

Jerusa Roeder

Blendas PP/PA6 compatibilizadas: estudo das propriedades micro e macroscópicas e reutilização de PP pós-consumo.

Florianópolis – SC

2001

Jerusa Roeder

Blendas PP/PA6 compatibilizadas: estudo das propriedades micro e macroscópicas e reutilização de PP pós-consumo

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

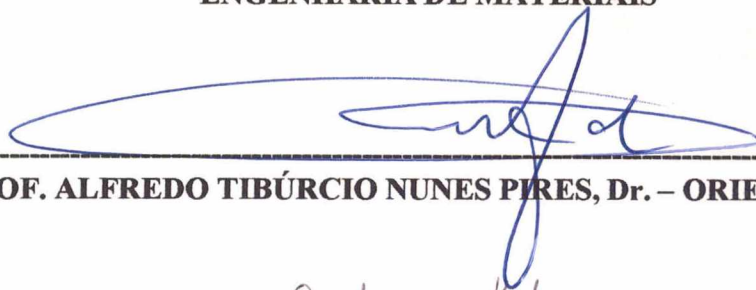
Florianópolis – SC

**BLENDAS PP/PA66 COMPATIBILIZADAS: ESTUDO DAS PROPRIEDADES MICRO E
MACROSCÓPICAS E REUTILIZAÇÃO DE PP PÓS-CONSUMO**

JERUSA ROEDER

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS E APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**



PROF. ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES, Dr. – ORIENTADOR

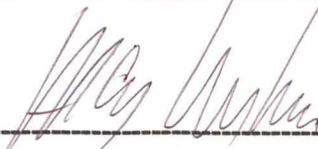


PROF. DACHAMIR HOTZA, DSc. - COORDENADOR DO CURSO

BANCA EXAMINADORA



PROF. CÉSAR VITÓRIO FRANCO, Ph.D.



PROF. ADLEY FORTI RUBIRA, Dr.



PROF. SÉRGIO PEZZIN, Dr.

Dedico este trabalho a Deus
e aos meus pais, Norberto e Mirian,
que sempre estão ao meu lado,
me incentivando e amando.

Se o desejo de alcançar a Meta, estiver vigorosamente vivo dentro de nós, não nos faltarão forças para encontrar os meios de alcançá-la e traduzi-la em atos.

(Einstein)

Agradecimentos

Ao professor Alfredo que com sua dedicação e apoio desde a primeira fase do curso de química fizeram com que eu crescesse pessoal e profissionalmente.

Aos professores Valdir Soldi, Eduardo Pinheiro e José Roberto Bertolino por toda disposição.

A professora Maria do Carmo Gonçalves e a doutoranda Denise Placco Queiroz, por toda a ajuda prestada para a obtenção das micrografias de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao professor B. Wolf por toda a atenção.

À OPP Indústria Petroquímica, em nome de Telmo, Jane e Roger.

À Coordenadoria da Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, em especial a Rosângela e Eliane.

À CAPES e UFSC pelo apoio financeiro.

Aos meus novos amigos do Labmat Viviana, Oscar, Márcio, Gérson, Álvaro, Rodrigo, Elídio, Rodrigo (CAL) e professora Inge.

Aos meus novos amigos da Alemanha, Andreas, Mathias W., Andy, Tanja, Anja, Gundars, Maria, Mathias S., Sergei, Petra e Norberto pelo convívio pessoal e científico. E em especial ao John, Verena, Ines e Stefan que se tornaram excelentes amigos, nas horas difíceis em que os resultados dos experimentos estavam complicados e também nas horas de descontração.

Aos meus amigos do Laboratório de Polímeros, Pedro, Luis, Janaina, Ieda, Carlos, Elcio, Marcos, Vanderlei, Betsy, as meninas da IC, Eloíse, Adriana, Raquel, Fabiana, Stela, sempre presentes e dispostos a trocar idéias científicas e para combinar um bom churrasco e aos que já defenderam mas continuam presentes D.Glória, Zé Ricardo, Robério, Gilmene, Viviane C. e em especial ao Guigas que muito me ensinou.

A minha amiga Marly, que sempre mostrou a importância na objetividade seja na vida acadêmica ou pessoal. Muito obrigada por toda a colaboração científica e por todo o carinho.

Aos meus amigos que estão guardados e sempre presentes no meu coração e pensamentos, Cláudia, Alzete, Viviane, Leila, Márcia, Patrícia, Simone, Adaiane, Cristian “manezinho”, Ricardo “mano”, Gustavo e Angelo.

À minha amiga Fabíola com quem principalmente nos últimos dois anos aprendi que andar impaciente e indecisa pode fazer com que ao mesmo tempo, apesar de estarmos confusas, podemos estar tão tranqüilas e tão contentes, não é Bila?!

Aos meus avós, Udo e Mercedes Müller por todo amor.

Aos meus amigos Ernani, Iara, meus primos Claudia, André, Diego e meus afilhados Felipe e Vivian.

Ao meu irmão Ivan e cunhada Sonia, que durante o período do meu mestrado presentearam a nossa família com o nascimento dos gêmeos Diandra e Gustavo.

Aos meus pais e meu irmão Daniel, que sempre me incentivaram, aconselharam e oraram. Muito obrigada pelo amor, dedicação e estímulo.

À Deus e ao meu anjo da guarda que iluminaram, protegeram e indicaram os caminhos me presenteando com muita saúde, energia e muitos amigos verdadeiros, para a realização deste trabalho.

Sumário

Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	vi
Siglas e Abreviaturas.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
1 – Introdução.....	1
2 – Revisão Bibliográfica.....	3
2.1– Polímeros	3
2.1.2 – Arranjo Macromolecular.....	4
2.1.3 – Blendas Poliméricas.....	5
2.1.3.1 – Miscibilidade / Imiscibilidade.....	6
2.1.3.2 – Agentes compatibilizantes.....	9
3 – Objetivos.....	11
3.1 – Objetivos Gerais.....	11
3.1.2 – Objetivos Específicos.....	11
4 – Materiais e Métodos.....	12
4.1 – Materiais.....	12
4.2 – Métodos.....	13
4.2.1 – Preparação das Blendas.....	13
4.2.2 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier ...	14
4.2.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura.....	14
4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	15
4.2.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	15
4.2.6 – Microscopia Óptica.....	15
4.2.7 – Análise Termogravimétrica.....	16
4.2.8 – Análise Termomecânica.....	16
4.2.9 – Ensaio de Tensão/Deformação.....	16
4.2.10 – Teste de Absorção de Água.....	16

4.2.11 – Extração da Poliamida-6.....	17
5 – Resultados e Discussão.....	18
5.1 – Sistema PP/PA6.....	18
5.1.1 – Infravermelho.....	18
5.1.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura.....	20
5.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
5.2 – Adição de PP-g-AM à blenda PP/PA6	24
5.2.1 – Infravermelho.....	25
5.2.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura.....	28
5.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
5.2.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	32
5.3 – Caracterização do copolímero de interface.....	33
5.3.1 – Extração da fase dispersa (PA6) com ácido fórmico.....	33
5.4 – Cristalização.....	36
5.4.1 – Comportamento das Curvas de Resfriamento – DSC	36
5.4.2 – Microscopia Óptica.....	39
5.4.3 – Determinação do Grau de Cristalinidade.....	40
5.5 – Comportamento Mecânico.....	44
5.5.1 – Ensaio de Tensão/Deformação.....	44
5.5.2 – Análise Termomecânica.....	45
5.6 – Estabilidade.....	46
5.6.1 – Absorção de Água.....	46
5.6.2 – Análise Termogravimétrica	47
6 – Conclusão.....	51
7 – Referências Bibliográficas.....	53

Lista de Figuras

Figura 01 – Gráfico ilustrativo do comportamento mecânico de materiais poliméricos no ensaio de tensão/deformação.....	5
Figura 02 – Esquema ilustrativo de uma blenda polimérica imiscível.....	8
Figura 03 – Esquema ilustrativo da atuação do agente compatibilizante num sistema imiscível.....	10
Figura 04 – Representação esquemática da adição de um agente compatibilizante ao sistema.....	10
Figura 05 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para os polímeros puros:	19
Figura 06 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para as blendas PP/PA6 (m/m) na região entre 1800 e 1300 cm^{-1} :	20
Figura 07 – Curvas de DSC para os polímeros puros.....	21
Figura 08 – Gráfico da temperatura de fusão (●) PA6 e (■) PP em função da fração em peso de PP.....	22
Figura 09 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do sistema binário PP/PA6	23
Figura 10 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para as blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM na região entre 4000 e 1000 cm^{-1}	25
Figura 11 – Esquema de reação de formação do copolímero de interface PP- <i>g</i> -AM-co-PA6.....	26
Figura 12 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier na região entre 1850 e 1540 cm^{-1} para as blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM.....	27
Figura 13 – Sobreposição das curvas de DSC para as blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM.....	28
Figura 14 – Curvas de DSC para o intervalo de temperatura entre 80 e 200°C, para as blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM	29

Figura 15 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do sistema PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM.....	30
Figura 16 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies criogenicamente fraturadas do sistema PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM	31
Figura 17 – Microscopia de transmissão eletrônica das blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM	33
Figura 18 – Espectro de infravermelho das blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM (m/m): (a) 70/30/00 (b) 60/30/10 submetidas a extração da fase dispersa com ácido fórmico.....	33
Figura 19 – Curvas de DSC das blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM submetidas a extração da fase dispersa com ácido fórmico.....	35
Figura 20 – Microscopias de MEV para as superfícies criogenicamente fraturadas das blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM submetidas a extração da PA6 com ácido fórmico.....	36
Figura 21 – Termogramas de resfriamento para as blendas PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM	38
Figura 22 – Micrografias de microscopia de transmissão de luz polarizada PPr/PA6/PP- <i>g</i> -AM.....	39
Figura 23 – Gráfico do grau de cristalinidade do PPr em função da fração em peso de PP- <i>g</i> -AM.....	42
Figura 24 – Gráfico do grau de cristalinidade da PA6 em função da fração em peso de PP- <i>g</i> -AM.....	43
Figura 25 – Gráfico dos ensaios de tração, para as blendas PP/PP- <i>g</i> -AM/PA6 (m/m):.....	44
Figura 26 – Módulo de Young em função da fração em peso de PP- <i>g</i> -AM na blenda PPr/PA6/PP- <i>g</i> -AM, a quantidade de poliamida6 foi mantida constante em 30%.....	45
Figura 27 – Gráfico da absorção de água do sistema PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM, em que as frações em peso correspondem : 70- <i>n</i> /30/ <i>n</i> , onde <i>n</i> = fração em peso de PP- <i>g</i> -AM, (m/m).....	47
Figura 28 – Derivadas primeiras das curvas de TGA para o sistema PPr/PA6/PP- <i>g</i> -AM.....	48

Figura 29 – Aplicação do método de Freeman-Carroll para a (a) PA6 e (b) PPr.....	49
Figura 30 – Energias de ativação para a Blenda PPr/PA6/PP- <i>g</i> -AM em função da quantidade de PP- <i>g</i> -AM.....	50

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Códigos de identificação de polímeros, adotados pela Sociedade Industrial de Plásticos:.....	2
Tabela 2 – Temperaturas de transição para os componentes da mistura PP/PA6 a diferentes composições, determinados a partir de experimentos de DSC:.....	21
Tabela 3 – Valores da variação de entalpia de fusão e de cristalização e temperaturas de cristalização para o sistema PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM:.....	38
Tabela 4: Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do PPr e PPr nas blendas.....	41
Tabela 5: Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade da PA6 e PA6 nas blendas.....	43

Siglas e Abreviaturas

Métodos

- [DrTGA] Derivada primeira das curvas de TGA
- [DSC] Calorimetria Diferencial de Varredura
- [FTIR] Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- [MEV] Microscopia Eletrônica de Varredura
- [MO] Microscopia Óptica
- [TEM] Microscopia Eletrônica de Transmissão
- [TGA] Análise Termogravimétrica
- [TMA] Análise Termomecânica

Parâmetros

- $[\Delta H_f]$ Variação de entalpia de fusão
- $[\Delta H_f^0]$ Variação de entalpia de fusão do polímero totalmente cristalino
- $[\Delta G_m]$ Variação da energia livre de Gibbs de mistura
- $[\Delta H_m]$ Variação de entalpia de mistura
- $[\Delta S_m]$ Variação da entropia de mistura
- $[T_c]$ Temperatura de cristalização
- $[T_g]$ Temperatura de transição vítrea
- $[T_m]$ Temperatura de fusão
- $[T_{g1}]$ Temperatura de transição vítrea do componente 1
- $[T_{g2}]$ Temperatura de transição vítrea do componente 2
- $[T_{gb}]$ Temperatura de transição vítrea da blenda
- $[w_1]$ Fração em peso do componente 1
- $[w_2]$ Fração em peso do componente 2
- $[X_c]$ Grau de cristalinidade

Polímeros

- [ABS] poli(estireno/butadieno/acrilonitrila)
- [AM] anidrido maleico

- [CARBOPOL] ácido poli acrílico
- [EPDM] copolímero de etileno-propileno- etilideno norborneno
- [EPDM-*g*-AM] enxertado com anidrido maleico
- [EPM] copolímero de etileno propileno
- [EPR] borracha de etileno propileno
- [MBS] borracha de metacrilato-butadieno-estireno
- [NBR] borracha de butadieno-acrilonitrila
- [NOVOLAK] oligômero fenólico
- [PA] poliamidas
- [PA6] poliamida-6
- [PC] policarbonato
- [PE] polietileno
- [PEA] poli (oxi-propileno-diamina)
- [PEBAX] copolímero de amida-etileno glicol
- [PEO] poli(óxido de etileno)
- [PET] poli(tereftalato de etileno)
- [PMMA] poli(metil metacrilato)
- [PP] polipropileno
- [PP-*g*-AM] polipropileno enxertado com anidrido maleico
- [PPr] polipropileno pós-consumo
- [PS] poliestireno
- [PU] poliuretana
- [PVC] poli (cloreto de vinila)
- [SAN] poli(estireno-co-acrilonitrila)
- [SANMA] terpolímero estireno/acrilonitrila/anidrido maleico
- [SEBS-AM] poli[estireno-*b*-(etileno-co-butileno)-*b*-estireno] anidrido maleico

Resumo

Nas últimas décadas os estudos relacionados à obtenção de blendas poliméricas, mistura física entre polímeros, têm se mostrado como alternativa na obtenção de novos materiais a partir de polímeros existentes, assim como um método de reciclagem de material polimérico. O presente trabalho tem como objetivos, (i) avaliar as mudanças das propriedades micro e macroscópicas das blendas de polipropileno (PP) e poliamida-6 (PA6) com a adição de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-AM), como agente compatibilizante e (ii) verificar a utilização de PP pós-consumo como matriz, sem purificações adicionais, em misturas com PA6, de maneira que a blenda possa ser utilizada como material de engenharia. As blendas foram preparadas em uma extrusora monorosca, com duas zonas de aquecimento, com adição simultânea dos polímeros. Os sistemas foram caracterizados utilizando espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), análise termogravimétrica (TGA), análise termomecânica e ensaios de tensão/deformação. As blendas PP/PA6 se mostraram imiscíveis na faixa de composição estudada. A adição do PP-*g*-AM favoreceu o aumento da adesão interfacial entre os componentes da blenda, através da formação de um copolímero de interface, PP-*g*-AM-co-PA6, proveniente da reação entre os grupos carboxílicos do anidrido maleico e aminos terminais da PA6. O efeito da compatibilização nas blendas é evidenciado pelo melhor desempenho nos ensaios térmicos e mecânicos, provavelmente devido a mudanças na morfologia dos domínios. Foram observados os mesmos comportamentos, quanto à imiscibilidade, formação do copolímero de interface, propriedades térmicas e mecânicas para as blendas em que o PP foi substituído por PP pós-consumo. Portanto, este estudo sugere a viabilidade da reciclagem de PP através de blendas poliméricas sem que ocorram decréscimos nas propriedades finais do novo material produzido.

Abstract

At the last decades the studies related to the polymeric blends, a physical mixture between polymers, show as an alternative to obtain new materials from existent polymers, as well as a new recycle methods of polymeric material. The objectives of the present work are, (i) evaluate the changes in the micro and macroscopic proprieties with the addition of polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-*g*-AM), like compatible agent and (ii) to verify the utilization of the polypropylene post-consumer like matrix, without additional purification, in polyamide-6 mixtures, in the way that the blend can be used like engineer material. The blends were prepared in a one-thread extrusion, with two heating zones, and simultaneous polymers addition. The systems were characterized using infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electronic microscopy (SEM), optical microscopy (OM), transmission electronic microcopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA), and thermomechanical analysis and stress/strain tests. The blends PP/PA6 showed unmixed on the studied composition range, where the addition of PP-*g*-AM change the interfacial adhesion between PP and PA6, through the interface copolymer formation, PP-*g*-AM-co-PA6, originated from the reaction between maleic anhydride carboxylic groups and PA6 terminal amines. The compatilized blends showed more stability on the answers of the thermal and mechanical essays, probably due to the reduction and larger distribution uniformity on bounds of the disperse phase. The same behavior was observed, in relation to mechanical and thermal properties, the interface copolymer formation, and immiscibility in the blends where the PP was replaced by PP post-consumer. Suggesting the viability of PP recycle through polymeric blends, resulting in a new material without properties lost.

Capítulo 1 – Introdução

A engenharia e ciência dos materiais tem exercido significativa importância em avanços tecnológicos nestas últimas décadas. O desenvolvimento de novos materiais tem permitido grandes evoluções em diversos campos, desde a área médica até projetos aéro-espaciais. Dentre as diferentes áreas da engenharia e ciência dos materiais, pode ser observado que no cotidiano da vida moderna, a cada dia mais materiais poliméricos se fazem presentes. A partir da Segunda Guerra Mundial, novos polímeros foram sintetizados e os polímeros sintéticos passaram a ser produzidos em escala industrial, levando as indústrias americanas de materiais poliméricos crescerem em torno de 13% ao ano até 1987.^{1,2} Em especial na década de 80, houve a grande explosão de consumo de materiais poliméricos, onde os polímeros substituíram materiais tradicionais como o vidro e metais, sejam nos aparelhos domésticos, embalagens ou peças de automóveis. Atualmente o consumo de materiais poliméricos está em torno de 150 milhões de toneladas por ano, divididos em 56% termoplásticos, 18% fibras e 11% borrachas sintéticas.³

A utilização de materiais poliméricos, para aplicações específicas demonstram a relevância do estudo das propriedades micro e macroscópicas. Permitindo avanços tecnológicos como a utilização de poliuretana [PU] para a obtenção do coração artificial, fibras de poliéster ou poliamidas (náilon) para a confecção de roupas e tecidos especiais, poli(tereftalato de etileno) [PET] e poliestireno [PS] como matéria prima na produção de garrafas, copos descartáveis e brinquedos.³

Considerando que atualmente o consumo de polímeros nos diferentes setores tem aumentado, o reaproveitamento passa a ser um ponto de importância industrial e ambiental, pois características como baixa densidade e difícil degradação, fazem com que os depósitos de lixo urbano sejam cada vez maiores e ocupem mais espaço. A alternativa de reciclagem passa a ser um ponto de interesse de estudo, de maneira que diminua a necessidade de produção de maior quantidade de matéria prima e minimize o problema ambiental. A grande

dificuldade na reciclagem de materiais poliméricos está relacionada com a coleta e limpeza, devido a grande variedade de polímeros e o baixo custo. Com o intuito de facilitar a reciclagem de materiais poliméricos a Sociedade Industrial de Plásticos, adotou em 1988 alguns códigos de identificação dos polímeros mais utilizados, listados na tabela 1, simbolizados por um triângulo em forma de setas com um número no centro do triângulo.³

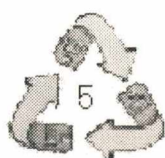


Tabela 1 – Códigos de identificação de polímeros, adotados pela Sociedade Industrial de Plásticos:

Número	Notação	Polímero
1	PET	Poli(tereftalto de etileno)
2	HDPE	Poli(etileno) alta densidade
3	PVC	Poli(cloreto de vinila)
4	LDPE	Poli(etileno) baixa densidade
5	PP	Polipropileno
6	PS	Poliestireno
7	Outros	Outros ou misturas

Atualmente, avanços nas metodologias de reciclagem tem sido alcançados, cita-se, como exemplo, a reciclagem do PET, constituinte das garrafas de refrigerante, em que aproximadamente 70% da demanda é destinada a processos de reciclagem. Dados recentes indicam que 15% de materiais poliméricos são reciclados no Brasil. Sendo que deste percentual 60% são provenientes de resíduos industriais e 40% são polímeros pós-consumo. O PP é o terceiro polímero mais utilizado em artigos descartáveis, destacando-se portanto a importância da viabilização de uma alternativa de reciclagem do mesmo.^{4,5}

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1– Polímeros

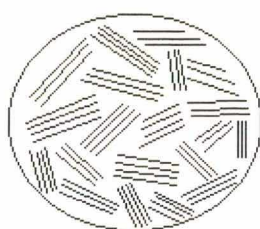
Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupo de átomos denotados por meros. O número de meros que se repetem indicam o grau de polimerização, ou seja, quantas unidades de repetição constituem a macromolécula. Os polímeros podem ser naturais como por exemplo amido e proteínas ou sintéticos como polipropileno [PP] e polietileno [PE]. Os materiais poliméricos são geralmente leves, isolantes elétricos e térmicos, flexíveis e apresentam boa resistência a corrosão e baixa resistência ao calor.¹

Os polímeros são obtidos a partir de processos de polimerização que podem ser classificados em dois grupos, (i) adição e (ii) condensação. As reações de adição são caracterizadas por apresentarem três etapas distintas. A iniciação que ocorre entre um iniciador (ou catalisador) e a unidade monomérica, a propagação, onde há o crescimento linear da cadeia em que as unidades monoméricas são unidas umas as outras, finalmente a terminação em que a reação de polimerização cessa. A polimerização via adição, é utilizada para a obtenção de PE, PP e PS entre outros. Na polimerização por condensação, ocorre a eliminação de moléculas pequenas, após a reação entre as unidades monoméricas, como por exemplo a formação do poliéster, que se dá pela reação entre etileno glicol e ácido adípico, ocorrendo a eliminação de uma molécula de água.⁶

Segundo algumas propriedades físicas, os polímeros podem ser termoplásticos ou termofixos. Os materiais poliméricos que podem ser moldados repetidamente quando aquecidos, desde que não ultrapasse a temperatura de degradação, são classificados como termoplásticos. Termofixos formam ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, não permitindo que o material seja moldado repetidas vezes.⁷

2.1.2 – Arranjo Macromolecular

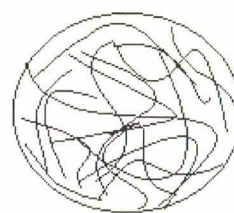
Com relação ao arranjo das cadeias macromoleculares, os polímeros podem ser classificados como cristalinos, semicristalinos ou amorfos. Nos materiais poliméricos cristalinos as cadeias macromoleculares são ordenadas, com uma temperatura de fusão (T_m) bem definida. Polímeros amorfos possuem estrutura molecular desorganizada e caracterizam-se por apresentarem uma temperatura de transição vítrea (T_g), na qual ocorre um aumento na mobilidade das cadeias. Materiais semicristalinos possuem características cristalinas e amorfas, apresentando temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de transição vítrea (T_g). O esquema a seguir mostra representativamente o arranjo das cadeias macromoleculares.⁸



Cristalino



Semicristalino



Amorfo

O grau de cristalinidade de polímeros pode depender de diferentes fatores, tais como composição das unidades monoméricas, massa molar ou do processo de resfriamento/aquecimento. Desta forma, alterando-se o processo de cristalização, podem ser obtidos materiais poliméricos com diferentes graus de cristalinidade. As propriedades mecânicas de polímeros podem ser relacionadas com o grau de cristalinidade dos mesmos.⁸ Fornecendo ao polímero diferentes tratamentos térmicos podem-se obter mudanças nas propriedades mecânicas do material polimérico. O gráfico da Figura 01, mostra comportamento típico para as curvas de tensão/deformação de polímeros com diferentes graus de cristalinidade. Observa-se nas curvas um asterisco que indica a fratura do corpo

de prova. A curva A, representa o comportamento frágil, verificado em resinas termofixas e termoplásticos vítreos, como por exemplo o poliestireno. A curva B, para materiais termoplásticos semicristalinos, em que se observa o comportamento dúctil em que a curva possui a região elástica e plástica, pode-se citar a poliamida-6. A curva C representa o comportamento elástico característico de materiais amorfos como as borrachas.⁷

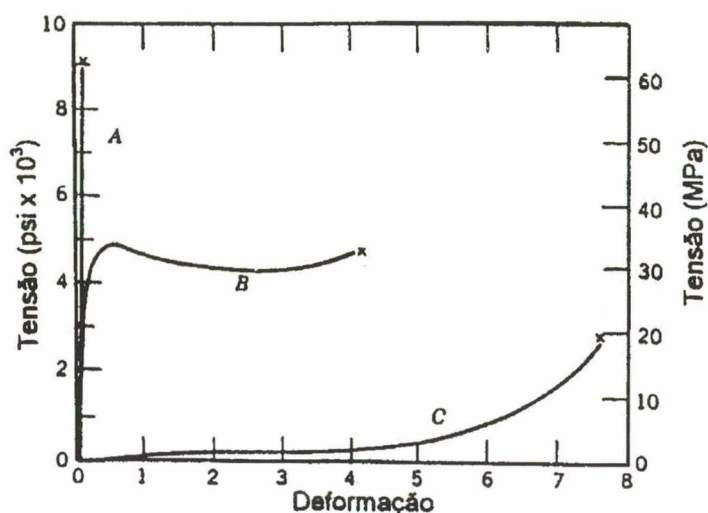


Figura 01 – Gráfico ilustrativo do comportamento mecânico de materiais poliméricos no ensaio de tensão/deformação. Comportamento: (A) Frágil , (B) Dúctil, (C) Elástico. (Segundo W.D. Callister, Jr)⁷

2.1.3 – Blendas Poliméricas

Atualmente, materiais com propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas específicas podem ser obtidos pela preparação de mistura física entre dois ou mais polímeros, blendas poliméricas. A obtenção de blendas poliméricas se torna nestes casos muito interessante. Pois partindo de dois polímeros com propriedades conhecidas, pode-se obter um novo material que através da aditividade das propriedades dos polímeros puros. Podem ser obtidas

características específicas desejadas, e em muitos casos propiciando uma redução nos custos.⁹

Misturas poliméricas tem mostrado bons resultados quando utilizados na fabricação de mangueiras, vedações, retentores, correias e outros componentes empregados nas indústrias automobilística, eletrônica, gráfica, petrolífera e de construção civil. Citam-se como exemplos, as blendas de butadieno-acrilonitrila (NBR)/poli (cloreto de vinila) [PVC], poli(estireno/butadieno/acrilonitrila) [ABS]/policarbonato [PC] bem como ABS/PVC.¹

Para se obter um novo material com propriedades desejadas, devem ser estudadas as condições de processamento e as propriedades microscópicas da mistura e dos polímeros puros, tais como, massa molar, estrutura cristalina, composição e miscibilidade dos componentes da mistura.

2.1.3.1 – Miscibilidade / Imiscibilidade

Misturas poliméricas miscíveis apresentam uma única fase e variação da energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) menor que zero (equação 1). Geralmente a variação de entalpia (ΔH_m) de mistura é o termo responsável para que a miscibilidade ocorra, uma vez que para macromoléculas com massa molar elevada o fator entrópico (ΔS_m) é geralmente muito baixo.^{10,11}

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

A miscibilidade de um sistema polimérico binário pode ser observada através de mudanças nas temperaturas de transição. Diferentes equações tem sido propostas para relacionar transições de fase com a miscibilidade de blendas poliméricas. Fox relacionou as frações em peso dos componentes da blenda com as suas respectivas temperaturas de transição vítrea, equação 2.¹²

$$\frac{1}{T_{gb}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (2)$$

onde,

T_{gb} = Temperatura de transição vítrea da blenda

T_{g1} = Temperatura de transição vítrea do componente 1

T_{g2} = Temperatura de transição vítrea do componente 2

w_1 = Fração em peso do componente 1

w_2 = Fração em peso do componente 2

Quando os dados experimentais apresentam desvios positivos da aditividade obtida através da equação de Fox, é um indicativo que ocorrem fortes interações entre os componentes do sistema, indicando a miscibilidade do sistema. Vermeesch e colaboradores¹³, estudaram o sistema poli (estireno-co-maleimida) e poli(estireno-co-2-vinilpiridina). Neste sistema, observaram o aparecimento de uma única T_g , intermediária aos valores de T_g dos componentes puros. Estes resultados apresentaram desvios positivos em relação a equação de Fox, mostrando a miscibilidade do sistema. Sotele e colaboradores¹⁴ ao misturarem PEO (polímero semicristalino) e Novolak (polímero amorfo), observaram que ao acrescentar o polímero semicristalino ao sistema, ocorreu um acréscimo no valor da T_g do componente amorfo para valores intermediários aos valores de transição dos componentes puros. Bianco¹⁵ em sua dissertação de mestrado mostrou em estudos de calorimetria diferencial de varredura a miscibilidade parcial do sistema PEBAX (copolímero de amida-etileno glicol)/novolak. Nas composições em que a quantidade de novolak era superior a 40% em massa, foi observado o aparecimento de uma única temperatura de transição vítrea intermediária aos valores obtidos para os componentes puros, sugerindo a miscibilidade do sistema para estas composições.

A imiscibilidade é caracterizada pela separação de fases, portanto para sistemas imiscíveis a observação da morfologia é de significativa importância. A Figura 02 mostra um esquema ilustrativo de uma blenda polimérica imiscível,

em que são observadas duas fases distintas. O estudo do tamanho, uniformidade de distribuição dos aglomerados da fase dispersa é importante, pois estas características influenciam diretamente na resposta mecânica do sistema.¹¹

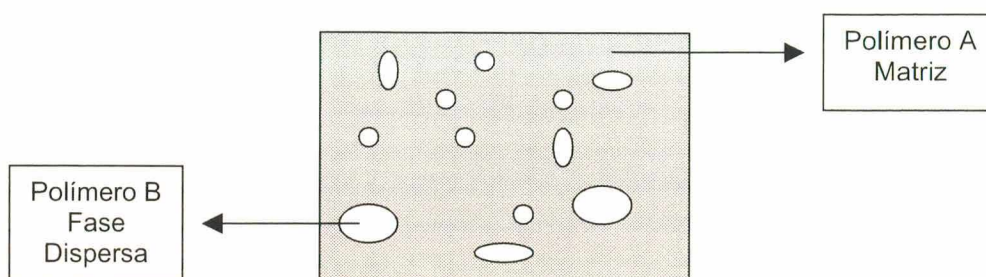


Figura 02 – Esquema ilustrativo de uma blenda polimérica imiscível.

Tanto as blendas miscíveis que apresentam homogeneidade entre os componentes da mistura, como as blendas imiscíveis com domínios bem definidos dos constituintes, podem apresentar propriedades micro ou macroscópicas de interesse para aplicação prática. Modificando o processo de obtenção¹⁶ ou adicionando agentes compatibilizantes,¹⁷ pode-se homogeneizar a distribuição dos domínios ou promover mudanças na interface entre os polímeros. A mistura entre PP e borracha de etileno propileno [EPR] é imiscível, mas compatível, sendo que o aumento de EPR favorece um acréscimo na tenacidade em relação ao PP puro.¹⁸ Assim como a mistura de policarbonato [PC]/poli(metil metacrilato) [PMMA] e a borracha de metacrilato-butadieno-estireno [MBS] é imiscível compatível. As blendas PC/MBS/PMMA podem ser obtidas adicionando os polímeros em duas etapas de extrusão. Inicialmente misturando-se PC e PMMA e na seqüência MBS. As blendas obtidas em dois estágios de extrusão, apresentaram maior homogeneidade e distribuição dos aglomerados, quando comparadas ao sistema obtido em um único estágio de extrusão.¹⁹

2.1.3.2 – Agentes compatibilizantes

Em virtude de muitas blendas poliméricas serem imiscíveis, tem sido estudado a adição de um componente que tenha como objetivo, reduzir a tensão e aumentar a adesão interfacial entre as fases. Possibilitando uma melhor dispersão dos domínios que são constituídos do componente presente em menor quantidade. Geralmente o compatibilizante pode ser um copolímero ou polímero enxertado, que contenha grupos compatíveis com os constituintes da blenda imiscível.²⁰

Lopes e Souza²¹ observaram que a adição de PP enxertado com anidrido maleico compatibiliza o sistema PP/fibra de vidro, verificando um significativo aumento da deformação plástica da matriz. Villoutreix e co-autores,²² utilizaram ácido maleico para compatibilizar o sistema PP/poliarilamida reforçada com fibra de vidro. Lu, Keskkula e Paul²³ estudaram a tenacificação da PA6 com a adição de borrachas enxertadas com anidrido maleico como modificadores de impacto. A adição de poli[estireno-*b*-(etileno-co-butileno)-*b*-estireno] anidrido maleico [SEBS-AM] ao sistema PA6/PP, causou uma redução nos domínios de PA6 da ordem de 0,5 μm para 0,3 μm , ocorrendo o encapsulamento da PA6 pelo SEBS-AM.²⁴ Os exemplos citados, mostram que polímeros contendo grupos anidrido maleico enxertados, possibilitam a compatibilização de sistemas imiscíveis. Com esta finalidade muitos trabalhos têm sido realizados visando o enxerto de grupos capazes de atuar na interface dos dois polímeros, promovendo uma reação química (Figura 03) ou a afinidade do agente compatibilizante com os polímeros da blenda imiscível (Figura 04).^{25,26,27,28}

O esquema da Figura 03, ilustra a utilização de um polímero enxertado com anidrido maleico, onde ocorre a reação entre o grupo carbonila do agente compatibilizante e grupo amino da fase dispersa. Formando um copolímero de interface que reduz a tensão interfacial entre as fases, diminuindo o tamanho dos aglomerados. O esquema da Figura 04, mostra o efeito da compatibilização de uma blenda imiscível. É utilizado como agente compatibilizante um copolímero,

no qual cada unidade monomérica é miscível em uma das fases constituintes da blenda.¹¹

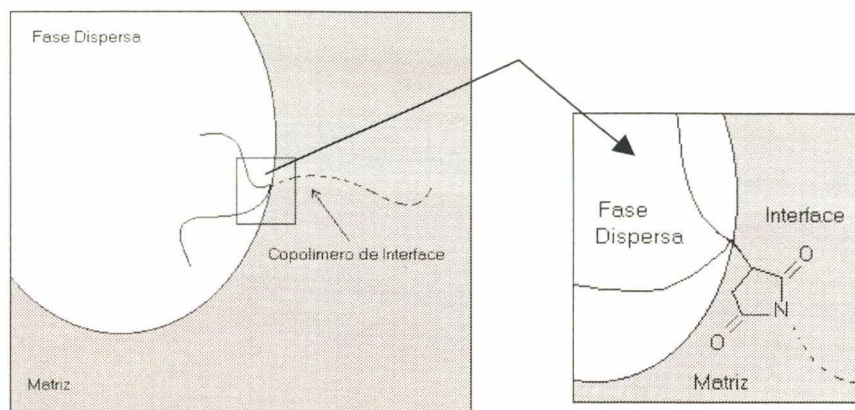


Figura 03 – Esquema ilustrativo da atuação do agente compatibilizante num sistema imiscível.

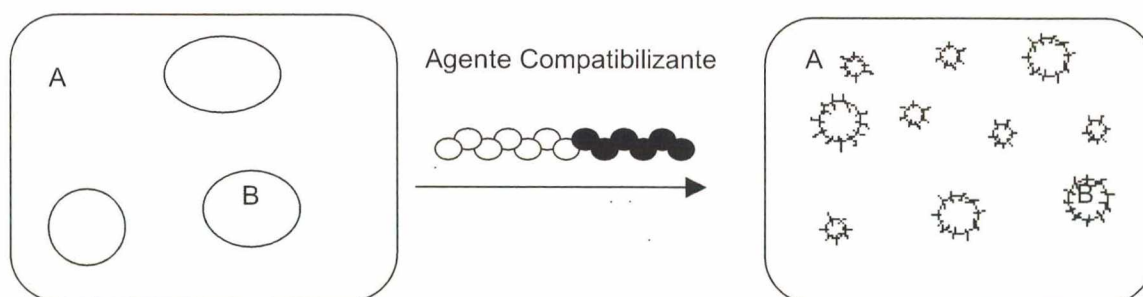


Figura 04 – Representação esquemática da adição de um agente compatibilizante ao sistema. (segundo Lu, M.; Keskkula, H. e Paul, D.R.)¹³

As propriedades dos materiais obtidos através da mistura física entre dois ou mais polímeros estão intrinsecamente relacionadas com a afinidade entre os constituintes, composição, mudanças no processo de obtenção, adição de agentes compatibilizantes entre outros, justificando o interesse do estudo destas propriedades.

Capítulo 3 - Objetivos

3.1 – Objetivos Gerais

Os objetivos deste trabalho são:

- i) Avaliar as mudanças das propriedades micro e macroscópicas com a adição de polipropileno enxertado com anidrido maleico, como agente compatibilizante, ao sistema PP/PA6.
- ii) Verificar a utilização de polipropileno pós-consumo como matriz, sem purificações adicionais, em misturas com poliamida-6, de maneira que a blenda possa continuar sendo utilizada como material de engenharia.

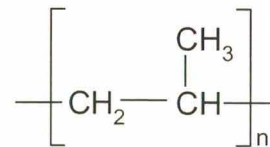
3.2 – Objetivos Específicos

- Avaliar as propriedades microscópicas das blends PP/PA6, preparadas por mistura física no estado fundido.
- Determinar a influência de polipropileno enxertado com anidrido maleico, como agente compatibilizante.
- Caracterizar a interface formada entre as fases constituídas por PP e PA6, em presença e na ausência de agente compatibilizante.
- Substituir o PP por PP pós-consumo e estudar possíveis alterações no sistema.
- Avaliar o grau de cristalinidade das blends compatibilizadas.
- Avaliar modificações das propriedades macroscópicas, tais como módulo de elasticidade.
- Verificar as propriedades térmicas dos sistemas compatibilizados.

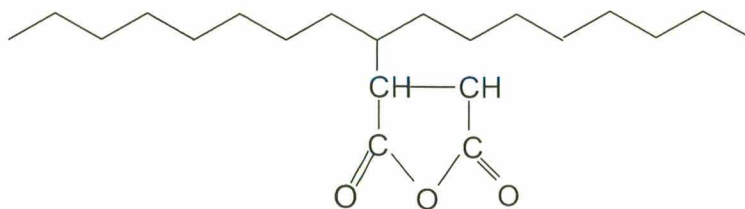
Capítulo 4 – Materiais e Métodos

4.1 – Materiais

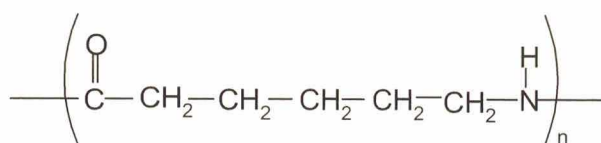
Polipropileno isotático fornecido pela OPP – Indústria Petroquímica S.A., é um polímero semicristalino apresentando temperatura de fusão (T_m) em 169°C e temperatura de transição vítrea (T_g) em -21°C . O PP possui como principais características; inércia química, boa resistência térmica e custo relativamente barato. Porém é sensível a radiação ultravioleta. O PP é muito utilizado em embalagens, garrafas esterilizáveis, malas de viagem e televisores. A fórmula estrutural da unidade monomérica é apresentada a seguir;



O polipropileno com enxerto de anidrido maleico à cadeia principal, denotado por PP-*g*-AM, apresenta T_m e T_g em 148°C e -19°C , respectivamente. Foi fornecido pela Exxon Chemical com um grau de enxerto de 0,4 % em massa de anidrido maleico em relação à unidade monomérica de polipropileno. O esquema a seguir representa a molécula de anidrido maleico enxertada à cadeia de polipropileno.



A poliamida-6 (PA6), fabricada e gentilmente cedida pela Petronyl é comercializada como Petromid 6 Natural, (náilon-6). Homopolímero semicristalino com T_m e T_g em 220°C e 40°C , respectivamente. As poliamidas representam 25% do total das fibras produzidas e em torno de 40% da produção de polímeros empregados diretamente na engenharia, devido as boas propriedades mecânicas, resistência a abrasão, baixo coeficiente de fricção e facilidade em absorver água. Tendo como principais usos: rolamentos, fios e cabos, isolamento de fios e na fabricação de roupas. A fórmula estrutural da unidade monomérica é apresentada a seguir;



Todos os polímeros foram utilizados sem purificação prévia.

4.2 – Métodos

4.2.1 – Preparação das Blendas

As blendas foram obtidas numa extrusora monorosca automática CSI Max Extruder, modelo CS-194A, com duas zonas de aquecimento e razão comprimento/diâmetro (L/D) igual a 5. As condições de extrusão foram 235°C (para as duas zonas de aquecimento) e uma velocidade de extrusão de 100 rpm, com adição simultânea dos componentes à extrusora.

4.2.2 – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier [FTIR]

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho permite avaliar vibrações entre átomos, caracterizando os grupos funcionais das unidades monoméricas. Podendo-se observar a ocorrência de reações de degradação, formação de ligações cruzadas, variações na cristalinidade, assim como indicar a miscibilidade de misturas de polímeros. Para obter os espectros, filmes delgados foram preparados sobre uma placa de silício, espalhando-se pequenas quantidades das blendas ou dos componentes puros à temperaturas acima de 230°C. Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho - Perkin-Elmer 16, com transformada de Fourier.

4.2.3 – Calorimetria Diferencial de Varredura [DSC]

A calorimetria diferencial de varredura pode ser utilizada para estudar quantitativamente as transições térmicas de polímeros. O princípio do método consiste em aquecer uma pequena quantidade da amostra e uma referência, sob atmosfera inerte. A medida que ocorrem transições que absorvam ou liberem uma determinada quantidade de calor, a mesma quantidade de calor é fornecida pelo equipamento, igualando a quantidade de calor entre a amostra e a referência. Esta quantidade de calor é quantificada, fornecendo os valores correspondentes a variação de entalpia das transições, bem como as temperaturas de fusão, cristalização, degradação ou transição vítrea.²⁹ Os experimentos de DSC foram realizados num DSC-50, da Shimadzu, calibrado com índio e fluxo de nitrogênio de 50 mL/min. Para eliminar a história térmica dos constituintes poliméricos da mistura, foi realizada uma corrida com taxa de aquecimento de 30°C/min, da temperatura ambiente até 250°C, sendo efetuada uma isoterma de 10 minutos na temperatura final, seguida de um choque térmico em nitrogênio líquido. A seguir foi realizada uma segunda corrida, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 250°C, seguida de resfriamento a uma taxa de -10°C/min.

4.2.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura [MEV]

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permite a análise da textura de materiais poliméricos com alta resolução. A microscopia tem sido amplamente utilizada em estudos de dispersão de pigmentos em tintas plásticas e em blendas poliméricas na análise de superfícies de fratura avaliando a presença de domínios e adesão entre as fases. Neste trabalho foi utilizado um microscópio Phillips, modelo XL 30, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários. As amostras foram criogenicamente fraturadas e colocadas num porta-amostras de alumínio e recobertas com uma fina camada de ouro num metalizador, modelo D2 Diode Sputtering System, fabricado pela ISI (International Scientific Instruments)

4.2.5 – Microscopia Eletrônica de Transmissão [TEM]

Na microscopia eletrônica de transmissão, o feixe de elétrons passa através do material, permitindo que sejam detectadas características estruturais da amostra formando a imagem.³⁰ O corte das amostras foi feito num micrótono Crio-ultramicrotomo Leica, utilizando fluxo de nitrogênio líquido. As microscopias eletrônicas de transmissão foram obtidas num Microscópio Eletrônico de Transmissão Zeiss CEM-902.

4.2.6 – Microscopia Óptica [MO]

Foi utilizado um microscópio de transmissão com luz polarizada Olympus BX50 com sistema termostaticado CSS450 Linkan (UK), sendo utilizado o mesmo tratamento térmico para as amostras puras e das blendas, descrito para a obtenção das curvas de DSC. Ao alcançar a isoterma em 250°C, em que as amostras se encontravam completamente fundidas, foram prensadas automatizadamente, para uma espessura controlada de 1 mm.

4.2.7 – Análise Termogravimétrica [TGA]

O princípio desta técnica é a medida contínua da massa da amostra, quando submetida a um aquecimento programado em atmosfera inerte. As análises foram realizadas num aparelho TGA-50, da Shimadzu, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 600°C, com fluxo de nitrogênio de 50 mL /min.

4.2.8 – Análise Termomecânica [TMA]

O equipamento utilizado foi um TMA-50, da Shimadzu, com atmosfera de nitrogênio e temperatura constante em 25°C. Para a obtenção das curvas de tensão e deformação, foram utilizados corpos de prova com dimensões 10x3 mm e aproximadamente 0,1 mm de espessura, submetidos a uma variação de carga de 10 g/min.

4.2.9 – Ensaio de Tensão/Deformação

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos de tensão deformação uniaxial foram preparados, segundo as normas D638 da ASTM. Os ensaios foram realizados a temperatura de 25°C, com taxa de tensão de 2 polegadas por minuto, usando um sistema de teste mecânico semi-hidráulico InstronTM, modelo 8501, equipado com forças pneumáticas, fabricado pela Lloyd Instruments. A aquisição dos dados digitais foram acompanhados por um software SerieTM IX da InstronTM.

4.2.10 – Teste de Absorção de Água

A quantidade de água absorvida pelas amostras com dimensões 20x10x1 mm foram determinadas seguindo o procedimento descrito pela ASTM D-570. Neste teste, os polímeros puros e blendas, foram inicialmente secos por 24

horas em estufa a vácuo, pesadas e imersas em água destilada a 25°C por 24 horas. Após determinados períodos imersos em água, as amostras foram secas superficialmente com papel filtro e pesadas.

4.2.11 – Extração da Poliamida-6

A poliamida-6 foi extraída das blendas 70/30/00 e 60/30/10 (PP/PA6/PP-*g*-AM), utilizando-se ácido fórmico. As amostras foram colocadas em um béquer contendo ácido fórmico puro e deixadas sob agitação durante cinco dias. As amostras foram lavadas com água, até a retirada total do ácido, mediante acompanhamento do pH. Em seguida as amostras foram secas em estufa a vácuo a 50°C até a obtenção de massa constante.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

5.1 – Sistema PP/PA6

Inicialmente foram estudadas através de espectroscopia na região do infravermelho, calorimetria diferencial de varredura e microscopia eletrônica de varredura, as blendas PP/PA6, a diferentes composições com o objetivo de selecionar composições de mistura para estudos posteriores.

5.1.1 – Infravermelho

Através da análise dos espectros de infravermelho pode-se caracterizar polímeros, acompanhar a formação de produtos resultantes de reação química, ocorrência de ligações de hidrogênio ou outros tipos de interação fraca, que favorecem a miscibilidade entre componentes. Estas caracterizações podem ser feitas através de alterações nas bandas espectrais, tais como variações na intensidade, alargamento ou aparecimento de novas bandas.³¹

O espectro de infravermelho do polipropileno apresenta duas regiões características. Uma na proximidade de 3000 cm^{-1} , em que são observadas as bandas de estiramento e deformação da ligação entre os átomos de carbono e hidrogênio (C—H). Pode-se observar na Figura 05 (a) as bandas em 2920 e 2950 cm^{-1} que correspondem aos modos de estiramento simétrico e assimétrico do grupo CH_3 respectivamente. Em 1372 cm^{-1} , é observada a vibração angular simétrica que corresponde ao CH_3 . A Figura 05 (b), mostra o espectro característico da poliamida-6, com as bandas correspondentes as deformações axiais de N—H (3300 cm^{-1}), C—H alifático ($2938, 2870\text{ cm}^{-1}$), a absorção da carbonila (C=O) em 1640 cm^{-1} , características de amidas secundárias, denotada por banda da amida I e a deformação angular N—H em 1546 cm^{-1} , amida II.

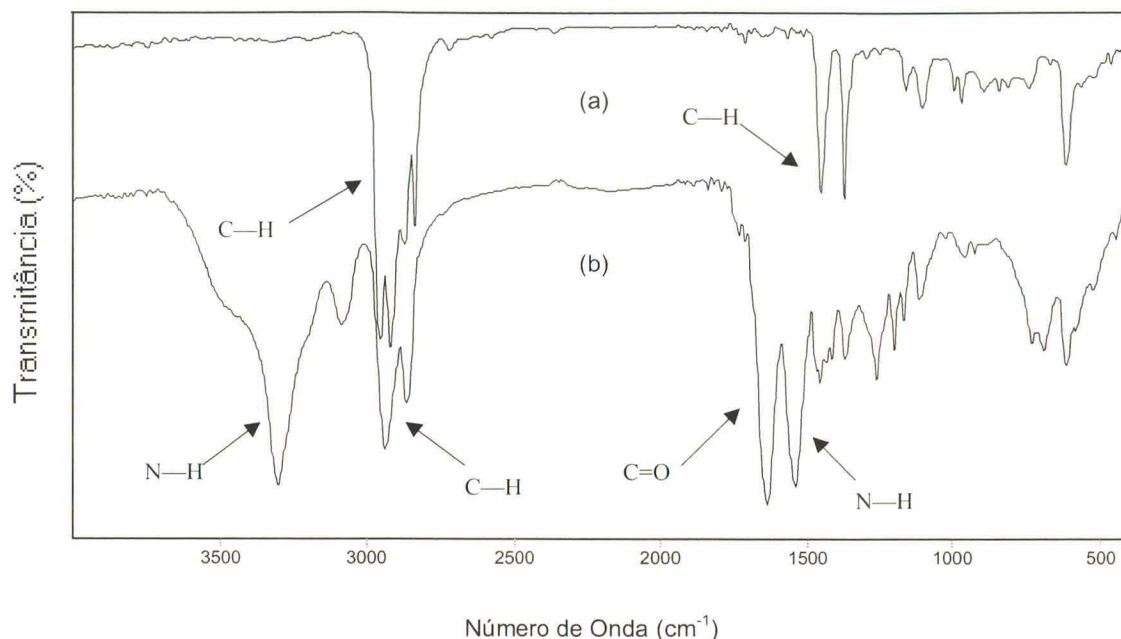


Figura 05 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para os polímeros puros: (a) PP (b) PA6.

Sotele e colaboradores¹⁴ mostraram através de espectroscopia na região do infravermelho a miscibilidade do sistema poli(óxido de etileno) [PEO]/Novolak, no qual foi observada a formação de ligação de hidrogênio entre oxigênio proveniente do grupo éter do PEO e a hidroxila do Novolak. Para o sistema PEO/Carbopol, Kanis e co-autores³², mostraram a miscibilidade do sistema através da análise das bandas características no infravermelho, dos grupos éter (PEO) e ácido carboxílico (Carbopol) observando a formação de ligação de hidrogênio.

Os espectros na região do infravermelho das blendas a diferentes composições são mostrados na Figura 06. Conforme pode-se observar ao misturar PP e PA6 as bandas características dos polímeros puros ocorrem independentes. Ou seja, sem a ocorrência de deslocamentos ou mesmo aparecimento de novas bandas, sugerindo a imiscibilidade das blendas na faixa de concentração estudada.

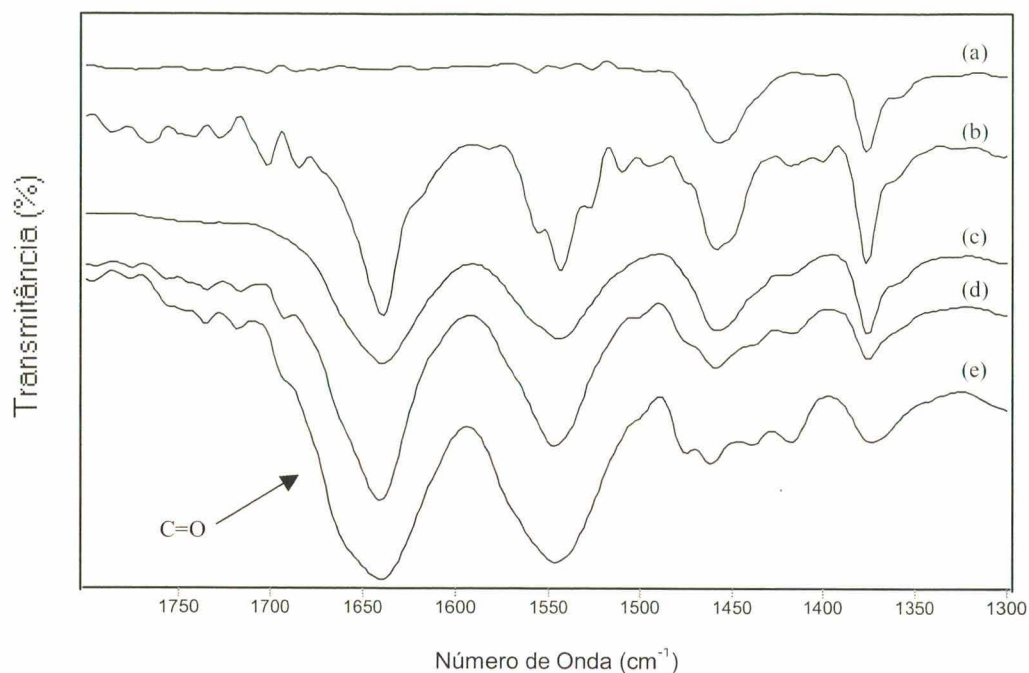


Figura 06 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para as blendas PP/PA6 (m/m) na região entre 1800 e 1300 cm⁻¹: (a) 100/00 (b) 70/30 (c) 50/50 (d) 30/70 (e) 00/100

5.1.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura

As curvas de DSC (Figura 07) obtidas para o polipropileno e poliamida-6 puros são características de materiais semicristalinos. Para o polipropileno, foram observadas, durante o aquecimento, a transição vítrea em -19°C e a temperatura de fusão em 169°C , concordantes com os valores da literatura.³³ Para a poliamida-6, durante o aquecimento, foi observado T_g , T_c e T_m de 40, 66 e 220°C respectivamente, também concordantes com a literatura.³³

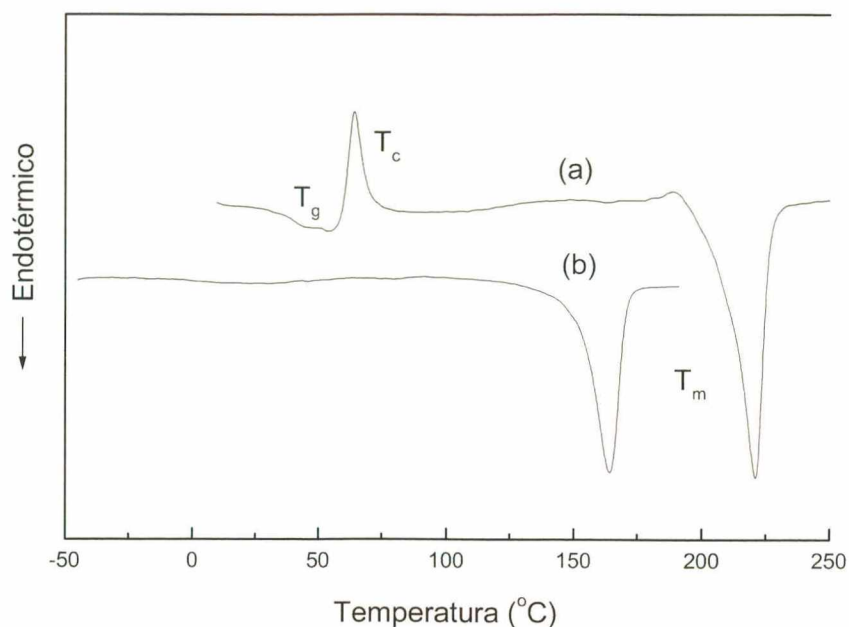


Figura 07 – Curvas de DSC para os polímeros puros: (a) PA6 e (b) PP.

Na tabela 2 são relacionadas as temperaturas das transições, determinadas experimentalmente a partir das curvas de DSC para as blendas. A obtenção de valores das temperaturas de transição da mesma ordem de grandeza que os polímeros puros, sugerem que o sistema PP/PA6 é imiscível.

Tabela 2 – Temperaturas de transição para os componentes da mistura PP/PA6 a diferentes composições, determinados a partir de experimentos de DSC

PP/PA6 (m/m)	T_m (PP) °C	T_c (PP) °C	T_m (PA6) °C	T_c (PA6) °C
100/00	169	122	-	-
80/20	168	126	222	190
70/30	167	128	225	196
50/50	166	125	226	195
30/70	166	128	224	193
20/80	167	126	223	191
00/100	-	-	221	188

Conforme mostrado no gráfico da Figura 08 , os valores experimentais das temperaturas de fusão dos componentes da mistura se mantêm os mesmos dos polímeros puros. Sugerindo que a mudança da composição de um componente em relação ao outro não modifica a conformação de cada um dos componentes na blenda, ou seja, o sistema é imiscível. Da mesma forma, Barra³⁴ mostrou a imiscibilidade do sistema poliamida-6/EPDM ao verificar que não ocorreram modificações nas transições da PA6 (T_m e T_g) e EPDM (T_g).

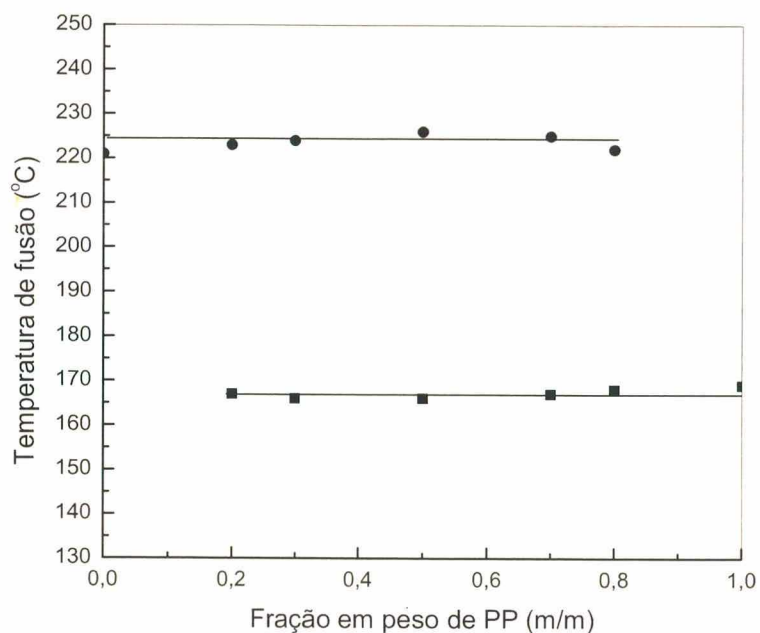


Figura 08 – Gráfico das temperaturas de fusão da (●) PA6 e (■) PP em função da fração em peso de polipropileno.

5.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 09 mostra as micrografias de microscopia eletrônica de varredura para o sistema estudado neste trabalho. Nas quais podem ser observados os domínios da fase em menor quantidade e as cavidades decorrentes do processo de preparação da amostra. Caracterizando a imiscibilidade e a fraca adesão entre as fases que ocorre provavelmente devido a diminuição da superfície de contato entre os polímeros constituintes do sistema. Ao comparar as Figuras 09 (a) e 09 (c), com composições PP/PA6, 70/30 e 30/70 (m/m), respectivamente, é importante salientar que a diferença na forma dos domínios deve-se a diminuição da viscosidade do PP com a temperatura, durante a extrusão, dificultando a dispersão da PA6 na matriz de PP.

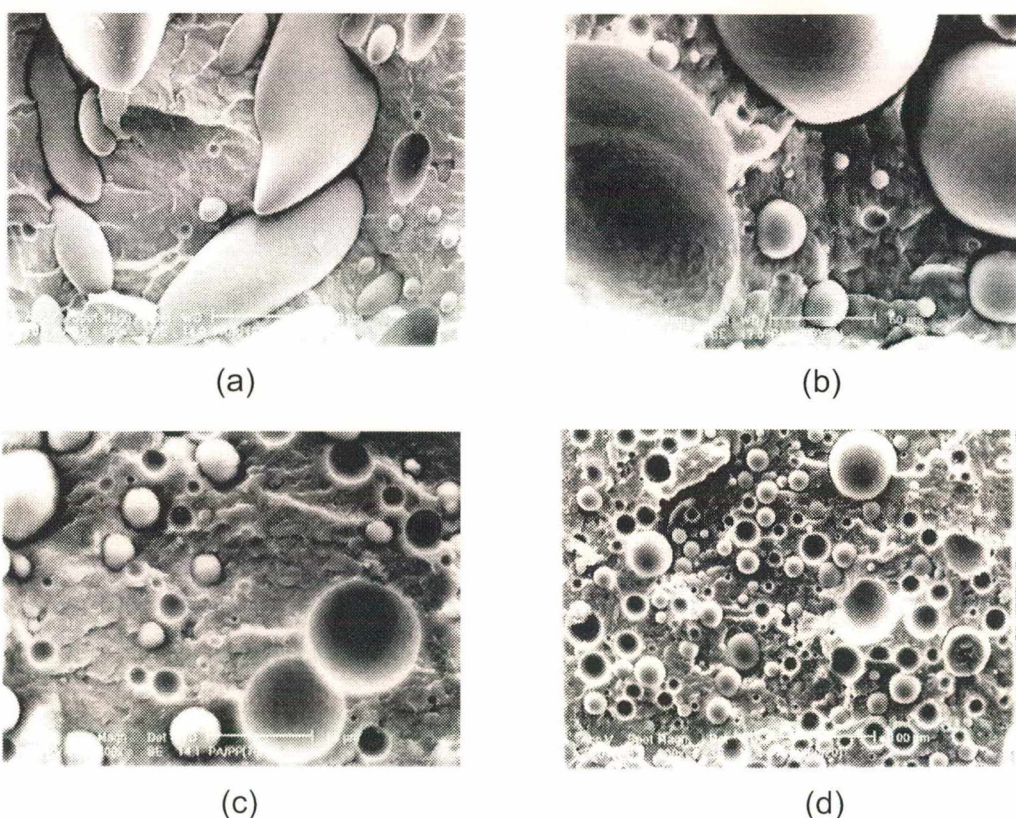


Figura 09 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do sistema binário PP/PA6 (m/m): (a) 70/30 (b) 50/50 (c) 30/70 (d) 20/80

Resultados semelhantes foram obtidos por Oliveira³⁵ que mostrou a imiscibilidade entre poliestireno e poli(etileno tereftalato) [PET] através de microscopia eletrônica de varredura, sendo possível identificar claramente as diferentes fases. Observando a morfologia das blendas PP/PET, por microscopia eletrônica de varredura, Legras e Verfaillie³⁶, caracterizaram a imiscibilidade entre os domínios destes polímeros, com fraca adesão entre as fases.

5.2 – Adição de PP-*g*-AM à blenda PP/PA6

A utilização de polímeros com adequados grupos funcionais pode permitir a formação de ligações químicas entre cadeias dos componentes constituintes das duas fases, durante o processo de extrusão das blendas. Este processo resulta em sistemas compatibilizados, cuja interface aumenta a adesão interfacial.

Em geral a morfologia de blendas poliméricas é dependente da tensão de cisalhamento durante o processo de extrusão, razão entre as viscosidades dos polímeros constituintes das blendas e principalmente a tensão interfacial entre a matriz e o componente em menor quantidade. A adição do agente compatibilizante tende a estabilizar a morfologia das blendas reduzindo o tamanho dos domínios (fase em menor quantidade) na matriz polimérica e proporcionando melhor desempenho quando submetido a esforços mecânicos.^{37,38,39}

Vários autores estudam a compatibilização de blendas poliméricas. Kitayama e co-autores⁴⁰, compatibilizaram a blenda imiscível PA6/poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), adicionando o terpolímero estireno/acrilonitrila/anidrido maleico (SANMA). Mesmo sendo SAN e SANMA miscíveis entre si, a presença de anidrido maleico no SANMA causa a reação com os grupos amino terminais da PA6 compatibilizando o sistema.

Do sistema binário PP/PA6, a blenda com composição 70/30 (m/m) apresentou domínios grandes de PA6 na matriz. Despertando o interesse na compatibilização do sistema através da adição de PP enxertado com anidrido maleico, de maneira que venha a reduzir a tensão e aumentar a adesão entre as fases.

5.2.1 – Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho (Figura 10), para o sistema PP/PA6/PP-*g*-AM mostram que não ocorrem variações nas bandas de absorção correspondentes aos grupos N—H e C=O da PA6, sugerindo a imiscibilidade do sistema.

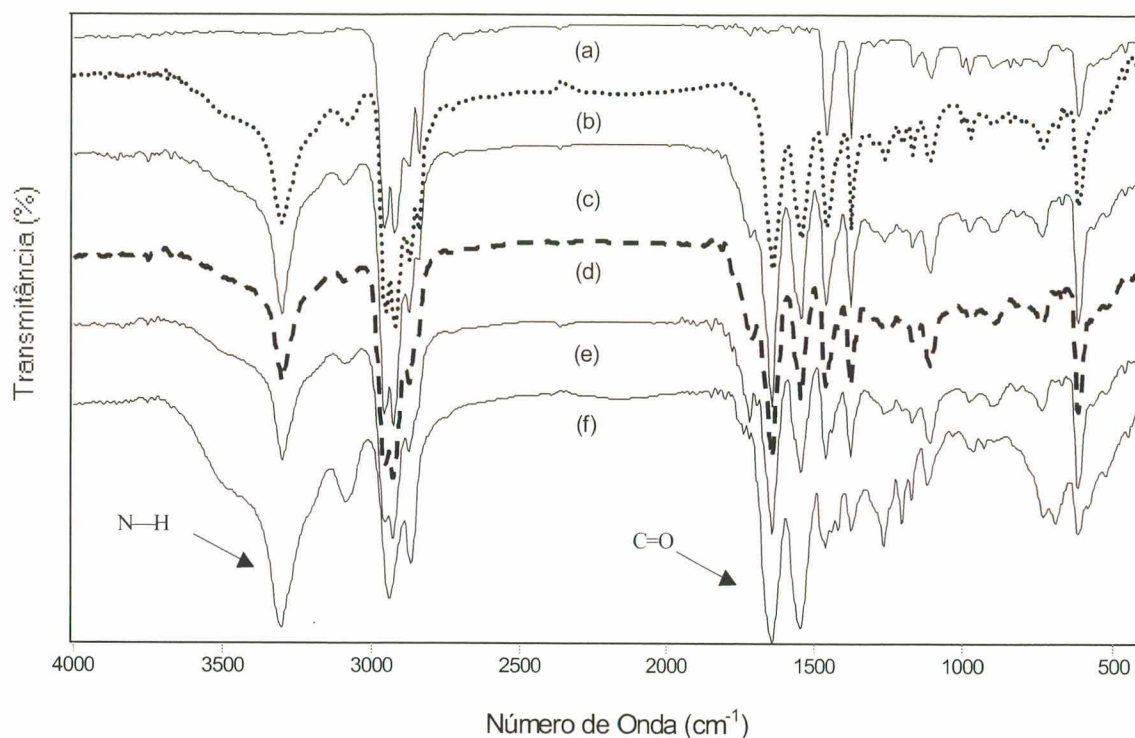


Figura 10 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier para as blendas PP/PA6/PP-*g*-AM na região entre 4000 e 1000 cm^{-1} : (a) 100/00/00; (b) 70/30/00; (c) 65/30/05 ; (d) 60/30/10 ; (e) 55/30/15 ; (f) 00/100/00.

Para que a adesão interfacial seja efetiva, a presença de PP-*g*-AM deve promover mudanças na interface. Conforme demonstrado na literatura, os sistemas que utilizam como compatibilizantes polímeros enxertados com AM e que a matriz ou a fase dispersa contenha grupos aminos, a compatibilidade é

favorecida pela formação da ligação imídica. Cita-se como exemplo a mistura entre EPDM-*g*-AM/SAN⁴¹ e EPM/PA6/EPM-*g*-AM⁴².

Para a blenda PP/PA6 compatibilizada com PP-*g*-AM, seria de esperar a formação da ligação imídica, conforme mostra o esquema de reação da Figura 11. Ocorrendo inicialmente o ataque do grupo amino ao grupo carboxílico, com formação de uma amida e posterior eliminação de moléculas de água para obtenção de imida. Este tipo de ligação pode ser caracterizado no espectro de infravermelho, na região entre 2000 e 1500 cm^{-1} . A Figura 12, mostra esta região do espectro, para as blendas não compatibilizada (a) e compatibilizada na proporção 60/30/10 (b). Pode ser observado o aparecimento de duas bandas no espectro (b) da blenda com compatibilizante. Estas bandas foram tratadas matematicamente através de deconvolução gaussiana (gráfico inserido na Figura 12), para a separação de possíveis picos sobrepostos. As bandas em 1764 cm^{-1} e 1710 cm^{-1} são atribuídas à carbonila da ligação imídica e do ácido maleico, respectivamente. Proveniente da abertura do anel do anidrido maleico pela absorção de água, indicando a formação do copolímero de interface PP-*g*-AM-co-PA6.

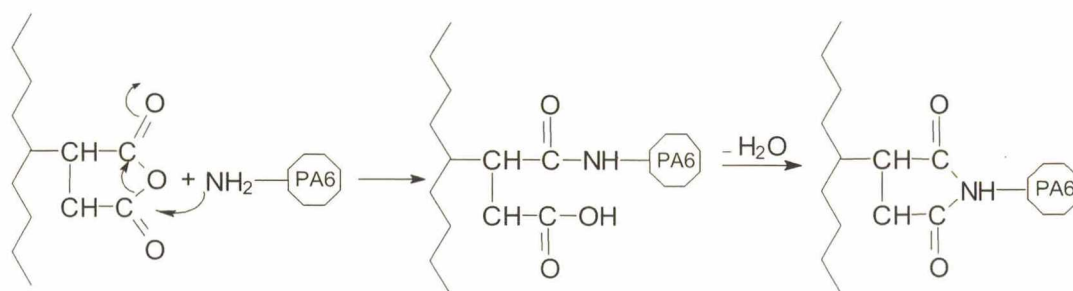


Figura 11 – Esquema de reação de formação do copolímero de interface PP-*g*-AM-co-PA6.

Os resultados obtidos concordam com as observações da literatura. Ide e Hasegawa⁴³ que estudaram o efeito da adição de anidrido maleico na mistura PP/PA6. Sugerem a formação *in situ* do copolímero PP-*g*-AM-co-PA6, através da reação dos grupos carbonílicos do anidrido maleico e aminos terminais da PA6. A ligação imídica entre os grupos anidrido maleico e amino terminais, também foi observada no sistema poli (oxi-propileno-diamina) (PEA)/PP-*g*-AM/EPDM-*g*-AM, estudado por Phan e colaboradores,⁴⁴ através de espectroscopia na região do infravermelho, avaliando as bandas de absorção da carbonila do anidrido maleico em 1859 e 1781 cm^{-1} e o aparecimento da carbonila de ligação imídica em 1703 e 1774 cm^{-1} .

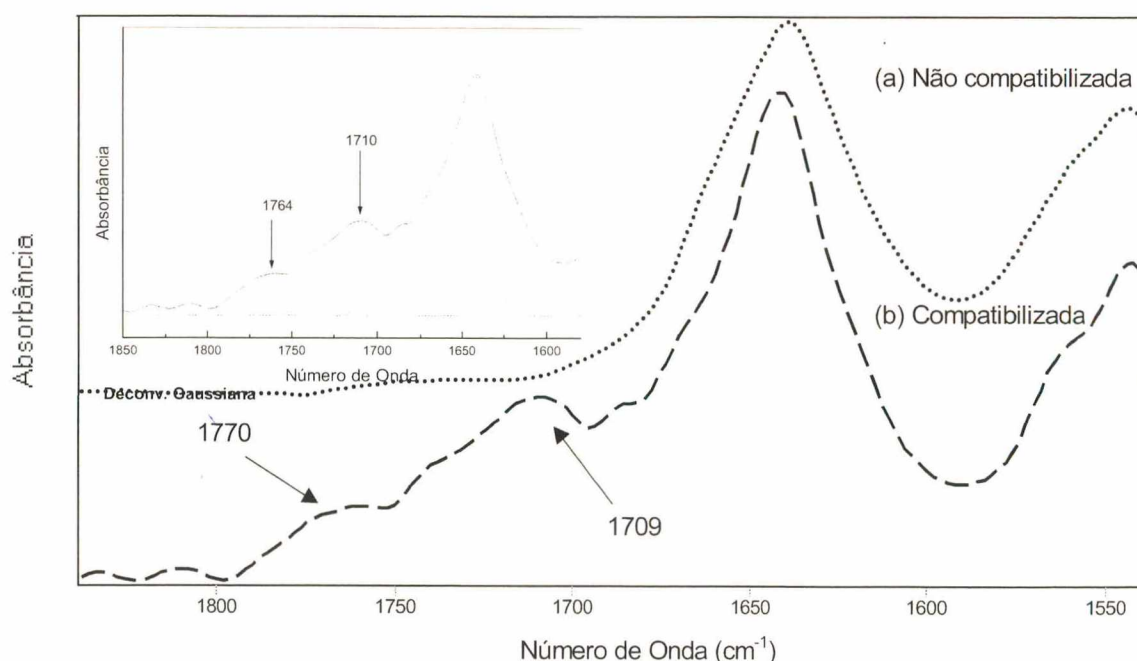


Figura 12 – Espectros de infravermelho com transformadas de Fourier na região entre 1850 e 1540 cm^{-1} para as blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (a) 70/30/00 e (b) 60/30/10. Gráfico inserido: deconvolução gaussiana do espectro de FTIR para a blenda compatibilizada da região entre 1850 e 1540 cm^{-1} .

5.2.2 – Calorimetria Diferencial de Varredura

As curvas de DSC (Figura 13) para o sistema contendo PP-*g*-AM, mostram que ocorrem duas temperaturas de fusão. Uma correspondente a PA6 em 220°C e outra em 165°C, intermediária às temperaturas de fusão do PP e PP-*g*-AM. O comportamento da transição de fase relacionada à fusão (T_m) da PA6 constituinte nas blendas compatibilizadas, se mostrou inalterado quando comparado ao comportamento apresentado pela PA6 pura, indicando a imiscibilidade entre PP/PP-*g*-AM e PA6.

O aparecimento de uma única T_m intermediária aos valores de T_m obtidos para o PP e PP-*g*-AM puros (Figura 14), indica a miscibilidade entre estes dois polímeros, sendo que a miscibilidade entre PP e PP-*g*-AM é favorecida pela pequena quantidade de AM presente na estrutura.

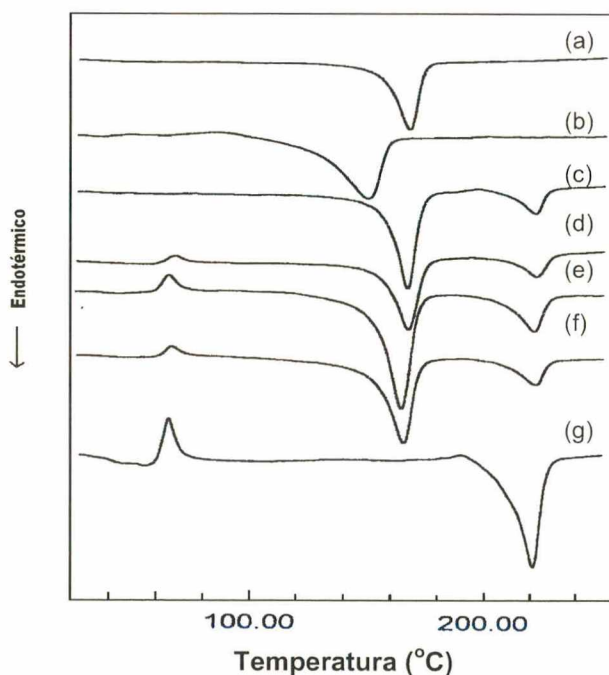


Figura 13 – Sobreposição das curvas de DSC para as blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m): (a) 100/00/00; (b) 00/00/100 ; (c) 30/70/00; (d) 30/65/05 ; (e) 30/60/10 ; (f) 30/55/15 ; (g) 00/100/00.

Baer^{45,46} sugere que a miscibilidade entre PP e PP-g-AM está relacionada com as diferenças entre a massa molar dos polímeros e com a quantidade de AM enxertado na cadeia de PP. Por outro lado, Cho e colaboradores⁴⁷, mostraram que a miscibilidade entre o PP e PP-g-AM é dependente do procedimento de cristalização. Estes autores observaram que para taxas de resfriamento de 30 a 40°C/min ocorre o aparecimento de um único pico de fusão, indicando a tendência a co-cristalização. Para taxas de resfriamento mais lentas, de 1 a 20°C/min, foram observados dois picos de fusão um referente ao PP e outro ao PP-g-AM, indicando a separação de fases e evidenciando a dependência em relação ao processo de cristalização.

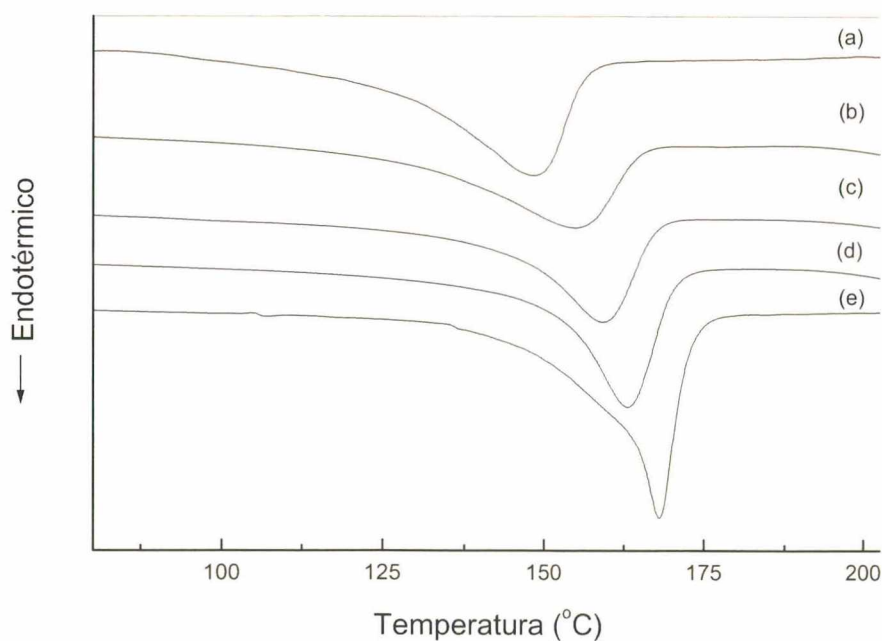
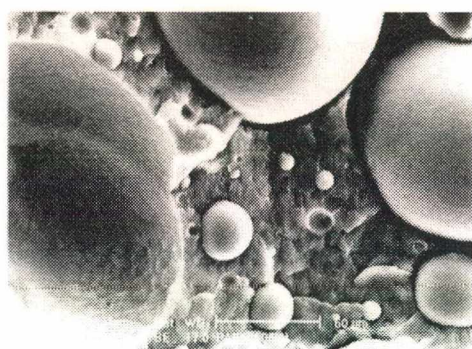


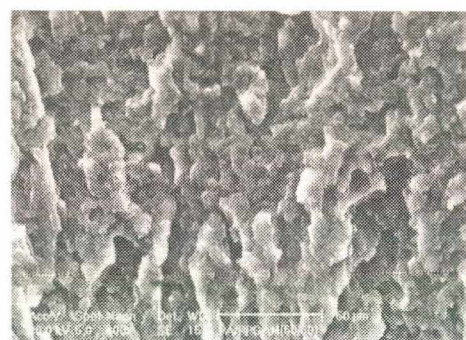
Figura 14 – Curvas de DSC para o intervalo de temperatura entre 80 e 200°C, para as blendas PP/PA6/PP-g-AM (m/m): (a) 00/00/100, (b) 55/30/15, (c) 60/30/10, (d) 65/30/05 e (e) 100/00/00

5.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

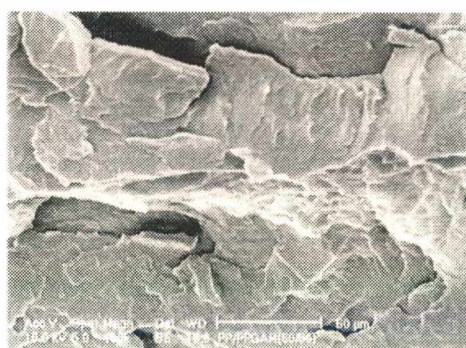
A Figura 15, mostra as micrografias das misturas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m), na micrografia (a) (50/50/00) a falta de adesão entre os polímeros é evidenciada pelos vazios de arrancamento de uma das fases e pelas microcavidades entre os polímeros. Na Figura 15b (00/50/50) observam-se alterações na morfologia, ocorrendo a redução dos domínios devido a formação do copolímero de interface sugerindo mudanças na interface. Entretanto em (c) (50/00/50) verifica-se que a mistura entre PP/PP-*g*-AM, mantém a textura da morfologia observada para o PP puro, sugerindo a miscibilidade entre PP/PP-*g*-AM concordando com os resultados de DSC.



(a)



(b)



(c)

Figura 15 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura do sistema PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m): (a) 50/50/00 (b) 00/50/50 (c) 50/00/50.

A interface entre PP enxertado com anidrido e PA6 foi estudada por Hosoda e colaboradores⁴⁸, que mostraram o aumento da adesão entre os polímeros através de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. As micrografias da Figura 16, mostram a estabilização da morfologia que ocorre devido a adição do agente compatibilizante. Comparando as micrografias das blendas, Figura 16 (a) sem compatibilizante com as Figuras 16 (b), (c) e (d) compatibilizadas, observa-se a redução nos domínios de PA6 que está relacionada com a formação do copolímero na interface PP-g-AM-co-PA6, através da reação entre os grupos amino terminais (N-H) da PA6 e grupamentos carbonílicos (C=O) do AM enxertado na cadeia da PA6.

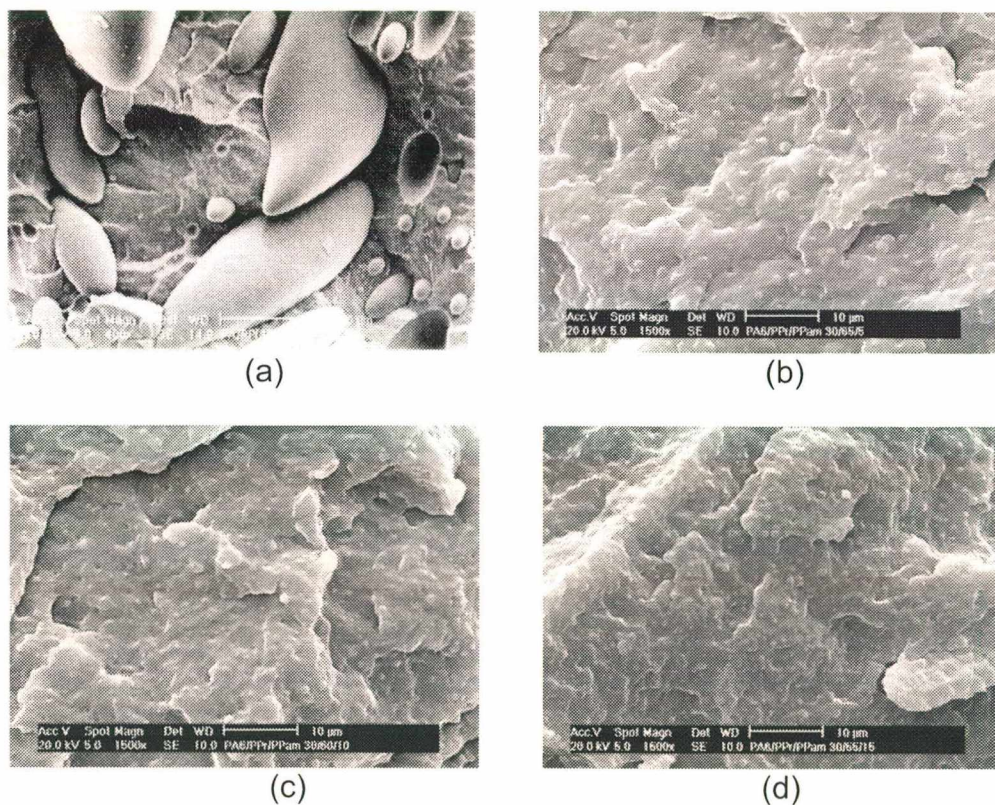


Figura 16 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das superfícies criogenicamente fraturadas do sistema PP/PA6/PP-g-AM (m/m): (a) 70/30/00 (b) 65/30/05 (c) 60/30/10 e (d) 55/30/15.

5.2.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na última década muitos trabalhos utilizaram a técnica de microscopia eletrônica de transmissão para caracterizar a interface de sistemas poliméricos. Pode ser citado, por exemplo, a formação de partículas - *core-shell*⁴⁹, a compatibilização da blenda PA6/ABS com SMA variando as quantidades de AM presentes no sistema⁵⁰, PA6/SEBS-*g*-AM⁵¹, PA6/PP/EPR-*g*-AM e PA6/PP/SEBS-*g*-AM⁵². Recentemente, Wilkinson e colaboradores⁵³, mostraram através de microscopia eletrônica de transmissão que a pobre adesão entre PP/PA6 é melhorada através da adição de SEBS-*g*-AM, que encapsula as partículas de PA6 reduzindo a tensão interfacial entre PP e PA6.

Na Figura 17 (a), podem ser observados esferulitos de PP compondo a matriz e uma esfera de aproximadamente 6 μm referente a PA6. Na Figura 17 (b), a micrografia apresenta um aumento de 12000 vezes, o que permite observar domínios de PA6 (pontos claros com aproximadamente 0,5 μm) envoltos por uma fina camada preta, copolímero de interface PP-*g*-AM-co-PA6 e em tons cinza a matriz de PP. Destacando a importância da microscopia eletrônica de transmissão, possibilitando a caracterização da presença de interface, sugerida pelas demais técnicas (FTIR, DSC e MEV). Indicando a formação do copolímero de interface PP-*g*-AM-co-PA6. Através da análise de microscopia eletrônica de transmissão pode-se observar a fina camada que envolve as partículas de PA6 nas blendas compatibilizadas, bem como a redução do diâmetro dos domínios da fase dispersa.

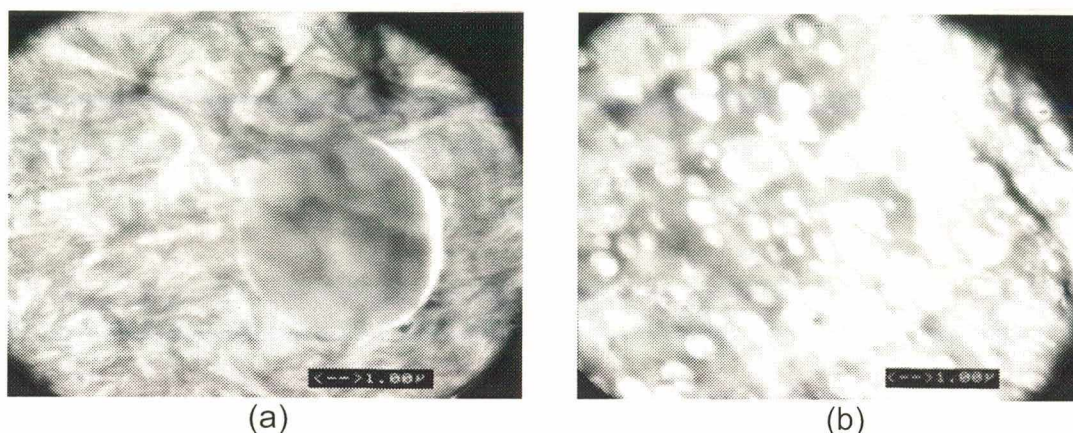


Figura 17 – Microscopia de transmissão eletrônica das blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m): (a) 70/30/00 e (b) 60/30/10.

5.3 – Caracterização do copolímero de interface

5.3.1 – Extração da fase dispersa (PA6) com ácido fórmico

Com o intuito de caracterizar a formação do copolímero de interface, foi retirada a fase contendo PA6 com ácido fórmico. No espectro de infravermelho da blenda 70/30/00 (m/m), Figura 18 (a), pode-se observar a banda de absorção forte correspondente ao CH_3 em 1372 cm^{-1} (PP). E a ausência das absorções características da PA6, C=O e N—H (1640 e 3300 cm^{-1} respectivamente), evidenciando a eficiência da extração da PA6 e a pobre adesão entre PP e PA6. No entanto, o espectro de infravermelho da blenda 60/30/10 (Figura 18 (b)), apresenta as bandas de absorção, C=O e N—H características da PA6. Indicando a presença do copolímero PP-*g*-AM-co-PA6, uma vez que o mesmo é insolúvel em ácido fórmico.

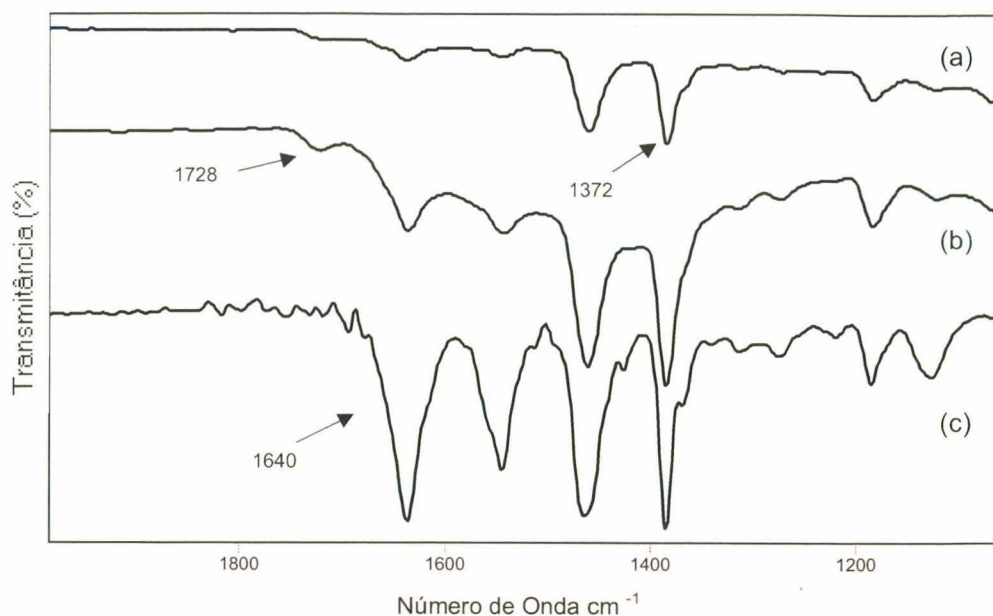


Figura 18 – Espectro na região do infravermelho das blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m): (a) 70/30/00 (b) 60/30/10 submetidas a extração da fase dispersa com ácido fórmico e (c) 60/30/10 sem extração da fase dispersa.

Corroborando com as análises de infravermelho, nas curvas de DSC (Figura 19), observa-se que a blenda binária, 70/30, mostra somente a T_m do PP indicando a dissolução completa da PA6. Entretanto na Figura 19 (b), mantidas as mesmas condições de extração da fase dispersa (PA6), são observados os picos de fusão do PP e da PA6 (em 165 e 220°C, respectivamente), indicando a formação do copolímero PP-*g*-AM/PA6 insolúvel em ácido fórmico.

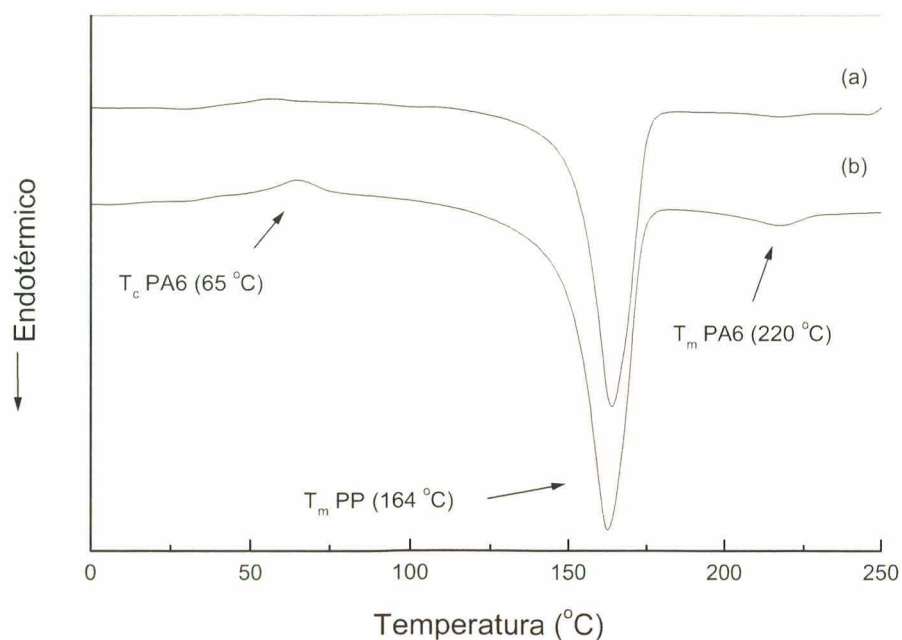


Figura 19 – Curvas de DSC das blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m): (a) 70/30/00 (b) 60/30/10 submetidas a extração da fase dispersa com ácido fórmico.

Estudos de FTIR, DSC e MEV mostram que a adição de PP-*g*-AM compatibiliza a interface entre as fases (PP e PA6) e ao mesmo tempo, a adesão entre as fases é aumentada diminuindo o tamanho da fase dispersa. No entanto, é muito difícil observar estas mudanças na morfologia diretamente na superfície fraturada. Extraindo a fase dispersa das blendas do sistema binário ocorre a completa dissolução da fase composta por PA6. Segundo, resultados de FTIR e DSC, para a blenda compatibilizada a PA6 não é completamente dissolvida. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras após a extração da PA6 com ácido fórmico são mostradas na Figura 20. Comparando as micrografias das Figuras 20 (a) sem PP-*g*-AM e (b) com compatibilizante, têm-se evidente redução no diâmetro dos domínios. Esta redução pode estar associada a formação do copolímero de interface concordando com a análise dos resultados das demais técnicas.

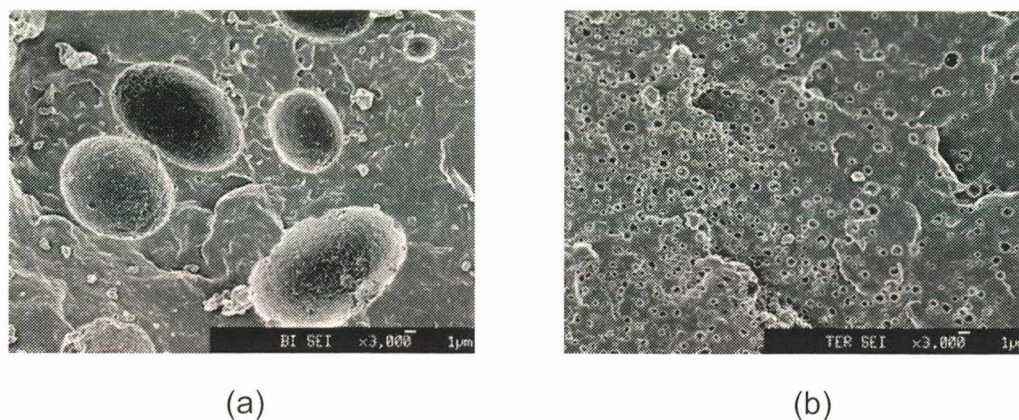


Figura 20 – Microscopias de MEV para as superfícies criogenicamente fraturadas das blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m) : (a) 70/30/00 (b) 60/30/10 após extração da PA6 com ácido fórmico.

As blendas em que o PP foi substituído por PPr, apresentaram o mesmo comportamento quanto a imiscibilidade e a formação do copolímero de interface.

5.4 – Cristalização

Para o sistema utilizando PP pós-consumo [PPr], foi estudado o comportamento das curvas de cristalização. Com o intuito de relacionar o grau de cristalinidade e as propriedades macroscópicas.

5.4.1 – Comportamento das Curvas de Resfriamento – DSC

A partir das curvas de resfriamento de DSC para a mistura binária, sem compatibilizante, foram observados dois picos de cristalização que ocorrem nas mesmas temperaturas dos polímeros puros. Porém com a adição de agente compatibilizante, PP-*g*-AM, são observadas mudanças na curva de cristalização.

A Figura 21 mostra as curvas de resfriamento para as blendas, observam-se na curva (a) dois picos distintos referentes a cristalização da PA6 e PP, em (b) com a adição de 10% de PP-*g*-AM, o pico da cristalização da PA6 diminui significativamente. Nas curvas (c) e (d), que correspondem a adição de 20 e 35% de PP-*g*-AM, respectivamente, não é observado o pico de cristalização da PA6 (190°C). Devido provavelmente a um deslocamento deste pico para temperaturas próximas a 120°C (temperatura de cristalização do PP). Pois a soma dos valores correspondentes à variação de entalpia de fusão da PA6 e PP (tabela 3) são da mesma ordem de grandeza dos valores da variação de entalpia do processo de cristalização. Este deslocamento da temperatura de cristalização da PA6 sugere a ocorrência da adesão interfacial entre os componentes da mistura, com alteração do arranjo do componente semicristalino. Lee e Yang³⁸ obtiveram comportamento similar, para as blendas PP/PA6 com 2,5% de PP-*g*-AM, preparadas em duas etapas de extrusão, misturando inicialmente PP e PP-*g*-AM e na seqüência a mistura PP/PP-*g*-AM com PA6. Segundo os autores a T_c da PA6 é deslocada para temperatura de aproximadamente 120°C, correspondente a T_c do PP. Devido a forte adesão interfacial que ocorre entre os componentes, com a adição do agente compatibilizante. Piękowski e colaboradores⁵⁴ observaram que ao modificarem a PA com n-octil éter de glicila, verificaram que o mesmo atua como compatibilizante do sistema PA/PP alterando a cinética de cristalização da PA. Para o sistema PP/PP-MA/PA12, Tang e colaboradores⁵⁵ mostraram que variações no processo como o aumento do tempo de mistura, recozimento ou compatibilização das blendas modificam o comportamento da cristalização dos componentes da mistura.

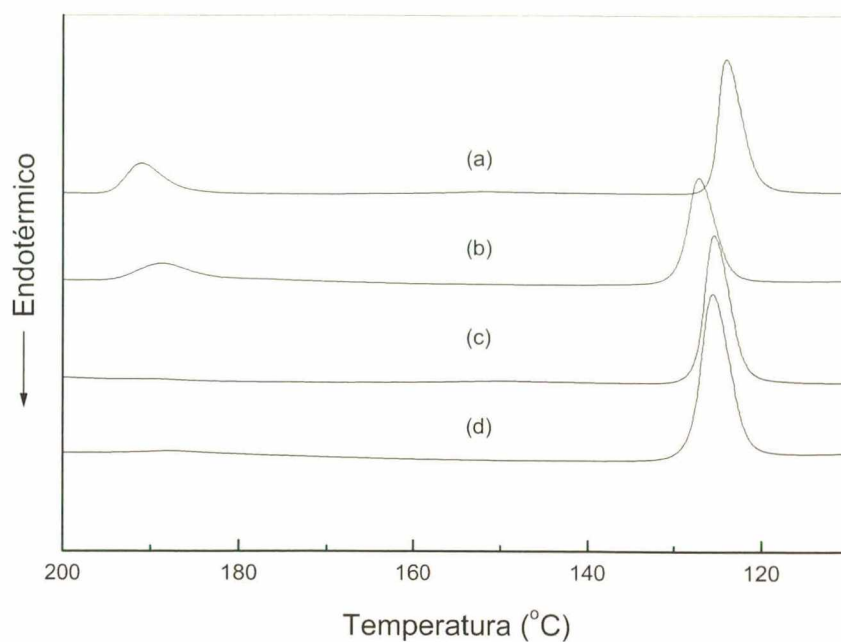


Figura 21 – Termogramas de resfriamento para as blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m): (a) 70/30/00, (b) 60/30/10 (0,04%AM), (c) 50/30/20 (0,08%AM) e (d) 35/30/35 (0,14% AM).

Tabela 3 – Valores da variação de entalpia de fusão e de cristalização e temperaturas de cristalização para o sistema PP/PA6/PP-*g*-AM:

PP/PA6/PP- <i>g</i> -AM (m/m)	ΔH_f PP (J/g)	ΔH_f PA6 (J/g)	T_c PP (°C)	T_c PA6 (°C)	ΔH_c PP (J/g)	ΔH_c PA6 (J/g)
70/30/00	65	16	124	191	73	13
60/30/10	69	48	126	189	17	1
50/30/20	65	17	125	-	82	-
35/30/35	62	16	126	-	78	-

5.4.2 – Microscopia Óptica

A Figura 22 mostra as micrografias de microscopia de transmissão com luz polarizada para o sistema PPr/PA6/PP-*g*-AM. Na micrografia do sistema PPr/PA6 (Figura 22 (a)) pode-se observar a separação de fases que ocorre nesta mistura, devido a falta de adesão entre as fases, podendo ser observados os esferulitos de PPr e da PA6 distintamente, indicados na Figura. Para os sistemas com PP-*g*-AM (Figuras 22 (b)) ocorreu estabilização na morfologia, em que há uma aumento da uniformidade dos esferulitos em que a adição do PP-*g*-AM inibiu a separação de fases. Sugerindo a co-cristalização, em concordância com os resultados de DSC. Neste trabalho, ao utilizar polipropileno pós-consumo ocorreram pequenas distorções na formação dos esferulitos, que provavelmente se devem aos tratamentos térmicos aos quais o PPr foi submetido. Wong e Mai^{56,57} também observaram para o sistema poliamida6,6/polipropileno por microscopia óptica separação de fases, observando esferulitos distintos para a poliamida6,6 e polipropileno, após a adição de compatibilizante, SEBS-AM, observaram maior uniformidade nas micrografias obtidas, refletindo em melhora na resposta mecânica do sistema.

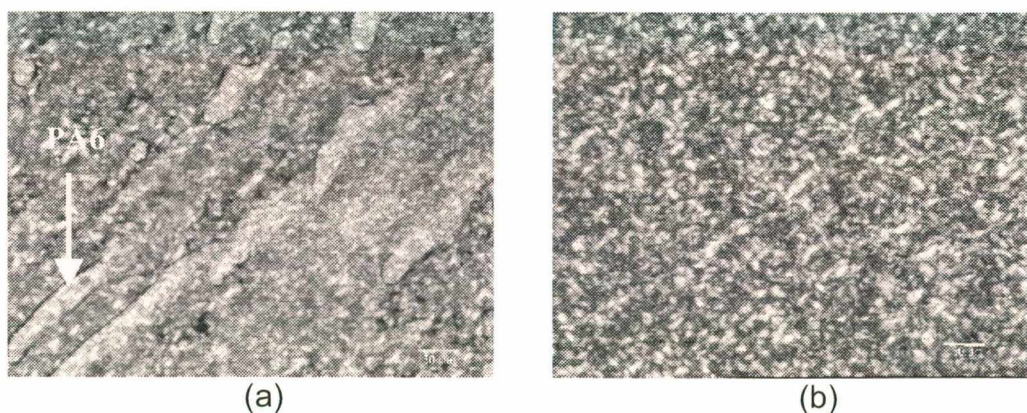


Figura 22 – Micrografias de microscopia de transmissão de luz polarizada. PPr/PA6/PP-*g*-AM, (m/m): (a) 70/30/00 (b) 60/30/10

5.4.3 – Determinação do Grau de Cristalinidade

Os polímeros constituintes da blenda (PP/PA6/PP-g-AM) são semicristalinos e através de variações no processo de extrusão e quantidades de agente compatibilizante utilizado, podem ser observadas alterações no grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade pode ser calculado a partir dos valores de variação entalpia de fusão dos polímeros, relacionando a variação de entalpia de fusão do componente semicristalino na blenda com a variação de entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, multiplicado por sua fração em peso no sistema, segundo a equação 3.⁵⁸

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 w_1} 100 \quad (3)$$

onde,

X_c = Grau de cristalinidade

ΔH_f = Variação de entalpia de fusão do componente semicristalino na blenda

ΔH_f^0 = Variação de entalpia de fusão do polímero totalmente cristalino

w_1 = Fração em peso do polímero

Alterações na cristalinidade dos materiais estão relacionadas às propriedades mecânicas do sistema. A avaliação do grau de cristalinidade das amostras pode ser relacionada à respostas do sistema quando solicitado mecanicamente. Conforme indica a literatura, a adição de negro de fumo ao PP⁵⁹ altera o mecanismo de nucleação e crescimento dos esferulitos e aumenta a resistência ao impacto do PP, justificando o interesse na obtenção do grau de cristalinidade das blendas em que o PP foi substituído por polipropileno pós-consumo (PPr). Uma vez que, a utilização de PPr tem como objetivo a obtenção de um método viável para reciclar PP através de blendas poliméricas.

Tomando-se o valor da entalpia de fusão da literatura para o PP totalmente cristalino como igual a 207 J/g⁶⁰ e o valor experimental obtido através da curva de DSC para o PPr como igual a 86,9 J/g, através da equação 3, obteve-se 42% de cristalinidade. O PP não reciclado apresentou entalpia de fusão de 104 J/g,

que corresponde a 50% de cristalinidade. A partir da tabela 4 foi obtido o gráfico da Figura 23 que mostra o grau de cristalinidade experimental calculado através da equação 3 em função da proporção em massa de PP-g-AM. Através dos dados de calorimetria diferencial de varredura pode-se, inicialmente, observar um aumento no grau de cristalinidade do PPr nas blendas em relação ao PPr puro a medida em que se aumenta a quantidade de PP-g-AM. A partir 50% de PP-g-AM (ou 0,2% de AM) em massa, o grau de cristalinidade no sistema é inferior ao PPr. Possivelmente este decréscimo no grau de cristalinidade se deve a formação de ligações cruzadas.

Tabela 4: Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade do PPr e PPr nas blendas.

PPr/PA6/PP-g-AM	T_m (°C)	$\Delta H_f/w_1$ (J/g)	X_c (%)
100/00/00	166	86,9	42,0
65/30/05	165	106,3	51,3
60/30/10	164	98,4	47,6
55/30/15	164	95,4	46,1
50/30/20	164	92,6	44,7
35/30/35	164	88,4	42,8
20/30/50	159	82,9	40,0
10/30/60	155	77,1	37,3

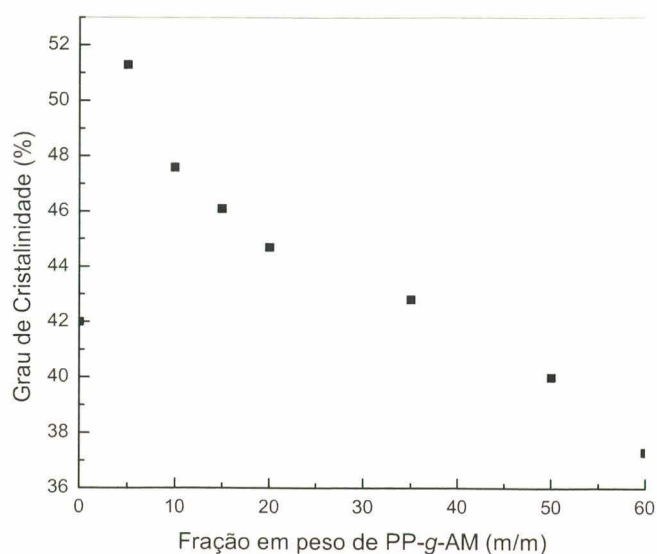


Figura 23 – Gráfico do grau de cristalinidade do PPr em função da fração em peso de PP-g-AM.

Da mesma forma foram calculados os valores de grau de cristalinidade da PA6 pura e PA6 nas blendas (tabela 5), a partir da variação de entalpia de fusão para a poliamida-6 totalmente cristalina igual a 204,8 J/g⁶⁰. Obtendo-se para a PA6 pura X_c de 32%, no gráfico da Figura 24 observa-se que o comportamento do grau de cristalinidade da PA6. Conforme foi observado nas curvas de resfriamento, (Figura 21); a compatibilização do sistema reduz a temperatura de cristalização da PA6, ou seja ocorre a co-cristalização da PA6 na temperatura de cristalização do PP, ocorrendo a cristalização simultânea do PP e PA6, favorecendo o aumento no grau de cristalinidade do PPr e PA6 nas blendas em relação aos componentes puros. Outro ponto que pode colaborar com o aumento na cristalinidade é o fato de ter sido utilizado PP pós-consumo para a obtenção das blendas e os tratamentos térmicos aos quais o PPr foi submetido, podem fazer com que ocorram cisões, que diminuem o tamanho das cadeias propiciando um aumento no grau de cristalinidade do PPr. Jafari e Gupta⁶¹ em seus estudos do comportamento cristalino do PP na blenda binária PP/PA6, observaram uma diminuição no grau de cristalinidade do PP, que segundo os autores ocorre

durante o resfriamento das blendas em que a PA6 cristaliza primeiro, impedindo a cristalização normal do PP.

Tabela 5: Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade da PA6 e PA6 nas blendas.

PPr/PA6/PP-g-AM	T_m (°C)	$\Delta H_f/w_1$ (J/g)	X_c (%)
00/100/00	220	62,6	30,6
65/30/05	221	71,7	34,9
60/30/10	221	56,7	27,7
55/30/15	221	53,3	26,1
50/30/20	221	57,0	27,8
35/30/35	220	52,0	25,4
20/30/50	220	61,3	29,9
10/30/60	220	71,7	35,0

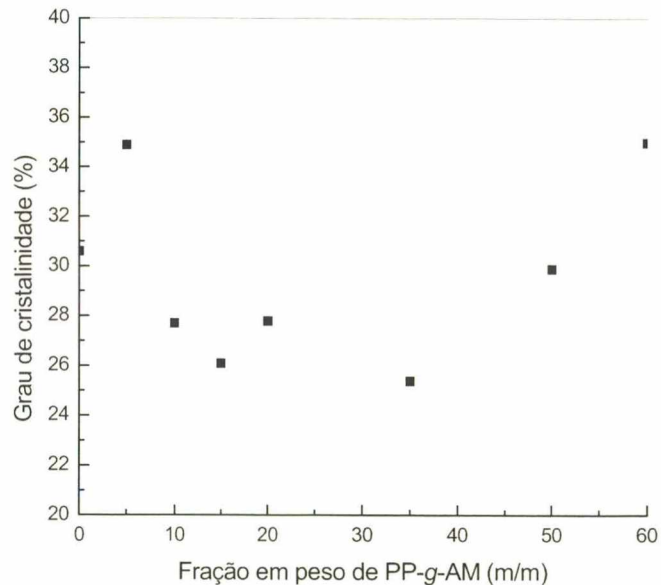


Figura 24 – Gráfico do grau de cristalinidade da PA6 em função da fração em peso de PP-g-AM.

5.5 – Comportamento Mecânico

5.5.1 – Ensaio de Tensão/Deformação

A Figura 25 mostra o gráfico de tensão e deformação para as blendas do sistema PP/PA6/PP-*g*-AM, no qual a (30/60/10) apresenta maior tenacidade e tensão de ruptura em relação aos componentes puros e blendas não compatibilizadas. Devido a boa adesão interfacial entre os componentes do sistema, concordando com a análise dos resultados dos demais métodos estudados. A análise mecânica de tensão e deformação para o sistema PP/PA6/PP-*g*-AM mostrou que a adição de pequenas quantidades de PP-*g*-AM ao sistema PA6/PP melhora significativamente a resistência a deformação da blenda em relação ao PP e PA6 puros.

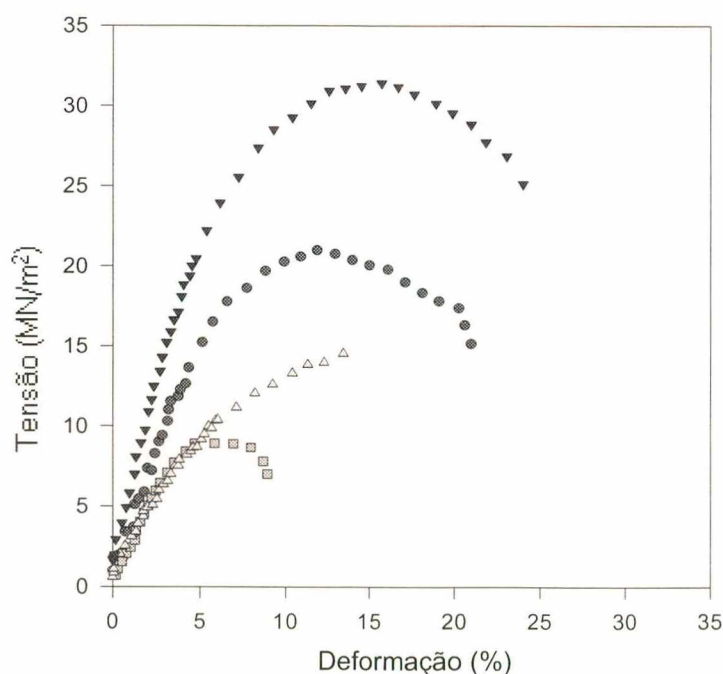


Figura 25 – Gráfico dos ensaios de tração, para as blendas PP/PA6/PP-*g*-AM (m/m): (●) 100/00/00, (▼) 60/30/10, (▲) 70/30/00 e (■) 30/70/00

5.5.2 – Análise Termomecânica

Conforme mostra o gráfico da Figura 26, a medida que a quantidade de PP-*g*-AM é aumentada no sistema tem-se um aumento no módulo de Young, obtendo-se um material menos duro. O PPr puro apresentou grau de cristalinidade na faixa de 42% e nas blendas observou-se que ao acrescentar o agente compatibilizante, numa quantidade de 5%, houve um acréscimo no grau de cristalinidade do PP para 50%. A medida que se aumentou a proporção de PP-*g*-AM o grau de cristalinidade reduziu lentamente até $\approx 37\%$ (PP/PA6/PP-*g*-AM, 60/30/10). Esta diminuição no módulo de Young e na cristalinidade sugere a obtenção de materiais mais dúcteis, através da adesão interfacial entre PP/PA6, que ao aumentar a fração em peso do agente compatibilizante ($\approx 60\%$) podendo levar a formação de ligações cruzadas entre os componentes da blenda. Comportamento similar foi observado por González-Montiel e colaboradores⁶² ao estudarem a compatibilização das blendas PP/PA6 com EPR-AM.

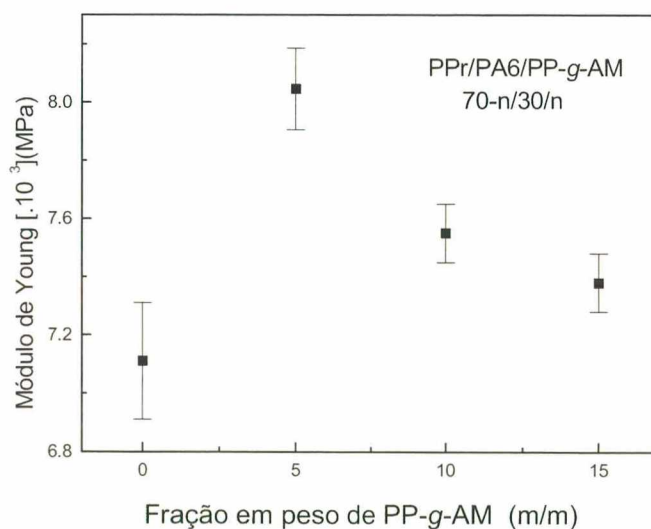


Figura 26 – Módulo de Young em função da fração em peso de PP-*g*-AM na blenda PPr/PA6/PP-*g*-AM, a quantidade de poliamida-6 foi mantida constante em 30%.

5.6 – Estabilidade

5.6.1 – Absorção de Água

As poliamidas possuem uma forte tendência a absorverem umidade. A água absorvida atua como agente plastificante das poliamidas e afeta suas propriedades térmicas e mecânicas.⁶³ Observou-se a tendência a estabilização da absorção da água em 30 dias e a hidrofobicidade do PP durante o período de estudo, sendo a PA6 responsável pela absorção de água das blendas na faixa de concentração verificada. A quantidade de água absorvida pelas blendas foi levemente superior aos valores esperados pelo equilíbrio de absorção de água da PA6 presente em cada composição. Este leve excesso de água absorvida se deve provavelmente ao acúmulo de água nos microcanais que separam as fases, vistos nas micrografias de MEV (Figura 09). Ao adicionar o agente compatibilizante, foi observado uma redução significativa da absorção de água nas blendas compatibilizadas quando comparadas a composição sem agente compatibilizante, Figura 27. A formação do copolímero PP-*g*-AM-co-PA6, reduz a quantidade de grupos amino livres diminuindo a capacidade de absorção de água. Além de que no sistema compatibilizado, não foram observados microcanais entre os polímeros, que no caso do sistema binário serviam para acúmulo de água, aumentando a absorção de água no sistema. Portanto, a adição de PP-*g*-AM, promove estabilidade no sistema, reduzindo a absorção de água.

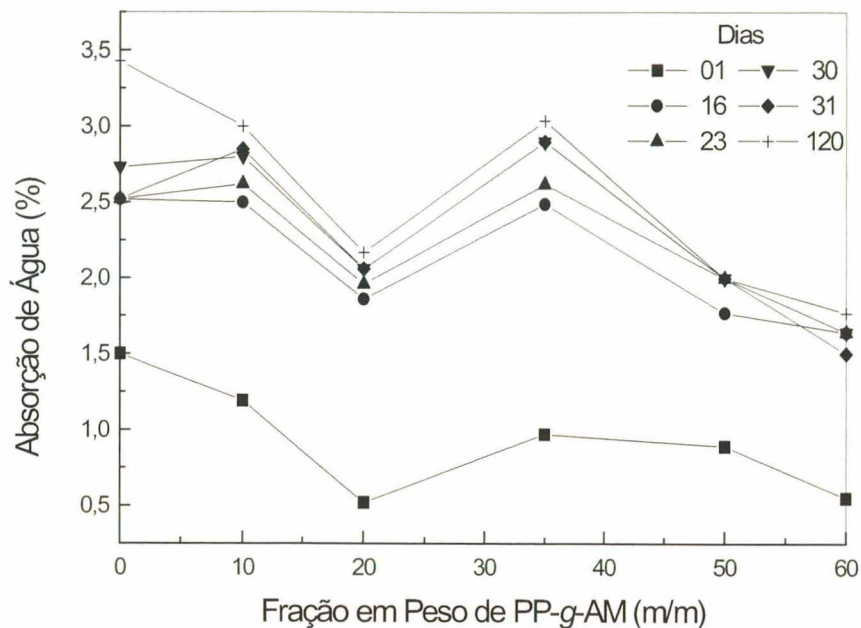


Figura 27 – Gráfico da absorção de água do sistema PP/PA6/PP-g-AM, em que as frações em peso correspondem : 70-n/30/n, onde n = fração em peso de PP-g-AM, (m/m).

5.6.2 – Análise Termogravimétrica

A Figura 28, mostra a sobreposição das derivadas das curvas de TGA obtidas para o sistema PPr/PA6/PP-g-AM, nas quais, pode-se observar um único estágio de decomposição térmica, em que a adição de PP-g-AM aumenta a temperatura de degradação em até 23°C. Sugerindo que a compatibilização promove um aumento na estabilidade térmica do sistema. Comportamento similar foi observado por George e colaboradores⁶⁴ em que a temperatura de degradação térmica da blenda PP/borracha nitrílica aumentou em relação ao PP puro, quando da adição do agente compatibilizante.

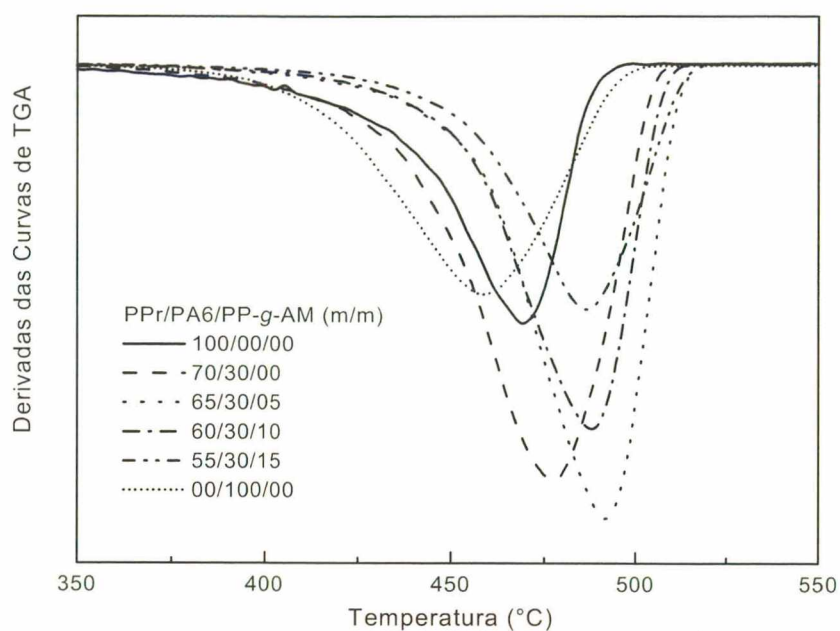


Figura 28 – Derivadas primeiras das curvas de TGA para o sistema PPr/PA6/PP-g-AM

As curvas de DrTGA foram tratadas pelo método de Freeman-Carroll⁶⁵ (Figura 29(a) e (b)), para avaliar o processo de degradação térmica do sistema. Para a curva de TGA da PA6 tratada através do método de Freeman-Carroll (equação 4) obteve-se uma única inclinação, Figura 29 (a). Indicando a ocorrência de um único processo de decomposição térmica, com uma cinética de primeira ordem. O valor relativamente baixo de energia de ativação ($224,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) relacionado a este processo pode indicar que a degradação se deu através cisões homolíticas na cadeia macromolecular. Para o PPr observaram-se duas inclinações, Figura 29 (b), que indicam a ocorrência de dois processos de decomposição térmica distintos, (I e II), com energias de ativação (E_a) de $200,8$ e $332,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente. Esta mudança de inclinação, e consequentemente variação de energia de ativação, durante a decomposição da amostra pode indicar que houve uma mudança no mecanismo de decomposição térmica, ou uma mudança de etapa predominante nesta cinética de decomposição

ou ainda uma mudança de espécies que se degradavam, através de rearranjos ocorridos neste processo.

Para a blenda PPr/PA6 observou-se um pequeno aumento na energia de ativação no primeiro processo de decomposição (I) e uma diminuição significativa nos valores para a segunda etapa de decomposição (II). Este comportamento sugere que a PA6 interfere na cinética de decomposição do PPr e vice-versa, provavelmente através de interações ou competições entre os produtos de decomposição de ambos os polímeros. A adição de PP-g-AM a blenda binária provocou um aumento na energia de ativação relativo ao primeiro processo de degradação, melhorando desta forma a estabilidade térmica da blenda (Figura 30). O PP-g-AM também promoveu um aumento na segunda energia de ativação mas de forma menos acentuada. Este comportamento se deve provavelmente a formação de ligações covalentes entre o PP-g-AM e a PA6, através dos grupos anidrido maleico e grupos amino terminais respectivamente. Shimasaki e co-autores⁶⁶, mostraram que a mistura de melamina com PP ou PA6, tem efeitos diferentes na estabilização térmica, com PA6 há um aumento da e energia de ativação, porém com PP ocorre uma diminuição.

$$\ln \left[\frac{(-DTGA)}{TGA} \right] = E_a \left(\frac{-1}{RT} \right) + \ln A \quad (4)$$

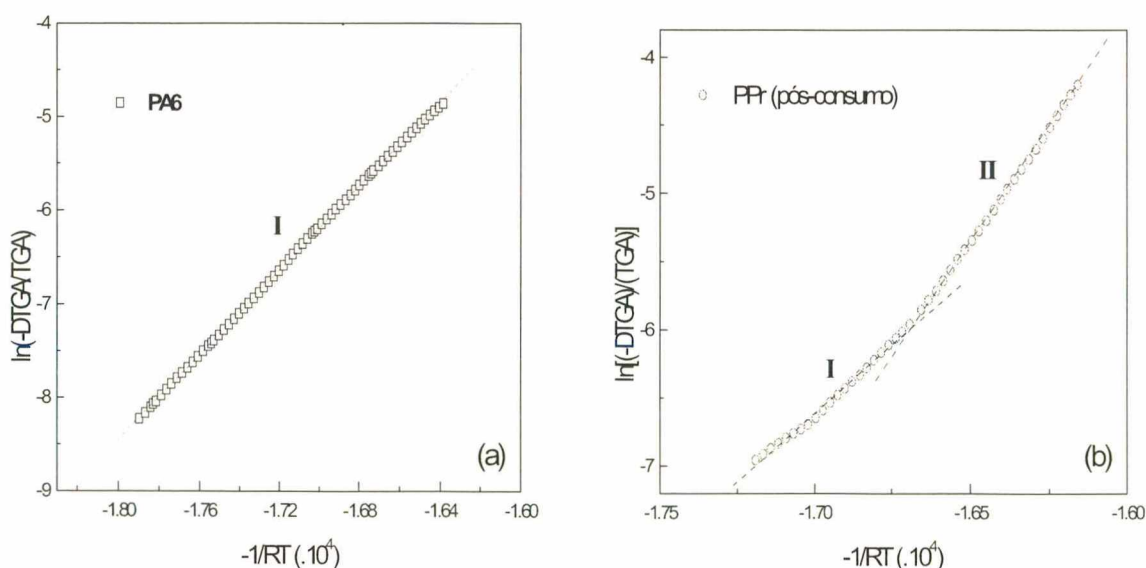


Figura 29 – Aplicação do método de Freeman-Carroll para: (a) PA6 e (b) PPr.

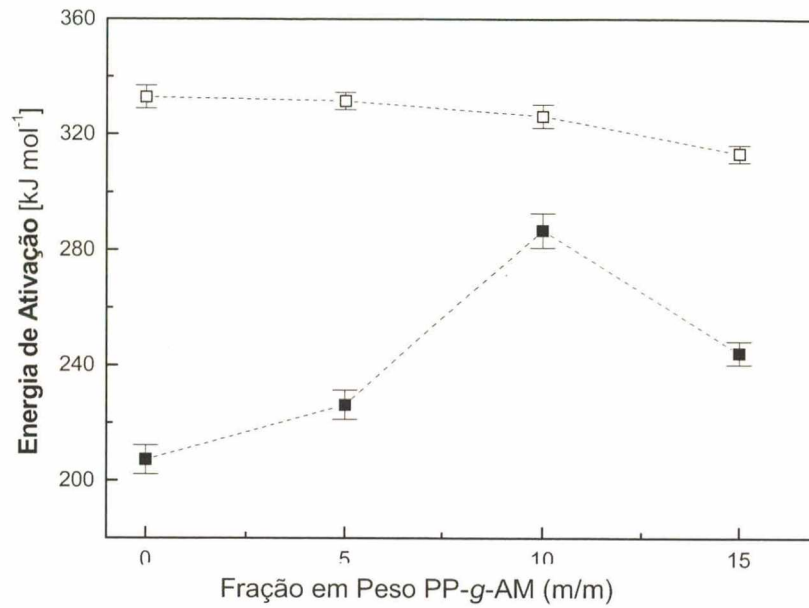


Figura 30 – Energias de ativação para a Blenda PPr/PA6/PP-g-AM em função da quantidade de PP-g-AM. (□) Primeiro processo de decomposição – I, (■) Segundo processo de decomposição – II.

Capítulo 6 – Conclusão

As blendas binárias de PP/PA6 não mostraram deslocamentos das bandas em relação ao número de onda nos espectros de FTIR e nenhuma alteração das temperaturas de fusão ou das temperaturas de transição vítreas nas curvas de DSC, em relação aos polímeros puros, sugerindo imiscibilidade em toda faixa de composição estudada. As micrografias de MEV concordam com estes resultados, indicando a fraca adesão entre PP/PA6, que inclusive pode ser evidenciada pelos microcanais entre as fases.

A composição PP/PA6, 70/30 (m/m) apresentava domínios grandes da fase dispersa. A adição de PP-*g*-AM, como agente compatibilizante, em proporções variando de 5 a 60%, mantendo a imiscibilidade entre os componentes da mistura. Porém, obtendo-se maior uniformidade na morfologia, com grande homogeneidade e redução dos domínios de PA6.

Os espectros de FTIR, das blendas compatibilizadas, mostraram a formação da ligação imídica entre os grupos carbonílicos do anidrido maleico (PP-*g*-AM) e aminos terminais (PA6). Os espectros de FTIR e curvas de DSC das amostras tratadas com ácido fórmico (solvente da PA6), mantiveram as bandas características (N—H e C=O) e temperaturas de transição da PA6. Estas bandas e temperaturas de transição não foram identificadas nos espectros e curvas de DSC das blendas de PA6/PP após tratamento com ácido fórmico, sugerindo que alguma interação forte do tipo ligação química é formada na interface dos dois componentes da mistura quando em presença do agente compatibilizante. Esta mudança na interface sugerida por espectroscopia na região do infravermelho e calorimetria diferencial de varredura, concordam com as observações das micrografias de MEV e de TEM. Que evidenciam a redução do tamanho dos domínios nas blendas compatibilizadas e a formação da interface,

mostrando a fase dispersa envolvida por uma fina camada com características diferentes.

A presença do agente compatibilizante altera o grau de cristalinidade do sistema, promovendo a cristalização dos dois componentes semicristalinos, a uma mesma temperatura.

Os mesmos comportamentos com relação as propriedades térmicas e a compatibilidade das blendas de PA6/PP foram observadas para as blendas em que o PP foi substituído por PP pós consumo, mostrando que este pode ser reutilizado como material de engenharia.

Nos estudos das propriedade macroscópicas, tensão/deformação, a adição do agente compatibilizante às blendas de PA6/PP, aumentou a tensão de ruptura e tenacidade em relação ao PP puro. Esta mudança de propriedade deve-se a maior adesão entre as fases, uma vez que as blendas binárias não compatibilizadas se mostraram mais suscetíveis à ruptura.

As blendas binárias absorveram quantidades de água levemente superiores as proporções de PA6 no sistema, devido ao acúmulo de água nos microcanais formados entre as fases. A adição do compatibilizante reduz a quantidade de grupos N—H livres para formarem ligações de hidrogênio com a água, reduzindo a absorção de água das blendas. Quanto a estabilidade térmica, tanto para o sistema utilizando PP e PP pós-consumo, foi observado que a adição do agente compatibilizante aumenta a temperatura de degradação térmica do sistema, bem como os valores de energia de ativação do primeiro processo de decomposição.

Concluindo, este trabalho mostrou que a utilização de PP-*g*-AM como agente compatibilizante, forma um copolímero de interface [PP-*g*-AM-co-PA6], que aumenta adesão entre as fases dos componentes, melhorando a homogeneidade da distribuição dos domínios da fase dispersa, modificando as propriedades mecânicas, a relação da absorção de água e a estabilidade térmica do sistema em relação ao PP puro, bem como a possível utilização de PP pós consumo na obtenção de novos materiais como uma alternativa para a reciclagem.

Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

- 1 PAUL, D.R.; NEWMAN, S. – **Polymer Blends**, v.1, New York: Academic Press, 1978.
- 2 MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. São Paulo: Blucher, 1991.
- 3 STEVENS, M.P. – **Polymer Chemistry, an introduction**, Oxford: Oxford University Press, 1999.
- 4 MARTINS, M.H.; De PAOLI, M-A.; - *Polypropylene compounding with recycled material I. Statistical response surface analysis*, **Polymer Degradation and Stability**, 71, 293 – 298, 2001.
- 5 SANTOS, A.S.F.; AGNELLI, J.A.M.; MANRICH, S. – *Estudo da influência de resíduos catalíticos na degradação de plásticos reciclados (blenda HDPE/PP e PET) provenientes de lixo urbano*, **Polímeros Ciência e Tecnologia**, ano IX, 189 – 194, 1999.
- 6 FLORY, P.J. – **Principles of Polymer Chemistry**, 11 ed., London: Cornell University Press, 1981.
- 7 CALLISTER, J.R., W.D. – **Material Science and Engineering, an introduction**, 4 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- 8 BILLMEYER, F.W. – **Textbook of Polymer Science**, 3 rd., ed., NEW York, John Wiley & Sons, 1984.
- 9 UTRAKI, L.A. – **Principles of Polymer Systems**. London: MacGraw-Hill, 1987.
- 10 COWIE, G. M. C., *Miscibility* in **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, 2nd, John Wiley & Sons, New York, Supp Vol., p. 455-480, 1989.
- 11 CARPENTER, D.K., *Solution Properties* in **Enciclopeia of Polymer Science and Engineering**, 2nd ed, John Wiley & Sons, New York, Vol 15, p.419 – 430, 1989.
- 12 UTRAKI, L.A. – **Polymer Alloys and Blends-thermodynamics and Rheology**, Munich: C.H. Vergal publications, 1989.
- 13 VERMEESCH, I.M.; GROENINCKX, G.; COLEMAN, M.M. – Poly(styrene-co-N-maleimide) copolymers: preparation by reactive extrusion, molecular characterization by FTIR, and use in blends, **Macromolecules**, v.26, 6643 – 6649, 1993.
- 14 SOTELE, J.J.; SOLDI, V.; PIRES, A. T. N. – *Characterization and morphology of novolak or poly(vinyl phenol)/poly(ethylene oxide) blends*, **Polymer**, v.38, n.5, 1179 – 1185, 1997.
- 15 BIANCO, G. – *Obtenção e caracterização de blendas PEBAX/NOVOLAK e PEBAX/POLIAMIDA6/EPDM*, **Dissertação de Mestrado** – CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 1997.

- 16 SCOTT, C.E.; MACOSKO, C.W. – *Morphology development during reactive and non-reactive blending of na ethylene-propylene rubber with two thermoplastic matrices*, **Polymer**, v.35, n.25, 5422 – 5433, 1994.
- 17 BARRA, G.M.O.; ROEDER, J; SOLDI, V.; PIRES, A.T.N. – *Polyamide 6/elastomer blend: properties and compatibilizer influence*, **Polymer International**, Submetido
- 18 NOMURA, T.; NISHIO, T.; FUJII, T.; SAKAI, J.; YAMAMOTO, M.; UEMURA, A.; KAKUGO, M. – *Compatibility and tensile behavior of polypropylene/ethylene-propylene rubber blends*, **Polymer Engineering and Science**, v.35, n.16, 1261 – 1271, 1995.
- 19 CHENG, T.W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. – *Property and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and impact modifier*, **Polymer**, v.33, n.8, 1606 – 1619, 1992.
- 20 ROSEN, S.L. – **Fundamental Principles of Polymeric Materials**, New York: Wiley – Interscience publications, 1982.
- 21 LOPES, P. E. e SOUZA, J. A. – Influência das condições de processamento nas propriedades mecânicas de compósitos de polipropileno com fibra de vidro, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, ano IX, 85 – 96, 1999.
- 22 VILLOUTREIX, G.; HADDOUT, A.; DEMARQUETTE, N.R.; VILLOUTREIX, J. e ACÉTARIN, J.D. – *Estudo das propriedades reológicas, morfológicas e mecânicas de blendas injetadas de polipropileno com poliamidas reforçadas com fibras de vidro.* **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, ano VIII, 53 – 61, 1999.
- 23 LU, M.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. - *Toughening of nylon-6 with grafted rubber impact modifiers*, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, 1175 - 1188 1995.
- 24 MICHLER, G.H. KONCZOL, L. – *Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends*, **Polymer**, v. 40, 4971 – 4975, 1999.
- 25 GARCÍA-MARTÍNEZ, J.M^a.; LAGUNA, O.; COLLAR, E.P. – *Chemical modification of polypropylenes by maleic anhydride: influence of stereospecificity and process conditions*, **Journal of Applied Polymer Science**, v.68, 483 – 495, 1998.
- 26 BARRA, G.M.O.; CRESPO, J.S.; BERTOLINO, J.R; SOLDI,V.; PIRES, A.T.N. – *Maleic anhydride grafting on EPDM: qualitative and quantitative*, **Journal of Barazilian Chemical Society**, v.10, n.1, 31 –34, 1998.
- 27 LIN, C-W.; LEE, W-L, *An investigation on the modification of polypropylene by grafting of maleic anhydride based on the aspect of adhesion*, **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, 383 – 387, 1998.
- 28 VOCKE, C.; ANTTILA, U.; HEINO,M.; HIETAOJA,P.; SEPÄLÄ,J. – *Use of oxazoline functionalized polyolefins and elastomers as compatibilizers for thermoplastic blends*, **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, 1923 – 1930, 1998.

- 29 HAINES, P.J. – **Thermal Methods of Analysis, Principles, Applications and Problems**, 1 ed, Chapman & Hall, 1999.
- 30 ASKELAND, D.R – **The Science and Engineering of Materials**, 3 ed., Boston: PWS Publishing Company, 1994.
- 31 SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. – **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 3 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974.
- 32 KANIS, L.A.; VIEL, F.C.; CRESPO, J.S.; BERTOLINO, J. R; PIRES, A.T.N.; SOLDI, V. – *Study of poly(ethylene oxide)/carbopol blends through thermal analysis and infrared spectroscopy*, **Polymer**, v.41, 3303 – 3309, 2000.
- 33 BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H. – **Polymer Handbook** , 3 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- 34 BARRA, G.M.O. – *Preparação e caracterização de blendas poliméricas de poliamida6 e elastômeros*, **Dissertação de Mestrado** – CTC – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis, 1997.
- 35 OLIVEIRA, R.V.B. – *Blendas PET/PS: Efeito do compatibilizante SMA e da reciclagem nas propriedades microscópicas*, **Dissertação de Mestrado**, CFM – UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.
- 36 VERFAILLIE, G.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R. – *Relationship between surface and bulk morphologies for imiscible polymer blends*, **Polymer**, v.40, 2929 – 2938, 1999.
- 37 HO, R.M.; WU, C.H. e SU, A.C. – *Morphology of plastic/rubber blends*, **Polymer Engineering and Science**, v.30, 511 – 518, 1990.
- 38 LEE, J-D; YANG, S-M. – *Effects of Mixing procedures on properties of compatibilized polypropylene/nylon6 blends*, **Polymer Engineering and Science**, v.35, n.23, 1821 – 1833, 1995.
- 39 THOMAS, S.; GROENINCKS, G. – *Nylon6/ethylene propylene rubber (EPM) blends: phase morphology development during processing and comparison with literature data*, **Journal of Applied Polymer Science**, v.7, 1405 – 1429, 1999.
- 40 KITAYAMA, N.; KESKULA, H.; PAUL, D.R. – *Reactive compatibilization of nylon 6/styrene acrylonitrile copolymer blends. Part 1. Phase inversion behavior*, **Polymer**, v.41, 8041 – 8052, 2000.
- 41 PAGNOULLE, C.; JÉRÔME, R. – *Particle-in-particle morphology for the dispersed phase formed in reactive compatibilization of SAN/EPDM blends*, **Polymer**, v.42, 1893 – 1906, 2001.
- 42 THOMAS, S. e GROENINCKS, G. – *Reactive compatibilisation of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon6 blends by the addition of compatibiliser precursor EPM-g-MA*, **Polymer** v.40, 5799 – 5819, 1999.

- 43 IDE, F.; HASEGAWA, A. – *Studies on polymer blend of nylon6 and polypropylene or nylon6 and polystyrene using the reaction of polymer*, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, 963 – 974, 1974.
- 44 PHAN, T.T.M.; DENICOLA Jr, A.J.; SCAHDLER, L.S. – *Effect of addition of polyoxypropylenediamine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends*, **Journal of Applied Polymer Science**, v.68, 1451 – 1472, 1998.
- 45 DUVALL, J.; SELLITTI, C.; MYERS, C.; HILTNER, A.; BAER, E.; **Journal of Applied Polymer Science**, v.52, 195 - 206, 1994.
- 46 DUVALL, J.; SELLITTI, C.; MYERS, C.; HILTNER, A. BAER, E.; **Journal of Applied Polymer Science**, v.52, 207 - 216, 1994.
- 47 CHO, K.; LI, F.; CHOI, J. – *Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene and maleated polypropylene blends*, **Polymer**, v.40, 1719 – 1729, 1999.
- 48 HOSODA, S. KOJIMA, K. KANDA, Y. AOYAGI, M. – *Morphological study on the interface of maleated-polypropylene/nylon 6 reactive blend*, **Polymer Networks Blends**, v.1, 51 – 59, 1991.
- 49 RÖSCH, J. e MÜLHAUPT, R. – *The role of core/shell-microparticle dispersions in polypropylene polyamide-6 blends*, **Polymer Bulletin**, v.32, 697 – 704, 1994.
- 50 MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H. e PAUL, D.R. – *Morphology of nylon6/ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer*, **Polymer**, v.35, n.15, 3164 – 3172, 1994.
- 51 OSHINSKI, A.J.; KESKKULA, H. e PAUL, D.R. – *The role of matrix molecular weight in rubber toughened nylon 6 blends: 1 Morphology*, **Polymer**, v.37, n.22, 4891 – 4907, 1996.
- 52 GONZÁLEZ-MONTIEL, A.; KESKKULA, H. e PAUL, D.R. – *Impact-modified nylon6/polypropylene blends: 1. Morphology-property relationships*, **Polymer**, v.36, n.24, 4587 – 4603, 1995.
- 53 WILKINSON, A.N.; LAUGEL, L.; CLEMENS, M.L. HARDING, V.M. e MARIN, M. – *Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends*, **Polymer**, v.40, 4971 – 4975, 1999.
- 54 PIĞŁOWSKI, J.; GANCARZ,I; WLAZLAK,M.; KAMMER,H.-W. – *Crystallization in modified blends of polyamide and polypropylene*, **Polymer**, v.41, 6813 – 6824, 2000.
- 55 TANG, T.; LEI, Z.; HUANG, B. – *Studies on morphology and crystallization of polypropylene/polyamide 12 blends*, **Polymer**, v.37, n. 15, 3219 –3226, 1996.

- 56 WONG, S.-C.; MAI, Y.-W. – *Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon6,6/polypropylene blend Part II toughening mechanisms*, **Polymer**, v.41, 5471 – 5483, 2000.
- 57 WONG, S.-C.; MAI, Y.-W. – *Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon6,6/polypropylene blends: 1.structure-property relationships*, **Polymer**, v.40, 1553 – 1566, 1999.
- 58 HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. – **Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science**; Ed.; John Wiley & Sons Ltd: Inglaterra, 1994.
- 59 MUCHA, M.; MARSZĄEK, J.; FIDRYCH, A. – *Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler*, **Polymer**, v.41, 4137 – 4142, 2000.
- 60 VARGA, J.; KARGER-KOCSIS, J. – **Polypropylene Structure, Blends and Composites**; Ed.; Chapman & Hall: London, v.1, 1995.
- 61 JAFARI, S.H.; GUPTA, A.K – *Crystallization behavior of polypropylene in polypropylene/nylon 6 blend*, **Journal Applied Polymer Science**, v.71, 1153-1161, 1999.
- 62 GONZÁLEZ-MONTIEL, A.; KESKKULA, H. e PAUL, D.R. – *Impact-modified nylon6/polypropylene blends: 3. Deformation Mechanisms*, **Polymer**, v.36, n.24, 4621 – 46637, 1995.
- 63 OHLSSON, B.; HASSANDER, H. and TÖRNELL, B. – *Improved compatibility between polyamide and polypropylene by the use of maleic anhydride grafted SEBS*, **Polymer**, v.39, n.26, 6705 – 6714, 1998.
- 64 GEORGE, S.; VARUGHESE, K.T.; THOMAS, S. – *Thermal and crystallisation behaviour of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends*, **Polymer**, v.41, 5485 – 5503, 2000.
- 65 CHAN, J.H.; BALKE, S.T. – *The thermal degradation kinetics of polypropylene: part III. thermogravimetric analyses*, **Polymer Degradation and Stability**, v.57, 135 – 149, 1997.
- 66 SHIMASAKI, C.; WATANABE, N.; FUKUSHIMA, K.; RENGAKUJI, S.; NAKAMURA, Y.; ONO, S.; YOSHIMURA, T.; MORITA, H.; TAKAKURA, M.; SHIROISHI, A. – *Effect of the fire-retardant, melamine, on the combustion and thermal decomposition of polyamide-6, polypropylene and low-density polyethylene*, **Polymer Degradation and Stability**, v.58, 171 – 180, 1997.