

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

LAERTE JOSÉ DE ALMEIDA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE BLENDA DE  
POLIAMIDA 6 / REJEITOS DE IONÔMERO SURLYN®**

São Bernardo do Campo

2019

LAERTE JOSÉ DE ALMEIDA

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E TÉRMICAS DE BLENDA DE  
POLIAMIDA 6 / REJEITOS DE IONÔMERO SURLYN®**

Dissertação de mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica orientado pela Prof. Dra Adriana Martinelli Catelli de Souza.

São Bernardo do Campo

2019

Almeida, Laerte José de.

Propriedades mecânicas e térmicas de blendas de poliamida 6 / rejeitos de ionômero surlyn / Laerte José de Almeida. São Bernardo do Campo, 2019.

106 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza.

1. Ionômero. 2. Surlyn. 3. Poliamida 6. 4. Blenda polimérica. I. Martinelli Catelli de Souza, Adriana, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Aluno:** Laerte José de Almeida

**Matrícula:** 218119-6

**Título do Trabalho:** Propriedades mecânicas e térmicas de blendas de poliamida 6/rejeitos de ionômero surlyn®.

**Área de Concentração:** Materiais e Processos

**Orientador:** Profª Drª Adriana Martinelli Catelli de Souza

**Data da realização da defesa:** 17/05/2019

**ORIGINAL ASSINADA**

**Avaliação da Banca Examinadora:**

---

---

---

---

---

---

---

---

São Bernardo do Campo,        /        /        .

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**

Profª Drª Adriana Martinelli Catelli de Souza

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse

Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Márcio Yee

Ass.: \_\_\_\_\_

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

**VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE  
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA  
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

A minha mãe e irmãos.

Minha esposa, pelo amor e apoio.

Aos meus amigos e professores.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus.

À minha esposa e companheira Keyla por me apoiar para que a concretização deste trabalho fosse possível e pelo carinho aos nossos filhos Caio e Nicolas.

À minha mãe e meus irmãos.

À professora Dra. Adriana Martinelli Catelli de Souza, minha orientadora e pessoa essencial para a realização deste trabalho, bem como, pelo auxílio, dedicação e ensinamento ao longo do curso.

Aos professores Dr. Baltus Cornelius Bonse e Dra. Patrícia Schmid Calvão, pelas análises e colocações pertinentes que muito auxiliaram este projeto.

Aos professores do curso de Mestrado em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos, que participaram diretamente na construção de minha formação.

Aos técnicos e amigos do laboratório de materiais da FEI: Jailson Soares da Gama, Antônio Magalhães Mirom e Caio Duarte Bezerra.

Aos amigos e colegas de pós-graduação, em especial, Rodrigo Sousa, Juliana Watai, Louise Ruiz, Rafael Galdino e Felipe Rodrigues.

Aos meus amigos da FEI: Rafael, Vendelin, Marcos, Carlos, Gabriel, Kauê, Tiago, Fernando, Alejandro, Villela e Rodolfo.

Aos meus eternos amigos de colégio: Marcel, Fábio Siqueira, Anderson, Fábio Leite, Clério, Ricardo, Marcelo, Diego, Ronald e Marcos.

Aos meus amigos Cida, Cleber, Aroldo, Cleiton, Guilherme, Camila, Juliana, Valéria, Ronaldo, Rodrigo, Cátia, Viviane, Carlos Renato e Luciano.

À empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda, pela doação do resíduo de Surlyn® utilizado como objeto de pesquisa deste trabalho.

Aos meus colegas de trabalho na empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda: Elton Tonon, Vandrei Robson Oliveira, Ramon Nascimento, Wagner Rogério Biazotti e Renato Wakimoto.

“É fazendo que se aprende a fazer aquilo que se deve aprender a fazer”

Aristóteles

## RESUMO

Uma das principais aplicações do ionômero Surlyn® é em embalagens de cosméticos, como tampas para frascos de perfumes e potes para cremes de beleza. O Surlyn® possui boa resistência química, é resistente ao risco, possui boa tenacidade e proporciona semelhança estética com o vidro, com a vantagem de ser mais leve. Como os produtos finais possuem um apelo estético, a reutilização da totalidade dos rejeitos do Surlyn®, produzidos no processo de injeção, é comprometida por gerarem pontos pretos e amarelamento ao componente injetado. Sendo o ionômero Surlyn® uma resina de uso muito específico, há pouco interesse comercial entre os recicladores para consumir os rejeitos industriais gerados, resultando em uma preocupação ambiental quanto ao destino desses rejeitos. Uma das alternativas seria o uso dos rejeitos para a obtenção de blendas. Neste sentido estudou-se o efeito da incorporação de rejeitos do Surlyn® em poliamida 6, com composições variando entre 5 a 30% em massa sem adição de compatibilizante, e blendas com concentração em massa de 10 e 20% de Surlyn® compatibilizadas com 2% em massa do copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (Fusabond®). Todas as composições foram preparadas em extrusora dupla rosca corrotacional e os corpos de provas foram obtidos pelo processo de injeção. O comportamento reológico das blendas foi caracterizado por índice de fluidez e a morfologia das blendas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades mecânicas foram caracterizadas por ensaios de tração, impacto e flexão e as propriedades térmicas foram caracterizadas por ensaios de temperatura de deflexão térmica (HDT), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). As blendas apresentaram duas fases distintas e a fase dispersa (Surlyn®) apresentou forma irregular, com tamanhos e distâncias variados. Observou-se um aumento significativo na deformação na ruptura e na resistência ao impacto (RI), enquanto o módulo de elasticidade em tração e flexão, a resistência à tração e à flexão e o índice de fluidez apresentaram um decréscimo significativo, com o aumento da concentração de Surlyn® na blenda. A compatibilização das blendas com Fusabond® mostrou-se mais efetiva nas propriedades de resistência ao impacto. A porcentagem de cristalinidade e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) da PA6 não foram influenciadas pela adição de Surlyn® e compatibilizante nas blendas. Os ensaios de TGA indicaram que a incorporação do ionômero aumentou a estabilidade térmica das blendas.

Palavras-chaves: Ionômero. Surlyn®. Poliamida 6. Blenda polimérica.

## ABSTRACT

One of the main applications of the Surlyn® ionomer is in cosmetic packaging, such as perfume bottle caps and beauty cream bottles. Surlyn® has good chemical resistance, is scratch resistant, has good toughness and provides aesthetic resemblance to glass, with the advantage of being lighter. Because the final products have an aesthetic appeal, the reuse of all Surlyn® waste produced in the injection process is compromised by black spots and yellowing of the injected component. As the Surlyn® ionomer is a very specific resin, there is little commercial interest among recyclers to consume the generated industrial waste, resulting in an environmental concern about the destination of these wastes. One of the alternatives would be the use Surlyn's scrap to obtain blends. In this sense, the effect of the incorporation of Surlyn® waste on polyamide 6 was studied, with compositions ranging from 5 to 30% by weight without addition of compatibilizer, and blends with a 10 and 20% concentration of Surlyn® compatibilized with 2 % of the polyethylene grafted with maleic anhydride copolymer. All compositions were prepared in co-rotated twin screw extruder and the specimens were obtained by injection molding. The melt flow behavior of the blends was evaluated through melting index tests and the morphology was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Mechanical properties were characterized by tensile, impact and flexure tests and the thermal properties were analyzed by heat deflection temperature (HDT), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) tests. The blends presented two distinct phases and the dispersed phase (Surlyn®) presented an irregular shape, with different sizes and distances. It was observed a significant increase in the deformation in the rupture and in the impact strength, whereas the tensile and flexure modulus, the tensile and flexure strength and the melt index showed a significant decrease, with the increase of Surlyn® concentration. The compatibilization of the blends with Fusabond® was shown to be more effective in the properties of impact strength. Both the percent crystallinity and the melting temperature ( $T_m$ ) of PA6 were not influenced by the incorporation of Surlyn® and compatibilizer in the blends. TGA tests indicated that the ionomer incorporation increased the thermal stability of the blends.

Key-words: Ionomer. Surlyn®. Polyamide 6. Polymer Blend.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação esquemática da formação morfológica hierárquica do ionômero.....	24
Figura 2 - Estrutura esquemática do ionômero.....	25
Figura 3 - Modelo EHM de um <i>multiplet</i> exibindo a região de mobilidade reduzida.....	26
Figura 4 - Representação esquemática das morfologias em ionômeros amorfos com diferentes concentrações de íons.....	27
Figura 5 - Curva DCS do Surlyn® PC2000 apresentando dois picos endotérmicos.....	28
Figura 6 - Análise DSC para E/MAA-0,60Zn-0,97BAC. ....	29
Figura 7 - Curvas DSC para E/MAA-0,60Zn-1,21BAC após recozimento em várias temperaturas por 12 horas.....	30
Figura 8 - Modelo para a transição ordem-desordem dos clusters iônicos. ....	31
Figura 9 - Representação esquemática das mudanças estruturais em que ocorrem nos ionômeros de E/MAA no aquecimento. ....	33
Figura 10 - Copolimerização e ionomerização do E/MAA com íons de sódio.....	34
Figura 11 - Exemplos de embalagens de tampas de perfumes que são produzidas com o Surlyn® PC2000.....	36
Figura 12 - Defeitos em tampas de perfumes moldadas por injeção.....	38
Figura 13 - Representação esquemática de moldagem em um molde com 16 cavidades. ....	39
Figura 14 - Fluxo de reaproveitamento dos rejeitos Surlyn® PC2000 durante o processo produtivo.....	41
Figura 15 - Polimerização por ruptura do Anel da poliamida 6. ....	43
Figura 16 - Consumo global de PA6 entre 1990 e 2015. ....	45
Figura 17 - Conformação esquemática para .....	50

Figura 18 - Possível reação entre Surlyn® e PA6. ....	55
Figura 19 - Fluxo utilizado para preparação e caracterização das blendas. ....	57
Figura 20 - Micrografias das superfícies fraturadas da PA6 pura e das blendas contendo 5% e 30% em massa de Surlyn®. ....	68
Figura 21 - Micrografias das superfícies fraturadas das blendas contendo 10% em massa de Surlyn® não compatibilizada e compatibilizada com 2% de Fusabond. ....	69
Figura 22 - Micrografias das superfícies fraturadas das blendas contendo 20% em massa de Surlyn® não compatibilizada e compatibilizada com 2% de Fusabond. ....	70
Figura 23 - Possível reação entre o Surlyn®, o Fusabond® e a PA6. ....	91
Figura 24 - Ampliação na região final das curvas TGA. ....	94
Figura 25 - Curvas do ensaio DTG das blendas estudadas. ....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do Surlyn® PC2000.....	36
Tabela 2 - Propriedades físicas da poliamida 6. ....	44
Tabela 3 - Composições das blendas estudadas .....	58
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para extrusão das blendas .....	59
Tabela 5 - Parâmetros de processo utilizado na injeção dos corpos de prova.....	59
Tabela 6 - Resultados do ensaio de índice de fluidez.....	65
Tabela 7 - Análise ANOVA dos valores de índice de fluidez para as composições não compatibilizadas e 5% e 10% Surlyn®. ....	67
Tabela 8 - Análise ANOVA dos valores de índice de fluidez para as composições compatibilizadas com Fusabond®.....	67
Tabela 9 - Resultados do ensaio mecânico de tração .....	71
Tabela 10 - Análise ANOVA dos valores de resistência à tração .....	74
Tabela 11 - Análise ANOVA dos valores do módulo elástico em tração para as blendas não compatibilizadas e compatibilizadas. ....	76
Tabela 12 - Análise ANOVA dos valores do alongamento na ruptura para as blendas não compatibilizadas e blendas compatibilizadas. ....	77
Tabela 13 - Resultados do ensaio mecânico de flexão .....	78
Tabela 14- Análise ANOVA dos valores de resistência à flexão.....	79
Tabela 15 - Análise ANOVA dos valores de resistência à flexão para as blendas 10% e 20% Surlyn® não compatibilizadas e compatibilizadas.....	80
Tabela 16 - Análise ANOVA dos valores de módulo de flexão. ....	82

Tabela 17 - Análise ANOVA dos valores de módulo de flexão para as blendas 10% e 20% Surlyn® não compatibilizadas e compatibilizadas.....	82
Tabela 18 - Resultados do ensaio resistência ao impacto.....	83
Tabela 19 - Análise ANOVA dos valores de resistência ao impacto para as blendas comparado com PA6 puro. ....	84
Tabela 20 - Análise ANOVA dos valores de resistência ao impacto para as blendas 10% e 20% Surlyn® não compatibilizadas e compatibilizadas.....	84
Tabela 21 - Média das massas dos corpos de prova seco e pós hidratação e % de água absorvida.....	85
Tabela 22 - Análise ANOVA dos valores de resistência ao impacto para as blendas antes e após o processo de hidratação.....	86
Tabela 23 - Resultados do ensaio HDT .....	87
Tabela 24 - Análise ANOVA dos valores de HDT .....	88
Tabela 25 - Análise ANOVA dos valores de HDT para as blendas compatibilizadas.....	89
Tabela 26 - Resultado DSC para as blendas estudadas .....	92
Tabela 27 - Resultado DSC no pico em 90°C para as blendas estudadas. ....	92
Tabela 28 - Resultados numéricos das curvas de TGA e DTG. ....	96

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Valores do índice de fluidez do Surlyn® PC2000 em relação à temperatura de ensaio (ASTM D1238 com 2,16 kg).....	37
Gráfico 2 - Índice de fluidez dos materiais estudados.....	66
Gráfico 3 - Resultados de resistência à tração dos materiais estudados.....	73
Gráfico 4 - Resultados do módulo elástico em tração dos materiais estudados.....	75
Gráfico 5 - Resultados de alongamento na ruptura dos materiais estudados.....	77
Gráfico 6 - Resistência à flexão dos materiais estudados.....	79
Gráfico 7 - Módulo elástico em flexão dos materiais estudados.....	81
Gráfico 8 - Resultados de resistência ao impacto dos materiais estudados.....	83
Gráfico 9 - Valores médios de tenacidade das dos materiais estudados.....	78
Gráfico 10 - Comparativo da resistência ao impacto antes e após hidratação.....	86
Gráfico 11 - HDT dos materiais estudados.....	88
Gráfico 12 - Curvas de DSC dos materiais estudados.....	90
Gráfico 13 - Curvas de variação de massa em função da temperatura obtidas nos ensaios de termogravimetria (TGA).....	93

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
HDT	Temperatura de deflexão ao calor
$\Delta G_m$	Energia livre de mistura
$\Delta S_m$	Entropia da mistura
$\Delta H_m$	Entalpia da mistura
$\Delta H_{mPA6}$	Entalpia de fusão do PA6
$\Delta H_{m^\circ}$	Entalpia de fusão da amostra PA6 100% cristalina
IF	Índice de fluidez
COOH	Ácido carboxílico
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
H	Hidrogênio
C	Carbono
PE	Polietileno
$T_c$	Temperatura de cristalização
TGA	Análise termogravimétrica
$X_c$	Grau de cristalinidade
SU	Surlyn®
E/MAA	Etileno-ácido metacrílico
PC 2000	<i>Packaging Cosmectic 2000</i>
$T_m$	Temperatura de fusão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
PP	Polipropileno
ABS	Estireno acrilonitrila butadieno
EPDM	Copolímero etileno-propileno-dieno
MA	Anidrido maleico
EVA	Copolímero etileno acetato de vinila

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SAN	Estireno acrilonitrila
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PA6	Poliamida 6
PA66	Poliamida 66
BAC	Bis(aminimetil) ciclohexano
MAA	Ácido metacrílico
Na	Sódio
$T_i$	Temperatura de transição nos <i>clusters</i> iônico
SAXS	Espalhamento de raios X a baixos ângulo
WAXS	Espalhamento de raios X a grandes ângulos
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
T	Temperatura em Kelvin
TGA	Análise termogravimétrica
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMTA	Análise térmica dinâmico-mecânica
MO	Microscopia ótica
AFM	Microscópio de força atômica
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PPO	Polióxido de fenileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVA	Poli(acetato de vinila)

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	19
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	22
2.1	<b>IONÔMEROS</b> .....	22
2.1.2	<b>Modelo morfológico de cluster e multiplets</b> .....	23
2.1.3	<b>Modelo EHM</b> .....	25
2.1.3.1	<i>Modelo das transições térmicas dos clusters iônicos em ionômeros</i> .....	28
2.1.3.4	<i>Modelo morfológico dos ionômeros de E/MAA</i> .....	32
2.2	<b>SURLYN®, IONÔMERO DE POLI (ETILENO-ÁCIDO METACRÍLICO)</b> .....	33
2.2.1	<b>Surlyn® PC2000</b> .....	35
2.2.2	<b>Geração de resíduos do ionômero Surlyn® PC2000</b> .....	38
2.2.3	<b>Reaproveitamento dos resíduos do ionômero Surlyn® PC2000</b> .....	40
2.3	<b>POLIAMIDA</b> .....	41
2.3.1	<b>Poliamida 6</b> .....	43
2.4	<b>BLENDAS POLIMÉRICAS</b> .....	46
2.4.1	<b>Processo de obtenção de blendas</b> .....	46
2.4.2	<b>Sistemas miscíveis e imiscíveis</b> .....	47
2.4.3	<b>Agentes compatibilizantes</b> .....	49
2.4.4	<b>Caracterização da miscibilidade de misturas físicas</b> .....	50
2.5	<b>BLENDAS COM POLIAMIDA 6</b> .....	51
2.6	<b>BLENDAS DE IONÔMEROS COM POLIAMIDAS</b> .....	52
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	56
3.1	<b>MATERIAIS</b> .....	56

3.2	MÉTODOS.....	56
3.2.1	<b>Preparação das blendas</b> .....	56
3.2.2	<b>Secagem dos materiais</b> .....	58
3.2.3	<b>Extrusão dos materiais</b> .....	58
3.2.4	<b>Injeção dos corpos de prova</b> .....	59
3.3	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDAIS .....	60
3.3.1	<b>Índice de fluidez</b> .....	60
3.3.2	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	60
3.3.3	<b>Ensaio mecânicos</b> .....	60
3.3.3.1	<i>Ensaio de tração</i> .....	61
3.3.3.2	<i>Ensaio de flexão</i> .....	61
3.3.3.3	<i>Ensaio de impacto</i> .....	61
3.3.4	<b>Ensaio Térmicos</b> .....	62
3.3.4.1	<i>Temperatura de deflexão térmica (HDT)</i> .....	62
3.3.4.2	<i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i> .....	63
3.3.4.3	<i>Termogravimetria (TGA)</i> .....	63
3.3.5	<b>Análise de variância – ANOVA</b> .....	63
4.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	65
4.1	<b>ÍNDICE DE FLUIDEZ</b> .....	65
4.2	<b>MORFOLOGIA</b> .....	67
4.3	<b>PROPRIEDADES MECÂNICAS</b> .....	71
4.3.1	<b>Ensaio de tração</b> .....	71
4.3.2	<b>Módulo elástico em tração</b> .....	74
4.3.3	<b>Alongamento na ruptura</b> .....	76
4.3.4	<b>Resistência à flexão</b> .....	78

4.3.5	<b>Módulo elástico em flexão</b> .....	81
4.3.6	<b>Ensaio de impacto</b> .....	82
4.3.6.1	<b><i>Impacto pós hidratação</i></b> .....	85
4.4	<b>PROPRIEDADES TÉRMICAS</b> .....	87
4.4.1	<b>Temperatura de deflexão térmica (HDT)</b> .....	87
4.4.2	<b>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</b> .....	89
4.4.3	<b>Termogravimetria (TGA)</b> .....	93
5	<b>CONCLUSÕES</b> .....	97
6	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	99
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	100

## 1 INTRODUÇÃO

O Surlyn® PC2000 (*Packaging Cosmetic 2000*) é o nome comercial de um ionômero da DuPont® constituído de um copolímero de etileno / ácido metacrílico (E/MAA), no qual os grupos ácidos MAA foram parcialmente neutralizados com íons de sódio. Devido ao seu apelo estético e funcional, tem sido a opção dos gigantes do mercado de cosméticos para tampas e frascos de seus perfumes por proporcionar semelhança estética com o vidro e excelente transparência, com a vantagem de ser mais leve, resistente a arranhões e à queda. Além de ser utilizado para embalagens, ele também é empregado como revestimento de bolas de golfe, botas de esqui e até mesmo na forma de laminados para pranchas de *snowboarding* devido a sua alta tenacidade em baixas temperaturas (DUPONT, 2004).

O processo de moldagem utilizado na produção de tampas de perfumes e potes rígidos em Surlyn® (SU) é o de injeção. O ionômero Surlyn® PC2000 pode ser processado em injetora do tipo universal, não necessitando nenhuma característica especial para o equipamento. Os parâmetros de processo para moldagem do Surlyn® são semelhantes aos utilizados na moldagem do polietileno de baixa densidade (PEBD) (DUPONT, 2007).

O consumo médio mensal em 2019 de Surlyn® para a produção de embalagens de cosméticos é de 50 toneladas na empresa Albea®, sendo as principais embalagens tampas de perfumes e potes para cremes. Os rejeitos gerados ficam em torno de 0,9 toneladas (1,8%), mesmo com a utilização dos canais e produtos rejeitados pós injeção. Até o ano de 2016 o rejeito mensal gerado era de aproximadamente 3 toneladas, mas com investimentos realizados para se utilizar o máximo de rejeitos possível de Surlyn®, no período de dois anos chegou-se ao patamar de 1,8%. As melhorias foram focadas nos processos de moagem, separação de pó fino (partículas menores que 1,5 mm) do material moído e sistemas de resfriamento da peça após a extração do molde.

Mesmo com todo o investimento e trabalhos contínuos em melhorias de processos realizados na Albéa do Brasil Embalagens Ltda, ainda não é possível absorver todo o material reciclado no processo, devido ao grande volume de material gerado com a moagem de canais. Em alguns casos, o canal de injeção representa 70% da massa injetada em um ciclo de moldagem, e a reutilização média de material reciclado no processo de produção é de 30%. Dessa forma a quantidade de material reciclado gerada é maior que o volume consumido no processo, pois utilizado uma quantia superior a 30% em massa, o produto final apresenta um tom amarelado, ao invés de um produto totalmente transparente. Recicladores de plásticos que compram os rejeitos de outros materiais, como por exemplo, PE, ABS, PP, SAN, entre outros,

não compram os rejeitos de Surlyn® devido ao uso específico do ionômero e por não encontrarem uma aplicação para este insumo.

O custo do Surlyn® PC2000 é de R\$ 22,30/kg, sendo um valor elevado comparado ao PP H503, produzido pela empresa Braskem® que custa R\$ 7,04/kg (base janeiro/2019).

Diante desse cenário, o destino para os rejeitos de Surlyn® é de uma preocupação ambiental e também financeira para a empresa transformadora, pois devido à dificuldade de encontrar empresas que absorvam os volumes dos rejeitos gerados, esses acabam por ser vendido a baixo custo (aproximadamente R\$ 0,50/kg – outubro 2018) ou sendo descartados como rejeitos plásticos e destinados em aterros. Uma das alternativas para o uso dos rejeitos do ionômero Surlyn® é a utilização no desenvolvimento de blendas poliméricas. As blendas poliméricas constituem uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único material. A obtenção destas blendas gera interesse econômico, pois podem alterar as propriedades dos polímeros de acordo com as necessidades de uso. São comumente aplicadas quando é necessário gerar propriedades mecânicas ou químicas, além de melhorar a processabilidade de polímeros de alto desempenho, com custos menores do que os de alterar o processo de polimerização, realizar reações químicas adicionais ou sintetizar um novo polímero (ARAÚJO; HAGE; CARVALHO, 2004).

As poliamidas estão no mercado há 80 anos. Enquanto a estabilidade é observada no segmento de produção de fibras de poliamida clássicas, muita atenção é dada ao crescimento dinâmico no setor de resinas de poliamida. Mudanças impressionantes tanto na qualidade quanto na quantidade estão ocorrendo no consumo de resinas de poliamida (PA) em muitas ramificações do setor: indústria automobilística, eletrodomésticos e eletrônicos, engenharia civil, embalagem e muitas outras. Entre os plásticos de engenharia a PA representa 30% do montante consumido.

Entre 1990 e 2015 o consumo global de poliamida 6 (PA6) se elevou em 78%, impulsionado principalmente pela China (WESOLOWSKI; PLACHTA, 2016).

Estudos que foram realizados utilizando ionômeros como agente compatibilizante em blendas contendo poliamida 6 (PA6) indicaram haver uma certa interação entre ambos os polímeros (WILLIS; FAVIS, 1988) e (CHOUDHURY; MUKHERJEE; ADHIKARI, 2006). Com base nesses trabalhos, verificou-se que poucos estudos avaliaram as propriedades de blendas de poliamida 6 e ionômero Surlyn®, sendo assim uma boa alternativa para a utilização de rejeitos de Surlyn®.

## **OBJETIVOS**

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento mecânico, térmico e morfológico de blendas de poliamida 6 e rejeitos de ionômero Surlyn® em concentrações de 5, 10 , 20 e 30% em massa de Surlyn® sem adição de compatibilizante, e blendas com concentração em massa de 10 e 20% de Surlyn® compatibilizadas com 2% em massa do copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico (MA).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão reportados conceitos importantes acerca dos polímeros envolvidos neste trabalho, sua estrutura, propriedades e aplicações.

### 2.1 IONÔMEROS

Ionômero é um termo genérico utilizado para incluir polímeros que possuem grupos funcionais iônicos pendentes à cadeia principal, os quais tendem a formar agregados iônicos na matriz polimérica, exibindo uma morfologia que consiste de domínios iônicos que restringem a mobilidade de regiões adjacentes a eles, o que resulta em comportamento semelhante ao de elastômeros (REES; WILMINGTON, 1966) (POULAKIS; PAPASPYRIDES, 2000). Os domínios ricos em íons atuam como pontos de reticulação (EISENBERG; RINAUDO, 1990). Estes pontos de reticulação podem ser debilitados com o aumento da temperatura. Com menores forças de interligação, o material se comporta como um termoplástico, cuja reticulação física retorna ao diminuir novamente a temperatura. Devido à ocorrência deste fenômeno, os ionômeros são conhecidos por possuírem “reticulação física reversível” (EISENBERG, 1970).

A terminologia ionômero foi introduzida em 1965 por Rees & Vaughan (EISENBERG; RINAUDO, 1990).

Embora a terminologia tenha sido introduzida na década de 60, materiais desse tipo foram sintetizados e investigados muito antes. Elastômeros carboxilados baseados em butadieno e ácido acrílico foram vulcanizados com enxofre usando óxido de zinco como acelerador. As ligações cruzadas iônicas aparentemente não eram reconhecidas. No entanto, não muito tempo depois, observou-se que a incorporação de grupos carboxílicos em elastômeros exerce uma grande influência em suas propriedades (BACON; FARMER, 1936). Na década de 1950, a Goodrich introduziu um elastômero baseado em interações iônicas, um terpolímero de butadieno-acrilonitrila-ácido acrílico. A ideia da incorporação de íons, conceitualmente chamada de neutralização dos grupos pendentes à cadeia principal (grupos laterais ácidos), com o objetivo de obter materiais com "ligações cruzadas iônicas", foi estudada por Brown (BROWN, 1957). Um evento crucial em 1964 foi o surgimento de uma patente sobre ionômeros de etileno sob o nome comercial Surlyn® (SU) pela DuPont (NORLING; STATZ, 1998).

Polímeros com presença de íons, nos quais, quase o 100% dos monômeros constituintes contém grupos iônicos, são denominados polieletrólitos. Ionômeros e polieletrólitos apresentam diferentes propriedades físico-químicas. Para fazer a diferenciação entre eles, Eisenberg e Rinaudo, definiram os ionômeros como: "polímeros nos quais as propriedades globais são governadas por interações iônicas em regiões discretas (agregados iônicos) do material", enquanto os polieletrólitos são "polímeros em solução com solventes com altas constantes dielétricas, têm suas propriedades governadas por interações eletrostáticas em distâncias maiores do que as dimensões moleculares típicas" (ZHANG et al., 2017, p.963).

### 2.1.2 Modelo morfológico de cluster e multiplets

A primeira teoria apresentada para determinação da estrutura dos ionômeros foi proposta por Eisenberg (1970). Nesta teoria, é sugerida que a associação de pares de íons em regiões discretas do material (*multiplets*) é energeticamente favorável, sendo que a variável mais determinante para a formação dos *multiplets* é a força eletrostática entre os pares de íons, a qual é regida pelo tamanho e pela componente iônica parcial das ligações. Quando as forças eletrostáticas geradas entre os íons são inferiores às forças de atração das cadeias do polímero matriz, o *multiplet* não é formado. Modelos posteriores, apesar de mais detalhados e matematicamente sofisticados, mantiveram a estrutura básica do modelo de Eisenberg, em vez de criar conceitos radicalmente novos (JEROME et al., 1997).

Eisenberg introduziu dois termos muito utilizados no estudo das estruturas dos ionômeros:

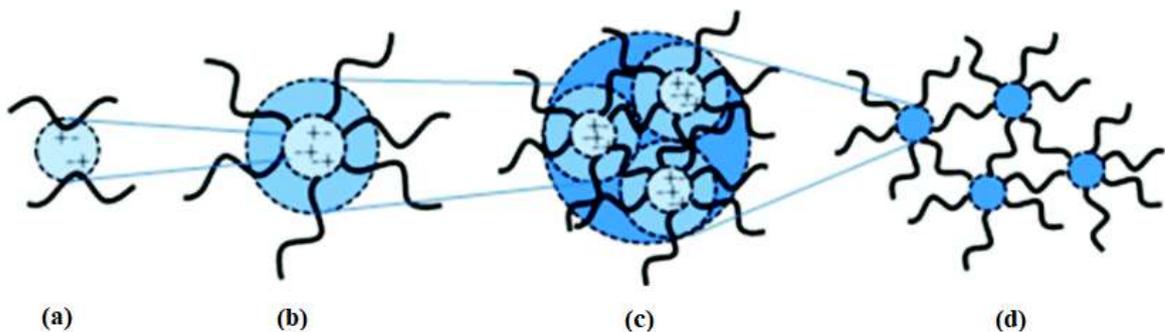
- a) *multiplets* (figura 1(b)): São descritos como um agregado de muitos íons pares excluindo a cadeia carbônica (somente material iônico), sendo que estes estão dispersos na matriz e apresentam baixa constante dielétrica. Porém, isto não constitui uma segunda fase. O parâmetro iônico mais importante que afeta a formação dos *multiplets* é a força da interação eletrostática entre os íons pares;
- b) *clusters* (figura 1(c)): São regiões de microfases separadas (< 5 nm) de *multiplets* agregados. Isto é, os *clusters* são ricos em íons pares, porém eles também contêm uma quantidade de polímero orgânico. Os *clusters* serão, então, constituídos por agregados de íons intercalados por cadeias poliméricas.

A formação de *multiplets* utiliza a energia eletrostática, a qual poderá ser usada para aproximar as cadeias poliméricas. Com a hipótese de que os íons pares vizinhos na mesma cadeia polimérica não se incorporam dentro de um *multiplet*, Eisenberg deduziu a expressão para calcular a distância entre os *multiplets*, a área de superfície, e o volume ocupado pelos mesmos (EISENBERG, 1970).

Para o caso do ionômero etileno-sódio metacrilato, os valores calculados foram: raio= 0,3 nm e o volume= 1,0 nm. Baseado no cálculo sobre o tamanho dos *multiplets*, concluiu-se que um máximo de oito íons pares podem ser incorporados num *multiplet* esférico (EISENBERG, 1970).

A representação esquemática da formação morfológica do ionômero é apresentada na Figura 1.

Figura 1- Representação esquemática da formação morfológica hierárquica do ionômero

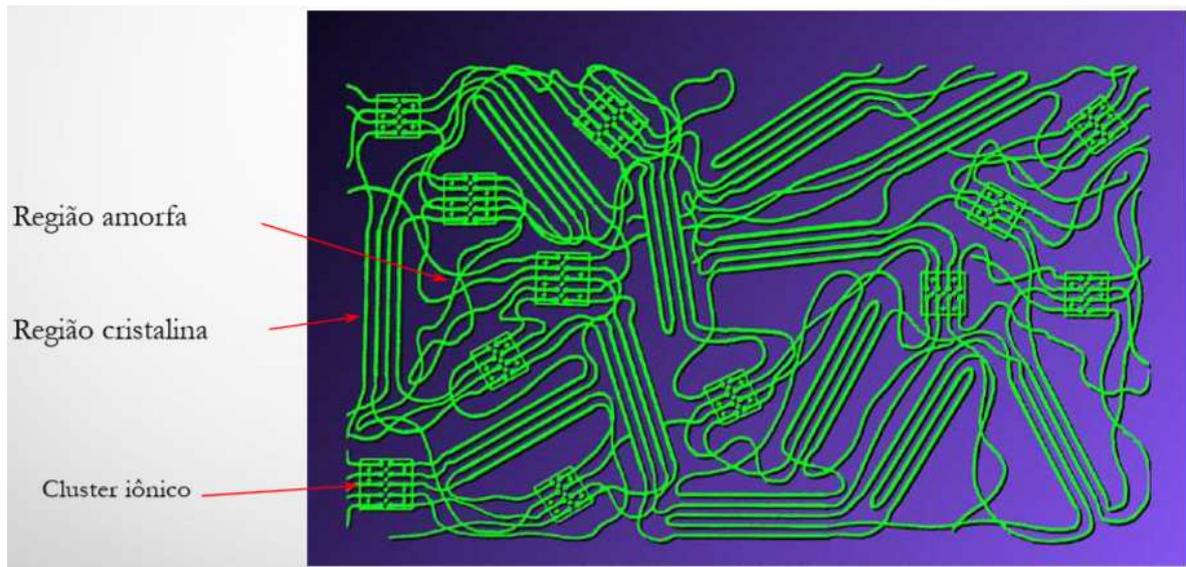


Fonte: Bose et al., 2015

Legenda: (a) par de íons; (b) multiplet; (c) cluster iônico; (d) rede com regiões cercadas de mobilidade restrita do polímero.

Quanto maior a formação de *clusters* iônicos na estrutura do ionômero, maior é a transparência conferida, pois à presença dos *clusters* dificultam a cristalização das cadeias moleculares aumentando a fase amorfa do polímero. A figura 2 apresenta de forma esquemática a estrutura do ionômero.

Figura 2 - Estrutura esquemática do ionômero



Fonte: Dupont, 2017<sup>1</sup>

### 2.1.3 Modelo EHM

A revisão do modelo do cluster multipletto de Eisenberg, mas de forma mais qualitativa, sem equações matemáticas, também chamado de modelo EHM (Eisenberg, Hird e Moore), foi feita em 1990 (EISENBERG; HIRD; MOORE, 1990), baseada em ensaios de Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), e em análises térmica dinâmico-mecânicas (DMTA), realizados no ionômero Poli(estireno-co-sódio metacrilato), de morfologia amorfa. O *multiplet* foi definido como um agregado formado somente por material iônico, com suas características físico-químicas em função dos íons constituintes e das propriedades do polímero matriz. Cada par de íons que faça parte de um *multiplet* atua como se fosse uma “âncora” para a cadeia polimérica na qual está ligado.

Vários fatores que afetam a formação do *multiplet* foram elencados:

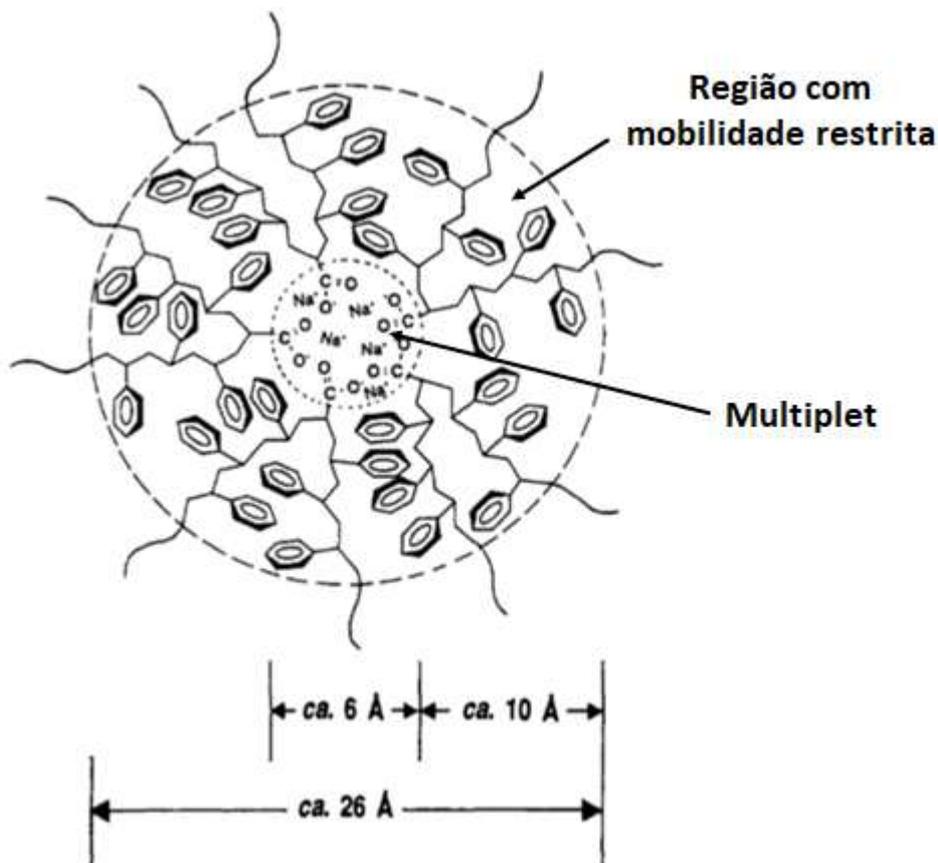
- a) quando as forças eletrostáticas geradas entre os íons são inferiores às forças de atração das cadeias do polímero matriz, o *multiplet* não é formado;
- b) ionômeros com maior conteúdo iônico são mais propensos a formar agregados;
- c) temperatura de transição vítrea da matriz mais alta, menor constante dielétrica e presença de plastificantes não polares favorecem a formação dos *multiplets*;

<sup>1</sup> Figura retirada de material referente a treinamento interno realizado na empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda conduzido pela empresa Dupont.

- d) *multiplets* menores possuem maior mobilidade. Um *multiplet*, consistindo de dois pares iônicos, atua como uma reticulação física simples.

A definição de "região de mobilidade restrita" foi introduzida. Os segmentos da cadeia em torno dos *multiplets* são "congelados" porque o seu movimento é restrito por pares iônicos fixados em agregado, ou região de mobilidade restrita. O tamanho dessa região está na ordem do comprimento persistente do polímero, conforme apresentado na figura 3.

Figura 3 - Modelo EHM de um *multiplet* exibindo a região de mobilidade reduzida

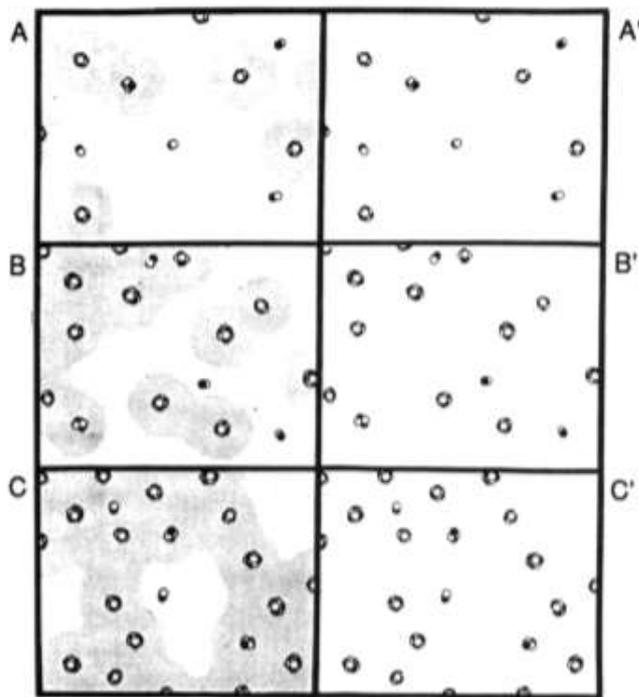


Fonte: Autor "Adaptado de" Eisenberg; Hird; Moore, 1990, p.4101

A espessura da região de mobilidade restrita em torno de cada *multipler* é largamente determinada pela flexibilidade das cadeias do polímero; quanto mais flexível a cadeia, mais fina é a região da mobilidade restrita. Em geral, os *multiplets* diminuem a mobilidade das cadeias poliméricas, ou seja, aumentam a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero. Os

*clusters* são gerados quando a quantidade de íons aumenta, pois provoca a diminuição da distância entre os *multiplets*, o que pode ocasionar sobreposições das zonas de mobilidade restrita de cada *multiplet*. Esse fenômeno é ilustrado na figura 4. Segundo Eisenberg e colaboradores, os *multiplets* continuam intactos sem sofrer modificações no seu tamanho e a sobreposição se dá unicamente entre as zonas de mobilidade restrita. Por meio dos resultados de análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), interpretaram que quando os clusters são suficientemente grandes, isto é, quando há elevada sobreposição de zonas de mobilidade restrita, estes podem exibir sua própria temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), comportando-se como uma fase separada.

Figura 4 - Representação esquemática das morfologias em ionômeros amorfos com diferentes concentrações de íons



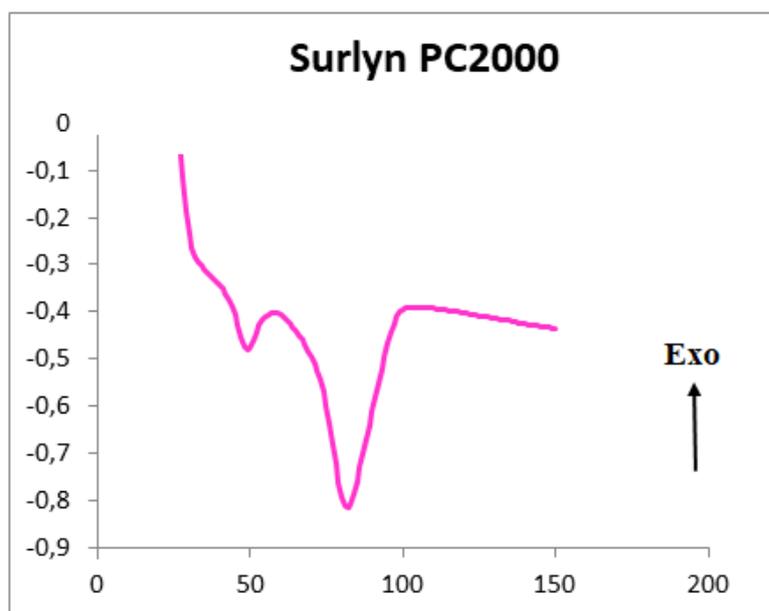
Fonte: Eisenberg; Hird; Moore, 1990

Legenda: (A) Baixa concentração de íons, (B) Concentração Intermediária de íons, (C) Alta concentração de íons. As áreas cinza indicam as regiões com mobilidade restrita. A', B' e C' são representações esquemáticas do arranjo espacial de *multiplets* considerando apenas fatores de densidade eletrônica sem considerar a mobilidade da cadeia

### 2.1.3.1 Modelo das transições térmicas dos clusters iônicos em ionômeros

Esta seção apresenta os estudos referentes às transições térmicas observadas em ionômeros. Os ionômeros apresentam dois picos endotérmicos no ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC), sendo o primeiro em aproximadamente 58 °C e o segundo na temperatura aproximada de 89 °C conforme ilustrado na figura 5, onde é apresentada a curva do ensaio de calorimetria diferencial exploratória (DSC) do Surlyn® PC2000.

Figura 5 - Curva DCS do Surlyn® PC2000 apresentando dois picos endotérmicos



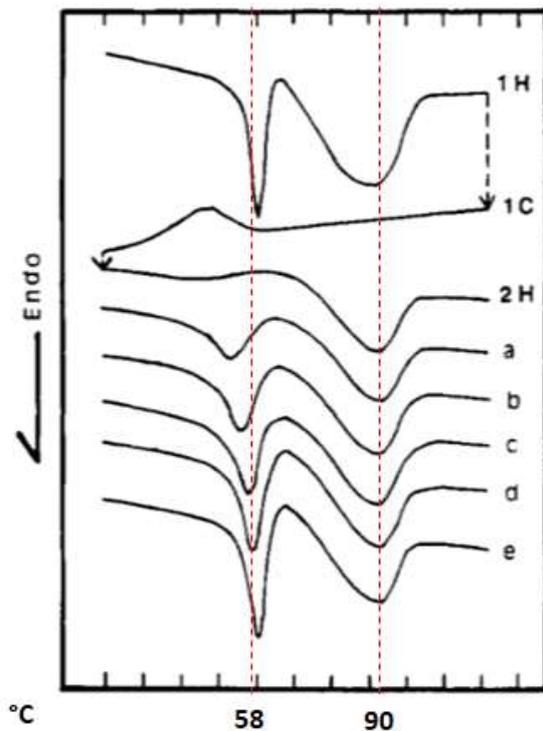
Fonte: Autor

Alguns autores que consideram que o pico em 58 °C está relacionado à transição de ordem-desordem dos íons dentro dos clusters (TADANO et al., 1989) e outros que consideram que está relacionado com a fusão de cristais de PE secundários (LOO et al., 2005).

Um modelo conceitual sobre as transições térmicas dos clusters iônicos em ionômeros foi apresentado por Tadano et al. (1989). Por meio de ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de expansão térmica, estudaram a estrutura e as transições dos clusters iônicos no sistema complexo 1,3-bis(aminometil)ciclohexano (BAC) [1,3-(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>] de Etileno-Ácido Metacrílico (E/MAA-xZn-yBAC: sendo x o grau de neutralização com Zn e y a taxa equivalente de BAC para o ácido carboxílico) propondo assim um mecanismo de transformação morfológica para este tipo de ionômero. Com a adição

de Zn-BAC foi possível o aumento da formação de clusters iônicos devido à maior componente iônica dessa ligação em comparação com a formada pelo par Zn-COO- que é mais covalente. A figura 6 apresenta as curvas do DSC para a mistura E/MAA-0,60Zn-0,97BAC.

Figura 6 - Análise DSC para E/MAA-0,60Zn-0,97BAC



Fonte: Autor "Adaptado de" Tadano et al., 1989, p.227

Legenda: 1H primeiro aquecimento; 1C Primeiro resfriamento; 2H segundo aquecimento depois do armazenamento; segundo aquecimento depois do armazenamento (a) 5h, (b) 1 dia (c) 3 dias, (d) 9 dias, e (e) 38 dias a temperatura ambiente. Taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/minuto

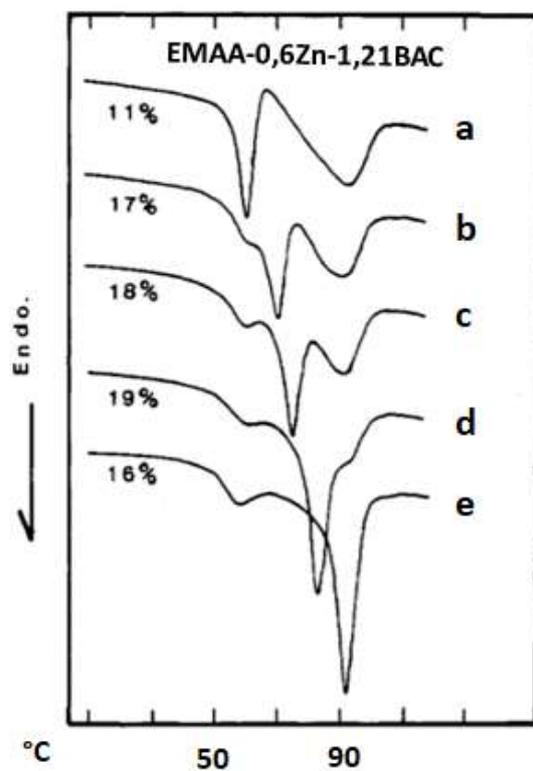
Conforme mostrado na figura 6, durante o primeiro aquecimento o polímero apresenta dois picos endotérmicos no primeiro aquecimento, próximos a 58 °C e a 89 °C, sendo que a temperatura mais alta está associada à fusão da região cristalina de polietileno da matriz ( $T_m$ ). Durante o primeiro resfriamento (curva 1H) aparece o pico devido à cristalização do polietileno.

Aparentemente, o pico de temperatura mais baixa ( $T_i$ ) sofre uma histerese térmica; no primeiro aquecimento, o pico aparece perto de 58 °C, porém não aparece tanto no primeiro processo de resfriamento (curva 1C) como no segundo processo de aquecimento (curva 2H)

que é executado logo após o primeiro resfriamento. As curvas de (a) a (e) representam amostras após determinados tempos de armazenamento à temperatura ambiente. Observa-se que o pico próximo a 58 °C começa a aparecer no aquecimento, muda gradualmente para temperaturas mais altas e fica maior com o aumento dos dias de armazenamento. O pico reverte parcialmente para o da amostra original após armazenamento em temperatura ambiente de cerca de 38 dias. Tadano e colaboradores concluíram que o pico endotérmico em baixa temperatura presente no aquecimento, corresponde à transição de ordem-desordem dos íons dentro dos clusters ( $T_i$ ).

Foi observado que a temperatura  $T_i$  não variava quando o material era submetido a tratamentos térmicos de recozimento, porém foi criado um novo pico endotérmico que ia se deslocando para temperaturas maiores, conforme aumentava a temperatura de recozimento como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Curvas DSC para E/MAA-0,60Zn-1,21BAC após recozimento em várias temperaturas por 12 horas

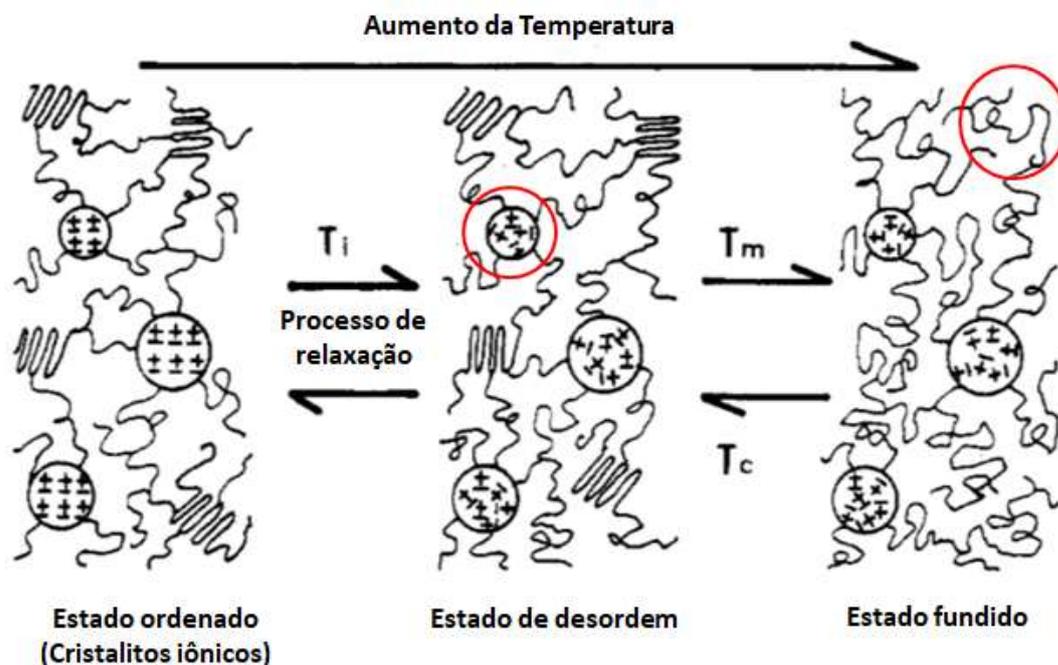


Fonte: Autor "adaptado de" Tadano et al., 1989, p.229

Legenda: (a) sem recozimento, (b) 55 °C, (c) 60 °C, (d) 70 °C e (e) 80 °C. X%: grau de cristalinidade do polietileno

Conforme apresentado na figura 7, a temperatura  $T_i$  não varia quando o material foi submetido a tratamentos térmicos de recozimento, porém foi criado um novo pico endotérmico que se desloca para temperaturas maiores. Tadano e colaboradores argumentaram que se o pico em baixa temperatura estivesse relacionado com a fusão dos quase-cristais, nunca poderia existir em temperaturas inferiores à temperatura de recozimento. O pico em baixa temperatura aparece a  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , mesmo quando a temperatura de recozimento era de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Conseqüentemente, o pico em baixa temperatura não é causado pela fusão de cristalitos da região de polietileno, o que os levou a descartar a fusão de quase-cristais que pudessem estar presentes na amostra. O mecanismo de transição morfológica é apresentado esquematicamente na figura 8, onde o material inicialmente está constituído por três fases: Os clusters iônicos, as zonas de cristais de polietileno e a região amorfa.

Figura 8 - Modelo para a transição ordem-desordem dos clusters iônicos



Fonte: Autor "Adaptado de" Tadano et al., 1989, p.231

Com o incremento da temperatura, a ordem existente nos clusters iônicos é destruída ao superar  $T_i$ , porém, os cristais de polietileno são mantidos. Ao passar por  $T_m$  os cristais de polietileno se fundem. Nessa temperatura os clusters iônicos desorganizados ainda existem. No processo de resfriamento a cristalização dos cristais do polietileno acontece em  $T_c$ , porém a ordem nos clusters iônicos não aparece na temperatura ambiente. Entretanto, mantendo a

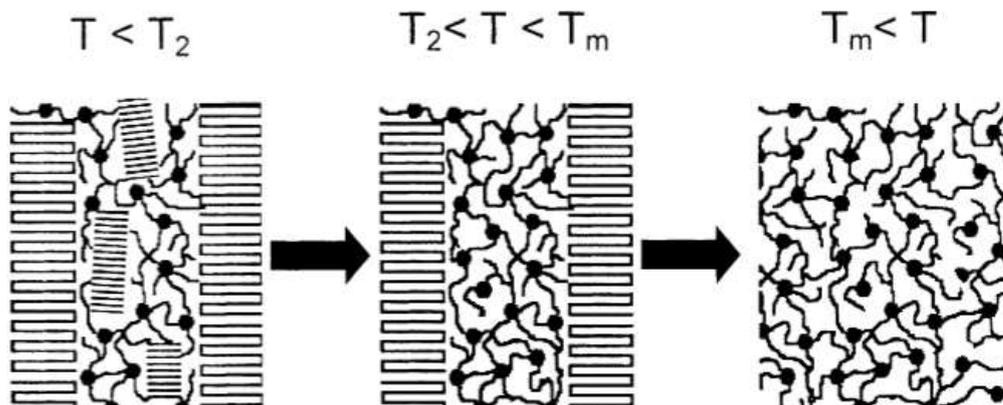
amostra abaixo de  $T_i$ , o estado desordenado dos clusters iônicos, muito lentamente, passa para o estado ordenado. Esse processo lento é resultado do processo de relaxação que ocorre após um longo período (TADANO et al., 1989). A destruição de ordem dentro dos clusters iônicos muda de um processo rápido para um processo lento com o aumento da temperatura, de acordo com as características do tempo de relaxação, visto tanto pela técnica dilatométrica quanto calorimétrica.

#### **2.1.3.4 Modelo morfológico dos ionômeros de E/MAA**

Cooper e Marx (1974) haviam associado este segundo pico à fusão dos cristais secundários de PE, argumentando que a adição de espécies iônicas diminui a quantidade de segmentos etilênicos que conseguem se empacotar no primeiro resfriamento, na cristalização primária. Desta forma, cadeias poliméricas que por natureza cristalizariam, mas que não conseguiram, estariam disponíveis para a cristalização secundária (COOPER; MARX, 1974).

Loo et al (2005) por meio de estudos de espalhamento de raio-X em baixo e alto ângulo (SAXS e WAXS) e com variação de temperatura, observaram o aumento no espaçamento de Bragg ao passar pelo pico endotérmico em baixa temperatura. Com isso, segundo eles, o pico endotérmico em baixa temperatura é causado pela fusão de cristais finos alocados em zonas interlamelares, isto é, os cristais finos, secundários, estão formados entre os cristais primários (LOO et al., 2005). Os autores apresentaram um modelo que reafirmava os estudos calorimétricos de Cooper e Marx (1974). A figura 9 apresenta, de forma esquemática, a mudança estrutural que ocorre nos cristais primários e secundários que ocorrem nos ionômeros de E/MAA no aquecimento.

Figura 9 - Representação esquemática das mudanças estruturais em que ocorrem nos ionômeros de E/MAA no aquecimento



Fonte: Loo et al., 2005

Na figura 9 é apresentado o esquema das mudanças estruturais que ocorrem nos ionômeros E/MAA no aquecimento. Segmentos retos indicam cristal de PE; círculos escuros representam agregados iônicos. Esquerda para o centro: os cristais de PE secundários mais finos (localizados entre os cristais PE primários) fundem quando a amostra é aquecida por meio da endotérmica de baixa temperatura em  $T_2$ . Centralizado para a direita: aquecimento adicional do cristal primário  $T_m$  resulta numa matriz polimérica fundida amorfa com agregados iônicos distribuídos uniformemente por toda a parte. Os cristais primários são desenhados com dobraduras de correntes regulares, enquanto os cristais secundários são representados como feixes. Isto é apenas esquemático, pois a estrutura real das superfícies do cristal é desconhecida.

Com este argumento, descartaram o modelo de micela franjada como morfologia para os cristais constituintes, pois segundo estes autores, as micelas não apresentam a possibilidade de serem orientadas. Isto é, os cristais primários e secundários dos ionômeros semicristalinos.

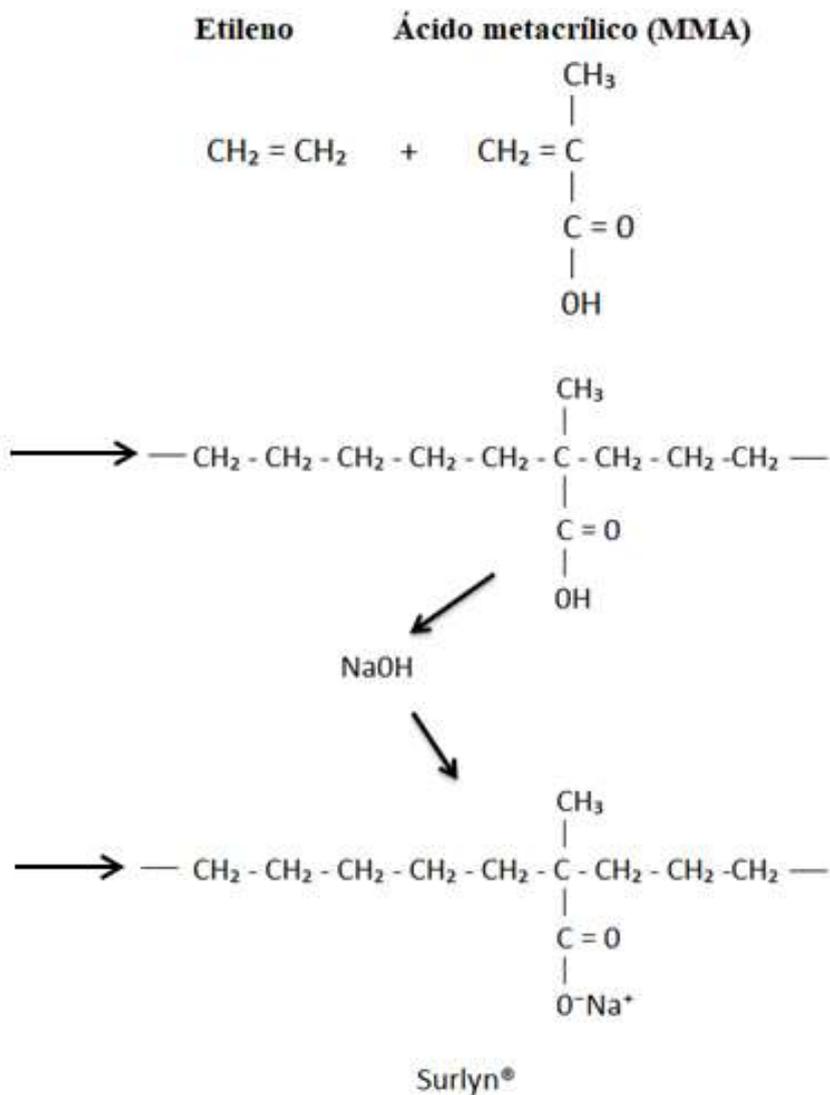
## 2.2 SURLYN®, IONÔMERO DE POLI (ETILENO-ÁCIDO METACRÍLICO)

Surlyn® é o nome comercial de uma família de resinas de ionômeros de copolímeros de etileno e ácido metacrílico (E/MAA) produzidas pela DuPont. Ele é amplamente utilizado na indústria dos filmes para embalagens de alimentos, de medicamentos, indústria cosmética, entre outros. O método de síntese é por meio de polimerização via radicais livres sob alta

pressão para formar o copolímero (E/MAA). A ionomerização ou neutralização parcial do comonômero se dá pela adição de hidróxido de sódio (NaOH).

Quando o etileno é polimerizado com ácido metacrílico, se obtém o ionômero, denominado poli(etileno co-ácido metacrílico). Trata-se de um polietileno com ácido metacrílico repetido na macromolécula. Ocorrendo a neutralização do ácido com NaOH, se obtém o sal de sódio, o qual é denominado Surlyn® pela Dupont. A reação é apresentada na figura 10.

Figura 10 - Copolimerização e ionomerização do E/MAA com íons de sódio



À medida que a quantidade de Ácido Metacrílico (MAA) aumenta, a cristalinidade diminui o que implica no aumento da transparência. Similarmente, a força de adesão aumenta por causa do aumento da polaridade, e a temperatura de selagem diminui devido à diminuição da cristalinidade (HERNADEZ; SELKE; CULTER, 2000).

Os grupos de ácido metacrílico constituem tipicamente menos que 15% da molécula, com alguns ou todos esses grupos neutralizados por íons de Na<sup>+</sup>. Nessa estrutura química, existem grupos de etileno não polares (apolar), grupos de ácido metacrílico polares, e par iônico carboxilato agindo junto para proporcionar ao ionômero uma combinação de propriedades como desempenho na selagem, termoformabilidade, transparência, resistência ao óleo e gordura (LEE; YAM; PIERGIOVANNI, 2008).

### **2.2.1 Surlyn® PC2000**

A resina termoplástica Surlyn® PC2000 (*Packaging Cosmectic*) é um copolímero de ácido etileno / ácido metacrílico (E/MAA), no qual os grupos ácidos MAA foram parcialmente neutralizados com íons de sódio. O alto teor de MAA e o nível de neutralização de faixa intermediária para essa classe cria uma combinação excepcional de propriedades: tenacidade, tenacidade à baixa temperatura, resistência à abrasão, resistência ao rasgo, excelente claridade e alta rigidez em comparação com outros tipos da Surlyn®. A resina é altamente adequada para moldagem por injeção (DUPONT, 2004). Algumas propriedades dos Surlyn® PC2000 são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1- Propriedades do Surlyn® PC2000

<b>Surlyn PC2000</b>		
<b>Características</b>		
Processo de moldagem	injeção	
Temperatura de processo	170 - 210 °C	
Tipo de cátion	sódio (Na)	
<b>Propriedades Físicas</b>		
Densidade	0,97 g/cm <sup>3</sup>	ASTM D792
Índice de Fluidez (2,16 kg - 190°C)	4,5 g/10 min	ASTM D1238
<b>Propriedades Térmicas</b>		
Ponto de fusão (DSC)	84°C	ASTM D3418
Temperatura de degradação térmica	325°C	
Temperatura de amolecimento Vicat (Rate B)	53°C	ASTM D1525
<b>Propriedades Mecânicas</b>		
Módulo de flexão (23°C)	490 MPa	ASTM D790
Módulo de flexão (-20°C)	Não determinado	ASTM D790
Resistência ao impacto (23°C)	Não determinado	ASTM D6110
Alongamento na ruptura	320%	ASTM D638
Resistência à tração	31 MPa	ASTM D638
<b>Propriedades Ópticas</b>		
Grau de opacidade (6,35 mm)	1,30%	ASTM D1003A

Fonte: Autor “Adaptado de” Dupont, 2007

A resina capta a aparência do vidro com a vantagem de ser leve e resistente, sendo um de seus principais diferenciais está na possibilidade de fazer peças com espessuras irregulares ou paredes grossas, sem bolhas e variações dimensionais. A figura 11 apresenta alguns exemplos de embalagens de tampas de perfumes que são produzidas com o Surlyn® PC2000.

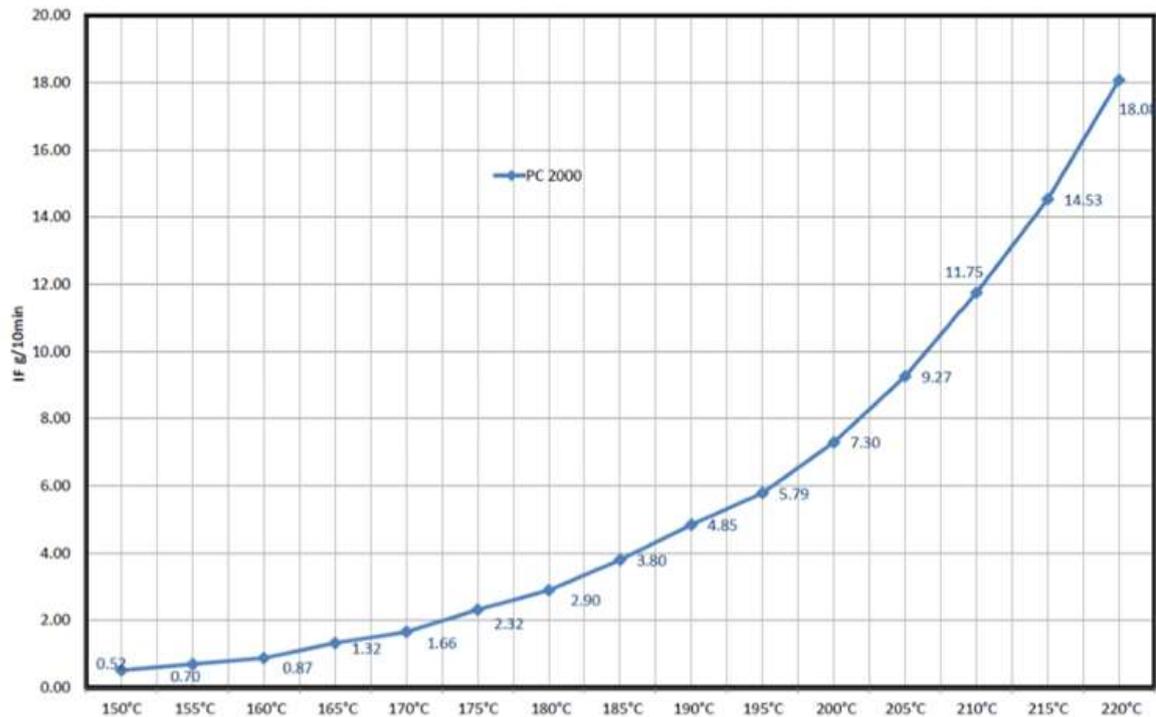
Figura 11 - Exemplos de embalagens de tampas de perfumes que são produzidas com o Surlyn® PC2000



Fonte: Autor

Conforme apresentado na tabela 1, o Surlyn® PC2000 possui o índice de fluidez de 4,5 g/10 min (2,16 kg – 190 °C), e temperatura de processamento entre 170 a 210 °C, porém sua fluidez varia de forma significativa com a variação de temperatura. O gráfico 1 apresenta os valores do índice de fluidez do Surlyn® PC2000 em relação à temperatura de ensaio (ASTM D1238 com 2,16 kg).

Gráfico 1 - Valores do índice de fluidez do Surlyn® PC2000 em relação à temperatura de ensaio (ASTM D1238 com 2,16 kg)



Fonte: Autor “Adaptado de” Dupont, 2018<sup>2</sup>

O Surlyn® PC2000 é um polímero higroscópico e o teor de umidade absorvido pelo material, afeta de forma significativa o processamento, conferindo ao produto injetado defeitos como bolhas e linhas de fluxo.

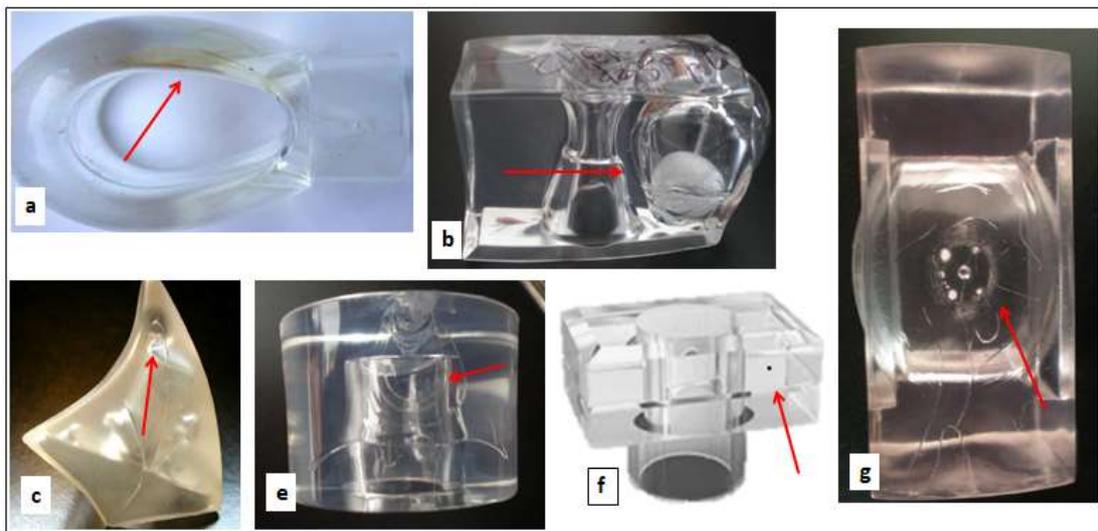
<sup>2</sup> Figura retirada de material referente a treinamento interno realizado na empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda conduzido pela empresa Dupont.

### 2.2.2 Geração de resíduos do ionômero Surlyn® PC2000

O processo de geração do resíduo do Surlyn® PC2000 descrito a seguir ocorre internamente na empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda.

A utilização do Surlyn® PC2000 na indústria de embalagens de cosméticos se dá, em especial, pela possibilidade de produção de peças com espessuras de parede acima dos 15 mm, pelo toque conferido e pelo aspecto visual conferido ao produto final, o qual possui apelo estético. Dessa forma, qualquer defeito visual gerado no produto no processo de moldagem, o mesmo é rejeitado. Defeitos como amarelamento, pontos pretos, deformações e linhas de fluxo estão entre os principais encontrados na produção de tampas de perfumes. A figura 12 apresenta os principais defeitos na moldagem por injeção de tampas de perfumes.

Figura 12 - Defeitos em tampas de perfumes moldadas por injeção



Fonte: Autor “Adaptado de” Dupont, 2017<sup>3</sup>

Legenda: (a) amarelamento, (b) bolhas, (c) deformação, (d) linhas de fluxo, (e) ponto preto e (g) linhas de solda

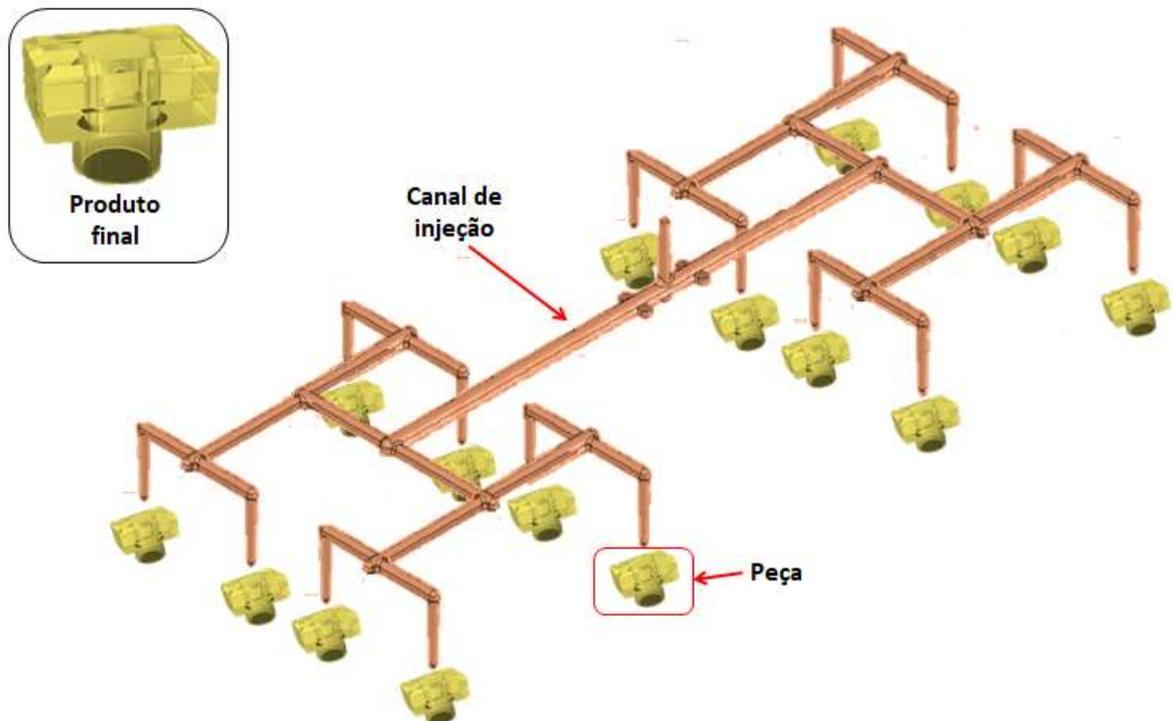
Os defeitos apresentados na figura 12 compõe uma parcela da geração dos resíduos gerados durante o processamento do Surlyn® PC2000. Outra parcela da geração de rejeitos são os canais de injeção e material moído, não utilizado, após o ciclo de injeção.

O canal de injeção na produção das tampas de perfumes representa, em massa, parte do material moldado em um ciclo de injeção, chegando a alguns casos a representar 70% da

<sup>3</sup> Figura retirada e adaptada de material referente a treinamento interno realizado na empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda conduzido pela empresa Dupont.

massa moldada em um ciclo. A figura 13 ilustra uma moldagem em um molde com 16 cavidades, onde o canal representa 65% da massa total injetada no ciclo.

Figura 13 - Representação esquemática de moldagem em um molde com 16 cavidades



Fonte: Autor

Diferentemente de outros tipos de rejeitos de polímeros, como PP e o ABS, o ionômero Surlyn® PC2000 é uma resina de uso muito específico, assim há pouco interesse comercial entre os recicladores para consumir os rejeitos industriais gerados. Outro fator negativo para a comercialização dos rejeitos é o processamento particular do ionômero, que apesar de poder ser processado normalmente em uma injetora convencional do tipo universal, apresenta peculiaridade no processo, como ciclo de moldagem elevado, pressões elevadas e necessidade de resfriamento do produto após moldagem.

Conforme será apresentado na seção 2.2.3 a seguir, algumas práticas são necessárias para se conseguir o reaproveitamento dos resíduos do Surlyn® no processo produtivo, porém em razão da diferença entre o volume de resíduo gerado e o volume possível de se reaproveitar, devido à influência na qualidade do produto, parte dos rejeitos deixam de ser reaproveitados no processo.

### 2.2.3 Reaproveitamento dos resíduos do ionômero Surlyn® PC2000

O processo de reaproveitamento dos resíduos do Surlyn® PC2000 descrito a seguir ocorre internamente na empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda.

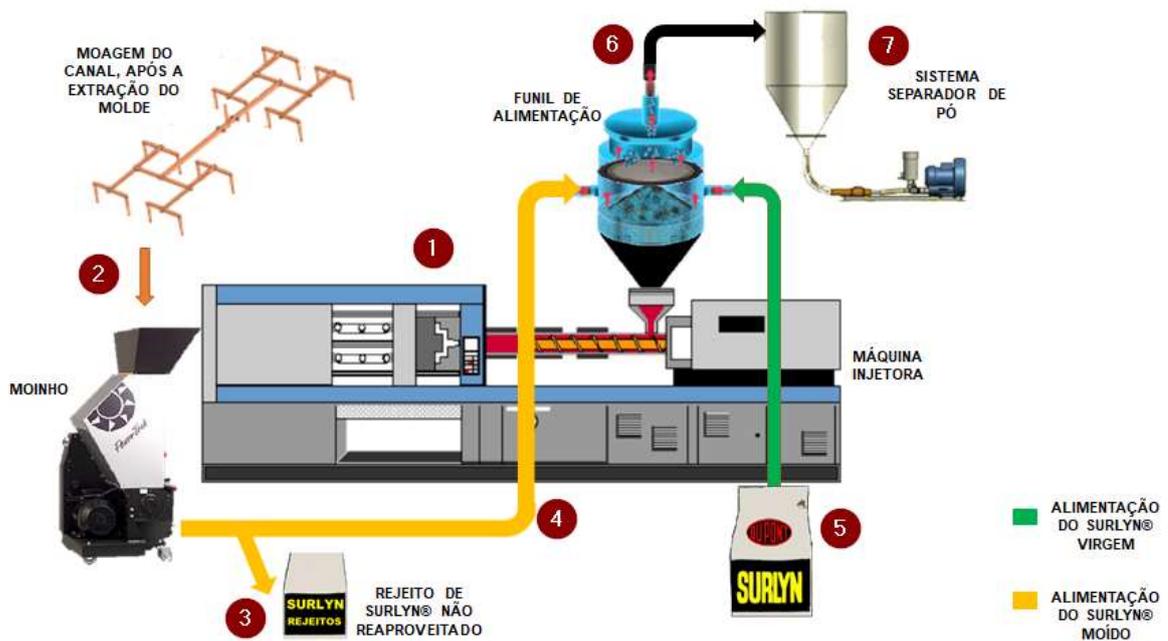
A proporção de material reciclado a ser utilizada recomendada para peças totalmente transparentes é de até 20%, podendo chegar até 30% dependendo da espessura de parede do produto, do tempo de residência do material no cilindro da injetora durante a produção e coloração do produto final, caso não seja transparente. Um dos efeitos do excesso de material reciclado no processo é o amarelamento, pois geralmente o ciclo de moldagem das tampas de perfume é elevado (acima de 70 segundos), devido principalmente à espessura de parede de produto ou dimensão da secção do canal de injeção, os quais demandam longo tempo de resfriamento no molde antes da extração.

O processo de moagem dos canais e peças rejeitadas do ionômero Surlyn® PC2000 é realizado de forma controlada, onde o equipamento de moagem deve possuir sistema de refrigeração e baixa velocidade de rotação (aproximadamente 80 rpm) na câmara de moagem. A refrigeração e a baixa rotação se fazem necessárias para reduzir a geração do calor gerado internamente na câmara de moagem devido ao atrito do material com as facas e paredes do moinho. Se o moinho não for refrigerado o material em processo de moagem irá amolecer e aglutinar internamente na câmara, acarretando em uma parada no equipamento e consequente manutenção do moinho.

Após a moagem, o rejeito do Surlyn® PC2000 gerado apresenta, juntamente com o material moído, pequenas partículas em forma de pó (partícula menor que 1,5 mm). Esse pó deve ser retirado do processo para se evitar que ao ser reprocessado queime ou degrade dentro do cilindro de plastificação da injetora, e ao ser injetado no produto final apareça como pontos pretos, ocasionando a rejeição da peça final. A separação do pó pode ser realizada de forma manual, com o uso de uma peneira de malha 1,5 mm, ou de forma automática utilizando sistema de separação de pó. Sykutera e Czyewski estudaram o processo de moagem do Surlyn® PC2000 a baixa temperatura e observaram a ausência de pó no material moído. Após um período de 24 horas à -40 °C, os canais de injeção passaram pelo processo de moagem e houve foi observado um cisalhamento uniforme, sem a presença de particulado fino (SYKUTERA; CZYEWISKI, 2010).

O sistema completo de moagem, alimentação e separação do rejeito não reaproveitado é apresentado na figura 14.

Figura 14 - Fluxo de reaproveitamento dos rejeitos Surlyn® PC2000 durante o processo produtivo



Fonte: Autor

Após a moldagem (1), o canal de injeção é depositado no moinho para que seja realizada a moagem (2), em seguida o material é alimentado de acordo com a proporção utilizada no produto (4). O material moído não aproveitado, por exceder a quantidade utilizada no processo, é separado como rejeito (3). O Surlyn® virgem é alimentado em outra linha, conforme proporção a ser utilizada com o moído (5). O pó é separado pelo sistema de separação automático (6) e armazenado no reservatório de pó (7), sendo em seguida descartado com rejeito.

### 2.3 POLIAMIDA

Poliâmidas (PA) ou náilons formam uma classe importante de resinas de engenharia e foi um dos primeiros termoplásticos a serem comercializados. Isto é devido a uma combinação útil de propriedades como resistência à tração, flexão e impacto, resistência à abrasão, resistência química e resistência a altas temperaturas. Os usos incluem fibras, peças moldadas por injeção e extrudados perfis para várias indústrias, o automóvel, devido às propriedades de resistência química. Eles são comumente usados em sistemas de refrigeração, sistemas elétricos, linhas de quebra do sistema de combustível, linhas de combustível e

acabamentos. Além disso, os componentes elétricos são frequentemente produzidos com PA devido à boa resistividade elétrica, tornando-o útil para comutadores, conectores, transformadores e placas de circuitos. Embalagem e outros componentes, incluindo porcas, parafusos, rodas e suportes também são comumente produzidos com náilon (PAGE, 2000).

O náilon foi um dos primeiros polímeros desenvolvidos para uso comercial. A pesquisa básica inicial foi iniciada em 1928 por Wallace Carothers na DuPont. Ele e sua equipe estudaram a polimerização por condensação, levando ao desenvolvimento do náilon 66 ou PA66, e são produzidos pela reação da hexametilenodiamina com o ácido adípico. Os usos comerciais iniciais eram cerdas de escova de dentes e meias começando no final dos anos 1930. Paralelamente, Paul Schlack desenvolveu o método para polimerizar poli ( $\epsilon$  - caprolactama) ou PA6 pela abertura do anel de caprolactama. Este método foi introduzido no mercado pela IG Farben no início da década de 1940 (SEYDL; MATTHIES, 1986).

Desde o desenvolvimento de PA66 e PA6, muitos outros tipos de homopolímeros e copolímeros de poliamida foram desenvolvidos e comercializados. Eles têm várias diferenças em pontos de fusão e outras propriedades físicas que lhes conferem vantagens em certas aplicações. A nomenclatura das poliamidas é definida pelo número de átomos de carbonos que separam o grupo amida de repetição na cadeia polimérica. No caso de poliamidas com dois precursores, o primeiro algarismo indica o número de átomos de carbono presentes na diamina usada como monômero, enquanto que o segundo algarismo indica o número de átomos de carbono do ácido dicarboxílico. No caso de poliamidas produzidas por aminoácidos, a nomenclatura indica o número de átomos de carbono presentes no aminoácido. Portanto PA46, PA66, PA610, PA612, assim com PA6, PA7, PA11 e PA12 são alguns polímeros que fazem parte da família das poliamidas (ARAÚJO, 2002).

As diferenças nas propriedades são principalmente causadas pela razão entre os grupos etilenos e os grupos amida. Os grupos de amida são muito polares, o que aumenta o ponto de fusão e resulta em excelentes propriedades mecânicas, mas também leva à absorção de umidade (PAGE, 2000).

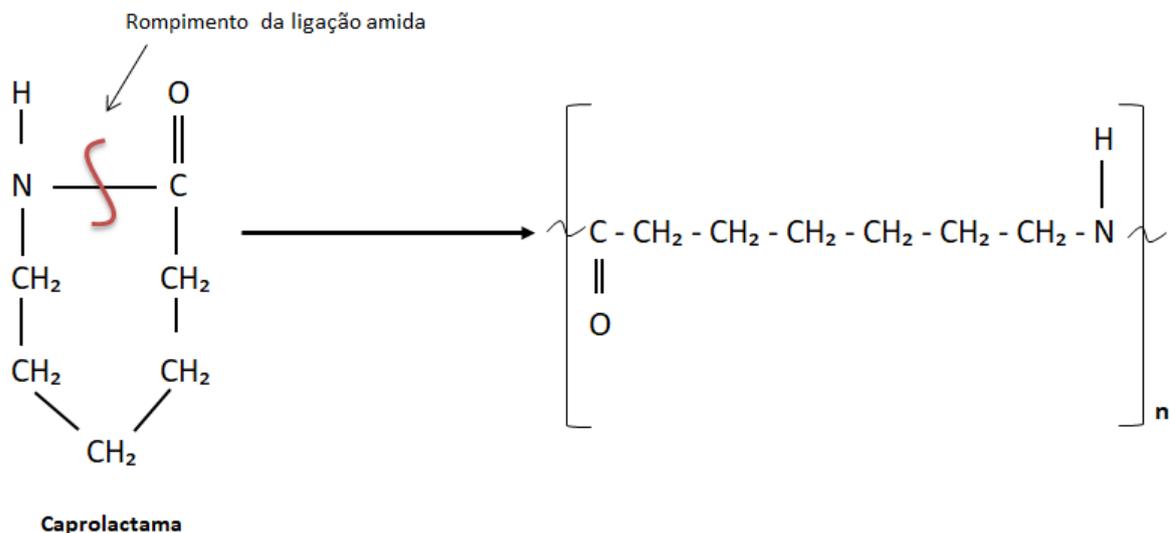
As maiores deficiências das poliamidas são a dificuldade de processamento, a baixa barreira ao vapor d'água e a perda de propriedades mecânicas e de barreira com a umidificação. Como são hidrofílicos, se deixados em condições ambientais normais podem absorver de 6 a 8% da sua massa de água. Em geral, os náilons são muito permeáveis ao vapor d'água e absorvem umidade, que exerce um efeito plastificante no polímero, acarretando uma redução na resistência à tração, na rigidez e nas propriedades de barreira a

gases e a vapores orgânicos. A resistência ao impacto e a flexibilidade aumentam com a absorção de umidade (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

### 2.3.1 Poliamida 6

A poliamida 6 foi descoberta por P. Schlack, da IG Farbenindustrie, em 1938 e a primeira patente foi depositada em 1941, com o nome de náilon 6. A PA6 é obtida do monômero  $\epsilon$ -caprolactama, figura 15, que é um composto orgânico que possui 6 átomos de carbono. Na reação não é gerado subprodutos. Devido ao monômero de obtenção a poliamida 6 também é denominada policaprolactama (SEYDL; MATTHIES, 1986).

Figura 15 - Polimerização por ruptura do Anel da poliamida 6



Fonte: Autor

A PA6 apresenta um nível de resistência mecânica elevado, sendo classificado como um plástico de engenharia, possuindo um campo de aplicação muito amplo. Suas propriedades de resistência mecânica estão associadas à sua estrutura polimérica que apresentam ligações secundárias intermoleculares do tipo pontes de hidrogênio, formadas entre as carbonilas de uma cadeia e o hidrogênio da ligação amida da outra cadeia (CANEVAROLO, 2006).

Como a PA6 apresenta uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) de 223 °C e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de 50 °C, este polímero apresenta boa resistência mecânica em

temperaturas superiores a 100 °C e boa tenacidade em temperaturas abaixo de 0 °C (BRYDSON, 1985). Além disso, apresentam boa estabilidade dimensional, boa resistência ao impacto sem entalhe, excelente resistência química, elevada resistência à tensão e à flexão (RADICI, 2001).

As poliamidas são higroscópicas, ou seja, tem tendência à absorção de água, o que eleva sua tenacidade e assim, resistência ao impacto (MURASE; MYASHITA; KIMURA, 2002); (BASSANI, PESSAN, & HAGE, 2002). Porém, as poliamidas são altamente sensíveis ao entalhe, ou seja, são dúcteis quando não entalhadas, mas se tornam frágeis quando com entalhe presente, devido a sua baixa resistência à propagação de trincas (BASSANI; PESSAN; JÚNIOR, 2002). Alguns valores típicos de propriedades físicas da PA6 são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas da poliamida 6

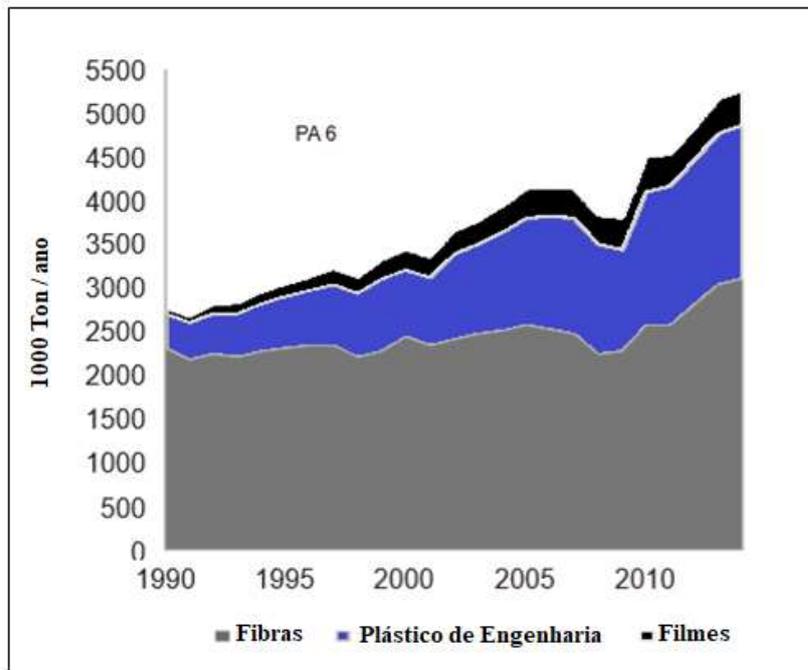
<b>Poliamida 6 (PA6)</b>	
<b>Propriedades Físicas</b>	
Resistência à tração	70 - 83 MPa
Deformação na ruptura	300%
Resistência ao impacto Izod	270 J/m
Temperatura de fusão	223 °C
Densidade	1,12 - 1,15

Fonte: Autor “Adaptado de” Zimmermann, 1985

Aplicações típicas das poliamidas consistem em sua utilização na forma de fibras (em carpetes, fios de pesca, cerdas de escovas, meias e acessórios), como artefato (em engrenagens, materiais esportivos e componentes elétricos e mecânicos) e na forma de filmes (para embalagem de alimentos) (MANO, 2004).

A figura 16 apresenta o consumo global de PA6 entre 1990 e 2015, nos modelos de fibras, plástico de engenharia e filmes.

Figura 16 - Consumo global de PA6 entre 1990 e 2015



Fonte: Autor "Adaptado de" Wesolowski e Plachta, 2016, p.13

Vários estudos têm sido feitos no sentido de melhorar as propriedades e aumentar o campo de aplicação das poliamidas por meio da adição de agentes de tenacificação, cargas reforçantes (como por exemplo, fibra de vidro). Um dos pontos de maior interesse neste sentido é o desenvolvimento de misturas de PA com outros polímeros que atuem como agentes de tenacificação.

As primeiras blendas envolvendo PA6 foram desenvolvidas em 1948 e 1961, onde poli(acetato de vinila) (PVA) e copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS), respectivamente, foram misturados à PA6 com o objetivo de melhorar a tenacidade da poliamida. A busca da melhoria da resistência ao impacto da poliamida seguiu com o desenvolvimento de inúmeras blendas envolvendo poliolefinas e elastômeros (UTRACKI, 1995). Importantes técnicas de mistura e compatibilização foram desenvolvidas com base na mistura destes componentes, como os trabalhos de Ragosta, G., Martuscelli, E. (D'ORAZIO; MANCARELLA; MARTUSCELLI, 1996) (GRECO et al., 1996).

## 2.4 BLENIDAS POLIMÉRICAS

As blendas poliméricas, que são misturas de dois ou mais polímeros ou copolímeros, vêm sendo estudadas há muito tempo com a primeira patente registrada em 1846 referente à mistura de borracha natural e gutta percha, enquanto que a primeira blenda de polímeros sintéticos, poli(cloreto de vinila)/poli(acetato de vinila) – PVC/PVA foi registrada em 1928. Desde então o número de patentes registradas cresce a uma taxa exponencial, e o ano de 1983 marca na ciência de polímeros uma transição da pesquisa por novos polímeros para a combinação daqueles já desenvolvidos (UTRACKI, 1995).

Os objetivos de se obter uma blenda são normalmente econômicos, como por exemplo, adicionar um polímero de baixo custo a um polímero de engenharia mantendo um bom desempenho do material resultante, combinar as propriedades dos polímeros componentes da blenda a fim de atingir um alto desempenho ou obter uma melhor processabilidade da blenda em relação a um dos polímeros puros (UTRACKI, 1989). Um exemplo é a blenda de PPO (polióxido de fenileno) / PS (poliestireno), de nome comercial Noryl®, onde o PPO é responsável pela por todas as propriedades da blenda, enquanto que o PS melhora a processabilidade e reduz o custo do conjunto (HARADA; WIEBECK, 2005).

### 2.4.1 Processo de obtenção de blendas

Diversos métodos de preparação de blendas poliméricas são citados na literatura, dentre eles a mistura mecânica e a mistura de polímeros em solução em solvente comum com posterior evaporação do mesmo. Industrialmente o primeiro método predomina por razões econômicas. Os misturadores mecânicos podem ser contínuos, que incluem as extrusoras de rosca simples e rosca dupla entre outros, ou descontínuos, que agrupam os misturadores de rolos, os misturadores internos tipo sigma e misturadores intensivos. Os misturadores contínuos são os mais utilizados industrialmente por possibilitar uma maior produtividade, sendo as extrusoras os equipamentos mais utilizados.

Os requisitos fundamentais para um misturador ideal são:

- (a) uniformidade de tensões de cisalhamento e alongamento aplicadas ao material;
- (b) flexibilidade no controle de temperatura, pressão e tempo de residência do material;

- (c) capacidade de homogeneização dos polímeros fundidos com grandes diferenças de propriedades reológicas;
- (d) eficiência na homogeneização mantendo a integridade dos polímeros quanto a degradação;
- (e) flexibilidade para mudança dos parâmetros de misturas de forma controlável.

Apesar dos requisitos serem simples, na prática os misturadores disponíveis dificilmente os alcançam plenamente, uma vez que para aumentar a capacidade de homogeneização de um misturador são necessárias tensões de cisalhamento elevadas o que pode provocar a degradação dos polímeros. A maioria dos trabalhos patenteados relacionados a obtenção de blendas poliméricas foi realizado em misturadores internos ou extrusoras de rosca simples (UTRACKI, 1989).

A natureza do sistema a ser elaborado determina o tipo de equipamento necessário, uma vez que blendas de difícil compatibilização ou com um grande número de componentes ou compatibilizantes requerem um processo de alta eficiência de mistura, enquanto que no caso de blendas envolvendo polímeros de baixa estabilidade térmica ou com grande diferença nas temperaturas de processamento é necessário um equipamento que promova a mistura por meio de esforços termomecânicos mais amenos para evitar a degradação.

#### **2.4.2 Sistemas miscíveis e imiscíveis**

A mistura física de polímeros pode dar origem a um sistema miscível, o qual é favorecido na presença de interações intermoleculares, resultando em uma mistura homogênea. Entretanto, predominam sistemas imiscíveis, com a formação de duas ou mais fases, cujas propriedades e performance das blendas dependem da dispersão dos domínios na matriz e das forças de interação entre eles.

Os termos miscível e imiscível referem-se a características intrínsecas do par polimérico e estão relacionados a fatores termodinâmicos. Já os termos compatível e incompatível referem-se às propriedades de misturas imiscíveis. As misturas imiscíveis compatíveis apresentam duas fases com significativa adesão entre os componentes e interações específicas. As misturas imiscíveis incompatíveis apresentam duas fases não possuindo propriedades úteis devido a fraca adesão interfacial (UTRACKI, 1999).

Misturas poliméricas miscíveis apresentam uma única fase e variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_m$ ) de mistura menor que zero (equação 1).

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

Onde:  $\Delta G_m$  é a energia livre de mistura,  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são, respectivamente, a entalpia e a entropia da mistura, e T é a temperatura expressa em Kelvin.

Geralmente a variação de entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) é o termo responsável para que a miscibilidade ocorra, uma vez a variação da entropia da mistura e em relação aos polímeros isolados ( $\Delta S_m$ ) é geralmente muito baixo, em função da elevada massa molar (CARPENTER, 1989).  $\Delta H_m$  é negativo devido a interações específicas. A homogeneidade é observada pelo menos em escala nanométrica, se não existir a nível molecular. Este tipo de mistura exhibe somente uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que se encontra entre os valores das  $T_g$ 's dos polímeros, relacionada com a sua composição (KONING et al, 1998).

A maioria das misturas poliméricas miscíveis envolve misturas de polímeros amorfos ou, menos frequentemente, pares semicristalinos/amorfos, sendo o critério de miscibilidade a formação de uma única fase a nível molecular, ou seja, somente uma  $T_g$ . (KHANNA et al, 1999).

A miscibilidade de uma blenda polimérica é função da composição química e das massas molares dos polímeros constituintes da mistura. A presença de determinados grupos funcionais, como metilenos, fenileno, éster, éter ou amida, na unidade de repetição dos polímeros pode gerar interações intermoleculares que favoreçam a miscibilidade da mistura. A miscibilidade entre dois polímeros depende, também, da temperatura. Existem sistemas em que a miscibilidade obtida a baixas temperaturas é perdida na temperatura de processamento (KONING et al, 1998).

Devido aos fatores termodinâmicos, a miscibilidade entre polímeros sempre é limitada a uma "janela de miscibilidade", ou seja, uma faixa de variáveis independentes, tais como composição, parâmetros moleculares (conformação e configuração moleculares, peso molecular, distribuição de peso molecular), temperatura, pressão, entre outras.

Objetivando melhorar as propriedades das misturas imiscíveis, normalmente é necessária a adição de um agente compatibilizante, que permite reduzir a tensão interfacial, facilitar a dispersão e aumentar a adesão entre as fases, estabilizando a morfologia em

processamentos com elevadas tensões (por exemplo, em moldagem por injeção) e melhorando as propriedades mecânicas do produto final (AJJI; UTRACKI, 1996).

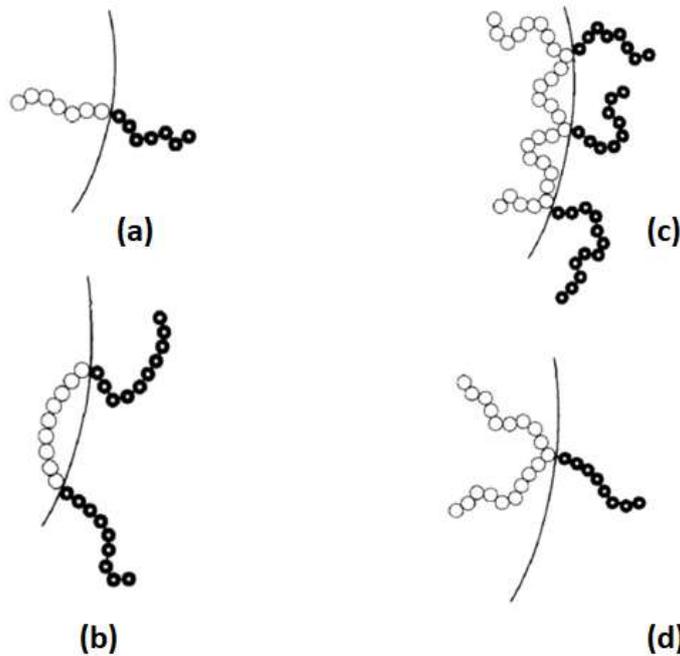
### 2.4.3 Agentes compatibilizantes

Compatibilizantes são macromoléculas que atuam na interface de misturas poliméricas imiscíveis, provocando algum tipo de interação entre as fases. Um compatibilizante efetivo reduz a tensão interfacial, permite uma dispersão mais fina do componente em menor quantidade, aumenta a estabilidade com relação à coalescência da fase dispersa e melhora a adesão interfacial. O compatibilizante deve migrar até a interface provocando uma redução nas dimensões da fase dispersa e estabilizando a morfologia da mistura. Em alguns casos, um compatibilizante imiscível de baixo peso molecular atua como um adesivo para um par de polímeros mutuamente imiscíveis (UTRACKI, 1989).

Uma das rotas mais importantes de compatibilização é o uso de um copolímero em bloco, com um bloco miscível em um componente da mistura e um segundo bloco miscível no outro componente da mistura (KONING et al, 1998).

Segundo Koning et al. (1998), quase todas as técnicas de compatibilização conhecidas, de um modo ou de outro, resultam na formação de estruturas em bloco com atividade interfacial. A figura 17 apresenta um esquema da provável conformação de algumas moléculas, atuando na interface, e que desempenham a função de compatibilizantes em misturas heterogêneas. É possível a formação de copolímeros, com dois ou três blocos, figuras 22 (a) e (b) respectivamente, assim como, copolímeros com múltiplos enxertos (c), e com enxertos de um dos componentes na macromolécula do outro (d).

Figura 17 - Conformação esquemática para compatibilizantes nas misturas heterogêneas



Fonte: Koning et al., 1998

Legenda: (a) dibloco, (b) tribloco, (c) multiexertado e (d) único enxerto

Independente dos comonômeros do compatibilizante é imprescindível que cada fase esteja emaranhada o suficiente e profundamente pelo bloco miscível do compatibilizante, de forma a melhorar a adesão interfases. A boa adesão das interfases é de fundamental importância para a transferência das tensões de uma fase para outra evitando que ocorra a falha catastrófica do material, como ocorre em misturas completamente imiscíveis (KONING et al, 1998).

Geralmente, a quantidade de copolímero necessária para a compatibilização é pequena, utilizando-se somente 1 a 2% em massa (UTRACKI, 1989).

#### 2.4.4 Caracterização da miscibilidade de misturas físicas

Diversas técnicas analíticas podem ser utilizadas para avaliar a miscibilidade de sistemas poliméricos miscíveis, bem como a compatibilidade de sistemas imiscíveis. Dentre as técnicas utilizadas a calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise dinâmico-mecânica (DMA), e as técnicas de microscopia ótica (MO), microscópio de força atômica

(AFM) e eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (MEV), têm mostrado resultados satisfatórios para a caracterização de sistemas poliméricos.

As técnicas de microscopia fornecem informações morfológicas a respeito do tamanho e distribuição das fases na mistura. A morfologia de uma mistura é um fator importante que irá determinar as suas propriedades mecânicas. Mesmo se nenhuma força de coesão entre as fases estiver presente, uma forte resistência mecânica pode resultar de uma variedade de agregações entre as fases. As técnicas térmica e dinâmico-mecânica fornecem informações a respeito das interações entre as fases da mistura a partir das transições térmicas. Assim é possível correlacionar as características morfológicas de um sistema polimérico com as suas propriedades térmicas (AKCELRUD, 2007).

## 2.5 BLENDA COM POLIAMIDA 6

As primeiras blendas envolvendo a PA6 foram desenvolvidas em 1948 e 1961 quando poli(acetato de vinila) [PVA] e copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno [ABS], respectivamente, foram misturados à PA6 com o objetivo de melhorar a tenacidade da poliamida. A melhoria da resistência ao impacto da poliamida seguiu com o desenvolvimento de inúmeras blendas envolvendo poliolefinas e elastômeros (UTRACKI, 1995).

Borggreve e Gaymans (1989) estudaram o efeito da adição do MA (anidrido maleico) em uma blenda PA6/EPDM (copolímero etileno propileno dieno). Além de conseguir fácil modificação do EPDM com o MA, o MA melhorou significativamente a dispersão do EPDM na matriz PA6 com o aumento da concentração do anidrido maleico. Também foi observada uma diminuição proporcional da resistência à tração da matriz de PA6 com o aumento da concentração de EPDM.

No trabalho de Bhattacharyya, Ghosh e Misra (2001) foram realizados estudos com misturas de PA6 e EVA (copolímero etileno acetato de vinila) com e sem o uso de compatibilizante, para análise de morfologia e propriedades mecânicas. A resistência ao impacto da mistura PA6/EVA apresentou um aumento em relação à PA6 pura, resultando em um aumento em aproximadamente 100% para a mistura com adição de 20% em massa de EVA. Observaram também que o agente compatibilizante proporcionou uma dispersão mais estável do EVA na matriz de PA6 e, conseqüentemente, um aumento significativo na resistência ao impacto das misturas compatibilizadas em relação às não compatibilizadas.

Em trabalho posterior, Bhattacharyya, Maiti e Misra (2002) estudaram as propriedades mecânicas de tração e flexão da blenda PA6 e EVA, onde observaram uma diminuição nos valores dos resultados das propriedades, quando comparado com a PA6 pura. Com a adição de 30% em massa de EVA a resistência e o módulo elástico em tração apresentaram uma diminuição de 58% e 54% respectivamente, e o módulo elástico e a tensão de flexão apresentaram uma redução em 62% e 52% respectivamente, quando comparado com a PA6 pura. Os autores concluíram que a redução nos valores das propriedades mecânicas é devida à baixa adesão interfacial entre os polímeros observados nas análises morfológicas e também devido à introdução de um polímero com propriedades mecânicas inferiores, o EVA.

Barra et al. (2003) pesquisaram as propriedades mecânicas de resistência ao impacto e influência da adição de agente compatibilizante em blendas de PA6/EPDM. No trabalho foi observado que a adição do compatibilizante MA na blenda induz a uma redução no tamanho da fase dispersa de EPDM na matriz PA6, alterando significativamente a morfologia da blenda. A redução nos valores de resistência ao impacto nas blendas não compatibilizadas foi observada, indicando uma provável fraca adesão entre as fases. Com a adição do compatibilizante, o aumento na resistência ao impacto foi notado, obtendo um valor superior ao valor de resistência da PA6 pura, indicando uma melhora na adesão entre a fase dispersa e a matriz na blenda polimérica. Uma redução nos valores de resistência à tração foi obtida nas blendas compatibilizadas, comparando-se com as blendas não compatibilizadas.

## 2.6 BLENDA DE IONÔMEROS COM POLIAMIDAS

Neste capítulo foram reunidos, de forma sucinta, os resultados obtidos por trabalhos anteriores com temas relacionados à utilização de ionômeros Surlyn® em blendas com poliamida, o que é de suma importância para realização deste trabalho.

Verifica-se, porém, que poucos estudos abordam blendas de Surlyn® com poliamida 6 e não foram encontrados trabalhos que abordam a reutilização de rejeitos de ionômeros Surlyn® em blendas de poliamida 6, utilizada neste trabalho, ressaltando a importância de realizá-lo.

Poliamidas formam uma importante classe de termoplásticos de engenharia. Certas propriedades destes materiais tais como resistência ao impacto têm sido melhorada por meio da preparação de blendas com outros polímeros, como, por exemplo, o polietileno. Entretanto, não é muito usual obter-se uma boa dispersão em tais sistemas. A incorporação de grupos

como ácido carboxílico tem melhorado a compatibilidade da poliamida 6 com vários polímeros e isto tem sido estudado por vários grupos de pesquisa (FAIRLEY; PRUD'HOMME, 1987), (MACKNIGHT et al, 1985).

Macknight et al. (1985) estudaram a morfologia e as propriedades mecânicas de blendas binárias PA6/PEBD e PA6/EMAA (copolímero etileno-ácido metacrílico), variando-se a proporção em massa do ácido do (MAA). Na análise morfológica da blenda PA6/PEBD foram observados os domínios esféricos do PEBD bem definidos na matriz PA6, sendo caracterizada como típica morfologia de uma blenda incompatível. Espaços vazios de domínios esféricos foram observados na superfície de fratura, indicando baixa adesão entre as fases da blenda PA6/PEBD. Nas blendas PA6/EMAA foram observados domínios irregulares da fase de EMAA dispersos na matriz PA6 os quais foram reduzidos com o aumento do MAA. Com a concentração de 18% em massa de MAA, a fase dispersa tornou-se difícil de ser visualizada, indicando uma interação entre as fases da blenda. No estudo foi sugerido ainda, uma reação entre os grupos aminas  $\text{NH}_2$  de PA6 e os grupos  $\text{COOH}$  do copolímero, além de uma possível ligação de hidrogênio entre as duas fases.

Ainda no estudo de Macknight et al. (1985), não foram observados alterações consideráveis no ponto de escoamento e no módulo de Young nas blendas PA6/EMAA. Esses resultados foram atribuídos ao fato de que a quantidade da fração de ionômero utilizada (10 por cento em massa) não foi suficiente para produzir uma alteração nesses parâmetros.

Fairley e Prud'homme (1987) estudaram sistemas de blendas binárias ionômero/PEBD e ionômero/PA6 com o objetivo de compreender a função do ionômero como agente compatibilizante em blendas ternárias PEBD/ionômero/PA6. No estudo foi utilizado o ionômero Surlyn® grade 9950, neutralizado com zinco. Para a blenda binária ionômero/PA6 foi observado que o incremento da adição do ionômero provoca uma redução nos valores da resistência à tração e do módulo elástico de tração da blenda, quando comparado ao PA6 pura. Curvas de DSC também foram analisadas para as blendas binárias ionômero/PA6, onde foi observado que os componentes se fundem separadamente, em seus respectivos pontos de fusão, e com o aumento da concentração do ionômero o pico endotérmico em aproximadamente  $90^\circ\text{C}$  fica mais acentuado. Para as blendas Surlyn®/PEBD um aumento da deformação na ruptura foi verificado com o aumento da concentração do ionômero na blenda.

Willis e Favis (1988) concluíram que a adição de um ionômero compatibilizante (Surlyn® 9020) em blendas de PA6/poliolefinas (PP e PEAD) aumentou a adesão entre a matriz e a fase dispersa. Foi verificado que 0,5% em massa do ionômero foi suficiente para produzir uma redução máxima do tamanho das partículas dispersas de polietileno de alta

densidade (PEAD) na matriz de poliamida 6. Um aumento no valor na viscosidade foi verificado com o aumento da concentração do ionômero em todas as blendas. O fato de que os torques e, portanto, as viscosidades aumentaram, indica que há menos escorregamento na interface como resultado da adição do ionômero, sugerindo que há interações fortes na interface entre os polímeros.

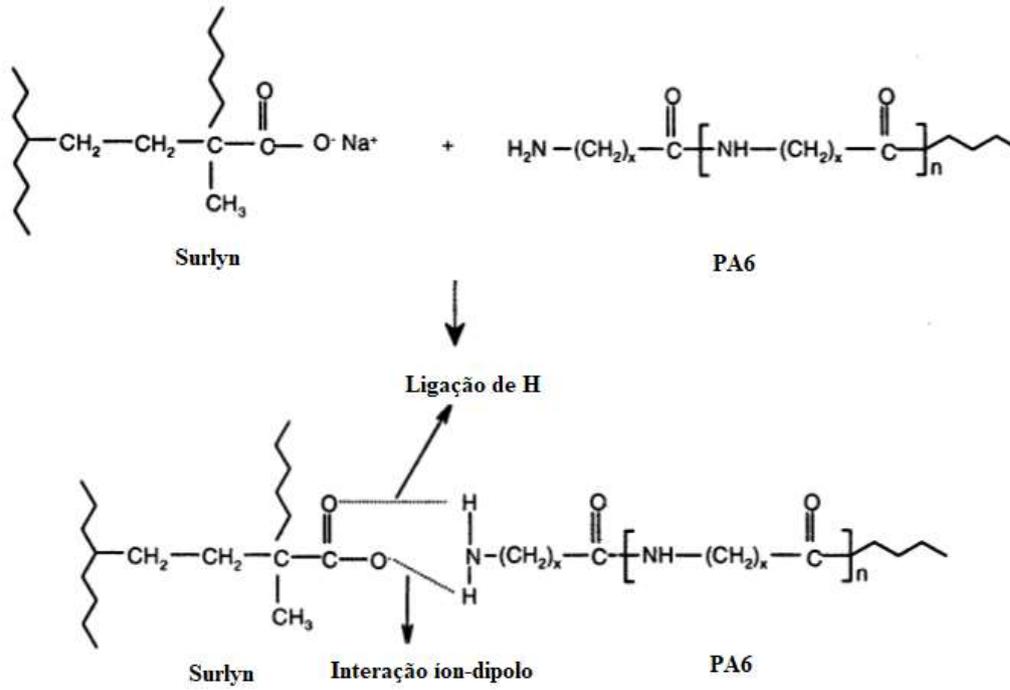
Em uma investigação de Deanin et al.(1990), uma ampla variedade de propriedades mecânicas foi relatada para misturas nas quais o componente principal era uma poliamida 6 e o componente menor era o ionômero Surlyn 9950. Uma adição relativamente pequena do ionômero levou a um aumento na resistência ao impacto. Foi observado que a tensão de escoamento e o módulo elástico em tração diminuem com o aumento da concentração do Surlyn®, mas a resistência ao impacto aumenta em um essencial linear, até cerca de 25% em massa do ionômero atinge um valor 425% superior quando comparado a PA6 pura. Os dados mostram que o ionômero é um modificador de impacto eficiente e com a incorporação de 10% em massa a resistência ao impacto aumentou em 100%. Ainda com a adição de 20% em massa do ionômero foram observadas as reduções no módulo elástico em tração em 20%, uma redução em aproximadamente 25% no módulo elástico em flexão e redução em aproximadamente 24% no valor da resistência à flexão.

Kuphal, Sperling e Robeson (1991) concluíram que o copolímero estireno - ácido acrílico apresenta miscibilidade com várias poliamidas cristalinas (alifáticas), incluindo poliamidas 6, 11 e 12, quando a porcentagem de ácido acrílico no copolímero fica em torno de 20%. A miscibilidade destas blendas foi atribuída à formação de pontes de hidrogênio entre o ácido acrílico e os grupos amido.

Jaklewicz, Litak e Ostoja-starzewisk (2004) investigaram a resistência mecânica em blendas de poliamida 6 / ionômero Surlyn® 9020. A incorporação do ionômero com fração em massa de 5, 15, 20 e 30% foi estudada e verificaram uma redução do valor do módulo de elasticidade e em aproximadamente 20% foi observada para a blenda com concentração em massa de 30% do ionômero.

Choudhury, Mukherjee e Adhikari (2006), estudaram a incorporação de ionômero Surlyn® grade 1650, como agente compatibilizante na blenda de polietileno (PE) e poliamida 6. Foi observado que existe uma forte afinidade polar entre os grupos carboxílicos o ionômero e os grupos amidas da poliamida 6. Neste trabalho, foi apresentado o esquema de uma possível interação entre o Surlyn® e a poliamida 6, conforme a figura 18.

Figura 18 - Possível reação entre Surlyn® e PA6



Fonte: Autor "Adaptado de" Choudhury, 2006, p.236

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa seção apresenta os materiais, equipamentos, procedimentos de obtenção das amostras e a caracterização das mesmas.

#### 3.1 MATERIAIS

A poliamida 6 sob a referência de Ultramid® B27, foi fornecida pela empresa Basf na forma de grânulos. Possui densidade entre 1,12 a 1,15 g/cm<sup>3</sup> e temperatura de fusão de 220 °C (BASF, 2018).

O Surlyn® grade PC2000 foi cedido pela empresa Albéa do Brasil Embalagens Ltda, na forma de resíduos picotados proveniente de rejeitos da linha de produção. O Surlyn® possui densidade de 0,97 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D2792), índice de fluidez (IF) de 4,5 g/10 min (190°C/2,16 kg) e temperatura de fusão de 84°C (ASTM D 3417).

O compatibilizante Fusabond® N493, é um copolímero de etileno modificado com anidrido maleico, possui densidade de 0,87 g/cm<sup>3</sup> (ASTM D492), IF de 1,6 g/10 min (190 °C/2,16 kg) e temperatura de fusão de 50 °C (ASTM D3418) foi fornecido pela empresa Dupont na forma de grânulos.

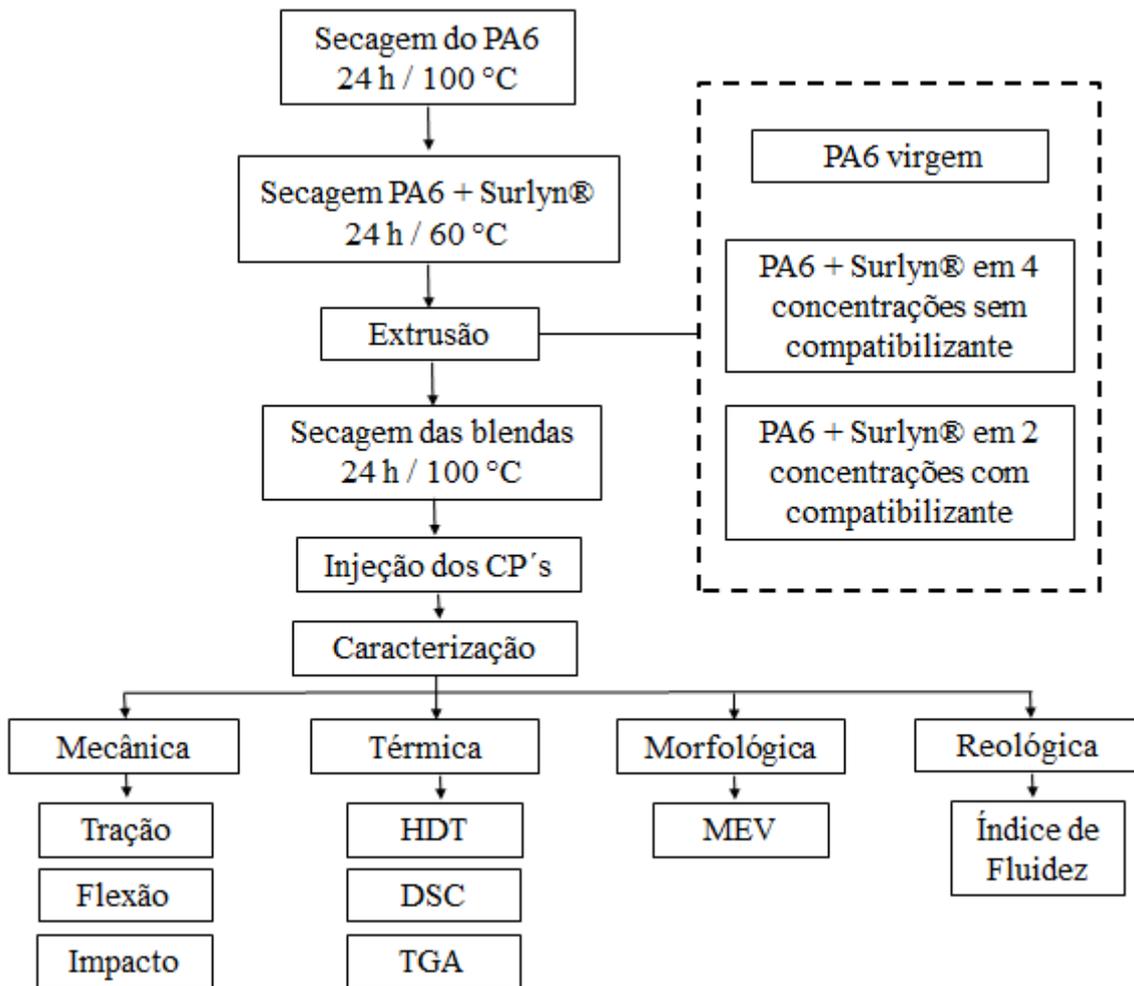
#### 3.2 MÉTODOS

A seguir estão descritos os métodos utilizados para a obtenção e preparação dos materiais estudados.

##### 3.2.1 Preparação das blendas

O fluxograma utilizado na preparação das blendas poliméricas desde o processamento até a realização dos ensaios mecânicos e térmicos utilizados para sua caracterização é apresentado na figura 19.

Figura 19 - Fluxo utilizado para preparação e caracterização das blendas



Fonte: Autor

As composições das blendas indicadas no fluxograma, sem compatibilizante, variaram entre 0% em massa de ionômero, ou seja, a poliamida pura, até 30% em massa de ionômero. Já as blendas compatibilizadas, são de 10% e 20% em massa de ionômero, com adição de 2% em massa de compatibilizante Fusabond®.

Foi realizada a extrusão na poliamida pura para manter o mesmo histórico térmico e mecânico das blendas processadas.

A tabela 3 apresenta as composições sem e com a incorporação de compatibilizante Fusabond® estudadas.

Tabela 3 - Composições das blendas estudadas

Blenda	Surlyn® (% massa)	PA6 (% massa)	Fusabond® (% massa)
PA6 puro	-	100	-
5% Surlyn®	5	95	-
10% Surlyn®	10	90	-
10% Surlyn® / Fusabond	10	88	2
20% Surlyn®	20	80	-
20% Surlyn® / Fusabond	20	78	2
30% Surlyn®	30	70	-

Fonte: Autor

### 3.2.2 Secagem dos materiais

A secagem dos materiais foi realizada utilizando-se uma estufa a vácuo modelo *Vacucell*. Inicialmente a poliamida 6 foi colocada na estufa e a secagem ocorreu por um período de 24 horas a uma temperatura de 100 °C. Após esse período, a temperatura foi reajustada para 60 °C e o Surlyn® foi inserido na estufa, onde a secagem também ocorreu por um período de 24 horas, pois conforme descrito na seção 2.2.1, a temperatura máxima recomendada para a secagem do Surlyn® é de 60 °C. A poliamida 6 permaneceu na estufa, juntamente com o Surlyn® após o reajuste da temperatura, porém em refratários distintos.

### 3.2.3 Extrusão dos materiais

A extrusão das blendas foi realizada em uma extrusora modelo HAAKE PolyLab OS Rheomex PTW 6, dupla rosca corrotacional com perfil composto por elementos de condução e cisalhamento, com diâmetro (D) 16 mm e razão de comprimento sobre diâmetro (L/D) 25, alimentação 6% e velocidade da rosca de 200 rpm. Os parâmetros utilizados para a extrusão das blendas são apresentados na tabela 4.

O resfriamento no processo de extrusão foi realizado em banheira com água a temperatura ambiente, seguido de granulação.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para extrusão das blendas

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura Cabeçote	°C	240
Temperatura zona 2	°C	240
Temperatura zona 3	°C	225
Temperatura zona 4	°C	225
Temperatura zona 5	°C	225
Temperatura zona 6	°C	195
Torque	N . m	40 – 50
Rotação	Rpm	200

Fonte: Autor

### 3.2.4 Injeção dos corpos de prova

Antes da injeção dos corpos de provas, as blendas foram secas em estufa a vácuo modelo *Vacucell*, durante 24 horas a uma temperatura de 100 °C.

Os corpos de provas foram injetados em uma injetora modelo Battenfeld HM 60/350. O molde foi aquecido a uma temperatura de 50 °C. Os parâmetros de processo de injeção das blendas são apresentados na tabela 5.

Após a injeção os corpos de provas foram acondicionados em ambiente climatizado a  $23 \pm 2$  °C por um período superior a 48 horas, antes da realização dos ensaios mecânicos.

Tabela 5 - Parâmetros de processo utilizado na injeção dos corpos de prova

Parâmetro	Unidade	Valor
Temperatura bico	°C	268
Temperatura zona 1	°C	267
Temperatura zona 2	°C	255
Temperatura zona 3	°C	220
Temperatura molde	°C	50
Pressão de injeção	Bar	800
Pressão de recalque	Bar	700
Velocidade de injeção	cm <sup>3</sup> /s	20
Volume de recalque	cm <sup>3</sup>	5
Tempo de resfriamento	Segundo	8
Volume de dosagem	cm <sup>3</sup>	36
Pressão de Contrapressão	Bar	100
Tempo de recalque	Segundo	9

Fonte: Autor

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDDAS

As blendas produzidas foram caracterizadas por meio de ensaios reológicos, mecânicos, térmicos e morfológicos, os quais são descritos a seguir.

#### 3.3.1 Índice de fluidez

A determinação do índice de fluidez (IF) foi realizada em todas as amostras conforme a norma ASTM D1238, massa de 2,16 kg na temperatura de 230 °C. O equipamento utilizado foi o plastômetro modelo CEAST *melt flow modular line*. As amostras utilizadas foram os grânulos extrudados e a secagem foi efetuada em estufa a vácuo, modelo MMM Vacucell por 24 horas a 100 °C para eliminar toda a umidade absorvida que poderia distorcer o resultado do ensaio. Foram realizados dois ensaios por amostra.

#### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O objetivo da realização de análises de MEV foi analisar a morfologia das blendas PA6/ Surlyn® obtidas em diferentes concentrações.

A análise morfológica foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Quanta FEG 650 pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP.

Foram analisadas as superfícies de fratura de corpos de prova provenientes dos ensaios de impacto. As amostras foram recobertas com platina antes da observação utilizando-se um *sputter coater* da marca Edwards.

#### 3.3.3 Ensaios mecânicos

Nas seções abaixo estão descritas as metodologias aplicadas para cada ensaio mecânico utilizado.

### **3.3.3.1 Ensaio de tração**

O ensaio de tração consiste em fixar o corpo de prova em garras as quais são acopladas em uma travessa fixa e uma móvel. A taxa de deformação de tração é controlada e a tensão suportada pelo corpo de prova é registrada pela célula de carga (CANEVAROLO, 2003). Geralmente o ensaio é conduzido até a ruptura do corpo de prova, ou até a deformação máxima permitida pela máquina de tração.

Considerando-se propriedades mecânicas dos polímeros, é o ensaio mais representativo, pois fornece dados de quanto um material resiste sob tensão, seu módulo de elasticidade e qual seu alongamento (MANRICH, 2005).

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaios *Instron*, modelo 5567, com velocidade constante de 50 mm/min. A metodologia foi baseada na norma ASTM D638.

Para a obtenção da deformação na ruptura e limite de resistência, foi utilizado extensômetro de 500% de capacidade de alongamento. Para obtenção do módulo, foi utilizado extensômetro de 100% de capacidade de deformação, de modo a aumentar a precisão nos dados levantados de deformação e tensão na região de pequena deformação. Foram ensaiados sete corpos de prova para cada teste, ou seja, deformação na ruptura, limite de resistência à tração e obtenção do módulo elástico em tração.

### **3.3.3.2 Ensaio de flexão**

Para o ensaio de flexão foi utilizada a Máquina Universal de Ensaios *Instron* 5567, com distância entre apoios de 50 mm e velocidade de ensaio 1,3 mm/min, até a deformação de 5%. O ensaio foi realizado em cinco amostras a uma temperatura de  $23 \pm 2$  °C conforme norma ASTM D790-03.

### **3.3.3.3 Ensaio de impacto**

Segundo Canevarolo (2003), a resistência ao impacto é uma das propriedades mais requeridas para a especificação do comportamento mecânico dos plásticos.

O ensaio aplicado foi o Charpy. Na realização do ensaio Charpy o corpo de prova é inicialmente entalhado e posicionado na horizontal com o entalhe voltado para o lado oposto

onde o pêndulo atinge o corpo de prova. A razão entre energia absorvida neste trabalho e a área transversal do corpo de prova é considerada como a resistência ao impacto.

O ensaio foi realizado com base na norma ASTM D6110 no equipamento *Instron*, modelo Ceast 9050. O pêndulo utilizado foi de 5,4 J e temperatura de  $23 \pm 2$  °C. Os corpos de prova foram inicialmente entalhados em um entalhador TMI 22/05, produzindo entalhes com um ângulo de 45° e 2,0 mm de profundidade. Foram ensaiados 7 corpos de prova para cada condição de processamento.

Além do ensaio descrito, foram realizados ensaio de impacto Charpy em corpos de provas após passarem por um processo de hidratação, onde os corpos de provas foram submergidos em água em temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C) por um período de 48 horas, tomando-se o cuidado de mantê-los suspensos verticalmente com as suas superfícies livres para absorção de água. Após esse período os corpos de provas foram entalhados e o ensaio foi realizado em um período de até 2 horas após a retirada da água. Foram ensaiados 7 corpos de prova para cada composição de blenda. A porcentagem de água absorvida foi calculada com o aumento da massa das amostras secas, segundo a equação 2, onde  $m_t$  é a massa do corpo de prova em um tempo de umidificação  $t$  e  $m_0$  é a massa do corpo de prova seco (tempo igual a zero):

$$\% \text{ água absorvida} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

Este ensaio teve como objetivo avaliar a influência da absorção de água na resistência ao impacto das blendas estudadas.

### 3.3.4 Ensaios Térmicos

Nas seções a seguir serão as metodologias utilizadas para os ensaios térmicos.

#### 3.3.4.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

Os ensaios de temperatura de deflexão térmica HDT (*Heat Deflection Temperature*) foram realizados no equipamento HDT-VICAT da CEAST Italy. Foram ensaiados 3 corpos de prova, conforme norma ASTM D 648 método B, com tensão de flexão de 1,82 MPa, taxa de aquecimento de 2 °C/min e distância entre os pontos de fixação de  $100 \text{ mm} \pm 0,5 \text{ mm}$ .

### 3.3.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As amostras das diferentes composições foram analisadas por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se o equipamento Q20 da TA Instruments.

Para estes ensaios, amostras com massa entre 11 e 15 mg foram retiradas da região central da superfície de fratura dos corpos de prova de impacto sem imersão prévia em água. A técnica consiste em submeter a amostra a uma faixa de aquecimento, sendo que para este trabalho foi utilizado de 27 °C a 250 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio. A temperatura de transição vítrea é obtida pela variação de coeficiente angular e deslocamento da linha de base. A temperatura de fusão é obtida por meio do valor mínimo no vale das curvas endotérmicas obtidas, enquanto o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) é calculado conforme Equação 3.

$$\% X_c = \frac{\Delta H_{mPA6}}{\omega \times \Delta H_{m^\circ}} \times 100\% \quad (3)$$

onde:  $\Delta H_{mPA6}$  é a entalpia de fusão obtido no ensaio DSC,  $\omega$  é a fração proporcional da PA6 presente na blenda e  $\Delta H_{m^\circ}$  é o valor da entalpia de fusão da amostra 100% cristalina (teórico) de 230 J/g para PA6 (JAKLEWICZ, 2004).

### 3.3.4.3 Termogravimetria (TGA)

As análises de TGA foram realizadas utilizando-se o equipamento SDT Q600 TA Instruments. O ensaio foi realizado em um intervalo de temperatura de 30 °C a 580 °C com taxa de aquecimento de 20°C/min em atmosfera de nitrogênio. As amostras com massa entre 11 e 15 mg foram extraídas de corpos de prova de impacto sem imersão prévia em água. Foi utilizada a primeira derivada do termograma (DTG) para determinar as temperaturas de início da decomposição (Tonset) e as temperaturas de máxima perda de massa (T pico).

### 3.3.5 Análise de variância – ANOVA

Para uma melhor avaliação dos resultados, foi realizada uma análise de variância estatística ANOVA, que testa a hipótese de que as médias de duas ou mais populações são iguais. Esta análise avalia a importância de um ou mais fatores, comparando as médias de

variáveis de resposta nos diferentes níveis de fator. A hipótese nula diz que todas as médias de população são iguais, enquanto a hipótese alternativa afirma que pelo menos uma é diferente. O valor-p representa a probabilidade de a hipótese nula ser verdadeira ou não. Caso o valor-p seja inferior a 0,05, a hipótese nula é rejeitada e, portanto, as médias não são iguais.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados resultados encontrados nas diferentes caracterizações realizadas, bem como a comparação e discussões dos mesmos.

### 4.1 ÍNDICE DE FLUIDEZ

A tabela 6 apresenta os resultados do índice de fluidez, bem como seus respectivos desvios. O ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D 1238, massa de 2,16 kg na temperatura de 230 °C.

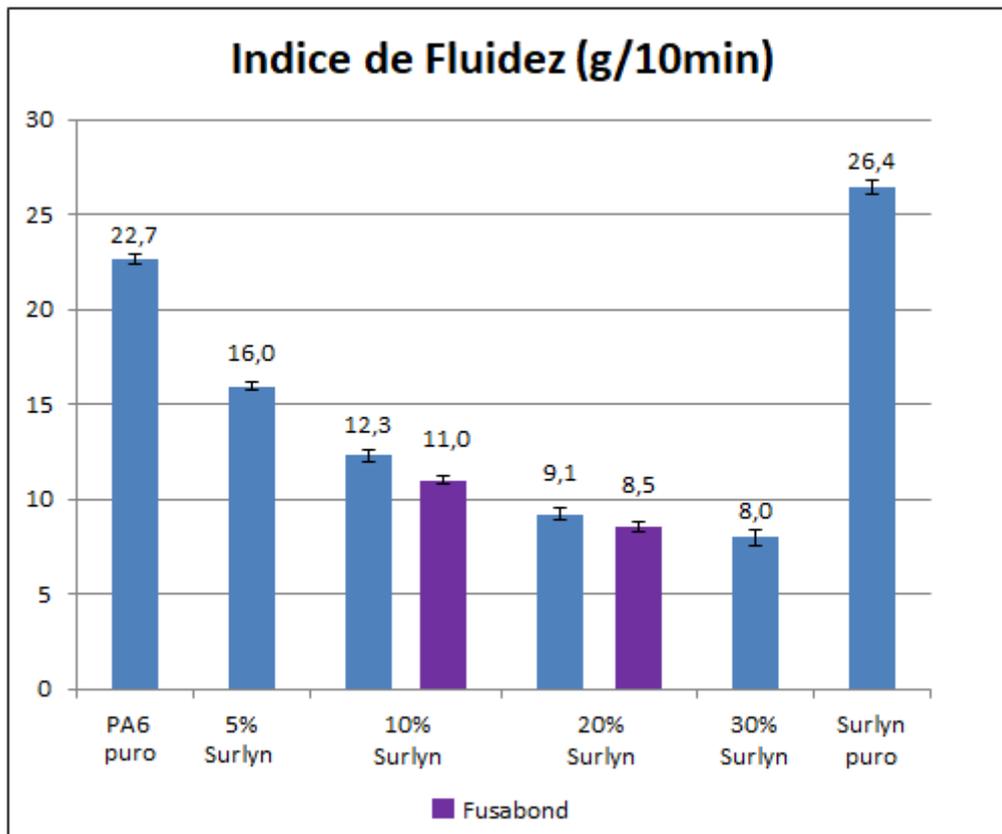
Tabela 6 - Resultados do ensaio de índice de fluidez.

<b>Amostra</b>	<b>Índice de Fluidez (g/10 min)</b>	
<b>PA6 puro</b>	22,7	± 0,28
<b>5% Surlyn®</b>	16,0	± 0,21
<b>10% Surlyn®</b>	12,3	± 0,30
<b>10% Surlyn® / Fusabond®</b>	11,0	± 0,20
<b>20% Surlyn®</b>	9,1	± 0,29
<b>20% Surlyn® / Fusabond®</b>	8,5	± 0,23
<b>30% Surlyn®</b>	8,0	± 0,40
<b>Surlyn® Puro</b>	26,4	± 0,36

Fonte: Autor

O gráfico 2 apresenta a representação gráfica para o índice de fluidez das blendas estudadas.

Gráfico 2 - Índice de fluidez dos materiais estudados



Fonte: Autor

Verifica-se que o valor do índice de fluidez decresce com o aumento da concentração do Surlyn® ao PA6. Comparando-se a PA6 pura com a blenda contendo 5% de Surlyn® observou-se um decréscimo em 30% na fluidez e para a concentração 10% de Surlyn® observou-se uma redução aproximada de 47% no valor do índice de fluidez. Essas diferenças foram significativas, de acordo com a análise estatística ANOVA (valor- $p < 0,05$ ) apresentada na tabela 7, que também apresenta a análise de variância para as composições não compatibilizadas.

Observa-se que o Surlyn® puro apresentou valor acima da própria poliamida, porém o valor era esperado de acordo com o gráfico 1, na seção 2.2.1, onde o valor do índice de fluidez do Surlyn® PC2000 aumenta com o aumento da temperatura.

Os menores valores dos índices de fluidez para as blends pode ser um indicativo de maior interação entre as fases do Surlyn® e da PA6. Esse resultado está de acordo com o trabalho de Willis e Favis (1988), no qual verificaram um aumento na viscosidade com o incremento de ionômero nas blends PA6/PP e PA6/PEBD. É bem conhecido que uma

mistura incompatível, caracterizada por uma interface essencialmente sem interação entre as duas fases, apresenta frequentemente escorregamento entre camadas, originando uma redução na viscosidade da mistura, devido à falta de adesão entre as fases (WILLIS; FAVIS, 1988).

Tabela 7 - Análise ANOVA dos valores de índice de fluidez para as composições não compatibilizadas e 5% e 10% Surlyn®

Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5%Surlyn® / 10%Surlyn® / 20%Surlyn® / 30%Surlyn®	2,04E-06
PA6 puro / 5% Surlyn®	2,00E-03
PA6 puro / 10% Surlyn®	1,00E-03

Fonte: Autor

A incorporação do compatibilizante Fusabond® não teve influência nos valores de índice de fluidez, pois não apresentou alteração significativa comparado com as mesmas composições não compatibilizadas, conforme análise estatística ANOVA apresentadas na tabela 8, com valor  $p > 0,05$ .

Tabela 8 - Análise ANOVA dos valores de índice de fluidez para as composições compatibilizadas com Fusabond®

Amostras	Valor-p
10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond®	0,07
20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	0,26

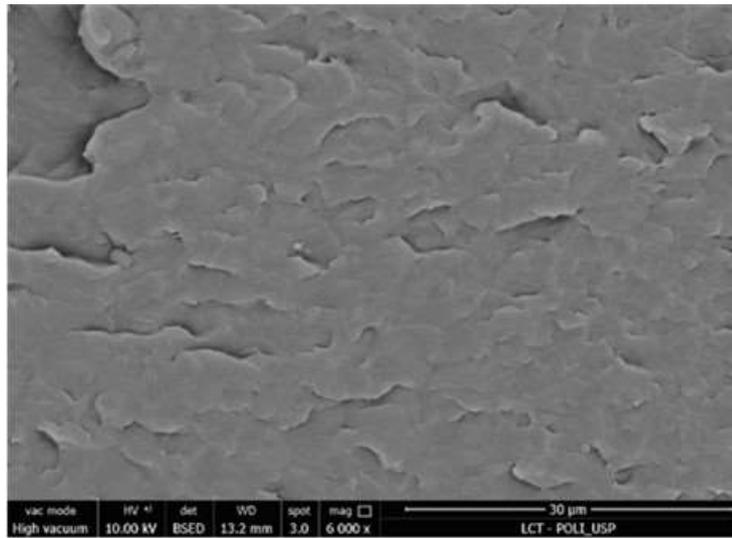
Fonte: Autor

## 4.2 MORFOLOGIA

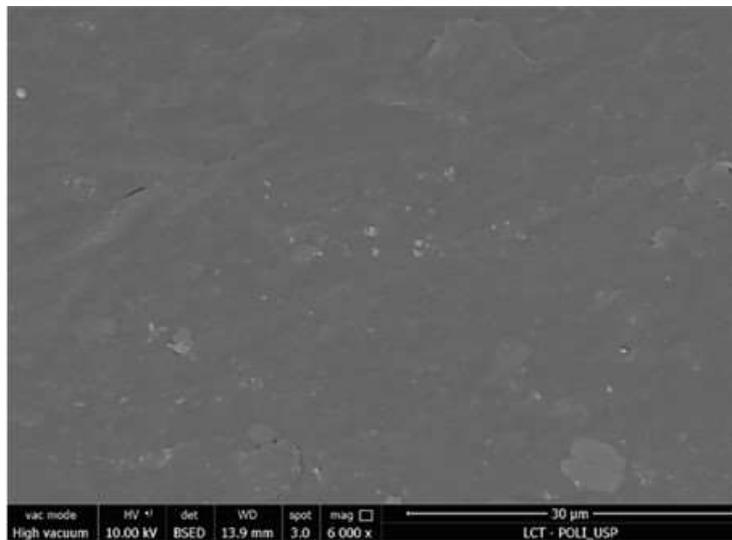
As Figuras 20 a 22 apresentam as micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de impacto das blendas estudadas em aumento de 6.000x. Todas as imagens estão com a escala (30  $\mu\text{m}$ ).

Figura 20 - Micrografias das superfícies fraturadas da PA6 pura e das blendas contendo 5% e 30% em massa de Surllyn®

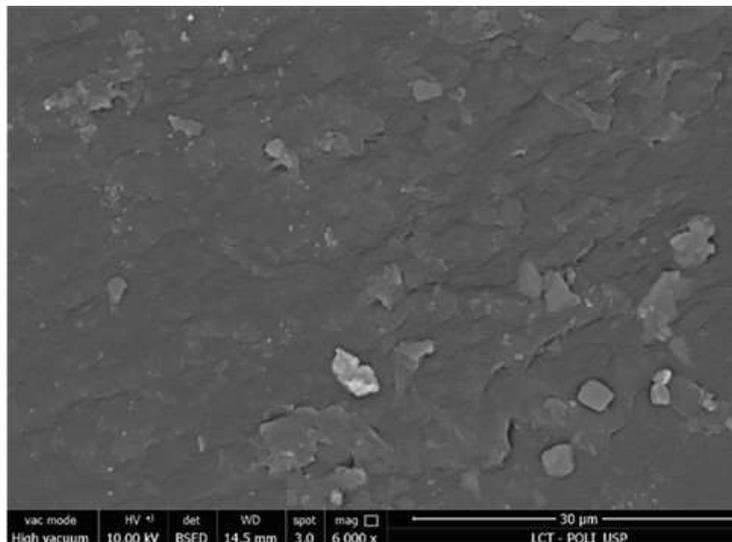
PA6 PURA



PA6 + 5% SURLYN®



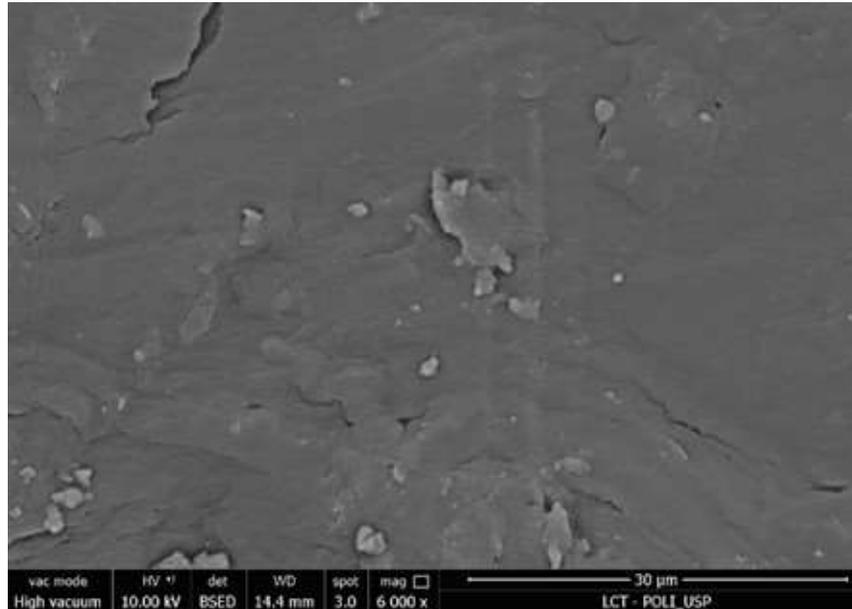
PA6 + 30% SURLYN®



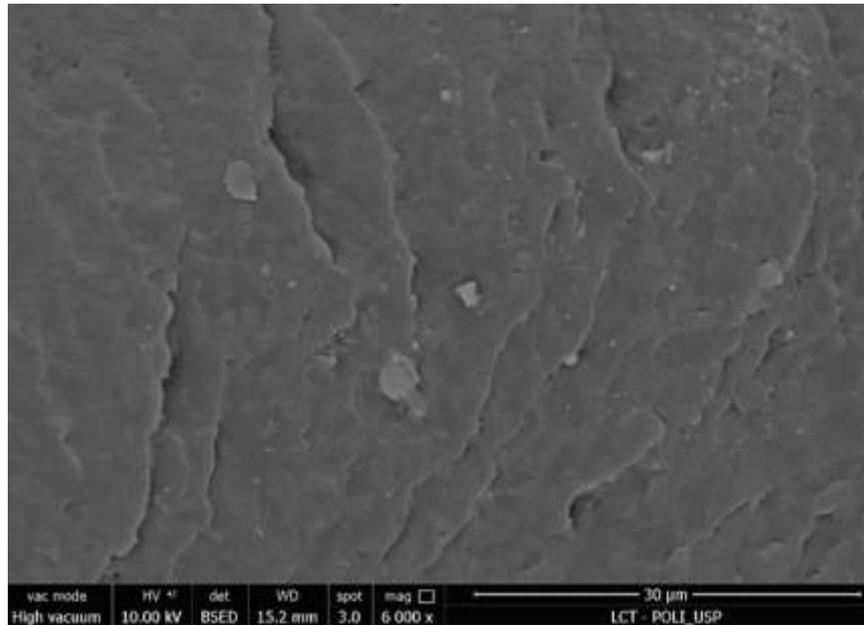
Fonte: Autor

Figura 21 - Micrografias das superfícies fraturadas das blendas contendo 10% em massa de Surlyn® não compatibilizada e compatibilizada com 2% de Fusabond

PA6 + 10% SURLYN®



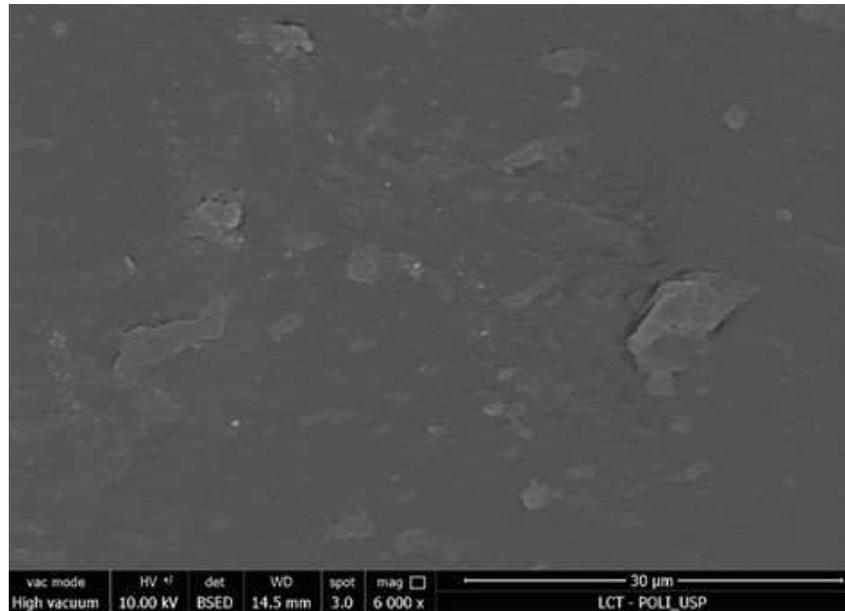
PA6 + 10% SURLYN® +  
2% FUSABOND



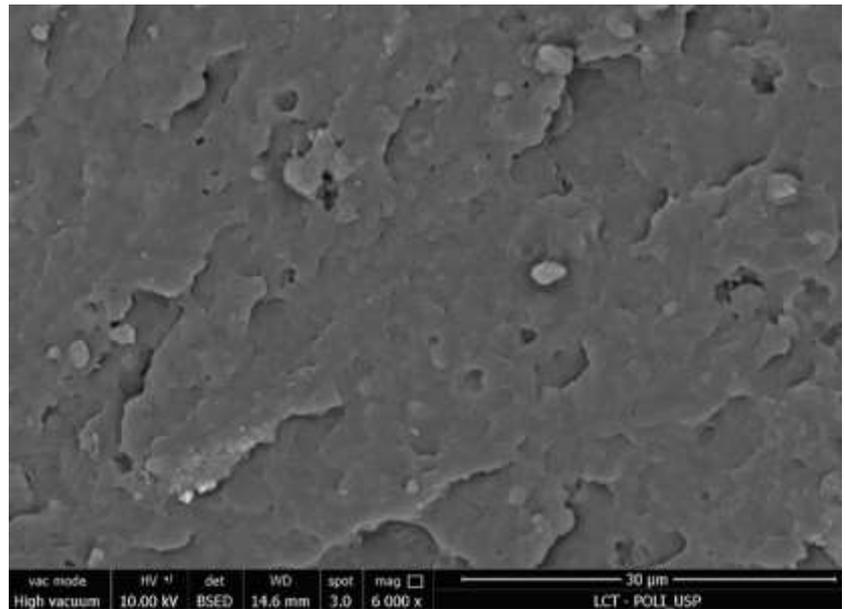
Fonte: Autor

Figura 22 - Micrografias das superfícies fraturadas das blendas contendo 20% em massa de Surlyn® não compatibilizada e compatibilizada com 2% de Fusabond

PA6 + 20% SURLYN®



PA6 + 20% SURLYN® +  
2% FUSABOND



Fonte: Autor

Com base nas micrografias, observa-se a presença de duas fases, uma fase matriz (majoritária), referente à PA6 e uma dispersa, referente ao ionômero. Nota-se que a concentração da fase dispersa aumenta com o aumento da concentração de Surlyn®. A fase dispersa apresenta forma irregular, não apresentando forma esférica, com tamanhos e distâncias variadas. Observa-se que a fase dispersa não se apresenta separada da matriz e não há formação de vazios, indicando possivelmente uma boa adesão entre as fases. Também se observa que as blendas compatibilizadas apresentam uma fratura mais dúctil quando comparado com as mesmas formulações não compatibilizadas, indicando um provável aumento na adesão da fase dispersa à matriz e que esta fase tenacificou a matriz PA6. Macknight et al. (1985) observaram morfologia semelhante, onde os domínios da fase dispersa do ionômero EMAA apresentaram formas irregulares e estavam aderidas na matriz de PA6.

#### 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Nos itens a seguir são apresentados os resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

##### 4.3.1 Ensaio de tração

Os resultados dos ensaios de tração podem ser vistos na tabela 9, onde são apresentados a resistência à tração, o módulo elástico (0,3%) e o alongamento máximo, bem como seus respectivos desvios padrão.

Tabela 9 - Resultados do ensaio mecânico de tração

Amostra	Resistência à tração (MPa)		Módulo (GPa)		Alongamento máximo (%)	
PA6 puro	71,7	± 0,9	2,83	± 0,10	78,4	± 26,5
5% Surlyn®	68,1	± 1,6	2,66	± 0,05	56,0	± 8,6
10% Surlyn®	67,0	± 1,0	2,57	± 0,04	91,3	± 30,0
10% Surlyn® / Fusabond®	54,5	± 3,7	2,46	± 0,04	98,6	± 28,9
20% Surlyn®	57,2	± 0,7	2,32	± 0,07	242,5	± 64,1
20% Surlyn® / Fusabond®	49,0	± 2,4	2,20	± 0,10	230,6	± 40,6
30% Surlyn®	50,5	± 1,0	2,03	± 0,07	> 500	-----
Surlyn® puro	18,9	± 0,7	0,47	± 0,04	195,5	± 11,1

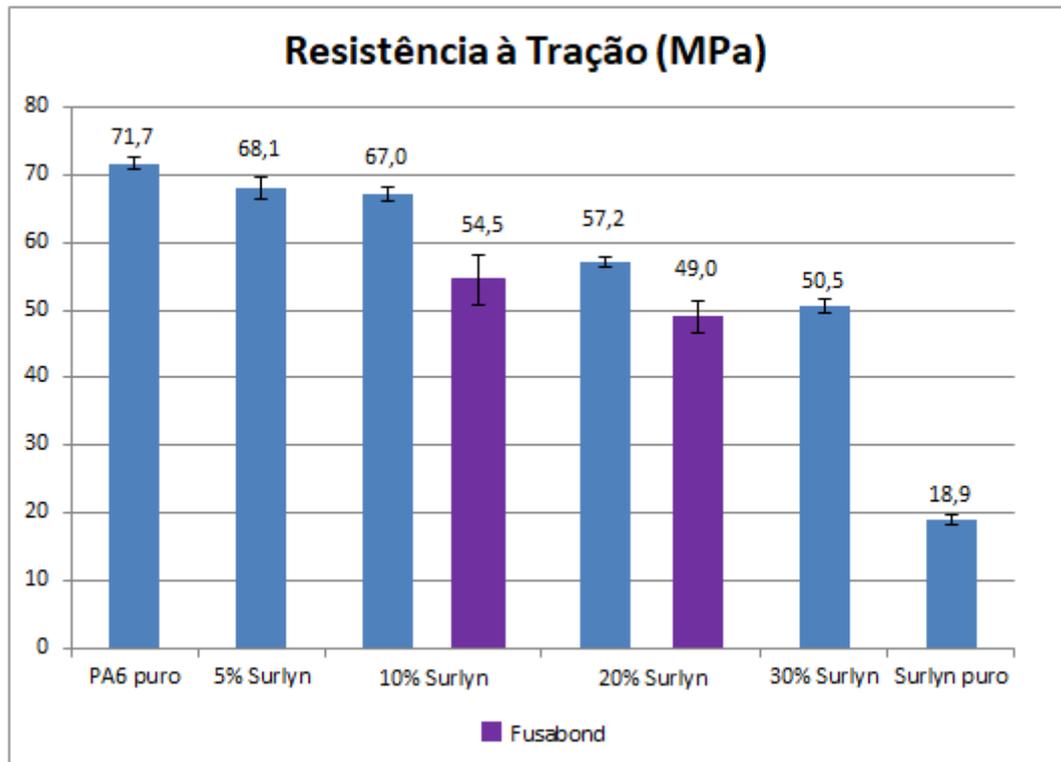
Fonte: Autor

O gráfico 3 representa a resistência à tração é dos materiais estudados. Comparando-se a PA6 pura com as blendas com Surlyn®, observa-se um decréscimo no valor de resistência à tração com o aumento da concentração do ionômero. Este decréscimo é estatisticamente significativo de acordo com os dados do ANOVA apresentados na tabela 10 (valor- $p < 0,05$ ). Comparando-se a PA6 pura com a blenda contendo 5% de Surlyn® observou-se uma redução de 5% na resistência à tração. Esta diferença foi significativa (valor- $p < 0,05$ ). Já avaliando-se as composições com 5% e 10% de ionômero, estatisticamente, não houve variação entre elas (valor  $p > 0,05$ ).

Maiores variações ocorreram com as composições a partir de 20% de Surlyn®. A blenda com 30% de Surlyn® apresentou uma redução em aproximadamente 30% na resistência à tração.

Possivelmente, o decréscimo no valor da resistência à tração está relacionado à incorporação do Surlyn® que apresenta uma menor resistência à tração (18,9 MPa). O decréscimo, portanto, é mais pronunciado com o aumento da concentração do ionômero na blenda. Fairley e Prud'homme (1987) obtiveram comportamento similar em blendas de ionômero/PA6, no qual foi observado um decréscimo na resistência à tração com o incremento de Surlyn® na blenda. Houve um decréscimo de aproximadamente 20% no valor de resistência à tração com a concentração de 30% de Surlyn® em PA6.

Gráfico 3 - Resultados de resistência à tração dos materiais estudados



Fonte: Autor

A incorporação do compatibilizante Fusabond® teve influência nos valores de resistência à tração, reduzindo os valores quando comparados com as mesmas composições não compatibilizadas. Observou-se uma redução de aproximadamente 19% e 14% para a composição com 10% e 20% de Surlyn®, respectivamente. Estas diferenças foram significativas (valor- $p < 0,05$ ) conforme análise estatística ANOVA, apresentada na tabela 10.

A redução no valor de resistência à tração, comparado com as mesmas composições não compatibilizadas, possivelmente ocorre por duas hipóteses distintas:

- o compatibilizante melhora a adesão entre a fase dispersa e a matriz, de modo que o efeito do ionômero na blenda se torna mais pronunciado, resultando numa menor resistência à tração;
- o compatibilizante não melhora a adesão entre a fase dispersa e a matriz, atuando como concentrador de tensão, gerando falhas na matriz e reduzindo a resistência à tração.

Porém ao se analisar os resultados dos ensaios de impacto na seção 4.3.6 a seguir, observa-se que o compatibilizante apresentou um aumento na propriedade e possivelmente favoreceu a transferência de tensões para a fase Surlyn® que agiu como um agente tenacificante para a Poliamida 6.

Esses resultados estão de acordo com os estudos de Deanin et al.(1990), com a incorporação de 20% de Surlyn nas blendas e PA6/ionômero resultou em um redução em aproximadamente 21% no valor de resistência à tração. Nesse mesmo estudo a redução no valor da resistência à tração também foi observada com o incremento da adição do ionômero.

Tabela 10 - Análise ANOVA dos valores de resistência à tração

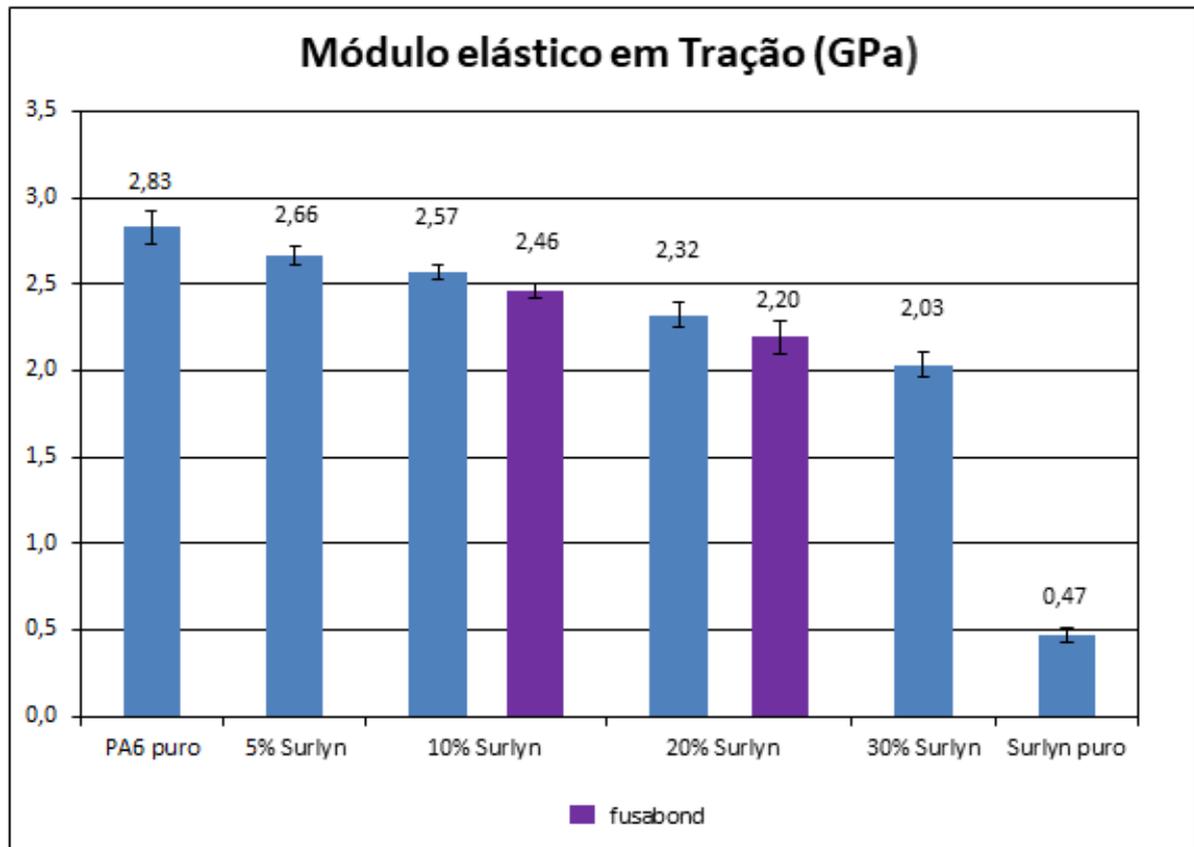
Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5%Surlyn® / 10%Surlyn® / 20%Surlyn® / 30%Surlyn®	2,63E-25
PA6 puro / 5% Surlyn®	4,79E-03
5%Surlyn® / 10% Surlyn®	0,2232
10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond®	3,50E-06
20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	4,15E-06
10% Surlyn® + 2% Fusabond® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	1,01E-02

Fonte: Autor

#### 4.3.2 Módulo elástico em tração

Os resultados para o módulo elástico em tração estão apresentados no gráfico 4. O módulo elástico foi calculado pelo coeficiente angular da reta que compreende a região de proporcionalidade da curva tensão-deformação. Por conta do efeito de viscoelasticidade, esta região se limitou a um valor de deformação entre zero a 0,3% (0,003).

Gráfico 4 - Resultados do módulo elástico em tração dos materiais estudados



Fonte: Autor

Pode-se observar que o módulo é influenciado pela adição de ionômero, com um decréscimo de aproximadamente 3% com 5% Surlyn®, chegando a uma queda em 28% na composição 30% Surlyn®, sendo os valores mais expressivos para concentrações a partir de 20% de Surlyn®. As diferenças observadas são significativas (valor- $p < 0,05$ ) de acordo com as análises estatísticas apresentadas na Tabela 11. Este comportamento pode estar relacionado com a adição do ionômero, que possui baixo módulo de elasticidade (0,4 GPa).

Esse resultado está de acordo com os estudos realizados por Fairley e e Prud'homme (1987) e Jaklewicz et al (2004), onde foi observada um decréscimo no módulo elástico em tração com a adição de ionômero na blenda com PA6.

Deanin et al (1990) também obtiveram resultados semelhantes com a adição de 20% em massa do ionômero Surlyn® em blendas com PA6, onde foram observadas as reduções no módulo elástico em tração em 20%.

Tabela 11 - Análise ANOVA dos valores do módulo elástico em tração para as blendas não compatibilizadas e compatibilizadas

Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5%Surlyn® / 10%Surlyn® / 20%Surlyn® / 30%Surlyn®	1,18E-11
10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond®	2,33E-03
20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	2,41E-02
10% Surlyn® + 2% Fusabond® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	4,96E-05

Fonte: Autor

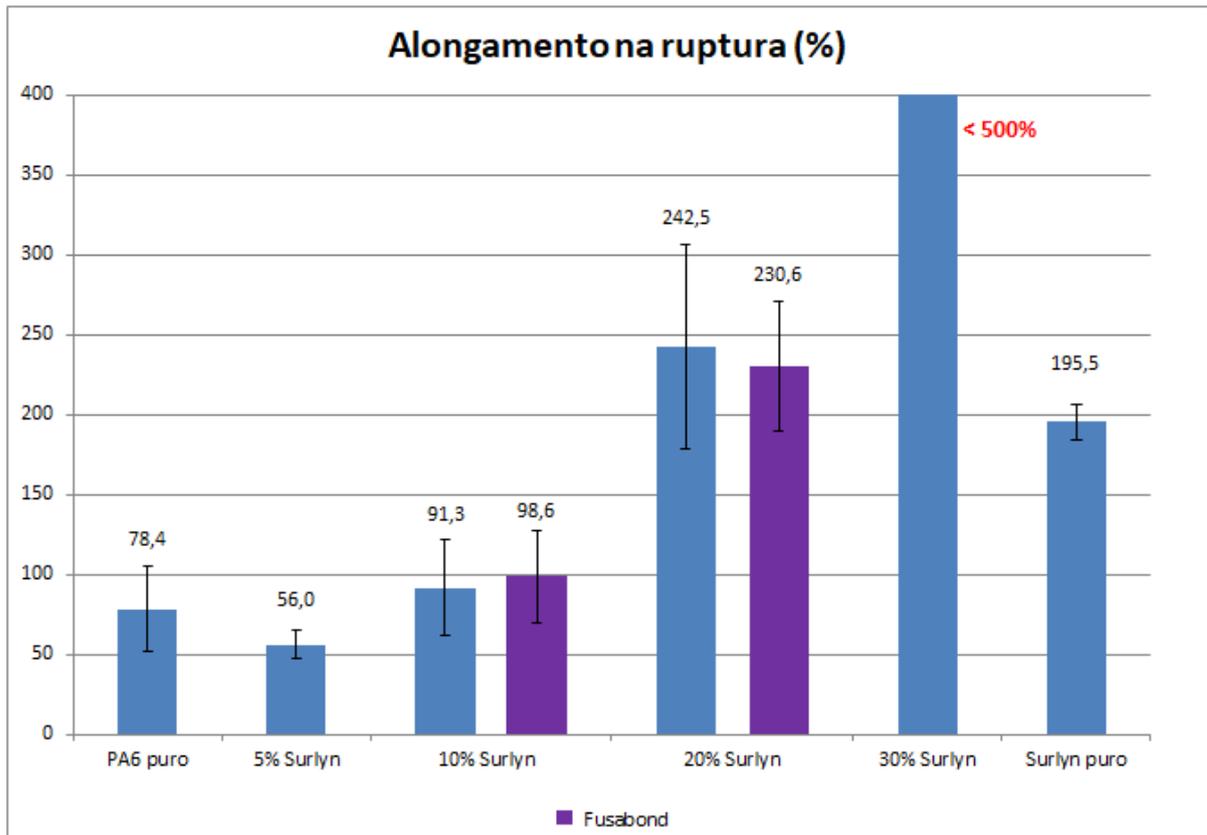
O uso do compatibilizante Fusabond® influenciou nos valores do módulo elástico em tração, reduzindo em 3,8% o valor da blenda com 10% de ionômero e em aproximadamente 4% para a blenda com 20% Surlyn®, quando comparado com as mesmas composições não compatibilizadas. As diferenças são significativas (valor  $p < 0,05$ ), conforme análise ANOVA (tabela 11). A redução no valor do módulo elástico, comparado com as mesmas composições não compatibilizadas, possivelmente ocorre devido à melhora de adesão entre a fase dispersa e a matriz, de modo que o efeito do ionômero na blenda se torna mais pronunciado, resultando num menor módulo elástico.

#### 4.3.3 Alongamento na ruptura

Os resultados do alongamento na ruptura estão apresentados no gráfico 5. Observa-se que a presença do ionômero Surlyn® implicou no aumento da ductilidade da PA6, tendo como consequência uma elevação no alongamento. A blenda com 20% Surlyn® apresentou deformação superior a 200% e a blenda com 30% Surlyn® possui alongamento superior a 500%, em relação à PA6 pura. Estas diferenças são estatisticamente significativas de acordo com as análises estatísticas ANOVA (valor- $p < 0,05$ ) apresentadas na tabela 12. Comportamento similar foi observado no trabalho de Fairley e Prud'homme (1987) cujo a adição de ionômero em blendas com PA6 resultou num aumento no alongamento na ruptura com o aumento da adição de Surlyn® na blenda.

Comparando-se a PA6 pura com blenda contendo 5% e 10% de Surlyn®, observa-se que a diferença não foi significativa (valor- $p > 0,05$ ). Verifica-se também que as composições 10% e 20% Surlyn® compatibilizadas com Fusabond® não apresentaram diferenças significativas, comparando-se com as mesmas composições não compatibilizadas.

Gráfico 5 - Resultados de alongamento na ruptura dos materiais estudados



Fonte: Autor

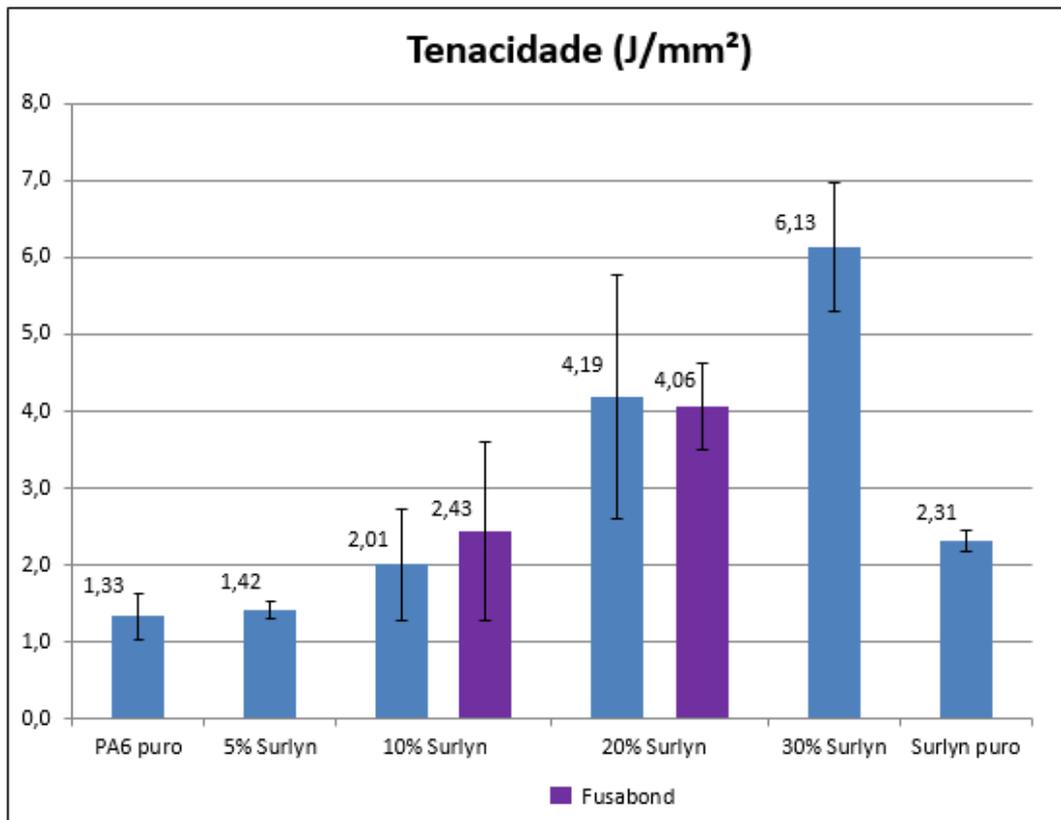
Tabela 12 - Análise ANOVA dos valores do alongamento na ruptura para as blendas não compatibilizadas e blendas compatibilizadas

Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5% Surlyn® / 10% Surlyn® / 20% Surlyn® / 30% Surlyn®	6,06E-14
PA6 puro / 5% Surlyn® / 10% Surlyn®	0,1496
10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond®	0,7361
20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	0,7616

Fonte: Autor

O comportamento da tenacidade em tração no gráfico 6 mostra como a capacidade de absorção de energia até a ruptura dos materiais estudados (a área sob a curva tensão deformação) portou-se de maneira semelhante à deformação na ruptura. Observa-se um aumento na tenacidade com o incremento do Surlyn® nas blendas estudadas.

Gráfico 6 - Valores médios de tenacidade em tração dos materiais estudados



Fonte: Autor

#### 4.3.4 Resistência à flexão

A tabela 13 apresenta a média dos resultados de resistência à flexão e módulo de flexão, bem como seus respectivos desvios. No ensaio de flexão foram obtidas as propriedades de módulo elástico à flexão a 0,3% e de tensão à flexão em 5% de deformação.

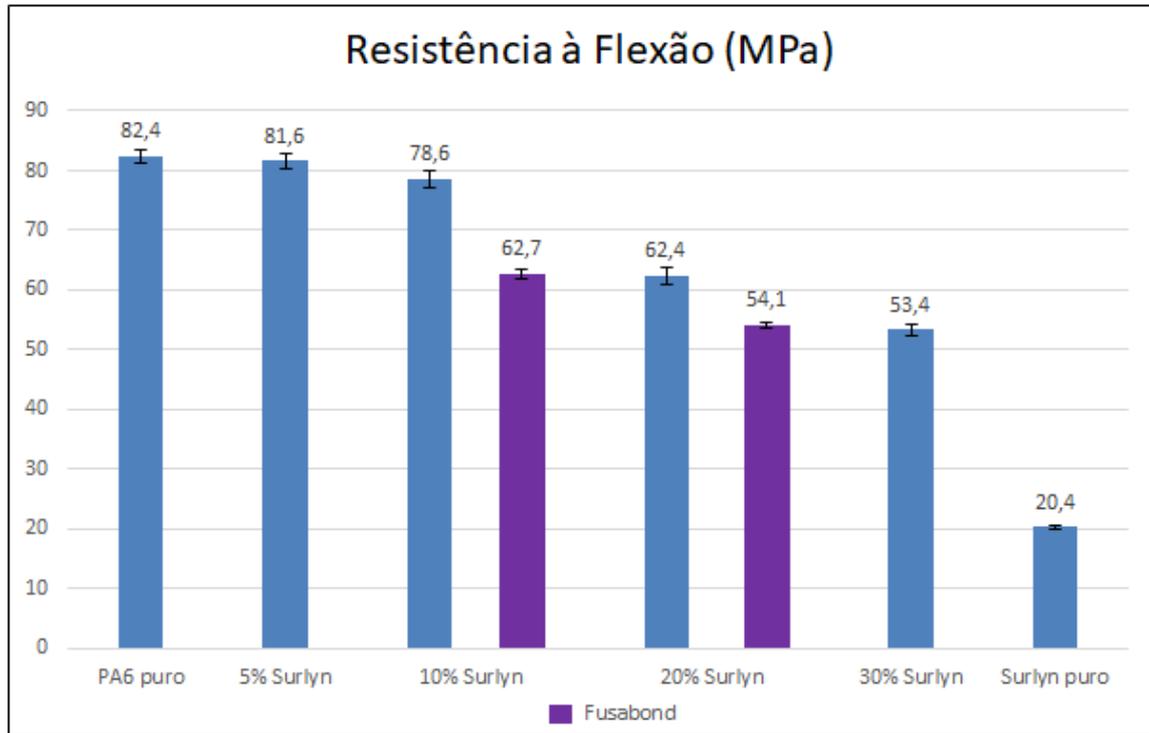
Tabela 13 - Resultados do ensaio mecânico de flexão

Amostra	Resistência à flexão (MPa)		Módulo a 0,3% (GPa)	
PA6 puro	82,4	± 1,0	1,88	± 0,05
5% Surlyn®	81,6	± 1,4	1,91	± 0,05
10% Surlyn®	78,6	± 1,5	1,81	± 0,06
10% Surlyn® / Fusabond®	62,7	± 0,9	1,43	± 0,03
20% Surlyn®	62,4	± 1,7	1,45	± 0,02
20% Surlyn® / Fusabond®	54,1	± 0,5	1,27	± 0,03
30% Surlyn®	53,4	± 1,0	1,19	± 0,03
Surlyn® puro	20,4	± 0,3	0,46	± 0,01

Fonte: Autor

O gráfico 7 apresenta os valores da resistência à flexão para os materiais estudados.

Gráfico 7 - Resistência à flexão dos materiais estudados



Fonte: Autor

Comparando-se a PA6 pura com as composições em que o Surlyn® foi incorporado, observa-se uma redução no valor da resistência à flexão com o aumento da concentração do ionômero. Essa redução é estatisticamente significativa de acordo com análise estatística de dados ANOVA apresentados na tabela 14 (valor- $p < 0,05$ ).

Tabela 14- Análise ANOVA dos valores de resistência à flexão

Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5%Surlyn® / 10%Surlyn® / 20%Surlyn® / 30%Surlyn®	4,81E-19
PA6 puro / 5% Surlyn®	0,3733
PA6 puro / 10% Surlyn®	0,003
PA6 puro / 20% Surlyn®	1,12E-08
PA6 puro / 30% Surlyn®	1,61E-10

Fonte: Autor

A alteração no valor de resistência à flexão passa a ser significativa com a concentração a partir de 10% de ionômero, comparando-se com a PA6 pura. Observa-se que com concentração em 10% de Surlyn® ocorre uma redução em aproximadamente 5% na resistência à flexão e com a concentração de 30% do ionômero, a redução na resistência à flexão apresenta uma redução em 35%, comparando-se com a PA6 pura.

Pode-se observar a influência da incorporação do compatibilizante Fusabond® nos valores de resistência à flexão. Verifica-se uma redução aproximada de 20% para a composição com 10% Surlyn® e em 13% para a composição contendo 20% Surlyn®, indicando a efetividade do compatibilizante em promover a interação da PA6 com o ionômero. Essas reduções nos valores de resistência à flexão foram significativas, de acordo com a análise estatística ANOVA apresentadas na tabela 15 (valor- $p > 0,05$ ).

No estudo de Deanin et al. (1990), a redução nos valores de resistência à flexão foi observada nas blendas ionômero/PA6, quando comparado à PA6 pura. A concentração de 20% em massa do ionômero resultou em uma queda de aproximadamente 24% no valor da resistência à flexão. O aumento da concentração em massa de Surlyn® na blenda resultou na queda da propriedade.

A queda nos valores da propriedade era esperada devido a introdução de um material com características semelhantes ao de um elastômero termoplástico, que apresenta uma baixa resistência à flexão.

O comportamento observado nas blendas compatibilizadas e não compatibilizadas corrobora os resultados obtidos de resistência à tração e pode estar relacionado com a menor resistência à flexão do ionômero incorporado.

Tabela 15 - Análise ANOVA dos valores de resistência à flexão para as blendas 10% e 20% Surlyn® não compatibilizadas e compatibilizadas

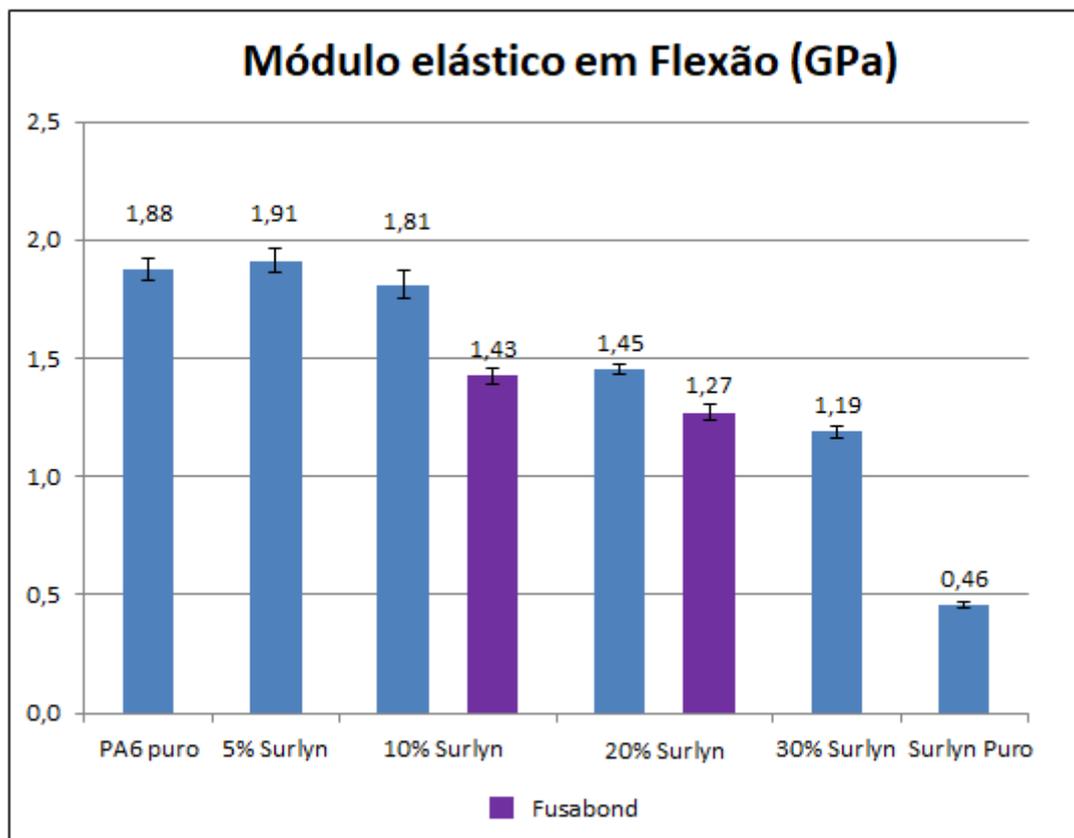
<b>Amostras</b>	<b>Valor-p</b>
<b>10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond®</b>	8,41E-08
<b>20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®</b>	2,82E-06

Fonte: Autor

### 4.3.5 Módulo elástico em flexão

O gráfico 8 apresenta os valores do módulo elástico em flexão dos materiais estudados. Verifica-se que, assim com a resistência à flexão, o módulo é sensível à adição de Surlyn®.

Gráfico 8 - Módulo elástico em flexão dos materiais estudados



Fonte: Autor

Observa-se um decréscimo no valor de módulo elástico em flexão com o aumento da concentração de Surlyn®, sendo estatisticamente significativo para as composições não compatibilizadas, de acordo com os dados ANOVA apresentados na tabela 16. A alteração no valor no módulo elástico em flexão passa a ser significativa com a concentração a partir de 20% de ionômero. Observou-se um decréscimo no valor do módulo em 22% para a composição 20% Surlyn® e um decréscimo em 36% para a blenda com 30% Surlyn®.

Os resultados estão de acordo com os estudos de Deanin et al. (1990). A introdução do ionômero na matriz PA6 causou uma redução do módulo elástico em flexão da blenda. Com a

incorporação em 20% em massa de Surlyn® 9950 na blenda resultou em uma redução em 25% no valor do módulo elástico em flexão.

Este comportamento corrobora os resultados obtidos de módulo de elasticidade em tração e pode estar relacionado com o baixo módulo elástico em flexão (460 MPa) do ionômero incorporado.

As composições compatibilizadas com Fusabond® apresentaram um decréscimo no módulo elástico em flexão de aproximadamente 21% para a composição com 10% Surlyn® e de 12% para a composição contendo 20% Surlyn®. Essas reduções nos valores do módulo elástico em flexão foram significativas, de acordo com a análise estatística ANOVA apresentadas na tabela 17 (valor-p>0,05).

O comportamento observado nas blendas compatibilizadas e não compatibilizadas corrobora os resultados obtidos de módulo de elasticidade em flexão e pode estar relacionado com o menor módulo de elasticidade em flexão do ionômero incorporado.

Tabela 16 - Análise ANOVA dos valores de módulo de flexão

Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5%Surlyn® / 10%Surlyn® / 20%Surlyn® / 30%Surlyn®	4,95E-16
PA6 puro / 5% Surlyn®	0,3528
PA6 puro / 10% Surlyn®	0,1071
PA6 puro / 20% Surlyn®	2,06E-07
PA6 puro / 30% Surlyn®	6,88E-09

Fonte: Autor

Tabela 17 - Análise ANOVA dos valores de módulo de flexão para as blendas 10% e 20% Surlyn® não compatibilizadas e compatibilizadas

Amostras	Valor-p
10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond®	3,18E-06
20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	1,82E-05

Fonte: Autor

#### 4.3.6 Ensaio de impacto

A tabela 18 apresenta os valores médios de resistência ao impacto para as blendas, bem como os respectivos desvios padrão.

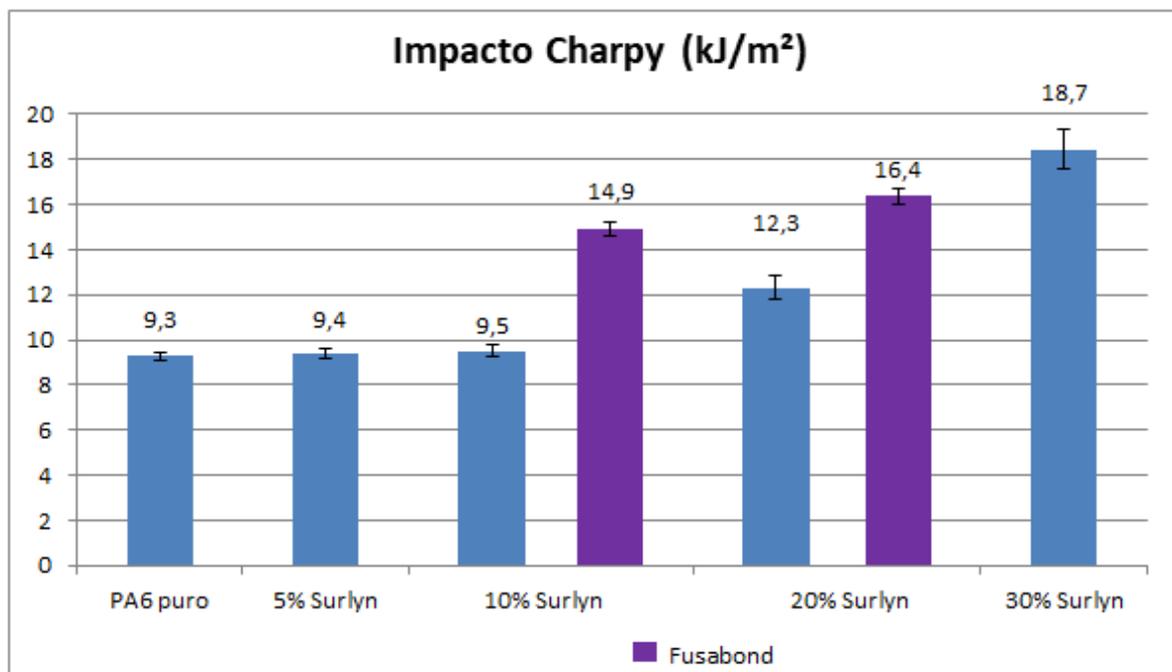
Tabela 18 - Resultados do ensaio resistência ao impacto

Amostra	Resistência ao Impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	
PA6 puro	9,3	± 0,2
5% Surlyn®	9,4	± 0,2
10% Surlyn®	9,5	± 0,3
10% Surlyn® / Fusabond®	14,9	± 0,6
20% Surlyn®	12,3	± 1,3
20% Surlyn® / Fusabond®	16,4	± 0,5
30% Surlyn®	18,7	± 0,8

Fonte: Autor

O gráfico 9 apresenta a média dos resultados de resistência ao impacto dos materiais estudados.

Gráfico 9 - Resultados de resistência ao impacto dos materiais estudados



Fonte: Autor

Analisando os resultados apresentados na tabela 20 verifica-se que os valores de resistência ao impacto da PA6 e das blendas contendo 5 e 10% de Surlyn® não apresentam diferenças significativas de acordo com os dados do ANOVA, apresentados na tabela 19 (valor-p>0,05).

Observa-se que aumentos significativos (valor- $p < 0,05$ ) no valor de resistência ao impacto ocorrem em composições de blenda a partir de 20% de ionômero Surlyn®. Comparando-se o valor da PA6 pura com a blenda 20% Surlyn®, nota-se um acréscimo em aproximadamente 32% no valor da resistência ao impacto. A blenda com 30% Surlyn® apresentou um acréscimo em aproximadamente 100% no valor de RI.

Tabela 19 - Análise ANOVA dos valores de resistência ao impacto para as blendas comparado com PA6 puro

Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5% Surlyn®	0,2979
PA6 puro / 5% Surlyn® / 10% Surlyn®	0,3477
PA6 puro / 20% Surlyn®	1,98E-04
PA6 puro / 30% Surlyn®	3,19E-12
PA6 puro / 20% Surlyn® / 30% Surlyn®	9,89E-13

Fonte: Autor

Comparando-se as blendas compatibilizadas com as mesmas composições não compatibilizadas, observa-se um acréscimo nos valores de RI de 56% para a composição 10% Surlyn® e de aproximadamente 33% para a composição contendo 20% Surlyn®. Esse acréscimo é estatisticamente significativo, de acordo com os dados do ANOVA, apresentados na tabela 20.

Tabela 20 - Análise ANOVA dos valores de resistência ao impacto para as blendas 10% e 20% Surlyn® não compatibilizadas e compatibilizadas

Amostras	Valor-p
10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond®	2,62E-10
20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond®	5,12E-06

Fonte: Autor

O aumento da resistência ao impacto com o aumento da adição do Surlyn® na poliamida 6, pode estar relacionado com a própria resistência ao impacto do Surlyn®, a qual não é determinada em temperatura ambiente, de forma que tendo ocorrido uma boa interação da fase dispersa do ionômero com a matriz, esta absorveu a energia do impacto e diminuiu a velocidade de propagação das trincas. Nota-se que o compatibilizante teve forte influência no

resultado da resistência ao impacto de forma positiva. Provavelmente o Fusabond® atuou de forma a melhorar a interação entre as fases do ionômero e a poliamida 6, favorecendo a transferência de tensões para a fase Surlyn® que agiu como um agente tenacificante para a Poliamida 6. Estes resultados corroboram os resultados de tenacidade em tração obtidos e as micrografias das blendas compatibilizadas, apresentadas nas figuras 21 e 22, que apresentaram uma fratura mais dúctil que as blendas não compatibilizadas, indicando uma tenacificação mais efetiva.

Comportamento similar foi observado por Deanin et al. (1990), estudando blendas ionômero/PA6. Com a incorporação de 20% em massa de Surlyn® na poliamida 6, Um aumento em aproximadamente 360% foi observado na resistência ao impacto.

#### 4.3.6.1 Impacto pós hidratação

A tabela 21 - apresenta os valores médios para as massas dos corpos de prova para cada amostra antes e após o processo de hidratação e a porcentagem de água absorvida após o período de 48 horas, sendo que os corpos de provas foram submersos em água a temperatura ambiente ( $23 \pm 2$  °C).

Observa-se que a quantidade de água absorvida não variou entre as composições das blendas, indicando que a incorporação do Surlyn® não teve influência na absorção de água, quando comparada à proporção absorvida pela PA6 pura.

Tabela 21 - Média das massas dos corpos de prova seco e pós hidratação e % de água absorvida

Amostra	Massa seco (g)	Massa pós hidratação (g)	% água absorvida
PA6 puro	5,845	6,034	3,2
5% Surlyn®	5,742	5,940	3,4
10% Surlyn®	5,670	5,871	3,5
10% Surlyn® / Fusabond®	5,766	5,947	3,1
20% Surlyn®	5,543	5,742	3,6
20% Surlyn® / Fusabond®	5,734	5,912	3,1
30% Surlyn®	5,500	5,682	3,3

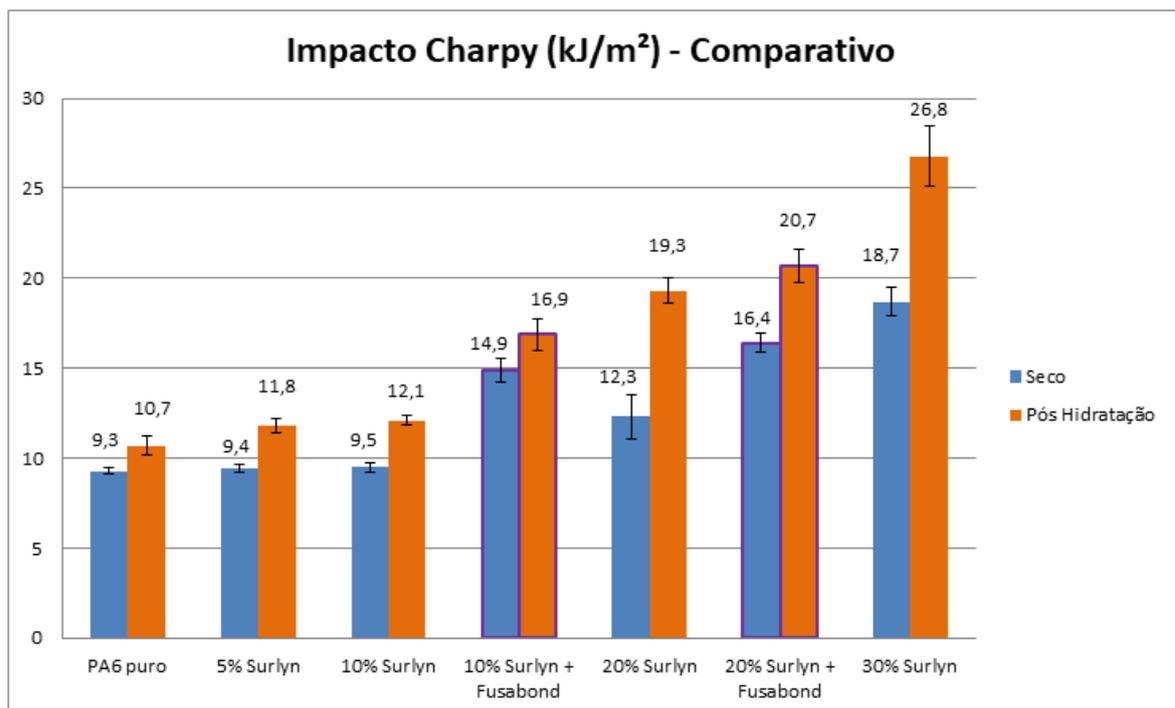
Fonte: Autor

O gráfico 10 apresenta a comparação da resistência ao impacto antes e após hidratação. Comparando-se as composições secas com as mesmas composições hidratadas, observa-se um acréscimo no valor da resistência ao impacto em aproximadamente 15% na

PA6 pura e um acréscimo em aproximadamente 25%, 27%, 57% e 43% nas composições de 5%, 10%, 20% e 30% de Surlyn®, respectivamente, sendo essas diferenças significativas de acordo com análise estatística ANOVA (valor-p<0,05) apresentada na tabela 22.

Com relação às blendas compatibilizadas, observa-se também um aumento de resistência ao impacto. Observou-se que as composições contendo 10% e 20% Surlyn® compatibilizadas apresentaram um acréscimo na resistência ao impacto de aproximadamente 13% e 26%, respectivamente. Essas diferenças são significativas (valor-p<0,05).

Gráfico 6 - Comparativo da resistência ao impacto antes e após hidratação



Fonte: Autor

Tabela 22 - Análise ANOVA dos valores de resistência ao impacto para as blendas antes e após o processo de hidratação

Amostras	Valor-p
<b>PA6 puro seco / PA6 puro hidratado</b>	2,17E-05
<b>5% Surlyn® seco / 5% Surlyn® hidratado</b>	6,58E-06
<b>10% Surlyn® seco / 10% Surlyn® hidratado</b>	2,33E-09
<b>10% Surlyn® + fusabond® seco / 10% Surlyn® + fusabond® hidratado</b>	2,43E-03
<b>20% Surlyn® seco / 20% Surlyn hidratado</b>	9,83E-06
<b>20% Surlyn® + fusabond® seco / 20% Surlyn® + fusabond® hidratado</b>	1,12E-06
<b>30% Surlyn® seco / 30% Surlyn® hidratado</b>	4,63E-06

Fonte: Autor

Comparando-se os resultados do ensaio antes e após hidratação, nota-se que a presença de água teve efeito na propriedade de resistência ao impacto atuando com plastificante, para todas as blendas estudadas.

Possivelmente esse resultado possa ser melhorado se o aumento da absorção de água, pois a saturação de absorção de água na saturação da PA6 é de 9,4% em massa (MARK, 2009).

#### 4.4 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Nos itens a seguir são apresentados os resultados obtidos nos ensaios térmicos.

##### 4.4.1 Temperatura de deflexão térmica (HDT)

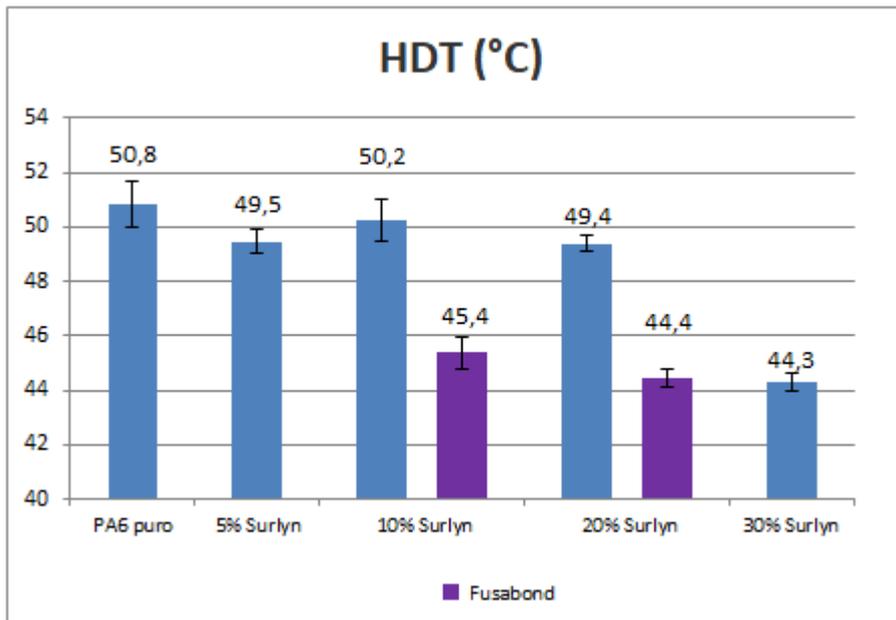
Os resultados para o ensaio de temperatura de deflexão térmica e seus respectivos desvios são apresentados na tabela 23 e no gráfico 11.

Tabela 23 - Resultados do ensaio HDT

Amostra	HDT (°C)	
PA6 puro	50,8	± 0,9
5% Surlyn®	49,5	± 0,5
10% Surlyn®	50,2	± 0,8
10% Surlyn® / Fusabond®	45,4	± 0,6
20% Surlyn®	49,4	± 0,3
20% Surlyn® / Fusabond®	44,4	± 0,3
30% Surlyn®	44,3	± 0,3

Fonte: Autor

Gráfico 7 - HDT dos materiais estudados



Fonte: Autor

Pode-se observar que a temperatura de deflexão térmica no PA6, não sofre alteração significativa até a incorporação de 20% do ionômero Surlyn®, conforme análise estatística de dados ANOVA apresentado na tabela 24. Nota-se que com a concentração de 30% de Surlyn® houve um decréscimo em aproximadamente 13% no valor do HDT, comparando-se com a PA6 pura, sendo estatisticamente significativo (valor- $p < 0,05$ ).

Tabela 24 - Análise ANOVA dos valores de HDT

Amostras	Valor-p
PA6 puro / 5% Surlyn® / 10% Surlyn® / 20% Surlyn®	0,1593
PA6 puro / 30% Surlyn®	0,00055

Fonte: Autor

Observa-se que a incorporação do compatibilizante Fusabond® teve influência nos valores de HDT, reduzindo os valores em 10% quando comparados com as mesmas composições não compatibilizadas. Estas diferenças foram significativas (valor- $p < 0,05$ ) conforme análise estatística ANOVA, apresentada na tabela 25.

Tabela 25 - Análise ANOVA dos valores de HDT para as blendas compatibilizadas

<b>Amostras</b>	<b>Valor-p</b>
PA6 puro / 10% Surlyn® + 2% Fusabond	0,0017
PA6 puro / 20% Surlyn® + 2% Fusabond	6,30E-04
10% Surlyn® / 10% Surlyn® + 2% Fusabond	0,0018
20% Surlyn® / 20% Surlyn® + 2% Fusabond	6,86E-05

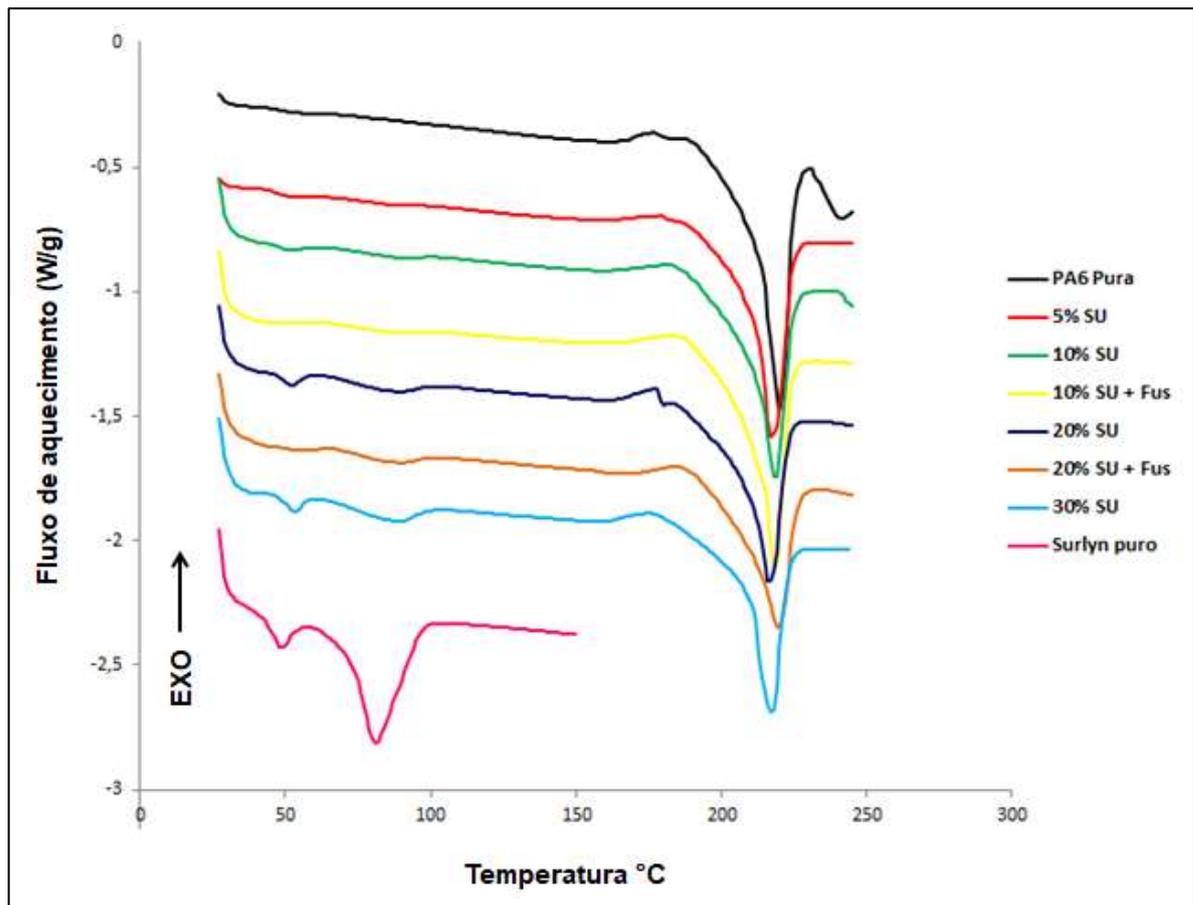
Fonte: Autor

#### 4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O gráfico 12 apresenta as curvas de DSC dos materiais estudados. Pode-se observar que a curva do DSC para o Surlyn® puro apresenta dois picos endotérmicos. Conforme estudos de Tadano et al (1989), o primeiro pico em aproximadamente 50 °C é atribuído à desordem dos *clusters* iônicos. Já no trabalho de Loo et al (2005), este pico indica a fusão de cristais finos alocados em zonas interlamelares do polietileno do ionômero. O segundo pico endotérmico observado em aproximadamente 90 °C indica a fusão dos cristais poliméricos de polietileno do Surlyn®.

A curva da Poliamida 6 apresenta um pico endotérmico em aproximadamente 218°C relacionado à fusão dos cristais poliméricos de PA6.

Gráfico 8 - Curvas de DSC dos materiais estudados



Fonte: Autor

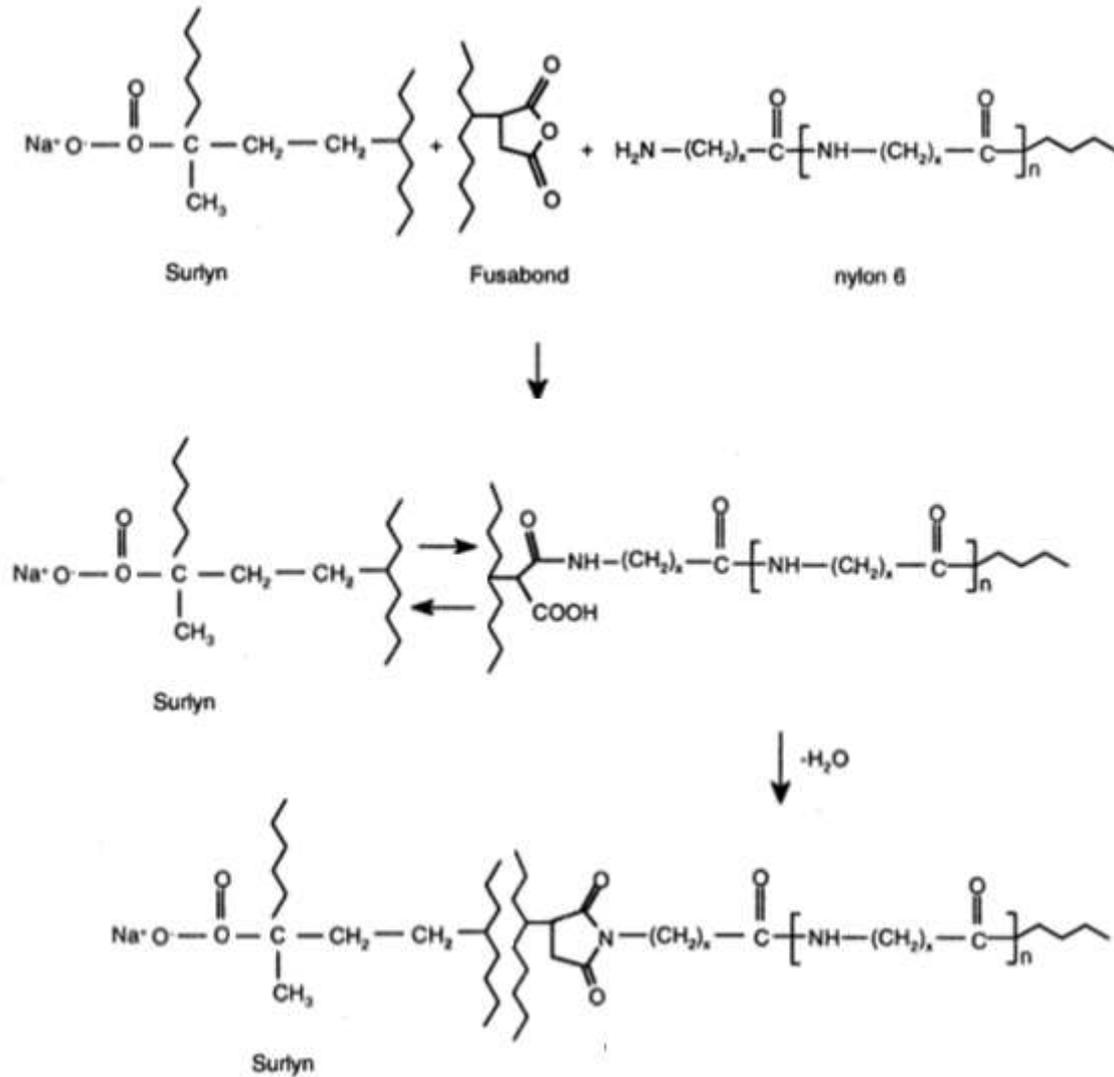
Observa-se que com o aumento da concentração de Surlyn® nas blendas, o primeiro pico endotérmico em aproximadamente 50°C é notado, sendo inicialmente sutil para a concentração 5% Surlyn® e com maior intensidade para as composições de 20 e 30% Surlyn®. O pico endotérmico em aproximadamente 50 °C não é notado para as concentrações de 10% e 20% compatibilizadas com Fusabond®, indicado que uma maior interação entre o Surlyn® e a PA6 pode ter afetado a estrutura do ionômero.

Com base nos trabalhos de Loo et al (2005), que relaciona o pico endotérmico em baixa temperatura com a fusão de cristais de PE secundários e de Tadano et al (1989) que relaciona o pico com a ordem-desordem dos íons dentro dos clusters, o que possivelmente ocorreu com o uso do compatibilizante Fusabond® foi:

- a) não formação dos cristais finos secundários, conforme estudos de Loo et all (2005);
- b) não ordenação dos íons dentro dos cluster na cristalização.

Uma provável reação para a blenda compatibilizada é apresentada na figura 23.

Figura 23 - Possível reação entre o Surlyn®, o Fusabond® e a PA6



Fonte: Autor "Adaptado de" Choudhury, 2006, p.236

Os resultados dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) são apresentados na tabela 26. Por meio dos ensaios foram obtidos os valores da temperatura de fusão ( $T_m$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e a cristalinidade da Poliamida 6 e da temperatura de fusão ( $T_m$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) do Surlyn®.

Tabela 26 - Resultado DSC para as blendas estudadas

Blenda	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	Grau de Cristalinidade X <sub>c</sub> (%)
PA6 puro	218,8	77,5	33,7
5% Surlyn®	217,1	67,8	31,0
10% Surlyn®	217,5	66,9	32,3
10% Surlyn® / Fusabond®	218,7	68,2	32,9
20% Surlyn®	216,8	66,7	36,2
20% Surlyn® / Fusabond®	218,8	60,6	32,9
30% Surlyn®	216,8	55,4	34,4
Surlyn® puro	81,7	43,0	-

Fonte: Autor

Comparando-se a temperatura de fusão da PA6 pura com as temperaturas de fusão da PA6 contida nas blendas não compatibilizadas e compatibilizadas com Fusabond®, observa-se que estas não apresentam alterações significativas. O mesmo ocorre para os valores do grau de cristalinidade da PA6 nas blendas, indicando que a presença de Surlyn® não afetou a cristalinidade da Poliamida.

O pico de fusão da Poliamida 6 foi observado em todas as blendas.

Nota-se em aproximadamente 90°C um pequeno pico endotérmico nas concentrações 10% Surlyn® não compatibilizada, 20% Surlyn® compatibilizada e não compatibilizada, e na composição 30% Surlyn®, indicando a fusão dos cristais de polietileno do Surlyn® contido nas respectivas blendas, ou o estado de desordem dos íons dentro dos clusters. Observa-se ainda que o pico endotérmico a 90°C aumenta com o aumento da concentração do Surlyn®. Este resultado corrobora com o estudo de Fairley e Prud'homme (1987), onde foi observado aumento do pico endotérmico a 90°C com o aumento da concentração do ionômero na blenda binária ionômero/PA6. A tabela 27 apresenta os valores da temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) e da entalpia de fusão (ΔH<sub>m</sub>) no pico em 90°C para as blendas estudadas.

Tabela 27 - Resultado DSC no pico em 90 °C para as blendas estudadas

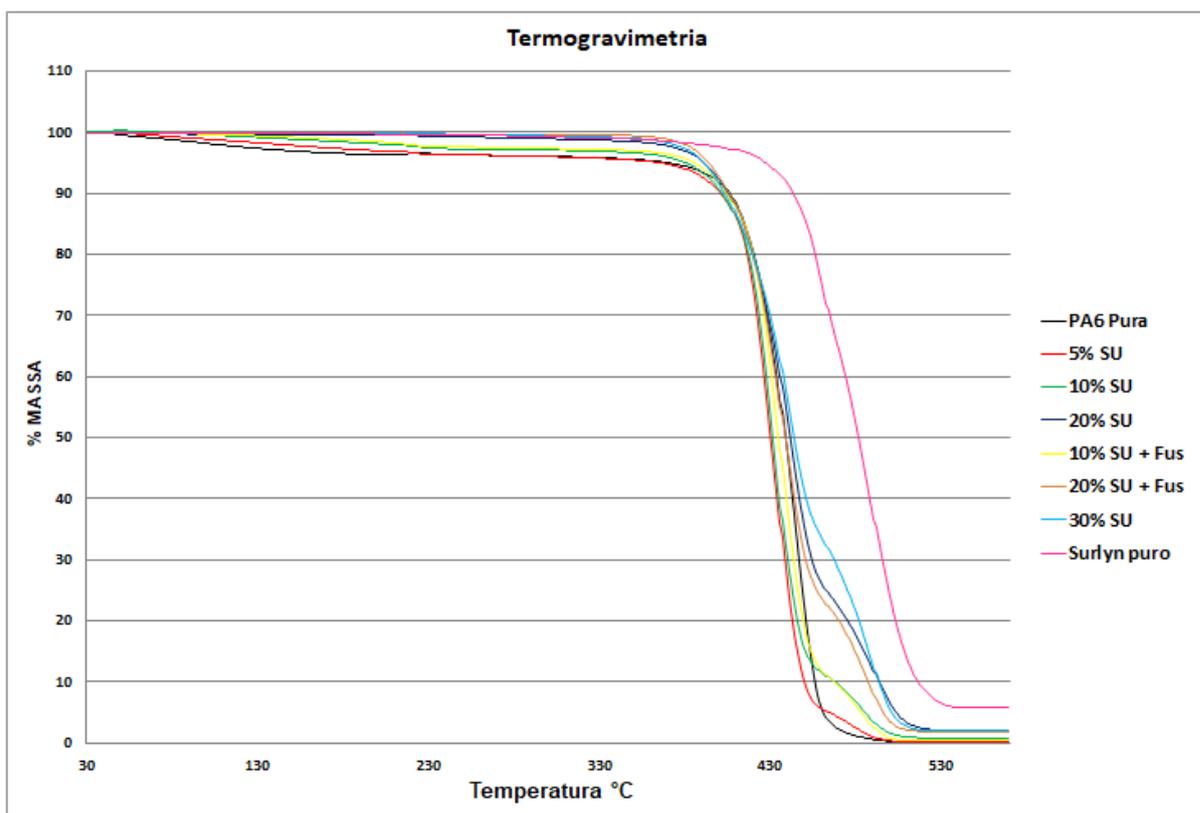
Blenda	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)
5% Surlyn®	-	-
10% Surlyn®	87,2	1,5
10% Surlyn® / Fusabond®	86,8	1,5
20% Surlyn®	87,1	4,4
20% Surlyn® / Fusabond®	86,6	4,1
30% Surlyn®	87,5	7,3

Fonte: Autor

#### 4.4.3 Termogravimetria (TGA)

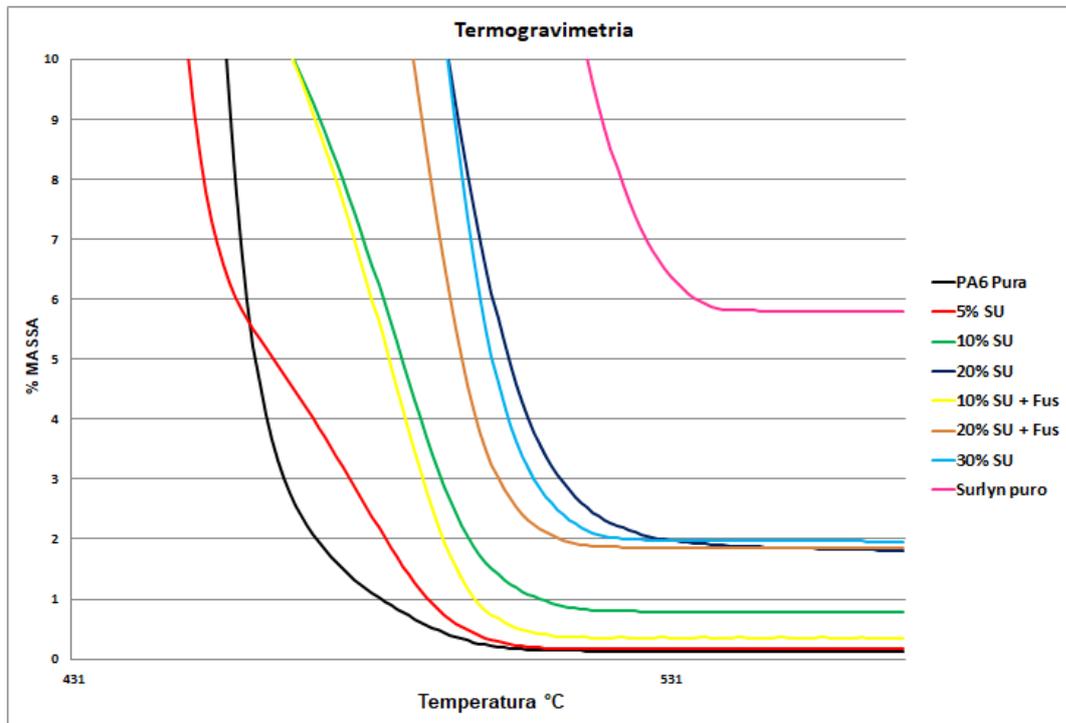
O gráfico 13 apresenta as curvas de variação de massa em função da temperatura obtidas nos ensaios de termogravimetria (TGA) para todas as composições estudadas. A figura 24 apresenta a ampliação na região final das curvas para evidenciar a evolução do teor de resíduo com o aumento do ionômero na composição.

Gráfico 9 - Curvas de variação de massa em função da temperatura obtidas nos ensaios de termogravimetria (TGA)



Fonte: Autor

Figura 24 - Ampliação na região final das curvas TGA

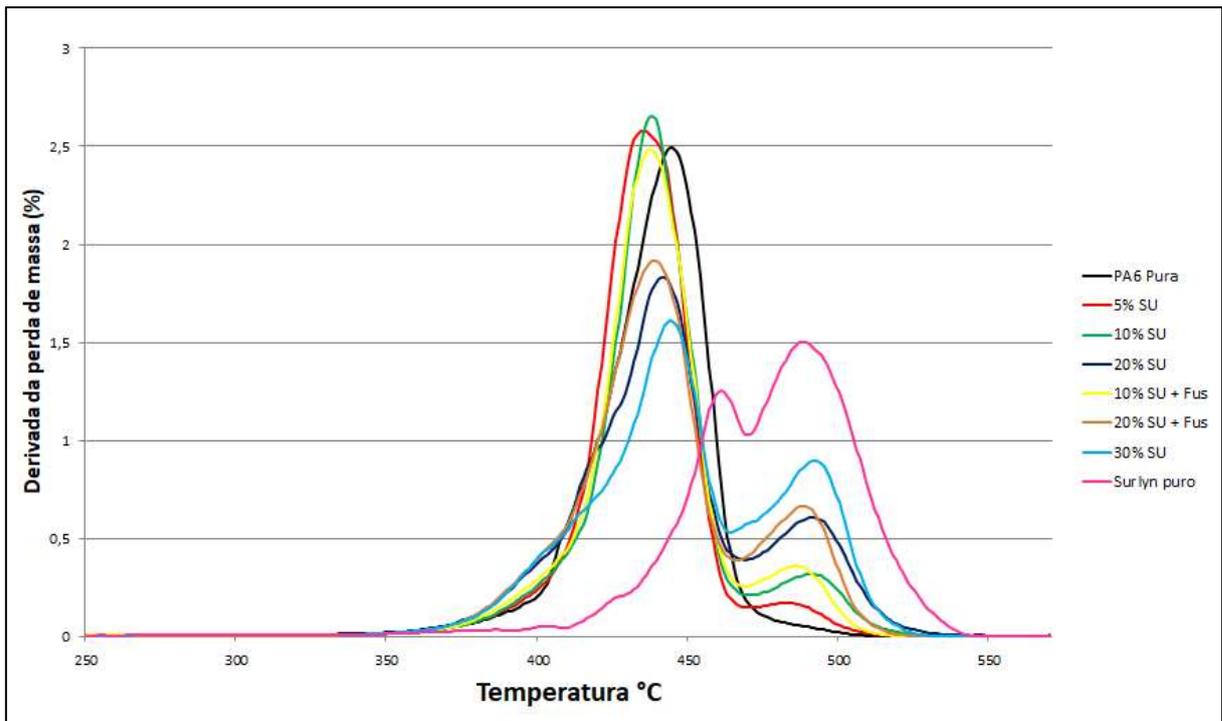


Fonte: Autor

Analisando a ampliação na região final das curvas, observa-se que a poliamida 6 sem adição de ionômero praticamente não apresenta geração de resíduos na queima (0,1%). Por outro lado, o Surllyn® PC2000 gera uma porcentagem de resíduos (5,9%), possivelmente devido à presença da parcela inorgânica na forma de grupos iônicos em sua composição, sendo estes os responsáveis pela geração de resíduo no final da queima. Com relação às blendas, fica evidente que com o aumento do teor de Surllyn®, também há um aumento na porcentagem final de resíduos, alinhando-se ao aumento de grupos iônicos presentes nas blendas.

A figura 25 apresenta as derivadas das curvas de TGA (DTG), que foram utilizadas para determinar as temperaturas de início da decomposição (Tonset) e as temperaturas de máxima perda de massa (T pico).

Figura 25 - Curvas do ensaio DTG das blendas estudadas



Fonte: Autor

Pode-se observar que a decomposição da PA6 ocorre em apenas uma etapa, enquanto que o ionômero Surlyn® ocorre em duas etapas com início da decomposição em temperatura maior que a da PA6. As blendas de PA6 contendo Surlyn® apresentam duas etapas. Na primeira etapa, a perda de massa é mais significativa e próxima à temperatura de decomposição da PA6 pura, o que indica que é referente à fase matriz da blenda, ou seja, a própria PA6. A segunda etapa está relacionada à decomposição do ionômero.

No Surlyn® puro o primeiro evento pode estar relacionado à decomposição dos clusters e da fase mais livre das cadeias poliméricas e o segundo pode estar relacionado à fase cristalina do polietileno.

A tabela 28 apresenta as temperaturas de início de degradação ( $T_{onset}$ ) e de máxima degradação ( $T_{max.}$ ) de cada polímero para cada composição de blenda e as porcentagens de resíduo.

Tabela 28 - Resultados numéricos das curvas de TGA e DTG

Blenda	TGA Resíduo %	Pico 1		Pico 2	
		DTG Temp. Onset °C	DTG Temp. Máxima °C	DTG Temp. Onset °C	DTG Temp. Máxima °C
PA6 puro	0,1	409	444	-	-
5% Surlyn®	0,1	407	431	467	482
10% Surlyn®	0,7	410	432	466	487
10% Surlyn®/Fusabond®	0,4	412	435	468	486
20% Surlyn®	1,8	415	441	472	492
20% Surlyn®/Fusabond®	1,8	409	437	467	488
30% Surlyn®	1,9	416	441	468	490
Surlyn® puro	5,8	440	459	470	490

Fonte: Autor

Pode-se observar que a temperatura de decomposição das blendas apresenta uma tendência de aumento com o aumento da concentração de Surlyn® nas blendas em comparação a temperatura de decomposição da PA6, indicando que a incorporação do ionômero aumenta a estabilidade térmica das blendas.

Verifica-se para o segundo pico, correspondente a segunda etapa da degradação, que a temperatura máxima de degradação é influenciada pelo aumento da concentração do ionômero na blenda. Comparando-se, no segundo pico, as curvas das blendas compatibilizadas com Fusabond® com as mesmas blendas não compatibilizadas, observa-se que as mesmas estão posicionadas mais próximas à primeira etapa da degradação, correspondente a degradação da poliamida, indicando uma maior interação do ionômero com a poliamida, comparado com as mesmas blendas não compatibilizada.

## 5 CONCLUSÕES

Neste capítulo estão listadas as conclusões que foram obtidas neste trabalho o qual se objetivou estudar o comportamento mecânico, térmico e morfológico de blendas de poliamida 6 e rejeitos de ionômero Surlyn® em concentrações de 5 a 30% Surlyn® sem adição de compatibilizante, e blendas com concentração em massa de 10 e 20% de Surlyn® compatibilizadas com 2% em massa do copolímero de polietileno graftizado com anidrido maleico.

A incorporação do ionômero Surlyn® promoveu uma melhora no processamento, tanto no processo extrusão quanto no de injeção, comparado com o processamento do PA6 pura. A estabilidade de processo e facilidade na moldagem foram notadas em todas as composições estudadas, ou seja, entre 5 e 30% em massa de Surlyn®.

As análises morfológicas indicaram que as blendas apresentaram duas fases, uma fase matriz (majoritária), referente à PA6 e uma dispersa, referente ao ionômero. A fase dispersa apresentou forma irregular, com tamanhos e distâncias variados. Observou-se que não há formação de vazios, indicando possivelmente uma boa adesão entre as fases.

A incorporação de Surlyn® na Poliamida 6 promoveu um aumento de tenacidade das blendas. Foi observado um aumento na deformação na ruptura nos ensaios de tração, e aumento de resistência ao impacto com o aumento da concentração de Surlyn®. O compatibilizante atuou de forma positiva nestas propriedades, indicando que atuou de forma a melhorar a interação entre as fases do ionômero e a poliamida 6. Após o processo de hidratação, um aumento significativo foi observado no valor da resistência ao impacto. Possivelmente o processo de hidratação aplicado em um produto injetado com PA6 poderia ser eliminado com a utilização de uma blenda PA6/Surlyn® PC2000.

As resistências à tração e à flexão e os módulos em tração e em flexão apresentaram decréscimo com o aumento da concentração do Surlyn®. As blendas compatibilizadas tiveram maior influência negativa que as composições não compatibilizadas. Esse

comportamento pode estar relacionado ao fato do Surlyn® apresentar uma menor resistência à tração e à flexão e menor módulo em tração e em flexão, quando comparado à poliamida 6.

O índice de fluidez apresentou redução no valor com o incremento da concentração de rejeitos de ionômeros na blenda, resultado de uma possível interação entre o PA6 e o Surlyn® PC2000.

A temperatura de deflexão térmica das blendas não sofre alteração significativa até a incorporação de 20% do ionômero Surlyn®, apresentando valores próximos aos da Poliamida 6 pura. O compatibilizante influenciou de forma significativa, de modo a reduzir o valor do HDT.

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) mostraram que tanto a porcentagem de cristalinidade quanto a temperatura de fusão ( $T_m$ ) da PA6 não foram influenciadas pela adição de Surlyn®, e compatibilizante na blenda, nas concentrações estudadas.

Os ensaios de TGA indicaram que a incorporação do ionômero aumenta a estabilidade térmica das blendas.

Conclui-se que a utilização dos rejeitos de ionômero Surlyn®, gerado na produção de embalagens de cosméticos, pode ser utilizado em blendas com poliamida 6, trazendo vantagens, principalmente nas propriedades mecânicas de resistência ao impacto e alongamento na ruptura. Pode ser, portanto, uma solução para o destino dos rejeitos do ionômero.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho permite sugerir os seguintes trabalhos futuro:

- a) estudar as propriedades térmicas e mecânicas do Surlyn® após múltiplos processamentos;
- b) estudar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas PA6/Surlyn® após múltiplos processamentos;
- c) avaliar a saturação da hidratação e a influência do aumento de absorção de água nas propriedades mecânicas em blendas de PA6/Surlyn®;
- d) analisar propriedades mecânicas de blendas contendo Rejeitos de Surlyn®, utilizando-se outras matrizes como PEAD, PEBD, etc.

## REFERÊNCIAS

AJJI, A.; UTRACKI, L. A. Interphase and compatibilization of polymer blends. **Polymer engineer and science**. v. 36, p. 1574–1585, 1996. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.10554>>. Acesso em: 23 mai. 2018.

AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. 1 ed. São Paulo: Manole, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS . **D1238-13**. Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. West Conshohocken, PA, 2013.

\_\_\_\_\_. **ASTM D6110-10**. Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastic. PA,USA, 2010.

\_\_\_\_\_. **ASTM D638-14**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, PA, 2014.

\_\_\_\_\_. **ASTM D790-03**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, West Conshohocken, PA, 2003.

\_\_\_\_\_. **ASTM D 648-16**. Standard Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position - West Conshohocken, PA, 2016.

ARAÚJO, E. M.; HAGE JR., E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de blendas de poliamida 6/ABS usando os copolímeros acrílicos reativos MMA-GMA e MMA-MA. Parte 2: Comportamento termomecânico e morfológico das blendas. **Polímeros**, v. 14, n. 1, p. 205–211, 2004. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282004000100010](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000100010) >. Acesso em: 05 mar. 2018.

ARAÚJO, R.G. **Análise das propriedades micro e macroscópicas de blendas de poliamida 4.6/poliamida 6**. 2002. 71 f. Dissertação (Pós graduação em ciências e engenharia de materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282003000200006](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000200006)>. Acesso em 12 mar. 2018.

ARISTÓTELES. **Cenários mutantes**. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0066-782X2009000800027](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0066-782X2009000800027)>. Acesso em 12 nov. 2018.

BACON, R.G.R. AND FARMER, E. . The Condensation of Maleic Anhydride with. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 12, n. 2, p. 100–109, 1936. Disponível em: < <https://www.rubberchemtechnol.org/doi/abs/10.5254/1.3546426>> Acesso em 14 nov. 2017.

BARRA, G. M. O. et al. Blendas de Poliamida 6 / Elastômero : Propriedades e Influência da Adição de Agente Compatibilizante. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 13, p. 95–101, 2003. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v13n2/16576.pdf>> . Acesso em 22 fev. 2019.

BASF. Ultramid B27 **DATASHEET**. Disponível em: <<https://plastics.ulprospector.com/pt/datasheet/e100552/ultramid-b27-e>>. Acesso em: 16 ago. 2018.

BASSANI, A.; PESSAN, L. A.; JÚNIOR, E. H. Propriedades Mecânicas de Blendas de Nylon-6 / Acrilonitrila-EPDM-Estireno ( AES ) Compatibilizadas com Copolímero Acrílico o ( MMA-MA ). **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 12, p. 102–108, 2002. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/%0D/po/v12n2/11204.pdf>>. Acesso em 22 nov. 2017.

BHATTACHARYYA, A. R.; GHOSH, A. K.; MISRA, A. Reactively compatibilised polymer blends : a case study on PA6 / EVA blend system. **Polymer**, v. 42, p. 9143– 9154, 2001. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101003901>>. Acesso em: 22 mar. 2019.

\_\_\_\_\_. Mechanical Properties and Morphology of PA6 / EVA Blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, p. 1593–1606, 2002. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.10686>>. Acesso em: 25 mar. 2019.

BORGGREVE, R. J. M.; GAYMANS, R. J. Impact behaviour of nylon-rubber blends : 4 . Effect of the coupling agent , maleic anhydride. **Polymer**, v. 30, p. 63–70, 1989. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386189903844>>. Acesso em: 29 mar. 2019.

BOSE, R. K. et al. Connecting supramolecular bond lifetime and network mobility for scratch healing in poly(butyl acrylate) ionomers containing sodium, zinc and cobalt. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 3, p. 1697–1704, 2015. Disponível em: < <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/cp/c4cp04015e/unauth#!divAbstract>>. Acesso em: 01 set. 2017.

BROWN, H. P. Carboxylic Elastomers. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 30, p. 1347–1386, 1957. Disponível em: < [https://www.researchgate.net/publication/271347888\\_Carboxylic\\_Elastomers](https://www.researchgate.net/publication/271347888_Carboxylic_Elastomers)>. Acesso em 26 jun. 2017.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials** 6 ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1985.

CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2003.

\_\_\_\_\_. **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARPENTER, D.K., Solution Properties. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. p. 419-430, John Wiley & Sons: New York, 1989. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pol.1989.140270108>>. Acesso em: 22 ago.2017.

CHOUDHURY, A.; MUKHERJEE, M.; ADHIKARI, B. Recycling of polyethylene/nylon 6 based waste oil pouches using compatibilizer. **Indian Journal of Chemical Technology**. v. 13, n. 3, p. 233–241, 2006. Disponível em: < <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/7024/1/IJCT%2013%283%29%20233-241.pdf>> . Acesso em: 22 jan. 2017.

COOPER, S. L.; MARX, C.M. The Crystallinity of Ionomers. **Journal of Macromolecular Science**, Part B, v. 9, n. 1, p. 19–33, 1974. Disponível em: < <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lmsb20>>. Acesso em: 21 abr. 2016.

D'ORAZIO, L.; C. MANCARELLA; E. MARTUSCELLI. Polyamide 6/ethylene - co - vinylacetate blends: a model-system of thermoplastic/elastomer pairs. **Advanced routes for polymer toughening**. Amsterdam: Elsevier, p. 289–334, 1996. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.1996.070530402>>. Acesso em: 28 out. 2016.

DUPONT. **Material Safety Data Sheet Surlyn PC2000DUPONT**. USA, 2007. Disponível em: < [http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/surlyn\\_pc2000.pdf](http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/surlyn_pc2000.pdf)>. Acesso em: 16 mai.2018.

\_\_\_\_\_. **Surlyn - Molding guide conditions**. USA, 2004. Disponível em: < [http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/surlyn\\_molding\\_guide\\_.pdf](http://www.dupont.com/content/dam/dupont/products-and-services/packaging-materials-and-solutions/packaging-materials-and-solutions-landing/documents/surlyn_molding_guide_.pdf)>. Acesso em 27 out. 2018.

EISENBERG, A. Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach. **Macromolecules**, v. 3, n. 2, p. 147–154, 1970. Disponível em:<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma60014a006>>. Acesso em: 04 set. 2017

\_\_\_\_\_.; HIRD, B; MOORE, B. A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers. **Macromolecules**, v. 23, n. 18, p. 4098–4107, 1990. Disponível em: < <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00220a012>>. Acesso em: 28 abr. 2016.

\_\_\_\_\_.; RINAUDO, M. Polyelectrolytes and ionomers. **Polymer Bulletin**, v. 24, n. 6, p. 671, 1990. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00300165>>. Acesso em: 22 nov. 2017.

FAIRLEY, G.; PRUD'HOMME, R. E. A contribution to the understanding of polyethylene/ionomer/polyamide-6 blends. **Polymer Engineering & Science**. v. 27, n. 20, p. 1495–1503, 1987. Disponível em: <  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760272004>>. Acesso em: 04 fev. 2018.

GRECO, R., et al. Blends polyamide 6/funcionalized rubber. **Advanced routes for polymer toughening**. Amsterdam: Elsevier, p. 335–437, 1996. Disponível em: <  
[file:///C:/Users/Keyla/Downloads/AdvancedRoutesforPolymerToughening%20\(3\).pdf](file:///C:/Users/Keyla/Downloads/AdvancedRoutesforPolymerToughening%20(3).pdf)>. Acesso em 22.abr. 2018.

HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005.

HERNADEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J.D.; **Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations**. Munich, Hanser Gardner, 2000.

JAKLEWICZ, M.; LITAK, A.; OSTOJA-STARZEWSKI, M. Friction and scratch resistance of polyamide 6 modified with ionomeric ethylene/methacrylic acid copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 91, n. 6, p. 3866–3870, 2004. Disponível em: <  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.13587>>. Acesso em 14 out.2018.

JEROME, R.; MAZUREK, M.; TANT, M.R., MAURITZ, K.A., WILKES, G. . **Ionomers: Synthesis, Structure, Properties, and Application**. 1 ed. New York: Blackie Academic and Professional, 1997.

KHANNA, Y.P. et al. Pseudo Super- Miscibility : Blends of Sem i -Crystalline Nylon Pairs Exhibiting a single Tg and a single Tm. **Polymer engineering and science**. v. 39, n. 11, 1999.

KONING. C et al. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Polymer Science and Engineering**. v. 23, n. 97, 1998. Disponível em: <  
[https://www.researchgate.net/publication/239708365\\_Strategies\\_for\\_Compatibilization\\_of\\_Polymer\\_Blends](https://www.researchgate.net/publication/239708365_Strategies_for_Compatibilization_of_Polymer_Blends)> . Acesso em: 01 dec. 2018.

KUPHAL, J. A.; SPERLING, L. H.; ROBESON, L. M. Miscible blends of styreneacrylic acid copolymers with aliphatic, crystalline polyamides. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 42, n. 6, p. 1525–1535, 1991. Disponível em: <  
[https://www.researchgate.net/publication/228055998\\_Miscible\\_blends\\_of\\_styrene-acrylic\\_acid\\_copolymers\\_with\\_aliphatic\\_crystalline\\_polyamides](https://www.researchgate.net/publication/228055998_Miscible_blends_of_styrene-acrylic_acid_copolymers_with_aliphatic_crystalline_polyamides)>. Acesso em: 14 out. 2018.

LEE, D. S.; YAM, K. L.; PIERGIOVANNI, L. **Food Packaging Science and Technolog**. 1. ed. New York, CRC PRESS, 2008.

LOO, Y. L. et al. Thin crystal melting produces the low-temperature endotherm in ethylene/methacrylic acid ionomers. **Polymer**, v. 46, n. 14, p. 5118–5124, 2005. Disponível em: <  
[https://www.researchgate.net/publication/244305157\\_Thin\\_crystal\\_melting\\_produces\\_the\\_low-temperature\\_endotherm\\_in\\_ethylenemethacrylic\\_acid\\_ionomers](https://www.researchgate.net/publication/244305157_Thin_crystal_melting_produces_the_low-temperature_endotherm_in_ethylenemethacrylic_acid_ionomers)>. Acesso em: 12 set. 2018.

MACKNIGHT, W.J. et al. Binary Alloys of Nylon-6 and Ethylene-Methacrylic Acid Copolymers : Morphological, Thermal and Mechanical Analysis. **Polymer engineer and science**. v. 25, n. 18, p. 1124–1134, 1985. Disponível em: <  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760251803>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. 2 ed . São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos**. São Paulo: Artliber, 2005.

MARK, J. E. **Polymer data handbook**. 2. ed. USA, Cincinnati: Oxford University Press, 2009.

MURASE, S., MYASHITA, Y.; KIMURA, N. Structural characteristics and a moisture sorption behavior of nylon 6/clay hybrid films. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, vol. 40, p. 479–487, 2002. Disponível em: <  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.10106>>. Acesso em: 14 mai. 2018.

NORLING, P. M.; STATZ, R. J. How discontinuous innovation really happens. **Research Technology Management**, v. 41, n. 3, p. 41–44, 1998. Disponível em: <  
[https://www.researchgate.net/publication/286656195\\_How\\_Discontinuous\\_Innovation\\_Really\\_Happens](https://www.researchgate.net/publication/286656195_How_Discontinuous_Innovation_Really_Happens)>. Acesso em: 22 mar. 2018.

PAGE, I. B. **Polyamides as Engineering Thermoplastic Materials**. v 11, Rapra Technology, 2000.

POULAKIS, J. G.; PAPASPYRIDES, C. D. Model process for the recycling of a surlyn ionomer. **Advances in Polymer Technology**, v. 19, n. 3, p. 203–209, 2000. Disponível em: <  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/1098-2329%28200023%2919%3A3%3C203%3A%3AAID-ADV5%3E3.0.CO%3B2-7>>. Acesso em: 12 nov. 2018.

REES, W.RICHARD; WILMINGTON, D. **IONIC HYDROCARBON POLYMER**. EUA: United States Patent Office, 1966. Disponível em: <  
<https://patents.google.com/patent/US3264272>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SEYDL, W. F.; MATTHIES, P. History and Development of Nylon 6. **High Performance Polymers: Their Origin and Development**. Springer, Dordrecht, 1986.

SYKUTERA D., ŻEWSKI, P. C. Recycling abilities of thermoplastic ionomers. **Journal of Polish CIMAC**, p. 201, 2010. Disponível em: <[http://pbc.gda.pl/Content/34884/all\\_7\\_3.pdf](http://pbc.gda.pl/Content/34884/all_7_3.pdf)>. Acesso em: 22 mar. 2018.

RADICI NOVACIPS. **Polyamides, properties and resistance to chemicals agents**. Bergamo, Italy, 2001

TADANO, K. et al. Order-Disorder Transition. **Macromolecules**, n. Ii, p. 226–233, 1989. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00191a043>>. Acesso em: 14 abr. 2018.

UTRACKI, L.A., **Polymer Alloys and Blends - Thermodynamics and Rheology**. Munich: Hanser. 1989.

\_\_\_\_\_. History of commercial polymer alloys and blends. **Polymer Engineering & Science**, v. 35, n. 1, p. 2–17, 1995. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.760350103>>. Acesso em: 22 out. 2018.

\_\_\_\_\_.; WILKIE, C. A. **Polymer blends handbook**. Kluwer academic publishers, 1999.

WESOLOWSKI, JACEK ; PLACHTA, K. The Polyamide Market. **Fibres and Textiles in Eastern Europe**, v. 24, n. 5, p. 125–131, 2016. Disponível em: <<https://docplayer.net/53019149-The-polyamide-market-jacek-wesolowski-karolina-plachta-general-problems-of-the-fibre-and-textile-industries-introduction-volume-of-production.html>>. Acesso em: 15 out. 2018.

WILLIS, J. M.; FAVIS, B. D. Processing-Morphology Relationships of Corn patibilized Polyolefin/Polyamide Blends. Part. **Polymer Engineering & Science**, v. 28, n. 21, p. 1416–1426, 1988. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760282111>>. Acesso em: 22 ago. 2018.

ZHANG, Z. et al. Morphological Evolution of Ionomer/Plasticizer Mixtures during a Transition from Ionomer to Polyelectrolyte. **Macromolecules**, v. 50, n. 3, p. 963–971, 2017. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.6b02225>>. Acesso em: 17 nov. 2018.

ZIMMERMANN, J. "Poliamides". **Encyclopedia of polymer science and engineering**, v. 11, p. 325, 1985. Disponível em: <  
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/actp.1985.010370618>>. Acesso em 22 out. 2018.