

Utilização de Elastômeros como Modificadores de Impacto em Poliamidas

Luiza Bedin Rocetto[†], Mára Zeni[†] e Rosmary Nichele Brandalise^{††}

Resumo

A utilização de elastômeros como modificadores de impacto em blendas poliméricas é um assunto continuamente explorado em estudos que buscam aprimorar o desempenho de polímeros frágeis, sem a necessidade de grandes investimentos em produção como o desenvolvimento de novos polímeros para aplicações específicas. As poliamidas são polímeros de engenharia com propriedades térmicas e mecânicas atrativas, porém apresentam limitações na resistência ao impacto, principalmente em baixas temperaturas e na presença de entalhe, característica que pode ser modificada com a presença de uma fase elastomérica dispersa na matriz. Existem diversos fatores que influenciam na tenacificação de poliamidas e de polímeros frágeis em geral com elastômeros, que vão desde as propriedades físicas, mecânicas e térmicas isoladas de cada componente da blenda, às características da mistura, como a termodinâmica, compatibilidade, adesão e tensão interfacial, forma de obtenção e condições de processamento, até as propriedades finais da blenda como o comportamento térmico, dinâmico-mecânico e a morfologia que é extremamente importante e define o comportamento mecânico do material tenacificado. Esses tópicos são abordados nesta revisão, trazendo os aspectos importantes em relação aos elastômeros e suas misturas com poliamidas com o objetivo de tenacificação, e ainda resultados de estudos realizados ao longo dos anos até os dias de hoje com diferentes tipos de poliamidas e de elastômeros, que auxiliam no entendimento do comportamento destes tipos de blendas.

Palavras-chave

Elastômeros, modificadores de impacto, poliamida, blendas poliméricas, tenacificação.

Use of Elastomers as Impact Modifiers in Polyamides

Abstract

The use of elastomers as impact modifiers in polymeric blends is a continuously explored subject in studies that aim to improve the performance of brittle polymers, without requiring large investments in production and development of new polymers for specific applications. Polyamides are engineering polymers with attractive thermal and mechanical properties. However, they still present limitations in impact behavior, especially at low temperatures and in the presence of notch, a characteristic which can be solved with the presence of a rubbery phase dispersed on the matrix. There are several factors that influence the toughening of polyamides and brittle polymers in general with elastomers, which go from physical, mechanical and thermal properties of each isolated component of the blend, to the characteristics of the mixture, such as thermodynamics, compatibility, adhesion and interfacial tension, processing ways and conditions, until the final properties of the blend, as thermal and dynamic-mechanical behavior and the morphology, which is extremely important and defines the mechanical behavior of the toughened material. These issues are approached on this review, bringing the important aspects regarding elastomers and their blends with polyamides for toughening, and also discussion from studies conducted over the years to the present day with different kinds of polyamides as well as elastomers that help in understanding the behavior of this types of blends.

Keywords

Elastomers, impact modifiers, polyamide, polymer blends, toughening.

I. INTRODUÇÃO

A substituição de materiais como metais e vidros por polímeros em diversos segmentos da indústria se deu de forma progressiva ao longo dos anos, desde que se observou que os mesmos atendem aos requisitos de aplicação e oferecem algumas vantagens em relação a esses outros

materiais, as quais incluem a facilidade de processamento, flexibilidade de design, resistência à corrosão e a produtos químicos e características térmicas e mecânicas que atendem às necessidades na maioria dos casos, além de permitirem economia na produção e menor peso final de produtos [1]. Com o crescimento da indústria de polímeros como

[†]Laboratório de Pesquisa de Química dos Materiais - Universidade de Caxias do Sul; ^{††}Laboratório de Polímeros - Universidade de Caxias do Sul
E-mail: lbrocett@ucs.br, mzandrad@ucs.br, mbranda@ucs.br

consequência do aumento significativo do seu consumo, a opção de investir apenas na síntese de novos compostos de alta massa molar para atender exigências específicas de mercado tornou-se inviável economicamente. Surgiram assim os desafios no que diz respeito à modificação de polímeros já existentes e a preparação de materiais com base nesses polímeros, como misturas poliméricas, compósitos e compostos com diferentes formas de aditivação, produzidos com características variáveis conforme a necessidade da aplicação. A obtenção desses novos polímeros com estrutura química diferenciada ampliou a aplicação desses materiais e hoje eles aparecem com predominância em uma gama de produtos no mercado [1,2].

O desenvolvimento de materiais poliméricos multifásicos com propriedades mecânicas superiores desejadas, normalmente envolve a prática de produção de blendas. As blendas são misturas de dois ou mais polímeros com propriedades diferentes combinados por processos físicos ou mecânicos para a obtenção de um novo material com as propriedades diversas dos que o originaram, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles [3]. Os componentes da blenda podem ser termodinamicamente compatíveis ou não, sendo essa uma das características mais importantes no estudo da obtenção das misturas. Mesmo não sendo regra para todos os casos, estudos levaram à conclusão de que materiais obtidos a partir de sistemas compatíveis apresentam melhores propriedades em um todo [4,5]. Já que a tendência para maioria dos polímeros é de incompatibilidade, devido a características específicas das suas estruturas, buscaram-se alternativas com a utilização de materiais que auxiliem a compatibilização, os agentes compatibilizantes, bem como a funcionalização de um dos componentes da blenda [2-6].

Misturas poliméricas desenvolvidas com poliamidas são comumente estudadas com o objetivo de tenacificação. Apesar da ampla aplicação como polímero de engenharia, por causa da elevada resistência à tração, resistência química, à abrasão e alto ponto de fusão, as poliamidas são muito sensíveis na presença de entalhe e frágeis em baixas temperaturas. Por isso, a obtenção de novos materiais com alta resistência ao impacto é estudada através do desenvolvimento de blendas de poliamidas com elastômeros como a borracha natural [7-12].

Elastômeros são polímeros que apresentam cadeias altamente flexíveis que, incorporados na forma de uma segunda fase dispersa em uma matriz polimérica, podem melhorar a sua resistência ao impacto, resultando na tenacificação do polímero. O mecanismo de tenacificação depende de algumas características morfológicas da matriz e da fase dispersa, as quais são de interesse de estudos científicos ao longo dos anos [7,13].

O objetivo deste artigo de revisão é trazer uma abordagem da utilização de elastômeros como modificadores de impacto em blendas com poliamidas com o objetivo de obtenção de materiais que combinam propriedades de rigidez e tenacidade.

II. ELASTÔMEROS COMO MODIFICADORES DE IMPACTO

Polímeros com propriedades mecânicas de alta rigidez, ou seja, com alto módulo de elasticidade, normalmente apresentam baixa tenacidade, o que leva à baixa resistência ao impacto, principalmente em temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Uma solução para esse problema é a utilização de métodos de tenacificação desses materiais, os quais podem ser [14]:

- Adição de plastificantes, como é o caso do poli(cloreto de vinila) (PVC) que, dependendo da quantidade de plastificante utilizada, está disponível nas formas flexível e rígido. Este procedimento acaba limitando o uso do polímero, pois diminui a sua temperatura de uso;
- Copolimerização com um monômero que diminua a temperatura de transição vítrea (T_g) e gere polímeros mais flexíveis;
- Utilização de modificadores de impacto, a partir da adição de uma segunda fase dispersa na matriz do polímero.

Quando há domínios de borracha dispersos em uma matriz polimérica rígida, há uma alteração na propagação de trincas, ou seja, quando uma força de impacto é aplicada, a matriz transfere parte das suas tensões internas para a segunda fase, e como a resistência ao impacto do modificador é maior do que da matriz, há um aumento da resistência ao impacto da matriz [13].

Ainda que existam outras formas de tenacificação de polímeros rígidos e quebradiços com modificadores de impacto, como a utilização de partículas rígidas inorgânicas com boa dispersão e forte adesão interfacial à matriz [15, 16] os elastômeros são os materiais mais utilizados para esta aplicação [13,17]. Dentre as principais características que levam os elastômeros a serem estudados e utilizados como modificadores de impacto, estão a sua capacidade de suportar deformações maiores do que 200% de seu tamanho original, mantendo a resistência mecânica e o baixo módulo de elasticidade, apresentando recuperação total da deformação depois de retirado o esforço. Isso devido às suas cadeias flexíveis, que são reticuladas umas com as outras e apresentam baixa densidade de ligações cruzadas. E são as respostas elásticas dessas cadeias que formam redes, as quais são responsáveis pela elasticidade desse tipo de material [13].

As temperaturas de transição vítrea dos elastômeros também representam uma característica importante na sua utilização como modificadores de impacto. Os baixos valores de T_g , muito abaixo da temperatura ambiente, fazem com que os elastômeros tenham mobilidade de cadeias a baixas temperaturas. Quando adicionados a outros tipos de polímeros, que apresentam T_g mais alta do que a temperatura ambiente e por isso comportamento frágil a baixas temperaturas, possibilitam que haja o deslocamento da sua T_g para valores menores, fazendo com que se comportem como materiais tenazes. Essa característica irá depender da compatibilidade entre matriz e modificador [18].

Um exemplo de polímero comum na indústria que tem as propriedades de impacto melhoradas com elastômero é o poliestireno com a adição de 15 a 20% em massa de

polibutadieno, dando origem ao poliestireno de alto impacto (HIPS). O polibutadieno também é incorporado no copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e em outros polímeros com o objetivo de tenacificação [13, 19].

A Fig. 1 apresenta a resistência ao impacto em função da temperatura para o poliestireno puro (PS) e para o HIPS, mostrando um aumento expressivo na resistência ao impacto com a adição do polibutadieno. Os valores aumentam ainda mais com a diminuição da temperatura, até atingir um valor limite próximo à T_g da borracha. O polipropileno, alguns tipos de poliamida, resina epóxi e outros polímeros também são comumente tenacificados com a adição de fases dispersas elastoméricas [13, 14].

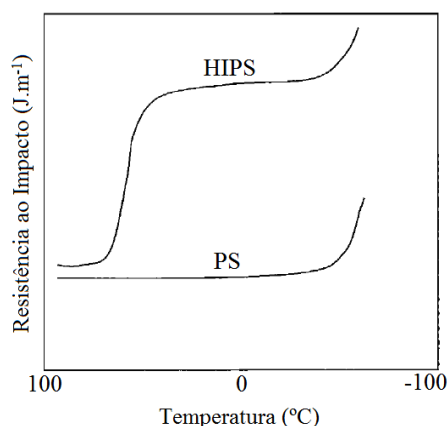


Fig. 1: Resistência ao impacto do PS cristal e do PS modificado com elastômero, HIPS [adaptado de 13].

Os tipos de elastômeros que se destacam em estudos para utilização como modificadores de impacto na tenacificação de polímeros em geral são a borracha natural (NR) [8], as borrachas de copolímero de acrilonitrilo-butadieno (NBR) [20], copolímero de poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) [21], copolímero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) [17, 18, 22, 23], EVA [4, 5, 24], entre outros [7]. O ABS com uma quantidade considerável de polibutadieno na sua estrutura também é utilizado para aumentar a resistência ao impacto de outros polímeros frágeis [25].

No caso do EVA, diferentes teores de acetato de vinila na sua estrutura também podem influenciar no seu comportamento como elastômero. A sua cristalinidade diminui com o aumento do teor de acetato de vinila, sendo considerado um elastômero com teores a partir de 20%, tornando-se totalmente amorfo e similar à borracha com teores acima de 43%. Isso porque os grupos acetoxi pendentes excessivos impedem que as cadeias adjacentes de polietileno empacotem em uma rede cristalina [26]. No trabalho de Bhattacharyya et al. (2001) foram atingidas propriedades de impacto com melhora significativa incorporando-se EVA com teor de 18% de acetato de vinila, maleinizado, em PA6. No trabalho de Addonizio et al. (1991) EVA com diferentes teores de acetato de vinila e massas molares foram incorporados em PA6 para estudo de morfologia e propriedades mecânicas, observando forte dependência do comportamento elástico da poliamida com as características molares dos diferentes EVA. EVA com

maiores teores de acetato de vinila e maiores massas moleculares proporcionaram aumento no módulo elástico da PA6 [24].

III. ADIÇÃO DE MODIFICADORES DE IMPACTO NOS POLÍMEROS

Existem duas formas comuns utilizadas para a incorporação de elastômeros como modificadores de impacto em polímeros rígidos: por enxerto (*grafting*) durante o processo de polimerização, ou por mistura mecânica utilizando o processo de extrusão [14].

No primeiro caso, a copolimerização é realizada durante a polimerização do polímero vítreo na presença do componente elastomérico que se deseja incorporar, obtendo-se assim um copolímero do tipo enxertado (Fig. 2), tipo de processo denominado *grafting*. Neste tipo de reação o grau de enxerto é normalmente baixo, porém, a mistura é mais efetiva do que em processos de extrusão. As vantagens da utilização do processo de *grafting* são a possibilidade de obtenção de melhor mistura, com tamanho de domínio controlado (normalmente entre 0,1 – 10 μm), melhor adesão entre o elastômero e o polímero vítreo e a presença de três fases: vítrea, elastomérica e o copolímero ou *graft* [14, 27].

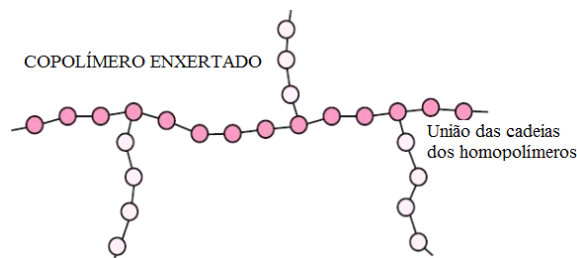


Fig. 2: Representação geral de um copolímero obtido pelo processo de *grafting* [adaptado de 28].

O HIPS e ABS, mencionados anteriormente, são tipos de polímeros com a resistência ao impacto melhorada, obtidos a partir do processo de *grafting*. O desenvolvimento da morfologia do HIPS é definido durante o período de inversão de fase durante a polimerização do estireno com o polibutadieno [7, 19].

Na mistura mecânica o polímero rígido que se deseja tenacificar e o modificador de impacto são misturados já na sua forma comercial, como *pellets* (grânulos), por processo de extrusão, onde o elastômero é adicionado à matriz rígida por mistura mecânica, que ocorre com os componentes no estado fundido. Nesse tipo de mistura duas fases estão presentes, a vítrea e a elastomérica, no que a fase elastomérica aparece como domínios dispersos, normalmente de forma esférica, na matriz [4, 14, 29]. A morfologia característica de uma mistura de polímero vítreo com elastômero pode ser observada na imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície fraturada da mistura de PA6 com o copolímero de etileno-octeno (EOC) desenvolvida por Kim et al. (2014), apresentada na Fig. 3 [29].

O processo de extrusão é uma opção mais acessível para a indústria do que investir na etapa de polimerização, permite

mais flexibilidade no desenvolvimento da composição da mistura, além de apresentar menor custo de produção. Por outro lado, a adesão entre as fases é fraca e o tamanho dos domínios do elastômero que ficam dispersos na matriz rígida não tem um controle apurado como no processo de *grafting* e, muitas vezes, acaba sendo grande, o que é indesejado quando se trata de morfologia. Ainda assim, é o processo mais utilizado na indústria para a obtenção desse tipo de material, e há estudos que buscam aprimorar o processo de extrusão para a obtenção de misturas conforme as propriedades desejadas a partir de um controle mais minucioso do mesmo, utilizando diferentes velocidades de rotação de rosca, alterando o perfil da rosca, variando as temperaturas, a ordem de mistura e de alimentação dos componentes, entre outras alternativas [14, 25, 30].

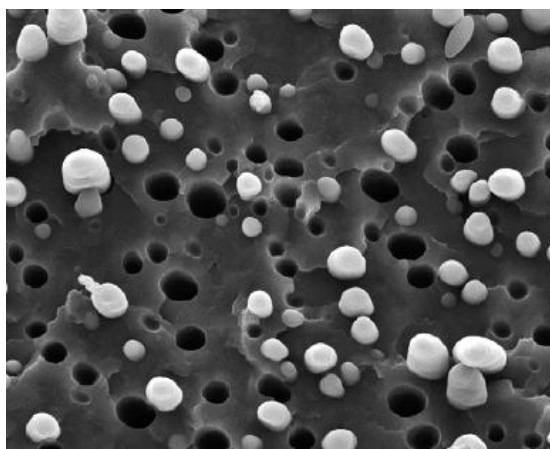


Fig. 3: Morfologia característica de uma mistura de polímero vítreo com elastômero, PA6/EOC [adaptado de 29].

A forma de obtenção do polímero tenacificado exerce muita influência nas suas propriedades finais, porque define a morfologia da mistura e, conseqüentemente, a maioria das suas outras propriedades. Os fatores determinantes das propriedades desses sistemas são:

- O grau de dispersão e o tamanho dos domínios do elastômero na matriz do outro polímero;
- A adesão na interface entre as duas fases;
- A estrutura e as propriedades da camada interfacial.

A adesão interfacial entre as duas fases é especialmente importante, principalmente para a tenacificação com modificadores de impacto, porque em condições de fraca adesão, as tensões da matriz não serão transferidas para a fase elastomérica, e as propriedades mecânicas da blenda serão prejudicadas [2]. Sendo assim, certo grau de compatibilidade entre os dois componentes da mistura deve ser atingido para que tais condições sejam alcançadas e a tenacificação do polímero em questão seja efetiva. Para isso deve-se entender a termodinâmica da mistura e estudar a possibilidade de compatibilização dos polímeros de uma blenda.

A. Miscibilidade e compatibilidade entre polímeros

A interação entre os componentes de uma mistura é uma característica determinante quando se trata das suas propriedades finais, pois para se atingir as propriedades

desejadas no seu desenvolvimento a compatibilidade e/ou a miscibilidade termodinâmica dos componentes normalmente é imprescindível. Primeiro deve-se diferenciar o termo compatibilidade de miscibilidade. A miscibilidade é uma característica termodinâmica e remete à solubilidade, e implica na formação de uma única fase na mistura, enquanto que a compatibilidade ocorre quando as propriedades físicas desejadas são atingidas, podendo haver imiscibilidade e a presença de duas fases. Portanto sistemas miscíveis são sempre compatíveis e sistemas compatíveis podem ser imiscíveis [2, 6, 14].

Em termos de propriedades mecânicas, algumas vezes a miscibilidade, é indesejada, pois algumas misturas, quando apresentam as duas fases bem distintas, apresentam essas propriedades superiores do que misturas homogêneas. Isso porque, em uma mistura onde um elastômero atua como modificador de impacto, para que haja a transferência de tensões da matriz para a fase dispersa é necessário que elas tenham boa adesão, porém estejam separadas [2].

O processamento de polímeros ocorre em altas temperaturas, acima de suas temperaturas de fusão, bem como a adição de elastômeros em outros polímeros por processo de extrusão, onde os componentes da mistura encontram-se na forma de líquidos viscosos. De acordo com os princípios gerais da termodinâmica, a formação de um sistema estável deve estar obrigatoriamente acompanhada de uma diminuição na energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), cujo valor é determinado pela Equação 1 [31].

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

Sendo ΔH_m a variação da entalpia da mistura, ΔS_m a variação da entropia da mistura e T a temperatura (absoluta) do sistema.

O segundo termo da equação ($T\Delta S_m$) é sempre positivo, já que em uma mistura há sempre a tendência de aumento da desordem, ou seja, aumento da entropia, e a temperatura absoluta é sempre positiva também. Além disso, o fator entrópico pode tender a zero à medida que aumenta a massa molar dos polímeros devido à diminuição do grau de liberdade das moléculas. Portanto a espontaneidade do processo de mistura é determinada pelo fator entálpico (ΔH_m). Matematicamente falando, para que a condição $\Delta G_m < 0$ seja atendida, a entalpia da mistura deve ser negativa, $\Delta H_m < 0$. O valor de ΔH_m será negativo apenas na condição de haver interações específicas entre os dois polímeros da mistura. Nesta condição as moléculas de um polímero A devem apresentar preferência pela vizinhança das moléculas do outro polímero B, formando soluções miscíveis e estáveis, sem tensões interfaciais. Quando a variação da entalpia da mistura é negativa, os polímeros não apresentam interações moleculares específicas, ou seja, as moléculas de um polímero A apresentam preferência pela vizinhança de moléculas do mesmo tipo (A). Neste caso, pode ser formada uma mistura miscível ou imiscível, dependendo da temperatura e da magnitude dos valores entálpico e entrópico do sistema [31-33].

Em prática, é possível que se obtenha um valor negativo de ΔG_m mesmo que ΔH_m seja positivo, quando há reações

endotérmicas espontâneas, concluindo-se que a entropia do sistema aumenta o suficiente para que o termo $T\Delta S_m$ supere em módulo a variação da entalpia na expressão de energia livre de Gibbs. Neste caso, a elevação da entropia do sistema supera a elevação da entropia das vizinhanças que é provocada pela adição de calor no sistema [31].

O grau de miscibilidade entre as fases poliméricas pode ser avaliado indiretamente pela determinação da temperatura de transição vítrea da mistura a partir de análises térmicas. A prática utilizada com maior frequência para esse fim é a análise térmica dinâmico-mecânica (DMA), que consiste na técnica na qual as respostas elástica e viscosa de uma amostra polimérica sob uma carga oscilante são monitoradas em função da temperatura, do tempo ou da frequência. O DMA é a técnica que oferece maior sensibilidade para a identificação de efeitos de transição de fases, e por isso é intensivamente utilizada para investigar as transições da fase amorfa dos polímeros, que é o caso da T_g , no estudo de sistemas poliméricos com modificadores de impacto [34].

As transições moleculares de fases primária (α), secundária (β) e terciária (γ) apresentam-se na forma de picos de relaxação em uma curva de amortecimento em função da temperatura ($\tan \delta$) de DMA. Quando em uma mistura de dois ou mais polímeros os picos de T_g apresentam-se bem distintos, podendo ser identificadas as T_g dos polímeros puros separadamente, há imiscibilidade. Quando a mistura é miscível, a curva de $\tan \delta$ apresenta apenas um pico para a T_g , a qual apresentará um valor intermediário entre as T_g dos dois polímeros puros. Entretanto, a imiscibilidade não quer dizer que os polímeros não estejam compatibilizados, visto que pode haver interações entre os grupos funcionais de ambos, as quais podem ser identificadas por outros métodos, com a análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) [34, 35]. A miscibilidade e/ou compatibilidade de blendas poliméricas também podem ser avaliadas a partir de outras técnicas como microscopias eletrônicas, que permitem a análise da morfologia, ensaios mecânicos, técnicas de espalhamento de luz e raios-X e outras análises térmicas além do DMA, como a calorimetria exploratória diferencial (DSC) que também identifica transições de fase [33].

Quando os componentes são imiscíveis ou incompatíveis, ou seja, não há interação entre eles, a blenda irá apresentar comportamento frágil devido à fraca adesão interfacial. Dessa forma torna-se necessária a modificação do componente elastomérico ou que seja utilizado um terceiro componente na mistura que promova a compatibilidade entre as duas fases [30].

B. Compatibilização de misturas poliméricas

Os elastômeros utilizados como modificadores de impacto em geral apresentam baixa miscibilidade com outros tipos de polímeros e também são incompatíveis com os mesmos [14]. Por esse motivo, a maioria dos estudos que buscam a incorporação de elastômeros em poliamidas e em qualquer outro polímero com o objetivo de tenacificação envolve a análise do uso de compatibilizantes que possibilitem a interação entre as duas fases para a obtenção de boas propriedades mecânicas, comparando-as com as

propriedades das blendas sem a utilização de compatibilizantes [4, 5, 8, 10, 20, 21, 30].

A presença do agente compatibilizante altera quimicamente a interação entre os componentes na interface das fases da mistura imiscível, levando à redução do tamanho dos domínios da fase dispersa e maior homogeneidade dos mesmos na matriz [21]. A obtenção dessas misturas compatíveis se dá a partir da introdução de copolímeros em bloco ou enxertados que modifiquem a interface entre os componentes da mistura e estabilizem a sua morfologia, e também pela compatibilização reativa dos componentes em extrusora monorroscas ou duplarroscas, onde ocorre a formação *in situ* do copolímero em bloco ou enxertado na interface durante a mistura dos componentes por fusão. Na técnica de processamento reativo ocorre a quebra de cadeia por cisalhamento e formação de grupos reativos nos dois polímeros, que reagem entre si, resultando em copolímeros com melhores propriedades mecânicas, também a partir da estabilização da interface entre os componentes. Este método permite produção contínua e flexibilidade na escolha dos componentes da blenda. A compatibilização de polímeros por processamento reativo já foi assunto de muitos estudos e o interesse por esse método vem crescendo nos últimos anos [36-38].

Para que os compatibilizantes atuem na interface entre dois polímeros promovendo a adesão por meio da diminuição da alta tensão interfacial que existe entre ambos é imprescindível que apresentem uma estrutura que seja miscível com um ou os dois componentes e/ou que possa reagir com os grupos terminais dos mesmos. Por isso, para cada tipo de polímero deve-se buscar um compatibilizante apropriado, que possua grupos que possam fazer ligações com os grupos funcionais dos componentes da blenda [2, 30, 36, 39].

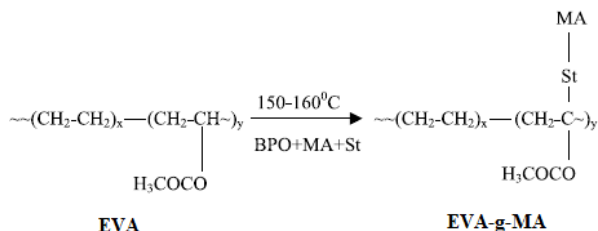
No trabalho de Bhattacharyya et al. (2005) duas formas de mistura por compatibilização reativa foram utilizadas em blendas PA6/EVA com anidrido maleico (MA) como compatibilizante, uma blenda binária PA6/EVA-g-MA e uma blenda terciária PA6/EVA/EVA-g-MA. O mecanismo de compatibilização da blenda PA6/EVA com anidrido maleico proposto pelos autores está apresentado na Fig. 4.

A primeira reação que ocorre é o enxerto do MA na estrutura do EVA em extrusora duplarroscas co-rotante, na presença de estireno e peróxido de benzoíla (BPO). A confirmação de que houve enxertia do MA no EVA foi realizada por análise de FTIR. Observou-se que os picos característicos do MA estavam presentes no espectro do EVA e que aumentaram de intensidade com o aumento da concentração adicionada, indicando que a quantidade de MA enxertada é maior com o aumento da sua concentração.

Posteriormente ocorre a reação interfacial entre a PA6, o EVA e o EVA-g-MA, ou apenas PA6 com EVA-g-MA, por extrusão reativa em extrusora duplarroscas co-rotante, com tempo de residência entre 2 e 3 minutos para garantir tempo suficiente para ocorrer o acoplamento reativo entre os grupos terminais amina da PA6 e o anidrido do MA, dando origem à uma morfologia estável. A formação do copolímero PA6-g-EVA foi confirmada também por análise de FTIR [38].

A reatividade dos copolímeros utilizados como compatibilizantes com os componentes da blenda também pode ser analisada por reometria de torque, onde se observa aumento do torque acompanhando do aumento da concentração do compatibilizante na mistura [22, 40].

(a) enxerto do MA em EVA na presença de estireno:



(b) reação interfacial entre EVA-g-MA e PA6:

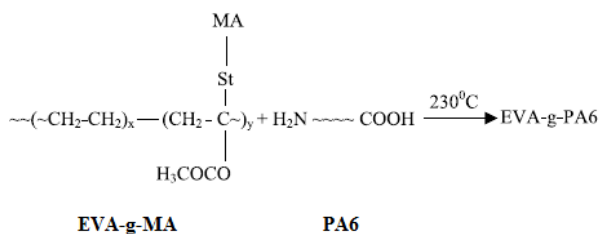


Fig. 4: Mecanismo de compatibilização da blenda PA6/EVA com anidrido maleico proposto por Bhattacharyya et al. [adaptado de 38].

O aumento da adesão interfacial provocado pela compatibilização de blendas poliméricas possibilita a iniciação dos mecanismos de tenacificação, para o aprimoramento das propriedades mecânicas da matriz [9, 11-13, 17, 23, 41].

C. Mecanismos de tenacificação

A atuação dos modificadores de impacto em polímeros rígidos ocorre na forma de mecanismos de tenacificação, nos quais as energias de tensão são transferidas da matriz polimérica para a fase dispersa, o elastômero, que absorve a energia e diminui a velocidade de propagação de trincas [36].

A existência de mecanismos de tenacificação em uma blenda com elastômero depende principalmente do tipo de morfologia resultante, da adesão e da tensão interfacial entre os componentes, do tamanho e dispersão dos domínios elastoméricos, da concentração de elastômero na matriz e do uso ou não de compatibilizantes. Por fim irá resultar nas propriedades mecânicas da mistura.

Para que a fase elastomérica altere a distribuição de tensão na matriz e mude o comportamento de deformação, é necessário que primeiro a matriz fracture ou escoe em torno dos domínios dispersos. Sendo assim, os principais mecanismos de fratura dúctil em sistemas tenacificados com elastômeros são o fissuramento (*crazing*) e o escoamento por bandas de cisalhamento (*shear yielding*), e ambos são mecanismos de deformação plástica, ou seja, há a deformação permanente do polímero [7, 13, 42]. Os

mecanismos são diferentes se a matriz polimérica é frágil ou dúctil. Polímeros frágeis requerem boa adesão com os domínios de elastômeros, e a formação de fissuras em volta dos domínios é o mecanismo dominante neste caso [7, 12]. A adesão interfacial está intimamente ligada aos emaranhamentos moleculares formados pelos dois polímeros na interface [43]. Para polímeros dúcteis, mas sensíveis ao entalhe, como o policarbonato e as poliamidas, a adesão não é crítica como em materiais frágeis, e o principal mecanismo de deformação é o escoamento por bandas de cisalhamento [7, 12]. Quando o mecanismo de deformação se dá por fissuramento, ocorre a formação de microfissuras por um processo conjunto de escoamento localizado e de início de uma trinca. Entretanto, a formação de fibrilas de material polimérico orientado impede o crescimento da trinca. Os domínios esféricos elastoméricos podem atuar como iniciadores ou nucleadores de microfissuras ou podem atuar como terminadores das microfissuras, evitando a transformação rápida da microfissura em fratura, promovendo uma boa dissipação da energia antes da formação da trinca. O crescimento das microfissuras é interrompido e reiniciado quando encontra outro domínio do elastômero [13, 44]. A Fig. 5 representa o mecanismo de tenacificação por fissuramento quando uma força de impacto é aplicada na matriz e as microfissuras são formadas em torno dos domínios de elastômero dispersos.

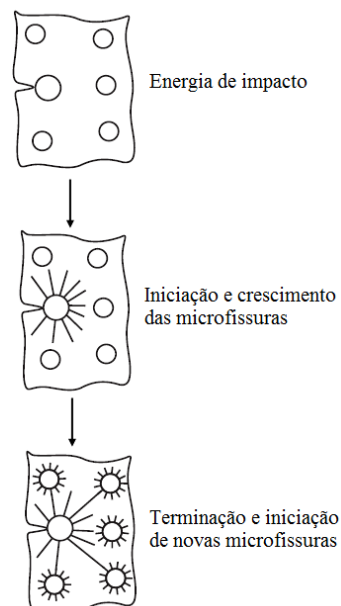


Fig. 5: Mecanismo de tenacificação por fissuramento [adaptado de 44].

O mecanismo de escoamento por bandas de cisalhamento, embora também dependa da propagação de trincas, é mais complexo. Neste caso, o formato do polímero sofre uma distorção sem que haja mudança significativa no seu volume, e formam-se finas regiões planas de elevada deformação por cisalhamento, chamadas de bandas de cisalhamento. As bandas são iniciadas devido a imperfeições internas ou na superfície ou à concentração de tensão. O cisalhamento pode ser localizado, dentro de microbandas claramente definidas, que é o caso do mecanismo de tenacificação por elastômeros, ou pode ocorrer em toda a

região tensionada. Em polímeros não-cristalinos, o processo de escoamento é menos localizado do que nos cristalinos [13].

O processo de escoamento por bandas de cisalhamento e cavitação nos domínios elastoméricos é descrito por Kohan (1995) como mecanismos de deformação primários em poliamidas tenacificadas com elastômeros, porém há estudos que também evidenciam a formação de microfissuras nesse tipo de blendas [7]. Borggreve *et. al.* [9-12], em estudos de tenacificação de PA6 com EPDM, sugeriram que em condições de tensão onde os mecanismos de fissuramento e cisalhamento são similares, ou seja, à baixas temperaturas, ocorre uma transição dúctil-frágil (D-B) no polímero. Na Fig. 6 há uma representação de como seria esperada a resistência ao impacto Izod, com entalhe, em função da temperatura para a PA pura e para a PA modificada com elastômero. Observa-se que a presença da fase elastomérica implica em maior resistência ao impacto e quando é atingida a temperatura de transição dúctil-frágil, que se encontra entre as T_g dos polímeros puros, a resistência sofre um aumento significativo e a propagação de trincas se torna estável (região “C”).

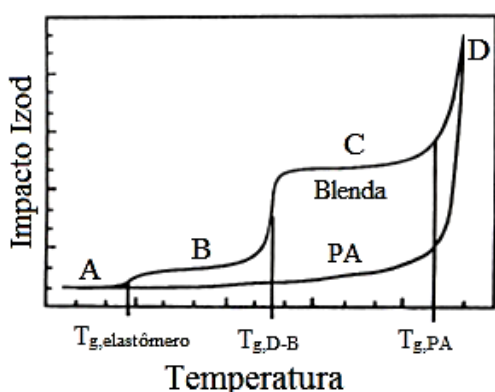


Fig. 6: Resistência ao impacto Izod em função da temperatura para a PA pura e PA modificada com elastômero [adaptado de 7].

IV. BLENDA DE ELASTÔMEROS COM POLIAMIDA

As poliamidas apresentam na sua estrutura o grupo funcional amina ($-\text{CONH}-$) característico, o qual forma ligações de hidrogênio como interações moleculares, entre o hidrogênio da amida e o oxigênio da carbonila, responsáveis pelas suas altas temperaturas de fusão, que são mais altas do que a maioria dos outros polímeros, os quais apresentam ligações moleculares mais fracas. [7,13]. Por causa de suas propriedades como alta resistência mecânica, elevado módulo elástico e pelo fato de preservarem as suas características mecânicas quando expostas a altas temperaturas, as poliamidas fazem parte de uma classe de polímeros de engenharia atrativa industrialmente e são usadas em inúmeras aplicações, muitas vezes substituindo ligas metálicas.

Entretanto, a tendência desse material a absorver umidade em equilíbrio com o ambiente e de apresentar comportamento frágil em baixas temperaturas, principalmente abaixo da T_g , e na presença de entalhe, geralmente reduz a sua estabilidade dimensional e resistência

ao impacto. Dessa forma, blendas de poliamida com elastômeros foram e ainda são muito estudadas a fim de se obter novos materiais com melhores propriedades de impacto [7,8, 36].

Normalmente, em uma blenda de poliamida com um elastômero a adesão interfacial entre as fases é fraca, não havendo compatibilidade [4, 43]. Por isso, a maioria dos trabalhos que buscam a tenacificação de PA com domínios elastoméricos envolvem a utilização de algum agente compatibilizante. Uma forma efetiva de se compatibilizar qualquer poliamida com um elastômero é a partir da adição de um polímero que seja miscível com a fase elastomérica e que, ao mesmo tempo, possa reagir com os grupos terminais amina da matriz PA [30]. O compatibilizante mais utilizado em estudos, citado anteriormente, é o anidrido maleico [5, 8, 10, 17, 18, 21-23, 25, 38], além de copolímeros reativos com anidrido maleico como o metil metacrilato-anidrido maleico (MMA-MA) [45, 46] e o estireno-anidrido maleico (SMA) [46], mas a eficiência de outros tipos de compatibilizantes também já foi investigada, com menos frequência [20, 47].

A Fig. 7 apresenta o mecanismo de compatibilização de uma blenda de PA6 com borracha natural a partir do anidrido maleico, proposto por Carone Jr *et al.* (2000), com as possíveis reações que podem ocorrer entre os três componentes da mistura durante o processamento à altas temperaturas (acima de 200°C). A primeira reação é a enxertia (*grafting*) do MA nas cadeias da NR, a qual pode ter maior eficiência na presença de peróxidos, e a segunda reação refere-se à formação do copolímero enxertado entre a PA6 e a NR, (NR-g-PA6), a partir da reação entre a NR, já maleinizada, com a PA6 [8].

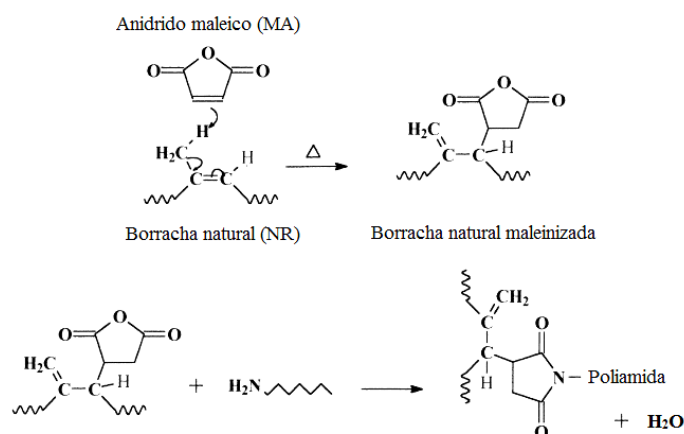


Fig. 7: Possíveis reações para o mecanismo de compatibilização da blenda PA6/NR com anidrido maleico [adaptado de 8].

Borggreve e Gaymans (1989) estudaram o efeito da adição do anidrido maleico em uma blenda PA6/EPDM e, além de conseguir fácil modificação do EPDM com o MA, o MA melhorou significativamente a dispersão do elastômero na PA6, havendo aumento da quantidade de PA enxertada no EPDM com o aumento da concentração do anidrido maleico [10]. Já foi comprovado em diversos outros estudos que, primeiramente, a compatibilização de poliamidas com elastômeros é imprescindível para garantir uma boa adesão entre as fases e alcançar a tenacificação [5, 8, 21, 40, 47].

O que já foi discutido neste trabalho, como a forma de obtenção da mistura, seja por polimerização ou por processo de extrusão, os parâmetros de processo como temperaturas, velocidade, tempo de residência e perfil de rosca, o uso ou não de agentes compatibilizantes e outros aditivos, além de todas as características físicas, mecânicas e térmicas dos componentes da mistura, são de grande importância na obtenção do produto final [30]. É a combinação destes fatores que define a morfologia que uma blenda de PA com um elastômero vai apresentar e, conseqüentemente, define as suas propriedades mecânicas. Em geral, é pesquisada uma morfologia adequada para que ocorram os mecanismos de tenacificação e as tensões sejam transferidas da matriz para o modificador de impacto, melhorando a resistência mecânica da matriz frágil. Sendo assim, as características mais investigadas em blendas de PA tenacizadas são a morfologia (dispersão de domínios do elastômero e adesão entre as fases), as propriedades mecânicas, com ênfase na resistência ao impacto, e também propriedades dinâmico-mecânicas, as quais permitem observar o grau de compatibilidade entre os componentes através da T_g .

A. Morfologia

A morfologia de blendas poliméricas influencia significativamente nas suas propriedades finais e por isso é discutida em diversos trabalhos ao longo dos anos, os quais têm como objetivo controlá-la a fim de manipular as propriedades desses materiais [30, 42, 48, 49]. Já que a forma mais comum de incorporação de elastômeros como modificadores de impacto na indústria se dá pelo processo de extrusão em extrusora do tipo duplarrosca co-rotante, a qual permite melhor mistura dos componentes, o seu controle é extremamente importante. Parâmetros como configuração da rosca, rotação, tempo de residência e temperatura definem resultados de eficiência de mistura, tipo de morfologia, tamanho e distribuição da fase dispersa [30, 42].

Dois diferentes morfologias são comumente observadas em blendas poliméricas: a morfologia de domínios dispersos, na qual o componente em menor fração está disperso no componente de maior fração na forma de domínios esféricos, e a morfologia cocontínua, onde as duas fases se unem e já não há a formação de domínios esféricos pela fase dispersa. A união das fases é chamada de coalescência, e o grau de coalescência indica quanto unidas estão as fases. Quanto maior o grau de coalescência, maior o tamanho dos domínios da fase dispersa e mais próxima da morfologia cocontínua está a mistura [4, 5, 38, 47, 50].

A Fig. 8 apresenta as microscopias eletrônicas de misturas PA6/EVA encontradas nos estudos de Bhattacharyya *et al.* (2001) [4]. A morfologia de domínios dispersos foi característica das misturas para quantidades de EVA de 5 até 30% na matriz de PA6 (Fig. 8(a)). A partir de 40% as blendas começaram a apresentar a morfologia cocontínua (Fig. 8(b)). Nos resultados de tamanho de domínios esféricos, os autores observaram que quanto maior o teor de EVA na mistura, maior o diâmetro médio dos domínios dispersos, atribuindo o fato à coalescência e à tensão interfacial entre a PA6 e o elastômero. Em trabalhos posteriores, Bhattacharyya *et al.* estudaram a compatibilização das blendas PA6/EVA, e conseguiram obter tamanhos menores de domínios de EVA

dispersos na matriz de PA6, diminuindo a coalescência entre as fases [5, 38, 47].

A morfologia final de uma mistura polimérica representa o balanço da distribuição e tamanho dos domínios da fase dispersa e das taxas de coalescência ao final do processo de mistura [30]. Em uma mistura de um polímero com um elastômero com objetivo de tenacificação, o ideal é que se obtenha uma morfologia de duas fases, a matriz do polímero e os domínios dispersos do elastômero ao longo da matriz [4, 5]. Dessa forma, a transferência de tensões da matriz para a fase elastomérica é possível. Para que haja uma morfologia adequada e ocorram os mecanismos de tenacificação, é necessário que haja compatibilidade entre as duas fases, pois a fraca adesão entre ambas prejudica as propriedades mecânicas [2].

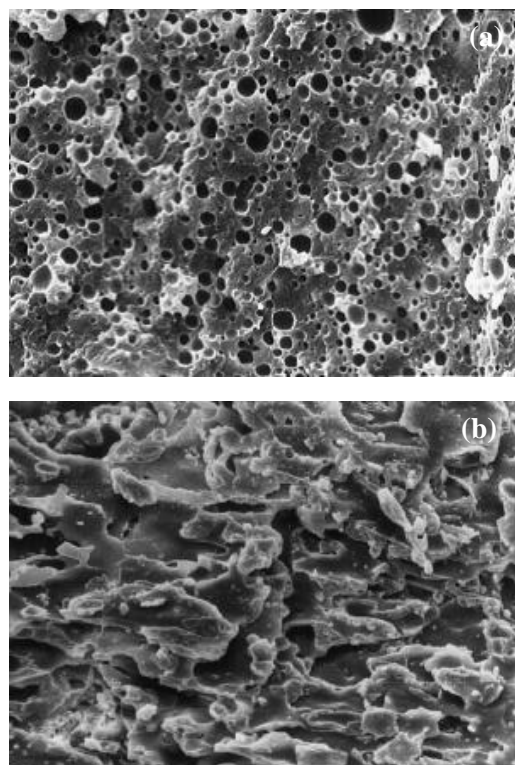


Fig. 8: Diferentes morfologias para misturas PA6/EVA: (a) 80/20, morfologia de domínios dispersos e (b) 60/40, morfologia cocontínua [adaptado de 4].

Barra *et al.* (2003) observaram que o aumento da quantidade de agente compatibilizante induz a uma redução no tamanho dos domínios da fase dispersa em uma blenda PA6/EPDM/EPDM-g-MA, sendo que a adição de apenas 5% em massa do MA já provocou alterações significativas na sua morfologia [21]. Majumdar *et al.* (1994) também observaram esse comportamento em blendas PA6/ABS/SMA, onde houve melhor dispersão do elastômero na presença do compatibilizante copolímero de estireno e anidrido maleico (SMA), conforme Fig. 9 [49].

Wu propôs em 1987 um modelo que relaciona o tamanho do domínio da fase dispersa com as viscosidades dos dois polímeros da blenda e a taxa de cisalhamento do processo (Equação 2), o qual implica em um tamanho mínimo de partícula quando as viscosidades das duas fases são muito próximas [30, 51].

$$\frac{G\eta_m D}{\gamma} = 4\eta_r^{\pm 0,84} \quad (2)$$

Sendo D o diâmetro do domínio, G a taxa de cisalhamento, γ a tensão interfacial e η_r a razão entre a viscosidade da matriz (η_m) e a viscosidade da fase dispersa (η_d). Os estudos de Wu (1987) foram desenvolvidos a partir de dados experimentais de blendas de poliamida com poliéster contendo 15% de borracha de etileno-propileno como fase dispersa. O tamanho mínimo dos domínios representa um tamanho crítico, abaixo do qual os domínios do elastômero já não são eficientes para o processo de tenacificação. O mesmo ocorre para um valor máximo de tamanho de domínio [40].

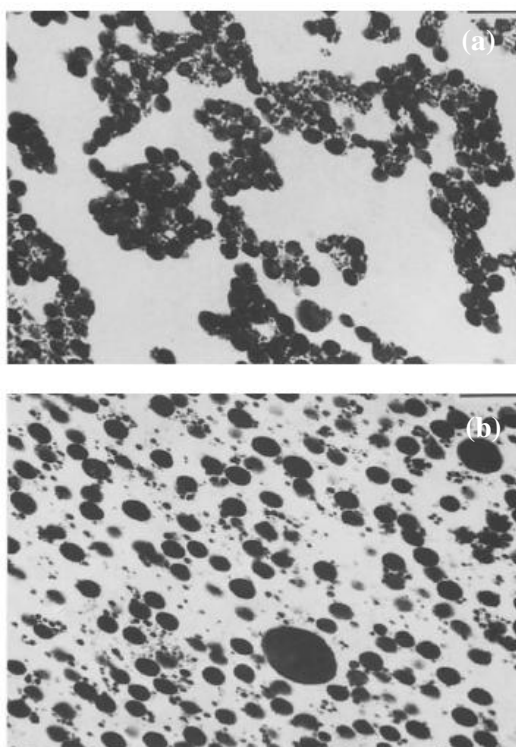


Fig. 9: Micrografias de blendas com 60% de PA6 e 40% de ABS contendo (a) 0% e (b) 10% de SAM [adaptado de 49].

Estudos mostraram que a poliamida 66 pode ser tenacificada com domínios de borracha dispersa em tamanhos entre 0,1 e 2 μm , sendo que adesão entre os mesmos e a matriz polimérica é extremamente importante e deve ser controlada cuidadosamente junto com o tamanho de domínio, já que a mudança de um dos fatores gera mudanças significativas no outro [42].

Oliveira *et al.* (2011) observaram que a sequência de mistura de blendas PA6/ABS/SMA em extrusora dupla rosca também afeta a morfologia final, havendo diferença no tamanho dos domínios da fase ABS quando a mistura é realizada com todos os componentes simultaneamente ou quando é realizada em etapas. A diminuição mais acentuada dos domínios ocorreu quando a sequência de preparação foi (PA6/SMA) + ABS. Porém, essa mistura apresentou menor resistência ao impacto do que a blenda preparada pela sequência PA6/ABS/SMA, e os autores atribuem o fato à possível ocorrência do tamanho de domínios menor do que o tamanho crítico [40].

Oshinski *et al.* (1996) estudaram o efeito da massa

molecular da matriz de PA6 na morfologia de blendas com SEBS e EPR, compatibilizadas com MA, e observaram que o aumento da massa molecular da matriz influencia no formato, tamanho e distribuição dos domínios da fase elastomérica dispersos. Os domínios de EPR apresentaram tamanhos maiores do que as de SEBS, porém para os dois casos quanto maior a massa molar da matriz, menor o tamanho dos domínios de elastômero [22].

Bondan (2014) estudou misturas de PA612/EVA reticuladas dinamicamente com peróxido de dicumila (DCP). O DCP é responsável pela formação de ligações cruzadas na mistura e, conseqüentemente, pelo impedimento da mobilidade da fase EVA, que limita a coalescência entre as fases e reduz o tamanho de domínios. Na ausência do DCP, para as misturas com menor quantidade de EVA (10%) foi observada a dispersão do elastômero em pequenos domínios esféricos. Porém, com o aumento da concentração de EVA ocorreu também um aumento do tamanho da fase até que, na composição PA612/EVA 50/50 observou-se uma morfologia totalmente cocontínua. A adição do DCP nas misturas PA612/EVA 50/50 influenciou nos padrões de morfologia, impedindo a mobilidade da fase EVA e causando a sua fragmentação, juntamente com a ação dos rotores durante o processamento. Para concentrações menores de DCP foi obtida morfologia com fase dispersa de EVA em PA612, porém com o aumento da concentração os fragmentos da fase EVA sofreram um aumento causado pela ação lubrificante do DCP. Segundo o autor, a morfologia da blenda poderia ser melhorada com o estudo de outras composições e a utilização de misturadores mais intensivos [35].

B. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de blendas PA/elastômero estão intimamente ligadas à morfologia resultante, ou seja, dependem da concentração do elastômero, do seu tamanho de domínio, da sua distribuição na matriz e da adesão entre as duas fases [2, 4,5, 33, 42].

A propriedade mais explorada quando se trata de modificadores de impacto é a resistência ao impacto, que é baixa em polímeros frágeis. As poliamidas podem apresentar alta resistência ao impacto, porém quando submetidas ao entalhe a propriedade é perdida, e por isso a função dos elastômeros é absorver a energia de impacto e evitar a propagação de trincas [7, 36].

Bassani *et al.* (2002) estudaram as propriedades mecânicas de blendas de PA6 com copolímero de acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) compatibilizadas com MMA-MA e obtiveram melhora significativa na resistência ao impacto sob entalhe, obtendo valores até 17 vezes maiores do que para a blenda sem compatibilizante, sendo a mistura com 1,3% de MMA-MA considerada supertenaz, mantendo a tenacidade em temperaturas abaixo de zero. Os autores atribuíram os bons resultados pela boa adesão e dispersão da fase AES na matriz de PA6 proporcionada pela utilização do MMA-MA, que é pobre na ausência do compatibilizante [45].

Wu (1985) relacionou a resistência ao impacto sob entalhe com o tamanho dos domínios elastoméricos e a adesão em misturas de poliamida 66 com duas borrachas de mesma composição e peso molecular, porém uma contendo um grupo reativo que adere fortemente à poliamida (PR) e uma sem grupos reativos e com fraca adesão à poliamida (NR). A borracha sem grupos reativos apresentou diâmetros de

domínios esféricos dispersos na matriz entre 24 e 26 μm e ocasionou um pequeno aumento na resistência ao impacto Izod com entalhe, chegando a aproximadamente 50% em relação à PA66 pura. Já a borracha com grupos reativos apresentou diâmetros entre 0,31 e 2,32 μm , e o aumento da resistência ao impacto chegou a até 6000% em relação à PA66 pura. Na Fig. 10 encontra-se a resistência ao impacto em função do tamanho de domínios dispersos para concentrações de 10, 15 e 25%. Observa-se que quanto menor o tamanho de partícula, maior é o valor de resistência ao impacto, e ele aumenta com o aumento da concentração de elastômero [42].

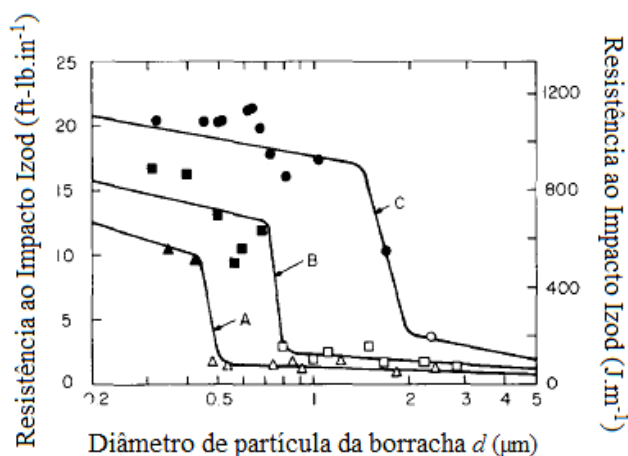


Fig. 10: Resistência ao impacto em relação ao tamanho de domínios da borracha PR em diferentes concentrações: (A) 10%; (B) 15% e (C) 25% [adaptado de 42].

Pode ser observado que quando o diâmetro dos domínios esféricos atinge determinado valor, chamado de diâmetro crítico (d_c), ocorre uma diminuição brusca na resistência ao impacto das misturas. Neste diâmetro ocorre a transição entre o comportamento frágil e tenaz de um polímero, e d_c aumenta com o aumento da concentração do elastômero. Para se chegar à tenacidade, as partículas de borracha dispersas na matriz polimérica devem apresentar um diâmetro menor do que o diâmetro crítico, provando que garantir a adesão entre as fases das misturas não é suficiente. Mesmo que existam ligações químicas entre os domínios e a matriz, a mistura ainda apresentará comportamento frágil se a distribuição dos domínios não for adequada, em relação à sua área interfacial, concentração e principalmente distância entre domínios [42].

No trabalho de Borggreve *et al.* (1989), a resistência ao impacto de misturas de PA6/EPD foi avaliada em relação à concentração (6,25 a 26,1%) e tamanho dos domínios dispersos (0,31 a 1,98 μm). O aumento da concentração do elastômero causou uma diminuição da temperatura de transição frágil-dúctil e, conseqüentemente, o aumento da resistência ao impacto. O mesmo comportamento foi observado quanto menor o tamanho dos domínios esféricos dispersos na matriz [12].

Oshinski *et al.* (1996) estudaram a resistência ao impacto de blendas PA6/SEBS e PA6/EPR com e sem a presença de anidrido maleico, e observaram diminuição no tamanho dos domínios dispersos com o aumento da concentração de MA e, conseqüentemente, aumento na resistência ao impacto. Os

autores conseguiram identificar os valores limites, máximo e mínimo, de tamanhos de domínios para a tenacificação efetiva da PA6, definindo-os como os tamanhos acima ou abaixo dos quais a resistência ao impacto foi inferior a 700 J.m^{-1} . Eles também observaram que o tamanho dos domínios da fase elastomérica e os seus limites são influenciados ainda pela massa molecular e viscosidade da PA6. A mistura com o SEBS apresentou uma super-resistência ao impacto em uma faixa mais ampla de tamanhos de domínios e em valores mais altos do que para as misturas com EPR [18].

Bhattacharyya *et al.* (2001-2002) realizaram estudos com misturas de PA6 e EVA para análise de morfologia e propriedades mecânicas. A resistência ao impacto da mistura PA6/EVA apresentou um aumento em relação à PA pura, sendo o maior valor para a mistura 90/10. Porém a extensão do aumento provocado pelos domínios de EVA dispersos foi mínima devido à sua incompatibilidade com a PA6 observada pela diminuição de propriedades de tração e flexão e pela baixa adesão interfacial entre os polímeros observada nas análises morfológicas [4]. Em trabalhos posteriores os autores desenvolveram blendas compatibilizadas com anidrido maleico, e observaram que o agente compatibilizante proporcionou uma dispersão mais estável do EVA na matriz de PA6 e, conseqüentemente, um aumento significativo na resistência ao impacto das misturas compatibilizadas em relação às não compatibilizadas [5, 38, 47]. A Fig. 11 apresenta os gráficos de resistência ao impacto das misturas em função da percentagem em massa de EVA com e sem MA, e ainda em função da quantidade de MA enxertado no EVA, onde se observa que os maiores valores foram atingidos para maiores quantidades de EVA modificado com maiores quantidades de MA [5].

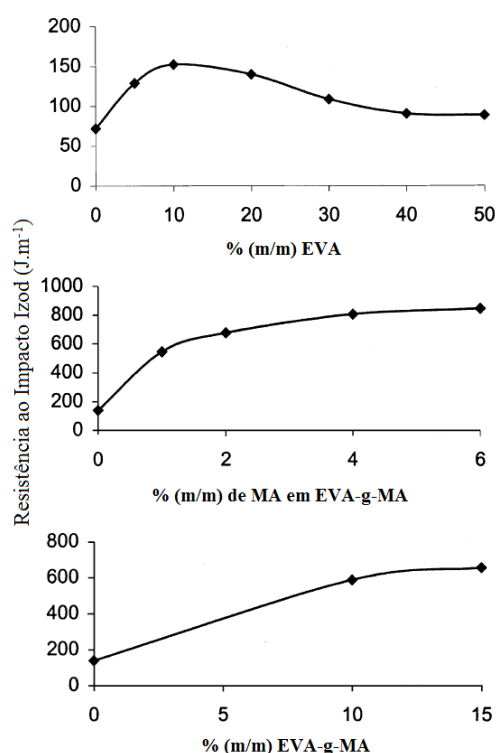


Fig. 11: Resistência ao impacto de misturas PA6/EVA em função da (a) % de EVA, da (b) % MA em EVA e da (c) % de EVA modificado [adaptado de 5].

As curvas de tensão/deformação (σ/ϵ) também fornecem informações importantes em relação à tenacidade de misturas com modificadores de impacto, já que polímeros tenazes/dúcteis apresentam maior deformação plástica e, consequentemente, maior área abaixo da curva σ/ϵ . Sendo assim, a tenacificação de polímeros com elastômeros deve ser acompanhada de um aumento na área abaixo da curva σ/ϵ [13]. Entretanto, deve-se ter clara a informação de que, se os requisitos de morfologia não forem atendidos, a mistura apresentará comportamento frágil devido à fraca adesão. Barra *et al.* (2003) realizaram ensaios de tensão em blendas PA6/EPDM, PA6/EPDM/EPDM-g-MA e PA6/EPM-g-MA, e observaram que sem o compatibilizante a blenda apresentava comportamento frágil, enquanto que para as blendas com a adição do anidrido maleico o polímero apresentou deformação muito maior, comportando-se como material dúctil (Fig. 12) [21].

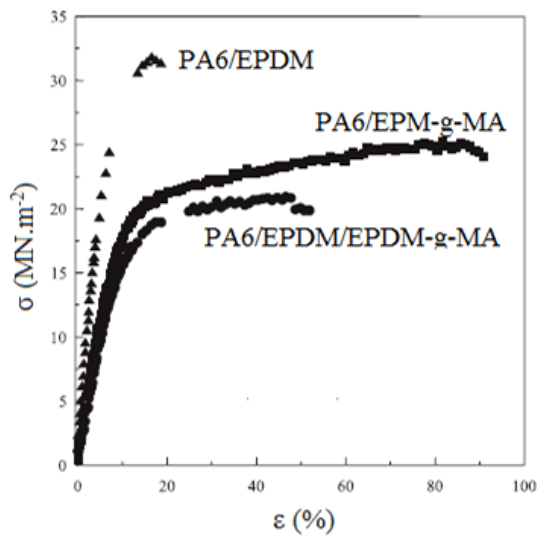


Fig. 12: Curvas de tensão/deformação para misturas de PA6 com EPDM e EPM com e sem adição de MA [adaptado de 21].

No trabalho de Borggreve *et al.* (1989) foi observada uma diminuição proporcional da resistência à tração da matriz de PA6 com o aumento da concentração de EPDM adicionado. O mesmo estudo mostrou que a variação do tamanho dos domínios da fase dispersa entre 0,31 e 1,98 μm não teve influência na mesma propriedade. [12].

C. Propriedades dinâmico-mecânicas

A análise de DMA é a análise térmica mais utilizada para se observar interações entre os polímeros em uma blenda através do deslocamento dos picos de $\text{Tan } \delta$, conforme já discutido anteriormente [34, 52]. A Fig. 13 apresenta os comportamentos de curvas de DMA de módulo de armazenamento (E') e $\text{Tan } \delta$ em função da temperatura quando misturas poliméricas são imiscíveis, parcialmente miscíveis e miscíveis [44]. O módulo de armazenamento é a medida de energia mecânica que um material pode armazenar em determinadas condições, na forma de energia potencial ou elástica [52].

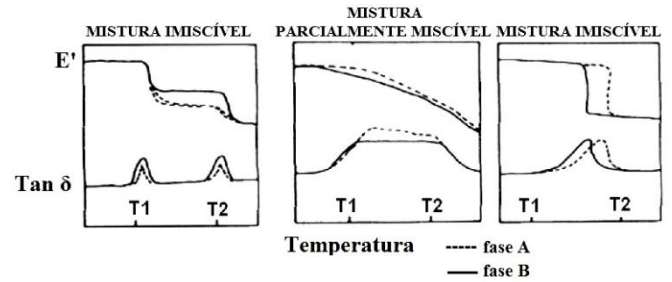


Fig. 13: Comportamento térmico dinâmico-mecânico de blendas poliméricas [adaptado de 44].

No trabalho de Bondan (2014) foi realizada a análise de DMA da mistura PA612/EVA, a qual evidenciou a imiscibilidade dos componentes a partir da identificação da presença de dois picos de transição vítrea referentes aos dois polímeros puros, mesmo após a adição do agente reticulante DCP, conforme Fig. 14. O pico de relaxação α refere-se à T_g da PA6-12 e o pico β do EVA refere-se à T_g do elastômero [35].

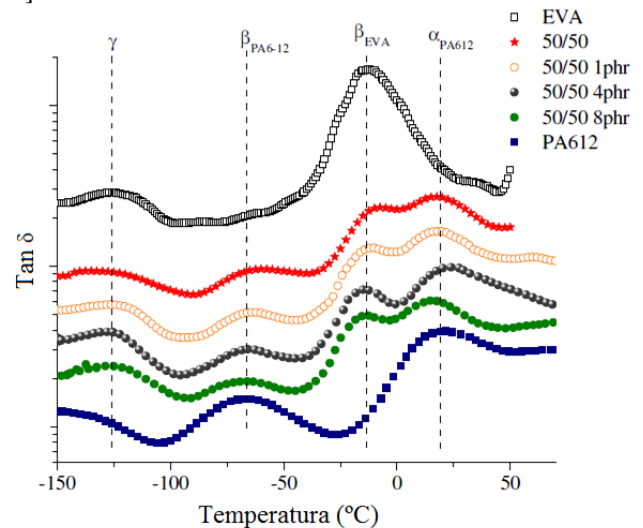


Fig. 14: Curvas de $\text{Tan } \delta$ em função de temperatura para as misturas PA612/EVA 50/50 com e sem DCP [adaptado de 35].

O comportamento dinâmico-mecânico da mistura de PA6 com 20% de SEBS maleinizado foi estudado por Oshinski *et al.* (1992), apresentado na Fig. 15.

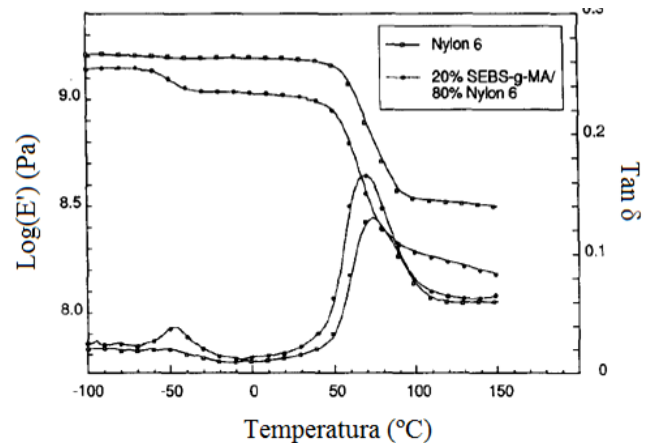


Fig. 15: Curvas de DMA da PA6 pura e com 20% de SEBS-g-MA a 1 Hz [adaptado de 17].

Na curva de E' em função da temperatura observou-se uma diminuição significativa no módulo de armazenamento na presença da fase elastomérica. Na curva de $\tan \delta$ em função da temperatura observou-se que os picos de relaxação referentes às T_g dos polímeros aparecem bem distintos, caracterizando a imiscibilidade. A intensidade do pico de $\tan \delta$ associado à T_g da PA6 sofreu um aumento com a adição do SEBS-g-MA, indicando uma diminuição da fase cristalina da matriz na presença do elastômero, que já havia sido identificada pelos autores por meio da análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC) [17].

O DMA auxilia na identificação de miscibilidade ou imiscibilidade entre as misturas poliméricas e pode fornecer informações sobre o efeito do elastômero na cristalinidade do polímero, porém não são características dominantes em comparação com os efeitos de morfologia da mistura descritos anteriormente, os quais são mais significativos.

V. CONCLUSÕES

A tenacificação de poliamidas com modificadores de impacto elastoméricos é uma alternativa atrativa por apresentar baixo custo e facilidade de processamento. Além disso, os estudos abordados mostraram possibilidades de obtenção de propriedades de impacto melhoradas utilizando tipos diferentes de elastômeros. No entanto é necessário que haja um bom planejamento para a obtenção de tais blendas, visto que são diversos os fatores que influenciam nas suas propriedades finais e, na maioria das vezes, estes são interdependentes.

Antes de tudo, devem ser avaliadas as propriedades de cada componente e a compatibilidade entre os mesmos, para que se determine um agente compatibilizante adequado, e a forma de processamento, parâmetros e concentrações que possibilitem a obtenção da morfologia desejada. Por fim é importante que a mistura seja avaliada a partir de análises físicas, térmicas, mecânicas, morfológicas, reológicas, entre outras que sejam precisas e possibilitem conclusões concretas sobre a efetividade da tenacificação e que contribuam para o planejamento de melhorias e estudos futuros.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] Carlos A. Hemais, "Polímeros e a Indústria Automobilística," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, no. 2, pp. 107-114, 2003.
- [2] A. E. Nesterov and E. V. Lebedev, "Modification of polymers by polymeric additives," *Russian Chemical Reviews*, vol. 58, no. 8, pp. 795-807, 1989.
- [3] Marco-Aurelio De Paoli, *Degradação e Estabilização de Polímeros*, Chemkeys, 2ª versão online, 2008.
- [4] Arup R. Bhattacharyya, S. N. Maiti and Ashok Misra, "Mechanical Properties and Morphology of PA6/EVA Blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 85, pp. 1593-1606, 2002.
- [5] Arup R. Bhattacharyya, Anup K. Ghosh and Ashok Misra, "Reactively compatibilized polymer blends: a case study on PA6/EVA blend system," *Polymer*, vol. 42, pp. 9143-9154, 2001.
- [6] D. R. Paul and Seymour Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, vol. 1, 1978.
- [7] Melvin I. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*, Hanser, 1995.
- [8] E. Carone Jr., U. Kopcak, M. C. Gonçalves and S. P. Nunes, "In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride," *Polymer*, vol. 41, pp. 5929-5935, 2000.
- [9] R. J. M. Borggreve, R. J. Gaymans, J. Schuijjer and J. F. Ingen Housz, "Brittle-tough transition in nylon-rubber blends: effect of rubber concentration and particle size," *Polymer*, vol. 28, pp. 1489-1496, Aug. 1987.
- [10] R. J. Borggreve and R. J. Gaymans, "Impact behavior of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride," *Polymer*, vol. 30, pp. 63-70, Jan. 1989.
- [11] R. J. Borggreve, R. J. Gaymans and J. Schuijjer, "Impact behavior of nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elastomer" *Polymer*, vol. 30, pp. 71-77, Jan. 1989.
- [12] R. J. Borggreve, R. J. Gaymans and H. M. Eichenwald, "Impact behavior of nylon-rubber blends: 6. Influence of structure on voiding processes; toughening mechanism" *Polymer*, vol. 30, pp. 78-83, Jan. 1989.
- [13] Sebastião V. Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber, 2ª edição, 2006.
- [14] Marcelo Rabello, *Aditivação de Polímeros*, Artliber, 2000.
- [15] Quiang Fu, Guiheng Wang and Chunxiao Liu, "Polyethylene toughened by CaCO_3 particles: The interface behavior and fracture mechanism in high density polyethylene/ CaCO_3 blends," *Polymer*, vol. 86, no. 12, pp. 2397-2401, 1995.
- [16] W. C. J. Zuiderduin, C. Westzaan, J. Huétink and R. J. Gaymans, "Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles," *Polymer*, vol. 44, pp. 261-275, 2003.
- [17] A. J. Oshinski, H. Keskkula and D. R. Paul, "Rubber toughening of polyamides with functionalized blocks copolymers: 1. Nylon-6," *Polymer*, vol. 33, no. 2, pp. 268-283, 1992.
- [18] A. J. Oshinski, H. Keskkula and D. R. Paul, "The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 3. Ductile-brittle transition temperature," *Polymer*, vol. 37, no. 22, pp. 4919-4928, 1996.
- [19] A. F. Yee, "The yield and deformation behavior of some polycarbonate blends," *Journal of Materials Science*, vol. 12, pp. 757-765, 1977.
- [20] A. C. O. Gomes, B. G. Soares, M. G. Oliveira, L. A. Pessan and C. M. Paranhos, "Influence of Compatibilizer Content on PA/NBR Blends Properties: Unusual Characterization and Evaluation Methods," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 127, no. 3, pp. 2192-2200, 2013.
- [21] G. M. O. Barra, J. Roeder, V. Soldi, A. T. N. Pires and J. A. M. Agnelli, "Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, no. 2, pp. 94-101, 2003.
- [22] A. J. Oshinski, H. Keskkula and D. R. Paul, "The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 1. Morphology," *Polymer*, vol. 37, no. 22, pp. 4891-4907, 1996.
- [23] A. J. Oshinski, H. Keskkula and D. R. Paul, "The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 2. Room temperature Izod impact toughness," *Polymer*, vol. 37, no. 22, pp. 4909-4918, 1996.
- [24] M. L. Addonizio, L. D'Órazio and E. Martuscelli, "Influence of molecular structure and composition of ethylene-vinyl acetate copolymers on morphology and tensile elastic behavior of injection-moulded samples of polyamide-6 based blends," *Polymer*, vol. 32, pp. 109-120, 1991.
- [25] A. D. Oliveira, N. M. Larocca and L. A. Pessan, "Effects of Mixing Protocol on the Performance of Nanocomposites Based on Polyamide 6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends," *Polymer Engineering and Science*, vol. 52, no. 9, pp. 1909-1919, 2012.
- [26] X. M. Shi, J. Zhang, J. Jin and S. J. Chen, "Non-isothermal crystallization and melting of ethylene-vinyl acetate copolymers with different vinyl acetate content," *Express Polymer Letters*, vol. 2, no. 9, pp. 623-629, 2008.
- [27] G. D. Cai, *et. al.* "Toughening polystyrene by core-shell grafting copolymer polybutadiene-graft-polystyrene with potassium persulfate as initiator," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, pp. 823-828, 2013.
- [28] The Essential Chemical Industry online, "Polymers: an overview," mar. 2013. Disponível em: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html>.
- [29] J. Kim, J. Lee and Y. Son, "Toughening of nylon 6 with a ethylene-octene copolymer grafted with maleic anhydride and styrene," *Materials Letters*, vol. 126, pp. 43-47, 2014.
- [30] B. Majumdar, D. R. Paul and A. J. Oshinski, "Evolution on morphology in compatibilized vs uncompatibilized polyamide blends," *Polymer*, vol. 38, no. 8, pp. 1787-1808, 1997.
- [31] Yuri S. Lipatov and Anatoly E. Nesterov, *Thermodynamic of Polymer Blends*, Technomic, vol. 1, 1997.
- [32] Fernanda Fiegenbaum, "Estudo da compatibilização das blendas PP/PA6 e PA6/EPR", Dissertação de Mestrado, 2007.
- [33] Won-Ki Lee, "Surface morphology of immiscible polymer blend using scanning force microscopy," *Polymer Testing*, vol. 23, pp. 101-105, 2003.
- [34] Wim Groenewoud, *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, Elsevier, 2001.
- [35] Fabrício Bondan, "Preparação e caracterização de elastômeros reticulados dinamicamente de PA6-12/EVA," Dissertação de Mestrado, 2014.
- [36] H. Wiebeck e J. Harada, *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e*

Aplicações, Artliber 2005.

[37] Juliano R. Ernzen *et al*, "Structure and properties relationship of melt reacted polyamide 6/malenized soybean oil", *Journal of Applied Polymer Science*, nov. 2015.

[38] Arup R. Bhattacharyya, Anup K. Ghosh, Ashok Misra and K-J. Eichhorn, "Reactively compatibilised polyamide6/ethylene-co-vinyl acetate blends: mechanical properties and morphology," *Polymer*, vol. 46, pp. 1661-1674, 2005.

[39] V. J Garbim, "Aditivos de compatibilidade e Agentes de acoplamento," CENNE, 2013.

[40] A. D. Oliveira, N. M Larocca e L. A. Pessan, "Efeito da Sequência de Mistura nas Propriedades de Blendas PA6/ABS Compatibilizadas com Copolímero SMA," *Polímeros*, vol. 21, no. 1, pp. 27-33, 2011.

[41] Z. Yu, Y. Ou, Z. Qi and G. Hu, "Toughening of Nylon 6 with a Maleated Core-Shell Impact Modifier," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 36, pp. 1987-1994, 1998.

[42] Wu Souheng, "Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening*," *Polymer*, vol. 26, pp. 1855-1863, Nov. 1985.

[43] J. Zhang, T. P. Lodge, C. W. Macosko, "Models for Adhesion at Weak Polymer Interfaces," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 47, no. 23, pp. 2313-2319, Oct. 2009.

[44] Marcia Parente Melo da Costa, "Estudo da tenacificação do poliestireno com elastômeros butadiênicos," *Dissertação de Mestrado*, 2009.

[45] A. Bassani, L. A. Pessan e E. H. Júnior, "Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA)," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, no. 2, pp. 102-108, 2002.

[46] D. Becker, E. H. Jr., L. A. Pessan e H. Aquino, "Estudo da Mobilidade Molecular das Blendas aPA/SAN/MMA-MA usando Relaxação Dielétrica," *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 18, no. 3, pp. 230-236, 2008.

[47] Arup R. Bhattacharyya, Anup K. Ghosh and Ashok Misra, "Ionomer compatibilised PA6/EVA blends: mechanical properties and morphological characterization," *Polymer*, vol. 44, pp. 1725-1732, 2003.

[48] B. Majumdar, H. Keskkula, D. R. Paul and N. G. Harvey, "Control of the morphology of polyamide/stryrene-acrylonitrile copolymer blends via reactive compatibilizers," *Polymer*, vol. 32, no. 20, pp. 4263-4279, 1994.

[49] B. Majumdar, H. Keskkula and D. R. Paul, "Morphology of nylon 6/ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer," *Polymer*, vol. 35, no. 15, pp. 3164-3172, 1994.

[50] Majumdar, H. Keskkula and D. R. Paul, "Morphology development in toughened aliphatic polyamides," *Polymer*, vol. 35, no. 7, pp. 1386-1398, 1994.

[51] Wu Souheng, "Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects," *Polymer Engineering and Science*, vol. 27, no. 5, pp. 335-343, 1987.

[52] S. N. Cassu e M. I. Felisberti, "Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas," *Química Nova*, vol. 28, no. 2, pp. 255-263, 2005.



Luiza Bedin Rocetto é graduada em Engenharia Química (2014) pela Universidade de Caxias do Sul (UCS, Caxias do Sul-RS). Atualmente está realizando Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais na UCS, dedicando sua pesquisa à modificação de propriedades da poliamida 6 para aplicação na indústria automobilística.



Mára Zeni é graduada em Licenciatura em Química (1978) pela Universidade de Caxias do Sul (UCS, Caxias do Sul-RS), mestrado em Química (1982) pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP, Campinas-SP) e doutorado em Dottorato Di Ricerca In Scienza Chimica-Università degli Studi di Milano-Itália (1988). Professora titular da UCS. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Polímeros e Colóides, atuando principalmente nos

seguintes temas: biodegradação, reciclagem, membranas poliméricas, membranas e eletrodialise. É orientadora de diversos alunos IC, IT, M.Sc E Dr. em programas de Engenharia de Materiais, Processos Químicos e Biotecnologia. Foi bolsista de Desenvolvimento Tecnológico do CNPq e é Bolsista de Produtividade do CNPq, nível 2. É inventora de diversos depósitos no INPI e em janeiro de 2012 recebeu a carta patente de invenção "Membrana polimérica de osmose inversa para dessalinização de águas".



Rosmary Nichele Brandalise é graduada em Engenharia Química (1987) pela Universidade de Caxias do Sul (UCS – Caxias do Sul, RS), mestrado em Engenharia Química (2000) pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS, Porto Alegre-RS) e doutorado em Engenharia de Materiais (2008) pela UFRGS. Atualmente atua como professora na Universidade de Caxias do Sul junto às Tecnologias e Engenharias. Compõe o corpo permanente do Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia

do Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia da UCS. Tem experiência na área de Engenharia Química e de Materiais em estudos de degradação, biodegradação de polímeros, de misturas poliméricas, de compósitos e estudos com biomateriais. Integra o grupo de pesquisadores junto a The Ocean Cleanup-Holanda no estudo de degradação e recuperação de polímeros do ambiente marinho.