

**IEDA VIEIRA**

**Título**

***Efeito do copolímero de etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico nas propriedades de blendas de poliamida/EPDM e poliamida/PET.***

**Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências.**

***Área de concentração: Físico-Química***

***Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi***

**Centro de Ciências Físicas e Matemáticas**

**Pós-Graduação em Química**

**Florianópolis, Novembro de 2002**

***Efeito do copolímero de etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico nas propriedades de blendas de poliamida/EPDM e poliamida/PET.***

**IEDA VIEIRA**

**Esta Tese foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da Banca Examinadora para a obtenção do título de Doutor**

**Prof. Dr. Faruk Nome  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação  
em Química**

**Prof. Dr. Valdir Soldi  
Orientador**

**BANCA EXAMINADORA**

-----  
**Prof. Dr. Adley Forti Rubira (DQ-UEM)**

-----  
**Profa. Dra. Ivonete O. Barcellos (DQ-FURB)**

-----  
**Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria (UFSC)**

-----  
**Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha (UFSC)**

-----  
**Prof. Dr. Nito Ângelo Debacher (UFSC)**

## SUMÁRIO

Sumário.....	III
Índice de Figuras.....	V
Lista de símbolos e abreviaturas .....	VIII
Agradecimentos .....	X
Produção científica relacionada com a Tese .....	XI
Resumo .....	XII
Abstract .....	XIV
<b>Capítulo 1 - Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 - Definição do tema e justificativa .....	1
1.2 – Objetivos .....	3
1.2.1 - Objetivo geral .....	3
1.2.2 - Objetivos específicos .....	3
1.3 - Conceitos básicos e revisão bibliográfica .....	4
1.3.1 - Classificação de polímeros .....	4
1.3.1.1 - Homopolímeros e copolímeros .....	4
1.3.1.2 - Quanto a cristalinidade .....	7
1.3.1.3 - Flexibilidade das cadeias poliméricas .....	9
1.3.2 - Blendas poliméricas .....	10
1.3.3 - Poliamidas .....	12
1.3.4 - Degradação térmica de poliamidas em ambiente inerte .....	14
1.3.5 - Equação de velocidade para a reação cinética de degradação térmica de polímeros .....	20
1.3.6 - Propriedades mecânicas .....	22
<b>Capítulo 2 - Parte Experimental .....</b>	<b>25</b>
2.1 - Materiais .....	25
2.2 - Preparação da poliamida-12,10 .....	27
2.3 - Preparação das blendas .....	27

2.4 - Análise térmica .....	29
2.4.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	29
2.4.2 - Análise termogravimétrica (TGA) .....	29
2.4.3 - Análises mecânicas .....	30
2.5 - Espectroscopia de infravermelho .....	30
2.6 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	31
<b>Capítulo 3 - Resultados e discussão .....</b>	<b>32</b>
3.1 - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	32
3.1.1 - Poliamidas puras .....	32
3.1.2 - Compatibilidade das blendas poliamida/EPDM .....	34
3.2 - Propriedades Mecânicas .....	40
3.2.1.- Coeficiente de expansão térmica linear .....	40
3.2.2. - Modulo elasticidade (E) .....	44
3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	47
3.4 - Estabilidade térmica .....	56
3.4.1 - Parâmetros cinéticos .....	56
3.4.2 - Espectroscopia de infravermelho .....	63
3.4.3 - Mecanismo de degradação proposto .....	71
<b>Capítulo 4 - Conclusões .....</b>	<b>73</b>
<b>Referencias Bibliográficas .....</b>	<b>75</b>
<b>Anexos - Cópia das publicações relativas ao tema da Tese .....</b>	<b>80</b>

## FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Exemplo de homopolímeros de cadeia <i>linear, ramificada e reticulada</i> .....	5
<i>Figura 2.</i> Representação esquemática de copolímeros <i>aleatórios ou rândomicos, enxertados e em blocos</i> .....	6
<i>Figura 3.</i> Classificação de polímeros em termo de cristalinidade .....	8
<i>Figura 4.</i> Representação esquemática de uma molécula (a) <i>isotática, (b) sindiotática e (c) atática</i> .....	8
<i>Figura 5.</i> Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para um polímero termoplástico .....	24
<i>Figura 6.</i> Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para: (A) <i>plástico rígido; (B) fibra e (C) elastômeros</i> .....	24
<i>Figura 7.</i> Estrutura dos polímeros utilizados na preparação das Blendas .....	26
<i>Figura 8.</i> Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da PA-12,10 .....	28
<i>Figura 9.</i> Curva de DSC correspondente a segunda corrida para a PA-12,10. Velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .....	33
<i>Figura 10.</i> Curva de DSC correspondente a segunda corrida para a PA- 6,10. Velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .....	33
<i>Figura 11.</i> Curvas de DSC para a PA-6,10 pura e suas blendas. Velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .....	35
<i>Figura 12.</i> Curvas de DSC para a PA-12,10 pura e suas blendas. Velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .....	35
<i>Figura 13.</i> Gráfico da razão da entalpia de fusão da PA-12,10 nas blendas PA-12,10/EPDM ou EPDM-g-AM e poliamida pura .....	37
<i>Figura 14.</i> Difratoogramas de Raios-X para: (A) PA-12,10 pura e (B) da blenda PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (80/5/15) .....	39
<i>Figura 15.</i> Variação do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) em função da temperatura das misturas: (■) PA-6,10/EPDM (80:20);	

(▲) PA-12,10/EPDM (80:20); (□) PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20); (△) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) e (○) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20) .....	42
---	----

<i>Figura 16.</i> Variação do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_1$ ) em função da temperatura das misturas: (■) PA-6,10/EPDM (80:20); (▲) PA-12,10/EPDM (80:20); (□) PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) e (△) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) .....	43
---	----

<i>Figura 17.</i> Módulo elasticidade (E) para a PA-6,10 pura (A) e blendas: (B) PA-6,10/EPDM (80:20); (C) PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) e (D) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20) .....	45
---	----

<i>Figura 18.</i> Módulo elasticidade (E) para a PA-12,10 pura (A) e suas Blendas : (B) PA-12,10/EPDM (80:20) e (C) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) .....	45
--	----

<i>Figura 19.</i> Micrografia de MEV da blenda binária PA-12,10/EPDM (50:50). Aumento de 250 x .....	48
--	----

<i>Figura 20.</i> Micrografias de MEV para blendas ternárias de PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM: (A) 80:10:10 e (B) 80:5:15. Aumento de 250 x ..	49
--	----

<i>Figura 21.</i> Micrografias (MEV) da superfície de blendas de PA-12,10/EPDM (80:20): (A) amostra submetida a um aumento de 25 vezes; (B) mesmo que em A após 12 horas em $\text{CHCl}_3$ ; (C) amostra submetida a um aumento de 50 vezes e (D) mesmo que em C após 12 horas em $\text{CHCl}_3$ .....	50
--	----

<i>Figura 22.</i> Micrografias de MEV para: (A) PA-12,10 pura; (B) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM e (C) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM após 12 horas em $\text{CHCl}_3$ . Aumento de 250 x .....	52
--	----

<i>Figura 23.</i> Micrografias de MEV para as blendas: (A) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20); (B) como em A após 12 horas em $\text{CHCl}_3$ ; (C) PA-12,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20) e (D) como em C após 12 horas em $\text{CHCl}_3$ . Aumento de 250 x .....	53
---	----

<i>Figura 24.</i> Micrografias de MEV para as blendas: (A) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20); (B) mesmo que em A após 12 horas em $\text{CHCl}_3$ ; (C) mesmo que em A após 12 horas em $\text{CHCl}_3$ (região diferente do que em B). Aumento de 250 x .....	54
---	----

<i>Figura 25.</i> Curvas de perda de massa (TGA) para a PA-12,10 nas velocidades de aquecimento indicadas .....	57
---	----

<i>Figura 26.</i> Curvas de perda de massa (TGA) para a PA-12,10 nas velocidades de aquecimento indicadas e na faixa de temperatura de 700-850 K .....	57
<i>Figura 27.</i> Gráfico de $\log(dT/dt)$ versus $-1/T$ conforme a Equação 18 .....	58
<i>Figura 28.</i> Curvas termogravimétricas para (A) PA-12,10 e blendas e (B) PA-6,10 e blendas, medidas a velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .....	59
<i>Figura 29.</i> Gráficos de energia de ativação ( $E$ ) versus a fração de perda de massa: (A) PA-12,10 e correspondentes blendas e (B) PA-6,10 e correspondentes blendas .....	61
<i>Figura 30.</i> Espectros de FTIR para: (A) PA-12,10 pura; (B) PA-12,10/EPDM /EPDM-g-AM e (C) PA-12,10/PET/EPDM-g-AM a temperatura Ambiente .....	64
<i>Figura 31.</i> Espectros de FTIR para os resíduos (linha sólida) e dos produtos voláteis (linha pontilhada) da PA-12,10 pura durante a degradação térmica em diferentes temperaturas: (*) bandas associadas com o suporte ( $\text{SiO}_2$ ) .....	66
<i>Figura 32.</i> Espectros de FTIR para os resíduos (linha sólida) e produtos voláteis (linha pontilhada) para as blendas de PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:20:10) durante a degradação térmica diferentes temperaturas: (*) bandas associadas com o suporte ( $\text{SiO}_2$ ) .....	68
<i>Figura 33:</i> Espectros de FTIR para os resíduos (linha sólida) e produtos voláteis (linha pontilhada) para as blendas PA-12,10/PET/EPDM-g-AM durante a degradação térmica diferentes temperaturas: (*) bandas associadas a absorção do suporte ( $\text{SiO}_2$ ) .....	70

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

**PEAD** - polietileno de alta densidade  
**PEBD** - polietileno de baixa densidade  
**UR** - uréia formaldeído  
**ASA** - copolímero de estireno co-butadieno-co-acrilonitrila-co acrilato de alquila  
**EPDM** - copolímero etileno-propileno-dieno  
**EPDM-g-AM** - copolímero etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico  
**SBR** - copolímero butadieno-co-estireno  
 $T_m$  - temperatura de fusão  
 $T_g$  - temperatura de transição vítrea  
 $T_c$  - temperatura de cristalização  
**PA** - poliamida  
**PPO** - poli(óxido de fenileno)  
**PS** - poliestireno  
**PP** - polipropileno  
 $\Delta G_m$  - energia livre molar  
 $\Delta H_m$  - entalpia molar  
**T** - temperatura  
 $\Delta S$  - entropia  
**PVC** - policloreto de vinila  
**PC** - policarbonato  
**BR** - polibutadieno  
**ABS** - copolímero (estireno-butadieno-acrilonitrila)  
**EPM** - copolímero de etileno-co-propileno  
**n** - ordem de reação  
**TGA** - análise termogravimétrica  
**X** - conversão ou composição  
**r** - velocidade de conversão ou composição  
**t** - tempo  
**k(T)** - constante de velocidade  
**E<sub>a</sub>** - energia de ativação  
**A** - fator pré-exponencial  
**R** - constante universal dos gases  
**W** - fração da massa remanescente  
 $\alpha$  - fração de perda de massa  
**AM** - anidrido maleico  
**PET** - poli(etileno tereftalato)  
**DSC** - calorimetria diferencial de varredura  
**FTIR** - espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier  
**TMA** - análise termomecânica  
**MEV** - microscopia eletrônica de varredura

**E** - módulo de elasticidade  
 $\sigma$  - tensão



$\varepsilon$  - deformação

**ASTM** - American Society for Testing and Materials

**ASTM P882-95A** - Norma técnica para Filmes finos

**MUE** - Máquina Universal de Ensaio

$\alpha_1$  - coeficiente de expansão térmica

**LCP** - poliéster líquido cristalino

**KBr** - brometo de potássio

**SiO<sub>2</sub>** - óxido de silício

A minha querida filha,  
Sara Luisa

## AGRADECIMENTOS

Em especial ao Professor Valdir Soldi pela amizade, dedicação e orientação, no decorrer do trabalho.

A Banca pelas sugestões e questionamentos

A minha família pela dedicação, apoio e incentivo.

Ao Professor Alfredo pela colaboração e amizade.

A Marly da Silveira Soldi pela sua colaboração e amizade.

Aos amigos pelo apoio e incentivo.

Aos funcionários e colegas do Departamento de Química da UFSC pelo apoio prestado.

Ao CNPq, CAPES pelo suporte financeiro.

À DEUS principalmente

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA RELACIONADA COM O TEMA DA TESE

### 1. Trabalhos apresentados em congressos

1. SOLDI, V., MAZERA, D. J., **VIEIRA, I.**, SOLDI, M. S., PIRES, A. T. N. Estudo das propriedades mecânicas e da decomposição térmica de blendas de PA-6,12/PET/EPDM-g-AM. 23<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, *Livro de Resumos*, 2000.
2. SOLDI, V., **VIEIRA, I.**, SOLDI, M. S., MAZERA, D. J., PIRES, A. T. N. Propriedades físico-químicas de blendas de poliamida/EPDM/EPDM-g-AM e poliamida/PET/EPDM-g-AM. 22<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas – MG, *Livro de Resumos*, 1999.
3. **VIEIRA, I.**, PIRES, A. T. N., SOLDI, V. Caracterização e Propriedades de Blendas de Poliamidas Com Elastômeros. 21<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas - MG, *Livro de Resumos*, 1998.
4. ROEDER, J., SOLDI, V., **VIEIRA, I.**, PIRES, A. T. N. Estudo de Blendas de Poliamida com EPDM ou Polipropileno em Presença de Agente Compatibilizante. VI Simpósio Latino-americano de Polímeros, Vina del Mar - Chile, *Resumos*, 1998.
5. **VIEIRA, I.**, MAZERA D. J., SOLDI M. S., PIRES. A. T. N., SOLDI V. Propriedades de Blendas de Poliamidas Lineares com Elastômeros de EPDM. VI Encontro de Química da Região Sul, Maringá – PR, *Livro de Resumos*, 1998.

### 2. Trabalhos publicados

1. **VIEIRA I**, SEVERGNINI V. L. S., MAZERA D. J., SOLDI M. S., PINHEIRO E. A., PIRES. A. T. N., SOLDI V. Effects of maleated ethylene propylene diene rubber (EPDM) on the thermal stability of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends: kinetic parameters and reaction mechanism. *Polymer Degradation and Stability* 74 (2001), 151-157. (*Anexo*)
2. **VIEIRA I**, SEVERGNINI V. L. S., MAZERA D. J., SOLDI M. S., PINHEIRO E. A., PIRES. A. T. N., SOLDI V. Effects of EPDM-based compatibilizer on the thermal stability of polyamide blendas. *Additives for Polymers*, 2 (2002), 10-11. (*Anexo*)
3. **VIEIRA I**, SOLDI M. S., PIRES. A. T. N., SOLDI V. Morphology and mechanical properties of pure polyamides, and polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) blends. *Em preparação*.

## RESUMO

O efeito do copolímero de etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico (EPDM-g-AM) em blendas de poliamida/EPDM e poliamida/PET foi estudado em termos da cristalinidade, coeficiente de expansão térmica, módulo elasticidade, morfologia e estabilidade térmica, utilizando técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), termo-mecânica (TMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de infravermelho (FTIR). A entalpia de fusão das blendas binárias PA-12,10/EPDM (80:20) e PA-12,10/EPDM-g-AM (80:20) foi comparada, observando-se uma diminuição da cristalinidade da poliamida na mistura com EPDM-g-AM. Este efeito foi confirmado por difração de raios-X, cujo difratograma apresenta características de um sistema amorfo na presença de EPDM-g-AM. A pouca variação do coeficiente de expansão térmica das blendas binárias e ternárias comparativamente às poliamidas puras, está aparentemente associado a presença de no máximo 30 % de EPDM + EPDM-g-AM na mistura. Considerando que a expansão térmica deve ser mais significativa em sistemas amorfos do que em cristalinos ou semi-cristalinos, a presença de 70-80 % de poliamida na blenda, justifica a pouca variação de  $\alpha$  mesmo com 30 % de EPDM. A presença de material elastomérico (EPDM) nas blendas, por outro lado, diminuiu de maneira significativa o módulo elasticidade em relação as poliamidas puras. Enquanto para a PA-12,10 e PA-6,10 os valores do módulo de elasticidade foram 1300 e 1900 MPa, respectivamente, para as blendas binárias e ternárias foram na faixa de 200-400 MPa. Estes resultados concordam com o comportamento observado relativamente a cristalinidade e morfologia dos sistemas estudados. As micrografias de MEV para os sistemas analisados mostraram uma melhor distribuição dos domínios devido a presença de EPDM-g-AM, sugerindo um certo grau de compatibilidade entre os componentes. Esta compatibilidade, no entanto, parece depender da

característica estrutural dos componentes e possivelmente de fatores experimentais como temperatura de preparação e número de vezes que a amostra é submetida à extrusão. Os valores de energia de ativação ( $E_a$ ) e os produtos de reação sugerem que a degradação térmica das PA-12,10 e PA-6,10 puras ocorre primeiramente via cisão das ligações fracas C–N e –C(O)–NH. O valor médio de  $E_a$  para a PA-12,10 foi aproximadamente 280 kJ mol<sup>-1</sup>. Em blendas binárias e ternárias, a diminuição de  $E_a$  para aproximadamente 180-200 kJ mol<sup>-1</sup> sugere um processo de degradação mais favorável. Para os sistemas contendo a PA-6,10,  $E_a$  diminuiu de aproximadamente 210 kJ mol<sup>-1</sup> (PA-12,10 pura) para 160 kJ mol<sup>-1</sup> em blendas ternárias. Estes resultados sugerem que a presença de EPDM-g-AM na blenda diminuiu a estabilidade térmica das poliamidas estudadas.

## ABSTRACT

The effect of maleated ethylene propylene diene (EPDM-g-MA) in blends of polyamide/EPDM and polyamide/poly(ethylene terephthalate) (PET) systems was studied in terms of crystallinity, thermal expansion coefficient, elasticity module, morphology and thermal stability, using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TGA), thermal mechanical analysis (TMA), electronic scanning microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The melting enthalpy for the binary blends of PA-12.10/EPDM (80:20) e PA-12.10/EPDM-g-MA (80:20) was compared and the behaviour indicated a decreased of the crystallinity of the polyamides due to the EPDM-g-MA. This effect was confirmed by rays-X diffraction which showed an amorphous characteristic in presence of EPDM-g-MA. The low variation of the thermal expansion coefficient of the binary and ternary blends in comparison with the pure polyamides, is apparently associated with the presence of only 30 % de EPDM + EPDM-g-MA in the mixture. If we consider that the thermal expansion must be more significant in amorphous systems than in crystalline or semi-crystalline systems, the presence of 70-80 % of poliamide in the blend, justified the low variation of  $\alpha_1$  with 30 % of EPDM. The presence of elastomeric material (EPDM) in the blends, on the other hand, decreased significantly the elasticity module (E) in relation to the pure polyamides. The E values for PA-12.10 and PA-6.10 were 1300 and 1900 MPa, respectively, compared to 200-400 MPa for the binary and ternary blends. This results are in agreement with the behaviour observed relatively to the crystallinity and morphology for the studied systems. The MEV micrographs for the analysed systems showed a better domain distribution due to the presence of EPDM-g-MA, suggesting a certain degree of compatibility between the components. This compatibility, therefore, seems to depending on the structural characteristic of the components and possible to experimental factors such as temperature of preparation and number of time

which the samples were extruded. Based on the activation energy ( $E_a$ ) and reaction products, it was suggested that the thermal degradation to pure polyamide 12.10 (PA-12.10) and polyamide 6.10 (PA-6.10) occurred firstly by chain scission of the weakest C–N and –C(O)–NH bonds. The average value of  $E_a$  for pure PA-12.10 was ca. 280 kJ mol<sup>-1</sup>. In the binary and ternary blends, the decrease of  $E_a$  to ca. 180-200 kJ mol<sup>-1</sup> indicated a more favourable process of degradation. For the systems containing PA-6.10,  $E_a$  decreased from ca. 210 kJ mol<sup>-1</sup> (pure PA-6.10) to ca. 160 kJ mol<sup>-1</sup> in the ternary blends. The results suggest that the presence of EPDM-g-MA in the blend decreased the thermal stability of these polyamides.



## ***Introdução***

### **1 - Definição do tema e justificativa**

O desenvolvimento tecnológico nas últimas décadas tem acelerado a obtenção de novos materiais poliméricos capazes de substituir com vantagens os tradicionalmente usados. Esses novos materiais podem ser obtidos tanto por reações de copolimerização, obtendo-se moléculas com propriedades diferentes a dos Homopolímeros, ou através da mistura física de dois ou mais componentes (blendas), podendo-se obter um material com propriedades físicas e mecânicas modificadas.

Muitos polímeros destacam-se pela versatilidade, pois podem ser usados na forma de folhas, tubos, filmes, como objetos moldados, etc. De maneira geral, assim como os polímeros puros, as blendas podem ser utilizadas com sucesso em diferentes áreas e aplicações tecnológicas. Por exemplo, misturas poliméricas com elastômeros podem ser utilizadas tanto na substituição de tecidos humanos<sup>1</sup> como na indústria automobilística e alimentícia (embalagens).<sup>2</sup>

Especificamente com relação às poliamidas a demanda é ainda crescente em função principalmente da resistência a variações extremas de temperatura, ácidos, graxas, glicóis, etc. Além das aplicações mais tradicionais como a fabricação de fibras (tecidos), resinas, tintas plastificantes e outras, as poliamidas tem sido mais recentemente utilizadas na fabricação de componentes automotivos que além de substituir com maior eficiência peças metálicas, reduzem o peso dos veículos e em conseqüência o consumo de combustível. Grande parte dessas aplicações estão relacionadas com propriedades mecânicas como o alto valor do módulo elasticidade e resistência ao impacto, característicos das poliamidas. Assim como observado em outros polímeros,

a mistura de poliamidas com componentes elastoméricos pode modificar de maneira significativa tanto as propriedades mecânicas como a morfologia, cristalinidade e estabilidade térmica de poliamidas alifáticas como as estudadas no presente trabalho. As blendas resultantes da mistura de poliamidas com elastômeros podem, por outro lado, viabilizar diferentes aplicações inerentes a nova característica do material obtido. Por exemplo, a utilização de polímeros e biopolímeros na substituição de tecidos humanos exige que estes apresentem propriedades elásticas, ou seja, baixo módulo elasticidade.<sup>3</sup> Portanto, considerando que o enfoque principal da Tese foi o estudo do efeito da presença de EPDM ou PET e EPDM-g-AM nas propriedades mecânicas, morfologia, cristalinidade e na estabilidade térmica de poliamidas, a forma final do trabalho inclui os seguintes pontos:

- i) *Introdução Teórica*: com revisão bibliográfica e descrição dos principais aspectos relacionados com polímeros (classificação, cristalinidade), miscibilidade e compatibilidade de blendas poliméricas, poliamidas (aspectos gerais, mecanismos de degradação, cinética), propriedades mecânicas e objetivos.
- ii) *Parte Experimental*: com descrição dos materiais e metodologia utilizada. A metodologia inclui a preparação de amostras para análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Termogravimetria (TGA), Termomecânica (TMA), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ensaio Mecânicos através da Máquina Universal de Ensaio (MEU).
- iii) *Resultados e Discussão*: com apresentação e discussão dos resultados de análise térmica, morfologia, propriedades mecânicas (coeficiente de expansão térmica linear e módulo de elasticidade), parâmetros cinéticos de degradação térmica e mecanismos de reação.
- iv) *Conclusões*
- v) *Referências bibliográficas*

## 1.2 – Objetivos

### 1.2.1 - Geral

Estudo do efeito da presença de EPDM ou PET e EPDM-g-AM nas propriedades mecânicas, na morfologia, cristalinidade e na estabilidade térmica das poliamidas alifáticas PA-6,10 e 12,10, utilizando técnicas de análise térmica, ensaios mecânicos, espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica.

### 1.2.1 - Específicos

- i) *Síntese e caracterização* da poliamida PA-12,10.
- ii) Preparação das *blendas e filmes* para as misturas PA-6,10/EPDM (80:20), PA-12,10/EPDM (80:20), PA-6,10/EPDM-g-AM (80:20), PA-12,10/EPDM-g-AM (80:20), PA-6,10/EPDM ou PET/EPDM-g-AM (70:10:20) e PA-12,10/EPDM ou PET/EPDM-AM (70:10:20).
- iii) Avaliar a *compatibilidade* e efeito na *cristalinidade* das blendas através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Difração de Raios-X.
- iv) Analisar as mudanças na *morfologia* da matriz polimérica (poliamida) devido a presença de EPDM e EPDM-g-AM.
- v) Determinar o *coeficiente de expansão térmica linear* ( $\alpha_1$ ) e *módulo de elasticidade* das blendas estudadas através de análise Termomecânica (TMA) e Máquina Universal de Ensaio (MUE).
- vi) Determinar os *parâmetros cinéticos* (energia de ativação e fator pré-exponencial) e *mecanismo de reação* para a degradação térmica das poliamidas puras e blendas através de Termogravimetria (TG) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Avaliar o efeito de EPDM e EPDM-g-AM nos parâmetros cinéticos.

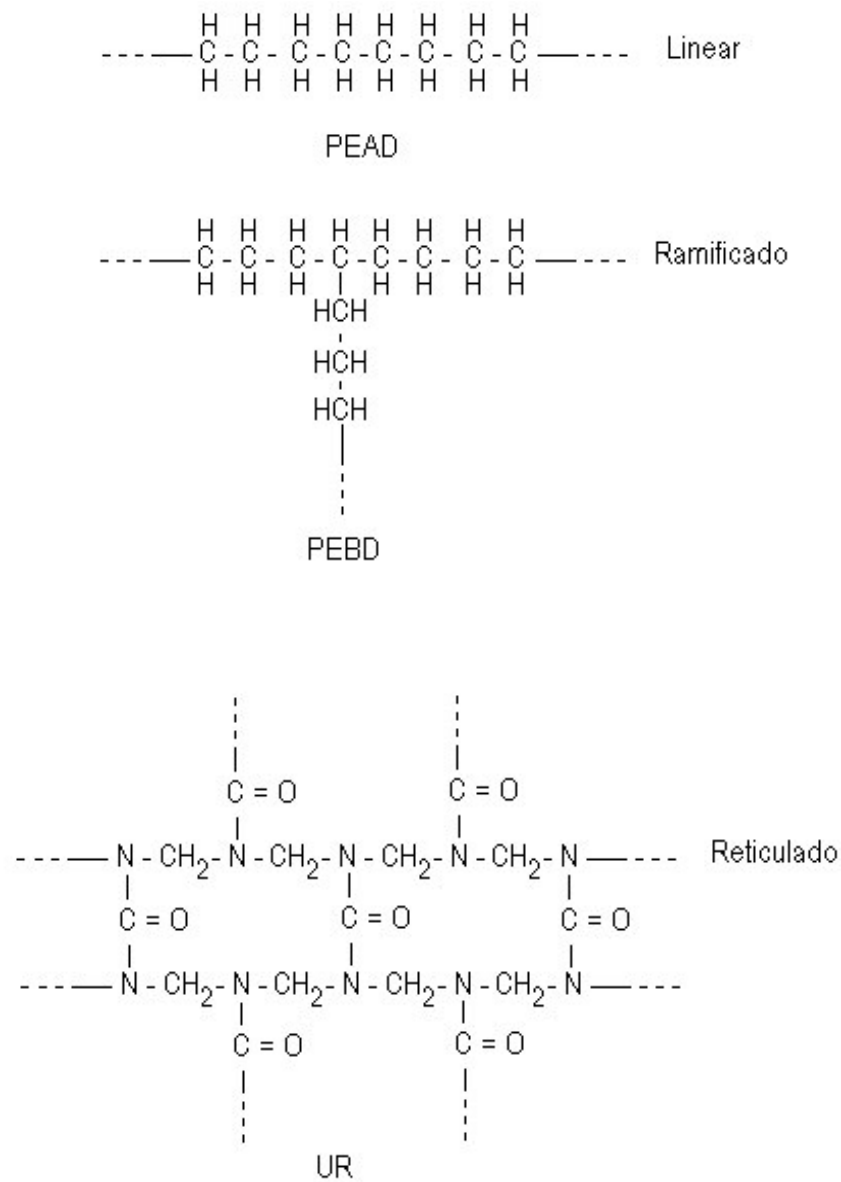
## **1.3 – Conceitos básicos e revisão bibliográfica**

### **1.3.1 – Classificação de polímeros**

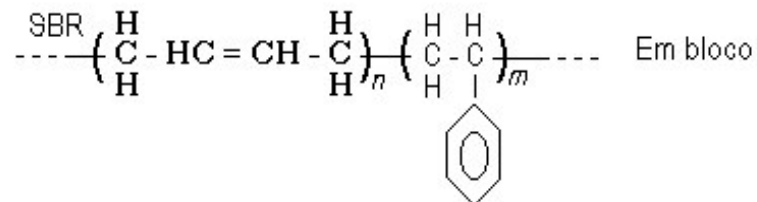
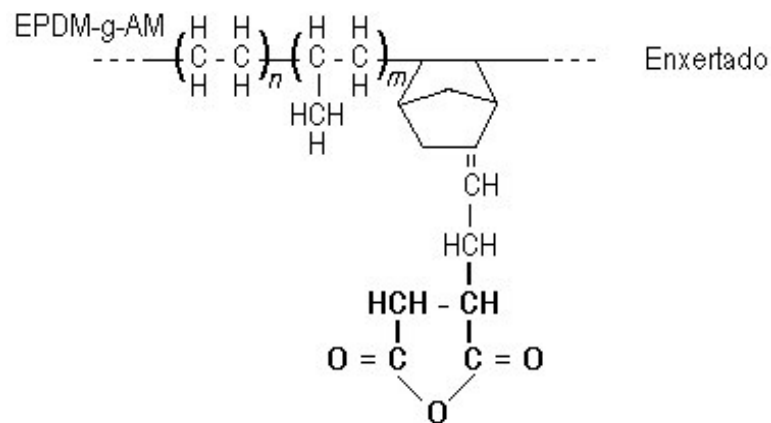
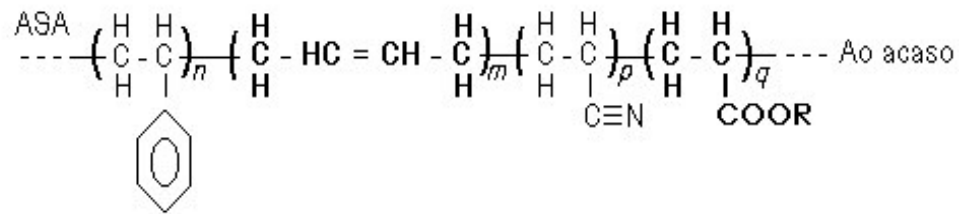
#### *1.3.1.1 - Homopolímeros e copolímeros*

Os homopolímeros são constituídos por unidades idênticas, sendo que podem ser classificados como lineares, ramificados ou reticulares como mostrado na Figura 1. Os lineares são macromoléculas de cadeia longa que apresentam alto grau de assimetria. São exemplos, o polietileno de alta densidade (PEAD) e o polibutadieno (PB). Os ramificados são formados pela substituição dos átomos de hidrogênio da cadeia polimérica por grupos orgânicos, originando grupos laterais, os quais podem variar em número e em comprimento. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um exemplo. Os polímeros reticulares ou tridimensionais são formados por cadeias longas conectadas por redes tridimensionais ligadas transversalmente.<sup>1,4</sup> São exemplos as borrachas vulcanizadas e as resinas como a uréia formaldeído (UR).

Os copolímeros são constituídos de duas ou mais unidades monoméricas diferentes (Figura 2) que podem estar distribuídas ao longo da cadeia: (a) ao acaso, quando as unidades estão distribuídas aleatoriamente como o copolímero de estireno co-butadieno-co-acrilonitrila-co acrilato de alquila (ASA), (b) enxertados, quando existir ramificações de diferentes unidades ao longo da cadeia principal, como o copolímero etileno-propileno-etileno enxertado com anidrido maleico (EPDM-g-AM), e (c) em bloco, quando formado por um conjunto de unidades monoméricas diferentes, como no copolímero butadieno-co-estireno (SBR).<sup>2</sup>



**Figura 1:** Exemplo de homopolímeros de cadeia *linear*, *ramificada* e *reticulada*.



**Figura 2:** Representação esquemática de copolímeros *aleatório*, *enxertado* e *em bloco*.

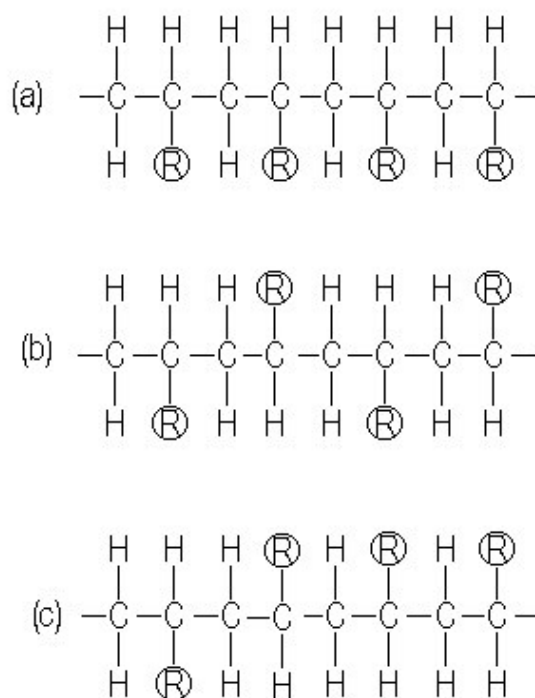
### 1.3.1.2 - Quanto a cristalinidade

Com relação a cristalinidade, os polímeros podem ser divididos em cristalinos, amorfos e semicristalinos (Figura 3). Os cristalinos são aqueles que apresentam orientações geométricas e regularidade em toda estrutura molecular enquanto que os amorfos não apresentam arranjos de longo alcance.<sup>5,6</sup>

Os polímeros considerados cristalinos apresentam como propriedades importantes às temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ). São exemplos: o poliéster líquido-cristalino (LCP,  $T_m = 280$  °C), o polietileno de alta densidade (PEAD,  $T_m = 130$  a  $135$  °C,  $T_g = -100$  a  $-125$  °C), que apresenta cristalinidade de 95%. Por outro lado, o polietileno de baixa densidade (PEBD), também cristalino ( $T_m = 109$  a  $125$  °C e  $T_g = -20$  a  $-30$  °C) apresenta somente 60% de cristalinidade, devido a irregularidades na cadeia, pois a presença de ramificações limita a extensão da cristalinidade, mas não impede a sua ocorrência. Cada ponto de ramificação da molécula (polímero) pode constituir uma irregularidade, a qual não pode ser encaixada dentro de uma rede cristalina sem que ocorra distorção da estrutura. Por outro lado, a presença de um alto grau de regularidade não é suficiente para assegurar a cristalinidade de muitos polímeros, porque são importantes também as propriedades espaciais, como a estereoregularidade. Por exemplo, quando um polímero exibe uma forma de zig-zag planar, três arranjos configuracionais são possíveis: o isotático, quando os radicais localizam-se sempre no mesmo lado da cadeia; sindiotático quando os radicais aparecem em lados alternados na cadeia e o atático quando posicionados aleatoriamente (Figura 4). Os dois primeiros arranjos (a) e (b) correspondem a uma estrutura estereoregular e exibem forte tendência a cristalizar.<sup>2,4</sup>



**Figura 3:** Representação hipotética (classificação) de polímeros em termo de cristalinidade.



**Figura 4:** Representação esquemática de uma molécula (a) *isotática*, (b) *sindiotática* e (c) *atática*.



Os polímeros amorfos por sua vez apresentam irregularidade na estrutura, como observado em copolímeros com quantidades significativas de dois ou mais monômeros diferentes. Estes polímeros apresentam como principal característica a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). O EPDM, por exemplo apresenta uma única transição em  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  correspondente a uma transição vítrea do material.

Os semicristalinos pertencem a uma classe intermediária entre os polímeros cristalinos e amorfos, ou seja, parte da cadeia encontra-se ordenada e parte desordenada (Figura 3). Estes polímeros geralmente apresentam as três transições simultaneamente, como por exemplo na polamida-6, cujos valores são:  $T_m = 215\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_g = 41\text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_c = 68\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>7</sup>

#### *1.3.1.3 - Flexibilidade das cadeias poliméricas*

Quanto a flexibilidade das cadeias, os polímeros podem ser divididos em dois grandes grupos: os elastômeros (borrachas) e os plásticos.

O termo elastômero caracteriza os polímeros que apresentam cadeias flexíveis a temperatura ambiente. Esses materiais apresentam como principal característica a possibilidade de sofrer deformações devido a ação de uma força e recuperar sua forma original quando esta cessa. Por sua vez os polímeros que apresentam rigidez em suas cadeias a temperatura ambiente são denominados plásticos, os quais podem ser moldados por aquecimento ou pressão e classificam-se em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são os polímeros que podem ser repetidamente moldados por aquecimento e endurecidos por resfriamento. São exemplos o náilon 12 e o poliprolileno. Os termofixos são inicialmente fibrosos, mas mudam irreversivelmente para uma forma rígida quando aquecidos. Este efeito é observado em resinas do tipo epóxi e formaldeído.<sup>2</sup>

De maneira geral, a classificação em termo da flexibilidade é arbitrária, devido a grande dependência da temperatura. Por outro lado, alguns polímeros são plásticos no seu estado cristalino e elastômeros no estado amorfo. Existem ainda outros fatores que determinam a flexibilidade de uma cadeia macromolecular, como por exemplo, a energia potencial de barreira, massa molecular, densidade das ligações cruzadas e tamanho dos substituintes.<sup>4</sup>

### **1.3.2 - Blendas poliméricas**

Entende-se como blenda polimérica a mistura física de dois ou mais polímeros, os quais podem ser preparados a partir da dissolução dos componentes em solventes apropriados, e a eliminação posterior dos mesmos, ou através de misturas mecânica dos componentes fundidos. Essa mistura confere aos novos materiais propriedades diferentes dos componentes puros, podendo ser miscíveis (homogêneas) ou imiscíveis (heterogêneas).

Blendas miscíveis apresentam uma única fase a uma determinada temperatura, observando-se mudanças nas propriedades quando comparadas aos componentes puros.<sup>8</sup> Por exemplo, uma blenda miscível apresenta uma única temperatura de transição,  $T_g$ , cujo valor é intermediário aos valores de  $T_g$  dos componentes puros. São exemplos de blendas miscíveis as misturas de PA-12/NOVOLAK<sup>9</sup>, poli(óxido de fenileno)/poliestireno (PPO/PS)<sup>10</sup> e poli(óxido de etileno)/Carbopol.<sup>11</sup> Por outro lado, as blendas PP/EPDM<sup>8</sup> e PA-6/EPDM<sup>7</sup>, são consideradas imiscíveis.

Nos sistemas miscíveis, o equilíbrio de fase é definido pela energia livre de mistura,  $\Delta G_m$ , de acordo com a equação de Gibbs (Equação 1), onde  $\Delta H_m$  e

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

$\Delta S_m$  são a respectiva entalpia e entropia de mistura e T a temperatura na qual ocorre o processo. Em polímeros de alta massa molar, o termo entrópico é pouco significativo e, portanto, a energia livre de Gibbs depende somente da entalpia de mistura. Para polímeros de baixa massa molar o valor da  $\Delta S_m$  é grande, influenciando, portanto, o valor de  $\Delta G_m$ . Como conseqüência, interações por ligações hidrogênio, forças dipolo-dipolo e van de Waals favorecem a miscibilidade da mistura.<sup>12</sup> De acordo com a teoria de Flory-Huggins, a miscibilidade é também favorecida quando o processo for exotérmico, ou seja, a mistura ocorre espontaneamente,  $\Delta G_m < 0$ .<sup>13</sup> Varias técnicas como as de análises térmica, microscopia eletrônica, espalhamento de luz, análise mecânico-dinâmica e difração de raios-X, têm sido empregadas para investigar a miscibilidade de blendas.<sup>10</sup>

As blendas imiscíveis caracterizam-se por apresentar duas ou mais fases e, portanto, é de se esperar que as características de blendas imiscíveis sejam diretamente influenciadas pela estrutura química, peso molecular, e pela fração de cada componente na blenda, sem no entanto predizer o comportamento físico e mecânico da mistura. Estas propriedades podem ser fortemente influenciadas por outros fatores, como tamanho, forma, distribuição e deformação da fase de dispersão, e a natureza e extensão da adesão entre as fases. Esses fatores afetam a morfologia de blendas imiscíveis, como também a adesão interfacial entre os componentes da mistura.<sup>8</sup> Geralmente, estes efeitos podem ser diminuídos, com a adição de pequenas quantidades de um terceiro componente, denominado de agente compatibilizante. A principal função desses componentes é a de reduzir a energia interfacial, sendo que estes tendem a se localizar na região entre as duas fases dos homopolímeros, melhorando a dispersão e adesão das fases presentes.<sup>12,13</sup> Um bom agente compatibilizante é aquele que apresenta segmentos de cadeias idênticos ou similares aos dos homopolímeros da mistura, e que uma das partes desse segmento contenha grupos funcionais reativos com pelo menos um dos componentes da mistura.<sup>14</sup> Observa-se que a escolha de um compatibilizante é de suma importância para sistemas

incompatíveis, pois estes possibilitam uma melhor transferência de tensão entre as fases, melhorando consideravelmente as propriedades mecânicas, principalmente as de tensão - deformação e a resistência à fratura sob impacto.

A preparação de blendas imiscíveis a partir dos chamados polímeros de engenharia, têm mostrado grande aplicabilidade prática em função do grande desenvolvimento tecnológico.<sup>2</sup> Os principais polímeros empregados em misturas imiscíveis são o PVC (policloreto de vinila), PC (poli-carbonato) e PA (poliamida), e em menor proporção, os materiais elastoméricos como EPDM, BR (polibutadieno) e ABS (estireno - butadieno - acrilonitrila), que na maioria dos casos são utilizados para melhorar a resistência ao impacto, especialmente a baixas temperaturas e processabilidade, bem como o aumento da resistência a intempérie. Outro aspecto relacionado com a utilização de blendas é o custo de produção, muitas vezes fundamental para a obtenção de novos materiais viáveis economicamente. Blendas de poliamidas, com diferentes componentes têm sido estudadas nas últimas décadas e, de maneira geral, além de apresentar um bom desempenho são também economicamente viáveis.

### **1.3.3 - Poliamidas**

Muitos trabalhos têm sido realizados com poliamidas neste campo, com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, uma vez que esses materiais são sensíveis a qualquer tipo de entalhe ou trinca.<sup>13</sup>

As poliamidas alifáticas são polímeros lineares contendo grupos polares - CONH- interconectados por segmentos metilênicos, os quais diferenciam-se estruturalmente pelo comprimento da cadeia que separa os grupamentos polares.<sup>15</sup> São comercialmente conhecidas como náillons, termo genérico empregado para qualquer cadeia sintética longa e pertencente a um dos três plásticos de engenharia mais importantes. As poliamidas por serem de fácil obtenção e processamento, têm contribuído acentuadamente para o

desenvolvimento de novos materiais. Esses materiais são de grande aplicabilidade na indústria, principalmente na automobilística na fabricação de velocímetros, ventiladores para motores e reservatório de fluídos para freios. As poliamidas têm aplicabilidade ainda na indústria alimentícia, principalmente na conservação de alimentos (embalagens), na indústria têxtil, etc. A aplicabilidade e a sua utilização nestas áreas estão diretamente relacionadas com propriedades, como rigidez a temperatura ambiente, resistência a reagentes químicos e solventes e resistência à oxidação e ao intemperismo.<sup>2</sup>

Quanto a obtenção, as poliamidas podem ser preparadas por reações de polimerização por condensação. Nestas reações de condensação a chave para realizar a síntese polimérica é o uso de materiais bifuncionais como um diácido e uma diamina, lactonas, ou por amino ácidos, os quais são condensados formando as poliamidas.<sup>1</sup> Apesar da condensação ser uma reação quimicamente clássica, somente em 1935 realizou-se pela primeira vez a síntese de uma poliamida, o náilon-6,6, obtida pela reação da hexametilenodiamina com o ácido dibásico. Entretanto, a sua produção em escala comercial ocorreu somente em 1939, quando da conversão em fibras pela Du Pont Company. Paralelamente na Alemanha, eram preparadas poliamidas a partir da abertura de anel de lactonas cíclicas, como a caprolactona, para a obtenção do náilon-6.<sup>15</sup>

A nomenclatura usual das poliamidas é determinada pelo número de carbonos dos reagentes nas reações de condensação ou de adição. Por exemplo, o náilon-11 é formado a partir do ácido 11-aminoundodecanóico, enquanto que o náilon-6,12 é preparado a partir da hexametilenodiamina com o diácido dodecanodióico.<sup>16</sup>

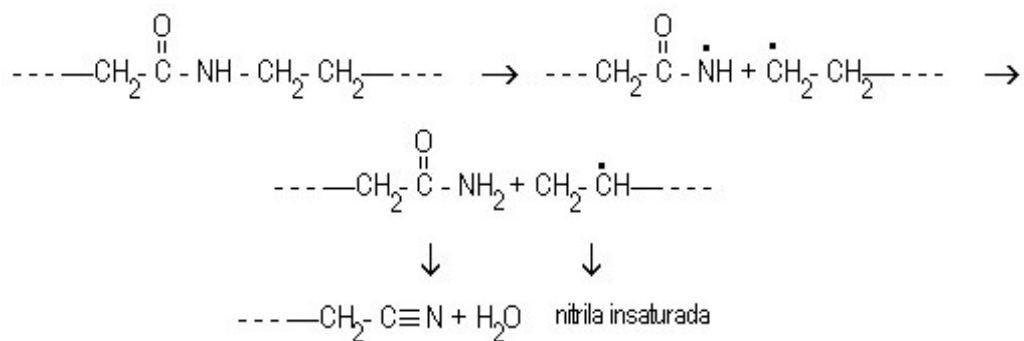
A utilização de poliamida em blendas poliméricas têm crescido de forma acentuada, gerando materiais alternativos com aprimoramento de suas propriedades, principalmente as de resistência mecânica e resistência a chama, tornando-as mais versáteis e principalmente mais econômicas. Blendas de poliamidas com polipropileno, por exemplo, são resistentes ao calor, permitindo desta forma uma grande aplicabilidade na indústria automobilística.<sup>17</sup>

Grandes quantidades de elastômeros têm sido empregados para modificar o comportamento de poliamidas sob impacto (PA-6 e PA-6,6).<sup>12,18-21</sup> Dentre esses, destacamos os copolímeros de etileno e propileno designado como EPM e EPDM (D para o dienos e M para os grupos metilenos). Trabalhos têm revelado que modificações químicas realizadas em elastômeros aumentam a compatibilidade interfacial entre a fase elastomérica e a matriz de poliamida, conduzindo a uma melhora nas propriedades mecânicas, relacionadas com as propriedades elásticas dos componentes.<sup>7,22,23</sup> Por exemplo, blendas imiscíveis de PA-6/EPDM, na presença de anidrido maleico como agente compatibilizante, apresentam um aumento na resistência ao impacto enquanto que as blendas imiscíveis de PA-6/ABS são resistentes ao impacto a baixas temperaturas, a reagentes químicos e ao calor.<sup>7,10</sup> A blenda de poli(óxido de fenileno)/poliestireno (PPO/PS) em função da compatibilidade apresenta melhor processabilidade, facilitando sua utilização na indústria automobilística e eletro-eletrônica.<sup>2, 10</sup>

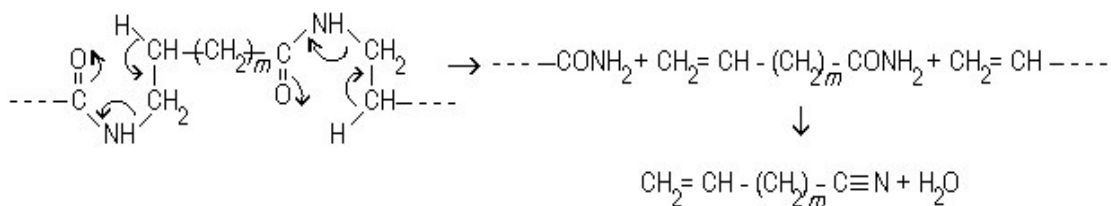
#### ***1.3.4 - Degradação térmica de poliamidas em ambiente inerte***

Poliamidas são materiais conhecidos por apresentar como principais características a alta resistência ao impacto e a abrasão, lubrificação e resistência a solventes orgânicos. Propriedades como a estabilidade térmica e resistência ao fogo, também são importantes para aplicações específicas e têm sido estudadas mais recentemente. O interesse relacionado com essas propriedades reflete-se no amplo estudo de degradação térmica de poliamidas descrito na literatura. Neste aspecto, três mecanismos principais de degradação térmica desses materiais têm sido discutidos: i) cisão homolítica radicalar representada pela Equação 2; ii) cis-eliminação, no qual são também observados produtos similares a cisão homolítica, como por exemplo a formação de nitrila (Equação 3) e, iii) transferência intermolecular do hidrogênio conforme

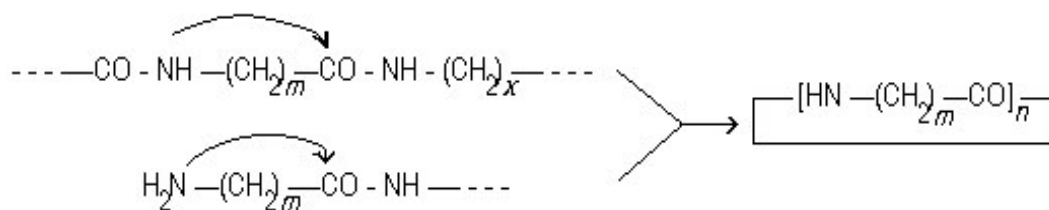
mostrado na Equação 4. De maneira geral, a contribuição de cada mecanismo depende das condições experimentais e da tendência dos náilons a produzir lactonas cíclicas.<sup>24</sup>



(2)



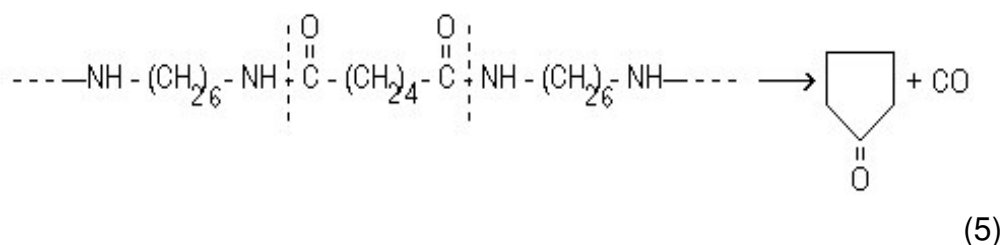
(3)



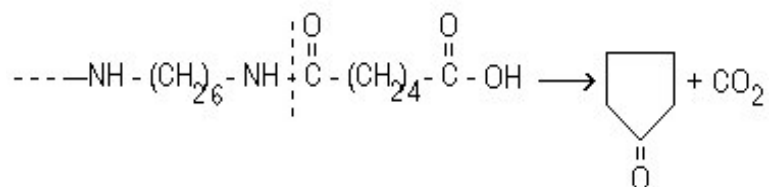
(4)

De acordo com Ballistrelli e *colá.* e Luderwald e *coláb.* a degradação linear de poliamidas ocorre a temperaturas superiores a 400°C.<sup>25</sup> A degradação térmica da PA-6, por exemplo, tende a formar nestas condições produtos monoméricos cíclicos ou oligômeros lineares, enquanto que as reações secundárias desses produtos levam a formação de ligações cruzadas e gases altamente voláteis. Poliamidas como as PA-7, PA-11 e PA-12 decompõem-se similarmente a PA-6. Mais especificamente, a PA-12 produz principalmente produtos cíclicos, enquanto as PA-7 e PA-11 tendem a produzir oligômeros lineares alílicos com cadeias finais nitrilas. Por outro lado, as PA-6,10 e 6,12 que são obtidas via reação de condensação diácido-diamina, degradam formando principalmente oligômeros lineares e cíclicos.

A PA-6,6 por ser um dos materiais mais importante comercialmente, tem sido também um dos primeiros sistemas estudados relativamente a sua estabilidade térmica. Archamer e *coláb.*<sup>26</sup> estudaram a pirolise da PA-6,6 a 400 °C, sendo que os produtos gasosos obtidos foram o CO<sub>2</sub> e a ciclopentanona, essa em menor quantidade. Como resultado, os autores sugeriram dois possíveis mecanismos para a degradação térmica da PA-6,6 e a conseqüente formação da ciclopentanona conforme mostrado pelas Equações 5 e 6. De acordo com a Equação 5 seria esperada a formação de ciclopentanona e monóxido de carbono na proporção 1:1. Os autores observaram no entanto que a proporção obtida era da ordem de 4:1 sugerindo então que a ciclopentanona pode ser produzida também via cadeia terminal conforme Equação 6.

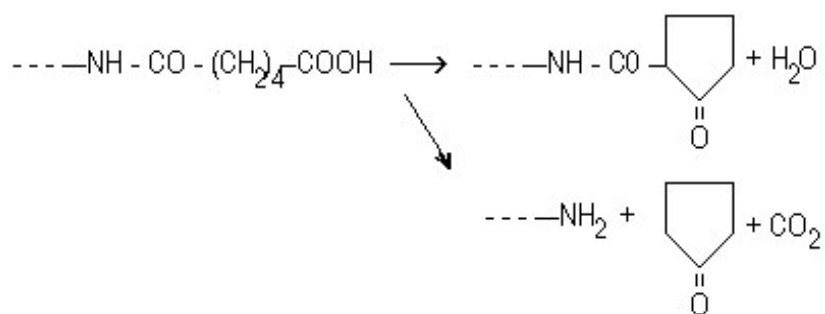




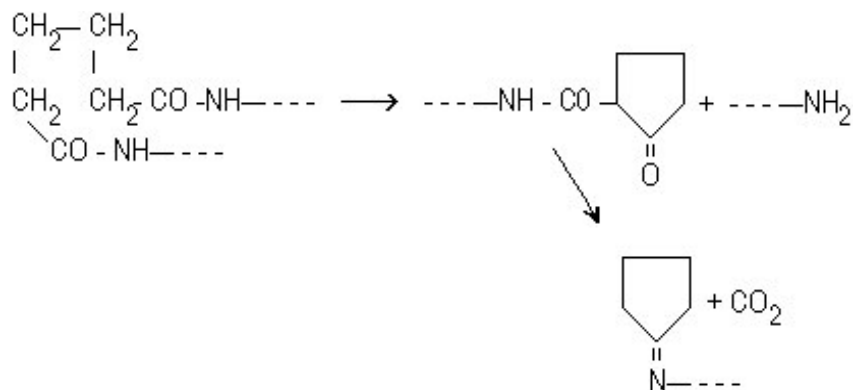


(6)

Por outro lado, Kamerbeck e *coláb.*<sup>27</sup> encontraram como produtos de degradação da PA-6,6, além de ciclopentanona, grande quantidade de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> similarmente a PA-6 (Equação 7). Wiloth e Schinder<sup>28</sup>, no entanto, sugeriram como principal mecanismo para a degradação da PA-6,6, a formação de estruturas cíclicas dos fragmentos do ácido adípico. Segundo os autores, na presença de água a degradação é predominantemente determinada pelas reações do grupo ácido terminal dos referidos fragmentos. Por outro lado, na ausência de água e em moléculas de alta massa molar, a degradação ocorre via reações que envolvem a quebra de ligação do grupo amida, formando assim estruturas com grupos amino-terminais e ciclopentanona, que se decompõem produzindo grande quantidade de CO<sub>2</sub> (Equação 8).

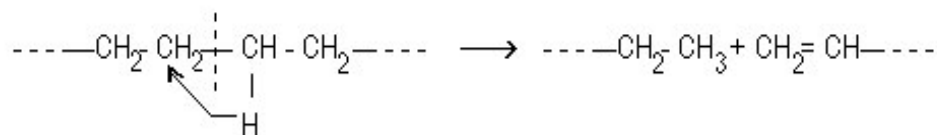


(7)

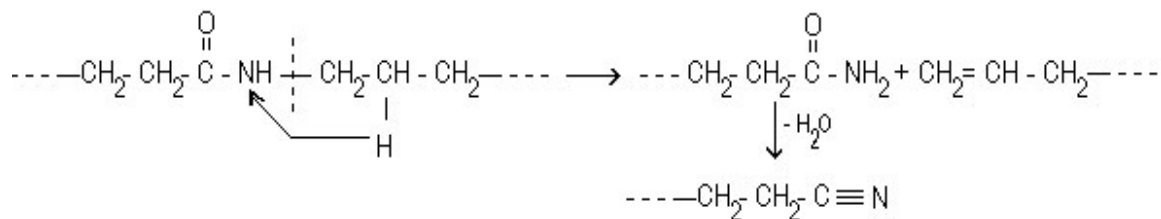


(8)

Outros mecanismos propostos para a degradação térmica das PA-6 e 6,6, mostraram que a quebra da ligação primária C - C da cadeia alifática ocorre por transferência de hidrogênio conforme Equação 9.<sup>29</sup> Por outro lado, outros autores<sup>30</sup> propuseram o mecanismo de cis-eliminação com clivagem do grupo N-alquilamida (Equação 10), e detectaram consideráveis quantidades de nitrilas na degradação térmica da PA-6,6.



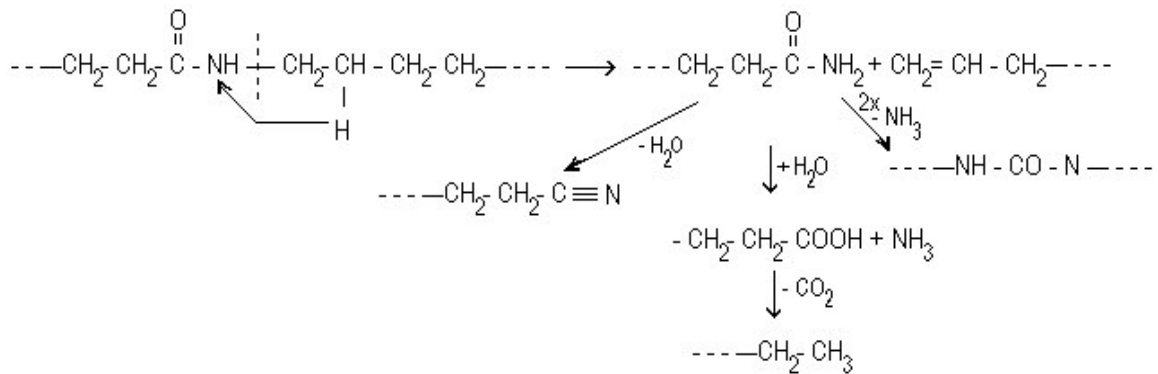
(9)



(10)

Embora muitos autores<sup>29,30</sup> tenham proposto como mecanismo principal para a degradação da PA-6,6 a clivagem da ligação peptídica, Bletos e *coláb.*<sup>31</sup> excluíram esta possibilidade devido a ausência de diácidos ou diaminas nas investigações espectrométricas. Os autores sugeriram, então um mecanismo alternativo para a clivagem homolítica de todas as ligações peptídicas, cisão homolítica da ligação  $-CO-CH_2-$  conforme Equação 2. O mesmo mecanismo foi também sugerido por outros autores.<sup>32,33</sup>

A degradação térmica de poliamidas como as PA-6,10 e 6,12 tem sido estudada menos intensamente que a PA-6,6. Por exemplo, Ballistreri e colaboradores<sup>34</sup> detectaram na degradação da PA-6,10, oligômeros cíclicos e produtos voláteis, num mecanismo similar ao observado para a maioria das poliamidas lineares acima mencionadas. Os autores sugerem ainda que a degradação da PA-6,10 ocorre via mecanismo de troca intermolecular com quebra de ligações peptídicas e a eliminação de oligômeros cíclicos. No entanto, a presença de oligômeros cíclicos não foi confirmada por Ohtani e colaboradores<sup>30</sup>. Esses autores sugerem que ocorre a formação de quantidades consideráveis de hidrocarbonetos e nitrilas. Estes resultados indicam que o mecanismo mais provável para a degradação da PA-6,10 é a cis-eliminação. Por outro lado, trabalhos mais recentes relacionados com a degradação da PA-6,10, sugerem a presença de fragmentos de cadeias com grupos vinil e nitrilas, indicando a ocorrência de cisão das ligações das cadeias conforme mostrado pela Equação 11.<sup>35</sup> Com base nesses resultados, os autores sugerem que na degradação térmica da PA-6,10 deve ocorrer uma competição entre os mecanismos de cis-eliminação e cisão homolítica a baixas temperaturas. A cisão homolítica, que ocorre na ligação N-C na degradação térmica da PA-6,10 foi confirmada pelos valores de energia de ativação obtidos cineticamente.<sup>35</sup>



(11)

### 1.3.5 – Equação de velocidade para a reação cinética de degradação térmica de polímeros

Os modelos cinéticos de degradação não fornecem mecanismos detalhados como os modelos típicos baseados nos dados de distribuição molecular, mas são úteis para caracterizar e estimar diferentes parâmetros relacionados com a degradação térmica de polímeros. Esses modelos podem ser relacionados, por exemplo, com análises termogravimétricas (TG), assumindo-se uma reação de “pseudo ordem  $n^{\text{th}}$ ” para as equações cinéticas, onde  $n$  é a ordem da reação, cujo valor é tipicamente igual a unidade ou zero.

Na maioria dos processos cinéticos de degradação, a velocidade de reação pode ser expressa como o produto de uma função dependente da temperatura  $k(T)$ , e de um termo dependente da composição ou conversão,  $f(X)$ , conforme a Equação 12, onde  $T$  é a temperatura absoluta,  $X$  é conversão

$$r = \frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (12)$$

representada pela razão entre o peso do polímero volatilizado e o peso inicial do polímero e  $r$  a velocidade de conversão ou composição por unidade de tempo

(t). O termo  $k(T)$  expressa a constante de velocidade que pode ser definida pela usual equação de Arrhenius (Equação 13), onde  $E_a$  é a energia de ativação do

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (13)$$

processo cinético,  $A$  o fator pré-exponencial e  $R$  a constante universal dos gases. Assumindo uma relação cinética de ordem  $n^{\text{th}}$ , o termo dependente da conversão pode ser definido pela Equação 14. Por outro lado, a quantidade

$$f(X) = (1-X)^n \quad (14)$$

$(1-X)$  pode ser substituída por  $W$ , a fração de massa remanescente na curva de TGA conforme Equações 15 e 16.

$$r = \frac{dW}{dt} = AW^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

$$\ln r = \ln\left(-\frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln W - \frac{E_a}{RT} \quad (16)$$

Uma das maneiras mais usuais para determinar os parâmetros cinéticos é a utilização de múltiplas curvas de TGA obtidas usando diferentes velocidades de aquecimento. Na mesma conversão o termo  $n \ln W$  é constante e então a Equação 16 pode ser reescrita na forma:

$$\ln r = E_a \left(-\frac{1}{RT}\right) + (\ln A + n \ln W) = E_a \left(-\frac{1}{RT}\right) + cte \quad (17)$$

Um dos métodos mais utilizados para a determinação dos parâmetros cinéticos e com base na Equação 17 é o de Ozawa<sup>36-38</sup>, onde o gráfico de  $\ln r$  versus  $[-1/(RT)]$  deve ser linear com inclinação igual a  $E_a$ . Neste método, a

ordem de reação,  $n$ , pode ser obtida através do gráfico dos valores dos vários interceptos versus  $\ln W$ .

Uma segunda aproximação também desenvolvida por Ozawa<sup>36-38</sup> é representada pela Equação 18 obtida a partir de um método integral e a combinação das Equações 12 e 13. Na Equação 18, a aproximação pode ser

$$\log \frac{dT}{dt} = -\frac{0,4567E_a}{RT} + \left( \log \frac{AE_a}{R} - \log F(X) - 2,315 \right) \quad (18)$$

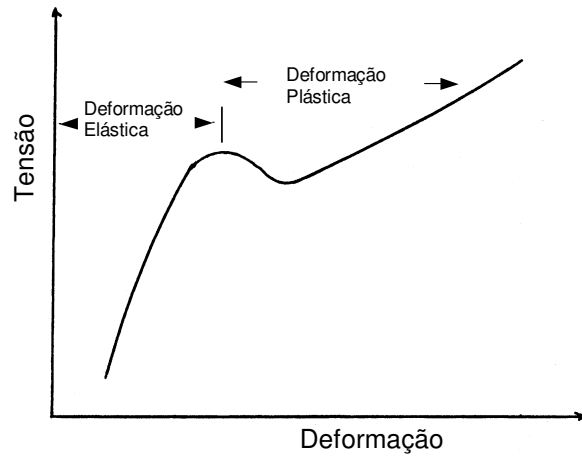
aplicável na faixa de  $-20 > -E_a/(RT) > -60$ . O gráfico de  $\log dT/dt$  versus  $-1/T$  é linear com inclinação igual a  $0,4567E_a/R$  ( $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

### 1.3.6 - Propriedades mecânicas

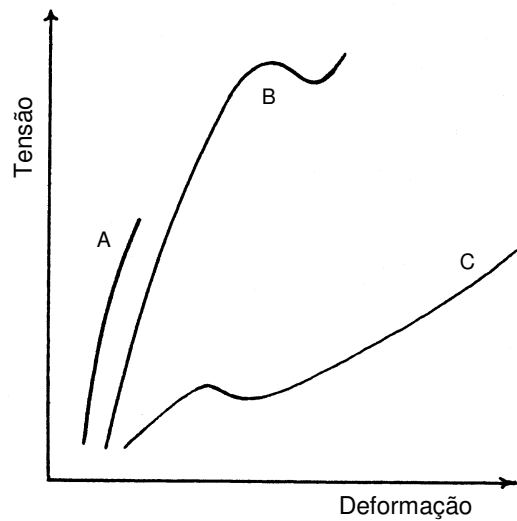
O conhecimento das propriedades mecânicas de materiais poliméricos é de fundamental importância já que destas dependem muitas das aplicações industriais. As propriedades mecânicas são àquelas que determinam a resposta desses materiais às influências mecânicas externas. Estão associadas a capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e de apresentar resistência à fratura. Estas manifestações são influenciadas principalmente pelo grau de cristalinidade e pela massa molecular.<sup>39</sup>

Uma das propriedades mais importantes é a deformação elástica (módulo elasticidade) que consiste na habilidade dos materiais recuperarem a sua forma inicial após sofrerem uma deformação. Esta deformação é diretamente proporcional a tensão aplicada, ou seja, a força por unidade de área (Lei de Hooke) Uma típica curva de tensão-deformação para plásticos (polietileno) é mostrada na Figura 5. Até o ponto de início da deformação (ponto de “Yield”) a alongação é reversível, sendo porém irreversível acima deste. O módulo de elasticidade (módulo de Young) é determinado a partir da inclinação da curva de tensão ( $\sigma$ ) *versus* deformação ( $\epsilon$ ) na região elástica (alongação reversível). Polímeros com alta cristalinidade, ou àqueles que apresentam estrutura rígida, aromática ou com reticulação, mostram valores do módulo de elasticidade mais elevados. Por exemplo, o polietileno de baixa densidade (60% de cristalinidade) tem valores de módulo de elasticidade na faixa de 170-280 MPa, enquanto que o de alta densidade (95% de cristalinidade) os valores variam entre 1070-1090 MPa.<sup>40</sup> Em função da rigidez, polímeros como poliestireno, poli(metil metacrilato) e policarbonato apresentam valores de módulo de elasticidade maiores do que 2200 MPa.<sup>40</sup> A Figura 6 mostra as diferenças entre fibras, plásticos e elastômeros, expressas em termos das curvas de tensão-deformação. Como observado, plásticos e fibras exibem uma inclinação acentuada (pouca alongação), ou seja, apresentam um alto valor do módulo de elasticidade. Contrariamente, os elastômeros apresentam uma maior alongação e portanto um baixo módulo de elasticidade.

Além da influência da massa molecular e cristalinidade, as propriedades mecânicas de um determinado polímero podem ser afetadas pela presença de um outro componente, como em blendas poliméricas, ou devido a presença de um aditivo (compatibilizante). Tedesco e colaboradores<sup>41</sup> estudaram blendas de poliamida 6/polipropileno na presença de polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-AM) e metacrilato de glicidil (PP-g-MAG). Uma melhor dispersão da poliamida 6 na matriz de polipropileno foi observada na presença de PP-g-



**Figura 5.** Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para um polímero termoplástico.



**Figura 6.** Comportamento característico de uma curva de tensão-deformação para: (A) Plástico rígido; (B) Fibra e (C) Elastômeros.

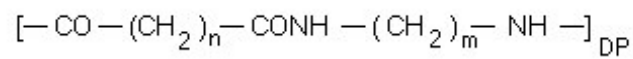


AM, sugerindo ser este um melhor compatibilizante quando comparado com o metacrilato de glicidil. Os autores sugerem a formação do copolímero PP-copoliamida 6 devido a reação do grupo terminal  $\text{NH}_2$  da poliamida com o grupo anidrido do PP-g-AM. Na mesma blenda, a presença de poli(estireno-b-(etileno-co-butileno)-b-estireno) enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-AM) aumenta a resistência de impacto e diminui o módulo de elasticidade<sup>42</sup>. Por outro lado, o SEBS-g-AM é mais efetivo do que o EPR-g-AM (etileno-co-propileno randômico).

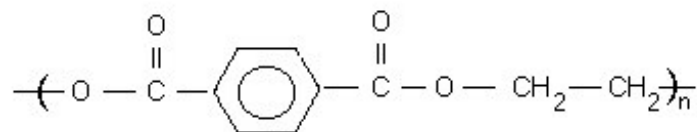
## **Parte experimental**

### **2 1.- Materiais**

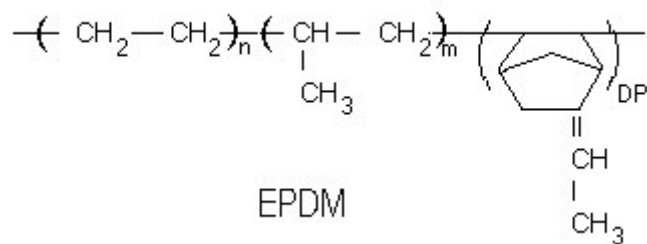
A PA-12,10 foi preparada conforme procedimento descrito no item 2.1 obtido da literatura.<sup>43</sup> As principais características térmicas estão associadas as seguintes transições:  $T_m=181,5^\circ\text{C}$ ,  $T_c=171^\circ\text{C}$  e  $T_g=27^\circ\text{C}$ . A PA-6,10, proveniente da Aldrich, apresentou  $T_m=240^\circ\text{C}$  e  $T_g=40^\circ\text{C}$ . A presença das temperaturas fusão e transição vítrea sugerem que ambas as poliamidas apresentam uma característica semicristalina. O copolímero etileno-propileno-dieno (borracha de EPDM) com 10,3% de dieno, 44% de eteno e 56% de propeno, foi proveniente da *Nitriflex*. Comercialmente e conhecido como EPDM-39 e o mesmo apresenta uma  $T_g$  a  $-50^\circ\text{C}$ , característica de um polímero amorfo. Etileno-propileno-dieno enxertado com anidrido maleico (EPDM-g-AM) foi obtido da *Uniroyal Química S/A*. O grau de enxerto, determinado segundo método descrito na literatura<sup>7</sup>, foi 0,6 %. O EPDM-g-AM apresentou valores de  $T_g$  e  $T_m$  iguais a  $-38$  e  $34^\circ\text{C}$ , respectivamente. O polietileno tereftalato (PET) foi proveniente da Aldrich e apresentou como características térmicas,  $T_g=81^\circ\text{C}$  e  $T_m=252^\circ\text{C}$ . As estruturas dos polímeros acima mencionados estão representados na Figura 7. Com exceção da PA-12,10 que foi purificada após a preparação, os demais polímeros foram utilizados sem purificação prévia. Os solventes m-cresol, acetona, etanol, n-butanol e clorofórmio de procedência Aldrich ou Vetec foram utilizados como recebidos. Outros reagentes e solventes específicos utilizados na preparação da PA-12,10 foram também provenientes da Aldrich.



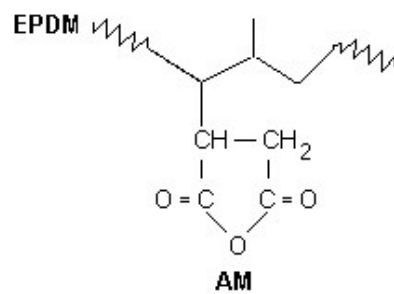
PA



PET



EPDM



EPDM-g-AM

**Figura 7.** Estrutura dos polímeros utilizados na preparação das blendas.

## 2.2. - Preparação da poliamida-12,10

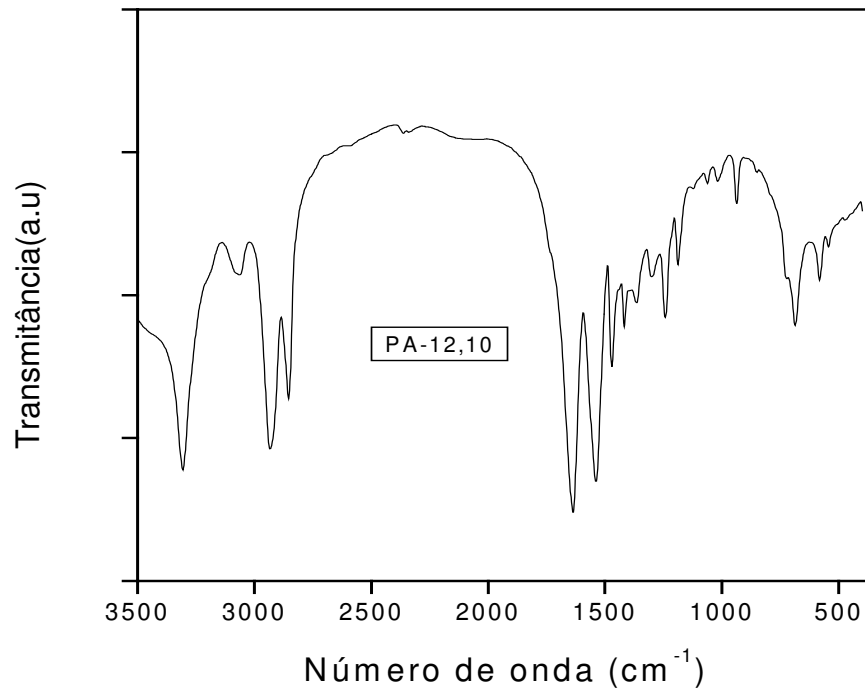
A preparação da PA-12,10 foi realizada em duas etapas como segue:

i) a preparação do sal de diamônio [poli(dodecanosebacamida)] a partir da reação de 30,45 g (0,079 mol) do ácido 1,8-octanodicarboxílico com 32,05 g da 1,12-dodecanodiamina. A mistura refluxada em 200 mL de n-butanol por 4 horas. Após o resfriamento, o produto branco formado foi filtrado, lavado em acetona e seco a vácuo. Foram obtidas 55,75 g, correspondendo a um rendimento aproximado de 90 %.

ii) obtenção da PA-12,10 via polimerização de 54,32 g do sal dissolvidas em 60 mL de m-cresol e na presença de 0,91 g do ácido 1,8-dicarboxílico como estabilizador, em um balão de três bocas equipado com condensador. A reação foi deixada em refluxo em atmosfera inerte ( $N_2$ ) por 5 horas e 30 minutos a  $190^\circ C$ . O produto formado foi precipitado em etanol, filtrado e seco a vácuo, obtendo-se 49,67 g (91 % de rendimento) da PA-12,10 com ponto de fusão de  $181,5^\circ C$  (valor determinado no DSC). A análise elementar mostrou valores percentuais (calculado: encontrado) de: %C (72,13; 72,15), %H (11,47; 11,55) e %N (7,65; 7,58). O espectro de FTIR (Figura.8) mostra as bandas típicas de poliamidas alifáticas correspondentes aos grupos N-H em  $3312$  e  $3080\text{ cm}^{-1}$ , C-H em  $2932$  e  $2851\text{ cm}^{-1}$ , amida I (C=O) em  $1638\text{ cm}^{-1}$ , amida II (N-H) em  $1538\text{ cm}^{-1}$ ,  $CH_3$  em  $1470\text{ cm}^{-1}$ , C-H em  $1420\text{ cm}^{-1}$  e amida III (C-N) em  $1234\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.3. - Preparação das blendas

As blendas foram preparadas através da mistura dos componentes no estado fundido, utilizando-se uma extrusora da marca Custom Scientific Instruments (DSI) mono rosca, modelo CS-194. Primeiramente, as poliamidas foram secas a vácuo a  $120^\circ C$  durante 24 h. Logo após a secagem, foram



**Figura 8.** Espectro de infravermelho com transformada de Fourier da PA-12,10.

misturadas aos componentes (EPDM, PET e EPDM-g-AM), previamente triturados num moinho de facas, e então extrudadas. Na preparação das blendas, a temperatura de extrusão foi mantida em 210 e 230°C para as PA-12,10 e PA-6,10, respectivamente. Em ambos os casos a velocidade de extrusão foi mantida constante em 70 rpm. As porcentagens de cada componente na mistura variaram de 70% a 80% de poliamida e de 10% a 20% dos demais componentes (EPDM, EPDM-g-AM e PET). A composição das poliamidas em cada blenda foi acompanhada por determinação da porcentagem de nitrogênio na amostras.

## 2.4 - Análise térmica

### 2.4.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ), as amostras com aproximadamente 4 mg foram colocadas em placas de alumínio que após fechadas foram submetidas a dois processos de aquecimento num calorímetro diferencial modelo DSC-50 (Shimadzu), em atmosfera de nitrogênio. A primeira corrida, ou seja, o primeiro aquecimento, foi realizado a uma taxa de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  a partir da temperatura ambiente até  $270^\circ\text{C}$ . Em seguida, as amostras foram submetidas a um choque térmico em nitrogênio líquido para um resfriamento rápido até  $-100^\circ\text{C}$ , sendo então, novamente aquecidas (segunda corrida), a uma taxa de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $270^\circ\text{C}$  para determinar as temperaturas de transição vítrea e de fusão. Após 5 minutos a esta temperatura, estas foram resfriadas até  $80^\circ\text{C}$  para determinação da temperatura de cristalização.<sup>12</sup> Através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram analisados aspectos relacionados com as propriedades físicas (temperaturas de transição, cristalinidade) e imiscibilidade entre os componentes nas blendas.

### 2.4.2 - Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas num sistema TGA-50 da Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio. Para obtenção das curvas não isotérmicas, as medidas foram realizadas no intervalo de temperatura entre  $25-800^\circ\text{C}$  a diferentes taxas de aquecimentos ( $10, 20$  e  $40^\circ\text{C min}^{-1}$ ) para cada amostra. O fluxo de nitrogênio foi mantido a  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e amostras de aproximadamente de 12 mg foram usadas em todos os experimentos.

Os dados de termogravimétricos foram analisados através do método de Ozawa<sup>36-38</sup>, e os parâmetros cinéticos foram determinados usando o software

associado ao TGA-50. A energia de ativação foi determinada a partir da inclinação da dependência da velocidade da reação versus o inverso da temperatura, numa determinada perda de massa, conforme a Equação 18.

### *2.5 - Análises mecânicas*

Para determinar os valores dos coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) e módulo de elasticidade dos componentes puros e das blendas poliméricas utilizou-se inicialmente um equipamento de análise termo-mecânica, modelo TMA 50 (Shimadzu). Primeiramente foram preparados filmes com espessura de até 1 mm numa prensa ICO Comercial S. A. (phs 15 t), os quais foram cortados nas dimensões apropriadas (2 cm de comprimento por 0,5 cm de largura), colocados em garras e submetidos a uma carga inicial de 1 g numa taxa de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . As análises foram conduzidas variando-se a temperatura de 25 a  $120^{\circ}\text{C}$ , em atmosfera de  $\text{N}_2$ , para diferentes composições das blendas estudadas.

O módulo de elasticidade foi determinado também através de uma máquina universal de ensaio (MUE), modelo DL 500 (EMIC). Para esta determinação seguiu-se o método de teste padrão para propriedades de tensão de filmes plásticos (poliméricos) de até 1 mm de espessura (ASTM D882).

### *2.6 - Espectroscopia de infravermelho*

As análises de infravermelho (FTIR) foram realizadas num equipamento Perkin Elmer, modelo 16PC, com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Para as poliamidas e blendas os espectros foram obtidos a partir de filmes preparados numa prensa comercial (ICO Comercial S.A.), na qual as amostras foram submetidas a uma força de 4 toneladas durante 5 min a uma temperatura próxima da fusão. A espessura dos filmes foi controlada utilizando-se espaçadores entre as placas metálicas da prensa.

No processo de degradação térmica foram obtidos espectros de FTIR dos resíduos sólidos e produtos gasosos formados a partir de amostras submetidas ao aquecimento no analisador termogravimétrico (TGA) ou num forno tubular com temperatura controlada. Amostras com 12 e 200 mg foram utilizadas no TGA e forno tubular, respectivamente. A velocidade de aquecimento foi mantida a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e a degradação foi realizada em atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ cm min}^{-1}$ ). Os resíduos sólidos formados foram resfriados a temperatura ambiente e os espectros de FTIR foram obtidos em pastilhas de KBr ou em filmes suportados em  $\text{SiO}_2$ . Os produtos gasosos foram coletados em células de gás durante o processo de degradação no forno tubular e submetidos a análises no FTIR. No espectro de FTIR, o suporte em  $\text{SiO}_2$  mostrou duas bandas de absorção em  $1105$  e  $612 \text{ cm}^{-1}$  que não foram consideradas na análise das bandas de absorção.

### *2.7 - Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

O procedimento para análise de MEV envolveu a preparação de dois tipos de amostras a partir dos filmes das blendas estudadas. Um mesmo filme foi fraturado em nitrogênio líquido e uma das partes foi deixada em clorofórmio por um período de 24 horas. Este procedimento foi seguido com o objetivo de dissolver o EPDM da amostra e desta forma avaliar a distribuição de domínios dos componentes na blenda. Após a evaporação do solvente ambas as amostras foram colocadas em suportes de alumínio e submetidas a deposição de uma fina camada de ouro num metalizador P-S 2 *Diode Sputtering System* fabricado pela ISI (International Scientific Instruments), e logo após levadas ao microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) da marca PHILIPS XL 30, com a finalidade de observar mudanças na morfologia das blendas poliméricas.<sup>17</sup>



## Capítulo 3

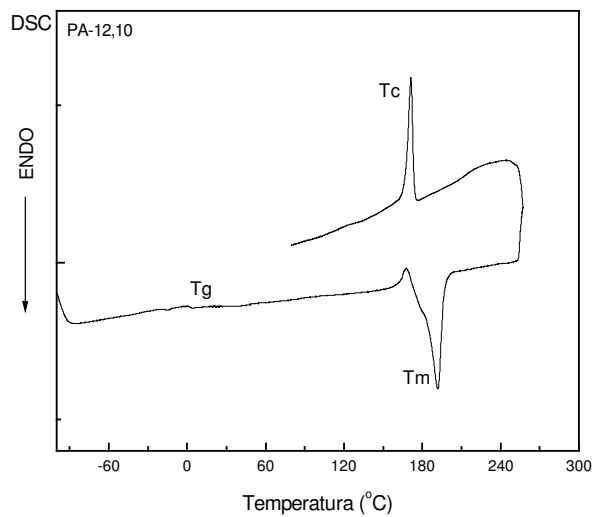
### Resultados e Discussão

#### 3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

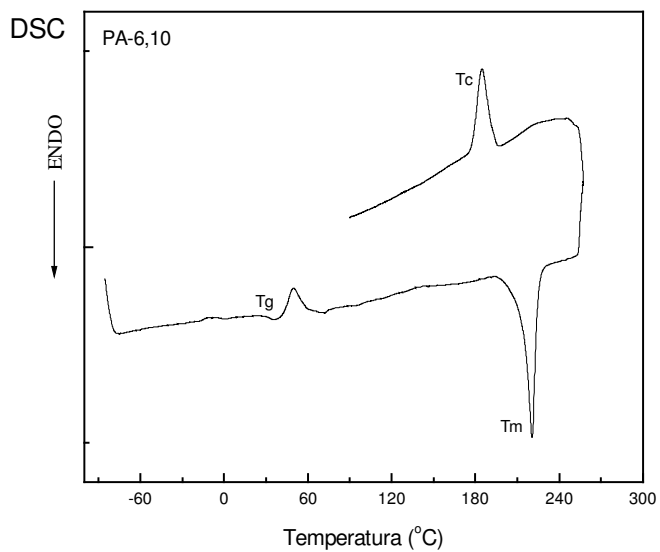
##### 3.1.1. Poliamidas puras

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica considerada de grande utilidade em polímeros, principalmente na determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ), nas determinações das entalpias desses processos, no estudo da miscibilidade em blendas poliméricas<sup>44,45</sup>, na avaliação de diagramas de fase, nas investigações cinéticas e outras aplicações<sup>46</sup>. Esses processos são medidos através do fluxo de calor que é requerido para manter amostra e referência numa mesma temperatura. De maneira geral a varredura é programada para uma determinada faixa de temperatura a uma velocidade pré-estabelecida e numa atmosfera específica.

Para as poliamidas em estudo (PA-6,10 e PA-12,10), os resultados referentes às análises de DSC foram obtidos a partir da segunda corrida, ou seja, foi realizado um primeiro aquecimento até a temperatura de aproximadamente 270 °C, resfriamento e então a segunda corrida foi realizada. A Figura 9 representa o termograma de DSC para a PA-12,10, na qual é observado um comportamento semicristalino, ou seja, apresenta as seguintes transições:  $T_g = 27^\circ\text{C}$ ;  $T_m = 181^\circ\text{C}$  e  $T_c = 171^\circ\text{C}$ . Por outro lado, a PA-6,10 (Figura 10) mostra as seguintes transições:  $T_g = 43^\circ\text{C}$ ;  $T_m = 222^\circ\text{C}$  e  $T_c = 180^\circ\text{C}$ . A diferença observada entre as temperaturas de fusão das duas poliamidas A diferença observada entre as temperaturas de fusão das duas poliamidas



**Figura 9.** Curva de DSC correspondente a segunda corrida para a PA-12,10. Velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

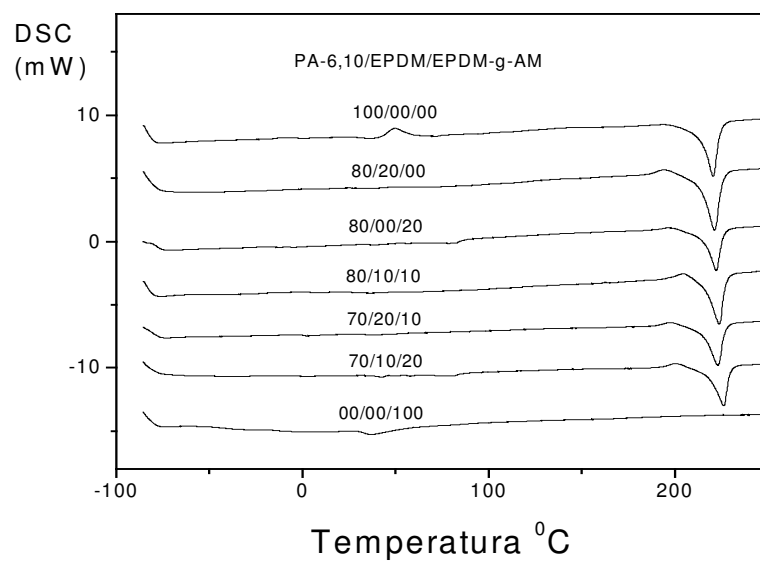


**Figura 10.** Curva de DSC correspondente a segunda corrida para a PA- 6,10. Velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

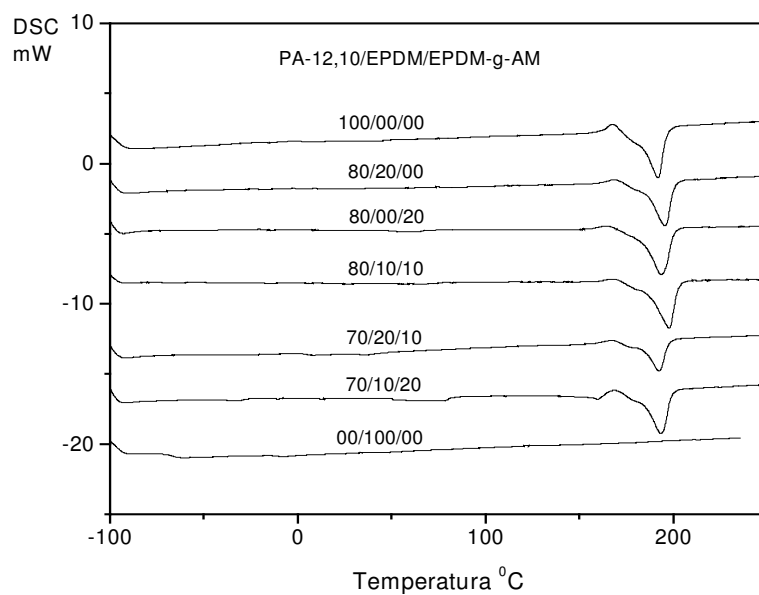
está associada a característica estrutural já que a PA-12,10 tem uma cadeia hidrocarbônica maior e portanto deve apresentar uma temperatura de fusão menor. Da mesma forma, a temperatura de transição vítrea deve estar associada a cadeia da poliamida. Os valores determinados para as poliamidas estudadas encontram-se na mesma faixa dos relatados na literatura para poliamidas alifáticas como as PA-6, PA-6,6, PA-11 e PA-12<sup>47</sup>

### **3.1.2. Avaliação da miscibilidade e compatibilidade das blendas poliamida/EPDM**

No estudo da miscibilidade de blendas poliméricas através da Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram avaliados aspectos relacionados com a variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) ou de fusão cristalina ( $T_m$ ) dos componentes da blenda. Por exemplo, em blendas contendo dois ou mais polímeros amorfos e/ou semicristalinos, a presença de uma única temperatura de transição vítrea, geralmente intermediária àquelas dos componentes puros, caracteriza a miscibilidade do sistema.<sup>29,40,44</sup> Por outro lado, blendas que apresentam mais de uma temperatura de transição vítrea, como consequência da presença de duas ou mais fases características de cada componente, são imiscíveis.<sup>29,40,48</sup> Embora para sistemas semicristalinos, com alta porcentagem de cristalinidade, a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) nem sempre é perceptível, a variação da entalpia relacionada com a  $T_m$  dos componentes puros pode sugerir a ocorrência de compatibilidade nesses sistemas.<sup>29,40,49</sup> De maneira geral, a miscibilidade em blendas poliméricas pode afetar de forma significativa tanto a morfologia como as propriedades mecânicas desses sistemas. Por exemplo, blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) com o terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) mostra um aumento significativo na deformação da blenda com o aumento da concentração de EPDM.<sup>40</sup> As Figuras 11 e 12, representam as curvas de DSC das PA-6,10 e PA-12,10 puras e das respectivas blendas com diferentes concentrações dos



**Figura 11.** Curvas de DSC para a PA-6,10 pura e suas blendas. Velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .



**Figura 12.** Curvas de DSC para a PA-12,10 pura e suas blendas. Velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

componentes. Os valores de  $T_m$  e  $T_g$  das poliamidas (PA-6,10 e PA-12,10) nas blendas não apresentam variações significativas (Tabela 1), indicando imiscibilidade em toda a faixa de concentração. Em função dos resultados acima, que confirmam imiscibilidade entre os componentes das blendas, analisou-se um possível efeito de compatibilidade devido a presença de EPDM-g-AM em blendas binárias de PA-12,10/EPDM e PA-12,10/EPDM-g-AM). Para esta análise considerou-se a entalpia de fusão das misturas binárias com 100, 80, 60, 40 e 20 % de PA-12,10 (matriz) na blenda, construindo-se um gráfico da razão

**Tabela 1.** Entalpia de fusão<sup>(a)</sup> da PA-12,10 pura e de blendas PA-12,10/EPDM.

Composição <sup>(b)</sup>	A <sup>(c)</sup>	B <sup>(c)</sup>	C <sup>(c)</sup>
100 / 00 / 00	- 115	- 115	...
80 / 20 / 00	- 92	- 46	...
60 / 40 / 00	- 71	- 33	...
50 / 50 / 00	- 56	- 29	...
40 / 60 / 00	- 47	- 31	...
20 / 80 / 00	- 43	- 24	...
80 / 15 / 05	...	...	- 51
80 / 10 / 10	...	...	- 64
80 / 05 / 15	...	...	- 62
70 / 20 / 10	...	...	- 44
70 / 15 / 15	...	...	- 37
70 / 10 / 20	...	...	- 51

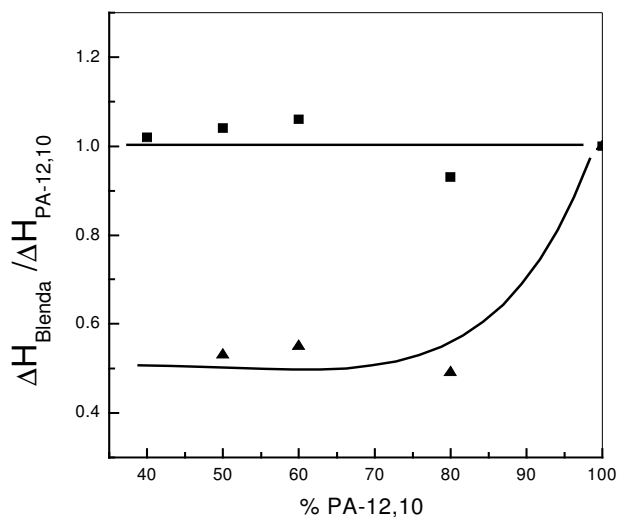
(a) Entalpia de fusão em J/g

(b) Composição em porcentagem em peso (w/w/w)

(c) (A) PA-12,10 / EPDM; (B) PA-12,10 / EPDM-g-AM;

(C) PA-12,10 / EPDM / EPDM-g-AM

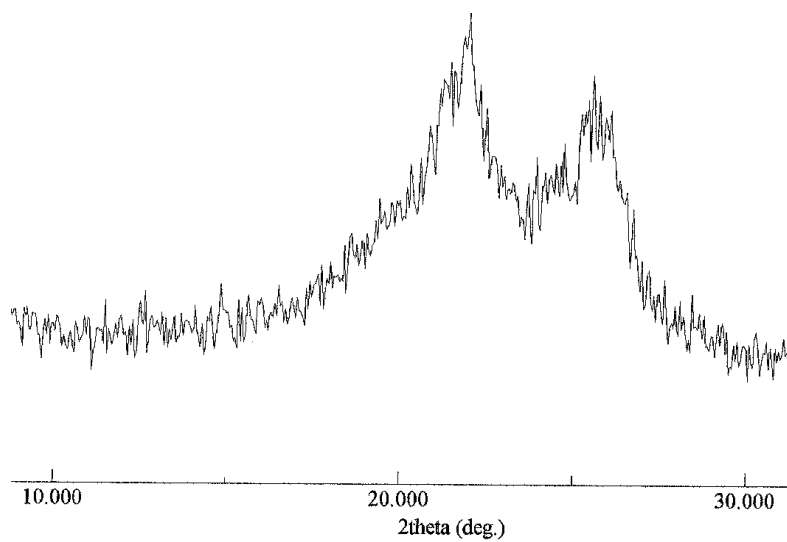
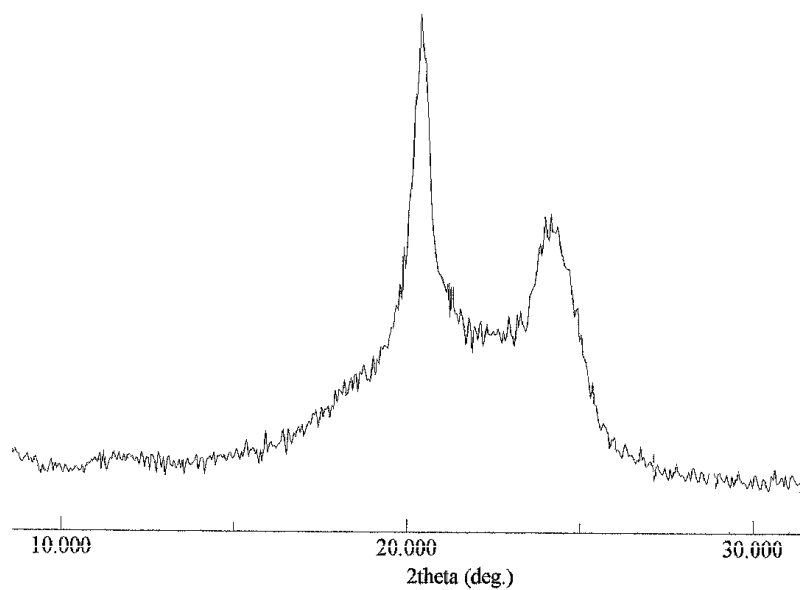
entre a entalpia de fusão da PA-12,10 na blenda e a entalpia de fusão da poliamida pura versus a porcentagem de PA-12,10 na mistura binária. Conforme observado na Figura 13, para o sistema PA-12,10/EPDM o valor da razão é praticamente igual a unidade o que caracteriza a inexistência de qualquer efeito do EPDM na cristalização da poliamida, já que este é um sistema totalmente imiscível. Por outro Conforme observado na Figura 13, para o sistema PA-12,10/EPDM o valor da razão é praticamente igual a unidade o que caracteriza a inexistência de qualquer efeito do EPDM na cristalização da poliamida, já que este é um sistema totalmente imiscível. lado, na presença de EPDM-g-AM o valor da razão é menor que a unidade, sugerindo a existência de um efeito na cristalização da PA-12,10 devido a presença de anidrido maleico. Este efeito está aparentemente associado a reação entre o grupo  $\text{NH}_2$  da PA-12,10 e o anidrido do EPDM-g-AM, conforme mostrado na literatura para blendas



**Figura 13.** Gráfico da razão da entalpia de fusão da PA-12,10 nas blendas (■) PA-12,10/EPDM ou (▲) PA-12,10/EPDM-g-AM e poliamida pura.

de PP/PA6/PP-g-AM na composição 60/30/10<sup>50</sup>. Para esta blenda ternária, os autores observaram através de FTIR a presença de bandas de absorção em 1640 e 1730  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas aos grupos C=O da PA6 e da ligação imida formada na reação, respectivamente.

O efeito na cristalinidade da PA-12,10 foi analisada também através de difração de Raios-X. No difratograma mostrado na Figura 14A, a PA-12,10 apresenta dois picos de característica cristalina em  $2\theta = 20$  e  $25^\circ$  (valores aproximados). O primeiro em  $2\theta = 20^\circ$ , mostra-se como um pico fino, tipicamente de natureza cristalina enquanto o segundo em  $2\theta \approx 25^\circ$  é mais largo e, portanto, de característica amorfa. Este comportamento concorda com a presença das temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea determinadas por DSC e discutidas acima, como principais propriedades de sistemas semicristalinos. Na Figura 14 B, por outro lado, são observados picos largos, de baixa intensidade e deslocados para valores maiores de  $2\theta$ . Embora 80 % da composição em massa da blenda seja PA-12,10, o efeito devido a presença de EPDM e EPDM-g-AM é significativo já que os picos observados são de característica amorfa. Os resultados discutidos a seguir relativamente às propriedades mecânicas, a morfologia e a estabilidade térmica, refletem de maneira inequívoca o efeito acima observado.



**Figura 14.** Difratomogramas de Raios-X da (A) PA-12,10 pura e (B) da blenda PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (80/5/15).



## 3.2. Propriedades Mecânicas

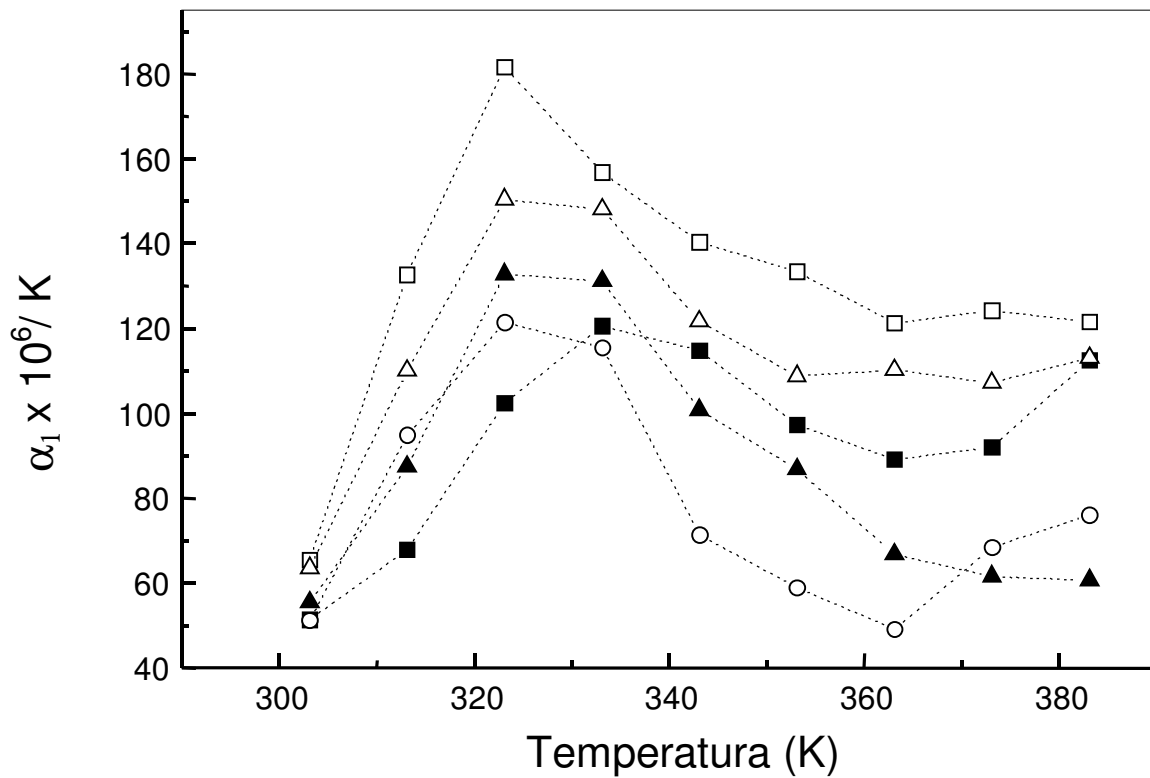
### 3.2.1. Coeficiente de expansão térmica linear

O coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha_1$ ) foi determinado para os componentes puros e blendas com o objetivo de analisar o efeito da adição de EPDM, um componente amorfo, na matriz de poliamida. Os valores determinados para as poliamidas 6,10 e 12,10 a temperaturas próximas a 300 K foram aproximadamente  $100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Dados da literatura<sup>15</sup> indicam para as poliamidas 6,6 e 6,10 valores de  $\alpha_1$  na faixa de  $70\text{-}100 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  a 293 K, portanto, coerentes com os determinados no presente trabalho. Por outro lado, os valores de  $\alpha_1$  para o EPDM e EPDM-g-AM foram  $410$  e  $350 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  respectivamente. De maneira geral as poliamidas apresentam-se como um material semicristalino e devem, portanto, ser menos susceptíveis ao efeito térmico do que EPDM, de característica amorfa. O PET, por outro lado, mostrou um valor de  $\alpha_1$  próximo a  $70 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  na mesma faixa de temperatura. Este valor, que é similar aos determinados para as poliamidas estudadas, está coerente com a característica semicristalina do PET.

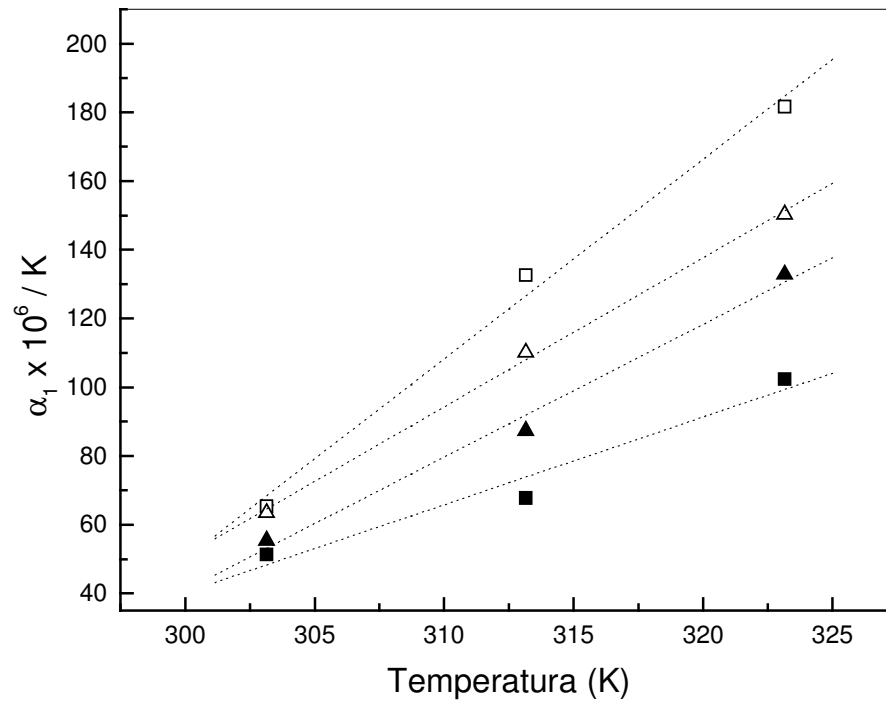
A variação do coeficiente de expansão térmica linear em função da temperatura para as misturas PA-6,10 ou 12,10/EPDM (80:20), PA-6,10 ou 12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) e PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20) é mostrada na Figura 15. Em ambos os sistemas, foram observados dois diferentes estágios na variação de  $\alpha_1$ . O primeiro que ocorre até aproximadamente 325 K mostra um aumento praticamente linear de  $\alpha$  com a temperatura. Um segundo estágio na faixa de 325-385 K caracteriza-se pela diminuição e posterior estabilização do valor do coeficiente de expansão. Um segundo aspecto está relacionado com o aumento de  $\alpha_1$  com a quantidade de EPDM na mistura. Nas misturas binárias PA-6,10/EPDM e PA-12,10/EPDM (80:20) os valores máximos de  $\alpha_1$  a 325 K foram aproximadamente  $120$  e  $135 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Nas misturas ternárias PA/EPDM/EPDM-g-AM

(70:10:20) os valores de  $\alpha_1$  na mesma temperatura alcançaram 180 e 150 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Este comportamento tipicamente mostra um efeito devido ao aumento da quantidade de material amorfo (EPDM + EPDM-g-AM = 30 %) e a conseqüente diminuição da fração de poliamida (70 %) na mistura. Embora não seja muito evidente, este efeito deve estar associado também a uma diminuição da característica cristalina da poliamida conforme mostrado anteriormente pelas análises de DSC e difração de raios-X. Esta análise pode ser comprovada em parte pelo valor máximo de  $\alpha_1$  observado para a blenda ternária PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20). O PET é um material de característica semicristalina, portanto similar a poliamida, com valor de  $\alpha_1$  na faixa de 70 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>. Na mistura ternária  $\alpha_1$  atinge a 325 K um valor máximo de 120 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, portanto, um valor idêntico ao observado para a blenda binária PA-6,10/EPDM. Esta análise sugere que nas misturas ternárias PA/EPDM/EPDM-g-AM os valores de  $\alpha_1$  na faixa de 150-180 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> devem-se principalmente ao incremento de 10 % de EPDM, que quando puro, tem  $\alpha_1$  próximo de 400 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, modificando em parte a cristalinidade da poliamida. É importante ainda destacar que o valor de  $\alpha_1$  na mistura deve depender de uma regular distribuição dos componentes, EPDM (ou PET), EPDM-g-AM e poliamida.

Uma análise mais detalhada foi realizada considerando-se a região de aumento de  $\alpha_1$  observado na Figura 15 que ocorre até 325 K. Conforme observado na Figura 16, para todos os sistemas o comportamento de  $\alpha_1$  em relação a temperatura foi linear ( $r \approx 0,995$ ), ou seja, aumenta linearmente com a temperatura na faixa de 300 a 325 K. Por outro lado, o efeito foi mais significativo para a mistura PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM do que na mistura com PA-12,10. Um aspecto que deve ser considerado nesta análise está relacionado com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das poliamidas puras. A PA-12,10 tem  $T_g \approx 300$  K e, portanto, toda a análise de  $\alpha_1$  ocorreu acima desta temperatura. É possível que em função da mobilidade já inerente a transição vítrea o efeito em termos de  $\alpha_1$  não seja tão pronunciado. Por outro lado, na PA-



**Figura 15.** Variação do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_1$ ) em função da temperatura das misturas: (■) PA-6,10/EPDM (80:20); (▲) PA-12,10/EPDM (80:20); (□) PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20); (△) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) e (○) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20).



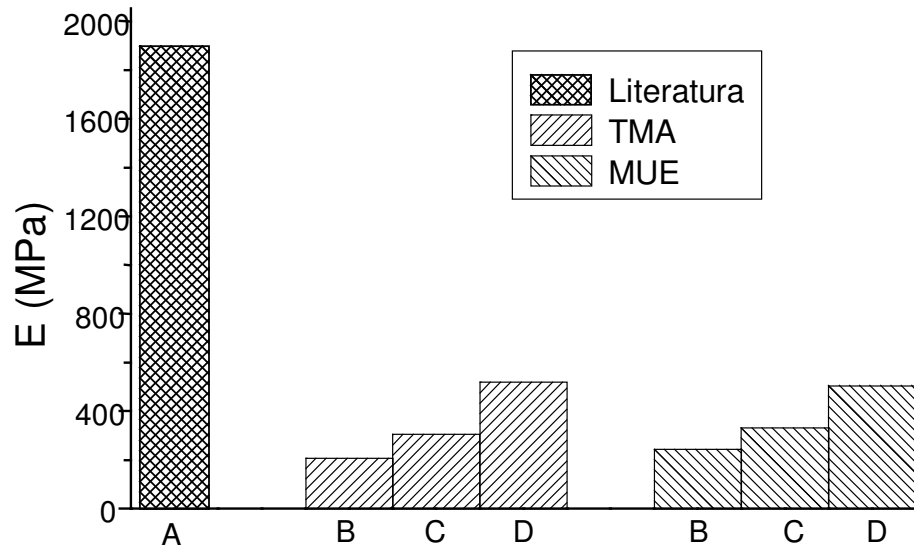
**Figura 16.** Variação do coeficiente de expansão térmica ( $\alpha_1$ ) em função da temperatura das misturas: (■) PA-6,10/EPDM (80:20); (▲) PA-12,10/EPDM (80:20); (□) PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) e (△) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20).

6,10 que tem  $T_g \approx 316$  K, a transição para um sistema com maior mobilidade ocorre na faixa de temperatura de análise de  $\alpha_1$ , podendo ser este um fator adicional que justifica o maior aumento da expansão térmica na mistura PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM.

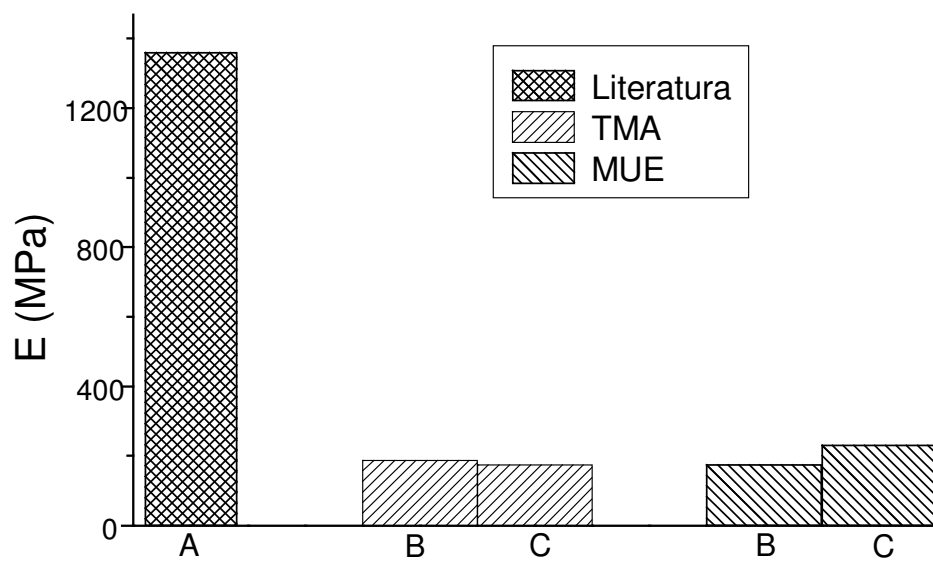
### 3.2.2. Modulo elasticidade (E)

Os módulos elasticidade (E) das poliamidas puras, misturas binárias e ternárias, determinados através das técnicas de análise termo-mecânica (TMA) e máquina universal de ensaio (MUE), são mostrados nas Figuras 17 e 18. Para as poliamidas 6,10 e 12,10 os valores determinados foram 1900 e 1300 MPa, respectivamente. Dados da literatura indicam para as PA-6,6, PA-6,10 e PA-12, em condições de umidade atmosférica, valores na ordem de 1700, 1500 e 1200 MPa, respectivamente, portanto na mesma faixa dos encontrados no presente trabalho.<sup>15,47</sup> Conforme observado na Figura 17, os valores de E determinados para as misturas binárias e ternárias com a PA-6,10, foram muito próximos considerando-se as duas técnicas acima mencionadas. Para as misturas PA-6,10/EPDM (80:20) e PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) os valores foram aproximadamente 200 e 300 MPa, respectivamente. Estes valores são efetivamente muito menores do que o valor de 1900 determinado para a PA-6,10 pura, sugerindo um efeito significativo devido a presença de EPDM e EPDM-g-AM na mistura. Estes valores podem também ser considerados consistentes com os efeitos observados em termos de morfologia e coeficiente de expansão térmica acima discutidos. Na mistura PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20), o efeito do PET, um material mais rígido e de característica semi-cristalina, é novamente evidente, elevando o valor de E para aproximadamente 550 MPa. Um aspecto interessante a se considerar é o maior valor de E observado para a mistura PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20). Considerando o incremento de EPDM em relação a mistura binária seria esperado um valor menor de E para a mistura ternária, fato este não observado. Aparentemente, a característica estrutural e conformacional associada ao sistema pode ser responsável pelo comportamento observado.

Nas misturas PA-12,10/EPDM (80:20) e PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) os valores de E diminuíram para aproximadamente 180 MPa,



**Figura 17.** Módulo elasticidade (E) para a PA-6,10 pura (A) e blendas: (B) PA-6,10/EPDM (80:20); (C) PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) e (D) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20).



**Figura 18.** Módulo elasticidade (E) para a PA-12,10 pura (A) e blendas: (B) PA-12,10/EPDM (80:20) e (C) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20).

caracterizando de maneira similar a PA-6,10, o efeito devido a presença de EPDM e EPDM-g-AM. Por outro lado, o valor de E determinado por TMA para a mistura ternária é levemente inferior ao observado para a mistura binária, sugerindo ser este um comportamento mais coerente com o aumento de EPDM na amostra.

A diminuição de E foi descrita na literatura para blendas de poliamida 6,6/polipropileno (50:50) contendo SEBS-g-AM como compatibilizante.<sup>52</sup> Na presença de aproximadamente 40 % de SEBS-g-AM o módulo elasticidade diminuiu de 650 para 400 MPa. Da mesma forma, em blendas de PA-6/EPM/EPM-g-AS (80:10:10), o módulo elasticidade diminuiu de 600 MPa (poliamida pura) para 290 MPa (blenda).<sup>18</sup> Os autores atribuíram o efeito a presença de borracha de EPM. Em blendas de PA-6/PP na presença de EPR-g-AM ou SEBS-g-AM como compatibilizantes, o módulo elasticidade (E) diminuiu de aproximadamente 2000 para 800 MPa quando a fração de PP foi 50 %.<sup>53,54</sup>

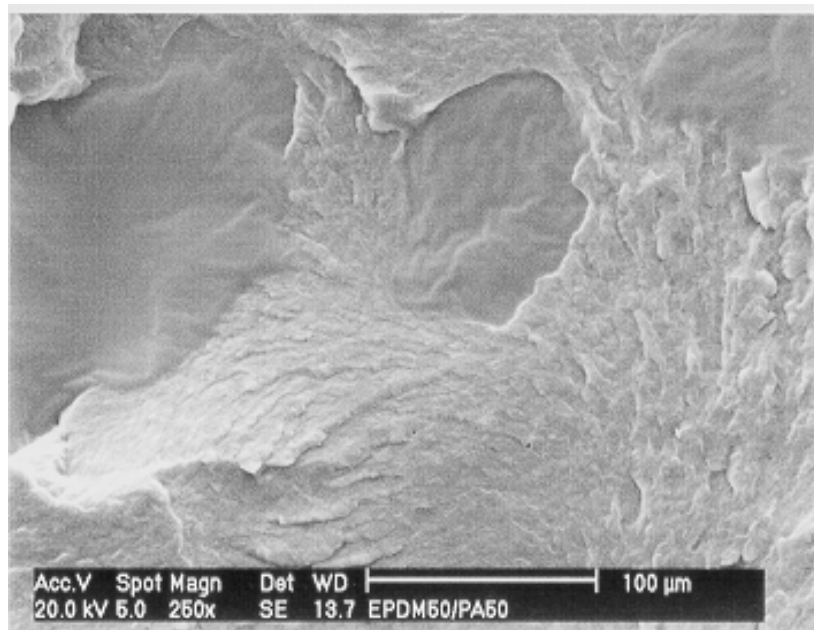
### 3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Estudos de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizados com o intuito de analisar a morfologia das blendas binárias e ternárias de poliamidas na presença de EPDM ou PET e EPDM-g-AM. A presença de domínios nas micrografias sugere, geralmente, incompatibilidade entre os componentes da blenda. Um segundo aspecto de interesse é verificar a distribuição de um componente na matriz polimérica (poliamida), considerando que esta característica afeta de maneira significativa as propriedades mecânicas e térmicas da poliamida. Este comportamento em termos da morfologia das blendas, deve portanto, estar associado às propriedades discutidas no presente trabalho.

Conforme observado na Figura 19, a micrografia da superfície de fratura da blenda binária PA-12,10/EPDM (50:50) sugere a presença de duas fases bem definidas relacionadas com PA-12,10 e EPDM, componentes da blenda. A característica morfológica da PA-12,10 (forma de escamas) difere significativamente do EPDM (região mais lisa), sugerindo a inexistência de qualquer tipo de interação entre os componentes. Este comportamento concorda plenamente com os resultados de DSC discutidos anteriormente. A existência ou não de compatibilidade entre os componentes é geralmente observada na região interfacial. Na micrografia da Figura 19, não é possível definir entre uma ou outra condição.

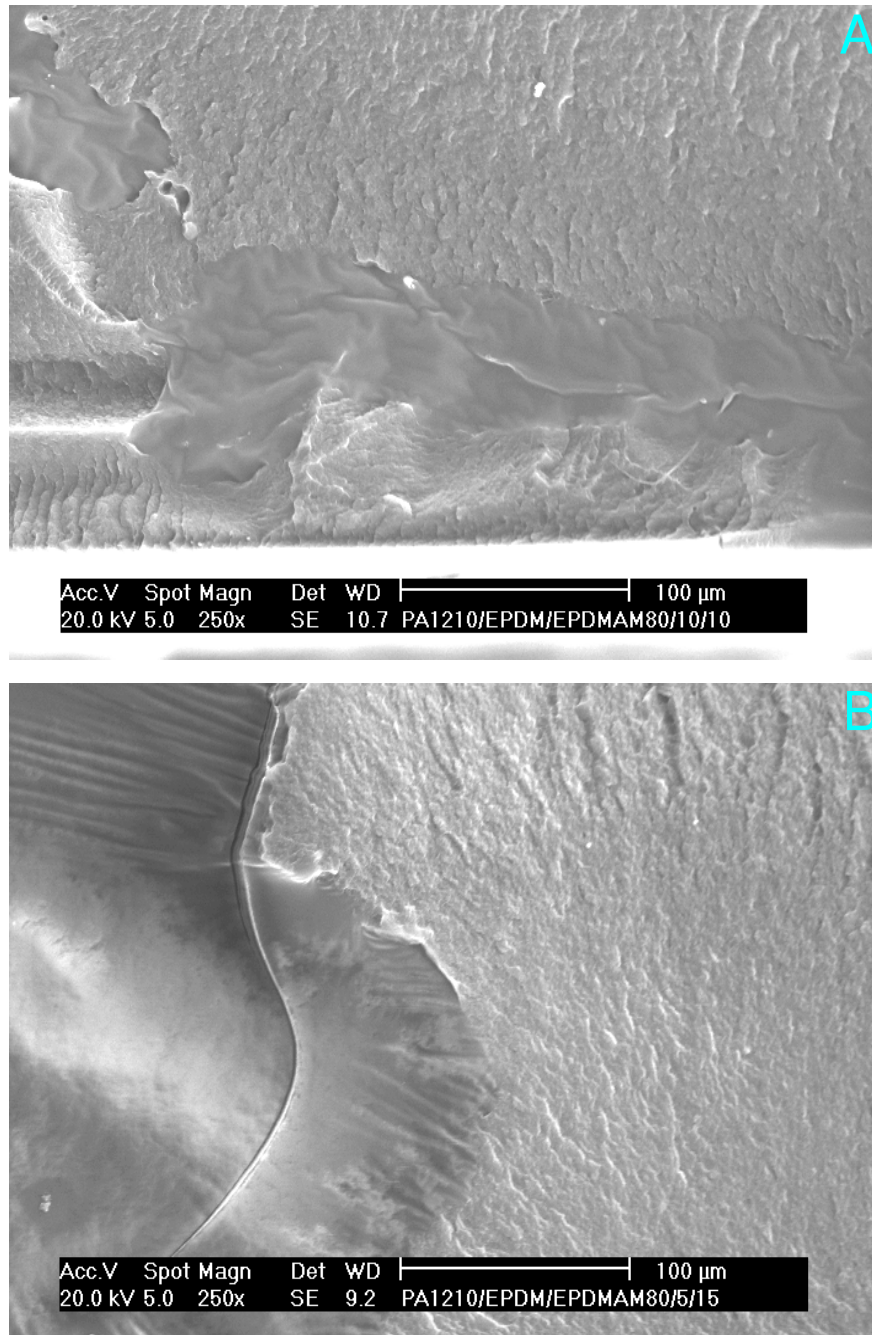
A Figura 20 (A e B) representa as micrografias de blendas ternárias de PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM com 80% de poliamida (matriz) e diferentes porcentagens de EPDM e EPDM-g-AM. Nestas micrografias foram focalizadas somente as regiões de interface poliamida/EPDM com o objetivo de avaliar a possível compatibilidade entre os componentes da blenda. Como observado, na Figura 20B, na qual a proporção EPDM/EPDM-g-AM é 5:15, a região da interface sugere alguma compatibilidade entre os componentes da blenda



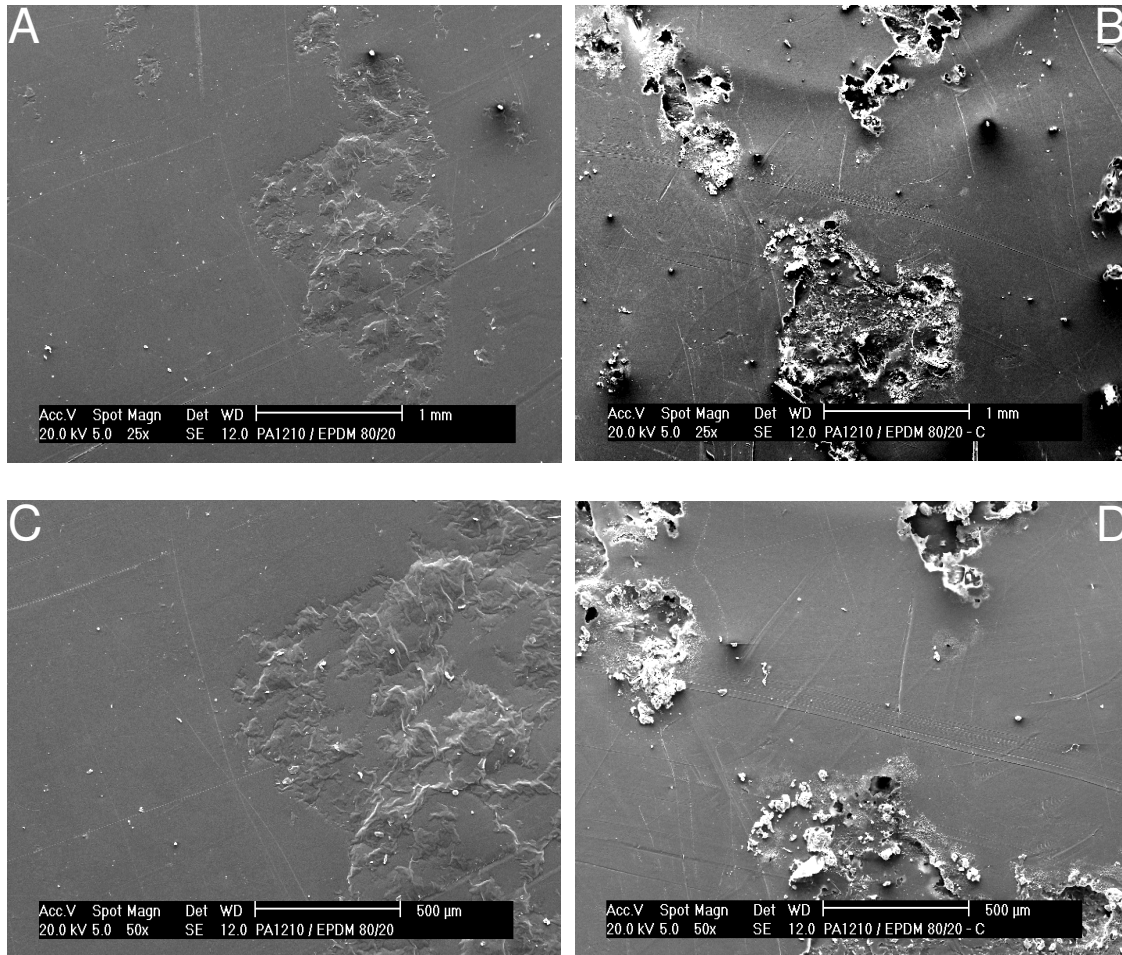


**Figura 19.** Micrografia de MEV da blenda binária PA-12,10/EPDM (50:50). Aumento de 250 x.

devido ao EPDM-g-AM, quando comparada com a Figura 20A. Esta evidência, no entanto, não foi confirmada quando da análise da superfície dos filmes de blendas de PA-12,10/EPDM através das micrografias de MEV (Figura 21). Na Figura 21 são mostradas as micrografias com aumentos de 25 e 50 vezes antes e após deixar as amostras em  $\text{CHCl}_3$  por 12 horas. A presença de EPDM é caracterizada por regiões de maior relevo na superfície do filme, sem no entanto, sugerir uma maior ou menor compatibilidade entre os componentes da blenda. Aparentemente somente é possível observar a distribuição do EPDM na matriz polimérica (PA-12,10). Para a PA-6,10 (micrografias não mostradas), o mesmo comportamento foi observado nas blendas com EPDM e/ou EPDM-g-AM. Aparentemente, a presença de 0,5% de anidrido maleico no EPDM é insuficiente



**Figura 20.** Micrografias de MEV para blenda ternária PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM: (A) 80:10:10 e (B) 80:5:15. Aumento de 250 x.

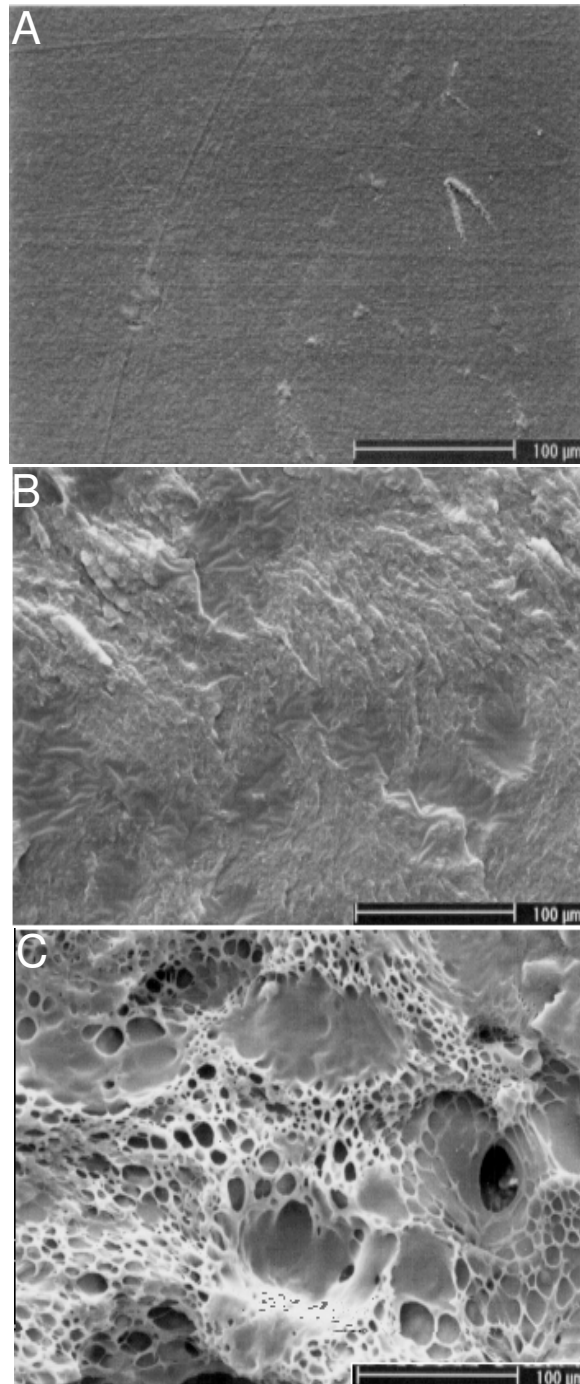


**Figura 21.** Micrografias (MEV) da superfície de blendas de PA-12,10/EPDM (80:20): (A) amostra submetida a um aumento de 25 vezes; (B) mesmo que em A após 12 horas em  $\text{CHCl}_3$ ; (C) amostra submetida a um aumento de 50 vezes e (D) mesmo que em C após 12 horas em  $\text{CHCl}_3$ .

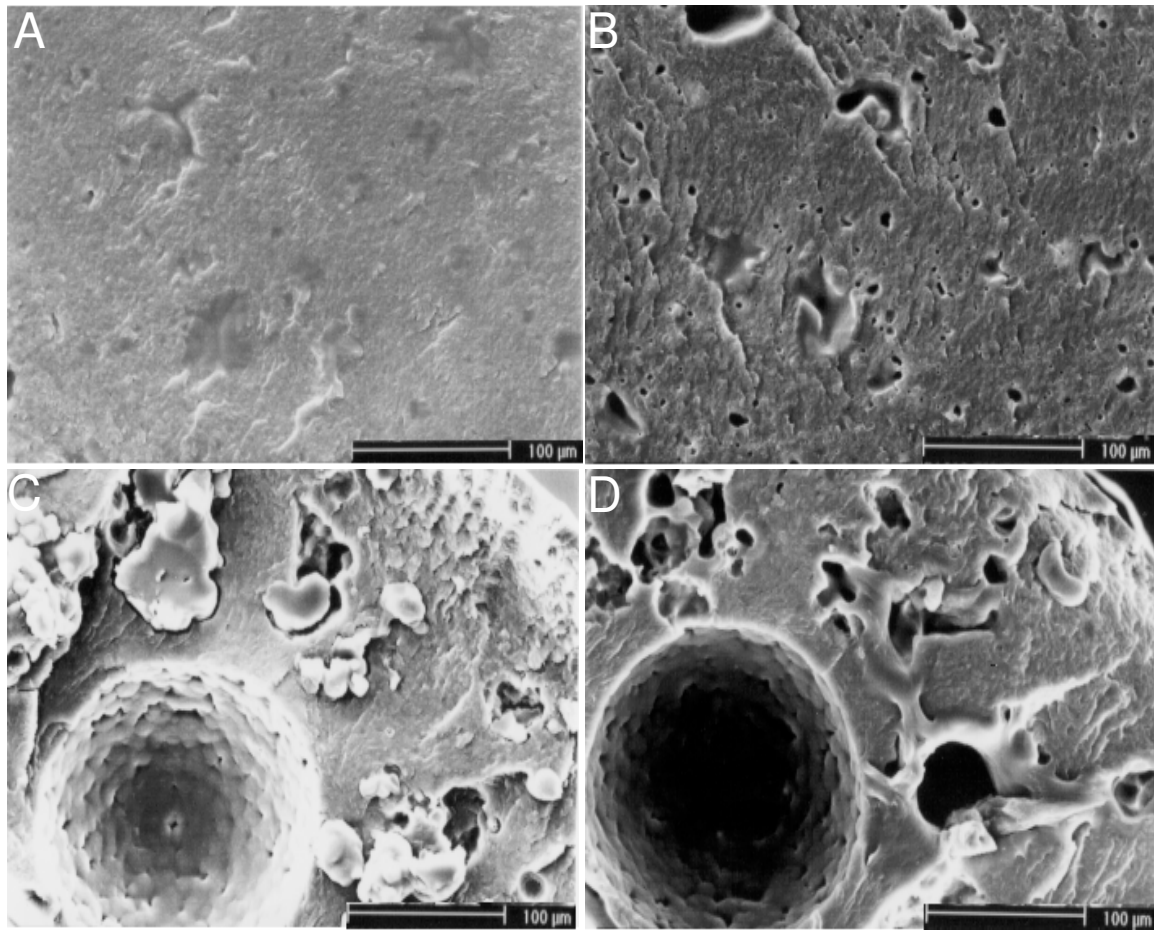
para influenciar de maneira significativa a compatibilidade entre os componentes da blenda.

Considerando que o interesse maior foi o estudo de blendas ternárias de PA-12,10 e PA-6,10 (com 70% da matriz) com EPDM ou PET (10%) na presença de 20% de EPDM-g-AM, são mostradas na seqüência as micrografias considerando principalmente a distribuição do EPDM ou PET na matriz polimérica. Na Figura 22 são mostradas as micrografias dos filmes de PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM, observando-se uma boa distribuição de domínios relativamente pequenos de EPDM dispersos na matriz de poliamida (Figura 22B). Este comportamento é suportado pela diferente morfologia observada quando a mesma blenda foi deixada em  $\text{CHCl}_3$  por uma noite antes da obtenção da micrografia (Figura 22C). A morfologia observada e a solubilidade do EPDM confirma a boa dispersão mencionada acima, sugerindo também a presença de algum efeito compatibilizante devido o anidrido maleico. Estas características concordam com as propriedades mecânicas e térmicas analisadas nas seções anteriores. Um comportamento similar foi observado para as blendas de PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (não mostradas).

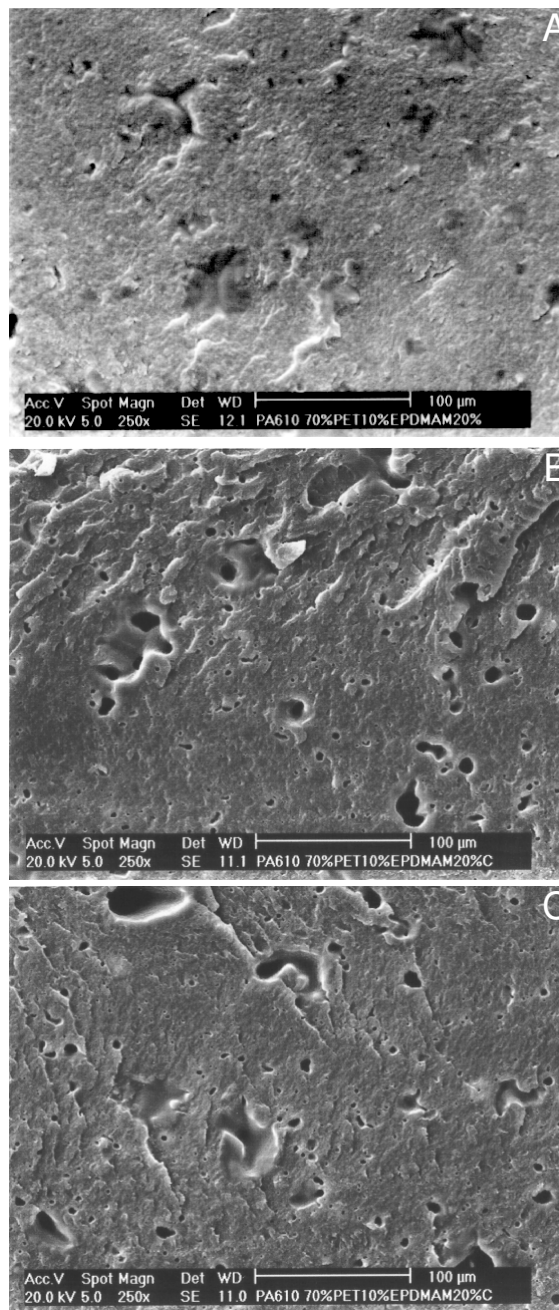
Outros sistemas estudados foram as blendas de poliamida/poli(tereftalato de etileno)/EPDM-g-AM, considerando as poliamidas PA-6,10 e PA-12,10. As micrografias para os sistemas ternários na presença e ausência de  $\text{CHCl}_3$  são mostradas na Figura 23. Na ausência de  $\text{CHCl}_3$ , as morfologias para os sistemas foram diferentes, principalmente em relação a adesão entre as fases dos componentes. Aparentemente, a adesão é melhor no sistema com PA-6,10 (Figura 23A e 23B) e Figura 24) do que com a PA-12,10 (Figura 23C e 23D). Deve-se ressaltar que a preparação da blenda PA-12,10/PET/EPDM-g-AM foi extremamente dificultada em função do baixo ponto de fusão da poliamida ( $194^\circ\text{C}$ ) comparativamente a PA-6,10 ( $230^\circ\text{C}$ ). Na temperatura de fusão da PA-12,10 não foi possível obter-se uma boa dispersão do PET, razão pela qual, são observadas regiões de baixa adesão na blenda PA-12,10/PET/EPDM-g-AM. Este comportamento, no entanto, não prejudicou a dispersão do EPDM na matriz



**Figura 22.** Micrografias de MEV para: (A) PA-12,10 pura; (B) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM e (C) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM após 12 horas em CHCl<sub>3</sub>. Aumento de 250 x.



**Figura 23.** Micrografias de MEV para as blendas: (A) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20); (B) como em A após 12 horas em CHCl<sub>3</sub>; (C) PA-12,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20) e (D) como em C após 12 horas em CHCl<sub>3</sub>. Aumento de 250 x.



**Figura 24.** Micrografias de MEV para as blendas: (A) PA-6,10/PET/EPDM-g-AM (70:10:20); (B) mesmo que em A após 12 horas em  $\text{CHCl}_3$ ; (C) mesmo que em A após 12 horas em  $\text{CHCl}_3$  (região diferente do que em B). Aumento de 250 x.

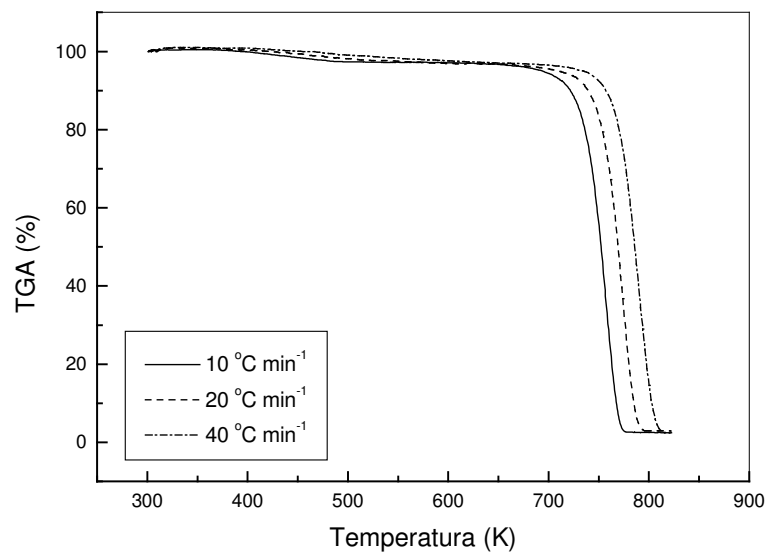
de poliamida já que na Figura 23D é observada uma boa distribuição dos domínios após dissolução em  $\text{CHCl}_3$ . Por outro lado, embora todas as micrografias tenham sido obtidas na mesma ampliação (aumento de 250 vezes), domínios de EPDM de diferentes tamanhos forma observados. Na blenda PA-6,10/PET/EPDM-g-AM, por exemplo, domínios com tamanhos regulares e uma melhor distribuição do EPDM foi observado nas micrografias B e C da Figura 24, após as amostras terem sido deixadas por 12 horas em  $\text{CHCl}_3$ . Portanto, a morfologia dos sistemas acima analisados sugerem alguma compatibilidade devido a presença de EPDM-g-AM. Esta compatibilidade, no entanto, depende da característica estrutural dos componentes e possivelmente de fatores experimentais como temperatura de preparação e número de vezes que a amostra é submetida à extrusão.



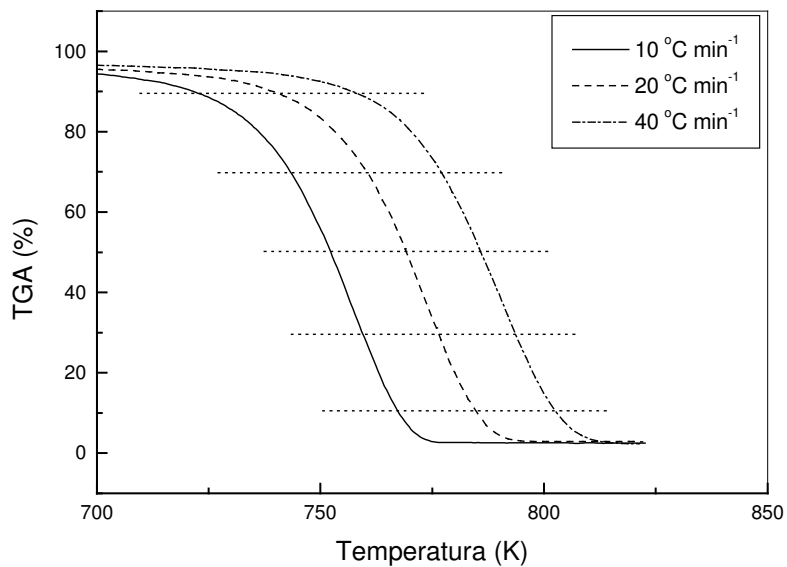
### 3.4. Estabilidade térmica

#### 3.4.1. Parametros cinéticos

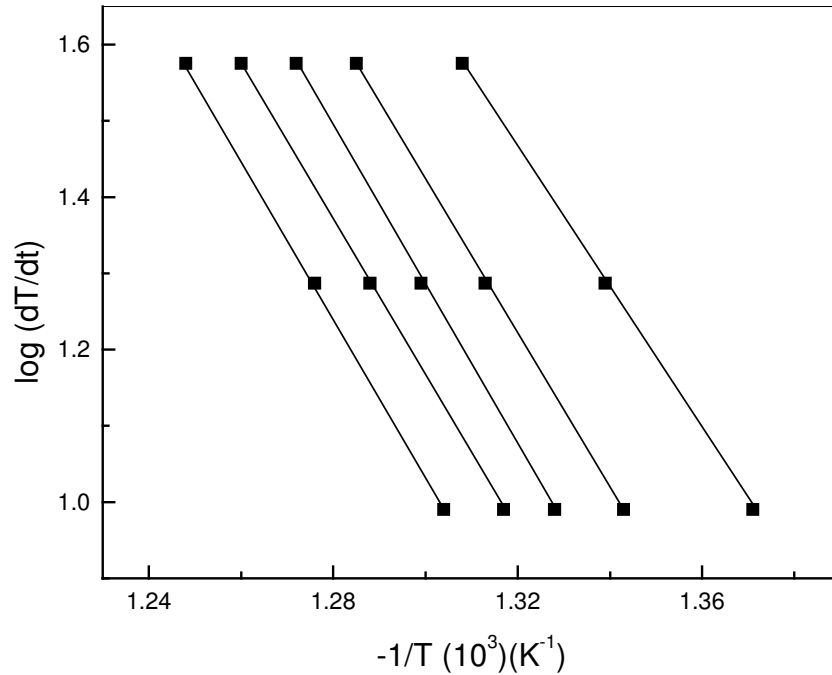
A estabilidade térmica das poliamidas puras e blendas foi estudada considerando-se os parâmetros termogravimétricos (curvas de TG e DTG) e cinéticos (determinados pelo método de Ozawa). De acordo com o método de Ozawa<sup>36,37</sup>, para a determinação dos parâmetros cinéticos são utilizadas pelo menos três curvas termogravimétricas a diferentes velocidades de aquecimento (10, 20 e 40 °C min<sup>-1</sup>) conforme mostrado na Figura 25 para a PA-12,10. Nesta figura são observados dois estágios de degradação, o primeiro na região de 400-450 K relacionado com a presença de água e materiais voláteis e um segundo na região de 700-850 K na qual ocorre a degradação da poliamida. Conforme observado na Figura 26, que corresponde a ampliação da região de 700-850 K (segundo estágio de degradação) da Figura 25, as curvas nas três velocidades consideradas apresentam exatamente o mesmo perfil e uma massa residual praticamente zero. Esta regularidade nas curvas de TGA nas três velocidades é fundamental para aplicação do método de Ozawa<sup>36,37</sup>, já que o software aplicado utiliza no mínimo cinco pontos tomados arbitrariamente sob as curvas consideradas. Por exemplo, na Figura 26 as linhas tracejadas correspondem aos pontos escolhidos nas frações de perda de massa ( $\alpha$ ) iguais a 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9. Os gráficos de  $\log (dT/dt)$  versus  $-1/T$  (velocidade de aquecimento em função do inverso da temperatura) conforme a Equação 18, para os cinco pontos considerados são mostrados na Figura 27. A partir da inclinação das retas da Figura 27 são determinados os valores de energia de ativação correspondentes e do intercepto os valores do fator de frequência. Este procedimento foi utilizado no cálculo de  $E_a$  e  $A$  dos sistemas estudados.



**Figura 25.** Curvas de perda de massa (TGA) para a PA-12,10 nas velocidades de aquecimento indicadas.



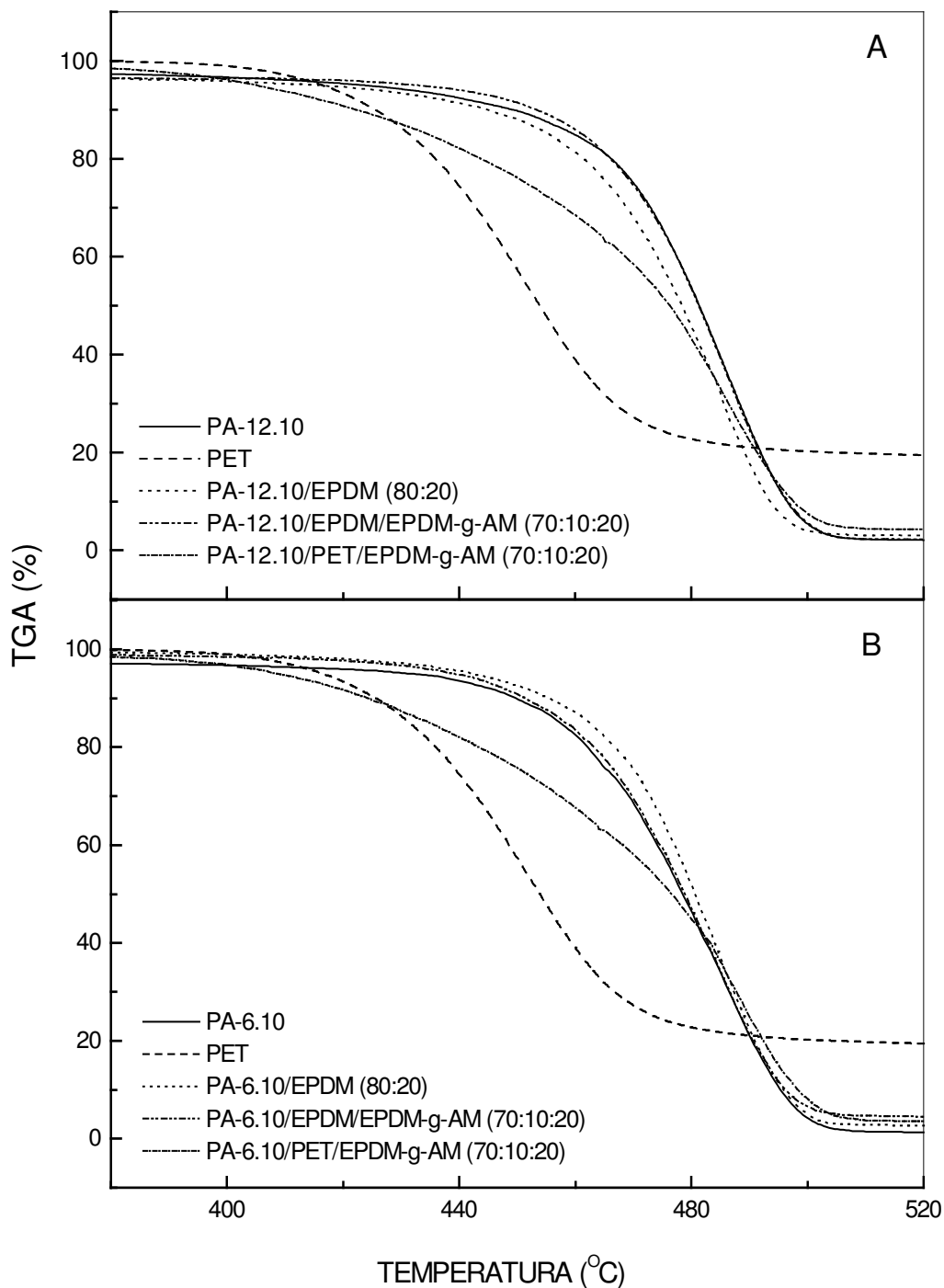
**Figura 26.** Curvas de perda de massa (TGA) para a PA-12,10 nas velocidades de aquecimento indicadas e na faixa de temperatura de 700-850 K.



**Figura 27.** Gráfico de  $\log(dT/dt)$  versus  $-1/T$  conforme a Equação 18, para PA-12,10.

A Figura 28 representa a relação da massa residual com a temperatura para as poliamidas puras, PET e blendas na faixa da temperatura de degradação. As curvas mostram um único estágio de degradação na faixa de temperatura de 380-500 °C (380-470 °C para o PET). A 520°C as poliamidas puras mostram uma degradação quase total, diferentemente do PET puro, que apresenta na mesma temperatura uma massa residual de 20%. As curvas termogravimétricas para as blendas de PA-12,10 e PA-6,10 com EPDM e EPDM-g-AM (Figuras 28A e 28B) mostram essencialmente o mesmo perfil, sugerindo um mecanismo similar de degradação. No entanto, um comportamento diferente relativamente as curvas termogravimétricas é observado para as blendas ternárias das mesmas poliamidas com PET e EPDM-

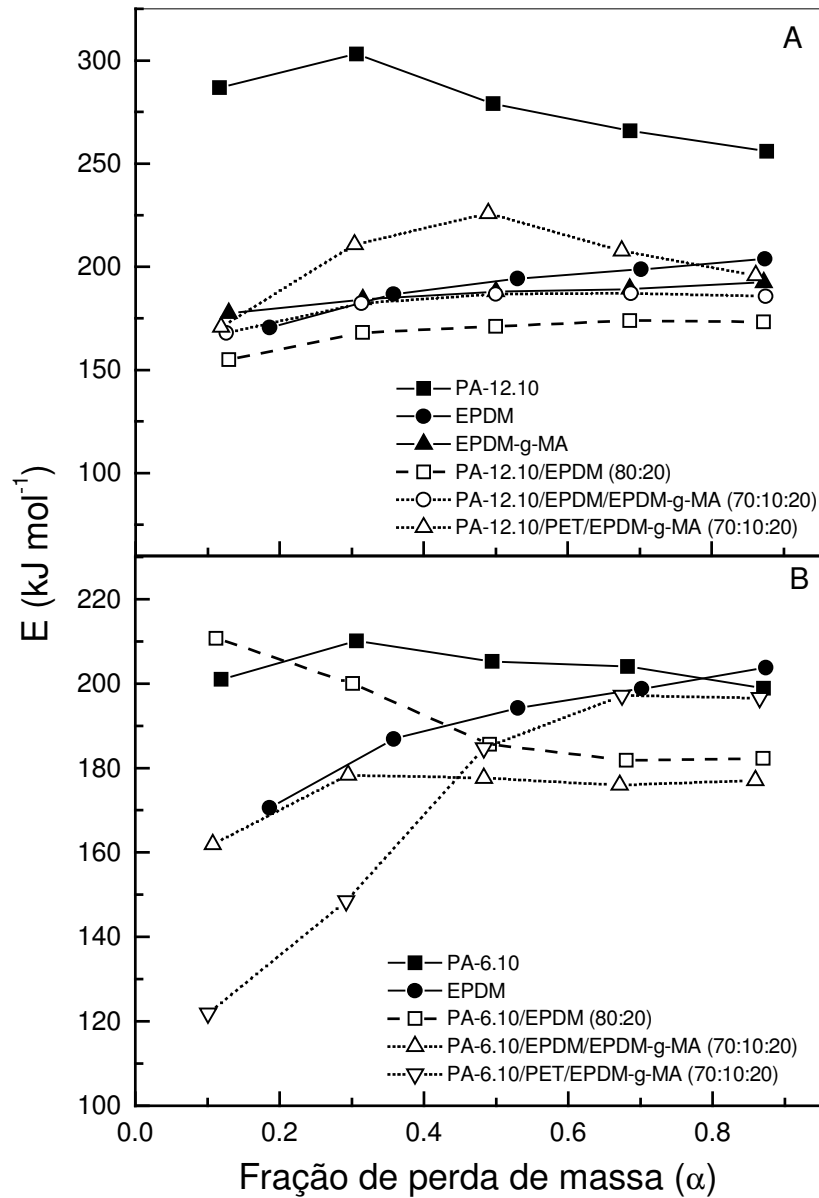
g-AM. Conforme descrito na literatura<sup>55</sup> a presença de polipropileno funcionalizado e não-funcionalizado



**Figura 28.** Curvas termogravimétricas para (A) PA-12,10 e suas blendas e (B) PA-6,10 e suas blendas, medidas a velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

em blendas com poliamida 6 diminui a temperatura de degradação desta. Conforme os autores, os valores das temperaturas iniciais de degradação são importantes, já que estas podem indicar em quais temperaturas os processos de degradação normalmente iniciam.

A energia de ativação ( $E_a$ ) para degradação térmica dos componentes puros e blendas, determinada usando o método de Ozawa<sup>36,37</sup> versus fração de perda de massa, é mostrada na Figura 29. Os valores de  $E_a$  para o EPDM aumentam de aproximadamente 170 para 205 kJ mol<sup>-1</sup> com o aumento da fração de perda de massa. Por outro lado, EPDM-g-AM puro e as blendas PA-12,10/EPDM (80/20) e PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70/10/20) mostram praticamente valores constante de  $E_a$  na faixa de 150 – 180 kJ mol<sup>-1</sup>, indicando que um mesmo mecanismo é responsável pela degradação de cada sistema. A comparação entre os valores acima com os da PA-12,10 pura (valor médio de 280 kJ mol<sup>-1</sup>) sugere um efeito devido a presença de EPDM e principalmente EPDM-g-AM nas blendas. Para a blenda PA-12,10/PET/EPDM-g-AM (70/10/20), a energia de ativação aumenta de aproximadamente 175 até 225 kJ mol<sup>-1</sup> com o aumento da fração de perda de massa de 0,1 a 0,5, diminuindo posteriormente o que é indicativo de mudanças no mecanismo de degradação para este sistema. Em geral, a mudança no mecanismo de reação está associada a existência de múltiplos e competitivos estágios na degradação polimérica. Como exemplo podemos citar a degradação térmica do polipropileno onde a energia de ativação varia de 100 a 300 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>38</sup> Por outro lado, valores altos de  $E_a$  como os observados para a PA-12,10, estão associados a cisão randômica das cadeias poliméricas. A Figura 29B mostra os valores da energia de ativação da PA-6,10 pura e blendas versus a fração de perda de massa. Como observado para a PA-12,10, os valores de  $E_a$  para a PA-6,10 aumentam até  $\alpha = 0,3$ , diminuindo acima deste valor de  $\alpha$ . Os valores na faixa de 200 e 220 kJ mol<sup>-1</sup>, determinados para a PA-6,10, concordam com os encontrados na literatura para



**Figura 29.** Gráficos de energia de ativação ( $E_a$ ) versus a fração de perda de massa: (A) PA-12,10 e correspondentes blendas e (B) PA-6,10 e correspondentes blendas.

$0,1 < \alpha < 0,9$ .<sup>35</sup> Para as blendas binárias PA-6,10/EPDM (80/20),  $E_a$  é aproximadamente igual a  $220 \text{ kJ mol}^{-1}$  até  $\alpha=0,1$ , diminuindo para  $187 \text{ kJ mol}^{-1}$  em  $\alpha= 0,5$  e permanecendo então constante até  $\alpha=0,87$ . A blenda ternária PA-6,10/EPDM/EPDM-g-AM (70/10/20) mostra valores de  $E_a$  constantes na faixa de  $\alpha$  de  $0,2 - 0,87$ . Valores de  $E$  menores são observados para  $\alpha < 0,3$ . Nas blendas ternárias com a presença do PET, os valores de  $E_a$  variam na faixa  $120$  a  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  quando  $\alpha= 0,10 - 0,87$ . O comportamento observado parece ser dependente da presença do PET na blenda.

As análises dos resultados indicaram altos valores de energia de ativação para ambas poliamidas puras em comparação com as blendas binárias ou ternárias. Valores similares da energia de ativação tem sido relatados para poliamidas puras como as PA-6,6 e PA 6,10, PA-6 e poliamidas segmentadas.<sup>24,55,56,57</sup> A diminuição da  $E_a$  de poliamidas, devido a adição de um componente ou na formação da blenda, foi observada em misturas de PA-6,10, PA-6,6, PA-11 e PA-12 com compostos amônio-fosfatos utilizados como retardantes de chama<sup>35,58</sup> e em blendas de PA-6 com polipropileno funcionalizado ou não-funcionalizado.<sup>55</sup>

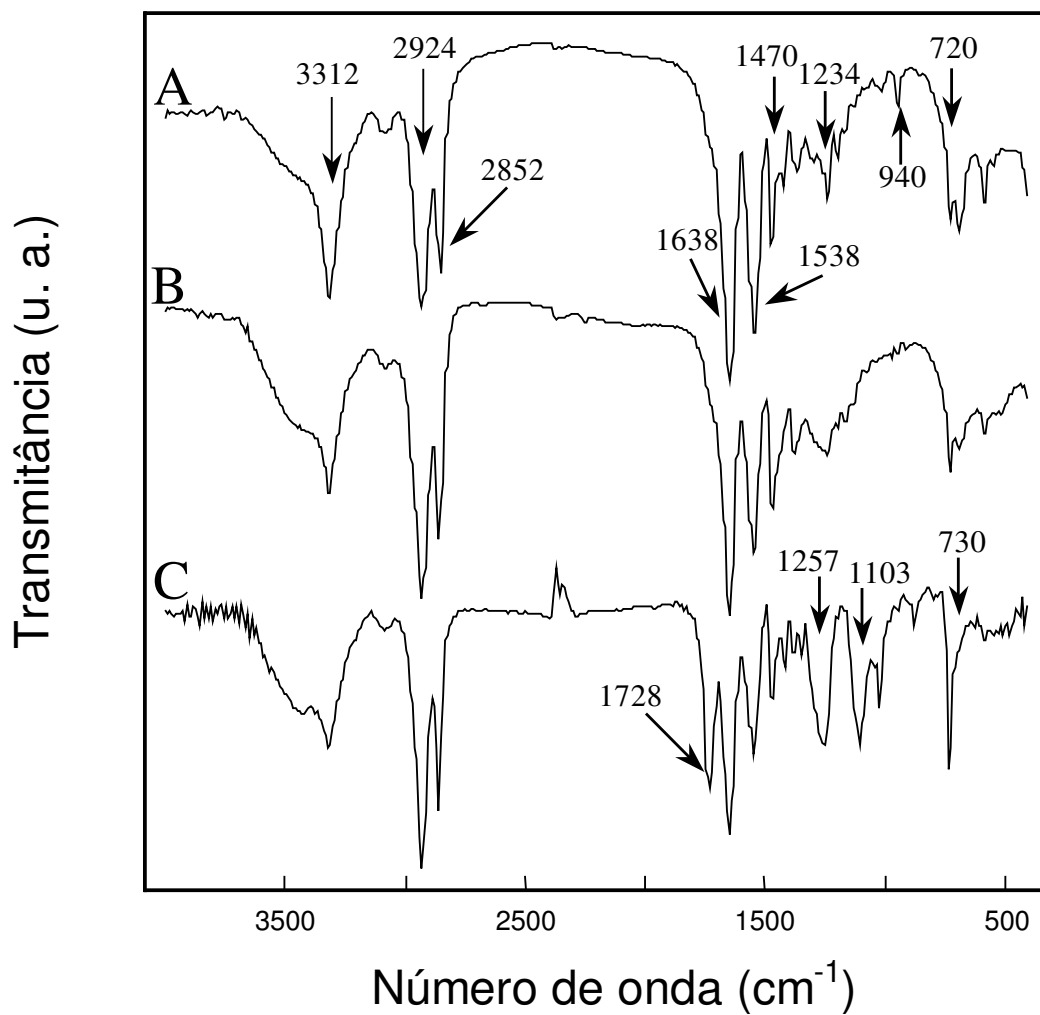
Com base nos resultados acima discutidos (curvas termogravimétricas, energia de ativação) e os descritos na literatura<sup>24,35,58</sup>, a degradação térmica das poliamidas estudadas ocorre via cisão randômica da cadeia polimérica, ou seja, a cisão das ligações N-alquilamida da cadeia principal das poliamidas. Os valores altos de energia de ativação observados para as poliamidas estudadas estão provavelmente associados com os produtos voláteis e a cisão randômica das cadeias que ocorrem, provavelmente, com múltiplos e competitivos estágios na degradação. Os produtos voláteis e residuais foram analisados por FTIR e discutidos conforme descrito na próxima seção.

### 3.4.2. Espectroscopia do infravermelho

Os espectros de FTIR em diferentes temperaturas foram obtidos com o objetivo de correlacionar o mecanismo de degradação térmica (produtos de reação) com os resultados de análise térmica, principalmente em relação aos valores de energia de ativação. Considerando o fato que o comportamento em termos das curvas de TGA e dos parâmetros cinéticos para ambas as poliamidas e para os sistemas estudados neste trabalho são similares, foram discutidos somente os espectros de FTIR para a PA-12,10 pura e para os sistemas de PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM e PA-12,10/PET/EPDM-g-AM. O comportamento da degradação térmica foi analisado por FTIR considerando a faixa de temperatura definida na Figura 28. Os resíduos e os produtos gasosos para as blendas ternárias foram comparados com os da PA-12,10 pura.

A Figura 30 mostra os espectros de FTIR para a PA-12,10 pura e das respectivas blendas de PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM e PA-12,10/PET/EPDM-g-AM, a temperatura ambiente. Para a PA-12,10 (Figura 30A), as principais bandas de absorção observadas estão relacionadas com estiramento N–H em 3312 e 3080  $\text{cm}^{-1}$ , amida I em 1648  $\text{cm}^{-1}$ , amida II em 1538  $\text{cm}^{-1}$ , amida III em 1234  $\text{cm}^{-1}$ , estiramento simétrico e assimétrico do  $\text{CH}_2$  em 2851 e 2932  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, “bending”  $\text{CH}_2$  em 1470  $\text{cm}^{-1}$  e deformação C–H em 1420  $\text{cm}^{-1}$ . Na blenda PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (Figura 30B), a presença de EPDM (contribuições dos constituintes etileno, propileno e norborneno) aumentou a intensidade das bandas relativas aos grupos  $\text{CH}_2$  (bandas em 2851 e 2932  $\text{cm}^{-1}$ ), em comparação as bandas de estiramento N–H em 3312 e 3080  $\text{cm}^{-1}$ . No mesmo espectro observa-se também um pequeno deslocamento das bandas de absorção típicas de poliamidas devido ao EPDM. Outro aspecto é o relacionado com as bandas de absorção observadas na faixa de número de onda de 1200-730  $\text{cm}^{-1}$  na Figura 30A, que praticamente desaparecem no espectro da blenda. Considerando o baixo grau de enxerto do anidrido maleico (0,6%) no EPDM-g-AM (20% na blenda), seria de se esperar realmente



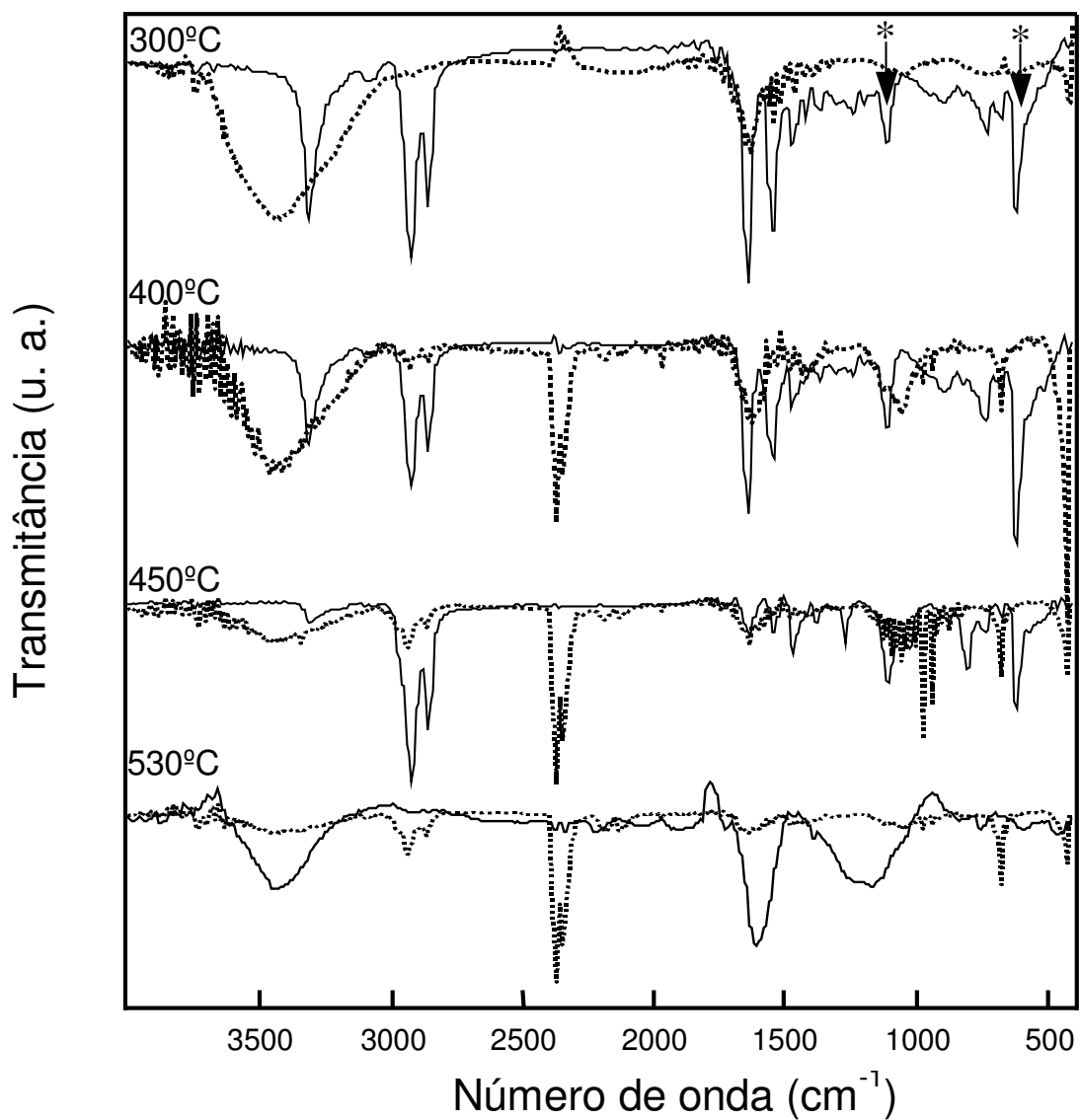


**Figura 30.** Espectros de FTIR para: (A) PA-12,10 pura; (B) PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM e (C) PA-12,10/PET/EPDM-g-AM a temperatura ambiente.

pequenas mudanças no espectro da PA-12,10 a temperatura ambiente. Por outro lado, na blenda PA-12,10/PET/EPDM-g-AM, a presença do PET modifica principalmente a região de 1800-400  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de FTIR, conforme mostrado na Figura 30C. Devido a presença de PET uma banda de absorção relativa ao estiramento C=O em 1728  $\text{cm}^{-1}$  e duas bandas associada com estiramento O–C em 1103 e 1257  $\text{cm}^{-1}$  são observadas.

Os espectros de FTIR para os resíduos sólidos e produtos gasosos da degradação térmica em diferentes temperaturas de aquecimento para a PA-12,10 pura são mostrados na Figura 31. Os espectros de FTIR dos resíduos (linha sólida) obtidos a 300 e 400 °C (Figura 31) são similares aos obtidos para a poliamida pura (Figura 30A). Pequenas diferenças são observadas na intensidade das bandas de absorção em 1241  $\text{cm}^{-1}$  (amida III), 942  $\text{cm}^{-1}$  (deformação do grupo –CONH cristalino) e 725  $\text{cm}^{-1}$  (–CH<sub>2</sub>). Por outro lado, produtos gasosos relacionados com a formação de vapor de água (–OH a aproximadamente 3440 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) são observados a 300 °C. A banda em aproximadamente 1640  $\text{cm}^{-1}$  (“sobreton”) tem sido caracterizada como relativa ao grupo –OH em outros sistemas.<sup>59,60</sup> A 400 °C, novas bandas relacionadas com grupos alquil (–CH em 2924 e 2860  $\text{cm}^{-1}$ ), formação de CO<sub>2</sub> (2363 e 2344  $\text{cm}^{-1}$ ) e NH<sub>3</sub> (930 e 965  $\text{cm}^{-1}$ ) são evidentes. A formação do CO<sub>2</sub> está associada com a degradação dos grupos ácidos formados pela cisão hidrolítica das ligações C(O)–NH devido a presença de água (bandas em 3440  $\text{cm}^{-1}$  a 300 °C). A 450 °C, o espectro para os resíduos sólidos mostra novas bandas de absorção em 807, 1024 e 1268  $\text{cm}^{-1}$ , e também uma diminuição das intensidades das bandas em 3320, 1648 e 1548  $\text{cm}^{-1}$ . As novas bandas estão relacionadas com os produtos formados pela degradação dos grupos amida I e II. Observa-se ainda que as bandas de absorção associadas com o estiramento –CH<sub>2</sub> (2932 e 2851  $\text{cm}^{-1}$ ) e deformação –CH<sub>2</sub>, N-vicinal (1476  $\text{cm}^{-1}$ ) permanecem no espectro, sugerindo, como discutido anteriormente, que o mecanismo de reação inclui primeiramente a cisão das ligações fracas C–N e ligações C(O)–

NH. O comportamento observado concorda com os produtos voláteis detectados nas



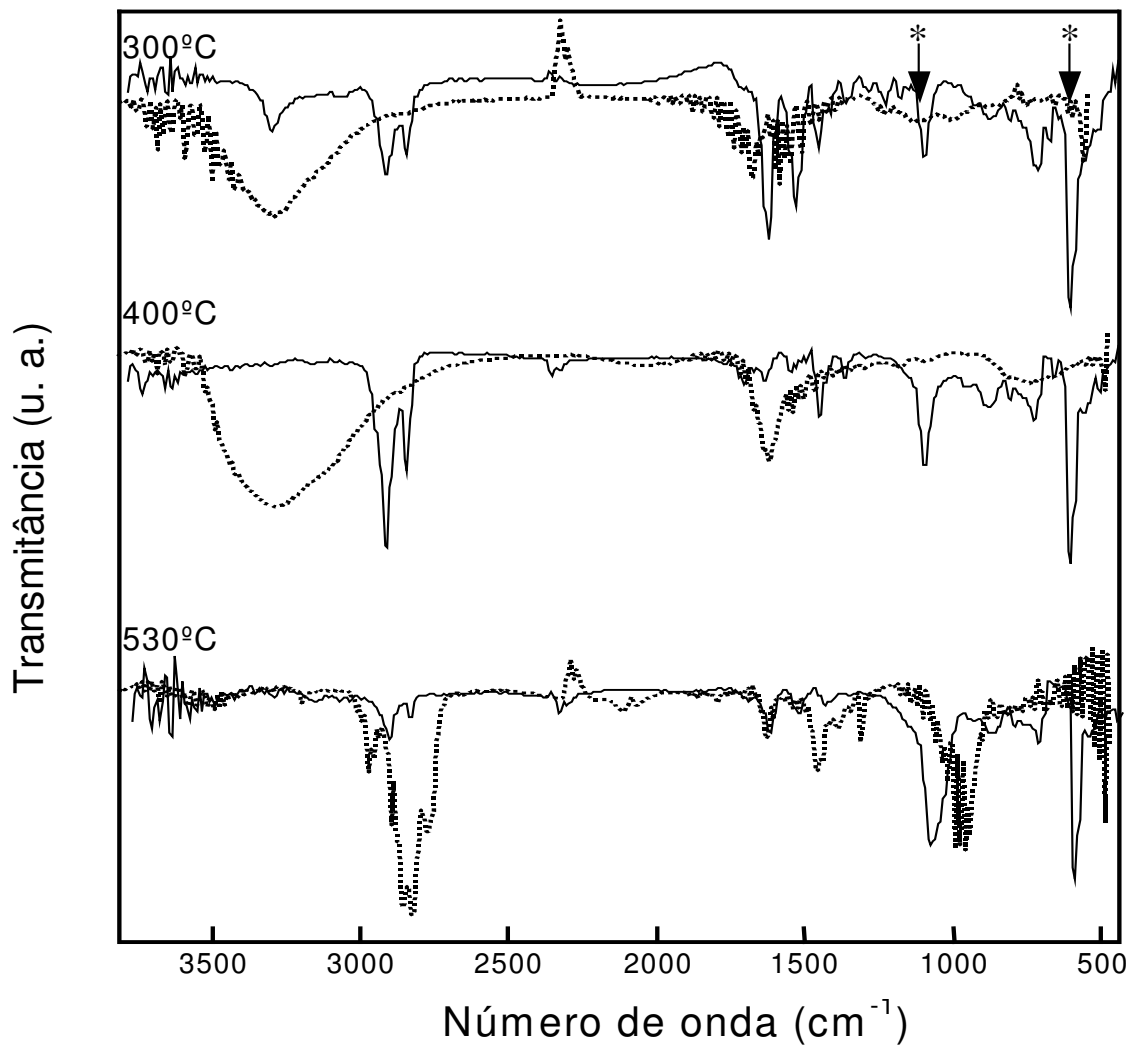
**Figura 31.** Espectros de FTIR para os resíduos (linha sólida) e dos produtos voláteis (linha pontilhada) da PA-12,10 pura durante a degradação térmica em diferentes temperaturas: (\*) bandas associadas com o suporte (SiO<sub>2</sub>).

mesma temperaturas (a formação do  $\text{CO}_2$  e a degradação da cadeia alquílica observada a partir de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ). A  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , as bandas correspondentes ao  $\text{NH}_3$  gasoso em  $930$  e  $965\text{ cm}^{-1}$  são mais intensas, em concordância com os produtos voláteis descritos para a degradação de outras poliamidas alifáticas.<sup>24,58</sup>

O espectro dos resíduos sólidos em  $530\text{ }^\circ\text{C}$  mostram somente algumas bandas, como as observadas em  $1180$ ,  $1600$  e  $3440\text{ cm}^{-1}$ . A banda de absorção de baixa intensidade observada a  $2250\text{ cm}^{-1}$  está provavelmente relacionada com grupos nitrila ou nitrila conjugados descritos na literatura como sub-produtos da degradação de poliamidas alifáticas.<sup>24,58</sup> A banda de absorção larga observada na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  tem sido atribuída a presença de estruturas insaturadas, que tem sido descritas como produtos finais da degradação em outros sistemas poliméricos.<sup>11</sup> As bandas observadas na região de  $1100$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  tem sido atribuídas a produtos residuais relacionados com grupos  $-\text{CC}$ ,  $-\text{CN}$  e  $-\text{CH}_2$  e são característicos de fragmentos da degradação térmica de poliamidas.<sup>61</sup> O espectro dos produtos voláteis nesta temperatura mostram praticamente as mesmas bandas de absorção observadas a  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , sugerindo a cisão total das ligações C–N.

Com base nos produtos voláteis e dos resíduos resultantes da cisão das ligações mais fracas (C–N e C(O)–NH) e fortes (C–N), uma cisão tipo randômica é sugerida, em concordância com os altos valores de energia de ativação determinados para a PA-12,10 (Figura 2). Apesar dos espectros de FTIR da PA-6,10 não terem sido discutidos, os altos valores da energia de ativação sugerem um mecanismo de degradação térmica similar ao da PA-12,10. Conforme descrito na literatura<sup>61</sup>, a cisão da PA-6,10 ocorre primeiramente via quebra das ligações C–N mais fracas, similarmente ao comportamento observado para a PA-12,10 no presente trabalho.

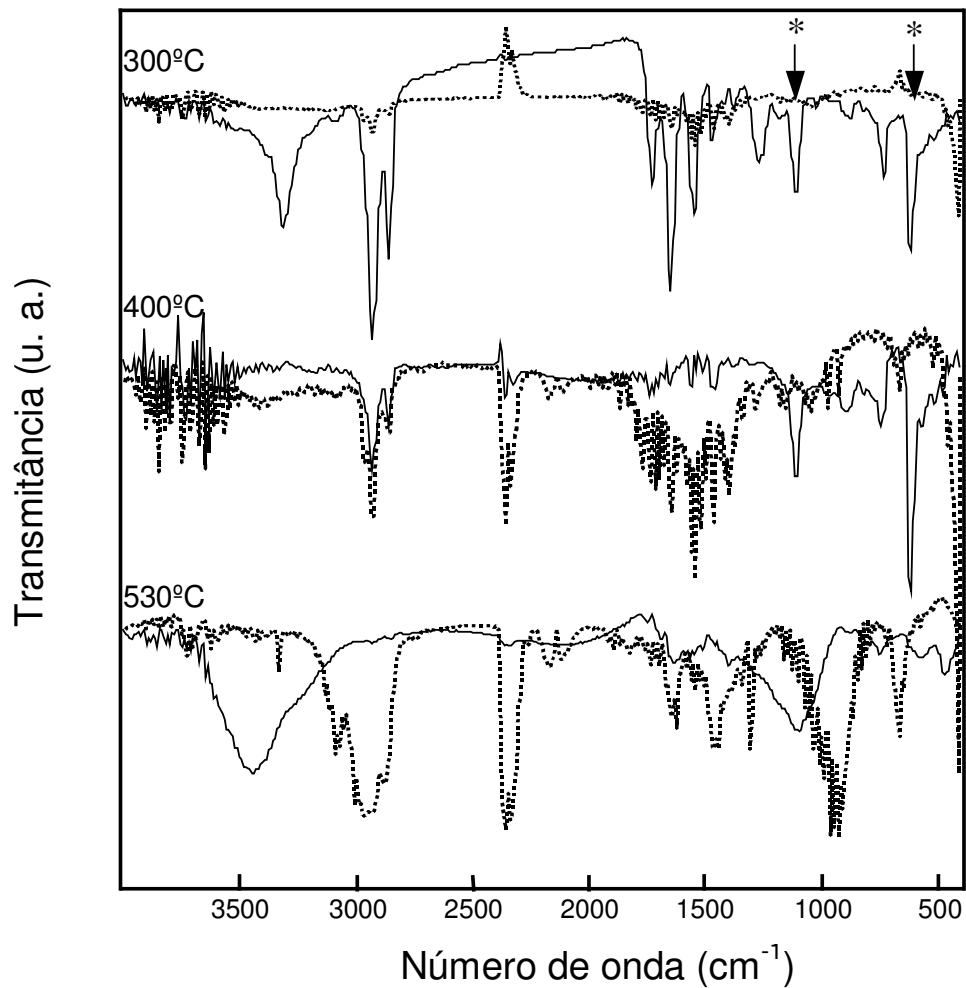
Os espectros dos produtos residuais para a degradação térmica da blenda PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:10:20) são mostrados na Figura 32. Bandas de absorção similares ao espectro a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura. 30B) são observada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Ocorre no entanto, um decréscimo na intensidade da bandas,



**Figura 32.** Espectros de FTIR para os resíduos (linha sólida) e produtos voláteis (linha pontilhada) para as blendas de Pa-12,10/EPDM/EPDM-g-AM (70:20:10) durante a degradação térmica diferentes temperaturas: (\*) bandas associadas com o suporte (SiO<sub>2</sub>).

justificando a presença de produtos voláteis no espectro de FTIR a esta temperatura. Por exemplo, produtos voláteis como água ( $3440\text{ cm}^{-1}$ ) e devido a degradação de amidas (absorção do grupo N–H a  $1640\text{ cm}^{-1}$ ), são observados. Os espectros dos resíduos sólidos a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  mostram o desaparecimento das bandas de absorção relacionadas com o grupo N–H, permanecendo no espectro praticamente somente as bandas de absorção relacionadas com C–H ( $2930$  e  $2856\text{ cm}^{-1}$ ) e grupos  $\text{CH}_2$  (N-vicinal) em  $1460\text{ cm}^{-1}$ . O espectro para os produtos voláteis coletados na mesma temperatura reflete o decréscimo da intensidade das bandas absorção N–H. Aparentemente, na blenda, a cisão das ligações fracas e fortes C–N e C(O)–NH da PA-12, 10 ocorrem ao mesmo tempo e mesma temperatura, diferentemente do que foi observado para a PA-12,10 pura, sugerindo um decréscimo na estabilidade térmica desta na blenda. A  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , praticamente são observados resíduos sólidos porque as estruturas relacionadas com as ligações mais estáveis ( $\text{CH}_2$ ) foram degradadas. Várias bandas de absorção associadas a produtos voláteis são observadas no espectro a esta temperatura, que são provavelmente relacionados com os produtos de degradação linear formados quando a temperatura excede  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Bandas relacionadas com grupos C–H (nas regiões de  $2970\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ ),  $-\text{CH}_2$  N-vicinal ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ), N–H ( $3340, 3086, 1648\text{ cm}^{-1}$ ) e  $-\text{CH}=\text{CH}$  (regiões  $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ) são evidentes. Neste sistema, a ausência de bandas na região de  $2360\text{-}2340\text{ cm}^{-1}$  sugere a supressão da formação do  $\text{CO}_2$  gasoso devido a presença do EPDM. Um comportamento similar foi observado em misturas de poliamida alifáticas com polifosfato de amônio.<sup>58</sup>

A presença de PET nas blendas não mostra mudanças significativas nos espectros de FTIR para os produtos residuais e gasosos (Figura 33) em comparação com PA-12,10/EPDM/EPDM-g-AM. Aparentemente, a presença de 20% de EPDM-g-AM é responsável pelo decréscimo na estabilidade térmica da PA-12,10, no entanto o efeito do EPDM-g-AM parece ser mais acentuado nas blendas com PET, se considerarmos a degradação da poliamida. As bandas



**Figura 33.** Espectros de FTIR para os resíduos (linha sólida) e produtos voláteis (linha pontilhada) para as blendas Pa-12,10/PET/EPDM-g-AM durante a degradação térmica diferentes temperaturas: (\*) bandas associadas a absorção do suporte (SiO<sub>2</sub>).

relacionadas com a formação do CO<sub>2</sub> nestas blendas são aparentemente associadas com a degradação da PA-12,10 e do PET.

As diferenças nos espectros das blendas em comparação com a poliamida pura concordam com os valores da energia de ativação (valor médio de aproximadamente 280 kJ mol<sup>-1</sup>) mostrados na Figura 29. A alta  $E_a$  observada para a PA-12,10 sugere um processo de degradação mais lento, como indicado pela ausência de mudanças no espectro de FTIR dos produtos residuais até 400 °C (Figura 31). Para as blendas ternárias (com 70% de PA-12,10), o decréscimo da  $E_a$  para aproximadamente 180-200 kJ mol<sup>-1</sup> indica um processo de degradação mais favorável. Para estes sistemas, os espectros de FTIR para os resíduos mostram mudanças significativas na absorção das bandas a 400 °C (Figuras 32 e 33), principalmente em relação as bandas de amida I e II. O comportamento observado indica um decréscimo na estabilidade térmica da PA-12,10 na blenda devido a presença de EPDM-g-AM. Como descrito para outras poliamidas<sup>62,63</sup>, alguma ligação mais efetiva deve provavelmente ocorrer entre os grupos AM do EPDM-g-AM e o grupo amino terminal da PA-12,10 na blenda.

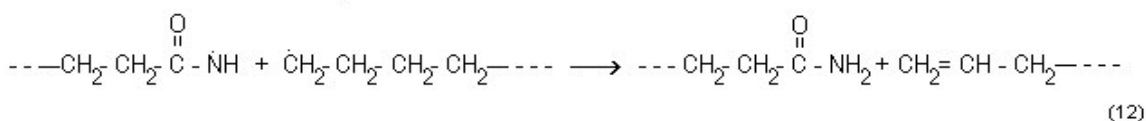
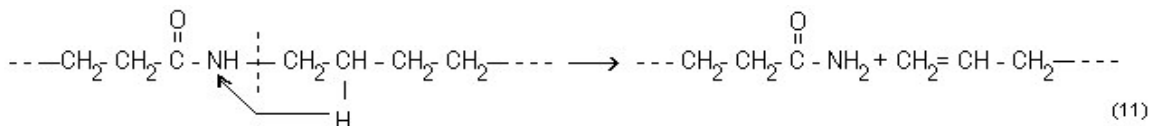
A  $E_a$  determinada para a PA-6,10 foi aproximadamente 205 kJ mol<sup>-1</sup> (valor médio). Como observado para PA-12,10, para as blendas ternárias com PA-6,10 a  $E$  foi menor do que para as poliamidas puras. A variação da  $E$  com a fração de perda de massa, foi observada principalmente até  $\alpha=0,5$ . Considerando-se o comportamento acima discutido e o mecanismo de degradação térmica descrito na literatura<sup>24</sup>, a estabilidade térmica da PA-6,10 pode ser considerada como decrescente de maneira similar a PA-12,10.

### 3.4.3. Mecanismo de degradação proposto

Na PA-12,10 pura tanto a transferência intramolecular de hidrogênio (Equação 11) como a cisão homolítica (radicalar) (Equação 12) parecem viáveis como primeira etapa do mecanismo de degradação. Este fato parece evidente se considerarmos que os produtos desta primeira etapa são os mesmos para os



dois mecanismos. Por outro lado, a seqüência de espectros de produtos residuais e voláteis e os valores de energia de ativação indicam que os dois mecanismos não devem acontecer simultaneamente, ou seja, a cisão homolítica da ligação alquil-amida em uma única etapa deve ocorrer a temperaturas superiores em relação a transferência intramolecular de hidrogênio. No primeiro mecanismo, a transferência intramolecular é seguida pela etapa de cisão da ligação peptídica, favorecendo desta forma a formação de produtos voláteis como H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. Tipicamente a formação de NH<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub> ocorre na mesma temperatura e estão relacionados à cisão das ligações mais fracas (C–N e C(O)–NH) da poliamida. Por outro lado, em função dos altos valores de energia de ativação, uma cisão tipo randômica é sugerida. A formação de produtos



residuais e voláteis relacionados com grupos –C≡N e –C=C ocorre somente a temperaturas superiores a 450°C sugerindo que devam estar associados a cisão das ligações mais fortes e a fragmentação total da cadeia polimérica.

Nas blendas ternárias, o mesmo mecanismo de degradação deve ocorrer, embora parece evidente, em função dos produtos voláteis, que a cisão das ligações C–N e C(O)–NH fortes e fracas ocorrem na mesma temperatura. Esta evidência, reflete por outro lado, a menor estabilidade térmica da PA-12,10 na blenda devido a presença de EPDM-g-AM, como constatado através dos valores de energia de ativação.

## **Conclusões**

A entalpia de fusão das blendas binárias PA-12,10/EPDM (80:20) e PA-12,10/EPDM-g-AM (80:20) sugerem um efeito na cristalinidade da PA-12,10 devido a presença de EPDM-g-AM na blenda. Este efeito foi confirmado por difração de raios-X, cujo difratograma apresenta características de um sistema amorfo na presença de EPDM-g-AM.

A pouca variação do coeficiente de expansão térmica das blendas binárias e ternárias comparativamente às poliamidas puras, está aparentemente associado a presença de no máximo 30 % de EPDM + EPDM-g-AM na mistura. Considerando que a expansão térmica deve ser mais significativa em sistemas amorfos do que em cristalinos ou semi-cristalinos, a presença de 70-80 % de poliamida na blenda, justifica a pouca variação de  $\alpha$  mesmo com 30 % de EPDM.

A presença de material elastomérico (EPDM) nas blendas, por outro lado, diminuiu de maneira significativa o módulo elasticidade em relação as poliamidas puras. Enquanto para a PA-12,10 e PA-6,10 os valores de E foram 1300 e 1900 MPa, respectivamente, para as blendas binárias e ternárias foram na faixa de 200-400 MPa.

As micrografias de MEV para os sistemas analisados mostraram uma melhor distribuição dos domínios devido a presença de EPDM-g-AM, sugerindo um certo grau de compatibilidade entre os componentes. Esta compatibilidade, no entanto, parece depender da característica estrutural dos componentes e possivelmente de fatores experimentais como temperatura de preparação e número de vezes que a amostra é submetida à extrusão.

Os valores de energia de ativação ( $E_a$ ) e os produtos de reação sugerem que a degradação térmica das PA-12,10 e PA-6,10 puras ocorre primeiramente via cisão das ligações fracas C-N e -C(O)-NH. O valor médio de  $E_a$  para a PA-

12,10 foi aproximadamente  $280 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Em blendas binárias e ternárias, a diminuição de  $E_a$  para aproximadamente  $180\text{-}200 \text{ kJ mol}^{-1}$  sugere um processo de degradação mais favorável. Para os sistemas contendo a PA-6,10,  $E_a$  diminuiu de aproximadamente  $210 \text{ kJ mol}^{-1}$  (PA-6,10 pura) para  $160 \text{ kJ mol}^{-1}$  em blendas ternárias. Estes resultados sugerem que a presença de EPDM-g-AM na blenda diminuiu a estabilidade térmica das poliamidas estudadas, principalmente da PA-6,10.

## 5 - Referências Bibliográficas

- 1 - TURNER, A., GURNEE, E.F., Polímero Orgânico. São Paulo. Ed. USP, p. 1-7, 1971.
- 2 – MANO, E.B. Polímeros como Materiais de Engenharia, Ed. Edgard Blücher Ltda. SP, p. 82-129, 1991.
- 3 – OKAMURA, A., HIRAI, T., TANIHARA, M., YAMAOKA, T. Synthesis and properties of novel biodegradable polyamides containing  $\alpha$ -amino acids. *Polymer*, 43, 3549-3554, 2002.
- 4 - TAGER, A. Physical Chemistry of Polymer. Moscow. Mir Publishers, p.78-99, 1972.
- 5 - DAINTITH, J. Dicionário Breve de Química. Editorial Presença, p. 50. Lisboa, 1996.
- 6 - BILLEMEYER, F. W. Textbook of Polymer Science, 3<sup>a</sup> Ed., New York, John Willey & Sons, p. 261-300, 1970.
- 7 - BARRA, G. M. O. Preparação e caracterização de Blendas de Poliamida 6/ Elastômeros de EPDM, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
- 8 - HAM, C. D. Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems. New York , Ed. Washing: American Chemical Society, p. 170-172, 1984.
- 9 - MARTINS, M. P. M.; Obtenção e Estudos de Blendas Binárias e Ternária de Poliamida (s) / Novolak. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
- 10 - UTRACKI, L. A. Polymer alloys and blends thermodynamics and rheology, Munich: C. H. Vergal, p. 1-14, 1989.
- 11 - KANIS, L.A., VIEL, F.C., CRESPO, J.S., BERTOLINO, J.R., PIRES, A.T.N., SOLDI, V. Study of poly(ethylene)/Carbopol blends through thermal analysis and infrared spectroscopy. *Polymer*, 41, 3303-3309, 2000.
- 12 - NEWMAN, S. Rubber modification of plastics. In: PAUL, D.R., NEWMAN, S. Polymer blends. New York: Academic Press, V. 2, p. 63-89, 1978.
- 13 - MAGLIO, G., PAULUMBO, R. The role of interfacial agents in polymer blends. *Polymer blends: processing, morphology and properties*. New York: Plenum Press, V.2, p. 41-56, 1984.
- 14 - OLABISI, O., ROBESON, L. M., SHAW, M. T. Polymer-polymer miscibility. New York, Academic Press, 370pp. 1979.

- 15 - CHANDA, M., ROY, S.K. *Plastics Technology Handbook*. New York, Marcel Dekker, p.380-393, 1987.
- 16 - KROSCWITZ, J. I. *High Performance Polymers and Composites*. New York, John Wiley & Sons, p. 519-521, 1991.
- 17 - SIMIELLE, E. R. Principais características das blendas poliméricas fabricadas no Brasil Polímeros: Ciência e Tecnologia, 45-49, 1993.
- 18 - CIMMINO S, DORAZIO L, GRECO R, MAGLIO G, MALINCONICO M, MANCARELLA C, MARTUSCELLI E, MUSTO P, PALUMBO R, RAGOSTA G. A new method of preparation of a rubber – modified polyamide directly during caprolactam polymerization. *Polym. Eng. Sci.*, 25 (4): 193-206 1985
- 19 – LU, M., KESKKLA, H., PAUL, D. R. Toughening of Nylon 6 with Grafted Rubber Impact Modifiers , *J. Appl. Polym. Sci.*, 58 (7): 1175-1188, 1995.
- 20 - BCKNALL, C. B. Fracture phenomena in polymer blends. In: PAUL, D. R., NEWMAN, S. *Polymer blend*. New York, Academic Press, V. 2, p. 91–127, 1978.
- 21 - SEO. Y. Interfacial Adhesion and deformation of Thermotropic. Liquid Crystal Polymer in Engineering Thermoplastics: Blends of a Poly (ester amide) with Nylon 6 and Polyester with PBT. John Wiley & Sons, p. 359-366, 1997.
- 22 – BECKER D., ROEDER J., OLIVEIRA R.V.B., SOLDI V., PIRES A.T.N. Blend of thermosetting polyurethane waste with polypropylene: influence of compatibilizing agent on interface domains and mechanical properties. *Polym. Degrad. Stab.* 2002, In press.
- 23 - OOSTENBRIVK. A. J., GAYMANS R. J. Maleic anhydride Grafting on EPDM rubber in the melt. *Polymer*, 33, 3086-3088, 1990.
- 24 - LEVCHIK. V. S., WEIL D. E., LEWIN, M., Review of Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polym. Int.*, 48, 532-557, 1999.
- 25 - SVOBODA, M., SCHNEIDER, B., STOKR, J. Infrared Spectroscopic Study of the Products of Thermal Degradation of Polyamides in Inert Atmosphere. *Collect. Czech.Chem. Commun.* 56, 1461-1476, 1991.
- 26 - ARCHHAMMER B.G, REINHART F.W, KIINE G.M. Mechanism the Degradation Polyamides. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 46 (5), 391-421, 1951.

- 27 - HORNSBY P.R, WANG J. ROTHON R, JACKSON G, WILKINSON G, COSSICK K. Thermal decomposition Behavior of Polyamide Five-retardant Compositions Containing Magnesium Hydroxide Filler. *Polym. Degrad. Stab.* 51 (3), 235-249, 1996.
- 28 – WILOTH F, SCHINDLE E. Thermal Degradation of Nylon 66.2. Thermolysis of N-normal-hexyl-2-normal-hexaylimino Cyclopentane-1- Carboxamide – Elimination of Isocyanate From Alpha-Carbamoylcyclopentanamines.. *Chemische berichte-Recueil* 103 (3), 757-&, 1970.
- 29 – MACKERRON D.H, GORDON R.P. Minor Products From the Pyrolysis of Thin-Films of Poly (Hexamethylene Adipamide). *Polym. Degrad Stab.* 12 (3), 277-285, 1985.
- 30 – OHTANI H, NAGAYA T, SUGIMURA Y, TSUGE S, Studies on Thermal-Degradation of Aliphatic polyamides By Pyrolysis Glass-Capillary Gas-Chromatography. *J. of Anal. and Applied Pyrol.* 4 (2), 117-131, 1982.
- 31 – BLETSOS I.V, HERCULES D.M, GREIFENDORF D, BENNINGHOVEN A. Time-of-Flight Secondary Ion Mass-Spectrometry of Nylons-Detection of High Mass Fragments. *Anal. Chem.* 57 (12), 2384-2388, 1985.
- 32 - BAHR U, LUDERWALD I, MULLER R, SCHULTEN H.R. Pyrolysis Field Desorption Mass-Spectrometry of Polymers.3. Aliphatic polyamides. *Angewandte Makromolekulare Chemie.* 120, 163-175, 1984.
- 33 – STRAUS S, WALL L.A. Pyrolysis of Polyamides. *Journal of Research of the National Bureau of Standards.* 60 (1), 39-45, 1958.
- 34 - BALLISTRERI A, GAROZZO D, GIUFFRIDA M, IMPALLOMENI G, MONTAUDO G. Primary Thermal-Decomposition Processes in Aliphatic Polyamides. *Polym. Degrad. Stab.* 23 (1), 25-41, 1989.
- 35 - LEVCHIK SV, COSTA L, CAMINO G. Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal-decomposition of aliphatic polyamides. Part III – polyamide 6.6 and 6.10. *Polym. Degrad. Stab.*, 43, 43-54, 1994.
- 36 - OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38,1881, 1965.
- 37 - OZAWA T., Modified method for kinetic-analysis of thermoanalytical data. *J. Therm. Anal.* 9(3), 369-373, 1976.
- 38 – CHAN J.H., BALKE S.T., The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analysis. *Polym. Deg. Stab.*, 43, 42-54, 1994.

- 39 – WARD I.M., HADLEY D.W. An Introduction of the Mechanical Properties of Solid Polymers. Wiley, New York, 1993.
- 40 – STEVENS M.P. Polymer Chemistry an Introduction. 3<sup>a</sup> Ed. Oxford University Press, New York, p. 96-128, 1999.
- 41 – TEDESCO A., BARBOSA R.V., NACHTIGALL S.M.B., MAULER R.S., Comparative study of PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends. Polymer Testing, 21, 11-15, 2002.
- 42 – WILKINSON A. N., LAUGEL L., CLEMENS M.L., HARDING V.M., MARIN M. Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends. Polymer, 40, 4971-4975, 1999.
- 43 - SANDLER S.R, KARO W. Polymer syntheses, vol. 1, 2<sup>a</sup> ed. P. 114, 1992
- 44 - OLABISI., O., ROBESON, L.M. & SHAW, M.T. Polymer-polymer miscibility. New York, Academic Press, 1970)
- 45 - YOON, J.S., CHOI, C.S., MAING, S.J. ETD Eur Polym. J. 29 (10), 1359-1993, 1993.
- 46 - HOHNE, G., HEMMIER, W., FLAMMERSHEIM, J.H. Differential Scanning Calorimetry. Introduction for Practitioners. Springer – Verlag. Berlin Heidelberg New York, 1996.)
- 47 – BRANDRUP J., IMMERGUT E.H. Polymer Handbook. 3<sup>a</sup> Ed., Wiley, New York, 1989.
- 48 - QIN, C., PIRES, A. T. N., BELFIORE, L. A. Spectroscopic investigations of specific interactions in amorphous polymer-polymer blends., poly (vinylphenol) and poly (vinyl methyl ketone). Macromolecules, 24, 666-670, 1991.
- 49 - JUTIER, J. J., LEMIEUX, E., PRUDHOMME, R.E. Miscibility of polyester/nitrocellulose blends; A DSC and FTIR study. J. Polymer Sci., 26, 1313-1329. 1988.
- 50 - ROEDER J., OLIVEIRA, R.V.B., GONÇALVES, M.C., SOLDI, V., PIRES, A.T.N. Polypropylene/polyamide-6 blends: influence of compatibilizing agent on interface domains. Polymer Testing 21 (2002), 815-821.
- 52 – WONG S.C., MAI Y.W. Effect of rubber functionality on microstructures and fracture toughness of impact-modified nylon 6,6/polypropylene blends: 1. Structure-property relationships. Polymer 40, 1553-1566, 1999.
- 53 – MONTIEL A.G., KESKKULA H., PAUL D.R., Impact-modified nylon 6/polypropylene blends:  
1. Morphology-property relationships. Polymer 36(24), 4587-4603, 1995.

- 54 - GUO H.F, PACKIRISAMY S., MANI R.S., ARONSON C.L., GVOZDIC N.V., MEIER D.J. Compatibilizing effects of block copolymers in low-density polyethylene/polystyrene blends. *Polymer* 39 (12), 2495-2505, 1998.
- 55 - GONZÁLEZ J, ALBANO C, SCIAMANNA R, ICHAZO M, ROSALES C, MARTÍNEZ J, CANDAL M. Dynamic thermal decomposition of blends of polyamide 6 with functionalized and non-functionalized PP. *Polym Degrad Stab* 2000; 68(1), 9-19.
- 56 – LEHRLE RS, PARSONS IW, ROLLINSON M. Thermal degradation mechanisms of Nylon 6 deduced from kinetic studies by pyrolysis-g.c. *Polym Degrad Stab* 2000;67:21-33.
- 57 – GHOS S, KHASTGIR D, BHOWMICK AK, MUKUNDA PG. Thermal degradation and ageing of segmented polyamides. *Polym Degrad Stab* 2000; 67;427-436.
- 58 – LEVCHIK SV, COSTA L, CAMINO G. Effect of the fire-retardant, ammonium polyphosphate, on the thermal-decomposition of aliphatic polyamides. I. Polyamides 11 and 12. *Polym. Degrad. Stab.* 36(1), 31-41, 1992.
- 59 – FANG JM, FOWLER PA, TOMKINSON J, HILL CAS. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches. *Carbohydrate Polym* 47(3), 245-252, 2002.
- 60 – BERWIG E, SEVERGNINI VLS, SOLDI MS, BIANCO G, PINHEIRO EA, PIRES ATN, SOLDI V. Thermal degradation of ionene polymers in inert atmosphere. *Polym Degrad Stab.* 2002, In press.
- 61 - PHAN TTM, DENICOLA JR. AJ., SCHADLER LS. Effect of addition of polyoxypropylenediamine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. *J App Polym Sci* 1998;68(9);1451-1472.
- 62 – FUMIO I, HASEGAWA A. Studies on polymer blend of nylon-6 and polypropylene or nylon-6 and polystyrene using reaction of polymer *J Appl Polym Sci* 1974;18(4):963-974.
- 63 – CHEN G, LIU J. Blends of Polyamide 1010 with Unmodified and Maleic Anhydride-Grafted High-Impact Polystyrene. *J Appl Polym Sci* 1999;74:857-865.