	463	1,63	373	456	1,75	373	455	1,75

Analisando os dados da Tabela 8 podemos verificar que:

Com relação à estabilidade térmica ($T_{5\%}$), apesar da imprecisão na determinação da temperatura inicial da degradação, esta medida é um bom indicativo da estabilidade térmica de uma blenda⁵⁷, sendo assim, pode-se verificar que as blendas com morfologia do tipo fase dispersa em uma matriz contínua (25 % e 75 % em massa) tendem a apresentar valores intermediários aos homopolímeros, enquanto que as blendas com morfologia do tipo fases co-contínuas (50 % em massa) tendem a apresentar efeito sinérgico, com valores de $T_{5\%}$ superiores aos dos homopolímeros. Comparando as blendas contendo PEAD com aquelas, contendo PEpc, verifica-se que a substituição do PEAD pelo PEpc aumenta a estabilidade térmica das blendas, exceto para a composição 50 %, preparada em extrusora mono-rosca, e para a blenda contendo PA6pi dispersa em matriz poliolefínica.

Lopez-Quintana *et al.*⁵⁷ verificaram que a adição de 5 % de mEPR-g-MA à blenda contendo 15 % de PA6 dispersa em matriz de mPOE aumenta a estabilidade térmica da blenda de 313 °C para 362 °C. Comparando com os dados listados na Tabela 8, verifica-se que, para as blendas contendo 25 % de PA6 dispersa em matriz de poliolefina, a substituição do PEAD pelo PEpc aumenta a estabilidade térmica das

blendas, cujos valores variam de, no mínimo, 362 °C para, no máximo, 373 °C. Este é mais um indício do efeito compatibilizante do PEpc, ao contrário do resultado observado por Albano *et al.*¹⁹, segundo os quais a substituição de 20 % em massa do PEAD virgem pela mesma quantidade de PEAD reciclado provoca diminuição da estabilidade térmica dessa blenda. Conforme citado anteriormente, esse efeito compatibilizante do PEpc é semelhante ao efeito dos compatibilizantes copolímeros usualmente empregados. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Laor *et al.*⁵⁸, que verificaram que a adição de ionômero aumentou a estabilidade térmica da blenda PA6/PEBD, a qual apresentou uma decomposição térmica em torno de 396 °C, ligeiramente superior à da PA6 (380 °C).

Com relação ao processo de degradação térmica pode-se verificar através das curvas de 1ª derivada e dos dados para $T_{máx}$ que as blendas apresentam dois processos principais de perda de massa, referentes a cada um de seus componentes, os quais se apresentam como dois picos superpostos. O processo que ocorre em menor temperatura refere-se à fase PA e o processo em maior temperatura é referente à fase PE. O pico referente à degradação da PA6 é mais intenso e prevalece nas blendas ricas em PA (composição de 25 % em massa de PE) e, também naquelas, com morfologia co-contínua (composição de 50 % em massa), sendo que, nesses casos, o pico de degradação da fase PE aparece como um ombro. O inverso ocorre para as blendas ricas em PE (composição de 75 % em massa de PE). Isso indica que, um componente da blenda não afeta o processo de degradação térmica do outro componente, ou seja, os processos de degradação térmica dos componentes da blenda são independentes. Ao contrário do observado para a estabilidade térmica, a substituição do PEAD pelo PEpc não afeta os processos de degradação térmica dos componentes da blenda. Lopez-Quintana *et al.*⁵⁷ verificaram que a adição de 5 % de EPR-g-MA à blenda mPOE/PA6 desloca o processo de degradação térmica de 472 °C para 477 °C, além disso, foi observado, apenas, um único processo principal de degradação térmica para essa blenda.

Com relação ao teor de resíduos, verifica-se que as blendas apresentaram tendência para um desvio positivo em relação ao comportamento aditivo. Além disso, pode-se verificar também que o PEpc e a PA6pi apresentaram maior teor de resíduos em relação a seus equivalentes virgens, o que reforça a hipótese, citada

anteriormente, da presença de uma maior quantidade de aditivos nesses componentes. O teor de resíduos das blendas variou entre 0,8 % (75%PEAD / 25%PA6) e 3,5 % (25 %PEpc / 75%PA6pi), indicando que a degradação térmica das blendas ocorreu, quase que exclusivamente, através da liberação de produtos voláteis, atingindo níveis, em torno de, 96,5 a 99,2 % em massa. Lopez-Quintana *et al.*⁵⁷ verificaram que o teor de resíduos após a degradação térmica da blenda mPOE/PA6, compatibilizada ou não com mEPR-g-MA, ficou abaixo de 1 % em massa.

4.11. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC para os homopolímeros e para as blendas de PA e PE são apresentadas na Figura 16.

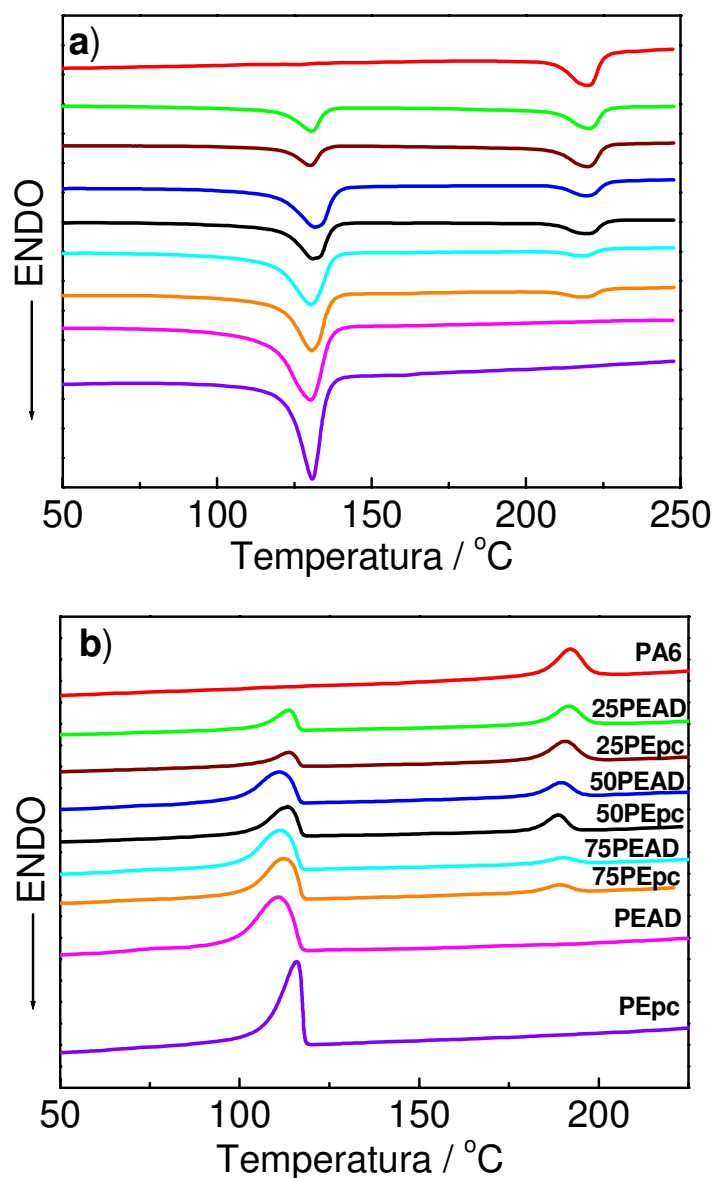


Figura 16. Curvas de DSC das amostras processadas na dupla-roscas a) resfriamento e b) 2^o aquecimento. 10 °C/min.

A entalpia de fusão (ΔH_m) e as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) para as blendas e os homopolímeros são apresentadas na Tabela 9. Os dados foram obtidos a 10 °C min⁻¹ para o segundo ciclo de aquecimento.

Tabela 9. Valores de ΔH_m , T_m e T_c para os homopolímeros e para as blends.

Mono-rosca			
Amostra	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J.g}^{-1}$
PEAD	131	112	179
75PEAD25PA6	131 / 221	112 / 185	123 / 15
50PEAD / 50PA6	131 / 222	111 / 185	90 / 29
25PEAD / 75PA6	131 / 221	113 / 186	43 / 36
PEpc	131	115	167
75PEpc / 25 PA6	131 / 221	113 / 185	124 / 15
50PEpc / 50 PA6	131 / 221	113 / 186	65 / 32
25PEpc / 75 PA6	130 / 221	112 / 186	39 / 43
PA6	221	187	51
Dupla-rosca (PA6)			
PEAD	130	111	172
75PEAD25PA6	131 / 221	111 / 185	118 / 11
50PEAD / 50PA6	131 / 221	112 / 185	84 / 27
25PEAD / 75PA6	131 / 221	112 / 185	40 / 40
PEpc	131	115	179
75PEpc / 25 PA6	131 / 220	113 / 185	146 / 15
50PEpc / 50 PA6	130 / 221	115 / 186	78 / 28
25PEpc / 75 PA6	130 / 221	113 / 186	31 / 34
PA6	221	187	66
Dupla-rosca (PA6pi)			
PEAD	131	111	172
75PEAD25PA6pi	130 / 220	111 / 190	134 / 11
50PEAD / 50PA6pi	132 / 220	111 / 189	95 / 22
25PEAD / 75PA6pi	130 / 220	113 / 191	46 / 43
PEpc	131	116	179
75PEpc / 25 PA6pi	130 / 220	112 / 189	124 / 14
50PEpc / 50 PA6pi	131 / 220	113 / 188	81 / 23
25PEpc / 75 PA6pi	130 / 220	114 / 190	37 / 49
PA6pi	221	192	55

A figura 17 apresenta o comportamento da entalpia de fusão para toda a faixa de composições.

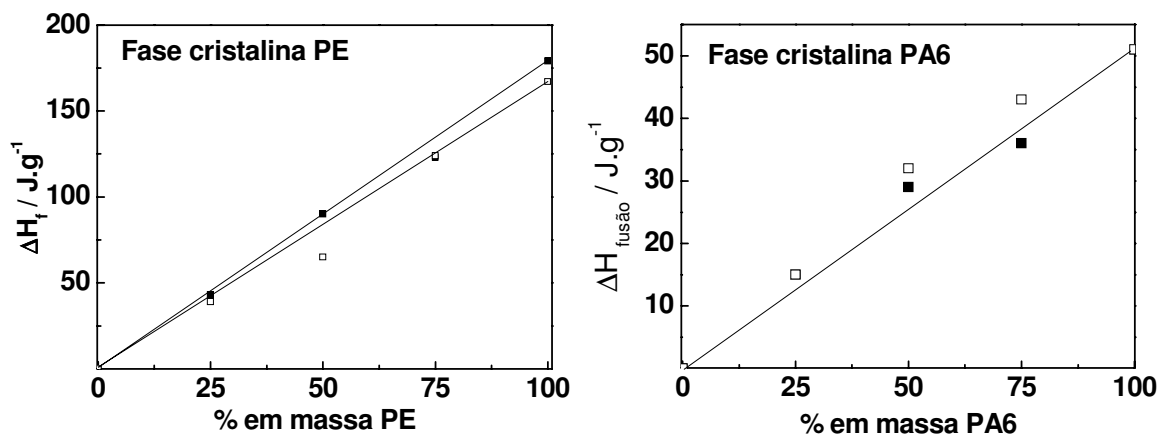


Figura 17. Entalpia de fusão (ΔH_f) em função da composição para as frações cristalinas do PE [(■) PEAD e (□) PEpc] e da PA6.

Analisando as curvas de DSC dos homopolímeros e suas respectivas blendas (Figura 16), observam-se duas transições endotérmicas de fusão distintas, referentes a cada uma das fases da blenda, refletindo um comportamento característico de sistemas imiscíveis⁷⁹ com estrutura de fases distribuída⁹⁰. Além disso, não se verifica a ocorrência de picos exotérmicos de cristalização bimodais, tanto para o PE, quanto para a PA. Dessa forma, não é possível avaliar, de forma conclusiva, se ocorreu ou não a cristalização fracionada de algum dos componentes da blenda.

A cristalização fracionada é um fenômeno específico da fase dispersa em uma blenda imiscível e está relacionada à ocorrência simultânea de nucleação homogênea e heterogênea, a qual é quase que exclusivamente a única forma de nucleação verificada em homopolímeros e na matriz de uma blenda. Até certo valor limite para o tamanho de domínio, a nucleação da fase dispersa é idêntica à nucleação do homopolímero. No entanto, a diminuição no tamanho dos domínios da fase dispersa, provocada, por exemplo, pela adição de um compatibilizante impede a ativação dos núcleos de cristalização, a qual ocorre devido à presença de resíduos de catalisadores, traços de metais, impurezas ou imperfeições da cadeia, conforme

ocorre na nucleação heterogênea, já que uma fração dos domínios da fase dispersa é da mesma ordem de grandeza ou até menor que essas heterogeneidades⁵⁵.

A cristalização fracionada também pode ser explicada em termos da formação do copolímero de enxertia entre o compatibilizante e o componente da fase dispersa. A fração do componente disperso que passa a formar o copolímero de enxertia cristaliza-se na mesma temperatura da matriz e, dessa forma, observa-se uma redução significativa na entalpia de cristalização do componente minoritário⁴².

A ocorrência de cristalização fracionada permite uma avaliação qualitativa diretamente proporcional do grau de compatibilização em uma blenda imiscível. A ausência de cristalização fracionada indica que a redução no tamanho de domínios da fase dispersa está associada a um efeito compatibilizante. Tal resultado pode ser equiparado ao efeito compatibilizante demonstrado pelo copolímero de etileno enxertado com metacrilato de glicidila (EGMA)^{54, 55}.

Outra observação, diz respeito à ausência de super-resfriamento da temperatura de cristalização. Quanto menor a eficiência da nucleação, maior será o super-resfriamento necessário para dar início à nucleação. Dessa forma, o super-resfriamento pode ser verificado tanto na matriz quanto na fase dispersa de uma blenda. De modo geral, podemos dizer que a presença de um compatibilizante dificulta a cristalização e, portanto, pode causar super-resfriamento, dependendo da intensidade do efeito compatibilizante⁵⁸. Sendo assim, a ausência do super-resfriamento, reforça a hipótese de um efeito compatibilizante moderado do PEpc sobre a PA6.

Observando os dados referentes às propriedades térmicas (Tabela 9), para os homopolímeros e suas respectivas blendas, verifica-se que não há variação significativa nos valores das temperaturas e entalpias das transições de fusão e de cristalização em função da composição para ambos os componentes da blenda.

Outros pesquisadores também obtiveram resultados semelhantes^{59,61,78,92}. Tais variações estão associadas à eficiência do compatibilizante. Dentre os compatibilizantes mais usados, aqueles funcionalizados com grupos do tipo ácido succínico (ex.: anidrido maleico) são mais eficientes que os seus equivalentes funcionalizados com ácido carboxílico (ex.: ácido acrílico) ou grupos epóxi (ex.:

metacrilato de glicidila). Dessa forma, ligeiras reduções nas temperaturas de fusão e de cristalização também podem ser observadas, sobretudo na fase poliamídica⁵⁹.

No caso da fase poliolefínica, eventuais reduções são atribuídas ao balanço entre dois fatores opostos, por parte da fase poliamídica. O primeiro, é a ação nucleante de sua fração cristalina, enquanto o segundo, está relacionado à sua fração amorfa, a qual, apresenta uma ação diluente sobre a poliolefina^{19,21}. Outras blendas poliolefínicas também apresentam redução da temperatura e da entalpia da transição de fusão, sendo estas atribuídas ao efeito do compatibilizante, o qual altera o arranjo da fase cristalina.²⁴ A intensidade desse efeito está diretamente relacionada à miscibilidade entre o compatibilizante e o componente da blenda⁶⁷.

Com relação à fase poliamídica, reduções na entalpia e na temperatura de suas transições são atribuídas à reação entre o compatibilizante e os grupos amino terminais da PA, formando um copolímero de enxertia, o qual aumenta a miscibilidade do segundo componente da blenda com a fase PA e, conseqüentemente, dificulta o empacotamento das cadeias de PA6. Isto, por sua vez, reduz o grau de cristalinidade, além do efeito da cristalização fracionada^{56,58-60}.

Geralmente, a fusão da PA6 aparece como uma banda principal em 221 °C e um ombro em 213 °C⁵⁸. O aumento da entalpia de fusão dessa banda localizada em 213 °C foi verificado após a adição de copolímeros funcionalizados com anidrido maleico⁶¹ e metacrilato de glicidila⁶⁰. Dessa forma, podemos supor que o valor encontrado para a T_m da PA6 indica que sua fase cristalina é composta, predominantemente, por cristais do tipo alfa ($T_{m\alpha} = 223$ °C) e, em menor proporção, por cristais do tipo gama ($T_{m\gamma} = 215$ °C)⁵².

Pode-se verificar que os dados obtidos para a variação da entalpia de fusão em função da composição da blenda, oscilam em torno da reta que representa o comportamento aditivo (Figura 18), ou seja, a variação da propriedade em questão é diretamente proporcional à composição da blenda e a presença do segundo componente na mistura não influencia seu comportamento. Albano *et al.*¹⁹, por outro lado, relatam um ligeiro aumento da entalpia de fusão dos componentes dessa blenda. Entretanto, blendas de PA6 e PEBD compatibilizadas com PE-g-MA, apresentam elevado grau de compatibilização e redução de seu grau de cristalinidade⁵⁰, conforme citado anteriormente. Resultados contraditórios com relação à fase cristalina da PA

podem ser atribuídos ao efeito distinto que o compatibilizante pode apresentar, dependendo de sua concentração. Preferencialmente, o compatibilizante se localiza na interface, reduzindo a taxa de cristalização, porém, quando em excesso, o compatibilizante pode ser encontrado na fase PA, agindo como nucleante³⁷.

Os resultados obtidos nessa investigação indicam que não ocorre interferência significativa nas propriedades térmicas da fase cristalina do polietileno e da poliamida quando estes são misturados e reforçam a hipótese do efeito compatibilizante produzido pelo PEpc.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho estudou-se algumas propriedades das blendas de PA6 e de PEAD e o efeito da substituição deste por PEpc. Verificou-se que a estabilidade térmica e as propriedades térmicas (entalpia de fusão e temperaturas de fusão e de cristalização) não são afetadas pelo uso do PEpc, porém, obtém-se um aumento nas propriedades mecânicas (tensão na força máxima, módulo sob flexão e resistência ao impacto). Tais resultados indicam uma perspectiva interessante para o uso de materiais pós-consumo. Esses resultados são atribuídos ao efeito compatibilizante desempenhado pelo PEpc, o qual pode ser atribuído à presença de grupos polares em sua cadeia, como resultado de sua degradação oxidativa.

Esse efeito compatibilizante foi verificado através da redução no tamanho dos domínios da fase dispersa das blendas, pela aplicação do modelo empírico de Wu para avaliar o efeito dos parâmetros reológicos e interfaciais sobre o tamanho dos domínios da fase dispersa, pela formação de dispersões estáveis e pelo aumento do módulo dinâmico das blendas contendo o PEpc.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Antonio Augusto Gorni - Editor Técnico, Revista Plástico Industrial in <http://funverde.wordpress.com/fale-conosco/a-evolucao-do-plastico/>, consultada em 16/11/2007 às 23h 15min
- ² www.em.pucrs.br/~jfazzi/Materiais/introducao.pdf, consultada em 17/11/2007 as 0h e 45min
- ³ www.jorplast.com.br/secoes/aulas-5.htm, consultada em 17/11/2007 às 1h e 20min
- ⁴ A. M. S. Antunes, R. G. Giannini, S. Borschiver e V. L. S. B. Pereira, Polímeros: Ciência e Tecnologia, **10**, 1 (2000) 56-63.
- ⁵ R. H. Olley in <http://www.personal.rdg.ac.uk/~spsolley/pe.html>, consultada em 17/11/2007 as 22 h.
- ⁶ F. M. B. Coutinho, I. L. Mello e L. C. de Santa Maria, Polímeros: Ciência e Tecnologia, **13**, 1, (2003) 1-13
- ⁷ <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/relato/peadx.pdf>, consultada em 17/11/2007 às 23h.
- ⁸ http://www.bndes.gov.br/conhecimento/setorial/g4_05.pdf, consultada em 17/11/2007 às 23h e 30min.
- ⁹ E.A. Ofstead In Encyclopedia of Polymer Science e Engineering, 2ª ed., F.h. Mark, T.M. Bikales, C.G.O. Berger e G. Merges, John Wiley & Sons, New York, v. 11, 1989, p. 315-365.
- ¹⁰ M. A. S. Reto, "Náilon beira os 70 anos no auge do sucesso", Revista Plástico Moderno in <http://www.plastico.com.br/revista/pm352/poliamiadas1.htm>, consultada em 17/11/2007 as 23h e 45min.
- ¹¹ Polymer Science Learning Center, Department of Polymer Science, The University of Southern Mississippi in <http://www.pslc.ws/mactest/nylon.htm>, consultada em 18/11/2007 às 18h.
- ¹² V. Ferreiro, C. Depecker, J. Laureyns e G. Coulon, *Polymer* **45** (2004) 6013 - 6026.
- ¹³ R. Sengupta, V.K. Tikku, A. K. Somani, T. K. Chaki e A. K. Bhowmick, *Radia. Phys. E Chem.*, **72** (2005) 625 - 633.
- ¹⁴ T. Jiang, Y.-h. Wang, J.-t. Yeh e Z.-q. Fan, *Eur. Polym. J.* **41** (2005) 459 - 466.
- ¹⁵ G. Ozkoc, G. Bayram e E. Bayramli, *Polymer* **45** (2004) 8957 - 8966.

-
- ¹⁶ O. A. Khondker, T. Fukui, M. Inoda, A. Nakai e H. Hamada, *Composites: Part A*, **35** (2004) 1195 - 1205.
- ¹⁷ *Encyclopedia of Polymer Science e Engineering*, 2^a Ed., F.h. Mark, T.M. Bikales, C.G.O. Berger e G. Merges, John Wiley & Sons, New York , v.12, 1989, p. 399-454.
- ¹⁸ R. T. Tucker, C. C. Han, A. V. Dobrynin, R. A. Weiss, *Macromolecules* **36** (2003) 4404-4410.
- ¹⁹ C. Albano, L. Oropeza e A. Caballero, *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, **18** (2003) 103 – 118.
- ²⁰ D. R. Paul, “Background and Perspective”, In: *Polymer Blends*. v.1. Paul , R.R. Newman, S. (Ed.) Orlando: Academic Press, 1978, p.1-14.
- ²¹ I. Banik, P. J. Carreau e H. P. Schreiber, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42** (2004) 2545–2557
- ²² A. H. Lebovitz,† K. Khait e J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **35**, 23, 2002 *Communications to the Editor* 8675
- ²³ M.-B. Coltelli, E. Passaglia e F. Ciardelli, *Polymer* **47** (2006) 85-97
- ²⁴ A. Colbeaux, F. Fenouillot, J.-F. Ge´rard, M. Taha e H. Wautier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95** (2005) 312-320
- ²⁵ H.-T. Chiu e Y.-K. Hsiao, *J. Polym. Research*, **13** (2006) 153 - 160
- ²⁶ L.-T. Yan e J. Sheng, *Polymer* **47** (2006) 2894–2903
- ²⁷ M. Slouf, G. Radonjic, D. Hlavata e A. Sikora, *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006) 2236 - 2249.
- ²⁸ T. D. Jones, C. W. Macosko, B. Moon e T. R. Hoyer, *Polymer* **45** (2004) 4189 - 4201.
- ²⁹ Z.-M. Li, W. Yang, S. Yang, R. Huang e M.-B. Yang, *J. Mat. Sci.* **39** (2004) 413 - 431.
- ³⁰ A.C. Quental e M.I. Felisberti, *Eur. Polym. J.* **41** (2005) 894 - 902.
- ³¹ R. Greco, M. Malinconico, E.G. Ragosta e G. Scanzi, *Polymer* **28** (1987) 1185.
- ³² E.E. Garcia, Boletim Técnico do Centro de Tecnologia de embalagens, 1 (1998) 8.
- ³³ C.-R. Chiang e F.-C. Chang, *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **36**, (1998) 1805 - 1819.
- ³⁴ C.-R. Chiang e F.-C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61** (1996) 2411-2421.
- ³⁵ D. Wu, X. Wang e R. Jin, *Eur. Polym. J.* **40** (2004) 1223 – 1232.

-
- ³⁶ J. Nagel, D. Scheidler, B. Hupfer, M. Brauer, D. Pleul, C. Vogel, D. Lehmann e S. Amesoder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100** (2006) 2992-2999.
- ³⁷ F.-P. Tseng, C.-R. Tseng, F.-C. Chang, J.-J. Lin e I.-J. Cheng, *J. Polym. Res.*, **12** (2005) 439-447.
- ³⁸ X. Yu, Y. Wu, B. Li, Y. Han, *Polymer* **46** (2005) 3337–3342.
- ³⁹ S. Jose, B. Francis, S. Thomas e J. Karger-Kocsis, *Polymer* **47** (2006) 3874-3888.
- ⁴⁰ D. Shi, G.-H. Hu, Z. Ke, R.K.Y. Li e J. Yin, *Polymer* **47** (2006) 4659-4666.
- ⁴¹ W.S. Chow, A. Abu Bakar, Z.A. Mohd Ishak, J. Karger-Kocsis, U.S. Ishiaku, *Eur. Polym. J.* **41** (2005) 687-696
- ⁴² A. Sacchi, L. Di Lero, M. Pegoraro e F. Severini, *Eur. Polym. J.* **40** (2004) 1705-1713
- ⁴³ C. G'Sell, S.-L. Bai e J.-M. Hiver, *Polymer* **45** (2004) 5785-5792.
- ⁴⁴ J. Meier-Haack, M. Valko, K. Lunkwitz, M. Bleha, *Desalination* **163** (2004) 215-221.
- ⁴⁵ J. Pigłowski, I. Gancarz, M. Wlazlak e H.-W. Kammer, *Polymer* **41** (2000) 6813-6824.
- ⁴⁶ I. Campoy, J.M. Arribas, M.A.M. Zaporta, C. Marco, M.A. G6miz e J.G. Fatou, *Eur. Polym. J.*, **3, 5** (1995) 475-480.
- ⁴⁷ F.P. La Mantia e C. Mongiovi, *Polym. Degrad. Stab.* **66** (1999) 337.
- ⁴⁸ F.P. La Mantia e L. Capizzi, *Polym. Degrad. Stab.*, **71** (2001) 285.
- ⁴⁹ M. R. Vallim e M.-A. De Paoli, *Anais da 21ª Reunião Anual da SBQ*, QM 120, Poços de Caldas, Brasil, 1998.
- ⁵⁰ R.A. Kudva, H. Keskkula e D.R. Paul, *Polymer*, **41** (1999) 225.
- ⁵¹ A.M. Souza, M.A. Silva Spinacé, M.R. Vallim e M. A. De Paoli, *in Anais da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, 2003.
- ⁵² L. Minkova, Chr. Yordanov, S. Filippi, *Polymer* **43** (2002) 6195.
- ⁵³ R.A. Kudva, H. Keskkula e D.R. Paul, *Polymer* **40** (1999) 6003.
- ⁵⁴ C.hr. Yordanov e L. Minkova, *Eur. Polym. J.* **39** (2003) 951 – 958.
- ⁵⁵ Chr. Yordanov e L. Minkova, *Eur. Polym. J.*, **41** (2005) 527 – 534.
- ⁵⁶ R. Scaffaro, F. P. La Mantia, L. Canfora, G. Polacco, S. Filippi e P. Magagnini, *Polymer* **44** (2003) 6951 – 6957.
- ⁵⁷ S. López-Quintana, C. Rosales, I. Gobernado-Mitre, J.C. Merinoa, J.M. Pastora *Polymer* **45** (2004) 8041–8050.

-
- ⁵⁸ A. Lahor, M. Nithitanakul e B. P. Grady, *Eur. Polym. J.* **40** (2004) 2409–2420.
- ⁵⁹ S. Filippi, Chr. Yordanov, L. Minkova, G. Polacco e M. Talarico, *Macromol. Mater. Eng.*, **289** (2004) 512–523.
- ⁶⁰ Q. Wei, D. Chionna, E. Galoppini e M. Pracella, *Macromol. Chem. Phys.* **204** (2003) 1123–1133.
- ⁶¹ C. Jiang, S. Filippi e P. Magagnini, *Polymer* **44** (2003) 2411–2422.
- ⁶² R. González-Nuñez, H. Padilla, D. De Kee, B. D. Favis, *Polym. Bull.* **40** (2001) 323–330.
- ⁶³ S. Fellahi, B. D. Favis e B. Fisa, *Polymer* **37**, 13 (1996) 2615–2626.
- ⁶⁴ C. Albano, J. Trujillo, A. Caballero e O. Brito, *Polym. Bull.* **45** (2001) 531–538.
- ⁶⁵ F.P. La Mantia e D. Curto, *Polym. Degrad. Stab.* **36** (1992) 131.
- ⁶⁶ M.A. Silva Spinacé e M.-A. De Paoli, *Quím. Nova* **28** (2005) 65.
- ⁶⁷ M. Pracella, L. Rolla, D. Chionna e A. Galeski, *Macromol. Chem. Phys.* **203** (2002) 1473–1485
- ⁶⁸ N.C. Billinyham, P.D. Calvert in “Degradation and Stabilization of Polyolephins”, N S Allen ed., Applied Science Publishers, 1983, Essex 1, pag.1.
- ⁶⁹ A.T. Morita, M.S. Toma e M.-A. De Paoli, *Polym. Testing* **25** (2006) 197
- ⁷⁰ P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, R. P. Chhabra, *Rheology of Polymeric Systems; Principles and Applications*, Hanser, New York, 1997, pp. 61– 71.
- ⁷¹ G.E. Molau, *J. Polym. Sci; Part A* **3** (1965) 1367.
- ⁷² R. Scaffaro, F.P. La Mantia, L. Cànfora, G. Polacco, F. Sara e P. Magagnini, *Polymer* **44** (2003) 6951.
- ⁷³ M. Afshari, R. Kotek, M.H. Kish, H.N. Dast e B.S. Gupta, *Polymer* **43** (2002) 1331.
- ⁷⁴ J. Piglowski, I. Gancarz, M. Wlzlak e H.W. Kammer, *Polymer* **41** (2000) 6813.
- ⁷⁵ L. Minkova, Chr. Yordanov, S. Filippi e N. Grizzuti, *Polymer* **44** (2003) 7925.
- ⁷⁶ V. Chiono, S. Filippi, Chr. Yordanov, L. Minkova e P. Magagnini, *Polymer* **44** (2003) 2423.
- ⁷⁷ R. Armat e A. Moet, *Polymer* **34** (1993) 977.
- ⁷⁸ B. Chatreenuwat, M. Nithitanakul e B. P. Grady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103** (2007) 3871– 3881.

-
- ⁷⁹ C. Desiderá e M.I. Felisberti, Anais do 8^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 2005.
- ⁸⁰ S. V. Nair, Z. Oommen, S. Thomas, *J. Appl. Polym Sci.*, **86** (2002) 3537.
- ⁸¹ R. T. Tol, G. Groeninckx, I. Vinckier, P. Moldenaers e J. Mewis, *Polymer* **45** (2004) 2587– 2601.
- ⁸² N. Chapleau, B. D. Favis, P. J. Carreau, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **36** (1998) 1947– 1958.
- ⁸³ Wu, S. *Polym Eng Sci.* **27** (1987) 35.
- ⁸⁴ D. A. Costa, A. L. S. Santos, N. B. Sanches, C. M. F. Oliveira e M. L. Dias, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **14**, 4 (2004) 212-216
- ⁸⁵ H.- J. Kim, K.- J. Lee, Y. Seo, S. Kwak e S.- K. Koh, *Macromolecules*, **34** (2001) 2546- 2558.
- ⁸⁶ J. Li, M. Liang, S. GUO, V. Kuthanova e B. Hausnerova, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **43** (2005) 1260– 1269.
- ⁸⁷ G. E. Molau, *J. Polym. Sci.; Part A* **3** (1965) 1267-1278.
- ⁸⁸ R. Scaffaro, M. C. Mistretta, F. P. La Mantia, M. Gleria, R. Bertani, F. Samperi e C. Puglisi, *Macromol. Chem. Phys.* **207** (2006) 1986– 1997.
- ⁸⁹ S.N. Cassu e M.I. Felisberti, *Quim. Nova* **28** (2005) 255.
- ⁹⁰ M. Palabiyik e S. Bahadur, *Wear* **246** (2000) 149– 158
- ⁹¹ J. Li, X. Yu e S. Guo, *J Polym Sci.: Part B: Polym Phys*, **45**, 2007, 184-195.
- ⁹² C.- H. Huang, J.- S. Wu, C.- C. Huang e L.- S. Lin, *J. Polym. Res.* **11** (2004) 75-83