

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

BLENDAS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E POLIAMIDA 66
MODIFICADAS COM SEPIOLITA

Fernanda Harumi Tanaka

São Carlos-SP

2018

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

BLENDAS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E POLIAMIDA 66
MODIFICADAS COM SEPIOLITA

Fernanda Harumi Tanaka

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

Orientador: Dr. Leonardo Bresciani Canto

Coorientador: Dr^a. Sandra Andrea Cruz

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos-SP

2018

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do ABC
(2015)

Bacharel em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal do ABC (2014)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Fernanda Harumi Tanaka, realizada em 02/03/2018:

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto
UFSCar

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar

Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho
USP

AGRADECIMENTOS

É gratificante chegar ao fim de um trabalho e poder ter pessoas a quem agradecer.

Primeiramente, agradeço de coração à minha família, que sempre me proporcionou todo o apoio, suporte e amor para que eu pudesse ter a liberdade de tomar as minhas próprias decisões. Obrigada ao meu pai, Wilson, às minhas tias, Matiko e Akiko, ao meu tio, Moacir, e ao ditian, por sempre olharem por mim com muito carinho. Em especial, agradeço à minha mãe, Alice, por tudo... pelo amor incondicional, por sempre saber o que dizer na hora certa, por ser meu maior exemplo de ser humano, mulher e profissional.

Ao meu companheiro de vida, melhor amigo e meu amor, Elton, sobretudo pelo carinho, pela paciência e por ser minha força nos momentos em que eu mesma sou incapaz de ser. A vida se torna mais fácil quando se tem ao lado um parceiro divertido e leve como você.

Aos professores Leonardo Canto e Sandra Cruz, pela orientação, confiança, incentivo e, principalmente, por dedicarem o tempo de vocês em minha formação. Sou muito grata a tudo que me ensinaram, e espero ter a oportunidade de aprender muito mais ainda com vocês.

Aos amigos mais antigos e íntimos, Laís, Carina, Aldrey (as minhas tchuchucas), André, Daniel (os mais bobos, que agora são adultos de sucesso), Liie, Óculos (não serei barriga de aluguel), Lucas e Ana (será que o Bruxo previu essa?). Obrigada por serem os melhores amigos que eu poderia ter! Pelos momentos de descontração, cumplicidade, empatia, apoio... e, claro, por acharem graça das mesmas besteiras que eu (que são muito engraçadas, de fato).

Aos amigos do laboratório, Paulinho, Mari, Germán, Gean, Luiza, Tali, Joice, Thomas, Lari, Lívia, Márcio, Victor, Vinícius. Obrigada pela amizade, companhia, pelos almoços, por todas as inúmeras discussões, contribuições, risadas, e ajudas.

Aos amigos que fiz em São Carlos, Akihiro, Leo, Wendel, Grace, Takinha (e suas galinhas), Shinta, Luma... Vocês tornaram minha vida em São Carlos muito melhor!

Aos amigos do laboratório M2PS, Marcella, Leo, Rodrigo, Chai, Guilherme, Bruno, João, e todos, que me ajudaram nas medidas de molhabilidade, e sempre me recebem com muito carinho.

Às amigas de grupo da UFABC, Lays e Flávia, pela amizade e por toda a contribuição na minha formação desde o meu período de IC.

Aos técnicos do laboratório, Osvaldo, Osvaldinho, Lourival e Fernando, por todo o auxílio na parte experimental! Muito obrigada por estarem sempre presentes no laboratório, e pelo apoio quando tudo parecia dar errado (ou seja, quase sempre). Graças a profissionais como vocês, nós, alunos, conseguimos desenvolver nosso trabalho e aprender um pouquinho com tudo o que vocês têm a nos ensinar.

Ao pessoal da secretaria do PPGCEM, Marcelo, Geraldo, Itame e Fernando, sempre prontamente dispostos a me ajudar no que fosse, com uma eficiência admirável.

Às empresas, Radici Plastics, Global PET e Tolsá, pela doação dos materiais.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste estudo foram investigadas blendas de poli(tereftalato de etileno) reciclado grau garrafa pós-condensado e poliamida 66 virgem (PET/PA66) com diferentes composições (75/25, 50/50, 25/75) e os efeitos de modificação com 5 pcr de argila sepiolita (Sep). As blendas foram preparadas em extrusora rosca dupla e moldadas por injeção. Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelou que blendas PET/PA66 com composição 75/25 e 25/75 apresentaram morfologia do tipo matriz-gota, enquanto a blenda com composição 50/50 apresentou morfologia do tipo emulsão dupla. A Sep apresentou ótimos níveis de dispersão e distribuição na PA66 pura, bem como na fase de PA66 da blenda PET/PA66 50/50. Calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada (MDSC) mostrou que as blendas apresentam comportamento aditivo da entalpia de fusão, com maior grau de cristalinidade para a PA66 pura em relação ao PET. A incorporação da Sep reduziu a entalpia de fusão da PA66 pura, e teve pouca influência na entalpia de fusão das blendas. O comportamento mecânico das blendas PET/PA66 em tração é altamente influenciado pela composição da blenda e adição de sepiolita. Blendas com matriz de PET e com morfologia do tipo emulsão dupla apresentaram fratura frágil, enquanto composições com matriz de PA66 apresentaram comportamento dúctil. Adição de sepiolita resultou no aumento módulo elástico e da resistência à tração e reduziu a ductilidade das blendas. Os dados de resistência ao impacto Izod seguiram a mesma tendência, com as blendas de matriz de PET apresentando menores valores. De modo geral, este estudo demonstrou que blendas PET/PA66 modificadas com sepiolita podem ser uma estratégia para incrementar as propriedades mecânicas do PET reciclado grau-garrafa.

Palavras-chave: sepiolita; blenda polimérica; poli(tereftalato de etileno); poliamida 66; MDSC.

ABSTRACT

POLYETHYLENE TEREPHTHALATE/POLYAMIDE 66 BLENDS FILLED WITH SEPIOLITE

Blends of recycled bottle-grade polyethylene terephthalate and virgin polyamide 66 (PET/PA66) with different compositions (75/25, 50/50, 25/75) unfilled and filled with 5 phr of sepiolite clay (Sep) were investigated. These blends were prepared in a twin-screw extruder and injection molded as standard specimens. Transmission electron microscopy (TEM) revealed that PET/PA66 blends with compositions of 75/25 and 25/75 showed matrix-droplet morphology, while the blend with a 50/50 composition showed double emulsion morphology. Sepiolite showed good dispersion and distribution in neat PA66 as well as in the PA66 phase of the PET/PA66 50/50 blend. Temperature-modulated differential scanning calorimetry (MDSC) showed that the overall melting enthalpies of molded PET/PA66 blends follow an additive behavior compared to the neat polymers, with PA66 crystallizing to a greater extent than PET. The addition of sepiolite decreases the melting enthalpy of neat PA66, with little effect on the overall melting enthalpy of the blends. The mechanical behavior of PET/PA66 blends in the tensile test is greatly influenced by the blend composition and sepiolite addition. Blends with PET as matrix and those with double emulsion morphology show brittle fracture while PA66 as matrix leads to ductile behavior. The addition of sepiolite increased the strength and decreased the ductility of the blends. Notched Izod impact strength data follow a similar trend, the blends with PET as matrix showing lower values. In general, this study demonstrated that sepiolite-based PET/PA66 blend nanocomposites are a sound strategy for the enhancement of the mechanical properties of recycled bottle-grade PET.

Keywords: sepiolite; polymer blend; polyamide; poly(ethylene terephthalate); MDSC

PUBLICAÇÕES

F. H. Tanaka, S. A. Cruz, L. B. Canto. Estudo da molhabilidade de polímeros fundidos em argila sepiolita por medidas de ângulo de contato, Anais do 14^o Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol), realizado de 22 a 26 de outubro de 2017 em Águas de Lindoia/SP.

F. H. Tanaka, S. A. Cruz, L. B. Canto. Morphological, thermal and mechanical behavior of sepiolite-based poly(ethylene terephthalate)/polyamide 66 blend nanocomposites. Polymer Testing (submetido em 11 de setembro de 2018).

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xxv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Blendas poliméricas	3
2.2 Nanopartículas como modificadores de blendas poliméricas.....	16
2.3 Poli(tereftalato de etileno) - PET.....	33
2.4 Poliamida 66 – PA66	38
2.5 Blendas de poli(tereftalato de etileno) e poliamida	40
2.6 Sepiolita.....	45
2.7 Compósitos e nanocompósitos poliméricos com sepiolita.....	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 Materiais	57
3.2 Extrusão.....	58

3.3	Moldagem por Injeção	59
3.4	Reometria de Torque.....	60
3.5	Medidas de molhabilidade da sepiolita no PET e na PA66 por ângulo de contato	61
3.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	63
3.7	Análises Térmicas.....	63
3.7.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	63
3.7.2	Temperatura de Indução Oxidativa (OIT dinâmico).....	66
3.7.3	Tempo de Indução Oxidativa (OIT)	66
3.7.4	Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)	67
3.8	Ensaio Mecânicos	67
3.8.1	Ensaio de Tração	67
3.8.2	Ensaio de Impacto Pendular Izod.....	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1	Reometria de Torque.....	69
4.2	Energia interfacial	72
4.3	Molhabilidade	73
4.4	Morfologia de fases.....	76
4.5	Propriedades Térmicas	81
4.5.1	Calorimetria Exploratória Diferencial	81
4.5.2	Temperatura de Indução Oxidativa	92
4.5.3	Tempo de Indução Oxidativa.....	95
4.5.4	Análise Termo-dinâmico-mecânica	98
4.6	Absorção de umidade	103
4.7	Propriedades Mecânicas.....	104

4.7.1	Propriedades em Tração.....	104
4.7.2	Resistência ao Impacto.....	111
5	CONCLUSÕES.....	113
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
7	REFERÊNCIAS	117

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 Propriedades de interesse do PET e da PA66	41
Tabela 3.1 Composições das blendas PET/PA66, em fração mássica, e Sep em pcr.	59
Tabela 4.1 Torque em 10 minutos de mistura e viscosidade (η) calculada de acordo com a Equação 10	71
Tabela 4.2 Razões de viscosidades para cada par polimérico	71
Tabela 4.3 Valores de energia superficial do PET e PA66 a 20°C e 275°	72
Tabela 4.4 Diâmetro da gota obtido das imagens de TEM e calculado a partir do modelo de Serpe (Equação 6) para as composições PET/PA66 75/25 e 25/75	80
Tabela 4.5 Valores de velocidade de cristalização (ΔT^{-1}) calculada a partir do inverso da diferença entre os valores médios de início e pico de cristalização	91

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 Relação entre o número capilar crítico (ordenada) e a razão de viscosidades (abscissa) para as blendas estudadas [23]	7
Figura 2.2 Evolução da morfologia do HIPS: (a) sistema homogêneo formado por PB e estireno; (b) formação de partículas de PS dispersas em mistura de PB e estireno; (c) a polimerização continua formando mais PS até que haja inversão de fase; (d) morfologia de emulsão dupla conhecida como tipo “salami” [26]..	10
Figura 2.3 Protocolo de mistura dupla: (a) Ilustração das etapas de mistura para a formação de uma morfologia de emulsão dupla; (b) imagem de TEM de morfologia matriz-gota (gotas de PDMS em matriz de PIB) formada na primeira etapa de mistura; (c) imagem de TEM de emulsão dupla (sub-inclusões de PDMS em gotas de PIB dispersas em matriz de PDMS). As barras de escala representam 20 μm para as figuras principais e 10 μm para a inserção de (c) [19]	13
Figura 2.4 Imagem de TEM para a blenda PC/PP (PC fase tingida): (a) morfologia de emulsão dupla composta por diferentes regiões de PP e PC, e presença de sub-inclusões de PP dos domínios de PC; (b) morfologia de emulsão dupla de sub-inclusões de PP em fase dispersa de PC em matriz de PP induzida por inversão parcial de fases através de mistura em duas etapas; (c) morfologia de gotas de PC em matriz de PP sem sub-inclusões após 5 minutos de mistura [18]	13
Figura 2.5 Imagens de TEM da blenda PC/PP evidenciando a dependência da morfologia de dupla emulsão em relação à viscosidade da fase dispersa e ao tempo de mistura [18]	14
Figura 2.6 Imagem de TEM da morfologia de emulsão dupla da blenda de PA6 e ionômero (copolímero de etileno com ácido metacrílico e acrilato de isobutila)	

formada por sub-inclusões de PA6 em fase dispersa de ionômetro em matriz de PA6 [18].....	14
Figura 2.7 Imagens de SEM das blendas de PET/PA6: (a) 10/90 com morfologia matriz-gota; (b) 90/10 com morfologia de emulsão dupla [20].....	15
Figura 2.8 Possíveis localizações de nanopartículas aciculares em blendas poliméricas imiscíveis de morfologia matriz-gota (A: interface; B e C: preferencialmente em uma das fases; D: sem localização preferencial) e co-contínua (E: interface; F e G: preferencialmente em uma das fases; H: sem localização preferencial). Fonte: Autor	19
Figura 2.9 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para blendas ternárias com Cloisite 30B: a) PC/SAN21-1%; b) PC/SAN21-3%; c) PC/SAN21-5%; d) PC/SAN28-1%; e) PC/SAN28-3%; f) PC/SAN28-5% [34]	23
Figura 2.10 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para blendas ternárias com Cloisite 20A: a) PC/SAN21-1%; b) PC/SAN21-3%; c) PC/SAN21-5%; d) PC/SAN28-1%; e) PC/SAN28-3%; f) PC/SAN28-5% [34]	23
Figura 2.11 Micrografias obtidas por TEM para a blenda PA6/SAN/SANMA 50/50/5 com 5% de OMMT. As regiões claras correspondem à PA6; as cinzas, ao SAN. Devido à presença de uma morfologia co-contínua, torna-se difícil de se distinguir as fases; entretanto, as camadas da OMMT exfoliadas são visíveis [44]	24
Figura 2.12 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a blenda PA6/ABS/SANMA/OMMT para as sequências de mistura: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4 [45].....	25
Figura 2.13 Imagem de TEM para a blenda HDPE/PS 45/55 com 1% de CB para diferentes tempos de mistura [46]	28
Figura 2.14 Imagens de TEM para blendas PP/PCL 60/40 com 17 pcr de CB, com as seguintes razões de viscosidades: (A) 0,06; (B) 0,3; (C) 1,1; (D) 3,5; (E) 14,7 [47].....	28
Figura 2.15 Imagens obtidas por SEM da evolução da morfologia das blendas de PA6/ABS [17].....	30

Figura 2.16 Imagens obtidas por SEM da morfologia das blendas de PA6/ABS/sílica [17].....	30
Figura 2.17 Micrografias de SEM da blenda HDPE/PMMA: (a) 20/80 com 1,5 pcr de fibra de carbono; (b) 30/70 com 1,5 pcr de fibra de carbono; (c) 20/80 com 2,5 pcr de fibra de carbono [48]	32
Figura 2.18 Micrografias ópticas das blendas de PIB/PDMS 30/70: (a) sem nanopartículas de sílica; (b) com 0,2% em massa de nanopartículas de sílica; (c) com 0,5% em massa de nanopartículas de sílica; (d) com 0,8% em massa de nanopartículas de sílica [49].....	33
Figura 2.19 Representação da estrutura química do poli(tereftalato de etileno)	33
Figura 2.20 Representação da estrutura química do poli(tereftalato de etileno)-co-(isofталato de etileno).....	34
Figura 2.21 Formação de grupos terminais hidroxila e vinil através de cisão de cadeia por degradação térmica do PET [56].....	35
Figura 2.22 Degradação térmica do PET na qual AA: acetaldeído; EG: etileno glicol e Nu: nucleófilo [56]	35
Figura 2.23 Reação de hidrólise do PET	36
Figura 2.24 Reação de esterificação do PET [57].....	36
Figura 2.25 Reação de transesterificação do PET [57].....	36
Figura 2.26 Representação da estrutura química da poliamida 66	38
Figura 2.27 Representação das ligações de hidrogênio entre as cadeias em um dos cristais de PA66 [15]	39
Figura 2.28 Representação da interação por ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos amida [66].....	39
Figura 2.29 Reação de hidrólise da PA66.....	39

Figura 2.30 Reações de troca entre os grupos éster e amida formando o copolímero PET-PA66 [72].....	42
Figura 2.31 Imagem de TEM dos nanocompósitos de PET/PA6/OMMT: (a) 70/30/3 por pré mistura de PET/OMMT; (b) 30/70/3 por pré mistura de PET/OMMT; (c) 70/30/3 por mistura em etapa única; (d) 30/70/3 por mistura em etapa única; (e) 70/30/3 por pré mistura de PA6/OMMT; (f) 30/70/3 por pré mistura de PA6/OMMT	44
Figura 2.32 Imagem de TEM da argila sepiolita [76]	45
Figura 2.33 Estrutura da sepiolita em projeção no plano (001) [80]	46
Figura 2.34 Imagens de SEM dos compósitos de PET virgem com: (a) 5% de argila sepiolita pura; (b) 5% de argila sepiolita modificada com brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB)	48
Figura 2.35 Imagem de TEM do nanocompósito de PA6 com 5% de sepiolita em massa [8].....	49
Figura 2.36 Imagem de TEM do nanocompósito de PA6 com 5% em massa de sepiolita aminofuncionalizada [9].....	50
Figura 2.37 Imagem de TEM de nanocompósito de PA66 com 5% em massa de sepiolita [10]	51
Figura 2.38 Estrutura reticulada semicristalina formada pela organização da sepiolita na matriz de poliamida 66 em nanocompósitos moldados por injeção [12]	52
Figura 2.39 Imagens de SEM das blendas: (a) PP/PA6 60/40; (b) PP/PA6 60/40 com adição de 5% em massa de sepiolita; (c) PP/PA6 60/40 com 12% em massa de PP- <i>graft</i> -MAH como compatibilizante; (d) PP/PA6 60/40 com 5% em massa de sepiolita e 12% de PP- <i>graft</i> -MAH	54
Figura 3.1 Configuração das roscas da extrusora APV B&P MP-19TC	58
Figura 3.2 Esquema ilustrativo do procedimento experimental utilizado para determinação do ângulo de contato de polímeros fundidos sobre a pastilha de sepiolita	62

Figura 3.3 Temperatura em função do tempo para análises de DSC e MDSC com temperatura modulada [92].	64
Figura 4.1 Curvas de torque e temperatura em função do tempo de mistura em câmara de reômetro de torque para o PET, a PA66 e as respectivas misturas com 5 pcr de sepiolita	70
Figura 4.2 Imagens típicas das gotas fundidas de PET e de PA66 sobre a pastilha de sepiolita após 40 minutos em isoterma a 275 °C e os respectivos valores médios de ângulo de contato	73
Figura 4.3 Imagem típica da superfície da pastilha de sepiolita obtida por microscopia confocal a laser	74
Figura 4.4 Imagens de TEM típicas das morfologia de fases das blendas, com aumento de 5.000 X. (A) e (B): PET/PA66 75/25; (C) e (D): PET/PA66 50/50; (E) e (F): PET/PA66 25/75. A coluna da esquerda contém imagens obtidas em campo claro (os domínios de PET são escurecidos devido ao tingimento com PTA); a da direita, imagens obtidas em campo escuro (os domínios de PET são claros).	77
Figura 4.5 Imagens de TEM típicas da morfologia de fases das composições PA66/Sep 100/5 (A - D) e PA66/PET/Sep 50/50/5 (E - F). A coluna da esquerda contém imagens obtidas em campo claro (as agulhas de sepiolita aparecem escurecidas); a da direita, obtidas em campo escuro (as agulhas aparecem claras). (A) e (B): aumento de 10.000 X; (C) e (D): aumento de 30.000 X; (E) e (F): aumento de 5.000 X	78
Figura 4.6 Curvas típicas de fluxo de calor total, reverso e não-reverso, obtidas por experimento de MDSC, para as composições PET/PA66/SEP	84
Figura 4.7 Valores médios de entalpia de fusão para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita obtidos por MDSC e por DSC convencional.....	86
Figura 4.8 Curvas típicas de resfriamento no DSC para as composições PET/PA66/Sep.....	88

Figura 4.9 Valores médios de temperaturas de início e de pico de cristalização da fase PET e PA66 nas blendas PET/PA66 com e sem sepiolita obtidos durante resfriamento em DSC convencional	89
Figura 4.10 Valores médios de grau de cristalinidade de cada uma das fases poliméricas para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita.....	91
Figura 4.11 Curvas típicas de OIT dinâmico para as composições estudadas	94
Figura 4.12 Valores médios de temperatura de início das reações exotérmicas (T_{re}) para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita	95
Figura 4.13 Curvas típicas de OIT para as composições estudadas.....	96
Figura 4.14 Valores médios de tempo de indução oxidativa para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita	97
Figura 4.15 Curvas de módulo de armazenamento para as composições estudadas.....	99
Figura 4.16 Curvas de módulo de perda para as composições estudadas	100
Figura 4.17 Curvas de tangente de perda para as composições estudadas ..	101
Figura 4.18 Valores de temperatura de transição vítrea das fases PET e PA66 das blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita	102
Figura 4.19 Porcentagem de absorção de umidade para cada composição estudada após climatização dos corpos de prova a 23 °C e 50% umidade relativa	103
Figura 4.20 Comportamento típico de curvas tensão-deformação em tração das composições estudadas de corpos de prova ensaiados na condição seco tal como moldado (DAM).....	105
Figura 4.21 Comportamento típico de curvas tensão-deformação em tração das composições estudadas após exposição dos corpos de prova a 48 horas em sala climatizada a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH).....	106
Figura 4.22 Módulo de elasticidade sob tração (E) das composições estudadas para as condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH).....	107

- Figura 4.23 Alongamento na ruptura (ϵ_b) das composições estudadas para as condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH) 108
- Figura 4.24 Resistência à tração das amostras estudadas nas condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH). Os valores são correspondentes às tensões no escoamento para as composições que apresentaram escoamento (25/75 e PA66 em ambas condições e PA66-Sep na condição DAM); para as demais, que apresentaram fratura frágil, às tensões na ruptura foram consideradas 110
- Figura 4.25 Resistência ao impacto (RI) Izod com entalhe das composições PET/PA66 e PET/PA66/Sep estudadas nas condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH) 112

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

50% RH – 50% de umidade relativa

AA – acetaldeído

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET

ABS – copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

ATR-FTIR - espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada

C_a – número capilar

$C_{a\text{ crít}}$ – número capilar crítico

CB – negro de fumo

d - diâmetro médio da gota

DAM – seco tal como moldado

DMTA - análise térmica dinâmico mecânica

DSC - calorimetria exploratória diferencial

E – módulo elástico

E' – módulo de armazenamento

E'' – módulo de perda

EG – etilenoglicol

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPDM – terpolímero de etileno-propileno-dieno

EVA – copolímero de etileno e acetato de vinila

g - razão entre as velocidades do segundo e do primeiro rotor em um reômetro de torque

HDPE – polietileno de alta densidade

HDT – temperatura de deflexão térmica

HIPS – poliestireno de alto impacto

HRR – taxa de liberação de calor

L - comprimento dos rotores em um reômetro de torque

MAH – anidrido maleico

MMT – montmorilonita

MTDSC – calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada

N - velocidade do rotor aplicada em um reômetro de torque

Nu – nucleófilo

OIT – tempo de indução oxidativa

OIT dinâmico – temperatura de indução oxidativa

OMMT – montmorilonita modificada organicamente

PA – poliamida

PA6 – poliamida 6

PA66 - poliamida 66

PB – polibutadieno

PBAT – poli(butileno adipato co-tereftalato)

PC – policarbonato

PCL – poli- ϵ -caprolactona

PDMS - polidimetilsiloxano

PE – polietileno

PET - poli(tereftalato de etileno)

pcr – partes por cem partes de resina

pHRR – pico da taxa de liberação de calor

PIB - poliisobutileno

PMMA – poli(metacrilato de metila)

PP – polipropileno

PS – poliestireno

PVAc – poli(acetato de vinila)

PVC – poli(cloreto de vinila)

r - razão de rugosidades

R_a - média aritmética dos valores de rugosidade obtidos em função de uma linha média

RI – resistência ao impacto

R_z – rugosidade média, considerando a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo

SAN – copolímero de acrilonitrila-estireno

SANMA – copolímero de acrilonitrila-estireno graftizado com anidrido maleico

SEM - microscopia eletrônica de varredura

Sep – sepiolita

SSP – polimerização no estado sólido

T - torque total medido

$\tan\delta$ – tangente de perda

T_c – temperatura de pico de cristalização

$T_{c\text{ onset}}$ – temperatura de início de cristalização

$T_{c\text{ pico}}$ – temperatura de pico de cristalização

T_{cc} – temperatura de cristalização a frio

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

T_m – temperatura de fusão

TPS – amido termoplástico

TTAB - brometo de tetradeciltrimetil amônio

WAXS – raio-X de alto ângulo

β - razão entre o raio da câmara e o raio interno dos rotores do reômetro de torque

ΔG_m – variação de energia livre de Gibbs de mistura

ΔH_m – variação de entalpia de mistura

ΔT^{-1} – inverso da diferença entre os valores médios das temperaturas de início e pico de cristalização

ΔS_m - variação de entropia de mistura

Γ_i - energia superficial individual do polímero i

Γ_i^d – componente dispersiva da energia superficial do polímero i

Γ_{ij} - energia interfacial entre elementos i e j

Γ_i^p - componente polar da energia superficial do polímero i

$\dot{\gamma}$ - taxa de cisalhamento

η - viscosidade

η_b – viscosidade da blenda

η_d – viscosidade da fase dispersa

η_m – viscosidade da matriz

η_r – razão de viscosidades

\emptyset - fração volumétrica de um dos componentes da blenda

\emptyset_d - fração volumétrica da fase dispersa

ϕ_m - fração volumétrica da matriz

ω_{AB} – parâmetro de molhamento

θ - ângulo de contato

θ_m - ângulo de contato medido

θ_Y - ângulo de contato de equilíbrio

σ – resistência à tração

1 INTRODUÇÃO

Blendas poliméricas são materiais resultantes da mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros, sem que haja elevado grau de reação química entre eles. Tal combinação pode gerar novos materiais com balanço de propriedades ou mesmo com comportamentos superiores em relação aos polímeros puros. A combinação de polímeros comerciais na forma de blendas resulta geralmente em sistemas com separação de fases, ou seja, blendas são em sua maioria imiscíveis e, além disso, apresentam interações interfaciais fracas, levando a morfologias instáveis e incompatibilidade de propriedades. Este obstáculo incentiva a busca por estratégias para promover estabilização da morfologia e, por consequência, melhoria de propriedades destes materiais.

A blenda de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado e poliamida 66 (PA66) apresenta-se como alternativa à aplicação do PET pós-consumo [1]. Ao combinar dois polímeros rígidos tal como a PA66 e o PET, de baixa permeação a gases e elevadas resistências térmica, química e elétrica, espera-se com a blenda obter um material que alie tais características com a rápida cinética de cristalização da PA66, o bom acabamento e a melhor estabilidade dimensional do PET, que possa ser aplicado em diversas áreas da engenharia como em peças técnicas e embalagens especiais, por exemplo.

Paralelamente, nota-se um crescente interesse no estudo de incorporação de nanopartículas inorgânicas em blendas poliméricas imiscíveis, com o objetivo de acrescentar alguma propriedade à blenda ou mesmo estabilizar a morfologia de fases. Estas modificações são dependentes da localização preferencial destas partículas nas fases poliméricas. Caso a nanopartícula resida na interface da blenda, pode atuar como compatibilizante, diminuindo a energia interfacial e inibindo a coalescência das fases, desse modo, refinando e estabilizando a morfologia [2]. Caso resida preferencialmente em uma das fases, estas nanopartículas podem atuar como reforço, ou melhorar propriedades elétricas ou de barreira por meio da redução do limite de

percolação da carga em relação à sua incorporação em um dos polímeros em separado [2].

A sepiolita (Sep) é um filossilicato de magnésio hidratado de morfologia acicular, cuja estrutura alongada em um eixo com a presença de túneis intracristalinos e canais com grupos hidrofílicos proporciona ampla área superficial e capacidade de adsorção de água, íons, demais líquidos polares, e até moléculas como fármacos e inseticidas [3, 4]. O desenvolvimento de nanocompósitos de sepiolita com matrizes de poliamidas (PA6, PA66 e PA11) foi reportado em alguns trabalhos [5–12], os quais demonstraram boa dispersão da carga no polímero, devido às ligações de hidrogênio entre os grupos amida da PA e os grupos silanol da superfície da sepiolita, com consequente melhoria de propriedades mecânicas.

A adição de uma nanopartícula tal qual a sepiolita, rica em grupos silanol em sua superfície, em uma blenda composta por dois polímeros polares, tal como o sistema PET/PA66, mostra-se promissora na obtenção de novas propriedades para a blenda. Ressalta-se que não há relato na literatura para o sistema PET/PA66/Sep em questão.

Dessa forma, este estudo tem como objetivo principal a investigação do efeito de incorporação de sepiolita na morfologia e nas propriedades de blendas PET/PA66 com diferentes composições (75/25, 50/50 e 25/75), sem e com 5 pcr de sepiolita. Sobretudo, buscou-se compreender a influência do grau de dispersão e da localização preferencial da sepiolita nas fases das blendas, e os resultados destas na morfologia final e no comportamento térmico e mecânico das blendas, correlacionando fatores de processamento, microestrutura e propriedades.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Blendas poliméricas

O crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de blendas se deve ao aumento da utilização de polímeros em aplicações em embalagens e de engenharia. Assim, cada vez mais se torna necessário o desenvolvimento de novos materiais poliméricos que atendam às necessidades exigidas.

Nesse contexto, as blendas poliméricas são uma alternativa à síntese de novos polímeros, seja em relação ao custo e também por combinarem dois materiais cujas propriedades já são conhecidas, proporcionando flexibilidade na obtenção das propriedades desejadas. A utilização de blendas oferece outras vantagens, como a melhoria na processabilidade e em propriedades de polímeros reciclados provenientes de resíduos industriais e urbanos.

Ao se misturar polímeros com diferentes estruturas químicas e de cadeias extensas, é comum que haja imiscibilidade, com conseqüente formação de duas ou mais fases na blenda [13, 14]. Porém, também há casos em que pode ocorrer miscibilidade, representada pela homogeneidade em nível molecular, nos casos em que a variação de energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) é negativa. A variação da energia livre de Gibbs de mistura (Equação 1) resulta do balanço energético entre a variação de entalpia (ΔH_m) e a variação de entropia (ΔS_m) da mistura.

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

Ainda, para obter um sistema homogêneo (uma única fase) e estável, deve-se obedecer o critério de estabilidade de fases para misturas binárias, a

pressão e temperaturas fixas, de acordo com a Equação 2, sendo que ϕ é a fração volumétrica de um dos componentes [13, 14].

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

Ao ocorrer mistura, o termo entrópico assume valor positivo, porém é pouco significativo, já que as cadeias poliméricas longas possuem conformação molecular restrita devido à presença de ligações covalentes [15]. Nesse caso, a energia livre de Gibbs de mistura passa a depender principalmente do valor da entalpia de mistura. A blenda é miscível para os casos exotérmicos, quando há possibilidade de ocorrer interações específicas fortes (como forças de dispersão, dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, por exemplo) entre os componentes da blenda. Em geral, isto não é conseguido para maioria das mistura de polímeros, dificultando o processo de miscibilidade de blendas poliméricas [14].

Sendo assim, o grau de imiscibilidade ou, melhor dizendo, a força motriz para separação dessas fases, depende da magnitude das forças repulsivas que levam à separação de fases, que é traduzida em termos de tensões (energias) interfaciais. Em alguns casos, o uso de compatibilizantes é necessário para abaixar a energia interfacial, estabilizar a morfologia e promover a adesão entre as fases [13, 14].

Em blendas poliméricas imiscíveis, a morfologia, dada por aspectos como formato, tipo, tamanho e volume relativo das fases, é determinante para as propriedades finais do material. A morfologia final de blendas obtidas a partir do estado fundido é o resultado da competição entre deformação, quebra e coalescência das fases durante o processamento. Esses mecanismos, por sua vez, dependem de características intrínsecas dos polímeros (energia superficial, por exemplo), composição relativa entre as fases e de condições de processamento no estado fundido, uma vez que o tipo e a intensidade de fluxo, temperatura, taxa de cisalhamento e tempo em que a mistura é submetida influenciam diretamente fatores como a viscosidade e elasticidade dos polímeros

[14, 16]. Morfologias do tipo matriz e fase dispersa em forma de gota (matriz-gota) são obtidas para sistemas com alta dissimilaridade de composições entre os polímeros, cujas viscosidades são similares em condições de processamento. Em sistemas com composição simétrica, o processo de coalescência das gotas se intensifica formando gradualmente uma fase contínua. Nesta composição, ocorre formação de uma morfologia altamente instável, que pode ser do tipo co-ou bi-contínua [17] ou do tipo emulsão dupla [18–20].

Taylor [21, 22], a partir de estudos de misturas de uma única gota newtoniana dispersa em outro líquido newtoniano sob fluxo cisalhante de baixa intensidade, estabeleceu a base científica para o entendimento posterior sobre a formação da morfologia de fases do tipo matriz-gota em blendas poliméricas imiscíveis processadas no estado fundido. Os estudos de Taylor mostraram que a gota esférica, sob cisalhamento, deforma-se obtendo a forma esferóide, cujo grau de deformação a baixas tensões pode ser expresso por dois parâmetros: o número capilar (C_a) e a razão de viscosidades (η_r), descritos pelas Equações 3 e 4, respectivamente. Nestas equações, η_m e η_d são, respectivamente, as viscosidades da matriz e da fase dispersa, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, Γ é a energia interfacial e d é o diâmetro médio da gota.

$$C_a = \frac{2 \cdot \eta_m \cdot \dot{\gamma}}{\frac{\Gamma}{d}} \quad (3)$$

$$\eta_r = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (4)$$

A Equação 3 representa a razão entre as tensões cisalhante e interfacial. Enquanto a tensão cisalhante tende a deformar a gota, a tensão interfacial tende a manter a gota esférica. Desse modo, quando a tensão interfacial se torna incapaz de balancear a tensão cisalhante, ocorre a quebra da gota. O parâmetro

que descreve tal condição crítica para a quebra da gota é denominado número capilar crítico ($C_{a \text{ crit}}$). A quebra ocorre para valores de C_a superiores a $C_{a \text{ crit}}$. Gotas menores deformam-se com menor facilidade, por serem mais coesas (maior pressão interna) e apresentarem maior tensão interfacial, em relação às maiores [21]. Isso demonstra que à medida que a gota vai se quebrando, mais difícil se torna uma quebra posterior.

No entanto, é importante ressaltar que a teoria de Taylor possui algumas limitações para aplicação em blendas poliméricas imiscíveis, pois é válida apenas para sistemas diluídos de líquidos newtonianos submetidos à fluxos cisalhantes puros de baixa intensidade. Tratando-se de blendas poliméricas, deve-se considerar que polímeros são viscoelásticos, e essa elasticidade confere maior capacidade de deformação para a gota antes que ocorra a quebra, ou seja, dificulta a quebra. Além disso, outros fluxos, como o elongacional, também estão presentes na etapa de mistura no estado fundido (em extrusora, por exemplo). Ainda, blendas poliméricas imiscíveis são tidas como sistemas concentrados, por isso, há que se considerar o efeito de coalescência das gotas, o qual ocorre simultaneamente ao processo de deformação e quebra.

Com a finalidade de compreender os fenômenos de quebra e deformação de gotas poliméricas suspensas em outro polímero, alguns autores se dedicaram ao desenvolvimento de modelos teóricos e experimentais, a partir da teoria de Taylor [21].

Wu [23] estudou blendas com morfologias do tipo matriz-gota utilizando-se como matrizes dois contratipos de PA66 de diferentes massas molares e, portanto, com diferentes viscosidades (chamados nylon Z-1 e Z-2) e um contratipo de PET, e como fase dispersa borracha de etileno-propileno (denominadas EP e EPX, esta última por conter grupo reativo com a matriz). A composição da blenda foi mantida fixa na proporção 85/15. A mistura foi realizada em extrusora dupla-rosca a partir de blendas com diferentes tensões interfaciais e razão de viscosidades entre os polímeros. Através da análise do diâmetro da fase dispersa foi possível correlacionar empiricamente $C_{a \text{ crit}}$ e η_r (Figura 2.1).

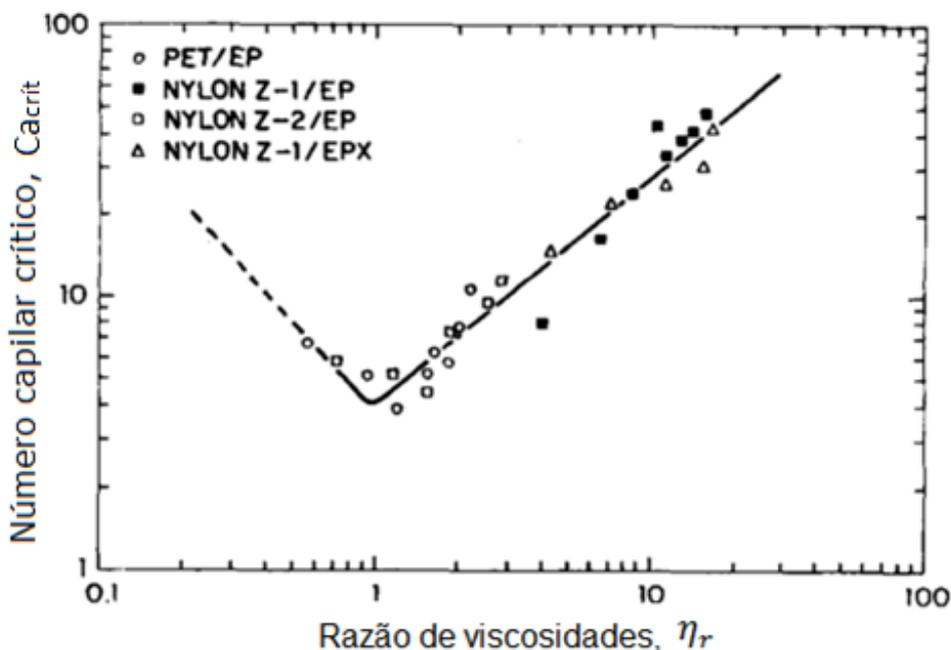


Figura 2.1 Relação entre o número capilar crítico (ordenada) e a razão de viscosidades (abscissa) para as blends estudadas [23]

Observando a Figura 2.1, nota-se uma curva, na qual Ca_{crit} cresce para η_r superiores e inferiores a 1. Ca_{crit} é mínimo para η_r igual a 1, inferindo que nessa condição é obtido o menor diâmetro da gota da fase dispersa [23], resultando em uma blend de morfologia mais refinada. O comportamento da curva descrito pela Figura 2.1 é expresso pela Equação 5. O sinal positivo na potência é empregado caso η_r assuma valores maiores que 1; nos casos em que é inferior a 1, utiliza-se o sinal negativo.

$$d_{wu} = \frac{4 \cdot \Gamma \cdot (\eta_r)^{\pm 0,84}}{\eta_m \cdot \dot{\gamma}} \quad (5)$$

Cabe ressaltar que a previsão teórica do diâmetro médio de gota dada pela Equação 5 é válida para composição de aproximadamente 15% em massa da fase dispersa.

Baseado no trabalho de Wu [23], Serpe expandiu a Equação 5 incluindo um termo dependente da composição. Em seu estudo, Serpe utilizou polietileno (PE) de média e alta densidade, e poliamida 6 e 11. As blendas PE/PA foram preparadas com diferentes composições em reômetro de torque, com tempo fixo de mistura de 5 minutos, variando a velocidade dos rotores (para impor diferentes taxas de cisalhamento) e a temperatura da câmara (para impor diferentes razões de viscosidade) para a blenda. A equação de Serpe é mostrada na Equação 6 [24], na qual η_b é a viscosidade da blenda; ϕ_d e ϕ_m , as frações volumétricas da fase dispersa e da matriz, respectivamente.

$$d_{Serpe} = \frac{4 \cdot \Gamma \cdot (\eta_d/\eta_b)^{\pm 0,84}}{\eta_b \cdot \dot{\gamma} \cdot [1 - (4 \cdot \phi_d \cdot \phi_m)^{0,8}]} \quad (6)$$

A Equação 6 considera a viscosidade da blenda ao invés da do polímero matriz, pois para sistemas concentrados, como é o caso das blendas poliméricas, a tensão de cisalhamento imposta às gotas depende da viscosidade de todo o sistema, ou seja, da blenda, e não somente do polímero matriz.

Canto [25], por sua vez, estudou a influência do tempo de residência em extrusora dupla-rosca sobre o tamanho da segunda fase numa blenda de matriz de polipropileno com fase dispersa de copolímero de etileno e acetato de vinila (PP/EVA). A composição mássica da blenda foi fixada em 80/20, bem como foram fixados a temperatura de processamento, perfil geométrico e rotação das roscas, variando-se a taxa de alimentação em 1, 2, 3, 4 e 5 kg/h para impor diferentes tempos de residência. Verificou-se que o tamanho da fase dispersa é função do tempo de residência. Obteve-se uma relação linear entre o diâmetro da fase dispersa e o tempo de residência na extrusora, de modo que, quanto maior o tempo (menor a vazão de alimentação) em que a blenda é submetida à mistura, maior o diâmetro da fase dispersa de EVA na matriz de PP. Isso foi

atribuído ao desbalanço entre os efeitos de quebra e coalescência durante o processamento no estado fundido em função do tempo de mistura. Para tempos menores de mistura prevalece a quebra das gotas, aproximando-se da teoria de Taylor, que desconsidera o fenômeno de coalescência, enquanto que para tempos maiores a coalescência predomina sobre a quebra [25].

Dessa forma, os estudos de Wu [23], Serpe [24] e Canto [25] relacionam a morfologia de blendas do tipo matriz-gota com as condições reológicas de processamento, tornando possível a previsão e o controle morfológico de fases durante a etapa de produção da blenda.

Morfologia de fases do tipo emulsão dupla consiste em sub-inclusões de pequenas partículas de mesma natureza química da matriz polimérica, dentro da segunda fase na forma de gotas dispersas. A presença de tais sub-inclusões tende a aumentar a fração volumétrica aparente da fase dispersa em relação à matriz, permitindo que seja atingida a fração volumétrica desejada, com a menor quantidade de fase dispersa [18].

A morfologia de emulsão-dupla é amplamente estudada para o sistema HIPS (poliestireno de alto impacto), uma blenda de poliestireno (PS) e polibutadieno (PB) contendo copolímero enxertado (PS-*graft*-PB) produzido em reator. A formação desta morfologia segue conforme mostrado na Figura 2.2 [26]. Inicialmente (Figura 2.2 a), há um sistema homogêneo de PB dissolvido em monômero estireno. A polimerização do estireno se inicia e, após aproximadamente 2% de conversão, estas fases se separam, formando partículas de PS solubilizadas em estireno e dispersas na fase de PB dissolvido em estireno (Figura 2.2 b). Há a formação de copolímeros graftizados pelo ataque do iniciador ao hidrogênio alílico das unidades de repetição do PB, gerando radicais no meio da cadeia, e pela subsequente polimerização do estireno nestes sítios [27]. Estes copolímeros são responsáveis por estabilizar a fase rica em PS e reduzir a tensão interfacial. À medida que a polimerização continua, ocorre inversão de fase (Figura 2.2 c) no sistema a aproximadamente 10% de conversão do estireno. A morfologia final resultante é conhecida como

tipo “salami” (Figura 2.2 d), a qual consiste em domínios micrométricos de PB com inclusões sub-micrométricas de PS, dispersos em matriz de PS, além da presença de copolímero PS-*graft*-PB na interface [15, 26].

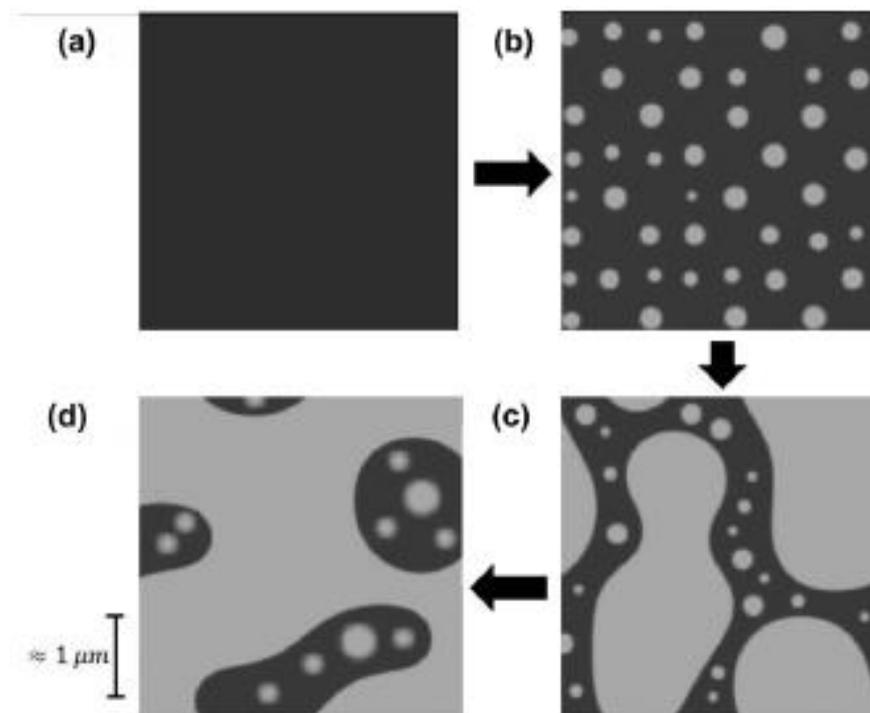


Figura 2.2 Evolução da morfologia do HIPS: (a) sistema homogêneo formado por PB e estireno; (b) formação de partículas de PS dispersas em mistura de PB e estireno; (c) a polimerização contínua formando mais PS até que haja inversão de fase; (d) morfologia de emulsão dupla conhecida como tipo “salami” [26]

Martin e colaboradores [19] estudaram blendas de poliisobutileno (PIB) e polidimetilsiloxano (PDMS) (dois polímeros líquidos à temperatura ambiente) com a adição de um copolímero dibloco de PIB e PDMS como compatibilizante. Verificou-se, a partir da mistura manual dos componentes com uma espátula em placa de Petri que, independentemente da adição ou não de compatibilizante, o componente minoritário sempre formava a fase de gotas dispersas em uma matriz do componente majoritário. Então, através do protocolo de mistura dupla ilustrado na Figura 2.3 a, foi induzida a formação da morfologia de emulsão dupla. Primeiramente, misturou-se 60/40 em volume de PIB/PDMS e 0,1% em massa de compatibilizante para preparar uma blenda de morfologia matriz-gota

(gotas de PDMS em matriz de PIB, cuja imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) está mostrada na Figura 2.3 b). Em seguida, esta blenda foi misturada ao polímero que compõe a fase dispersa, no caso, PDMS com 0,1% de compatibilizante, levando à formação da emulsão dupla (sub-inclusões de PDMS em gotas de PIB dispersas em matriz de PDMS, cuja imagem de TEM está mostrada na Figura 2.3 c). Os autores destacaram que esta segunda etapa de mistura deve ser feita de modo suave, com uma espátula, para que as altas tensões e altos tempos de mistura aplicados não resultem na quebra das gotas.

Cabe ressaltar que, no entanto, nos casos citados anteriores, do HIPS e do PIB/PDMS, a morfologia de emulsão dupla não foi atingida por mistura no estado fundido, e sim por inversão de fase durante a polimerização (HIPS) e por mistura manual dos polímeros líquidos a temperatura ambiente (PIB/PDMS).

O desenvolvimento de uma morfologia de emulsão dupla a partir da mistura de polímeros imiscíveis no estado fundido se dá com a formação de sub-inclusões quando o componente majoritário da blenda possui temperatura de fusão maior, levando à inversão parcial de fase, ou devido à rápida coalescência da fase dispersa, que pode envolver a matriz e formar sub-inclusões [19].

Favis e colaboradores [18] estudaram a influência de diferentes fatores na formação da morfologia de emulsão dupla na blenda de policarbonato e polipropileno (PC/PP). Primeiramente, foi preparada uma blenda 50/50 em volume pela mistura em câmara de reômetro de torque Brabender a 250 °C e 50 rpm por 10 minutos. A morfologia obtida por TEM (Figura 2.4 a) consistiu em diferentes domínios de PP e PC (fase tingida), com presença de sub-inclusões de PP nos domínios de PC. Outra preparação se baseou na mistura em duas etapas: PC/PP 80/20 (vol %) foram misturados na câmara Brabender por 5 min; então, adicionou-se o restante de PP para provocar a inversão parcial de fases, obtendo no final a composição 25/75 em volume, e a mistura seguiu por mais 1 minuto, assim que o PP se fundiu completamente. Observou-se por TEM (Figura 2.4 b) que durante a inversão parcial de fases, o PP permaneceu como sub-inclusões na fase dispersa de PC, mais viscosa. Para tempos maiores de mistura

(5 minutos após a fusão do PP), as sub-inclusões são praticamente inexistentes (Figura 2.4 c). Também foi estudada a influência da viscosidade da fase dispersa, que pode levar à redução da mobilidade das sub-inclusões, retendo-as na morfologia final. Para tanto, foram preparadas blendas utilizando PC com baixa (PC-1), média (PC-2) e alta (PC-3) viscosidade. PC/PP 87/13 (vol %) foram misturados por 5 minutos; o restante de PP foi adicionado e misturado por 1, 3 e 6 minutos, obtendo no final a composição PC/PP 25/75 em volume. Verificou-se, por TEM (Figura 2.5), que a concentração de sub-inclusões diminui com o tempo de mistura, como citado anteriormente. Após 1 minuto de mistura, notou-se que o aumento da viscosidade da fase dispersa (PC-2) resultou no aumento da concentração de sub-inclusões de PP. No caso da fase dispersa mais viscosa (PC-3), foi possível notar sub-inclusões de PP mesmo após 6 minutos de mistura, o que permitiu aos autores inferir que o aumento da viscosidade da fase dispersa aumenta a estabilidade das sub-inclusões em morfologia de emulsão dupla. No entanto, restrições no tempo de mistura e na viscosidade levam ao estreitamento da janela de processamento do material. Os autores também estudaram a influência da modificação interfacial na estabilização das sub-inclusões. Foi preparada uma blenda de poliamida 6 (PA6) e ionômero (copolímero de etileno com ácido metacrílico e acrilato de isobutila), na qual há o estabelecimento de ligação covalente entre a amina terminal da PA6 e o ácido carboxílico do copolímero, modificando a interface ao reduzir a coalescência e imobilizar a fase dispersa quimicamente. A mistura foi realizada em duas etapas: primeiramente foram misturados PA6/ionômero 20/80 (vol %), por 20 minutos; então, foi acrescentada PA6 para que a composição final fosse PA6/ionômero 70/30 (vol %), e a mistura seguiu por mais 3 minutos. Por fim, a morfologia obtida e verificada por TEM (Figura 2.6) mostrou-se composta por sub-inclusões de PA6 na fase de ionômetro dispersa na matriz de PA6. Os autores calcularam o percentual de volume de PA6 presente nas sub-inclusões da morfologia final e concluíram que 100% da PA6 que se apresentou como gota na primeira etapa de mistura permaneceu retida após a inversão de fase, formando as sub-inclusões.

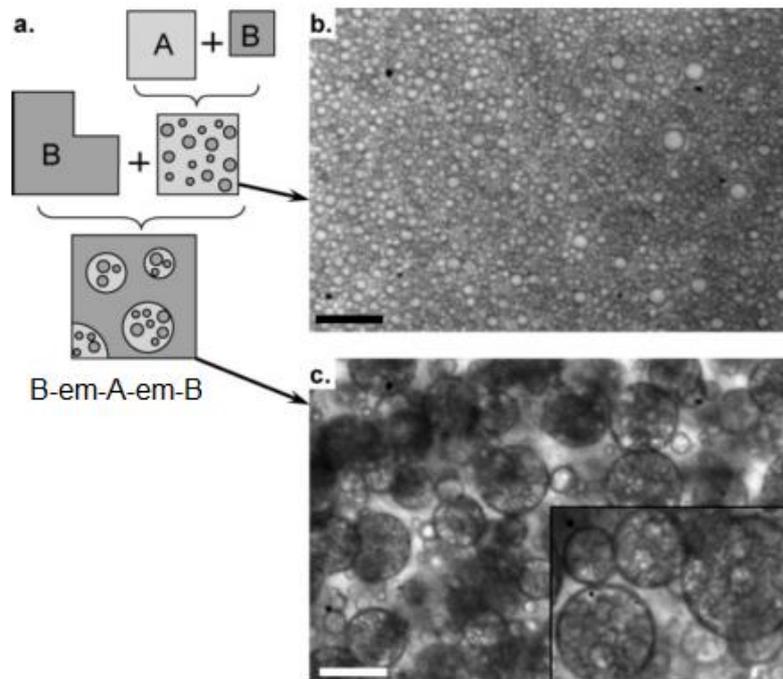


Figura 2.3 Protocolo de mistura dupla: (a) Ilustração das etapas de mistura para a formação de uma morfologia de emulsão dupla; (b) imagem de TEM de morfologia matriz-gota (gotas de PDMS em matriz de PIB) formada na primeira etapa de mistura; (c) imagem de TEM de emulsão dupla (sub-inclusões de PDMS em gotas de PIB dispersas em matriz de PDMS). As barras de escala representam 20 μm para as figuras principais e 10 μm para a inserção de (c) [19]

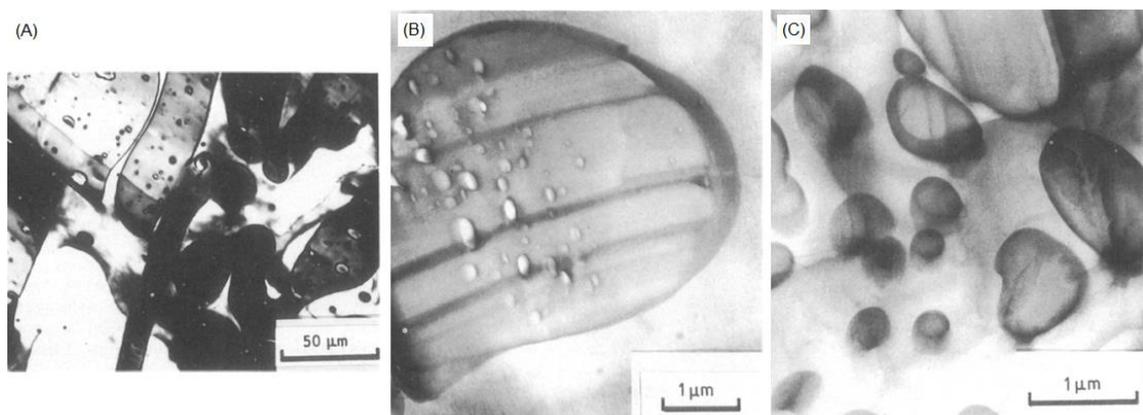


Figura 2.4 Imagem de TEM para a blenda PC/PP (PC fase tingida): (a) morfologia de emulsão dupla composta por diferentes regiões de PP e PC, e presença de sub-inclusões de PP dos domínios de PC; (b) morfologia de emulsão dupla de sub-inclusões de PP em fase dispersa de PC em matriz de PP induzida por inversão parcial de fases através de mistura em duas etapas; (c) morfologia de gotas de PC em matriz de PP sem sub-inclusões após 5 minutos de mistura [18]

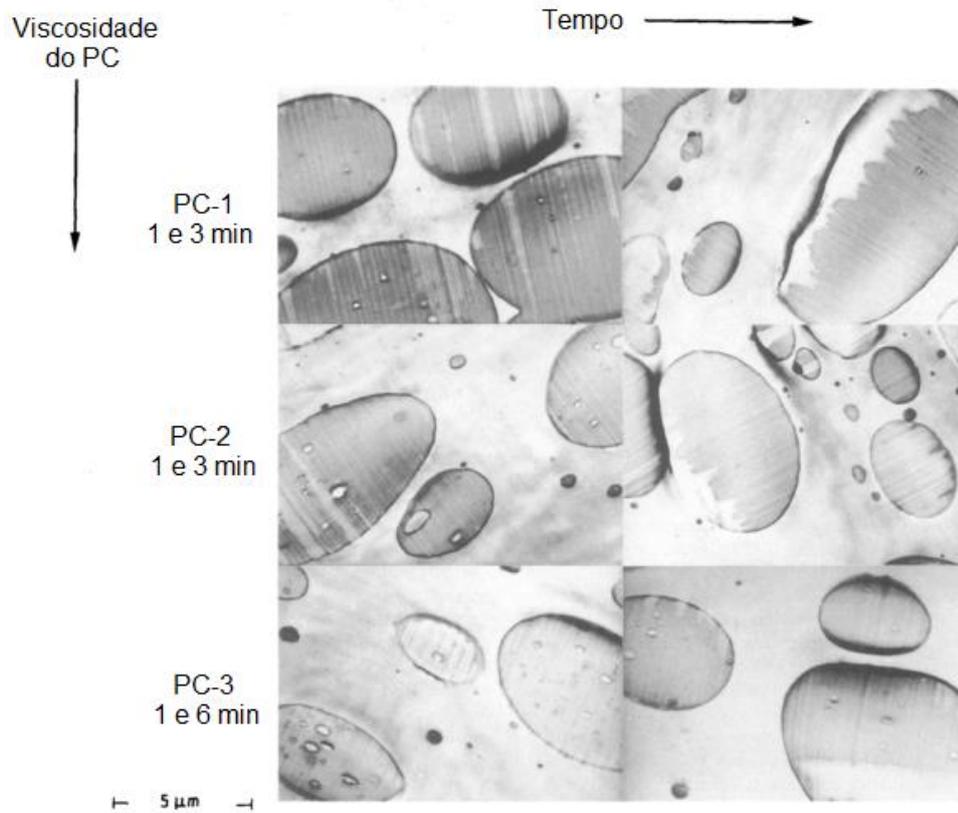


Figura 2.5 Imagens de TEM da blenda PC/PP evidenciando a dependência da morfologia de dupla emulsão em relação à viscosidade da fase dispersa e ao tempo de mistura [18]

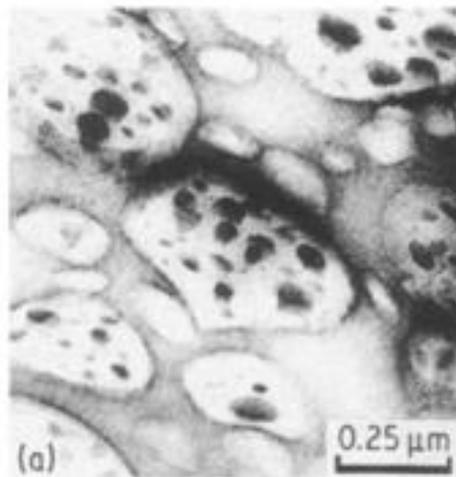


Figura 2.6 Imagem de TEM da morfologia de emulsão dupla da blenda de PA6 e ionômero (copolímero de etileno com ácido metacrílico e acrilato de isobutila) formada por sub-inclusões de PA6 em fase dispersa de ionômetro em matriz de PA6 [18]

Berger e colaboradores [20] estudaram a formação de morfologia de emulsão dupla em blendas PET/PA6 10/90 e 90/10 (em massa), fixando a razão de viscosidades em 1. Verificou-se por microscopia eletrônica de varredura (SEM) que para a composição 10/90 (Figura 2.7 a), a morfologia consiste em gotas de PET dispersas em matriz de PA6, enquanto para 90/10 (Figura 2.7 b), há aparecimento de uma emulsão dupla, com sub-inclusões de PET nas gotas de PA6, dispersas em matriz de PET. Os autores atribuíram este ocorrido aos efeitos viscoelásticos, pela maior elasticidade do PET em relação à PA6. Quando a elasticidade da fase gota excede a da matriz, a gota tende a conservar a forma esférica pelo aumento da tensão interfacial, sem aparecimento de sub-inclusões. Por outro lado, se a elasticidade da matriz é maior que da fase dispersa, a tensão interfacial é reduzida, e o aparecimento de sub-inclusões da fase da matriz é estável na fase gota.

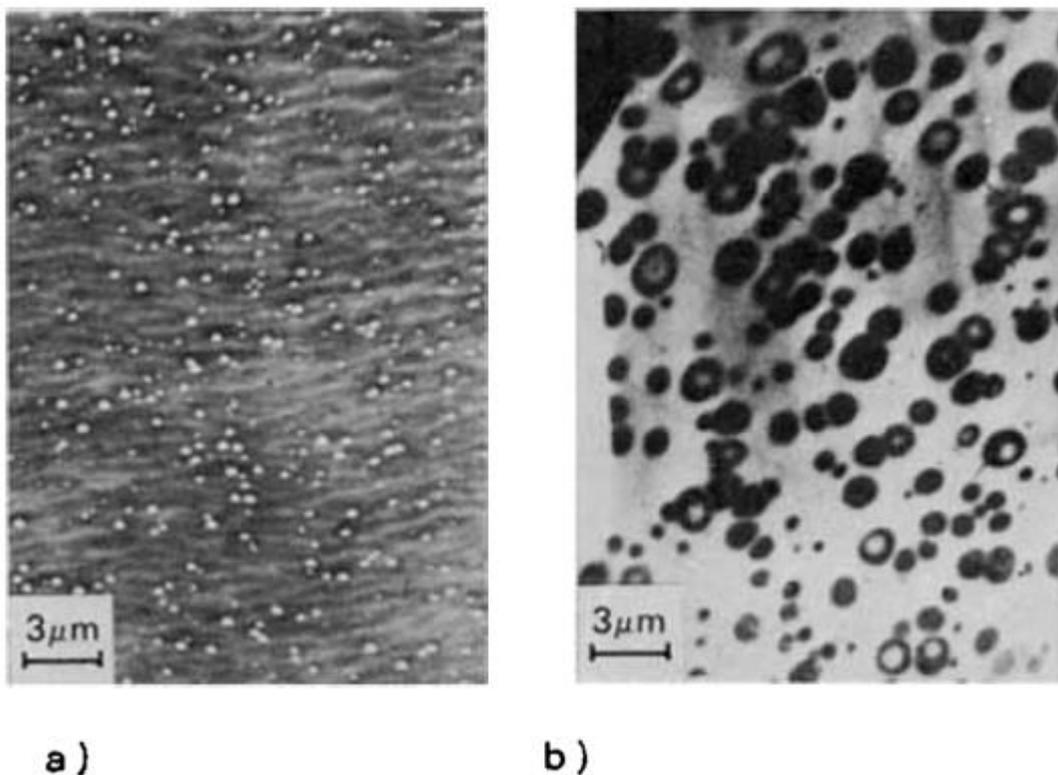


Figura 2.7 Imagens de SEM das blendas de PET/PA6: (a) 10/90 com morfologia matriz-gota; (b) 90/10 com morfologia de emulsão dupla [20]

2.2 Nanopartículas como modificadores de blendas poliméricas

Em blendas poliméricas imiscíveis, a melhoria de propriedades pelo controle da morfologia de fases pode ser conseguida pela compatibilização interfacial. O agente compatibilizante atua reduzindo a energia interfacial para facilitar a quebra das gotas e como barreira estérica suprimindo a coalescência das gotas durante o processamento no estado fundido, levando ao refinamento do sistema e, por fim, após solidificação da blenda, ao aumento da adesão interfacial entre as fases.

Compatibilizantes poliméricos, copolímeros em blocos ou graftizados, são os mais estudados e empregados. Contudo, ao longo das duas últimas décadas aumentou-se o interesse em se utilizar nanopartículas inorgânicas como compatibilizantes em blendas poliméricas imiscíveis.

Considerando um sistema ternário, composto por 2 polímeros imiscíveis (A e B) e uma partícula inorgânica, sólida e esférica (S), a energia livre de Gibbs de mistura dada pela Equação 1 pode ser reescrita, de acordo com a Equação 7, baseada nos estudos de Lipatov e Nesterov [28].

$$\Delta G_m = \Delta G_{AB} + \Delta G_{AS} + \Delta G_{BS} \quad (7)$$

Conforme discutido anteriormente na seção 2.1, para blendas, a contribuição entrópica para ΔG_m pode ser desprezada. Assim, a miscibilidade é governada pela variação de entalpia, sendo que, para polímeros imiscíveis, ΔH_{AB} é positiva. Se as nanopartículas apresentam-se dispersas na blenda, e ambos os polímeros se encontram fortemente adsorvidos na superfície das nanopartículas por interações específicas, os valores para ΔH_{AS} e ΔH_{BS} correspondentes são negativos [2]. Logo, a introdução de nanopartículas

aumenta a estabilidade termodinâmica do sistema ($\Delta G_m < 0$) se a contribuição de $|\Delta G_{AS} + \Delta G_{BS}|$ para ΔG_m for superior à de ΔG_{AB} [2, 29].

Dessa maneira, a partícula aumenta a força motriz para a miscibilidade de uma blenda imiscível pela adsorção dos polímeros A e B na interface entre as fases dos dois polímeros. Para tanto, a partícula deve possuir a maior área superficial possível por unidade de massa, como no caso de nanopartículas. Por exemplo, as argilas montmorilonita e sepiolita apresentam área de superfície específica de, aproximadamente, 750 m²/g [30] e 300 m²/g [12, 31], [32], respectivamente, enquanto nanopartículas de sílica apresentam valores de 150 a 200 m²/g [33].

As propriedades finais de blends imiscíveis modificadas com nanopartículas são governadas não somente pela morfologia de fases, mas também pela localização das nanopartículas na blenda, regida por aspectos termodinâmicos e cinéticos. Este fator cinético pode levar a possíveis localizações de partícula que não sejam as de equilíbrio termodinâmico. A Figura 2.8 apresenta esquematicamente possíveis casos de localização de nanopartícula acicular numa blenda polimérica imiscível, incluindo a localização na interface, preferencialmente em uma das fases, ou mesmo sem localização preferencial, nos casos de blenda polimérica com morfologia matriz-gota (A-D) e co-contínua (E-H). Embora não exemplificado, pode-se presumir analogamente o caso de blends com morfologia de emulsão dupla.

Quando localizadas na interface das fases da blenda (Figura 2.8 A e E), as nanopartículas inorgânicas podem atuar como compatibilizantes, reduzindo a energia interfacial [2, 29, 34] e criando uma barreira física que inibe a coalescência ao restringir o movimento das fases, estabilizando a morfologia. Os polímeros encontram-se adsorvidos na superfície, reduzindo a mobilidade das cadeias poliméricas e suas liberdades conformacionais [2, 33, 35].

Ainda que a nanopartícula resida preferencialmente em uma das fases da blenda (Figura 2.8 B, C, F e G) ou que não haja localização preferencial (Figura

2.8 D e H), é importante destacar que é possível verificar aumento em propriedades, por exemplo, mecânicas, como resistência ao impacto [36, 37], elétricas, pela redução do limite de percolação em relação à incorporação em um dos polímeros em separado [38, 39] e de barreira [40]. Assim, torna-se possível combinar a vantagem das blendas com o efeito da formação de um nanocompósito [41], aproveitando-se também das propriedades únicas consequentes da interação da elevada área superficial destas partículas com o(s) polímero(s).

No desenvolvimento de blendas poliméricas modificadas com nanopartículas, as energias interfaciais entre os componentes (polímeros e nanopartícula) desempenham papel fundamental sobre a molhabilidade, influenciando na dispersão, homogeneidade e na localização preferencial da nanopartícula nas fases (ou na interface) da blenda.

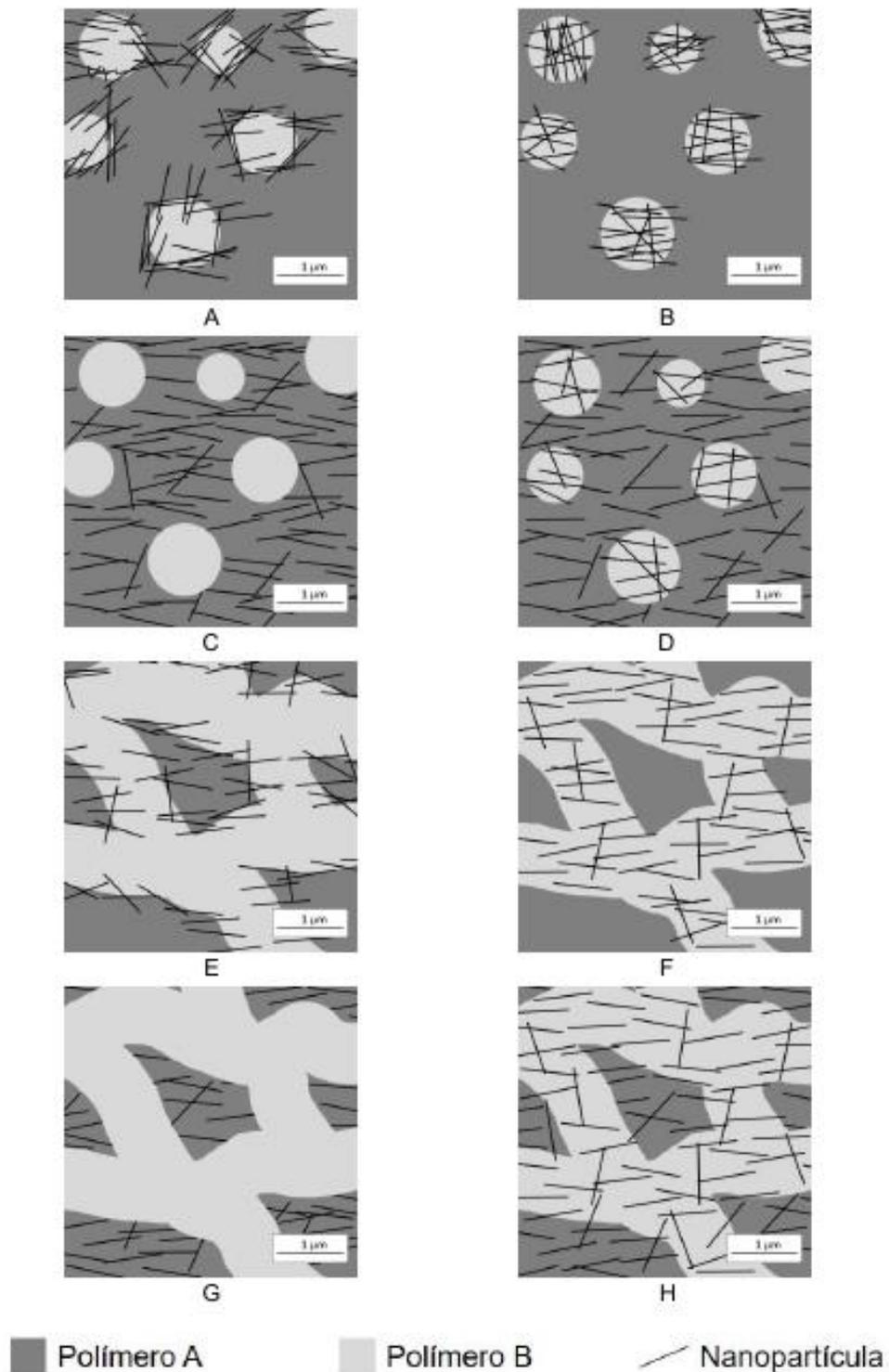


Figura 2.8 Possíveis localizações de nanopartículas aciculares em blends poliméricas imiscíveis de morfologia matriz-gota (A: interface; B e C: preferencialmente em uma das fases; D: sem localização preferencial) e co-contínua (E: interface; F e G: preferencialmente em uma das fases; H: sem localização preferencial). Fonte: Autor

Valores numéricos de energias interfaciais entre polímeros ou entre polímeros e nanopartículas sólidas inorgânicas podem ser obtidos por diferentes modelos teóricos, a partir de dados das energias superficiais de cada um dos componentes. O modelo de Wu [42], dado pela Equação 8, é largamente utilizado para tal. As variáveis desta equação são: Γ_{ij} é a energia interfacial da mistura dos elementos i e j ; Γ_i e Γ_j são as energias superficiais individuais dos elementos i e j ; Γ_i^d e Γ_j^d são as componentes dispersivas das energias superficiais dos elementos i e j ; Γ_i^p e Γ_j^p são as componentes polares das energias superficiais dos elementos i e j . Quando se trata de sistemas poliméricos multifásicos, esses valores de energia devem ser determinados na temperatura de processamento.

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_i + \Gamma_j - 4 \cdot \left(\frac{\Gamma_i^d \cdot \Gamma_j^d}{\Gamma_i^d + \Gamma_j^d} \right) - 4 \cdot \left(\frac{\Gamma_i^p \cdot \Gamma_j^p}{\Gamma_i^p + \Gamma_j^p} \right) \quad (8)$$

A localização de nanopartículas em blendas poliméricas imiscíveis pode ser prevista pelo parâmetro de molhamento (ω_{AB}) [2], descrito pela Equação 9, sendo que θ representa o ângulo de contato entre a partícula e os polímeros A e B, enquanto Γ_{PB} , Γ_{PA} e Γ_{AB} correspondem às energias interfaciais entre a nanopartícula e o polímero B, nanopartícula e polímero A, e entre os polímeros A e B, respectivamente.

$$\omega_{AB} = \cos \theta = \frac{\Gamma_{PB} - \Gamma_{PA}}{\Gamma_{AB}} \quad (9)$$

A Equação 9 prevê três situações diferentes para a localização da nanopartícula na blenda, dependendo do valor do parâmetro de molhamento. Nos casos em que ω_{AB} assume valores maiores que 1, as partículas estarão presentes apenas no polímero A; menores que -1, somente no polímero B, e entre -1 e 1, na interface entre os dois polímeros [2].

Grande e Pessan [34] avaliaram os efeitos da adição de 1, 3 e 5% em massa de argila montmorilonita (Cloisite 30B, de caráter polar, e Cloisite 20A, de caráter apolar), em blendas de policarbonato e copolímero de acrilonitrila-estireno (PC/SAN). Fixou-se a composição da blenda em 70/30 e variou-se o teor de acrilonitrila (AN) no SAN, em 21% de AN (SAN21) e 28% de AN (SAN28). Por TEM, foi possível observar que houve localização preferencial da argila na fase dispersa de SAN e na interface (Figura 2.9 a, b, c). Para a blenda PC/SAN28, notou-se que o aumento da polaridade proveniente do maior teor de AN promoveu maiores intercalação e exfoliação da argila (Figura 2.9 d, e, f). Já com a adição de argila 20A, o efeito compatibilizante se tornou mais evidente. Com 1% de argila nas blendas de PC/SAN21, observou-se, por TEM, refinamento da fase dispersa. Maiores teores, como 3% e 5% também apresentaram efeito compatibilizante, porém a fase dispersa apresentou formatos irregulares. Isso se deve ao fato que, para teor de 1% de Cloisite 20A, a argila se localizou preferencialmente na interface; com aumento da concentração de argila, a interface se torna saturada, e a argila passa a se localizar também na fase dispersa de SAN, reduzindo a mobilidade desta fase pelo aumento da viscosidade e causando irregularidade no formato das partículas dispersas (Figura 2.10 a, b, c). Nas blendas PC/SAN28 (Figura 2.10 d, e, f), o efeito compatibilizante também foi observado. O maior teor de AN levou à maior interação entre o SAN e a argila pelo aumento da concentração dos grupos nitrila, favorecendo a localização da argila no interior das partículas de SAN. Assim, foram apresentados maiores tamanhos de domínios dispersos, devido ao aumento da viscosidade desta fase, o que dificulta o processo de quebra das partículas durante o processamento no estado fundido.

Ibarra-Gómez e colaboradores [43] estudaram a influência da adição de negro de fumo (CB) na blenda de polibutadieno com copolímero de etileno-propileno-dieno (PB/EPDM). A localização preferencial da nanopartícula na fase de PB foi relacionada à sua maior afinidade com esse polímero, através dos valores de tensões interfaciais, e conforme prevista teoricamente pelo parâmetro

de molhamento (Equação 8). Os resultados de análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) concordaram com essa estimativa. Notou-se, através dessa análise, que a intensidade do pico de $\tan\delta$ referente à fase de PB caiu significativamente (até suprimido) com o aumento da concentração de CB (de 15% para 35% em massa), em comparação ao pico referente ao EDPM. Devido ao comportamento da fase de PB ter sido influenciado de modo mais expressivo, os autores concluíram que a localização preferencial do CB se deu na fase de PB.

As'habi e colaboradores [44] estudaram o efeito da adição de 5% em massa de argila montmorilonita organicamente modificada (OMMT) na blenda PA6/SAN 50/50, compatibilizada com 5% em massa de SAN grafitizado com anidrido maleico (SAN-MAH). Foi realizada análise de difração de raios-X para os nanocompósitos dos polímeros individuais e das blendas. Observou-se que apenas para o nanocompósito de PA6/OMMT houve ausência do pico de difração característico da estrutura lamelar da argila, sugerindo que ocorreu exfoliação completa na matriz de PA6. No caso das blendas, notou-se também tal ausência e, sendo assim, os autores inferiram que a argila se localizou preferencialmente na fase de PA6, por permanecer exfoliada. Tais resultados experimentais foram apoiados nas imagens obtidas por TEM (Figura 2.11). Pelo cálculo do parâmetro de molhamento, verificou-se que OMMT tende a se localizar preferencialmente na fase de PA6. Como os valores obtidos para ω_{AB} foram muito próximos de 1 (1,03 mJ/m², por exemplo), previu-se que uma pequena parte das argilas possa ter se localizado também na interface da blenda.

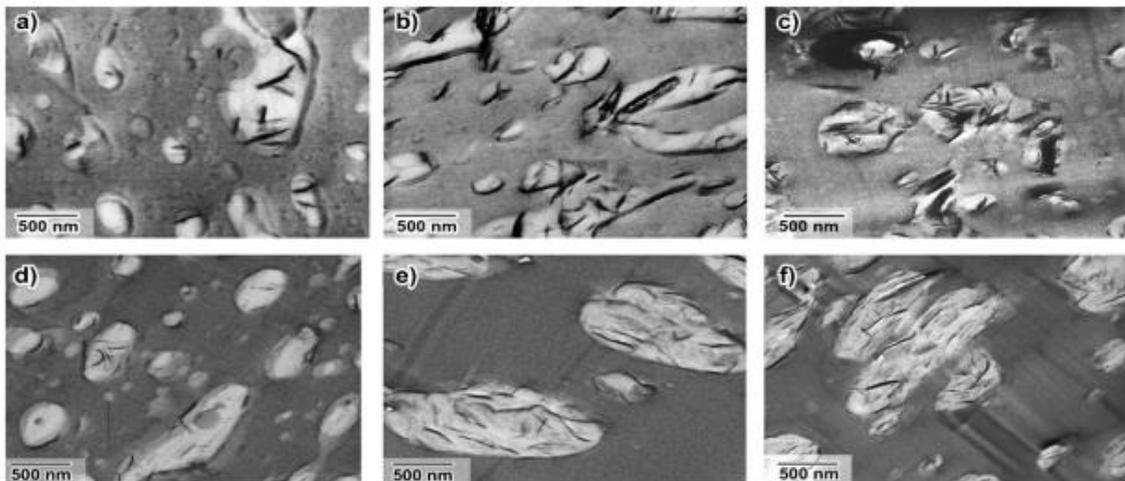


Figura 2.9 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para blendas ternárias com Cloisite 30B: a) PC/SAN21-1%; b) PC/SAN21-3%; c) PC/SAN21-5%; d) PC/SAN28-1%; e) PC/SAN28-3%; f) PC/SAN28-5% [34]

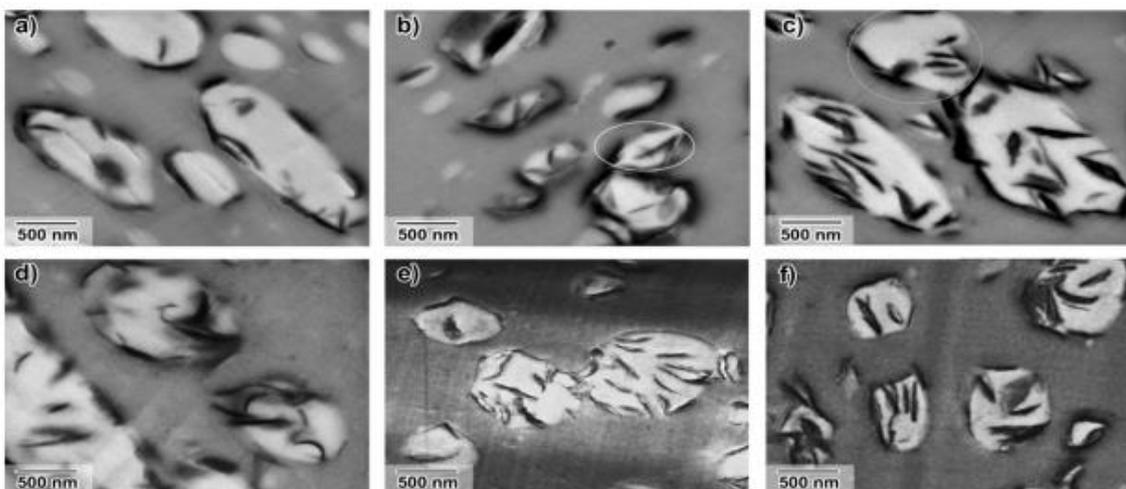


Figura 2.10 Imagens de microscopia eletrônica de transmissão para blendas ternárias com Cloisite 20A: a) PC/SAN21-1%; b) PC/SAN21-3%; c) PC/SAN21-5%; d) PC/SAN28-1%; e) PC/SAN28-3%; f) PC/SAN28-5% [34]

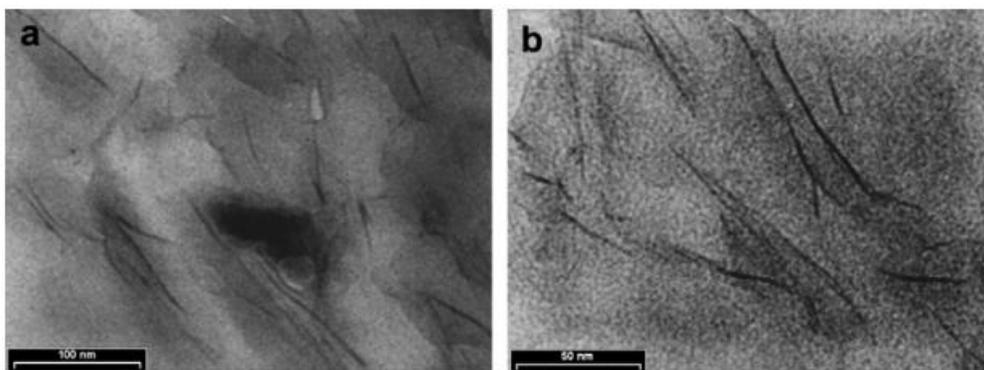


Figura 2.11 Micrografias obtidas por TEM para a blenda PA6/SAN/SANMA 50/50/5 com 5% de OMMT. As regiões claras correspondem à PA6; as cinzas, ao SAN. Devido à presença de uma morfologia co-contínua, torna-se difícil de se distinguir as fases; entretanto, as camadas da OMMT exfoliadas são visíveis [44]

Castro e colaboradores [45] avaliaram a influência do protocolo de mistura em blendas de poliamida 6 e copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno (PA6/ABS), compatibilizadas com SAN-MAH, e com adição de argila montmorillonita modificada organicamente. Fixou-se a composição do sistema PA6/ABS/SAN-MAH/OMMT em 55/35/5/5 em massa, e as sequências de mistura em extrusora de rosca dupla foram alteradas, tal que: S1 se refere à mistura de todos os componentes em única etapa; S2, à pré-mistura de PA6 e OMMT, seguida de incorporação de ABS e SAN-MAH em uma segunda etapa; S3, à pré-mistura de PA6, SAN-MAH e OMMT, e posterior incorporação de ABS em uma segunda etapa; S4, à pré-mistura de PA6, ABS e SAN-MAH, seguida de adição de OMMT em uma segunda etapa. Para referência, também foi preparada uma formulação de PA6/ABS/SAN-MAH 57,5/37,5/5 em uma única etapa. Por difração de raios-X de alto ângulo (WAXD) verificou-se que em S1, S2 e S3, nos quais o par PA6 e OMMT são misturados juntos, ocorre exfoliação da argila, por favorecer a interação entre ambos. Em S4, as ligações químicas formadas entre o PA6 e o compatibilizante, para formação do copolímero PA6-*graft*-SAN podem ter inibido a interação entre a fase de PA6 e a argila, apresentando algumas lamelas intercaladas. Por TEM, a interação preferencial da OMMT com a fase polar de PA6 também foi evidenciada, sendo que independentemente do protocolo de mistura, a argila se localizou preferencialmente nesta fase (Figura 2.12). Os valores obtidos para a tensão no

escoamento e para o módulo elástico foram similares para as composições. Já em relação à resistência ao impacto, as composições S2 e S3 apresentaram redução dessa propriedade de 29% comparado à S1, e 40% em relação à S4. Os autores atribuíram esse comportamento a dois fatores: degradação do modificador orgânico da argila durante o processamento, uma vez que em S2 e S3, a OMMT foi submetida duas vezes ao processo de extrusão; e menor efeito compatibilizante para as blendas S2 e S3, já que a interação da PA6 com SAN-MAH foi reduzida, pois em etapa anterior de mistura, os grupos terminais da PA6 estabeleceu interações favoráveis com a OMMT.

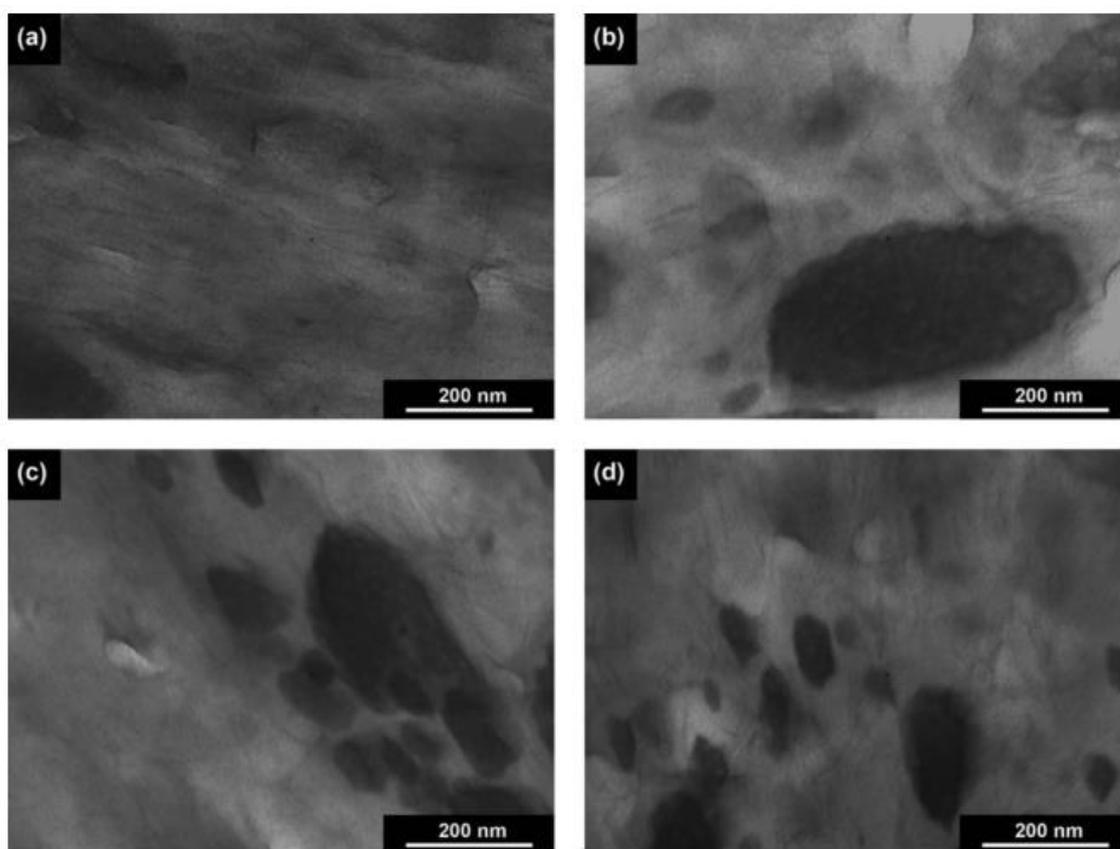


Figura 2.12 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para a blenda PA6/ABS/SANMA/OMMT para as sequências de mistura: (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4 [45]

Contudo, a estimativa do posicionamento da partícula na blenda por meio do parâmetro de molhamento trata-se de uma previsão teórica considerando o

equilíbrio termodinâmico, e tal condição raramente é atingida durante o processamento de blendas poliméricas no estado fundido. Primeiramente, é preciso ressaltar que blendas poliméricas imiscíveis não compatibilizadas por si só são sistemas instáveis termodinamicamente. Além disso, devido à alta viscosidade dos polímeros em condições de processamento no estado fundido, o coeficiente de difusão da partícula é extremamente baixo e a migração torna-se lenta, tal que o equilíbrio ditado pelo parâmetro de molhamento dificilmente é alcançado, mesmo após longos períodos de tempo [2]. Assim, a localização das nanopartículas em uma blenda polimérica imiscível depende também de fatores cinéticos, e pode ser direcionada pela sequência de mistura na etapa de processamento, como descrito nos exemplos que se seguem.

A fim de avaliar a influência da cinética na localização seletiva de partículas em blendas imiscíveis, Gubbels e colaboradores [46] estudaram a adição de diferentes tipos de negro de fumo na blenda de polietileno de alta densidade e poliestireno (HDPE/PS). A composição da blenda PE/PS foi fixada em 45/55 e foi adicionado 1% de CB (Degussa Printex XE-2). Primeiramente, realizou-se a adição de PS em misturador interno. Após completa fusão do polímero, foi acrescentado CB e misturado por 3 minutos, e então o HDPE foi adicionado. Através de TEM (Figura 2.13), notou-se que, para curtos tempos de mistura dos 3 componentes (inferiores a 1 minuto), as partículas de CB se localizaram preferencialmente na fase de PS. Para 2 minutos de mistura, localizaram-se preferencialmente na interface; para 6 minutos, atravessaram completamente a interface e se localizaram seletivamente na fase de HDPE. Assim, os autores que a localização seletiva na fase de HDPE é a mais estável termodinamicamente para o sistema em questão.

Plattier e colaboradores [47] estudaram a atuação da viscosidade relativa entre as duas fases na localização de partículas de CB em blendas de polipropileno e poli- ϵ -caprolactona (PP/PCL) com composição 60/40 (em massa) com morfologia de fases co-contínua contendo 17 pcr de CB. Primeiramente, foi realizada a mistura dos polímeros em misturador interno; em seguida, adicionou-se CB e a mistura seguiu por mais 10 minutos. Isso foi feito com a finalidade de evitar que CB fosse molhado primeiramente pela fase que se funde primeiro (no

caso, o PCL, o qual possui temperatura de fusão de 60 °C, contra 160 °C do PP). Foram preparadas blendas em uma vasta faixa de razão de viscosidades (Equação 4), desde 0,06, nas quais o PP é mais viscoso, até 14,7, em que a viscosidade do PCL é superior. Através do cálculo do parâmetro de molhamento, verificou-se que as nanopartículas de CB deveriam se localizar preferencialmente na fase de PCL. Porém, essa previsão teórica não concordou com os resultados experimentais de SEM e TEM (Figura 2.14). Nessas análises, observou-se que as partículas se localizam preferencialmente na fase mais viscosa, independentemente de sua natureza química. Contudo, para a blenda com razão de viscosidades próxima a 1 (Figura 2.14 c), houve localização seletiva na interface. Os autores evidenciaram a importância de considerar o movimento das partículas e a deformação da interface, induzidos por cisalhamento. Desse modo, sugeriram um mecanismo para explicar a localização preferencial da partícula na fase mais viscosa: em uma blenda, as partículas encontram-se sujeitas a duas forças de arraste, cada uma aplicada por uma fase, e proporcionais à sua viscosidade. Caso a partícula esteja localizada na interface, e a razão de viscosidades seja próxima a 1, as forças aplicadas pelas fases são equivalentes e praticamente se cancelam, mantendo a partícula na interface; para outros valores de razão de viscosidades, uma das forças aplicadas é muito superior à outra, extraindo a partícula da interface e levando-a para a fase mais viscosa, independentemente das interações das nanopartículas com as fases das blendas.

A localização preferencial de nanopartículas também tem efeito na inversão de fases em blendas poliméricas.

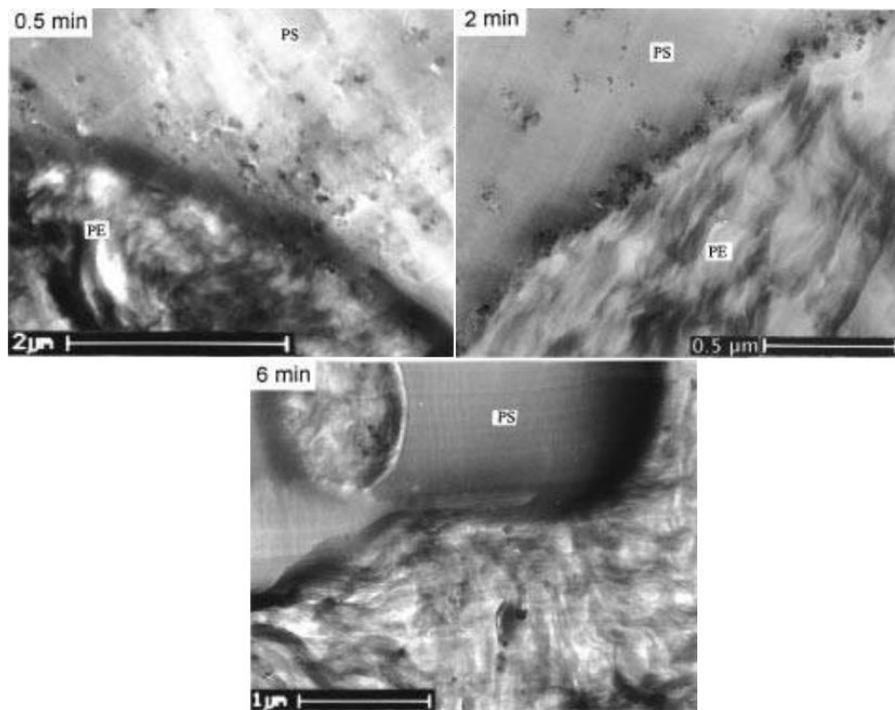


Figura 2.13 Imagem de TEM para a blenda HDPE/PS 45/55 com 1% de CB para diferentes tempos de mistura [46]

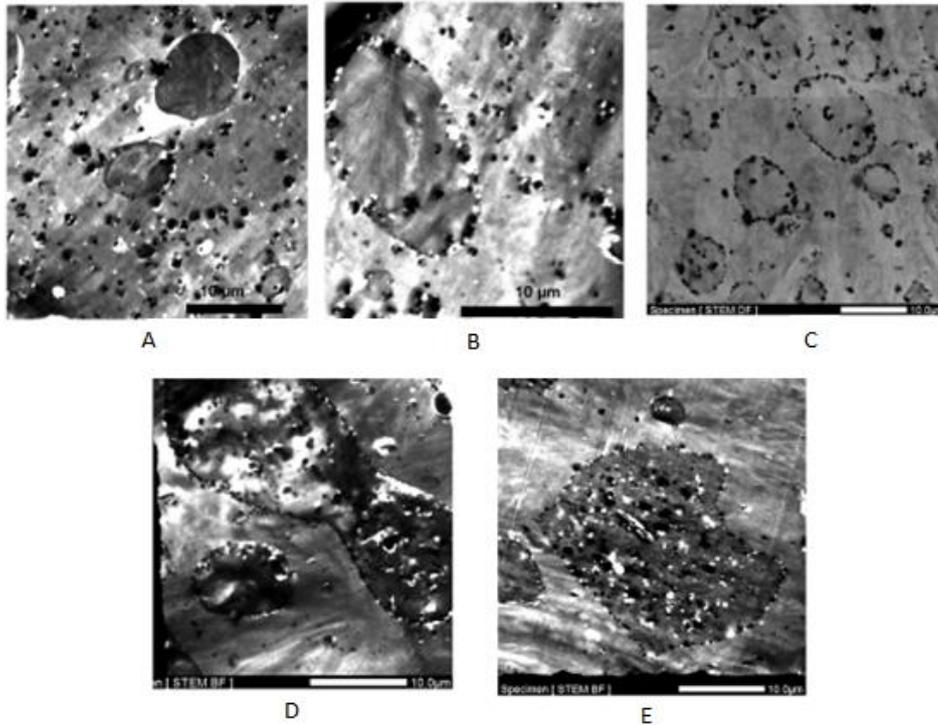


Figura 2.14 Imagens de TEM para blendas PP/PCL 60/40 com 17 pcr de CB, com as seguintes razões de viscosidades: (A) 0,06; (B) 0,3; (C) 1,1; (D) 3,5; (E) 14,7 [47]

Liu e colaboradores [17] estudaram o comportamento de inversão de fase em blendas de PA6 e ABS com nanopartículas de sílica. A morfologia das blendas PA6/ABS vista por SEM (Figura 2.15) evidenciou que, quando ABS é a fase minoritária, a morfologia é matriz-gota, e o tamanho destas gotas cresce com o aumento do teor de ABS. Já quando PA6 é a fase minoritária, a fase de PA6 é composta por gotas, envoltas pela matriz de ABS. Conforme o teor de PA6 aumenta (superior a 30% em massa), são formadas fibrilas alongadas na matriz de ABS. A morfologia fibrilar representa o começo da formação de uma estrutura contínua da fase de PA6, que coexiste com a fase dispersa em gotas. Ao se adicionar 2% de sílica hidrofóbica na composição das blendas (PA6/ABS/sílica), as imagens obtidas por SEM (Figura 2.16) evidenciam que, para os casos nos quais ABS é a fase dispersa, as nanopartículas se localizam na interface entre as duas fases. Entretanto, quando PA6 é a fase dispersa, a maioria das nanopartículas se localiza na fase de ABS. Comparadas às morfologias da blenda pura (Figura 2.15), nota-se que o tamanho das gotas dispersas foi reduzido, resultado da redução da energia interfacial pela adição da nanopartícula. Observando as morfologias das composições 40/60 e 40/60/2 (Figura 2.15 e Figura 2.16), tem-se que, com a nanosílica, a fase de ABS se apresenta na forma de gotas, enquanto, para as blendas puras, é majoritariamente contínua. Desta forma, os autores concluíram que a adição de nano-sílica altera a composição de inversão de fases, deslocando a percolação do ABS para maiores teores e da PA6, para menores.

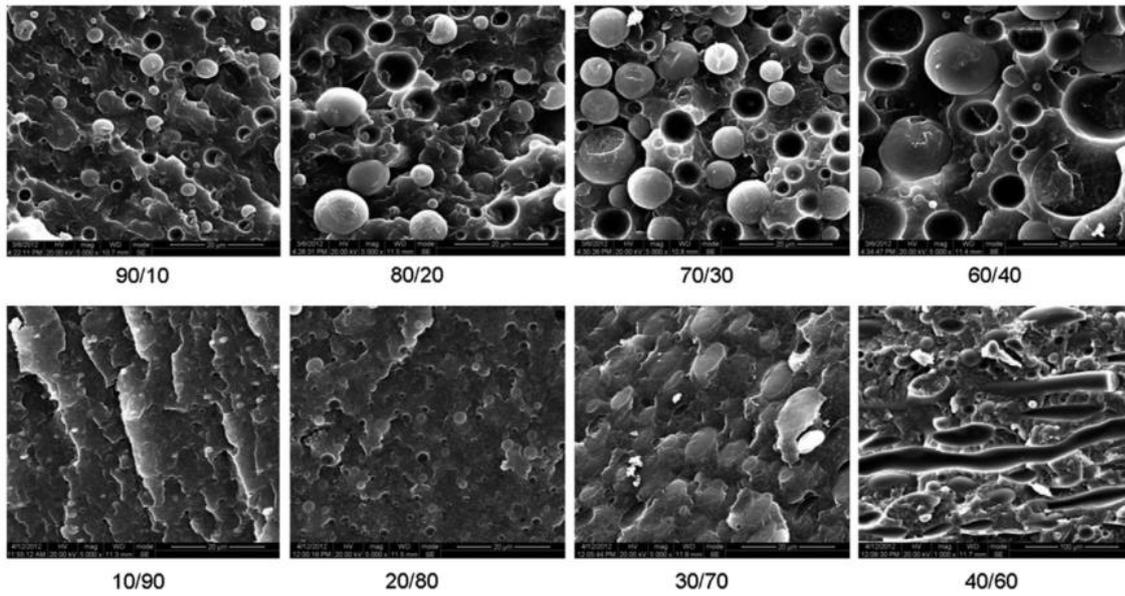


Figura 2.15 Imagens obtidas por SEM da evolução da morfologia das blendas de PA6/ABS [17]

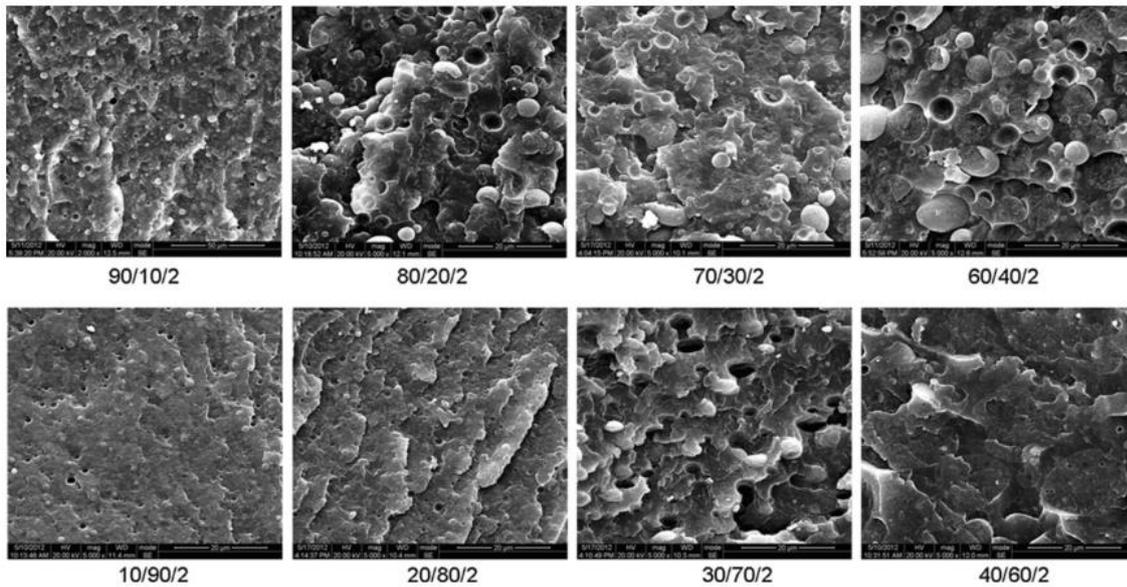


Figura 2.16 Imagens obtidas por SEM da morfologia das blendas de PA6/ABS/silica [17]

Gubbels e colaboradores [38] investigaram a morfologia e condutividade elétrica de blendas de HDPE/PS com adição de 4% em massa de CB. A continuidade das fases foi analisada por extração seletiva de PS por tetrahidrofurano. Foi observado que a presença de CB acarreta a extensão da

continuidade da fase de HDPE para uma faixa mais ampla de composição (de 30 a 45% de HDPE, sem CB, e de 5 a 50% com adição de CB). Os autores atribuíram isso à localização preferencial do CB na fase de HDPE, atuando na interface e no efeito cinético do processo de coalescência.

Zhang e colaboradores [48] estudaram a correlação entre o grau de continuidade e a condutividade elétrica de blendas de polietileno de alta densidade e poli(metacrilato de metila) (HDPE/PMMA) 50/50, em massa, com a inserção de fibras de carbono curtas. A condutividade elétrica em blendas poliméricas depende da ocorrência de percolação dupla: é necessário que não só haja percolação das fibras de carbono localizadas em uma fase preferencial, como também que esta mesma fase seja contínua (ou co-contínua) na blenda. Através de SEM, verificou-se que as fibras de carbono se localizam preferencialmente na fase de HDPE, resultando na formação de um caminho condutivo nessa fase a menores teores de fibra, de 1,5 pcr. A percolação dupla ocorre no teor de 30% de HDPE, quando sua fase é 90% contínua (a mudança na morfologia de acordo com a composição está retratada na Figura 2.17 (a) e (b)). Com o aumento do teor das fibras de carbono na blenda, a fase contínua de HDPE pode ser formada com menores teores de HDPE (20%, como mostrado na Figura 2.17 (c)). Isso ocorre porque as fibras são capazes de influenciar a morfologia da blenda: aumentando o teor de fibras, verificou-se o alongamento dos domínios de HDPE, que se transformaram de formato esférico para tiras, desenvolvendo uma estrutura contínua.

Li e colaboradores [49] se basearam no estudo anterior de Martin e colaboradores [19] e avaliaram a inserção de nanopartículas de sílica para a redução da energia interfacial da blenda de PIB e PDMS. Assim, o objetivo foi observar se a nanopartícula é capaz de estabilizar o aumento da área interfacial causado pela presença de sub-inclusões, ao se localizar tanto na interface interna quanto na externa das emulsões duplas. O processo de mistura foi realizado em 2 etapas: na primeira, os polímeros líquidos (PIB/PDMS 70/30 em massa) e as nanopartículas (0,2% em massa) foram misturados manualmente

com uma espátula em um béquer por 20 minutos, para que as nanopartículas se localizem supostamente na interface; então, foi adicionada PDMS com nanopartículas (0,2% em massa) suavemente à mistura, para que ocorresse inversão de fases. Então, foi realizada degasagem com vácuo para remover o ar aprisionado, obtendo ao final um material de composição 30/70/0,2. O mesmo foi realizado para a blenda sem nanopartículas, e para o teor de 0,5 e 0,8% em massa de nanopartículas. Por microscopia óptica (Figura 2.18) foi possível observar que a blenda sem nanopartículas (Figura 2.18 a) apresentou domínios grandes de PIB e PDMS, sendo que na região de PIB, há gotas de PDMS formadas durante a degasagem; ou seja, não há a formação de emulsão dupla. Com a adição de 0,2% de nanopartículas de sílica (Figura 2.18 b), é possível notar sub-inclusões de PDMS em gotas de PIB dispersas em matriz de PDMS. Então, notou-se que a coalescência das sub-inclusões foi dificultada na presença de nanopartículas, que retiveram a estrutura de emulsão dupla. Comportamento semelhante foi observado para as blends com 0,5 e 0,8% em massa de nanopartículas (Figura 2.18 c, d, respectivamente), sendo que, ao aumentar este teor, o tamanho das sub-inclusões de PDMS foi reduzido, até que não fosse mais possível distingui-las individualmente (Figura 2.18 d).

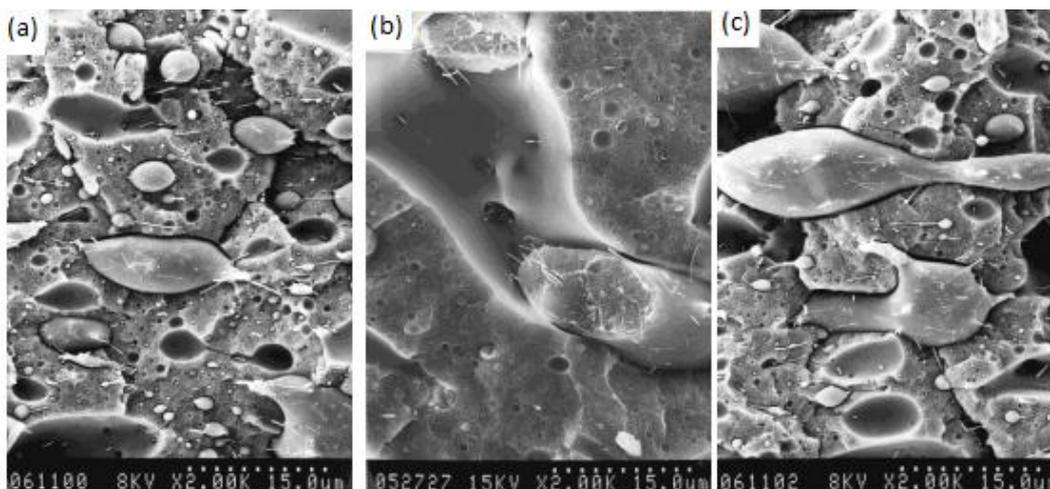


Figura 2.17 Micrografias de SEM da blenda HDPE/PMMA: (a) 20/80 com 1,5 pcr de fibra de carbono; (b) 30/70 com 1,5 pcr de fibra de carbono; (c) 20/80 com 2,5 pcr de fibra de carbono [48]

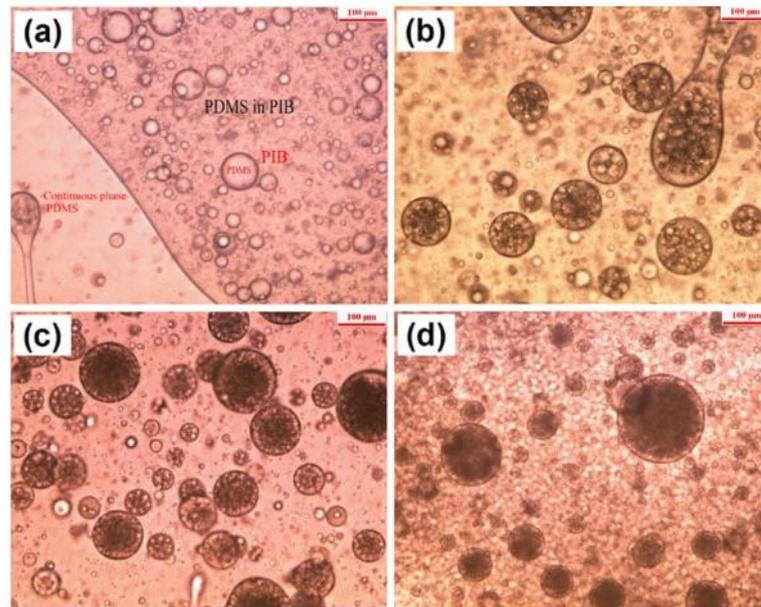


Figura 2.18 Micrografias ópticas das blends de PIB/PDMS 30/70: (a) sem nanopartículas de sílica; (b) com 0,2% em massa de nanopartículas de sílica; (c) com 0,5% em massa de nanopartículas de sílica; (d) com 0,8% em massa de nanopartículas de sílica [49]

2.3 Poli(tereftalato de etileno) - PET

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero sintetizado por polimerização por condensação, a partir dos monômeros etileno glicol e ácido tereftálico, por meio de uma reação de esterificação, tendo como subproduto a água [50]. Sua estrutura química está representada na Figura 2.19.

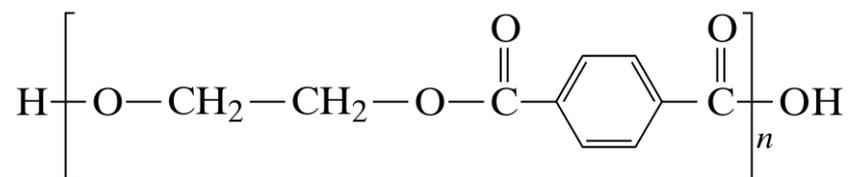


Figura 2.19 Representação da estrutura química do poli(tereftalato de etileno)

O PET também pode ser sintetizado a partir de comonômeros, como, por exemplo, o ácido isoftálico, dietileno glicol, ciclohexanodimetanol, dentre outros [51]. A estrutura química do copolímero obtido a partir da condensação do etileno glicol com os ácidos tereftálico e isoftálico está demonstrada na Figura 2.20. Este polímero é destinado principalmente para a fabricação de embalagens para bebidas carbonatadas por injeção-estiramento-sopro. A copolimerização tem a finalidade de reduzir a taxa de cristalização nas etapas de injeção e de estiramento-sopro, permitindo a obtenção de embalagens transparentes, sem comprometer as propriedades mecânicas e de barreira a gases do polímero [51].

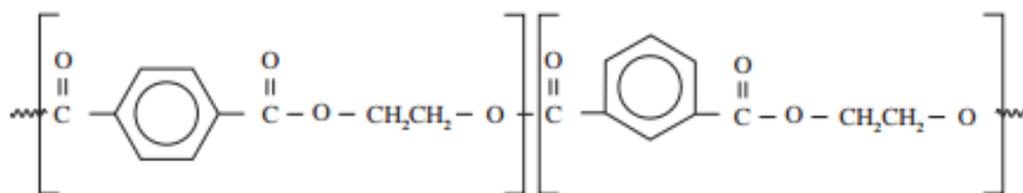


Figura 2.20 Representação da estrutura química do poli(tereftalato de etileno)-co-(isofталato de etileno)

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET) [52], no ano de 2011 o consumo de resina de PET virgem no Brasil foi de 572.000 toneladas. Desse montante, 294.000 toneladas (57,1%) foram reciclados [52], levando o Brasil ao segundo lugar na reciclagem mundial de PET, atrás apenas do Japão (77,9%) [53]. De acordo com o Décimo Censo de Reciclagem de PET no Brasil [54], divulgado pela ABIPET em 2016, foram reciclados 274.000 toneladas em 2015. Essa queda relativa ao ano de 2011 foi atribuída à redução drástica do preço do petróleo e da baixa atividade econômica do país.

Um dos tipos de reciclagem de PET mais empregados é a mecânica [55], o qual consiste em recuperar o material proveniente de resíduos pós-consumo, por meio de processos operacionais como lavagem, moagem e secagem, seguidos por uma nova extrusão, transformando-o em grânulos para a fabricação de outros produtos. No entanto, este reprocessamento afeta as propriedades finais dos produtos reciclados, devido à degradação do material

por cisão de cadeia e consequente queda da massa molar. Tais processos degradativos são iniciados ao expor novamente o material a altas taxas de cisalhamento e temperatura elevada, em atmosfera oxidativa [51].

O mecanismo de degradação térmica do PET está representado nas Figura 2.21 e Figura 2.22 [56]. A partir dos grupos terminais hidroxílicos e vinílicos, formados por cisão de cadeia (Figura 2.21), são gerados compostos de baixa massa molar, como o acetaldeído (Figura 2.22). Com o tempo, a quantidade de acetaldeído gerado diminui assintoticamente, pois suas fontes também se tornam mais escassas. Então, outras reações passam a ocorrer, como cisão da cadeia, formando oligômeros e monômeros, os quais levam ao aumento da concentração de grupos terminais ácidos que podem catalisar o processo de degradação química do PET [51].

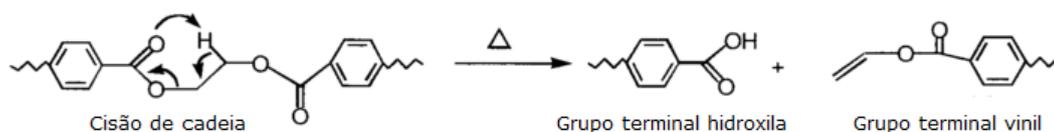


Figura 2.21 Formação de grupos terminais hidroxila e vinil através de cisão de cadeia por degradação térmica do PET [56]

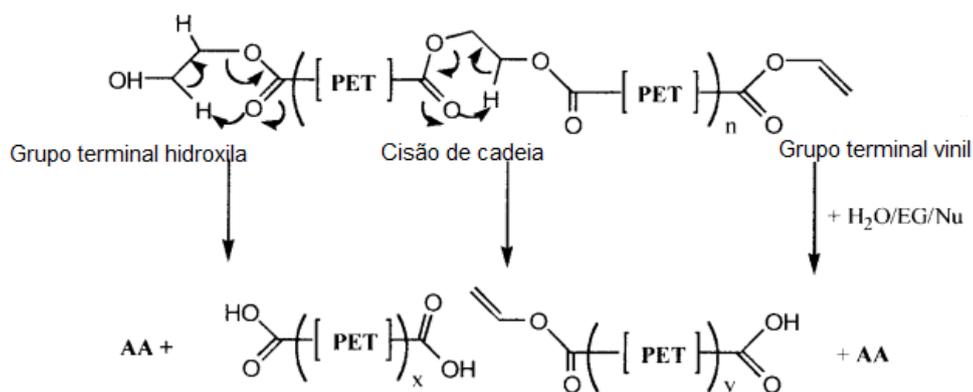


Figura 2.22 Degradação térmica do PET na qual AA: acetaldeído; EG: etileno glicol e Nu: nucleófilo [56]

A cisão de cadeia do PET a altas temperaturas também pode ocorrer por hidrólise (Figura 2.23). Trata-se da reação reversa da polimerização por condensação que ocorre na presença de umidade, catalisada por grupos ácidos ou básicos [50].

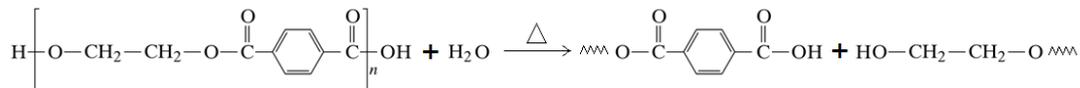


Figura 2.23 Reação de hidrólise do PET

A formação desses compostos de baixa massa molar resulta na perda das propriedades intrínsecas do material, principalmente mecânicas, inviabilizando que suas aplicações sejam as mesmas do PET virgem [51]. Nesse contexto, esse comportamento pode ser compensado pelo processo de polimerização no estado sólido (*solid state polymerization* - SSP) [51, 57–59].

A SSP é realizada com a finalidade de aumentar a massa molar do PET reciclado, através da pós-condensação no estado sólido por reações de esterificação entre os grupos terminais carboxílicos e hidroxílicos (Figura 2.24), e transesterificação entre os grupos terminais hidroxílicos, com eliminação de etilenoglicol (Figura 2.25) [57, 59].



Figura 2.24 Reação de esterificação do PET [57]

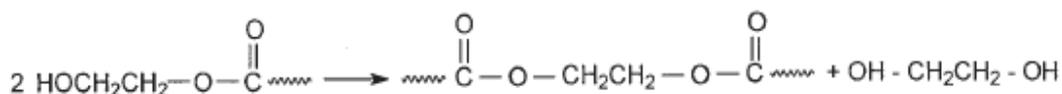


Figura 2.25 Reação de transesterificação do PET [57]

A pós-condensação no estado sólido é conduzida a temperaturas na faixa de 190 °C a 220 °C, entre as temperaturas de cristalização e de fusão do PET. Isso permite aumento da massa molar do polímero, sem degradação térmica expressiva, e evitando que os grânulos do polímero venham a se agregar. Essa faixa de temperatura também favorece os movimentos moleculares, levando ao aumento do grau de cristalinidade do material em um curto intervalo de tempo. Os subprodutos são removidos por vácuo ou por fluxo de gás inerte [57, 60]. Assim, é possível produzir PET com alta massa molar (acima de 30.000 g/mol), para aplicação em artigos processados por injeção-sopro, como garrafas de bebidas carbonatadas, por exemplo [51].

Em seu estudo, Cruz e Zanin [57] verificaram a influência do processo de polimerização no estado sólido para o PET pós-consumo (0,68 dL/g). Após o SSP, observou-se que esse material possui viscosidade intrínseca semelhante à da resina virgem (0,78 dL/g), mostrando-se adequada para a moldagem por injeção-sopro. Os dados reológicos obtidos através de reometria dinâmica de placas paralelas foram correlacionados com a estrutura molecular do polímero. Foi obtido que o material pós-condensado apresentou viscosidade levemente superior à resina virgem. Dessa forma, os autores inferiram que a resina pós-condensada apresentou massa molar similar à do PET virgem, uma vez que a viscosidade está relacionada à massa molar. Além disso, os módulos elástico e de perda em função da frequência foram analisados com a finalidade de estabelecer relações entre as propriedades viscoelásticas no estado fundido com a massa molar e sua distribuição. O ponto de intersecção entre os módulos (*crossing point*) permite prever se há aumento ou diminuição de massa molar, e estreitamento ou alargamento em sua distribuição. Novamente, a resina pós-condensada apresentou massa molar superior em comparação à resina virgem, além de uma distribuição mais estreita.

Ainda, é possível recuperar a perda de propriedades do PET reciclado através de aditivação, pelo emprego de estabilizantes secundários a base de fósforo no reprocessamento, por exemplo, para inibir a degradação termo-

oxidativa [50, 51]; adição de cargas minerais como reforço, que dispersas na matriz polimérica resultam em um material compósito [61–63], e de outros polímeros, formando uma blenda polimérica [1, 64].

2.4 Poliamida 66 – PA66

A poliamida 66 (PA66), cuja estrutura química está ilustrada na Figura 2.26, é um polímero obtido pela reação de condensação entre a hexametilenodiamina e o ácido adípico, com a eliminação de água [65].

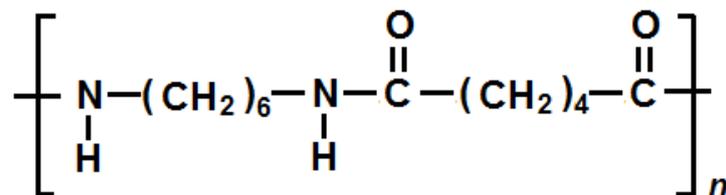


Figura 2.26 Representação da estrutura química da poliamida 66

Por apresentar grupos amida (CO-NH) polares em sua estrutura, possui capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio entre suas cadeias, de acordo com a Figura 2.27. Essas interações permitem às cadeias se cristalizarem em uma conformação zig-zag planar [15]. Tais grupos amida encontram-se espaçados por sequências hidrocarbônicas (Figura 2.26).

A tendência da PA66 em absorver umidade do ambiente é relevante do ponto de vista de aplicação e processamento. No estado sólido, a umidade atua como plastificante na estrutura da PA66, reduzindo o emaranhamento e a ligação intermolecular da fase amorfa, e, conseqüentemente, aumentando a mobilidade das cadeias. Isso ocorre porque as moléculas de água, por pares de elétrons livres nos átomos de oxigênio, formam ligações de hidrogênio com as cadeias do polímero (Figura 2.28). Assim, as ligações de hidrogênio, que antes eram intermoleculares, são desfeitas para serem estabelecidas novas interações com a água [66]. Sendo assim, a plastificação acarreta em redução da temperatura de transição vítrea, do módulo elástico e aumento da resistência ao impacto.

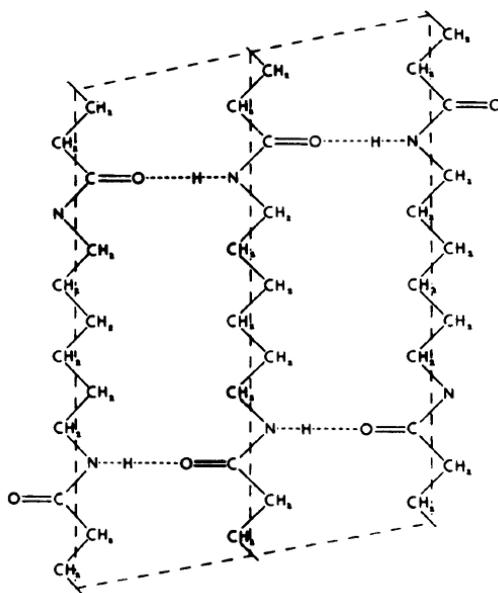


Figura 2.27 Representação das ligações de hidrogênio entre as cadeias em um dos cristais de PA66 [15]

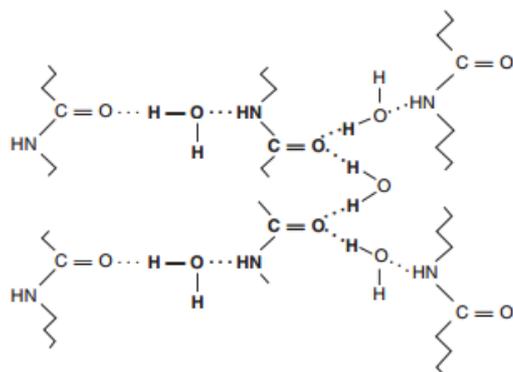


Figura 2.28 Representação da interação por ligação de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos amida [66]

Assim como o PET, a PA66 também pode sofrer cisão de cadeia por hidrólise em condições de processamento a altas temperaturas, como representado na Figura 2.29 [67].

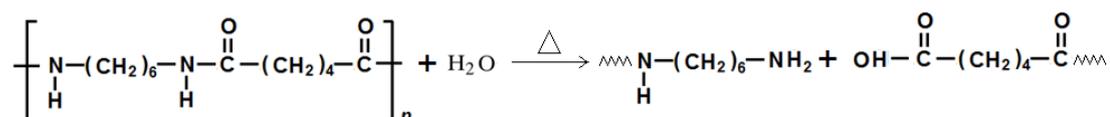


Figura 2.29 Reação de hidrólise da PA66

2.5 Blendas de poli(tereftalato de etileno) e poliamida

A Tabela 2.1, para facilitar a comparação entre ambos. A PA66 está representada nas condições seco como moldado e úmida, evidenciando a influência da umidade em seu comportamento.

Dessa maneira, o interesse no estudo de blendas de PET/PA66 se dá principalmente com a finalidade de obter balanço de propriedades. Ambos os polímeros em questão são rígidos, e possuem elevadas resistências térmica, química e elétrica [68, 69]. Como evidenciado na Tabela 2.1, a baixa taxa de cristalização do PET é um dos principais obstáculos em sua aplicação como polímero de engenharia [1]. Assim, a rápida cinética de cristalização da PA66 pode reduzir o tempo de ciclo de injeção do PET. Ainda, a característica altamente higroscópica da PA66 pode ser amenizada com a adição de PET, resultando em materiais com bom acabamento superficial e maior estabilidade dimensional. Sugere-se, desse modo, a aplicação da blenda de PET/PA66 em peças moldadas por injeção, e no setor de embalagens, na forma de filmes co-extrudados com poliolefinas [70], uma vez que a substituição parcial da camada de PET de um filme co-extrudado pela blenda PET/PA66 pode acelerar a sua cristalização e aumentar suas propriedades de barreira. Do mesmo modo, blendas de PET pós-consumo com PA66 também podem ser produzidas para melhorar as propriedades termomecânicas e expandir as aplicações do PET reciclado como polímero de engenharia [1].

Tabela 2.1 Propriedades de interesse do PET e da PA66

	PET	PA66	
		Seca	Úmida
Temperatura de transição vítrea (T_g) [°C] ^(A)	60 – 85	56 – 70	35 (50% RH; 23 °C)
Temperatura de fusão (T_m) [°C] ^(A)	245 – 265		257 – 270
Temperatura de deflexão térmica (HDT) a 1,8 MPa [°C]	61 ^(A) – 63 ^(B)		70 – 86 ^(A)
Temperatura de cristalização (T_c), para taxa de resfriamento de 20 °C/min [°C]	185 ^(C)		230 ^(D)
Taxa de crescimento radial do esferulito [$\mu\text{m/s}$] ^(E)	0,13		20
Módulo elástico [MPa]	1700 ^(B) - 2300 ^(A)	3000 – 3600 ^(A)	1700 (62% RH; 23 °C) ^(B)
Módulo de flexão em 3 pontos [MPa]	1560 – 2650 ^(A)	2827 – 2964 ^(B)	1207 – 1310 (50% RH; 23 °C) ^(B)
Resistência à tração [MPa]	24 – 41 ^(A)	70 – 88 ^(A)	77 (50% RH; 20 °C) ^(F)
Resistência ao impacto Izod entalhado [J m^{-1}] ^(B)	70 ^(H) - 90 ^(B)	53 – 64 ^(B)	112 - 133 (50% RH; 23 °C) ^(B)
Densidade a 20 °C [g cm^{-3}] ^(A)	1,30 - 1,40		1,05 - 1,14
Absorção de água (%) após 24 h ^(B)	0,5	1,2	8,5 (Saturação)
Permeabilidade a O ₂ [$\text{cm}^3\cdot\text{mm/m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{atm}$] ^(G)	2,40	1,36	0,61 – 0,71 (40% RH; 23 °C)
Permeabilidade a CO ₂ [$\text{cm}^3\cdot\text{mm/m}^2\cdot\text{dia}\cdot\text{atm}$]	6,3 ^(G)	4,6 ^(G, H)	3,5 (50% RH; 23 °C) ^(G, H)

^(A) G. Wypych, *Handbook of Polymers*. ChemTec Publishing, 2016.

^(B) J. Mark, *Polymer Data Handbook*. Oxford university Press, 1999.

^(C) K. Ito; Y. Haraguchi; S. Hayakawa; A. Toda, "Enhanced Crystallization of Blended Poly(ethylene terephthalate) and Poly(butylene terephthalate)". *Polymer Journal*, v. 40, n.10, p. 992-995, 2008.

^(D) M. V. Novello; L. G. Carreira; L. B. Canto, "Post-consumer Poly(ethylene terephthalate) and Polyamide 66 Blends and Corresponding Short Glass Fiber Reinforced Composites". *Materials Research*, v. 17, n.5, p. 1285-1294, 2014.

^(E) D. W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*. Elsevier, 2009.

^(F) A. S. Argon, *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers*. Cambridge University Press, 2013.

^(G) L. K. Massey, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers: A Guide to Packaging and Barrier Materials*. Cambridge University Press, 2002.

^(H) L. W. McKeen, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*. Elsevier, 2017.

Estudos [1, 71–74] relataram que podem ocorrer reações de troca (*interchange reactions*) durante a mistura de PET e PA66 no estado fundido. Estas reações químicas podem levar à diminuição da energia interfacial e ao aumento da adesão na interface [75]. As reações de troca ocorrem entre os grupos éster e amida, formando copolímeros em bloco de poliéster e poliamida (poliesteramidas), assim como representado esquematicamente pela Figura 2.30 [72]. Esses copolímeros atuam como agentes de compatibilização na interface entre as fases de PET e PA66.

Por outro lado, de acordo com Novello e colaboradores [1], é possível a obtenção de morfologias de fases com boa dispersão e distribuição mesmo sem a presença de compatibilizantes, devido à baixa energia interfacial entre os polímeros fundidos e à escolha de contratipos com viscosidades semelhantes em condições de processamento.

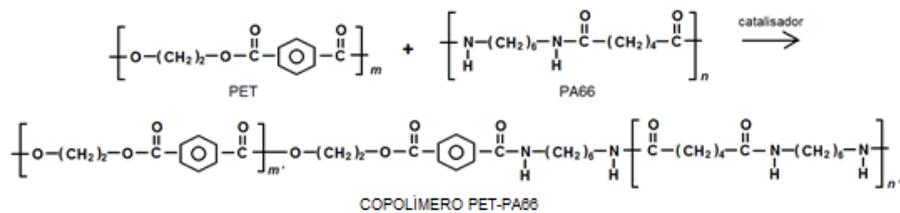


Figura 2.30 Reações de troca entre os grupos éster e amida formando o copolímero PET-PA66 [72]

Estudos [1, 71] mostraram que a PA66, com cinética mais rápida e maior temperatura de cristalização (Tabela 2.1), fornece sítios para a nucleação do PET; já o PET não apresentou influência sob a cristalização da poliamida. Entretanto, após o resfriamento, a cristalinidade foi similar tanto para o PET puro quanto em blendas. Isto foi apontado como favorável para a aplicação do PET reciclado como termoplástico de engenharia, visto que um dos seus maiores obstáculos é a baixa taxa de cristalização.

Retolaza e colaboradores [71] estudaram as propriedades mecânicas de blendas PET/PA66. Foram observados comportamentos lineares, de acordo com a regra das misturas, para módulo de Young e resistência ao impacto em

função da composição da blenda, sendo que ambos decrescem com o aumento do teor de PET na blenda. Essa linearidade foi justificada através dos estudos de cristalinidade e volume livre comparativos entre as blendas e os componentes puros. Verificou-se por calorimetria exploratória diferencial (DSC) que o grau de cristalinidade das fases PET e PA66 na blenda não foi alterado com relação aos polímeros puros. Por densidade, observou-se comportamento linear para o volume específico em relação à composição das amostras. Desse modo, como o grau de cristalinidade não se alterou depois da mistura das blendas, inferiu-se que o comportamento de volume específico da fase amorfa das blendas deve seguir a linearidade da regra das misturas. Sendo assim, concluiu-se que não houve influências que acarretassem em desvio da linearidade para o comportamento mecânico.

Xu e colaboradores [41] estudaram blendas de PET/PA6 com argila montmorilonita modificada organicamente (OMMT). Foram investigadas composições PET/PA6/OMMT 30/70/3 e 70/30/3, em 3 diferentes sequências de mistura no processamento para verificar o efeito de migração e localização seletiva da argila na morfologia e microestrutura finais. Um deles se baseou na pré-mistura de PET/OMMT e posterior mistura em PA6; o outro, na mistura de todos os componentes em uma única etapa; e o terceiro, na preparação de uma pré-mistura de PA6/OMMT e posterior mistura em PET. Independente do modo de introdução da argila, a OMMT se localizou exclusivamente na fase de PA6, indicando migração da argila para esta fase durante a mistura no estado fundido (Figura 2.31). A preferência de localização da argila na matriz de PA6 aumenta a viscosidade dessa fase, reduzindo o tamanho da fase dispersa. As blendas preparadas por sequências de mistura que resultaram em migração da argila para a fase de PA6 (mistura em uma única etapa, e pré-mistura de PET/OMMT e posterior em PA6) mostraram valores inferiores de resistência à tração, comparados ao método em que não houve migração (pré-mistura de PA6/OMMT e posterior em PET).

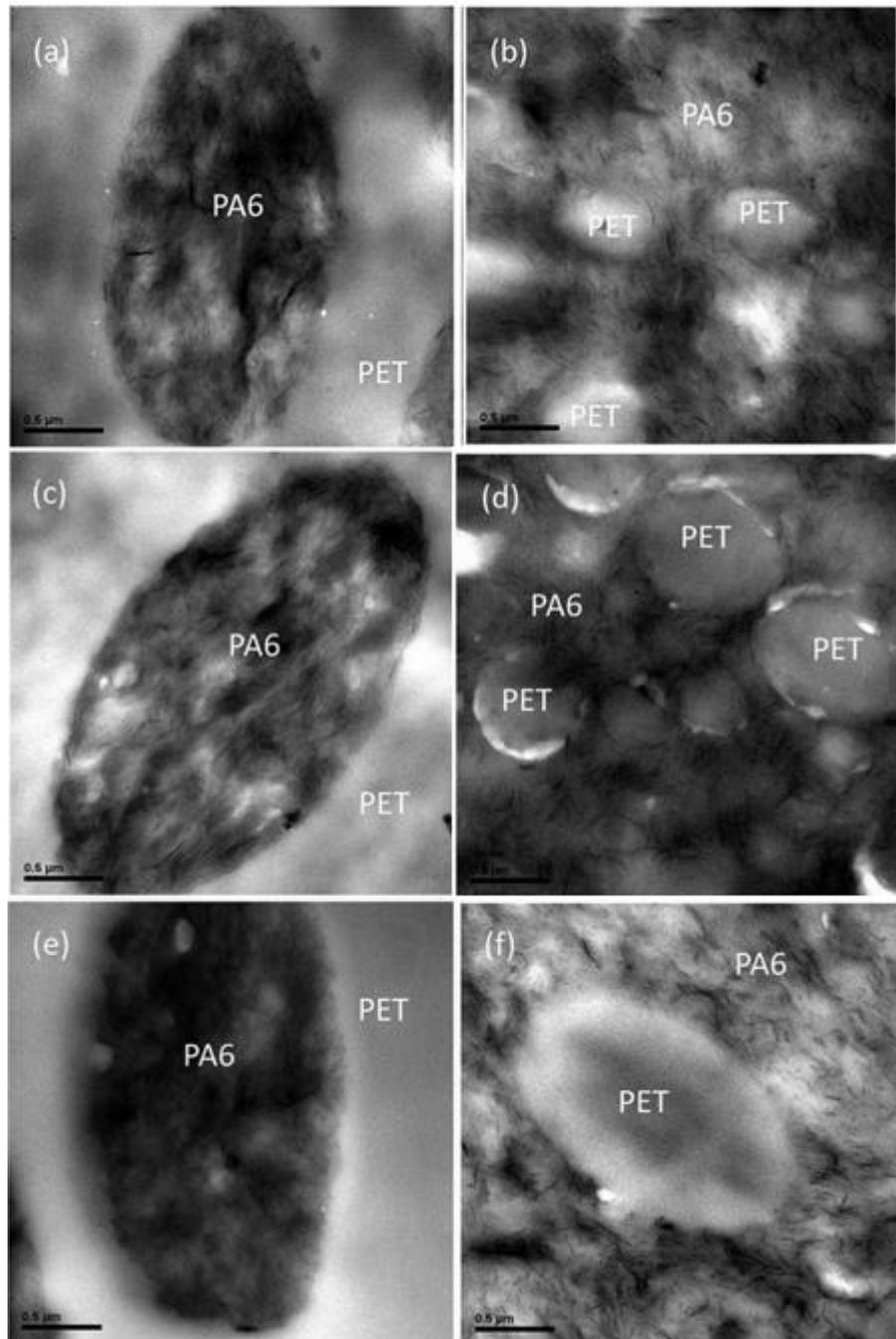


Figura 2.31 Imagem de TEM dos nanocompósitos de PET/PA6/OMMT: (a) 70/30/3 por pré mistura de PET/OMMT; (b) 30/70/3 por pré mistura de PET/OMMT; (c) 70/30/3 por mistura em etapa única; (d) 30/70/3 por mistura em etapa única; (e) 70/30/3 por pré mistura de PA6/OMMT; (f) 30/70/3 por pré mistura de PA6/OMMT

2.6 Sepiolita

A argila sepiolita (Sep) é um filossilicato de magnésio hidratado com morfologia fibrosa, tipo agulha (Figura 2.32), resultante da organização molecular de uma unidade ideal $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

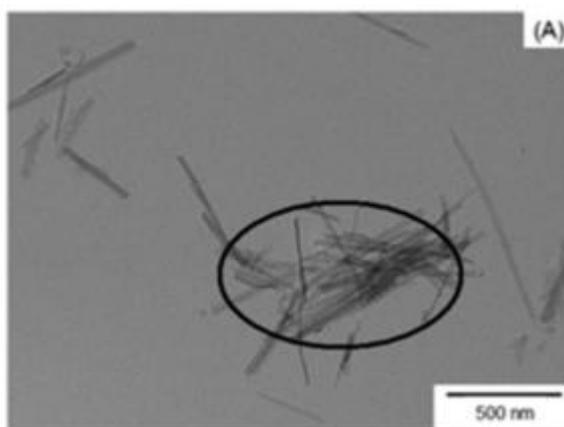


Figura 2.32 Imagem de TEM da argila sepiolita [76]

A sepiolita é composta por duas camadas tetraédricas, para uma camada octaédrica, formada por oxigênio e hidróxidos ligados a um centro de íons de magnésio [77]. As folhas tetraédricas de sílica se estendem continuamente, apresentando uma inversão periódica do átomo de oxigênio a cada seis tetraedros [78]. Consequentemente, essa inversão produz uma descontinuidade na camada octaédrica, responsável pela formação de canais estruturais intracristalinos [77] (Figura 2.33). Ainda, devido a essa descontinuidade das folhas de sílica e consequente quebra das ligações Si-O-Si, formam-se grupos silanol na superfície externa, balanceando a carga residual [79].

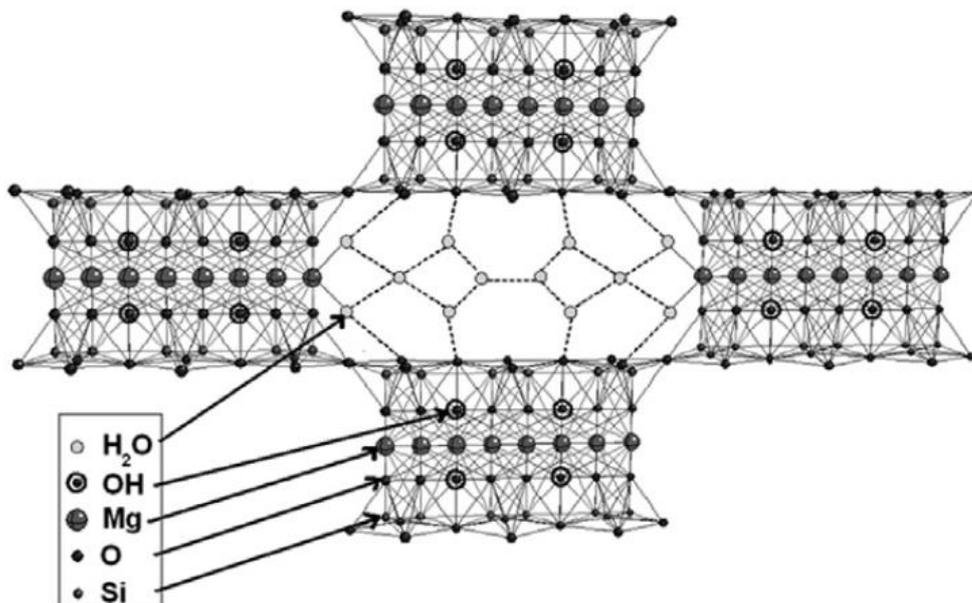


Figura 2.33 Estrutura da sepiolita em projeção no plano (001) [80]

Como ilustrado na Figura 2.33, esses túneis intracristalinos se mantêm completamente preenchidos por água zeolítica sob condições ambientes. Os cátions terminais de Mg^{2+} localizados no extremo das folhas octaédricas completam sua coordenação com duas moléculas de água estrutural, que por sua vez, interagem por ligação de hidrogênio com as moléculas de água zeolítica localizadas nos nanoporos de silicato de magnésio [80].

Segundo Turhan e colaboradores [4], a estrutura da sepiolita alongada em um eixo com a presença de túneis e canais com grupos hidrofílicos proporciona a esse argilomineral uma ampla área superficial e capacidade de adsorção de água, íons, demais líquidos polares, e até moléculas como fármacos e inseticidas. Desta maneira, por sorver moléculas tóxicas, a sepiolita é aplicada em sistemas de tratamento de resíduos e em forros para animais de estimação, com a finalidade de sorver urina e odores, e reduzir a proliferação de bactérias [31]. Além disso, acredita-se que a sepiolita seja uma potencial candidata para a estabilização da morfologia e incremento das propriedades de blendas poliméricas imiscíveis de polímeros que contenham grupos polares em sua

cadeia, motivo pelo qual foi selecionada como nanocarga para modificação das blendas PET/PA66 estudadas.

2.7 Compósitos e nanocompósitos poliméricos com sepiolita

Alguns estudos têm focado na utilização da argila sepiolita para a preparação de nanocompósitos poliméricos [5, 6, 8, 10–12, 81–84].

Fitaroni [84] estudou o comportamento de compósitos de PET virgem e reciclado, com sepiolita pura e modificada com brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB). Tanto por análise termogravimétrica (TGA) quanto por temperatura de indução oxidativa (OIT dinâmico), observou-se que a adição da argila pura e modificada à matriz polimérica levou à antecipação do início das reações exotérmicas de degradação oxidativa. Pelas análises de tempo de indução oxidativa (OIT) pôde-se verificar que, em atmosfera oxidativa controlada e em alta temperatura, as matrizes puras de PET e PET reciclado apresentam maior estabilidade que os compósitos com diferentes concentrações de argila pura e modificada, o que corrobora os resultados de OIT dinâmico. Além disso, os dados de DSC mostraram que a inserção de argila teve efeito nucleante, visto o aumento na temperatura de cristalização e no grau de cristalinidade dos compósitos, além de reduzir a temperatura de transição vítrea para ambas as matrizes com teor de 5% de sepiolita. A partir das análises de viscosidade intrínseca e dos ensaios reológicos pode-se observar que a adição da argila pura e modificada afetou a massa molar dos compósitos, provocando uma redução dos valores de massa molar média viscosimétrica, viscosidade intrínseca e viscosidade complexa. Tal efeito de redução de viscosidade foi relacionado à presença de metais nas argilas e à degradação dos modificadores orgânicos, os quais aceleram os processos degradativos nas matrizes poliméricas, e à baixa interação entre as nanopartículas e a matriz. Por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2.34 a) notou-se que foi obtido um material compósito com

dispersão e distribuição pobres da sepiolita pura na matriz polimérica. No entanto, destacou-se que a modificação superficial da argila proporcionou uma pequena melhora na dispersão da argila (Figura 2.34 b), pela maior interação entre a matriz e a argila intermediada pelo modificador orgânico.

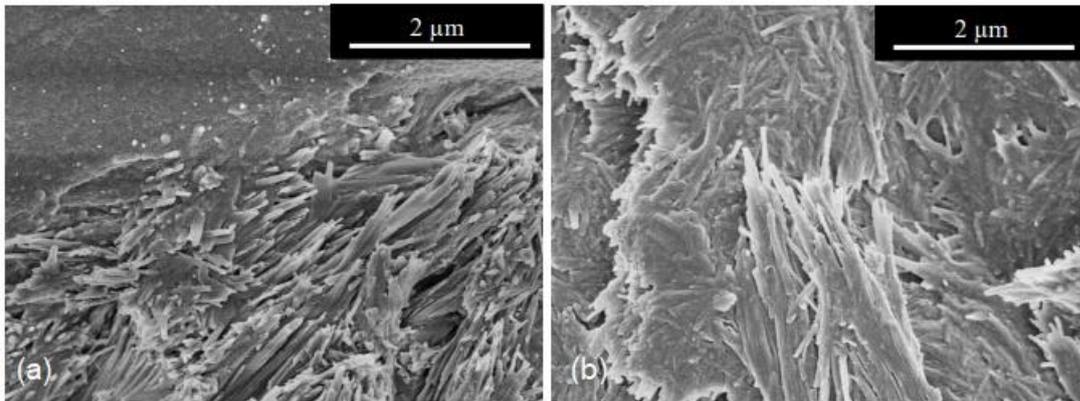


Figura 2.34 Imagens de SEM dos compósitos de PET virgem com: (a) 5% de argila sepiolita pura; (b) 5% de argila sepiolita modificada com brometo de tetradeciltrimetil amônio (TTAB)

A PA6 apresenta-se como uma boa escolha como matriz de nanocompósitos com Sep devido à sua polaridade que proporciona fortes ligações de hidrogênio entre os grupos amida da PA6 e os grupos silanol presentes na superfície da sepiolita, promovendo boa dispersão da carga na matriz polimérica. No estudo de Bilotti e colaboradores [8] foi utilizada sepiolita natural, uma vez que os modificadores químicos usualmente empregados apresentam baixa estabilidade térmica em processamentos em temperaturas tão altas quanto às empregadas para a PA6, além de evitar a adição de complexidade ao sistema e o aumento dos custos do produto final. Mesmo em altas concentrações de sepiolita (5% em massa) foi observada, por TEM (Figura 2.35), excelente distribuição da carga na matriz polimérica, sem a formação de agregados. A incorporação de sepiolita teve efeito nucleante, aumentando a temperatura de cristalização da PA6. Dentre os nanocompósitos, com o aumento da concentração de sepiolita, a temperatura de cristalização se deslocou levemente para temperaturas menores. Isto foi justificado pelo fato que o aumento da concentração de partículas reduz a mobilidade das cadeias e retarda

o crescimento dos cristais. Em relação às propriedades mecânicas, houve aumento no módulo e resistência à tração proporcional ao teor de sepiolita até 5%, e este alto grau de reforço obtido foi atribuído à alta dispersão e às interações entre os grupos polares da PA6 e da sepiolita.

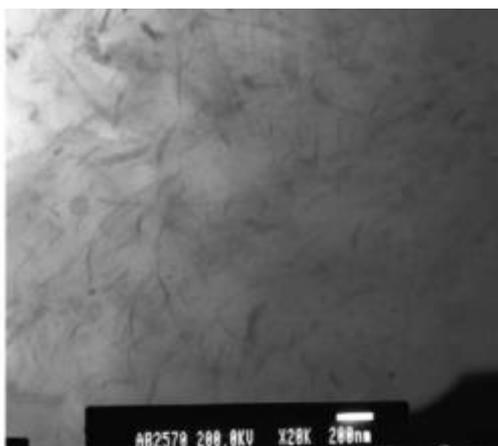


Figura 2.35 Imagem de TEM do nanocompósito de PA6 com 5% de sepiolita em massa [8]

Em outro estudo [9], Bilotti e colaboradores realizaram a polimerização *in situ* de nanocompósitos de PA6 com Sep. Foram preparados dois *masterbatches* com 20% em massa de Sep, pela polimerização *in situ* da ϵ -caprolactama na presença de sepiolita pura e aminofuncionalizada. Então, estes *masterbatches* foram misturados à PA6 pura no estado fundido, por extrusão em rosca dupla, nas frações mássicas de 0,1%, 1%, 2,5%, 3% e 5% de sepiolita. Análise morfológica por microscopia eletrônica de transmissão para a composição de PA6 com 5% de sepiolita funcionalizada revelou que a sepiolita encontrou-se bem dispersa na matriz, sugerindo uma boa interação interfacial entre ambos (Figura 2.36). Por DSC, verificou-se que não houve variação significativa no grau de cristalinidade e temperatura de cristalização após a adição de sepiolita pura e modificada, em diferentes teores. Em relação às propriedades mecânicas, os nanocompósitos com 5% de sepiolita tanto pura quanto modificada apresentaram aumento na rigidez (67%) e na resistência à tração (ganho de

37,5%), em relação ao polímero puro. A temperatura de transição vítrea obtida por DMTA apresentou grandes variações em relação ao polímero puro. A T_g do polímero puro (69 °C) aumentou para 73 °C com 5% de sepiolita e reduziu para 65 °C com 5% de sepiolita funcionalizada. Os autores relataram que os valores de T_g variam de acordo com as interações existentes entre polímero e argila: a T_g aumenta para os casos em que o polímero molha a argila, ou seja, na presença de uma interface forte, caracterizada por interações atrativas como as ligações de hidrogênio; já para interfaces fracas, a T_g diminui. Dessa maneira, a redução da T_g com a inserção de 5% de sepiolita aminofuncionalizada foi justificada pelo efeito da modificação superficial da argila, que atua como um recobrimento enfraquecendo as interações de hidrogênio entre a PA6 e a sepiolita.

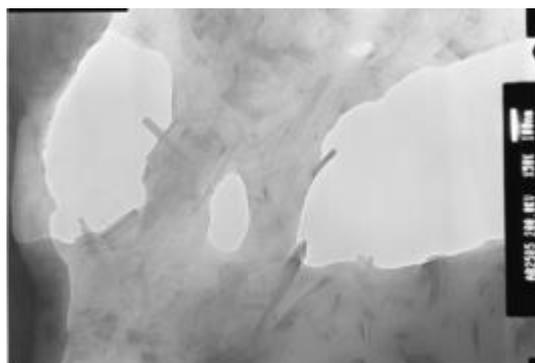


Figura 2.36 Imagem de TEM do nanocompósito de PA6 com 5% em massa de sepiolita aminofuncionalizada [9]

Poliamida 66 (PA66) também foi utilizada como matriz em nanocompósitos com sepiolita modificada organicamente [10, 12].

Yebra-Rodríguez e colaboradores [10] estudaram o efeito da adição de 5% em massa de sepiolita na PA66. Por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 2.37), os autores avaliaram como satisfatória a dispersão de sepiolita na matriz. Para avaliar o efeito da sepiolita na estabilização da PA66, amostras foram envelhecidas a temperatura de 110 °C por 35 dias e foi determinado o índice de carbonila por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier em modo de reflexão total atenuada (ATR-FTIR). Notou-se que os

índices de carbonila foram levemente inferiores para os nanocompósitos (aproximadamente 0,10, em comparação a aproximadamente 0,13 para a PA66 pura). De acordo com os autores, o índice de carbonila pode ser afetado por dois processos diferentes: pela ligação do carbono adjacente aos grupos amida com o oxigênio do ambiente, ou pela clivagem das cadeias poliméricas entre os átomos de carbono e o grupo amida. Dessa forma, inferiu-se que a presença da sepiolita dificulta a clivagem das ligações entre carbono-carbono e nitrogênio-carbono.

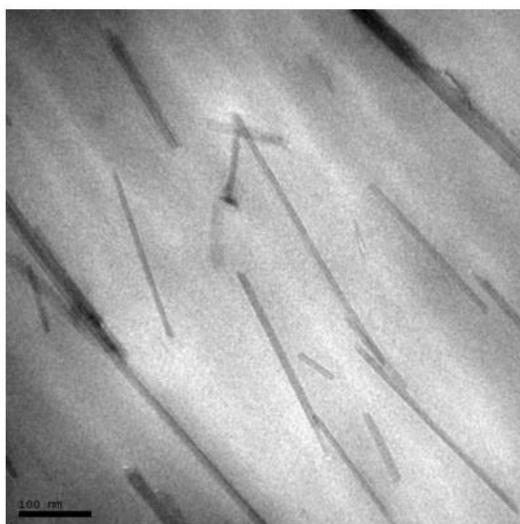


Figura 2.37 Imagem de TEM de nanocompósito de PA66 com 5% em massa de sepiolita [10]

Fernandez-Barranco e colaboradores [12] investigaram a influência do teor de sepiolita (0, 1%, 3%, 5%, 7% e 9% em massa) em algumas das propriedades de nanocompósitos com matriz de PA66. Em relação às propriedades mecânicas, o módulo de Young aumentou com o aumento do teor de sepiolita (aumento de 82,5% para a PA66 com 9% de sepiolita, comparando com a PA66 pura), bem como a resistência à tração (aumento de 30% para a PA66 com 9% de sepiolita em comparação à PA66 pura). A presença de sepiolita não favoreceu a nucleação de cristais da matriz, pelo contrário, o grau de cristalinidade foi reduzido de 39% (polímero puro) para 30% (nanocompósito

com 9% de sepiolita). Os autores sugeriram que a sepiolita e a matriz de PA66 formam uma estrutura reticulada semicristalina na qual as fibras de argila estão ligadas às cadeias de PA66 por fortes ligações de hidrogênio entre os grupos silanol da superfície da sepiolita e os grupos amida da matriz (Figura 2.38) [11]. Assim, concluiu-se que o arranjo das fibras de sepiolita entre as cadeias poliméricas inibiu a nucleação dos cristais de PA66, resultando em diminuição do grau de cristalinidade da PA66 pela presença da sepiolita.

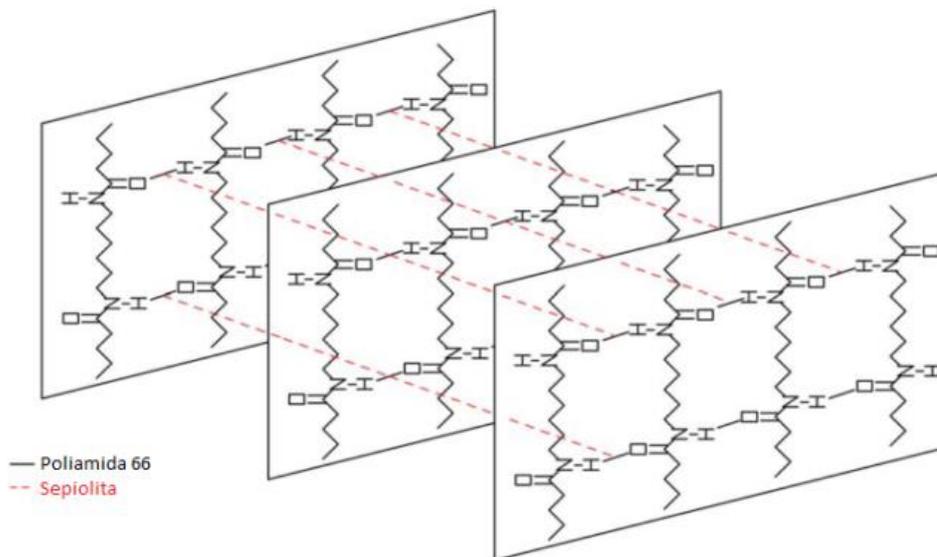


Figura 2.38 Estrutura reticulada semicristalina formada pela organização da sepiolita na matriz de poliamida 66 em nanocompósitos moldados por injeção [12]

Embora a sepiolita (Sep) tenha área superficial inferior à montmorilonita (MMT), 300 m²/g da Sep [12, 31, 32] contra 750 m²/g da MMT [30], sua aplicação apresenta outras vantagens. Dentre elas, destacam-se a maior interação com polímeros polares mesmo sem modificação orgânica da argila, e melhor dispersão promovida pela menor área de contato entre as agulhas comparada às placas de montmorilonita [30]. Desse modo, quanto à adição de sepiolita em blendas poliméricas, alguns estudos já foram reportados [30, 85, 86].

O estudo de Laoutid e colaboradores [30] consistiu no desenvolvimento de blendas de PP/PA6, com composição fixa 60/40, modificadas com sepiolita e compatibilizante a base de PP graftizado com anidrido maleico (PP-*graft*-MAH).

Verificou-se que a mistura de PP e PA6 levou à formação de domínios grandes e irregulares de PA6 na matriz de PP. Os autores mostraram por micrografias de SEM (Figura 2.39) que a adição de sepiolita (5% em massa) não alterou a morfologia, porém, quando combinada ao compatibilizante (12% em massa), refinou o tamanho da fase dispersa. Além disso, avaliou-se o comportamento a chamas das blendas, utilizando um calorímetro de perda de massa para medir a taxa de liberação de calor (HRR). Constatou-se que a adição conjunta de compatibilizante e de sepiolita levou à redução significativa de 50% no pico de taxa de liberação de calor (pHRR). Os autores atribuíram este resultado à formação de uma camada carbonizada coesiva e homogênea na superfície do material durante a combustão, a qual atua como barreira isolante prevenindo a ignição e reduzindo a transferência de material combustível do polímero para a chama, bem como a difusão de oxigênio para o polímero. Na ausência do compatibilizante, somente a adição de sepiolita não resultou na redução no teor de pHRR. Concluiu-se que isso está relacionado à formação de uma camada carbonizada descontínua, em domínios isolados de PA6, consequência da morfologia de fases mal dispersa do sistema não-compatibilizado. Isso se deve ao fato que o comportamento de resistência à chama do material depende principalmente da presença de sepiolita nos domínios de PA6, e não é influenciado pela localização da sepiolita na matriz de PP. Ainda, diminuindo o teor de sepiolita no sistema compatibilizado para 3% e 1%, a redução de pHRR mostrou-se inferior, de 33% e 2%, respectivamente, confirmando o efeito de barreira da sepiolita.

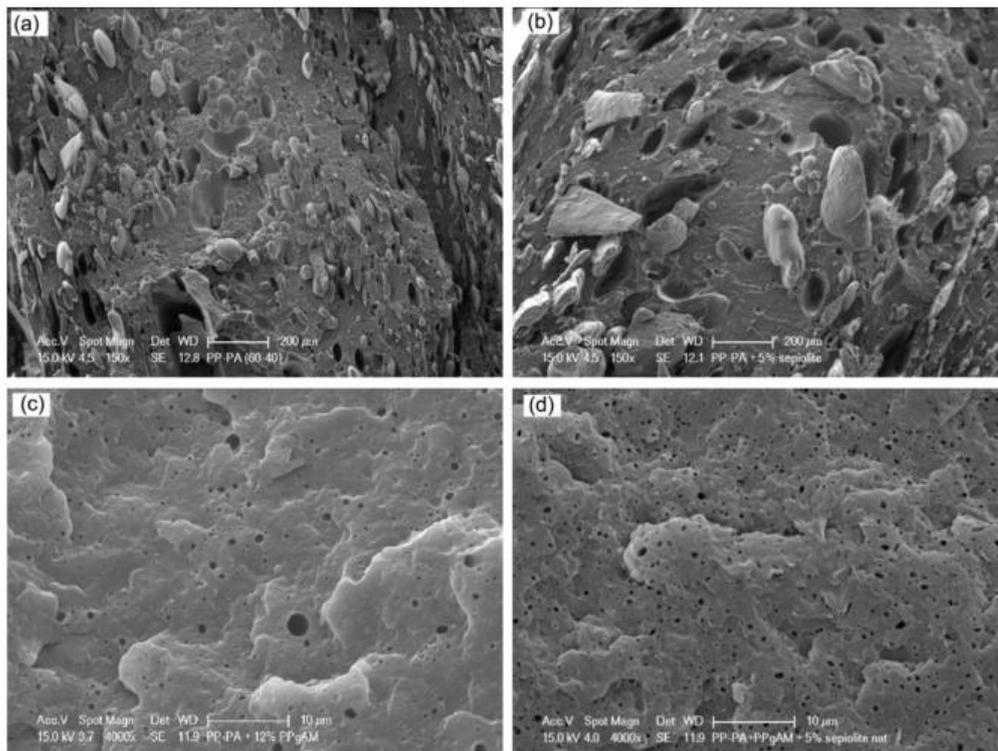


Figura 2.39 Imagens de SEM das blendas: (a) PP/PA6 60/40; (b) PP/PA6 60/40 com adição de 5% em massa de sepiolita; (c) PP/PA6 60/40 com 12% em massa de PP-graft-MAH como compatibilizante; (d) PP/PA6 60/40 com 5% em massa de sepiolita e 12% de PP-graft-MAH

Gallego e colaboradores [85] compararam blendas poliméricas de PA6 e EPDM graftizado com anidrido maleico modificadas com 5% em massa de nanopartículas de montmorilonita e sepiolita (PA6/EPDM/argila 70/25/5). Foram observados aumento nas propriedades mecânicas de tensão de escoamento (6%) e resistência ao impacto (45%) para as blendas modificadas com sepiolita, em comparação às modificadas com montmorilonita. Os autores atribuíram esse comportamento à boa interação entre a argila sepiolita e a blenda, promovida pelas fortes ligações de hidrogênio entre os grupos silanol da sepiolita e os grupos amida da PA6.

Olivato e colaboradores [86] estudaram a adição de 1, 3 e 5% de sepiolita a blendas de amido termoplástico e poli(adipato co-tereftalato de butileno) (TPS/PBAT) com composição 50/50 e 80/20. Notou-se que a adição de argila aumentou significativamente a temperatura de cristalização do PBAT nas blendas (de 79 °C a 86 °C, para as composições 50/50 e 50/50/5,

respectivamente, e de 63 °C a 86 °C, para as composições 80/20 e 80/20/5), e diminuiu o grau de cristalinidade do PBAT (de 11,2% a 4,5%, para as composições 50/50 e 50/50/5, respectivamente, e de 23,7% a 11,7%, para as composições 80/20 e 80/20/5). Os autores justificaram este efeito por impedimento estérico, que restringe o crescimento de cristalitos de PBAT, embora a sepiolita atue como agente nucleante. Em relação à sorção de umidade, a sepiolita, em geral, reduziu a taxa e a capacidade de absorção de água dos materiais. Concluiu-se que, ainda que a sepiolita possua grupos silanol, os quais têm boa afinidade com as moléculas de água, isto não foi relevante para o aumento da interação das blendas com água, o que foi atribuído ao fato de que os grupos silanol da superfície estavam imobilizados pela interação com a fase de TPS.

Por fim, destaca-se que não há estudos relatados sobre blendas de PET/PA66 modificadas com sepiolita. Baseado nos estudos singulares de blendas de PET/PA66 e nos de nanocompósitos de sepiolita com matrizes de PA66 e de PA6, acredita-se que o sinergismo característico da blenda PET/PA66 aliado à boa interação e facilidade de dispersão da sepiolita na PA66 venha resultar em sistemas ternários PET/PA66/sepiolita promissores para obtenção de propriedades mecânicas diferenciadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados compreendem: PET reciclado grau garrafa (que neste trabalho está referenciado apenas como “PET”) fornecido pela empresa Global PET na forma de *pellets* pós-condensados com viscosidade de 0,85 dL/g; PA66 de *grade* comercial Radilon® A 27 fornecido pela empresa Radici Plastics na forma de *pellets*; argila Sepiolita Pangel AD fornecida pela Tolsá (Espanha) na forma de pó fino.

Os *pellets* dos polímeros foram pulverizados em moinho criogênico Micron Powder Systems, modelo CF Bantam.

Os polímeros foram secos em estufa a vácuo a 70 °C por 12 horas em etapa anterior ao processamento. Essas condições foram ajustadas com base no comportamento dos polímeros em estufa. Notou-se que tempos mais longos e temperaturas superiores de secagem acarretavam degradação da PA66, evidenciada pelo seu amarelecimento.

A sepiolita foi seca a 120 °C por 12 horas. A etapa de secagem da sepiolita é essencial e crítica para evitar a degradação hidrolítica dos polímeros durante a etapa de extrusão das blendas, conforme testes prévios realizados. Temperaturas menores de secagem resultaram na presença de umidade, evidenciada pela formação de bolhas no extrudado. Isso pode ser atribuído à remanescência de água coordenada aos cátions terminais de Mg^{2+} na estrutura da sepiolita [80].

Após as etapas de moagem e secagem, os polímeros (PET e PA66) foram misturados manualmente com a sepiolita nas composições desejadas. Essas práticas foram realizadas com o intuito de facilitar a alimentação da sepiolita na extrusora, além de garantir melhor homogeneidade da composição.

3.2 Extrusão

As blendas PET/PA66 e PET/PA66/Sep foram preparadas em uma única etapa em extrusora de rosca dupla co-rotacional inter-penetrante APV Baker & Perkins modelo MP-19TC, com diâmetro de roscas de 19 mm e razão entre comprimento e diâmetro das roscas igual a 25. As roscas foram configuradas com dois blocos de malaxagem separados três por blocos de condução, conforme mostrado na imagem da Figura 3.1. Esta configuração de roscas tem demonstrado boa capacidade de mistura para blendas poliméricas imiscíveis, de acordo com pesquisas realizadas pelo grupo do orientador [25, 87].



Figura 3.1 Configuração das roscas da extrusora APV B&P MP-19TC

As composições (% em massa) das blendas são apresentadas na Tabela 3.1. Foram preparadas blendas varrendo-se todo o intervalo de composições com a finalidade de produzir morfologias distintas, ora com PET ou PA66 como matriz, bem como morfologia de emulsão dupla. O teor de sepiolita nas blendas modificadas foi mantido em 5 pcr.

As extrusões foram realizadas nas seguintes condições: temperatura do barril de 265 °C, velocidade de rotação das roscas de 100 rpm, vazão de alimentação de 1 kg/h e matriz com dois furos. Essas condições foram previamente ajustadas com base na experiência acumulada pelo grupo de pesquisa do orientador em blendas e compósitos baseados em PET e PA66 [1, 61, 88], adaptada para os *grades* de PET, PA66 e Sep escolhidos, visando obter uma mistura homogênea e um fio extrudado estável. Mesmo feito estes ajustes, em algumas composições como PET/Sep 100/5 e PET/PA/Sep 75/25/5, foi necessário puxar manualmente o fio, pois foi observado gotejamento na saída

da matriz, devido à baixa viscosidade do fundido. De modo geral, verificou-se que a processabilidade das blendas é superior a dos polímeros puros, resultando em um fio extrudado mais estável, contínuo e de maior diâmetro.

Tabela 3.1 Composições das blendas PET/PA66, em fração mássica, e Sep em pcr.

Nomenclatura	PET (%)	PA66 (%)	Sep (pcr)
PET	100	-	-
PET/PA66 75/25	75	25	-
PET/PA66 50/50	50	50	-
PET/PA66 25/75	25	75	-
PA66	-	100	-
PET - Sep 100/5	100	-	5
PET/PA66/Sep 75/25/5	75	25	5
PET/PA66/Sep 50/50/5	50	50	5
PET/PA66/Sep 25/75/5	25	75	5
PA66 - Sep 100/5	-	100	5

3.3 Moldagem por Injeção

As blendas extrudadas foram moldadas por injeção para obtenção de corpos de prova para os ensaios mecânicos. Foi utilizada uma injetora Arburg Allrounder 270S 400-100 com rosca de 25 mm, com molde contendo dois corpos de prova de tração (ASTM D638). As moldagens foram realizadas nas seguintes condições:

- Perfil de temperatura do barril: 230°C-260°C-265°C-270°C-275°C;
- Velocidade de rotação da rosca: 34 m/min;
- Contrapressão: 0;

- Volume dosado: 37,3 cm³;
- Volume de descompressão após dosagem: 3 cm³;
- Vazão de injeção 10 cm³/s;
- Volume de comutação para recalque: 4 cm³;
- Pressão de recalque: 500 bar;
- Tempo de recalque: 15 s;
- Força de fechamento do molde: 400 kN;
- Temperatura do molde: 40 °C;
- Tempo de resfriamento no molde: 30 s.

Tais condições foram baseadas a partir da experiência acumulada pelo grupo de pesquisa do orientador [2], e ajustadas a partir da injeção do PET, priorizando um corpo de prova semicristalino e livre de defeitos de injeção, como bolhas, empenamento e rechupe. Entretanto, não foi possível realizar a injeção de corpos de prova de duas (PET/Sep e PET/PA66/Sep 75/25/5) das dez composições propostas para este trabalho, devido a alguns problemas, tais como: dificuldades na dosagem devido ao gotejamento desses materiais no bico de injeção devido à baixa viscosidade do fundido e dificuldade de extração do molde pela fragilidade do corpo de prova injetado.

3.4 Reometria de Torque

Reometria de torque foi empregada para determinação das viscosidades dos polímeros em condições similares as de processamento das blendas na extrusora, bem como para analisar a influência da Sep na viscosidade de cada polímero. As análises foram realizadas em reômetro de torque HAAKE com câmara de mistura modelo Rheomix 600p, com capacidade de 69 cm³, contendo dois rotores contra-rotacionais do tipo *roller*. Foram utilizadas condições similares as de extrusão das blendas: temperatura da câmara em 265 °C e rotação dos rotores de 100 rpm. Foram ensaiadas quatro composições, sendo

os polímeros puros, e com adição de 5 pcr de sepiolita: PET puro (65,2 g de PET), PA66 pura (55,1 g de PA66), PET-Sep (62,1 g de PET e 4,6 g de sepiolita), e PA66-Sep (52,4 g de PA66 e 4,6 g de Sep).

As viscosidades (η) foram determinadas a partir dos valores de torque estabilizado obtidos neste ensaio utilizando-se o modelo proposto por Bousmina [89], mostrado na Equação 10 a seguir, na qual T é o torque total medido; β é a razão entre o raio da câmara (R_e) e o raio interno (R_i) dos rotores; N é a velocidade do rotor aplicada; L é o comprimento dos rotores, e g é a razão entre as velocidades do segundo e do primeiro rotor (sendo a velocidade do primeiro rotor equivalente a N). Para a câmara de mistura utilizada, $R_e = 20$ mm; $R_i = 17,6$ mm; L = 48 mm; $g = \frac{2}{3}$ [25].

$$\eta = \frac{T \cdot (\beta^2 - 1)}{N \cdot 8 \cdot \pi^2 \cdot L \cdot R_e^2 \cdot (1 + g^2)} \quad (10)$$

3.5 Medidas de molhabilidade da sepiolita no PET e na PA66 por ângulo de contato

O estudo de molhabilidade dos polímeros na sepiolita foi realizado através de medidas de ângulo de contato dos polímeros fundidos, por metodologia proposta por Dharaiya e Jana [90]. As análises foram realizadas em goniômetro acoplado a um forno DSHAT HTM Reetz GmbH.

Inicialmente, um tablete de sepiolita foi obtido por prensagem. A sepiolita foi seca em estufa a vácuo a 120°C por 12 horas e, então, moldada com prensa hidráulica a 750 MPa na forma de pastilhas com massa de $84,3 \pm 5,7$ mg, diâmetro de $13,0 \pm 0,1$ mm e espessura de 0,5 mm. Após etapa de prensagem e anteriormente às análises de ângulo de contato repetiu-se o procedimento de secagem descrito anteriormente. A rugosidade superficial das pastilhas de

sepiolita foi avaliada por microscópio confocal a laser Olympus, modelo LEXT OLS 4100, com ampliação de 108 vezes numa área de $2500 \mu\text{m}^2$ no centro da pastilha. Foram realizadas medidas para 10 pastilhas diferentes.

Grânulos dos polímeros PET e PA66 (previamente secos em estufa a vácuo a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas) foram depositados um por vez sobre a superfície dos tabletes de sepiolita. O sistema foi aquecido até $275 \text{ }^\circ\text{C}$, a $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de argônio, para que o ângulo de contato fosse determinado diretamente na temperatura de processamento. Após a fusão do polímero, o sistema permaneceu aquecido por 40 minutos até que se formasse uma gota estável e relaxada sobre a superfície do tablete de sepiolita (Figura 3.2). Então, o ângulo de contato das gotas de cada um dos polímeros foi medido pelo método da tangente. Em cada experimento, foram realizadas 10 medidas em intervalos consecutivos de 15 s e o valor médio foi registrado. Esse procedimento foi realizado em quintuplicata para cada tipo de polímero.

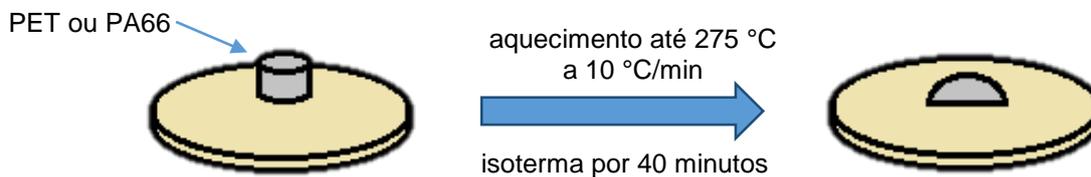


Figura 3.2 Esquema ilustrativo do procedimento experimental utilizado para determinação do ângulo de contato de polímeros fundidos sobre a pastilha de sepiolita

Esta análise foi realizada com o intuito de fornecer uma visão qualitativa e comparativa da molhabilidade de cada um dos polímeros, PET e PA66, na sepiolita, em condição de temperatura próxima a de processamento da blenda em extrusora ($275 \text{ }^\circ\text{C}$).

3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A TEM foi empregada com a finalidade de analisar o tipo de morfologia formada (matriz-gota ou emulsão dupla) e as dimensões de cada fase da blenda, além de analisar o grau de dispersão e a localização preferencial da sepiolita nas blendas.

A caracterização por TEM foi realizada em microscópio TECNAI F20 G2, operado em voltagem de aceleração de 200 kV, modo varredura STEM, com *spot size* 9 (para evitar a degradação dos filmes), abertura número 2 da condensadora, e aumento de 9.900 a 56.000 vezes. Amostras ultrafinas (50 nm) foram seccionadas a partir do centro de corpos de prova moldados por injeção, na direção perpendicular ao fluxo de preenchimento da cavidade, por ultramicrotomia criogênica, utilizando-se equipamento Leica Reichert Ultracut e faca de diamante Diatome 45°. As amostras seccionadas foram coletadas em grades de cobre de 200 mesh, e tingidas no vapor de solução aquosa de ácido fosfotungstico (PTA) a 2% durante 1 hora, para destacar a fase PET [91].

3.7 Análises Térmicas

3.7.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica foi empregada com dois procedimentos distintos: DSC com temperatura modulada (MDSC) para obter dados referentes à entalpia de fusão (ΔH_m) dos polímeros nas blendas, e convencional (DSC) com a finalidade de avaliar a temperatura de cristalização (T_c) dos polímeros nas blendas.

Todas as análises de DSC foram realizadas em equipamento TA Instruments modelo Q2000.

As análises de MDSC foram realizadas nas seguintes condições: aquecimento de 20 a 280 °C a taxa de 2 °C/min sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, com período de modulação de 60 s e amplitude de modulação de 0,318 °C. Amostras retiradas do centro de corpos de prova moldados por injeção ($9,76 \pm 0,12$ g) foram previamente secas a 50 °C em estufa a vácuo por 12 h. As análises foram realizadas em triplicata.

A aplicação do MTDSC é uma alternativa às limitações que podem ser apresentadas em uma análise de DSC convencional (no caso, superestimar o grau de cristalinidade da fase de PET nas blendas). Sua operação consiste na aplicação de uma modulação senoidal de temperatura em função do tempo, que oscila em torno de uma rampa linear de aquecimento, em um ciclo de modulação [92, 93] (Figura 3.3).

Desta forma, todos os sinais são calculados a partir de três sinais medidos: o tempo, a temperatura modulada e o fluxo de calor modulado. O fluxo de calor total ($\frac{dH}{dt}$) equivale ao resultado obtido em DSC convencional à mesma taxa de aquecimento, e é calculado a partir da Equação 11.

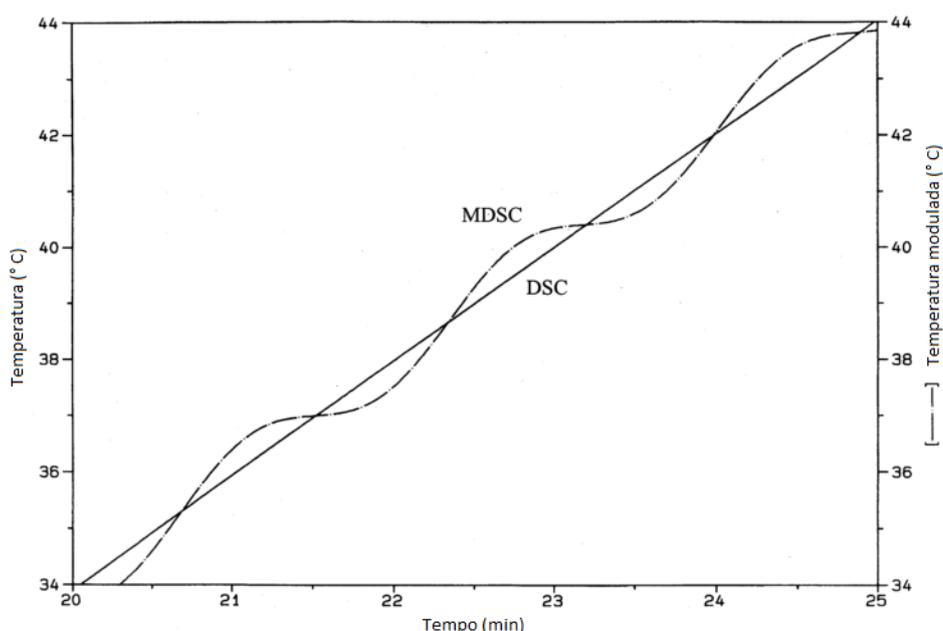


Figura 3.3 Temperatura em função do tempo para análises de DSC e MDSC com temperatura modulada [92].

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (11)$$

A Equação 11 pressupõe que o fluxo de calor total pode ser decomposto em uma componente reversa dependente da taxa de variação de temperatura em relação ao tempo ($C_p \frac{dT}{dt}$), e uma componente não-reversa, dependente da cinética e função dos valores absolutos de tempo e temperatura ($f(T, t)$) [92]. Assim, o MDSC oferece uma oportunidade de separar quantitativamente os eventos térmicos em duas curvas diferentes. A componente reversa compreende os eventos que estão em fase com a temperatura modulada: a capacidade calorífica, a transição vítrea e a maioria dos eventos de fusão; já a não-reversa, aqueles que são insensíveis à modulação de temperatura: a evaporação, a cristalização, as reações de cura, e demais eventos de fusão cuja cinética é tão lenta que independem da modulação de temperatura [94, 95].

A entalpia de fusão dos cristais formados durante a etapa de injeção foi calculada a partir da integração do fluxo de calor total de 84 a 130 °C e de 200 a 270 °C; do fluxo de calor reverso de 120 a 272 °C, e do fluxo de calor não-reverso de 84 a 272 °C

Nas análises de DSC convencional, as amostras ($7,19 \pm 0,07$ g), retiradas do centro de corpos de prova moldados por injeção e previamente secas a 50 °C em estufa a vácuo por 12 h, foram submetidas a um ciclo de aquecimento de 30 a 280 °C, mantidas em isoterma por 3 minutos, e resfriadas até 20 °C, a 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. O ensaio foi realizado em duplicata. Calculou-se a temperatura de início de cristalização ($T_{C \text{ onset}}$) a partir da intersecção da reta tangente ao pico com a linha base extrapolada, e a de pico de cristalização ($T_{C \text{ pico}}$).

3.7.2 Temperatura de Indução Oxidativa (OIT dinâmico)

O DSC foi empregado também para a determinação da temperatura de indução oxidativa das blendas. Esta análise consistiu em submeter amostras a rampas de aquecimento em atmosfera de oxigênio, de 30 a 300 °C, a velocidade de aquecimento de 10 °C/min e fluxo de 50 mL/min, para verificar o início das reações exotérmicas [96]. As amostras retiradas do centro de corpos de prova moldados por injeção ($7,26 \pm 0,10$ g) foram previamente secas a 50 °C em estufa a vácuo por 12 h.

3.7.3 Tempo de Indução Oxidativa (OIT)

O DSC foi utilizado para a determinação do tempo de indução oxidativa empregando-se procedimento baseado na norma ASTM D3895 [97]. O tempo de indução oxidativa, ou OIT, é uma análise na qual se obtém uma medida relativa da resistência do material à decomposição termooxidativa. As amostras retiradas do centro de corpos de prova moldados por injeção ($7,27 \pm 0,10$ g) foram previamente secas a 50 °C em estufa a vácuo por 12 h. O ensaio de OIT foi realizado em duplicata, aquecendo-se as amostras de 30 °C a 270 °C, com velocidade de aquecimento de 20 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), seguida de isoterma por 5 minutos. Após, a atmosfera inerte foi trocada por oxigênio (50 mL/min) e o momento da substituição de gases é considerado como início da medida, isto é, o tempo zero. O tempo transcorrido entre a primeira exposição da amostra ao oxigênio e o início extrapolado (*onset*) do pico exotérmico de oxidação (incidência das tangentes) corresponde ao tempo de indução oxidativa, OIT.

3.7.4 Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

As análises de DMTA foram realizadas em equipamento TA Instruments modelo Q800, com procedimento baseado na norma ASTM D4065 [98]. Amostras extraídas da porção central dos corpos de prova de tração moldados por injeção foram previamente secas a 50 °C em estufa a vácuo por 12 h e, então, submetidas à deformação senoidal em flexão, com frequência de oscilação de 1 Hz e amplitude de 0,1%, na geometria de *dual cantilever*, com aquecimento dinâmico (2 °C/min) na faixa de temperaturas de 0 a 120 °C, compreendendo as transições vítreas (T_g) dos dois polímeros, PET e PA66.

3.8 Ensaios Mecânicos

Devido à variação nas propriedades do PET e, principalmente, da PA66 com a umidade do ambiente, os corpos de prova foram ensaiados após acondicionamento nas seguintes condições: mantidos em dessecador por 48 horas após moldados por injeção (seco tal como moldado (*dry as molded - DAM*)); mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa após moldados por injeção (50% RH).

3.8.1 Ensaio de Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados por meio de procedimento baseado na norma ASTM D638 [99], em equipamento marca INSTRON modelo 5569, utilizando-se 5 corpos de prova com geometria tipo 1A e velocidade de travessa de 5 mm/min.

3.8.2 Ensaio de Impacto Pendular Izod

A resistência ao impacto Izod das blendas foi determinada por procedimento baseado na norma ASTM D256 [100], utilizando um pêndulo CEAST Resil com energia máxima de 1 J, em 5 corpos de prova previamente entalhados, com profundidade de entalhe de 2,5 mm e raio de curvatura de 0,25 ± 0,05 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reometria de Torque

As curvas de torque e temperatura obtidos por reometria de torque, em função do tempo de mistura, para o PET e a PA66 puros e com adição de 5 pcr de sepiolita, são apresentadas na Figura 4.1.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de viscosidade (η) calculados a partir dos dados de torque em 10 minutos de mistura, de acordo com a Equação 10.

Observando a Tabela 4.1, é possível perceber que a viscosidade do PET é superior a da PA66. Notou-se que a adição de sepiolita levou ao aumento de 62% da viscosidade da PA66, e à redução de 82% da viscosidade do PET. De acordo com o estudo realizado por Fitaroni (Figura 2.34 [84]), a dispersão desse *grade* de sepiolita em matriz de PET é pobre, resultando na formação de um compósito contendo aglomerados de sepiolita dispersos na matriz de PET. Consequentemente, a baixa interação entre a argila e o polímero faz com que os aglomerados de sepiolita se localizem entre as cadeias de PET e facilite o fluxo, reduzindo a viscosidade. Além disso, esse estudo também relatou que a queda na viscosidade pode estar associada à presença de metais na sepiolita, que acelera os processos degradativos na matriz de PET. Por outro lado, em matriz de PA66, a sepiolita se mostrou bem dispersa, formando um nanocompósito, como será apresentado na seção 4.4 (Figura 4.5 a, b, c, d). Desse modo, há aumento da viscosidade pela resistência ao fluxo devido ao ancoramento das cadeias na interface com a sepiolita dispersa, tal como mostrado no estudo de Fernandez-Barranco e colaboradores [12].

Baseado nos dados da Tabela 4.1, foram calculados os valores de razão de viscosidades (Equação 4), para os pares poliméricos, conforme apresentado na Tabela 4.2.

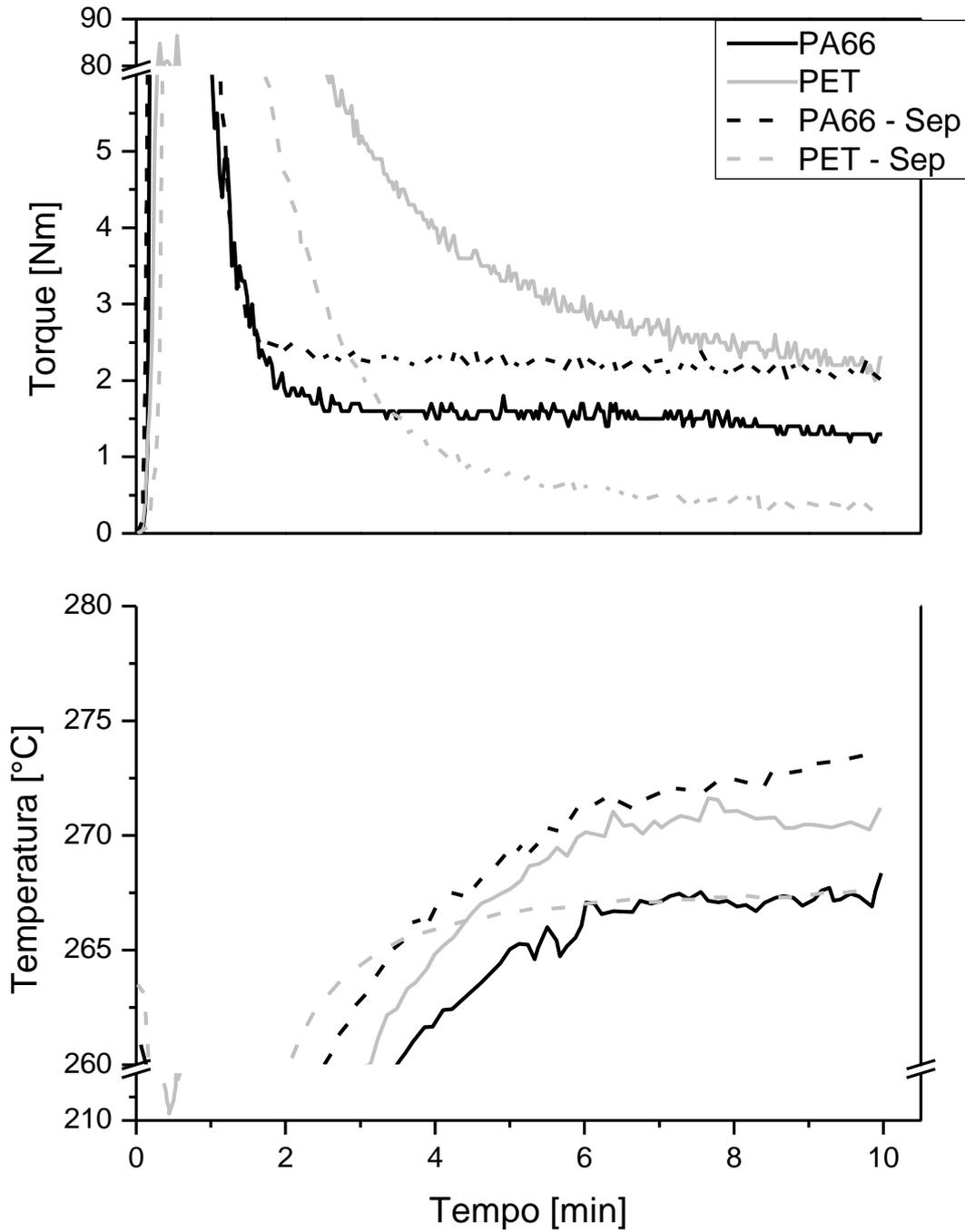


Figura 4.1 Curvas de torque e temperatura em função do tempo de mistura em câmara de reômetro de torque para o PET, a PA66 e as respectivas misturas com 5 pcr de sepiolita

Tabela 4.1 Torque em 10 minutos de mistura e viscosidade (η) calculada de acordo com a Equação 10

Polímero	Torque [N.m]	η [Pa.s]
PA66	1,3	103
PET	2,2	175
PA66 - Sep	2,1	167
PET - Sep	0,4	32

Tabela 4.2 Razões de viscosidades para cada par polimérico

Pares poliméricos	Razão de viscosidades
PA66/PET	1,7
PET/PA66	0,6
PA66-Sep / PET	1,0
PET / PA66-Sep	1,0
PET-Sep / PA66	3,3
PA66 / PET-Sep	0,3

Pela Tabela 4.2, observa-se que para a blenda PET/PA66, ou seja, quando PA66 é a fase dispersa, a razão de viscosidades é menor que 1. Já para a blenda PA66/PET, na qual o PET é a fase dispersa, a razão de viscosidades é maior que 1. Para o caso em que a sepiolita se localiza exclusivamente na fase de PA66, há um incremento na viscosidade da PA66, tal que se aproxima à do PET, e a razão de viscosidades é igual a 1. Sabe-se que nesta condição, $C_{a\text{ crit}}$

é mínimo, favorecendo a obtenção de um menor diâmetro de gota da fase dispersa [23] e resultando em uma blenda de morfologia mais refinada.

4.2 Energia interfacial

Foram calculadas as energias superficiais de cada um dos materiais a 275 °C (temperatura aproximada da massa fundida durante o processamento) a partir de valores de energia superficial a 20 °C presentes na literatura [101], conforme mostrado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Valores de energia superficial do PET e PA66 a 20°C e 275°

	Energia superficial a 20 °C [mN/m] [101]			Coeficiente de Temperatura d Γ /dT [mN/m °C]	Energia superficial a 275 °C [mN/m]		
	Total	Dispersiva	Polar		Total	Dispersiva	Polar
PET	44,6	35,6	9	-0,065	28,03	22,37	5,66
PA66	46,5	32,5	14	-0,065	29,93	20,92	9,01

A partir dos dados da Tabela 4.3, calculou-se empregando-se o modelo de Wu (Equação 8) [42], a energia interfacial entre o par PET/PA66 no estado fundido, que é baixa, estimada como 0,82 mN/m a 275 °C (temperatura de processamento das blendas).

Em relação à energia superficial da sepiolita, não há dados na literatura sobre a argila utilizada neste trabalho (Pangel AD, fornecida pela Tolsá). Na tentativa de estimar qualitativamente as interações entre PET/Sep e PA66/Sep, foi realizado o ensaio de molhabilidade utilizando gotas dos polímeros fundidos sobre uma pastilha de sepiolita prensada, conforme descrito a seguir.

4.3 Molhabilidade

O estudo de molhabilidade foi realizado através da análise dos ângulos de contato de gotas de polímeros fundidos formadas sobre a superfície de uma pastilha de sepiolita. A Figura 4.2 mostra imagens típicas das gotas fundidas de PET e de PA66, com os respectivos valores médios de ângulo de contato.

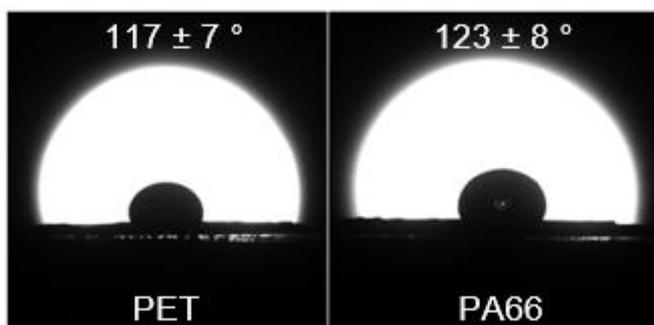


Figura 4.2 Imagens típicas das gotas fundidas de PET e de PA66 sobre a pastilha de sepiolita após 40 minutos em isoterma a 275 °C e os respectivos valores médios de ângulo de contato

De acordo com os valores médios de ângulo de contato apresentados na Figura 4.2, o PET e a PA66 apresentaram comportamentos similares entre si. Ambos apresentaram ângulos maiores que 90 ° sobre a pastilha, ou seja, de acordo com o ensaio, ambos os polímeros apresentam baixa interação com a superfície do *grade* de sepiolita utilizado nesse estudo. Contudo, como adiantado na seção anterior e será discutido em detalhes na seção 4.4 (Figura 4.5 a, b, c, d), esse *grade* de sepiolita apresentou ótima dispersão na matriz de PA66 produzindo, de fato, um nanocompósito. De forma diferente, como já abordado na seção anterior e na revisão bibliográfica [84], esse *grade* de sepiolita apresenta interação fraca com matriz de PET, produzindo um microcompósito com aglomerados de sepiolita dispersos na matriz de PET.

O desvio do comportamento em equilíbrio do ângulo de contato pode ser influenciado por dois fatores principais: a rugosidade do substrato [102] e o volume da gota [103]. O volume da gota foi calculado a partir do volume dos

pellets utilizados, fixado em 10 μL . Este valor encontra-se no limite superior da faixa de volume típico utilizado em medidas de ângulo de contato com líquidos, que é entre 1 e 10 μL [103].

Rugosidade é uma medida da variação vertical da superfície em relação a uma superfície ideal (lisa, rígida, quimicamente homogênea e não-reativa). É descrita tipicamente pelos valores de R_a (média aritmética dos valores de rugosidade obtidos em função de uma linha média) e R_z (mais utilizado para casos, como em questão, em que há grande frequência de vales e picos, que considera a distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo, independente dos valores de rugosidade parcial) [104, 105]. A rugosidade do substrato de sepiolita foi avaliada a partir de microscopia confocal a laser (Figura 4.3), obtendo valores para R_a de $1,44 \pm 0,25 \mu\text{m}$ e R_z de $9,33 \pm 2,27 \mu\text{m}$.

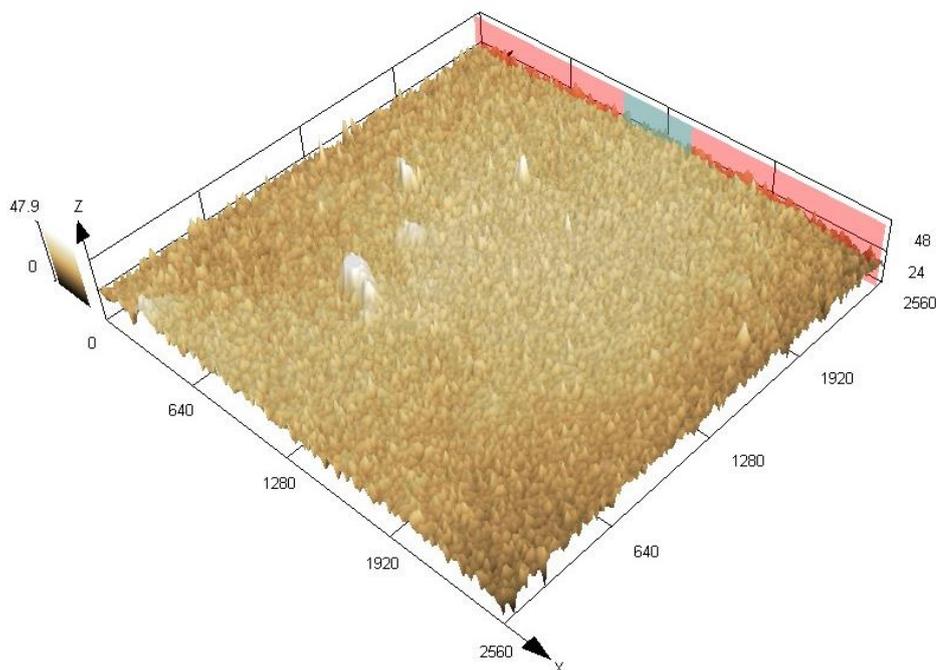


Figura 4.3 Imagem típica da superfície da pastilha de sepiolita obtida por microscopia confocal a laser

Benli e colaboradores [106] relataram que um líquido é capaz de molhar completamente um substrato rugoso para valores de rugosidade superficial entre

1 nm a 1 μm . Assim, a alta rugosidade superficial da pastilha de sepiolita empregada neste estudo (R_z de $9,33 \pm 2,27 \mu\text{m}$) pode ser um fator de influência na determinação do ângulo de contato das gotas poliméricas fundidas. Especula-se que possa ter ocorrido infiltração do polímero fundido nos poros da argila por efeito de capilaridade e aprisionamento de ar entre a gota e o substrato, impedindo o contato direto da gota polimérica com a superfície da sepiolita. Este fator também torna a superfície quimicamente heterogênea, uma vez que a gota se encontra parcialmente em contato com o sólido, e parcialmente com o ar [107].

O volume da gota passa a influenciar significativamente o ângulo de contato, quanto mais rugosa e quimicamente heterogênea a superfície for [103]. A relação entre rugosidade e a molhabilidade foi definida por Wenzel (Equação 12) [108], na qual θ_m é o ângulo de contato medido, θ_Y é o ângulo de contato de equilíbrio, e r é a razão de rugosidades, definida como a razão entre a área da superfície sólida real e a projetada.

$$\cos \theta_m = r \cos \theta_Y \quad (12)$$

Assim, ao adicionar um incremento na área superficial devido à rugosidade, há influência na molhabilidade causada pela química de superfície. Por exemplo, se a superfície é quimicamente hidrofóbica, torna-se ainda mais hidrofóbica com o aumento da rugosidade. No entanto, para que seja possível corrigir o ângulo de contato medido de acordo com a rugosidade utilizando a Equação 12, o tamanho da gota deve apresentar 2 ou 3 ordens de grandeza superiores, relativo à escala de rugosidade [102].

Reduzir a rugosidade da pastilha de sepiolita, porém, mostrou-se um obstáculo. As pastilhas não podem ser sinterizadas, para não modificar sua energia superficial e assim preservar a sua natureza tal como utilizada no processo de extrusão das blendas. Tratamentos como polimento com pasta de

diamante pode levar à introdução de impurezas na superfície, e lixamento pode remover partículas superficiais de uma pastilha não-sinterizada. Por outro lado, aumentar o tamanho da gota implicaria em dificuldades na estabilização térmica do sistema, além de embutir efeito de gravidade nas medidas.

4.4 Morfologia de fases

A Figura 4.4 a-f apresenta imagens de TEM das blendas PET/PA66 com as seguintes composições: (a, b) 75/25, (c, d) 50/50 e (e, f) 25/75. Já a Figura 4.5 a-f apresenta imagens de TEM das composições PA66/Sep 100/5 (a-d) e PA66/PET/Sep 50/50/5 (e, f). A fase de PET aparece escurecida nas imagens de campo claro (obtida por feixes de elétrons transmitidos) mostradas na coluna da esquerda, em função do tingimento com PTA.; à direita, a fase de PET aparece clara, nas imagens de campo escuro (formadas pelos feixes de elétrons difratados).

Considerando que o PET e a PA66 possuem temperaturas de fusão próximas (como será abordado na seção 4.5.1, Figura 4.6), o tipo de morfologia final dependerá da composição e da viscosidade relativas entre as fases [16]. De acordo com a Tabela 4.2 (seção 4.1), é possível perceber que o PET é mais viscoso que a PA66 nas condições de mistura empregadas. Se a fração volumétrica de PET é superior a de PA66, a morfologia resultante é de gotas de PA66 dispersas em matriz de PET (como visto para composição PET/PA66 75/25, na Figura 4.4 a, b). Por outro lado, se a fração volumétrica de PET é inferior a de PA66, a morfologia é de gotas de PET dispersas em matriz de PA66 (composição PET/PA66 25/75, na Figura 4.4 e, f).

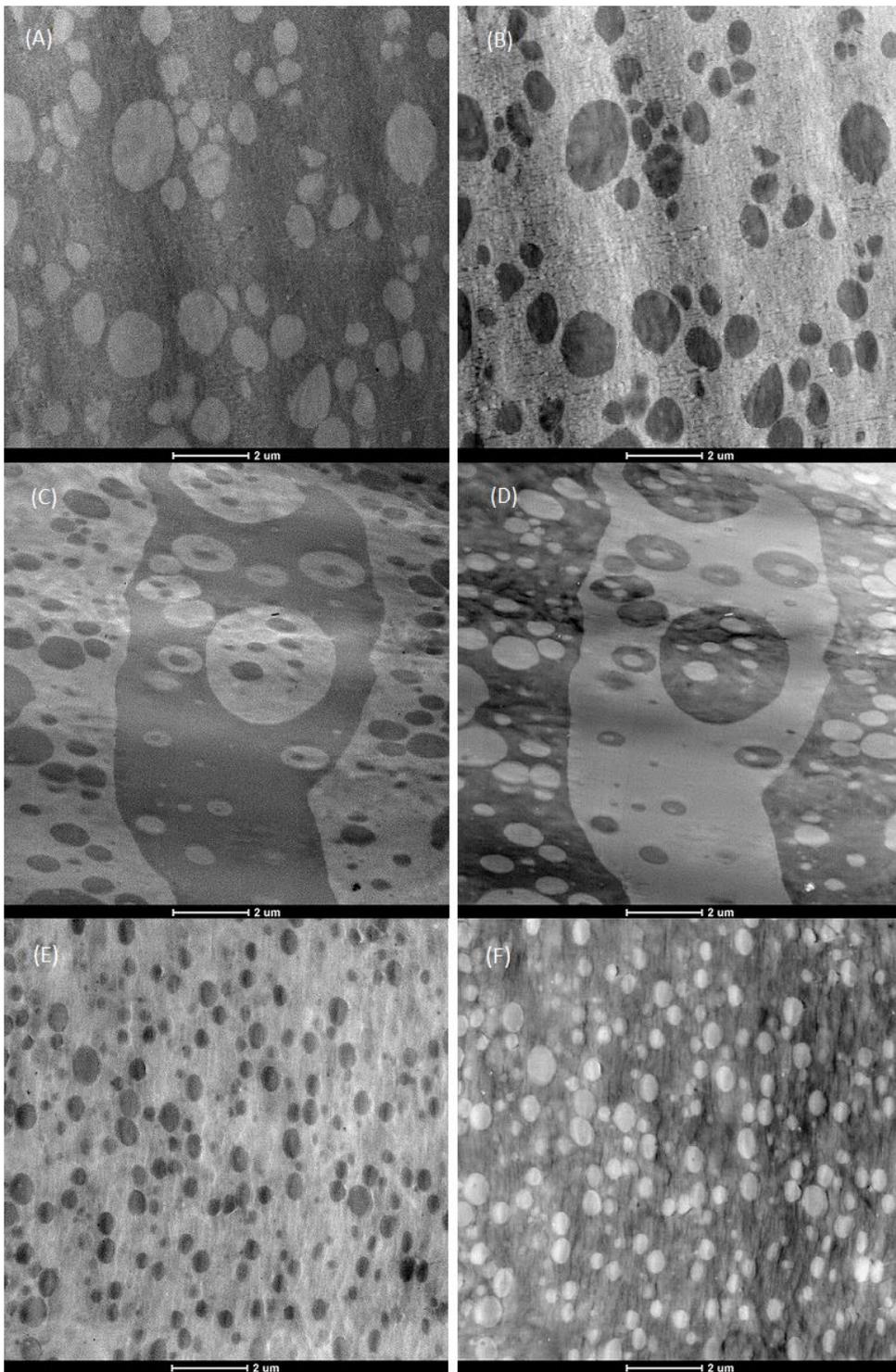


Figura 4.4 Imagens de TEM típicas das morfologia de fases das blendas, com aumento de 5.000 X. (A) e (B): PET/PA66 75/25; (C) e (D): PET/PA66 50/50; (E) e (F): PET/PA66 25/75. A coluna da esquerda contém imagens obtidas em campo claro (os domínios de PET são escurecidos devido ao tingimento com PTA); a da direita, imagens obtidas em campo escuro (os domínios de PET são claros).

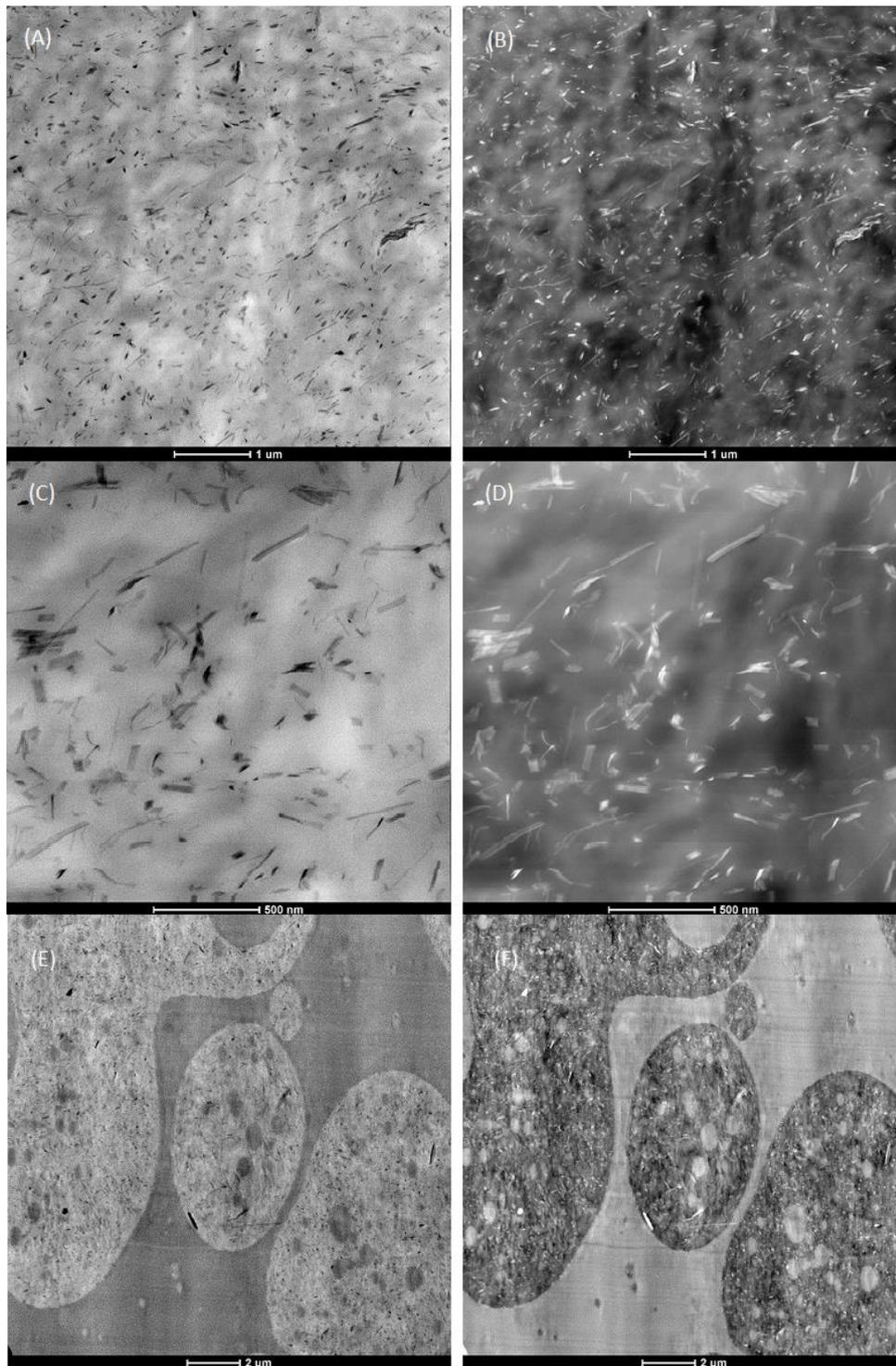


Figura 4.5 Imagens de TEM típicas da morfologia de fases das composições PA66/Sep 100/5 (A - D) e PA66/PET/Sep 50/50/5 (E - F). A coluna da esquerda contém imagens obtidas em campo claro (as agulhas de sepiolita aparecem escurecidas); a da direita, obtidas em campo escuro (as agulhas aparecem claras). (A) e (B): aumento de 10.000 X; (C) e (D): aumento de 30.000 X; (E) e (F): aumento de 5.000 X

Para o caso em que a composição é simétrica (PET/PA66 50/50), a morfologia é de emulsão dupla, termodinamicamente instável (Figura 4.4 c, d). A morfologia do tipo emulsão dupla consiste em domínios de PET e de PA66 contendo sub-inclusões de PA66 e PET, respectivamente. Este tipo de morfologia já foi relatada para blendas de PET/PA6 [20], com a ocorrência de sub-inclusões de PET nas gotas de PA6, dispersas em matriz de PET, e atribuída à maior elasticidade da fase PET fundida com relação à fase PA6.

No que se refere ao nanocompósito PA66-Sep (Figura 4.5 a, b, c, d), notou-se dispersão e distribuição homogêneas da sepiolita na matriz de PA66. Estudos anteriores de sepiolita em matriz de PA6 [8, 9] e PA66 [10] também relataram uma boa dispersão promovida pela interação interfacial entre polímero e argila dada pelas ligações de hidrogênio estabelecidas entre os grupos amida do polímero e os grupos silanol presentes na superfície da sepiolita.

No caso da blenda PET/PA66/Sep 50/50/5, observou-se que a sepiolita não alterou a morfologia de emulsão dupla obtida para a composição PET/PA66 50/50. Ainda, observa-se claramente que a sepiolita se localiza exclusivamente na fase de PA66, na qual se encontrou bem dispersa e distribuída, tal como fora observado no nanocompósito PA66-Sep (Figura 4.5 a, b). Esta localização da argila na fase de PA66 reflete a afinidade entre ambos. Sendo assim, pressupõe-se que o mesmo ocorra para a composição 25/75/5, levando a uma morfologia de gotas de PET finamente dispersas em um nanocompósito de matriz de PA66 com sepiolita dispersa.

Os dados de razão de viscosidades apresentados na Tabela 4.2 (seção 4.1), associados a teorias microrreológicas, auxiliam na compreensão da influência do processamento na morfologia de fases das blendas. Aplicados na equação de Serpe (Equação 6), foi possível prever teoricamente os diâmetros médios de gota para as composições PET/PA66 75/25 e 25/75, cujos valores estão apresentados na Tabela 4.4,. Estes valores foram comparados à faixa de diâmetros de gota, obtida qualitativamente a partir das imagens de TEM (Figura 4.4 a, b; e, f, respectivamente).

Tabela 4.4 Diâmetro da gota obtido das imagens de TEM e calculado a partir do modelo de Serpe (Equação 6) para as composições PET/PA66 75/25 e 25/75

Composição PET/PA66	d_{TEM} [μm]	d_{Serpe} [μm]
75/25	0,25 – 2,80	1,43
25/75	0,25 – 1,10	1,32

Comparando a Tabela 4.4, pode-se observar que o diâmetro da gota da blenda 75/25 obtida por TEM está na faixa do valor calculado pela equação de Serpe. De forma diferente, a morfologia apresentada pela blenda 25/75 nas imagens de TEM é mais refinada que a prevista pela equação de Serpe. Cabe ressaltar também que embora o modelo de Serpe forneça uma boa estimativa da ordem de tamanho dos domínios esféricos de um polímero noutra blenda com morfologia matriz-gota, questões ligadas ao processamento da blenda no estado fundido podem gerar discrepância do valor experimental em relação ao valor teórico. A propósito, Canto [25] observou que o tempo de residência na extrusora é um parâmetro que exerce grande influência sobre o tamanho final de gotas em blendas poliméricas, além dos parâmetros considerados na equação de Serpe. Além disso, o efeito de elasticidade superior do PET em relação à da PA66, como já citado anteriormente, pode ser considerado como uma provável fonte de desvio do comportamento previsto pelo modelo de Serpe.

4.5 Propriedades Térmicas

4.5.1 Calorimetria Exploratória Diferencial

O ensaio com temperatura modulada (MDSC) foi realizado com a finalidade de obter os valores de entalpia de fusão dos polímeros (PET e PA66) nos corpos de prova injetados. Desta maneira, considerou-se as curvas típicas de fluxo de calor total, reverso e não-reverso, mostradas na Figura 4.6. Curvas típicas de fluxo de calor total, reverso e não-reverso, obtidas por experimento de MDSC, para as composições PET/PA66/SFigura 4.6, provenientes do primeiro aquecimento de amostras retiradas do centro de corpos de prova moldados por injeção.

Através da curva de fluxo de calor total para o PET, apresentada na Figura 4.6, observa-se que há um sinal relativo à transição vítrea (T_g) (71 ± 1 °C), um pico exotérmico de cristalização a frio (T_{cc}) (110 °C), e um pico endotérmico de fusão (T_m) (254 °C). Já para a PA66, cuja curva de fluxo de calor total também está apresentada na Figura 4.6, nota-se um sinal relativo à T_g (53 ± 2 °C) e um evento endotérmico referente à fusão (252 °C).

Para compreender melhor os resultados obtidos por MDSC, escolheu-se analisar como exemplo a blenda PET/PA66 50/50 (Figura 4.6). Através da curva de fluxo de calor total, correspondente ao resultado de um DSC convencional, notou-se a presença de um sinal relativo a uma transição vítrea sobreposta para o PET e PA66 (65 ± 1 °C), um pico exotérmico de cristalização a frio do PET (103 ± 2 °C), e um pico endotérmico de fusão sobreposto dos cristais do PET e da PA66 (253 °C).

Na curva referente à componente reversa, nota-se a presença de um sinal relativo à transição vítrea sobreposta para o PET e PA66 (69 ± 1 °C), ausência

do evento exotérmico de cristalização à frio do PET e, finalmente, o pico endotérmico de fusão do PET e da PA66 (252 °C).

Já na curva referente à componente não-reversa, é possível observar relaxação entálpica durante a transição vítrea, um pico exotérmico de cristalização a frio do PET (103 ± 2 °C), um evento exotérmico de recristalização dos cristais menos perfeitos que se fundiram a temperaturas inferiores (se inicia logo após a cristalização a frio, e segue até o pico de fusão) e um pico endotérmico de fusão a 254 °C. Relaxação entálpica é o termo associado à energia dissipada pelo polímero conforme adquire mobilidade em temperaturas acima da T_g [109]. Como se trata de um processo cinético, é registrado no sinal não-reverso.

Sendo assim, como pode ser visualizado na Figura 4.6, o evento endotérmico de fusão simultânea das fases PET e PA66 na blenda pode ser notado tanto no sinal reverso, quanto no não-reverso, além do sinal total, obviamente. O evento endotérmico presente no sinal reverso se deve à fusão de cristais menores e menos perfeitos, capazes de rapidamente se recristalizarem utilizando como modelo os cristais que ainda não fundiram. Então, podem ainda seguir fundindo e recristalizando novamente, formando cristais cada vez mais perfeitos, à medida que a temperatura do ensaio aumenta [110]. Este processo é denominado "*crystal perfection*" (aperfeiçoamento dos cristais) [110]. Como pode ser observado nas curvas reversas da Figura 4.6, não houve alteração significativa para os valores de temperatura de fusão, estabelecendo-se na faixa de 250 a 252 °C para todas as composições estudadas. A recristalização é registrada no evento exotérmico do sinal não-reverso, e ocorre ainda que não haja resfriamento local no perfil de temperatura modulada, uma vez que a nucleação e a recristalização podem ocorrer pela pequena amplitude de modulação relativa à taxa de aquecimento [94], e pela baixa taxa de aquecimento do ensaio, a qual permite que o cristal se reorganize [111]. Deste modo, a fusão endotérmica da curva reversa e a recristalização exotérmica da curva não-reversa competem entre si, atenuando o sinal apresentado na curva de fluxo de calor total [92]. Já o evento de fusão no sinal não-reverso corresponde à fusão de cristais mais perfeitos, formados sob fluxo no processamento e de uma

parcela recristalizada durante o aperfeiçoamento dos cristais por aquecimento no ensaio de MDSC. Assim, a cinética de fusão destes cristais é tão lenta que a fusão ocorre independentemente da modulação de temperatura. Neste caso, não são capazes de se recristalizarem rapidamente apenas sob um baixo grau de super-resfriamento [94, 95].

Como mencionado anteriormente, o MDSC foi empregado para estimar, mesmo que de forma indireta, o grau de cristalinidade das fases PET e PA66 nas blendas após processamento por extrusão seguido de moldagem por injeção. Contudo, observa-se por meio das curvas da Figura 4.6 para os casos do fluxo de calor total, reverso e não-reverso, que o evento de fusão de ambas as fases PET e PA66 é único, devido à proximidade de suas temperaturas de fusão. Portanto, devido essa limitação, optou-se por empregar o valor de entalpia de fusão como estimativa do grau de cristalinidade total dos polímeros nas blendas, por não ser possível calcular o grau de cristalinidade individual dos polímeros. Apesar disso, o MDSC apresentou vantagens em relação à técnica de DSC convencional.

Em DSC convencional, caso fosse desejado determinar a entalpia de fusão da amostra relativa aos cristais formados no processamento, dever-se-ia calculá-la pela diferença entre a entalpia de fusão dos polímeros e a entalpia de cristalização a frio do PET. O MDSC, por sua vez, ao separar os eventos reverso e não-reverso, permite descontar a entalpia de fusão referente ao efeito do aperfeiçoamento dos cristais ("*crystal perfection*") por aquecimento durante o ensaio (fusão dos cristais menos perfeitos, seguida de recristalização, e refusão destes). Assim, no caso do MDSC, a entalpia de fusão resultante abrange apenas os cristais que não foram formados durante o ensaio, e sim, no resfriamento após a etapa de injeção. Para tanto, deve-se somar as entalpias de fusão dos sinais reverso e não-reverso, e deste valor, subtrair a entalpia referente à cristalização a frio e à recristalização mostradas no sinal não-reverso [110].

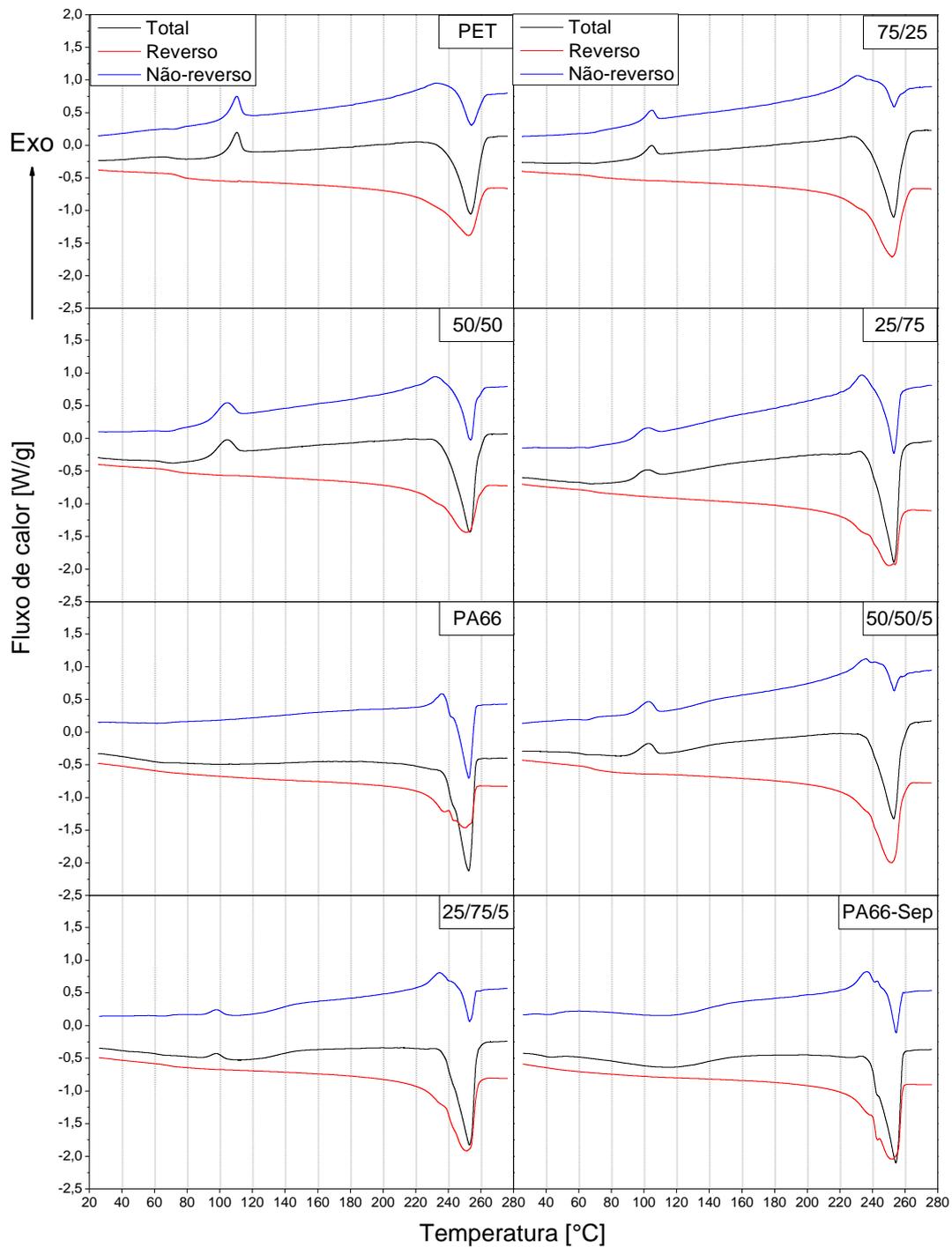


Figura 4.6 Curvas típicas de fluxo de calor total, reverso e não-reverso, obtidas por experimento de MDSC, para as composições PET/PA66/Sep

Sendo assim, a entalpia de fusão dos cristais formados durante a etapa de injeção foi calculada a partir da integração do fluxo de calor reverso de 120 a 272 °C, e do fluxo de calor não-reverso de 84 a 272 °C, mostrados na Figura 4.6. A integração do fluxo de calor reverso deve se iniciar em temperatura inferior a qualquer evento endotérmico de fusão, e terminar após a temperatura do pico de fusão; a do não-reverso, deve se iniciar a temperatura anterior a qualquer evento exotérmico, e terminar em temperatura superior ao pico de fusão [110]. O cálculo da entalpia de fusão a partir da curva fluxo de calor total, também mostrada na Figura 4.6 e que corresponde ao comportamento registrado em DSC convencional, foi obtido por integração do evento de cristalização a frio do PET de 84 a 130 °C e do evento endotérmico de fusão dos polímeros de 200 a 270 °C. Todos os valores foram normalizados em função do teor sepiolita (5 pcr) para os sistemas PET/PA66/Sep, e são mostrados na Figura 4.7.

Através dos dados apresentados na Figura 4.7, notou-se que os valores de entalpia de fusão da PA66 são superiores ao do PET, em ambos os ensaios. A Equação 13 relaciona o grau de cristalinidade (χ_c) com os valores de entalpia de fusão obtidos, na qual ΔH_m^0 corresponde à entalpia de fusão para os polímeros 100% cristalinos, ou seja, 140 J/g para o PET, e 196 J/g para a PA66 [112]. Aplicando a Equação 13, calculou-se o grau de cristalinidade do PET e da PA66 nos corpos de prova moldados por injeção. Foram obtidos valores respectivos de grau de cristalinidade de 22% para o PET e 34% para a PA66. Este comportamento é um reflexo da maior cinética de cristalização da PA66 em relação ao PET [1, 71]. As blendas PET/PA66 seguem praticamente a regra das misturas.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (13)$$

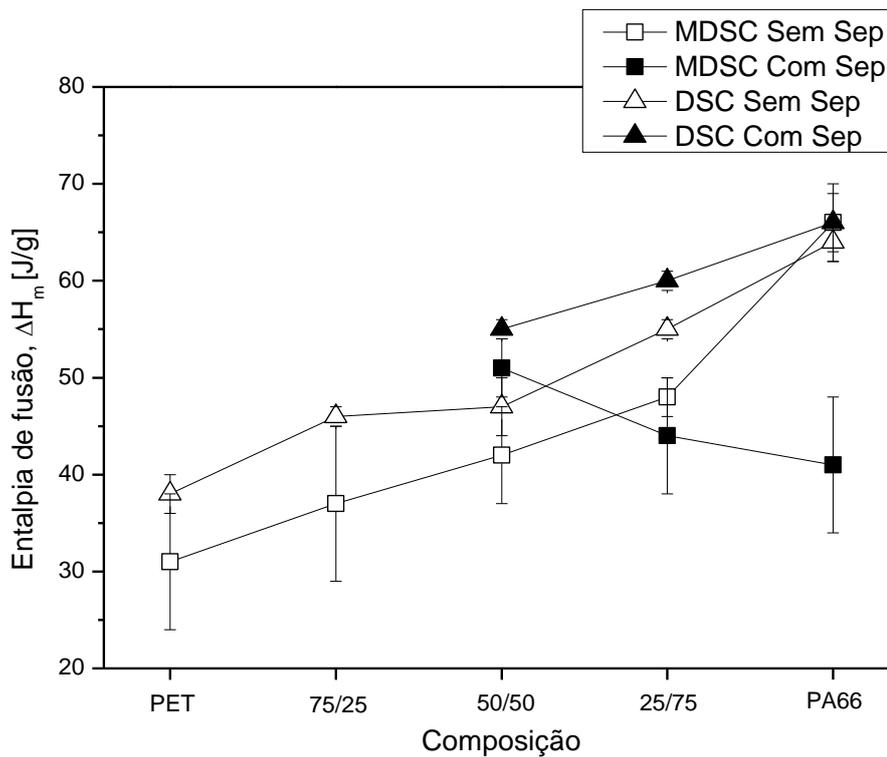


Figura 4.7 Valores médios de entalpia de fusão para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita obtidos por MDSC e por DSC convencional

Para a PA66, não há diferença entre as entalpias de fusão calculadas por MDSC e DSC. Já para o PET, há discrepância de resultados entre o MDSC e o DSC na determinação da entalpia de fusão. Desta forma, pode-se dizer que o efeito de aperfeiçoamento de cristais durante o aquecimento é mais pronunciado para polímeros de cristalização lenta, como é o caso do PET. Isto ocorre porque nesta baixa taxa de aquecimento (2 °C/min), é dado mais tempo para que haja formação e aperfeiçoamento dos cristais [95].

Quando se incorporou sepiolita à PA66 (PA66-Sep), notou-se que os valores de MDSC e DSC apresentaram divergência. Por DSC, verificou-se que a PA66-Sep possui entalpia de fusão similar à PA66. Porém, por MDSC, foi visto que este valor de entalpia de fusão mostrado por DSC foi mascarado pelo efeito de aperfeiçoamento dos cristais. Desta forma, pode-se dizer que a incorporação de Sep torna a PA66 um polímero de cristalização mais lenta, e induz a formação de cristais metaestáveis durante o aquecimento.

Deste modo, evidencia-se a relevância da aplicação do MDSC para determinar corretamente a entalpia de fusão das amostras das blendas relacionada tão somente aos cristais de PET e PA66 formados durante a etapa de moldagem por injeção.

Ainda em relação à Figura 4.7, para a composição 50/50/5 observou-se aumento da entalpia de fusão no MDSC em relação ao respectivo sistema sem sepiolita, sugerindo aumento do grau de cristalinidade durante a etapa de resfriamento na moldagem por injeção.

Buscando-se compreender os efeitos da composição da blenda PET/PA66 e da incorporação de Sep na cristalização de cada fase, PET e PA66, amostras retiradas de centro dos corpos de prova foram aquecidas e resfriadas por técnica de DSC convencional, a 10 °C/min. As curvas típicas de resfriamento obtidas por DSC são apresentadas na Figura 4.8.

A partir das curvas típicas de resfriamento (Figura 4.8), notou-se que as cristalizações do PET e da PA66 ocorreram em eventos separados, sendo possível identificá-los individualmente. Desta forma, observou-se que a PA66 cristaliza antes do PET. A Figura 4.9 mostra as temperaturas de início (T_C^{onset}) e de pico de cristalização (T_C^{pico}). A temperatura de início de cristalização foi calculada a partir da intersecção da reta tangente ao pico com a linha base extrapolada.

Por meio dos resultados apresentados na Figura 4.8 e da Figura 4.9, observou-se que a cristalização da fase de PA66 é pouco influenciada pela presença de PET. Por outro lado, a cristalização da fase de PET se mostrou altamente influenciada pela presença de PA66. Além disso, a sepiolita aumentou sutilmente a temperatura de cristalização para a composição PA66-Sep. Nas blendas, não foi observado efeito significativo da Sep na cristalização de ambas as fases PET e PA66.

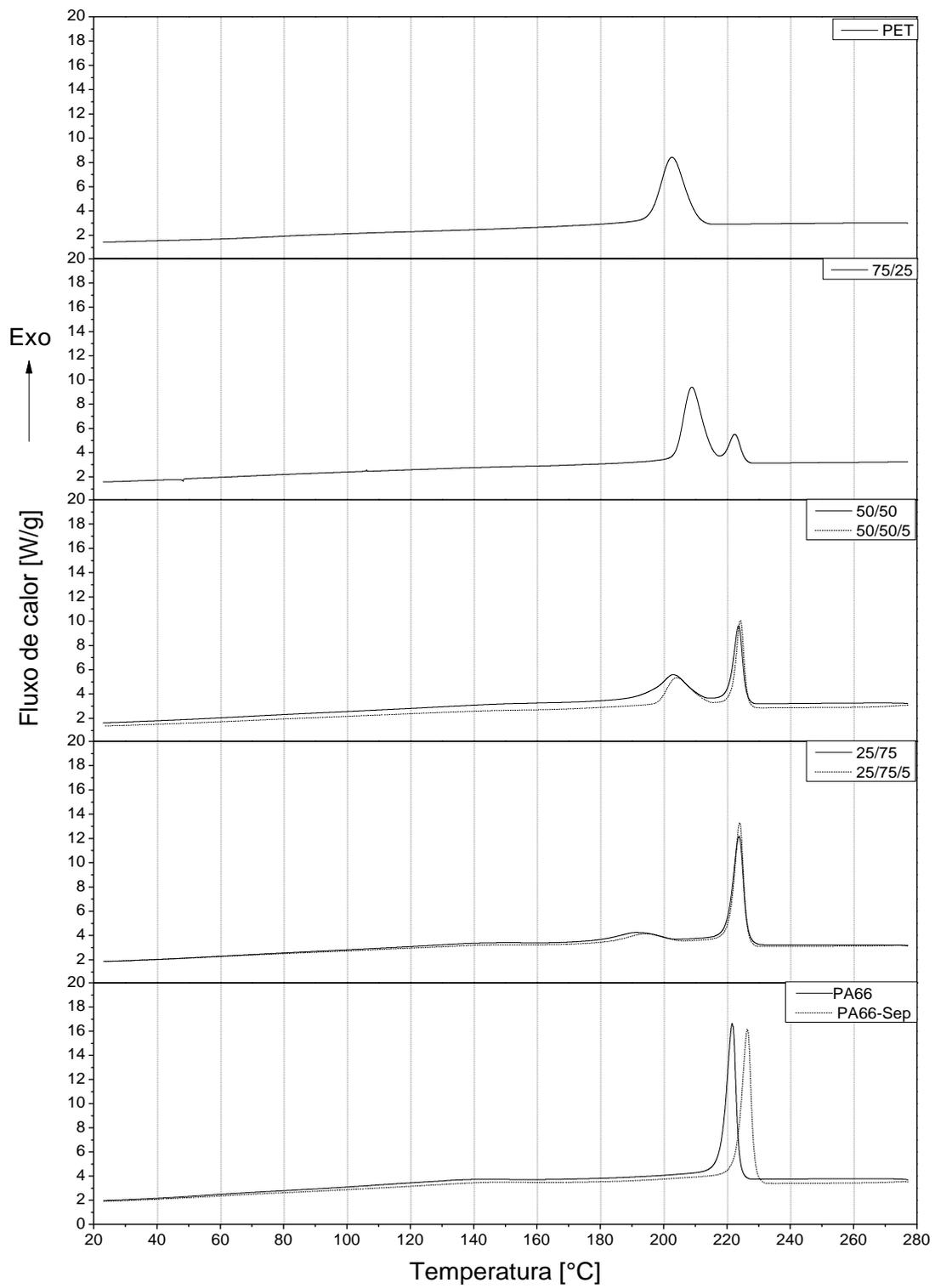


Figura 4.8 Curvas típicas de resfriamento no DSC para as composições PET/PA66/Sep

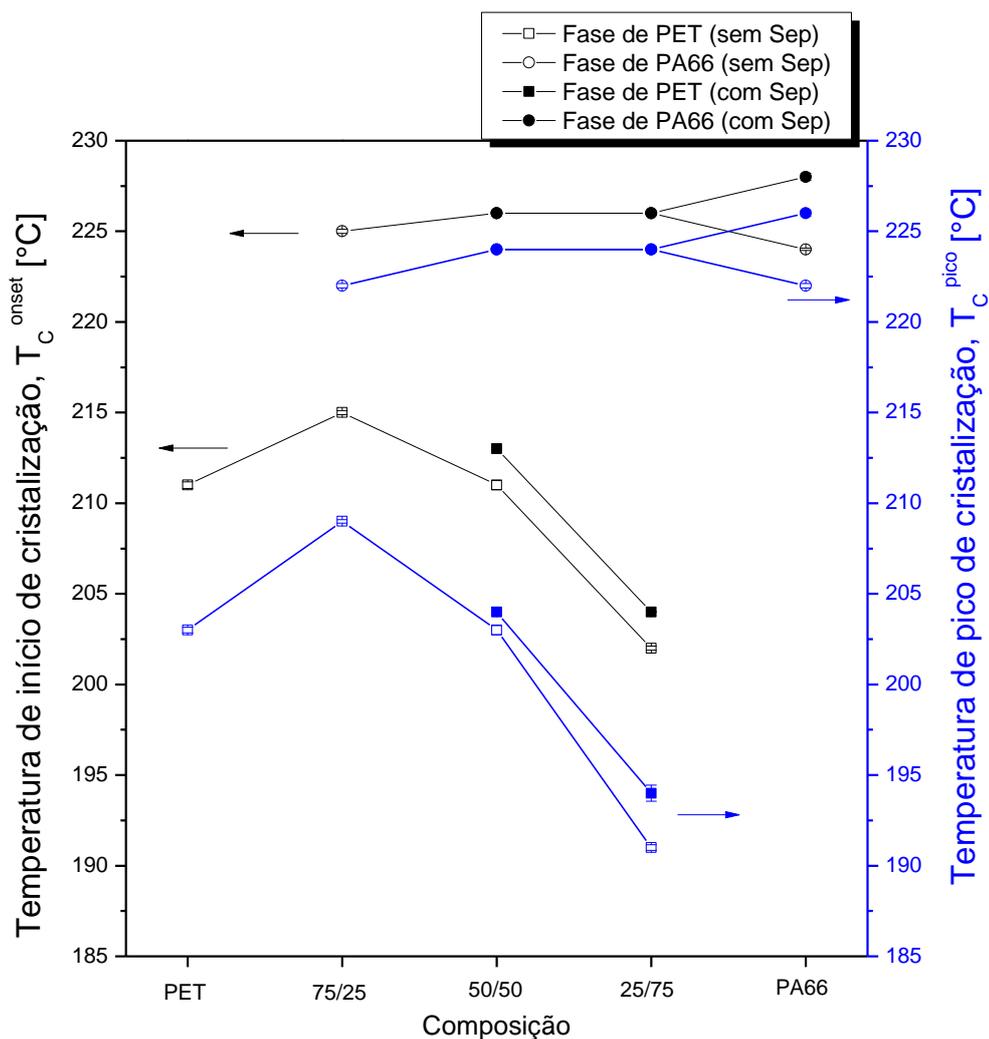


Figura 4.9 Valores médios de temperaturas de início e de pico de cristalização da fase PET e PA66 nas blendas PET/PA66 com e sem sepiolita obtidos durante resfriamento em DSC convencional

A partir da integração de 173 a 232 °C dos picos exotérmicos mostrados na Figura 4.8, foram obtidos os valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) de cada uma das fases PET e PA66 nas blendas. Estes valores foram normalizados em relação ao teor de 5 pcr, para as blendas com sepiolita, e em função da fração mássica de cada um dos polímeros nas blendas. Então, calculou-se o grau de

crystalinidade de cada fase polimérica, referente às amostras resfriadas em DSC (Figura 4.10), a partir da Equação 14.

$$\chi^c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \quad (14)$$

Através da Figura 4.10, notou-se que a formação da blenda inibe a cristalização de ambos os polímeros, PET e PA66, causando diminuição dos seus graus de cristalinidade, especialmente quando um ou outro se encontra como fase dispersa, ou seja, caso das blendsas PET/PA66 75/25 e 25/75. A incorporação da sepiolita causou variação sutil no grau de cristalinidade das fases PET e PA66.

Observando a Figura 4.9, notou-se que os valores obtidos para T_C^{onset} e T_C^{pico} seguem a mesma tendência. Com estes dados, calculou-se o inverso da diferença entre os valores médios de T_C^{onset} e T_C^{pico} (ΔT^{-1}), que representa a velocidade de cristalização, do início da nucleação até o seu máximo. Desta maneira, quanto maior o valor de ΔT^{-1} , mais rapidamente ocorre o processo de cristalização. Estes valores são mostrados na

Tabela 4.5.

Pela

Tabela 4.5, destaca-se que a cristalização da PA66 é mais rápida que a do PET, assim como já citado e reportado em estudos anteriores [1, 71], e esta tendência se mantém para todas as composições estudadas. A sepiolita influencia sutilmente a velocidade de cristalização apenas da fase de PA66 nas blendsas, por estar dispersa e localizada exclusivamente nessa fase, tal como apresentado na seção 4.4 para a blenda PET/PA66/Sep 50/50/5 (Figura 4.5 e, f) e pressuposto ocorrer para a blenda PET/PA66/Sep 25/75/5.

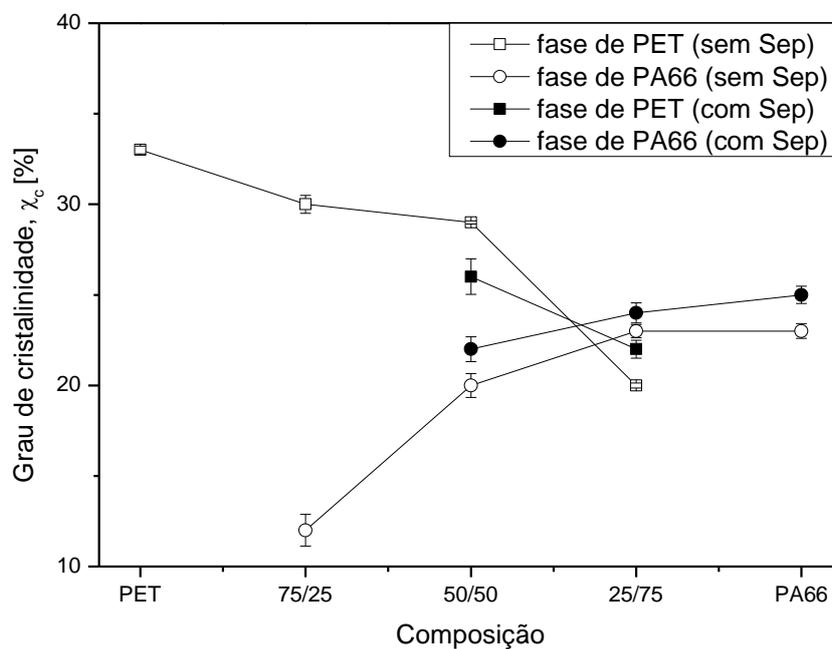


Figura 4.10 Valores médios de grau de cristalinidade de cada uma das fases poliméricas para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita

Tabela 4.5 Valores de velocidade de cristalização (ΔT^{-1}) calculada a partir do inverso da diferença entre os valores médios de início e pico de cristalização

	ΔT^{-1} [°C ⁻¹]		ΔT^{-1} [°C ⁻¹]		
	Fase de PET	Fase de PA66	Fase de PET	Fase de PA66	
PET	0,13	-	-	-	
75/25	0,17	0,32	-	-	
50/50	0,12	0,43	50/50/5	0,12	0,48
25/75	0,09	0,39	25/75/5	0,10	0,45
PA66	-	0,50	PA66-Sep	-	0,46

No ensaio de resfriamento no DSC, a cristalização da fase PET sofreu influência da fase PA66 nas blendas, e vice-versa, e tal influência mostrou-se dependente da composição. No caso da blenda 75/25, a presença de uma fase dispersa de PA66 em matriz de PET resultou em aumento da velocidade de cristalização da fase PET. Possivelmente, a PA66 já cristalizada possa ter fornecido sítios de nucleação para o PET. Este mesmo comportamento foi relatado em estudos anteriores [1, 71]. Por outro lado, a fase de PA66 teve o processo de cristalização retardado. No caso da blenda com composição 50/50 com morfologia de emulsão dupla, não foi observado efeito significativo da fase PA66 na cristalização do PET, nem do contrário. Por fim, no caso da blenda 25/75 com matriz de PA66 e fase dispersa de PET, observou-se que a cristalização do PET teve velocidade de cristalização inferior em relação ao PET puro. Possivelmente, a matriz de PA66 já cristalizada possa ter inibido a mobilidade da fase dispersa de PET, retardando o crescimento dos cristais de PET.

Assim, notou-se que o efeito da Sep na cristalização da PA66 difere na análise de MDSC, em relação ao DSC em aquecimento seguido de resfriamento, quando apaga-se a história térmica dos materiais. Tal diferença se deve às diferentes condições em que o material é submetido. No DSC, a cristalização ocorre de modo quiescente e em taxa de resfriamento baixa e constante (10 °C/min). Por sua vez, em moldagem por injeção, a cristalização ocorre sob fluxo e em altas taxas de resfriamento (de 100 a 1.000 °C/min) [113].

4.5.2 Temperatura de Indução Oxidativa

O ensaio de temperatura de indução oxidativa (OIT dinâmico) permite identificar o início das reações entre os radicais livres do polímero e o oxigênio, caracterizadas por eventos exotérmicos, sob temperatura acima do ponto de fusão.

As curvas típicas de OIT dinâmico das composições estudadas são mostradas na Figura 4.11. A Figura 4.12 mostra as temperaturas de início das reações exotérmicas (T_{re}), obtidas através da Figura 4.11.

Através da Figura 4.11 e da Figura 4.12, notou-se que, em relação às composições sem sepiolita, as blendas não seguem a regra das misturas; pelo contrário, há uma pequena tendência da redução de T_{re} com o aumento do teor de PA66 na blenda, sugerindo redução da estabilidade térmica.

Também foi possível observar que a temperatura em que ocorre o início das reações exotérmicas é inferior na presença de sepiolita para a PA66 pura. Fitaroni [84], ao estudar compósitos de PET virgem e reciclado com argila sepiolita pura e modificada com TTAB, também verificou redução de T_{re} para os nanocompósitos. Porém, este comportamento não foi observado para as blendas, que apresentaram valores de T_{re} estatisticamente iguais para as composições com e sem sepiolita.

Já analisando a Figura 4.11, observou-se que a amostra 75/25 apresentou menor variação de fluxo de calor dentre as amostras estudadas, enquanto a 25/75/5, a maior variação de fluxo de calor. Sabe-se que, quanto maior a variação de fluxo de calor, maior a quantidade de espécies aptas a oxidar [114]. De forma geral, as amostras com sepiolita apresentam maior variação de fluxo de calor, em relação às composições sem argila. No entanto, embora a amostra PA66-Sep tenha apresentado comportamento mais instável, com menor T_{re} , a maior quantidade de espécies aptas a oxidar foi obtida para a 25/75/5.

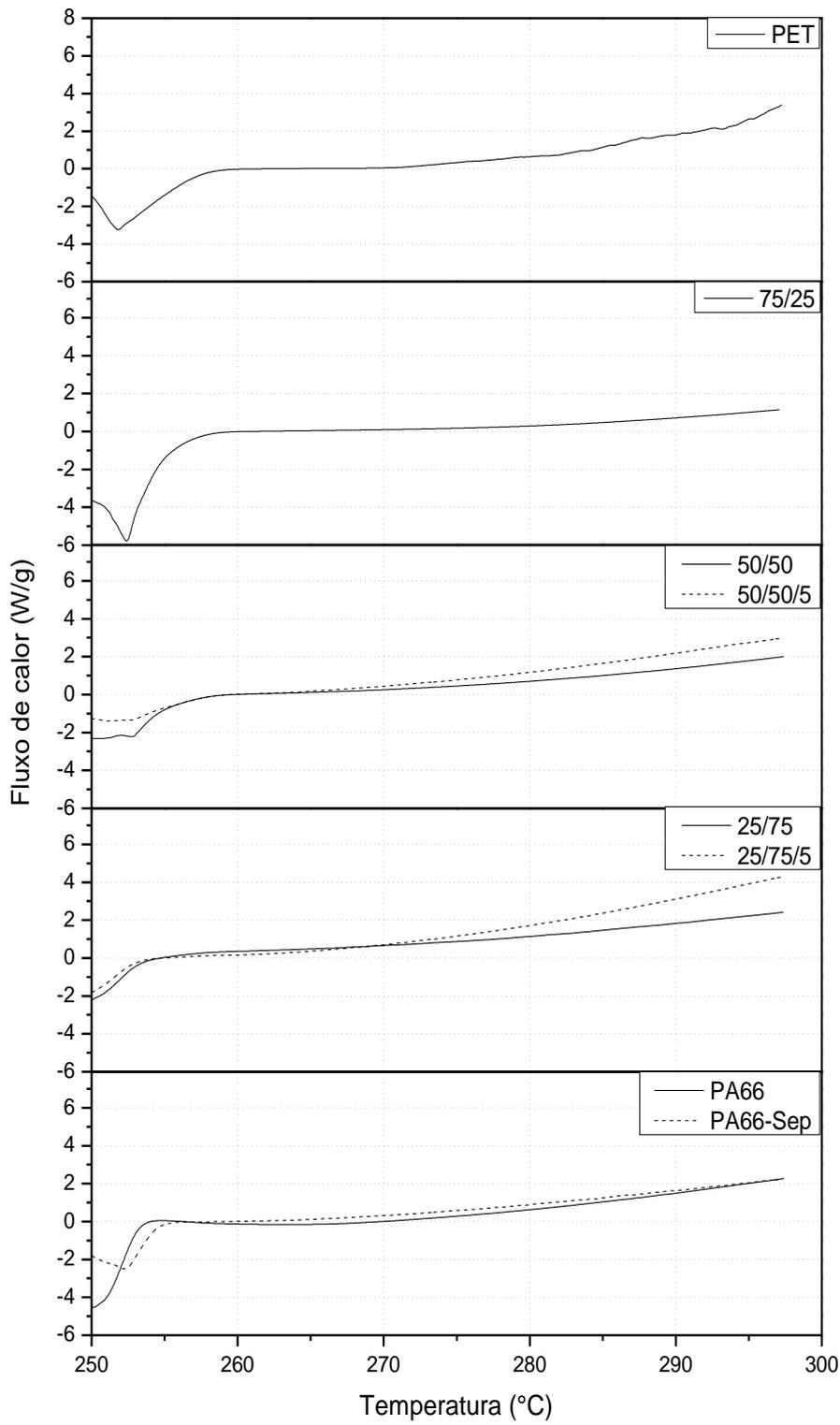


Figura 4.11 Curvas típicas de OIT dinâmica para as composições estudadas

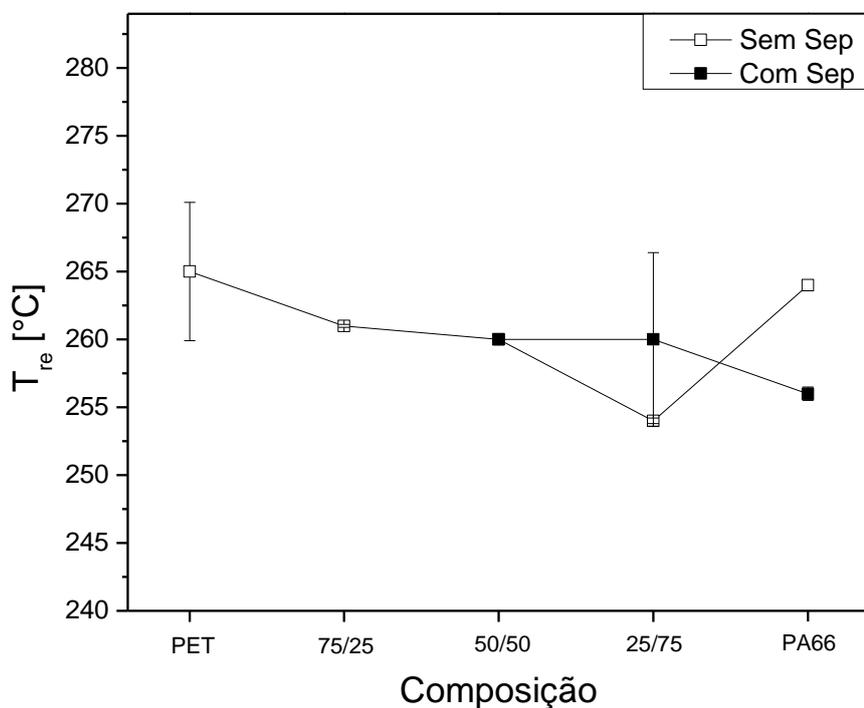


Figura 4.12 Valores médios de temperatura de início das reações exotérmicas (T_{re}) para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita

4.5.3 Tempo de Indução Oxidativa

Os ensaios de OIT foram realizados para avaliar a resistência relativa dos materiais estudados à decomposição oxidativa. O ensaio, diferentemente do OIT dinâmico, é realizado primeiramente em atmosfera de nitrogênio, com o aumento de temperatura, para apagar a história térmica do material e possibilitar maior controle sob as variáveis que influenciam a oxidação. Então, o gás de ensaio é trocado para o oxigênio, e o sistema é mantido em uma fase isotérmica. Na Figura 4.13 a seguir são mostradas as curvas típicas de OIT para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita. A Figura 4.14 apresenta os valores médios de tempo de indução oxidativa obtidos a partir da Figura 4.13.

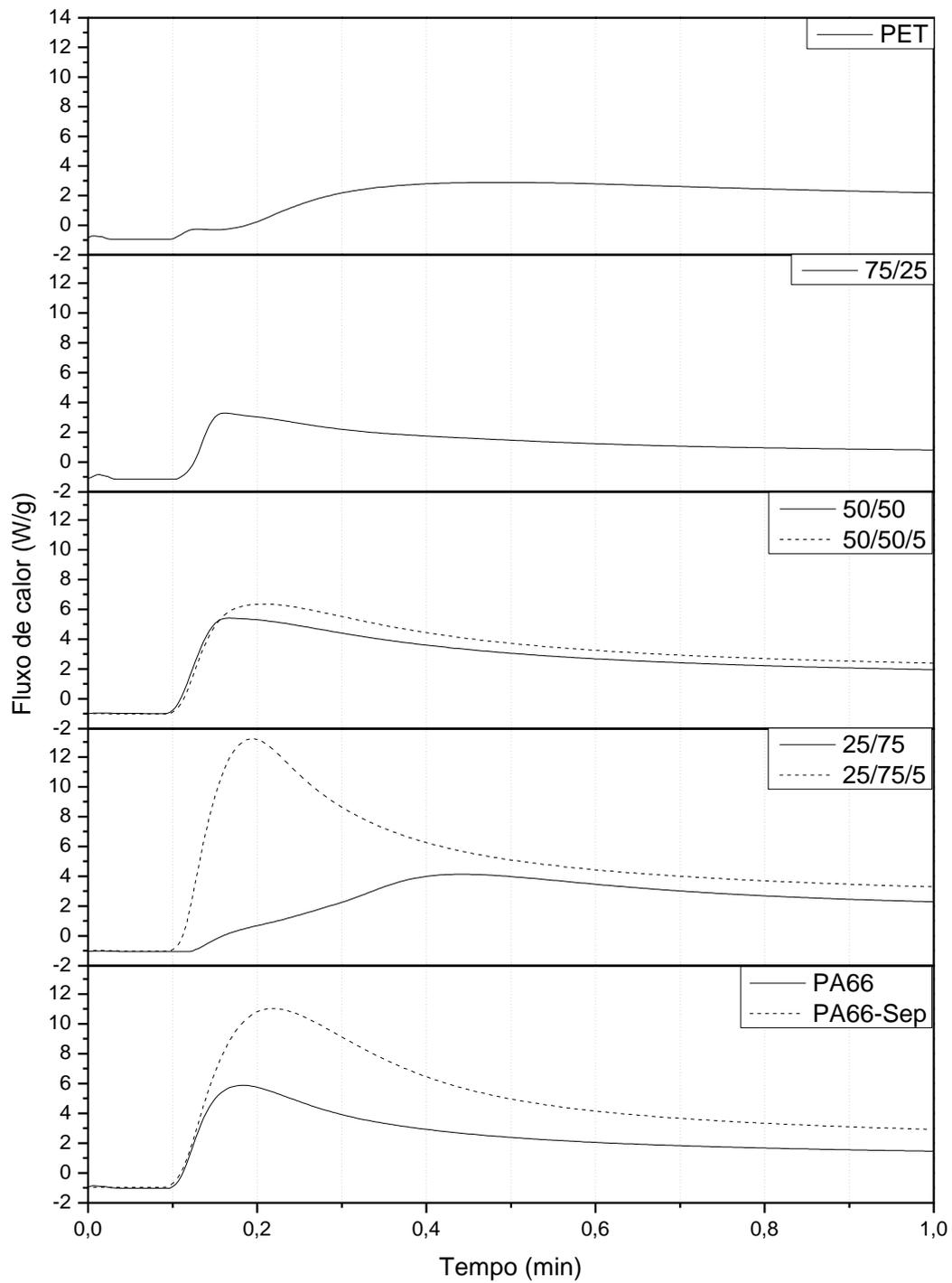


Figura 4.13 Curvas típicas de OIT para as composições estudadas

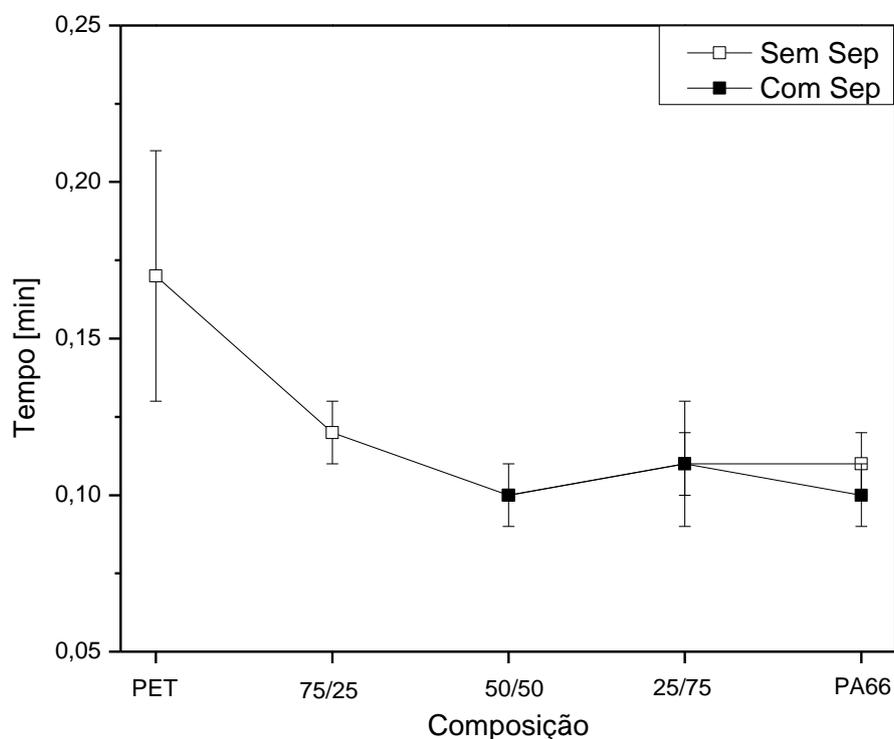


Figura 4.14 Valores médios de tempo de indução oxidativa para as blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita

Observando a Figura 4.13 e a Figura 4.14, considerando os valores médios e os respectivos desvios padrão, as blendas não apresentaram diferença na redução do tempo de indução oxidativa. Além disso, a adição da sepiolita também não resultou em alterações no tempo de indução oxidativa. Este comportamento difere dos resultados obtidos por Fitaroni [84], adicionando sepiolita pura e modificada com TTAB em matriz de PET virgem e reciclado. Em seu estudo, foi verificado que ambas sepiolitas reduzem o tempo de indução oxidativa das matrizes.

No que se refere à variação do fluxo de calor, evidenciada pela Figura 4.13, as amostras com sepiolita exibiram maior fluxo de calor, sendo que a composição 25/75/5 novamente apresentou maior valor. Assim, esta amostra

apresentou a maior quantidade de espécies aptas a oxidar, corroborando os dados de OIT dinâmico apresentados na seção 4.5.2.

4.5.4 Análise Termo-dinâmico-mecânica

A análise de DMTA foi realizada para verificar se houve mudança nas características de relaxação das fases amorfas do PET e da PA66 nas blendas, em função da composição e da adição de sepiolita. Nas Figura 4.15 a 4.17 são apresentados, respectivamente, as curvas de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e tangente de perda ($\tan\delta$), para os sistemas de PET/PA66 e PET/PA66/Sep. Na Figura 4.18 são apresentados os valores das temperaturas de transições vítreas, obtidos através dos picos de módulo de perda nas medidas de DMTA (Figura 4.16).

Observando-se as curvas de módulo de armazenamento, mostradas na Figura 4.15, nota-se que houve aumento da rigidez nos sistemas com sepiolita. A presença da argila reduz a mobilidade das cadeias de PA66, na qual se encontra exclusivamente localizada, como visto na seção 4.4.

Os valores de temperaturas de transição vítrea, apresentados na Figura 4.18, variam entre 74 e 78 °C para o PET, e entre 47 e 52 °C para a PA66.

No que se refere às blendas sem sepiolita, pode-se observar nas curvas apresentadas nas Figura 4.16 e Figura 4.18 uma aproximação das T_{gs} em relação aos valores correspondentes para o PET e a PA66 puros. Tal deslocamento é um indicativo de interação interfacial forte nas blendas PET/PA66. Devido à baixa tensão interfacial entre os polímeros, pode ocorrer a presença uma interface difusa entre eles, de modo que a fase de PA66 que relaxa a temperaturas inferiores possa influenciar na relaxação da fase de PET. Ainda, especula-se que este fato seja indício provável de ocorrência de reações de troca entre os grupos éster e amida durante o processamento, formando copolímeros em bloco que atuam como compatibilizantes na interface da blenda, como já relatado na literatura [1, 71–74].

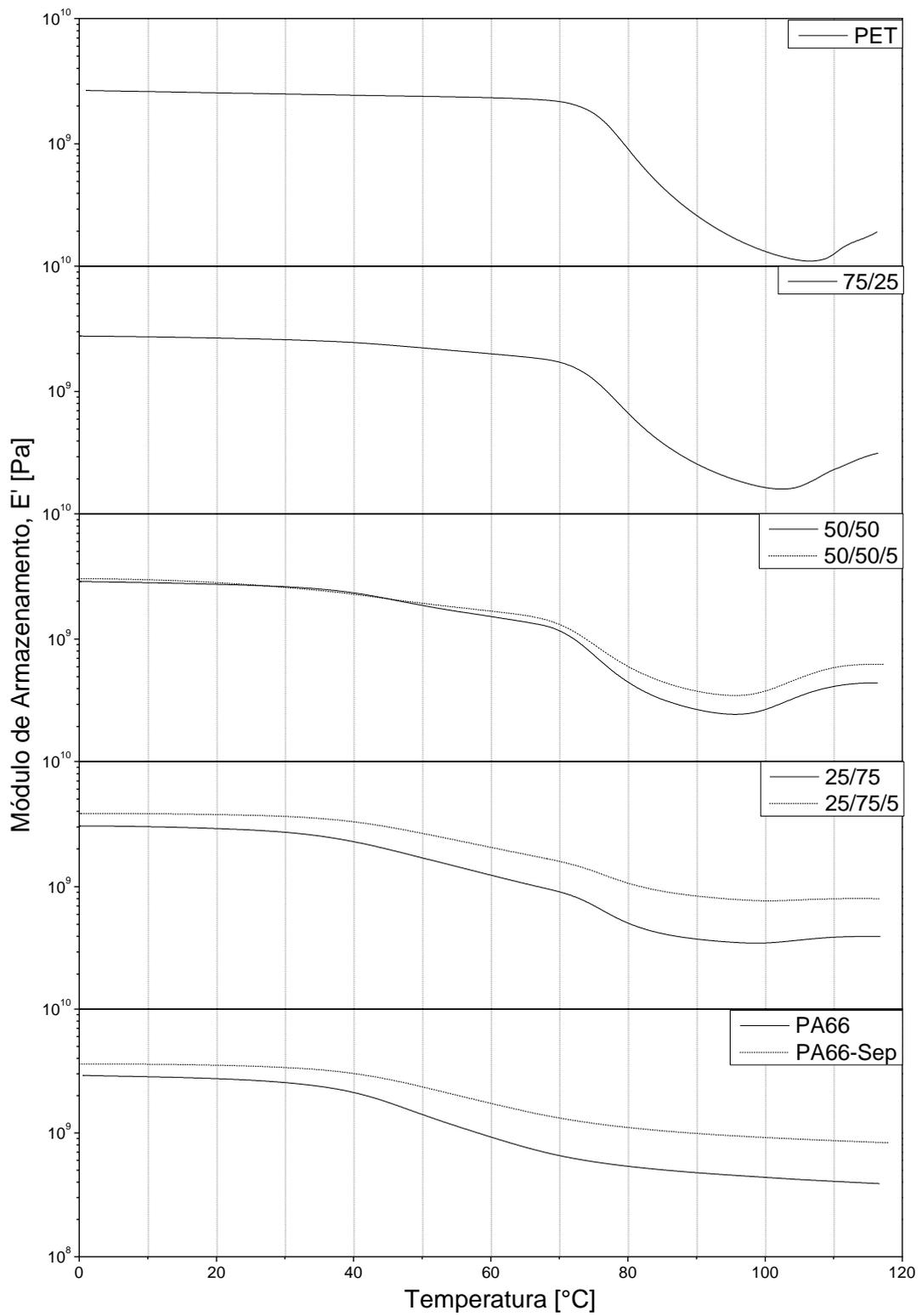


Figura 4.15 Curvas de módulo de armazenamento para as composições estudadas

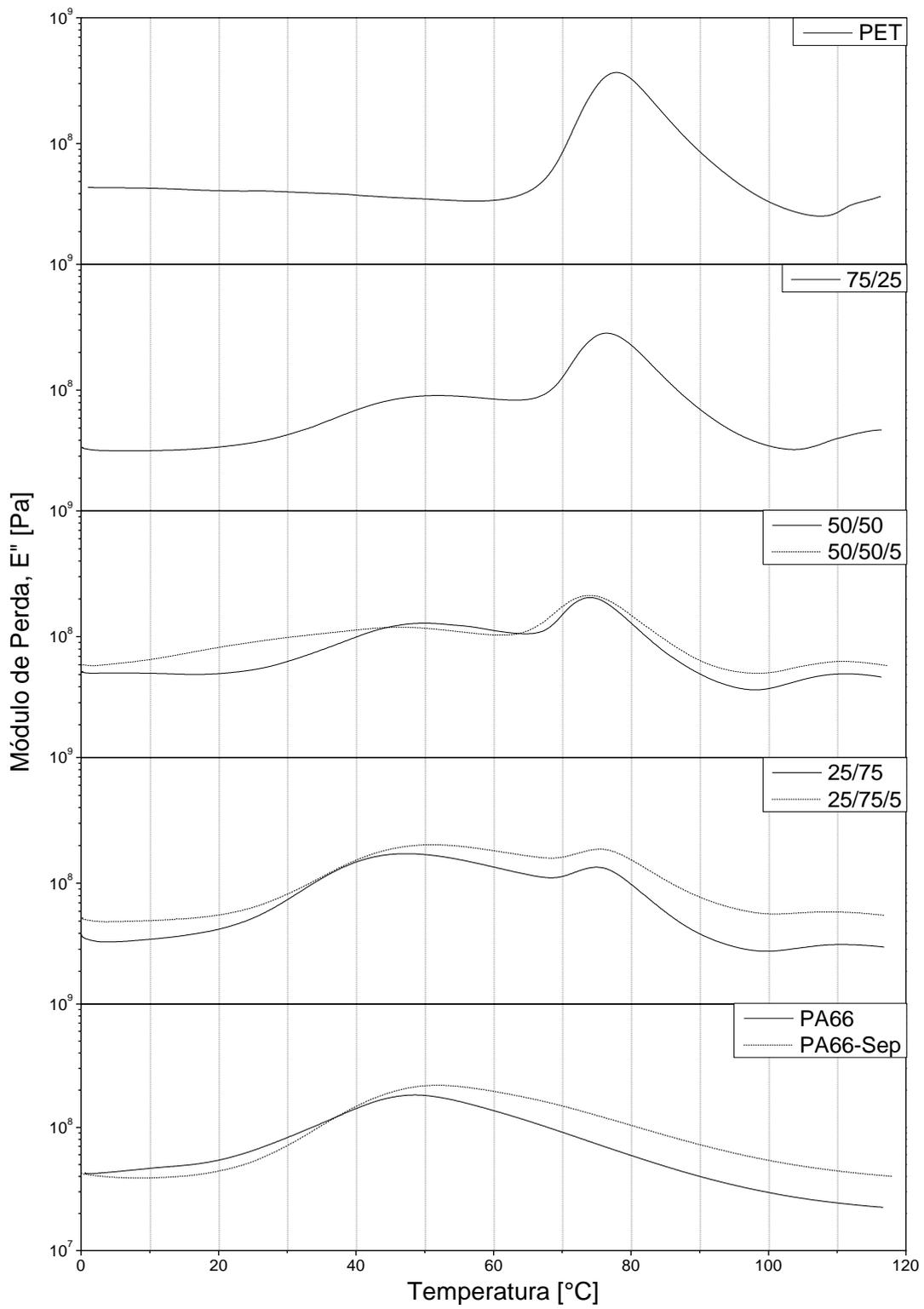


Figura 4.16 Curvas de módulo de perda para as composições estudadas

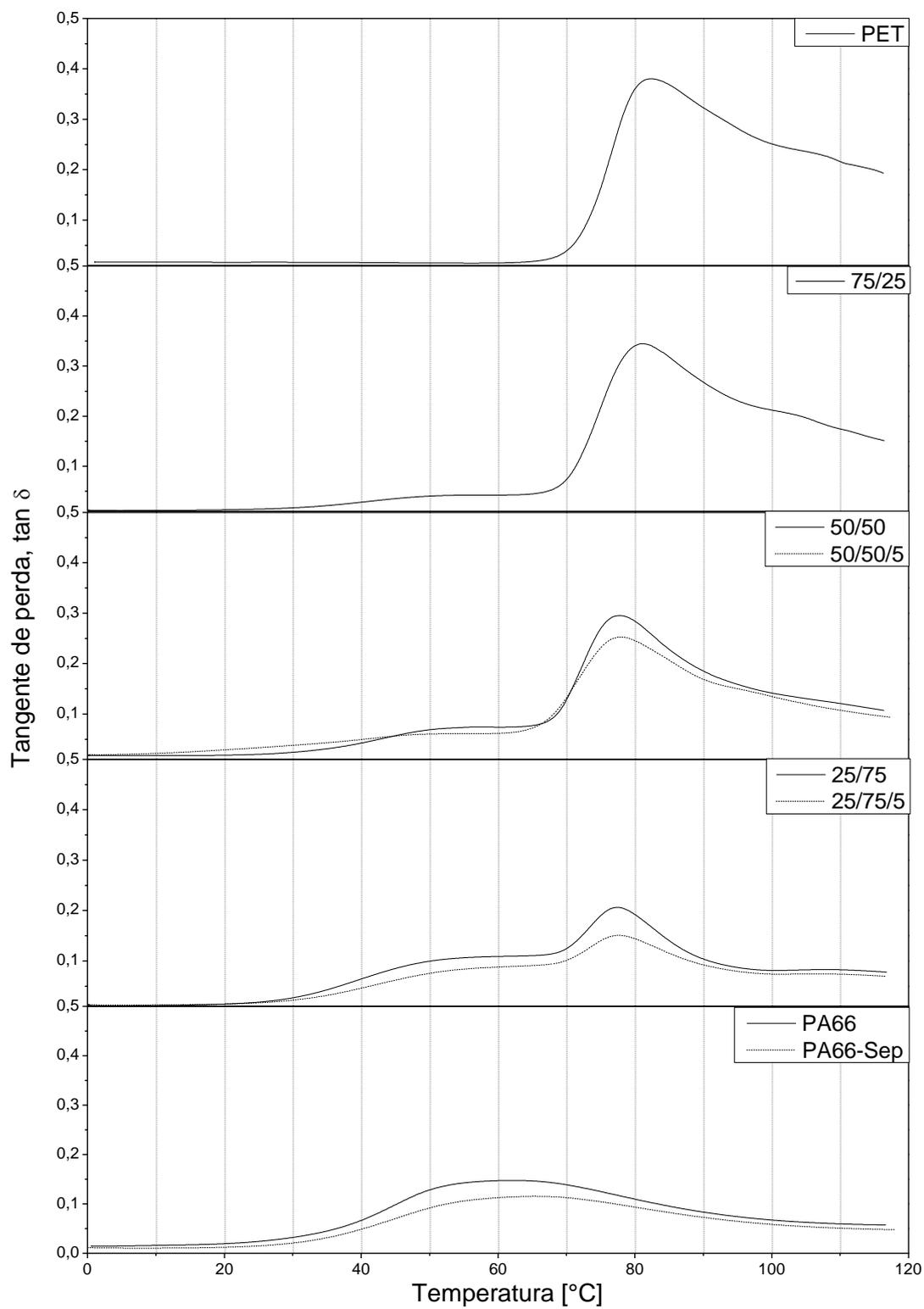


Figura 4.17 Curvas de tangente de perda para as composições estudadas

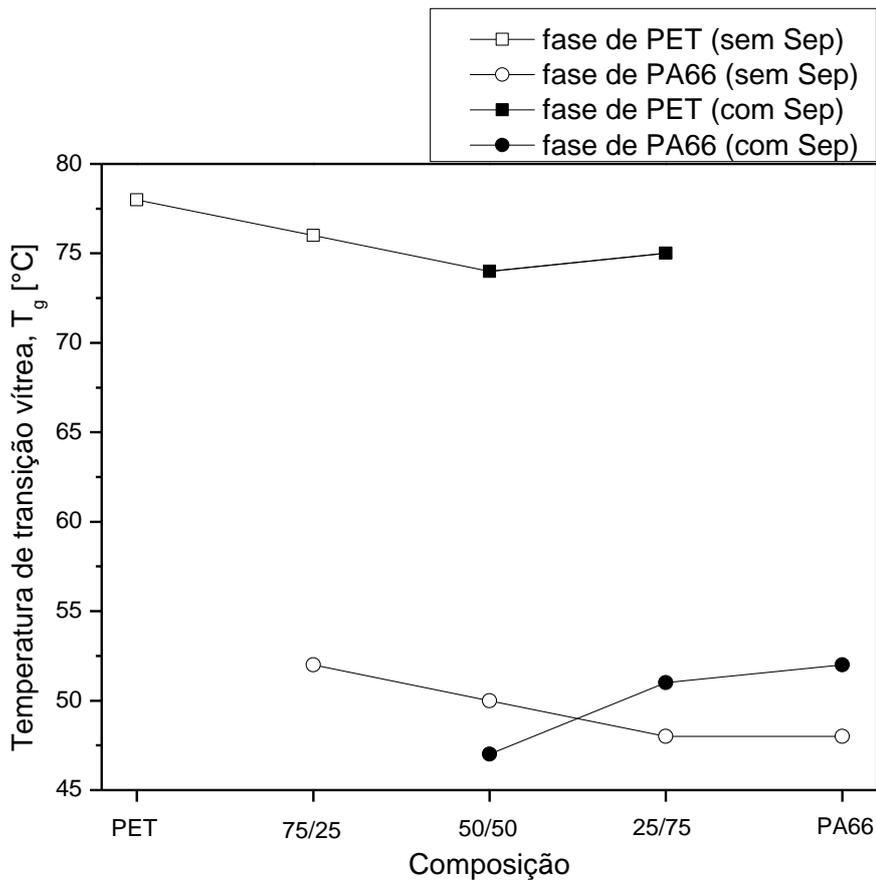


Figura 4.18 Valores de temperatura de transição vítrea das fases PET e PA66 das blendas de PET/PA66 com e sem sepiolita

Quando incorporada sepiolita, observou-se aumento de 8% da T_g para a composição PA66-Sep, comparada a PA66 pura. Esta é mais uma evidência da formação de um nanocompósito de Sep com matriz de PA66 com uma boa interface devido ao estabelecimento de ligações de hidrogênio, resultando em um aumento da interação entre estas fases e ancoramento da fase amorfa.

Nas blendas, não há deslocamento da T_g da fase de PET com adição de sepiolita, o que pode indicar que não há interação da argila com a fração amorfa desta fase nestes casos. A relaxação da fração amorfa da fase de PA66 se mostrou mais suave que a da fase PET, e também é pouco afetada de modo geral tanto pela presença de PET, quanto pela de Sep.

4.6 Absorção de umidade

Os corpos de prova injetados foram pesados antes de serem climatizados a 23 °C e 50% de umidade relativa, e após 48 horas, para verificar a variação de massa de acordo com a porcentagem de absorção de umidade de cada composição (Figura 4.19).

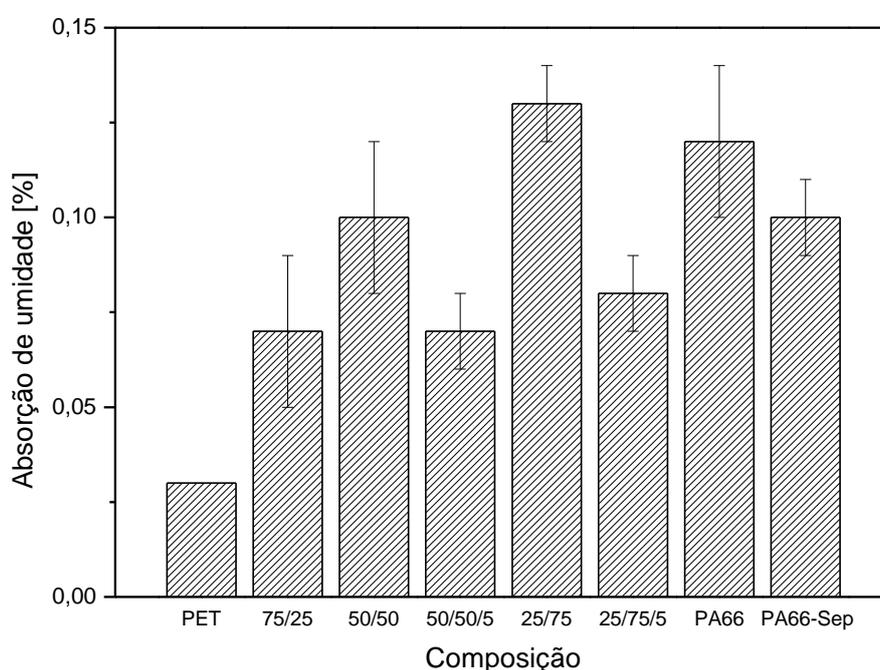


Figura 4.19 Porcentagem de absorção de umidade para cada composição estudada após climatização dos corpos de prova a 23 °C e 50% umidade relativa

A Figura 4.19 evidencia o comportamento mais higroscópico da PA66 em comparação ao PET, corroborando com os dados apresentados na

Tabela 2.1. Dessa forma, a composição 25/75, com maior teor de PA66, absorveu mais umidade que a 75/25. A absorção de umidade para as blendas foi intermediária aos valores dos dois polímeros puros.

Entre a PA66 e a PA66-Sep, foram observados valores estatisticamente iguais considerando os valores médios de porcentagem de absorção de umidade, e seus respectivos desvios padrão. No entanto, foi possível notar redução na absorção de umidade para as blendas com sepiolita (redução de 30% para 50/50/5 em relação à 50/50, 38% para 25/75/5 em relação à 25/75). Isto pode ser um reflexo do efeito do aumento do grau de cristalinidade dos corpos de prova injetados para a composição 50/50/5, já discutido anteriormente na seção 4.5.1. Cabe ressaltar que a sepiolita é uma argila que possui morfologia tipo agulha (1D), e desta forma, sua incorporação não traz efeito direto nas propriedades de barreira do material. O efeito notado, então, é indireto, pelo aumento do grau de cristalinidade. A fase cristalina do polímero é considerada impermeável à difusão, pelo aumento da tortuosidade do livre caminho médio; portanto, a difusão ocorre quase que somente pela fase amorfa [115].

4.7 Propriedades Mecânicas

4.7.1 Propriedades em Tração

Curvas tensão-deformação típicas em ensaio de tração das amostras estudadas são mostradas na Figura 4.20, para a condição DAM, e na Figura 4.21, para a condição 50% RH.

Os valores de módulo de elasticidade (E) dos materiais nas condições DAM (Figura 4.20) e 50% RH (Figura 4.21) estão apresentados na Figura 4.22.

Primeiramente, no que se refere às blendas PET/PA66 sem sepiolita, através da Figura 4.22 pode-se observar que não houve diferença nos valores de módulo elástico obtidos, baseados nos valores médios e seus respectivos desvios padrão, pela variação da composição ou acondicionamento dos corpos de prova.

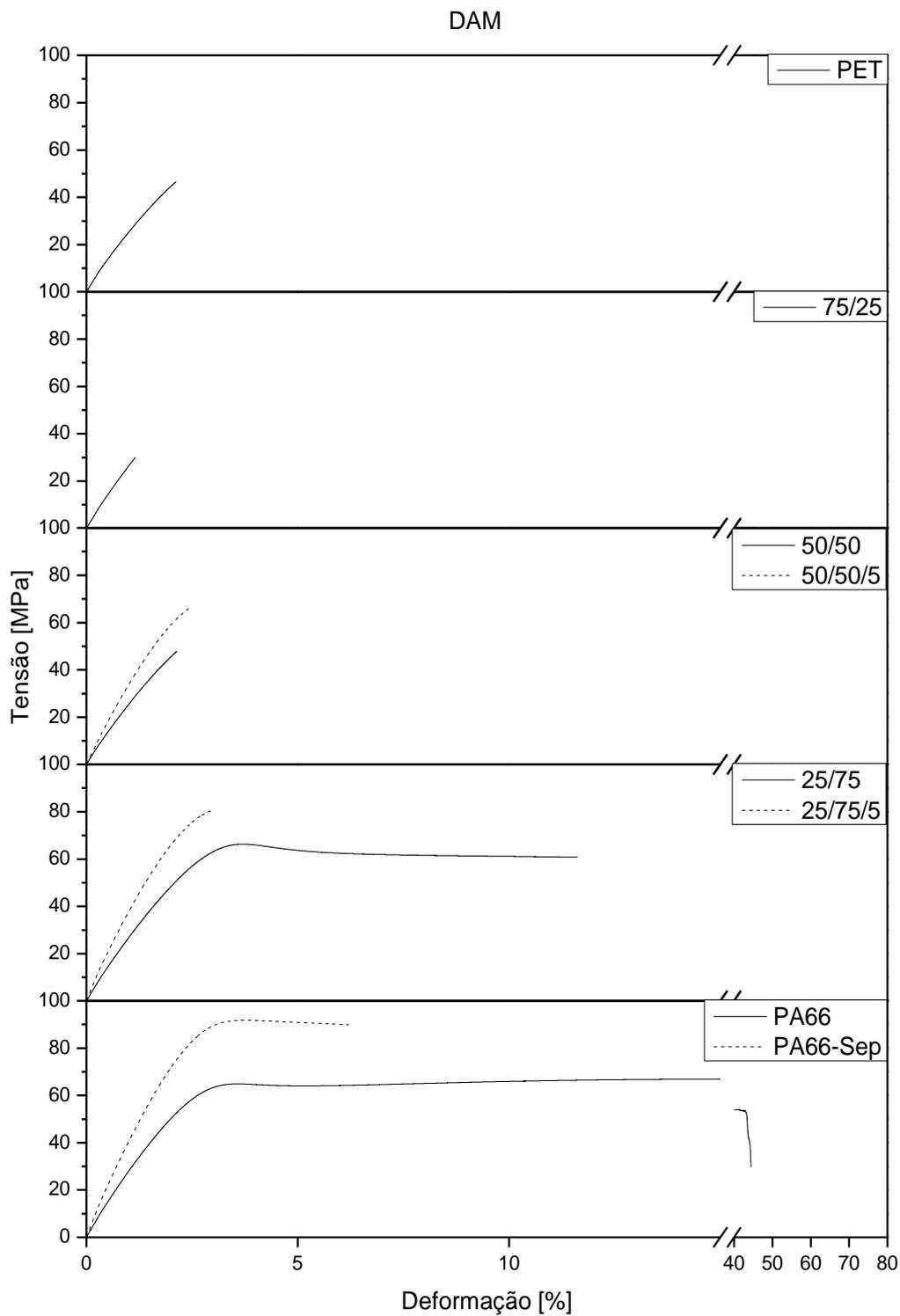


Figura 4.20 Comportamento típico de curvas tensão-deformação em tração das composições estudadas de corpos de prova ensaiados na condição seco tal como moldado (DAM)

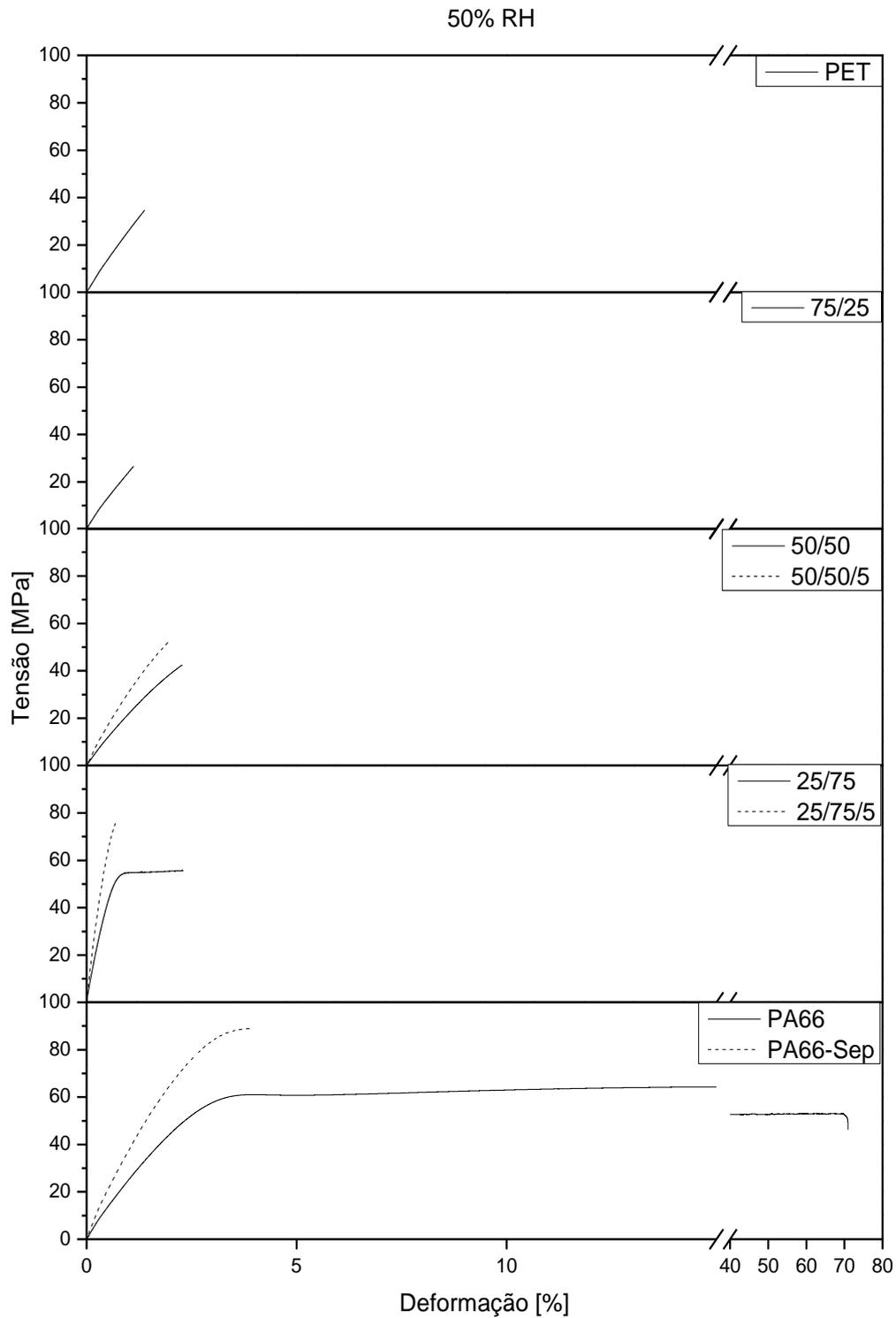


Figura 4.21 Comportamento típico de curvas tensão-deformação em tração das composições estudadas após exposição dos corpos de prova a 48 horas em sala climatizada a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH)

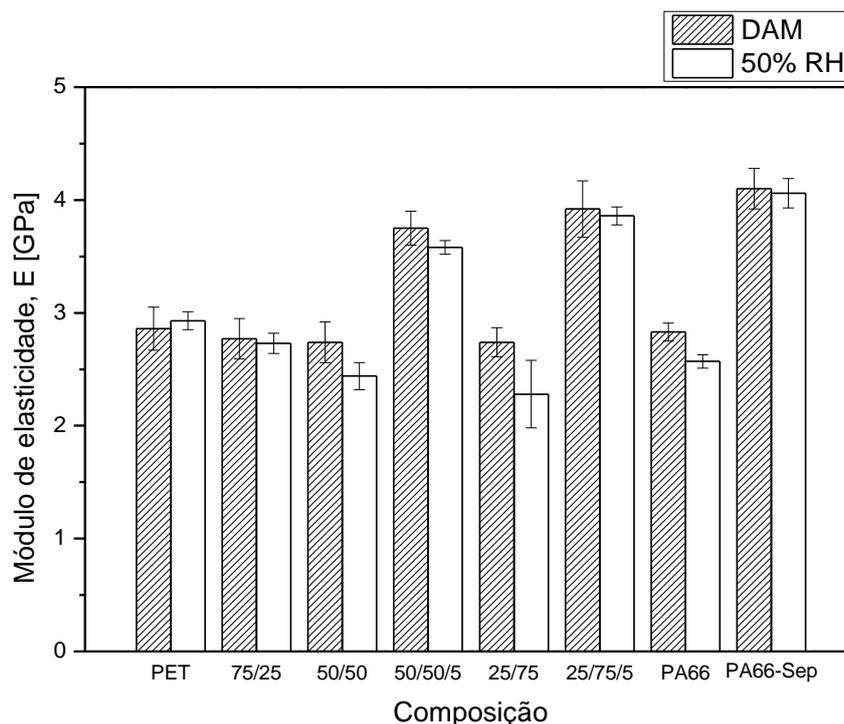


Figura 4.22 Módulo de elasticidade sob tração (E) das composições estudadas para as condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH)

Nas composições PET/PA66/Sep, notou-se aumento do módulo, permanecendo estatisticamente igual para as condições DAM e 50% RH. Para a blenda 50/50/5, este aumento em relação à 50/50 foi de 37% em condição DAM, e de 47% em 50% RH; para 25/75/5, 43% em DAM e 69% em 50% RH; para PA66-Sep, 45% em DAM e 58% em 50% RH.

Este aumento do módulo com a incorporação de sepiolita para as blendas pode ser justificado pelo efeito de reforço das agulhas de sepiolita na fase de PA66, na qual se encontram bem dispersas e distribuídas, como visto na seção 4.4.

Bilotti e colaboradores [8] observaram aumento de 60% do módulo da PA6 com 5% de sepiolita, enquanto Fernandez-Barranco e colaboradores [12] obtiveram aumento de 82,5% do módulo da PA66 com 9% de sepiolita. Tais

comportamentos foram atribuídos à alta dispersão da argila na matriz, e às interações entre os grupos amida da matriz e os grupos silanol da superfície da sepiolita, por ligações de hidrogênio.

Os valores de alongamento na ruptura (ϵ_b), obtidos através das curvas de tensão por deformação para as condições DAM (Figura 4.20) e 50% RH (Figura 4.21) para as composições estudadas, estão apresentados na Figura 4.23.

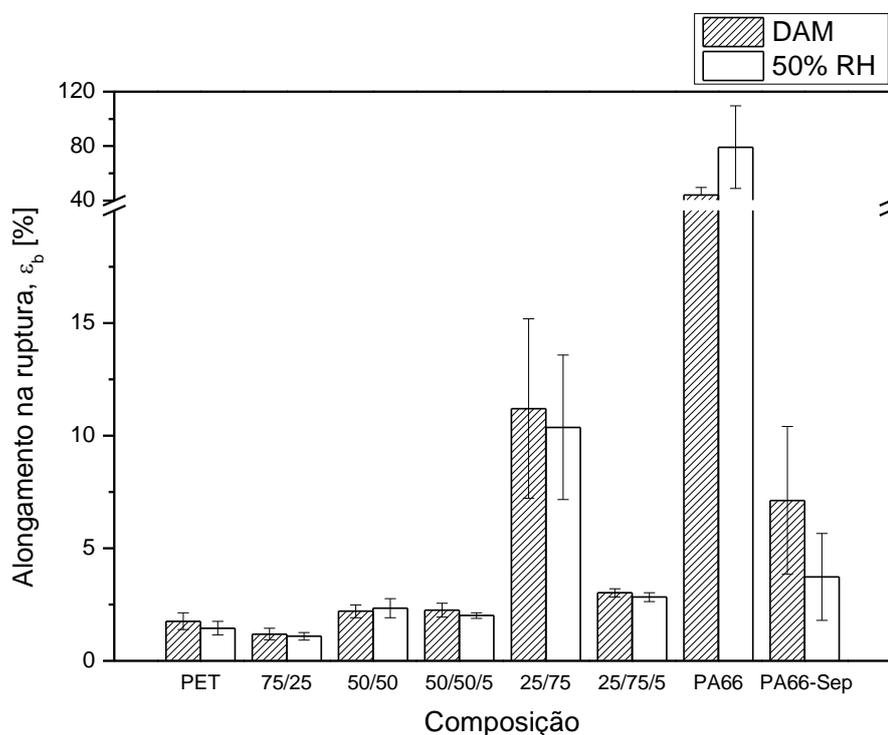


Figura 4.23 Alongamento na ruptura (ϵ_b) das composições estudadas para as condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH)

De acordo com a Figura 4.23, pode-se observar que não houve diferença nos valores de alongamento na ruptura, baseados nos valores médios e seus respectivos desvios padrão, pela variação do acondicionamento dos corpos de prova. Observou-se que a PA66 apresenta maior alongamento na ruptura que o PET. Quando a blenda possui morfologia de gotas de PET dispersas em matriz de PA66 (composição 25/75, de acordo com a Figura 4.4 e, f), os valores de

alongamento na ruptura mostraram-se intermediários aos polímeros puros. Já para a blenda 75/25, com morfologia de gotas de PA66 dispersas em matriz de PET (Figura 4.4 a, b), e para a blenda 50/50, com morfologia de emulsão dupla (Figura 4.4 c, d), o alongamento na ruptura foi semelhante ao do PET puro.

Com a incorporação de sepiolita, notou-se redução do alongamento na ruptura para as composições com matriz de PA66 (para 25/75/5, houve redução de 73% em DAM e em 50% RH; para PA66-Sep, 84% em DAM e 95% em 50% RH). Isto pode ser consequência do efeito de reforço da sepiolita.

Estudos anteriores também observaram redução do alongamento na ruptura para nanocompósitos de poliamida 6 e 66 com sepiolita. Bilotti e colaboradores [8] observaram queda de 86% desta propriedade com 5% de sepiolita na matriz de PA6, em comparação ao comportamento do polímero puro; Fernandez-Barranco e colaboradores [12] observaram redução de 88% do alongamento na ruptura da matriz de PA66 com 9% de sepiolita.

Os valores de resistência à tração (σ), obtidos através das curvas de tensão por deformação para as condições DAM (Figura 4.20) e 50% RH (Figura 4.21) para as composições estudadas, estão apresentados na Figura 4.24. Estes valores se referem às tensões no escoamento para as composições que apresentaram escoamento (25/75 e PA66 em ambas condições e PA66-Sep em condição DAM) e as tensões na ruptura, para as demais, que apresentaram fratura frágil.

Quanto à resistência à tração, notou-se (Figura 4.20 e Figura 4.21) que apresentaram escoamento apenas as composições 25/75 e PA66 em ambas condições, e PA66-Sep em condição DAM; para as demais, ocorreu fratura frágil. A composição 75/25 é a mais frágil dentre as estudadas, ou seja, quando a blenda possui matriz de PET, não responde segundo regra das misturas. De modo geral, não foram observadas alterações nos valores de resistência à tração, baseados nos valores médios e desvios padrão, pela variação do acondicionamento dos corpos de prova.

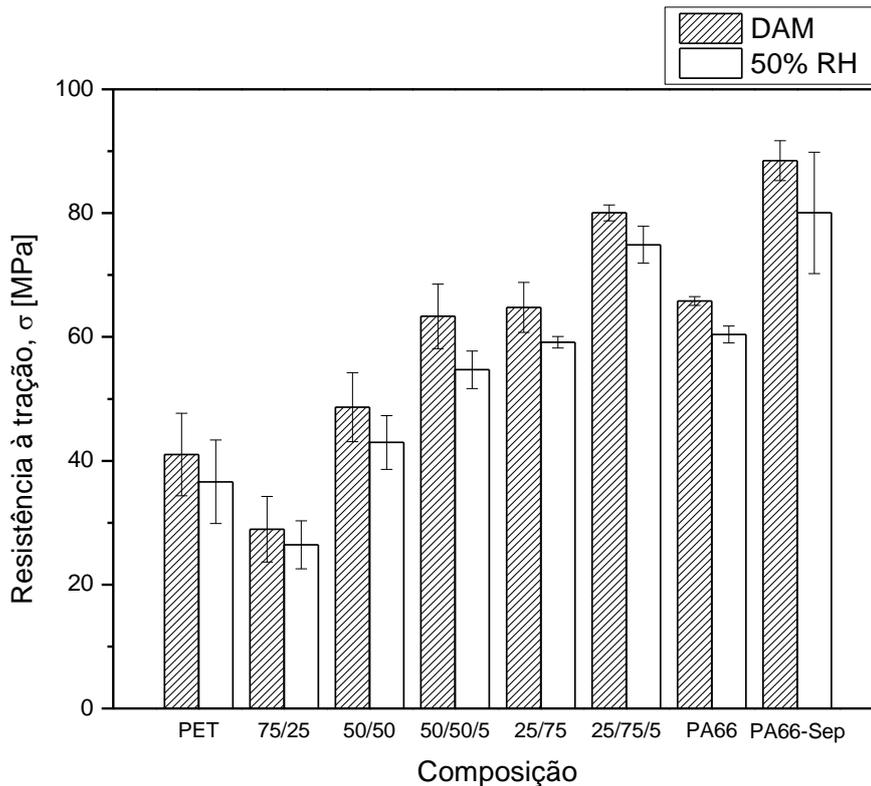


Figura 4.24 Resistência à tração das amostras estudadas nas condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH). Os valores são correspondentes às tensões no escoamento para as composições que apresentaram escoamento (25/75 e PA66 em ambas condições e PA66-Sep na condição DAM); para as demais, que apresentaram fratura frágil, às tensões na ruptura foram consideradas

Pela Figura 4.24, observou-se que a incorporação de sepiolita levou ao aumento da resistência à tração. Este aumento, em relação às composições sem sepiolita, foi de 30% em condição DAM, e de 27% em 50% RH para a blenda 50/50/5; 24% em DAM e 27% em 50% RH, para 25/75/5; 35% em DAM e 33% em 50% RH, para PA66-Sep.

Isto pode ser justificado pela imobilização das cadeias na interface devido à formação de um nanocompósito com a fase de PA66 (na qual se encontra exclusivamente localizada, com boas dispersão e distribuição, conforme discutido na seção 4.4). Então, notou-se que houve adesão entre a fase de PA66

e a argila, permitindo que a sollicitação mecânica fosse aplicada na matriz e transmitida até a fase dispersa.

Bilotti e colaboradores [8] observaram aumento de 35% da resistência à tração da PA6 com 5% de sepiolita; já Fernandez-Barranco e colaboradores [12] observaram aumento de 30% da resistência à tração da matriz de PA66 com 9% de sepiolita. Novamente, estes estudos atribuíram os resultados à dispersão da argila na matriz, e às ligações de hidrogênio. Logo, o aumento progressivo destas propriedades com o aumento do teor de PA66 nas blendas pode ser um indicativo da maior afinidade que a argila possui com esta fase, levando a melhor dispersão e interação entre polímero e fase dispersa.

4.7.2 Resistência ao Impacto

Os valores de resistência ao impacto Izod com entalhe das composições PET/PA66 e PET/PA66/Sep estudadas, nas condições DAM e 50% RH, estão apresentados na Figura 4.25.

Através da Figura 4.25, é possível perceber que a PA66 apresenta RI 236% superior ao do PET na condição DAM e 263% na 50% RH. No caso da blenda 25/75, com morfologia de gotas de PET dispersas em matriz de PA66 (Figura 4.4 e, f), a resistência ao impacto é intermediária a dos polímeros puros. No entanto, blendas com morfologia de emulsão dupla (50/50, como visto na Figura 4.4 c, d) e de gotas de PA66 dispersas em matriz de PET (75/25, de acordo com a Figura 4.4 a, b) se comportam como o PET puro.

Além disso, a adição de sepiolita para as composições com matriz de PA66 levou à queda na resistência ao impacto (para a blenda 25/75/5, houve redução de 23% em DAM e 25% em 50% RH; para PA66-Sep, 45% em DAM e 32% em 50% RH), e este comportamento pode ser consequência do efeito de reforço da Sep.

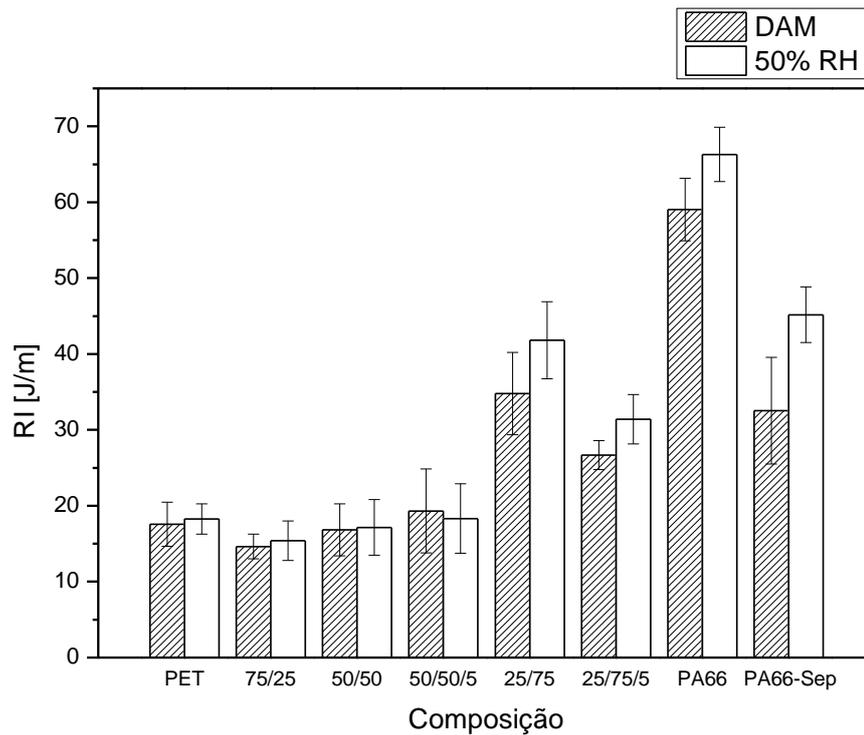


Figura 4.25 Resistência ao impacto (RI) Izod com entalhe das composições PET/PA66 e PET/PA66/Sep estudadas nas condições de ensaio seco tal como moldado (DAM) e mantidos em sala climatizada por 48 horas a 23 °C e 50% de umidade relativa (50% RH)

Este resultado corrobora com os resultados de alongamento na ruptura e resistência à tração (Figura 4.23 e Figura 4.24), evidenciando que estas composições são capazes de absorver maior quantidade de energia por escoamento, antes da fratura. Quando a blenda passa a ter matriz de PET (teor entre 50 e 75% de PET), mesmo sem argila, ocorre perda de propriedades mecânicas. Com a inserção de sepiolita, estas perdas são ainda mais evidentes, pela fragilidade do material que impossibilitou a injeção dos corpos de prova.

5 CONCLUSÕES

Blendas de PET/PA66 e PET/PA66/Sep com diferentes composições (75/25, 50/50 e 25/75) e teor fixo de Sep (5 pcr) foram preparadas e caracterizadas neste trabalho. Através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), observou-se que blendas PET/PA66 com composição assimétrica (75/25 e 25/75) apresentaram morfologia do tipo matriz-gota. A composição 50/50, por sua vez, apresentou morfologia do tipo emulsão dupla, formada por domínios de PET e de PA66 contendo sub-inclusões de PA66 e PET, respectivamente. A Sep apresentou ótimos níveis de dispersão e distribuição na matriz de PA66, levando à formação de um nanocompósito. Quando adicionada na blenda 50/50, a Sep não alterou a morfologia de emulsão dupla obtida para a composição PET/PA66 50/50, localizando-se exclusivamente na fase de PA66, na qual se encontrou bem dispersa e distribuída. Não foram obtidas evidências *experimenatis* de localização interfacial da Sep nas blendas, descartando-se possíveis efeitos de compatibilização da blenda estudada pela adição da Sep.

A calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada (MDSC) mostrou-se uma ferramenta mais precisa para a determinação das entalpias de fusão dos polímeros nas blendas em relação ao DSC convencional, especialmente no caso das blendas com composições ricas em PET, devido este ser um polímero de cristalização mais lenta que a PA66. Isto ocorre porque o efeito de aperfeiçoamento de cristais durante o aquecimento é mais pronunciado para as amostras ricas em PET. De modo geral, observou-se, por MDSC, que as blendas apresentaram comportamento aditivo da entalpia de fusão em relação aos polímeros puros. Além disso, a PA66 apresentou grau de cristalinidade (34%) maior que o PET (22%). Os efeitos da incorporação da Sep nas blendas não foram tão claros em relação à entalpia de fusão.

Quanto ao comportamento termo-oxidativo visto por OIT dinâmico e OIT, verificou-se que, considerando os valores médios e os respectivos desvios

padrão, nem a composição das blendas nem a adição da Sep resultaram em alterações para a temperatura de início de reações exotérmicas e para o tempo de indução oxidativa. Em ambas análises, foi possível concluir que a amostra 25/75/5 apresentou a maior quantidade de espécies aptas a oxidar.

Com relação à temperatura de transição vítrea (T_g) das fases de PET e PA66 calculada a partir de análise termo-dinâmica mecânica (DMTA), foi notada uma aproximação dos valores nas blendas em comparação aos valores dos polímeros puros.

O aumento no grau de cristalinidade dos corpos de prova injetados para a blenda 50/50/5 com a incorporação de Sep refletiu na redução da absorção de umidade. O comportamento mecânico exibido pelos corpos de prova em condições de condicionamento dos DAM e 50% RH foi estatisticamente o mesmo.

Em relação às propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de tração, as blendas PET/PA66 apresentaram comportamento aditivo do módulo elástico, alongamento na ruptura e resistência à tração. Já com relação à resistência ao impacto com entalhe, verificou-se que a blenda com matriz de PET (75/25) e a blenda com emulsão dupla (50/50) apresentaram comportamentos semelhantes ao PET e inferiores ao da PA66, enquanto que a blenda com matriz de PA66 (25/75) apresentou valor intermediário aos dos polímeros puros. A adição de Sep nas blendas provocou aumento do módulo e da resistência à tração, e queda no alongamento na ruptura e resistência ao impacto. Estes comportamentos se devem principalmente ao efeito de reforço da Sep na fase de PA66.

Desta forma, pode-se dizer que a incorporação de Sep na blenda PET/PA66, do ponto de vista da diversificação da aplicação do PET reciclado, apresenta potencial de incremento principalmente das propriedades mecânicas. Este ganho de propriedades é evidente para os sistemas que possuem matriz de PA66.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar outras condições de moldagem por injeção que resultem em menor grau de cristalinidade da fase PET, buscando amenizar ou solucionar os problemas de fragilidade encontrados para algumas das composições (PET-Sep e 75/25/5);
- Alterar o protocolo de mistura das blendas, através de pré-mistura da Sep na PA66, buscando-se minimizar o contato dessa carga com a fase PET durante a etapa de extrusão, reduzindo a degradação e fragilização das composições (PET-Sep e 75/25/5);
- Induzir reações de troca entre PET e PA66, buscando-se refinar e estabilizar a morfologia de fases das blendas, com consequente melhoria da compatibilidade dos sistemas estudados;
- Refinar a rugosidade superficial das pastilhas de sepiolita para o estudo de molhabilidade;
- Investigar, por análise termogravimétrica, os efeitos de composição e de incorporação de sepiolita nos processos degradativos das blendas.

7 REFERÊNCIAS

- [1] M. V. Novello, L. G. Carreira, and L. B. Canto, "Post-consumer Polyethylene Terephthalate and Polyamide 66 Blends and Corresponding Short Glass Fiber Reinforced Composites," *Mater. Res.*, vol. 17, no. 5, pp. 1285–1294, 2014.
- [2] A. Taguet, P. Cassagnau, and J. Lopez-cuesta, "Structuration , selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 8, pp. 1526–1563, 2014.
- [3] M. Dogan, Y. Turhan, M. Alkan, H. Namli, P. Turan, and Ö. Demirbas, "Functionalized sepiolite for heavy metal ions adsorption," *Desalination*, vol. 230, no. 1–3, pp. 248–268, 2008.
- [4] Y. Turhan, M. Doğan, and M. Alkan, "Characterization and some properties of poly (vinyl chloride)/sepiolite nanocomposites," *Adv. Polym. Technology*, vol. 32, no. S1, pp. E65–E82, 2013.
- [5] D. García-López, J. F. Fernández, J. C. Merino, J. Santarén, and J. M. Pastor, "Effect of organic modification of sepiolite for PA 6 polymer/organoclay nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 10, pp. 1429–1436, 2010.
- [6] D. García-López, J. F. Fernández, J. C. Merino, and J. M. Pastor, "Influence of organic modifier characteristic on the mechanical properties of polyamide 6/organosepiolite nanocomposites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 459–465, 2013.
- [7] A. Nuzzo, E. Bilotti, T. Peijs, D. Acierno, and G. Filippone, "Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends – A comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes," *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 19, pp. 4908–4919, 2014.
- [8] E. Bilotti, R. Zhang, H. Deng, F. Quero, H. R. Fischer, and T. Peijs,

- “Sepiolite needle-like clay for PA6 nanocomposites: An alternative to layered silicates?,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, no. 15–16, pp. 2587–2595, 2009.
- [9] E. Bilotti, E. Duquesne, H. Deng, R. Zhang, F. Quero, S. N. Georgiades, H. R. Fischer, P. Dubois, and T. Peijs, “In situ polymerised polyamide 6 / sepiolite nanocomposites: Effect of different interphases,” *Eur. Polym. J.*, vol. 56, pp. 131–139, 2014.
- [10] A. Yebra-Rodríguez, C. Fernández-Barranco, M. D. La Rubia, A. Yebra, A. B. Rodríguez-Navarro, and J. Jiménez-Millán, “Thermooxidative degradation of injection-moulded sepiolite/polyamide 66 nanocomposites,” *Mineral. Mag.*, vol. 78, no. 5, pp. 1227–1239, 2014.
- [11] C. Fernandez-barranco, K. Skrzypiec, M. Drewniak, and A. Yebra-rodriguez, “Study of spatial distribution of sepiolite in sepiolite / polyamide6,6 nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 128, pp. 129–133, 2016.
- [12] C. Fernandez-Barranco, A. Yebra-Rodriguez, M. D. La Rubia-Garcia, F. J. Navas-Martos, and P. Alvarez-Lloret, “Mechanical and Crystallographic Properties of Injection-Molded Polyamide 66/Sepiolite Nanocomposites With Different Clay Loading,” *Polym. Compos.*, vol. 36, no. 12, pp. 2326–2333, 2015.
- [13] D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends vol. 1*. Academic Press, 1978.
- [14] L. A. . Utracki and C. A. Wilkie, *Polymer Blends Handbook*, 2nd ed. Springer, 2014.
- [15] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed. John Wiley & Sons, 2006.
- [16] J. K. Lee and C. D. Han, “Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin screw extruder,” *Polymer (Guildf)*., vol. 41, no. 5, pp. 1799–1815, 2000.
- [17] X. Liu, R. Bao, Z. Liu, W. Yang, B. Xie, and M. Yang, “Effect of nano-silica on the phase inversion behavior of immiscible PA6 / ABS blends,” *Polym.*

- Test.*, vol. 32, no. 1, pp. 141–149, 2013.
- [18] B. D. Favis, C. Lavallee, and A. Derdouri, "Preparation of composite dispersed phase morphologies in incompatible and compatible blends during melt processing," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 15, pp. 4211–4218, 1992.
- [19] J. D. Martin and S. S. Velankar, "Varying the Blending Protocol to Control the Morphology of Model Compatibilized Polymer Blends," *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, vol. 54, no. 3, pp. 791–801, 2008.
- [20] W. Berger, H. W. Kammer, and C. Kummerl owe, "Melt Rheology and Morphology of Polymer Blends," *Die Makromol. Chemie*, vol. 8, no. S19841, pp. 101–108, 1984.
- [21] L. A. Utracki and Z. H. Shi, "Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence - A Review," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 24, pp. 1824–1833, 1992.
- [22] G. I. Taylor, "The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow," *Proc. R. Soc. London*, vol. 146, no. 858, pp. 501–523, 1934.
- [23] S. Wu, "Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 5, pp. 335–343, 1987.
- [24] G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, "Morphology-Processing Relationships in Polyethylene-Polyamide Blends," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 9, pp. 553–565, 1990.
- [25] L. B. Canto, "On the coarsening of the phase morphology of PP / EVA blends during compounding in a twin screw extruder," *Polym. Test.*, vol. 34, pp. 175–182, 2014.
- [26] M. Vonka and J. Kosek, "Modelling the morphology evolution of polymer materials undergoing phase separation," *Chem. Eng. J.*, vol. 207–208, pp.

895–905, 2012.

- [27] J. Asua, *Polymer Reaction Engineering*, 1st ed. Wiley-Blackwell, 2007.
- [28] A. E. Nesterov and Y. S. Lipatov, “Compatibilizing effect of a filler in binary polymer mixtures,” *Polymer (Guildf)*., vol. 40, no. 5, pp. 1347–1349, 1999.
- [29] S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, and L. A. Utracki, “Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene / polypropylene blends,” *Polymer (Guildf)*., vol. 45, no. 25, pp. 8403–8413, 2004.
- [30] F. Laoutid, O. Persenaire, L. Bonnaud, and P. Dubois, “Flame retardant polypropylene through the joint action of sepiolite and polyamide 6,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 10, pp. 1972–1980, 2013.
- [31] IMA Europe, “Sepiolite - Industrial Minerals.” [Online]. Available: <http://www.ima-europe.eu/about-industrial-minerals/industrial-minerals-ima-europe/sepiolite>.
- [32] T. D. Hapuarachchi, T. Peijs, and E. Bilotti, “Thermal degradation and flammability behavior of polypropylene/clay/carbon nanotube composite systems,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 24, no. 3, pp. 331–338, 2013.
- [33] C. Qu, H. Yang, D. Liang, W. Cao, and Q. Fu, “Morphology and Properties of PET/PA-6/SiO₂ Ternary Composites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, no. 4, pp. 2288–2296, 2007.
- [34] R. Grande and L. A. Pessan, “Effects of nanoclay addition on phase morphology and stability of polycarbonate/styrene-acrylonitrile blends,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 140, pp. 112–118, 2017.
- [35] V. Ginzburg, “Influence of nanoparticles on miscibility of polymer blends. a simple theory,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 6, pp. 2362–2367, 2005.
- [36] A. Dasari, Z. Yu, and Y. Mai, “Effect of blending sequence on microstructure of ternary nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 16, pp. 5986–5991, 2005.
- [37] H. Yang, X. Zhang, C. Qu, B. Li, L. Zhang, Q. Zhang, and Q. Fu, “Largely

- improved toughness of PP / EPDM blends by adding nano-SiO₂ particles,” *Polymer (Guildf)*., vol. 48, no. 3, pp. 860–869, 2007.
- [38] F. Gubbels, S. Blacher, E. Vanlathem, R. Jérôme, R. Deltour, F. Brouers, and P. Teyssié, “Design of Electrical Conductive Composites : Key Role of the Morphology on the Electrical Properties of Carbon Black Filled Polymer Blends,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1559–1566, 1995.
- [39] J. Feng and C. Chan, “Carbon Black-Filled Immiscible Blends of Poly(Vinylidene Fluoride) and High Density Polyethylene: Electrical Properties and Morphology,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 38, no. 10, pp. 1649–1657, 1998.
- [40] Y. Tang, Y. Hu, R. Zhang, Z. Gui, Z. Wang, Z. Chen, and W. Fan, “Investigation on polypropylene and polyamide-6 alloys / montmorillonite nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*., vol. 45, no. 15, pp. 5317–5326, 2004.
- [41] G. Xu, S. Qin, J. Yu, Y. Huang, M. Zhang, and W. Ruan, “Effect of migration of layered nanoparticles during melt blending on the phase morphology of poly (ethylene terephthalate)/polyamide 6/montmorillonite ternary nanocomposites,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 38, pp. 29924–29930, 2015.
- [42] S. Wu, “Calculation of interfacial tension in polymer systems,” *J. Polym. Sci. Part C*, vol. 34, no. 1, pp. 19–30, 1971.
- [43] R. Ibarra-Gómez and A. Márquez, “Influence of the Blend Viscosity and Interface Energies on the Preferential Location of CB and Conductivity of BR / EPDM Blends,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 76, no. 4, pp. 969–978, 2003.
- [44] L. As’habi, S. Jafari, B. Baghaei, H. Khonakdar, P. Pötschke, and F. Böhme, “Structural analysis of multicomponent nanoclay-containing polymer blends through simple model systems,” *Polymer (Guildf)*., vol. 49, no. 8, pp. 2119–2126, 2008.
- [45] L. D. C. Castro, A. D. Oliveira, M. Kersch, V. Altstädt, and L. A. Pessan,

- “Effect of Organoclay Incorporation and Blending Protocol on Performance of PA6/ABS Nanocomposites Compatibilized with SANMA,” *Polym. Eng. Sci.*, pp. 1–8, 2017.
- [46] F. Gubbels, R. Jerome, E. Vanlathem, R. Deltour, S. Blacher, and F. Brouers, “Kinetic and Thermodynamic Control of the Selective Localization of Carbon Black at the Interface of Immiscible Polymer Blends,” *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 1227–1235, 1998.
- [47] J. Plattier, L. Benyahia, M. Dorget, F. Niepcorn, and J. Tassin, “Viscosity-induced filler localisation in immiscible polymer blends,” *Polymer (Guildf)*., vol. 59, no. 24, pp. 260–269, 2015.
- [48] C. Zhang, X. Yi, H. Yui, S. Asai, and M. Sumita, “Morphology and Electrical Properties of Short Carbon Fiber-Filled Polymer Blends: High-Density Polyethylene / Poly(methyl methacrylate),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 69, pp. 1813–1819, 1998.
- [49] Q. Li, H. Yajiang, S. Xi, Q. Yang, and G. Li, “Double Emulsions of Immiscible Polymer Blends Stabilized by Interfacially Active Nanoparticles,” *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, vol. 59, no. 11, pp. 4373–4382, 2013.
- [50] M. A. De Paoli, *Degradação e estabilização de polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, 2008.
- [51] W. Romão, M. A. S. Spinacé, and M. De Paoli, “Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem,” *Polímeros Ciência e Tecnol.*, vol. 19, no. 2, pp. 121–132, 2009.
- [52] ABIPET, “Indústria do PET no Brasil: Mercados, perspectivas e reciclagem (Panorama 2013),” 2013.
- [53] CEMPRE - Compromisso Empresarial para Reciclagem, “Fichas Técnicas - PET.” [Online]. Available: <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/8/pet>. [Accessed: 25-Feb-2017].
- [54] ABIPET, “Décimo Censo da Reciclagem de PET no Brasil,” 2016.

- [55] S. D. Mancini and M. Zanin, "Recyclability of Pet from Virgin Resin," *Mater. Res.*, vol. 2, no. 1, pp. 33–38, 1999.
- [56] K. C. Khemani, "A novel approach for studying the thermal degradation, and for estimating the rate of acetaldehyde generation by the chain scission mechanism in ethylene glycol based polyesters and copolyesters," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, no. 1, pp. 91–99, Jan. 2000.
- [57] S. A. Cruz and M. Zanin, "PET Recycling : Evaluation of the Solid State Polymerization Process," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 5, pp. 2117–2123, 2005.
- [58] B. Gantillon, R. Spitz, and T. F. Mckenna, "The Solid State Postcondensation of PET, 1. A Review of the Physical and Chemical Processes Taking Place in the Solid State," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 289, no. 1, pp. 88–105, 2004.
- [59] M. A. A. de Andrade, "Estudos e Desenvolvimento de Processos de Pós Condensação no Estado Sólido do PET Reciclado," Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [60] F. Awaja and D. Pavel, "Recycling of PET," *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, 2005.
- [61] N. M. L. Mondadori, R. C. R. Nunes, L. B. Canto, and A. J. Zattera, "Composites of Recycled PET Reinforced with Short Glass Fiber," *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 25, no. 6, pp. 747–764, 2011.
- [62] M. Krácalík, M. Studenovský, J. Mikesová, A. Sikora, R. Thomann, C. Friedrich, I. Fortelny, and J. Simoník, "Recycled PET nanocomposites improved by silanization of organoclays Recycled PET Nanocomposites Improved by Silanization of Organoclays," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 2, pp. 926–937, 2007.
- [63] M. Bizarria, A. Giraldi, C. M. de Carvalho, J. I. Velasco, M. A. D'Ávila, and L. H. I. Mei, "Morphology and Thermomechanical Properties of Recycled

- PET – Organoclay Nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, no. 3, pp. 1839–1844, 2007.
- [64] P. Raffa, M. Coltelli, and V. Castelvetro, “Expanding the Application Field of Post-Consumer Poly(ethylene terephthalate) Through Structural Modification by Reactive Blending,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 131, no. 19, pp. 1–11, 2014.
- [65] G. Odian, *Principles of polymerization*, 4th ed. John Wiley & Sons, 2004.
- [66] B. L. Deopura, R. Alagirusamy, M. Joshi, and B. Gupta, *Polyesters and polyamides*, 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008.
- [67] BASF Corporation, “Mechanical Performance of Polyamides with Influence of Moisture and Temperature – Accurate Evaluation and Better Understanding,” 2003.
- [68] DUPONT, “Rynite PET Polyester Resin.” [Online]. Available: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/thermoplastics/brands/rynite-polyethylene-terephthalate.html>. [Accessed: 22-Mar-2016].
- [69] DUPONT, “Zytel Nylon Resin.” [Online]. Available: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/thermoplastics/brands/zytel-nylon.html>. [Accessed: 22-Mar-2016].
- [70] P. Russo, D. Acierno, L. Di Maio, and G. Demma, “Thermal and mechanical characterisation of films from Nylon 6/EVOH blends,” *Eur. Polym. J.*, vol. 35, no. 7, pp. 1261–1268, 1999.
- [71] A. Retolaza, J. I. Eguiazábal, and J. Nazábal, “Structure and mechanical properties of polyamide-6,6/poly(ethylene terephthalate) blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 44, no. 8, pp. 1405–1413, 2004.
- [72] L. Z. Pillon and L. a. Utracki, “Compatibilization of polyester/polyamide blends via catalytic ester-amide interchange reaction,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 17, pp. 1300–1305, 1984.
- [73] L. Z. Pillon, J. Lara, and D. W. Pillon, “On the Crystallinity and Some

- Structure/Property Relationships of Poly(Ethylene Terephthalate)-Poly(Amide-6,6) Blends,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 13, pp. 984–989, 1987.
- [74] L. A. Utracki, A. M. Catani, G. L. Bata, M. R. Kamal, and V. Tan, “Melt Rheology of Blends of Semicrystalline Polymers - 1. Degradation and Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate)-Polyamide-6,6 Mixtures.,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1913–1931, 1982.
- [75] M. S. Han, B. H. Lim, H. C. Jung, J. C. Hyun, S. R. Kim, and W. N. Kim, “Reactive blends of poly (butylene terephthalate)/ polyamide-6 with ethylene glycidyl methacrylate,” vol. 13, no. 4, pp. 169–177, 2001.
- [76] J. A. De Lima, F. F. Camilo, R. Faez, and S. A. Cruz, “A new approach to sepiolite dispersion by treatment with ionic liquids,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, pp. 234–240, 2017.
- [77] M. Suárez and E. García-Romero, “Variability of the surface properties of sepiolite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 67–68, pp. 72–82, 2012.
- [78] G. Tartaglione, D. Tabuani, G. Camino, and M. Moisio, “PP and PBT composites filled with sepiolite: Morphology and thermal behaviour,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 2, pp. 451–460, 2008.
- [79] E. Galan, “Properties and Applications of Palygorskite-Sepiolite Clays,” *Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 443–453, 1996.
- [80] G. Tartaglione, D. Tabuani, and G. Camino, “Thermal and morphological characterisation of organically modified sepiolite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 161–168, 2008.
- [81] F. Chivrac, E. Pollet, M. Schmutz, and L. Avérous, “Starch nanobiocomposites based on needle-like sepiolite clays,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 1, pp. 145–153, 2010.
- [82] J. Ma, E. Bilotti, T. Peijs, and J. a. Darr, “Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO₂ assisted

- mixing," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, pp. 4931–4939, 2007.
- [83] E. Bilotti, H. Deng, R. Zhang, D. Lu, W. Bras, H. R. Fischer, and T. Peijs, "Synergistic Reinforcement of Highly Oriented Poly(propylene) Tapes by Sepiolite Nanoclay," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 295, pp. 37–47, 2010.
- [84] L. B. Fitaroni, "Nanocompósitos de PET virgem e reciclado/argila sepiolita via extrusão: correlação entre estrutura e propriedades," Universidade Federal do ABC, 2017.
- [85] R. Gallego, D. Garcia-Lopez, J. C. Merino, and J. M. Pastor, "How do the shape of clay and type of modifier affect properties of polymer blends?," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 4, pp. 3009–3016, 2013.
- [86] J. B. Olivato, J. Marini, F. Yamashita, E. Pollet, M. V. E. Grossmann, and L. Avérous, "Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, no. 1, pp. 296–302, 2017.
- [87] L. B. Canto, E. Hage, and L. A. Pessan, "Effects of the molecular structure of impact modifier and compatibilizer on the toughening of PBT/SBS/PS-GMA blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 102, no. 6, pp. 5795–5807, 2006.
- [88] N. M. L. Mondadori, R. C. R. Nunes, A. J. Zattera, R. V. B. Oliveira, and L. B. Canto, "Relationship between Processing Method and Microstructural and Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Short Glass Fiber Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 5, pp. 3266–3274, 2008.
- [89] M. Bousmina, A. Ait-Kadi, and J. B. Faisant, "Determination of Shear Rate and Viscosity From Batch Mixer Data," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 43, no. 2, pp. 415–433, 1999.
- [90] D. Dharaiya and S. C. Jana, "Thermal decomposition of alkyl ammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay," *Polymer (Guildf.)*, vol. 46, pp. 10139–10147, 2005.
- [91] L. C. Sawyer, D. T. Grubb, and G. F. Meyers, *Polymer Microscopy*, 3^a ed. Springer, 2008.

- [92] E. Verdonck, K. Schaap, and L. C. Thomas, "A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC)," *Int. J. Pharm.*, vol. 192, pp. 3–20, 1999.
- [93] R. Androsch and B. Wunderlich, "A Study of Annealing of Poly (ethylene-co-octene) by Temperature-Modulated and Standard Differential Scanning Calorimetry," *Macromolecules*, vol. 32, pp. 7238–7247, 1999.
- [94] B. B. . Sauer, W. G. . Kampert, E. . Neal Blanchard, S. A. . Threefoot, and B. S. Hsiao, "Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in polymers exhibiting multiple endotherms," *Polymer (Guildf)*., vol. 41, pp. 1099–1108, 2000.
- [95] W. G. . Kampert and B. B. Sauer, "Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene) (PEEK)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 10, pp. 1714–1730, 2001.
- [96] M. Schmid and S. Affolter, "Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT*)," *Polym. Test.*, vol. 22, no. 4, pp. 419–428, Jun. 2003.
- [97] ASTM International, "ASTM D3895 - Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–8, 2014.
- [98] ASTM International, "ASTM D4065 - Standard Practice for Plastics : Dynamic Mechanical Properties : Determination and Report of Procedures," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–7, 2012.
- [99] ASTM International, "ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–15, 2014.
- [100] ASTM International, "ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics," *Annu. B. ASTM Stand.*, pp. 1–20, 2010.

- [101] “Solid surface energy data (SFE) for common polymers.” [Online]. Available: <http://www.surface-tension.de/solid-surface-energy.htm>. [Accessed: 28-Apr-2017].
- [102] Biolin Scientific, “Technology Note 7 - Influence of surface roughness on contact angle and wettability.” [Online]. Available: https://cdn2.hubspot.net/hubfs/516902/Pdf/Attension/Theory_Notes/AT-TN-07-Surface-roughness-CA-wettability.pdf?t=1508393702159.
- [103] Biolin Scientific, “Technology Note 6 - Influence of droplet volume on contact angle.” [Online]. Available: https://cdn2.hubspot.net/hubfs/516902/Pdf/Attension/Tech_Notes/AT-TN-06-Influence-drop-volume-contact-angle-160401.pdf?t=1508393702159.
- [104] O. Hanley, C. Coyle, J. Buongiorno, L. Hu, M. Rubner, R. Cohen, and C. Link, “Separate effects of surface roughness, wettability, and porosity on the boiling critical heat flux,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 2, pp. 1–13, 2013.
- [105] A. Piratelli Filho, “3° Seminário de Metrologia: Rugosidade superficial,” Universidade de Brasília, 2011.
- [106] B. Benli, H. Du, and M. Sabri, “The anisotropic characteristics of natural fibrous sepiolite as revealed by contact angle, surface free energy, AFM and molecular dynamics simulation,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 408, pp. 22–31, 2012.
- [107] A. Marmur, “Solid-Surface Characterization by Wetting,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 39, pp. 473–491, 2009.
- [108] R. Wenzel, “Resistance of solid surfaces to wetting by water,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
- [109] L. C. Thomas, “Modulated DSC Paper #5: Measurement of Glass Transitions and Enthalpic Recovery,” 2005.
- [110] L. C. Thomas, “Modulated DSC Paper #6: Measurement of Initial Crystallinity in Semi-crystalline Polymers,” 2005.

- [111] G. W. . Ehrenstein, G. . Riedel, and P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics - Theory and Practice*. Hanser, 2004.
- [112] J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- [113] G. V. Poel, V. B. F. Mathot, and P. Ye, "Crystallization Temperature vs. Cooling Rate: the Link with 'Real-Life' Polymer Processes," 2011.
- [114] L. B. Fitaroni, J. A. de Lima, S. A. Cruz, and W. R. Waldman, "Thermal stability of polypropylene–montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 111, pp. 102–108, Jan. 2015.
- [115] N. Follain, B. Alexandre, C. Chappey, L. Colasse, and P. M, "Barrier properties of polyamide 12 / montmorillonite nanocomposites : Effect of clay structure and mixing conditions," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 136, pp. 18–28, 2016.