

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE BLENDA DE
POLIAMIDA 4,6/POLIAMIDA 6

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO
DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ROGÉRIO GOMES ARAÚJO

FLORIANÓPOLIS, MARÇO DE 2002.

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MICRO E MACROSCÓPICAS DE BLENDA DE
POLIAMIDA 4,6/POLIAMIDA 6

ROGÉRIO GOMES ARAÚJO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESPECIALIDADE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS É APROVADA EM SUA
FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Dr. ALFREDO TIBÚRCIO NUNES PIRES - ORIENTADOR

Dr. DACHAMIR HOTZA – COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA

Dr. CARLOS HENRIQUE AHRENS - PRESIDENTE

Dr. ARMIN FRANZ ISENMANN

Dra. MARIA DO CARMO GONÇALVES

Dr. DACHAMIR HOTZA

Aos meus pais, Orlando (in memoriam)
e Cléa, à minha esposa Inês, à minha
filha Fernanda e a Deus

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alfredo pela sua dedicação e disponibilidade para a discussão do trabalho.

À DSM Polymers pela doação dos polímeros utilizados no trabalho, e em especial á minha grande amiga Arminda pela participação na escolha do tema e incentivo, mesmo a longa distância.

À SOCIESC pelo apoio em relação à liberação de parte do meu horário de trabalho durante a realização dos créditos do mestrado, e ao uso dos laboratórios para a execução da parte experimental do trabalho.

A todos os funcionários de SOCIESC que tiveram alguma participação direta ou indireta no trabalho. Em especial aos colegas Asçunção pelo seu apoio e conhecimento do processamento por injeção, e Iberê por suas habilidades fotográficas.

À Tubos e Conexões Tigre pela liberação do DSC para a realização das análises térmicas, e ao meu amigo Tarcísio pelo acompanhamento dos trabalhos e orientação no uso do equipamento.

Ao professor João Cardoso de Lima do departamento de física da UFSC pelo auxílio na realização das análises de difração de raios-X

Aos meus amigos do mestrado e colegas de trabalho, Balzer, Chico, Orlando e Rosineide, pela companhia semanal durante as viagens Joinville-Florianópolis, sempre em alto astral, que foram responsáveis pela minha motivação durante mais de um ano.

Aos meus novos amigos da UFSC, principalmente Ricardo, Jerusa e Marli, pela simpatia e pelo apoio nas atividades que realizei no laboratório.

A toda a minha família que compreendeu as minhas ausências e me apoiou em todos os momentos deste período.

À minha filha por sua doçura e por me proporcionar momentos de alegria e ternura, os quais me alimentaram de energia para o trabalho.

E em especial, à minha esposa Inês por todo o incentivo, companherismo, complacência, sabedoria, equilíbrio, orientação e carinho, sem os quais eu não poderia realizar este trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1 – Introdução.....	1
2 – Objetivos.....	4
2.1 – Objetivo Geral.....	4
2.2 – Objetivos Específicos.....	4
3 – Revisão da Literatura.....	5
3.1 – Polímeros.....	5
3.2 – Poliamidas.....	7
3.2.1 – Poliamida 4,6.....	11
3.2.2 – Poliamida 6.....	14
3.3 – Blendas Poliméricas.....	15
3.3.1 – Processos de obtenção de blendas.....	15
3.3.2 – Sistemas miscíveis e imiscíveis.....	17
4 – Materiais e Métodos.....	19
4.1 – Materiais.....	19
4.2 – Métodos.....	21
4.2.1 – Preparação das Misturas.....	21
4.2.2 – Caracterização das propriedades microscópicas.....	25
4.2.3 – Ensaio de Absorção de Água.....	25

4.2.4 – Ensaio de Resistência à Tração	27
4.2.5 – Ensaio de Resistência ao Impacto	29
5 – Resultados e Discussão	31
5.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	31
5.2 – Análise de Difração de raios-X.....	33
5.3 – Ensaio de Absorção de Água.....	37
5.4 – Ensaio de Resistência à Tração.....	45
5.5 – Resistência à tração em diferentes teores de absorção de água.....	47
5.6 – Ensaio de Resistência ao Impacto	51
6 – Conclusão.....	53
7 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	55
8 – Referências Bibliográficas	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Classificação dos polímeros termoplásticos, segundo preço, performance e volume de produção. ^[1]	2
Figura 2: Representação esquemática de cadeias poliméricas (a) lineares, (b) ramificadas e (c) reticuladas. ^[3]	6
Figura 3: Equações químicas das reações de polimerização de PA 6 e PA 6,6	8
Figura 4: Representação da estrutura parcialmente cristalina das poliamidas	11
Figura 5: Equação química da reação de polimerização da poliamida 4,6	12
Figura 6: Comportamento do módulo de elasticidade de flexão em relação ao aumento de temperatura de (a) PPA (poliftalamida) com 33% de fibra de vidro, (b) PA 4,6 com 30% de fibra de vidro e (c) PA 6,6 com 30% de fibra de vidro. ^[14]	13
Figura 7: Corpos de prova injetados em moldes construídos segundo a norma ISO-294 para os ensaios de (a) resistência à tração e (b) resistência ao impacto Izod.	22
Figura 8: Dispositivo montado para o ensaio de absorção de umidade com ambiente controlado em 80% URE	26
Figura 9: Dispositivo montado para o ensaio de absorção de umidade com ambiente controlado em 80% URE	27
Figura 10: Corpo de prova padrão para o ensaio de resistência à tração, segundo norma ISO527 (unidades de medidas em milímetros).	27
Figura 11: Corpos de prova condicionados para absorção de água	28
Figura 12: Posicionamento do corpo de prova no ensaio de resistência ao impacto pelo método Izod.....	29
Figura 13: Corpo de prova utilizado no ensaio de impacto Izod, segundo norma ISO180 ..	30
Figura 14: Curvas de DSC das blendas, registradas durante o primeiro aquecimento entre 25 e 310°C.....	31
Figura 15: Calores de fusão experimental e teórico dos componentes em relação à composição das blendas.	33
Figura 16: Difractogramas de raios-X (WAXS) de PA 6 e PA 4,6	34
Figura 17: Difractogramas de raios-X das misturas PA4,6/PA6 (30/70), (50/50) e (80/20) e das poliamidas puras.....	35
Figura 18: Difractograma de raios-X da mistura 80/20 em comparação com o difratograma teórico obtido com base na fração mássica dos componentes na mistura.....	36

Figura 19: Difratoograma de raios-X da mistura 50/50 em comparação com o difratoograma teórico obtido com base na fração mássica dos componentes na mistura.....	36
Figura 20: Difratoograma de raios-X da mistura 30/70 em comparação com o difratoograma teórico obtido com base na fração mássica dos componentes na mistura.....	37
Figura 21: Comportamento da absorção de água das blendas imersas em água em função do tempo.	38
Figura 22: Comportamento da absorção de água (M_t/M_{eq}) das blendas imersas em água em função da raiz quadrada do tempo.	40
Figura 23: Gráfico do logaritmo da taxa de absorção de água pela PA 4,6 em função do inverso da temperatura de ensaio	42
Figura 24: Comportamento da taxa de absorção de água em relação à percentagem de PA 4,6 na composição das blendas imersas em água.....	43
Figura 25: Comportamento da absorção máxima de água em relação à concentração de PA 4,6 na composição das blendas imersas em água	43
Figura 26: Comportamento da absorção de água das blendas condicionadas em ambiente com 80% de URE em função do tempo.	44
Figura 27: Comportamento da absorção de água em relação à concentração de PA 4,6 na composição das blendas condicionadas em ambiente com 80% de URE.	45
Figura 28: Comportamento da resistência à tração no limite de escoamento em função da percentagem (em massa) de poliamida 4,6 das blendas	46
Figura 29: Comportamento da deformação na ruptura das blendas em função da percentagem (em massa) de poliamida 4,6.	46
Figura 30: Comportamento do módulo de elasticidade das blendas em função da percentagem (em massa) de poliamida 4,6.	47
Figura 31: Curvas tensão versus deformação das poliamidas puras e das blendas PA4,6 / PA6 80/20, 50/50 e 30/70 em diferentes graus de umidificação.	48
Figura 32: Comportamento da resistência à tração no limite de escoamento de algumas misturas em função da percentagem mássica de água absorvida.	49
Figura 33: Comportamento da deformação na ruptura de algumas misturas em função da percentagem mássica de água absorvida.	50
Figura 34: Comportamento do módulo de elasticidade de algumas misturas em função da percentagem mássica de água absorvida.	51
Figura 35: Comportamento da resistência ao impacto IZOD das blendas em função da percentagem de poliamida 4,6	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas de algumas poliamidas ^[3]	10
Tabela 2: Propriedades das poliamidas 4,6 e 6 usadas no trabalho	20
Tabela 3: Concentração dos componentes constituintes das blendas poliméricas	21
Tabela 4: Parâmetros de regulação do processo de injeção dos corpos de prova de resistência à tração.....	23
Tabela 5: Parâmetros de regulação do processo de injeção dos corpos de prova de Resistência ao impacto.....	24
Tabela 6: Temperatura de fusão e calor latente dos componentes nas blendas.....	32
Tabela 7: Valores das taxas de absorção de água pelas blendas e pelos componentes puros em 100% URE:	41

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas as propriedades micro e macroscópicas de blendas poliméricas de poliamida 4,6 / poliamida 6, nas composições de 95, 90, 80, 70, 50, 30, 20 e 10% em peso de poliamida 4,6. As blendas foram preparadas através de mistura física no estado fundido, utilizando-se o processo de injeção. O teor de absorção de água em função do tempo, para três diferentes composições das blendas e dos componentes puros, foi avaliado em corpos de prova submersos em água e expostos a ambientes com 80% de umidade relativa. A taxa de absorção de água, bem como o grau de saturação, mostrou ter maior influência da concentração de PA 4,6 na composição da blenda do que de PA 6. Através dos resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi sugerida a imiscibilidade do sistema, que concorda com os resultados da análise de difração de raios-X. Foram avaliadas as propriedades mecânicas de resistência ao impacto, resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de elasticidade de tração. As blendas com composições a partir de 40% de PA 4,6 apresentaram propriedades de resistência à tração bem próximas das propriedades da PA 4,6 pura. As blendas apresentaram menor tenacidade que os componentes puros. O teor de água absorvida pelas misturas reduziu a resistência à tração no limite de escoamento e o módulo de elasticidade, aumentando a deformação na ruptura. O processo de injeção mostrou-se adequado para a obtenção das blendas cujas propriedades mecânicas, com exceção da resistência ao impacto, apresentaram um comportamento aditivo.

ABSTRACT

In the present work the micro and macroscopic properties of Polyamide 6 / Polyamide 4,6 blends have been studied, in compositions of 95, 90, 80, 70, 50, 30, 20 and 10% weight of PA 4,6. Due to the melt-miscible characteristic of the components, the injection molding process was used to prepare polymer blends. The water absorption as a function of time was evaluated in solid samples of three blends' compositions, submerged in water and exposed to ambient with 80% of relative humidity. The rate and the level of water absorption has mainly governed by the concentration of PA 4,6. The differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction experiments suggested a total segregation of blend components during the crystallization process. The mechanical properties were analyzed by IZOD impact strength, yield tensile strength, young tensile modulus and elongation at break. The water absorption influence over the tensile properties was also determined and related to the blend' composition. Blends in composition above 40% of PA 4,6 presented tensile property values very similar to pure PA 4,6. However the impact resistance of the blends was lower than the pure components. The water absorption of mixtures reduced the yield tensile strength and Young tensile modulus, increasing the elongation at break. At last, within the outlined process parameters could be presented a suitable method to produce a tailored blend material.

1 – Introdução

A evolução histórica da ciência dos materiais nos mostra que o homem vem desenvolvendo e utilizando diversos tipos de materiais para a fabricação de artigos e produtos com o intuito de melhorar a sua qualidade de vida, bem como desenvolver tecnologia de produção de novos materiais. A partir do século XX os polímeros passaram a integrar o elenco de materiais disponíveis através de síntese ou da mistura física de polímeros comerciais (blendas poliméricas). Os polímeros sintéticos tem sido empregados a partir da II Guerra, e desde então vêm substituindo materiais como madeira, vidro, cerâmica, metais e papel em diversas áreas de aplicação.

Os polímeros termoplásticos, que podem ser moldados inúmeras vezes através de aquecimento e resfriamento, podem ser classificados em plásticos *commodities* ou de uso geral e plásticos de engenharia, segundo o volume de produção, preço e desempenho. Os plásticos *commodities* apresentam propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas relativamente baixas. Entretanto, são materiais de fácil processamento e de baixo custo, com aplicações preponderantes de baixa exigência de desempenho e alto consumo, como embalagens, brinquedos, eletrodomésticos, artigos de limpeza, entre outros. Fazem parte desta classe polímeros como polietileno [PE], polipropileno [PP], poliestireno [PS] e poli(cloreto de vinila)[PVC].

Os plásticos de engenharia caracterizam-se por apresentarem propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e químicas que garantem um desempenho superior aos plásticos *commodities* e são usados em aplicações de alta exigência, como peças estruturais nos setores automobilístico, têxtil e de componentes eletrônicos. Fazem parte desta classe de materiais poliamidas [PA], policarbonato [PC], poli(óxido de metileno) [POM], poli(tereftalato de etileno) [PET], poli(tetraflúor etileno) [PTFE], entre outros. Dentre os plásticos de engenharia, podem ser agrupados os de uso geral, os quais são incluídos os polímeros citados anteriormente, e os plásticos de engenharia de alto desempenho. Estes consistem de materiais como poli(sulfeto de fenileno) [PPS], polissulfonas [PSF], poli(éter cetona) [PEK], poli(éter éter cetona) [PEEK], poliimidas [PI], cujas propriedades

são superiores em relação aos plásticos de engenharia de uso geral. A figura 1 mostra a classificação dos polímeros termoplásticos.

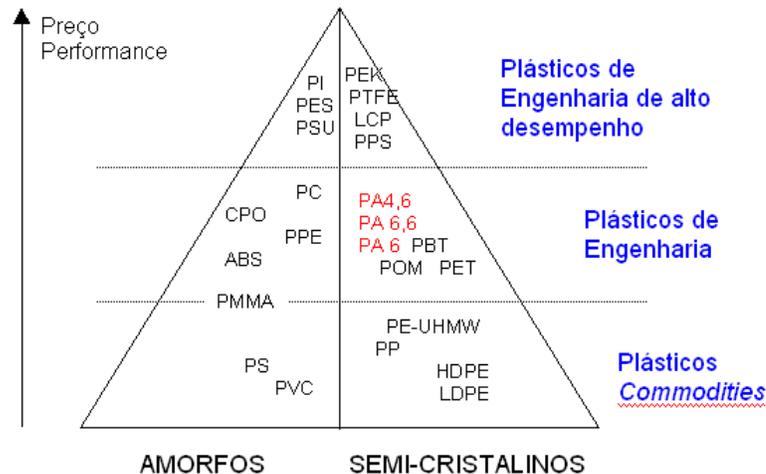


Figura 1: Classificação dos polímeros termoplásticos, segundo preço, performance e volume de produção. ^[1]

A poli(tetrametileno adipamida) [náilon 4,6] é um material patenteado e produzido pela Indústria Holandesa DSM Polymers que apresenta elevado grau de cristalinidade com alta velocidade de cristalização. Tais características proporcionam ao material resistência térmica superior em comparação as demais poliamidas, bem como um comportamento mecânico fortemente influenciado pelo arranjo cristalino, grau de cristalinidade e teor de água absorvida pelo material.

A poliamida 6 [náilon 6] é um material cuja unidade monomérica apresenta os mesmos grupos funcionais do náilon 4,6. Apresenta menor grau de cristalinidade, com desempenho mecânico, térmico e capacidade de absorção de água inferior à PA 4,6. A pequena absorção de água pode significar uma melhor estabilidade dimensional e menor redução do desempenho mecânico das peças quando expostas a um ambiente de alta umidade. Entretanto é um material de custo significativamente inferior à PA 4,6.

A semelhança na estrutura química das unidades monoméricas da poliamida 4,6 e da poliamida 6 sugere a possibilidade de formação de uma mistura miscível, que pode

resultar em um bom balanço das propriedades do material com um custo atraente. A partir desta consideração, foram estudadas neste trabalho de dissertação de mestrado as blendas destas poliamidas a diferentes composições.

2 – Objetivos

2.1 – Objetivo Geral

O objetivo do trabalho é estudar as propriedades micro e macroscópicas de blendas poliméricas de poliamida 4,6 / poliamida 6, com diferentes composições, obtidas por mistura física no estado fundido através do processo de injeção.

2.2 – Objetivos Específicos

- i.) Avaliar a eficiência do processo de injeção na preparação de blendas poliméricas de poliamida 4,6 e poliamida 6.
- ii.) Estudar o grau de miscibilidade dos dois polímeros no estado sólido, utilizando as técnicas de difração de raios-X e calorimetria diferencial de varredura (DSC).
- iii.) Determinar taxa de absorção de água das blendas submersas em água e expostas a uma atmosfera com 80% de umidade relativa.
- iv.) Avaliar as propriedades mecânicas das blendas, tais como resistência à tração, módulo de elasticidade e resistência ao impacto.
- v.) Determinar a influência do teor de água absorvida pelas misturas sobre as propriedades de resistência à tração e módulo de elasticidade.

3 – Revisão da Literatura

3.1 – Polímeros

Polímeros são substâncias de elevada massa molar, caracterizadas pela repetição regular de um grupo de átomos, denominado “mero”, formando uma cadeia. As propriedades deste grupo de materiais têm características próprias oriundas principalmente de seu alto tamanho molecular decorrentes de interações intramoleculares, da mesma molécula e intermoleculares, de outras. [2, 3]

A ciência das macromoléculas pode ser dividida em materiais biológicos e não biológicos. Os materiais biológicos são produtos de origem natural como polissacarídeos, poli-hidrocarbonetos e proteínas, enquanto os materiais não biológicos são produtos normalmente orgânicos e sintéticos, tais como plásticos, fibras e borrachas (elastômeros). Neste trabalho foram utilizados polímeros comerciais não biológicos e, portanto, os conceitos aqui tratados serão direcionados para esta classe de materiais.

Os polímeros podem apresentar cadeias lineares, onde as unidades monoméricas se repetem em apenas uma direção ou conter ramificações. Podem também apresentar cadeias tridimensionais com ligações cruzadas, ou seja, polímeros reticulados. As propriedades do polímero têm relação direta com o tipo de cadeias. Macromoléculas de cadeias reticuladas não deslizam umas sobre as outras, o que confere uma elevada resistência mecânica e torna o polímero infusível e insolúvel, denominado polímero termorrígido. Os polímeros de cadeias lineares ou ramificadas podem ser fundidos e endurecidos inúmeras vezes, uma vez que suas moléculas não estão interligadas por ligações químicas primárias e são denotados como termoplásticos. Uma representação dos três tipos de cadeias poliméricas é apresentada na figura 2.

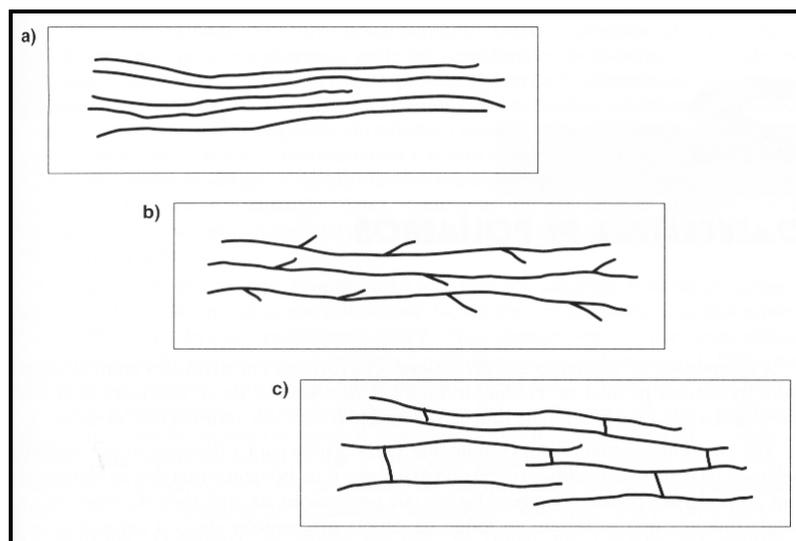


Figura 2: Representação esquemática de cadeias poliméricas (a) lineares, (b) ramificadas e (c) reticuladas.^[3]

Os polímeros podem ser classificados como homopolímeros ou copolímeros, dependendo se a cadeia apresenta um único ou diferentes tipos de unidades de repetição, respectivamente.

O comprimento de uma cadeia polimérica depende do número de unidades monoméricas presentes na molécula, ou seja, o grau de polimerização (DP). A massa molar de um polímero é, portanto, o produto da massa molar do mero pelo grau de polimerização do polímero. A maioria dos polímeros industriais tem massa molar entre 10.000 e 1.000.000 g/mol.^[2]

Os processos de síntese de polímeros ou polimerizações podem ser por policondensações ou poliadições. As policondensações ocorrem entre monômeros polifuncionais que se encadeiam através da reatividade entre os grupos funcionais com a eliminação, normalmente, de moléculas pequenas. São sintetizados através deste tipo de polimerização as poliamidas e os poliésteres, entre outros.^[2]

As poliadições ocorrem entre monômeros insaturados e são geralmente reações em cadeia, isto é, as moléculas de monômero necessitam de um agente iniciador para que se forme um centro ativo, que pode ser um radical livre ou um íon. A partir deste centro ativo, outras moléculas de monômero são adicionadas, rápida e sucessivamente, surgindo

uma cadeia em crescimento. Em condições fortuitas ou provocadas pela adição de um agente de terminação, o crescimento da cadeia é interrompido pela eliminação dos centros ativos. Polímeros como o polietileno, o polipropileno e os polímeros vinílicos, entre outros, são produzidos por este tipo de polimerização. ^[3]

3.2 – Poliamidas

As poliamidas ou náilons foram os primeiros materiais a serem reconhecidos como termoplásticos de engenharia, devido às suas boas propriedades mecânicas, especialmente em aplicações expostas ao calor e contato com solventes orgânicos. Estas propriedades permitem que as poliamidas sejam usadas em aplicações atendidas anteriormente apenas por materiais metálicos.

As poliamidas foram inicialmente sintetizadas por Wallace H. Carothers da Empresa DuPont em 1935, e a história de seu desenvolvimento foi dominado por aplicações na forma de fibras têxteis. Outros produtos obtidos por extrusão e injeção foram introduzidos a partir de 1941, sendo largamente difundidos somente em 1950. ^[4]

A estrutura molecular desta classe de polímeros se caracteriza pela repetição de grupos funcionais amida ($-\text{CONH}-$) ao longo da cadeia polimérica intercalados por seqüências de grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$). Tais polímeros são denominados de poliamidas alifáticas, enquanto que as poliamidas que apresentam anéis benzênicos em suas unidades de repetição são poliamidas aromáticas. Podem-se classificar as poliamidas em dois grupos: (a) polímeros produzidos a partir da reação de policondensação entre diaminas e ácidos dicarboxílicos e (b) polímeros produzidos a partir da policondensação de aminoácidos. A figura 3 mostra a reação de polimerização das duas poliamidas de maior consumo no mercado.

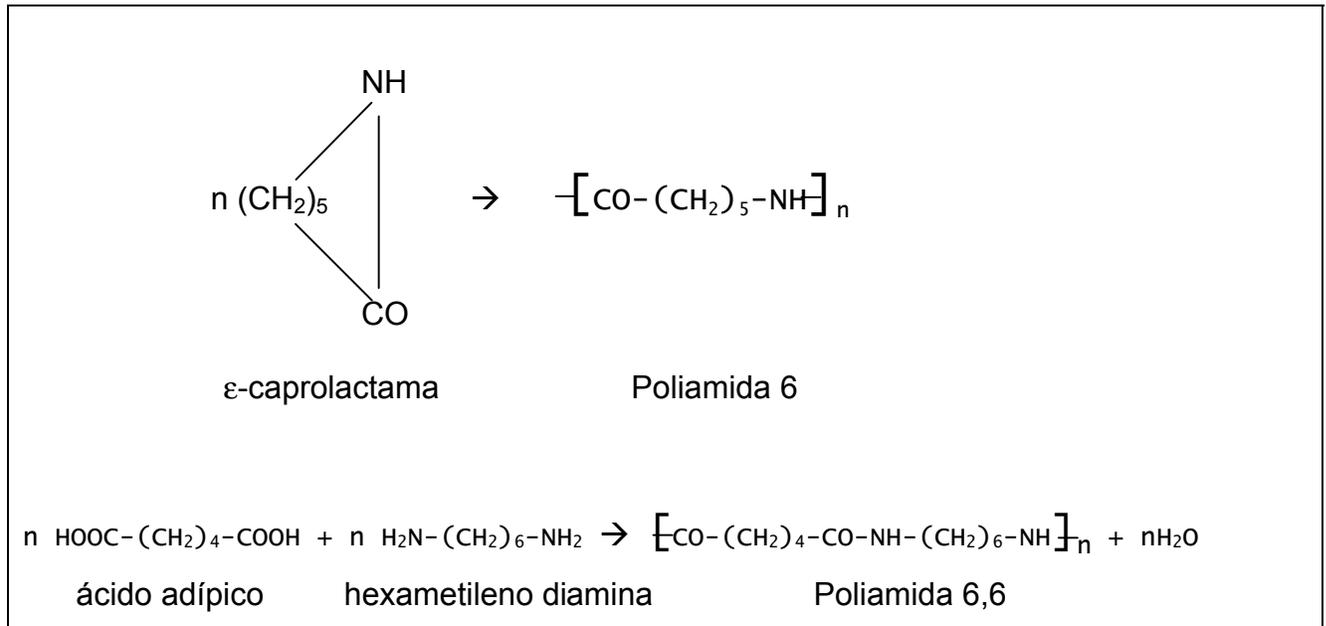


Figura 3: Equações químicas das reações de polimerização de PA 6 e PA 6,6

A nomenclatura mais usual das poliamidas apresenta números que indicam o número de átomos de carbono presentes entre os grupos amida do polímero. 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 PA 4,6, PA 6,6, PA 6,10, PA 6,12, assim com PA 6, PA 7, PA 11 e PA 12 são alguns polímeros que fazem parte da família das poliamidas.

As poliamidas alifáticas são polímeros de estrutura linear que contém os grupos polares amidas, espaçados em intervalos regulares ao longo da cadeia polimérica, o que permite uma cristalização parcial do polímero com elevada atração intermolecular. As seqüências metilênicas presentes nas moléculas das poliamidas conferem flexibilidade molecular nas regiões amorfas do polímero, em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea. A combinação destas duas características resulta em um material de alta tenacidade e ótimo desempenho mecânico de uma forma geral.

O espaçamento dos grupos amida ao longo da cadeia do polímero é uma característica determinante das propriedades de cada tipo de poliamida, uma vez que quanto menor a seqüência de grupos metilênicos entre os grupos amida, maior será a concentração destes grupos polares em polímeros com cadeias de tamanhos semelhantes. Portanto, poliamidas com grupos amidas mais próximos possuem maior energia coesiva que poliamidas com seqüências metilênicas maiores, e conseqüentemente maior densidade, rigidez, resistência à tração e compressão, temperatura de fusão e deflexão ao calor, resistência a hidrocarbonetos, e capacidade de absorção de umidade. A tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas de diferentes poliamidas.

A elevada energia de coesão entre as moléculas, induzidas pela presença de ligações secundárias do tipo ligações de hidrogênio entre os grupos amida das cadeias, gera um material de alta temperatura de fusão, acima de 200°C. Entretanto, no estado fundido o material apresenta uma viscosidade relativamente baixa em relação aos polímeros obtidos pelo processo de poliadição, devido à baixa massa molar.

Devido à natureza de suas ligações secundárias, as poliamidas são materiais higroscópicos e o teor de umidade absorvido pelo material afeta significativamente as propriedades mecânicas, bem como as dimensões do produto, uma vez que ocorre um inchamento do material após a absorção. A água exerce um efeito plastificante nas poliamidas, já que estas moléculas alojam-se entre as cadeias macromoleculares, reduzindo as forças de atração entre elas e aumentando a mobilidade molecular do polímero. Como conseqüência produz o aumento da tenacidade e a redução da resistência à tração, compressão e flexão, do módulo de elasticidade e da temperatura de transição vítrea (T_g) das poliamidas após a umidificação. A poliamida 4,6 em condição de saturação de água (12,4% em peso) tem o valor da T_g reduzida de 80°C para -40°C.^[5] As propriedades de isolamento elétrico e resistência a descargas elétricas do material também são diminuídas com a presença de umidade.

A elevada energia coesiva e a cristalinidade das poliamidas são as razões da grande resistência a solventes deste tipo de material, uma vez que apenas poucos

Líquidos apresentam parâmetros de solubilidade similares ao do polímero, sendo capazes de solubilizá-lo.

Tabela 1: Propriedades físicas de algumas poliamidas ^[4]

PROPRIEDADE	UNIDADE	PA 4,6	PA 6,6	PA 6	PA 6,10
Densidade	g/cm ³	1,18	1,14	1,13	1,09
Grau de cristalinidade (aprox.)	%	70	50	50	
Temperatura de fusão	°C	295	264	215	215
Temperatura de transição vítrea	°C	80	65	58	50
Absorção de umidade (em 50% RH)	%	3,7	2,3	2,8	1,3

As propriedades físicas e mecânicas das poliamidas são afetadas pelo grau de cristalinidade do polímero. Ao contrário de outros materiais, poliamidas podem variar o grau de cristalinidade em 40%, dependendo das condições de processamento. A poliamida 6 resfriada lentamente pode atingir 50 a 60% de cristalinidade, ao passo que com resfriamento rápido em peças de reduzidas espessuras, o grau de cristalinidade pode ser de apenas 10%.

O grau de cristalização do polímero é favorecido pela linearidade de suas cadeias, conformação, massa molar e força motriz induzida pelas ligações secundárias, do tipo ligações de hidrogênio. As cadeias poliméricas dobram-se de forma ordenada, formando cristalitos que podem ser alinhados através de esforços mecânicos de estiramento aumentando a resistência do material neste sentido. A figura 4 mostra uma representação do arranjo molecular de polímeros semi-cristalinos, como as poliamidas.

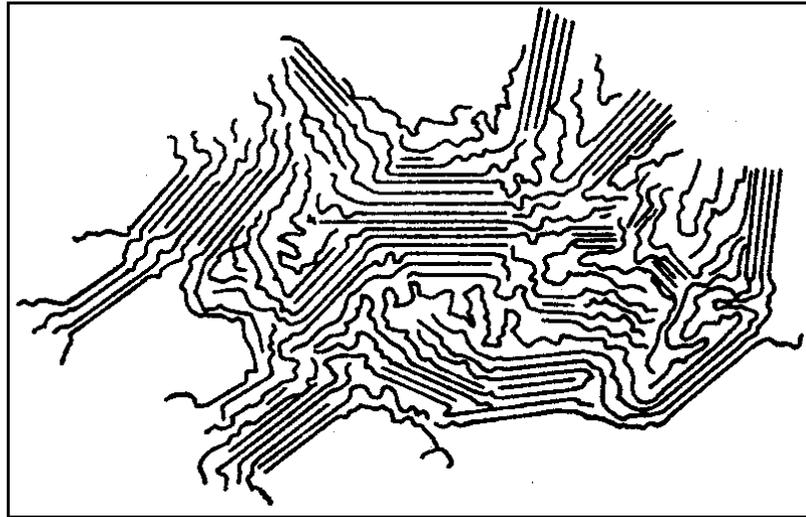


Figura 4: Representação da estrutura parcialmente cristalina das poliamidas

Como em outros polímeros parcialmente cristalinos, as propriedades do material dependem não só do grau de cristalinidade, mas também do tamanho médio, distribuição de tamanhos e orientação dos cristalitos formados. De acordo com o método de processamento, diferentes estruturas morfológicas podem ser produzidas. Em solidificações com resfriamento lento podem gerar cristalitos do tipo esferulitos, enquanto que resfriamentos bruscos geram apenas finas estruturas agregadas. No processamento por injeção, o material é solidificado no interior de moldes, onde a camada superficial é resfriada mais rapidamente do que a camada interior. Isto acarreta um grau de cristalização maior, menos imperfeições cristalinas com maior homogeneidade na morfologia no interior da peça. A poliamida 4,6 tem alta velocidade de nucleação e elevado grau de cristalinidade, causado pela estrutura molecular extremamente simétrica e regular. Devido à alta taxa de nucleação, formam-se estruturas cristalinas refinadas, as quais conferem maior tenacidade ao material em relação às poliamidas 6 e 6,6.

3.2.1 – Poliamida 4,6

Poli(tetrametileno adipamida) [náilon 4,6] foi mencionada pela primeira vez em literatura por W.H. Carothers por volta de 1938.^[6] Porém como naquela época o

desenvolvimento das poliamidas foi direcionado para a produção e comercialização de fibras de poliamida 6,6 nos Estados Unidos e poliamida 6 na Europa, a poliamida 4,6 foi ignorada por não apresentar boas características para fabricação deste tipo de produto. Progressos foram feitos muitos anos depois, em 1977, por Gaymans e colaboradores da Twente University of Technology, na Holanda, que desenvolveram uma nova rota de polimerização para produção de PA 4,6^[7].

A DSM Polymers reconhecendo o potencial deste novo material investiu no seu desenvolvimento, passando a comercializá-lo em 1987, e hoje detém diversas patentes nas áreas de polimerização, fabricação de compostos e aplicações da poliamida 4,6^[8-12]. Este material possui hoje uma larga aceitação nos diversos segmentos do mercado de plásticos de engenharia, atingindo índices de crescimento superiores a 20% ao ano^[13], principalmente em peças estruturais sujeitas a temperaturas acima de 100°C, fabricadas pelo processo de injeção.

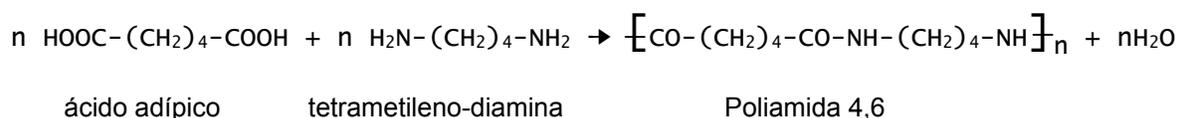


Figura 5: Equação química da reação de polimerização da poliamida 4,6

A poliamida 4.6 é produzida pela condensação do ácido adípico e tetrametileno-diamina (1,4 di-aminobutano), conforme ilustrado na figura 5. Com quatro grupos metila entre os grupos amida na sua macromolécula, este polímero distingue-se das demais poliamidas por apresentar um grande número de grupos amida para um dado comprimento de cadeia, além de se configurar como uma estrutura molecular altamente simétrica. Tais características conferem ao material grau de cristalinidade e velocidade de cristalização superior às outras poliamidas, resultando em propriedades significativamente superiores como sua alta temperatura de fusão, 295°C.

As poliamidas por serem materiais de natureza semicristalina mantêm parte da rigidez e resistência mecânica encontrada na temperatura ambiente em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, ou até próximas à fusão do material,

principalmente em compostos reforçados com fibra de vidro. Devido ao seu alto grau de cristalinidade comparado as demais poliamidas, a poliamida 4,6 apresenta um melhor desempenho mecânico do que poliamida 6,6 em temperaturas acima de 150°C, conforme apresentado na figura 6. A temperatura de uso contínuo da poliamida 4,6 é de 160 a 180°C em compostos reforçados com 30% de fibra de vidro, o que representa 40°C a mais do que a de compostos de PA 6,6.

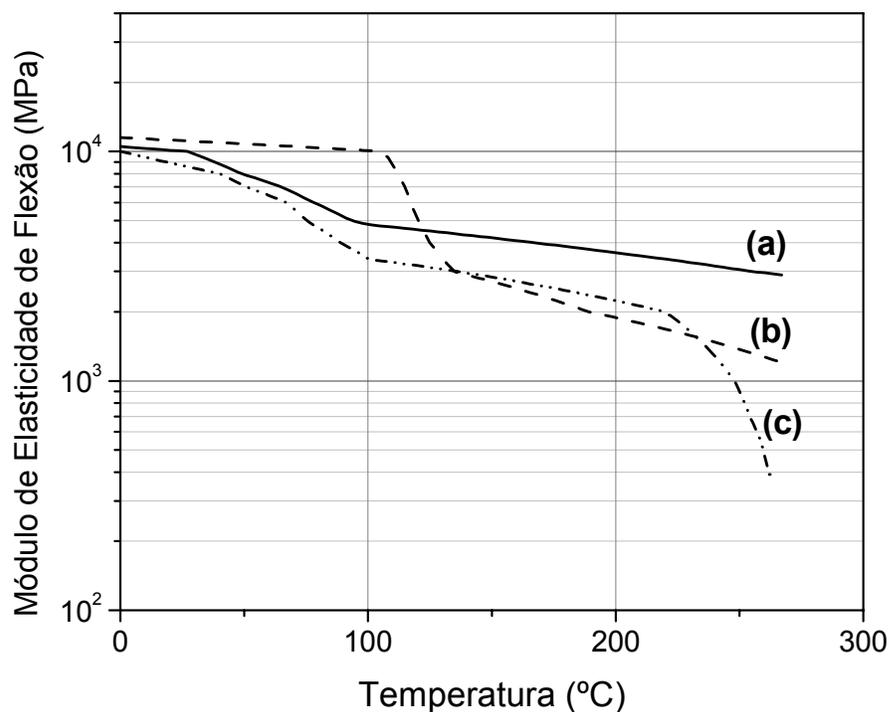


Figura 6: Comportamento do módulo de elasticidade de flexão em relação ao aumento de temperatura de (a) PPA (poliftalamida) com 33% de fibra de vidro, (b) PA 4,6 com 30% de fibra de vidro e (c) PA 6,6 com 30% de fibra de vidro. ^[14]

As aplicações da poliamida 4,6 estão principalmente em componentes elétricos, eletrônicos e peças automobilísticas. Na área de eletrônica existe a grande tendência para a tecnologia de montagem de placas de circuitos impressos, onde os componentes são expostos a temperaturas da ordem de 280°C, durante o processo de soldagem, o que requer materiais de alta resistência ao calor. Já na indústria automobilística a poliamida 4,6 destina-se à substituição de materiais metálicos na fabricação de peças para o

compartimento do motor, onde o material é submetido a elevados esforços mecânicos em um ambiente quimicamente agressivo e de alta temperatura.^[15]

A poliamida 4,6 é utilizada em outros segmentos de aplicações como em membranas para micro-filtração^[16-18], em fibras de alta resistência mecânica^[19] e em filmes para embalagens^[20].

3.2.2 – Poliamida 6

A poliamida 6 [náilon 6] é um polímero obtido a partir da ϵ -caprolactama segundo a reação representada na figura 3. Introduzido no mercado em 1929 pela empresa I.G. Faberindustrie^[21], este material foi inicialmente direcionado para a produção de fibras têxteis em substituição a seda. Atualmente a PA 6, juntamente com a PA 6,6 são as poliamidas de maior consumo no mercado com emprego em peças de engenharia além das áreas de fibras e filmes.

As propriedades marcantes desta poliamida de temperatura de fusão (T_m) igual a 216°C e temperatura de transição vítrea de 50°C são a boa resistência mecânica em temperaturas superiores a 100°C e boa tenacidade em temperaturas abaixo de 0°C. Apresenta também excelente resistência ao envelhecimento térmico, ótima resistência química, boa resistência à abrasão e ótima aparência superficial, além de apresentar uma boa processabilidade devido à sua fluidez característica. Tais características habilitam este polímero para a fabricação de artigos automotivos, como maçanetas internas e externas, espelhos retrovisores, alojamento de *airbags* e tampa de motor e válvulas, artigos eletrônicos com sensores, conectores e *switches*.^[4]

As primeiras blendas envolvendo o náilon 6 foram desenvolvidas em 1948 e 1961, onde poli(acetato de vinila) [PVA] e copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno [ABS], respectivamente, foram misturados à PA 6 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.^[21] Importantes técnicas de mistura e compatibilização foram desenvolvidas com base na mistura destes componentes, como os trabalhos de Ragosta, G., Martuscelli, E. e co-autores^[22, 23]. Nos últimos cinco anos muitas patentes envolvendo copolímeros e blendas

de poliamida 6 foram concedidas^[24-37], indicando que este polímero é de grande interesse industrial.

3.3 – Blendas 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.^[21]

Os objetivos de se obter uma blenda são normalmente econômicos, quais sejam, (a) adicionar um polímero de baixo custo a um polímero de engenharia mantendo um bom desempenho do material resultante; (b) combinar as propriedades dos polímeros componentes da blenda a fim de atingir um alto desempenho; (c) obter uma melhor processabilidade da blenda em relação a um dos polímeros puros.^[38]

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. A adição de um agente compatibilizante que atue na interface das fases modificando as propriedades mecânicas é bastante comum.

3.3.1 – Processos 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 (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.^[38]

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 através de esforços termomecânicos mais amenos para evitar a degradação. Como o sistema estudado neste trabalho envolve polímeros de estruturas químicas semelhantes e, por conseguinte de fácil miscibilidade no estado fundido, equipamentos de baixa capacidade de mistura como injetoras de rosca convencional podem ser suficientes para sua elaboração. Neste caso, elimina-se uma etapa do processo de fabricação e conseqüentemente ameniza-se o esforço térmico imposto ao

material, além de criar uma liberdade para as empresas transformadoras (manufaturadoras) que passam a ter a possibilidade de elaborar as misturas com grande facilidade de acordo com as suas necessidades de aplicação.

3.3.2 – Sistemas miscíveis e imiscíveis

A miscibilidade de uma blenda polimérica é função da composição química e dos 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. Ellis, entre outros autores, mostram a possibilidade de prever a miscibilidade de blendas binárias, com base nas interações químicas existentes entre os polímeros^[39-42].

Misturas poliméricas miscíveis apresentam uma única fase e variação da energia livre de Gibbs (ΔG_m) de mistura menor que zero (equação 1). Geralmente a variação de entalpia de mistura (ΔH_m) é o termo responsável para que a miscibilidade ocorra, uma vez a variação da entropia da mistura e em relação aos polímeros isolados (ΔS_m) é geralmente muito baixo, em função da elevada massa molar.^[43] Medidas experimentais do calor de mistura são freqüentemente usados para determinar a miscibilidade entre os componentes de blendas poliméricas, onde misturas exotérmicas são termodinamicamente miscíveis^[38].

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

No caso de blendas de polímeros amorfos, como policarbonato [PC] com copolímero de acrilonitrila, estireno e butadieno [ABS] ou poliestireno com elastômero [PSAI], a miscibilidade deve ser analisada dentro de uma única fase, onde dependendo da estrutura química dos polímeros, das condições experimentais de mistura e da composição da blenda pode-se obter um sistema miscível, imiscível ou parcialmente miscível.

Em blendas binárias de um polímero amorfo com outro semi-cristalino, a situação é mais complexa, uma vez que deve-se analisar a miscibilidade do sistema na temperatura

de processamento (T_{PROC}), que normalmente é superior à temperatura de transição vítrea do polímero amorfo e à temperatura de fusão do polímero semi-cristalino, e após a cristalização do material. As condições de resfriamento durante o processamento são de suma importância neste caso, podendo permitir ou não a cristalização do componente semi-cristalino. Na temperatura de processamento e no caso de um resfriamento brusco, sem cristalização, a análise da miscibilidade deve ser feita da mesma forma do caso de blendas de polímeros amorfos. Porém, caso a cristalização ocorra, o número de possibilidades aumenta, pois o sistema pode ser miscível, imiscível e parcialmente miscível ao longo da fase amorfa. Por outro lado, a fase cristalina pode ser miscível ou imiscível com o polímero amorfo. Blendas de poliamida 4,6 com copolímero de etileno e álcool vinílico [EVOH], estudadas por Ha et al^[20], são miscíveis nas composições com mais de 65% em peso de EVOH, sendo a fase cristalina modificada pelo polímero amorfo o que denota miscibilidade. O mesmo ocorre com blendas de poli(óxido de etileno) [PEO] e poli(metacrilato de metila) [PMMA] onde o polímero semi-cristalino acomoda as cadeias do polímero não cristalizável na fase cristalina da blenda^[44, 45]. Já as blendas de PA 4,6 com poli(hexametileno-isoftalamida) [PA 6I], estudadas por Powel e Kalika^[46] em diversas composições, são miscíveis no estado fundido, porém durante a cristalização o polímero amorfo é excluído da fase cristalina caracterizando a imiscibilidade dos polímeros nesta fase.

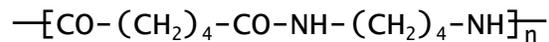
Análise semelhante deve ser feita para o caso de blendas de dois polímeros semicristalinos, onde após a cristalização pode-se formar uma única fase cristalina envolvendo os dois polímeros, ou mais de uma fase cristalina com a segregação total ou parcial dos polímeros componentes da mistura.

4 – Materiais e Métodos

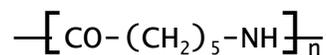
4.1 – Materiais

Para realização deste trabalho foram selecionados dois polímeros de características de fluxo semelhantes com o objetivo de facilitar o processo de mistura no estado fundido, buscando uma melhor homogeneização em um tempo de residência menor.

A poliamida 4,6, comercialmente denominada Stanyl® - TW341, foi gentilmente cedida pela DSM Engineering Plastics. Esta poliamida é um material sem reforços e de fácil fluidez no estado fundido, sendo apropriado para a fabricação de peças através do processo de injeção. A fórmula estrutural da poliamida 4,6 é apresentada a seguir:



A poliamida 6, também gentilmente cedida pela DSM Engineering Plastics, com o nome comercial de Akulon® - F223 D, sendo uma resina sem reforços indicada para o processamento de peças por injeção. A fórmula estrutural desta poliamida é apresentada a seguir:



Os materiais foram utilizados nos seus estados de fornecimento, sem qualquer processamento ou purificação prévia. Apesar de altamente higroscópicos, inicialmente não houve necessidade de secar os materiais antes do processo de mistura, uma vez que foram fornecidos secos em embalagens a vácuo.

A tabela 2 relaciona os valores de algumas propriedades físicas dos polímeros utilizados neste trabalho.

Tabela 2: Propriedades das poliamidas 4,6 e 6 utilizadas neste trabalho

Propriedades			Poliamida 4,6		Poliamida 6	
			Stanyl – TW341		Akulon – F223 D	
	Unidade	Norma	Seco ¹	Cond. ²	Seco ¹	Cond. ²
Resistência à Tração a 23°C	MPa	ISO527	100	55	93	44
Alongamento na ruptura a 23°C	%	ISO527	40	>200	15	>100
Módulo de Young a 23°C	MPa	ISO527	3300	1000	2830	750
Resistência ao impacto Izod	kJ/m ²	ISO180/1A	10	40	6,5	20
Densidade	g/cm ³	ISO1183	1,18	-	1,13	-
Absorção de água no equilíbrio a 50% R.H.	%	ISO62	3,7	-	2,8	-
Temperatura de deflexão ao calor (HDT) a 1,82 MPa	°C	ISO75	160	-	65	-
Coefficiente de expansão térmica linear entre -30 e 150°C	1/K*10 ⁵	ASTM E831	8	-	10	-

Nota:

1 = Corpos de prova secos como moldados

2 = Corpos de prova condicionados conforme norma ISO 1110 (método acelerado)^[47], em ambiente a 70°C e 62% de umidade relativa.

4.2 – Métodos

4.2.1 – Preparação das Misturas

As misturas foram preparadas nos Laboratórios da Sociedade Educacional de Santa Catarina (SOCIESC) em máquina injetora da marca Sandretto, modelo micro 65, com capacidade de injeção de 134 gramas de poliestireno cristal (PSC) e força de fechamento de 65 toneladas, equipada com controle lógico programável (CLP) e fuso de perfil convencional de 32 mm de diâmetro, relação comprimento por diâmetro (L/D) de 20/1 e taxa de compressão de 3:1. Os polímeros em grânulos foram pesados e misturados em diferentes proporções em massa conforme a tabela 3 abaixo e adicionados diretamente ao funil da máquina injetora.

Tabela 3: Concentração dos componentes constituintes das blendas poliméricas

Misturas	PA 4,6	PA 6
PA 4,6 / PA 6 (m/m)	Massa (g)	Massa (g)
95/5	4750	250
90/10	4500	500
80/20	4000	1000
70/30	3500	1500
50/50	2500	2500
30/70	1500	3500
20/80	1000	4000
10/90	500	4500

O processo de homogeneização e mistura dos polímeros ocorreu durante a passagem dos mesmos através do cilindro de plastificação da máquina com posterior injeção em moldes de corpos de prova a serem utilizados nos ensaios mecânicos. Foram moldados corpos de prova para o ensaio de resistência ao impacto tipo IZOD e para

resistência à tração, em moldes distintos construídos segundo a norma ISO-294^[48], que estão apresentados na figura 7 a seguir.

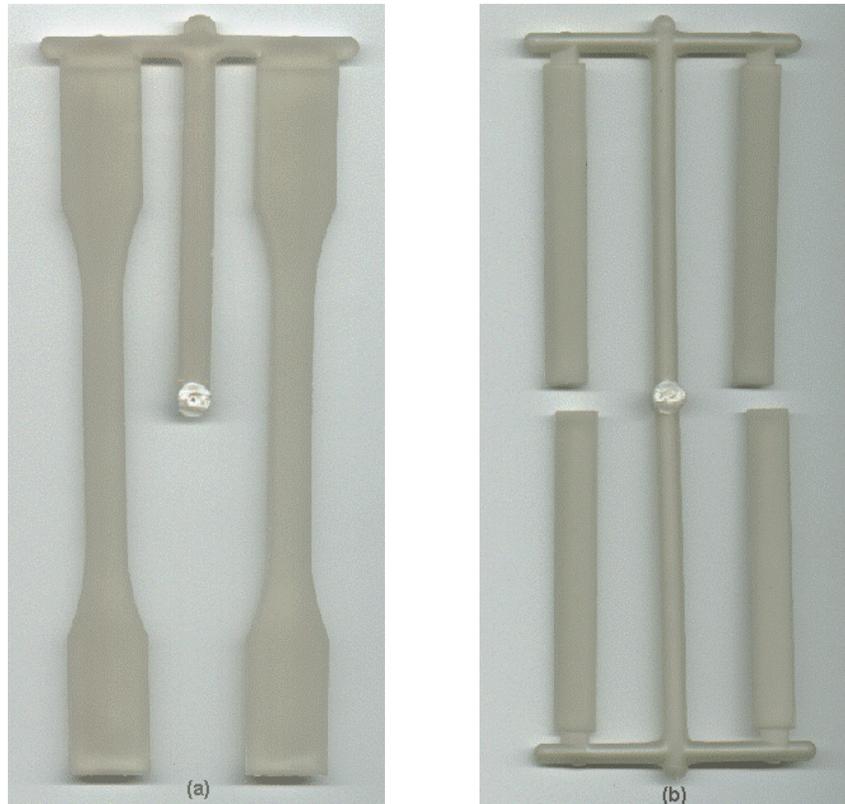


Figura 7: Corpos de prova injetados em moldes construídos segundo a norma ISO-294 para os ensaios de (a) resistência à tração e (b) resistência ao impacto Izod.

Procurou-se utilizar as mesmas condições de processamento para todas as misturas a fim de eliminar qualquer tipo de influência, tais como temperaturas, pressão e tempo de residência do material na máquina, em relação às propriedades a serem avaliadas. Foram utilizadas as condições sugeridas pelo fabricante dos polímeros, em especial aquelas relacionadas à poliamida 4,6, por se tratar do polímero de maior temperatura de processamento. Os parâmetros de regulagem do processo de injeção utilizados na obtenção dos dois tipos de corpos de prova estão apresentados nas tabelas 4 e 5 a seguir:

Tabela 4: Parâmetros de regulação do processo de injeção dos corpos de prova de resistência à tração.

PARÂMETROS DE PROCESSO				
	Temperaturas	Zona 1	290°C	Zona 3
Zona 2		285°C	Zona 4	270°C
Molde		80°C		
Perfil de dosagem	Rotação do fuso		150 rpm	
	Contrapressão hidráulica		3,0 bar	
	Curso de dosagem		40 mm	
Pressões	Pressão de Injeção		325 bar	
	Pressão de recalque		95 bar	
Perfil de velocidade de injeção	Curso (mm)	40 a 37	37 a 9	9 a 5
	Vazão	16 cm ³ /s	65 cm ³ /s	16 cm ³ /s
	Início de Recalque		5 mm	
Tempos	Injeção		1,1s	
	Recalque		3,0 s	
	Resfriamento		7,0 s	
	Total do ciclo		19,4 s	

Todas as misturas e a poliamida 4,6 foram processadas nas condições acima, porém com a poliamida 6 pura as temperaturas do cilindro de plastificação foram reduzidas para 280°C na zona 1, 270°C na zona 2, 260°C na zona 3 e 250°C na zona 4, mantendo todos os demais parâmetros inalterados. A alteração foi necessária devido ao material estar muito fluido o que gerava rebarbas na peça dificultando a extração do molde.

Tabela 5: Parâmetros de regulação do processo de injeção dos corpos de prova de Resistência ao impacto.

PARÂMETROS DE PROCESSO					
	Temperaturas	Zona 1	290°C		Zona 3
Zona 2		285°C		Zona 4	270°C
Molde		80°C			
Perfil de dosagem	Rotação do fuso		150 rpm		
	Contrapressão hidráulica		4,0 bar		
	Curso de dosagem		36 mm		
Pressões	Pressão de Injeção		365 bar		
	Pressão de recalque		150 bar		
Perfil de velocidade de injeção	Curso (mm)	36 a 32	32 a 25	25 a 10	10 a 5
	Vazão	70 cm ³ /s	35 cm ³ /s	70 cm ³ /s	20 cm ³ /s
	Início de Recalque		5 mm		
Tempos	Injeção		0,7s		
	Recalque		2,0 s		
	Resfriamento		7,0 s		
	Total do ciclo		16,9 s		

Todas as formulações foram processadas nas condições acima, com exceção das misturas 30/70, 20/80, 10/90 e a poliamida 6 pura nas quais as temperaturas do cilindro de plastificação foram reduzidas para 280°C na zona 1, 270°C na zona 2, 260°C na zona 3 e 250°C na zona 4, mantendo todos os demais parâmetros inalterados. A alteração foi necessária devido ao material estar muito fluido o que gerava rebarbas na peça dificultando a extração do molde.

4.2.2 – Caracterização das propriedades microscópicas

O estudo das propriedades microscópicas das blendas poliméricas foi feito através de análise térmica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e de difração de raios-X, procurando-se identificar alterações na morfologia da região cristalina das poliamidas presentes nas misturas em comparação com os polímeros puros.

A análise térmica foi feita no laboratório da Empresa de Tubos e Conexões Tigre em um calorímetro DSC-910S fabricado pela TA Instruments, utilizando amostras de aproximadamente 8,0 mg condicionadas em panelinhas herméticas de alumínio. Utilizou-se uma panelinha vazia com referência nas análises. As amostras foram retiradas da região da fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de resistência à tração. Para cada uma das formulações foi registrada a primeira corrida entre a temperatura ambiente e 330°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio de 50mL/min. O aparelho foi previamente calibrado utilizando-se índio como padrão.

Por sua vez a análise de difração de raios-X foi realizada no departamento de física da UFSC em um difratômetro de pó modelo Miniflex fabricado pela Rigaku. Utilizou-se os corpos de prova dos ensaios de resistência à tração, sendo a superfície dos mesmos submetida à incidência dos raios-X com comprimento de onda característico do cobre $K\alpha$ igual a 1,54 Å e ângulo de varredura (2θ) de 15 a 60°.

4.2.3 – Ensaio de Absorção de Água

Avaliou-se o comportamento de absorção de água das blendas sob duas condições, quais sejam, com os corpos de prova condicionados em ambiente com umidade relativa (URE) de 80% e com os corpos de prova imersos em água. Este teste foi baseado na norma ASTM D-570^[49], onde corpos de prova retangulares nas dimensões de 60 X 10,3 X 3,2 mm foram previamente secos em estufa a vácuo a 80°C durante 24 horas e pesados em balança analítica com precisão de 0,1mg. Posteriormente os mesmos foram condicionados para umidificação tomando-se o cuidado de mantê-los suspensos verticalmente com as suas superfícies livres para absorção de água. As amostras foram pesadas periodicamente até atingir peso constante. A porcentagem de água absorvida foi

calculada a partir do aumento de peso 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):

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

O teste em ambiente de 80% URE foi realizado em um dispositivo montado conforme as figuras 8 e 9 onde uma solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) foi utilizada para manter estável a umidade do meio. Já no teste sob 100% URE as amostras foram totalmente imersas em água deionizada, sendo ambos os testes realizados em laboratório com temperatura controlada em $21 \pm 2^\circ\text{C}$.



Figura 8: Dispositivo montado para o ensaio de absorção de umidade com ambiente controlado em 80% URE

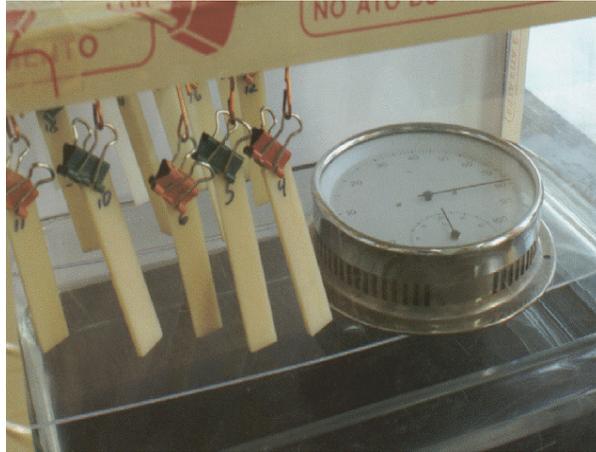


Figura 9: Dispositivo montado para o ensaio de absorção de umidade com ambiente controlado em 80% URE

4.2.4 – Ensaio de Resistência à Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados no laboratório de ensaios da SOCIESC conforme a norma ISO527-1^[50] em corpos de prova padrão, previamente secos em estufa a vácuo a 80°C por 24 horas, os quais foram estirados a uma velocidade de 50 mm/min. Utilizou-se uma máquina universal de ensaios, modelo K5002-MP fabricada pela Kratos, equipada com célula de carga de 5000N de força máxima e extensômetro eletrônico com abertura máxima de 250 mm. As propriedades avaliadas foram resistência à tração no limite de escoamento (yield point), deformação na ruptura e módulo de elasticidade (módulo de Young). A figura 10, a seguir, mostra um esquema com as dimensões do corpo de prova utilizado nos testes.

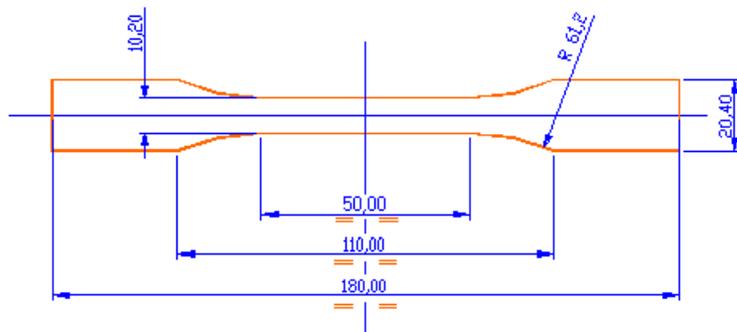


Figura 10: Corpo de prova padrão para o ensaio de resistência à tração, segundo norma ISO527 (unidades de medidas em milímetros).

Foram avaliadas também as propriedades de resistência à tração das blendas com diferentes graus de absorção de água. Para estes ensaios foram selecionadas as blendas com formulação de PA4,6/PA6 80/20, 50/50 e 30/70 para serem comparadas com as poliamidas puras. Os corpos de prova secos em estufa a vácuo a 80°C por 24 horas foram pesados em balança analítica com resolução de 0,1 mg e suspensos verticalmente em um recipiente contendo água deionizada a temperatura ambiente (figura 11), tomando-se o cuidado de evitar qualquer contato entre os mesmos ou com as paredes deste recipiente.

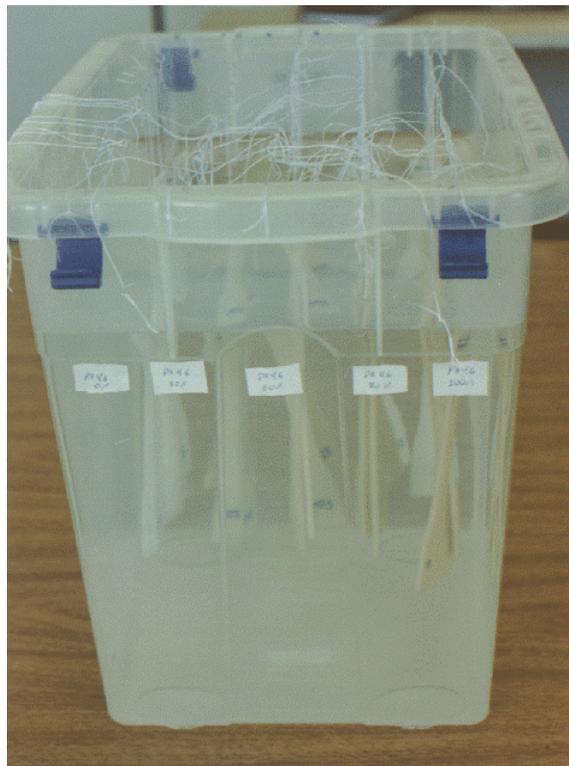


Figura 11: Corpos de prova condicionados para absorção de água

Após diferentes tempos de umidificação, os corpos de prova foram retirados do recipiente, enxutos com papel absorvente e novamente pesados para determinação da porcentagem de água absorvida. O ensaio de resistência à tração foi realizado logo após a pesagem, nas mesmas condições usadas para os corpos de prova secos.

4.2.5 – Ensaio de Resistência ao Impacto

O ensaio de resistência ao impacto tipo Izod foi realizado no laboratório de ensaios de SOCIESC conforme a norma ISO180^[51], em um aparelho fabricado pela Microtest, com pêndulos de 2 e 0,5 Joules. Os corpos de prova receberam um entalhe em “V” feito por usinagem e posteriormente foram secos em estufa a vácuo a 80°C durante 24 horas.

No método de ensaio Izod, o corpo de prova é mantido como uma barra saliente, fixo em uma extremidade na posição vertical, e é submetido a um golpe do martelo do pêndulo na face que apresenta o entalhe, conforme apresentado na figura 12.

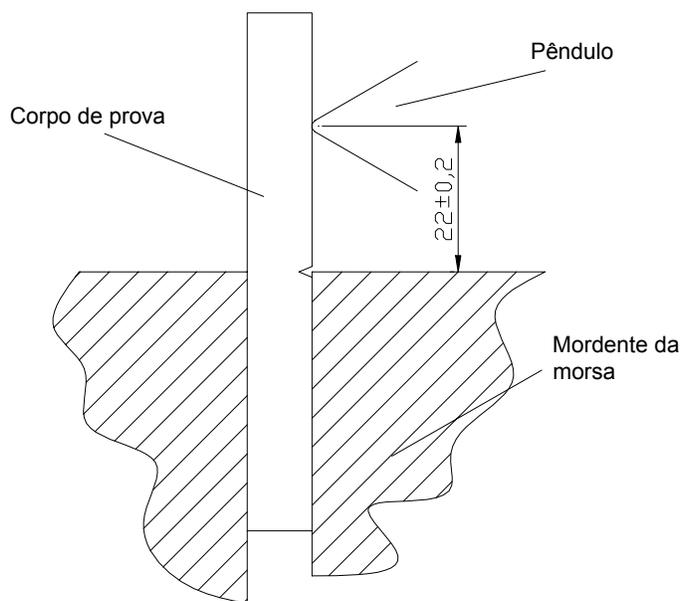


Figura 12: Posicionamento do corpo de prova no ensaio de resistência ao impacto pelo método Izod

Normalmente utilizam-se nestes ensaios corpos de prova com entalhe para que haja uma área de concentração de tensão no momento do impacto, resultando em fraturas mais frágeis do que dúcteis. As dimensões do corpo de prova utilizado no ensaio de impacto Izod, padronizado pela norma ISO180 estão apresentadas na figura 13.

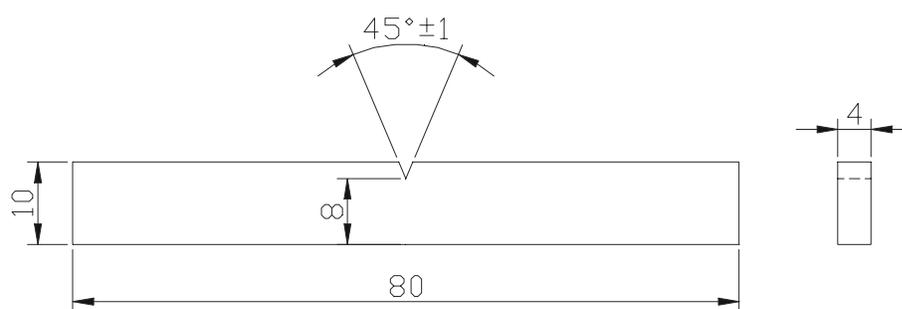


Figura 13: Corpo de prova utilizado no ensaio de impacto Izod, segundo norma ISO180

5 – Resultados e Discussão

5.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A figura 14 mostra as curvas de DSC para as blendas em diferentes composições, apresentando dois picos referentes à fusão dos componentes poliamida 6 e poliamida 4,6 a 223 e 291°C, respectivamente. A área dos picos, que corresponde ao calor consumido pela amostra durante a fusão, aumenta proporcionalmente à quantidade dos componentes na blenda.

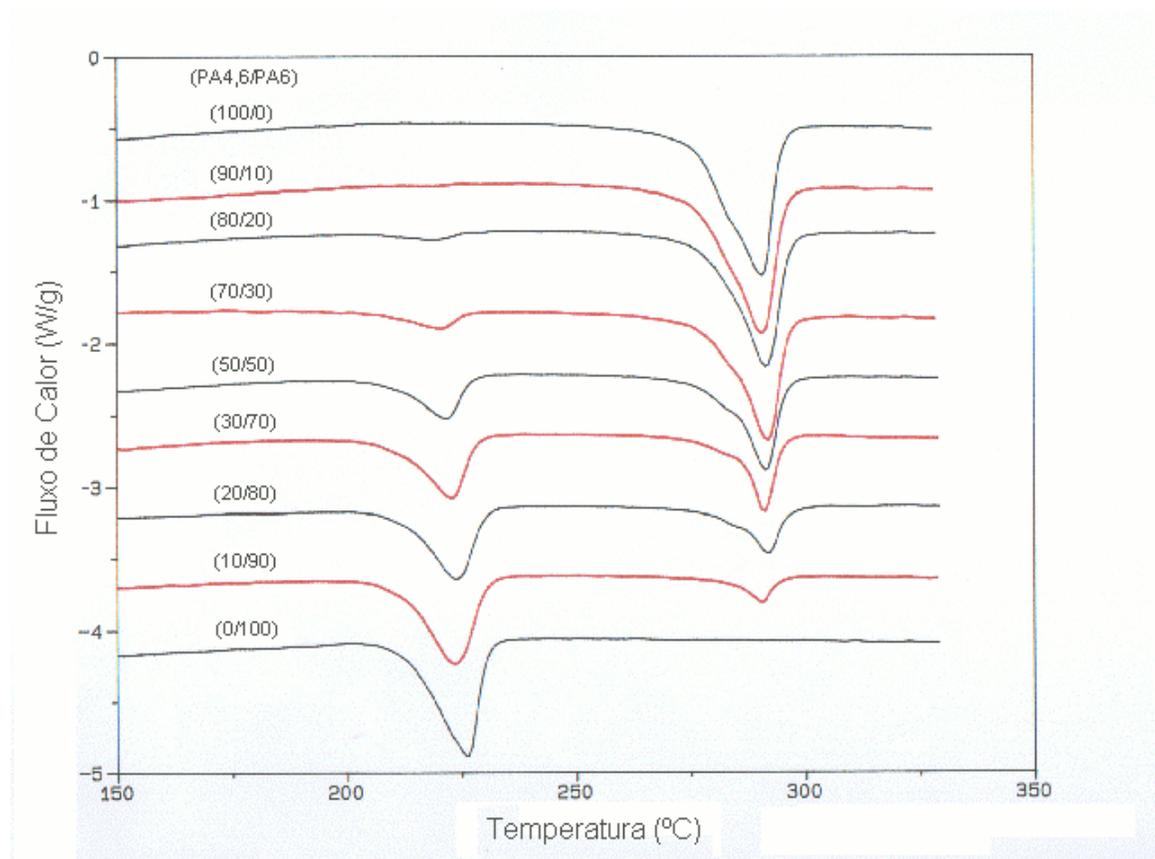


Figura 14: Curvas de DSC das blendas, registradas durante o primeiro aquecimento entre 25 e 310°C.

A tabela 6 apresenta os valores experimentais de calor de fusão, obtidos a partir das curvas de DSC, e os valores de calor de fusão teóricos, calculados através do produto do calor de fusão do polímero puro ($\Delta H_f (PA)$) e a fração mássica (ϕ_{PA}) da poliamida na blenda (equação 3). Nota-se uma aproximação entre os valores experimentais e os valores teóricos, principalmente no calor de fusão da poliamida 4,6 que apresenta um pico maior, aumentando a precisão no cálculo da área. A figura 15 apresenta graficamente a diferença entre os valores de calor de fusão experimentais e teóricos de cada poliamida em relação à percentagem de PA 4,6 na composição das blends.

$$\Delta H_{TEO} = \Delta H_{f(PA)} \cdot \phi_{PA} \quad (3)$$

Tabela 6: Temperatura de fusão e calor latente dos componentes nas blends

Misturas PA 4,6 / PA 6 (m/m)	PA 6			PA 4,6		
	T_m (°C)	ΔH_{EXP} (cal/g)	ΔH_{TEO} (cal/g)	T_m (°C)	ΔH_{EXP} (cal/g)	ΔH_{TEO} (cal/g)
100/0	-	-	0,0	291	20	20,0
95/5	-	-	0,6	289	20	19,0
90/10	-	-	1,3	290	19,3	18,0
80/20	219	0,7	2,6	291	15,5	16,0
70/30	220	2,5	3,8	291	15,2	14,0
50/50	222	4,7	6,4	291	10,3	10,0
30/70	223	7,2	9,0	291	6,8	6,0
20/80	223	8,2	10,2	291	5,3	4,0
10/90	223	10,8	11,5	290	2,4	2,0
0/100	225	12,8	12,8	-	-	0,0

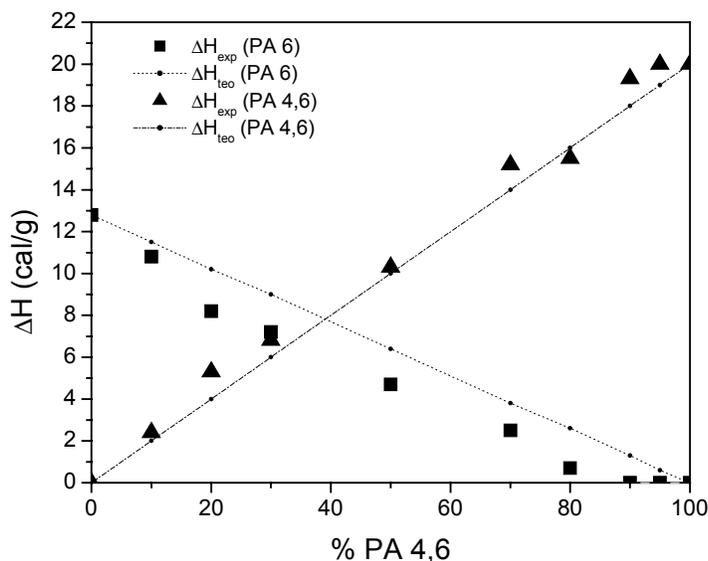


Figura 15: Calores de fusão experimental e teórico dos componentes em relação à composição das blendas.

A temperatura de fusão de cada um dos polímeros manteve-se inalterada em todas as formulações, independente da composição, o que vem a sugerir que não há interferência de uma poliamida na fase cristalina da outra, indicando que apesar da miscibilidade da blenda no estado fundido^[39, 40, 52], os polímeros formam domínios independentes no estado sólido devido à grande diferença entre suas temperaturas de cristalização. A existência de dois domínios independentes é confirmada pelo fato do calor de fusão de cada poliamida ser proporcional à sua concentração na blenda.

5.2 – Análise de Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X dos componentes puros estão apresentados na figura 16. O difratograma da PA 4,6 apresenta três picos característicos nos ângulos 2θ iguais a 21,2; 22,7 e 38,0, concordando com o reportado nos trabalhos de Eltink et al ^[53] e de Powell e Kalika ^[46], que indicam estrutura cristalina de célula unitária monoclinica com os parâmetros de rede $a = 0,96$; $b = 0,83$; $c = 1,47\text{nm}$; e $\gamma = 115^\circ$. Por sua vez o difratograma

da PA 6 apresenta picos característicos nos ângulos 2θ iguais a 20,4; 21,6; 23,4; 28,6 e 38,0 indicando a presença de células unitárias α -monoclínica e γ -hexagonal^[54].

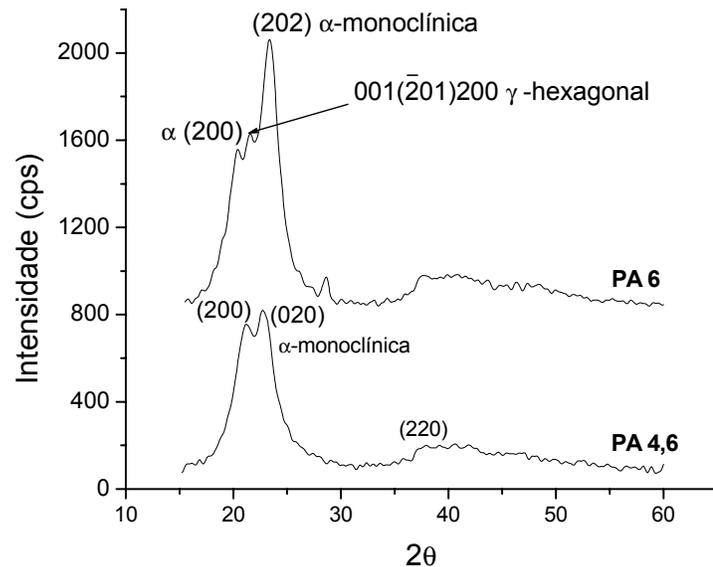


Figura 16: Difratogramas de raios-X (WAXS) de PA 6 e PA 4,6

A figura 17 apresenta os difratogramas das blendas em diferentes composições em comparação com as poliamidas puras. O fato dos picos característicos dos componentes puros ocorrerem na mesma região do difratograma dificulta a análise, porém pode-se notar que os difratogramas das blendas 30/70 e 80/20 estão bastante semelhantes aos difratogramas do componente de maior concentração na mistura, PA 6 e PA 4,6 respectivamente.

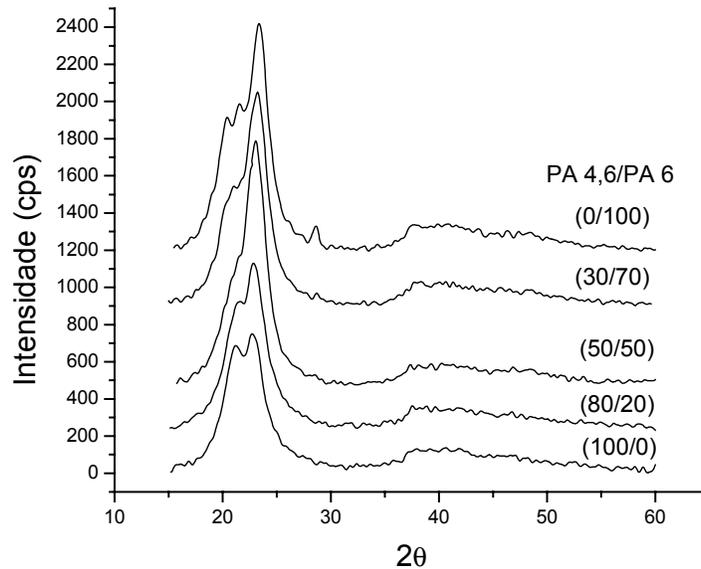


Figura 17: Difratogramas de raios-X das misturas PA4,6/PA6 (30/70), (50/50) e (80/20) e das poliamidas puras.

Com base nesta observação, realizou-se uma projeção matemática para os difratogramas das blendas 30/70, 50/50 e 80/20 a partir da média ponderal dos difratogramas das poliamidas puras em relação às suas respectivas frações mássicas, conforme a equação 4. Os resultados foram denominados de difratogramas teóricos e estão apresentados nas figuras 18, 19 e 20, em comparação com os difratogramas experimentais de cada blenda.

$$I_{TEO} = I_{PA4,6} \cdot \phi_{PA4,6} + I_{PA6} \cdot \phi_{PA6} \quad (4)$$

Onde I_{TEO} é a intensidade de difração teórica da blenda em cada ângulo 2θ ; $I_{PA4,6}$ e I_{PA6} são as intensidades de difração obtida experimentalmente para a PA 4,6 e PA 6, respectivamente; $\phi_{PA4,6}$ e ϕ_{PA6} são as frações mássicas de cada poliamida na composição da blenda.

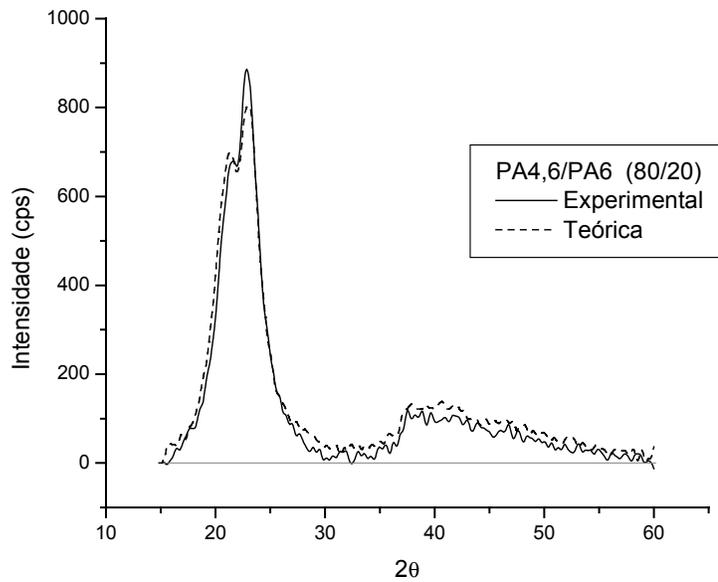


Figura 18: Difratoograma de raios-X da mistura 80/20 em comparação com o difratoograma teórico obtido com base na fração mássica dos componentes na mistura

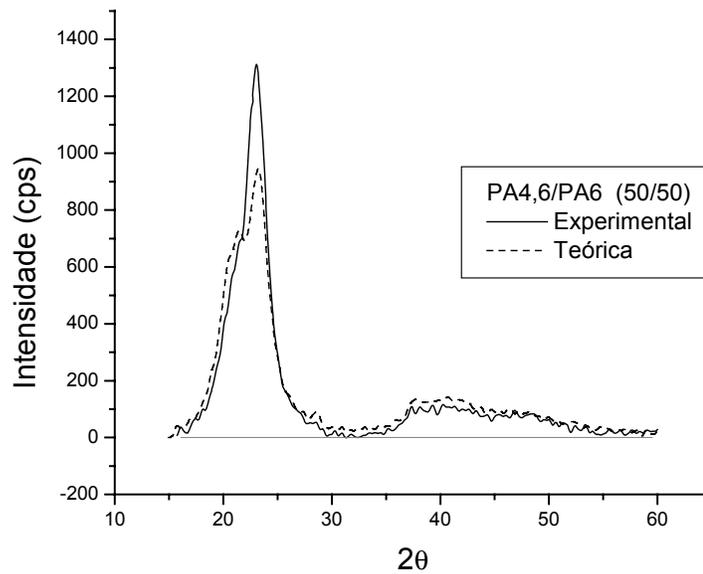


Figura 19: Difratoograma de raios-X da mistura 50/50 em comparação com o difratoograma teórico obtido com base na fração mássica dos componentes na mistura

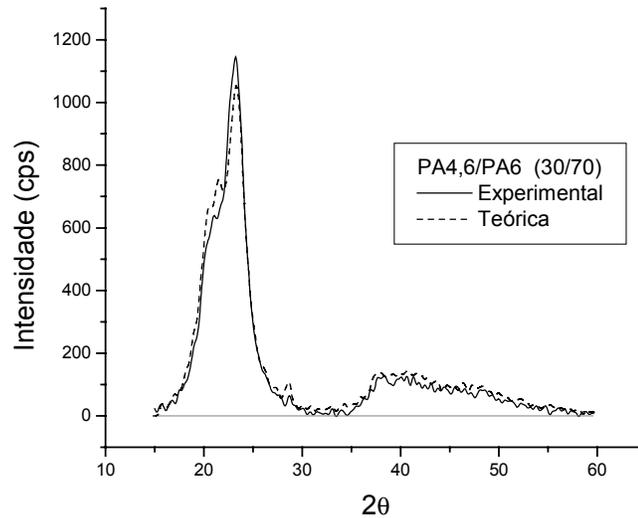


Figura 20: Difratograma de raios-X da mistura 30/70 em comparação com o difratograma teórico obtido com base na fração mássica dos componentes na mistura

Nota-se uma grande aproximação entre os resultados experimentais e teóricos, principalmente em relação aos ângulos de difração, sugerindo que as fases cristalinas dos dois componentes nas blendas permanecem com a mesma morfologia de quando estão isolados, não havendo nenhuma interferência de uma poliamida na fase cristalina da outra. Isto concorda com os resultados de DSC, sugerindo que os polímeros formam domínios cristalinos independentes devido à grande diferença entre as respectivas temperaturas e velocidade de cristalização^[5, 15].

5.3 – Ensaio de Absorção de Água

A figura 21 apresenta o gráfico do comportamento da absorção de água em função do tempo, pelos corpos de prova de blendas a diferentes composições, imersos em água. Os resultados concordam com os trabalhos de Adriaenses et al^[5] que indicam uma absorção de água de 12,4% em peso para a PA 4,6 submersa em água a 35°C.

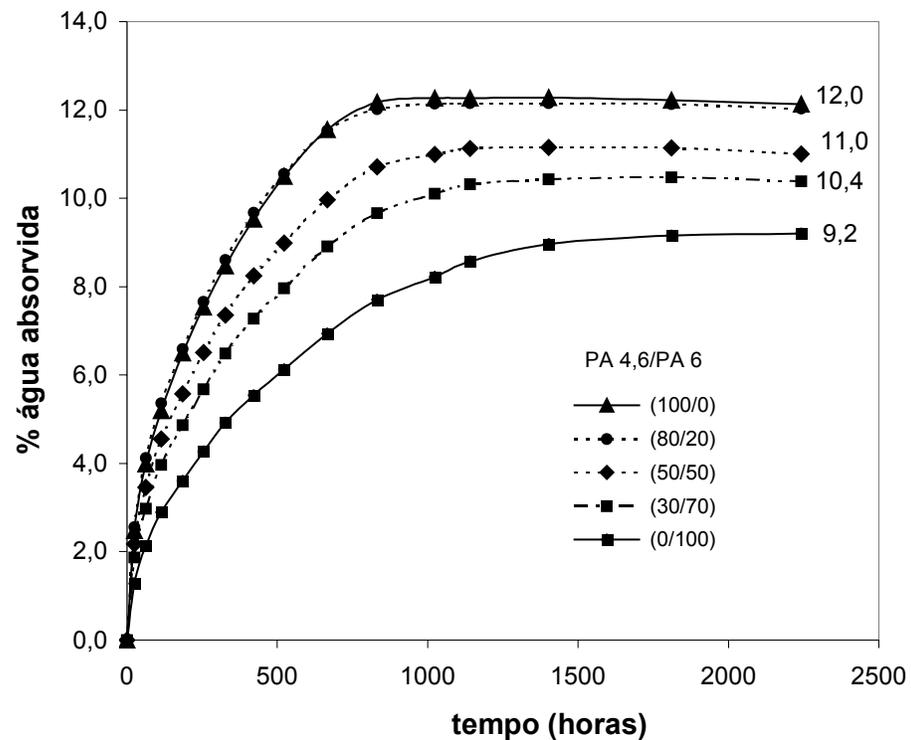


Figura 21: Comportamento da absorção de água das blendas imersas em água em função do tempo.

A presença de PA 4,6 nas blendas exerceu maior influência no grau de absorção de água, uma vez que esta propriedade não se mostrou linearmente proporcional à fração mássica de PA 4,6. Na composição 80/20 o comportamento foi semelhante ao da PA 4,6 pura, enquanto que a blendade de composição 30/70 apresentou uma absorção de água bem superior ao da PA 6 pura.

A absorção de água nas poliamidas ocorre predominantemente na fase amorfa do material devido à maior difusão das moléculas de água neste meio em relação à fase cristalina. Sendo assim, a PA 4,6 por ser um polímero de maior grau de cristalinidade do que a PA 6, deveria apresentar uma porcentagem de absorção de água inferior a PA 6. A razão para esta diferença no comportamento de absorção de água se deve a baixa densidade da fase amorfa da PA 4,6 resultante da alta velocidade de cristalização deste polímero no processo de injeção, segundo Adriaenses et al^[5]. Eles mostraram que um

tratamento térmico da PA 4,6 no estado sólido (*annealing*), apesar de aumentar pouco o grau de cristalinidade do material, eleva significativamente a densidade da fase amorfa e reduz para a metade (6,2% em peso) o grau de saturação de água no polímero.

A maior influência da PA 4,6 na absorção de água das blendas estudadas pode também estar relacionada com a densidade da fase amorfa das misturas, indicando que a presença deste componente, mesmo em pequenas proporções, reduz a densidade. Por outro lado a PA 6 em pequenas concentrações não influi na densidade da fase amorfa.

A absorção de água por materiais plásticos é um fenômeno de difusão que obedece ao modelo da 2ª lei de Fick^[5, 55], representado pela equação 5, onde M_t e M_{eq} são as massas de água absorvidas pelos corpos de prova nos tempos t e após a saturação, respectivamente, d é a espessura do corpo de prova e X é a taxa de absorção de umidade.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{X \cdot t}{d^2} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Com base na equação 4, a figura 22 mostra o gráfico de M_t/M_{eq} em função da raiz quadrada do tempo, onde o comportamento linear da parte inicial das curvas comprova o modelo de difusão de Fick.

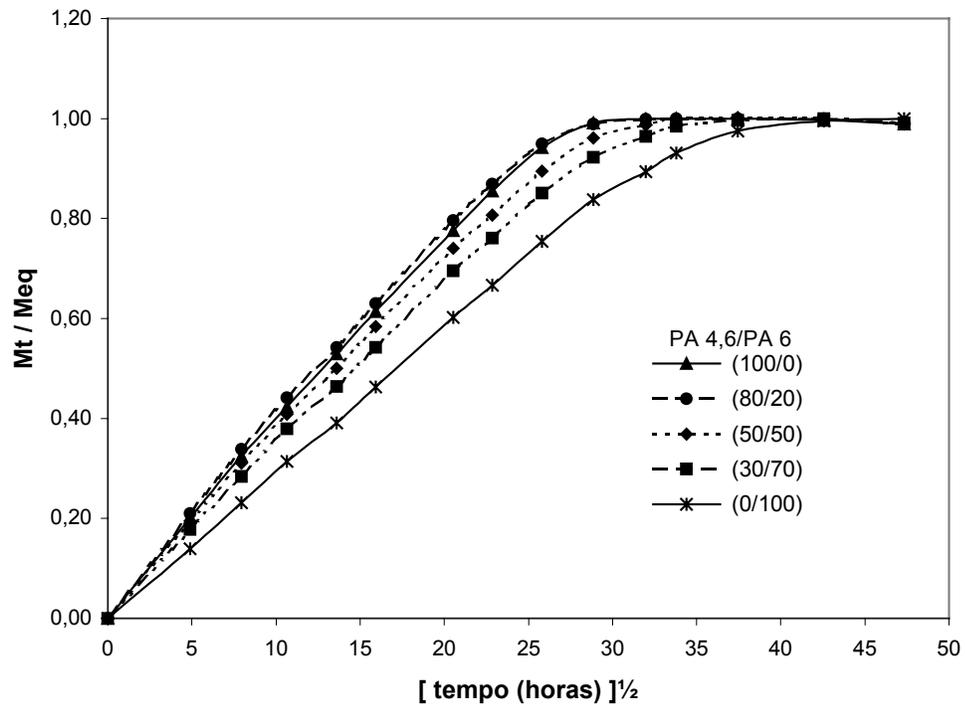


Figura 22: Comportamento da absorção de água (M_t/M_{eq}) das blendas imersas em água em função da raiz quadrada do tempo.

A partir do coeficiente angular das regiões lineares das curvas da figura 22, calcularam-se as taxas de absorção de água de cada material, as quais estão apresentadas na tabela 7.

Tabela 7: Valores das taxas de absorção de água pelas blendas e pelos componentes puros submersos em água:

Misturas (PA 4,6 / PA 6)	Taxa de absorção de água (10^7 mm ² /s)	Grau de saturação de água (% em peso)
(100/0)	8,5	12,3
(80/20)	8,5	12,1
(50/50)	7,6	11,1
(30/70)	6,6	10,5
(0/100)	4,7	9,2

A taxa de absorção de água da poliamida 4,6 está de acordo com os resultados de Adriaenses et al^[5], que encontraram os valores de $1,5 \times 10^{-6}$ mm²/s e $2,7 \times 10^{-6}$ mm²/s para amostras deste material ensaiadas a 35 e 45°C, respectivamente. A influência da temperatura sobre o coeficiente de difusão, aqui denominado de taxa de absorção de água, uma vez que a morfologia da fase amorfa do polímero não é homogênea ao longo seção transversal da amostra, é freqüentemente expressa pela equação de Arrhenius (equação 6):

$$X = X_0 \cdot e^{-Q/RT} \quad (6)$$

Onde X é a taxa de absorção de água, X_0 é uma constante independente da temperatura, Q é a energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura^[56].

$$\ln(X) = \ln(X_0) - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

Pode-se relacionar o logaritmo da taxa de absorção de água com o inverso da temperatura (equação 7). O gráfico da figura 23 confirma a coerência com os resultados de Adriaenses et al, onde o logaritmo da taxa de absorção de água pela poliamida 4,6 é linearmente proporcional ao inverso da temperatura.

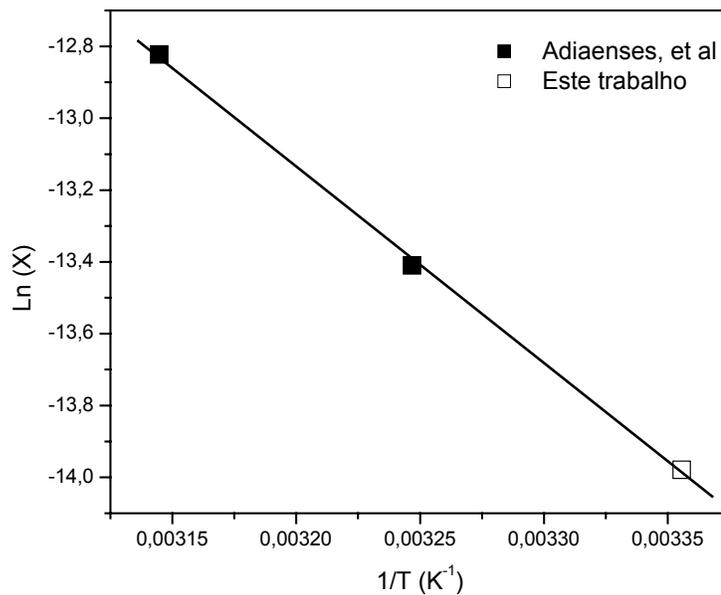


Figura 23: Gráfico do logaritmo da taxa de absorção de água pela PA 4,6 em função do inverso da temperatura de ensaio

As figuras 24 e 25 apresentam, respectivamente, o perfil da taxa e o teor de absorção máxima de água pelos corpos de prova submersos em água em função da composição de PA 4,6 nas blendas. Os valores destas propriedades mostraram-se linearmente proporcionais à concentração de PA 4,6 na blenda até a composição de 80% de PA 4,6, cujo valor coincidiu com o valor correspondente ao componente puro.

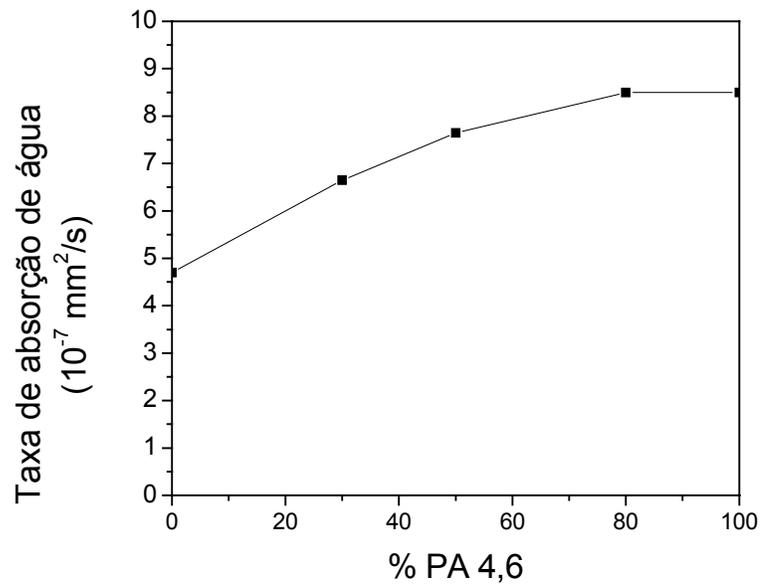


Figura 24: Comportamento da taxa de absorção de água em relação à porcentagem de PA 4,6 na composição das blendas imersas em água.

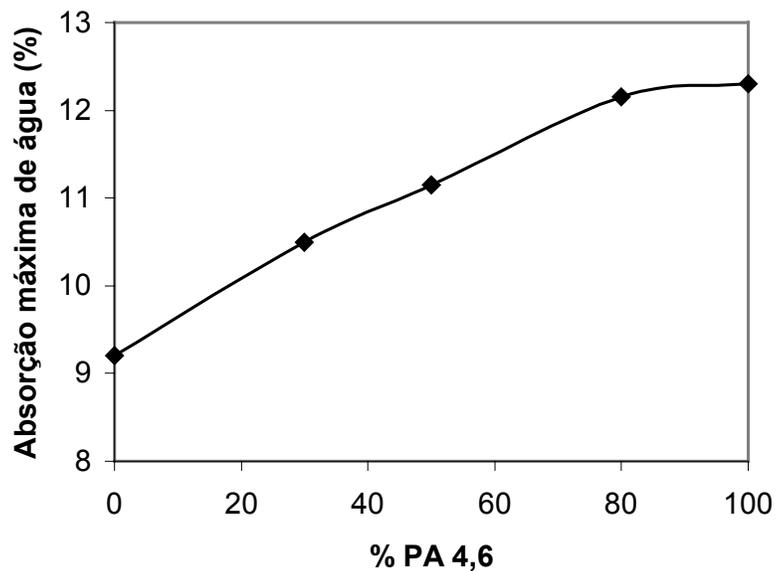


Figura 25: Comportamento da absorção máxima de água em relação à concentração de PA 4,6 na composição das blendas imersas em água

A figura 26 apresenta o gráfico do comportamento da absorção de água por corpos de prova de blendas expostos a um ambiente com 80% de URE em função do tempo. Comprova-se uma grande diferença na velocidade de absorção de água entre os dois ensaios, onde os corpos de prova imersos em água atingiram a saturação após 1000 horas, aproximadamente, enquanto que em 80% de URE mais de 6000 horas de ensaio não foram suficientes para atingir a saturação.

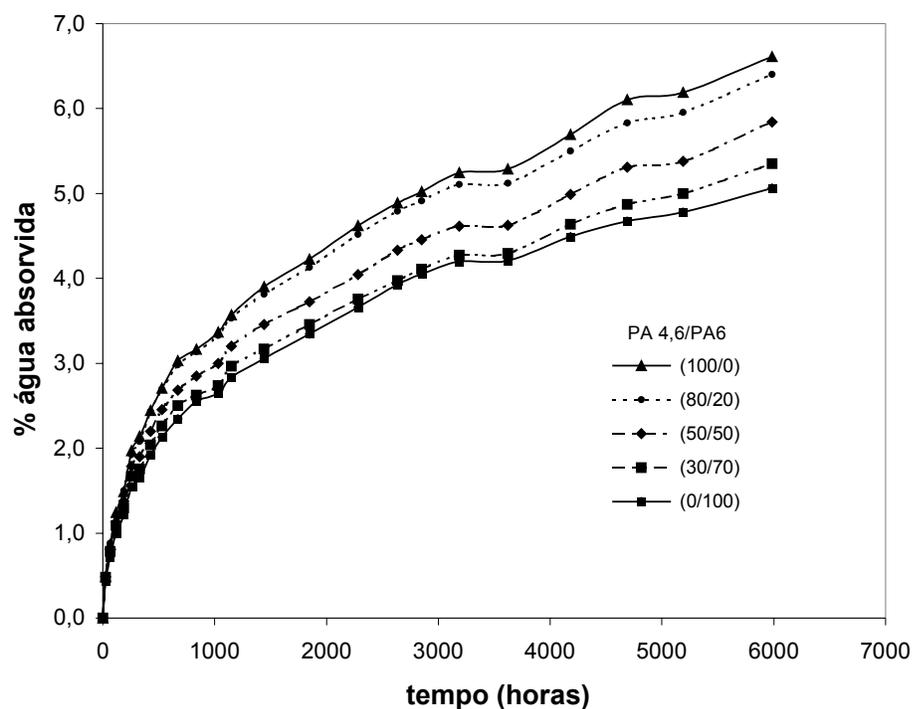


Figura 26: Comportamento da absorção de água das blendas condicionadas em ambiente com 80% de URE em função do tempo.

A absorção de água pelos corpos de prova condicionados a um ambiente com 80% de URE mostrou-se proporcional à composição das blendas, conforme o gráfico da figura 27, que apresenta a variação da média da porcentagem de água absorvida nos tempos de 4700, 5200 e 6000 horas em função da concentração de PA 4,6 na composição da blenda.

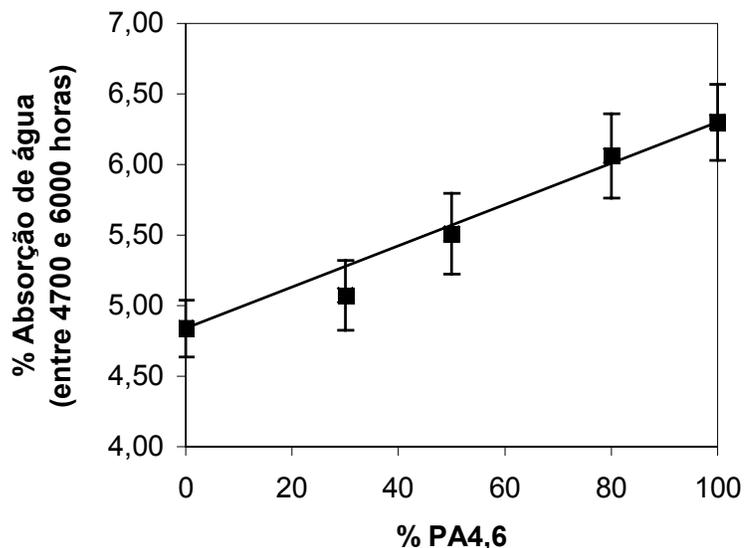


Figura 27: Comportamento da absorção de água em relação à concentração de PA 4,6 na composição das blendas condicionadas em ambiente com 80% de URE.

5.4 – Ensaio de Resistência à Tração

Os resultados de resistência à tração no limite de escoamento (“yield point”) das blendas estão apresentados na figura 28, onde se observa um comportamento aditivo desta propriedade em relação à composição da blenda. Valores de resistência à tração semelhantes aos da PA 4,6 pura são atingidos pelas blendas a partir de 30% deste componente na composição, enquanto que um grande decréscimo nas blendas com 20% e 10% de PA 4,6 é notado. Este comportamento pode sugerir uma possível mudança na morfologia das blendas nestas composições, com a formação de uma estrutura com domínios maiores que as demais blendas, causado pela menor miscibilidade dos componentes nas condições de mistura utilizadas. Os resultados de deformação na ruptura e resistência ao impacto, apresentados mais adiante, irão reforçar esta afirmação.

Deve-se ressaltar ainda o pequeno desvio padrão obtido para os resultados de resistência à tração em cada composição, indicando que o processo de injeção utilizado na preparação das blendas pode ser considerado eficiente, pois promoveu uma boa homogeneização dos componentes das misturas.

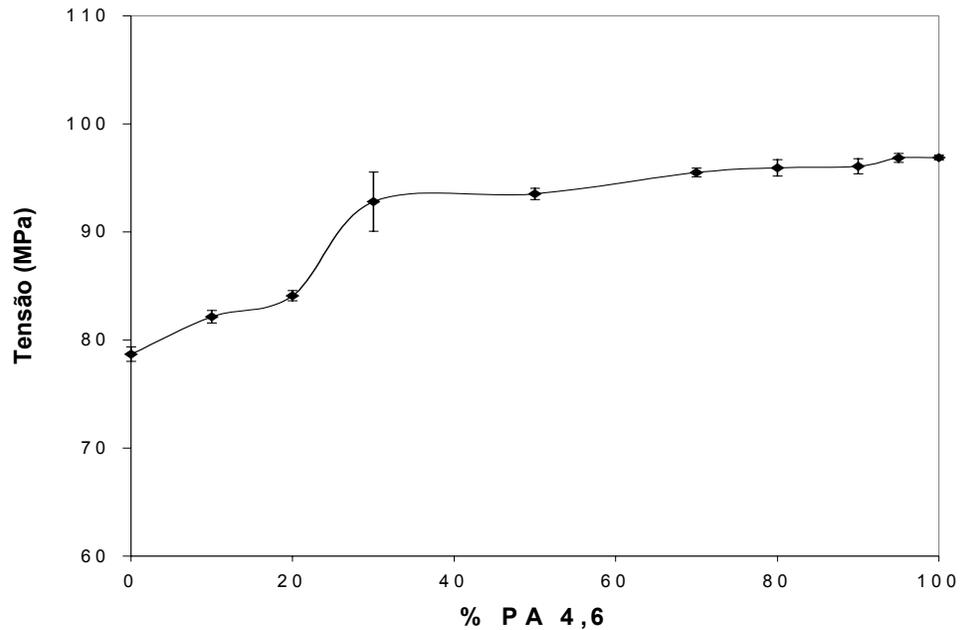


Figura 28: Comportamento da resistência à tração no limite de escoamento em função da porcentagem (em massa) de poliamida 4,6 das blendas

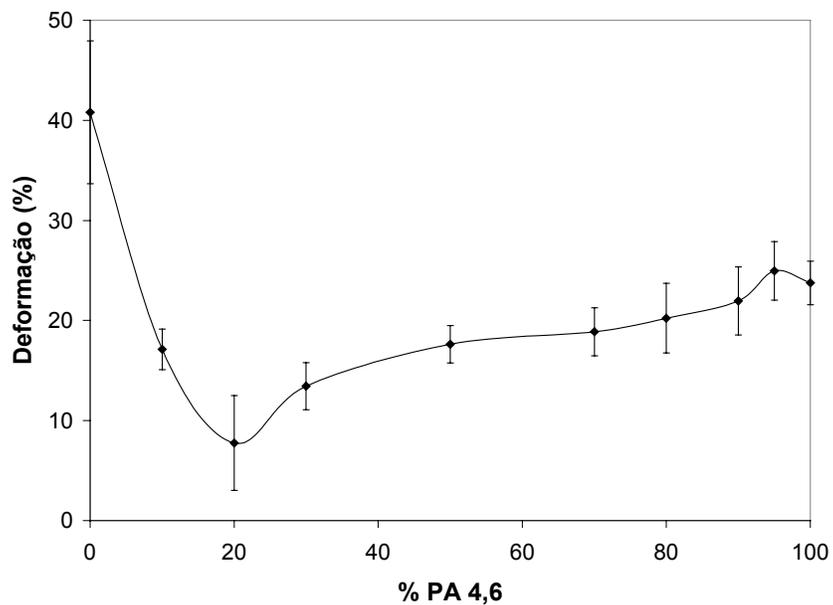


Figura 29: Comportamento da deformação na ruptura das blendas em função da porcentagem (em massa) de poliamida 4,6.

O gráfico da figura 29 mostra que os resultados da deformação na ruptura das blendas foram inferiores aos dos componentes puros. Este comportamento está de acordo

com análise microscópica, uma vez que estruturas com domínios cristalinos independentes e de rigidez molecular semelhantes afetam negativamente a deformação na ruptura das blendas.

A menor deformação ocorreu com a blenda 20/80, o que concorda com uma possível mudança na estrutura morfológica das blendas a partir desta composição, conforme observado nos resultados de resistência à tração no limite de escoamento.

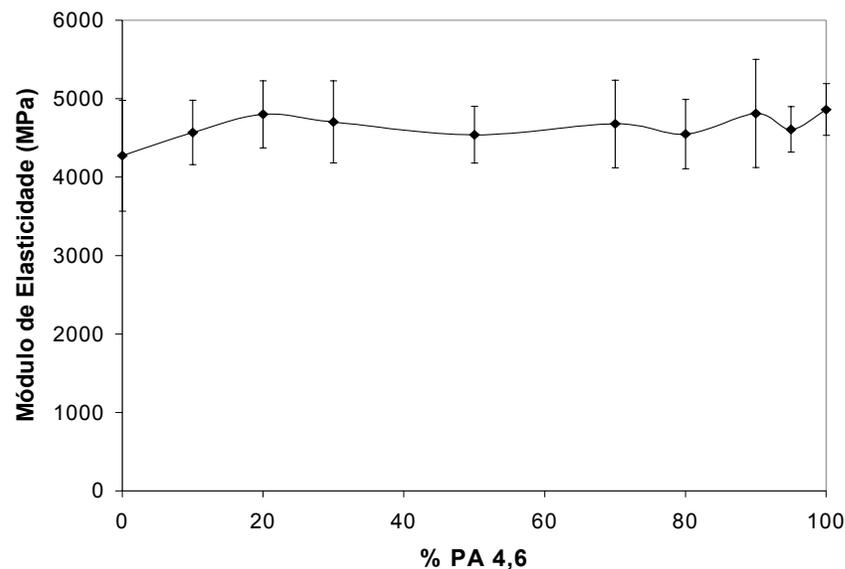


Figura 30: Comportamento do módulo de elasticidade das blendas em função da porcentagem (em massa) de poliamida 4,6.

O módulo de elasticidade das blendas, apresentado na figura 30, não apresentou uma variação considerável quando comparado com o das poliamidas puras. Este era o comportamento esperado, pois os valores dos módulos dos dois componentes são relativamente próximos.

5.5 – Resistência à tração em diferentes teores de absorção de água

A figura 31 apresenta o perfil das curvas tensão-deformação das blendas analisadas em diferentes graus de umidificação, onde mostra-se evidente a ação plastificante da água absorvida pelos materiais, com a redução gradativa do resistência à tração e do módulo de elasticidade, bem como o aumento da deformação na ruptura,

devido à redução das interações intermoleculares causada pela presença das moléculas de água.

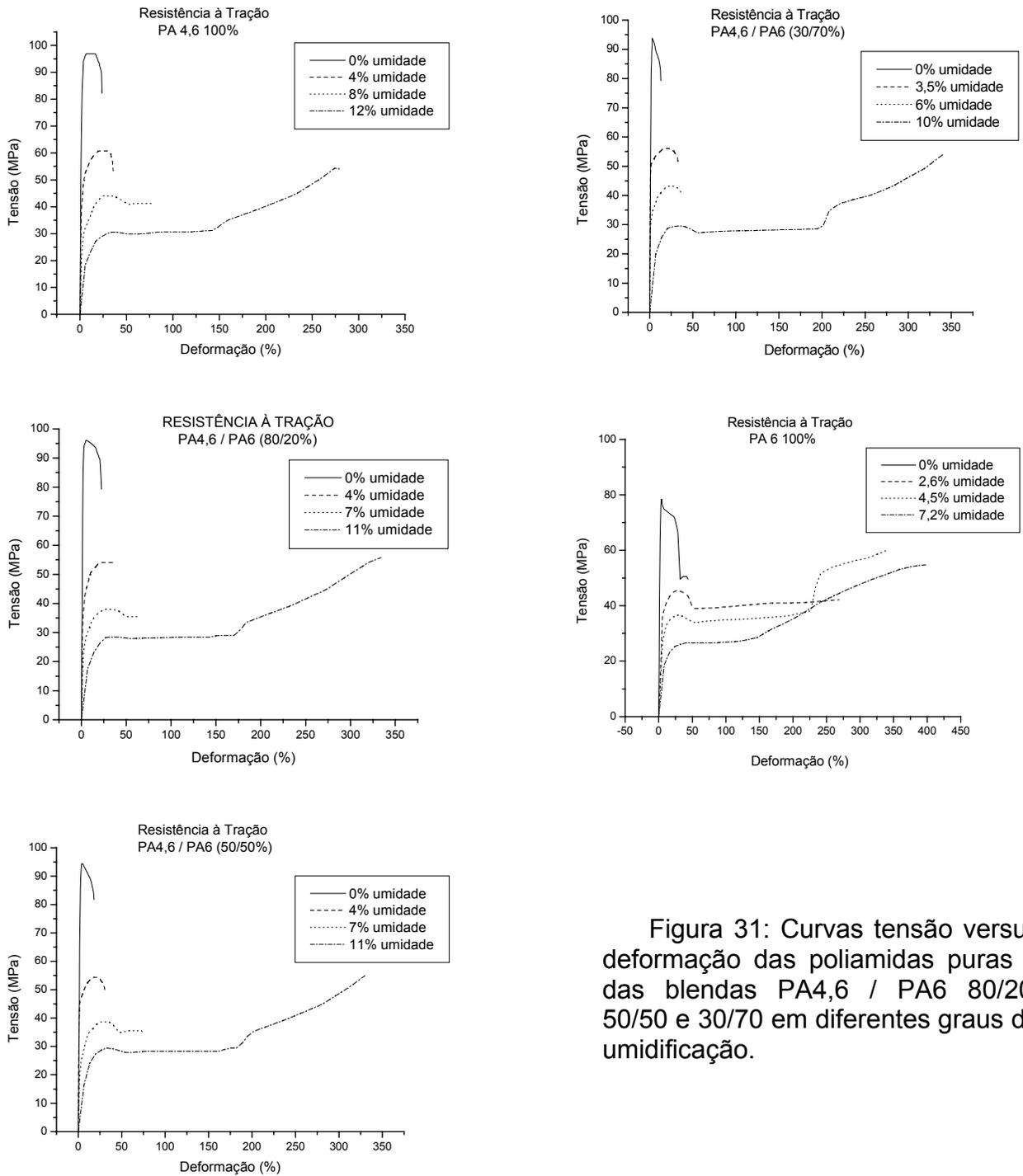


Figura 31: Curvas tensão versus deformação das poliamidas puras e das blends PA4,6 / PA6 80/20, 50/50 e 30/70 em diferentes graus de umidificação.

As figuras 32, 33 e 34 mostram o comportamento das propriedades de resistência à tração em função da porcentagem de água absorvida pelas blendas. Nas três propriedades analisadas, ou seja, na resistência à tração no limite de escoamento, deformação na ruptura e módulo de elasticidade, as blendas apresentaram comportamentos muito semelhantes aos da poliamida 4,6 pura, indicando que a estrutura morfológica desta poliamida está presente nas blendas e que exerce o papel mais importante em relação às propriedades mecânicas e de absorção de umidade.

A resistência à tração no limite de escoamento, mostrada na figura 32, diminui à medida que aumenta a porcentagem de água absorvida pelas blendas, já que as cadeias poliméricas com menor energia de atração mútua passam a deslizar, umas sobre as outras, em tensões inferiores às necessárias ao escoamento do material seco.

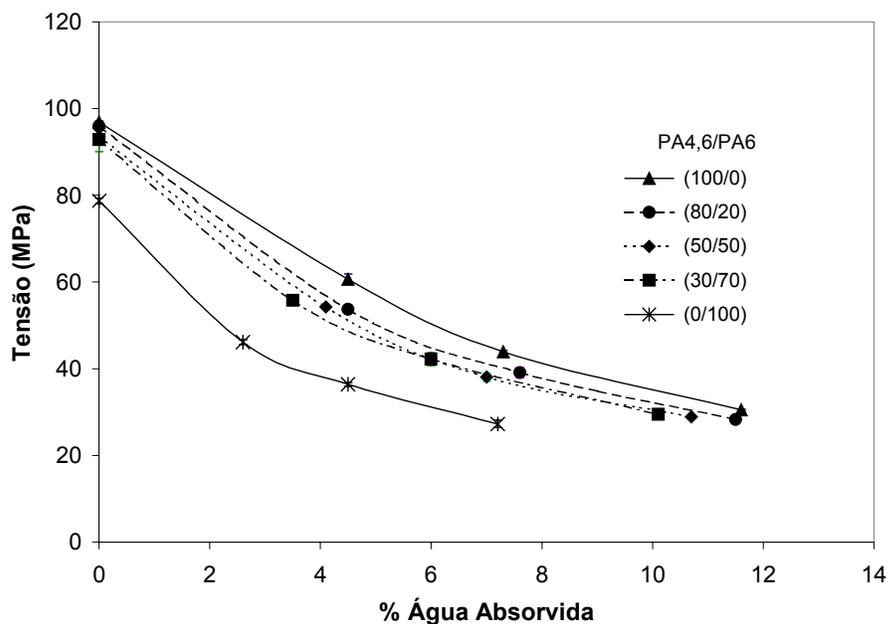


Figura 32: Comportamento da resistência à tração no limite de escoamento de algumas misturas em função da porcentagem mássica de água absorvida.

O gráfico da figura 33 mostra que a deformação na ruptura de todas as blendas analisadas apresentaram valores praticamente constantes nos teores de absorção de

água entre 0 e 6%, ocorrendo um grande aumento da deformação na ruptura a partir de 6% de água absorvida. Este comportamento foi idêntico ao da poliamida 4,6 e muito diferente da poliamida 6, que apresentou um grande aumento na deformação na ruptura em amostras com baixo teor de água absorvida.

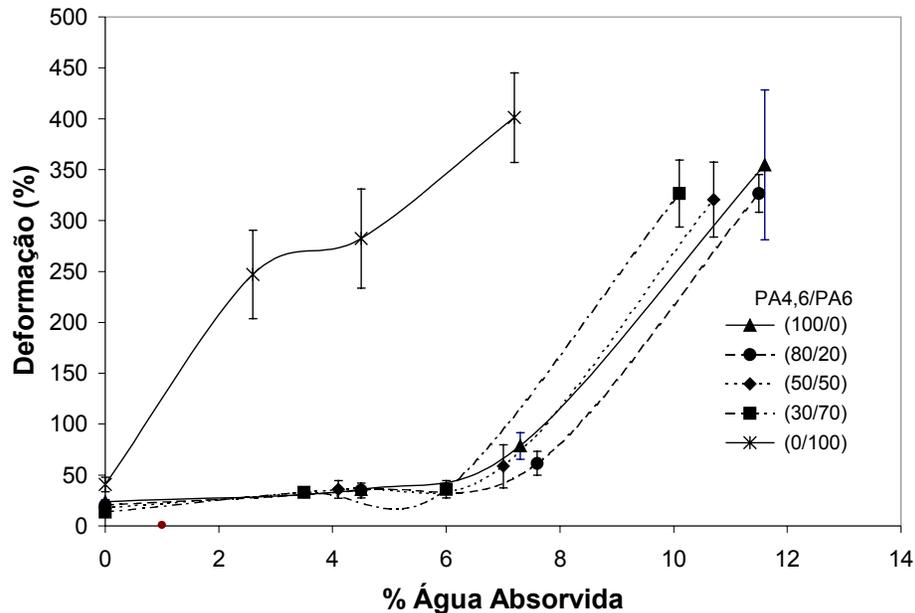


Figura 33: Comportamento da deformação na ruptura de algumas misturas em função da porcentagem mássica de água absorvida.

O módulo de elasticidade das blendas, apresentado na figura 34, decresce à medida que a porcentagem de água absorvida aumenta. Este comportamento ocorre devido ao aumento da flexibilidade na fase amorfa dos materiais plásticos causado pela absorção de água. A influência da porcentagem de água no módulo de elasticidade das blendas também foi bastante semelhante à exercida sobre o módulo de elasticidade da poliamida 4,6 pura. Entre teores de 0 a 5% de água o módulo de elasticidade manteve-se praticamente constante, caindo drasticamente a partir deste valor. Pode-se constatar que os módulos de elasticidade, tanto das blendas como dos componentes puros, são semelhantes em teores de água próximos aos pontos de saturação.

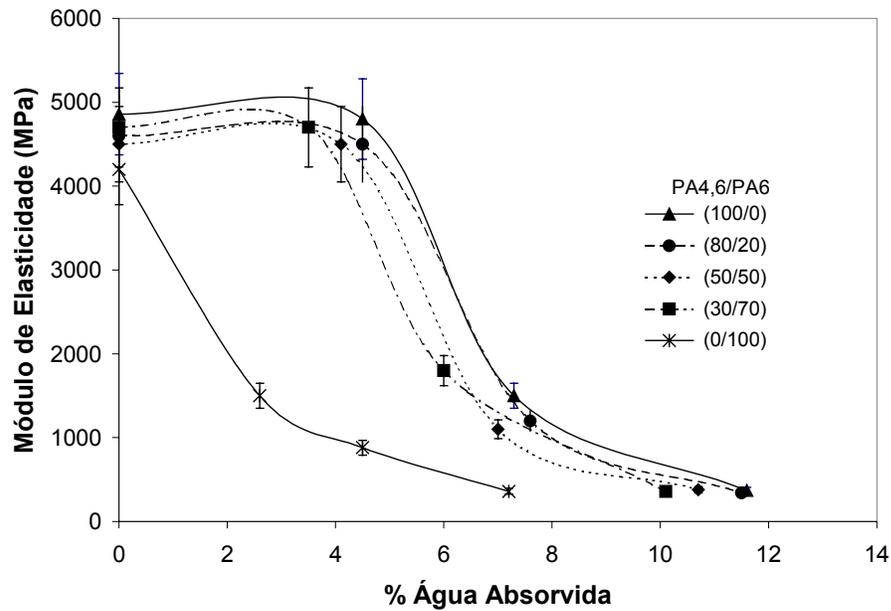


Figura 34: Comportamento do módulo de elasticidade de algumas misturas em função da porcentagem mássica de água absorvida.

5.6 – Ensaio de Resistência ao Impacto

Os resultados de resistência ao impacto IZOD das blendas nas diversas composições estão apresentados na figura 35. Observa-se um comportamento negativo (“não sinérgico”) desta propriedade em relação à fração de PA 4,6 nas misturas, visto que todas elas apresentaram resultados inferiores aos dos componentes puros.

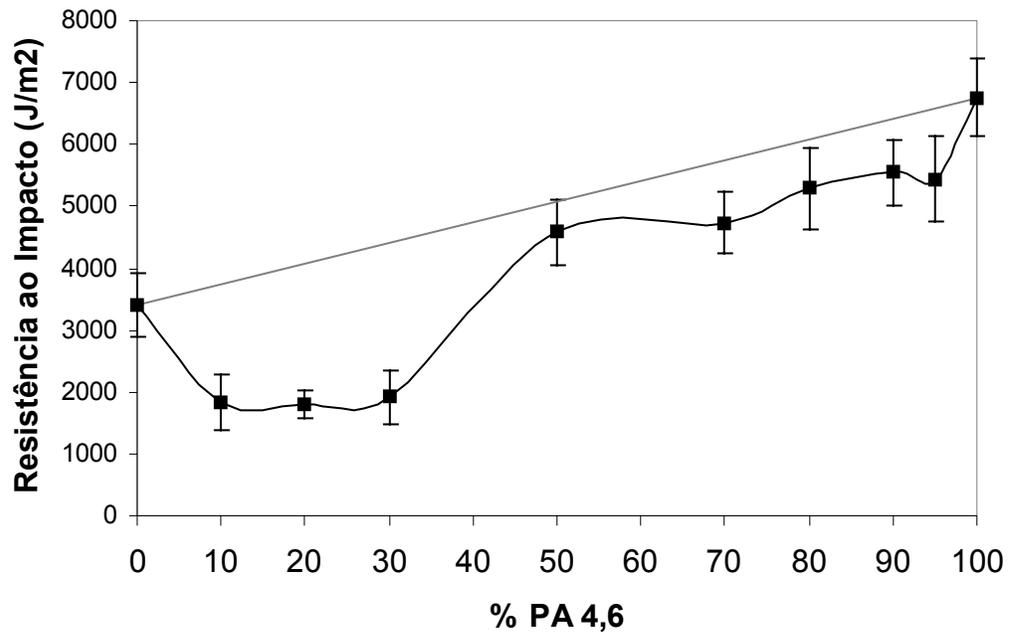


Figura 35: Comportamento da resistência ao impacto IZOD das blendas em função da porcentagem de poliamida 4,6

A tenacidade de um polímero pode ser aumentada pela adição de um outro polímero com maior mobilidade molecular, normalmente amorfos e elastoméricos com baixas temperaturas de transição vítrea, conforme publicado na literatura^[21, 57] e utilizado comercialmente pelos fabricantes de matérias primas. Este não é o caso das blendas estudadas neste trabalho, onde ambos os componentes são semicristalinos e possuem mobilidade molecular baixa e da mesma ordem. Esta característica dos componentes aliada à obtenção de blendas com estrutura de domínios independentes justificam os resultados desfavoráveis da resistência ao impacto das misturas.

Observa-se ainda na figura 35 que menores valores de resistência ao impacto foram obtidos nas blendas de composições 10/90, 20/80 e 30/70, o que mais uma vez concorda com a mudança da estrutura microscópica das blendas à baixa concentração de PA 4,6, conforme apontado nos resultados de resistência à tração e deformação na ruptura.

6 – Conclusão

As blendas poliméricas de PA 4,6/PA 6 apresentaram uma estrutura microscópica de dois domínios cristalinos independentes, cada um composto exclusivamente por um dos componentes, que se formam devido à diferença entre as temperaturas e velocidades de cristalização das duas poliamidas. Os dois picos de fusão obtidos através das curvas de DSC das blendas sugerem a imiscibilidade da mistura na fase cristalina. Os difratogramas de raios-x das blendas mostraram proporcionalidade à fração mássica de cada componente das misturas, concordando com as análises de DSC.

O processo de injeção utilizado para a elaboração das blendas mostrou ser eficiente, uma vez que os valores das propriedades mecânicas apresentaram pequenos desvios padrões, indicando uma homogeneidade dos corpos de prova em relação a morfologia e composição. Este processo de mistura cria uma grande liberdade para que as indústrias manufactureras possam ter a possibilidade de preparar, diretamente em máquinas injetoras, blendas nas composições adequadas às suas necessidades de aplicação.

A absorção de água pelas blendas seguiu o modelo de difusão de Fick, sendo necessárias aproximadamente 1000 horas para se atingir a saturação dos corpos de prova imersos em água deionizada a 25°C, enquanto que mais de 6000 horas de ensaio em corpos de prova expostos a um ambiente com 80% de URE não foram suficientes para a saturação. A PA 4,6 mostrou ter maior influência sobre a taxa de absorção de água das blendas do que a PA 6, uma vez que a mistura PA4,6/PA6 (80/20) apresentou um comportamento semelhante a PA 4,6 pura.

Os corpos de provas secos das blendas com composições a partir de 40% de PA 4,6 apresentaram propriedades de resistência à tração bem próximas das propriedades da PA 4,6 pura. No campo de aplicações desta poliamida, as blendas de PA 4,6/PA 6 podem ser utilizadas em diversas composições com a vantagem de apresentarem menores taxas de absorção de umidade e variação dimensional. Porém em relação à resistência ao impacto, as blendas apresentaram menor tenacidade que os componentes puros.

A água absorvida pelas blendas de PA 4,6/PA 6 exerceu a função de plastificante, reduzindo as interações intermoleculares o que representou redução no módulo de elasticidade e na resistência à tração no limite de escoamento das blendas, assim como o aumento da deformação na ruptura. A influência do teor de água absorvida sobre as propriedades de resistência à tração das blendas apresentou um comportamento mais próximo ao verificado para a poliamida 4,6 pura em comparação à PA 6 pura, mostrando que a PA 4,6 exerce maior influência sobre as propriedades mecânicas tanto em amostras secas quanto em amostras umidificadas.

7 – Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliar a influência das condições de mistura, tais como perfil de temperatura no cilindro de plastificação e velocidade de rotação da rosca, sobre as propriedades microscópicas e mecânicas das blendas.
- Determinar as características reológicas das blendas em comparação aos componentes puros.
- Avaliar as propriedades mecânicas das blendas em temperaturas acima de 100°C, uma vez que a PA 4,6 pura apresenta uma boa resistência mecânica em temperaturas desta ordem.
- Estudar as propriedades elétricas das blendas.

8 – Referências Bibliográficas

1. KÄMPF, G., *Industrielle Methoden der Kunststoff-Charakterisierung*. München: Carl Hanser. 1996.
2. BILLMEYER, F.W.J., *Textbook of Polymer Science*. 3ª Edition ed. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1984.
3. MANO, E.B. and L.C. MENDES, *Introdução a Polímeros*. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda. 1999.
4. BRYDSON, J.A., *Plastics Materials*. 6th ed. Oxford: Butterworth Heinemann. 1985.
5. ADRIAENSENS, P., et al., *Quantitative magnetic resonance imaging study of water uptake by polyamide 4,6*. *Polymer*, **42**, 2001, p. 7943-7952.
6. CAROTHERS, W.H., in *U S Patent*: USA, 1938.
7. GAYMANS, R.J., VAN UTTEREN, T.E.C.. VAN DEN BERG, J.W.A. e SCHUYER, J., *Preparation and Some Properties of Nylon4,6*. *Journal of Polymer Science*, **15**, 1977, p. 537 - 545.
8. GAYMANS, R.J. and P.J. VAN ASPEREN, *Highly stable nylon 4,6 objects*, in *U S Patent*. Stamicarbon B.V. (Geleen, NL): USA, 1984.
9. GAYMANS, R.J. and E.H.J.P. BOUR, *Preparation of polytetramethylene adipamide*, in *U S Patent*. Stamicarbon BV (Geleen, NL): USA, 1983.
10. BOUR, E.H.J.P. and J.M.M. WARNIER, *Process for making polytetramethylene adipamide*, in *U S Patent*. Stamicarbon B.V. (Geleen, NL): USA, 1984.
11. YASUE, K., et al., *Blow molded nylon 46 product*, in *U.S.Patent*. Stamicarbon B.V. (AC Geleen, NL): USA, 1991.
12. ROERDINK, E. and J.M.M. WARNIER, *Process for the preparation of nylon 4,6*, in *U.S.Patent*. Stamicarbon, B.V. (Geleen, NL): USA, 1988.
13. ABPol, *DSM anuncia construção de nova planta para produção de Stanyl*, in ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***: São Carlos, 2001, p. E16.
14. DSM, *Stanyl - General Information on application and properties (technical catalogue)*. DSM Engineering Plastics: Evansville - USA, 1998, p. 13.
15. ROERDINK, E. and B. HAVENITH. *Stanyl 46, the right material for high demanding applications*. in *5th European Conference on Advanced Materials and Processes and Applications*. Maastricht - NL: 1997

16. KNIGHT, R.A., *Process of making polytetramethylene adipamide or nylon 46 membranes*, in *U S Patent*. Cuno, Incorporated (Meriden, CT): USA, 1993.
17. KNIGHT, R.A., *Narrow pore-size distribution polytetramethylene adipamide or nylon 46 membranes and process for making them*, in *U S Patent*. Cuno, Incorporated (Meriden, CT): USA, 1992.
18. BULTE, A.M.W., et al., *Membranes of semicrystalline aliphatic polyamide nylon 4,6: formation by diffusion-induced phase separation*. *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 1993, p. 13-26.
19. SUZUKI, A. and A. ENDO, *Preparation of high modulus nylon 46 fibres by high-temperature zone-drawing*. *Polymer*, **38**(12), 1997, p. 3085 - 3089.
20. HA, C.S., M.G. KO, and W.J. CHO, *Miscibility of nylon 46 and ethylene-vinyl alcohol copolymer blends*. *Polymer*, **38**(5), 1997, p. 1243-1246.
21. UTRACKI, L.A., *History of commercial polymer alloys and blends (From a perspective of the patent literature)*. *Polymer engineering and science*, **35**(1), 1995, p. 2-17.
22. D'ORAZIO, L., C. MANCARELLA, and E. MARTUSCELLI, *Polyamide 6/ethylene - co - vinylacetate blends: a model-system of thermoplastic/elastomer pairs*, in *Advanced routes for polymer toughening*. Elsevier: Amsterdam, 1996. p. 289-334.
23. GRECO, R., et al., *Blends polyamide 6/funcionalized rubber*, in *Advanced routes for polymer toughening*. Elsevier: Amsterdam, 1996. p. 335-437.
24. MOULTON, J.D., L. EDWARD, and T. NAKAHARA, *High temperature release films*, in *U.S.Patent*. Honeywell International Inc. (Morris Township, NJ); Mitsui Chemicals, Inc. (Tokyo, JP): USA, 2001.
25. HALE, W.R., D.L. MURRAU, and A.S. JONES, *Nylon 6/silicone blends*, in *US Patent*. Eastman Chemical Company (Kingsport, TN): USA, 2001.
26. AHLGREN, K.R. and R.K. RAMESH, *Method for making a heat-shrinkable film containing a layer of crystalline polyamides*, in *U.S.Patent*. Cryovac, INC (Duncan, SC): USA, 2001.
27. RODRIGUEZ, E., J.W. LINDSAY, and W.E. STREETMAN, *Methods for making antistatic fibers [and methods for making the same]*, in *U.S.Patent*. Sterling Chemicals International, Inc. (Houston, TX): USA, 2000.
28. READER, A.M., *Alloy fibers with reduced heatset shirinkage*, in *US Patent*. BASF Corporation (Mt. Olive, NJ): USA, 2000.
29. KOJIMA, K., T. TAMURA, and K. FUJIMOTO, *polyamide resin composition and molded articles*, in *US Patent*: USA, 2000.

30. TAKASHIGE, M., et al., *Oriented film easy to split and method of producing the same*, in *U.S.Patent*. Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. (Tokyo, JP): USA, 1999.
31. RODRIGUEZ, E., J.W. LINDSAY, and W.E. STREETMAN, *Antistatic fibers and methods to making the same*, in *US Patent*. Sterling Chemicals International, Inc. (Houston, TX): USA, 1999.
32. NOONE, D.L., F.L. MITCHELL, and L. FRANK, *Multi-layer fuel and vapor tube*, in *U.S.Patent*. ITT Industries, Inc. (White Plains, NY): USA, 1999.
33. MOR, E. and V. NARAYANAN, *Wettable polymer fibers*, in *U.S.Patent*. Techmer PM (Rancho Dominguez, CA): USA, 1999.
34. TAKASHIGE, M., T. HAYASHI, and T. IWAMOTO, *Easy-cleavage film and a method of producing the same*, in *U.S.Patent*. Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. (Tokyo, JP): USA, 1998.
35. ESCHENBACH, P.W., *Needled non-woven fabric*, in *U.S.Patent*. Milliken Research Company (Spartanburg, SC): USA, 1998.
36. DELIUS, U. and D. BEISSEL, *Polyamide-based sausage casing*, in *U.S.Patent*. Hoechst Aktiengesellschaft (Frankfurt am Main, DE): USA, 1998.
37. OKAMOTO, T., et al., *Biaxially oriented polyamide film and its production process*, in *U.S.Patent*. Unitika Ltd. (Hyogo, JP): USA, 1997.
38. UTRACKI, L.A., *Polymer Alloys and Blends - Thermodynamics and Rheology*. Munich: Hanser. 1989.
39. ELLIS, T.S., *Mixing relationships in aliphatic polyamide blends*. *Polymer*, **33**(7), 1992, p. 1469-1476.
40. ELLIS, T.S., *Phase behaviour of polyamide-polyester blends: the influence of aromaticity*. *Polymer*, **38**(15), 1997, p. 3837-3841.
41. ELLIS, T.S., *Phase behaviour of blends of polyesters and polycarbonates*. *Polymer*, **39**(20), 1998, p. 4741-4749.
42. ELLIS, T.S., *Misibility in blends of aliphatic polyamides and an aromatic polyamide, nylon 3Me6T*. *Polymer*, **29**, 1988, p. 2015-2025.
43. CARPENTER, D.K., *Solution Properties*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley & Sons: New York, 1989. p. 419-430.
44. RUNT, J.P., et al., *Crystal-amorphous interphases in binary polymer blends*. *Macromolecules*, **24**(11), 1991, p. 3466-3468.

45. RUSSELL, T.P., H. ITO, and G.D. WIGNALL, *Neutron and X-ray-scattering studies on semicrystalline polymer blends*. *Macromolecules*, **21**(6), 1988, p. 1703-1709.
46. POWELL, C.S. and D.S. KALIKA, *The semicrystalline morphology of aliphatic-aromatic polyamide blends*. *Polymer*, **41**, 2000, p. 4651 - 4659.
47. ISO, *Plastics - Polyamides - Accelerated conditioning of test specimens*, ISO1110, Editor: 3rd Ed., 1995.
48. ISO, *Plastics - Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials - Part 1: General principles, and moulding of multipurpose and bar test specimens*, ISO294-1, Editor: 1st Ed., 1996.
49. ASTM, *Standard Test Method for Water Absorption of Plastics*, in Vol. 8.01, D570-98, Editor, 2002.
50. ISO, *Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles*, ISO527-1, Editor: 1st Ed., 1993.
51. ISO, *Plastics - Determination of Izod impact strength*, ISO180, Editor: 3rd Ed., 2000.
52. TOMOVA, D., J. KRESSLER, and H.J. RADUSCH, *Phase behavior in ternary polyamide 6/polyamide 66/elastomer blends*. *Polymer*, **41**(21), 2000, p. 7773-7783.
53. ELTINK, S., S. de BOER, and J. MOONEN, *Crystallinity studies on polyamides*. Interna Publication - DSM Research, 1992.
54. KÄMPF, G., *Characterization of plastics by physical methods*. Munich: Carl Hanser. 1986.
55. REZAC, M.E. and T. JOHN, *Correlation of penetrant transport with polymer free volume: additional evidence from block copolymers*. *Polymer*, **39**(3), 1998, p. 599-603.
56. SMITH, F.W., *Princípios de ciência e engenharia de materiais*. 3^a ed. Lisboa: McGraw Hill de Portugal. 1998.
57. MARTUSCELLI, E., P. MUSTO, and G. RAGOSTA, *Advanced Routes for Polymer Toughening*. Polymer Science Library. Amsterdam: Elsevier. 1996.