

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA PA6/ABS
COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS

Lucas Daniel Chiba de Castro

São Carlos
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDA PA6/ABS
COMPATIBILIZADAS COM COPOLÍMEROS FUNCIONALIZADOS**

Lucas Daniel Chiba de Castro

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Co-Orientadora: Dra. Amanda Dantas de Oliveira

Agência Financiadora: CAPES/FAPESP

São Carlos
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

C355dn

Castro, Lucas Daniel Chiba de.

Desenvolvimento de nanocompósitos de blendas
PA6/ABS compatibilizadas com copolímeros funcionalizados
/ Lucas Daniel Chiba de Castro. -- São Carlos : UFSCar,
2015.

115 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2014.

1. Nanocompósitos. 2. PA6/ABS. 3. Compatibilizantes. 4.
Argila organofílica. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, Wagner e Márcia
Ao meu irmão Wagner*

Com todo o meu amor e carinho

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2011).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
LUCAS DANIEL CHIBA DE CASTRO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 22 DE SETEMBRO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. LUIZ ANTONIO PESSAN
ORIENTADOR
UFSCar



Dr. LEONARDO BRESCIANI CANTO
UFSCar



Dr. FABIO ROBERTO PASSADOR
UNIFESP

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan por todo apoio, confiança e dedicação depositados neste trabalho.

À minha co-orientadora e grande amiga Dra. Amanda Dantas de Oliveira por todo o auxílio, paciência e dedicação.

À UFSCar, DEMa e PPG-CEM pela possibilidade da realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt e à Universität Bayreuth pelo período de estágio no exterior.

À CAPES e FAPESP pela concessão da bolsa

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA pelas análises de DSC dos nanocompósitos

Aos meus amigos da pós-graduação por toda a paciência, amizade e companheirismo mesmo nas horas mais difíceis.

Aos técnicos Lourival, Osvaldo e Fernando, pelo auxílio com os equipamentos de processamento e caracterização.

RESUMO

Nanocompósitos baseados em blendas de poliamida 6 (PA6) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) compatibilizadas com os estireno-acrilonitrila-anidrido maleico (SANMA) e metacrilato de metila-anidrido maleico (MMA-MA), foram preparadas por mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla corrotacional através de diferentes sequências de mistura. Foram analisadas a influência da incorporação das nanopartículas lamelares de argila, dos diferentes agentes de compatibilização e da sequência de mistura dos componentes na morfologia, propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas e reológicas dos materiais. Evidências de reações químicas entre a PA6 e os copolímeros reativos foram observadas por reometria de torque. Ensaio de DRX fornecem indícios da formação de estrutura esfoliada para todos os nanocompósitos decorrente da boa interação entre PA6/OMMT. O significativo aumento da viscosidade dos nanocompósitos quando comparados com suas respectivas blendas ternárias corroboram os resultados obtidos por DRX. As micrografias de MET evidenciam a forte influência da incorporação de ambos os copolímeros reativos na morfologia das blendas poliméricas onde a presença, tanto do SANMA quanto do MMA-MA, é responsável pela redução do tamanho de partícula da fase dispersa quando comparadas com a blenda não compatibilizada. Adicionalmente as imagens obtidas por MET reafirmam o alto grau de esfoliação da argila em todos os nanocompósitos estudados. Além de refinar a morfologia, a adição de ambos os copolímeros reativos aumentou significativamente a tenacidade das blendas ternárias em relação à blenda PA6/ABS. Por fim, a incorporação de nanoargila foi responsável pelo incremento no módulo de elasticidade e HDT dos nanocompósitos, resultado esse acompanhado pela redução da tenacidade e da deformação na ruptura quando comparados com suas respectivas blendas compatibilizadas.

DEVELOPMENT OF PA6/ABS BLEND-BASED NANOCOMPOSITES COMPATIBILIZED WITH FUNCTIONALIZED COPOLYMERS

ABSTRACT

Nanocomposites based on polyamide 6 (PA6) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends compatibilized with styrene-maleic anhydride-acrylonitrile (SANMA) and methyl methacrylate-maleic anhydride (MA-MMA) were prepared by melt blending in a twin screw extruder through different mixing protocols. The nanoclay incorporation effect, different compatibilizing systems and components mixing sequence were evaluated in morphological, mechanical, thermal, thermo-mechanical and rheological properties. Evidences of chemical interactions between PA6 and reactive copolymers were observed by torque rheometry. XRD analysis indicates an exfoliated structure for all the nanocomposites due to the good interaction between PA6/OMMT. The significant increase in nanocomposites viscosity when compared with their respective ternary blends corroborates the results obtained by XRD. TEM micrographs show a strong influence of both reactive copolymers on polymer blends morphology, where the presence of SANMA and MMA-MA is responsible for reducing the dispersed phase particle size when compared to the uncompatibilized blend. TEM images confirm the existence of an exfoliation structure in all nanocomposites. The addition of both reactive copolymers significantly increased the ternary blends toughness when compared with PA6/ABS. Furthermore, the nanoclay incorporation enhanced the elasticity modulus and HDT of the nanocomposites but also reduced the toughness and the elongation at break when compared with their respective compatibilized blends.

PUBLICAÇÕES

CASTRO, L. D. C.; OLIVEIRA, A. D.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Effect of nanoclay incorporation in PA6/ABS blends compatibilized with different reactive copolymers. In: 30th International Conference of the Polymer Processing Society. **Anais do congresso**. Cleveland, Julho de 2014.

OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Effect of Clay Modification on the Thermal Properties of Polyamide 6/Acrylonitrile-EPDM-Styrene/Montmorillonite Nanocomposites. In: 30th International Conference of the Polymer Processing Society. **Anais do congresso**. Cleveland, Junho de 2014.

CASTRO, L. D. C.; OLIVEIRA, A. D.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Efeito de Diferentes Sequências de Mistura no Comportamento Mecânico de Blendas PA6/ABS Compatibilizadas com o Copolímero MMA-MA. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. **Anais do congresso**. Florianópolis - SC, Setembro de 2013.

JUNG, M. K.; OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; PESSAN, L. A. Tenacificação de Nanocompósitos de Matriz de Blenda PA6/AES com a Introdução do Compatibilizante Acrílico MMAMA. **Anais do congresso**. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis - SC, 2013.

OLIVEIRA, A. D.; JUNG, M. K.; CASTRO, L. D. C.; PESSAN, L. A. Propriedades Mecânicas e Reológicas de Blendas de PA6/AES na Presença de Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). **Anais do congresso**. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros. Florianópolis - SC, Setembro de 2013.

OLIVEIRA, A. D.; CASTRO, L. D. C.; JUNG, M. K.; PESSAN, L. A. Effects of Clay Type on the Mechanical Behavior of PA6/AES Blends. **Anais do congresso**. In:

x

29th International Conference of the Polymer Processing Society, Nuremberg,
Julho de 2013.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Poliamidas.....	5
2.2 Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno).....	8
2.3 Blendas poliméricas	10
2.3.1 <i>Obtenção de blendas poliméricas</i>	12
2.3.2 <i>Estado de mistura de blendas poliméricas</i>	13
2.4 Tenacificação de polímeros	15
2.5 Microreologia de mistura	16
2.6 Blenda PA6/ABS e agentes compatibilizantes	19
2.7 Nanocompósitos	20
2.8 Obtenção de nanocompósitos.....	21
2.9 Estruturas dos nanocompósitos	24
2.10 Tenacificação da PA6 com elastômeros	25
2.11 Tenacificação de PA6 com ABS	27
2.12 Nanocompósitos baseados em PA6	29
2.13 Efeitos da sequência de mistura de diversos componentes	31

3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	Materiais.....	35
3.2	Métodos.....	41
3.2.1	<i>Síntese do Copolímero Acrílico MMA-MA</i>	41
3.2.2	<i>Reometria de torque</i>	42
3.2.3	<i>Processamento por extrusão</i>	44
3.2.4	<i>Moldagem dos corpos de prova por injeção</i>	47
3.2.5	<i>Moldagem de corpos de prova por prensagem</i>	48
3.2.6	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	48
3.2.7	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	49
3.2.8	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	50
3.2.9	<i>Caracterização reológica</i>	51
3.2.10	<i>Análise dinâmico-mecânica (DMA)</i>	51
3.2.11	<i>Temperatura de deflexão térmica (HDT)</i>	51
3.2.12	<i>Resistência mecânica sob tração uniaxial</i>	52
3.2.13	<i>Resistência mecânica ao impacto Izod</i>	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
4.1	Reometria de torque.....	53
4.2	Difração de raios-X (DRX)	59
4.3	Caracterização reológica.....	60
4.4	Microscopia eletrônica de transmissão.....	63
4.5	Análise dinâmico-mecânica	69
4.6	Calorimetria Exploratória Diferencial	77
4.7	Temperatura de deflexão térmica (HDT)	86
4.8	Resistência ao impacto izod com entalhe.....	89
4.9	Ensaio de tração uniaxial.....	93

4.10	Rigidez versus tenacidade	97
5	CONCLUSÕES	101
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
7	REFERÊNCIAS.....	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades da poliamida 6 (Polyform B300).....	35
Tabela 3.2 - Propriedades do ABS (Cycolac EX58).....	36
Tabela 3.3 - Propriedades do metacrilato de metila (MMA).	38
Tabela 3.4 - Propriedades do anidrido maleico (MA).	38
Tabela 3.5 - Propriedades do dimetil sulfóxido (DMSO).	39
Tabela 3.6 - Propriedades do acrilato de etila (EA).....	39
Tabela 3.7 - Propriedades da Cloisite®30B.....	40
Tabela 3.8 - Componentes do processo de síntese do copolímero MMA-MA .	42
Tabela 3.9 - Composições utilizadas durante o ensaio de reometria de torque	44
Tabela 3.10 - Perfil de temperatura do processo de extrusão	45
Tabela 3.11 - Composição das blendas poliméricas.....	46
Tabela 3.12 - Composição dos nanocompósitos.	47
Tabela 3.13 - Condições de processamento para moldagem dos corpos de prova por injeção.....	48
Tabela 4.1 - Torques de equilíbrio obtidos para o sistema PA6/SANMA, após 10 min de mistura.....	54
Tabela 4.2 - Torques de equilíbrio obtidos para o sistema PA6/MMA-MA, após 10min de mistura.....	55
Tabela 4.3 - Torques de equilíbrio obtidos para o sistema PA6/MMA-MA, após 10min de mistura.....	57
Tabela 4.4 - Torques de equilíbrio obtidos para o sistema ABS/MMA-MA, após 10 min de mistura.....	58
Tabela 4.5 - Temperaturas de transições vítreas e transições secundárias dos componentes puros, blenda PA6/ABS, blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.....	70

Tabela 4.6 - Temperaturas de transições vítreas e transições secundárias para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.....	72
Tabela 4.7 - Temperaturas de transições vítreas e transições secundárias para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.....	75
Tabela 4.8 - Parâmetros de cristalização e fusão dos componentes puros, blenda PA6/ABS, blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.	78
Tabela 4.9 - Parâmetros de cristalização e fusão das blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.....	81
Tabela 4.10 - Parâmetros de cristalização e fusão dos nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.....	84
Tabela 4.11 - Valores de HDT obtidos para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.	87
Tabela 4.12 - Valores de HDT obtidos para as blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.....	88
Tabela 4.13 - Valores de HDT obtidos para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.	89
Tabela 4.14 - Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe obtidos para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.	90
Tabela 4.15 - Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe obtidos para as blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.....	91

Tabela 4.16 - Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe obtidos para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.....	92
Tabela 4.17 - Propriedades mecânicas sob tração para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas (PA6/ABS/Compatibilizante) e seus respectivos nanocompósitos.....	93
Tabela 4.18 - Propriedades mecânicas sob tração para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.....	95
Tabela 4.19 - Propriedades mecânicas sob tração para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.....	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura química da poliamida 66.....	6
Figura 2.2 - Estrutura química do poliamida 6.....	6
Figura 2.3 - Ilustração da polimerização da poliamida 6 pela abertura de anel a partir do ϵ -caprolactama.....	7
Figura 2.4 - Representação ilustrativa da estrutura molecular dos componentes do ABS.....	9
Figura 2.5 - Propriedades de blendas poliméricas em função da concentração dos componentes.....	12
Figura 2.6 - Ilustração esquemática da deformação de gotas em (a) fluxo cisalhante uniforme e (b) campos deformacionais hiperbólicos, onde α é o ângulo do esferoide com o eixo vertical, L e B são o comprimento e a largura do esferoide respectivamente	17
Figura 2.7 - Distúrbio senoidal da fibrila com as definições de R_0 , R , λ e A	19
Figura 2.8 - Microestrutura do argilomineral montmorilonita.	21
Figura 2.9 - Formação de nanocompósitos por polimerização “in-situ”.....	22
Figura 2.10 - Formação de nanocompósitos por intercalação do polímero em solução	23
Figura 2.11 - Formação de nanocompósitos por mistura mecânica no estado fundido.	23
Figura 2.12 - Diferentes estruturas dos compósitos polímero-argila.	24
Figura 3.1 - Estrutura química do SANMA.	36
Figura 3.2 - Estrutura química do MMA-MA.	37
Figura 3.3 - Estrutura química do MMA.	37
Figura 3.4 - Estrutura química do MA.	38
Figura 3.5 - Estrutura química do DMSO.	38
Figura 3.6 - Estrutura química do EA.	39

Figura 3.7 - Estrutura química do AIBN.....	40
Figura 3.8 - Ilustração esquemática do sistema utilizado na polimerização do MMA-MA.....	41
Figura 3.9 - Reação do grupo MA com o grupo amina da PA6.	43
Figura 3.10 - Perfil de rosca que será utilizado na etapa de extrusão: (a) Transporte/Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação.....	45
Figura 4.1 - Curvas de torque em função do tempo para: (a) PA6; (b) SANMA; (c) PA6/SANMA (90/10%); (d) PA6/SANMA (80/20%); (e) PA6/SANMA (70/30%).	54
Figura 4.2 - Curvas de torque em função do tempo para: (a) PA6; (b) MMA-MA; (c) PA6/MMA-MA (90/10%); (d) PA6/MMA-MA (80/20%); (e) PA6/MMA-MA (70/30%).	55
Figura 4.3 - Curvas de torque em função do tempo para: (a) ABS; (b) SANMA; (c) ABS/SANMA (90/10%); (d) ABS/SANMA (80/20%); (e) ABS/SANMA (70/30%).	56
Figura 4.4 - Curvas de torque em função do tempo para: (a) ABS; (b) MMA-MA; (c) ABS/MMA-MA (90/10%); (d) ABS/MMA-MA (80/20%); (e) ABS/MMA-MA (70/30%).	58
Figura 4.5 - Difractogramas de raios-X das amostras: (a) PA6; (b) OMMT; (c) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (d) (PA6/ABS/SANMA) + OMMT; (e) (PA6/OMMT/SANMA) + ABS; (f) (PA6/OMMT) + ABS + SANMA; (g) (ABS/SANMA) + PA6 + OMMT.	59
Figura 4.6 - Difractogramas de raios-X das amostras: (a) PA6; (b) OMMT; (c) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT); (d) (PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT; (e) (PA6/OMMT/MMA-MA) + ABS; (f) (PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA; (g) (ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT.	60
Figura 4.7 - Viscosidade complexa em função da frequência angular para a PA6, para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos.	61

Figura 4.8 - Módulo de armazenamento em função da frequência angular para a PA6, para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos.....	62
Figura 4.9 - Micrografia de MET para a blenda PA6/ABS.....	64
Figura 4.10 - Micrografias de MET para as blendas compatibilizadas com SANMA	65
Figura 4.11 - Micrografias de MET para as blendas compatibilizadas com MMA-MA.....	66
Figura 4.12 - Micrografias de MET para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA.....	67
Figura 4.13 - Micrografias de MET para os nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA	68
Figura 4.14 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) PA6; (b) ABS; (c) (PA6/ABS) (d) (PA6/ABS/SANMA); (e) (PA6/ABS/MMA-MA); (f) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (g) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT).....	71
Figura 4.15 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/SANMA); (b) (PA6/SANMA) + ABS; (c) (ABS/SANMA) + PA6.	73
Figura 4.16 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA); (b) (PA6/MMA-MA) + ABS; (c) (ABS/MMA-MA) + PA6. 73	
Figura 4.17 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (b) (PA6/ABS/SANMA) + OMMT; (c) (PA6/SANMA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + SANMA; (e) (ABS/SANMA) + PA6 + OMMT).....	76
Figura 4.18 - Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT); (b) (PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT; (c) (PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA; (e) (ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT.	76
Figura 4.19 - Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) PA6; (b) PA6/ABS; (c) (PA6/ABS/SANMA); (d) (PA6/ABS/MMA-MA); (e) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (f) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT).....	79

Figura 4.20 - Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/SANMA); (b) (PA6/SANMA) + ABS; (c) (ABS/SANMA) + PA6.	82
Figura 4.21 - Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA); (b) (PA6/MMA-MA) + ABS; (c) (ABS/MMA-MA) + PA6.....	83
Figura 4.22 - Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (b) (PA6/ABS/SANMA) + OMMT; (c) (PA6/SANMA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + SANMA; (e) (ABS/SANMA) + PA6 + OMMT.	85
Figura 4.23 - Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT); (b) (PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT; (c) (PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA; (e) (ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT.	86
Figura 4.24 - Módulo de elasticidade em função da resistência ao impacto Izod para os sistemas compatibilizados com SANMA.....	97
Figura 4.25 - Módulo de elasticidade em função da resistência ao impacto Izod para os sistemas compatibilizados com MMA-MA	98

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas o desenvolvimento da área de nanotecnologia, acelerado pelo refinamento das técnicas de microscopia, tem despertado grande interesse dos pesquisadores para a área de nanocompósitos [1]. Os nanocompósitos são materiais híbridos onde pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Analogamente aos compósitos convencionais, um dos componentes atua como matriz e o outro como fase dispersa [2].

Atualmente os nanocompósitos poliméricos, em especial os nanocompósitos de polímero contendo argila, têm ganhado bastante destaque devido ao incremento das propriedades mecânicas, térmicas, químicas e de barreira quando comparados às propriedades do polímero puro. Tais incrementos são obtidos através da adição de baixo volume (~5%) de partículas de silicato lamelar dentro de uma matriz polimérica, desde que a argila esteja uniformemente dispersa e firmemente acoplada à matriz [2,3].

Nanocompósitos preparados com matriz de poliamidas semicristalinas, tais como a poliamida 6 (PA6), apresentam boa esfoliação das lamelas de argila na matriz polimérica. A alta polaridade, relativa flexibilidade das cadeias e boa processabilidade da PA6 permitem a obtenção de materiais com elevada dispersão e distribuição das nanocargas, altas interações polímero/carga e variáveis graus de cristalinidade [4].

A PA6 é um polímero de engenharia semicristalino que apresenta como principais características: boa resistência química, baixa viscosidade no estado fundido, resistência à abrasão e boas propriedades mecânicas. Entretanto, algumas de suas características como higroscopia, sensibilidade à propagação de trinca, baixa estabilidade dimensional e baixa temperatura de distorção térmica restringem seu uso em algumas aplicações [5,6]. Estas deficiências podem ser minimizadas através da obtenção de blendas desse polímero com outros plásticos, tais como as poliolefinas, poli(óxido-fenileno) (PPO), poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), entre outros.

O ABS é um termoplástico que consiste usualmente em partículas de polibutadieno (PB) dispersas em uma matriz de estireno-acrilonitrila (SAN). Esse

material vem sendo amplamente utilizado como modificador de impacto para a PA6 devido a sua excelente tenacidade aliada ao baixo custo, quando comparado com outras resinas tenacificadoras como AES, SEBS e EPDM.

No entanto, simples misturas mecânicas PA6/ABS são imiscíveis e incompatíveis apresentando propriedades mecânicas indesejáveis, como baixa resistência a tração e baixa resistência ao impacto devido à pobre interação entre os componentes.

Uma forma de minimizar a incompatibilidade das resinas é a introdução de um terceiro componente que atua como agente interfacial denominado agente compatibilizante [8]. Porém, mesmo com o uso de agentes compatibilizantes o aumento da tenacidade da PA6 com o ABS é acompanhado pela redução na resistência à tração e na rigidez do material. Em decorrência desse fato, grupos de pesquisa têm dedicado seus estudos na obtenção de um balanço favorável entre tenacidade e rigidez para essas blendas [5,6].

Considerando o efeito da adição de cargas inorgânicas em polímeros puros, espera-se que a adição de pequenas quantidades de nanoargila nas blendas PA6/ABS compatibilizadas melhore suas propriedades mecânicas e térmicas sem comprometer sua processabilidade [9]. Tendo isso em vista, diversos trabalhos sobre nanocompósitos baseados em blendas PA6/ABS têm sido publicados [9,10,11,12] demonstrando o grande interesse da comunidade acadêmica nesse sistema.

Além dos constituintes e de suas proporções, estudos indicam que as propriedades mecânicas de blendas poliméricas podem ser significativamente influenciadas pela ordem de mistura dos componentes. Foi observado que a localização preferencial da argila organofílica na blenda, bem como a sua morfologia estão relacionados com a sequência de mistura afetando as propriedades mecânicas finais do material.

O principal objetivo deste trabalho é a preparação e estudo das propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas, reológicas e morfológicas de blendas PA6/ABS compatibilizadas com o terpolímero estireno-acrilonitrila-anidrido maleico (SANMA) e o copolímero acrílico metacrilato de metila-co-anidrido maleico (MMA-MA). O grupo anidrido maleico (MA) destes copolímeros

é capaz de reagir com a extremidade de cadeia da PA6 e, portanto possuem a capacidade de formar um copolímero enxertado na interface poliamida/ABS durante o processamento. A fim de se obter um balanço favorável entre rigidez e tenacidade para a blenda PA6/ABS foram preparados nanocompósitos das blendas compatibilizadas através da incorporação de uma nanoargila modificada organicamente. É também objetivo deste trabalho estudar a influência da sequência de mistura dos componentes nas propriedades finais de blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA, com e sem incorporação das nanopartículas de argila.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poliamidas

As poliamidas foram os primeiros materiais reconhecidos como *termoplásticos de engenharia*, classificação essa devido ao seu ótimo desempenho mecânico principalmente quando submetidas à alta temperatura ou à presença de solventes. Essas propriedades permitiram a utilização das poliamidas em aplicações antes somente satisfeitas por metais [13].

A poliamida foi inventada em 1935 por *W.H. Carothers* (1896-1937), químico norte-americano da *E. I. Dupont de Nemours and Co.* Essa nova classe de materiais foi batizada de Nylon por seu criador. Porém infelizmente a morte prematura de Carothers deixa como mistério a verdadeira razão para a escolha deste nome. Isso permite diversas especulações no mínimo curiosas, entre elas a de que as letras foram tiradas da frase “Now You Are Lost Old Nippon” em referência ao Japão que se apresentava como potência emergente na época; ou ainda as letras são as iniciais dos nomes das esposas dos companheiros de trabalho de Carothers (Nancy, Yvonne, Lonella, Olivia e Nina). Por fim ainda existe uma versão mais prática que defende que o nome Nylon vem da junção de *New York e London*, dois grandes centros comerciais e potenciais consumidores do novo produto que se tornou um sucesso comercial a partir de 1938 [13,14].

A classe das poliamidas é caracterizada pela presença de um grupo amida (-COONH-) na cadeia principal e quimicamente podem ser divididas em dois grupos: (a) baseadas em diaminas e ácidos dibásicos, e (b) baseadas em aminoácidos ou lactamas [13].

Comercialmente o mercado de poliamidas é dominado por dois produtos sendo um de cada tipo citado anteriormente. A poliamida preparada do hexametileno diamina e ácido adípico é denominada poliamida 66 (seis átomos de carbono em cada diamina e diácido respectivamente) e corresponde à metade do total de poliamida produzida no mundo. Sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 2.1.

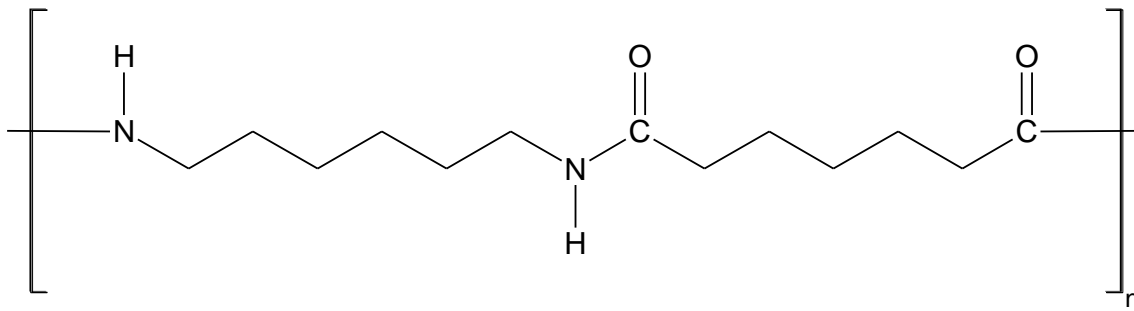


Figura 2.1 Estrutura química da poliamida 66.

A poliamida produzida a partir da ϵ -caprolactama é denominada poliamida 6 (seis átomos de carbono provenientes da lactama ou aminoácido) e corresponde a maioria do mercado restante sendo esta o principal objeto de estudo do trabalho em questão. A estrutura química da poliamida 6 pode ser visualizada na Figura 2.2.

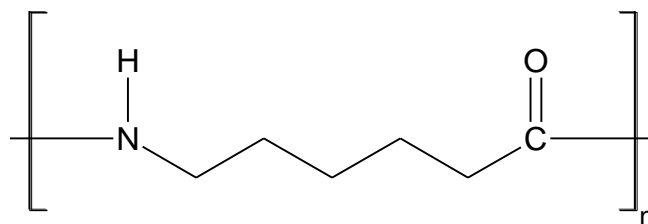


Figura 2.2 Estrutura química do poliamida 6.

Por fim, outros produtos importantes ainda incluem as poliamidas 69, 610 e 11 baseados no ácido azelaico, ácido sebácico, e ácido 11-aminoundecanóico; e poliamida 612 e 12 baseados em ácido dodecanóico e ácido laurólactama [13].

A poliamida 6 (PA6) é um termoplástico de engenharia de cadeia linear com seis átomos de carbono dispostos ao longo de sua cadeia principal. Tipicamente a PA6 é obtida através da polimerização por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactama [15].

Durante o processo o anel da ϵ -caprolactama sofre ruptura quando submetido a altas temperaturas (acima de 200°C) e na presença de pequena quantidade de água iniciando a abertura dos primeiros anéis [14]. Em geral a

ruptura ocorre na ligação amida (-CO-NH-) que é a ligação de menor nível energético, como mostra a Figura 2.3.

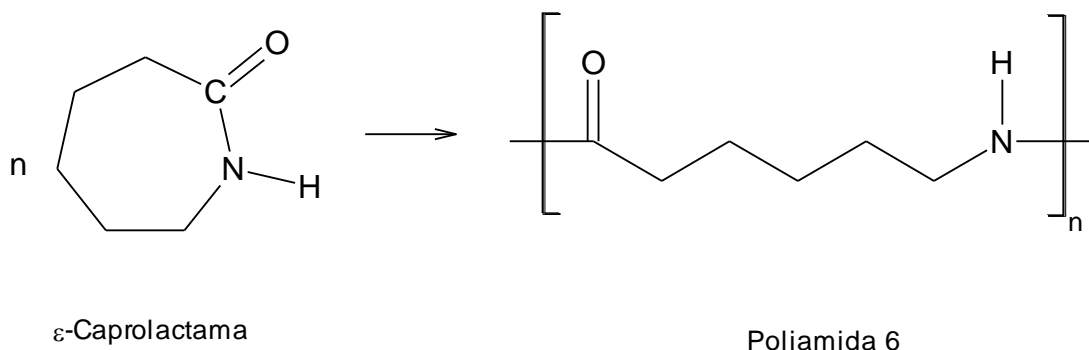


Figura 2.3 Ilustração da polimerização da poliamida 6 pela abertura de anel a partir do ϵ -caprolactama.

Conforme pode ser observado na Figura 2.3, a cadeia principal da PA6 é composta por meros contendo uma sequência olefínica (-CH₂-) e um grupo amida (-CONH-). As sequências olefínicas são apolares e flexíveis à temperatura ambiente; por outro lado os grupos amida são muito polares, capazes de atrair as cadeias vizinhas formando ligações de hidrogênio entre si. Devido a esse fato aliado à simetria e regularidade de sua cadeia principal, a PA6 se apresenta como um termoplástico semicristalino, sendo as propriedades físicas e mecânicas largamente controladas pela cristalinidade da resina [13,15,16].

A PA6 possui características atrativas para aplicações em engenharia como elevada tenacidade acima de sua temperatura de transição vítrea (T_g), elevada rigidez, boa resistência química a hidrocarbonetos, boa resistência à abrasão, baixa viscosidade do fundido e boas propriedades mecânicas e térmicas apresentando temperatura de fusão cristalina (T_m) ~ 220°C. Adicionalmente sua alta polaridade favorece a interação das cadeias poliméricas com a superfície polar de argilas organofilizadas, viabilizando a produção de nanocompósitos baseados em sistemas polímero/argila [15,16].

No entanto, apesar de apresentar diversas propriedades atraentes, a PA6 possui temperatura de distorção térmica (HDT) relativamente baixa (na faixa de 55°C), é altamente higroscópica e possui sensibilidade ao entalhe (i.e. são

dúcteis quando não entalhadas, porém apresentam fragilidade sob impacto quando entalhadas) devido sua baixa resistência à propagação de trincas. A situação se torna ainda mais grave quando as poliamidas são submetidas a temperaturas subambiente nas quais apresenta comportamento frágil, restringindo sua utilização em diversas aplicações [6].

Por fim, devido sua estrutura molecular a PA6 ainda possui funcionalidade inerente através dos grupos terminais aminas (-NH₂) ou carboxílicos (-COOH) e, potencialmente dos grupos amida (-CONH), tornando-a excelente para reações de enxertia. Polímeros funcionalizados com anidrido maleico (MA) têm sido utilizados de forma efetiva para a compatibilização de blendas com PA6, uma vez que os grupos MA são capazes de reagir com os grupos terminais amina da poliamida [5].

2.2 Poli(acrilonitrila-butadieno-estireno)

Uma versátil família de termoplásticos de engenharia pode ser produzida através da combinação de três monômeros: acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS). A proporção dos monômeros aliada ao elevado controle de morfologia do material permite a produção de *grades* para diversas aplicações. O ABS fornece uma combinação única de rigidez, tenacidade, resistência química e acabamento superficial, além da possibilidade de ser moldado por quase todas as técnicas de processamento existentes no mercado [13].

A morfologia do ABS é complexa e apresenta usualmente três fases: uma fase borrachosa de polibutadieno (PB) uniformemente dispersa em uma matriz frágil de copolímero estireno-acrilonitrila (SAN) e uma terceira fase constituída por moléculas de polibutadieno enxertadas com SAN [17]. Cada uma das fases contribui com características únicas ao polímero. A estrutura molecular dos meros que compõe o ABS pode ser visualizada na Figura 2.4.

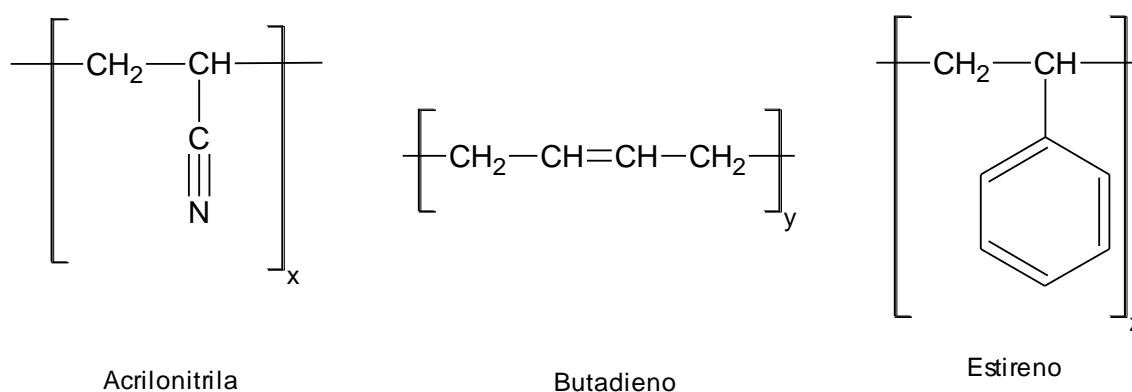


Figura 2.4 Representação ilustrativa da estrutura molecular dos componentes do ABS.

Os monômeros estireno e acrilonitrila são polimerizados na forma de copolímero SAN, tipicamente de proporção 70/30 S/AN. Sistemas típicos de ABS contêm entre 70 e 90% de SAN, sendo este a matriz do material. No ABS, a matriz de SAN contribui com a processabilidade do material, elevada rigidez, boa resistência química e bom acabamento superficial [13].

Em geral, a fase borrachosa do ABS comercial varia entre 10 a 30% de PB que é encontrado na forma de pequenas partículas dispersas na matriz de SAN. A interfase entre a matriz/fase dispersa é composta por moléculas de *PB-g-SAN* responsáveis por ancorar ambas as fases permitindo ao PB aumentar a tenacidade final do material, dando origem a um produto rígido e com elevada resistência ao impacto [13,18].

Diversos *grades* de ABS podem ser fabricados a partir da manipulação das três fases presentes no material sendo o teor de acrilonitrila e o peso molecular as principais variáveis da matriz. Adicionalmente é possível variar a quantidade de borracha presente no ABS para controlar a resistência ao impacto do polímero. Por fim, as propriedades finais do material ainda são fortemente afetadas pela distribuição do tamanho de partícula da fase dispersa, densidade de ligações cruzadas no PB, composição do polímero e nível de enxertia das moléculas *PB-g-SAN*.

2.3 Blendas poliméricas

Nas últimas décadas observa-se um enorme crescimento da demanda mundial de plásticos; fenômeno esse observado devido à substituição de materiais tradicionais pelos novos materiais poliméricos [19]. Devido ao desenvolvimento dos processos de polimerização, uma grande variedade de resinas surgiu sendo capazes de substituir metais, vidros, cerâmicas, madeira, papel e fibras naturais em vários segmentos da indústria incluindo embalagens, automóveis, construção civil, eletrônicos, móveis e outros [19,20].

Entretanto devido a aspectos técnico-econômicos, em diversas situações ao invés do desenvolvimento de novas rotas sintéticas para a obtenção de um novo material polimérico, torna-se interessante o direcionamento dos esforços para a pesquisa e desenvolvimento de misturas físicas de dois ou mais polímeros já existentes, ou seja, blendas poliméricas [20].

Tipicamente, blendas poliméricas são definidas como:

Sistemas poliméricos originários da mistura física de dois ou mais componentes, sem que haja elevado grau de reação química entre eles. Para ser considerada uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa dos constituintes [21].

Existem diversas razões para a fabricação de blendas poliméricas, no entanto obviamente todas levam fortemente o aspecto econômico em consideração. Dentre as principais justificativas para o desenvolvimento de blendas pode-se citar:

- Diluição de polímeros de engenharia com resinas de baixo custo sem um impacto muito grande nas propriedades finais do material.
- Fabricação de materiais com o conjunto específico de propriedades desejadas.
- Formulação de blendas de alto desempenho através da interação sinérgica entre os polímeros.
- Ajuste de composição do material para especificações dos clientes
- Reciclagem de resíduos plásticos industriais/municipais [22].

A combinação de duas ou mais resinas comercialmente disponíveis se torna então uma alternativa versátil e economicamente viável para o ajuste de propriedades de materiais poliméricos atendendo a uma grande faixa de aplicações, ou ainda, para obter propriedades especiais que em geral não são encontradas em polímeros puros [5,19].

Normalmente determinada propriedade de uma blenda polimérica de dois componentes pode ser estimada através da Equação 2.1.

$$P = P_1C_1 + P_2C_2 + IP_1P_2 \quad (2.1)$$

Onde: P é o valor da propriedade da blenda; P_1 e P_2 são os valores da propriedade dos componentes isolados; C_1 e C_2 são os valores de concentração dos componentes; I é o coeficiente de interação que determina o nível de sinergismo e/ou compatibilidade entre os dois componentes.

Em misturas onde o coeficiente de interação I é positivo ($I > 0$) ocorrerá o fenômeno do sinergismo, onde as propriedades finais da blenda são melhores que a média ponderal mássica das propriedades dos componentes isolados. Um sistema que apresenta essa característica é denominado *compatível*.

Analogamente, em misturas onde o coeficiente de interação I é negativo ($I < 0$) os componentes não atuarão de forma sinérgica, isto é, as propriedades finais do material serão inferiores a média ponderal mássica das propriedades dos componentes isolados. Um sistema que apresenta essa característica é denominado *incompatível*.

Por fim, se o coeficiente de interação I é nulo ($I = 0$) as propriedades finais da blenda polimérica serão iguais à média ponderal mássica das propriedades das resinas puras, possuindo assim caráter aditivo [18,19]. Esse comportamento pode ser ilustrado na Figura 2.5.

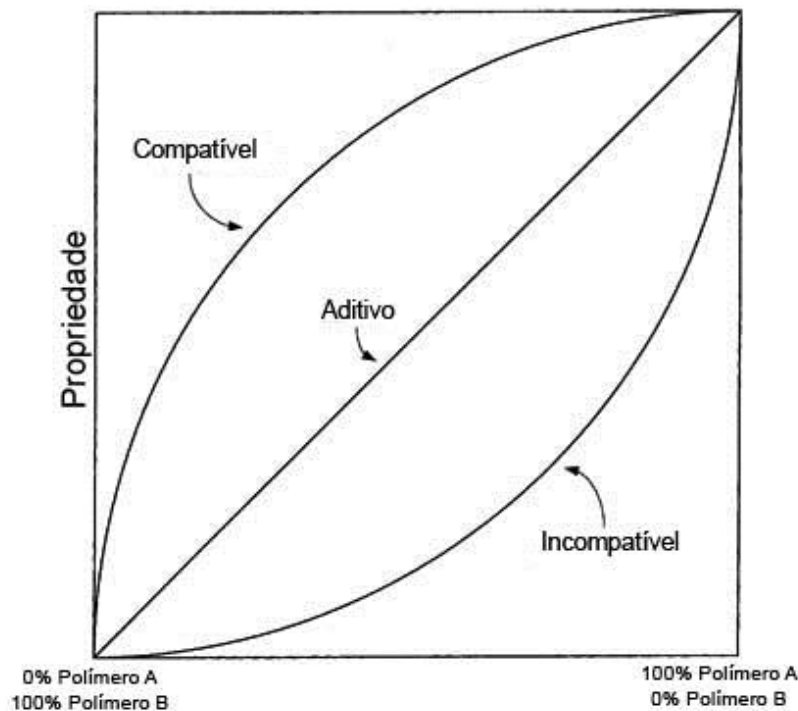


Figura 2.5 Propriedades de blendas poliméricas em função da concentração dos componentes.

2.3.1 Obtenção de blendas poliméricas

Uma das formas de classificação de blendas poliméricas pode ser feita baseada no método de obtenção do material. Existem três formas de obtenção de blendas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes e por mistura mecânica no estado fundido [15,18,21].

Blendas por solução são obtidas através de soluções individuais de cada polímero em um solvente comum ou *tiner* e posterior mistura das soluções nas proporções desejadas [14,21]. A etapa mais importante dessa técnica é a precipitação do material que em geral é realizada através da adição de um agente precipitante ou ainda através da evaporação controlada do solvente. O processo de fabricação de blendas por solução reduz a possibilidade de degradação termomecânica uma vez que a mistura ocorre em um solvente a baixas temperaturas e cisalhamento; entretanto esse método apresenta baixa produtividade, sendo geralmente desenvolvido em laboratório. Ainda como

desvantagem dessa técnica vale destacar o uso de solventes que podem ser tóxicos, poluentes e/ou inflamáveis [19,21].

As blendas por reticulado polimérico interpenetrantes (IPN ou *interpenetrating networks*) são obtidas quando componentes que apresentam estrutura reticulada se interpenetram, formando um único reticulado com ausência de reação química entre eles. No caso de apenas um dos componentes apresentar estrutura reticulada a blenda será denominada semi-IPN como, por exemplo, a blenda PP/EPDM. Os IPNs são tipos especiais de blendas utilizadas para melhorar a compatibilidade/interação entre as fases de blendas produzidas por solução ou por mistura mecânica no estado fundido [15,18,21].

Por fim, as blendas obtidas por mistura mecânica no estado fundido são produzidas pela mistura dos componentes poliméricos em seu estado fundido ou amolecido. Nessa técnica, duas ou mais resinas são misturadas em equipamentos de mistura, em geral extrusoras de rosca dupla ou misturadores internos. Adicionalmente ainda é possível a incorporação de cargas, reforços e aditivos. O processo de mistura envolve elevadas temperaturas (isto é, acima da temperatura de amolecimento/fusão dos componentes) e elevado cisalhamento promovendo a homogeneização e dispersão dos constituintes da blenda polimérica. Por fim o material geralmente é granulado e está pronto para ser moldado no produto final [19].

2.3.2 Estado de mistura de blendas poliméricas

Ao selecionar os componentes de uma blenda deve-se levar em consideração a miscibilidade ou o grau de interação molecular dos componentes. A miscibilidade e o grau de interação serão diretamente ou indiretamente responsáveis pelas propriedades finais do novo material [15,21].

Através de uma analogia simples o termo miscibilidade pode ser comparado ao termo solubilidade, ou seja, uma blenda é considerada miscível quando os segmentos moleculares de todos os componentes poliméricos se misturam intimamente. Nesse caso *blendas miscíveis* são homogêneas em

escala molecular, apresentando apenas uma única fase [21]. Por outro lado, em *blendas imiscíveis* não existe mistura dos componentes em nível molecular resultando no surgimento de mais de uma fase [15,18,21,23].

Segundo a termodinâmica, o estado de miscibilidade de blendas poliméricas é controlado pela variação de energia livre de mistura matematicamente descrita pela equação da energia livre de Gibbs, conforme mostra a Equação 2.2.

$$\Delta G_m = H_m - T\Delta S_m \quad (2.2)$$

Onde ΔG_m é a variação da energia livre molar de mistura; ΔH_m é a variação da entalpia molar de mistura; T é a temperatura; ΔS_m é a variação da entropia molar de mistura. Uma rápida análise da Equação 2.2 nos permite avaliar que existem 3 situações distintas para sistemas poliméricos

se $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes.

se $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio termodinâmico.

se $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível, havendo uma única fase presente.

Entretanto é importante ressaltar que a variação de energia livre de mistura negativa é uma condição necessária, porém não suficiente para que o sistema seja miscível e estável. Para tal, além de $\Delta G_m < 0$, é necessário satisfazer a relação demonstrada na Equação 2.3.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.3)$$

Onde ϕ_i é a fração volumétrica de cada componente i . A Equação 2.3 assegura a estabilidade de uma blenda polimérica monofásica [15,23].

2.4 Tenacificação de polímeros

Segundo Callister [24], *tenacidade* é definida como:

A tenacidade é um termo mecânico que é usado em vários contextos; livremente falando, ela representa uma medida da habilidade de um material em absorver energia até sua fratura.

A tenacidade é um dos fatores determinantes se um polímero pode ser utilizado como material de engenharia ou não. Devido a esse fato, a tenacificação de materiais sempre se apresenta como um tópico atrativo para diversos grupos de pesquisa uma vez que a grande maioria das resinas puras são monofásicas e frágeis [25,26]. Atualmente existem diversas formas para a tenacificação de polímeros frágeis, sendo uma das principais técnicas a incorporação de elastômeros na forma de uma segunda fase dispersa [14,26,27].

O processo de tenacificação de plásticos frágeis através da incorporação de elastômeros foi utilizado comercialmente pela primeira vez em 1948 durante a fabricação do poliestireno de alto impacto (HIPS). O sucesso do HIPS deu origem ao desenvolvimento de diversas blendas baseadas em outras resinas rígidas, resultado esse observado devido ao grande número de pesquisas voltadas para esta área [27].

De forma resumida, blendas tenacificadas com elastômeros são sistemas que apresentam mais de uma fase no qual existem partículas de borracha finamente dispersas em uma matriz polimérica rígida. O grau de tenacificação da blenda depende diretamente das características estruturais do elastômero e características morfológicas do material como: concentração de borracha, tamanho médio de partícula, distribuição e distância média entre partículas [14,27].

2.5 Microreologia de mistura

A microrreologia tem por objetivo prever as propriedades reológicas macroscópicas de sistemas dispersos através da descrição detalhada de alterações em elementos de volume que ocorrem durante o fluxo. O principal objeto de estudo da microrreologia são suspensões e emulsões diluídas, incluindo blendas poliméricas no estado fundido. É importante ressaltar que sua contribuição se baseia não apenas na compreensão do comportamento do fluxo de blendas poliméricas, mas principalmente na possibilidade de correlacionar as propriedades reológicas com a morfologia do material que afetará diretamente as propriedades finais do mesmo [22].

Durante o processo de obtenção de blendas poliméricas imiscíveis por mistura do estado fundido, uma das fases é mecanicamente dispersa na outra. No entanto, justamente devido à natureza multifásica desses materiais aliada às características viscoelásticas dos componentes o comportamento reológico de blendas poliméricas sob fluxo no estado fundido se torna difícil de ser equacionado. Tendo isso em vista, modelos simplificados foram desenvolvidos a fim de fornecer subsídio para o estudo do comportamento reológico de misturas poliméricas [28,29].

Quando uma gota esférica líquida que está em suspensão em outro líquido é sujeita a tensões cisalhantes ou alongacionais, pode sofrer deformação e ruptura gerando gotas menores. Apesar de aparentemente ser uma conclusão óbvia este simples fenômeno serviu de ponto de partida para os estudos sobre microrreologia de blendas poliméricas [29].

Em seu trabalho, Taylor estende os estudos de Einstein sobre esferas sólidas suspensas em fluido Newtoniano para dispersão de gotas líquidas Newtonianas em outro líquido Newtoniano submetido a campos deformacionais controlados, sendo assim capaz de derivar expressões para fluxos cisalhantes e campos deformacionais hiperbólicos demonstrados esquematicamente na Figura 2.6 [18,28,29].

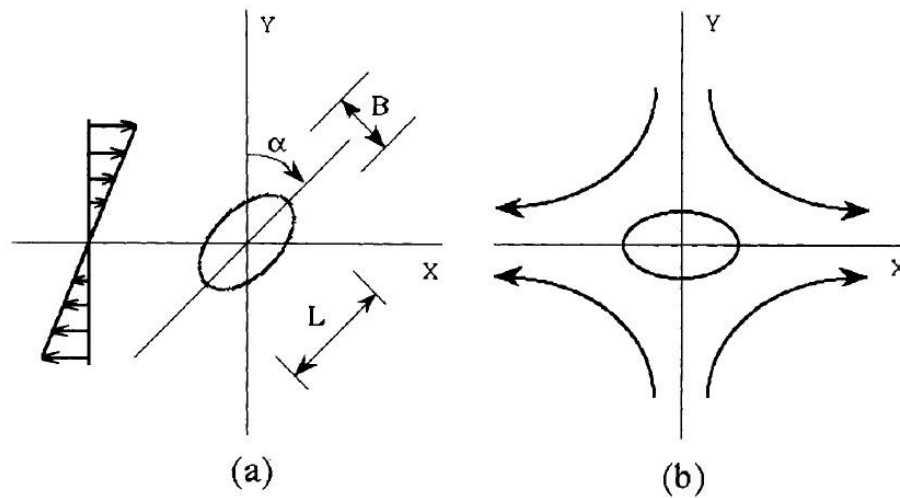


Figura 2.6 Ilustração esquemática da deformação de gotas em (a) fluxo cisalhante uniforme e (b) campos deformacionais hiperbólicos [29], onde α é o ângulo do esferoide com o eixo vertical, L e B são o comprimento e a largura do esferoide respectivamente

As equações de Taylor demonstram que em fluxo cisalhante uniforme, o grau de deformação de gotas líquidas suspensas em outro líquido Newtoniano pode ser expresso por dois parâmetros adimensionais: o número capilar (κ) e a razão de viscosidades (λ) demonstrados na Equação 2.4 e Equação 2.5 respectivamente:

$$\kappa = \frac{\sigma d}{\vartheta_{12}} \quad (2.4)$$

$$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.5)$$

Onde $\sigma(= \eta_m \dot{\gamma})$ é a tensão cisalhante, η_d e η_m são as viscosidades da fase dispersa e da matriz respectivamente, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, d é o diâmetro da gota e ϑ_{12} é o coeficiente de tensão interfacial [29].

Tanto o número capilar (κ) quanto à razão de viscosidades (λ) podem ser interpretados como uma medida da estabilidade de uma gota Newtoniana suspensa em um líquido também Newtoniano e submetida a tensões

cisalhantes. Quando a tensão interfacial já não é capaz de sobrepor às forças viscosas, a gota deformada se torna instável e sofre ruptura. Esse parâmetro é claramente ilustrado pelo número capilar. Enquanto $\kappa < \kappa_{crit}$, a gota não irá romper; isto é, quanto maior o valor de tensão interfacial (ϑ_{12}) mais estável será a mesma [15,18,28].

Em baixas deformações, quando os efeitos da tensão interfacial se sobrepõem as forças viscosas, a deformabilidade (D) e o ângulo de orientação (α) de uma gota (ilustrados na Figura 2.6), podem ser expressos pela Equação 2.6 e Equação 2.7 respectivamente:

$$D = \frac{(L - B)}{(L + B)} = \left(\frac{\kappa}{2}\right) \left[\frac{(19\lambda + 16)}{(16\lambda + 16)}\right] \quad (2.6)$$

$$\alpha = \frac{\pi}{4} \quad (2.7)$$

Com base no trabalho de Taylor, diversos estudos foram desenvolvidos correlacionando a razão de viscosidades com o fenômeno de quebra de partículas dispersas. Rumscheidt e Manson definiram quatro regiões que apresentam características distintas, baseando-se na razão de viscosidades (λ).

$\lambda < 0,2$: Gotas pequenas se desprendem de duas pontas da gota original, caracterizando o mecanismo "*tip spinning*"

$0,2 < \lambda < 0,7$: Região válida para a teoria de Taylor, onde a gota esférica sofre deformação e se rompe formando gotas menores.

$0,7 < \lambda < 3,7$: Formação de fibrilas que se rompem através do mecanismo de instabilidade capilar

$\lambda > 3,7$: A gota sofre elevada deformação assumindo forma elipsoidal, porém não se rompe em fluxo cisalhante [15,18].

Além da teoria de Taylor, existe outro mecanismo desenvolvido por Rayleigh e Tomotika que descreve a dispersão de um líquido em outro via instabilidade capilar ao longo de uma coluna cilíndrica. De acordo com a teoria, a coluna cilíndrica se torna instável quando o comprimento de onda do distúrbio

senoidal (Λ) foi maior do que o perímetro da seção transversal da coluna ($2\pi R_0$) [15,18], conforme representado na Figura 2.7.

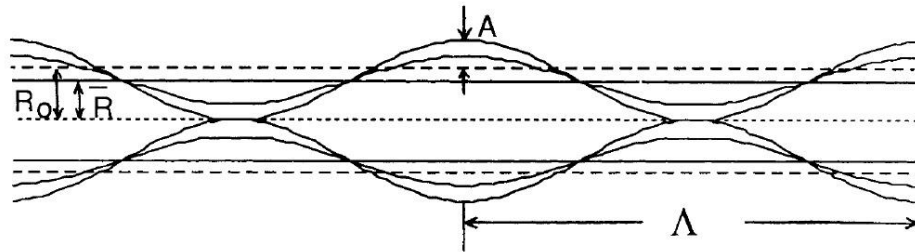


Figura 2.7 Distúrbio senoidal da fibrila com as definições de R_0 , \bar{R} , Λ e A [29].

Segundo a teoria de Tomotika, quando $\Lambda > 2\pi R_0$, a amplitude de distorção A aumenta exponencialmente com o tempo, resultando na instabilidade da coluna cilíndrica. Isso ocorre, pois com o aumento da amplitude (A) a tensão interfacial diminui e desta forma a coluna se decompõe formando uma linha de pequenas partículas. Portanto, a condição necessária para que ocorra o rompimento da coluna cilíndrica é que o tempo de mistura seja superior ao de ruptura [18].

2.6 Blenda PA6/ABS e agentes compatibilizantes

A PA6 possui diversas características interessantes como elevada tenacidade acima de sua T_g , excelente resistência química, baixa viscosidade do fundido, boa resistência à abrasão, boas propriedades mecânicas e térmicas, sendo então classificada como polímero de engenharia [5]. Por outro lado esse material é altamente higroscópico e possui sensibilidade ao entalhe [6]. Uma forma de minimizar tais problemas é o desenvolvimento de blendas PA6/ABS. A incorporação do ABS pode melhorar a resistência ao impacto com entalhe da PA6, pois sua fase elastomérica possui alto potencial para aumentar a tenacidade da blenda, desde que devidamente compatibilizada [7].

A blenda de PA6/ABS é imiscível e incompatível [6] se apresentando de forma não homogênea e com domínios grandes. Segundo Barra [20], blendas

com essas características apresentam alta tensão interfacial e fraca adesão entre a matriz e a fase dispersa impactando negativamente nas propriedades finais do material.

Uma solução razoável para este problema é o uso de um terceiro componente que atua na diminuição o tamanho das partículas da fase dispersa, reduzindo a tensão interfacial e promovendo adesão entre as fases. Esse terceiro componente normalmente é denominado agente compatibilizante. No caso da blenda PA6/ABS, em geral o compatibilizante é um polímero e/ou copolímero em bloco ou graftizado capaz de reagir com o grupo terminal amina da PA6 e simultaneamente miscível com o SAN do ABS [8].

Segundo diversos estudos [5,6,8,10], copolímeros contendo grupos anidrido maleico (MA) podem ser utilizados na compatibilização de blenda PA6/ABS devido à reatividade do MA com a matriz de poliamida. Dentro desse grupo de copolímeros, destacam-se o estireno-acrilonitrila funcionalizado com anidrido maleico (SANMA) e metil metacrilato-anidrido maleico (MMA-MA), uma vez que tanto o estireno-acrilonitrila presente no SANMA, quanto o metil metacrilato presente no MMA-MA são miscíveis na fase SAN do ABS, tornando-os fortes candidatos para a compatibilização da blenda em questão.

2.7 Nanocompósitos

O termo nanocompósito é utilizado para designar materiais híbridos nos quais a fase dispersa apresenta ao menos uma das suas dimensões em escala nanométrica ($10^{-9}m$). Nos nanocompósitos baseados em polímero-argila a fase dispersa (argila) se apresenta na forma de finas lamelas de aproximadamente 1nm de espessura e 20-500nm de comprimento, possuindo assim um elevado fator de forma [15,30,31], conforme mostra a Figura 2.8.

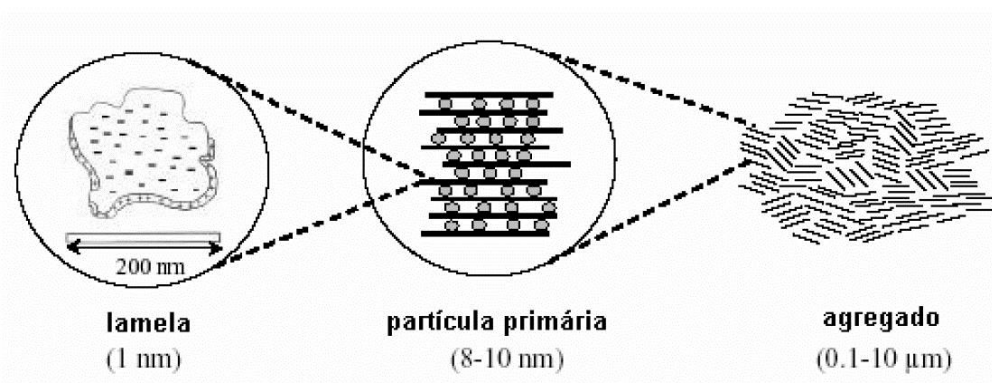


Figura 2.8 Microestrutura do argilomineral montmorilonita [31].

Essa classe tem chamado atenção dos pesquisadores por apresentar melhorias nas propriedades quando comparados aos compósitos convencionais uma vez que as nanopartículas estiverem bem dispersas ao longo da matriz polimérica. Como exemplo dessas melhorias pode-se citar: maior módulo elástico, maior resistência mecânica e térmica, redução na permeabilidade a gases (vapores) e na flamabilidade e outros [3,15,31]. Os nanocompósitos ainda possuem como vantagem a utilização de pequenos teores de carga entre 3% a 5% em massa, contra os 10% a 40% em peso que são utilizados nos compósitos tradicionais, diminuindo assim o desgaste nos equipamentos durante o processamento [15].

As partículas apresentam elevada área superficial promovendo alterações nas propriedades da matriz resultantes de interações específicas entre cargas e polímero. Tais interações podem interferir na dinâmica molecular do material, alterando significativamente seu comportamento térmico e/ou mecânico [2].

2.8 Obtenção de nanocompósitos

A produção de nanocompósitos poliméricos com argilas lamelares pode ser feita por três métodos: polimerização “in-situ” do monômero, por intercalação do polímero em solução ou ainda pela mistura no estado fundido [32].

A polimerização “in-situ” foi o primeiro método de obtenção de nanocompósitos polímero argila e atualmente é o método convencional de

obtenção de nanocompósitos baseados em resinas termofixas. Na polimerização "in-situ" a argila organofílica é dispersa e expandida no monômero líquido. Com a adição do iniciador ou agente de cura, no caso de resinas termofixas, a reação de polimerização inicia nas regiões interlamelares, prosseguida do crescimento das cadeias [32], como mostra a Figura 2.9.

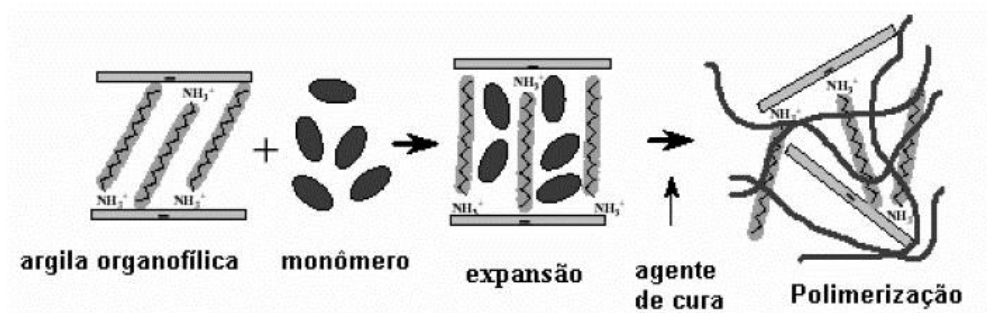


Figura 2.9 Formação de nanocompósitos por polimerização "in-situ" [31].

A expansão da argila ocorre devido à atração do monômero pela superfície organofilizada das camadas nanométricas da carga. Com o início da polimerização a polaridade das moléculas intercaladas tende a diminuir, deslocando o equilíbrio termodinâmico e favorecendo a difusão de outras moléculas monoméricas para a região interlamelar da argila [32].

A intercalação em solução é uma técnica que possibilita a obtenção de nanocompósitos com baixa ou nenhuma polaridade. Entretanto, como o próprio nome indica, apresenta como desvantagem a necessidade de grandes quantidades de solvente. Durante o processo de intercalação em solução a argila é dispersa no solvente, ao qual é adicionada uma solução do polímero (no mesmo solvente ou solventes miscíveis), possibilitando assim a intercalação das cadeias poliméricas entre as camadas de argila. Por fim, o solvente é removido do sistema por evaporação, conforme mostra a Figura 2.10.

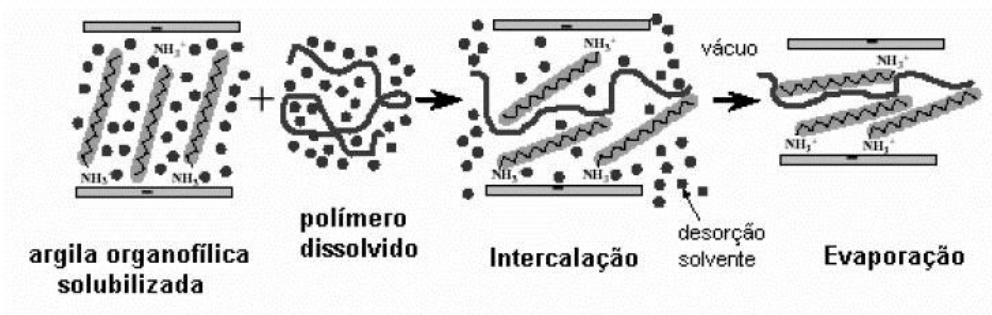


Figura 2.10 Formação de nanocompósitos por intercalação do polímero em solução [31].

É importante ressaltar que a seleção correta do solvente é de fundamental importância para o sucesso da técnica. Entretanto, esse método de obtenção de nanocompósitos não é tão explorado comercialmente devido ao alto custo dos solventes aliada possível toxicidade dos mesmos [32].

Por fim, na intercalação no estado fundido o polímero termoplástico é processado no estado fundido junto com a argila. Em geral, o processamento envolve alto cisalhamento e temperatura permitindo assim a intercalação das cadeias poliméricas entre as lamelas da argila [32], conforme mostra a Figura 2.11.

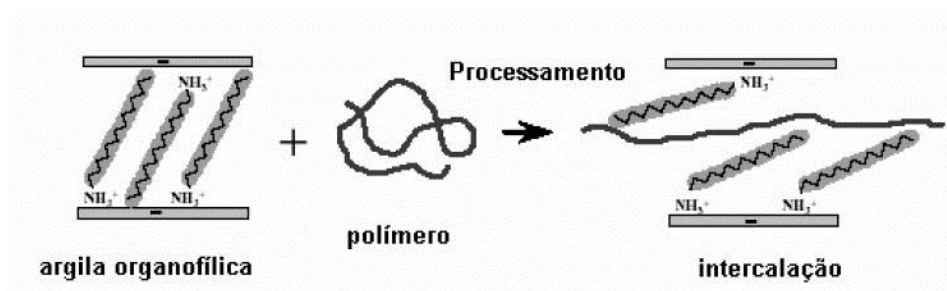


Figura 2.11 Formação de nanocompósitos por mistura mecânica no estado fundido [31].

O processo de obtenção de nanocompósitos por intercalação no estado fundido apresenta grande potencial para aplicações industriais e está se tornando cada vez mais popular uma vez que é possível utilizar equipamentos convencionais como extrusoras e injetoras [15,31].

2.9 Estruturas dos nanocompósitos

A formação de nanocompósitos baseados em polímero-argila ocorre essencialmente devido a quebra de ligações interlamelares da argila, afastando assim as camadas e possibilitando a penetração das cadeias poliméricas [15]

Após a penetração das cadeias na região interlamelar é desejável que o polímero se acople fisicamente ou quimicamente à superfície da argila permitindo a transferência de tensões da matriz para a fase nanométrica [15].

Tanto o processo de preparação quanto a natureza dos componentes (argila, modificador orgânico da argila, matriz polimérica e compatibilizantes) influenciam diretamente na estrutura do material obtido, sendo que existem três estruturas de compósitos distintas [15], conforme mostra a Figura 2.12.

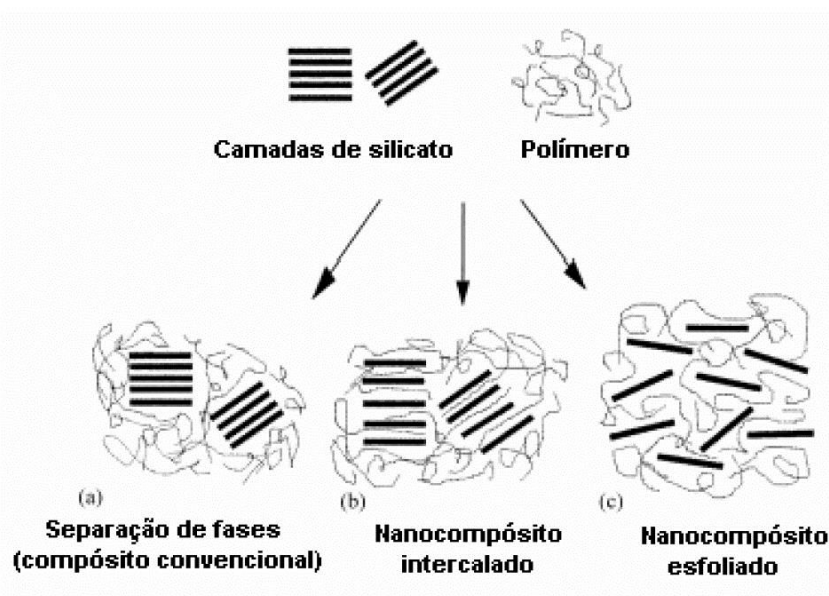


Figura 2.12 Diferentes estruturas dos compósitos polímero-argila [31].

Se o polímero não for capaz de penetrar na região interlamelar, ou seja, não intercalar entre as camadas de argila, ocorrerá à separação de fases e a estrutura será semelhante à de um compósito convencional. A argila atuará como uma carga inorgânica comum fornecendo pouca ou nenhuma contribuição para as propriedades finais do material [31].

Quando poucas cadeias poliméricas penetram na região entre as camadas de argila ocorre um aumento da separação interlamelar, no entanto, sem destruir seu empilhamento natural. Esse sistema é classificado como nanocompósito intercalado [31].

Por fim, a terceira estrutura é formada quando uma grande quantidade de cadeias consegue penetrar na região entre as camadas da argila aumentando assim a distancia interlamelar e conseqüentemente anulando o efeito das forças atrativas entre as lamelas. Nessa situação o sistema não apresenta nenhum ordenamento e é classificado como nanocompósito delaminado ou esfoliado. Essa é a estrutura desejável durante a obtenção de nanocompósitos baseados em polímero-argila uma vez que promove melhorias significativas nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira do material [31].

2.10 Tenacificação da PA6 com elastômeros

É bem estabelecido que a PA6 é um termoplástico de engenharia que apresenta sensibilidade à propagação de trincas pré-iniciadas e se torna frágil em baixas temperaturas. Tendo isso em vista, diversos grupos de pesquisa têm dedicado seus esforços ao incremento da resistência ao impacto da PA6 através da incorporação de polímeros com baixo módulo de elasticidade, em geral borrachas [33].

Em seu trabalho Tanrattanukul et al. [33] estudaram o efeito da adição de borracha natural epoxidada (ENR) e de borracha natural pura (NR) na PA6. Durante o estudo foram preparadas blendas poliméricas de diversas composições em uma extrusora de rosca dupla. Após a etapa de extrusão as amostras foram granuladas e corpos de prova foram confeccionados através de moldagem por compressão para ensaios de tração, impacto e microscopia eletrônica de varredura. Dentre os principais resultados o autor destaca que tanto a adição de NR quanto ENR reduzem a tensão e deformação no escoamento, porém aumentam a deformação na ruptura da PA6. Adicionalmente a adição de NR reduz a resistência ao impacto da poliamida, porém a adição de ENR

umenta drasticamente essa propriedade. Segundo Tanrattanakul, tais fenômenos são explicados através de análises morfológicas. Devido à enorme diferença de polaridade, a blenda PA6/NR é incompatível e conseqüentemente as partículas da fase dispersa possuem tamanho médio muito grande tornando-se a principal causa da fratura prematura do material. Com o objetivo de aumentar a polaridade da NR, a ENR é comercializada e utilizada em diversas aplicações. O autor ainda sugere que o grupo epóxi da ENR é capaz de formar reações *in situ* com os grupos terminais amina e carboxílicos da PA6, sendo esse o principal motivo para a redução do tamanho de partícula da fase dispersa em blendas PA6/ENR e conseqüentemente o incremento na resistência ao impacto final do material.

Bhattacharyya et al. [34] estudaram as propriedades mecânicas e morfológicas de blendas PA6/EVA em diversas blendas poliméricas com composições variando entre 0-50 wt% de EVA (18%VA). As amostras foram preparadas através da técnica de mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla corrotacional interpenetrante (ZSK25, L/D=46) a 230°C e velocidade de rosca de 150RPM. Após a etapa de extrusão os materiais foram granulados e os corpos de prova foram confeccionados através de moldagem por injeção para ensaios de tração, flexão, impacto e microscopia eletrônica de varredura. Dentre os principais resultados o autor destaca que a adição de EVA é capaz de aumentar a resistência ao impacto Izod da PA6, entretanto diminui as propriedades mecânicas sob tração e flexão sendo que a máxima tenacidade foi obtida na composição 90/10 de PA6/EVA. Para teores mais elevados de borracha observa-se um decréscimo gradativo da resistência ao impacto, fato esse explicado pelo efeito pronunciado da coalescência das partículas da fase dispersa nas composições contendo elevados teores de EVA devido à incompatibilidade das resinas. Por fim, o autor sugere que a adição de EVA pode efetivamente aumentar a tenacidade da PA6, contanto que seja utilizado um agente compatibilizante [34].

No estudo de Cimmino et al. [35] foi avaliado o efeito da adição de borracha etileno propileno (EPM) e de borracha etileno propileno enxertada com anidrido succínico (EPM-g-SA) nas propriedades mecânicas e morfológicas da

PA6. Foram preparadas blendas binárias PA6/EPM; PA6/EPM-*g*-SA e blendas ternárias PA6/EPM/EPM-*g*-SA através da técnica de mistura no estado fundido com o auxílio de um misturador interno. Após a etapa de mistura, as amostras foram prensadas a quente e os corpos de prova foram cortados para realização de ensaios de tração, resistência ao impacto Izod e microscopia eletrônica de varredura. Dentre os resultados o autor destaca que não houve alteração na resistência ao impacto da blenda binária PA6/EPM devido à incompatibilidade dos componentes. O melhor resultado obtido foi para a blenda PA6/EPM-*g*-SA (80/20). Esse resultado é atribuído à morfologia final do material, na qual a fase borrachosa se encontra finamente dispersa na matriz e simultaneamente ancorada devido às reações *in situ* do grupo anidrido succinato com a amida da PA6. Por fim, a blenda ternária PA6/EPM/EPM-*g*-SA possui resistência ao impacto intermediária entre as duas blendas binárias, onde aparentemente o copolímero enxertado está localizado na interface entre a matriz e a fase dispersa atuando como um agente compatibilizante.

2.11 Tenacificação de PA6 com ABS

Blendas de poliamida com modificadores de impacto comuns como NR, EPDM, EPR e polibutadieno apresentam diversas limitações devido à dificuldade de processamento e, principalmente dispersão das partículas de borracha ao longo da matriz. Uma das formas para solucionar o problema é a incorporação de outro termoplástico que apresente elevada tenacidade. Tendo isso em vista, o ABS se torna um material muito atrativo para a tenacificação de PA devido à sua processabilidade, tenacidade e baixo custo.

No estudo de Aoki [36] foram preparadas blendas PA6/ABS através da técnica de mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca simples. Durante o trabalho foram conduzidas análises mecânicas, termomecânicas, morfológicas e reológicas das amostras que abrangem todo o espectro de composições. Dentre os resultados, o autor destaca que a morfologia das blendas é diretamente dependente da faixa de composição que,

consequentemente, afeta fortemente as propriedades mecânicas finais do material. As blendas com 40% a 60% de ABS exibem morfologia co-contínua e apresentaram os maiores valores de resistência ao impacto Izod. Por sua vez, o módulo de flexão é inversamente proporcional à quantidade de ABS no sistema. Aoki ainda descreve que em composições com menos de 35% de PA6 a fase ABS é contínua; e analogamente acima de 65% de PA6, a fase ABS é dispersa na matriz de poliamida, sendo esses valores diretamente relacionados com as viscosidades dos componentes.

Kudva et al. [37] analisaram o efeito do teor de PB presente no ABS nas propriedades de impacto de blendas PA6/ABS compatibilizadas com acrílico imidizado (IA). O estudo mostra que a adição de agente compatibilizante melhora as propriedades de impacto e gera uma dispersão da segunda fase independentemente do tipo de ABS utilizado. Entretanto, Kudva sugere que a adição de IA à blenda PA6/ABS não deve ultrapassar 2% em massa, pois a partir desse valor limite não existe ganho nas propriedades de impacto. O autor ainda ressalta que, além da composição da blenda PA6/ABS e da quantidade de compatibilizante presente no sistema, o tipo de ABS utilizado também afeta diretamente as propriedades mecânicas do material. Aparentemente os *grades* de ABS que possuem partículas de borracha monodispersas e menor viscosidade favorecem a redução temperatura de transição dúctil frágil.

Em seu trabalho, Jang et al. [38] investigaram as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de absorção de água de blendas PA6/ABS com e sem agente compatibilizante. A compatibilização do sistema foi realizada através da modificação do ABS com anidrido maleico. Durante o estudo, blendas PA6/ABS foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla abrangendo todo o espectro de composição. Após a obtenção dos materiais os corpos de prova foram moldados por injeção e submetidos a ensaios normatizados. Dentre os principais resultados, o trabalho destaca que a presença do anidrido maleico é responsável pelo incremento nas propriedades mecânicas como resistência a tração, módulo elástico, resistência ao impacto e dureza. Segundo os autores tal incremento nas propriedades mecânicas é atribuído à diminuição da fase dispersa e aumento da interação molecular promovida pelo compatibilizante. Entretanto, ressalta-se que

a incorporação de agente compatibilizante não afeta diretamente a absorção de água e nem propriedades térmicas como temperatura de fusão ou temperatura de degradação do material final.

Kim et al. [39] estudaram o efeito da sequência de mistura nas propriedades dinâmico-mecânicas, morfológicas e reológicas de blendas PA6/ABS compatibilizadas com SMA (estireno-anidrido maleico). Segundo os autores, o grupo MA do SMA é capaz de reagir quimicamente com os grupos terminais da PA6 formando SMA-*g*-PA6 e simultaneamente apresentar miscibilidade a nível molecular com a fase SAN do ABS. Os materiais foram preparados usando um misturador Brabender Plasticorder e posteriormente moldados por compressão para obtenção dos corpos de prova. Durante o estudo foram utilizados três grupos de materiais sendo uma blenda binária PA6/ABS sem agente compatibilizante; uma blenda ternária preparada através da adição de ABS à pré-mistura de SMA/PA6 (10/90 em peso) denominada ABS/(PA6/SMA); e uma terceira blenda preparada através da adição de PA6 à pré-mistura ABS/SMA (90/10 em peso) denominada (ABS/SMA)PA6. Através da análise dos dados os autores propõem que as propriedades deste sistema dependem diretamente da sequência de mistura. No caso do estudo em questão, tudo indica que ao variar a sequência de mistura dos componentes é possível dispersar seletivamente o agente compatibilizante possibilitando assim deslocá-lo para a interface ou para uma fase específica. A localização do agente compatibilizante pode influenciar na morfologia final do material e conseqüentemente alterar as propriedades do mesmo.

2.12 Nanocompósitos baseados em PA6

Moghbelli et al. [40] estudaram o efeito de nanopartículas de argila organofílica (OMMT) na estabilização e controle de morfologia de blendas PA6/SAN. Nesse trabalho foram utilizados dois *grades* diferentes de poliamida: PA6 pura e um nanocompósito esfoliado PA6/OMMT (2%wt) obtido ainda durante a etapa de polimerização. Durante o estudo foram produzidas blendas

PA6/SAN com ambos os *grades*. Os materiais foram obtidos através de mistura no estado fundido em um misturador interno Haake, varrendo todo o espectro de composições. Por fim todas as amostras foram analisadas por reometria de placas paralelas e microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo a fase dispersa removida em cada composição. Através dos resultados obtidos por MET foi possível verificar que quando a PA é fase contínua, o tamanho de partícula da fase dispersa SAN de blendas com PA6 pura é aproximadamente três vezes maior que o tamanho de partícula da fase SAN dos nanocompósitos. Por outro lado, nas composições onde o SAN é a matriz, não foi observado diferença do tamanho da fase dispersa entre as blendas e os nanocompósitos. Uma explicação para tal fenômeno é baseada no fato de que quando a PA é a matriz, as lamelas de argila atuam como barreiras físicas, dificultando assim a coalescência das partículas SAN da fase dispersa e culminando na redução do tamanho médio das mesmas. Entretanto, quando a fase SAN é a matriz, as lamelas de argila ficam presas nos domínios PA6 (que neste caso atua como a fase dispersa), não interferindo assim no processo de coalescência.

No trabalho de Tjong e Bao [41] foi estudado o efeito da tenacificação de nanocompósitos baseados em PA6/argila organofílica com copolímero estireno-etileno/butadieno-estireno graftizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA). A adição de 4%wt de argila organofílica à PA6 aumentou significativamente a resistência à tração e o módulo elástico do material, entretanto houve queda na ductilidade e resistência ao impacto quando comparadas com a resina pura. Por sua vez, foi observado um aumento da ductilidade e resistência ao impacto dos nanocompósitos tenacificados com SEBS-g-MA quando comparados com as amostras PA6/4%OMMT. O aumento da quantidade de elastômero levou a um aumento considerável na ductilidade e resistência ao impacto dos materiais sendo acompanhados por perda na rigidez e resistência à tração. Desta forma, torna-se necessário manter um balanço adequado entre tenacidade e rigidez através do controle da composição do nanocompósito.

Ozkoc et al. [42] estudaram o efeito da composição, quantidade de argila organofílica na morfologia e dispersão de fases de blendas baseadas em PA6/ABS compatibilizadas com um agente compatibilizante olefínico. Conforme

o esperado foi verificado que a adição do compatibilizante favorece a diminuição das partículas da fase dispersa em blendas PA6/ABS 80/20wt% e 20/80wt%, sendo que a blenda 50/50wt% apresentou morfologia co-contínua. A adição de argila organofílica também influenciou no tamanho e na forma das partículas da fase dispersa das blendas. Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) verificou-se que os nanocompósitos ABS/argila apresentaram estrutura intercalada e apenas nanocompósitos baseados em PA6/argila apresentam estrutura esfoliada. Esse fato indica que o nível de esfoliação de nanocompósitos depende diretamente da quantidade de poliamida presente no sistema. Segundo os autores, isso ocorre devido à compatibilidade entre a argila organofílica e as cadeias de PA6. Adicionalmente, nos nanocompósitos baseados em PA6/ABS/argila observou-se que as lamelas de argila tendem a ficar esfoliadas nos domínios de poliamida enquanto formam aglomerados na interface PA6/ABS.

Li e colaboradores [43] analisaram a influência da adição de argila organofílica em blendas PA6/ABS (40/60wt%). Tanto as blendas quanto os nanocompósitos com 4% de argila apresentaram morfologia co-contínua. Através de análises de microscopia eletrônica de transmissão, observou-se que as lamelas de argila estavam seletivamente dispersas e altamente esfoliadas na fase PA6, enquanto as partículas de borracha polibutadieno (PB) estavam apenas localizadas na fase SAN. Análises dinâmico-mecânicas ainda revelaram que a adição de argila organofílica aumentou significativamente as propriedades mecânicas dos nanocompósitos quando comparados com a blenda pura PA6/ABS. Por fim, o autor ainda defende que quanto maior o teor de argila organofílica, maior será a resistência térmica do material final.

2.13 Efeitos da sequência de mistura de diversos componentes

O trabalho de Chang et al. [44] baseou-se na compatibilização reativa de blendas ABS/Nylon 6,6 com enfoque na influência da concentração de grupos reativos e sequência de mistura dos componentes. Foram avaliadas as

propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas dos materiais finais. Para realização do estudo foram preparadas blendas ABS/Nylon6,6 compatibilizadas com copolímero estireno-acrilonitrila-glicidil metacrilato (SAG) contendo teores de 2% (SAG2), 5% (SAG5) e 10% (SAG10) de GMA em diversas sequências de mistura. Os materiais foram obtidos através da técnica de mistura no estado fundido com o auxílio de uma extrusora de rosca dupla.

Análises de reometria de torque forneceram indícios que o SAG é capaz de reagir quimicamente com o Nylon 6,6 formando o copolímero SAG-g-N66 que atua como compatibilizante da blenda PA66/ABS estando localizado preferencialmente na interface. Adicionalmente o autor ressalta que nesse sistema, a eficácia da compatibilização varia diretamente com a concentração de GMA aliada a sequência de mistura utilizada. Para baixos teores de GMA (SAG2) as propriedades são otimizadas através da pré-mistura do N66/SAG e posterior mistura do ABS em uma segunda etapa de extrusão. Na presença de altos teores de GMA (SAG10) é possível verificar que a pré-mistura entre ABS/SAG e posterior mistura com N66 se mostra como a mais eficiente [44].

Em seu trabalho, Oliveira et al. [6] analisaram o efeito da sequência de mistura nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas de blendas PA6/ABS compatibilizadas com copolímero estireno-anidrido maleico (SMA). As blendas poliméricas foram preparadas através de mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla com composição constante PA6/ABS/SMA (57,5/37,5/5%wt) e diferentes sequências de mistura. Após a etapa de extrusão, foram confeccionados corpos de prova através de moldagem por injeção para. Os autores destacam que a blenda binária PA6/ABS é considerada incompatível devido à baixa interação molecular dos componentes, fato evidenciado pelas baixas propriedades mecânicas e má dispersão dos domínios ABS. Entretanto, a adição do copolímero SMA é capaz de alterar drasticamente a morfologia e propriedades finais do material, atuando como um compatibilizante efetivo para o sistema. Adicionalmente, Oliveira [6] ainda destaca que diferentes sequências de mistura afetam significativamente a morfologia e, principalmente a resistência ao impacto dos materiais. Para o sistema em questão, a mistura simultânea de

todos os componentes em uma única etapa de extrusão se mostrou como a mais eficiente na tenacificação da blenda.

No estudo de Passador et al. [45] foi avaliada a influência de diferentes sequências de mistura nas propriedades térmicas, morfológicas e reológicas de nanocompósitos baseados em blendas HDPE/LLDPE/OMMT e compatibilizadas com HDPE-g-MA e LLDPE-g-MA. Os nanocompósitos foram preparados através da técnica de mistura do estado fundido em um reômetro de torque a 180°C a 80RPM, por 10 minutos. Os materiais foram obtidos através de cinco diferentes sequências de mistura e todos possuem razão HDPE/LLDPE de 3:1, com 5% em massa de compatibilizante e 2,5% em massa de nanocarga. Dentre os principais resultados destaca-se a ocorrência de co-cristalização entre o HDPE e LLDPE, sendo que desta forma, a sequência de mistura se torna importante para alcançar o estado intercalado. As sequências de mistura que apresentaram melhor dispersão foram aquelas na qual a nanoragila foi primeiramente misturada com constituintes de menor viscosidade e cristalinidade (LLDPE e/ou LLDPE-g-MA), uma vez que para polímeros semicristalinos o processo de intercalação deve acontecer na fase amorfa. Por fim, o autor ainda ressalta que o uso de agentes compatibilizantes auxiliou na distribuição da polaridade facilitou a dispersão do silicato lamelar na matriz.

Dasari et al. [46] estudaram o efeito da sequência de mistura em nanocompósitos ternários PA66/organoclay/SEBS-g-MA. Os materiais foram preparados através da técnica de mistura no estado fundido em uma extrusora de rosca dupla *Werner and Pfleiderer* com perfil de temperatura entre 260-280°C e velocidade de rosca de 300 rpm. Com o objetivo de avaliar o efeito da dispersão seletiva dos componentes nas propriedades mecânicas e morfológicas dos materiais, diversas sequências de mistura foram preparadas sendo todas com composição fixa de PA66/SEBS-g-MA/organoclay (80/15/5). Análises de MET revelam que tanto a morfologia quanto as propriedades mecânicas finais do sistema são fortemente afetadas pela sequência de mistura dos componentes. Adicionalmente, segundo os autores, a resistência ao impacto é favorecida pela pré-mistura entre PA66/organoclay e posterior mistura do SEBS-g-MA em uma segunda etapa de extrusão. A diferença dos valores de resistência ao impacto

entre as amostras pode ser explicada pela localização da argila nos nanocompósitos. Os maiores valores de resistência ao impacto são atingidos quando a argila está esfoliada na matriz. De forma contrária, a presença da argila na fase dispersa dificulta o mecanismo de cavitação do SEBS-*g*-MA, reduzindo a tenacidade do material final.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Poliamida 6 (PA6): A PA6 utilizada nesse trabalho é conhecida comercialmente como B300 e foi fornecida pela Polyform na forma de grânulos. A concentração de grupos terminais carboxílicos (GTC) e a concentração de grupos terminais amina (GTA) foram determinadas pelo método de titulação [47], apresentando os seguintes resultados: GTC: 35,5 $\mu\text{eq/g}$ e GTA: 53,6 $\mu\text{eq/g}$. As principais características deste material são apresentadas na Tabela 3.1

Tabela 3.1 Propriedades da poliamida 6 (Polyform B300).

Propriedade	Unidade	Norma	Valor
Número de viscosidade ^a	[ml/g]	ISO 307	140-160
Densidade ^a	[g/cm ³]	ISO 1183	1,13
Resistência ao Impacto Izod ^b	[J/m]	ASTM D 256	40
Resistência a Tração no Escoamento ^b	[MPa]	ASTM D 638	77
Módulo de elasticidade ^b	[GPa]	ASTM D 638	3,06
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT A) ^b	[°C]	ASTM D 648	50
Temperatura de Fusão ^a	[°C]	ISO 3146	215-220

^a Dados obtidos no catálogo comercial do produto [48]

^b Dados obtidos nesse trabalho. PA6 seca como moldada

Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS): O ABS utilizado neste trabalho é conhecido comercialmente como Cicolac Resin EX58 e foi fornecido pela SABIC na forma de grânulos. O ABS foi utilizado como agente tenacificador para as blendas e nanocompósitos poliméricos. As principais características desta resina estão expressas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Propriedades do ABS (Cyclocac EX58).

Propriedade	Unidade	Norma	Valor
Densidade ^a	[g/cm ³]	ISO 1183	1,03
Resistência ao Impacto Izod ^b	[J/m]	ASTM D 256	386
Resistência a Tração no Escoamento ^b	[MPa]	ASTM D 638	37
Módulo de elasticidade ^b	[GPa]	ASTM D 638	2,01
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT A) ^b	[°C]	ASTM D 648	75

^a Dados obtidos no catálogo comercial do produto [49]

^b Dados obtidos neste trabalho

A composição química do ABS que será utilizado neste estudo foi determinada por Oliveira [15]. De acordo com o autor esta resina apresenta: 12,4% de acrilonitrila, 52,8% de polibutadieno e 34,6% de estireno.

Agentes compatibilizantes: Dois diferentes agentes compatibilizantes foram utilizados para a preparação das blendas e dos nanocompósitos poliméricos. O copolímero estireno-acrilonitrila-anidrido maleico (SANMA) e o copolímero acrílico metacrilato de metila-co-anidrido maleico (MMA-MA).

A composição química do SANMA apresenta 65,7% de estireno, 33% de acrilonitrila e 1,3% de anidrido maleico e foi gentilmente cedido pelo Prof. Dr. D.R. Paul da University of Texas at Austin. Sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 3.1.

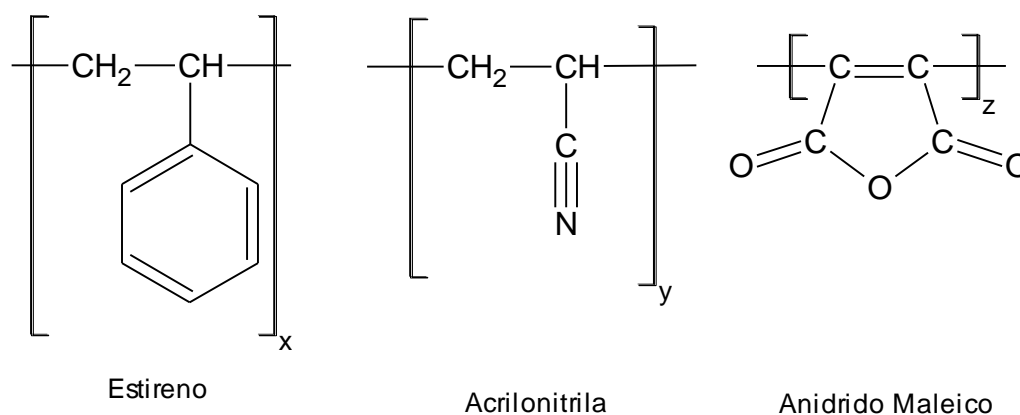


Figura 3.1 Estrutura química do SANMA.

Copolímero MMA-MA: O MMA-MA foi sintetizado no Laboratório de Síntese do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa – UFSCar) e sua estrutura química está ilustrada na Figura 3.2.

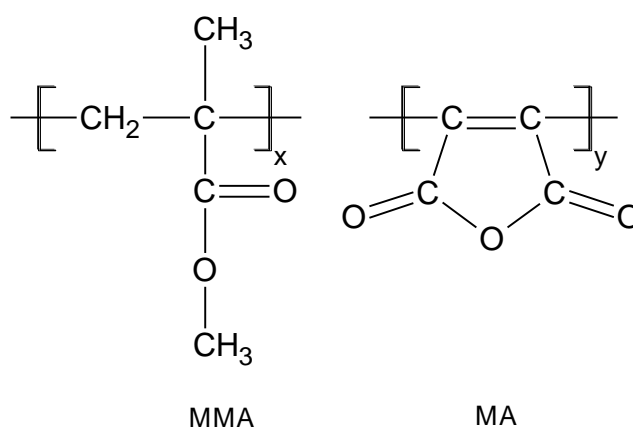


Figura 3.2 Estrutura química do MMA-MA.

Os seguintes materiais foram utilizados durante o processo de síntese do MMA-MA:

Metacrilato de metila (MMA): Fornecido pela Sigma-Aldrich. Sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 3.3 e suas principais propriedades na Tabela 3.3.

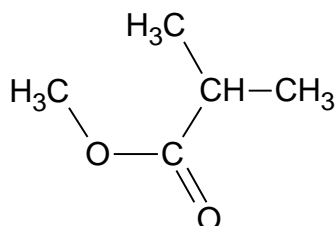


Figura 3.3 Estrutura química do MMA.

Tabela 3.3 Propriedades do metacrilato de metila (MMA).

Propriedade	Unidade	Valor
Número CAS ^a	-	80-62-6
Fórmula ^a	-	C ₅ H ₈ O ₂
Pureza ^a	[%]	> 98,5
Massa molar ^a	[g/mol]	100,12
Temperatura de armazenamento ^a	[°C]	2 - 8

^a Dados obtidos no catálogo comercial do produto [50]

Anidrido maleico (MA): Fornecido pela Sigma-Aldrich. Sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 3.4 e suas principais propriedades na Tabela 3.4.

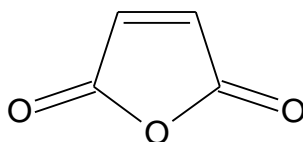


Figura 3.4 Estrutura química do MA.

Tabela 3.4 Propriedades do anidrido maleico (MA).

Propriedade	Unidade	Valor
Número CAS ^a	-	108-31-6
Fórmula ^a	-	C ₄ H ₂ O ₃
Pureza ^a	[%]	> 99,0
Massa molar ^a	[g/mol]	98,06
Temperatura fusão ^a	[°C]	52 - 54

^a Dados obtidos no catálogo comercial do produto [51]

Dimetil sulfóxido (DMSO): Fornecido pela Sigma-Aldrich e foi utilizado como solvente. Sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 3.5 e suas principais propriedades na Tabela 3.5.

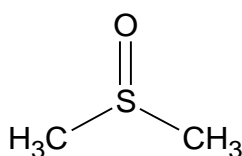


Figura 3.5 Estrutura química do DMSO.

Tabela 3.5 Propriedades do dimetil sulfóxido (DMSO).

Propriedade	Unidade	Valor
Número CAS ^a	-	67-68-5
Fórmula ^a	-	C ₂ H ₆ SO
Pureza ^a	[%]	> 99,9
Massa molar ^a	[g/mol]	78,13

^a Dados obtidos no catálogo comercial do produto [52]

Acrilato de etila (EA): Fornecido pela Sigma-Aldrich. Sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 3.6 e suas principais propriedades na Tabela 3.6.

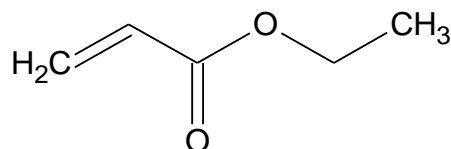


Figura 3.6 Estrutura química do EA.

Tabela 3.6 Propriedades do acrilato de etila (EA).

Propriedade	Unidade	Valor
Número CAS ^a	-	140-88-5
Fórmula ^a	-	C ₅ H ₈ O ₂
Pureza ^a	[%]	> 98,5
Massa molar ^a	[g/mol]	100,12
Temperatura de armazenamento	[°C]	2 - 8

^a Dados obtidos no catálogo comercial do produto [53]

Azobisisobutironitrila (AIBN): Fornecido pela Migquímica, sendo utilizado como iniciador para a polimerização do MMA-MA. Sua estrutura química pode ser visualizada na Figura 3.7.

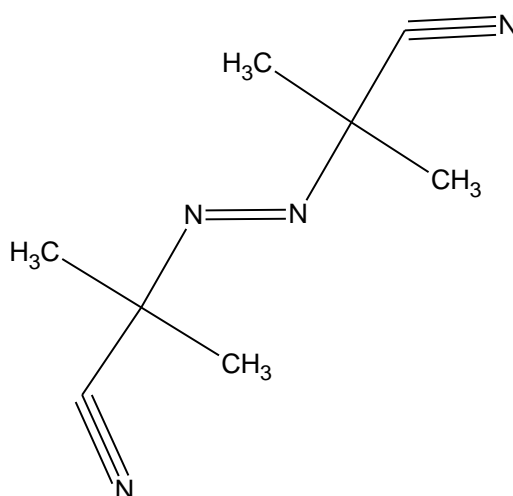


Figura 3.7 Estrutura química do AIBN.

Argila Organofílica: Para a obtenção dos nanocompósitos foi utilizada a argila organofílica Cloisite[®]30B (OMMT) fornecida pela Southern Clay Products Inc. A Cloisite[®]30B é uma bentonita quimicamente modificada com íon quaternário de amônio, cloreto de bis-2-hidroxietil metil estearina, MT2EtOH, onde T representa um grupo alquila com aproximadamente 65% de $C_{18}H_{36}$, 30% de $C_{16}H_{33}$ e 5% de $C_{14}H_{29}$ [54].

As principais propriedades da Cloisite[®]30B podem ser visualizadas na Tabela 7.

Tabela 3.7 Propriedades da Cloisite[®]30B.

Propriedade	Unidade	Valor
Umidade ^a	[%]	< 2
Tamanho típico de partícula ^a	µm	10 (d ₅₀)
Densidade ^a	[g/c ³]	1,98
Espaçamento basal ^a	[nm]	d ₀₀₁ = 1,85
Perda de massa durante a queima ^b	[%]	30,0

^a Dados obtidos no catálogo comercial do produto [55]

^b Determinado por Oliveira [15]

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese do Copolímero Acrílico MMA-MA

O copolímero MMA-MA foi obtido a partir dos monômeros metacrilato de metila (MMA), anidrido maleico (MA) e acrilato de etila (EA), segundo o procedimento descrito por Araujo [18], sendo sintetizado por polimerização em solução utilizando o AIBN como iniciador, dimetil sulfóxido (DMSO) como solvente e o metanol como agente de precipitação. O teor de anidrido maleico adicionado durante a síntese foi 3% em massa. O teor de anidrido maleico incorporado foi 1,4% em massa, determinado por Oliveira [56].

A polimerização foi realizada em um balão de três bocas de 500 ml, sob atmosfera inerte de nitrogênio, agitação mecânica utilizando uma placa de aquecimento. Uma ilustração esquemática do meio reacional pode ser visualizada na Figura 3.8.

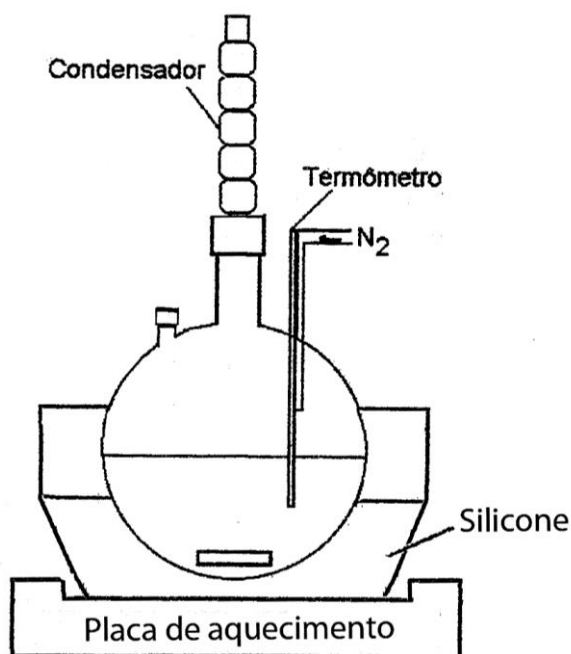


Figura 3.8 Ilustração esquemática do sistema utilizado na polimerização do MMA-MA.

O processo tem início no preparo de uma solução de DMSO, MMA, MA e EA conforme quantidades expressas na

Tabela 3.8, sendo esta posteriormente aquecida a 70°C. Alcançada essa temperatura, na qual ocorre a total dissolução do MA, adicionou-se 1g do iniciador AIBN. O sistema foi mantido em agitação a temperatura constante de 70°C, por 5 horas.

Tabela 3.8 Componentes do processo de síntese do copolímero MMA-MA

Componente	Quantidade
DMSO	150 ml
MMA	101,5 ml
MA	3 g
EA	2,09 ml

O produto obtido da reação foi precipitado e lavado em 2 litros de metanol. O metanol foi recuperado por destilação e reaproveitado para sínteses posteriores. Por fim, o precipitado na forma de flocos foi seco em estufa com circulação de ar a 50°C, por 24 horas, e armazenado em dessecador.

3.2.2 Reometria de torque

A caracterização por reometria de torque consiste em submeter os materiais a uma câmara fechada contendo dois rotores em movimento. O sistema é aquecido e a variação do torque em função do tempo é analisada. A variação do torque em função do tempo de uma mistura entre resina/compatibilizante é capaz de fornecer indícios sobre o tipo de interação que está ocorrendo entre os componentes [47]. No caso do estudo em questão, um aumento do torque em função do tempo pode indicar a ocorrência de reações químicas entre a PA6 e o MA presente em ambos os copolímeros, formando uma ligação imida [57], conforme mostra a Figura 3.9.

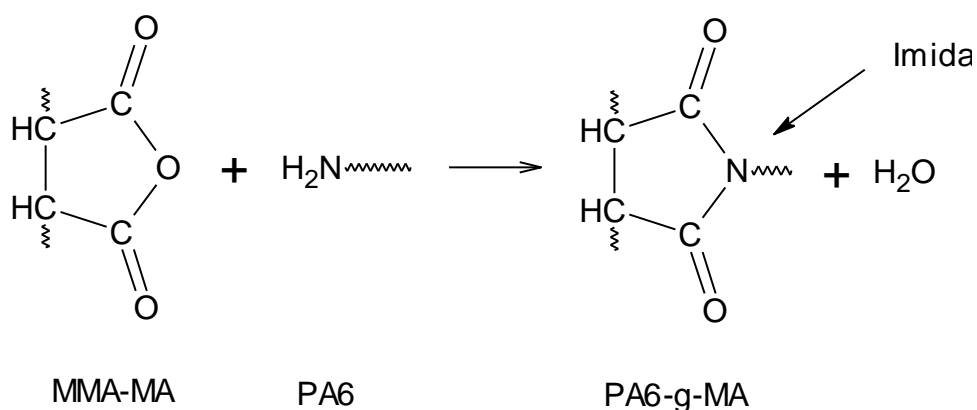


Figura 3.9 Reação do grupo MA com o grupo amina da PA6.

Os ensaios foram realizados em um misturador interno HAAKE (modelo Rheomix 600p) equipado com *roller rotors*. Os ensaios foram conduzidos utilizando 70% do volume da câmara, temperatura de 240°C e 60 RPM. Os valores de torque foram registrados durante 10 minutos de mistura. Durante o ensaio de reometria de torque, analisou-se a reatividade dos copolímeros reativos com a PA6, com o ABS e da blenda ternária. As composições utilizadas estão apresentadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Composições utilizadas durante o ensaio de reometria de torque.

Tipo de copolímero reativo	PA6 [% em peso]	ABS [% em peso]	Copolímero [% em peso]
Sem copolímero reativo	100	-	-
	-	100	-
SANMA	60	40	-
	-	-	100
	90	-	10
	80	-	20
	70	-	30
	-	90	10
	-	80	20
	-	70	30
MMA-MA	57,5	37,5	5
	-	-	100
	90	-	10
	80	-	20
	70	-	30
	-	90	10
	-	80	20
	-	70	30
	57,5	37,5	5

3.2.3 Processamento por extrusão

Todas as amostras foram preparadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMa/UFSCar). Foi utilizada uma extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional da marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19. A extrusora possui rosca de 19mm, relação L/D = 25 e perfil ilustrado na Figura 3.10.

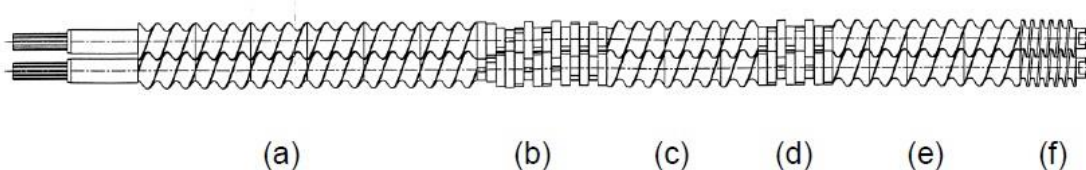


Figura 3.10 Perfil de rosca que será utilizado na etapa de extrusão: (a) Transporte/Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação

A velocidade de rotação das roscas foi de 160 rpm e o controle da dosagem foi regulado de acordo com a vazão e o torque registrados no próprio equipamento. O perfil de temperatura das zonas de aquecimento na extrusora está apresentado na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Perfil de temperatura do processo de extrusão

Zona da extrusora	Temperatura [°C]
Zona1	200
Zona2	220
Zona3	220
Zona4	220
Zona5	230

Antes de cada etapa de extrusão, todas as amostras foram moídas na forma de pó fino em um moinho criogênico Mikro-Bantam fabricado pela Micron Powder Systems e, em seguida, submetidas à secagem em estufa com vácuo a 80°C durante 24 horas. Após a etapa de extrusão, as amostras foram granuladas e armazenadas para posterior confecção de corpos de prova normatizados e ensaios de caracterização.

Para estudar o efeito dos copolímeros SANMA e MMA-MA na compatibilização do sistema PA6/ABS, inicialmente foram produzidas blendas com os dois agentes compatibilizantes variando-se a sequência de mistura dos componentes. Adicionalmente, essas amostras foram utilizadas como ponto de partida para análise da influência da incorporação de nanopartículas de argila nas propriedades e morfologia dos nanocompósitos.

As blendas poliméricas foram preparadas nas seguintes sequências de mistura:

(PA6/ABS/compatibilizante): Todos os componentes são misturados simultaneamente em uma única etapa de extrusão;

(PA6/compatibilizante) + ABS: Primeiramente a PA6 é misturada com o agente compatibilizante em uma etapa de extrusão; a essa mistura será adicionada o ABS em uma segunda etapa de extrusão;

(ABS/compatibilizante) + PA6: Primeiramente o ABS é misturado com o agente compatibilizante em uma etapa de extrusão; a essa mistura será adicionada a PA6 em uma segunda etapa de extrusão.

Todas as sequências de mistura das blendas poliméricas foram preparadas com a mesma composição, conforme expresso na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 Composição das blendas poliméricas.

Material	% em peso
PA6	57,5
ABS	37,5
Compatibilizante	5,0

Adicionalmente, blendas binárias PA6/ABS (60/40 %) foram preparadas e utilizadas como padrão de comparação durante as análises.

Os nanocompósitos poliméricos foram preparados no mesmo equipamento e nas mesmas condições de processamento descritas para as blendas. Analogamente à etapa anterior, diferentes sequências de mistura foram utilizadas a fim de verificar a influência da incorporação de nanopartículas de argila bem como da dispersão seletiva da carga nas propriedades e morfologia final do material.

Os nanocompósitos foram preparados através das seguintes sequências de mistura:

(PA6/ABS/compatibilizante/OMMT): Todos os componentes são misturados simultaneamente em uma única etapa de extrusão.

(PA6/ABS/compatibilizante) + OMMT Pré-mistura da PA6, ABS e agente compatibilizante em uma etapa de extrusão e, em seguida, é adicionada a argila em uma segunda etapa de extrusão.

(PA6/OMMT/compatibilizante) + ABS: Pré-mistura da PA6, argila e agente compatibilizante em uma etapa de extrusão e, em seguida, é adicionado o ABS em uma segunda etapa de extrusão.

(PA6/OMMT) + ABS + compatibilizante: Pré-mistura da PA6 e argila em uma etapa de extrusão e, em seguida, é adicionado o ABS e o agente compatibilizante em uma segunda etapa de extrusão.

(ABS/compatibilizante) + PA6 + OMMT: Pré-mistura do ABS e agente compatibilizante em uma etapa de extrusão e, em seguida, é adicionada a PA6 e a argila em uma segunda etapa de extrusão.

Todas as sequências de mistura dos nanocompósitos foram preparadas com a mesma composição, conforme apresentado na Tabela 3.12.

Tabela 3.12 Composição dos nanocompósitos.

Material	% em peso
PA6	55,0
ABS	35,0
Compatibilizante	5,0
OMMT	5,0

3.2.4 Moldagem dos corpos de prova por injeção

Corpos de prova normatizados para ensaios de resistência mecânica à tração, resistência ao impacto Izod, temperatura de deflexão térmica (HDT) e análise dinâmico-mecânica (DMA) foram preparados por moldagem por injeção em uma injetora *Arburg Allrounder 270V, 30 ton* com rosca de diâmetro de 25mm e volume máximo de injeção de 54cm³. As condições de processamento para a confecção dos corpos de prova podem ser visualizadas na Tabela 3.13.

Tabela 3.13 Condições de processamento para moldagem dos corpos de prova por injeção.

Variável	Valor
Velocidade de injeção	25cm ³ /s
Velocidade da rosca	12m/min
Contrapressão	80 bar
Temperatura do molde	50°C
Tempo de resfriamento	30 segundos
Tempo de recalque	12 segundos
Perfil de temperatura	Zona1: 230°C
	Zona2: 240°C
	Zona3: 240°C
	Zona4: 240°C
	Zona5: 245°C.

Antes das etapas de injeção, todas as amostras foram submetidas à secagem em estufa com vácuo a 80°C, por 24 horas. Imediatamente após a moldagem, os corpos de prova foram armazenados em dessecador.

3.2.5 Moldagem de corpos de prova por prensagem

Discos de 1,5mm de espessura e 20 mm de diâmetro para análises reológicas foram moldados por prensagem a quente a 245°C e 100bar em uma prensa Paul-Otto Weber localizada na Universität Bayreuth em Bayreuth-Alemanha.

3.2.6 Difração de raios-X (DRX)

As propriedades de nanocompósitos poliméricos estão diretamente relacionadas com o grau de esfoliação do silicato lamelar ao longo da matriz. A difração de raios-X se mostra como uma das técnicas mais comuns para avaliar o tipo de estrutura formada, uma vez que permite o cálculo do espaçamento

basal entre as lamelas de argila, através da Lei de Bragg descrita pela Equação 4.1.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

Onde n corresponde à ordem de reflexão; λ ao comprimento de onda da radiação incidente; d_{hkl} representa o espaçamento interplanar do cristal e θ o ângulo de difração. Segundo Morgan et al. [63] nanocompósitos com estruturas esfoliadas não exibem picos de DRX devido à destruição do empilhamento ordenado das argilas, impossibilitando sua detecção por difração de raios-x de alto ângulo ($2\theta > 1^\circ$).

O ensaio de DRX foi realizado em um equipamento da marca Rigaku, modelo Ultima IV, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542\text{\AA}$), localizado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP). As análises foram conduzidas utilizando ângulo de varredura entre 1° e 10° , à velocidade de $1^\circ/\text{minuto}$.

3.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises morfológicas das blendas e seus respectivos nanocompósitos foram conduzidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Para a análise morfológica das blendas foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura MAGELLAN 400L, em modo transmissão. Os nanocompósitos foram analisados utilizando um microscópio Phillips CM 120. As amostras foram obtidas através de secções transversais dos corpos de prova de impacto Izod analisadas na direção paralela ao fluxo. Os corpos de prova foram submetidos ao "trimming" e posteriormente ultramicrotomadas criogenicamente em fatias de aproximadamente 40nm de espessura, por um micrótomo Riechert-Jung Ultracut E equipado com faca de diamante. As amostras fatiadas foram coletadas em "grids" de cobre e submetidas ao processo de tingimento. O tingimento foi realizado em duas etapas: as secções fatiadas foram expostas a vapor de

tetróxido de ósmio (OsO_4) por 15 horas, para tingir a fase polibutadieno do ABS; posteriormente as mesmas foram exposta a vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4), por 2 horas para tingir a fase SAN do ABS.

3.2.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A influência da presença de outros componentes na cristalinidade da poliamida foi analisada pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise foi conduzida utilizando os materiais na forma de grânulos, obtidos após a etapa de extrusão. Os materiais puros bem como as blendas poliméricas foram analisados em um equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q100, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. No entanto, devido à impossibilidade de utilizar este equipamento para a análise de materiais contendo nanocargas, os ensaios de calorimetria exploratória diferencial para os nanocompósitos foram conduzidas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, localizado na Universidade Federal do Rio de Janeiro IMA/UFRJ, utilizando um equipamento idêntico ao utilizado para as blendas poliméricas. Tanto às análises de DSC para as blendas quanto para os nanocompósitos foram realizadas nas mesmas condições, minimizando a variabilidade nos resultados devido a fatores externos. O ciclo térmico tem início no aquecimento de 30 a 260°C, seguido de uma isoterma de 3 minutos nessa temperatura. Posteriormente, utilizou-se uma rampa de resfriamento até 30°C e, finalmente, uma nova rampa de aquecimento até 260°C. Tanto as taxas de aquecimento quanto resfriamento foram constantes a 10°C/min durante toda a análise.

3.2.9 Caracterização reológica

As propriedades viscoelásticas dos materiais foram analisadas através de reometria oscilatória em um equipamento Advanced Rheometric Expansion System (ARES) localizado na Universität Bayreuth. Os ensaios foram realizados utilizando geometria de placas paralelas de 20 mm de diâmetro e distância entre placas de 1 mm. Foram registrados os valores de viscosidade complexa (η^*) módulo de armazenamento (G') em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) na faixa de 0,1 a 500 rad/s a 245°C em atmosfera inerte de nitrogênio.

3.2.10 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada em um equipamento da TA Instruments, modelo DMA Q800. A análise foi conduzida em modo single cantilever, com aquecimento de 2°C/min, frequência de 1Hz e intervalo de temperatura entre -100°C a 140°C. Foram registrados os gráficos de tangente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura.

3.2.11 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi avaliada de acordo com a norma ASTM D648-7 (Método A) [58] em um equipamento CEAST modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000. As análises foram conduzidas em tensão de 1,82MPa, a taxa de aquecimento de $2\pm 0,2$ °C/min utilizando óleo de silicone como meio de imersão. Antes do início do ensaio, de forma análoga aos ensaios mecânicos, o dessecador contendo as amostras foi acondicionado em ambiente de temperatura controlada a 23 ± 2 °C, por pelo menos 48 horas antes do ensaio. A temperatura foi determinada após os corpos de prova sofrerem deflexão de

0,25mm. Foram utilizados ao menos dois corpos de prova por composição, sendo reportados a média e o desvio padrão.

3.2.12 Resistência mecânica sob tração uniaxial

Para o ensaio de resistência a tração uniaxial foi utilizada uma máquina Instron modelo 5563 equipada com célula de carga de 50KN e extensômetro de 25mm. Um dessecador contendo os corpos de prova “secos como moldados” foi acondicionado no ambiente no qual foi realizado o ensaio por pelo menos 48h antes da realização do mesmo. O ensaio foi conduzido a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ rh, com velocidade de 5 mm/min até a ruptura, conforme a norma ASTM D638-10 [59]. As propriedades determinadas durante o ensaio de tração uniaxial foram: tensão no escoamento, deformação no escoamento, módulo de elasticidade, tensão na ruptura e deformação na ruptura; sendo os valores obtidos a partir da média e desvio padrão de ao menos cinco corpos de prova diferentes.

3.2.13 Resistência mecânica ao impacto Izod

Para o ensaio de resistência ao impacto Izod foi utilizada uma máquina Ceast, modelo Resil 25, equipada com um pêndulo de 2,75J. Os corpos de prova foram entalhados em um entalhador da marca Ceast. Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D256-10 [60] a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ rh. Um dessecador contendo os corpos de prova “secos como moldados” foi acondicionado no ambiente no qual foi realizado o ensaio por pelo menos 48h antes do mesmo. O equipamento fornece valores em Joules [J], os quais foram divididos pela espessura de cada corpo de prova para o cálculo da resistência ao impacto, por unidade de comprimento. Cada composição foi ensaiada ao menos cinco vezes para obtenção dos dados de média e desvio padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Reometria de torque

A formação de ligações cruzadas ou ramificações aumentam o peso molecular do sistema polimérico e conseqüentemente elevam a viscosidade do mesmo [61]. Portanto, a análise da viscosidade em função do tempo de uma mistura polimérica permite o acompanhamento indireto do progresso de reações químicas que ocorrem durante o estado fundido. A Figura 4.1 exhibe curvas de torque em função do tempo para o sistema PA6/SANMA em várias composições. Os valores de torque obtidos após 10min de mistura estão apresentados na Tabela 4.1. É possível observar que incrementos gradativos na quantidade de SANMA no sistema resultam em maiores valores de viscosidade, refletidos em torques mais elevados. Esse comportamento é mais do que esperado uma vez que a disponibilidade de SANMA na mistura está intimamente ligada com o número de grupos MA disponíveis para reações de enxertia com os grupos funcionais amina da PA6 [5,6].

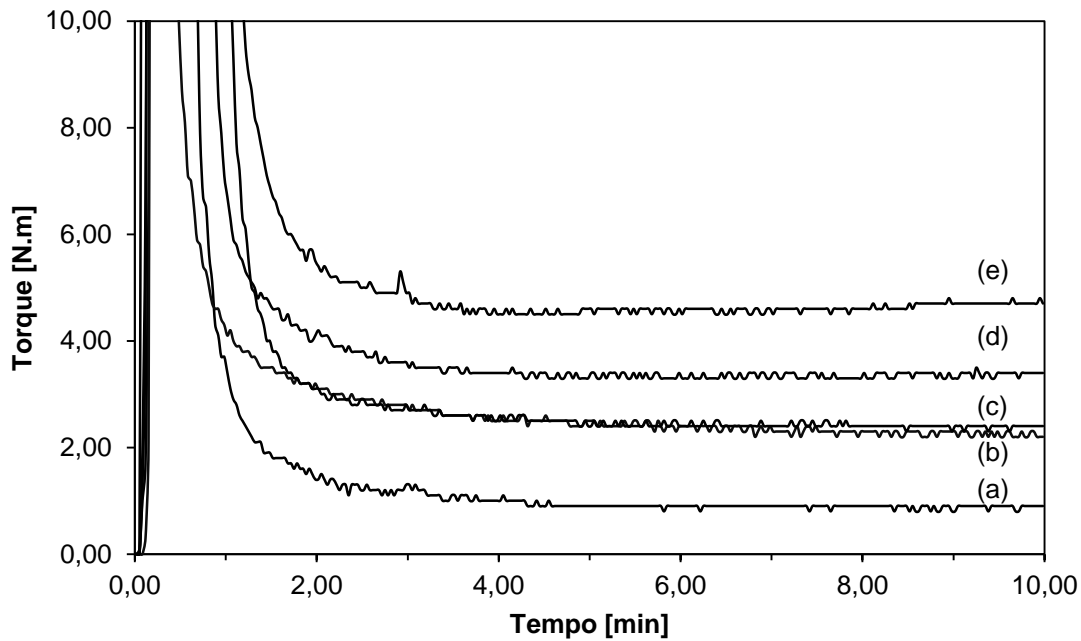


Figura 4.1 Curvas de torque em função do tempo para: (a) PA6; (b) SANMA; (c) PA6/SANMA (90/10%); (d) PA6/SANMA (80/20%); (e) PA6/SANMA (70/30%).

Tabela 4.1 Torques de equilíbrio obtidos para o sistema PA6/SANMA, após 10 min de mistura.

PA6/SANMA [% em peso]	Torque de equilíbrio [N.m]
100/0	0,90
0/100	2,20
90/10	2,40
80/20	3,40
70/30	4,70

Através da análise da Figura 4.2 é possível verificar o aumento do torque devido à presença do MMA-MA, que de forma análoga ao comportamento do sistema PA6/SANMA, fornece indícios da ocorrência de reações de enxertia entre os grupos MA com os grupos reativos amina presentes na cadeia da PA6. Os valores de torque obtidos após 10 min estão apresentados na Tabela 4.2.

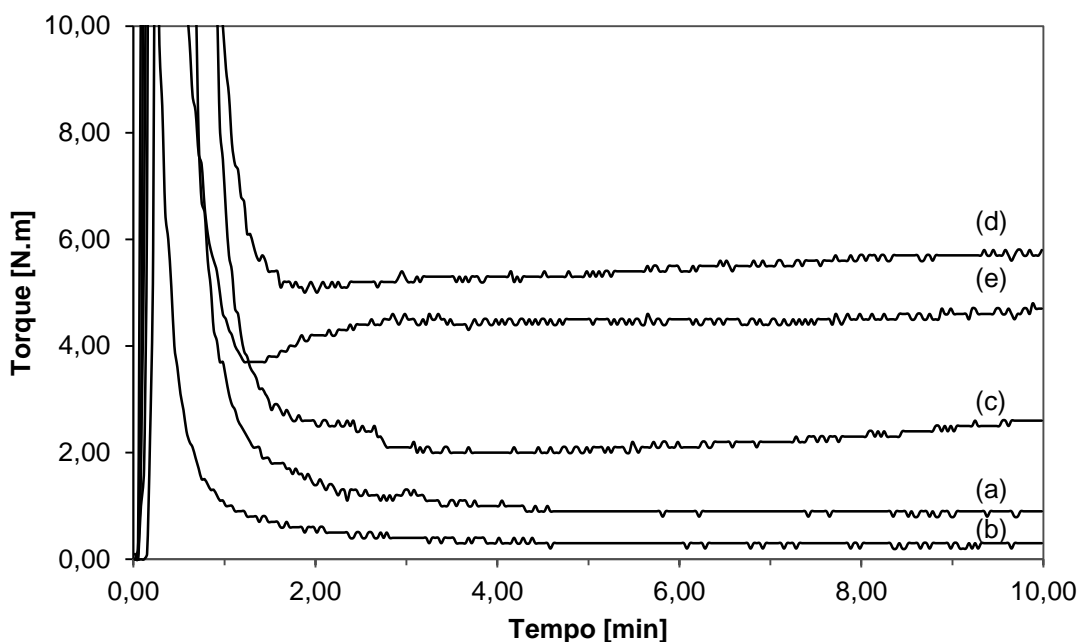


Figura 4.2 Curvas de torque em função do tempo para: (a) PA6; (b) MMA-MA; (c) PA6/MMA-MA (90/10%); (d) PA6/MMA-MA (80/20%); (e) PA6/MMA-MA (70/30%).

Tabela 4.2 Torques de equilíbrio obtidos para o sistema PA6/MMA-MA, após 10min de mistura.

PA6/MMA-MA [% em peso]	Torque de equilíbrio [N.m]
100/0	0,90
0/100	0,30
90/10	2,60
80/20	5,80
70/30	4,70

A presença de 10% em massa de copolímero reativo aumenta significativamente a viscosidade do sistema quando comparado com os componentes puros. Por conseguinte, o aumento da quantidade de MMA-MA para 20% é acompanhado por um novo incremento no torque indicando um maior grau de reações químicas. No entanto, um fato curioso é observado no comportamento da mistura com 30% de MMA-MA onde existe um decréscimo do torque de equilíbrio quando comparado com a curva (80/20). Uma hipótese

para tal comportamento é baseada na existência de um valor limite para a quantidade de reações de enxertia, que possivelmente está relacionado com o número de grupos funcionais da PA6 efetivamente disponíveis para participarem de reações químicas. Uma vez que o suposto limite é atingido não existirão grupos amina disponíveis para que ocorram reações. Portanto, um posterior acréscimo de copolímero, que possui baixa viscosidade, não promove mais reações químicas e apenas reduzirá viscosidade final da mistura [5].

A Figura 4.3 ilustra as curvas de torque para o sistema ABS/SANMA em várias composições. Os valores de torque de equilíbrio obtidos após 10 min de análise estão apresentados na Tabela 4.3.

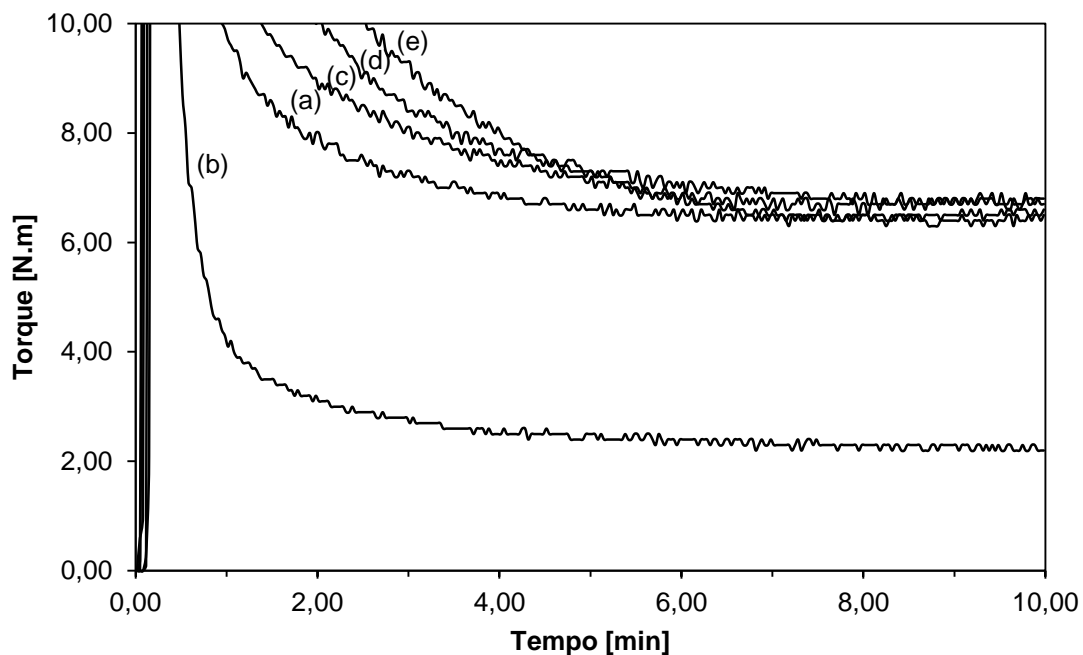


Figura 4.3 Curvas de torque em função do tempo para: (a) ABS; (b) SANMA; (c) ABS/SANMA (90/10%); (d) ABS/SANMA (80/20%); (e) ABS/SANMA (70/30%).

Tabela 4.3 Torques de equilíbrio obtidos para o sistema PA6/MMA-MA, após 10min de mistura.

ABS/SANMA [% em peso]	Torque de equilíbrio [N.m]
100/0	6,50
0/100	2,20
90/10	6,60
80/20	6,80
70/30	6,60

De forma contrária ao esperado, a incorporação de SANMA no ABS resulta em um ligeiro aumento do torque de equilíbrio. Para as três composições estudadas, os valores de torque da mistura ABS/SANMA se mostram superiores aos do ABS puro, fornecendo indícios da ocorrência de algum tipo de reação química capaz de aumentar a massa molecular e consequentemente a viscosidade do sistema. Um comportamento semelhante foi observado por Hale et al. [62] em blendas baseadas em poli(butileno-terftalato) (PBT) e ABS compatibilizadas com o copolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidila (MMA-GMA). Nesse estudo, observou-se um aumento significativo do torque de equilíbrio para a mistura ABS/MMA-GMA em relação ao ABS puro. O incremento na viscosidade foi atribuído à reações do grupo epóxi com componentes químicos residuais utilizados durante o processo de fabricação do ABS. No caso do trabalho em questão, apesar da ausência do grupo epóxi no SANMA, é possível que a presença de algum componente residual do processo de fabricação do ABS também seja o responsável pelo ligeiro aumento da viscosidade observado.

As curvas de torque para o sistema ABS/MMA-MA podem ser visualizadas na Figura 4.4, os respectivos valores de torque de equilíbrio após 10 min de mistura estão apresentados na Tabela 4.4. Através dos dados obtidos é possível observar que o torque de equilíbrio é inversamente proporcional à quantidade de MMA-MA no sistema. Verifica-se também que o torque das misturas se mantém intermediário aos dois polímeros puros; isto garante que não ocorrem reações químicas entre este copolímero e o ABS, evidenciando

apenas um processo de diluição. Esse comportamento foi observado anteriormente por Araujo et al. [5].

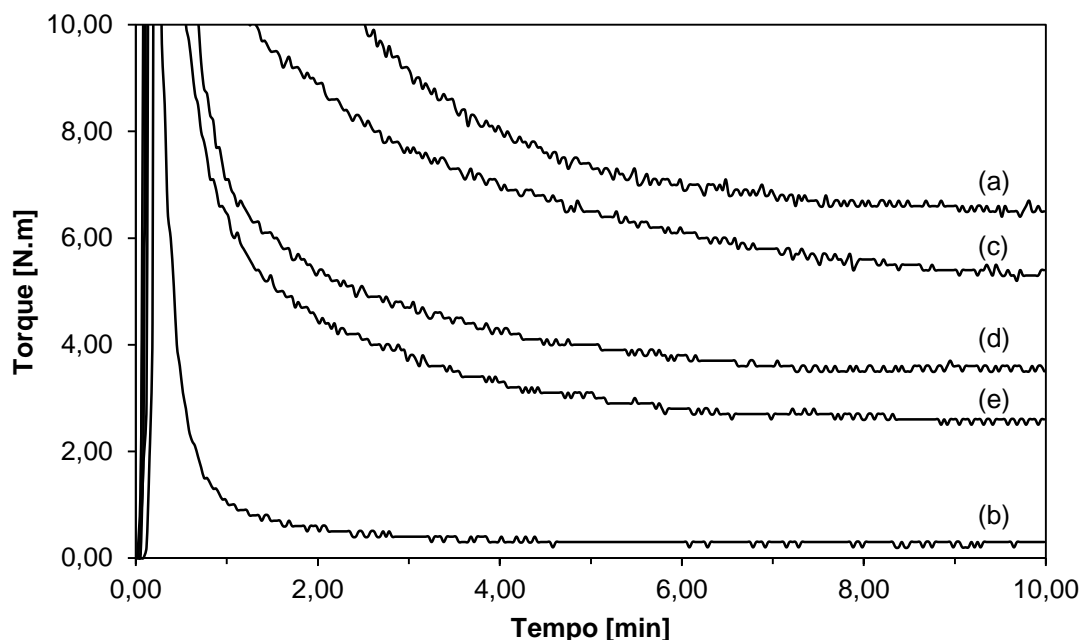


Figura 4.4 Curvas de torque em função do tempo para: (a) ABS; (b) MMA-MA; (c) ABS/MMA-MA (90/10%); (d) ABS/MMA-MA (80/20%); (e) ABS/MMA-MA (70/30%).

Tabela 4.4 Torques de equilíbrio obtidos para o sistema ABS/MMA-MA, após 10 min de mistura.

ABS/SANMA [% em peso]	Torque de equilíbrio [N.m]
100/0	6,50
0/100	0,30
90/10	5,40
80/20	3,50
70/30	2,60

4.2 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas da PA6, OMMT e nanocompósitos compatibilizados com SANMA e preparados por diferentes seqüências de mistura. Conforme indicado na Figura 4.5, a OMMT pura exibe um pico de difração em $2\theta = 4,7^\circ$. Esse pico corresponde a um espaçamento basal (d_{001}) de 1,87 nm, valor muito próximo de 1,85 nm especificado na folha de dados pelo fabricante do produto [55]. Adicionalmente, é possível verificar a ausência dos picos nas curvas de todos os nanocompósitos, fornecendo indícios da esfoliação completa das lamelas de argila no material.

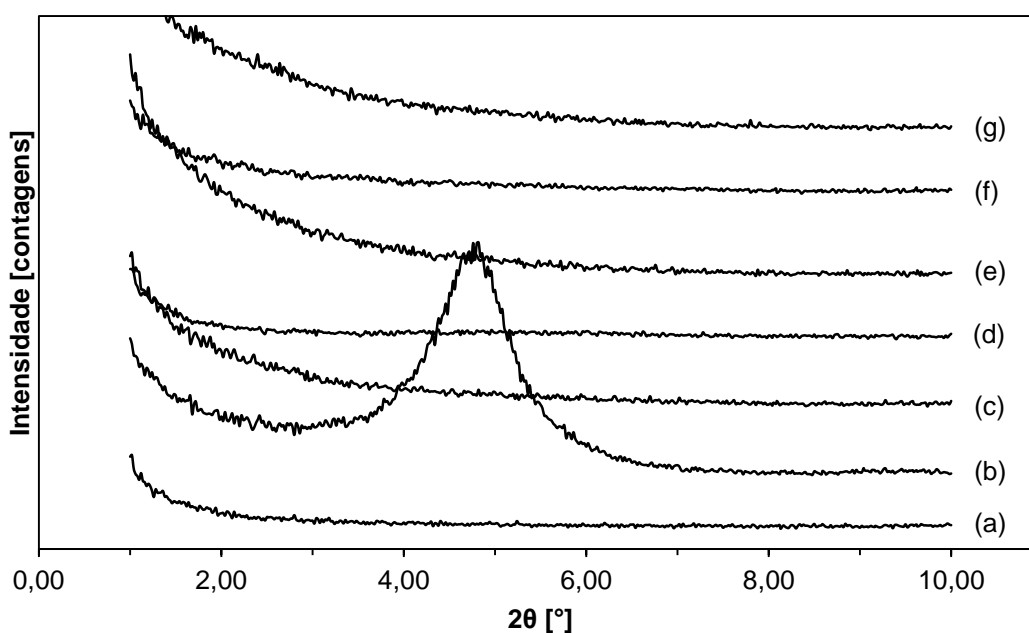


Figura 4.5 Difratogramas de raios-X das amostras: (a) PA6; (b) OMMT; (c) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (d) (PA6/ABS/SANMA) + OMMT; (e) (PA6/OMMT/SANMA) + ABS; (f) (PA6/OMMT) + ABS + SANMA; (g) (ABS/SANMA) + PA6 + OMMT.

Os difratogramas da PA6, OMMT e nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA e preparados a partir de diferentes seqüências de mistura podem ser visualizados na Figura 4.6. De forma análoga aos difratogramas dos

nanocompósitos compatibilizados com SANMA, nenhuma das curvas de DRX dos nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA apresenta pico de difração, sugerindo novamente a esfoliação do silicato lamelar. De acordo com As'habi et al. [9] a natureza polar da poliamida é responsável pela alta interação entre a argila e a resina, facilitando assim a formação de estruturas esfoliadas em nanocompósitos baseados em matrizes PA6.

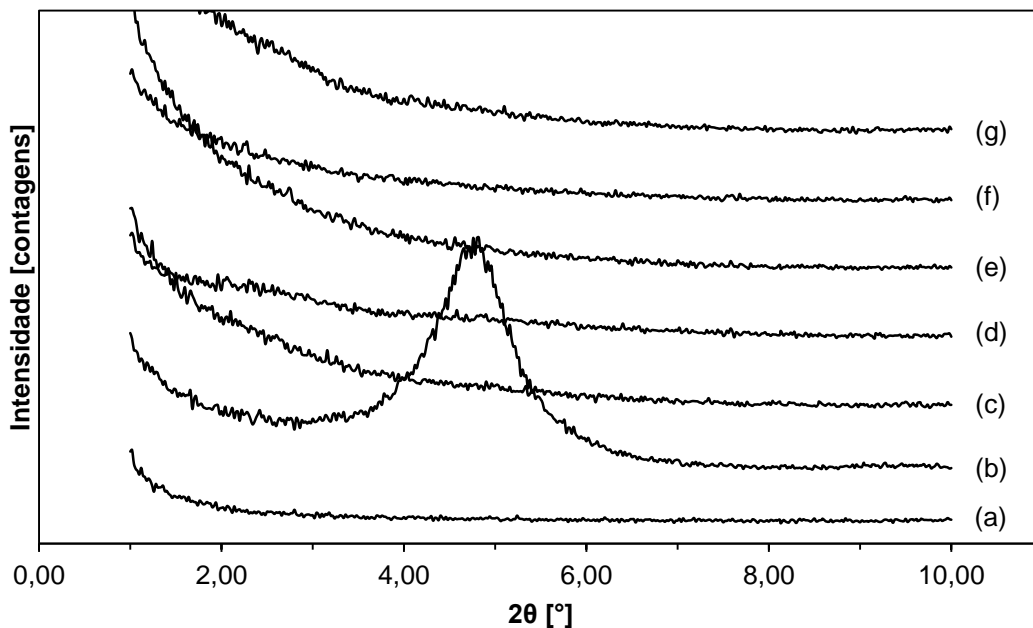


Figura 4.6 Difratogramas de raios-X das amostras: (a) PA6; (b) OMMT; (c) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT); (d) (PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT; (e) (PA6/OMMT/MMA-MA) + ABS; (f) (PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA; (g) (ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT.

4.3 Caracterização reológica

O estudo do comportamento reológico de nanocompósitos poliméricos se mostra como um dos métodos mais importantes para elucidar o nível de interação entre polímero-carga, a evolução da morfologia e a dispersão das nanopartículas durante o fluxo [64]. As curvas de viscosidade complexa (η^*) em

função da frequência angular (ω) para os componentes puros, blenda PA6/ABS, blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA (preparadas por uma única etapa de extrusão) e seus respectivos nanocompósitos podem ser visualizadas na Figura 4.7.

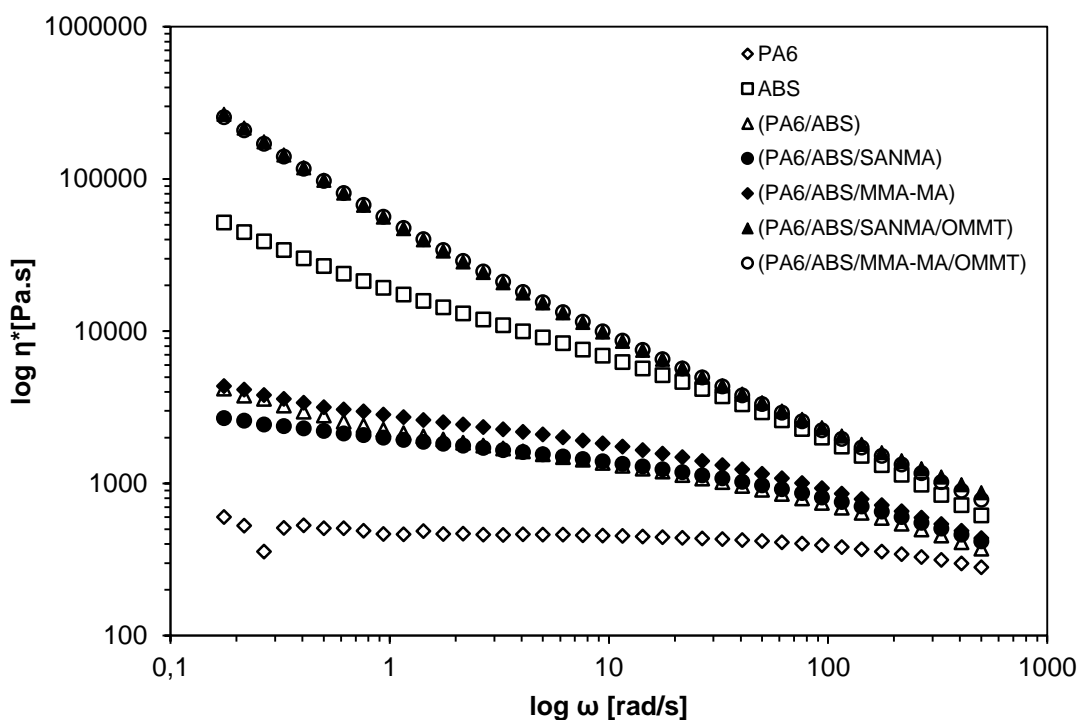


Figura 4.7 Viscosidade complexa em função da frequência angular para a PA6, para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos.

Através da análise da Figura 4.7 é possível observar que a PA6 possui comportamento predominantemente Newtoniano, exibindo um platô ao longo de quase todo o intervalo analisado. As viscosidades das blendas se situam em valores intermediários às dos componentes puros se mostrando ligeiramente superiores à da PA6. Adicionalmente, tanto a blenda binária PA6/ABS quanto às blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA possuem valores de viscosidade muito semelhantes entre si, sugerindo que a incorporação de copolímero reativo possui pouco ou nenhum efeito no comportamento reológico do material.

A incorporação de argila é capaz de aumentar drasticamente a viscosidade do sistema e intensificar o comportamento pseudoplástico dos nanocompósitos quando comparados com as respectivas blendas ternárias. De acordo com Chow e Ishak [65], o grau de dispersão de silicatos lamelares pode ser diretamente relacionado com a pseudoplasticidade do nanocompósito polimérico. Quanto maior o valor negativo do coeficiente da curva viscosidade-frequência, melhor será a esfoliação da argila. Vale ressaltar também que o aumento na viscosidade devido a incorporação da nanoargila sugere a existência de fortes interações entre polímero-argila [10].

As curvas de módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular (ω) para os componentes puros, blenda PA6/ABS, blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos são apresentadas na Figura 4.8.

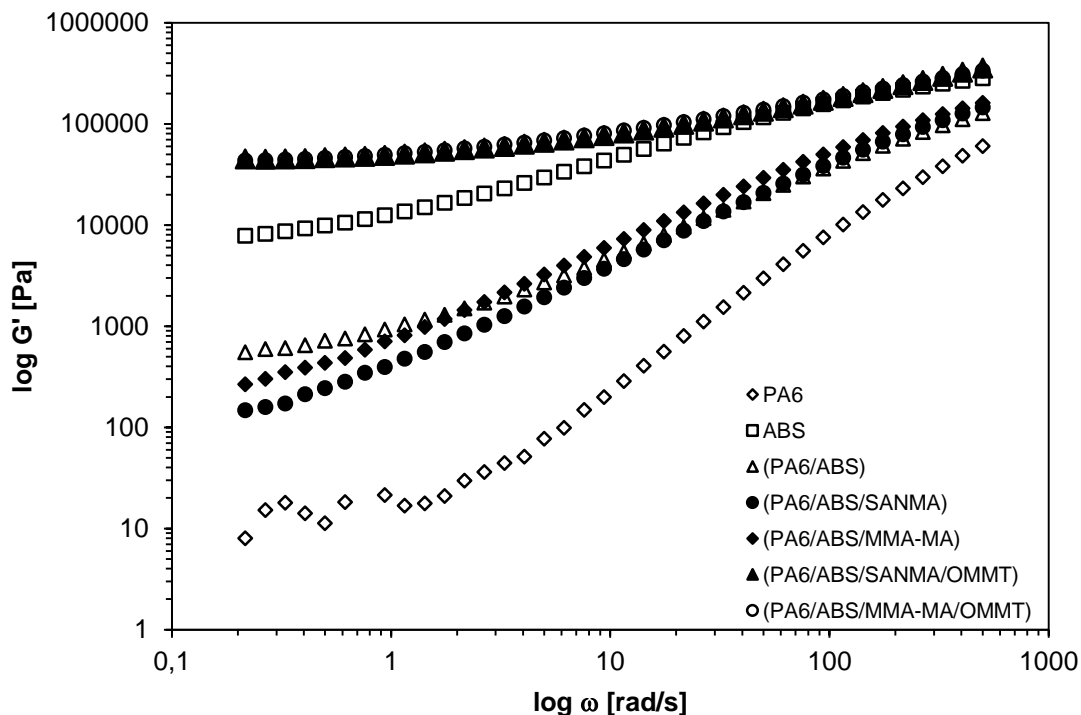


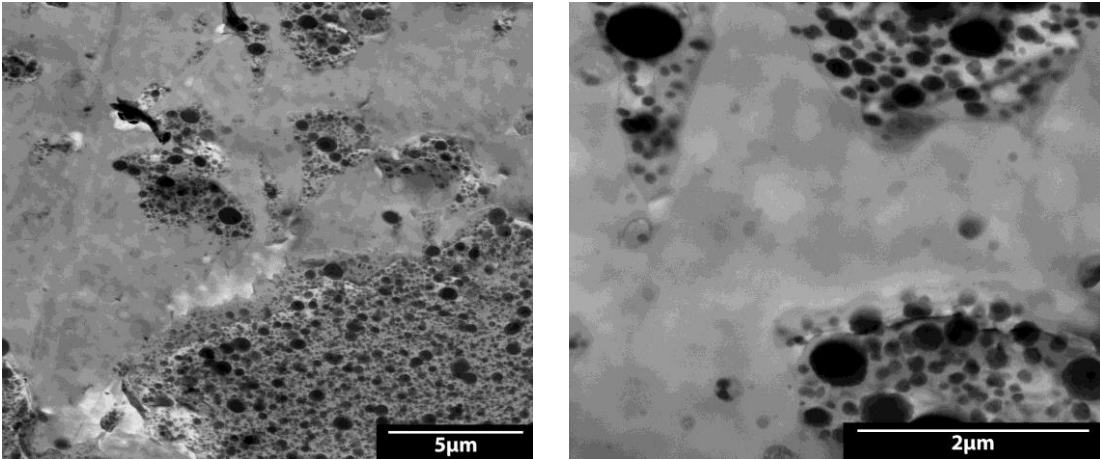
Figura 4.8 Módulo de armazenamento em função da frequência angular para a PA6, para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos.

Aparentemente a presença dos copolímeros reativos SANMA e MMA-MA não afeta significativamente o módulo de armazenamento das blendas PA6/ABS, uma vez que as curvas, tanto da blenda binária quanto das blendas compatibilizadas, possuem comportamento muito semelhante, apresentando pequenas disparidades apenas em baixas frequências angulares. No entanto, de forma análoga a η^* , a incorporação de argila é responsável por um drástico aumento nos valores de G' dos nanocompósitos quando comparados com suas respectivas blendas, indicando alta interação e compatibilidade entre a PA6 e a OMMT [10,65].

4.4 Microscopia eletrônica de transmissão

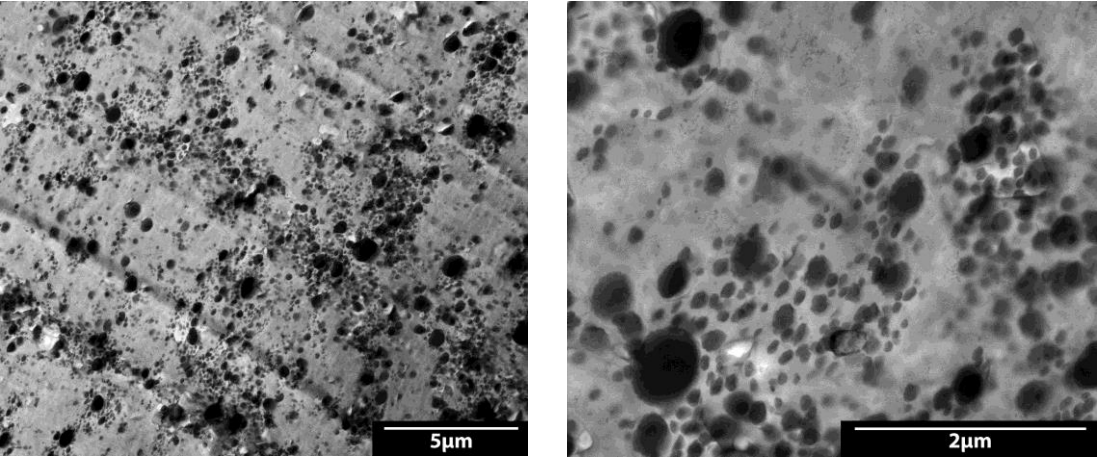
Através de análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) é possível estudar a distribuição e formato da fase dispersa das composições e correlacioná-las com algumas propriedades mecânicas dos materiais. Adicionalmente, as imagens obtidas por MET ainda auxiliam a visualização do grau de esfoliação do silicato lamelar e sua localização nos nanocompósitos poliméricos. A Figura 4.9, Figura 4.10 e Figura 4.11 apresentam, respectivamente, as micrografias da blenda PA6/ABS e das blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA preparadas por diferentes sequências de mistura.

Através da análise da Figura 4.9 é possível verificar que a blenda PA6/ABS apresenta morfologia grosseira, constituída por grandes domínios de ABS altamente heterogêneos. Em geral, tal comportamento é observado em blendas sem compatibilizantes que, na maioria das vezes, apresentam morfologia instável e baixas propriedades mecânicas [7].

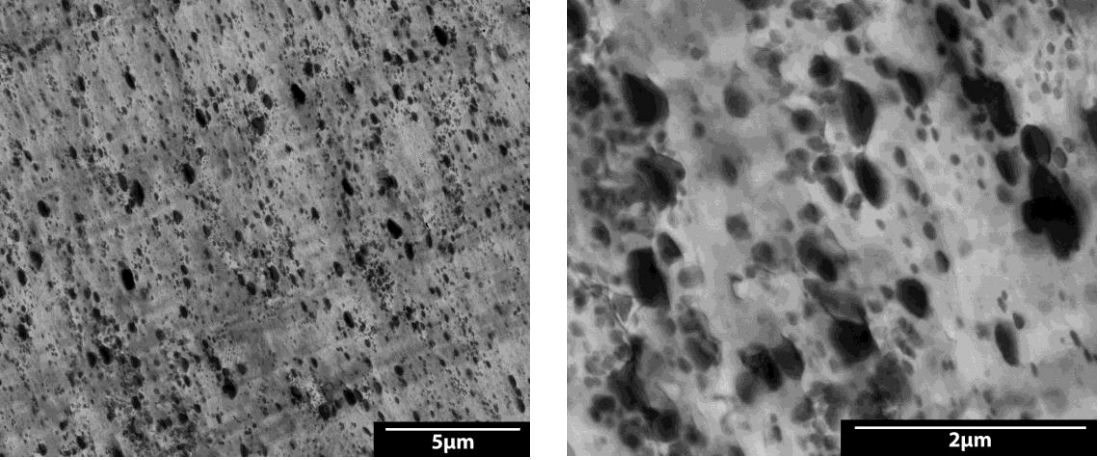


(PA6/ABS)

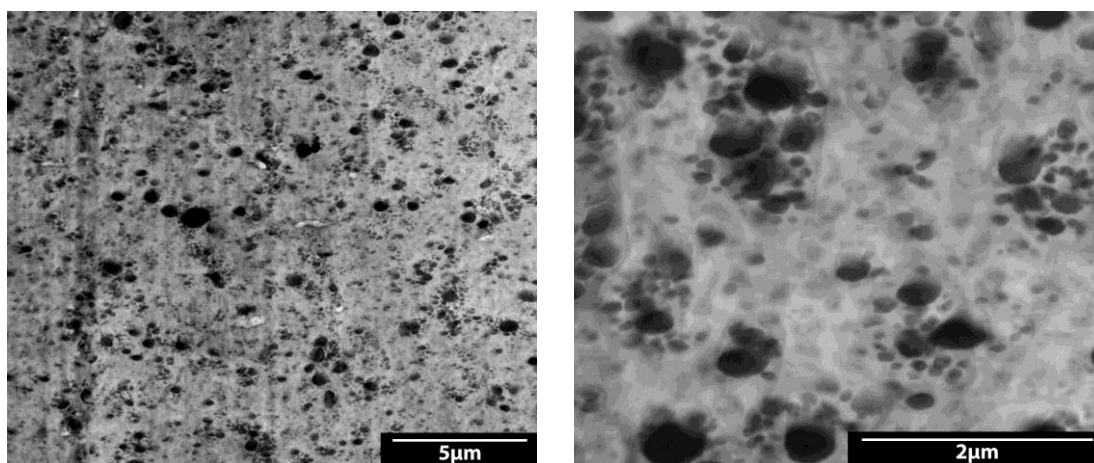
Figura 4.9 Micrografia de MET para a blenda PA6/ABS.



(a) (ABS/SANMA) + PA6

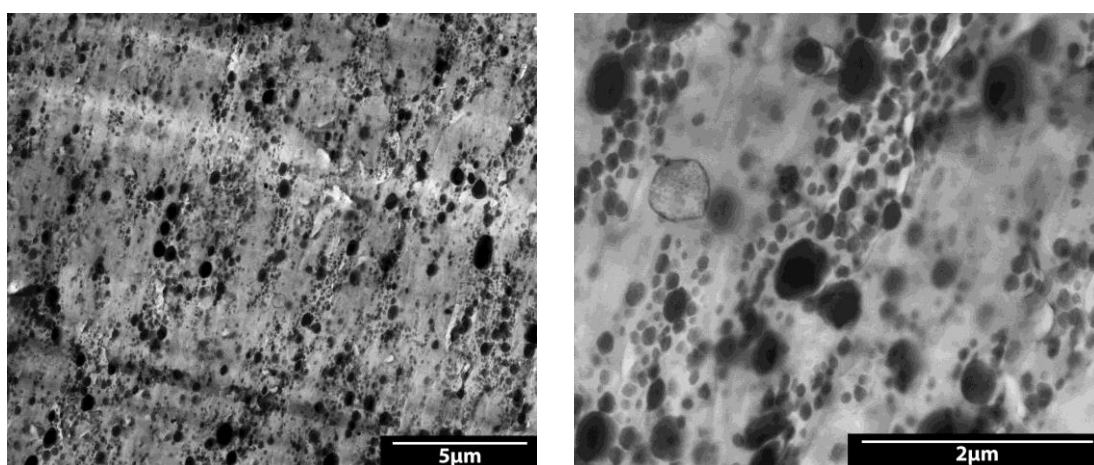


(b) (PA6/ABS/SANMA)

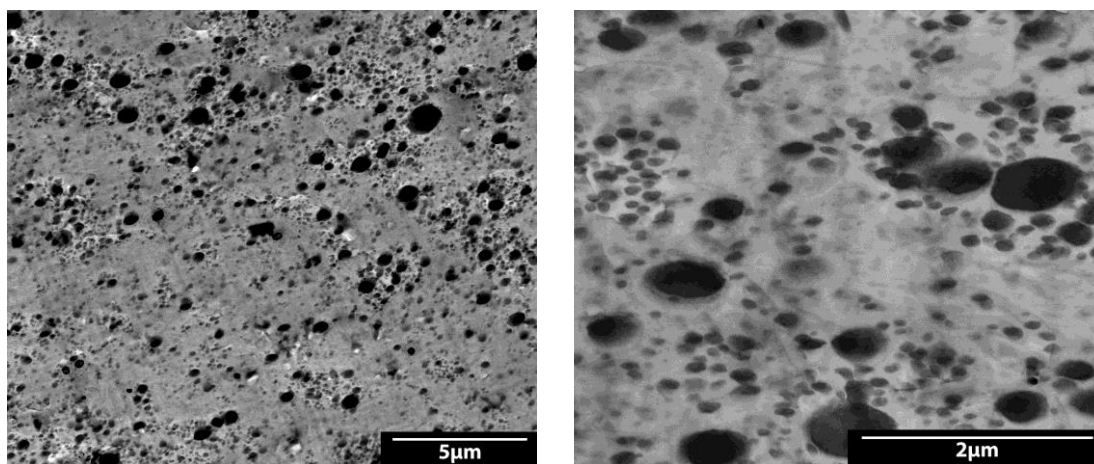


(c) (PA6/SANMA) + ABS

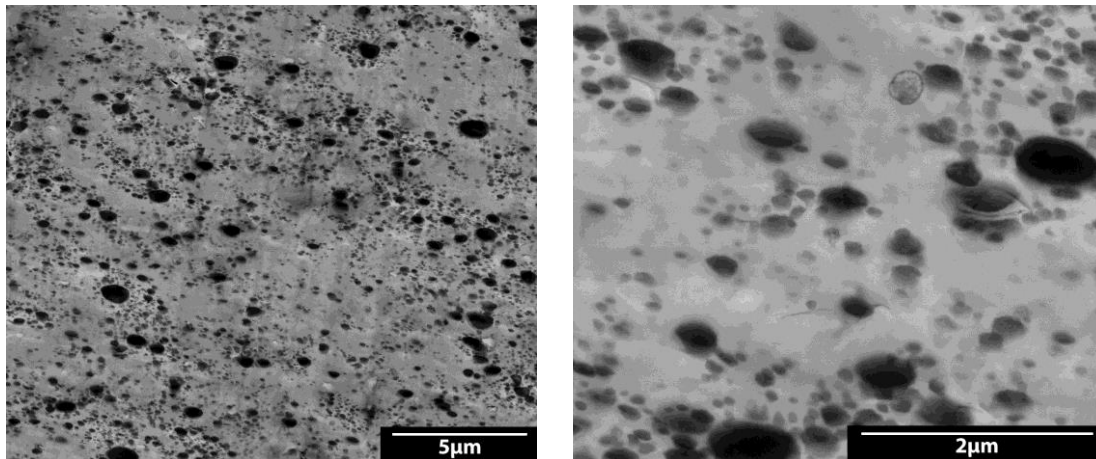
Figura 4.10 Micrografias de MET para as blends compatibilizadas com SANMA



(a) (ABS/MMA-MA) + PA6



(b) (PA6/ABS/MMA-MA)



(c) (PA6/MMA-MA) + ABS

Figura 4.11 Micrografias de MET para as blendas compatibilizadas com MMA-MA

Segundo Hale et al. [66], a incorporação de agentes compatibilizantes é capaz de fortalecer a interface entre os domínios, reduzir a tensão interfacial e evitar a coalescência da fase dispersa, estabilizando a morfologia. Em uma análise simplificada, aparentemente ambos os compatibilizantes possuem efeito similar na morfologia de blenda PA6/ABS. Conforme mostra a Figura 4.10 e Figura 4.11, a incorporação de 5% de copolímero reativo é capaz de refinar significativamente a morfologia das blendas compatibilizadas uma vez que os domínios de butadieno parecem estar menores, bem mais distribuídos e dispersos quando comparados aos da amostra PA6/ABS. Adicionalmente, é possível verificar que a sequência de mistura possui pouco efeito na morfologia das blendas tanto contendo SANMA quanto MMA-MA pois, de forma contrária à blenda PA6/ABS, todas as composições contendo copolímeros reativos possuem tendência à co-continuidade, apresentando morfologias muito semelhantes entre si.

A Figura 4.12 e Figura 4.13 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura. As setas indicam a localização da OMMT na amostra.

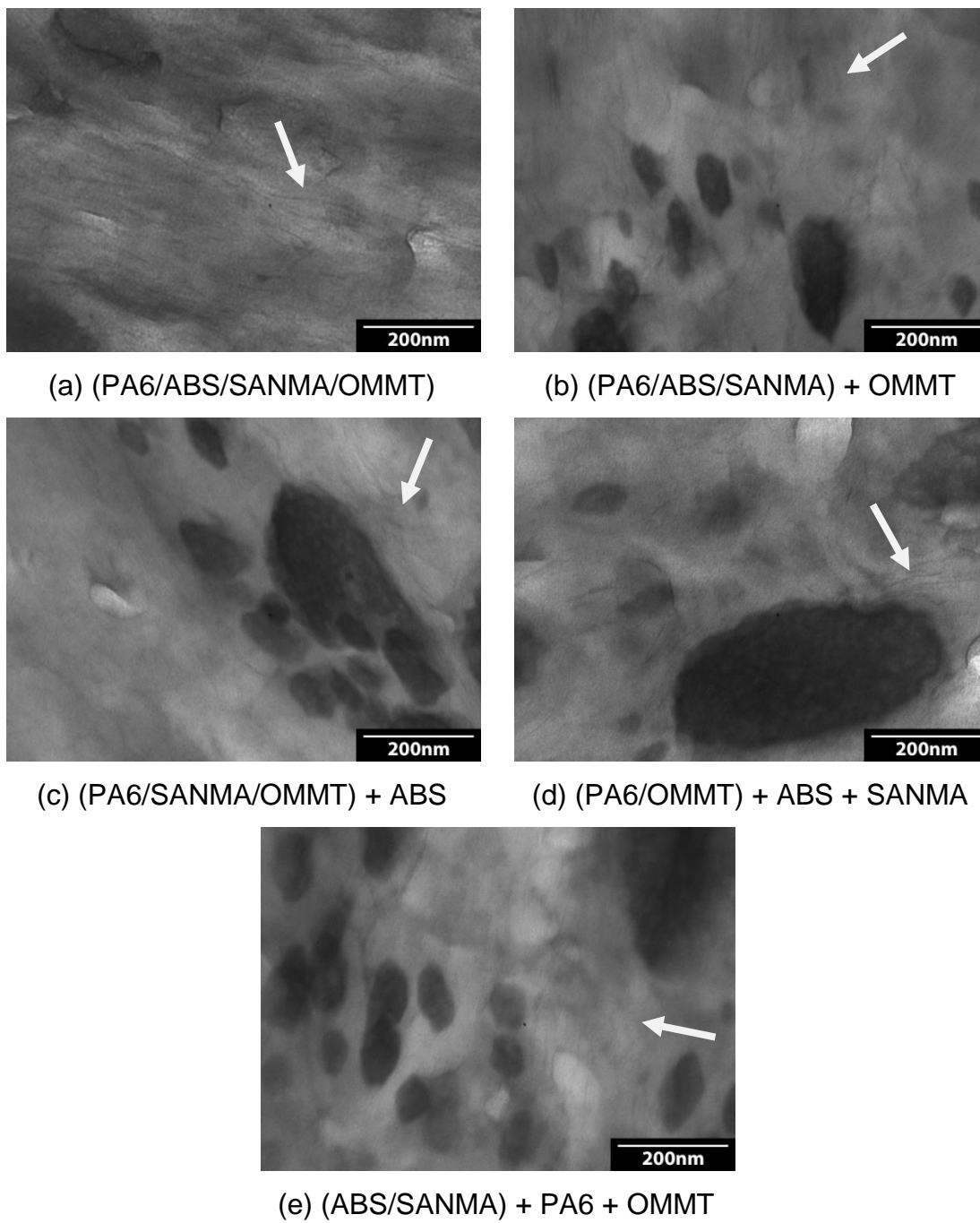


Figura 4.12 Micrografias de MET para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA

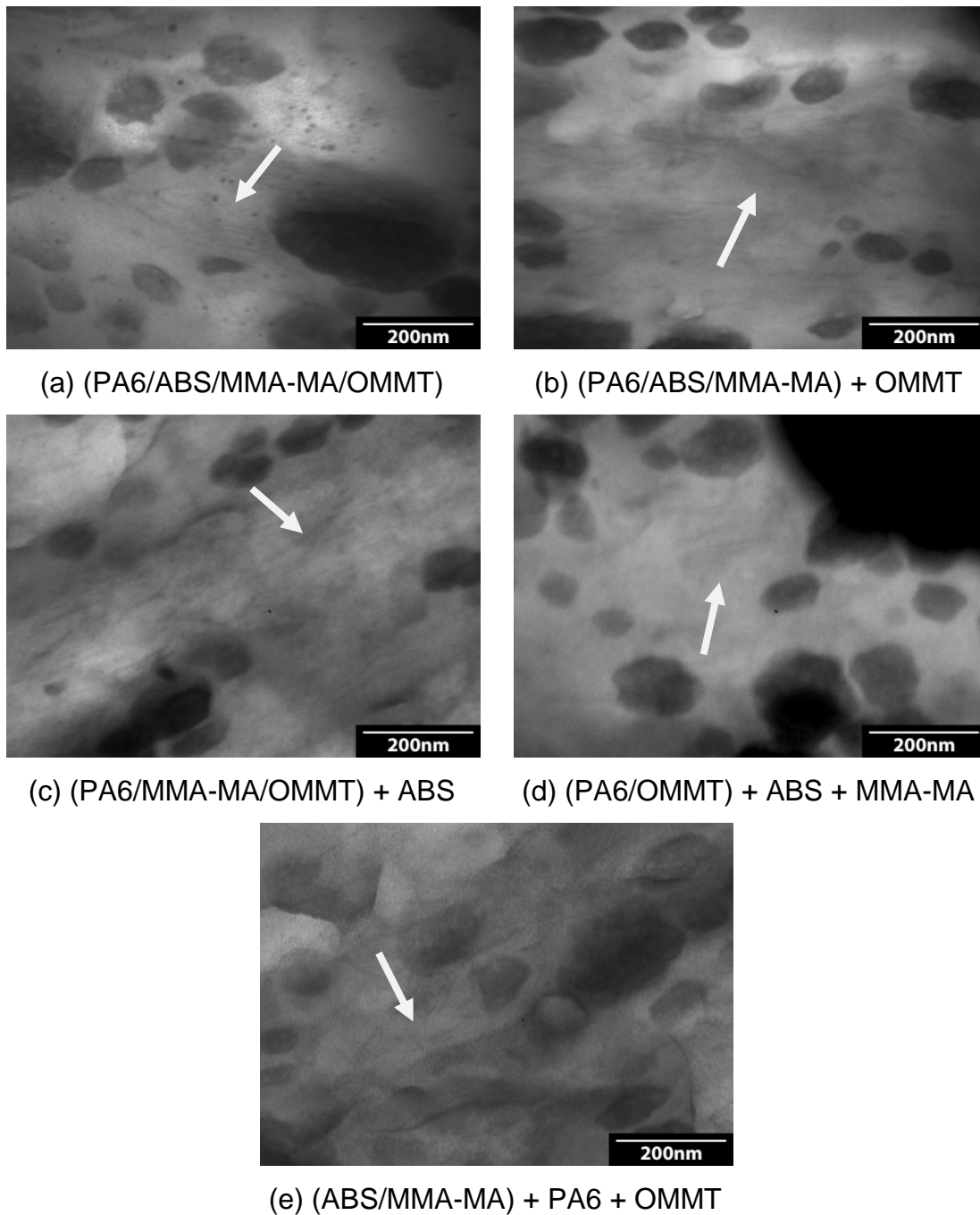


Figura 4.13 Micrografias de MET para os nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA

Através da Figura 4.12 e Figura 4.13 é possível observar que para todos os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA existe um alto grau de esfoliação do silicato lamelar, sendo que a ausência de tactóides nas micrografias corroboram os resultados obtidos nos ensaios de DRX e reologia

de placas paralelas. Segundo Li et al. [43], em teoria existe uma preferência da argila residir na poliamida devido à alta afinidade da mistura PA6/OMMT; no entanto, de forma análoga ao observado para as blendas compatibilizadas, verifica-se uma dificuldade na distinção entre a PA6 e ABS, não sendo possível afirmar a existência ou não de uma localização preferencial da argila; e muito menos se a sequência de mistura dos nanocompósitos é capaz de dispersar seletivamente a mesma em uma fase ou na outra. Tendo isso em vista, as imagens obtidas por MET apenas revelam que o silicato lamelar está completamente esfoliado e homogeneamente disperso ao longo de todo o material, porém não fornecem indícios sobre sua localização.

4.5 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) é capaz de extrair informações sobre relaxações moleculares associadas a rearranjos de cadeias poliméricas, correlacionando-as com algumas características macroscópicas como, por exemplo, propriedades mecânicas. De modo geral, os resultados da análise são obtidos através do monitoramento da resposta do material submetido à tensão ou deformação mecânica oscilatória senoidal de baixa amplitude [67]. Dessa forma, o DMA pode ser utilizado para determinar transições que, devido à sensibilidade da técnica, seriam impossíveis de serem detectadas por calorimetria exploratória diferencial.

A Figura 4.14 mostra as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para os componentes puros, blenda PA6/ABS, blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos. Os picos em $\tan \delta$ definem as temperaturas de transição dos materiais, as quais estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Temperaturas de transições vítreas e transições secundárias dos componentes puros, blenda PA6/ABS, blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	PA6		ABS	
	T_{β} [°C]	$T_{g_{PA6}}$ [°C]	$T_{g_{PB}}$ [°C]	$T_{g_{SAN}}$ [°C]
PA6	-59	60	-	-
ABS	-	-	-83	115
(PA6/ABS)	-	57	-	112
(PA6/ABS/SANMA)	-	60	-	113
(PA6/ABS/MMA-MA)	-	59	-	113
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	-	60	-	111
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	-	60	-	110

T_{β} : Temperatura de relaxação referente à transição β da PA6

$T_{g_{PA6}}$: Temperatura de transição vítrea da PA6

$T_{g_{PB}}$: Temperatura de transição vítrea da fase polibutadieno (PB)

$T_{g_{SAN}}$: Temperatura de transição vítrea da fase estireno-acrilonitrila (SAN)

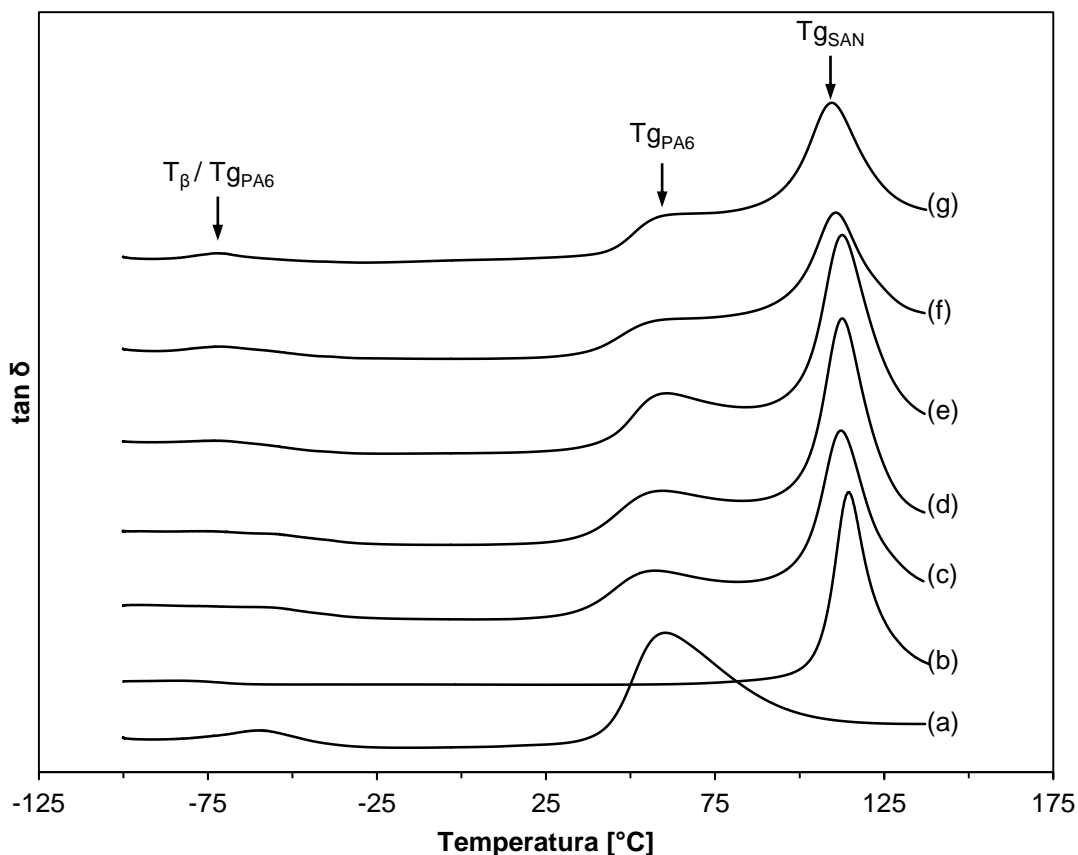


Figura 4.14 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) PA6; (b) ABS; (c) (PA6/ABS) (d) (PA6/ABS/SANMA); (e) (PA6/ABS/MMA-MA); (f) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (g) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT).

Através da Figura 4.14 é possível verificar que a PA6 exibe duas transições em aproximadamente -59 e 60°C . A primeira está relacionada com a relaxação β atribuída à mobilidade resultante da atração entre o H e os grupos C=O de cadeias adjacentes. O segundo pico corresponde à própria transição vítrea (T_g) da PA6, referenciada na literatura como relaxação α [68]. Por sua vez, o ABS exibe dois picos em aproximadamente -80 e 115°C referentes às transições vítreas das fases PB e SAN, respectivamente [9]. Vale ressaltar que para todas as amostras baseadas em blendas PA6/ABS é impossível distinguir os valores de T_{β} e $T_{g_{PB}}$, uma vez que existe a sobreposição dos picos devido à proximidade das respectivas temperaturas.

De forma geral as blendas e os nanocompósitos possuem valores de T_g em torno das temperaturas obtidas para os constituintes puros, indicando que o sistema é imiscível para todas as composições estudadas. Adicionalmente, os dados apresentados na Tabela 4.5 sugerem que tanto a incorporação de copolímero reativo quanto de argila não interfere na mobilidade da fase amorfa, uma vez que todos os valores de T_g obtidos são muito semelhantes entre si.

A Tabela 4.6 exhibe os valores de temperaturas de transição vítrea e transições secundárias para as blendas PA6/ABS, compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura. Comparativos entre as curvas de $\tan \delta$ em função de temperatura para essas amostras podem ser visualizados nas Figura 4.15 e Figura 4.16.

Tabela 4.6 Temperaturas de transições vítreas e transições secundárias para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.

Amostra	PA6		ABS	
	T_β [°C]	$T_{g_{PA6}}$ [°C]	$T_{g_{PB}}$ [°C]	$T_{g_{SAN}}$ [°C]
SANMA				
(PA6/ABS/SANMA)	-	60	-	113
(PA6/SANMA) + ABS	-	59	-	111
(ABS/SANMA) + PA6	-	60	-	113
MMA-MA				
(PA6/ABS/MMA-MA)	-	59	-	113
(PA6/MMA-MA) + ABS	-	58	-	113
(ABS/MMA-MA) + PA6	-	60	-	111

T_β : Temperatura de relaxação referente à transição β da PA6

$T_{g_{PA6}}$: Temperatura de transição vítrea da PA6

$T_{g_{PB}}$: Temperatura de transição vítrea da fase polibutadieno (PB)

$T_{g_{SAN}}$: Temperatura de transição vítrea da fase estireno-acrilonitrila (SAN)

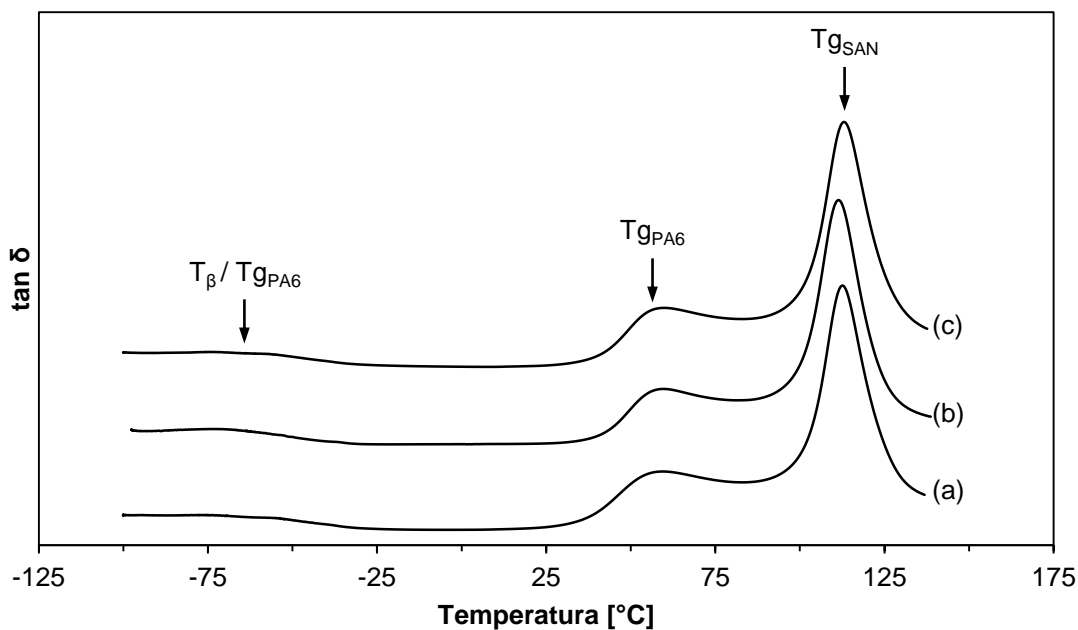


Figura 4.15 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/SANMA); (b) (PA6/SANMA) + ABS; (c) (ABS/SANMA) + PA6.

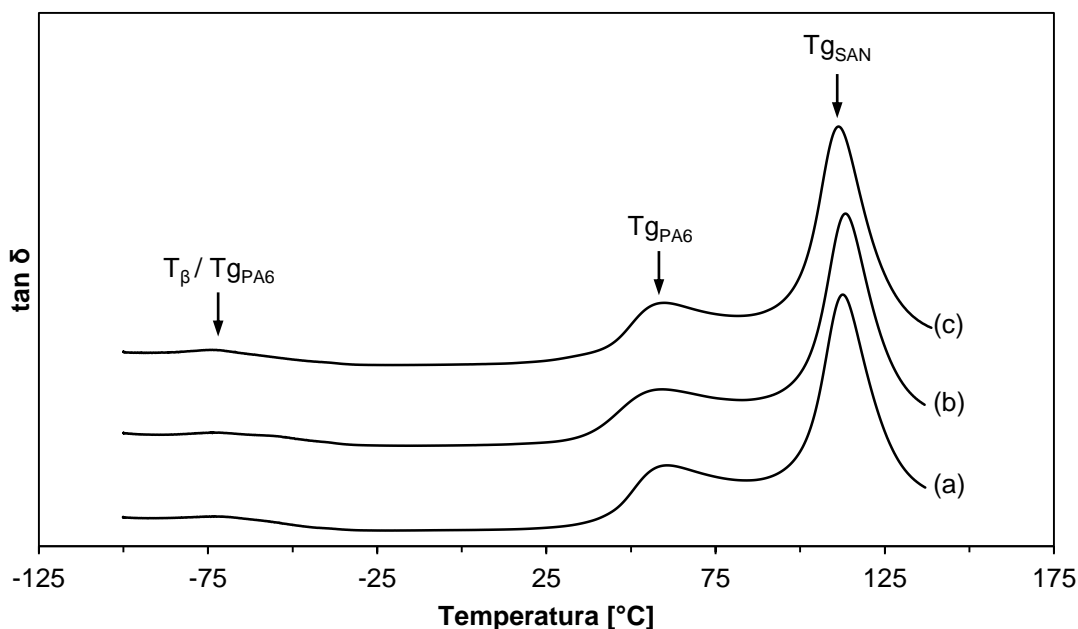


Figura 4.16 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA); (b) (PA6/MMA-MA) + ABS; (c) (ABS/MMA-MA) + PA6.

Através dos dados apresentados na Tabela 4.6, é possível verificar que a sequência de mistura aparentemente não possui efeito nenhum nas temperaturas de transição vítrea das blendas compatibilizadas com SANMA e com MMA-MA. Verifica-se também que todas as curvas de $\tan \delta$ das blendas compatibilizadas apresentadas nas Figura 4.15 e Figura 4.16 possuem padrão praticamente idêntico, corroborando a hipótese de que, para esse sistema, a mobilidade da fase amorfa não está correlacionada com a sequência de mistura dos componentes e nem com o tipo de copolímero reativo empregado.

As curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para as diferentes sequências de mistura dos nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA podem ser observadas nas Figura 4.17 e Figura 4.18, respectivamente. As temperaturas de transições vítreas e transições secundárias para essas amostras estão apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Temperaturas de transições vítreas e transições secundárias para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes seqüências de mistura.

Amostra	PA6		ABS	
	T_{β} [°C]	$T_{g_{PA6}}$ [°C]	$T_{g_{PB}}$ [°C]	$T_{g_{SAN}}$ [°C]
SANMA				
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	-	60	-	111
(PA6/ABS/SANMA) + OMMT	-	60	-	110
(PA6/SANMA/OMMT) + ABS	-	58	-	110
(PA6/OMMT) + ABS + SANMA	-	59	-	111
(ABS/SANMA) + PA6 + OMMT	-	58	-	110
MMA-MA				
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	-	59	-	110
(PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT	-	59	-	113
(PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS	-	59	-	112
(PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA	-	58	-	111
(ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT	-	60	-	109

T_{β} : Temperatura de relaxação referente à transição β da PA6

$T_{g_{PA6}}$: Temperatura de transição vítrea da PA6

$T_{g_{PB}}$: Temperatura de transição vítrea da fase polibutadieno (PB)

$T_{g_{SAN}}$: Temperatura de transição vítrea da fase estireno-acrilonitrila (SAN)

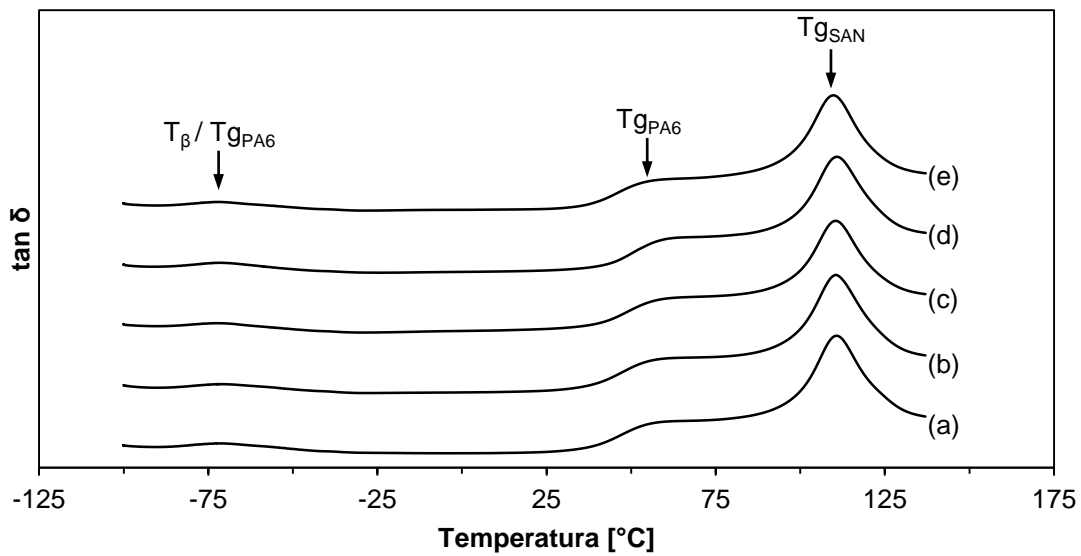


Figura 4.17 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (b) (PA6/ABS/SANMA) + OMMT; (c) (PA6/SANMA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + SANMA; (e) (ABS/SANMA) + PA6 + OMMT).

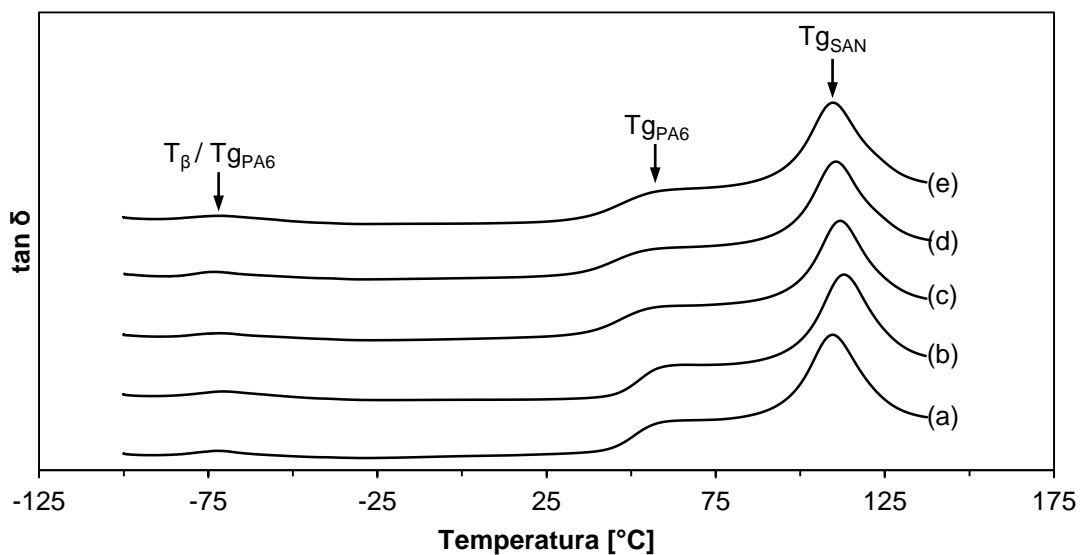


Figura 4.18 Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura Curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT); (b) (PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT; (c) (PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA; (e) (ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT.

De forma análoga às blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA, as curvas de $\tan \delta$ referentes aos nanocompósitos apresentadas nas Figura 4.17 e Figura 4.18 são praticamente idênticas entre si. Tal comportamento mais uma vez indica que a sequência de mistura não está relacionada de nenhuma forma com as temperaturas de transições das composições estudadas.

4.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

O comportamento térmico durante a cristalização e fusão das blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos foi avaliado por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para todas as composições, a temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de cristalização (ΔH_c) foram obtidas durante o ciclo de resfriamento. Por sua vez, a temperatura de fusão (T_M) e entalpia de fusão (ΔH_M) foram obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento, enquanto o grau de cristalinidade (X_c) foi calculado com o auxílio da Equação 4.2.

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_M}{\Delta H_M^0(PA6)} \times \frac{1}{w_{PA6}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Onde, ΔH_M corresponde à entalpia de fusão obtida durante o segundo ciclo de aquecimento; $\Delta H_M^0(PA6) = 190,8 \text{ J/g}$ é a entalpia de fusão da PA6 100% cristalina [69] e w_{PA6} representa a fração em massa da PA6 na amostra.

A Tabela 4.8 fornece as características de fusão e cristalização dos componentes puros, da blenda PA6/ABS, das blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos. As curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para essas amostras podem ser visualizadas na Figura 4.19.

Tabela 4.8 Parâmetros de cristalização e fusão dos componentes puros, blenda PA6/ABS, blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	Resfriamento		2° Aquecimento				X _c [%]
	T _c	ΔH _c	T _{M1}	T _{M2}	T _{M3}	ΔH _M	
	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	
PA6	188	70	-	215	222	67	35
PA6/ABS	188	39	-	216	222	37	32
(PA6/ABS/SANMA)	186	38	-	214	222	33	31
(PA6/ABS/MMA-MA)	185	37	207	214	220	32	29
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	184	35	205	212	219	28	26
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	186	32	206	212	219	28	27

T_{M1}: Temperatura do primeiro pico de fusão

T_{M2}: Temperatura do segundo pico de fusão

T_{M3}: Temperatura do terceiro pico de fusão

T_c: Temperatura do pico de cristalização

ΔH_M: Variação da entalpia de fusão

ΔH_c: Variação da entalpia de cristalização

X_c: Grau de cristalinidade

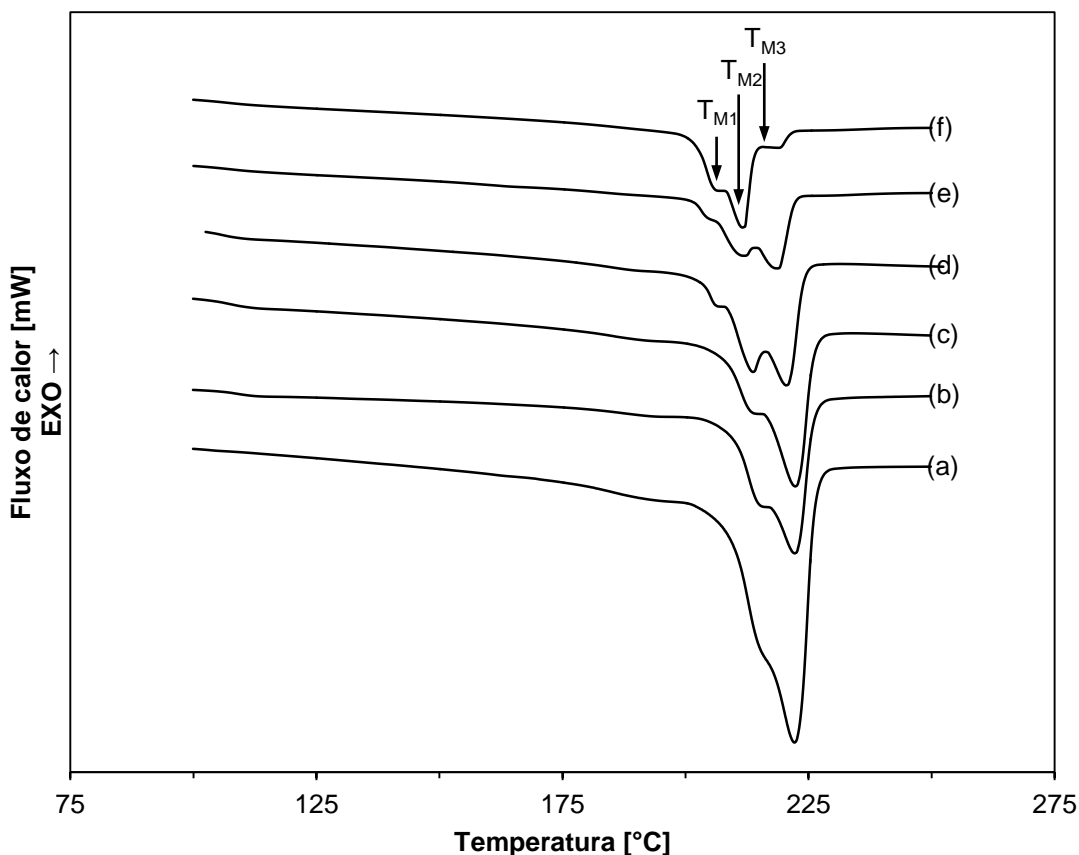


Figura 4.19 Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) PA6; (b) PA6/ABS; (c) (PA6/ABS/SANMA); (d) (PA6/ABS/MMA-MA); (e) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (f) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT).

Observa-se na Tabela 4.8 que a temperatura de cristalização (T_C) e o grau de cristalinidade (X_C) da PA6 sofreram uma pequena redução devido à adição do ABS quando comparados com a PA6 pura. Esse comportamento foi anteriormente observado por Bhardwj et al. [70] que estudou sistemas PA6/ABS em várias composições. Aparentemente, a redução dos valores de T_C e X_C estão intimamente ligadas ao impedimento do processo de cristalização homogêneo da PA6 devido à presença do ABS na blenda. Embora não tenha afetado a temperatura de fusão T_{M3} , a adição de ABS à PA6 é responsável pela intensificação do pico em $T_{M2} = 216^\circ\text{C}$. A presença de dois picos de fusão provavelmente está relacionada ao polimorfismo da PA6, manifestado na

coexistência de duas formas cristalinas: α e γ , as quais possuem temperaturas de fusão de 220°C e 212°C, respectivamente [71].

Com a introdução do SANMA na blenda, observa-se uma pequena redução nos valores de T_C e X_C quando comparados com os valores obtidos para a mistura PA6/ABS; isto sugere que a presença do copolímero reativo dificulta a cristalização da poliamida favorecendo a formação de cristais menores e menos estáveis termicamente. Semelhantemente ao SANMA, a incorporação do copolímero MMA-MA é capaz de alterar significativamente o comportamento durante a cristalização e fusão da mistura PA6/ABS. No entanto, é possível verificar uma diferença bastante significativa ao comparar as curvas de DSC das duas blendas compatibilizadas. De forma contrária à mistura compatibilizada com SANMA, o termograma da amostra (PA6/ABS/MMA-MA) exibe um ombro em $T_{M1} = 207^\circ\text{C}$, que possivelmente está associado a uma fase cristalina α menos estável. Segundo Chiu et al. [72], em alguns casos esse ombro não é tão evidente devido a sobreposição com o pico referente à fase γ , que no caso específico, se mostra muito mais pronunciado devido a presença do MMA-MA.

Verifica-se ainda na Figura 4.19 que a incorporação da OMMT favorece a ocorrência da fase γ em ambos os nanocompósitos. Esse comportamento é observado através do surgimento do pico endotérmico em $T_{M2} = 212^\circ\text{C}$ para a curva da amostra (PA6/ABS/SANMA/OMMT) e ainda, de forma mais evidente, para o nanocompósito compatibilizado com MMA-MA, no qual a fase γ se sobrepõe à fase α . Resultados similares foram anteriormente reportados por Agrawal et al. [73] em seu estudo sobre nanocompósitos baseados em polímero/argila a partir de blendas com matriz PA6. Adicionalmente, para ambos os nanocompósitos é possível verificar que a T_C e o X_C são menores do que os valores obtidos para as respectivas blendas compatibilizadas, indicando uma influência negativa da argila no processo de cristalização. De acordo com Chiu et al. [72], a interação entre a argila organofílica e a PA6 reduz a mobilidade molecular e, por consequência, a cristalinidade final do material.

A Tabela 4.9 fornece as características de cristalização e fusão da PA6 nas blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas a partir de diferentes sequências de mistura. Os comparativos das curvas de

DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento das mesmas podem ser visualizados na Figura 4.20 e Figura 4.21, respectivamente.

Tabela 4.9 Parâmetros de cristalização e fusão das blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.

Amostra	Resfriamento		2° Aquecimento				X _c [%]
	T _c	ΔH _c	T _{M1}	T _{M2}	T _{M3}	ΔH _M	
	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	
SANMA							
(PA6/ABS/SANMA)	186	38	-	214	222	34	31
(PA6/SANMA) + ABS	188	38	-	214	222	31	28
(ABS/SANMA) + PA6	187	38	-	214	221	35	32
MMA-MA							
(PA6/ABS/MMA-MA)	185	37	207	214	220	32	29
(PA6/MMA-MA) + ABS	186	34	-	215	222	31	28
(ABS/MMA-MA) + PA6	186	37	207	214	221	34	31

T_{F1}: Temperatura do primeiro pico de fusão

T_{F2}: Temperatura do segundo pico de fusão

T_{F3}: Temperatura do terceiro pico de fusão

T_c: Temperatura do pico de cristalização

ΔH_F: Variação da entalpia de fusão

ΔH_c: Variação da entalpia de cristalização

X_c: Grau de cristalinidade

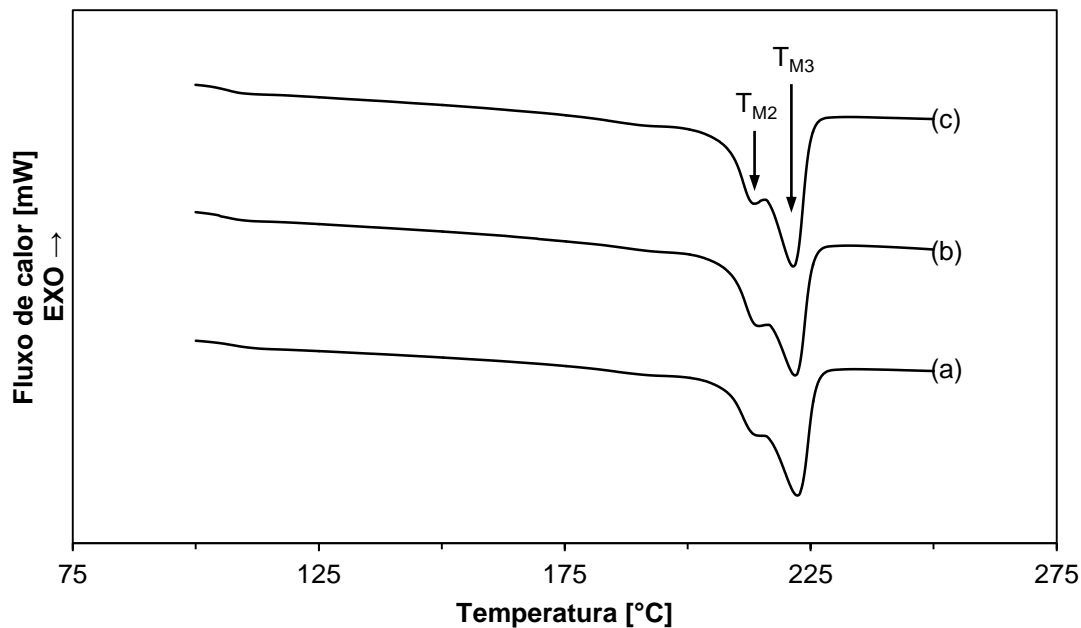


Figura 4.20 Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/SANMA); (b) (PA6/SANMA) + ABS; (c) (ABS/SANMA) + PA6.

Através da análise da Figura 4.20, é possível verificar que a sequência de mistura não afeta o padrão dos termogramas das blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA, uma vez que todas as sequências de mistura apresentam o pico em T_{M2} referente à fase γ . Além disso, não foram verificadas diferenças significativas nas temperaturas de transição e na intensidade dos picos de fusão das sequências analisadas. Segundo os dados expressos na Tabela 4.9, aparentemente a sequência de mistura dos componentes é capaz de afetar, mesmo que de forma não tão significativa, a cinética de cristalização do sistema. Uma hipótese para esse fato é baseada na localização do agente compatibilizante. Na amostra (ABS/SANMA) + PA6 é provável que a maior parte do copolímero esteja localizado na fase ABS, reduzindo assim sua influência negativa na cristalização da PA6. De forma contrária, na amostra (PA6/SANMA) + ABS, a tendência é o SANMA estar localizado na fase poliamida, o que dificultaria o processo de cristalização, resultando em um menor valor de X_C .

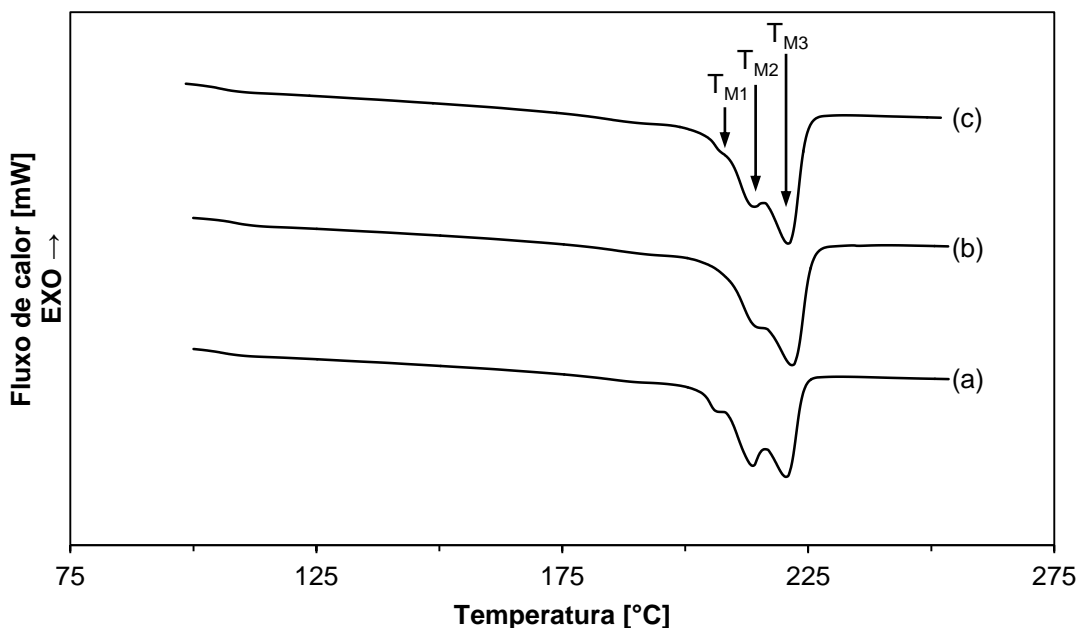


Figura 4.21 Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA); (b) (PA6/MMA-MA) + ABS; (c) (ABS/MMA-MA) + PA6.

Em contraste ao SANMA, é possível observar que a sequência de mistura dos componentes altera levemente o padrão das curvas de DSC (obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento) das blendas compatibilizadas com MMA-MA, como pode ser verificado na Figura 4.21. Os termogramas referentes às amostras (ABS/MMA-MA) + PA6 e (PA6/ABS/MMA-MA) apresentam um ombro em T_{M1} que, conforme citado anteriormente, deve estar associado à formação de uma fase cristalina α menos estável [72]. Por conseguinte, verifica-se que o formato e a intensidade do pico T_{M2} é diferente para cada amostra, sugerindo que o processo de cristalização bem como a proporção de fase α e fase γ pode ser afetada pela sequência de mistura dos componentes. Por fim, aparentemente o X_C segue o mesmo comportamento apresentado para as amostras compatibilizadas com SANMA, onde a suposta localização do copolímero na matriz é capaz de inibir, ou ao menos retardar, a cristalização da poliamida.

A Tabela 4.10 fornece os parâmetros de cristalização e fusão dos nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA preparados por

diferentes sequências de mistura. As Figura 4.22 e Figura 4.23 ilustram o comparativo das curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para os respectivos sistemas.

Tabela 4.10 Parâmetros de cristalização e fusão dos nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.

Amostra	Resfriamento		2° Aquecimento				X _c [%]
	T _c	ΔH _c	T _{M1}	T _{M2}	T _{M3}	ΔH _M	
	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	
SANMA							
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	184	35	205	212	219	28	26
(PA6/ABS/SANMA) + OMMT	184	28	205	212	219	22	21
(PA6/SANMA/OMMT) + ABS	185	34	-	212	219	28	27
(PA6/OMMT) + ABS + SANMA	185	32	-	212	219	25	24
(ABS/SANMA) + PA6 + OMMT	184	32	205	213	219	24	23
MMA-MA							
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	186	32	206	212	219	28	27
(PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT	186	30	208	212	220	21	20
(PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS	186	30	206	212	219	25	23
(PA6/OMMT) + ABS + MMA- MA	186	33	207	212	219	27	25
(ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT	185,43	33	207	212	219	24	23

T_{F1}: Temperatura do primeiro pico de fusão

T_{F2}: Temperatura do segundo pico de fusão

T_{F3}: Temperatura do terceiro pico de fusão

T_c: Temperatura do pico de cristalização

ΔH_F: Variação da entalpia de fusão

ΔH_c: Variação da entalpia de cristalização

X_c: Grau de cristalinidade

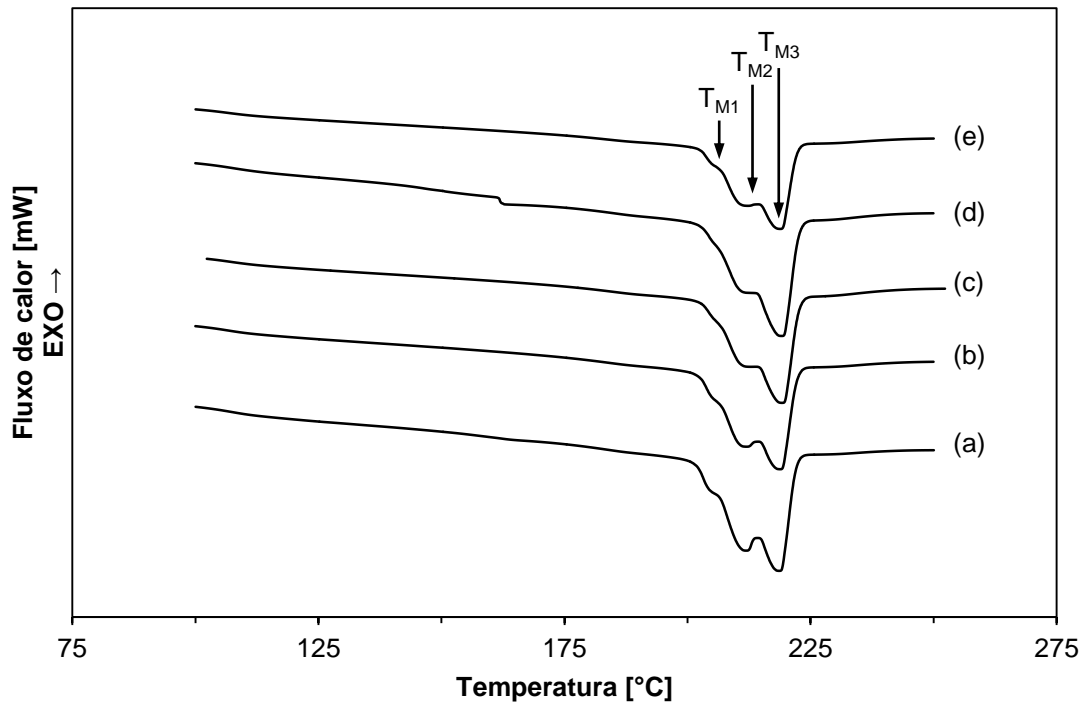


Figura 4.22 Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/SANMA/OMMT); (b) (PA6/ABS/SANMA) + OMMT; (c) (PA6/SANMA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + SANMA; (e) (ABS/SANMA) + PA6 + OMMT.

Através da Figura 4.22 é possível verificar que as diferentes sequências de mistura não afetam drasticamente os termogramas dos nanocompósitos compatibilizados com SANMA, uma vez que todas as curvas seguem aproximadamente o mesmo padrão, existindo apenas pequenas variações na proporção entre as fases α e γ representada pela intensidade dos picos em T_{M2} e T_{M3} . A diferença mais significativa entre os nanocompósitos se concentra no valor de X_C que aparenta ser relativamente sensível à sequência de mistura dos componentes.

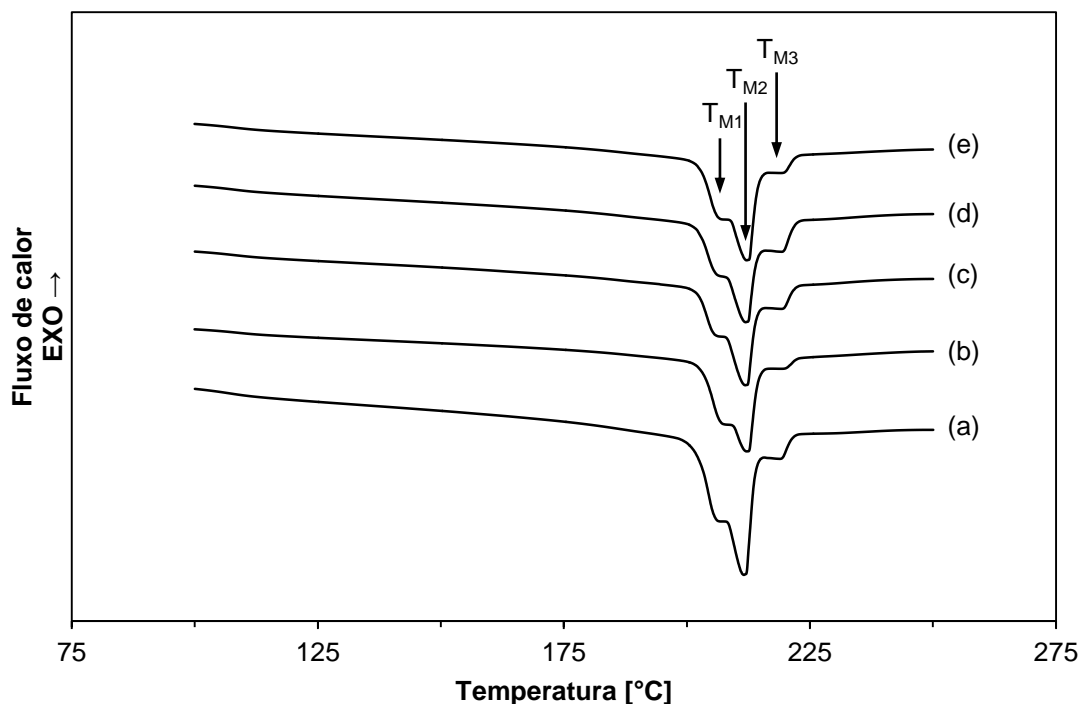


Figura 4.23 Curvas de DSC obtidas durante o segundo ciclo de aquecimento para: (a) (PA6/ABS/MMA-MA/OMMT); (b) (PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT; (c) (PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS; (d) (PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA; (e) (ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT.

De forma semelhante ao sistema contendo SANMA, a sequência de mistura possui pouco ou nenhum efeito no formato geral dos termogramas dos nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA, conforme mostra a Figura 4.23. Adicionalmente, os valores das temperaturas de transição são muito semelhantes para todas as amostras, sendo novamente o grau de cristalinidade o único parâmetro afetado.

4.7 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

O desempenho dos materiais poliméricos em temperaturas acima da ambiente pode ser avaliado através de ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT). A Tabela 4.11 apresenta os valores obtidos durante o ensaio de

temperatura de deflexão térmica (HDT) para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos.

Tabela 4.11 Valores de HDT obtidos para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	HDT [°C]
PA6	50 ± 2
ABS	75 ± 3
PA6/ABS	72 ± 3
(PA6/ABS/SANMA)	70 ± 2
(PA6/ABS/MMA-MA)	71 ± 1
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	80 ± 2
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	80 ± 2

Através dos dados apresentados na Tabela 4.11, é possível verificar que a adição do ABS aumenta a resistência termomecânica da PA6, uma vez que todas as amostras baseadas na mistura PA6/ABS apresentam valores de HDT muito superiores ao da poliamida pura. Por conseguinte, os resultados obtidos para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA são muito semelhantes aos da blenda PA6/ABS; tal comportamento sugere que tanto a presença quanto o tipo de copolímero reativo não possuem efeito significativo nessa propriedade. Por outro lado, a incorporação de OMMT aumentou significativamente a resistência termomecânica dos nanocompósitos, quando comparados os valores de HDT destes materiais com suas respectivas blendas. Segundo Paz et al. [3], tal aumento pode ser atribuído ao elevado grau de dispersão das camadas de silicato lamelar na matriz polimérica.

A Tabela 4.12 apresenta os valores de HDT para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA preparadas por diferentes sequências de mistura.

Tabela 4.12 Valores de HDT obtidos para as blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.

Amostra	HDT [°C]
SANMA	
(PA6/ABS/SANMA)	70 ± 2
(PA6/SANMA) + ABS	71 ± 2
(ABS/SANMA) + PA6	63 ± 0
MMA-MA	
(PA6/ABS/MMA-MA)	71 ± 1
(PA6/MMA-MA) + ABS	70 ± 1
(ABS/MMA-MA) + PA6	62 ± 1

Os dados apresentados na Tabela 4.12 fornecem fortes indícios de que a sequência de mistura afeta diretamente os valores de HDT das blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA. Para ambos os agentes compatibilizantes a amostra (ABS/Compatibilizante) + PA6 apresentou temperatura de deflexão térmica muito inferior às observadas para as outras sequências de mistura. Uma teoria para explicar tal fenômeno é novamente baseada na dispersão seletiva do compatibilizante. Espera-se que nas amostras (ABS/Compatibilizante) + PA6 a maior parte do copolímero reativo esteja no ABS que, conforme descrito anteriormente, é justamente a fase que fornece resistência termomecânica ao sistema. Nesse caso a presença de uma parcela excessiva de copolímero reativo no ABS pode estar atuando de forma negativa na estabilidade termomecânica dessa fase, sendo a principal responsável pela redução dos valores de HDT observada.

Os valores de HDT para os nanocompósitos baseados em blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA preparados por diferentes sequências de mistura pode ser visualizado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 Valores de HDT obtidos para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.

Amostra	HDT [°C]
SANMA	
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	80 ± 2
(PA6/ABS/SANMA) + OMMT	79 ± 2
(PA6/SANMA/OMMT) + ABS	78 ± 0
(PA6/OMMT) + ABS + SANMA	80 ± 1
(ABS/SANMA) + PA6 + OMMT	81 ± 1
MMA-MA	
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	80 ± 2
(PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT	80 ± 2
(PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS	76 ± 2
(PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA	80 ± 2
(ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT	79 ± 2

Em contraste com as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA, através dos dados da Tabela 4.13 é possível verificar que a sequência de mistura possui pouca ou nenhuma influência na resistência termomecânica dos nanocompósitos, uma vez que todos os valores de HDT obtidos são semelhantes entre si.

4.8 Resistência ao impacto izod com entalhe

A Tabela 4.14 apresenta os resultados obtidos através do ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos.

Tabela 4.14 Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe obtidos para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas (PA6/ABS/Copolímero) e seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	Resistência ao impacto Izod [J/m]
PA6	40 ± 3
ABS	368 ± 8
PA6/ABS	33 ± 3
(PA6/ABS/SANMA)	106 ± 4
(PA6/ABS/MMA-MA)	113 ± 4
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	73 ± 5
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	42 ± 3

Verifica-se que embora o ABS apresente alta tenacidade devido à presença de uma fase borrachosa em sua estrutura, a simples mistura PA6/ABS resulta em valores de resistência ao impacto menores do que os da poliamida pura. Esse resultado é mais do que esperado devido à incompatibilidade entre os componentes [38]. Por conseguinte, é possível observar que a incorporação de SANMA e MMA-MA proporciona um aumento significativo na resistência ao impacto das blendas PA6/ABS, indicando a eficácia desses copolímeros na compatibilização do sistema. O incremento na tenacidade das blendas compatibilizadas está intimamente ligado com a morfologia observada através dos ensaios de MET. A adição do compatibilizante é capaz de aumentar a adesão interfacial e concomitantemente refinar a morfologia através da supressão da coalescência da fase dispersa via estabilização estérica [74]. Segundo Majumdar et al. [75], a redução do diâmetro de partícula médio da fase borrachosa é capaz de aumentar significativamente a tenacidade do material desde que não exceda um limite mínimo crítico (~ 0.2µm). Portanto, o incremento da adesão interfacial aliado ao refino da morfologia resultante da incorporação de SANMA e MMA-MA se tornam os principais responsáveis pelo aumento da resistência ao impacto das blendas compatibilizadas quando comparadas com a PA6/ABS.

Observa-se também na Tabela 4.14 que a incorporação de OMMT reduz a tenacidade dos nanocompósitos quando comparados com suas respectivas blendas ternárias; isto ocorre devido ao efeito de reforço do silicato lamelar na

matriz polimérica [3]. Porém, mesmo após a incorporação da argila, a resistência ao impacto de ambos os nanocompósitos continuam superiores aos valores obtidos para a blenda PA6/ABS, sugerindo a possibilidade de controle do balanço entre rigidez/tenacidade.

Os valores de resistência ao impacto das blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA preparadas por diferentes sequências de mistura estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe obtidos para as blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.

Amostra	Resistência ao impacto Izod [J/m]
SANMA	
(PA6/ABS/SANMA)	106 ± 4
(PA6/SANMA) + ABS	92 ± 6
(ABS/SANMA) + PA6	115 ± 5
MMA-MA	
(PA6/ABS/MMA-MA)	113 ± 4
(PA6/MMA-MA) + ABS	93 ± 3
(ABS/MMA-MA) + PA6	117 ± 3

De forma análoga aos resultados de HDT, pode-se observar na Tabela 4.15 que a sequência de mistura é capaz de influenciar os resultados de resistência ao impacto das blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA. Vale ressaltar aqui um fato curioso: para ambos os copolímeros reativos, a amostra (ABS/Copolímero) + PA6 que possui pior desempenho termomecânico apresenta boa resistência ao impacto. O inverso também pode ser observado, onde a amostra (PA6/Copolímero) + ABS que apresentou o menor valor de resistência ao impacto, apresenta bom valor de HDT. Por fim, a amostra (PA6/ABS/Copolímero) apresenta bom valor de resistência ao impacto e bom valor de HDT. Esse fenômeno sugere que, ao menos em alguns sistemas, diferentes sequências de mistura podem induzir a localização do copolímero reativo em uma fase ou outra favorecendo ou deteriorando propriedades específicas. No caso do sistema estudado, a presença do compatibilizante no

ABS afeta negativamente os valores de HDT e, de forma similar, a presença do compatibilizante na PA6 deteriora a tenacidade das blendas compatibilizadas.

A Tabela 4.16 mostra os dados de resistência ao impacto Izod com entalhe obtidos para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados a partir de diferentes sequências de mistura.

Tabela 4.16 Valores de resistência ao impacto Izod com entalhe obtidos para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.

Amostra	Resistência ao impacto Izod [J/m]
SANMA	
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	73 ± 5
(PA6/ABS/SANMA) + OMMT	87 ± 7
(PA6/SANMA/OMMT) + ABS	52 ± 7
(PA6/OMMT) + ABS + SANMA	52 ± 7
(ABS/SANMA) + PA6 + OMMT	50 ± 3
MMA-MA	
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	43 ± 3
(PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT	44 ± 7
(PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS	48 ± 4
(PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA	48 ± 6
(ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT	41 ± 4

É possível observar que para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA a sequência de mistura possui forte efeito na tenacidade do material, com destaque para as misturas (PA6/ABS/SANMA/OMMT) e (PA6/SANMA/OMMT) + ABS que apresentaram valores de resistência ao impacto muito superiores às demais, provavelmente resultado de uma compatibilização mais efetiva. Por outro lado, para os nanocompósitos compatibilizados com o MMA-MA, a sequência de mistura aparenta não possuir efeito significativo na tenacidade dos nanocompósitos compatibilizados, uma vez que estes materiais possuem valores de resistência ao impacto muito semelhantes entre si. Ao contrário do desejado inicialmente, a discrepância entre o comportamento sob impacto dos nanocompósitos compatibilizados com

SANMA e MMA-MA indica que, ao menos para sistemas com muitos componentes, é difícil inferir uma relação geral entre sequência de mistura e propriedades finais do material. Provavelmente tal dificuldade decorre da existência de diversos mecanismos de interação ocorrendo simultaneamente, tornando a tarefa de correlacioná-los muito complexa.

4.9 Ensaio de tração uniaxial

A Tabela 4.17 mostra as propriedades mecânicas sob tração uniaxial para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA preparadas por uma única etapa de extrusão e seus respectivos nanocompósitos.

Tabela 4.17 Propriedades mecânicas sob tração para os componentes puros, para a blenda PA6/ABS, para as blendas (PA6/ABS/Compatibilizante) e seus respectivos nanocompósitos.

Amostra	σ_E [MPa]	ϵ_E [%]	E [GPa]	σ_R [MPa]	ϵ_R [%]
PA6	77 ± 2	4 ± 0	3,1 ± 0,1	55 ± 3	53 ± 4
ABS	37 ± 1	3 ± 0	2,0 ± 0,1	31 ± 1	31 ± 4
PA6/ABS	54 ± 0	4 ± 0	2,7 ± 0,0	50 ± 0	9 ± 0
(PA6/ABS/SANMA)	55 ± 1	3 ± 0	2,8 ± 0,0	47 ± 0	112 ± 18
(PA6/ABS/MMA-MA)	56 ± 1	3 ± 0	2,8 ± 0,1	51 ± 3	131 ± 12
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	66 ± 1	3 ± 0	4,1 ± 0,1	39 ± 3	24 ± 3
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	66 ± 1	3 ± 0	4,1 ± 0,1	20 ± 9	10 ± 3

σ_E : Tensão no escoamento

ϵ_E : Deformação no escoamento

E: Módulo de elasticidade

σ_R : Tensão na ruptura

ϵ_R : Deformação na ruptura

A presença de 40% de ABS na blenda binária reduz a tensão de escoamento (σ_E), módulo de elasticidade (E), tensão na ruptura (σ_R) e, principalmente, a deformação na ruptura (ϵ_R), quando comparamos com a PA6

pura. Uma vez que o ABS possui menores valores de tensão no escoamento e na ruptura, módulo de elasticidade e deformação na ruptura que a PA6 pura, tal comportamento é de certa forma esperado; no entanto, a drástica redução no alongamento na ruptura da blenda PA6/ABS em relação aos componentes puros revela a alta incompatibilidade do sistema. Observa-se na Tabela 4.17 que a incorporação do SANMA e MMA-MA resulta em um significativo aumento no alongamento na ruptura, indicando a eficiência de ambos os copolímeros reativos na compatibilização do sistema, conforme já verificado também nos ensaios de resistência ao impacto Izod. Analisando os resultados obtidos para os nanocompósitos, verifica-se que a presença de OMMT resulta em um aumento da tensão de escoamento e módulo de elasticidade. Por outro lado, uma redução bastante significativa no alongamento na ruptura é observada para estes materiais em relação às respectivas blendas compatibilizadas. O efeito de reforço bem como a redução da tenacidade do material está relacionado com a restrição da mobilidade molecular devido à adsorção das cadeias à superfície do silicato lamelar [42], obtida pelo grau de esfoliação da argila observado pelas micrografias de MET.

As propriedades mecânicas das blendas PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas a partir de diferentes sequências de mistura podem ser visualizadas na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 Propriedades mecânicas sob tração para a blenda PA6/ABS, para as blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e preparadas por diferentes sequências de mistura.

Amostra	σ_E [MPa]	ϵ_E [%]	E [GPa]	σ_R [MPa]	ϵ_R [%]
SANMA					
(PA6/ABS/SANMA)	55 ± 1	3 ± 0	2,8 ± 0,0	47 ± 0	118 ± 18
(PA6/SANMA) + ABS	55 ± 0	3 ± 0	2,8 ± 0,1	46 ± 1	46 ± 7
(ABS/SANMA) + PA6	55 ± 0	3 ± 0	2,8 ± 0,1	50 ± 3	140 ± 13
MMA-MA					
(PA6/ABS/MMA-MA)	56 ± 1	3 ± 0	2,8 ± 0,1	51 ± 3	131 ± 12
(PA6/MMA-MA) + ABS	55 ± 0	3 ± 0	2,9 ± 0,2	47 ± 1	67 ± 14
(ABS/MMA-MA) + PA6	56 ± 1	3 ± 0	2,8 ± 0,0	50 ± 2	141 ± 9

σ_E : Tensão no escoamento

ϵ_E : Deformação no escoamento

E: Módulo de elasticidade

σ_R : Tensão na ruptura

ϵ_R : Deformação na ruptura

Através dos dados apresentados na Tabela 4.18, é possível verificar que as diferentes sequências de mistura possuem efeito significativo apenas na deformação na ruptura das blendas compatibilizadas com SANMA e MMA-MA, uma vez que as outras propriedades se mantêm aproximadamente constantes para todas as amostras.

Neste ponto vale ressaltar que um importante fato é observado. A amostra que apresenta maior deformação na ruptura apresenta boa resistência ao impacto e menor valor de HDT. Felizmente o inverso também ocorre, isto é, a amostra que apresenta menor deformação na ruptura, possui menor resistência ao impacto e elevado HDT. Esse fato corrobora a hipótese de que diferentes sequências de mistura, ao menos para as blendas estudadas, podem induzir a localização preferencial do copolímero reativo favorecendo ou deteriorando propriedades específicas. No caso dos sistemas estudados, aparentemente a pré mistura (ABS/Compatibilizante) favorece a tenacidade e deteriora a resistência termomecânica refletidas nos valores de resistência ao impacto/deformação na ruptura sob tração e HDT, respectivamente. De forma contrária, a pré mistura (PA6/Compatibilizante) deteriora a tenacidade e favorece

a resistência termomecânica das blendas compatibilizadas. Por fim, amostra preparada em uma única etapa de extrusão aparentemente se localiza em um estágio intermediário, apresentando boa tenacidade e boa resistência termomecânica. A principal hipótese para o comportamento equilibrado das amostras (PA6/ABS/Compatibilizante) também é baseada na localização do copolímero reativo, uma vez a que o mesmo deve estar alocado na interface, e não em uma fase específica, dessa forma, não afetando negativamente nenhuma propriedade.

Tabela 4.19 Propriedades mecânicas sob tração para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA e MMA-MA e preparados por diferentes sequências de mistura.

Amostra	σ_E [MPa]	ϵ_E [%]	E [GPa]	σ_R [MPa]	ϵ_R [%]
SANMA					
(PA6/ABS/SANMA/OMMT)	66 ± 1	3 ± 0	4,1 ± 0,1	39 ± 3	24 ± 3
(PA6/ABS/SANMA) + OMMT	68 ± 0	1 ± 0	4,2 ± 0,1	34 ± 7	10 ± 1
(PA6/SANMA/OMMT) + ABS	69 ± 1	3 ± 0	4,2 ± 0,1	27 ± 2	14 ± 4
(PA6/OMMT) + ABS + SANMA	68 ± 1	3 ± 0	4,3 ± 0,0	33 ± 1	17 ± 3
(ABS/SANMA) + PA6 + OMMT	69 ± 0	3 ± 0	4,3 ± 0,0	29 ± 3	16 ± 4
MMA-MA					
(PA6/ABS/MMA-MA/OMMT)	67 ± 1	3 ± 0	4,1 ± 0,1	20 ± 9	10 ± 3
(PA6/ABS/MMA-MA) + OMMT	66 ± 0	3 ± 0	4,1 ± 0,1	57 ± 3	6 ± 1
(PA6/MMA-MA/OMMT) + ABS	67 ± 1	3 ± 0	4,1 ± 0,1	55 ± 2	9 ± 0
(PA6/OMMT) + ABS + MMA-MA	67 ± 0	3 ± 0	4,1 ± 0,0	61 ± 1	5 ± 1
(ABS/MMA-MA) + PA6 + OMMT	67 ± 1	3 ± 0	4,2 ± 0,5	15 ± 2	14 ± 1

A Tabela 4.19 mostra as propriedades mecânicas sob tração para os nanocompósitos obtidos a partir de diferentes sequências de mistura e compatibilizados com os copolímeros SANMA e MMA-MA. De forma contrária as blendas poliméricas compatibilizadas, a sequência de mistura aparenta possuir pouco efeito sobre as propriedades mecânicas sob tração para os nanocompósitos compatibilizados. A discrepância entre os dados não se mostra significativa e tampouco os mesmo exibem um padrão detectável reafirmando a

dificuldade de correlacionar a sequência de mistura com as propriedades finais de sistemas mais complexos contendo muitos componentes.

4.10 Rigidez versus tenacidade

O balanço entre rigidez e tenacidade pode ser resumido em gráficos de módulo de elasticidade em função da resistência ao impacto. A Figura 4.24 e Figura 4.25 exibem tais propriedades para os sistemas compatibilizados com SANMA e MMA-MA respectivamente.

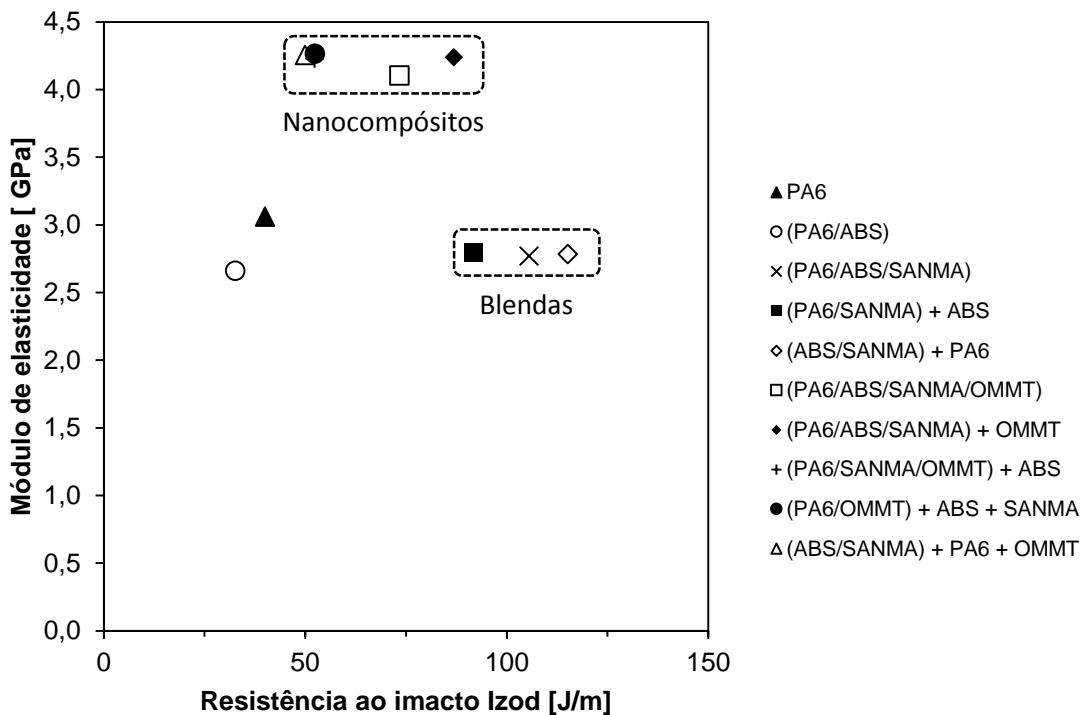


Figura 4.24 Módulo de elástico em função da resistência ao impacto Izod para os sistemas compatibilizados com SANMA

Conforme citado anteriormente, através da Figura 4.24 é possível verificar que a incorporação de OMMT aumenta significativamente o módulo de elasticidade dos nanocompósitos quando comparados às blendas ternárias. Adicionalmente é possível verificar que a sequência de mistura não influencia a

rigidez tanto dos nanocompósitos quando das blendas, porém afeta levemente a resistência ao impacto de ambos os grupos de amostras. Novamente destaca-se a composição (PA6/ABS/SANMA) + OMMT que possui elevada rigidez aliada a valores de resistência ao impacto comparáveis às obtidas para as blendas compatibilizadas.

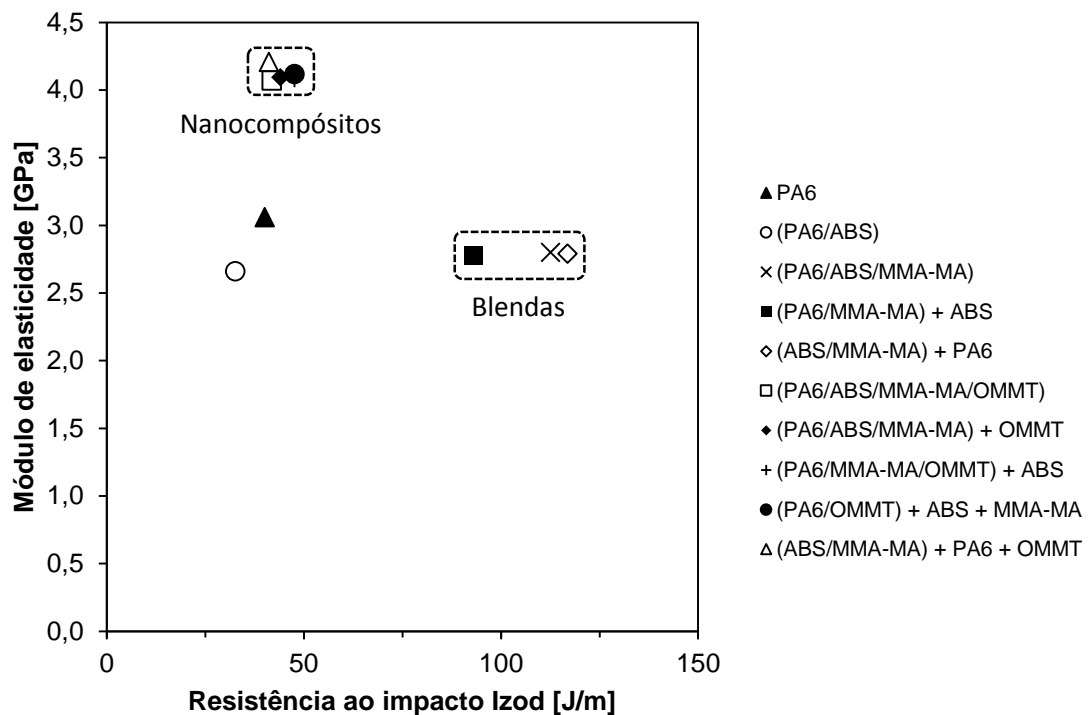


Figura 4.25 Módulo de elasticidade em função da resistência ao impacto Izod para os sistemas compatibilizados com MMA-MA

De forma similar aos sistemas compatibilizados com SANMA, através da Figura 4.25 é possível verificar que a incorporação de nanoargila também aumenta significativamente a rigidez dos nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA quando comparados com suas respectivas blendas ternárias. No entanto, de forma contrária ao esperado, a sequência de mistura não possui influência nem o módulo de elasticidade e nem a resistência ao impacto dos nanocompósitos, fato esse evidenciado pela superposição dos pontos referentes a esse grupo de composições. Adicionalmente é possível observar que, de forma análoga às blendas compatibilizadas com SANMA, os diferentes protocolos de

mistura também afetam a resistência ao impacto das blendas compatibilizadas com MMA-MA que, felizmente, seguem um padrão detectável conforme discutido anteriormente.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas blendas baseadas em PA6/ABS compatibilizadas com SANMA e MMA-MA e seus respectivos nanocompósitos. Foi analisada a influência da incorporação de nanoargila, dos diferentes agentes de compatibilização e da sequência de mistura dos componentes nas propriedades mecânicas, térmicas, termomecânicas, reológicas e morfológicas dos materiais.

Evidências de reações químicas entre a PA6 e os copolímeros reativos foram observadas por reometria de torque. Tais reações de enxertia provavelmente ocorrem entre o MA dos copolímeros com os grupos finais da poliamida.

Ensaio de DRX indicam que todos os nanocompósitos apresentaram estrutura esfoliada, provavelmente decorrente da boa interação entre PA6/OMMT. Adicionalmente, ensaios reológicos também fornecem fortes indícios da esfoliação do silicato lamelar longo de todo o material bem como da interação dos componentes evidenciada pelo aumento nos valores de viscosidade dos nanocompósitos quando comparados com os obtidos para as respectivas blendas compatibilizadas.

As micrografias de MET das blendas mostram que a presença dos copolímeros reativos possui grande influência na morfologia das blendas compatibilizadas. A blenda PA6/ABS apresenta domínios ABS grosseiros e irregulares, indicando a imiscibilidade e total incompatibilidade desse sistema. No entanto, tanto as blendas compatibilizadas com SANMA quanto com MMA-MA apresentam tendência à co-continuidade e redução do tamanho de partícula da fase borrachosa quando comparado com a blenda binária. Através das micrografias não foram observadas diferenças significativas na morfologia devido às diferentes sequências de mistura nem devido ao tipo de agente compatibilizante utilizado. Adicionalmente, as micrografias obtidas para os nanocompósitos reafirmam o alto grau de esfoliação da argila no material, corroborando os resultados obtidos por DRX e reologia de placas paralelas a baixas taxas de cisalhamento.

Análises de DMA indicam que o tipo de compatibilizante, a presença de nanoargila ou as diferentes sequências de mistura dos componentes aparentemente não afetam a mobilidade da fase amorfa das blendas e nanocompósitos poliméricos, uma vez que as temperaturas de transição vítreas são muito semelhantes para todas as composições estudadas.

As análises de DSC mostraram que tanto o grau de cristalinidade quanto a temperatura de cristalização sofrem uma pequena redução devido à incorporação de agente compatibilizante no sistema e uma redução adicional quando a nanoargila é adicionada. Tal comportamento decorre do efeito negativo na cristalização homogênea da PA6 devido à presença de outros componentes. Verificou-se também que a incorporação de OMMT favorece a formação da fase γ da PA6, sendo essa menos estável termicamente do que a fase α predominante.

Ensaio de HDT revelam que a simples incorporação dos copolímeros SANMA e MMA-MA não afeta significativamente a estabilidade termomecânica das blendas compatibilizadas quando comparada com a PA6/ABS. No entanto, observa-se que a sequência de mistura possui forte influência nos valores de HDT das blendas compatibilizadas. Para ambos os copolímeros reativos a sequência (ABS/Copolímero) + PA6 apresentou HDT muito inferior do que as outras amostras, fornecendo indícios que a localização preferencial do compatibilizante na fase ABS pode deteriorar as propriedades termomecânicas das blendas compatibilizadas. Conforme esperado, a adição de OMMT aumentou significativamente o HDT de todos os nanocompósitos, não sendo observadas diferenças significativas entre as diferentes sequências de mistura.

Para as blendas poliméricas, tanto a resistência ao impacto quanto a deformação na ruptura sofreram aumentos significativos devido à incorporação de copolímero reativo no sistema, quando comparados com a blenda binária. Ainda é possível verificar que, para ambos os compatibilizantes, a amostra (PA6/Copolímero) + ABS apresentou valores de resistência ao impacto e deformação na ruptura inferiores aos obtidos para as outras blendas compatibilizadas. De forma análoga aos resultados de HDT, tal comportamento

sugere que a localização preferencial do compatibilizante na fase PA6 é capaz de deteriorar a tenacidade final da blenda.

Conforme esperado, a incorporação de OMMT aumenta significativamente o módulo de elasticidade dos nanocompósitos, porém reduz a tenacidade, refletida nos baixos valores de resistência ao impacto e alongamento na ruptura quando comparados com suas respectivas blendas. Ainda é possível verificar que, para os nanocompósitos compatibilizados com SANMA, a sequência de mistura afeta significativamente as propriedades mecânicas, com destaque para as amostras (PA6/ABS/SANMA/OMMT) e (PA6/ABS/SANMA) + OMMT que apresentaram valores de resistência ao impacto muito superiores quando comparadas com as outras composições. Por sua vez, as diferentes sequências de mistura parecem não afetar os nanocompósitos compatibilizados com MMA-MA. Adicionalmente, para todos os nanocompósitos, os resultados do ensaio de tração uniaxial são muito similares entre si. Portanto, de forma contrária ao esperado, aparentemente não existe nenhum padrão detectável entre a sequência de mistura e as propriedades finais dos nanocompósitos, possivelmente devido ao grande número de interações que ocorrem simultaneamente em sistemas mais complexos.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar o efeito das condições de processamento para o sistema estudado.

Preparar blendas poliméricas com diferentes teores de compatibilizante.

Utilizar outros copolímeros reativos para a compatibilização de blendas PA6/ABS e avaliar se as diferentes sequências de mistura afetam as propriedades finais da mesma forma que verificado no trabalho em questão

Estudar os efeitos das diferentes sequências de mistura para outros sistemas.

Averiguar a existência de reações químicas paralelas entre o ABS e SANMA evidenciadas pela análise de reometria de torque.

Variar o teor de argila das amostras para obtenção do melhor balanço entre tenacidade/rigidez.

7 REFERÊNCIAS

- [1] HUSSAIN, F. et al. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. **Journal of Composite Materials**, v. 40, n. 17, p. 1511-1575, 2006.
- [2] TRINDADE, T.; ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- [3] PAZ, R. A. et al. Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Organofílica: Efeito do Peso Molecular da Matriz na Estrutura e Propriedades Mecânicas e Termomecânicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 341-347, 2008.
- [4] YOO, Y.; PAUL, D. R. Effect of organoclay structure on morphology and properties of nanocomposites based on an amorphous polyamide. **Polymer**, v. 49, p. 3795-3804, 2008.
- [5] ARAÚJO, E. M.; HAGE JR., E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 1: Comportamento Reológico e Propriedades Mecânicas das Blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 205-211, 2003.
- [6] OLIVEIRA, A. D.; LAROCCHA, N. M.; PESSAN, L. A. Efeito da Sequência de Mistura nas Propriedades de Blendas PA6/ABS Compatibilizadas com o Copolímero SMA. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 1, p. 27-33, 2011.
- [7] ARAÚJO, E. M.; HAGE JR., E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 2: Comportamento Termomecânico e Morfológico das Blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 22-30, 2004.

- [8] SINGH, H.; GUPTA, N. K. Evolution of properties in ABS/PA6 blends compatibilized by fixed weight ratio SAGMA copolymer. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 1365-1377, 2011.
- [9] AS'HABI, L. et al. Structural analysis of multicomponent nanoclay-containing polymer blends through simple model systems. **Polymer**, v. 49, p. 2119-2126, 2008.
- [10] AS'HABI, L. et al. Morphological, rheological and thermal studies in melt processed compatibilized PA6/ABS/clay nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, p. 197-205, 2011.
- [11] LAI, S. M.; LIAO, Y. C.; CHEN, T. W. Properties and Preparation of Compatibilized Nylon 6 Nanocomposites/ABS Blends Using Functionalized Metallocene Polyolefin Elastomer. I. Impact Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 1364-1371, 2006.
- [12] LAI, S. M.; LIAO, Y. C.; CHEN, T. W. The Preparation and Properties of Compatibilized Nylon 6/ABS Blends Using Functionalized Polybutadiene. Part I: Impact Properties. **Polymer Engineering and Science**, p. 1461-1470, 2005.
- [13] MARGOLIS, J. M. **Engineering Thermoplastics Properties and Applications**. 1a Edição. ed. Nova Yorque: Marcel Dekker INC., 1985.
- [14] CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros - Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. 3a Edição. ed. São Paulo: Artliber, 2010.
- [15] OLIVEIRA, A. D. **Dispersão Seletiva de Argila Montmorilonita em Blendas Poliméricas de PA6/ABS**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos. 2009.
- [16] SOUZA, M. A. **Obtenção de Nanocompósitos de Poliamida 6/Argila Nacional com Diferentes Agentes Compatibilizantes**. Dissertação

(Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos. 2005.

- [17] FERREIRA, L. A. S.; PESSAN, L. A.; HAGE JR., E. Comportamento Mecânico e Termo-Mecânico de Blendas Poliméricas PBT/ABS. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 67-72, 1997.
- [18] ARAUJO, E. M. **Tenacificação da poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos. 2001.
- [19] KIENZLE, S. Y. **Polymer Blends and Alloys**. Lancaster: Technomic Publishing Company Inc., 1988.
- [20] BARRA, G. et al. Blendas de Poliamida 6/Elastômero: Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 94-101, 2003.
- [21] PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR., A. Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 174-181, 2006.
- [22] UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology**. Munich: Hanser, 1989.
- [23] ROBESON, L. M. **Polymer Blends: A Comprehensive Review**. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2007.
- [24] CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5a Edição. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

- [25] JIANG, W.; AN, L.; JIANG, B. Brittle-tough transition in elastomer toughening thermoplastics: effects of the elastomer stiffness. **Polymer**, v. 42, p. 4777-4780, 2001.
- [26] HUANG, Y. et al. **Toughened Plastics I: Science and Engineering**. Washington: American Chemical Society, v. I, 1993.
- [27] MCCRUM, N. G.; BUCKLEY, C. P.; BUCKNALL, C. B. **Principles of Polymer Engineering**. 2a Edição. ed. Nova York: Oxford University Press Inc, 1997.
- [28] SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647-2657, 1995.
- [29] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence - A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1824-1833, Dezembro 1992.
- [30] ESTEVES, A. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.
- [31] VIDOTTI, S. E. **Preparação e Caracterização de Nanocompósitos de PET/Argila Organofílica**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). São Carlos. 2005.
- [32] RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, Maio 2003.
- [33] TANRATTANAKUL, V.; SUNGTHONG, N.; RAKSA, P. Rubber toughening of nylon 6 with epoxidized natural rubber. **Polymer Testing**, n. 27, p. 794-800, 2008.

- [34] BHATTACHARYYA, A.; MAITI, S.; MISRA, A. Mechanical Properties and Morphology of PA6/EVA Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 1593-1606, 2002.
- [35] CIMMINO, S. et al. Morphology-Properties Relationships in Binary Polyamide G/Rubber Blends: Influence of the Addition of a Functionalized Rubber. **Polymer Engineering and Science**, v. 24, n. 1, p. 48-56, 1984.
- [36] AOKI, Y.; WATANABE, M. Morphological, Thermal, and Rheological Properties of Nylon/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Alloys. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 13, p. 878-885, 1992.
- [37] KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends Part I. Effect of ABS type. **Polymer**, v. 41, p. 225-237, 2000.
- [38] JANG, S. P.; KIM, D. Thermal, Mechanical, and Diffusional Properties of Nylon 6/ABS Polymer Blends: Compatibilizer Effect. **Polymer Engineering and Science**, v. 40, n. 7, p. 1635-1642, 2000.
- [39] KIM, B. K.; LEE, Y. M. Physical Properties of ABS/SMA/nylon-6 Ternary Blends: Effect of Blending Sequence. **Polymer**, v. 34, n. 10, p. 2075-2080, 1993.
- [40] MOGHBELLI, E.; SUE, H.-J.; JAIN, S. Stabilization and control of phase morphology of PA/SAN blends via incorporation of exfoliated clay. **Polymer**, v. 51, p. 4231-4237, 2010.
- [41] TJONG, S. C.; BAO, S. P. Impact Fracture Toughness of Polyamide-6/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with a Maleated Styrene/Ethylene Butylene/Styrene Elastomer. **Journal of Polymer Science**, v. 43, p. 585-595, 2005.
- [42] OZKOC, G.; BAYRAM, G.; TIESNITSCH, J. Microcompounding of Organoclay-ABS/PA6 Blend-Based Nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 29, n. 4, p. 345-356, 2008.

- [43] LI, Y.; SHIMIZU, H. Co-continuous Polyamide 6 (PA6)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Nanocomposites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 710-715, 2005.
- [44] CHANG, H.-H.; WU, J.-S.; CHANG, F.-C. Reactive Compatibilization of ABS/Nylon 6,6 Blends: Effects of Reactive Group Concentration and Blending Sequence. **Journal of Polymer Research**, v. 1, n. 3, p. 235-245, 1994.
- [45] PASSADOR, F. R.; FILHO, A.; PESSAN, L. A. Caracterização Estrutural de Nanocompósitos de Blendas HDPE/LLDPE e OMMT Obtidos por Diferentes Sequências de Mistura. **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 357-363, 2012.
- [46] DASARI, A.; ZHEN YU, Z.; WING MAI, Y. Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 5986-5991, 2005.
- [47] BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; HAGE, E. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6/Acrilonitrila-EPDM-Estireno (AES) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico Reativo (MMA-MA). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 2, p. 102-108, 2002.
- [48] POLYFORM. Folha de dados da Poliamida 6 B300.
- [49] SABIC. Folha de dados do ABS Cicolac EX58.
- [50] SIGMA-ALDRICH. Folha de dados do MMA.
- [51] SIGMA-ALDRICH. Folha de dados do MA.
- [52] SIGMA-ALDRICH. Folha de dados do DMSO.
- [53] SIGMA-ALDRICH. Folha de dados do EA.
- [54] LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M.; SILVA, S. M. Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas. **Cerâmica**, v. 54, p. 303-308, 2008.

- [55] SOUTHERN CLAY PRODUCTS. Folha de dados da Cloisite 30B.
- [56] OLIVEIRA, A. D. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de blendas de PA6/AES compatibilizados com copolímero acrílico.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM/UFSCar). 2014.
- [57] TRIACCA, V. J. et al. Reactive compatibilization of blends of nylon 6 and ABS materials. **Polymer**, v. 32, n. 8, p. 1401-1413, 1991.
- [58] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D648-7.
- [59] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D638-10.
- [60] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D256-10.
- [61] LAROCCA, N. M.; HAGE JR., E.; PESSAN, L. A. Effect of Reactive Compatibilization on the Properties of Poly(butylene terephthalate)/Acrylonitrile–Ethylene–Propylene–Diene–Styrene Blends. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 1244-1259, 2005.
- [62] HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Effect of crosslinking reactions and order of mixing on properties of compatibilized PBT/ABS blends. **Polymer**, n. 40, p. 3665-3676, 1999.
- [63] MORGAN, A. B.; GILMAN, J. W. Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 87, p. 1329-1338, 2002.
- [64] MOJARRAD, A.; JAHANI, Y.; BARIKANI, M. Influence of Nanoclay on the Rheological Properties of Polyamide 6/Acrylonitrile Butadiene Styrene Nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 571-581, 2012.

- [65] CHOW, W. S.; ISHAK, A. M. Mechanical, morphological and rheological properties of polyamide 6/organomontmorillonite nanocomposites. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 1, n. 2, p. 77-83, 2007.
- [66] HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, v. 40, p. 365-377, 1999.
- [67] CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento Dinâmico-Mecânico E Relaxações Em Polímeros E Blendas Poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
- [68] KHANNA, Y. P. Overview of Transition Phenomenon in Nylon 6. **Macromolecules**, v. 25, p. 3296-3300, 1992.
- [69] KUSMONO, Z. A. et al. Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1023-1039, 2008.
- [70] BHARDWAJ, I. S. et al. Characterization of Multiphase Polymer System Nylon6/ABS blends. **Journal of Thermal Analysis**, v. 36, p. 2339-2347, 1990.
- [71] DEVAUX, E.; BOURBIGOT, S.; ACHARI, A. E. Crystallization Behavior of PA-6 Clay Nanocomposite Hybrid. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 2416-2423, 2002.
- [72] CHIU, F. C. et al. Investigation on the polyamide 6/organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener. **Polymer**, v. 46, p. 11600-11609, 2005.
- [73] PANKAJ, A.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. Desenvolvimento de Nanocompósitos a partir de Blendas com Matriz de PA6. **Polímeros**, v. 21, n. 5, p. 383-389, 2011.

- [74] KUDVA, R. A.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon 6/polyethylene blends. **Polymer**, v. 40, p. 6003-6021, 1999.
- [75] MAJUMDAR, B.; KESKKULA, H.; PAUL, D. R. Morphology of nylon 6/ABS blends compatibilized by a styrene/maleic anhydride copolymer. **Polymer**, v. 35, n. 15, p. 3164-3172, 1994.