

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

TENACIFICAÇÃO DE POLI(FTALAMIDA) (PPA) ATRAVÉS DE
NANOCOMPÓSITOS COM CARBONATO DE CÁLCIO E DE BLENDS COM
COPOLÍMERO ESTIRENO/ETILENO-BUTILENO/ESTIRENO (SEBS)

Gustavo José Saad Custódio

São Carlos
2010

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

TENACIFICAÇÃO DE POLI(FTALAMIDA) (PPA) ATRAVÉS DE
NANOCOMPÓSITOS COM CARBONATO DE CÁLCIO E DE BLENDS COM
COPOLÍMERO ESTIRENO/ETILENO-BUTILENO/ESTIRENO (SEBS)

Gustavo José Saad Custódio

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

Orientador: Dr. Luiz Antonio Pessan

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2010

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C987t Custódio, Gustavo José Saad
Tenacificação de poli(ftalamida) (PPA) através de nanocompósitos com carbonato de cálcio e de blendas com copolímero estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS) / Gustavo José Saad Custódio. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
83 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Polímeros. 2. Tenacificação. 3. Elastômero termoplástico. 4. SEBS. 5. PPA. I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Wilson José e Regina Aparecida e a minha irmã Nayá pelo apoio, amor, incentivo e companhia durante em todos esses anos.

VITAE DO CANDIDATO

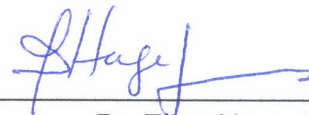
Engenheiro de Materiais pela UFSCar (2007).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
GUSTAVO JOSÉ SAAD CUSTÓDIO
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 20 DE MAIO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Luiz Antonio Pessan
ORIENTADOR
UFSCar



Dr. Elias Hage Junior
UFSCar



Dra. Adriane Bassani Soweck
UEPG

AGRADECIMENTOS

A meus pais Wilson e Regina, minha irmã Nayá, e a toda minha família, por todo amor compartilhado.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e ao PPG-CEM pela oportunidade e por toda a estrutura disponibilizada.

Ao Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan pela orientação, apoio, paciência e amizade no decorrer deste neste trabalho.

Aos docentes e funcionários do DEMa/UFSCar, que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Aos técnicos Lourival, Mário, Victor e Heitor, pelos auxílios e treinamentos

À Malu, pela disposição em ajudar na resolução de problemas de ordem administrativa

Aos doutores Nelson Marcos Larocca e Caio Paranhos, pela inestimável ajuda com as análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos colegas de gupo Fábio, Daniel, Rafael, Amanda, Rogério, Gália, Michele, Nelson, Caio, Paulo e Marina, pela ajuda direta, indireta, e pela amizade.

Aos colegas de PPG-CEM.

À Joice, Rafaela, Vanessa, Nadi e Marília, pela companhia no dia a dia, principalmente nos almoços.

Aos verdadeiros amigos que consegui nestes 7 anos de UFSCar.

Aos meus amigos de Rio Preto, pela amizade inestimável que vem sendo construída a mais de uma década.

À minha amada república e a todos os seus moradores e ex-moradores, por tudo que foi aprendido e convivido nestes últimos 6 anos.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

À Solvay pela doação do PPA.

À Kraton pela doação do SEBS e do SEBS-g-MA.

À YHnano pela doação do Carbonato de cálcio.

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi a tenacificação de um termoplástico de alto desempenho, a poli(ftalamida) (PPA) através da adição de componentes rígidos e elastoméricos. As resinas de PPA utilizadas neste trabalho são uma interessante opção para aplicações especiais onde as condições são mais severas que naquelas em que termoplásticos de engenharia podem atuar de forma satisfatória. O estudo consistiu na incorporação na resina de componente elastomérico, bem como de nanocarga inorgânica. O elastômero termoplástico utilizado foi o copolímero em bloco SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno), enxertado com anidrido maleico, bem como o SEBS sem enxertia. Já a carga mineral foi o carbonato de cálcio nanoparticulado (tratado superficialmente com ácido esteárico). A ênfase principal do trabalho consistiu na comparação dos efeitos separados do componente orgânico e do inorgânico nas propriedades mecânicas, principalmente resistência ao impacto, e na morfologia dos sistemas, bem como a relação entre eles. As incorporações foram feitas em uma extrusora dupla rosca, totalizando dezessete composições. A nanocarga inorgânica de carbonato de cálcio não alterou significativamente as propriedades de resistência ao impacto, enquanto que com a incorporação dos elastômeros SEBS e SEBS-g-MA obteve-se aumento de até dez vezes em relação ao PPA puro. Porém, a presença da fase borrachosa acarretou em diminuição da rigidez do sistema, fato que não ocorreu nos nanocompósitos, onde tal propriedade sofreu aumento de valor. O carbonato de cálcio neste sistema não atuou como agente nucleante, sendo que sua incorporação diminuiu tanto a temperatura de cristalização quanto o grau de cristalinidade. A presença de SEBS-g-MA na blenda PPA/SEBS promoveu diminuição do tamanho de partícula, o que se traduziu em melhores propriedades mecânicas

**TOUGHENING OF POLYPHTHALAMIDE (PPA) THROUGH
NANOCOMPOSITES OF CALCIUM CARBONATE AND THROUGH
STYRENE-ETHYLENE/BUTYLENE-STYRENE BLOCK COPOLYMER
BLENDS (SEBS)**

ABSTRACT

This project aims the toughening of a high performance thermoplastic polyphthalamide (PPA). PPA resins is a good choice for special applications where the conditions are more severe than the ones an engineering thermoplastic can handle. In this study it was prepared two different types of PPA composites through the mixture of PPA and the elastomeric component and the nanoparticles of the mineral filler. The thermoplastic elastomer that was used is the block copolymer SEBS (styrene-ethylene/butylene-styrene), grafted with maleic anhydride and the mineral filler to be used is the nanosized calcium carbonate filler surface treated with stearic acid. The main emphasis of the study is to study the effects of incorporation of organic and inorganic additives in the toughening mechanisms, in the mechanical properties (especially impact strength) and in the structure of the PPA matrix and relationship between them. The mixture of the seventeen composition was done into a twin screw extruder. The inorganic nanoparticles of calcium carbonate did not alter significantly the properties of impact resistance, while the incorporation of SEBS obtained an increase up to ten times compared to pure PPA. However, the presence of rubber phase resulted in reduced stiffness of the system, which did not occurred in the nanocomposites, where such property has increased in value. Calcium carbonate in this system did not act as nucleating agent, and its incorporation decreased both the crystallization temperature as the degree of crystallinity. The presence of SEBS-g-MA in the blend PPA / SEBS promoted a decrease in particle size, which resulted in better mechanical properties

PUBLICAÇÕES

- CUSTÓDIO, G. J. S.; PESSAN, L. A. **Toughening of polyphthalamide (PPA) through incorporation of nanoparticles of calcium carbonate.** 26th ANNUAL MEETING OF POLYMER PROCESSING SOCIETY. Banff-Canada. Julho, 2010

- CUSTÓDIO, G. J. S.; PESSAN, L. A. **Toughening of polyphthalamide (PPA) through incorporation of styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymer (SEBS).** 26th ANNUAL MEETING OF POLYMER PROCESSING SOCIETY. Banff-Canada. Julho, 2010

ÍNDICE DE ASSUNTOS

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xxi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
1.2 OBJETIVOS	3
1.3 MOTIVAÇÕES	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 POLIFTALAMIDA.....	5
2.2 TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS	6
2.3 MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO	8
2.3.1 MICROESCOAMENTO SOB CISLHAMENTO	9
2.3.2 MICROFIBRILAMENTO MÚLTIPLO SOB TENSÃO	10
2.3.3 INTERAÇÃO ENTRE MICROESCOAMENTO POR CISLHAMENTO E MICROFIBRILAMENTO MÚLTIPLO	11
2.4 ESTADO DE MISTURA DE BLENDA POLIMÉRICAS	12
2.5 MICRORREOLOGIA DAS MISTURAS POLIMÉRICAS.....	13

2.6	COPOLÍMERO EM BLOCO SEBS	16
2.7	TENACIFICAÇÃO POR PARTÍCULAS INORGÂNICAS.....	17
2.8	MATERIAIS COMPÓSITOS E OS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	19
2.9	CARBONATO DE CÁLCIO.....	20
2.10	CONSIDERAÇÕES SOBRE O PROCESSO DE EXTRUSÃO POR DUPLA ROSCA	22
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	TENACIFICAÇÃO COM BORRACHA SEBS	25
3.2	TENACIFICAÇÃO COM CARBONATO DE CÁLCIO	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1	MATERIAIS	39
4.1.1	POLIFTALAMIDA.....	39
4.1.2	SEBS	39
4.1.3	SEBS ENXERTADO COM ANIDRIDO MALEICO (SEBS-G-MA).....	40
4.1.4	CARBONATO DE CÁLCIO.....	41
4.2	PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	42
4.3	PREPARAÇÃO DAS BLENDS	43
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
4.4.1	REOMETRIA DE TORQUE	44
4.4.2	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	45
4.4.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	45
4.4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA.....	46
4.4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	47
4.4.6	ANÁLISE TERMOMECÂNICA.....	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49

5.1	PRÉ-AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO POR REOMETRIA DE TORQUE	49
5.2	ANÁLISE DOS NANOCOMPÓSITOS	51
5.2.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	51
5.2.2	REOMETRIA DE TORQUE	52
5.2.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	53
5.2.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	57
5.2.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS	58
5.2.6	ANÁLISE TERMOMECÂNICA - TEMPERATURA DE DISTORÇÃO TÉRMICA (HDT) ..	61
5.3	ANÁLISE DAS BLENDS.....	62
5.3.1	REOMETRIA DE TORQUE	62
5.3.2	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	64
5.3.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	65
5.3.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	70
5.3.5	ANÁLISE TERMOMECÂNICA – TEMPERATURA DE DISTORÇÃO TÉRMICA (HDT) ..	74
6	CONCLUSÕES	77
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - COMPONENTES DA OBTENÇÃO DA POLIFTALAMIDA: A) HEXAMETILENO DIAMINA; B) ÁCIDO ADÍPICO; C) ÁCIDO TEREFTÁLICO.	5
FIGURA 2.2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA BANDA DE CISALHAMENTO FORMADA NA DIREÇÃO DE CISALHAMENTO MÁXIMO.	10
FIGURA 2.3 - MECANISMO DE TRÊS ESTÁGIOS DE MICROFIBRILAMENTO MÚLTIPLO	11
FIGURA 2.4 - DEFORMAÇÃO DE UMA GOTA SEGUNDO A TEORIA DE TAYLOR (A) FLUXO CISALHANTE UNIFORME; (B) PLANO DE FLUXO ELONGACIONAL.	13
FIGURA 2.5 - INSTABILIDADE SENOIDAL DA FIBRILA (“THREADS”) COM DEFINIÇÕES DE R_0 , λ , ϕ E A. ONDE R_0 É O RAIO MÉDIO DA FIBRILA, R_0 É O RAIO INICIAL, A É AMPLITUDE DE DISTORÇÃO, λ É O COMPRIMENTO DE ONDA DA INSTABILIDADE SENOIDAL.....	15
FIGURA 2.6 - COMPARAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DE COPOLÍMERO EM BLOCO E COPOLÍMERO DE ESTRUTURA ALEATÓRIA.	16
FIGURA 2.7 - COMPONENTES DO COPOLÍMERO EM BLOCO SEBS: X – SEGMENTOS EXTERNOS DE POLIESTIRENO; Y – SEGMENTO DE POLIETILENO/BUTILENO.	16
FIGURA 2.8 - MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS COM PARTÍCULAS RÍGIDAS.	18
FIGURA 2.9 - ESTRUTURAS POSSÍVEIS PARA OS NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/ARGILA.	20
FIGURA 2.10 - ESTRUTURA QUÍMICA DO CARBONATO DE CÁLCIO.	21
FIGURA 2.11 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERAÇÃO DO ÁCIDO ESTEÁRICO COM O CaCO_3	22
FIGURA 3.1 - MORFOLOGIA DA BLENDAS PPS/SEBS, PARA OS TRÊS TIPOS DE SEBS (I, II E III), COM TEOR DE 2% DE BORRACHA.	27
FIGURA 3.2 - MORFOLOGIA DA BLENDAS PPS/SEBS, PARA OS TRÊS TIPOS DE SEBS (I, II E III), COM TEOR DE 10% DE BORRACHA.	28
FIGURA 3.3 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DAS BLENDAS PPS/PA66/SEBS.....	29
FIGURA 3.4 - MICROGRAFIAS EM MEV DE AMOSTRAS DA BLENDAS PPS/PA66 (20/80) COM 10, 20 E 30% DE SEBS-G-MA.	30

FIGURA 3.5 - MICROGRAFIAS DA BLENDAS DE UMA POLIAMIDA AMORFA COM SEBS, PREPARADAS EM EXTRUSORA DUPLA-ROSCA, EM DUAS RAZOES SEBS-G- MA/SEBS DIFERENTES.....	31
FIGURA 3.6 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CaCO_3 .	33
FIGURA 3.7 - MÓDULO ELÁSTICO DOS NANOCOMPÓSITOS PK/ CaCO_3 , EM FUNÇÃO DO TEOR VOLUMÉTRICO DE CARGA.	34
FIGURA 3.8 - ENERGIA DE FRATURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA NANOCOMPÓSITOS PK/ CaCO_3 NAS SEGUINTE CONCENTRAÇÕES	35
FIGURA 3.9 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO E A TRAÇÃO PARA NANOCOMPÓSITOS PPS/ CaCO_3 , PARA DIFERENTES TEORES DE CARGA.	36
FIGURA 4.1 - PERFIL DE CONFIGURAÇÃO DA ROSCA UTILIZADA NA EXTRUSÃO: (A) TRANSPORTE/FUSÃO; (B) MALAXAGEM; (C) TRANSPORTE; (D) MALAXAGEM; (E) TRANSPORTE; (F) COMPACTAÇÃO.	42
FIGURA 5.1 - CURVAS DE REOMETRIA DE TORQUE DA POLIFITALAMIDA A 280°C (A), 290°C (B) E 300°C (C), COM 60 RPM, POR 10 MINUTOS.	50
FIGURA 5.2 - COMPARATIVO DAS TRÊS CURVAS DE TORQUE, EM TRÊS TEMPERATURAS DIFERENTES, DA POLIFITALAMIDA.....	51
FIGURA 5.3 - CURVA DE TGA PARA O CARBONATO DE CÁLCIO NANOPARTICULADO. ..	52
FIGURA 5.4 - REOMETRIA DE TORQUE PARA O NANOCOMPÓSITOS COM 2% (A) E COM 10% (B) DE CaCO_3	53
FIGURA 5.5 - CURVAS DE DSC DO PPA E DOS NANOCOMPÓSITOS DURANTE O AQUECIMENTO.	54
FIGURA 5.6 - CURVA DE DSC DO PPA COM 5% DE CaCO_3 , DURANTE O AQUECIMENTO. A ALTERAÇÃO DE INCLINAÇÃO NO PICO DE FUSÃO APARECE CIRCULADA.	55
FIGURA 5.7 - CURVAS DE DSC DO PPA E DOS NANOCOMPÓSITOS DURANTE O RESFRIAMENTO.....	56
FIGURA 5.8 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MET PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE PPA COM: 2% (A), 5% (B), 7% (C) E 10% (D) DE CaCO_3	58
FIGURA 5.9 - MÓDULO DE ELASTICIDADE DO PPA E DOS NANOCOMPÓSITOS.	59
FIGURA 5.10 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DO PPA E DOS NANOCOMPÓSITOS. ..	60

FIGURA 5.11 -TEMPERATURA DE DISTORÇÃO TÉRMICA DO PPA E DOS NANOCOMPÓSITOS.....	61
FIGURA 5.12 - CURVAS DE REOMETRIA DE TORQUE DAS BLENDS DE POLIF(TALAMIDA), A 290°C E 60RPM COM E SEM COMPATIBILIZANTE ANDRIDO MALEICO - A) 95/5 E B) 70/30.....	63
FIGURA 5.13 - CURVAS DE DSC DAS BLENDS DURANTE O AQUECIMENTO.	65
FIGURA 5.14 - MICROGRAFIA DE MEV DA BLENDA 5% A, ONDE PODE-SE NOTAR A INTERFACE POBRE ENTRE A MATRIZ E FASE BORRACHOSA.....	66
FIGURA 5.15 - MICROGRAFIA DE MEV DA BLENDA 10% A, ONDE PODE-SE NOTAR A INTERFACE POBRE ENTRE A MATRIZ E FASE BORRACHOSA.	67
FIGURA 5.16 - MICROGRAFIA DE MEV DA BLENDA 30% A, ONDE PODE-SE NOTAR A INTERFACE POBRE ENTRE A MATRIZ E FASE BORRACHOSA..	67
FIGURA 5.17 - MICROGRAFIAS DE MEV PARA AS BLENDS 20%A (A), 20%B (B) E 20%C (C).	68
FIGURA 5.18 - MICROGRAFIAS DE MEV PARA AS BLENDS 30%A (A), 30%B (B) E 30%C (C).	68
FIGURA 5.19 - MICROGRAFIA DE MEV DA BLENDA 5% A, ONDE PODE-SE NOTAR A MORFOLOGIA CILINDRICA DAS PARTICULAS DE BORRACHA.	69
FIGURA 5.20 - MICROGRAFIA DE MEV DA BLENDA 10% A, ONDE PODE-SE NOTAR A MORFOLOGIA CILINDRICA DAS PARTICULAS DE BORRACHA.	70
FIGURA 5.21 - MODULO DE TRACAO DAS BLENDS DE PPA, COM 20% DE FASE BORRACHOSA. OS TIPOS A, B E C INDICAM RESPECTIVAMENTE NENHUMA, POUCA E GRANDE QUANTIDADE DE SEBS-G-MA.	72
FIGURA 5.22 - RESISTENCIA AO IMPACTO IZOD, COM ENTALHE, DAS BLENDS PPA/SEBS. AS LETRAS A, B E C NO EIXO DAS ABCISSAS INDICAM O TIPO DA BLENDA (QUANTIDADE DE COMPATIBILIZANTE).	74

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1.1 - PROPRIEDADES DA POLIFTALAMIDA, EM COMPARAÇÃO COM OUTROS TERMOPLÁSTICOS DE ENGENHARIA.....	1
TABELA 3.1 - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO (COM ENTALHE) DA BLENDA PP/PP-G-AA/SEBS-G-MA.....	26
TABELA 3.2 - VALORES DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD (COM ENTALHE) PARA AS BLENDA PP/PP-G-AA/SEBS-G-MA/PPD.	26
TABELA 3.3 - TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO FRÁGIL-DÚCTIL E RESISTÊNCIA AO IMPACTO LOGO ABAIXO E LOGO ACIMA DESTA TRANSIÇÃO, PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE PP/ CaCO ₃	34
TABELA 4.1 - PROPRIEDADES DA POLIFTALAMIDA A-6000.	39
TABELA 4.2 - PROPRIEDADES DO SEBS G1652 M.....	40
TABELA 4.3 - PROPRIEDADES DO SEBS FG1901 X.	41
TABELA 4.4 - PROPRIEDADES DO CARBONATO DE CÁLCIO YH-303	41
TABELA 4.5 - BLENDA PPA/SEBS UTILIZADAS NESTE TRABALHO.....	44
TABELA 5.1 - PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDAS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE DSC.....	55
TABELA 5.2 - ENTALPIA DE FUSÃO DOS NANOCOMPÓSITOS, INDICANDO REDUÇÃO DE CRISTALINIDADE COM A INCORPORAÇÃO DE nCaCO ₃	57
TABELA 5.3 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS NANOCOMPÓSITOS, OBTIDAS POR ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL.	58
TABELA 5.4 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD, COM ENTALHE, DOS NANOCOMPÓSITOS.	60
TABELA 5.5 - TEMPERATURA DE DISTORÇÃO TÉRMICA DOS NANOCOMPÓSITOS.....	62
TABELA 5.6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS BLENDA, OBTIDAS POR ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL.....	71
TABELA 5.7 - RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD, COM ENTALHE, DAS BLENDA PPA/SEBS.	73
TABELA 5.8 - TEMPERATURA DE DISTORÇÃO TÉRMICA DAS BLENDA PPA/SEBS75	

SÍMBOLOS E ABREVIações

- θ - ângulo entre tensões ($^{\circ}$)
- σ_{12} - tensão de cisalhamento
- ΔG_m - variação molar de energia livre de mistura (cal/mol)
- ΔH_m - variação molar de entalpia de mistura (cal/mol)
- ΔS_m - variação molar de entropia de mistura (cal/mol)
- Φ_i Fração volumétrica do componente i
- A – Amplitude de distorção
- AA - Ácido Acrílico
- CaCO₃ – Carbonato de cálcio
- D – Deformidade da fibrila
- d – Diâmetro da gota
- DSC – Calorimetria exploratória diferencial
- HDT – Temperatura de deflexão térmica
- MA – Anidrido maleico
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- nCaCO₃ – Carbonato de cálcio nanoparticulado
- P – Pressão
- PA12 – Poliamida 12
- PA66 – Poliamida 66
- PBT – Poli(butileno tereftalato)
- PEEK – Poli-éter-éter-cetona
- PK – Policetona
- PP – Polipropileno
- PPA – Poli(ftalamida)
- PPD – Parafenileno diamina
- PP-g-AA – Polipropileno enxertado com ácido acrílico
- PPS – Poli(sulfeto de fenileno)
- SEBS – Copolímero de estireno-etileno/butileno-etileno
- SEBS-g-MA – SEBS enxertado com anidrido maleico

T – Temperatura

T_{amb} – Temperatura ambiente

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

T_m – Temperatura de fusão

We – Número de Weber

X_i – Fração em massa do componente i

ΔH_f – Entalpia de fusão

η - viscosidade

λ – Razão de viscosidades

Λ – Comprimento de onda da instabilidade senoidal

ν – Tensão interfacial

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações gerais

A poli(ftalamida) é um termoplástico de engenharia semicristalino, relativamente novo, da família das poliamidas, que oferece melhor desempenho (térmico e mecânico) quando comparado a outros polímeros tradicionais como policarbonatos, maioria dos náilons, poliésteres e acetais, e tem ainda mais baixo custo do que polímeros especiais como PEEK (poli-éter-éter-cetona) e PPS (polisulfeto de fenileno). Possui temperatura de transição vítrea T_g em torno de 127°C e temperatura de fusão cristalina T_m em torno de 310°C. [1]

Como a poli(ftalamida) é um copolímero (ver item 2.1), os valores de T_m e T_g (e outras propriedades) podem variar significativamente, dependendo dos teores de comonômeros utilizados na policondensação.

Assim, de uma forma geral, a tabela 1.1 nos dá valores comparativos do PPA com outros polímeros de engenharia. [2]

Tabela 1.1 - Propriedades da poli(ftalamida), em comparação com outros termoplásticos de engenharia. [2]

	PA12	PBT	PPA	PPS	PEEK
Densidade (g cm^{-3})	1.04	1.31	1.18	1.35	1.32
Coefficiente de expansão térmica (K^{-1})	$9.7 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$4.9 \cdot 10^{-5}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	180	220–230	310–330	280–290	365–375
Temperatura de Transição Vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	40–50	50–60	121–138	90	150–160
HDT a 1,8 MPa ($^{\circ}\text{C}$)	40–50	48	120	110	152
Módulo de Young (GPa)	1.4	2.5–3.5	2.5–3.5	2.5	4.5
Resistência a Tração (MPa)	50–60	64	90	75	90–100
Elongação na Ruptura (%)	300	200	6	15	20

Porém, como em geral acontece com boa parte dos termoplásticos de engenharia, o PPA não apresenta ductilidade satisfatória. Devido ao seu estado vítreo e ausência de mecanismos para absorção de energia a temperatura ambiente (T_g muito acima da T_{amb}), os valores de resistência ao impacto são baixos.

Uma das formas de se tenacificar um termoplástico com características similares ao PPA é através da incorporação de partículas de borracha, aumentando a resistência ao impacto. Porém, tal ganho é conseguido com perda de módulo de elasticidade e rigidez do sistema. Dessa forma, a incorporação de partículas inorgânicas aparece como uma outra alternativa.

Em geral, a incorporação de partículas inorgânicas micrométricas traz como consequência redução de custo, aumento no módulo de elasticidade e também aumento na temperatura de deflexão térmica, em detrimento da resistência ao impacto. Talco e carbonato de cálcio são usualmente empregados para se obter esse tipo de resultado, em teores entre 20 e 40% em massa.

Porém, nanopartículas inorgânicas vêm sendo estudadas como aditivos em matrizes poliméricas, a fim de se chegar a um conjunto de propriedades bastante atraente para este material. Isso se deve principalmente a alta energia superficial desse tipo de aditivo (grande área superficial), o que torna possível um aumento na resistência ao impacto sem prejudicar a rigidez (módulo de elasticidade), incorporando as partículas em quantidades bem menores que o intervalo de 20-40%. [3]

Neste trabalho foi utilizado como carga mineral o carbonato de cálcio. Obviamente, para se obter tais resultados, é necessária uma boa qualidade na dispersão das partículas, pois uma vez que estas possuem alta energia superficial, a tendência de formar aglomerados é grande. Para facilitar a dispersão, o carbonato de cálcio possui recobrimento químico com ácido esteárico. [3]

Este trabalho visou estudar o desempenho da poli(ftalamida) tenacificada com borracha termoplástica SEBS (estireno-etileno/butileno-estireno), com e sem compatibilizante SEBS-g-MA, com o PPA modificado com nanopartículas de carbonato de cálcio, a fim de se analisar vantagens e desvantagens, principalmente no que concerne a propriedades mecânicas. Foram preparadas e estudadas composições com diferentes teores de SEBS, SEBS-g-MA e carbonato de cálcio, comparando-se as alterações tanto nas propriedades quanto na morfologia. A necessidade de se obter um sistema

com boa dispersão, juntamente com as altas temperaturas a que se deve processar a poli(ftalamida) (T_m em torno de 310°C), foram provavelmente as maiores dificuldades do projeto.

1.2 Objetivos

Os principais objetivos desse trabalho foram:

- Preparação de amostras do nanocompósito PPA + CaCO₃ com boa dispersão, a fim de se obter o melhor conjunto de propriedades, principalmente no que diz respeito a relação tenacidade/rigidez;
- Preparação de amostras da blenda PPA/SEBS, obtendo uma morfologia tal que possibilite um melhor conjunto de propriedades mecânicas;
- Realizar um comparativo dos processos de tenacificação por nanopartículas inorgânicas com tenacificação por partículas de borracha, avaliando vantagens e desvantagens de cada um;

1.3 Motivações

Sendo a poli(ftalamida) um polímero de alto desempenho, é interessante se estudar o processo de tenacificação da resina, pois como ela se encontra em estado vítreo a temperatura ambiente, a inclusão de agentes tenacificantes pode deslocar a temperatura de transição frágil-dúctil para valores menores, aumentando a resistência ao impacto a temperatura ambiente (bem como a baixas temperaturas, para o caso de aplicações sub-ambientes).

Alguns estudos vêm sendo realizados para outros termoplásticos de engenharia visando tenacidade, tanto com partículas orgânicas borrachosas quanto com partículas inorgânicas nanométricas (e também com os dois, em nanocompósitos ternários). Portanto, inclusive pelo ineditismo envolvido, torna-se pertinente e necessário estudar também composições de PPA.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Poli(ftalamida)

A poli(ftalamida) é obtida em geral a partir da síntese dos componentes representados na figura abaixo. [1]

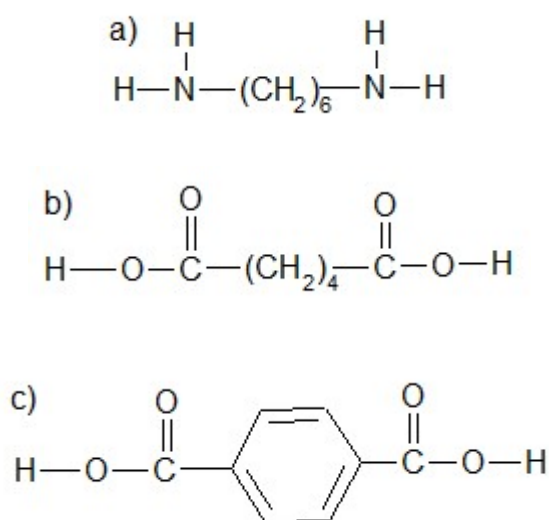


Figura 2.1 - componentes da obtenção (reagentes) da poli(ftalamida): a) hexametileno diamina; b) ácido adípico; c) ácido tereftálico.

Ao se observar os componentes, pode-se incluir o PPA na classe das poliamidas, uma vez que estas são produzidas em geral pela reação de um diácido com uma diamina. Por exemplo, a poliamida 66 é obtida pela reação de hexametileno diamina com ácido adípico (componentes a e b da figura acima, constituintes do PPA). [4]

Quando um diácido aromático é usado ao invés de um alifático, a nomenclatura pode ser mudada. A poliamida 6,T, produzida pela condensação de hexametileno diamina com ácido tereftálico (itens a e c da figura acima), apresenta excelente estabilidade térmica, baixa absorção de umidade, alta resistência mecânica e ao calor. Porém, o principal problema que inviabiliza

sua comercialização é sua alta temperatura de fusão cristalina (chega até 370°C), a qual é maior inclusive que a temperatura de decomposição térmica do material. Além disso, a dificuldade de se processar esse polímero pelos métodos tradicionais é imensa, sendo quase impossível moldá-lo por injeção. [4]

Utilizando-se da tecnologia de síntese da poliamida 6T é que surgiu o PPA, que nada mais é que um copolímero baseado na síntese de uma diamina (hexametileno diamina), um diácido de cadeia rígida (ácido tereftálico) e um diácido de cadeia flexível (em geral ácido adípico). Variando-se os teores dos reagentes, pode-se obter poliftalamidas com propriedades variantes, principalmente no que se refere a propriedades térmicas. [4]

O PPA é um termoplástico semicristalino, que absorve umidade, porém numa quantidade e numa taxa menor que das poliamidas alifáticas. Possui excelentes propriedades mecânicas de tração, flexão, dureza e resistência à fadiga; alta resistência térmica, boa estabilidade dimensional. Inerentemente não retarda chama. Bom comportamento em ambiente úmido, tendo também boa resistência química a hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e clorados, e também a óleos, graxas, cetonas, éster e álcalis. Regular resistência química a metanóis e ácidos fortes, no entanto com baixa resistência a fenóis. [1]

As maiores áreas de aplicação da poli(ftalamida) são as indústrias têxtil, automobilística e farmacêutica. [1]

2.2 Tenacificação de polímeros

A tenacidade é a capacidade do material em absorver energia mecânica sob deformação sem se romper (capacidade de se deformar sem se romper).

A tenacificação de polímeros é o processo utilizado para aumentar a tenacidade dos polímeros. Portanto, os plásticos tenacificados são plásticos que sofreram um processo de modificação em sua estrutura/microestrutura para aumentar sua tenacidade.

Materiais que possuem baixa tenacidade (frágeis ou quebradiços) geralmente não suportam deformações plásticas e sofrem um processo de

fratura (ruptura) frágil sob baixos níveis de deformação. O processo de fratura (ruptura) frágil é totalmente descontrolado, ou seja, o processo de falha é catastrófico. Uma vez iniciado o processo de falha catastrófica nunca se sabe quando o material entrará em processo de ruptura. Este tipo de fenômeno é indesejável para aplicações estruturais.

Materiais que possuem elevada tenacidade (dúcteis ou tenazes) são capazes de sofrer grandes deformações permanentes sem que ocorra a fratura frágil. Neste caso o processo de ruptura ocorre através da fratura dúctil, que proporciona maior controle de falha.

Para muitas aplicações em engenharia a tenacidade é um fator decisivo no projeto de um produto. É uma propriedade dependente tanto de fatores extrínsecos como taxa de deformação, temperatura, estado de tensão do material solicitado, geometria do corpo de prova, presença de entalhes, quanto de fatores moleculares intrínsecos do material (microestrutura, peso molecular). Assim, muitos polímeros que apresentam elevada tenacidade quando submetidos a ensaios de tração, sob baixas taxas de deformação, possuem uma capacidade de deformação muito baixa quando solicitados na presença de entalhes. A adição de agentes tenacificantes geralmente aumenta a ductilidade do polímero sob uma ampla faixa de temperatura e também diminui a sensibilidade ao entalhe e aumenta a tenacidade de seções espessas. [5]

O método de maior sucesso científico e tecnológico no que diz respeito a tenacificação é a inclusão de borracha ou termoplásticos modificados com borracha. As abordagens científicas e tecnológicas da modificação de polímeros através deste procedimento fazem parte da área de desenvolvimento de blendas poliméricas. Desta forma, as condições de misturas, sua correlação com a morfologia das fases e a compatibilização entre os componentes da mistura tornam-se aspectos fundamentais da eficiência do processo de tenacificação. Deve-se controlar estes aspectos para otimizar a atuação dos mecanismos responsáveis pelo processo de tenacificação de cada sistema polimérico escolhido. Nem sempre, quando se adiciona borracha ou plástico tenacificado ao plástico frágil obtém-se uma blenda tenacificada. Quando os plásticos são imiscíveis e incompatíveis não ocorre interação entre os mesmos,

tornando-os frágeis devido à fraca adesão interfacial. Torna-se necessária então a adição de um compatibilizante, que irá atuar principalmente na interface dos dois polímeros, promovendo maior interação molecular nessa região. [5]

2.3 Mecanismos de tenacificação

Os mecanismos de deformação responsáveis pelas grandes deformações em polímeros tenacificados são os mesmos observados nos polímeros totalmente frágeis a partir dos quais estes polímeros tenacificados são derivados. A fase borrachosa presente como uma fase dispersa discreta dentro da matriz frágil não pode contribuir isoladamente para uma grande deformação. A matriz deve, inicialmente, escoar ou fraturar ao redor das partículas borrachosas. Portanto, a borracha age como um catalisador, alterando a distribuição de tensões dentro da matriz. [5]

Desta forma pode-se dizer que a absorção de energia ocorre quase que inteiramente na matriz e que a função da fase dispersa é de promover e controlar a deformação da matriz, através da criação de um grande número de concentradores de tensão, onde a deformação pode ser iniciada. [6]

É conveniente classificar os mecanismos de deformação em plásticos como processos de cisalhamento e processos de cavitação. Os processos de cisalhamento incluem ambos microescoamento sob cisalhamento difuso e formação de bandas de cisalhamento localizado, e ocorrem sem perda de coesão intermolecular no polímero. Desta forma, produzem pequena mudança na densidade do polímero, senão nenhuma. Processos de cavitação incluem microfibrilamento múltiplo, formação de vazios e fratura, e são caracterizados pela perda local de coesão intermolecular e, portanto, pela significativa diminuição local na densidade. Os tipos de deformação são discutidos separadamente a seguir e as possíveis interações entre eles também serão apresentadas. [5]

2.3.1 Microescoamento sob cisalhamento

O microescoamento por cisalhamento é um importante mecanismo que pode conduzir à deformação plástica em polímeros sob carregamento mecânico. Deformações cisalhantes consistem de uma distorção de forma sem significativa mudança de volume. Em materiais semicristalinos o microescoamento por cisalhamento ocorre por escorregamento de planos específicos em regiões sujeitas a altas deformações cisalhantes. Em materiais não cristalinos, as grandes deformações requerem um movimento mais cooperativo dos segmentos moleculares e os processos de cisalhamento são, portanto, menos localizados. A orientação molecular dentro das bandas de cisalhamento é aproximadamente paralela à direção da tensão aplicada, e, portanto, normal ao plano em que as trincas são formadas, tendo assim o efeito de limitar o crescimento das trincas. Com o aumento no número de bandas de cisalhamento, o comprimento de novas trincas diminui. [6]

Para alguns polímeros o microescoamento por cisalhamento ocorre em toda a área tensionada de forma não homogênea, dentro de zonas difusas, enquanto em outros o microescoamento é localizado dentro das bandas de cisalhamento. Zonas difusas são formadas por microbandas de cisalhamento (0,01-0,1 μ m), que se iniciam em regiões de defeitos internos, como trincas, flutuações de densidade do material, concentradores de tensão e defeitos superficiais. Eventualmente estas microbandas podem se aglomerar, convertendo-se em bandas de cisalhamento propriamente ditas (0,1 μ m-0,6mm), onde verifica-se uma mudança na direção e velocidade de propagação. Bandas de cisalhamento podem se dividir formando zonas difusas, e isto ocorre quando uma banda de cisalhamento encontra um concentrador de tensão, como por exemplo uma partícula borrachosa dispersa. Este aspecto é de suma importância em processos de tenacificação já que as zonas difusas respondem pela maior parcela de deformação plástica do material, e, portanto apresentam um papel de extrema importância nos processos de absorção de energia. [6]

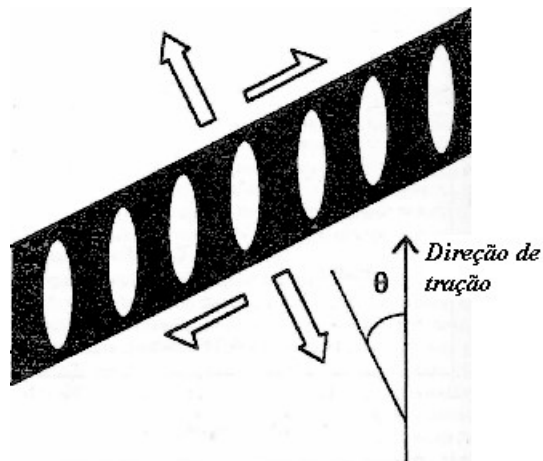


Figura 2.2 - Representação esquemática de uma banda de cisalhamento formada na direção de cisalhamento máximo. [5]

2.3.2 Microfibrilamento múltiplo sob tensão

Outro mecanismo de deformação é a formação de *craze*, o qual é um processo de escoamento localizado e o primeiro estágio da fratura. Quando uma tensão de tração é aplicada a um polímero frágil, pequenos vazios formam-se num plano perpendicular ao da tensão aplicada, para produzir uma trinca incipiente. Entretanto, ao invés de coalescer para formar uma trinca verdadeira, como acontece nos metais, os microvazios são estabilizados por microfibrilas de material polimérico orientado, as quais suportam a abertura e impedem o seu crescimento. A região escoada resultante consistindo de uma rede interpenetrante de vazios e fibrilas de polímeros, é conhecida como um *craze*. [5]

As “microfibrilas”, responsáveis pela estabilização dos *crazes*, formam-se somente sob condições de tração. Sob compressão, o escoamento ocorre através de deformação por cisalhamento, e o microfibrilamento múltiplo sob tensão é suprimido. Isto é esperado tendo em vista o fato que o microfibrilamento múltiplo sob tensão é um processo dilatacional. [5]

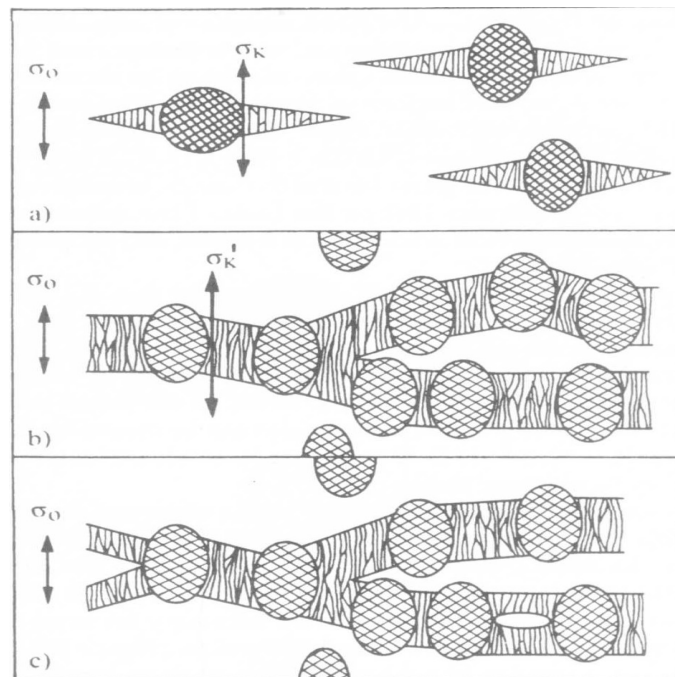


Figura 2.3 - Mecanismo de três estágios de microfibrilamento múltiplo: (a) estágio 1: concentração de tensão e iniciação da formação de *craze* nas partículas de borracha; (b) estágio 2: superposição de campos de tensão e formação de uma extensa banda de *craze*; (c) estágio 3: crescimento de trinca sendo impedido pelas partículas de borracha. [5]

2.3.3 Interação entre Microescoamento por cisalhamento e Microfibrilamento múltiplo

Sob certos estados de tensão ambos os mecanismos ocorrem simultaneamente e interações entre eles são possíveis. A orientação das bandas de cisalhamento é aproximadamente paralela à direção de aplicação da tensão, e, portanto normal ao plano onde as microfibrilações atuam. Por esta razão acredita-se que as bandas de cisalhamento agem como obstáculos para a propagação de microfibrilações, auxiliando na tenacificação do material. [6]

2.4 Estado de mistura de blendas poliméricas

Na preparação de uma blenda, somente a mistura dos dois polímeros não garante sucesso. Em muitos casos as características de miscibilidade e compatibilidade precisam ser estudadas de forma crítica. O termo miscibilidade pode ser comparado ao termo solubilidade, ou seja, uma blenda miscível não apresenta separação de fases, sendo um componente solúvel no outro, estando a miscibilidade relacionada ao estado termodinâmico da mistura. Já o termo compatibilidade tem um carácter mais tecnológico, a compatibilidade é frequentemente utilizada para descrever se um resultado desejado ou benéfico ocorre quando dois materiais são combinados ao mesmo tempo. Uma blenda imiscível, aquela que apresenta separação de fases, pode ser compatível. [5, 6]

Segundo a termodinâmica clássica o comportamento de equilíbrio de fases em misturas é controlado pela energia livre de mistura, através da Equação de Energia Livre de Gibbs:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

onde ΔG_m é a variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura. [5, 6]

Analisando a equação de energia livre de mistura, é possível obter duas situações para sistemas poliméricos:

- Se ΔG_m for maior que zero ($\Delta G_m > 0$), o sistema será imiscível, havendo duas ou mais fases presentes.
- Se ΔG_m for menor ou igual zero ($\Delta G_m \leq 0$) o sistema será miscível, constituído por uma única fase.

Entretanto, tal regra não é uma condição suficiente para que o sistema seja miscível, desde que a necessidade de existir a estabilidade de fases, que é garantida pela derivada segunda da variação de energia livre de misturas

seja maior que zero. Assim sendo, o critério adicional para existir estabilidade da miscibilidade de fases é dado por:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} \geq 0$$

onde ϕ_i é a fração volumétrica do componente i da blenda, T é a temperatura constante e P é a pressão constante na expressão.

2.5 Microrreologia das misturas poliméricas

A microrreologia é importante para blendas poliméricas devido ao fato de ser uma ferramenta valiosa para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final. O comportamento sob fluxo de blendas poliméricas imiscíveis é bastante complexo, pois cada componente possui características reológicas próprias, o que gera dificuldades no processamento das blendas. [5]

Taylor foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota de líquidos em meios líquidos. Considerando a deformação e quebra de uma gota, inicialmente esférica de um líquido Newtoniano dispersa em um outro líquido também Newtoniano, derivou as expressões para fluxos cisalhantes e hiperbólicos, apresentadas esquematicamente na figura 2.4.

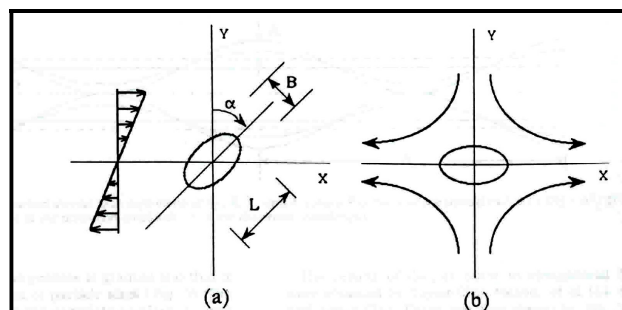


Figura 2.4 - Deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor (a) Fluxo cisalhante uniforme; (b) Plano de fluxo elongacional. [5]

As expressões deduzidas por Taylor, em 1934, mostraram que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidades entre a gota dispersa e a matriz $\left(\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}\right)$ e pelo número de capilar ou número de Weber $\left(We = \frac{\sigma_{12}d}{\nu}\right)$, onde $\sigma_{12}(= \eta_m \dot{\gamma})$ é a tensão de cisalhamento local, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, d é o diâmetro da gota e ν é o coeficiente de tensão interfacial. [5]

A deformabilidade da fibrila (D) a baixa taxas de cisalhamento é dada por:

$$D = \frac{(L - B)}{(L + B)} \approx E = \frac{\sigma_{12}d}{\nu} \frac{(19\lambda + 16)}{(16\lambda + 16)}$$

onde Taylor assumiu que a deformabilidade da fibrila (D) é igual a um número adimensional (E), pois a deformação da gota é dependente da razão de viscosidade, λ , da tensão de cisalhamento, σ_{12} , e da tensão interfacial, ν .

Para pequenas deformações a condição crítica para a quebra de uma gota aproximadamente esférica é dada por: $E \geq 1$, isto é:

$$\frac{\sigma_{12}d}{\nu} \left(\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16}\right) \geq 1 \Rightarrow \sigma_{12} \left(\frac{19\lambda + 16}{16\lambda + 16}\right) \geq \frac{\nu}{d}$$

Se a tensão de cisalhamento local (σ_{12}) for maior que o coeficiente de tensão interfacial (ν) ocorrerá a ruptura das fibrilas. [5]

Tomotika investigou teoricamente um outro mecanismo para dispersar um líquido em outro, através da teoria de crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh em uma fibrila Newtoniano em um segundo fluido Newtoniano:

$$R(z) = \bar{R} + A \sin\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right).$$

Se as fibrilas tornam-se instáveis em distorções subseqüentes, quando o comprimento de onda da instabilidade senoidal (Λ) for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila ($2\pi R_0$), como apresentado na figura 2.5, a tensão interfacial diminui com aumento da amplitude da distorção e assim a

coesão das moléculas não podem ser mantidas ocorrendo o rompimento da fibrila e formando uma linha de partículas pequenas. [5]

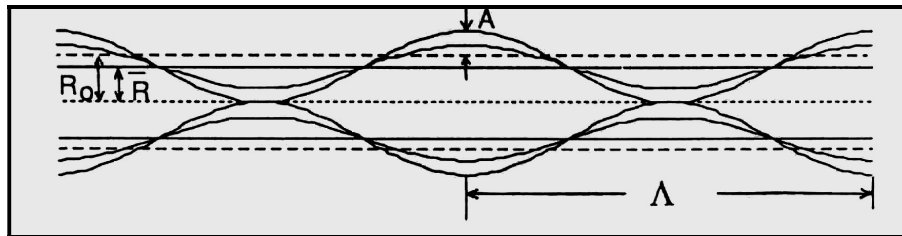


Figura 2.5 - Instabilidade Senoidal da fibrila (“threads”) com definições de R_0 ,

$$\bar{R}, \Lambda \text{ e } A. \text{ Onde } \bar{R} = \left(\left[\frac{(R_0^2 - A^2)}{2} \right]^{1/2} \right) \text{ é o raio médio da fibrila, } R_0 \text{ é}$$

o raio inicial, A é amplitude de distorção, Λ é o comprimento de onda da instabilidade senoidal. [5]

A teoria de Tomotika mostra também que, quando $\Lambda > 2\pi R$, a amplitude de distorção deve crescer exponencialmente com o tempo. Assim, o rompimento das fibrilas ocorrerá se o tempo de mistura for maior que o tempo de ruptura e também se romperá caso a amplitude da distorção for maior que o raio médio da fibrila. Entretanto a teoria de Tomotika não prevê o comportamento de dispersões de líquidos viscoelásticos. [5]

Muitos outros trabalhos foram desenvolvidos correlacionando a razão de viscosidades com o fenômeno de quebra das gotas dispersas. Rumscheidt e Mason observaram quatro regiões possíveis de deformabilidade da gota em relação à razão de viscosidades:

- Se $\lambda \leq 0,2$, as gotas pequenas são geradas diretamente pela gota original;
- Se $0,2 < \lambda < 0,7$, a equação da teoria de Taylor é obedecida;
- Se $0,7 < \lambda < 3,7$, ocorre a formação das fibrilas (“threads”), podendo se romper pelo mecanismo de instabilidade capilar;
- Se $\lambda > 3,7$, não ocorre rompimento da gota original, mesmo a altas taxas de cisalhamento.

2.6 Copolímero em bloco SEBS

As borrachas termoplásticas SEBS são copolímeros em bloco de estireno/etileno-butileno/estireno, com estrutura química do tipo A-B-A (figura 2.6), nos quais os blocos (A) externos da cadeia são segmentos de poliestireno e o bloco do meio (B) é a porção elastomérica da molécula, sendo um polímero olefínico saturado de polietileno/butileno (figura 2.7). [7]

Copolímero em bloco	AAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBAAAAAA
Copolímero aleatório	AABBBAABABABAABBABBAAABBAB

Figura 2.6 - comparação da estrutura química de copolímero em bloco e copolímero de estrutura aleatória.

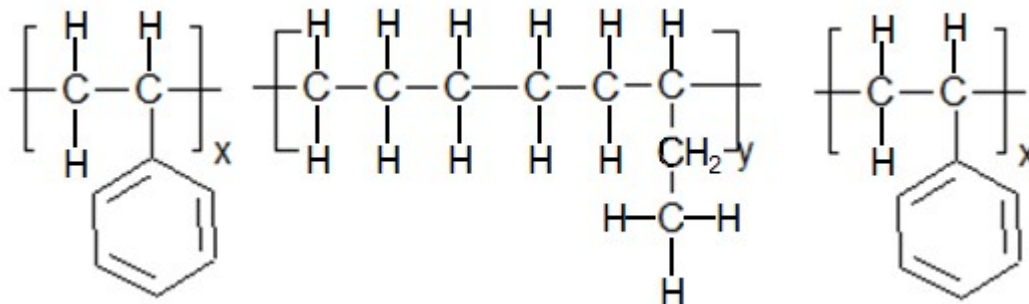


Figura 2.7 - Componentes do copolímero em bloco SEBS: x – segmentos externos de poliestireno; y – segmento de polietileno/butileno.

Estes copolímeros em bloco são compostos de duas fases, resultantes da incompatibilidade dos segmentos de poliestireno (rígidos) e de borracha (flexíveis). A fase de poliestireno consiste de pequenos agregados, chamados de domínios, os quais encontram-se finamente dispersos na fase borrachosa. À temperatura ambiente, os domínios rígidos de poliestireno formados agem como ligações físicas e o sistema se comporta similarmente a uma borracha vulcanizada. Quando os domínios de poliestireno são amolecidos as moléculas

não estão mais presas, e o polímero pode ser processado como um termoplástico. Enquanto a formação dos domínios dos segmentos de poliestireno leva à alta resistência, a fase etileno/butileno garante um comportamento verdadeiramente elastomérico, com alta resiliência, baixo módulo e excelentes propriedades a baixas temperaturas. [7]

O material flui sob cisalhamento a temperaturas de processamento da ordem de 140-220°C.

As resinas de SEBS são altamente resistentes à degradação por oxigênio, ozônio e luz ultravioleta, e têm também uma força coesiva maior e retém sua integridade estrutural a temperaturas mais altas do que os polímeros SBS (copolímero em bloco de estireno/butadieno/estireno). Um fator que é de extremo valor na comparação do SEBS com o SBS é que o SEBS não tem dupla ligação na cadeia principal, enquanto que o SBS (copolímero de butadieno) está sujeito a quebra da ligação dupla, causando degradação por ação de agentes já citados, como oxigênio e ozônio. [7]

Para aplicações que requeiram um alto nível de resistência ao envelhecimento a altas temperaturas e/ou resistência a intempéries, ou para processamento a elevadas temperaturas, típicas de plásticos de engenharia, a estrutura do SEBS exibe excelente desempenho e estabilidade. [7]

2.7 Tenacificação por partículas inorgânicas

Através de diversos estudos, a tenacificação por partículas inorgânicas teve sua relevância reconhecida, e pode-se dizer que o mecanismo atuante pode ser dividido em três etapas:

- I. Concentração de tensão: as partículas atuam como concentradores de tensão, uma vez que possuem diferentes propriedades elásticas (diferentes módulos) em relação à matriz polimérica;
- II. Descolamento (debonding): a concentração de tensões leva a um estado de tensão triaxial em torno das partículas, o que leva a um descolamento da interface partícula-polímero;

- III. Microescoamento por cisalhamento: os vazios gerados pelo descolamento da interface alteram o estado de tensão na matriz polimérica em torno das partículas. Isso reduz a sensibilidade para o microfibrilamento, promovendo as bandas de cisalhamento.

Para que tais partículas possam atuar como agentes tenacificantes, algumas características são necessárias: devem ser pequenas, pois caso contrário os vazios gerados podem atuar como pontos iniciadores de trincas; a razão de aspecto deve ser próxima da unidade, o que garante alta concentração de tensões; a dispersão deve ser homogênea na matriz polimérica; as partículas devem se descolar da matriz em tensões mais baixas que a tensão limite de escoamento da matriz, ou seja, antes que ocorra deformação plástica [3].

Em estudos do compósito PP-CaCO₃, para medições de deformação volumétrica, Lazzeri et al. indicou que o descolamento prévio das partículas rígidas em relação ao escoamento macroscópico desencadeia um processo dilatacional no compósito. Este comportamento é similar ao observado em matrizes tenacificadas com partículas de borracha. [8]

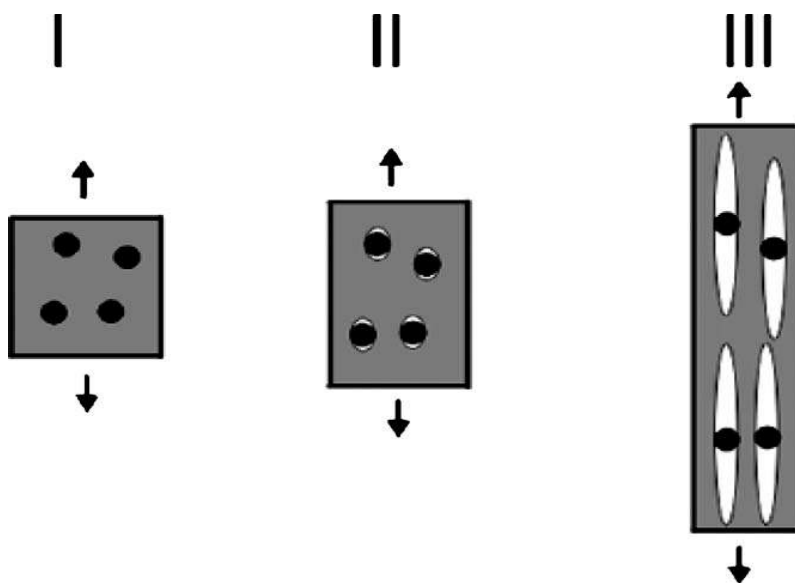


Figura 2.8 - Mecanismo de tenacificação de polímeros com partículas rígidas. [3]

2.8 Materiais compósitos e os nanocompósitos poliméricos

Compósitos são materiais multifásicos que exibem uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de modo que uma melhor combinação de propriedades é obtida. Ligas metálicas, cerâmicas e polímeros multifásicos, assim como a madeira e os ossos podem ser considerados compósitos. Porém, no presente contexto, considera-se compósito como um material multifásico, artificial, composto por fases quimicamente diferentes separadas por uma interface distinta. [9]

Entre os materiais compósitos formados por duas fases, uma das fases é chamada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, também chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, isto é, a forma, tamanho, a distribuição e orientação dessas partículas. [9]

Nanocompósitos poliméricos são compósitos que apresentam uma fase ultra-fina, com pelo menos uma das dimensões com comprimento na ordem de nanômetros (de 1 a 100nm). O grande interesse neste tipo de material está principalmente na possibilidade de se aprimorar diversas propriedades com pequenas quantidades de fase dispersa nanométrica. [10]

Pode-se dividir as principais cargas utilizadas em nanocompósitos em três tipos: argilas organofílicas, nanotubos de carbono e nanopartículas inorgânicas (como TiO_2 e SiO_2), que é onde o carbonato de cálcio se insere. [3]

Argilas organofílicas são silicatos de hidróxido de alumínio classificados como silicatos lamelares, ou seja, têm sua estrutura química formada por lamelas. Assim, nanocompósitos polímero argila podem apresentar duas estruturas (intercalada e esfoliada), dependendo da distribuição das lamelas de argila na matriz polimérica. Na intercalada, a estrutura da argila é mantida, apesar de a distância interlamelar ser maior que na argila em sua forma natural. Na estrutura esfoliada tem-se o rompimento das ligações interlamelares, ocasionando dispersão das lamelas na matriz polimérica (figura 2.9). [3]

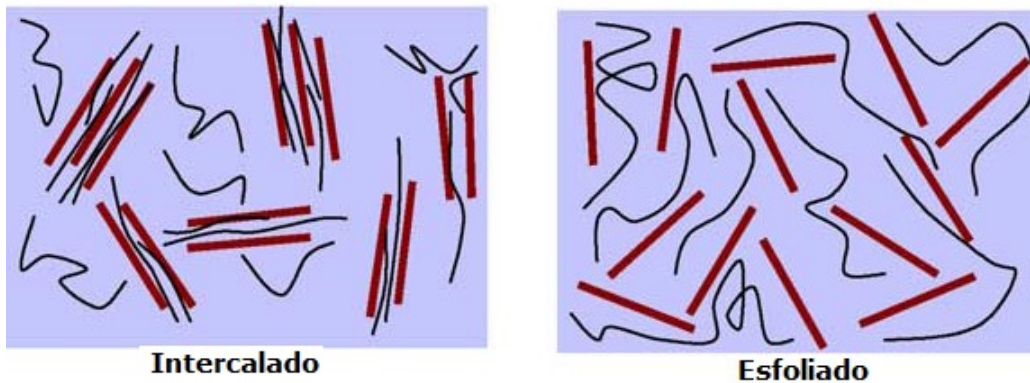


Figura 2.9 - Estruturas possíveis para os nanocompósitos polímero/argila. [3]

Nanotubos de carbono são estruturas que possuem alta razão de aspecto (em torno de 1000), e podem proporcionar boas propriedades mecânicas e elétricas. São divididos em três classes: nanotubos de parede simples, nanotubos de paredes múltiplas e nanofibras de carbono. [3]

Por fim, temos que as cargas inorgânicas têm sido muito utilizadas para redução de custos na produção de compósitos e para enrijecimento do material. Sempre em teores elevados, podem resultar dentre outras coisas em dificuldades no processamento, além de redução na ductilidade e tenacidade do material. Por outro lado, partículas nanométricas (como carbonato de cálcio e sílica) levam a um aumento na rigidez e na tenacidade, além de não afetarem a processabilidade do compósito devido às pequenas quantidades utilizadas (no máximo 10%). [3]

2.9 Carbonato de cálcio

O carbonato de cálcio é um dos minerais mais abundantes em nosso planeta, sendo o principal constituinte de depósitos de rocha calcária e mármore. Existe em três estruturas cristalinas, calcita, aragonita e vaterita, mas somente a calcita tem importância como aditivo em polímeros devido à sua maior estabilidade. Na estrutura da calcita alternam-se camadas de íons de cálcio (Ca^{2+}) e íons carbonato (CO_3^{2-}). Desta forma, sua estrutura é igual a

estrutura deformada do NaCl, isto é, ao invés de possuir estrutura cristalina cúbica, possui estrutura hexagonal ou romboédrica (Figura 2.10). [11] [12] [13]

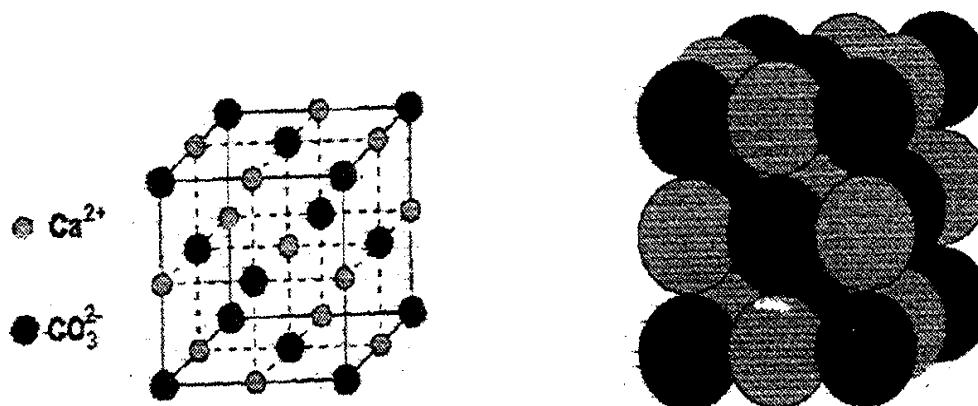


Figura 2.10 - Estrutura Química do Carbonato de Cálcio.

A calcita é um mineral relativamente mole, tendo dureza Mohs entre 2,5 e 3,0 e sua densidade está entre 2,65 e 2,70 g/cm³. Apresenta temperatura de decomposição de aproximadamente 900°C. [11] [13]

O carbonato de cálcio apresenta uma superfície polar, básica e hidrofóbica. A fim de melhorar a compatibilidade entre carga e polímero a sua superfície pode ser modificada, através da reação com ácidos graxos, ácidos alquil-sulfônicos e organo-titanatos.

Os ácidos graxos são muito utilizados devido à boa interação entre o grupo ácido e a superfície básica do carbonato de cálcio. O ácido mais utilizado é o ácido esteárico (CH₃(CH₂)₁₆COOH), devido ao seu baixo custo e facilidade de se fazer o tratamento. Foi mostrado que o ácido esteárico se mantém ligado ao carbonato de cálcio através de seu grupo carboxila (-COOH), sendo que sua pequena cadeia carbônica se posiciona perpendicularmente à superfície da carga (figura 2.11). [11] [12] [13]

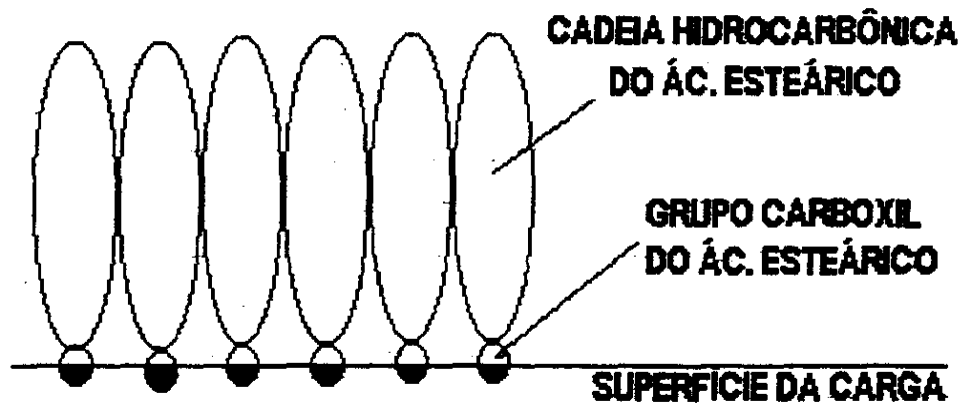


Figura 2.11 - Representação esquemática da Interação do Ácido Esteárico com o CaCO_3 .

É um aditivo amplamente utilizado como carga de enchimento para materiais poliméricos, devido ao seu baixo custo tanto em relação as resinas poliméricas como em relação a outras cargas minerais. Além disso, possui também características como atoxidade, ausência de odor, baixa dureza e estabilidade térmica até 900°C .

2.10 Considerações sobre o processo de extrusão por dupla rosca

As primeiras extrusoras para uso em processamento de polímeros foram desenvolvidas na década de 30, na Itália. Roberto Colombo desenvolveu a extrusora co-rotacional, enquanto que a contra-rotacional foi desenvolvida por Carlo Pasquetti. Este tipo de extrusora estabeleceu uma posição sólida na indústria de transformação de polímeros, tendo duas principais áreas de aplicação: extrusão de materiais sensíveis a degradação (por exemplo, PVC) e operações especiais de extrusão, envolvendo compostagem, devolatilização, reações químicas, etc. [14]

As extrusoras de dupla rosca têm diversas vantagens em relação à de rosca simples. A principal diferença é o tipo de transporte que ocorre em cada uma delas. Nas extrusoras de rosca única o transporte do polímero é do tipo fluxo induzido por arraste, isto é, arraste sob fricção dos sólidos na zona de

alimentação e arraste viscoso na zona de dosagem do fundido na rosca. Assim, materiais que possuem propriedades friccionais não adequadas apresentam sérias dificuldades na zona de alimentação. Por outro lado, o transporte em extrusoras de rosca dupla intercalada é sempre positivo independentemente do tipo de material. A eficiência de transporte nestas extrusoras depende somente de como o filete de uma rosca fecha o canal da rosca adjacente. [14]

Outra diferença entre as duas extrusoras é o perfil de velocidades. O perfil de velocidades do polímero na extrusora de rosca única é mais simples, pois o polímero faz um movimento de zig-zag dentro do canal da zona de dosagem, em direção a saída da rosca. Nas extrusoras de rosca dupla o fluxo é mais complexo, já que na região de intercalação ocorre vazamento (leakage) que interfere no perfil de velocidades de transporte positivo. Apesar da dificuldade de se simular o fluxo nas extrusoras de rosca dupla estes padrões mais complexos de fluxo apresentam vantagens como boa qualidade de mistura (daí sua preferência quando se trata de compostagem), boa transferência de calor, maior capacidade de fusão, boa capacidade de devolatilização e bom controle de temperatura do material dentro da extrusora. A dificuldade de simulação dos processos de extrusão de rosca dupla levou os fabricantes a desenvolverem extrusoras modulares que facilitam a construção do perfil de rosca de uma forma mais empírica e proporcionam uma maior flexibilidade na otimização de perfis de rosca e de barril. [14]

As extrusoras de rosca dupla podem ser divididas em dois grupos, dependendo do movimento relativo das duas roscas. Nas extrusoras co-rotacionais as roscas giram no mesmo sentido enquanto nas contra-rotacionais as roscas giram em sentidos opostos. [14]

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos estudos vêm sendo realizados nos últimos anos visando a tenacificação de termoplásticos, tanto através de partículas de borracha como através de partículas inorgânicas nanométricas. O conjunto de trabalhos abaixo citados dão ênfase principalmente à tenacificação com SEBS e com CaCO_3 , em matrizes que vão desde o polipropileno (PP) até termoplásticos de alta performance, como o polisulfeto de fenileno (PPS). Os principais enfoques são em tamanho e forma dos aditivos (morfologia), compatibilização e teor de agente tenacificante.

3.1 Tenacificação com borracha SEBS

Bassani A. et al. [15] estudaram a compatibilização do PP, quando na presença de SEBS. Os compatibilizantes usados foram SEBS enxertado com anidrido maleico (MA)(SEBS-g-MA) e PP enxertado com ácido acrílico (AA) (PP-g-AA). Também usou-se um componente bifuncional, a para-fenilenodiamina (PPD), que tem a função de reagir com ambos anidrido e ácido. Fixando-se a quantidade de fase borrachosa em 20%, foram estudadas composições de diversos tipos:

- I. PP/SEBS;
- II. PP/SEBS-g-MA;
- III. PP/PP-g-AA/SEBS-g-MA;
- IV. PP/PP-g-AA/SEBS-g-MA/PPD;
- V. PP/PP-g-AA/SEBS-g-MA/SEBS (com e sem PPD).

Para PP/SEBS, ótimos valores de resistência ao impacto (com entalhe) foram obtidos, estando em cerca de 560J/m. Este resultado mostra a grande afinidade entre o PP e o bloco borrachoso (etileno-butileno) do SEBS. Já para blendas PP/SEBS-g-MA, obteve-se uma redução na resistência ao impacto, de 560 para 330J/m. Tal fato pode ser explicado pela presença de polaridade no SEBS-g-MA advinda do anidrido maleico, o que prejudica a interação do bloco borrachoso do SEBS com as cadeias de PP, tornando a adesão interfacial mais

difícil. Quando PP-g-AA é usado como agente compatibilizante da blenda PP/SEBS-g-MA (caso III), para 5% de PP-g-AA, obteve-se um razoável aumento na resistência ao impacto, de 330 para 400J/m. Aumentando-se mais o teor de PP-g-AA, tal propriedade cai imediatamente. Tal fato é explicado pelo autor devido a instabilidades nas possíveis interações químicas entre os compatibilizantes. A tabela abaixo demonstra estes valores. Outro fato curioso contido na tabela é a brusca queda na resistência ao impacto depois de um período de 30 dias.

Tabela 3.1 - resultados de resistência ao impacto (com entalhe) da blenda PP/PP-g-AA/SEBS-g-MA.[15]

PP-g-AA (teor, em peso)	Resistência ao impacto Izod (J/m), depois de 48h	Resistência ao impacto Izod (J/m), depois de 30 dias
0	330 ± 12	330 ± 12
5	400 ± 14	79 ± 10
10	267 ± 33	78 ± 8
20	162 ± 50	50 ± 4
30	210 ± 89	64 ± 1

Apesar de considerar necessário trabalhos futuros, o autor explica o fenômeno através das instabilidades, que, devido ao passar do tempo, sofrem ainda efeito da reversibilidade das interações químicas. A adição do composto bifuncional PPD (caso IV), que é capaz de reagir simultaneamente com os grupos AA e MA, é uma forma possível de melhorar a adesão interfacial e ao mesmo tempo estabilizar as propriedades da blenda. A tabela abaixo mostra os resultados obtidos, onde, para 2% de PPD, a resistência ao impacto atinge 680J/m.

Tabela 3.2 - valores de resistência ao impacto Izod (com entalhe) para as blendas PP/PP-g-AA/SEBS-g-MA/PPD.[15]

Teor de PPD	0	0,5%	1,0%	1,5%	2,0%
Resistência ao impacto (J/m)	400 ± 14	112 ± 5	184 ± 9	660 ± 14	680 ± 17

Para baixos teores de PPD (0,5 e 1%) os valores obtidos são muito baixos, sendo a causa a dificuldade de ocorrência de interações químicas, pela baixa quantidade de PPD. A presença de PPD também evita a redução de resistência ao impacto com o tempo, o que pode ser explicado pela estabilização das interações químicas e consequentemente da morfologia. Por fim, a inclusão de SEBS sem anidrido maleico na blenda (caso V) causou um aumento na resistência ao impacto ao se comparar com a blenda PP/PP-g-AA/SEBS-g-MA (caso III), e isso pode ser explicado pela facilitação no caso V do contato entre o PP e o SEBS, ao se excluírem as dificuldades estéricas do agrupamento MA. Porém, os melhores resultados obtidos no estudo foram da blenda PP/PP-g-AA/SEBS-g-MA/PPD (caso IV), com 2% de PPD (680J/m).

Hisamatsu T. et al. [16] verificaram o efeito da compatibilização da blenda PPS/SEBS na morfologia, utilizando-se de três SEBS diferentes:

- I. Convencional (sem compatibilizante);
- II. Com teor baixo de compatibilizante (0,5% em peso de anidrido maleico);
- III. Com teor alto de compatibilizante (1,8% em peso de anidrido maleico).

Foram misturadas blendas com 2, 5 e 10% de SEBS.

A figura 3.1 mostra as morfologias dos três tipos de SEBS, para 2% de borracha.

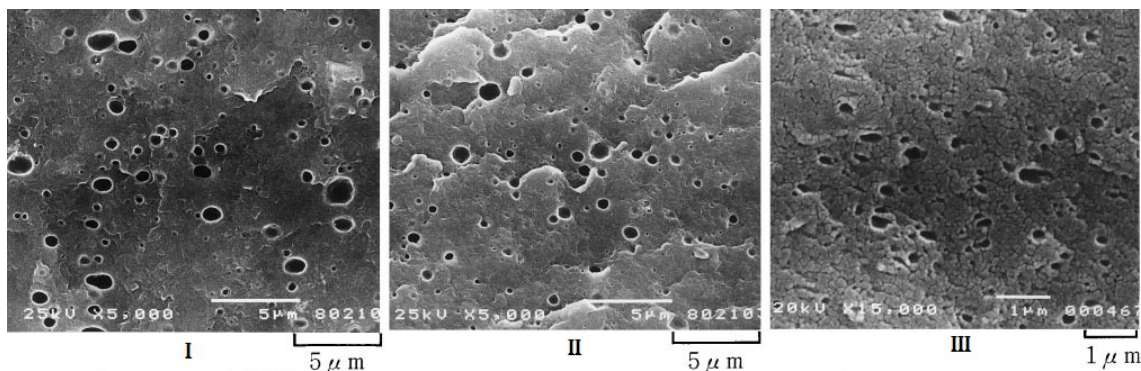


Figura 3.1 - morfologia da blenda PPS/SEBS, para os três tipos de SEBS (I, II e III), com teor de 2% de borracha.[16]

Pode-se notar o formato esférico das partículas de SEBS, sendo que o tamanho diminui conforme o teor de compatibilizante. Já nas amostras com 10% de SEBS (figura 3.2), as partículas de borracha se orientam na direção do fluxo para os casos I e II, o que não é evidente no caso III (maior quantidade de compatibilizante).

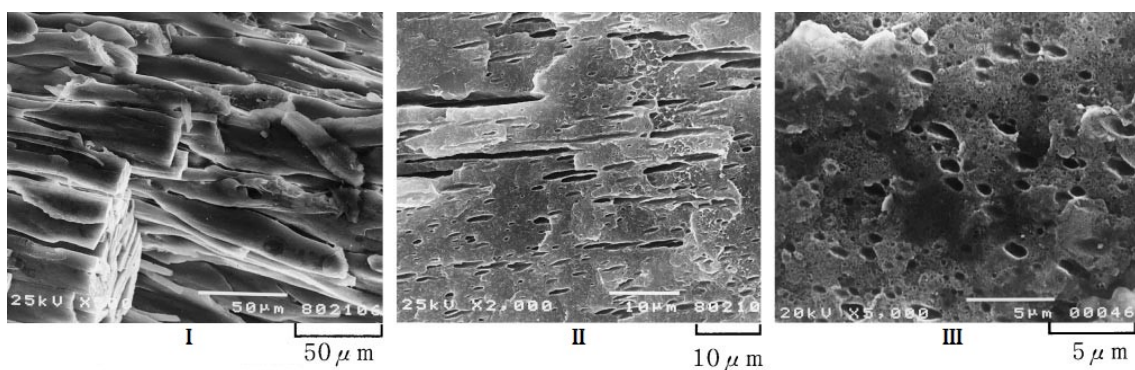


Figura 3.2 - morfologia da blenda PPS/SEBS, para os três tipos de SEBS (I, II e III), com teor de 10% de borracha.[16]

Tang W. et al. [17] estudaram as blendas PA66/PPS, com 80 e 70% de poliamida. Foi analisada a influência da incorporação de partículas de borracha SEBS e de borracha SEBS-g-MA, ou seja, graftizadas com anidrido maleico. O teor de anidrido foi de 1,8%, o mesmo do caso III do artigo anterior, o qual foi usado como referência neste estudo. A figura 3.3 abaixo mostra os resultados obtidos de resistência ao impacto Izod, com entalhe.

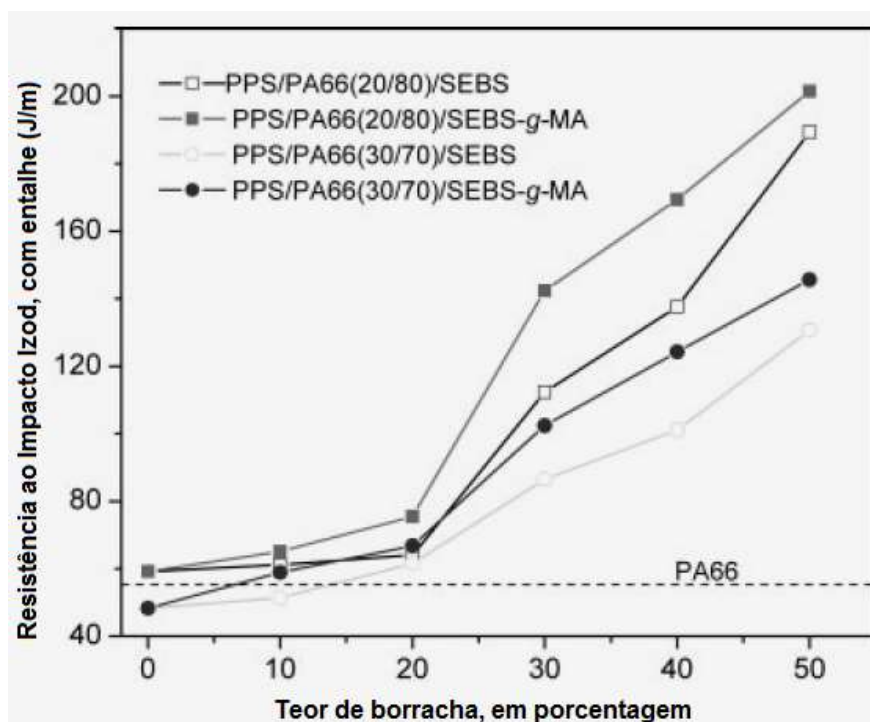


Figura 3.3 - Resistência ao impacto Izod das blendas PPS/PA66/SEBS[17]

De forma geral, pode-se dizer que as blendas com SEBS-g-MA apresentaram melhores resultados de resistência ao impacto do que as blendas com SEBS. Outra informação interessante que pode ser retirada do gráfico é que o efeito de tenacificação foi maior para as blendas com 80% de poliamida. O comportamento das 4 curvas, de uma forma geral, foi similar. Há um aumento gradual e ameno da propriedade até 20% de borracha. Acima de 20%, a resistência ao impacto aumenta abruptamente, para os 4 casos. Tal fato é explicado pelos autores através da morfologia da superfície de fratura. A figura 3.4 apresenta as micrografias das amostras com 80% de PA66 e SEBS-g-MA nos teores 10, 20 e 30%.

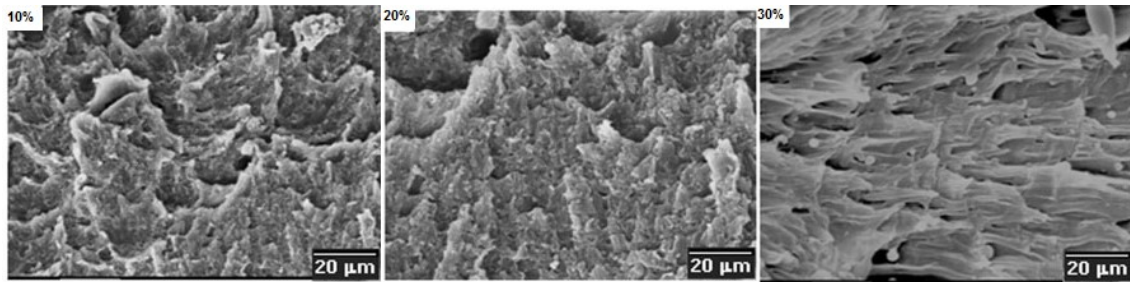


Figura 3.4 - Micrografias em MEV de amostras da blenda PPS/PA66 (20/80) com 10, 20 e 30% de SEBS-g-MA.[17]

Com a adição de SEBS-g-MA em 10%, muitas cavitações são observadas na superfície de fratura. Quando o teor de SEBS-g-MA aumenta para 20%, a superfície muda notadamente e exhibe escoamento por cisalhamento (shear yielding), sendo que tal mecanismo torna-se mais visível com 30% de borracha (onde são visíveis ligamentos alongados da matriz). Tal alteração de mecanismo de deformação possibilita uma maior absorção de energia, e conseqüentemente aumento significativo na resistência ao impacto.

Paul et al [18] estudaram blendas de uma poliamida amorfa com SEBS funcionalizado e com SEBS não funcionalizado, com 20% de fase borrachosa. Os resultados de resistência ao impacto mostraram que a adição de anidrido maleico aumentou em muitas vezes a resistência ao impacto da blenda, inclusive utilizando somente o SEBS-g-MA. As razões entre SEBS-g-MA e SEBS utilizadas para comparação foram 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20 e 100/0. Foram utilizadas extrusoras mono e dupla-rosca. A figura 3.5 mostra algumas micrografias obtidas, que indicam que a adição de anidrido maleico como compatibilizante reduziu o tamanho de partícula.

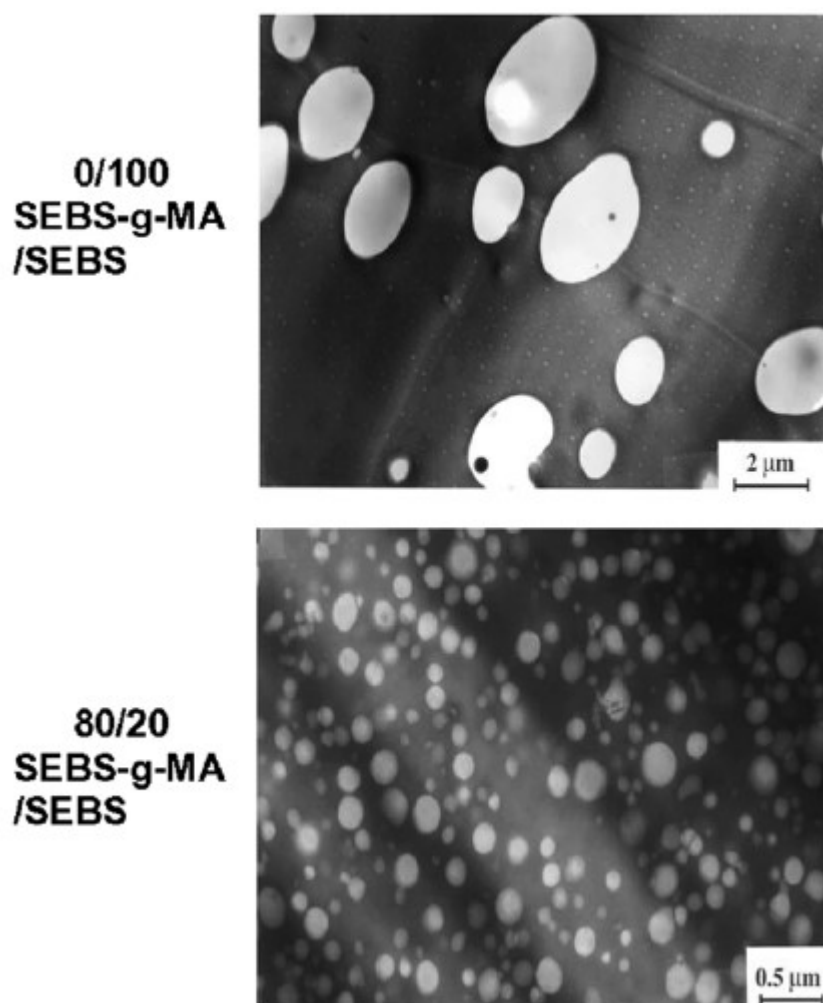


Figura 3.5 - Micrografias da blenda de uma poliamida amorfa com SEBS, preparadas em extrusora dupla-rosca, em duas razões SEBS-g-MA/SEBS diferentes.[18]

3.2. Tenacificação com Carbonato de Cálcio

Thio Y. S. et al. [19] estudaram o mecanismo de deformação e fratura de compósitos de PP-CaCO₃ utilizando partículas com diâmetros médios de 0,07, 0,7, e 3,5μm e com frações volumétricas de carga variando de 5 a 30%. Os resultados mostraram que todas as partículas causaram um aumento no módulo, e que este aumento foi maior com o aumento da concentração das partículas. Em relação às propriedades de impacto apenas as partículas de 0,7 μm apresentaram efeito de tenacificação, sendo que as outras duas partículas não apresentaram nenhum efeito ou efeito adverso. Este comportamento foi

explicado devido à baixa dispersão das partículas na matriz polimérica, visto que as concentrações utilizadas foram muito acima de 5% em peso. Outros trabalhos mostraram que para concentrações acima de 5% em peso de nanopartículas de carbonato de cálcio torna-se difícil a dispersão das partículas e formam-se aglomerados muito maiores que o diâmetro médio das nanopartículas. O mecanismo de tenacificação foi explicado pela deformação plástica da matriz de ligamento entre as partículas em regiões próximas ao entalhe, causada pelo efeito de concentração de tensões, descolamento da interface partícula-matriz e escoamento por cisalhamento, e em regiões mais afastadas notou-se a ocorrência de fratura frágil.

Chan C. M. et al. [20] misturaram polipropileno com partículas nanométricas de CaCO_3 num misturador tipo Haake. O tamanho médio de partícula foi de 44nm, sendo recobertas com ácido esteárico. Foram feitos nanocompósitos com 4,8%, 9,2% e 13,1% de CaCO_3 em teor volumétrico. Pela análise morfológica (MET) foi concluído que as partículas foram distribuídas de forma homogênea (com pequenos aglomerados apenas) até as amostras de 9,2%. Os compósitos com 13,1% apresentaram grande concentração de aglomerados, o que prejudica a morfologia e conseqüentemente o processo de tenacificação. Tal fenômeno ocorreu principalmente pela pequena distância interpartícula, causando floculação após o tempo de mistura. O método de análise de mecânica de fratura J-integral obteve resultados ótimos de tenacificação para os compósitos com 4,8 e 9,2% de CaCO_3 , conseguindo 500% de aumento de tenacidade para as amostras com 4,8%.

Eiras D. et al. [21] estudaram a influência de nanopartículas de carbonato de cálcio nas propriedades mecânicas do polipropileno, com ênfase na resistência ao impacto. Foram relacionadas as mudanças nas propriedades com fatores como grau de dispersão das partículas, interação polímero/partícula e alterações no processo de cristalização do PP, resultantes do efeito de nucleação promovido pelo carbonato de cálcio. Foram preparados nanocompósitos com 3, 5, 7 e 10% de CaCO_3 . Além de alguns resultados como aumento no módulo elástico e aumento na temperatura de cristalização do PP, os resultados de resistência ao impacto em função da concentração

(figura 3.6) mostram que os melhores valores foram obtidos para 3% de CaCO_3 . O alto desvio padrão nos pontos do gráfico indica a proximidade com a região de transição frágil-dúctil, bem como dificuldades quanto a dispersão.

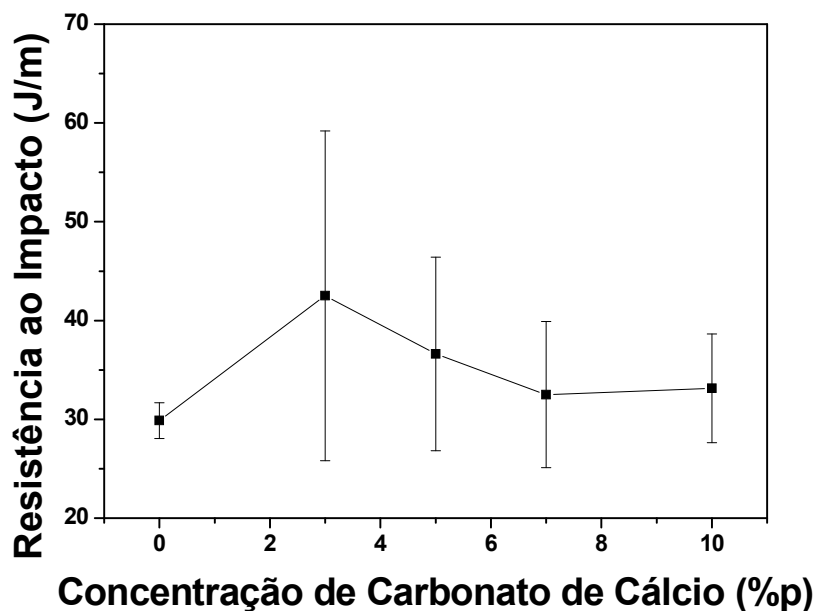


Figura 3.6 - Resistência ao impacto em função da concentração de CaCO_3 . [21]

A tabela abaixo apresenta as temperaturas de transição frágil dúctil, bem como valores de resistência acima e abaixo desse ponto. Nota-se a importância do carbonato de cálcio nanoparticulado na queda da transição, sendo que os maiores valores de resistência ao impacto imediatamente acima ocorrem no compósito com 3% de CaCO_3 .

Tabela 3.3 - Temperatura de transição frágil-dúctil e resistência ao impacto logo abaixo e logo acima desta transição, para os nanocompósitos de PP/ CaCO₃. [21]

Amostra	T _{DB} (°C)	Resistência ao Impacto (abaixo da transição) (J/m)	Resistência ao Impacto (acima da transição) (J/m)
PP	90	18,7 ± 1,8	59,7 ± 7,3
3%	50	29,5 ± 1	68,9 ± 17,2
5%	40	29,4 ± 0,7	78 ± 26
7%	50	26,3 ± 4,3	67,7 ± 18
10%	40	25 ± 2,6	54 ± 14

Zuiderduin W. C. J. et al. [22] estudaram a influência do carbonato de cálcio (tamanho de partícula 0,7 µm) numa matriz de policetona (poliketone, abreviação PK) alifática, com teores de carga de 4,9%, 10,3%, 16,4%, 23,4% e 31,5% (concentração volumétrica). O módulo elástico teve um aumento de mais de 100% com 31,5% de carbonato de cálcio. A figura 3.7 demonstra o comportamento da curva, aumentando-se a quantidade de carga.

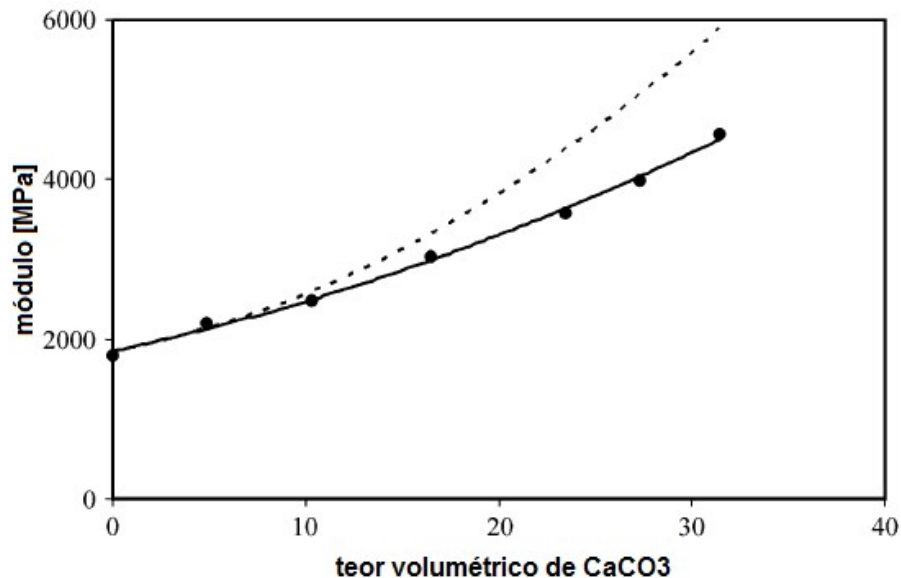


Figura 3.7 - módulo elástico dos nanocompósitos PK/CaCO₃, em função do teor volumétrico de carga. [22]

Com relação a tenacidade, amostras foram submetidas a ensaios de impacto Izod com entalhe, e a energia de fratura foi analisada em função da temperatura (de 0 a 120°C). A figura 3.8 abaixo resume os resultados obtidos.

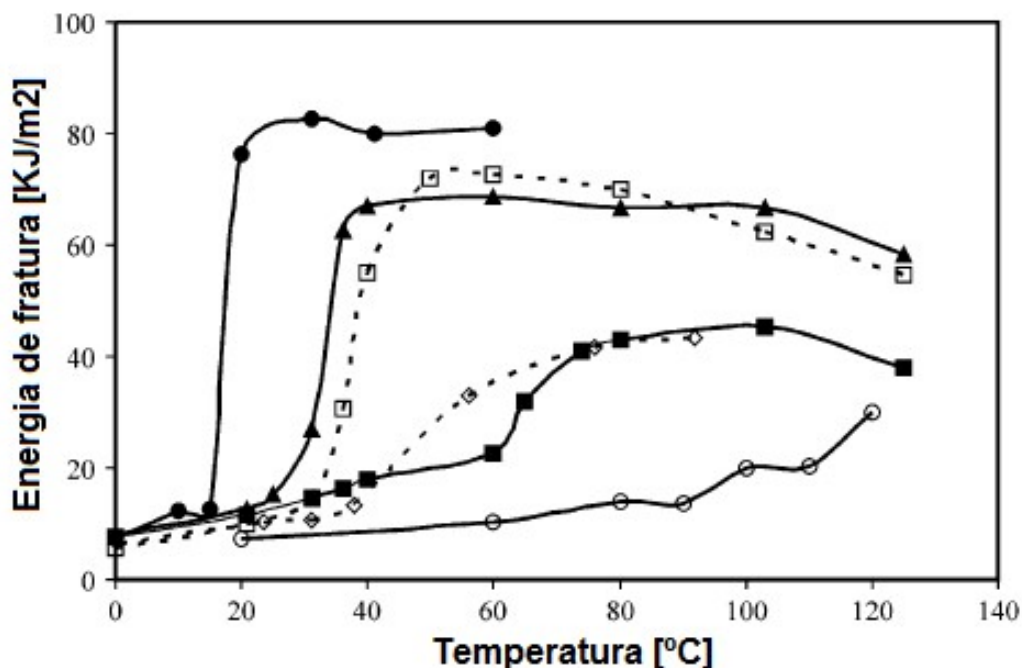


Figura 3.8 - energia de fratura em função da temperatura, para nanocompósitos PK/CaCO₃ nas seguintes concentrações: ○0%; ■4,9%; ▲10,3%; ●16,4%; □23,4%; ◇31,5%. [22]

Pode-se notar que com o aumento do teor de carga a resistência ao impacto aumenta, chegando a 80KJ/m² com 16,4%. Este mesmo teor de carga também apresenta os melhores resultados de transição frágil-dúctil, onde ocorre uma queda de aproximadamente 80°C comparando-se 0% (transição a 100°C) com 16,4% (transição a 20°C). Com a inclusão de quantidades maiores de carbonato de cálcio (amostras com 23,4% e 31,5%) ocorre uma queda na energia de fratura, bem como um aumento na temperatura de transição frágil-dúctil. Fatores como mecanismo de *debonding* das partículas não eficiente e má dispersão contribuem para tal fenômeno. É interessante notar que o comportamento da curva de 31,5% é similar ao comportamento da curva de 4,9%.

Wang X. et al. [23] realizaram estudos com nanocompósitos de PPS (polisulfeto de fenileno) com carbonato de cálcio, em concentrações de 0, 2, 3, 5 e 10% em peso, com tamanho de partícula entre 40 e 60 nm. Foram obtidas amostras com boa dispersão até 5% de carga. As amostras com 10% possuem distância interpartícula muito pequena, o que provoca aglomerados e prejudica o desempenho mecânico do compósito. Com relação às propriedades mecânicas a figura 3.9 apresenta resultados de resistência à tração e ao impacto.

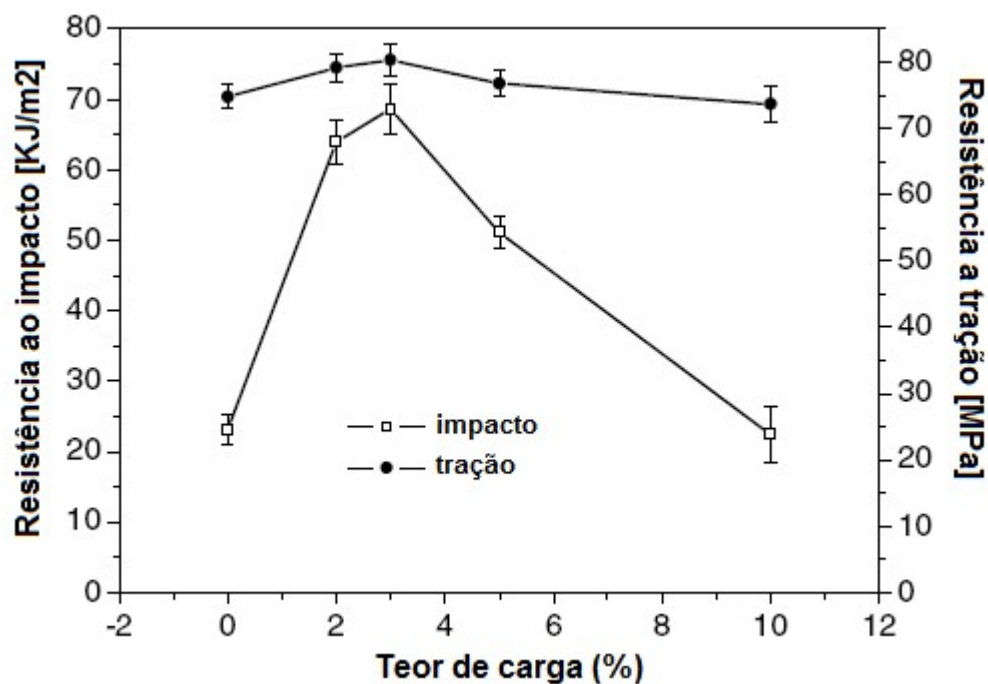


Figura 3.9 - Resistência ao impacto e a tração para nanocompósitos PPS/CaCO₃, para diferentes teores de carga.[23]

Os melhores valores foram obtidos para as amostras com 3% de CaCO₃, tanto para resistência a tração (aumento ténue em relação ao PPS puro) quanto para resistência ao impacto (grande aumento, de aproximadamente 300%). Para concentrações acima de 3%, ocorre uma queda nas duas propriedades, sendo que o principal motivo é a dificuldade de se obter uma morfologia bem dispersa. Além disso, o aumento da quantidade de

carga diminui a cristalinidade da matriz, o que direciona a resistência a tração para valores menores. Comparando-se estes resultados com os do artigo anterior aqui referido, pode-se perceber que quanto menor o tamanho médio de partícula mais difícil a dispersão. No trabalho de Zuiderduin, o tamanho de partícula era em torno de 0,7 μm , e as amostras foram bem dispersas até 16,4% em volume, o que corresponde a 30% em peso. Já neste estudo, onde as partículas giram em torno de 50nm, amostras com 10% de carbonato de cálcio em peso já não obtiveram boa dispersão, e mesmo as amostras com 5% já sofreram as conseqüências desse problema, conseqüências estas traduzidas em mais pobres propriedades mecânicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Poli(ftalamida)

A poli(ftalamida) (PPA), sob o código A-6000, na forma de grânulos, foi fornecida pela Solvay do Brasil. É uma resina de baixa fluidez, sem aditivos, destinada a injeção. Algumas propriedades estão na tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1 - Propriedades da poli(ftalamida) A-6000.

Propriedade	Norma	Valor
Densidade (g/cm ³) ^a	-----	1,10
Resistência ao impacto Izod com entalhe a 23°C (J/m) ^b	ASTM D256	25,7
Resistência à Tração na Ruptura (MPa) ^b	ASTM D 638 (5mm/min)	61,07
Módulo de Elasticidade (GPa) ^b	ASTM D 638	3,66
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) (°C) ^b	ASTM D 648 (1800 kPa/método A)	109
Temperatura de Fusão (°C) ^a	-----	310
Temperatura de Transição Vítreia (°C) ^a	-----	88

^a Dados obtidos através do fornecedor

^b Dados determinado neste trabalho

4.1.2 SEBS

O copolímero em bloco estireno/etileno-butileno/estireno, sob o código G1652 M, na forma de pó, foi fornecido pela Kraton Polymers do Brasil. É uma

borracha termoplástica, com teor de estireno em torno de 30% em peso, utilizada como agente tenacificante de termoplásticos de engenharia. Suas principais propriedades estão na tabela 4.2 abaixo.

Tabela 4.2 - Propriedades do SEBS G1652 M.

Propriedade	Norma	Valor
Densidade (g/cm³)^a	ASTM D4025	0,91
Razão Estireno/Borracha^a	-----	30/70
Elongação (%)^a	ASTM D 412	500
Índice de Fluidez 230°C 5Kg (g/10min)^a	ASTM D 1238	5

^a Dados obtidos através do fornecedor

4.1.3 SEBS graftizado com Anidrido Maleico (SEBS-g-MA)

Também foi utilizado outro copolímero em bloco estireno/etileno-butileno/estireno, sendo esse enxertado com Anidrido Maleico (teor de 2% em massa), que atua como agente compatibilizante. Também fornecido pela Kraton Polymers do Brasil, tem o código FG1901 X e o mesmo teor de estireno que o G1652 M, ou seja, 30%. Algumas propriedades estão na tabela 4.3 abaixo.

Tabela 4.3 - Propriedades do SEBS FG1901 X.

Propriedade	Norma	Valor
Densidade (g/cm³)^a	ASTM D 792	0,91
Razão Estireno/Borracha^a	-----	30/70
Elongação (%)^a	ASTM D 412	500
Índice de Fluidez 230°C 5Kg (g/10min)^a	ASTM D 1238	22

^a Dados obtidos através do fornecedor

4.1.4 Carbonato de Cálcio

Foi utilizado neste trabalho o carbonato de cálcio tipo YH-303 cedido pela YHnano, China. A Tabela 4.4 mostra algumas características do carbonato de cálcio em questão, mencionado neste trabalho como nCaCO₃.

Tabela 4.4 - Propriedades do Carbonato de Cálcio YH-303

Aparência	Pó Branco
Formato de Partícula	Cúbico
Pureza	> 95%
Tamanho de Partícula	70-90 nm
Densidade Aparente	0,30-0,45 g/cm³
Densidade Real	2,65-2,70 g/cm³
Recobrimento Superficial	Ácido Esteárico

Fonte: <http://www.caco3-yhnano.com/html/ultrafine-series-xm303.html>

4.2 Preparação dos Nanocompósitos

Antes da preparação dos nanocompósitos de PPA com $n\text{CaCO}_3$, a poli(ftalamida) foi moída na forma de um pó fino em moinho criogênico, e assim submetida juntamente com o carbonato de cálcio a secagem em uma estufa a vácuo, a 85°C , por 24 horas.

A incorporação do carbonato de cálcio foi realizada em uma extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional, da marca B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19, com rosca de 19 mm de diâmetro, relação $L / D = 25$. A configuração da rosca utilizada está ilustrada na figura 4.1 a seguir. A velocidade de rotação das roscas foi de 80 rpm e o controle de dosagem foi feito por meio do torque registrado no próprio equipamento, dando uma vazão aproximada de 1 kg / hora. O perfil de temperatura das zonas de aquecimento na extrusora foi: Zona 1: 300°C , Zona 2: 300°C , Zona 3: 295°C , Zona 4: 295° , Zona 5: 290°C , da zona de alimentação à matriz.

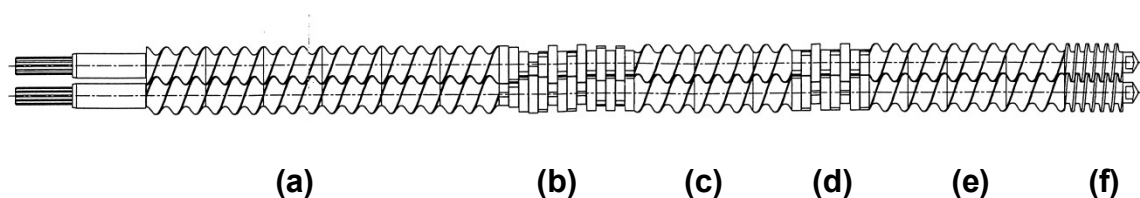


Figura 4.1 - Perfil de configuração da rosca utilizada na extrusão: (a) Transporte/Fusão; (b) Malaxagem; (c) Transporte; (d) Malaxagem; (e) Transporte; (f) Compactação.

Desta forma, após uma etapa de pré-mistura manual, as composições feitas foram: 0, 2, 5, 7 e 10% de $n\text{CaCO}_3$.

Os filamentos extrudados passaram após a extrusão por uma máquina picotadora, obtendo a forma de grânulos (pellets), para posterior injeção dos corpos de prova.

Moldagem dos Corpos de Prova por Injeção

Após secagem em estufa a vácuo (85°C, 24 horas) os compostos foram moldados por injeção em uma injetora Arburg Allrounder 270V, 30 ton., com diâmetro de 25 mm e volume máximo de injeção 54 cm³. Os corpos de prova foram confeccionados para os ensaios de resistência mecânica à tração, ao impacto Izod e ensaio de HDT (Temperatura de Deflexão Térmica), com dimensões especificadas pelas normas correspondentes. A moldagem por injeção foi feita com uma pressão de injeção de 700 bar. O perfil de temperatura utilizado foi: 305°C, 310°C, 315 °C, 330 °C, 350 °C, da zona de alimentação ao bico de injeção, e a temperatura do molde foi de 85°C.

4.3 Preparação das blendas

A preparação das blendas foi realizada da mesma forma e com procedimentos semelhantes àqueles utilizados para a produção dos nanocompósitos. O SEBS enxertado com anidrido maleico, por ter sido fornecido na forma de *pellets*, também passou por um processo de moagem em moinho criogênico. Quanto às composições, treze sistemas foram preparados: 0, 5, 10, 20 e 30% de SEBS, com três diferentes níveis de SEBS-g-MA na mistura. A tabela 4.5 abaixo mostra os sistemas preparados.

Tabela 4.5 - blendas PPA/SEBS utilizadas neste trabalho.

Sigla do composto	PPA / SEBS / SEBS-g-MA	Teor de SEBS-g-MA na porção elastomérica (%)
0%	100 / 0 / 0	0
5% A	95 / 5 / 0	0
5% B	95 / 4,17 / 0,83	16,66
5% C	95 / 3,33 / 1,67	33,33
10% A	90 / 10 / 0	0
10% B	90 / 8,33 / 1,67	16,66
10% C	90 / 6,67 / 3,33	33,33
20% A	80 / 20 / 0	0
20% B	80 / 16,67 / 3,33	16,66
20% C	80 / 13,33 / 6,67	33,33
30% A	70 / 30 / 0	0
30% B	70 / 25 / 5	16,66
30% C	70 / 20 / 10	33,33

O propósito deste conjunto de composições foi avaliar de que forma a adição do compatibilizante anidrido maleico influencia nas propriedades e morfologia da blenda, mantendo-se o mesmo teor de borracha. Os diferentes teores de borracha também foram objeto de estudo, visando analisar de que forma se comporta a relação rigidez-tenacidade.

4.4 Técnicas de caracterização

4.4.1 Reometria de Torque

A caracterização por reometria de torque consiste em submeter o material a ser analisado em uma câmara fechada, volume de 69 cm³, com rotores em movimento e dotada de aquecimento, podendo assim avaliar o nível de torque ao qual o sistema está submetido. Esta análise foi realizada em um reômetro de torque tipo Haake modelo RHEOMIX 600, utilizando-se preenchimento de 70% do volume da câmara de mistura, com rotores tipo roller a 60 rpm. Os valores de torque foram registrados em ensaios de 10 minutos, e

posteriormente em ensaios de 6 minutos. Antes da realização das misturas os polímeros foram submetidos à secagem em estufa sob vácuo a 85°C, durante 24 horas. Foi avaliada através deste método a melhor condição de processamento para a poli(ftalamida), o efeito da incorporação das nano partículas de carbonato de cálcio, bem como o comportamento reativo ocasionado pela presença de SEBS-g-MA na blenda PPA / SEBS.

4.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de TGA foram realizados com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica do carbonato de cálcio nano-particulado. Foi utilizado um analisador térmico TG Q50 (TA Instruments), utilizando razão de aquecimento de 20°C min⁻¹. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (23°C) até 1000°C, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (N₂). Tal ensaio tem importância no que diz respeito principalmente ao processamento dos nanocompósitos, visto que a temperatura de volatilização do recobrimento superficial do nCaCO₃ (ácido esteárico) é um fator crítico.

4.4.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Foi utilizado um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q 2000, com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo constante de 50 ml/min. A taxa de aquecimento empregada foi de 10°C/min, rampa inicial de 30 a 350°C. Fez-se uma isoterma nesta temperatura por 5 minutos. Em seguida, utilizou-se uma rampa de resfriamento até 30°C e, finalmente, uma nova rampa até 350°C.

O cálculo do grau de cristalinidade foi efetuado através da seguinte equação:

$$\%Cristalinidade = \frac{\Delta H_{fusão da amostra}}{\Delta H_{fusão 100\% cristal.} \times X_{PPA}} \quad (4.1)$$

Em que:

$\Delta H_{fusão da amostra}$ é a variação da entalpia de fusão da amostra calculada a partir da curva de fusão do PPA e dos seus nanocompósitos.

$\Delta H_{fusão 100\% cristal.}$ é a variação de entalpia de fusão de um hipotético material 100% cristalino

X_{PPA} é a porcentagem de PPA presente em cada amostra.

4.4.4 Microscopia Eletrônica

Os microscópios eletrônicos de varredura (MEV) e de transmissão (MET) foram utilizados para determinar a morfologia das blendas e dos nanocompósitos, respectivamente.

Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

As amostras das blendas analisadas por MEV foram retiradas de corpos de prova de tração injetados. A área selecionada para observação da morfologia das amostras foi localizada no meio de seu comprimento, na direção perpendicular ao fluxo de injeção. As amostras foram imersas em nitrogênio líquido e crio-fraturadas na região descrita anteriormente. A análise de MEV foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura XL 30, Phillips. O estudo da morfologia foi realizado com o objetivo de verificar a distribuição dos domínios da fase dispersa (SEBS), bem como analisar a interface desta com a matriz.

Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET

As amostras analisadas por MET foram retiradas de corpos de prova de impacto Izod injetados, na superfície de fratura. Em seguida essas amostras foram submetidas ao “trimming” (corte na forma de trapézio) e foram criogenicamente microtomadas (cryoultramicrotoming), ou seja, cortadas em seções ultrafinas, 20 nm de espessura, com facas de diamante, por um

micrótomo tipo Riechert-Jung Ultracut E, em torno de -50°C . Foram utilizadas telas ou “grids” de cobre para coletar as amostras fatiadas que se encontravam imersas em uma solução de DMSO:água (3:2). Assim, os “grids” com as amostras foram analisados em microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, a uma voltagem de aceleração de 120 KV. O estudo da morfologia foi realizado com o objetivo de verificar a dispersão das partículas de nano carbonato de cálcio, onde a não formação de aglomerados é um aspecto desejável.

4.4.5 Propriedades Mecânicas

Ensaio mecânicos foram realizados a fim de se verificar alterações nas propriedades mecânicas advindas da incorporação de SEBS, da utilização do compatibilizante anidrido maleico, bem com da incorporação do carbonato de cálcio nanoparticulado.

Ensaio de Tração Uniaxial

As análises de tração uniaxial foram realizadas em corpos de prova injetados segundo a norma ASTM D638 [24]. Utilizando um equipamento Instron modelo 5569, a uma velocidade de 5,0 mm/min. Foi utilizada uma célula de carga de 50kN, com deformação dos corpos de prova até a ruptura. Um extensômetro, com abertura de 25 mm, foi usado para a obtenção dos valores do módulo e da deformação no escoamento. Todos os ensaios se deram a temperatura ambiente.

O dessecador com os corpos de prova obtidos após a moldagem foi acondicionado no ambiente de ensaio por pelo menos 48 horas antes da realização deste. As dimensões dos corpos de prova foram classificadas como tipo I. Foram analisadas dez amostras para cada composição.

Ensaio de Impacto Tipo Izod

A resistência ao impacto foi medida em corpos de prova com entalhe utilizando um equipamento de impacto tipo pêndulo Ceast, modelo RESIL 25. Dez amostras foram testadas para cada composição. Os corpos de prova obtidos por moldagem por injeção foram entalhados em uma máquina de entalhe marca CEAST, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, com velocidade mínima de entalhe e segundo a norma ASTM D256 [25], verificando-se a profundidade do entalhe em um micrômetro apropriado.

Os valores de resistência ao impacto obtidos em joules foram divididos pelas espessuras das amostras para se obter uma energia de impacto em J / m.

4.4.6 Análise Termomecânica

Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A temperatura de deflexão térmica (HDT) foi obtida através de corpos de prova de HDT, conforme a norma ASTM D 648 [26], em um equipamento Ceast, modelo HDT 6 VICAT P/N 6921.000, com uma tensão de 1800 kPa, taxa de aquecimento de 120°C/h e em posição “flatwise”, onde o meio de imersão foi um óleo de silicone. A temperatura foi determinada após a amostra ter defletido 0,25 mm. Uma série de quatro amostras foi ensaiada e a temperatura de deflexão média, com seu respectivo desvio-padrão, reportados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para as blendas e para os nanocompósitos serão apresentados e discutidos separadamente.

5.1 Pré-Avaliação dos parâmetros de processamento por reometria de torque

Anteriormente ao início dos experimentos com os compostos, foi necessária uma pré-avaliação, via reometria de torque, dos parâmetros utilizados no processo de extrusão. Como as referências na literatura ao processamento da poli(ftalamida) são escassas, tal análise se faz necessária, servindo como uma referência a ser levada em consideração no posterior processo de extrusão.

A figura 5.1 abaixo mostra ensaios de reometria de torque com PPA, a 60rpm, por 10 minutos, nas temperaturas 280°C (a), 290°C (b) e 300°C (c). A 280°C, o torque se estabiliza em aproximadamente 9 N.m, enquanto que a 290°C esse valor cai para aproximadamente 4 N.m. Como o torque de 2 N.m para o ensaio de 300°C é muito baixo, pode-se considerar que a temperatura de 290°C (curva b) proporciona condições otimizadas de processamento.

O menor valor do pico de torque obtido na curva b) em relação aos outros dois ensaios foi atribuído ao fato de a alimentação da câmara com material ser um processo manual, portanto suscetível a variações.

Outro fato notável é que o torque se estabiliza com três minutos para a curva b), tempo este que se eleva para 6 minutos para a curva a 280°C.

Em seguida, a figura 5.2 mostra um comparativo entre os torques das três curvas.

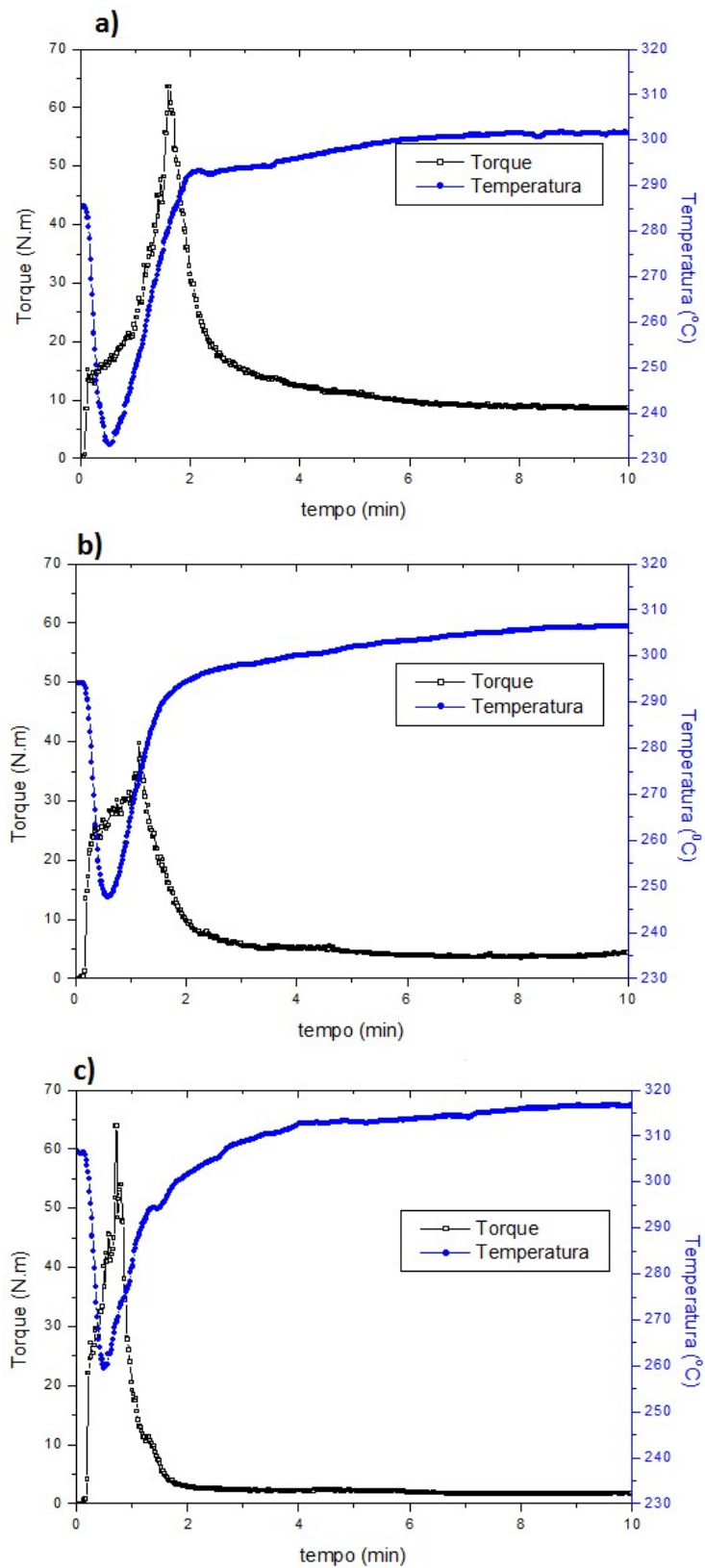


Figura 5.1 - Curvas de reometria de torque da poli(ftalamida) a 280°C (a), 290°C (b) e 300°C (c), com 60 RPM, por 10 minutos.

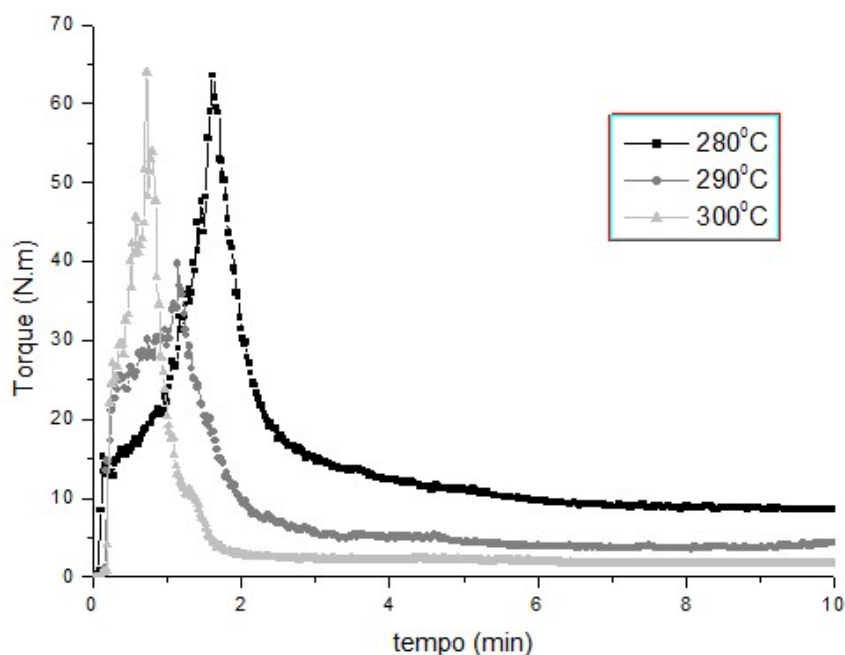


Figura 5.2 - Comparativo das três curvas de torque, em três temperaturas diferentes, da poli(ftalamida).

5.2 Análise dos nanocompósitos

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Um fator crítico no que concerne ao processamento destes nanocompósitos é a estabilidade térmica da carga (carbonato de cálcio), bem como de seu recobrimento superficial (ácido esteárico). A perda de ácido esteárico no processamento pode acarretar maior tendência à formação de aglomerados inorgânicos, o que prejudica as propriedades mecânicas do composto.

A figura 5.3 a seguir mostra a análise termogravimétrica para o $n\text{CaCO}_3$. A primeira perda acentuada de massa (cerca de 3,5%) se refere a volatilização do ácido esteárico, fenômeno que segundo o gráfico tem seu pico a aproximadamente 350°C. Porém, a partir de 300°C já há pequena perda de massa, o que indica certa dificuldade na manutenção do recobrimento superficial durante o processamento.

A segunda grande perda de massa (cerca de 40%) diz respeito ao carbonato de cálcio em si, o que indica sua grande estabilidade térmica até 600°C.

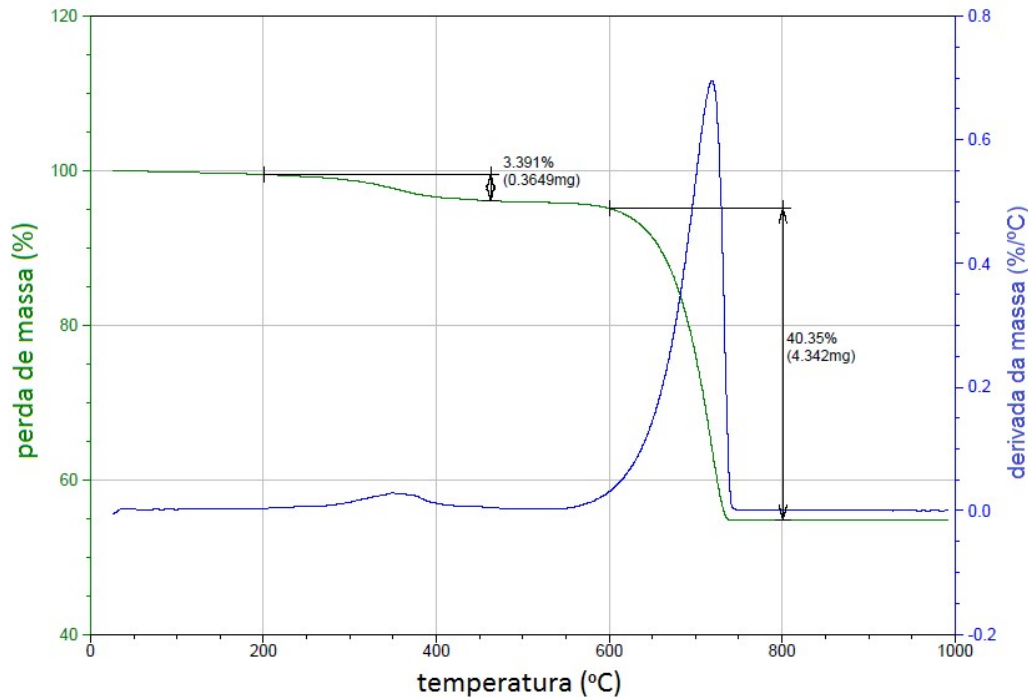


Figura 5.3 - Curva de TGA para o carbonato de cálcio nanoparticulado.

5.2.2 Reometria de Torque

A figura 5.4 a seguir apresenta as curvas de reometria de torque para os nanocompósitos com 2% (a) e 10% (b) de carga, a 290°C e 60 RPM. Pode-se notar que o torque máximo atingido foi maior nos nanocompósitos do que nas curvas anteriores, e que a adição de $n\text{CaCO}_3$ alterou o comportamento final da curva, uma vez que tanto na curva (a) como na curva (b) a estabilização não ocorre como na curva do PPA puro, o que sugere que a presença de anidrido maleico promove maior degradação ao PPA. A temperatura da massa fundida não apresentou divergências em relação ao comportamento obtido sem a carga.

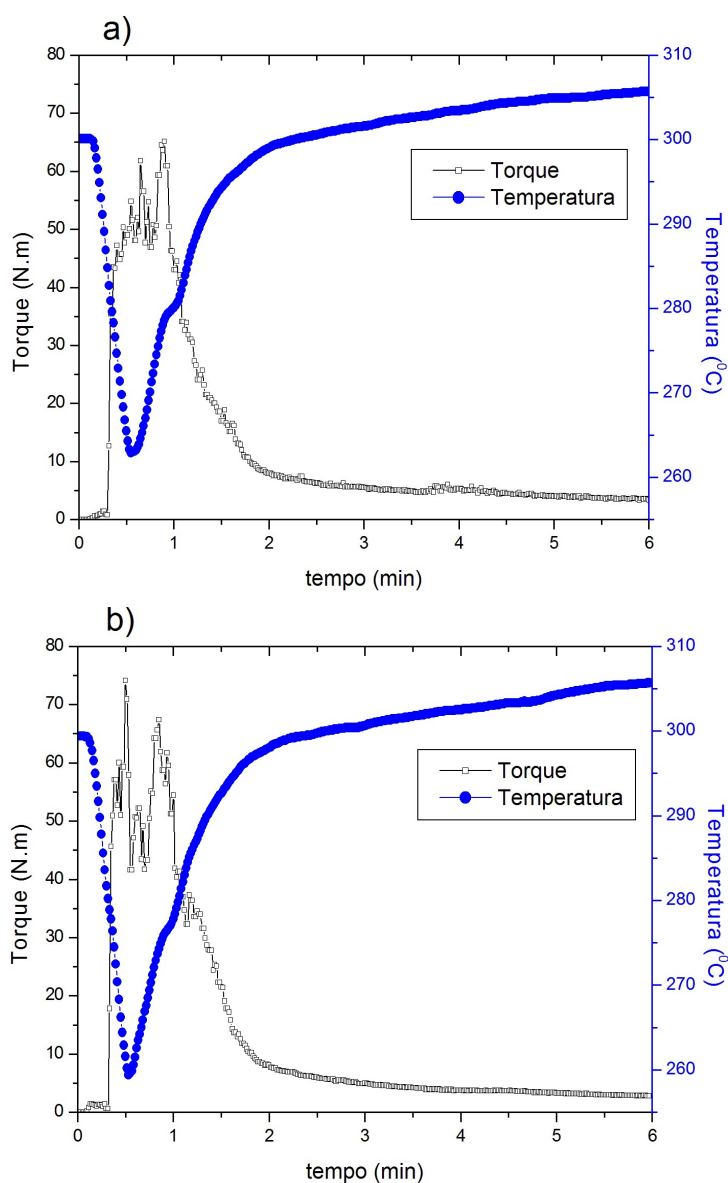


Figura 5.4 - Reometria de torque para o nanocompósitos com 2% (a) e com 10% (b) de nCaCO₃.

5.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A figura 5.5 mostra as curvas de DSC do PPA e dos nanocompósitos durante o aquecimento.

Pode-se notar que a inclusão do carbonato de cálcio não altera significativamente o comportamento das curvas. O pico de fusão apresenta uma alteração brusca na inclinação da curva, o que pode indicar dois picos sobrepostos, ou seja, duas fases cristalinas diferentes. Este comportamento

ocorre no PPA e se mantém presente nos nanocompósitos. Porém, tal hipótese deve ser estudada de maneira mais aprofundada posteriormente. A figura 5.6 abaixo mostra mais detalhadamente a alteração na inclinação da curva.

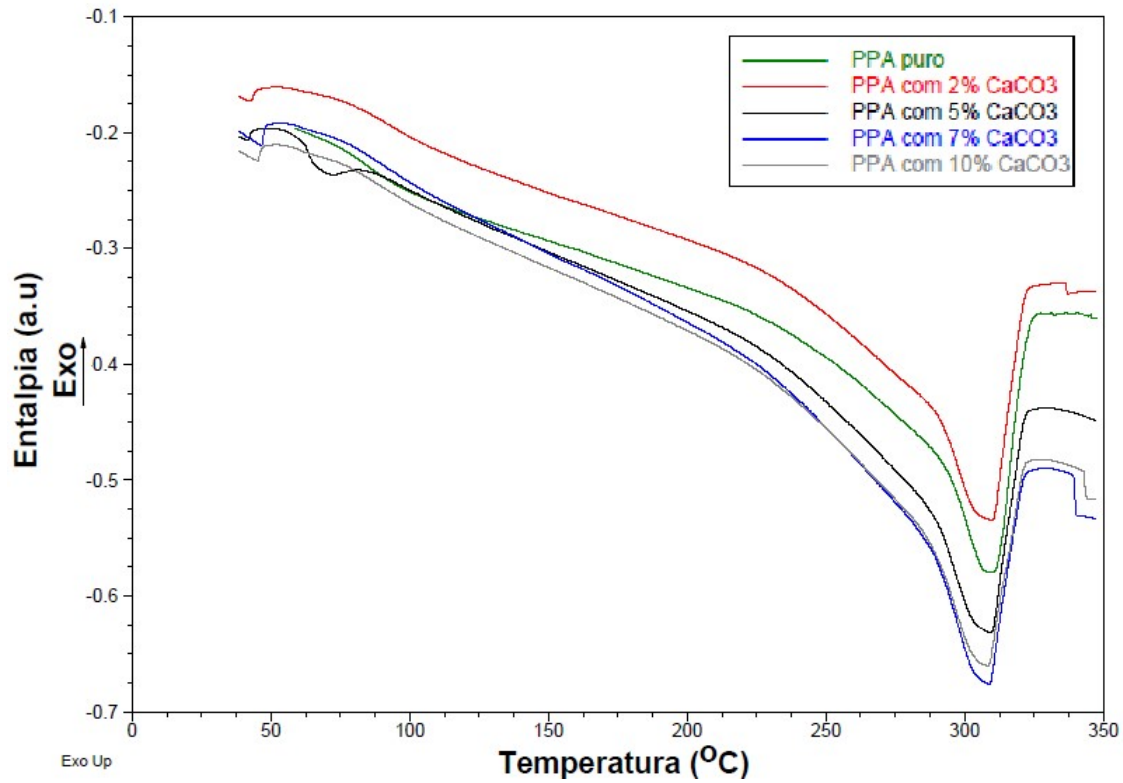


Figura 5.5 - Curvas de DSC do PPA e dos nanocompósitos durante o aquecimento.

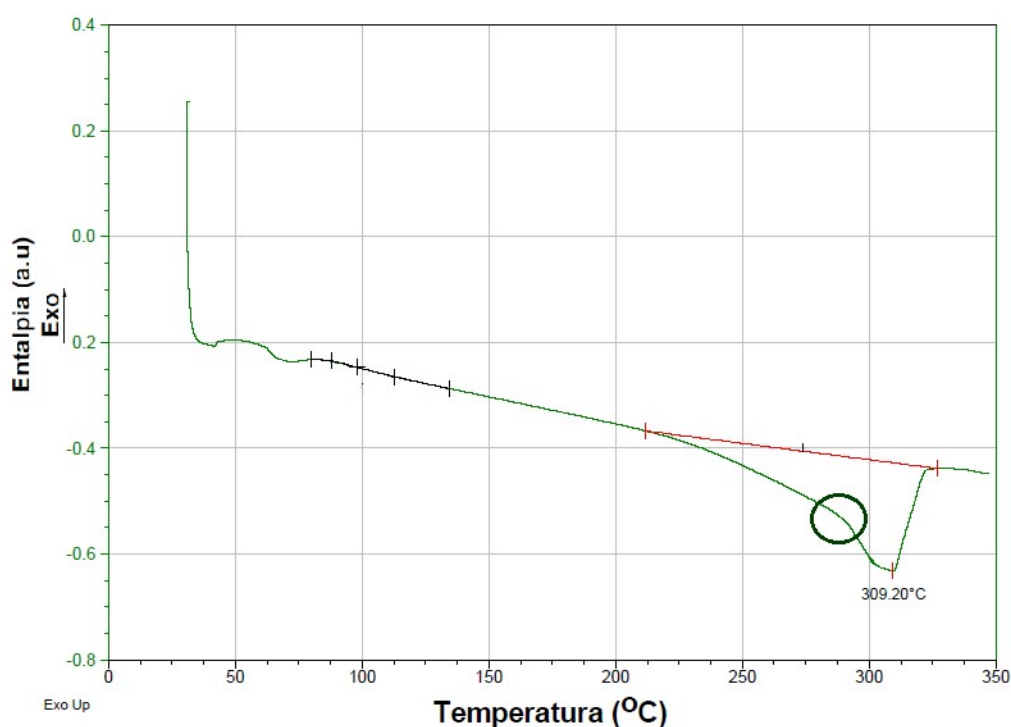


Figura 5.6 - Curva de DSC do PPA com 5% de nCaCO₃, durante o aquecimento. A alteração de inclinação no pico de fusão aparece circulada.

A tabela 5.1 apresenta valores de Temperatura de fusão, Temperatura de transição vítrea, e outras propriedades.

Tabela 5.1 - propriedades térmicas dos nanocompósitos obtidas através da técnica de DSC.

Teor de nCaCO ₃	T _m (°C)	Entalpia de fusão ΔH _f (J/g)	Temperatura de cristalização (°C)	Entalpia de Cristalização ΔH _c (J/g)	T _g (°C)
0%	309	64,80	284	59,13	88
2%	309	54,86	282	63,84	93
5%	309	53,45	282	63,71	98
7%	308	47,81	280	63,93	92
10%	308	46,97	279	68,37	87

Através da tabela nota-se que a presença de nCaCO₃ reduz a temperatura de cristalização, o que sugere que tal carga não atua como agente nucleante, como aconteceu no trabalho de Eiras e colaboradores [27], onde o

mesmo nano - carbonato de cálcio ocasionava aumento da temperatura de cristalização e maior cristalinidade.

O resultado obtido neste trabalho se assemelha mais ao obtido por Wang e colaboradores [23], onde para baixos teores de $n\text{CaCO}_3$ ($\leq 5\%$), numa matriz de Polissulfeto de Fenileno, a temperatura de cristalização é reduzida com a adição de carga. Já para nanocompósitos com 10% de $n\text{CaCO}_3$, o comportamento se inverteu e Wang obteve aumento desta temperatura.

A figura 5.7 abaixo mostra as curvas dos nanocompósitos, durante o resfriamento.

O aumento da entalpia de cristalização com a adição de $n\text{CaCO}_3$ pode ser explicado pela maior dificuldade imposta pelas partículas à formação dos cristais, exigindo assim maior quantidade de energia.

Quanto à entalpia de fusão, nota-se grande redução com a adição da carga, indicando assim redução do grau de cristalinidade. Tal resultado é semelhante ao obtido por Wang [23], com matriz de PPS.

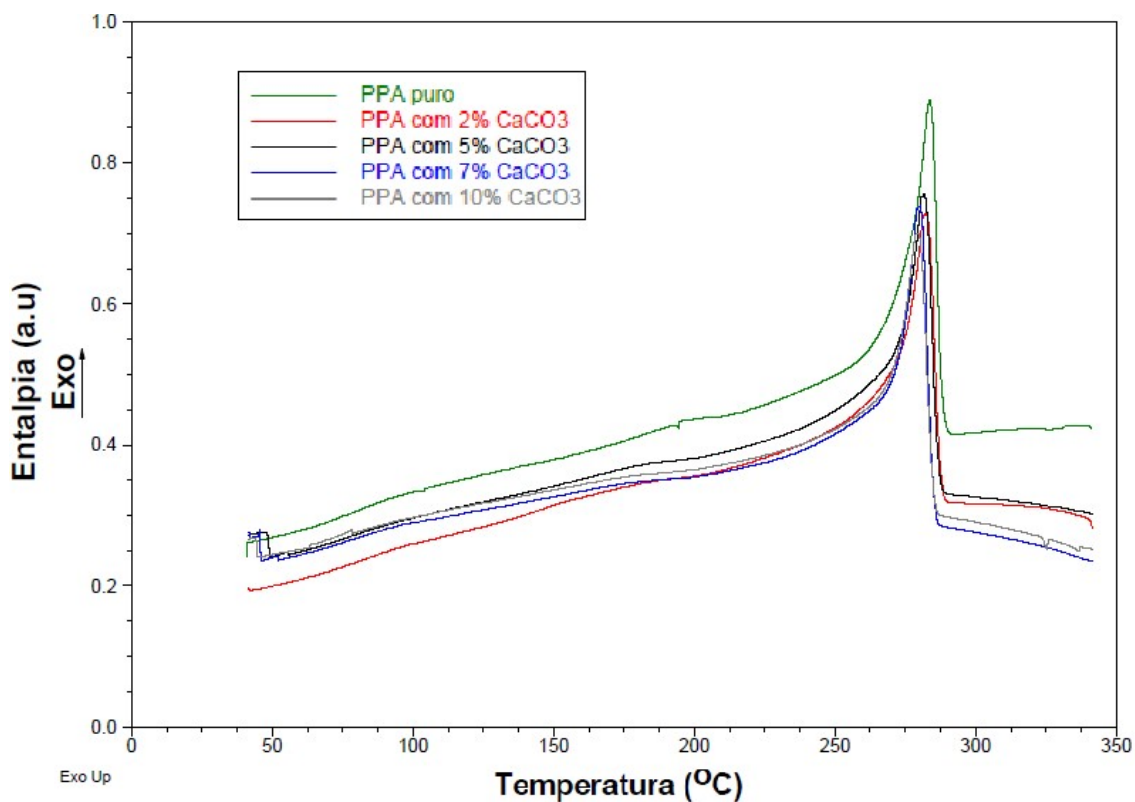


Figura 5.7 - Curvas de DSC do PPA e dos nanocompósitos durante o resfriamento.

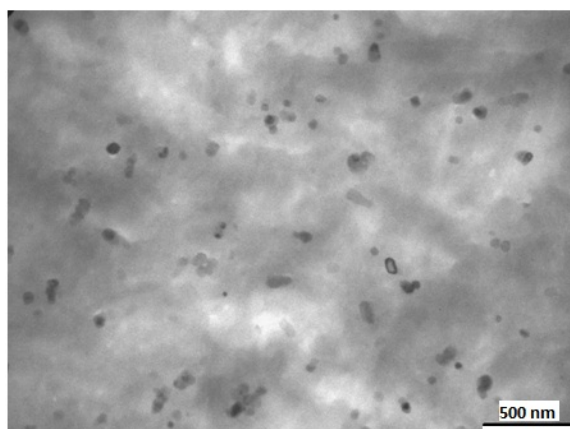
Devido à falta de dados na literatura referentes à poli(ftalamida), uma análise quantitativa do grau de cristalinidade do PPA e de seus nanocompósitos torna-se difícil. A tabela 5.2 a seguir mostra os valores de entalpia de fusão, que se relacionam proporcionalmente ao grau de cristalinidade. Tal redução, do ponto de vista dos objetivos do trabalho, é positiva, pois maior quantidade de fase amorfa contribui para uma maior resistência ao impacto.

Tabela 5.2 - Entalpia de fusão dos nanocompósitos, indicando redução de cristalinidade com a incorporação de nCaCO₃.

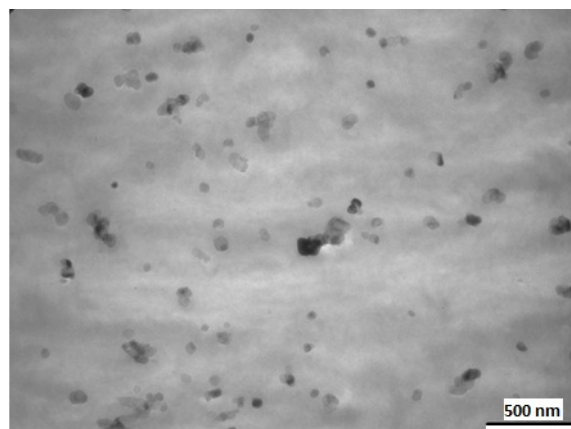
Teor de nCaCO ₃ (%)	Entalpia de fusão ΔH_f (J/g)
0	64,80
2	54,86
5	53,45
7	47,81
10	46,97

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A figura 5.8 mostra as micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos.



a)



b)

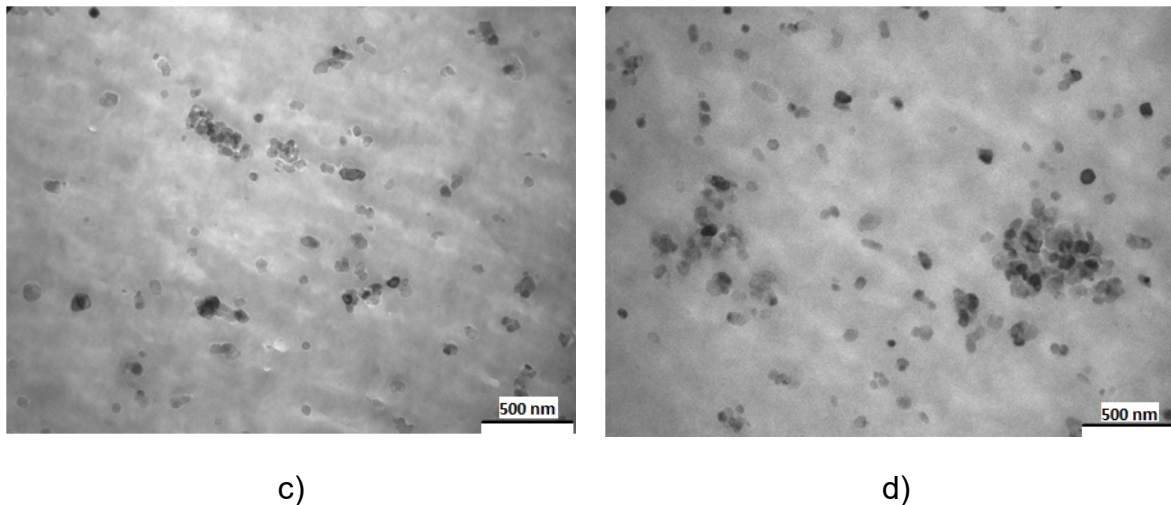


Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MET para os nanocompósitos de PPA com: 2% (a), 5% (b), 7% (c) e 10% (d) de $n\text{CaCO}_3$

Através das imagens pode-se notar que o teor de carga influencia a floculação, visto que as amostras (c) e (d), com maiores quantidades de $n\text{CaCO}_3$, apresentam aglomerados mais evidentes. A maior quantidade de partículas no sistema torna a distância inter-partícula cada vez menor, facilitando assim a formação de aglomerados, a fim de reduzir a energia superficial. Até 5% de $n\text{CaCO}_3$, obteve-se boa dispersão de partículas, resultado semelhante ao obtido por Wang [23].

5.2.5 Propriedades Mecânicas

A tabela 5.3 e figura 5.9 mostram algumas propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração uniaxial, com o PPA e os nanocompósitos.

Tabela 5.3 - propriedades mecânicas dos nanocompósitos, obtidas por ensaio de tração uniaxial.

Teor de $n\text{CaCO}_3$	Módulo Elástico (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Tensão na Ruptura (MPa)
0%	$3,66 \pm 0,05$	$2,2 \pm 0,2$	61 ± 6
2%	$3,70 \pm 0,08$	$2,4 \pm 0,3$	63 ± 5
5%	$3,77 \pm 0,02$	$2,4 \pm 0,2$	66 ± 3
7%	$3,83 \pm 0,03$	$1,7 \pm 0,1$	53 ± 2
10%	$3,96 \pm 0,04$	$1,7 \pm 0,1$	55 ± 3

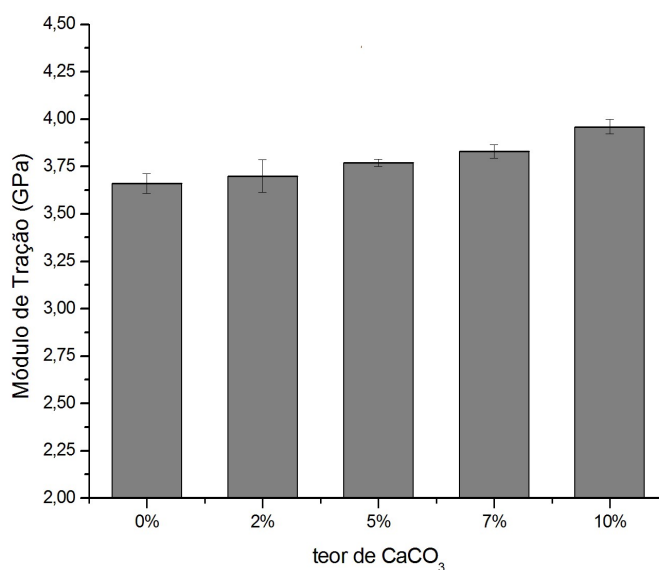


Figura 5.9 - Módulo elástico do PPA e dos nanocompósitos.

Nota-se que a adição da carga inorgânica promove uma tendência de aumento no módulo de elasticidade, chegando a 10% de aumento para o composto com 10% de nCaCO₃. Este aumento é bem menor do que o obtido por Zuiderduin e colaboradores [22], onde, devido ao maior tamanho de partícula (0,7 µm) chegou-se a aumentos de até 100% no módulo.

Foram obtidas maiores deformações na ruptura com a adição de até 5% de nCaCO₃, e para 7 e 10% tal propriedade cai, seguindo o que foi observado nas micrografias. Este fato está relacionado com a maior formação de aglomerados por parte dos compostos com maior concentração de carga, aglomerados estes que atuam como concentradores de tensão, levando a uma ruptura prematura. Apesar dos altos desvios, tais valores de deformação na ruptura sugerem um aumento de tenacidade para os nanocompósitos com 2% e 5% em relação ao PPA puro.

A tensão de ruptura acompanha o aumento de rigidez até 5%, e cai com maiores quantidades de nCaCO₃, pelo mesmo motivo de fratura prematura.

A tabela 5.4 e figura 5.10 mostram os resultados de resistência ao impacto Izod, com entalhe, a temperatura ambiente.

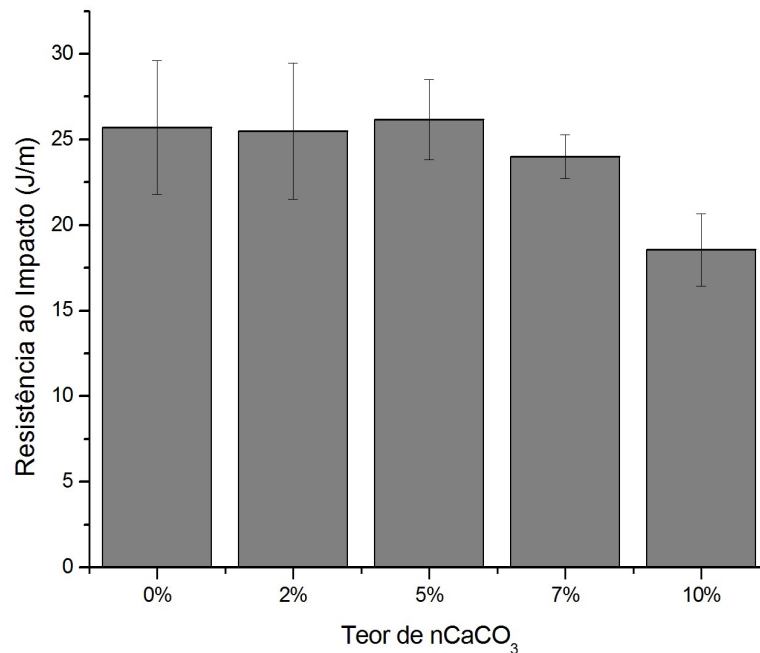


Figura 5.10 - Resistência ao Impacto Izod do PPA e dos nanocompósitos.

Tabela 5.4 - Resistência ao Impacto Izod, com entalhe, dos nanocompósitos.

Teor de nCaCO ₃ (%)	Resistência ao Impacto (J/m)
0	26 ± 4
2	26 ± 4
5	26 ± 2
7	24 ± 1
10	18 ± 2

Através dos valores acima e dos altos desvios, não se pode dizer que houve aumento de resistência ao impacto com a adição da carga nanoparticulada. Tanto o PPA puro quanto os nanocompósitos com 2 e 5% de nCaCO₃ mantiveram seus valores na faixa de 26 J/m, o que indica uma não alteração na propriedade.

Uma possível razão para tal fato é a temperatura crítica de processamento, pois a mesma encontra-se na faixa onde o recobrimento superficial das partículas inicia sua volatilização, causando efeitos deletérios no que concerne a dispersão de partículas.

A partir de 7% de concentração o carbonato de cálcio causou redução na propriedade, pelo mesmo motivo salientado acima: maior tendência à formação de aglomerados, fragilizando o material.

Analisando as propriedades mecânicas como um todo, pode-se dizer que a incorporação de carbonato de cálcio de até 5% trouxe resultados positivos, ainda que não sejam muito expressivos.

5.2.6 Análise Termomecânica - Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A tabela 5.5 e figura 5.11 mostram que os valores de HDT seguem a tendência indicada pelos resultados de módulo de elasticidade. O aumento do teor de $n\text{CaCO}_3$ ocasiona aumento de rigidez, traduzido num aumento de mais de 10% no valor de HDT para o nanocompósito com 10% de $n\text{CaCO}_3$ em relação ao PPA puro. Tal aumento coincide quantitativamente com o obtido pelo mesmo composto no que diz respeito a módulo de elasticidade.

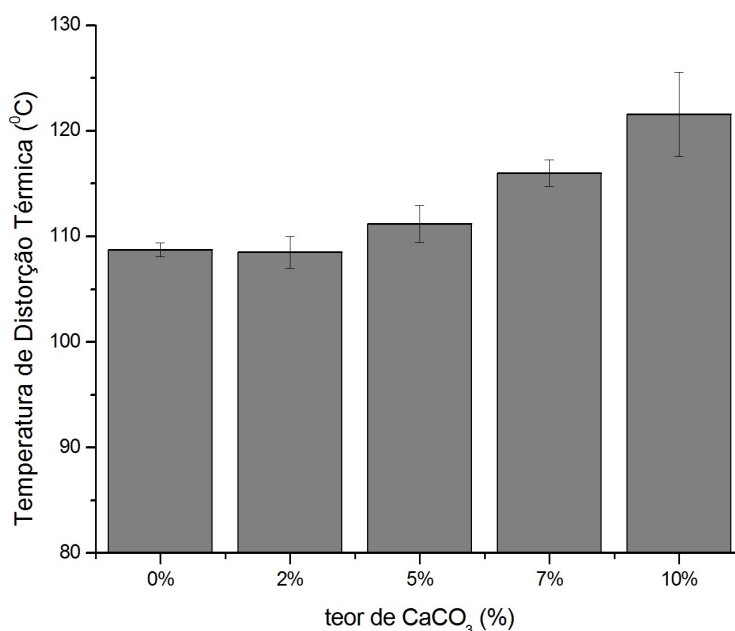


Figura 5.11 - Temperatura de Distorção Térmica do PPA e dos nanocompósitos.

Tabela 5.5 - Temperatura de Distorção Térmica dos nanocompósitos

teor de CaCO ₃ (%)	HDT (°C)
0	108,7 ± 0,5
2	108,5 ± 1,5
5	111,2 ± 1,7
7	116,0 ± 1,2
10	121,6 ± 4,0

5.3 Análise das blendas

5.3.1 Reometria de Torque

Para a tenacificação da poli(ftalamida) com a incorporação de SEBS, é necessário que a blenda PPA/SEBS seja compatível, sendo que tal compatibilidade foi almejada através da utilização de SEBS enxertado com anidrido maleico. O aumento do torque com o tempo de mistura revela elevação de viscosidade, que pode indicar a ocorrência de reações químicas entre os grupos químicos presentes na estrutura dos polímeros constituintes da blenda, reações estas que podem ser de compatibilização.

A figura 5.12 mostra as curvas de reometria de torque das blendas PPA/SEBS E PPA/SEBS-g-MA, com 5% (a) e 30% (b) de borracha, sendo que foram utilizados os dois tipos de SEBS separadamente, ou seja, uma curva sem compatibilizante (com o G 1652 M) e a outra utilizando somente o SEBS enxertado com anidrido maleico (FG 1901 X), ou seja, as blendas desta reometria de torque não estão inseridas na denominação A, B ou C, que foi usada na seqüência do trabalho

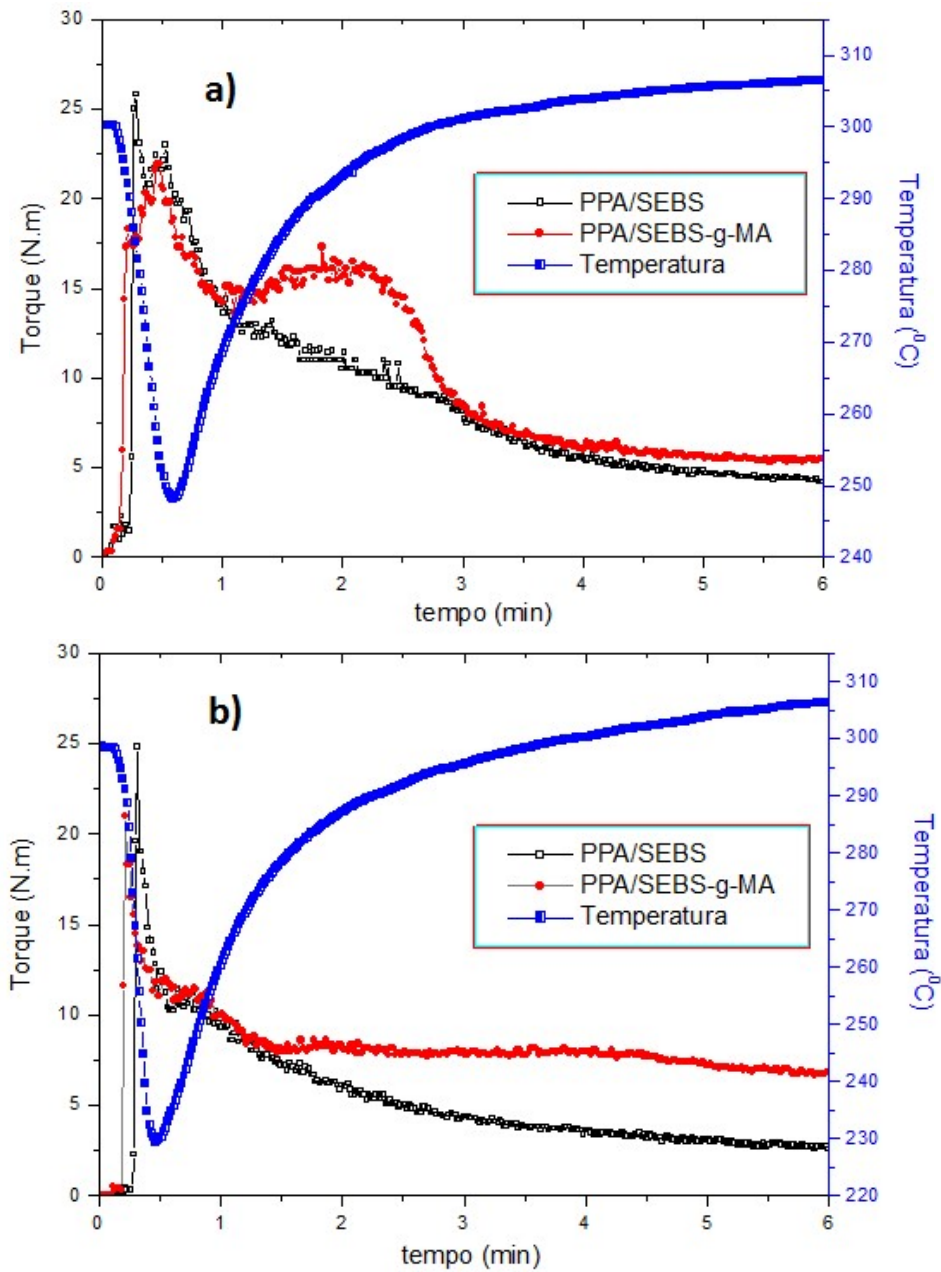


Figura 5.12 - Curvas de Reometria de torque das blendas de Polif(talamida), a 290°C e 60rpm com e sem compatibilizante anidrido maleico - a) 95/5 e b) 70/30.

Ao se comparar as curvas obtidas nas blendas com 5% de borracha, nota-se claramente a presença de um segundo pico com a presença de SEBS-g-MA. O primeiro pico nas duas curvas diz respeito ao processo de fusão, enquanto que somente com o elastômero funcionalizado foi possível um

segundo pico, que indica fortemente a reação de compatibilização entre os grupos terminais da poli(ftalamida) e o anidrido maleico.

Após este segundo pico, o torque volta a cair, estabilizando-se a partir de 3 minutos.

Para as composições com 30% de elastômero, não se observa o pico atribuído a reação na blenda funcionalizada não é visível, porém a compatibilização é indicada através do torque final, pois este valor é aproximadamente duas vezes maior para o sistema com anidrido maleico. A ausência do pico de reação pode ser explicada pelo abaixamento da viscosidade causado pela presença de 30% de elastômero, o que compensa o aumento de viscosidade pela reação. É importante observar que a partir de 1,5 minutos as duas curvas (com e sem compatibilizante) se diferenciam bruscamente, pois é neste ponto que a possível reação se torna relevante. A viscosidade da blenda funcionalizada se mantém alta, estabilizando-se a partir de então.

De maneira geral, pode-se dizer que a presença do compatibilizante altera o comportamento reológico do sistema, aumentando o torque e conseqüentemente a viscosidade da massa, o que indica definitivamente a ocorrência de reação química de compatibilização.

Espera-se que ocorra, portanto, durante o processamento na extrusora, reações de compatibilização (extrusão reativa).

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Quanto aos termogramas de DSC, pode-se dizer que a presença de SEBS não alterou significativamente as curvas, nem de resfriamento, nem de aquecimento. O termoplástico elastomérico SEBS, por ser amorfo e imiscível com O PPA, não afeta a cinética de cristalização do mesmo, bem como os processos de fusão e transição vítrea. Como a T_g da porção rígida do SEBS (blocos de estireno) está em torno de 100 °C, tal propriedade não está visível nas curvas.

A figura 5.13 mostra as curvas de aquecimento das blendas.

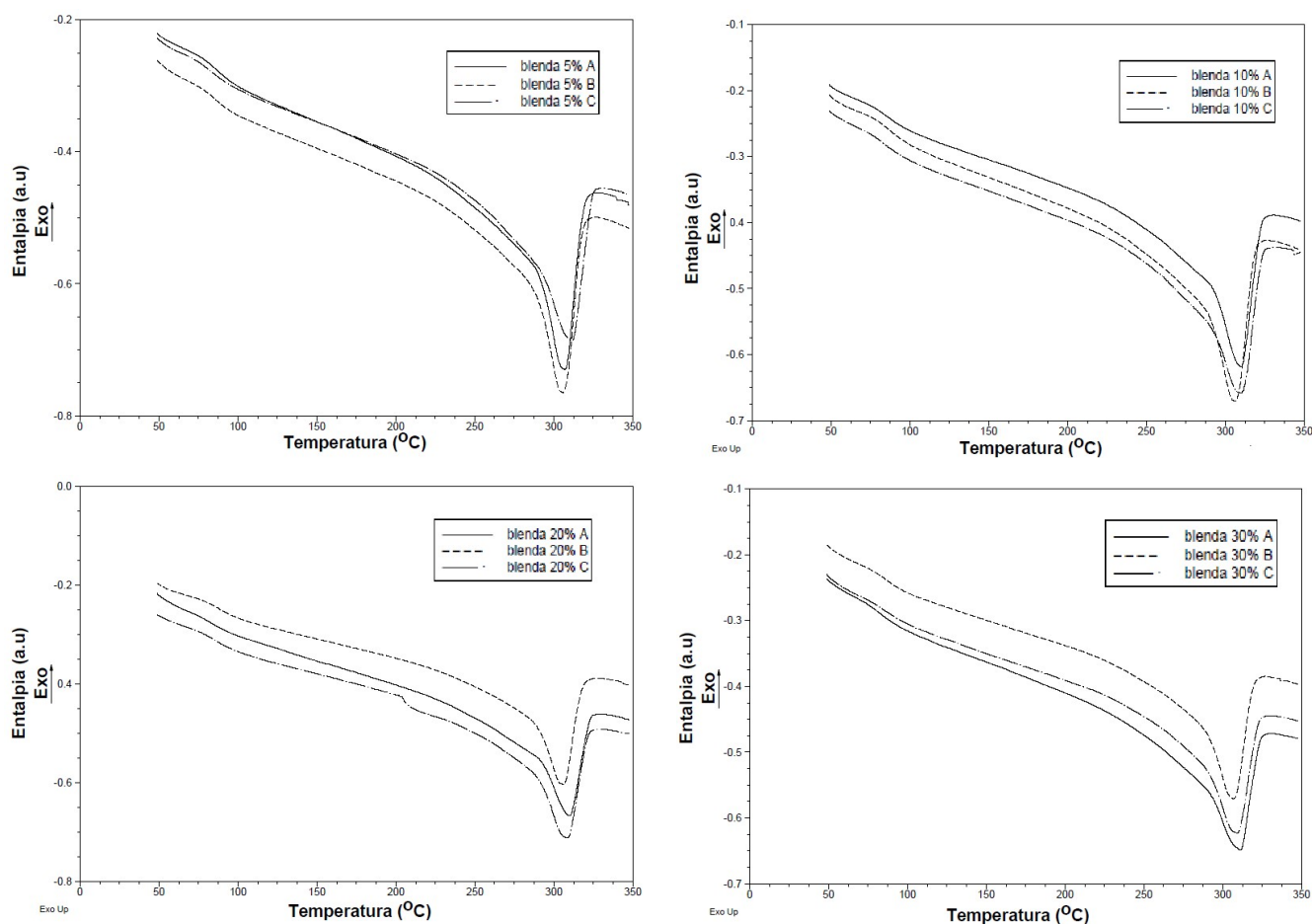


Figura 5.13 - Curvas de DSC das blendas durante o aquecimento.

Pode-se notar que os picos de fusão dos sistemas sem compatibilizantes (5%A, 10%A, 20%A e 30%A) apresentam mudança brusca de inclinação, assim como já havia ocorrido no PPA puro e nos nanocompósitos. Entretanto, com a adição de SEBS-g-MA, tal mudança de inclinação se torna pouco relevante. Ao se comparar as curvas 5%A, 5%B e 5%C, nota-se claramente tal fenômeno..

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras abaixo mostram as micrografias obtidas por MEV para as blendas.

Pelas figuras 5.14, 5.15 e 5.16, percebe-se que a ausência de compatibilizante resulta em uma fraca interface (baixa adesão) entre partículas

e matriz. As partículas de SEBS parecem “descoladas” da matriz, e isto se deve a baixa compatibilidade entre os dois polímeros, dificultando assim o processo de tenacificação.

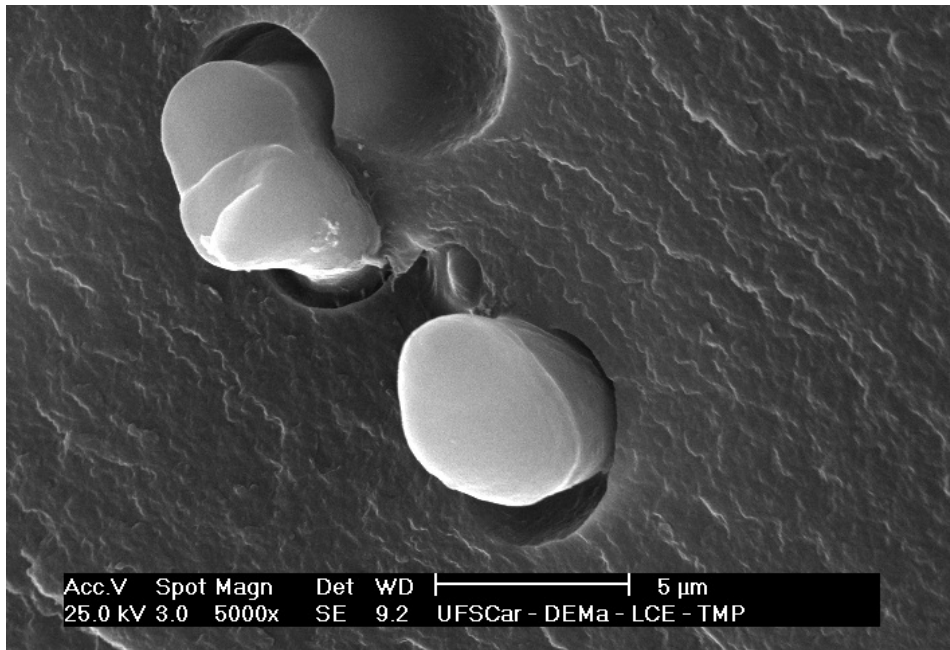


Figura 5.14 - Micrografia de MEV da blenda 5% A, onde pode-se notar a interface pobre entre a matriz e fase borrachosa.

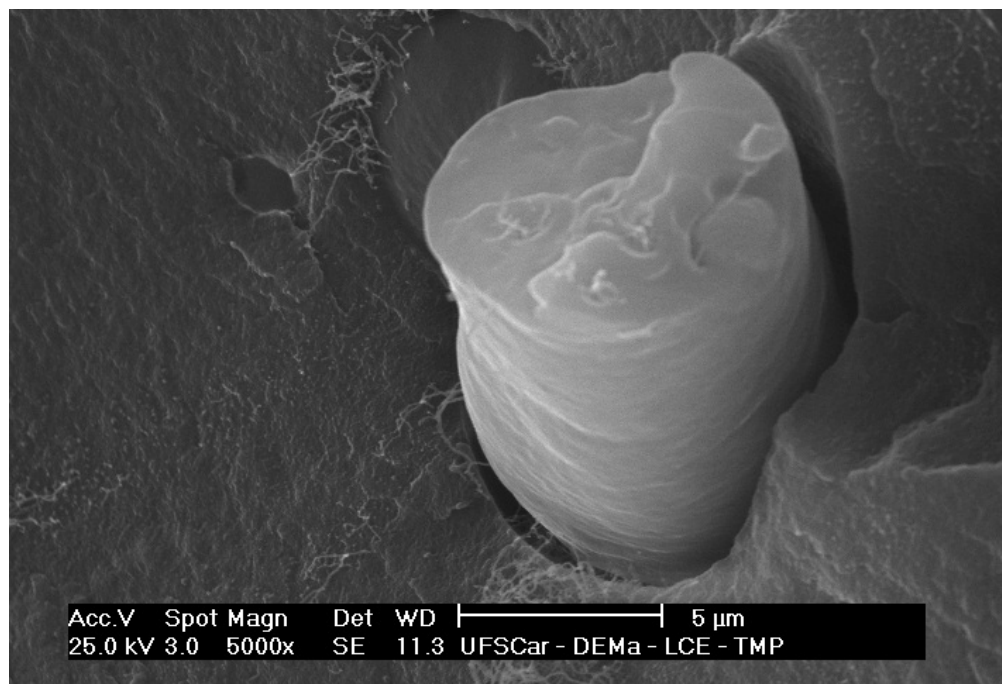


Figura 5.15 - Micrografia de MEV da blenda 10% A, onde pode-se notar a interface pobre entre a matriz e fase borrachosa.

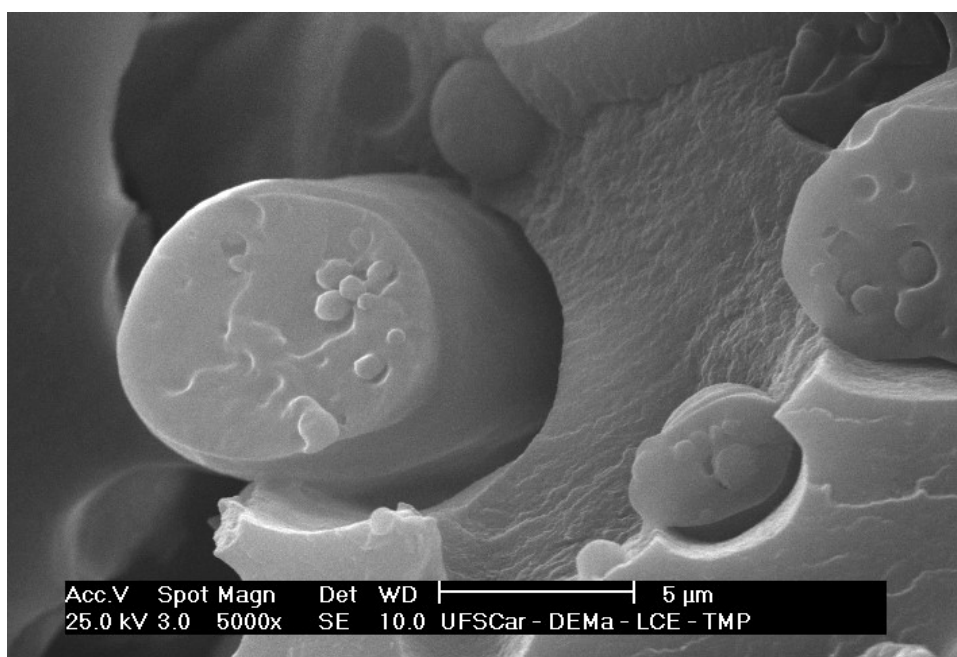


Figura 5.16 - Micrografia de MEV da blenda 30% A, onde pode-se notar a interface pobre entre a matriz e fase borrachosa.

A figura 5.17 abaixo mostra as blendas com 20% de SEBS, e indica que a presença do compatibilizante anidrido maleico diminui o tamanho das

partículas de borracha, o que aumenta a possibilidade de que sejam disparados na matriz os mecanismos de tenacificação da forma desejada. No sistema 5%A, observa-se partículas de tamanhos superiores a 5 μm , enquanto que nos sistemas 5%B e 5%C as partículas estão entre 1 e 4 μm . Também é notável que a interface entre a fase contínua e a fase dispersa se mostre mais coesa com a adição de compatibilizante, fato esse que é confirmado pelo menor contraste entre as fases nos sistemas compatibilizados.

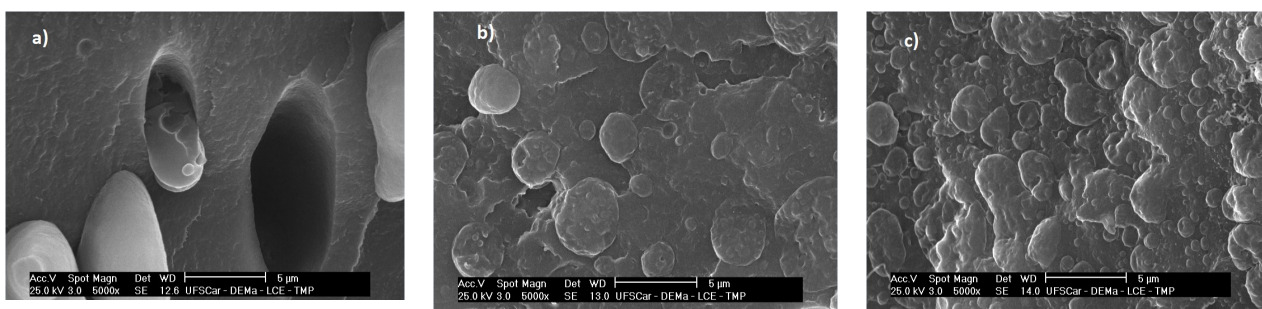


Figura 5.17 - Micrografias de MEV para as blendas 20%A (a), 20%B (b) e 20%C (c).

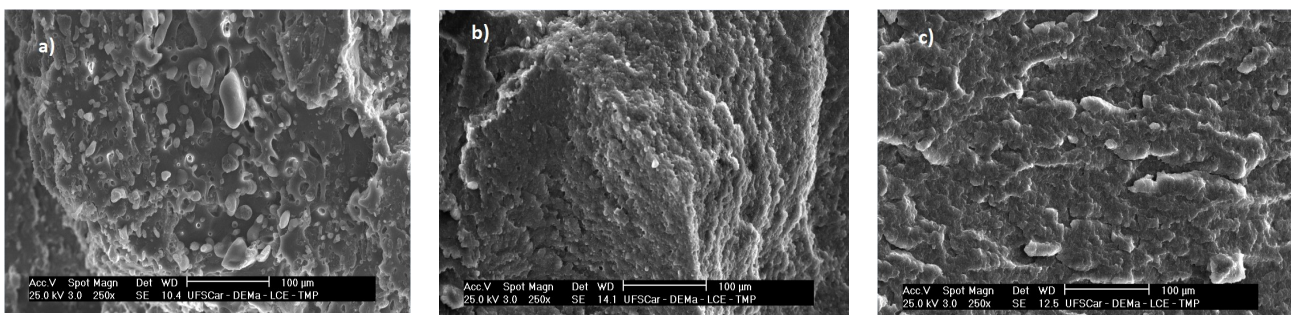


Figura 5.18 - Micrografias de MEV para as blendas 30%A (a), 30%B (b) e 30%C (c).

Já a figura 5.18 mostra as blendas com 30% de SEBS, com uma ampliação menor em relação a figura anterior, e permite observar a diminuição no tamanho médio de partícula.

As figuras 5.19 e 5.20 abaixo, revelam que a morfologia das partículas de SEBS na ausência de compatibilizante é alongada, sugerindo que o processo de cominuição na mistura da blenda foi suprimido, sendo este outro fator que prejudica as propriedades finais do material, pois a morfologia

esférica é mais bem sucedida no disparo e estabelecimento dos mecanismos de tenacificação [6].

A maioria das partículas das micrografias abaixo, apesar do alongamento, aparece esférica na figura, pois como o material foi criofraturado transversalmente ao fluxo de injeção, a direção da maioria das partículas cilíndricas é perpendicular a imagem.

Com a adição do compatibilizante, a morfologia esférica é então obtida.

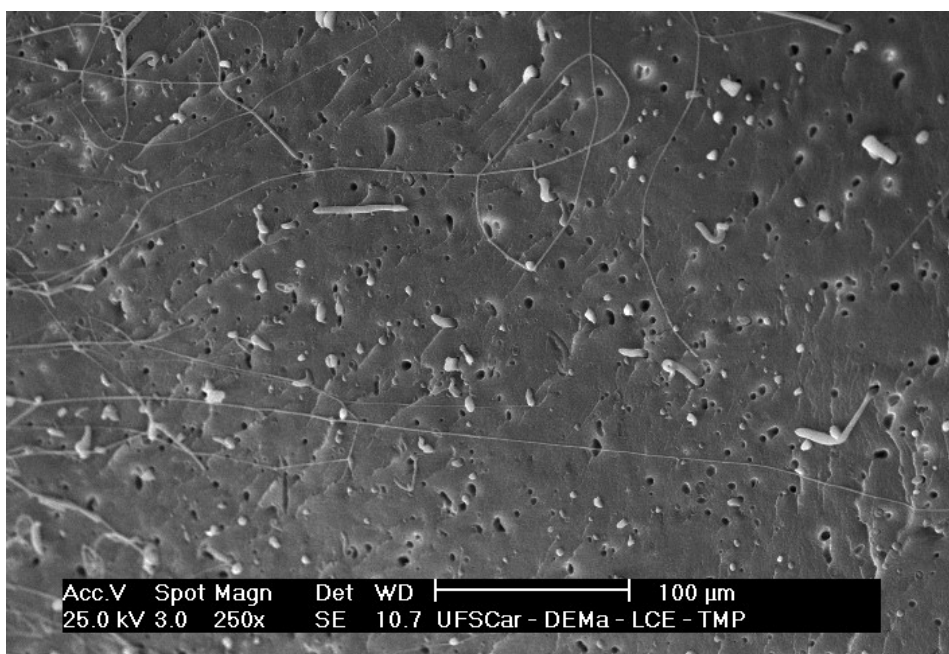


Figura 5.19 - Micrografia de MEV da blenda 5% A, onde pode-se notar a morfologia cilíndrica das partículas de borracha.



Figura 5.20 - Micrografia de MEV da blenda 10% A, onde pode-se notar a morfologia cilíndrica das partículas de borracha.

5.3.4 Propriedades Mecânicas

A tabela 5.6 mostra algumas propriedades mecânicas obtidas por ensaio de tração uniaxial.

Tabela 5.6 - Propriedades mecânicas das blendas, obtidas por ensaio de tração uniaxial.

Composição	Módulo Elástico(GPa)	Deformação na Ruptura (%)
0%	3,66 ± 0,10	2,2 ± 0,4
5% A	3,52 ± 0,16	1,6 ± 0,1
5% B	3,26 ± 0,12	2,6 ± 0,3
5% C	3,41 ± 0,10	2,8 ± 0,4
10% A	3,28 ± 0,10	2,1 ± 0,1
10% B	3,08 ± 0,09	4,2 ± 0,6
10% C	2,96 ± 0,16	2,4 ± 0,3
20% A	2,70 ± 0,05	2,6 ± 0,2
20% B	2,37 ± 0,04	7,5 ± 0,8
20% C	2,12 ± 0,08	5,9 ± 1,4
30% A	2,33 ± 0,09	2,5 ± 0,2
30% B	1,77 ± 0,03	6,6 ± 0,8
30% C	1,62 ± 0,03	15,3 ± 1,2

A adição de compatibilizante aumentou a deformação na ruptura, o que indica maior tenacidade do material. Para as blendas com 10 e 20% de SEBS, a maior adição de anidrido maleico ocasionou redução nesta propriedade, ou seja, as blendas com grande quantidade de compatibilizante tiveram menores deformações do que as com pouca quantidade. Porém, tal fato não deve ser levado em consideração pela pequena diferença de valores e, além disso, para as blendas com 30%, a introdução de maiores quantidades de anidrido maleico (30%C) ocasionou grande aumento na elongação, divergindo dos resultados obtidos para 10 e 20%.

Outro fato relevante é a redução de módulo de elasticidade com o aumento da quantidade de SEBS-g-MA, e a provável razão para isso é o maior índice de fluidez do SEBS-g-MA (FG 1901X) em relação ao SEBS (G 1652 M) puro (ver tabelas 4.2 e 4.3). Como o SEBS funcionalizado é mais flexível (menos rígido), ele contribui para o abaixamento do módulo do material. A

figura 5.21 abaixo enfatiza tal fato, com os módulos de tração das blendas com 20% de fase borrachosa.

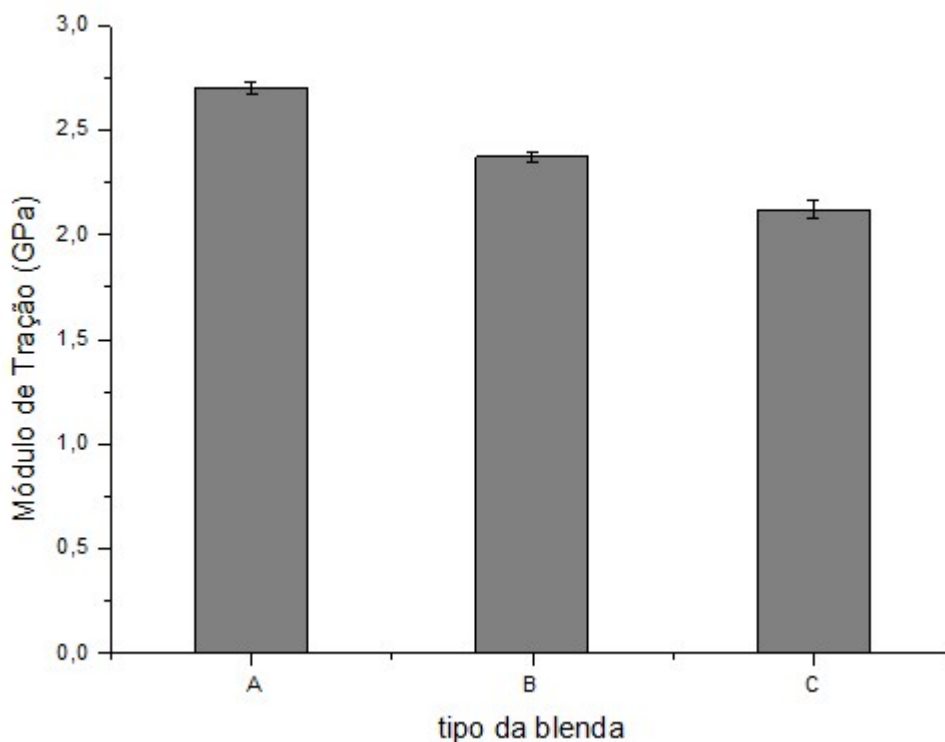


Figura 5.21 - Módulo de Tração das Blendas de PPA, com 20% de fase borrachosa. Os tipos A, B e C indicam respectivamente nenhuma, pouca e grande quantidade de SEBS-g-MA.

No que concerne a propriedades de resistência ao impacto, a tabela 5.7 a seguir apresenta os valores obtidos, em ensaio com entalhe, a temperatura ambiente.

Pode ser observado que a adição de anidrido maleico ao sistema melhora muito tal propriedade, chegando no caso da composição 30%C a valores 10 vezes maiores do que os obtidos para o PPA puro. A incompatibilidade da blenda PPA/SEBS é enfatizada ao se comparar os resultados de resistência ao impacto do PPA puro com, por exemplo, a composição 10%A, onde a adição de 10% de fase borrachosa não aumenta os valores da propriedade. Como o conceito de compatibilidade está diretamente relacionado com as propriedades obtidas pelo material [7], tal comparação de

valores se mostra interessante do ponto de vista tecnológico, pois o sistema 10%A somente traz prejuízos ao desempenho da matriz de poli(ftalamida): enquanto as resistências ao impacto se equivalem, há uma perda de aproximadamente 10% na rigidez e na elongação na ruptura.

Tabela 5.7 - Resistência ao Impacto Izod, com entalhe, das blendas PPA/SEBS.

Composição	Resistência ao Impacto (J/m)
0%	26 ± 8
5% A	22 ± 2
5% B	41 ± 4
5% C	48 ± 8
10% A	25 ± 4
10% B	42 ± 7
10% C	43 ± 5
20% A	32 ± 5
20% B	92 ± 12
20% C	156 ± 21
30% A	50 ± 4
30% B	87 ± 23
30% C	243 ± 37

Já comparando o mesmo PPA puro com o sistema 10%C, percebe-se que a resistência ao impacto aumenta quase 100%, com uma perda de 20% de rigidez. Neste caso, pode-se dizer que a compatibilização causou aumento de tenacidade ao sistema.

Tal sucesso se deve em partes pela escolha do modificador de impacto (SEBS), pois, além de ser termoplástico, não possui dupla ligação no mero (como é o caso do copolímero em bloco estireno-butadieno-estireno, SBS, por exemplo), o que implica em grande resistência térmica, ou seja, é pouco suscetível a degradação nas temperaturas de processamento do PPA.

A figura 5.22 a seguir resume os resultados de resistência ao impacto.

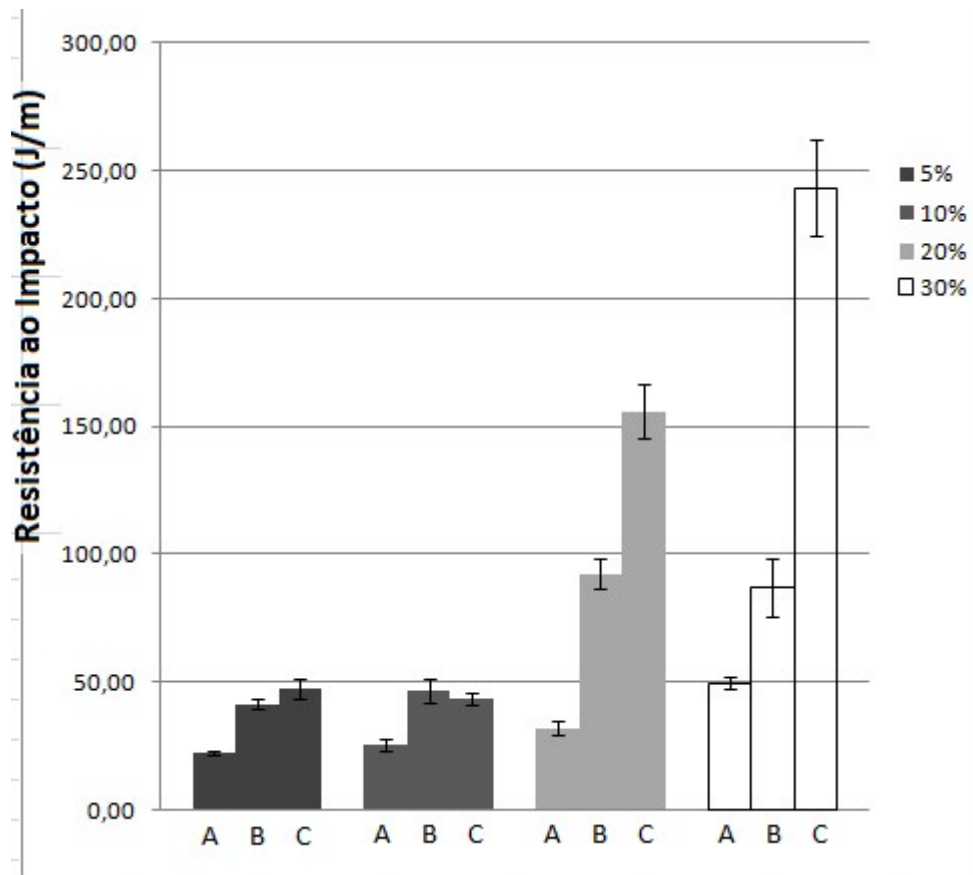


Figura 5.22 - Resistência ao Impacto Izod, com entalhe, das blendas PPA/SEBS. As letras A, B e C no eixo das abscissas indicam o tipo da blenda (quantidade de compatibilizante).

5.3.5 Análise Termomecânica - Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A tabela 5.8 mostra que os valores de HDT seguem a tendência indicada pelos resultados de módulo de elasticidade, onde a inclusão da fase borrachosa causa diminuição na propriedade. Com a presença do SEBS, a temperatura de distorção térmica diminui, seguindo a tendência da diminuição de rigidez.

Os resultados também indicam levemente uma redução na propriedade com a inclusão e aumento do teor de anidrido maleico, assim como havia ocorrido com o módulo de tração. O motivo é similar, ou seja, o maior índice de fluidez do SEBS-g-MA (FG 1901 X) em relação ao SEBS não funcionalizado (G 1652 M).

Tabela 5.8 - Temperatura de Distorção Térmica das blendas PPA/SEBS

Composição	Temperatura de HDT(°C)
0%	108,7 ± 1,3
5% A	105,8 ± 5,8
5% B	100,5 ± 2,3
5% C	98,0 ± 1,6
10% A	97,5 ± 3,8
10% B	100,3 ± 5,0
10% C	98,5 ± 2,8
20% A	102,8 ± 3,4
20% B	93,3 ± 0,7
20% C	92,6 ± 0,5
30% A	94,1 ± 1,3
30% B	88,9 ± 0,2
30% C	90,1 ± 0,7

6 CONCLUSÕES

A incorporação de carbonato de cálcio nanoparticulado na matriz de poli(ftalamida) casou aumento de rigidez e módulo elástico, porém não foi observada alteração significativa na resistência ao impacto.

Tanto para resistência ao impacto quanto para alongamento na ruptura (que poderiam ser indicativos de aumento de tenacidade neste caso), os valores obtidos não sofreram alterações consideráveis, ou seja, não ocorreu nem aumento nem diminuição relevante. A baixa temperatura de volatilização do ácido esteárico (obtida por TGA) sugere que talvez o recobrimento químico das partículas inorgânicas foi parcialmente perdido durante o processamento, ou seja, a chance de formação de aglomerados pode ter se elevado (apesar das relativamente boas dispersões obtidas através das micrografias), culminando com uma maior dificuldade de se obter o mecanismo de tenacificação que era esperado. Porém, os resultados podem ser considerados satisfatórios, visto que não houveram prejuízos nas propriedades de uma forma geral, e outros sistemas de nanocompósitos com a matriz de PPA devem ser estudados. É interessante neste caso que se investigue algum recobrimento químico que tenha maior sustentabilidade térmica que o ácido esteárico, ou seja, que volatilize a mais altas temperaturas.

A redução da temperatura de cristalização com a incorporação da nanocarga indica que neste caso as partículas não atuam como agentes nucleantes, causando uma redução no grau de cristalinidade. Tal fato é positivo quando se busca um aumento na resistência ao impacto, uma vez que a fase amorfa contribui para o aumento desta propriedade. Assim, o nanocarbonato de cálcio possui potencial para se tornar agente tenacificante na matriz de poli(ftalamida).

Os picos de fusão dos nanocompósitos e do PPA puro, aparentemente dois picos sobrepostos, sugerem que existam duas fases cristalinas diferentes.

Já no que diz respeito às blendas de PPA/SEBS, pode-se dizer que os resultados obtidos foram muito satisfatórios, pois o SEBS-g-MA se mostrou um bom agente compatibilizante para o sistema. As reações químicas entre o

anidrido maleico e os grupos finais de cadeia da poli(ftalamida) ficaram evidenciadas pelos resultados de reometria de torque. A blenda com 20% de SEBS tipo C obteve um aumento de 6 vezes na resistência ao impacto em relação ao polímero puro. Para a blenda com 30%, também tipo C, esse aumento foi de 10 vezes. A presença de SEBS-g-MA, que nestes casos tipo C é em grande quantidade, promove uma diminuição no tamanho médio de partículas (fato comprovado pelas micrografias), aprimorando o mecanismo de tenacificação.

Apesar dos bons resultados de tenacificação obtidos, a fase elastomérica causa diminuição de rigidez no material, o que em alguns casos pode comprometer a aplicação da poli(ftalamida). Deve-se, então, considerar a incorporação de uma nanocarga inorgânica (como o nanocarbonato de cálcio), neste sistema, formando um sistema ternário, onde possa se obter melhores balanços de rigidez-tenacidade.

De uma forma geral, considerando o ineditismo do trabalho (as informações obtidas para sistemas com PPA são inéditas), pode-se dizer que o mesmo apresentou uma grande contribuição à comunidade científica, pois trata-se de um material pouco explorado até então.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Entender melhor os mecanismos e cinética de cristalização da poli(ftalamida);
- Investigar uma possível segunda fase cristalina da matriz de PPA;
- Avaliar a utilização de outros recobrimentos químicos para o carbonato de cálcio que possam suportar maiores temperaturas;
- Incorporar o mesmo nanocarbonato de cálcio na matriz de poli(ftalamida), porém sem nenhum recobrimento químico.
- Estudar possíveis variáveis de processamento, como mudanças no perfil de rosca;
- Estudar mais aprofundadamente o tamanho de partícula do modificador de impacto, para averiguar o tamanho superior e inferior para a tenacificação;
- Avaliar e comparar o SEBS-g-MA com outros possíveis agentes compatibilizantes para o sistema PPA/SEBS;
- Fazer um estudo da transição frágil-dúctil das blendas e dos nanocompósitos, realizando ensaios de resistência ao impacto sob diversas temperaturas;
- Preparar sistemas ternários, ou seja, com fase borrachosa e nanopartículas inorgânicas, a fim de se encontrar melhores balanços de rigidez-tenacidade;
- Avaliar morfologia das blendas via MET.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Harada J., Wiebeck H. **Plásticos de Engenharia – Tecnologia e Aplicações**. Brasil: Artliber Editora Ltda, 2005.
- [2] Pini N., Zaniboni C., Busato S., Ermani P. **Perspectives for Reactive Molding of PPA as Matrix for High-performance Composite Materials**. Sage, vol. 19, p. 207-216, 2006.
- [3] Tiong S. C. **Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites**. Materials Science and Engineering R, v. 53, p. 73–197, 2006.
- [4] Solvay – Amodel[®] polyphthalamide Design Guide. version 3.0
- [5] Hage Jr. E., Pessan L.A., **Blendas Poliméricas** – apostila – aperfeiçoamento em tecnologia de polímeros - Módulo 7: Blendas poliméricas,. São Carlos, 2001.
- [6] Paul D. R., Newman S. **Polymer Blends**. New York: Academic Press. vol.1.1978.
- [7] Bassani A., **Tenacificação de polipropileno através da incorporação de copolímero em bloco de estireno/etileno-butileno/estireno (SEBS) e de SEBS funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-g-MA)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 1998.
- [8] A. Lazzeri, Y.S. Thio, R.E. Cohen, J. Appl. Polym. Sci. 91 (2004) 925.
- [9] Callister W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. LTC, Segunda Edição, p. 470.
- [10] Ray S. S., Okamoto M. **Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing**. Prog. Polym. Sci., v. 28, (2003) p. 1539–1641, 2003.
- [11] Gächter R., **Plastics Additives Handbook**. New York: Hanser, p.533, 1990.

- [12] Katz, H. S., Milewiski, J.V. **Handbook of Fillers for Plastics**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
- [13] Ferro, O.A.G, **Anisotropia Mecânica em Moldados por Injeção de Compósitos de Polipropileno com Fibras de Vidro e Carbonato de Cálcio**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2001.
- [14] Rauwendaal, C. **Polymer Extrusion**, Hanser/Gardner Publications, New York, Third Revised Edition, p.458, 1994.
- [15] Bassani A., Pessan L. A., **Toughening of Polypropylene with Styrene/Ethylene-Butylene/Styrene Triblock Copolymer: Effects of Reactive and Nonreactive Compatibilization**. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, p. 1081–1094, 2003.
- [16] Hisamatsu T., Nakano S., Adachi T., Ishikawa M., Iwakura K. **The effect of compatibility on toughness of PPS/SEBS polymer alloy**, Polymer, vol. 41, p. 4803-4809, 2000
- [17] Tang W., Hu X., Tang J., Jin R. **Toughening and Compatibilization of Polyphenylene Sulfide/Nylon 66 Blends with SEBS and Maleic Anhydride Grafted SEBS Triblock Copolymer**. Wiley Interscience, vol.106, p. 2648-2655, 2007.
- [18] Paul D.R., Huang J.J., KeskkulaH.K., **Rubber toughening of an amorphous polyamide by functionalized SEBS copolymers: morphology and Izod impact behavior**. Polymer, v. 45, p.4203-4215, 2004
- [19] Thio Y.S., Argon A.S, Cohen R.E, Weinberg M., **Toughening of Isotactic Polypropylene with CaCO₃ Particles**. Polymer, v. 43, p. 3661-3674, 2002.
- [20] Chan C.M., Wu J., Li J. X., Cheung Y. K., **Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites**, Polymer, vol. 43, p. 2981-2992, 2002.
- [21] Eiras D., **Nanocompósitos de Polipropileno com Nanopartículas de Carbonato de Cálcio**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2009.

- [22] Zuiderduin W. C. J., Huétink J., Gaymans R. J., **Rigid particle toughening of aliphatic polyketone**, Polymer, vol. 47, p. 5880-5887, 2006.
- [23] Wang X., Tong W., Li W., Huang H., Yang J., Li G., **Preparation and properties of nanocomposite of poly(phenylene sulfide)/calcium carbonate**, Polymer Bulletin, vol. 57, p. 953-962, 2006.
- [24] ASTM D 638-01 - "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics", Annual Book of ASTM Standards (2001).
- [25] ASTM D 256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, Annual Book of ASTM Standards (2001).
- [26] ASTM D 648 - 07 Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position, Annual Book of ASTM Standards (2001).
- [27] Eiras D., Pessan L.A, **Influence of calcium carbonate nanoparticles on the crystallization of polypropylene**. Mat. Res. vol.12 no.4, p. 523-527, 2009.
- [28] Desiderá, C., **Blendas de poliamida reciclada e polietileno proveniente da recuperação de embalagens multicamadas**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2007.