

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P²CEM)

P²CEM

JAMILE ALMEIDA VIEIRA

PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLOGIA DA BLENDAS
DE BIOPOLIETILENO DE ALTA DENSIDADE/POLIAMIDA 6.10
COMPATIBILIZADA COM POLIETILENO E ESTIRENO-
ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO FUNCIONALIZADOS COM ANIDRIDO
MALEICO

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL
AGOSTO DE 2023

**PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLOGIA DA BLENDAS DE
BIOPOLIETILENO DE ALTA DENSIDADE/POLIAMIDA 6.10
COMPATIBILIZADA COM POLIETILENO E ESTIRENO-
ETILENO/BUTILENO- ESTIRENO FUNCIONALIZADOS COM ANIDRIDO
MALEICO**

JAMILE ALMEIDA VIEIRA

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Aprovada por:

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO MASSAYOSHI UEKI**
Data: 06/02/2024 09:01:36-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Documento assinado digitalmente
 **LUIS EDUARDO ALMEIDA**
Data: 21/02/2024 09:17:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Luís Eduardo Almeida

Documento assinado digitalmente
 **ZAINE TEIXEIRA CAMARGO**
Data: 16/02/2024 15:01:41-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Dr^a. Zaine Teixeira Camargo

**SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL
AGOSTO, 2023**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

A447p Almeida, Jamile Santos
Propriedades mecânicas, térmicas e morfologia da blenda de biopolietileno de alta densidade/poliamida 6.10 compatibilizada com polietileno e estireno-etileno/butileno-estireno funcionalizados com anidrido / Jamile Santos Almeida ; orientador Marcelo Massayoshi Ueki. - São Cristóvão, 2023.
87 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2023.

1. Biopolímeros. 2. Polietileno. 3. Plásticos. I. Ueki, Marcelo Massayoshi orient. II. Título.

CDU 66.017

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua bondade e fidelidade que me acompanham em todo tempo.

A minha família. Em especial, aos meus pais, Valdir e Edileide, por todos os ensinamentos, conselhos e amor. Por priorizarem sempre a minha educação e por todo esforço dedicado a isso. Sou grata por cada investimento. Ao meu amado marido, Luiz Felipe, por todo apoio, companheirismo e por sempre acreditar em mim. Aos meus irmãos, Valter, Eliude, Osvaldo, Tatiane e Eliane, por todo carinho, incentivo e investimento. As minhas primas, Nailma, Cecília e Gislane, por prontamente me acolherem em sua residência quando mais precisei.

Ao professor e orientador Marcelo Ueki, por todo conhecimento passado a mim e por toda paciência, empenho e investimento dedicados à minha formação. Sou grata pela sua compreensão e apoio, em especial durante o período difícil que passei em família durante a pandemia da COVID-19.

À professora Zora Ionara, por todos os ensinamentos, conselhos e apoio na realização das minhas atividades. Aos demais professores e funcionários da UFS e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe por todo suporte.

Aos amigos do P₂CEM, Ihana e Matheus. Em especial a Carol, pela amizade e parceria ao longo de todo o período. As minhas amigas Daniela, Murta, Sabrina, Regina e Juliana, por toda força e incentivo.

À Evonik Industries pela doação da poliamida 6.10, à Kraton pela doação do SEBS-*g*-MA e à Arkema pela doação do PE-*g*-MA. Ao CNPq pela abertura do edital n° 18/2013 MCTI/CNPq/SPM-PR/Petrobras, a partir do qual foi adquirido o polietileno verde.

À FAPITEC-SE pela concessão da bolsa de pesquisa.

RESUMO

Resumo da Tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de MESTRE em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS E MORFOLOGIA DA BLENDA DE BIOPOLIETILENO DE ALTA DENSIDADE/BIOPOLIAMIDA 6.10 COMPATIBILIZADA COM POLIETILENO E ESTIRENO-ETILENO/BUTILENO-ESTIRENO FUNCIONALIZADOS COM ANIDRIDO MALEICO

Jamile Santos Almeida

Agosto de 2023

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

O presente trabalho teve como objetivo estudar as propriedades mecânicas, térmicas e a morfologia de blendas de biopolietileno de alta densidade (Bio-HDPE) e biopoliamida 6.10 (PA6.10) compatibilizadas com polietileno funcionalizado com anidrido maleico (PE-*g*-MA) e estireno-etileno/butileno-estireno funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-*g*-MA). A eficiência de compatibilização do PE-*g*-MA e do SEBS-*g*-MA foi avaliada através de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios mecânicos de tração e impacto. Os resultados de MEV mostraram a imiscibilidade da blenda Bio-HDPE/PA6.10. Com a adição de PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA, formou-se uma interface compatível e uma morfologia mais refinada. Na análise DSC foi possível observar mudanças no comportamento de cristalização tanto da fase dispersa quanto da fase matriz com adição de compatibilizante. Os ensaios mecânicos de tração indicam o aumento da deformação na ruptura da blenda com a adição de PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA. As blendas contendo apenas PE-*g*-MA apresentaram maior rigidez, enquanto as blendas contendo SEBS-*g*-MA apresentaram excelente resistência ao impacto e alto alongamento à ruptura.

Palavras chaves: Biopolímeros, Compatibilização reativa, Biopolietileno, Biopoliamida 6.10, Blendas poliméricas.

ABSTRACT

Abstract of Dissertation presented to P²CEM/UFS as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

MECHANICAL, THERMAL PROPERTIES AND MORPHOLOGY OF HIGH DENSITY BIOPOLYETHYLENE/BIOPOLYAMIDE BLEND 6.10 COMPATIBLE WITH POLYETHYLENE AND STYRENE-ETHYLENE/BUTYLENE-STYRENE FUNCTIONALIZED WITH MALEIC ANHYDRIDE

Jamile Santos Almeida

August 2023

Advisor: Prof Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Department of Materials Science & Engineering

The present work aimed to study the mechanical and thermal properties and the morphology of blends of high density biopolyethylene (Bio-HDPE) and biopolyamide 6.10 (PA6.10) compatible with polyethylene functionalized with maleic anhydride (PE-*g*-MA) and styrene-ethylene/butylene-styrene functionalized with maleic anhydride (SEBS-*g*-MA). The compatibility efficiency of PE-*g*-MA and SEBS-*g*-MA was evaluated using Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM) and mechanical tensile and impact tests. SEM results showed the immiscibility of the Bio-HDPE/PA6.10 blend. With the addition of PE-*g*-MA and SEBS-*g*-MA, a compatible interface and a more refined morphology were formed. In the DSC analysis it was possible to observe changes in the crystallization behavior of both the dispersed phase and the matrix phase with addition of compatibilizer. The mechanical tensile tests indicate an increase in deformation at blend rupture with the addition of PE-*g*-MA and SEBS-*g*-MA. Blends containing only PE-*g*-MA showed higher stiffness, while blends containing SEBS-*g*-MA showed excellent impact strength and high elongation at break.

Keywords: Biopolymers, Reactive compatibilization, Biopolyethylene, Biopolyamide 6.10, Polymer blends.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Síntese de poliamida. (Adaptado) [28]	6
Figura 2 - Rota de produção do polietileno verde. (Adaptado) [10]	8
Figura 3 - Representação esquemática do processo de obtenção da poliamida 6.10 parcialmente de fonte renovável.....	9
Figura 4 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da blenda PA12/PP (70/30) preparada a 190 °C. [12].....	13
Figura 5 - Energia de Gibbs da mistura e termos componentes dos polímeros A e B com a mesma massa molar (M). As curvas foram calculadas a partir da Equação 3. [23]	16
Figura 6 - Esquema geral do efeito dos métodos de compatibilização no tamanho da partícula. (Adaptado) [12]	21
Figura 7 - Esquema da reação de formação do copolímero <i>in situ</i>	22
Figura 8 - Estrutura química: a) PA 6.10; b) Bio-HDPE; c) SEBS- <i>g</i> -MA; d) PE- <i>g</i> -MA.	36
Figura 9 - Micrografias MEV da superfície de fratura da blenda Bio-HDPE/PA6.10: a) 1000x, b) 2000x, c) 3000x, d) 5000x. As setas em amarelo apontam para as cavidades e as setas em vermelho para as fibrilas.....	40
Figura 10 - Micrografias MEV da superfície de fratura das blendas: 3% PEMA a) 2000x b)5000x; e 3% SBMA c)3000x d)5000x.....	41
Figura 11 – Micrografias MEV da superfície de fratura das blendas: 6% PEMA a) 2000x; b)5000x; e 6% SBMA c)3000x; d)5000x.....	42
Figura 12 – Mecanismo de reação proposto para formação do copolímero PE- <i>g</i> -PA.....	43
Figura 13– Micrografias MEV da superfície de fratura da blenda 3%PSMA + 3%SBMA: a) 3000x, b)10000x.....	44
Figura 14 - Espectro FTIR do Bio-HDPE, da PA 6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA 6.10.....	46
Figura 15 - Espectro FTIR do PE- <i>g</i> -MA e das blendas contendo 3% e 6% de PE- <i>g</i> -MA.	47
Figura 16 - Espectro FTIR do SEBS- <i>g</i> -MA e das blendas contendo 3% e 6% de SEBS- <i>g</i> -MA.	48

Figura 17 - Termogramas de DSC do Bio-HDPE, PA6.10, e suas blendas; (a) processo exotérmico da fase de Bio-HDPE (b) processo exotérmico da fase de PA6.10.	50
Figura 18 – Termogramas de DSC do Bio-HDPE, PA6.10, e suas blendas; (a) processo endotérmico da fase de Bio-HDPE; (b) processo endotérmico da fase de PA6.10.	52
Figura 19 – Curva tensão-deformação do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.	55
Figura 20 – Gráfico do alongamento na ruptura do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.	57
Figura 21 – Gráfico do módulo de elasticidade do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.	58
Figura 22 – Gráfico da tensão de escoamento do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.	59
Figura 23 – Gráfico da resistência ao impacto do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.	60
Figura 24 – Representação esquemática da ação do agente compatibilizante em blendas imiscíveis.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das blendas.	37
Tabela 2 - Condições de moldagem por injeção dos corpos de prova.	37
Tabela 3 – Valores de T_{m1}^* , T_{m2}^* , ΔH_{m1} , ΔH_{m2} , T_{c1} , T_{c2} , ΔH_{c1} , ΔH_{c2} , χ_{c1} e χ_{c2} dos polímeros puros e suas blendas.	54
Tabela 4 – Valores de módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento (σ_y), alongamento na ruptura (ϵ_r) e de resistência ao impacto (R.I) dos polímeros puros e suas blendas.	56

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- B – Parâmetro de densidade de interação binário
- Bio-HDPE – Biopolietileno de alta densidade
- d – Diâmetro de partícula
- DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
- E – Módulo de elasticidade
- EAA – Copolímeros de etileno/ácido acrílico
- EPDM – Copolímero etileno-propileno-dieno
- EPDM-*g*-MA – Copolímero etileno-propileno-dieno funcionalizado com anidrido maleico
- EVA – Copolímero etileno-acetato de vinila
- γ_{12} – Tensão interfacial
- HDPE-*alt*-MAH – Poli(etileno-alt-anidrido maleico)
- IPN – Reticulado polimérico interpenetrante
- LDPE – Polietileno de baixa densidade
- LDPE-*g*-MHP – Poliéster de poliol hiper ramificado maleinizado
- M – Massa molar
- M_{cr} – Massa molar crítica
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- MLO – Óleo de linhaça maleinizado
- PA – Poliamida
- PA 12 – Poliamida 12
- PA1010 – Poliamida 1010
- PA6 – Poliamida 6
- PE – Polietileno
- PE-*co*-AA – Poli[etileno-co-(ácido acrílico)]
- PE-*g*-MA – Polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico
- PP – Polipropileno
- PP-*g*-MA – Polipropileno funcionalizado com anidrido maleico
- PS – Poliestireno
- R – Constante universal dos gases
- RuO_4 – Tetróxido de Rutênio
- SEBS – Copolímero Estireno-Etileno-Butileno-Estireno

SEBS-*g*-MA – Estireno-poli(etileno-co-butileno)-estireno funcionalizado com anidrido maleico

SEP-*g*-MA – Estireno-*b*-etileno-co-propileno funcionalizado com anidrido maleico

T_c – Temperatura de cristalização

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

T_m – Temperatura de fusão

T – Temperatura absoluta

V – Volume molar

ρ – Densidade

ϕ_A – Fração de volume de A

χ_{AB} – Parâmetro de interação de Flory-Huggins

δ – Parâmetro de solubilidade de Hildebrand

ΔG_m – Energia de Gibbs da mistura

ΔH – Variação de entalpia

ΔH_m – Variação molar da entalpia de mistura

χ_c – Grau de cristalinidade

η_d – Viscosidade da fase dispersa

η_m – Viscosidade da fase matriz

p – Razão de viscosidade

σ_y – Tensão de escoamento

ϵ_r – Alongamento na ruptura

ϵ – Constante de atração molar

Sumário

AGRADECIMENTOS	I
RESUMO	II
ABSTRACT	III
LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	VII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo	5
Objetivo geral	5
2. REFERENCIAL TEÓRICO	6
2.1. Materiais poliméricos biorrenováveis	6
2.1.1. Biopolietileno ou Polietileno Verde	7
2.1.2. (Bio) Poliamida 6.10	8
2.2. Blendas poliméricas	11
2.3. Miscibilidade de blendas poliméricas	12
2.3.1. Teoria de Flory-Huggins	14
2.4. Compatibilização de blendas poliméricas	20
2.5. Cristalização de blendas poliméricas imiscíveis	23
3. REVISÃO DA LITERATURA	26
4. METODOLOGIA	36
4.1. Materiais	36
4.2. Preparação das blendas	36
4.3. Caracterizações das blendas	38
4.3.1. Caracterização mecânica	38
4.3.2. Caracterização morfológica	38
4.3.3. Caracterização térmica	38

4.3.4.	Caracterização da estrutura química.....	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	40
5.1.	Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
5.2.	Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	45
5.3.	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	49
5.4.	Propriedades Mecânicas de Tração e Impacto	55
6.	CONCLUSÕES -----	62
7.	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS -----	64
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	65
	APÊNDICE A.....	70
	APÊNDICE B.....	74

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um crescimento de ações legislativas no que diz respeito à proteção ambiental, sustentabilidade e gestão de resíduos. Um acontecimento marcante na política internacional de sustentabilidade ocorreu em 2015, quando as Nações Unidas estabeleceram a Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável, denominada “Transformando o nosso mundo”. A agenda instaurou 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) que incluem tópicos como água, clima, energia, oceanos, urbanização, transportes, ciência e tecnologia. De acordo com os relatórios das mais recentes pesquisas e iniciativas de sustentabilidade dentro de cada área dos ODS, a ciência dos materiais contribui para alcançar alguns objetivos, tais como boa saúde e bem-estar (ODS 3), água potável e saneamento (ODS 6), energia limpa e acessível (ODS 7), indústria, inovação e infraestrutura (ODS 9), cidades e comunidades sustentáveis (ODS 11), consumo e produção responsáveis (ODS 12), ação climática (ODS 13) e vida abaixo da água (ODS 14). [1],[2]

Diante disso, a ciência e a indústria de polímeros desempenham papel fundamental para o alcance dos objetivos elencados anteriormente, visto que os materiais poliméricos são um dos materiais mais utilizados no mundo, estando presente em praticamente todos os setores de uma cadeia de consumo – desde produtos farmacêuticos até os setores de produção de energia. Os polímeros convencionais são produtos derivados do petróleo, representando cerca de 7% do consumo de óleo e gás, sendo o petróleo uma fonte não renovável. Com a crescente demanda por petróleo bruto para alimentar diversas cadeias de produção, começou-se a busca por alternativas que pudessem substituir a matéria-prima de origem petroquímica. Além disso, a partir do consumo de recursos fósseis ocorre emissões de gases nocivos na atmosfera e a produção de polímeros a partir dessa matéria-prima gera resíduos que são quimicamente estáveis por décadas. Esses fatores levam a graves problemas ambientais, como a poluição e as alterações climáticas globais, principalmente devido ao efeito estufa. [3]-[5]

Perante o exposto, atualmente há um forte incentivo para a produção de polímeros com menor impacto sobre o meio ambiente, e entre as tecnologias candidatas estão os polímeros de base biológica, que são polímeros totalmente ou parcialmente derivados de matérias-primas renováveis. A produção de polímeros de base biológica está alinhada aos princípios da economia circular, que relaciona o desenvolvimento

econômico com a utilização responsável dos recursos naturais. A preferência é optar por matérias-primas renováveis e por insumos mais duráveis e recicláveis, reduzindo, portanto, a dependência por matéria-prima virgem. Os recursos renováveis, em especial fontes de biomassa, como cana-de-açúcar e os óleos vegetais, surgiram como potenciais alternativas sustentáveis para a produção de monômeros. Os polímeros de base biológica são totalmente recicláveis e contribuem para a redução da pegada de carbono, tendo em vista que o processo de fabricação desses polímeros envolve menos emissão de gases de efeito estufa, além de, em alguns casos, ser possível capturar CO₂ da atmosfera. Um exemplo é o polietileno (PE) verde, que utiliza como matéria-prima para sua produção o etanol proveniente da cana-de-açúcar. A cada quilo de PE verde produzido, há a captura de cerca de 2 Kg de CO₂ da atmosfera. [1], [2], [5]-[7]

Apesar de a utilização de polímeros de base biológica ser estimulada por várias políticas, legislação e programas de financiamento a nível global, como, por exemplo, a Agenda de Desenvolvimento Sustentável mencionada anteriormente, o custo de produção é um desafio para a plena inclusão desses materiais no mercado. O maior custo dos polímeros de base biológica frente ao custo dos polímeros de base petroquímica está relacionado a alguns fatores. A partir do craqueamento térmico da nafta do petróleo, são extraídos os monômeros utilizados para a produção de diversos polímeros, tais como o PE e o polipropileno (PP). Sendo assim, com uma matéria-prima é possível a obtenção de vários subprodutos, o que barateia o processo. Portanto, a eficiência de produção de polímeros a partir de petróleo é maior, e, além disso, a disponibilidade da matéria-prima renovável depende, em sua maioria, de processos agrícolas, como o cultivo de plantas, que podem ser mais caros. No entanto, conforme a tecnologia de produção de polímeros a partir de matéria-prima renovável se desenvolve, tornando mais eficiente a produção em larga escala, os custos podem reduzir. Além disso, o incentivo ao desenvolvimento econômico associado à redução dos impactos ambientais pode favorecer a adoção dos polímeros de base biológica, mesmo a custos um pouco mais altos, impulsionando a competitividade desses materiais no mercado. [6]

Em termos de propriedades mecânicas, que são as principais métricas de desempenho de materiais, os polímeros de base biológica possuem propriedades semelhantes ou até superiores em relação aos polímeros petroquímicos, considerando cada aplicação. A poliamida 12 (PA 12), classificada como polímero de alto desempenho, por apresentar elevada resistência a altas temperaturas e sob solicitações mecânicas contínuas, tem sido substituída pela PA 6.10 na fabricação de peças para o setor

automobilístico. Empresas como a Rhodia e a DYTECH já têm utilizado a PA 6.10 na fabricação de tubulações para combustíveis, servo freio, embreagens e dutos de óleo para veículos leves e pesados. [8]-[11]

O PE e a PA são polímeros utilizados em larga escala mundial, sendo, inclusive, utilizados juntos para a fabricação de produtos coextrudados, tais como mangueiras e filmes. No entanto, o produto obtido a partir do processo de coextrusão é de difícil reciclagem, pois o PE e a PA não se separam após este processo. Alinhado aos princípios da economia circular, as blendas de PE/PA são uma alternativa para reaproveitar esses materiais descartados e gerar novos produtos. Ademais, a presença de PA em uma matriz de PE pode melhorar suas propriedades mecânicas de tração, tais como tensão de escoamento e módulo de elasticidade, além de poder conferir maior estabilidade térmica e dimensional. [12]-[21]

Blendas de PE e PA têm sido produzidas e são misturas imiscíveis de grande importância industrial para preparação de filamentos, recipientes plásticos e resinas de moldagem. Tendo em vista o potencial de aplicação dessas blendas e a busca por desenvolvimentos sustentáveis na área da ciência e engenharia de materiais, é possível a substituição do PE de fonte fóssil por PE verde, visto as suas propriedades serem semelhantes, além da possibilidade de substituir a PA petroquímica por outras PAs provenientes de fonte renovável. [12]-[21]

O desenvolvimento de blendas poliméricas é um método bem estabelecido que permite a obtenção de novos polímeros com propriedades diferenciadas em um curto espaço de tempo, sem a necessidade de recorrer à produção de novos monômeros, o que exige um longo período entre pesquisa e desenvolvimento até seu uso final. Blendas miscíveis, tais como blendas de PE com poliolefinas e blendas de polióxido de fenileno com poliestireno (PS), são utilizadas comercialmente para produção de embalagens e de painéis para indústria automobilística, respectivamente. Entretanto, a maioria das blendas são imiscíveis, ou seja, possuem uma morfologia de fases separadas. As misturas deste tipo são preferidas às misturas miscíveis e são de maior interesse comercial, pois combinam propriedades importantes de ambos os constituintes da mistura. No entanto, uma vez que os polímeros são imiscíveis, a mistura apresenta separação de fases e propriedades mecânicas pobres, tornando a blenda incompatível. [7],[22]-[24]

A compatibilização é o processo de modificação das propriedades interfaciais de uma blenda polimérica imiscível que resulta na formação das interfases e estabilização da morfologia, levando à formação de uma blenda polimérica compatível. Diferentes

estratégias de compatibilização levam a formação de blendas com diferentes conjuntos de propriedades. Historicamente, o método mais popular de compatibilização tem sido a adição de um terceiro componente, geralmente um copolímero em bloco ou um copolímero enxertado. O pré-requisito é que este componente tenha segmentos com interações específicas com os componentes da blenda, por meio de ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, dipolo-iônico e ácido-base de Lewis, por exemplo. O método de compatibilização que hoje é dominante é o de compatibilização reativa, que se baseia na reação química específica entre dois componentes poliméricos durante a mistura mecânica. A reação química ocorre dentro da interface, sendo o agente interfacial produzido *in situ*. O resultado do processo de compatibilização é a redução do coeficiente de tensão interfacial, a formação e a estabilização da morfologia desejada. [25],[26]

Muitos estudos sobre a compatibilização de blendas PE/PA são relatados na literatura. O grupo mais importante de compatibilizantes para blendas de poliolefinas/PA são os PE's funcionalizados com ácido maleico ou seu anidrido, bem como SEBS, EVA, EPDM e PP funcionalizados com ácido insaturado ou seu anidrido. Os resultados mostram melhorias nas propriedades mecânicas da blenda após a compatibilização, que estão relacionadas à estabilização da morfologia promovida pela redução da tensão interfacial. A redução da tensão interfacial também reduz o tamanho da fase dispersa, o que torna a morfologia mais refinada. [12]-[15], [22]-[26]

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo melhorar as propriedades mecânicas da blenda de PE verde de alta densidade (Bio-HDPE) com PA 6.10 parcialmente proveniente de fonte renovável. Para minimizar os efeitos da imiscibilidade, a blenda Bio-HDPE/PA6.10 foi preparada usando blocos de estireno-poli(etileno-co-butileno)-estireno funcionalizado com anidrido maleico (SEBS-*g*-MA) e polietileno de alta densidade funcionalizado com anidrido maleico (PE-*g*-MA) como agentes compatibilizantes. As propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas da blenda não compatibilizada e da blenda compatibilizada foram avaliadas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e ensaios mecânicos de tração e impacto, respectivamente. A análise via Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para caracterizar a estrutura química das blendas.

1.1.Objetivo

Objetivo geral

O objetivo desse trabalho foi aprimorar as propriedades mecânicas da blenda Bio-HDPE/PA6.10, em que a PA6.10 desempenha o papel de fase de reforço. Dado que se trata de uma blenda imiscível, realizou-se a compatibilização por meio da adição de polietileno funcionalizado com anidrido maléico (PE-*g*-MA) e de um copolímero em bloco de estireno e etileno-butileno funcionalizado também com anidrido maléico (SEBS-*g*-MA).

Objetivos específicos

- a. Produzir a blenda pura e as blendas compatibilizadas com PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA;
- b. Avaliar os efeitos da adição dos compatibilizantes na morfologia das blendas, a partir de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- c. Determinar o comportamento térmico das blendas a partir de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- d. Identificar a ocorrência de reações químicas durante a compatibilização das blendas a partir de análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- e. Determinar as propriedades mecânicas de tração e resistência ao impacto das blendas e correlacionar com a morfologia obtida.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Materiais poliméricos biorrenováveis

Embora não haja uma definição geralmente aceita de biopolímeros, eles podem ser definidos como polímeros que se biodegradam sob certas condições ou como polímeros obtidos de matéria-prima renovável. Além disso, alguns bioplásticos são biodegradáveis e feitos de materiais renováveis. As matérias-primas obtidas a partir de recursos renováveis têm sido muito estimadas pelos pesquisadores e pela indústria. Os óleos vegetais se apresentaram como fonte promissora para extração de compostos químicos para serem precursores da polimerização de materiais poliméricos. [27]-[29]

Os óleos vegetais são formados principalmente por ácidos graxos contendo triglicerídeos com quantidades variáveis de insaturação e de comprimentos de cadeia. Essas duas características abrem muitas possibilidades para a pesquisa em termos de avanços na criação de polímeros renováveis com novas propriedades. Existe a dificuldade de obter diaminas a partir de fonte renovável, e, conseqüentemente, a produção de PA 100% biorrenovável. Porém, a auto metátese do ácido 10-undecenoico pode produzir um monômero que interage com a diamina. [27]-[29]

Uma das abordagens testadas para a produção de PA's está esquematizada na Figura 1. Conforme sinalizado na Figura 1, a produção envolve a formação da amida a partir do ácido 10-undecenoico (3) e da diamina (4) para criar o monômero (5) que foi então polimerizado por metátese. [27]-[29]

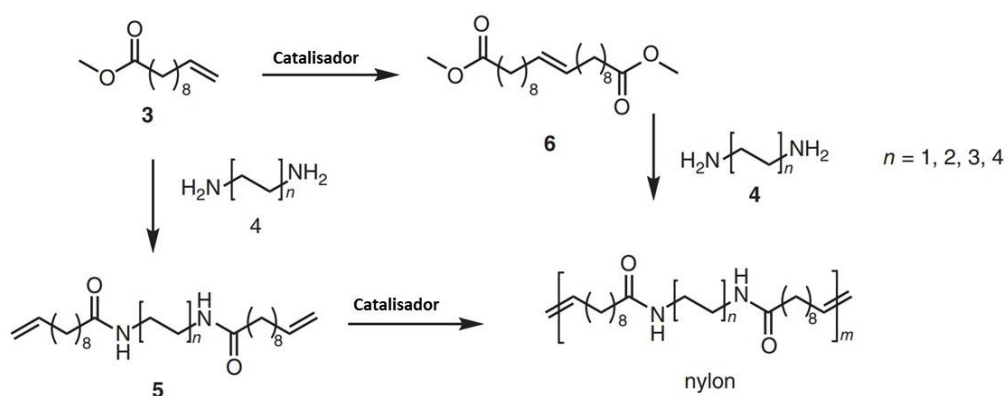


Figura 1 – Síntese de poliamida. (Adaptado) [28]

Rotas de síntese de etileno a partir de matéria-prima renovável também têm sido desenvolvidas pela indústria de polímeros. O etileno é um monômero básico para a indústria química, que pode ser produzido através de craqueamento a vapor (*steam*

cracking) de etano, da nafta, de óleos pesados ou através da desidratação de etanol. O etileno é principalmente utilizado como monômero precursor de PE, PS e poliglicóis, por exemplo. Devido à alta demanda por petróleo, pesquisas têm sido desenvolvidas para produção do eteno a partir do carvão natural, do gás natural e de recursos biorrenováveis. [10], [30]–[32]

Dentro da rota de produção a partir de fontes biorrenováveis, existem muitos recursos de biomassa no mundo que podem ser usados para produzir etanol por fermentação. Dentre eles, existem os materiais à base de amido, tais como, batata-doce, mandioca, milho, batata, cevada e arroz, os quais são matérias-primas que podem ser utilizadas para a produção de etanol por cepas microbianas. Além desses, tem-se os materiais à base de açúcar, que incluem principalmente cana-de-açúcar e beterraba, e os materiais à base de celulose, os quais incluem caules, resíduos de processamento de madeira, palhas, resíduos de fábricas de papel e resíduos de celulose contendo açúcar.[10], [30]–[32]

2.1.1. Biopolietileno ou Polietileno Verde

O PE é um polímero obtido a partir da polimerização do monômero de etileno ou eteno, e é conhecido por ser um dos termoplásticos comerciais mais consumidos no mundo. O eteno geralmente é obtido a partir de matérias-primas como a nafta ou o gás natural, porém, a Braskem apresentou uma nova rota de obtenção deste monômero, utilizando matéria-prima renovável. Essa nova rota de produção utiliza o etanol proveniente da fermentação da cana-de-açúcar para extrair o monômero de eteno, obtido da desidratação do etanol. O etileno verde é quimicamente idêntico ao monômero produzido por rota petroquímica, porém a fonte de carbono passa a ser de base biológica. [10], [30]–[32]

O PE obtido a partir do etileno verde é conhecido como PE Verde. Um dos benefícios deste material é a capacidade de capturar e fixar o CO₂ na matéria-prima e, conseqüentemente, no produto final. O PE Verde tem as mesmas propriedades e características do PE de base fóssil, sendo, portanto, um biopolímero que não requer máquinas ou condições de processamento diferentes das utilizadas no processamento do PE convencional. [10], [30]–[32]

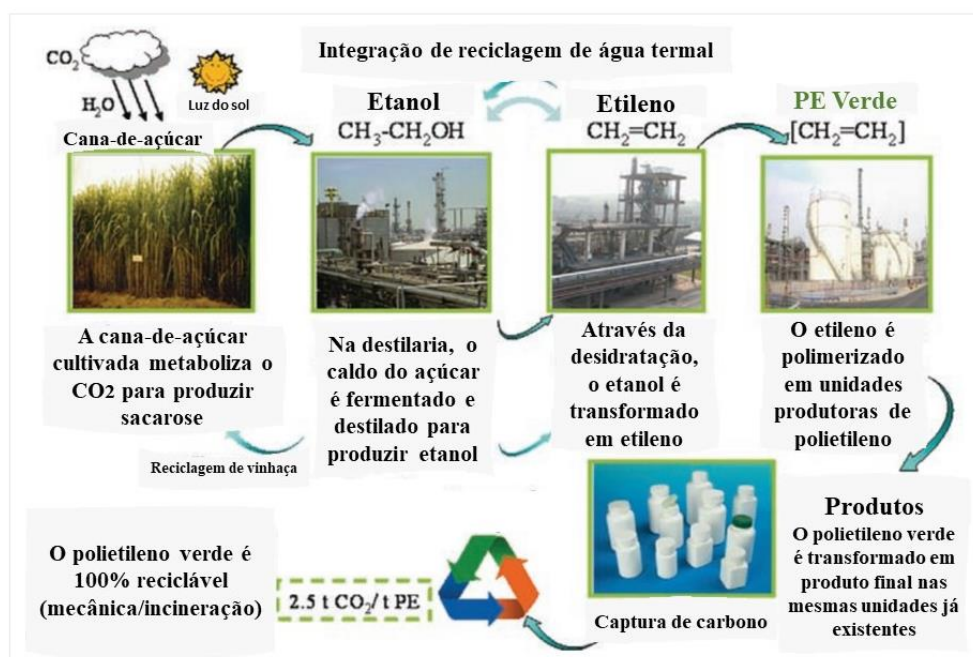


Figura 2 - Rota de produção do polietileno verde. (Adaptado) [10]

A Figura 2 mostra as etapas do processo de fabricação do etanol a partir da cana-de-açúcar. A cana-de-açúcar é reconhecida como uma das melhores fontes energéticas do mundo. Possui alto rendimento de biomassa que pode ser aproveitada. O colmo da cana-de-açúcar contém mais de 13% de sacarose, que pode ser utilizada para produzir etanol diretamente por meio da fermentação. A primeira etapa para a produção do etanol a partir da cana-de-açúcar é a extração do caldo da cana, o qual passa pelo processo de fermentação e destilação, obtendo um etanol de alta pureza. Através do processo de desidratação, o etanol é transformado em etileno, que é então utilizado para a produção do PE via polimerização. O PE verde obtido a partir da cana-de-açúcar é totalmente reciclável e sua produção envolve o uso eficiente de energia e redução significativa das emissões de gases de efeito estufa. [10], [30]–[32]

2.1.2. (Bio) Poliamida 6.10

A principal fonte de monômeros de base biológica para PA's é o óleo de mamona, que compõe 40-60% da mamona. O óleo de mamona, como insumo de origem natural, possui uma composição complexa. É composto por uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo o principal componente o ácido ricinoleico. Os métodos de extração de óleo de mamona da semente incluem prensagem mecânica, extração por solvente e uma combinação dessas técnicas. [9], [11], [27], [29]

A transformação adicional do ácido ricinoleico leva a monômeros úteis na síntese de bio PA's. Os grupos hidroxila e carboxila e as ligações insaturadas presentes na estrutura do ácido ricinoleico são fundamentais para sua funcionalização química. Esses grupos funcionais e as ligações insaturadas também tornam o óleo de mamona polar e, portanto, solúvel em álcoois e compatível com alguns tipos de plastificantes. [9], [11], [27], [29]

O ácido 1,8-octanodicarboxílico, conhecido como ácido sebácico, é um monômero usado para síntese de bio PA's como PA 4.10, PA 5.10, PA 6.10 e PA 10.10. O tratamento alcalino do óleo de mamona é um processo que leva à separação de intermediários contendo 8 e 10 átomos de carbono em uma cadeia molecular. O ácido sebácico é produzido comercialmente pela reação do ácido ricinoléico com NaOH ou KOH e um catalisador a temperaturas elevadas. A síntese de diferentes tipos de poliamidas usando este diácido é realizada via polimerização com diaminas e o tipo de poliamida obtida depende do número de átomos de carbono presente na cadeia da diamina. A bio PA 6.10 é um polímero composto por 64% de matéria-prima renovável, derivada do óleo de mamona. A reação de policondensação do ácido sebácico com o hexametilenodiamina, descrita na Figura 3, dá origem à cadeia polimérica da PA 6.10, sendo o hexametilenodiamina um monômero proveniente de origem petroquímica. [9], [11], [27], [29]

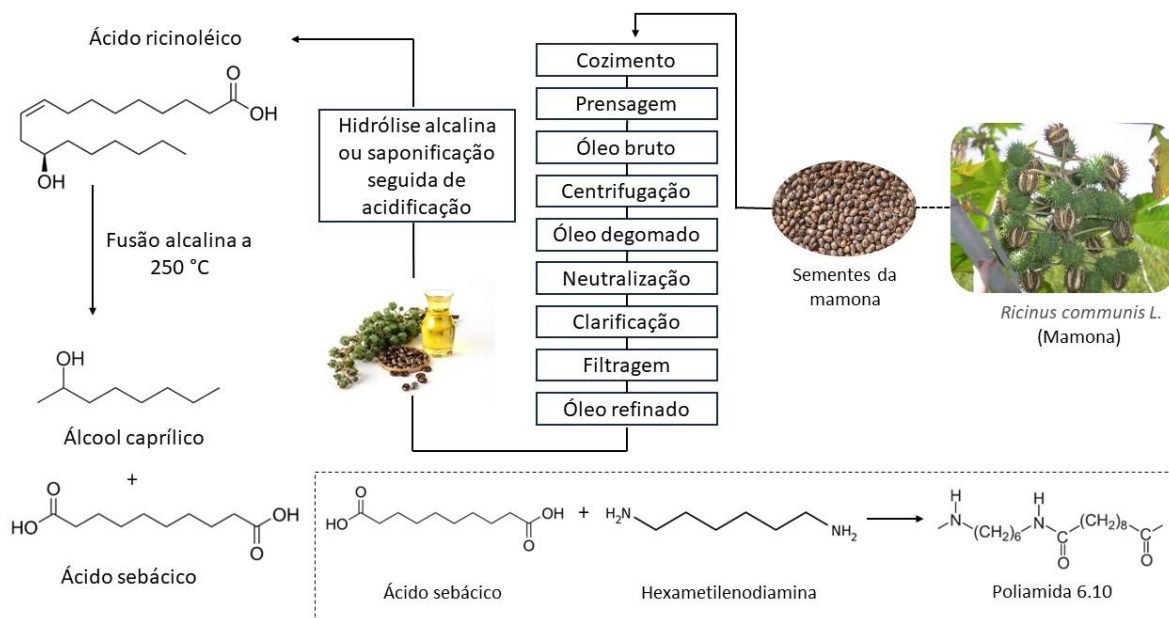


Figura 3 - Representação esquemática do processo de obtenção da poliamida 6.10 parcialmente de fonte renovável.

A PA 6.10, assim como os outros polímeros pertencentes ao grupo das PA's, os quais se diferenciam conforme muda o monômero utilizado na polimerização, possui uma combinação de propriedades mecânicas e térmicas que faz desses materiais uma das classes mais importantes de plásticos de engenharia. A PA 6.10 é um polímero semicristalino que possui em sua estrutura química grupamentos amida – uma função orgânica polar. A presença da função amida permite que ocorram ligações de hidrogênio entre a carbonila de uma cadeia polimérica com o hidrogênio da amida de uma cadeia polimérica adjacente. A disposição espacial regular dos grupos amida ao longo dos segmentos favorece o empacotamento das cadeias, formando a fase cristalina. O empacotamento é favorecido ainda mais devido à característica polar da PA, que leva à formação das ligações de hidrogênio entre cadeias. [9], [11], [27], [29]

A PA 6.10 possui uma alta estabilidade térmica, apresentando ponto de fusão em torno de 230°C. Essa propriedade é atribuída principalmente à existência das ligações de hidrogênio. As ligações intermoleculares (forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio) determinam a maioria das propriedades físicas dos polímeros. Devido a essa alta estabilidade térmica, esse material tem sido empregado em aplicações que exigem exposição a altas temperaturas, a exemplo do setor automotivo. A substituição de metal por polímero no setor automotivo está sendo impulsionada pela economia de peso – que leva à eficiência do consumo de combustível – e pelos custos de fabricação mais baixos. [9], [11], [27], [29]

As PA's em geral apresentam um percentual de absorção de água devido à presença da amida na cadeia. No entanto, a PA 6.10 possui um grau de absorção de água menor em relação a outras poliamidas que possuem menor quantidade de carbono entre as amidas, o que a confere uma maior estabilidade dimensional. A boa resistência à tração e à flexão, por exemplo, e o alto módulo de elasticidade da PA 6.10, que a confere uma elevada rigidez, estão relacionados à cristalinidade e à densidade de ligações de hidrogênio nas cadeias. A resistência à abrasão é uma propriedade de destaque entre as PA's, que tornam esses materiais adequados para uso, por exemplo, em rolamentos não lubrificados e em engrenagens entrelaçadas. As propriedades de isolamento elétrico das PA's, em combinação com estabilidade térmica, tenacidade e baixa inflamabilidade, levaram à utilização desse material em aplicações elétricas e eletrônicas, como em plugues e interruptores. [9], [11], [27], [29]

2.2.Blendas poliméricas

Blendas poliméricas são sistemas constituídos de duas ou mais macromoléculas poliméricas – homopolímeros e/ou copolímeros – unidas predominantemente através de forças de natureza secundária do tipo intermoleculares. Essas interações intermoleculares podem ser do tipo dipolo-dipolo, forças de dispersão ou pontes de hidrogênio. As blendas são, portanto, sistemas obtidos por meio de mistura física nos quais não há ligações químicas sendo formadas. Para caracterizar o sistema como uma blenda polimérica, o conteúdo do componente presente em menor quantidade deve exceder 2% em massa da massa total da mistura. [22]–[24], [33]

A produção de blendas envolve uma metodologia mais simples e de menor custo, uma vez que as misturas são obtidas por técnicas de “compounding” a partir de polímeros já existentes, sem a necessidade de aparatos químicos, como reatores de polimerização necessários para desenvolvimento de novos monômeros e polímeros. Além disso, com esses materiais é possível atender novas demandas e requisitos de propriedades em curto espaço de tempo. Produzir novos monômeros envolve um longo período entre pesquisa e desenvolvimento, o que tem tornado prioritário atender as necessidades emergentes através da tecnologia de blendas poliméricas. [22]–[24], [33]

Os principais métodos de obtenção de blendas poliméricas são: mistura por solução, mistura por reticulado polimérico interpenetrante (IPN) e mistura mecânica no estado fundido. O método de obtenção via solução consiste em preparar soluções individuais dos polímeros que se deseja misturar utilizando um solvente comum para ambos. Em uma segunda etapa faz-se a mistura das duas soluções de acordo com as proporções desejadas para a blenda. Para aumentar o grau de solubilidade dos polímeros, ou da mistura, o sistema pode ser submetido a um aquecimento. Em seguida, ocorre a evaporação do solvente, a qual é a etapa mais importante do processo. Geralmente a evaporação ocorre em estufa ou sob vácuo, após a formação de um filme. Esse método de obtenção de blendas é feito em laboratório e tem algumas limitações, tais como, baixa produtividade e a restrição das possibilidades de combinações de polímeros, já que é necessário que os dois materiais sejam solúveis em um solvente comum. [22]–[24], [33]

A obtenção de blendas via IPN ocorre quando pelo menos um dos componentes possui ligações cruzadas ou reticuladas em sua estrutura. As cadeias e/ou reticulados se interpenetram formando uma única rede. Esse mecanismo foi idealizado com o intuito de melhorar a interação entre a fase dispersa e a matriz de blendas previamente misturadas

via solução ou mistura mecânica. Porém, blendas com estrutura reticulada são difíceis de ser recicladas, sendo essa a principal desvantagem da produção via IPN. [22]–[24], [33]

O método de produção de blendas a partir da mistura mecânica no estado fundido (melt blending) tem sido o mais utilizado industrialmente devido à viabilidade econômica e à alta produtividade. O método consiste em fundir os polímeros e misturá-los em máquinas já comercializadas – extrusoras/injetoras. No interior dessas máquinas o material sólido é aquecido até a fusão, formando uma massa polimérica viscosa. A massa fundida é transportada por uma rosca que gira em torno do seu próprio eixo, a qual, além de transportar, é responsável pela mistura e homogeneização da massa polimérica. A rosca possui elementos de mistura adicionais (elemento de maddock, anéis e pinos por exemplo), os quais provocam altas taxas de cisalhamento gerando dispersão, distribuição e homogeneização, além de auxiliarem na fusão completa do material. [22]–[24], [33]

A produção de blendas torna possível atender a requisitos de propriedades específicos para cada aplicação, que são mais difíceis de serem atingidos por um polímero puro. Por conseguinte, partindo-se das características individuais dos componentes da mistura, pode-se obter um conjunto específico de propriedades. Existem diversas combinações presumíveis para a mistura de materiais poliméricos, mas que devem ser bem configuradas em termos de estrutura de polímeros e processamento para se chegar à propriedade de interesse. Apenas a mistura entre dois ou mais polímeros não assegura a obtenção de uma blenda com as propriedades desejadas. Existem alguns conceitos importantes a serem considerados antes de partir para a produção: a miscibilidade das fases, a possível interface gerada e a compatibilidade das blendas poliméricas. [22]–[24], [33]

2.3. Miscibilidade de blendas poliméricas

O termo miscibilidade descreve misturas de polímeros com comportamento semelhante ao esperado de um sistema monofásico. No entanto, isso não implica em uma mistura molecular ideal, mas sugere que o nível de mistura molecular é adequado para produzir as propriedades macroscópicas esperadas de um material monofásico. Uma mistura de polímeros envolve componentes de alta massa molar e essa característica pode explicar, a partir de modelos termodinâmicos e outras teorias, a imiscibilidade da maioria desses sistemas, como será visto posteriormente. A massa molar é uma característica que influencia fortemente a miscibilidade e compatibilidade de blendas, além de outros

fatores tais como concentração, estrutura química e interações intermoleculares. [7], [22]–[24]

A maioria das misturas são imiscíveis, ou seja, possuem uma morfologia de fases separadas. As blendas de poliolefinas – como PE e polipropileno (PP) – com PA são marcadamente imiscíveis e apresentam alta tensão interfacial entre as duas fases. A morfologia de fase é bastante instável e tende a coalescer especialmente sob condições de baixa taxa de deformação ou sob condições quiescentes. A blenda PP/PA possui fraca adesão interfacial, como mostra a micrografia da Figura 4. A fase dispersa encontra-se solta da matriz, podendo ser facilmente arrancada. Observa-se a superfície lisa e sem fraturas, indicando baixa adesão interfacial. As propriedades mecânicas dessas blendas também são muito inferiores às previstas com base na regra da mistura. As partículas da fase dispersa aumentam de tamanho com o aumento da concentração desse componente na blenda. [12]

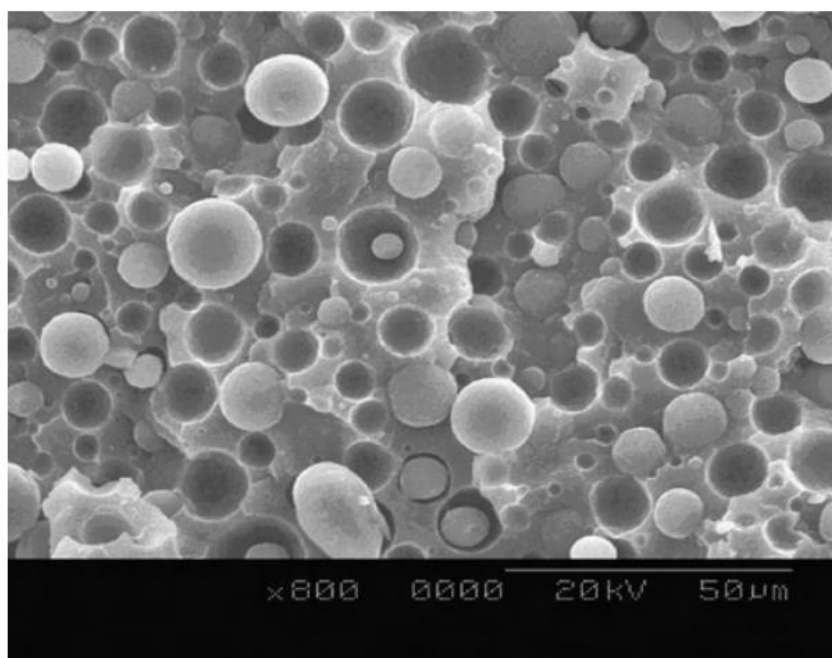


Figura 4 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura da blenda PA12/PP (70/30) preparada a 190 °C. [12]

Do ponto de vista termodinâmico, para a previsibilidade do comportamento de fases de uma mistura de polímeros, é fundamental observar a variação da energia livre de Gibbs da mistura, ΔG_m , que é dada por:

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

(1)

Onde: ΔH_m = variação molar da entalpia de mistura; ΔS_m = variação molar da entropia de mistura; T = temperatura termodinâmica. [22]–[24]

Quando $\Delta G_m > 0$, a blenda é imiscível e os polímeros estarão presentes em fases separadas. Sabe-se que a temperatura termodinâmica do sistema e a variação de entropia são sempre positivas, visto que entropia diz respeito ao grau de desordem do sistema, e a tendência de um processo de mistura é sempre o aumento da desordem, ou seja, aumento da entropia. Portanto, na equação 1, o termo $(T\Delta S_m)$ é sempre positivo. Além disso, o termo entrópico está presente na equação devido ao diferente número de combinações que as moléculas podem se arranjar no reticulado. Como os polímeros possuem alta massa molar, esse número fica reduzido, tornando o valor de ΔS_m muito pequeno. Sabe-se também que a temperatura não pode ser muito alta, pois pode ocasionar degradação dos polímeros. Portanto, o sinal de ΔG_m depende primordialmente do sinal da variação molar da entalpia do sistema (ΔH_m). [22], [24], [34]

O termo entálpico da equação 1 relaciona-se à energia necessária para quebrar ligações entre moléculas semelhantes e formar ligações entre moléculas diferentes. Quando os componentes da blenda não têm interações específicas entre eles, $\Delta H_m > 0$, resultando em misturas imiscíveis, quando se trata de um sistema que requer uma energia muito alta para quebrar ligações entre moléculas de um polímero para formar ligações entre moléculas do outro. Para ter uma mistura compatível, é condição necessária que a energia livre da mistura seja menor que zero ($\Delta G_m < 0$). No entanto, essa não é uma condição suficiente para compatibilidade, pois a ΔG_m de alguns sistemas incompatíveis satisfaz essa condição.

Para Paul, compatibilidade implica completa miscibilidade em toda a faixa de composição, enquanto um sistema que mostra qualquer região de miscibilidade incompleta é considerado como incompatível ou parcialmente compatível. Em tais regiões, ΔG_m pode ser negativo para as faixas da mistura monofásica. No entanto, o sistema é capaz de atingir um estado de energia livre ainda mais baixo que o leva a se dividir em duas fases. [22]–[24], [34]

2.3.1. Teoria de Flory-Huggins

O fenômeno apresentado no final do parágrafo anterior é explicado através da teoria de Flory-Huggins, que fornece uma primeira aproximação fundamentada para os termos da equação 1. Essa teoria considera que ΔG_m é dado por:

$$\Delta G_m = RTV \left\{ \frac{\varphi_A \ln \varphi_A}{\tilde{V}_A} + \frac{(1 - \varphi_A) \ln(1 - \varphi_A)}{\tilde{V}_B} + \tilde{\chi}_{AB} \varphi_A (1 - \varphi_A) \right\} \quad (2)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura termodinâmica, V é o volume total, φ_A é a fração de volume de A, $\tilde{V}_A$ é o volume molar do componente A, $\tilde{V}_B$ é o volume molar do componente B, e $\tilde{\chi}_{AB}$ é um parâmetro de interação relacionado ao calor de mistura (parâmetro de interação de Flory-Huggins), que é positivo para sistemas endotérmicos. [22]-[25]

Os dois primeiros termos surgem da entropia combinatória da mistura, e cada um é inversamente relacionado ao tamanho ou massa molar daquele componente. Flory simplifica esta discussão assumindo que ambos os polímeros têm a mesma massa molar (M) e a mesma densidade (ρ). O parâmetro de interação (χ_{AB}) é substituído por um parâmetro equivalente: $2\rho/M_{cr}$, onde M_{cr} será uma massa molar crítica. Para este caso, a equação (2) pode ser reescrita como: [22]-[25]

$$\Delta G_m = \frac{\rho VRT}{M_{cr}} \left\{ \frac{M_{cr}}{M} [\varphi_A \ln \varphi_A + (1 - \varphi_A) \ln(1 - \varphi_A)] + 2\varphi_A (1 - \varphi_A) \right\} \quad (3)$$

A Figura 5 mostra vários casos calculados a partir da equação (3) quando o fator em frente tem qualquer valor arbitrário. As curvas extremas superior e inferior são o calor de mistura, sendo $\Delta H_m = \Delta G_m$ quando $M \rightarrow \infty$, e o termo de entropia na energia livre quando $M = M_{cr}$, respectivamente.

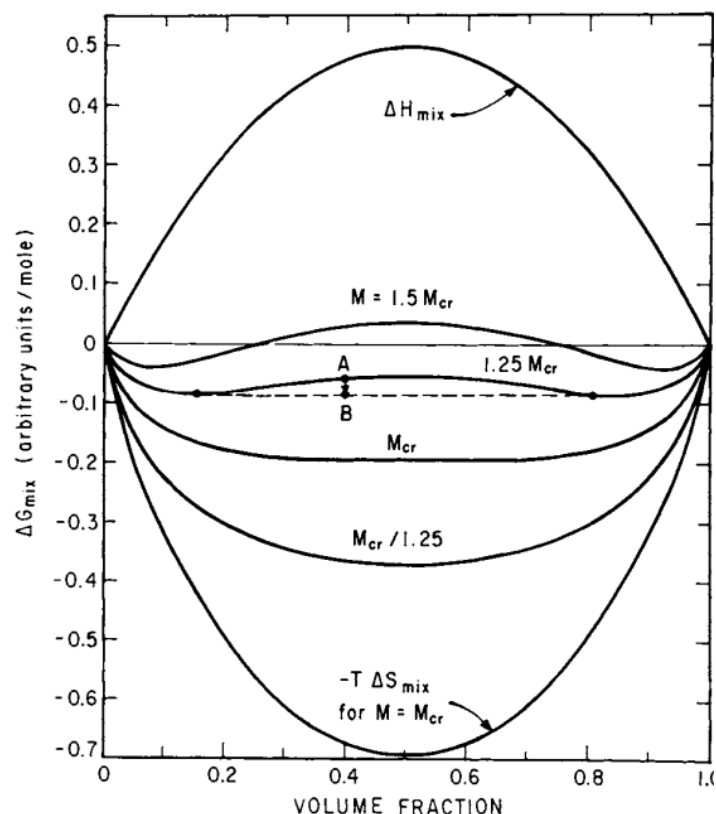


Figura 5 - Energia de Gibbs da mistura e termos componentes dos polímeros A e B com a mesma massa molar (M). As curvas foram calculadas a partir da Equação 3. [23]

As curvas intermediárias são a energia livre de mistura para vários polímeros com massa molar M , expressos em relação a M_{cr} . Como pode-se observar, a energia livre tende para valores mais positivos à medida que a massa molar é aumentada. Quando M é 50% maior que M_{cr} , em algumas faixas de composição a energia livre é positiva, enquanto é negativa quando M é apenas 25% maior que M_{cr} . Observando este último caso, uma mistura cuja composição é referente ao ponto A terá uma energia livre negativa de mistura, e, portanto, pode-se esperar que os dois polímeros se misturem, pois este é um dos requisitos termodinâmicos para que os processos ocorram espontaneamente. Analisando o diagrama da Figura 5 -, caso uma mistura representada pelo ponto A ocorresse, seria instável, pois a energia livre pode diminuir ainda mais para o ponto B, ocasionando uma separação em duas fases, cujas composições são obtidas pelos pontos finais da linha pontilhada. [23]

Portanto, para que o sistema seja miscível, a composição do mesmo deve estar compreendida na zona de concavidade para cima, ou seja onde a segunda derivada da energia livre de mistura ΔG_m com relação a fração de volume do componente 2 (φ_B) deve

ser positiva em todas as composições – equação 4. Alguns autores consideram miscibilidade parcial nos casos em que a segunda condição é satisfeita apenas para uma faixa de composição. [22]-[25]

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (4)$$

Como detalhado em parágrafos anteriores, o sinal de ΔG_m depende primordialmente do sinal da variação molar da entalpia da mistura (ΔH_m). Em decorrência disso, o cálculo da entalpia da mistura é importante para a estimativa teórica da miscibilidade em um sistema polimérico. De acordo com a teoria de Flory-Huggins, a equação chave da energia livre de Gibbs é:

$$\Delta G_m = RTV \left[\frac{\varphi_A}{\tilde{V}_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{\tilde{V}_B} \ln \varphi_B \right] + \varphi_A \varphi_B \tilde{\chi}_{AB} RTV / \tilde{V}_R \quad (5)$$

onde $\tilde{V}_R$ é o volume de referência.

O termo da equação 5, referente à entalpia da mistura é dado por: [22]-[25]

$$\Delta H_m = \varphi_A \varphi_B \tilde{\chi}_{AB} RTV / \tilde{V}_R \quad (6)$$

O parâmetro de interação de Flory-Huggins expressa o calor da mistura de dois polímeros. Entre moléculas de tamanho comparável, este parâmetro pode ser escrito em termos de parâmetros de solubilidade de Hildebrand (δ): [22]-[25]

$$\tilde{\chi}_{AB} = \left(\frac{\tilde{V}_R}{RT} \right) (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (7)$$

O parâmetro de interação polímero-solvente, $\tilde{\chi}_{AB}$, é considerado a soma de dois componentes:

$$\tilde{\chi} = \tilde{\chi}_H + \tilde{\chi}_S \quad (8)$$

onde $\tilde{\chi}_H$ é o componente entálpico das interações polímero-solvente e $\tilde{\chi}_S$ é o componente entrópico.

A relação entre $\tilde{\chi}_H$ e os parâmetros de solubilidade é:

$$\tilde{\chi}_H = \left(\frac{V_S}{RT}\right)(\delta_A - \delta_B)^2$$

(9)

A contribuição entrópica geralmente é considerada uma constante da ordem 0,35 $\pm$ 0,1. Para sistemas não polares é utilizado $\tilde{\chi}_S = 0,34$. Sendo assim, tem-se:

$$\tilde{\chi}_{AB} = 0,34 + \left(\frac{V_S}{RT}\right)(\delta_A - \delta_B)^2$$

(10)

A solubilização de polímeros com alta massa molar só é possível para os casos em que o parâmetro de interação de Flory-Huggins seja menor ou igual a 0,5 ($\tilde{\chi}_{AB} \leq 0,5$).

O parâmetro de interação de Flory-Huggins está relacionado com a densidade de energia, que é o parâmetro de densidade de interação binária (B), que é dado por: [22]-[25]

$$B_{AB} = \frac{\tilde{\chi}_{AB} RT}{\tilde{V}_R}$$

(11)

Considerando a segunda derivada da energia livre da mistura ΔG_m em função da composição igual a zero – Equação 4 –, é estabelecida uma condição crítica, ou um valor máximo de B para que ocorra a miscibilidade: [22]-[25]

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2}\right)_{T,P} = 0 = RTV \left(\frac{\rho_A}{\varphi_A M_A} + \frac{\rho_B}{\varphi_B M_B}\right) - 2B_{AB}V$$

(12)

A região de miscibilidade é definida por: [22]-[25]

$$\frac{B_{AB}}{RT} < \frac{1}{2} \rho \left[\frac{1}{M_A^{1/2}} + \frac{1}{M_B^{1/2}} \right]^2$$

(13)

O parâmetro de densidade de interação binária crítico ($B_{crítico}$) é dado por: [22]-[25]

$$B_{critico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{M_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{M_B}} \right)^2$$

(14)

Quando os componentes da mistura são relativamente apolares, a densidade de energia, B, pode ser estimada em termos de parâmetros de solubilidade: [22]-[25]

$$B = (\delta_A - \delta_B)^2$$

(15)

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand de um copolímero aleatório é dado por: [22]-[25]

$$\delta_c = \sum \delta_i \varphi_i^c$$

(16)

onde δ_c é o parâmetro de solubilidade do homopolímero, e corresponde ao parâmetro de solubilidade do monômero i no copolímero aleatório. O somatório é feito considerando todas as unidades de repetição diferentes que formam o copolímero. O parâmetro de solubilidade calculado a partir da Equação 16 pode ser usado para calcular a densidade de energia e então estimar a compatibilidade entre dois polímeros em uma blenda polimérica (Equação 15). Outras maneiras de calcular o parâmetro de solubilidade de qualquer polímero é utilizando a constante de atração molar do grupo (ϵ) ou a energia coesiva (E_{coh}) de cada grupamento químico, como descrito nas equações 17 e 18, respectivamente: [35]

$$\delta_c = \frac{\rho \sum \epsilon}{M}$$

(17)

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2}$$

(18)

A partir dos valores de B e $B_{critico}$ é possível estimar a compatibilidade entre dois polímeros. Comparando os valores de B e $B_{critico}$, a blenda será

termodinamicamente miscível quando o parâmetro de interação B apresentar um valor menor que o valor crítico. Quando esses valores diferem significativamente ($B > B_{crítico}$), os dois polímeros serão incompatíveis. [23], [35]

2.4. Compatibilização de blendas poliméricas

A maioria das misturas de polímeros não são apenas imiscíveis, mas também são mecanicamente incompatíveis. Para alcançar as propriedades desejáveis, são empregados métodos de compatibilização para blendas incompatíveis. Segundo a IUPAC, compatibilização é o processo de modificação das propriedades interfaciais de uma blenda polimérica imiscível que resulta na formação das interfases e estabilização da morfologia, levando à criação de uma blenda polimérica compatível. Os objetivos a serem alcançados com o processo de compatibilização podem ser reunidos em três pontos: (1) ajustar a tensão interfacial, gerando assim o grau desejado de dispersão; (2) garantir que a morfologia gerada durante o processamento da blenda produzirá uma boa estrutura durante a etapa de moldagem; e (3) aumentar a adesão entre as fases no estado sólido, facilitando a transferência de tensão e melhorando o desempenho. A Figura 6 ilustra o efeito dos métodos de compatibilização no tamanho da partícula. De maneira geral, os métodos de compatibilização envolvem um agente interfacial que reduz a tensão interfacial entre os componentes levando a uma mistura mais uniforme com dimensões de partículas menores. O agente interfacial permite uma melhor compatibilidade mecânica ao alcançar uma adesão interfacial melhorada entre as fases. [12],[25] – [26]

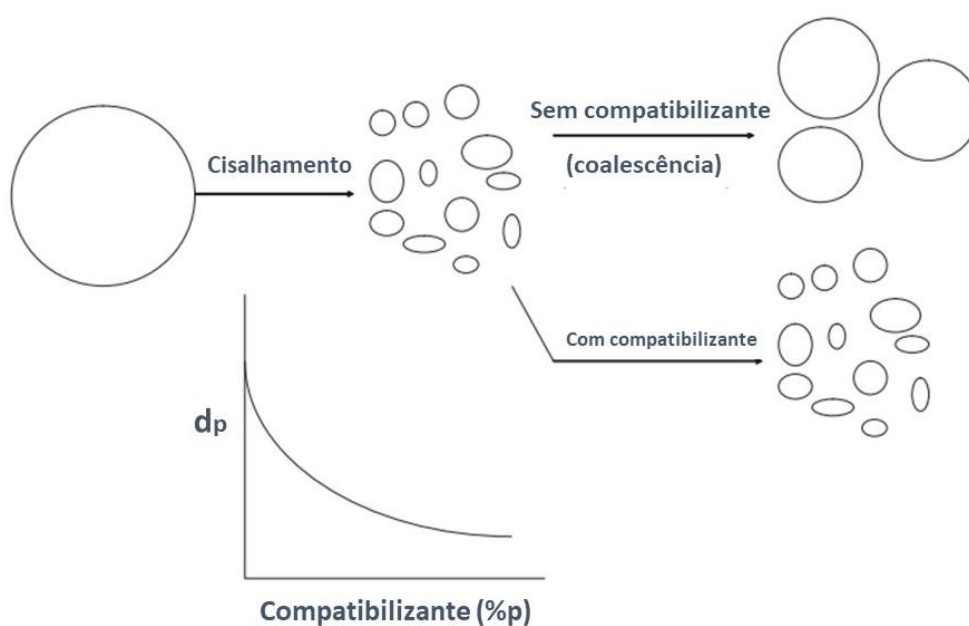


Figura 6 - Esquema geral do efeito dos métodos de compatibilização no tamanho da partícula.
(Adaptado) [12]

Os métodos de compatibilização podem ser divididos em compatibilização por adição e compatibilização reativa. O primeiro se dá pela adição de uma pequena quantidade de um terceiro componente que é miscível com ambas as fases ou de uma pequena quantidade de copolímero com uma parte miscível em uma fase e outra parte miscível na outra fase. O segundo método utiliza estratégias como reações trans, formação reativa de enxerto, bloco ou copolímero, formação de estruturas ionicamente ligadas ou mistura mecanoquímica que pode levar à quebra e recombinação das cadeias, gerando copolímeros. [25], [26]

Na compatibilização por adição, há uma tendência do copolímero adicionado não se concentrar apenas na interface. Quando um copolímero é adicionado à mistura como fase separada, é necessário que este migre para a interface para promover a estabilização da morfologia e a adesão entre as fases. No entanto, pode ocorrer a formação preferencial de micelas como uma terceira fase separada, ao invés de ocorrer a migração do copolímero para a interface, não promovendo, portanto, a compatibilização. A formação de micelas é uma das desvantagens do método de adição. Isso reduz a eficiência do compatibilizante, aumenta a viscosidade da blenda e pode diminuir o desempenho mecânico. [25], [26]

Por outro lado, uma das vantagens do processo de compatibilização reativa é que o copolímero é formado automaticamente na interface entre os dois polímeros imiscíveis. Durante o processamento reativo, geralmente são formados copolímeros em bloco ou enxertados, a partir de reação química com a formação de ligações covalentes ou, menos frequentemente, ligações iônicas. Para isso, são necessários boa mistura dispersiva e distributiva, presença de uma funcionalidade reativa capaz de reagir através da interface e velocidade de reação tal que possibilite a produção de quantidade suficiente de copolímero, dentro do tempo de residência, durante o processamento. Além disso, as estruturas químicas formadas devem ser estáveis para obtenção de uma morfologia estável. [25], [26]

Um dos métodos de compatibilização reativa mais utilizados é o método de compatibilização por adição de polímeros funcionais no sistema imiscível. Em geral, um polímero quimicamente idêntico a um dos componentes da mistura é modificado para conter unidades funcionais ou reativas, que possuem algum tipo de interação com o segundo componente da blenda. Essa interação normalmente acontece através de reações

químicas, mas outros tipos de interações, como por exemplo, interações iônicas, podem ocorrer. A modificação funcional pode ser alcançada em um reator ou através de um processo de extrusão. [12], [23]–[25], [34]

Um dos monômeros mais utilizados em reações de graftização é o anidrido maleico. Copolímeros como polietileno funcionalizado com anidrido maléico (PE-*g*-MA) e poliestireno-bloco-poli(etileno-co-butileno)-bloco-poliestireno graftizado com anidrido maléico (SEBS-*g*-MA), são exemplos de polímeros que têm sido estudados para atuar como agentes compatibilizantes de blendas poliméricas. As frações do enxerto são baixas, em torno de 2% a 5% em massa de anidrido maleico. [12], [23]–[25], [34]

Este método é comumente utilizado para promover a compatibilidade entre blendas de poliamidas e poliolefinas. Os grupos carboxílicos presentes no polímero funcionalizado formam ligações químicas com os grupos amino terminais da poliamida. A Figura 7 ilustra a reação de formação do copolímero *in situ*. O copolímero formado pode atuar como um compatibilizante na interface da blenda, com a ocorrência da reação em uma extrusora durante a mistura. [12], [23]–[25], [34]

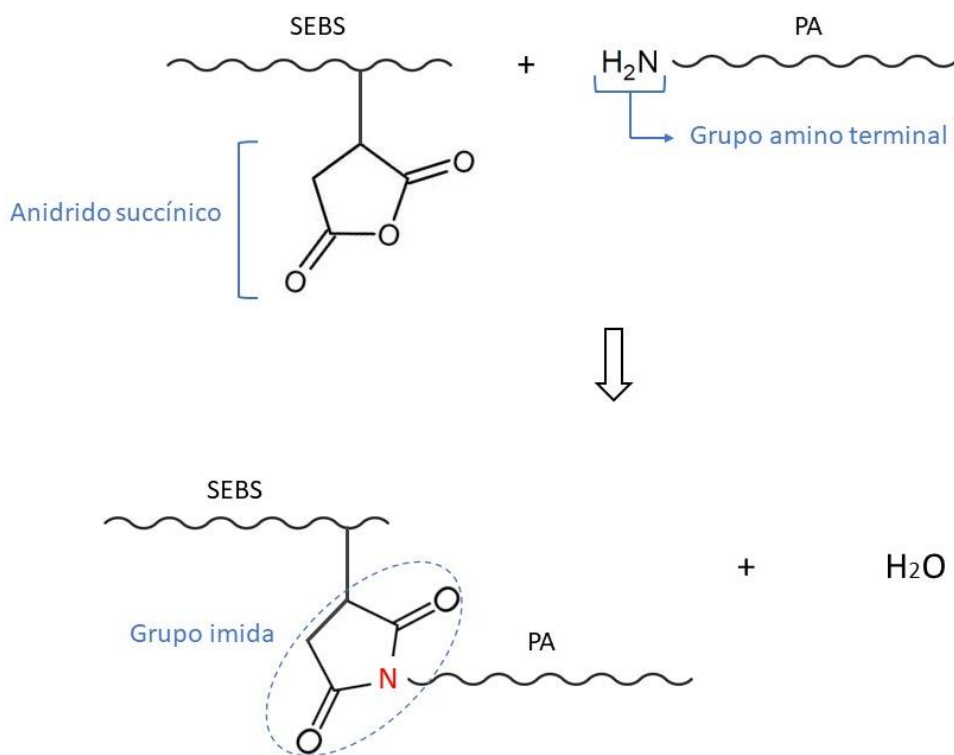


Figura 7 - Esquema da reação de formação do copolímero *in situ*.

O tamanho da gota de uma fase dispersa sob fluxo de cisalhamento em uma blenda é uma função da razão de viscosidade e da tensão interfacial, como mostra a equação 19:

$$\frac{G\eta_m d}{\gamma_{12}} = \psi_p \quad (19)$$

onde G é a taxa de cisalhamento, η_m é a viscosidade da fase matriz, d é o tamanho da gota da fase dispersa, γ_{12} é a tensão interfacial e ψ_p é uma função universal de p . A razão de viscosidade (p) é dada por:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (20)$$

onde η_m é a viscosidade da fase matriz e η_d viscosidade da fase dispersa.

A equação 19 mostra que o tamanho da partícula (d) é uma função direta da tensão interfacial (γ_{12}). Além disso, o tamanho de partícula é mínimo quando $p = 1$. Com base nisso, para melhorar a dispersão, é necessário diminuir a tensão interfacial e manter as viscosidades de ambas as fases semelhantes. Como o agente compatibilizante atua reduzindo a tensão interfacial, consequentemente contribui para a redução do tamanho de partículas da fase dispersa. [24], [26]

2.5.Cristalização de blendas poliméricas imiscíveis

As propriedades de blendas imiscíveis dependem da composição e das características morfológicas, que por sua vez são afetadas pelas condições de cristalização. Uma blenda imiscível cristalizável pode ser um sistema constituído por fase dispersa e fase matriz ambas de polímeros semicristalinos ou pode ser um sistema formado por uma fase semicristalina, sendo esta a fase dispersa ou a fase matriz. Por serem polímeros imiscíveis, a cristalização de cada fase ocorre em domínios separados e com diferentes condições cinéticas. No entanto, a presença da outra fase polimérica, seja esta cristalina ou amorfa, pode levar a variações significativas nos fenômenos de nucleação primária e crescimento de cristais. [24], [36]

Durante o processo de fusão, as duas fases poliméricas imiscíveis estão separadas. Devido a isso, geralmente o comportamento de cristalização de blendas imiscíveis com duas fases semicristalinas possui semelhanças com o comportamento de

cristalização de um sistema com uma fase cristalina e outra amorfa. Normalmente, as duas fases cristalizam separadamente em temperaturas aproximadas às temperaturas de cristalização observadas para os polímeros puros. No entanto, ainda assim podem ocorrer mudanças no processo de cristalização tanto da fase matriz quanto da fase dispersa. [36]

Os valores de temperatura de cristalização podem ser um pouco deslocados devido à migração de heterogeneidades de uma fase para a outra fase, caso a energia livre interfacial da impureza dentro de sua fase fundida for maior do que a energia livre interfacial dentro da segunda fase, ou devido à atividade nucleante de uma fase cristalina na interface com a segunda fase. No entanto, mudanças na densidade de nucleação de ambas as fases serão observadas com a mudança no tamanho do esferulito de cada componente da blenda em relação ao homopolímero puro. Isso pode ter consequências importantes para as propriedades mecânicas finais da blenda. Quando a temperatura de cristalização da fase matriz é mais baixa que a temperatura de cristalização da fase dispersa, ou seja, a cristalização da matriz ocorre na presença de uma fase dispersa cristalizada, o comportamento de cristalização da matriz pode ser alterado, como o grau de cristalinidade e a taxa de cristalização. [36]

A adição de agente compatibilizante na blenda imiscível também promove alterações no processo de cristalização. A adição do compatibilizante diminui a tensão interfacial, o que reduz o processo de coalescência. Assim, há um aumento da área interfacial, e, conseqüentemente, da taxa de nucleação. Em contrapartida, o agente compatibilizante também aumenta a espessura da interface e dificulta a difusão do agente nucleante para a fase cristalizável. [36]

Quando o compatibilizante pode interagir com um ou dois dos componentes da blenda, a influência deste na cristalização de ambas as fases é mais complexo. Diversos fatores devem ser levados em conta, tais como, o efeito nucleante da matriz na fase dispersa ou da fase dispersa na matriz, o tamanho da fase dispersa em relação à densidade de nucleação dessa fase, o efeito nucleante do próprio compatibilizante, interações do agente compatibilizante com uma ou ambas as fases que podem impedir a cristalização, entre outros. [36]

A cristalização da fase dispersa em blendas imiscíveis é afetada pela presença de compatibilizante, pois a redução da tensão interfacial leva à diminuição do tamanho das gotículas dispersas. Alguns fenômenos podem ser induzidos por essa redução no tamanho da fase dispersa, como a cristalização simultânea dos componentes da blenda e a cristalização fracionada da fase dispersa cristalizável. Quando a dispersão da segunda

fase é muito fina, falta heterogeneidades capazes de iniciar a cristalização das gotículas na temperatura de cristalização característica do polímero puro, necessitando de um superresfriamento maior para nucleação. [36]

Assim, ao resfriar o fundido, a fase dispersa fundida pode cristalizar na mesma temperatura de cristalização da matriz ou em uma temperatura um pouco mais alta, entre a dos componentes puros, atuando como agente nucleante da matriz. Além do tamanho da fase dispersa, a densidade numérica das gotículas também influencia a cristalização fracionada. Quando a densidade numérica das gotículas dispersas é maior que a densidade das heterogeneidades que atuam como agentes de nucleação durante a cristalização do polímero puro, pode ocorrer a cristalização da fase dispersa em várias etapas. [36]

3. REVISÃO DA LITERATURA

Melhorias nas propriedades mecânicas das blendas dependem do aumento da área de interface, como também devem estar relacionadas a outros fatores, tais como distribuição regular da fase dispersa e propriedades intrínsecas dos componentes. Trabalhos encontrados na literatura avaliaram polímeros funcionalizados como agentes compatibilizantes reativos para blendas poliméricas, analisando morfologia e propriedades mecânicas. A utilização do copolímero SEBS-*g*-MA como agente compatibilizante tem sido avaliada em blendas com poliolefinas, devido às semelhanças estruturais existentes. A estrutura química do PP e PE é semelhante à do bloco intermediário de etileno-butileno do SEBS, levando a um possível emaranhamento físico entre eles.

WILKINSOM *et al.* [37] estudaram a morfologia de blendas de PP/PA6 com adição de SEBS e SEBS-*g*-MA. Foram preparadas cinco composições, sendo o percentual em massa do PP fixado em 70%, o percentual em massa de PA6 fixado em 15% e o percentual em massa da mistura de SEBS + SEBS-*g*-MA fixado em 15%. O processamento das blendas foi feito em uma extrusora dupla rosca corrotante ventilada Betol BTS30, com velocidade da rosca de 70 rpm e temperatura do funil e da matriz de 240 °C e 230 °C, respectivamente. Para análise via Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), as amostras foram tingidas com RuO₄, o qual revela preferencialmente os blocos PS do SEBS. A partir de micrografias TEM, os autores observaram que a blenda contendo apenas SEBS (15% em massa) exibiu uma morfologia com gotas de PA6 e pequenas partículas de SEBS dentro da matriz de PP. Ao adicionar o SEBS-*g*-MA na mistura com o SEBS, foram observadas mudanças na morfologia, exibindo redução do tamanho das gotas de PA6 e uma tendência ao encapsulamento da PA6 pela fase borracha, conforme o teor de SEBS-*g*-MA aumentava na mistura. Nas blendas contendo apenas SEBS, o valor de resistência ao impacto foi o dobro da resistência ao impacto do PP puro, mas com baixa deformação na ruptura, enquanto o módulo de elasticidade ficou próximo ao valor do PP puro. Para as blendas com proporções crescentes de SEBS-*g*-MA, houve a tendência de redução no módulo de elasticidade e na tensão de escoamento, mas com o aumento na deformação na ruptura e na resistência ao impacto.

Blendas de PP/PA6/SEBS-*g*-MA também foram objeto de pesquisa para KIM *et al.* [38]. As blendas PP/PA6 foram preparadas via processamento reativo à 240 °C na presença de várias frações em volume de SEBS-*g*-MA. Para análise de morfologia via TEM, as blendas foram tingidas com RuO₄. As micrografias via TEM exibiram uma estrutura típica de um *core-shell*, apresentando uma região de contorno escura referente à fase borracha ao redor das gotas de PA6. Na micrografia TEM das blendas com 2,5% em volume de SEBS-*g*-MA, observou-se uma pequena concentração de borracha dispersa na matriz de PP. À medida que a concentração de SEBS-*g*-MA na matriz aumentava, as gotas de PA6 envolvidas por uma casca de borracha tornaram-se menores e parcialmente aglomeradas na matriz. Segundo os autores, o acúmulo de borracha na superfície das gotas de PA6 é resultado do acoplamento do SEBS-*g*-MA à superfície da PA6, devido à formação do grupamento imida, e dos gradientes de tensão superficial entre PP/SEBS-*g*-MA/PA6. O SEBS-*g*-MA atuou como agente dispersante, promovendo a dispersão da PA6 na matriz de PP, entretanto com o aumento da fração volumétrica de SEBS-*g*-MA para 20%, as gotas de PA6 tornaram-se menores e, em parte, agregaram-se e formaram aglomerados na matriz.

ZHU *et al.* [42] ao avaliar o copolímero SEBS-*g*-MA como agente compatibilizante da blenda LDPE/PS, observou que sem a presença do SEBS-*g*-MA as partículas de PS não foram dispersas uniformemente na fase de LDPE, apresentando uma separação de fases devido à baixa compatibilidade e à interação fraca entre a fase de LDPE e PS. Além disso, as partículas de PS dispersas tendiam a coalescer, com o diâmetro da fase dispersa de cerca de 5 µm. As blendas de LDPE/PS (70/30) foram preparadas utilizando um misturador HAAKE PolyLab-OS. A temperatura da mistura, a velocidade de rotação da rosca e o tempo de mistura foram 180 °C, 60 rpm e 12 min, respectivamente. Ao adicionar o agente compatibilizante na blenda, com o teor variando em 1%, 3%, 5%, 7% e 9%, foi observada a redução do diâmetro das partículas da fase dispersa, com a formação de uma estrutura homogênea quando 7% SEBS-*g*-MA foi adicionado. O tamanho médio das partículas da fase dispersa diminuiu para cerca de 1 µm. Esse comportamento foi atribuído à introdução de grupos polares de anidrido maleico os quais reduziram a tensão interfacial entre as duas fases e evitaram a coalescência, resultando em uma morfologia com a fase PS uniformemente distribuída na fase contínua de PE. A morfologia obtida com a introdução do SEBS-*g*-MA levou ao aprimoramento das propriedades mecânicas da blenda LDPE/PS, que possuía resistência à tração de 8,95 MPa, alongamento à ruptura de 13,41% e resistência ao impacto de 5,5 kJ/m². Após a

introdução do SEBS-*g*-MA, a resistência à tração, o alongamento à ruptura e a resistência ao impacto aumentaram. Com o teor de SEBS-*g*-MA acima de 3%, a resistência à tração apresentou uma redução, enquanto o alongamento na ruptura aumentou lentamente. Nesse caso, o copolímero em excesso atuou como agente endurecedor, reduzindo assim a resistência à tração da blenda. A resistência à tração, o alongamento à ruptura e a resistência ao impacto da blenda LDPE/PS/SEBS-*g*-MA (70/30/7% em massa) foram 14,03 MPa, 47,68% e 26,88 kJ/m², respectivamente.

Um estudo feito por EL-WAKIL *et al.* [20] utilizou LDPE-*g*-MA como compatibilizante para a blenda LDPE/PA6, com teores de 2, 4, 6, 8 e 10 phr (partes por 100 partes de borracha) desse compatibilizante. As misturas foram preparadas em um misturador Brabender Plasti-Corder com temperatura de 230 °C e velocidade do rotor de 80 rpm por 3 minutos. A incorporação de 8 phr de LDPE-*g*-MA melhorou a adesão interfacial entre LDPE e PA6 devido às ligações de hidrogênio entre LDPE-*g*-MA e PA6 que se formaram durante a mistura. Essas ligações geram uma adesão interfacial mais forte e a diminuição da tensão interfacial entre os componentes da mistura. A dispersão e o tamanho das partículas da fase dispersa dentro da matriz de LDPE também foram melhorados com o aumento do teor de LDPE-*g*-MA até 8 phr. A resistência à tração, o módulo de elasticidade, a resistência à flexão e o módulo de flexão nas blendas com 8 phr de LDPE-*g*-MA teve um aumento de cerca de 45,8%, 42,1%, 21,2% e 12,9% respectivamente, em relação ao valor determinado para a blenda LDPE/PA6 pura. A melhoria da resistência ao impacto é de cerca de 528,2% do valor determinado para a mistura pura. Com o aumento do teor de LDPE-*g*-MA para 10 phr, há a formação de grandes aglomerados da fase PA6. Quando o grau de aglomeração aumenta, as interações entre o compatibilizante e a fase dispersa tornam-se mais fracas e, conseqüentemente, os valores das propriedades mecânicas diminuem. Os autores concluíram que o teor ideal de LDPE-*g*-MA nessa mistura é de 8 phr para alcançar melhores propriedades mecânicas.

Outros estudos também mostraram que a utilização de PE funcionalizado como agente compatibilizante favoreceu a adesão na interface PE/PA e, conseqüentemente, melhorou a distribuição da fase dispersa, implicando no aumento das propriedades mecânicas. Blendas de HDPE/PA (75/25) foram compatibilizadas com 2% e 3% de HDPE-*alt*-MAH, em um estudo feito por SILVA *et al.* [39]. As blendas foram preparadas utilizando uma mini extrusora DSM Xplore 5,5cc, com temperaturas de entrada, homogeneização e saída de, respectivamente, 200 °C, 230 °C e 250 °C. A rotação utilizada para a mistura foi de 160 rpm. Após a extrusão, os corpos de prova foram

injetados usando um mini injetor DSM Xplore 5,5cc, com o bico injetor a 250 °C e o molde a 80 °C. Foi observado que a adição de 2% em peso de compatibilizante é suficiente para produzir blendas com propriedades mecânicas otimizadas. Com esse teor de agente compatibilizante, houve um aumento no módulo de elasticidade em comparação à blenda não compatibilizada. A partir da análise morfológica, foi observado que o diâmetro das partículas da fase PA12 dispersas na blenda com 3% de agente compatibilizante apresentou um pequeno aumento quando comparado ao diâmetro encontrado com o teor de 2% de HDPE-*alt*-MAH na blenda, o que contribuiu para a diminuição das propriedades mecânicas.

CZARNECKA-KOMOROWSKA *et al.* [40] estudaram blendas de HDPE/PA (80/20) reciclados e compatibilizadas com 1% e 3% de PE-*g*-MAH. A mistura dos componentes foi realizada utilizando uma extrusora dupla rosca co-rotante EH-16.2D operando a 100 rpm, com a temperatura variando entre 235 °C e 250 °C ao longo do barril e 240 °C no molde. Amostras em forma de haltere para testes de tração foram moldadas por injeção usando uma injetora Eco-e-mac 50 com temperatura de 230 °C –250 °C ao longo do barril, temperatura do molde de 25 °C e tempo de resfriamento de 35s. Na blenda contendo 3% em massa do agente compatibilizante, o módulo de elasticidade e a resistência à tração aumentaram em comparação com o PE reciclado. Além disso, o alongamento na ruptura das blendas compatibilizadas aumentou de 48% para 186%, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 300%. Esses resultados foram confirmados com o estudo morfológico que mostrou que o PE-*g*-MAH melhorou a morfologia da mistura em comparação com a blenda não compatibilizada, resultando na redução do tamanho dos domínios da fase PA. O MEV indicou que a adição de uma pequena quantidade (1% em massa) de compatibilizante PE-*g*-MAH à blenda de HDPE/PA reciclados aumenta as interações interfaciais das fases, garantindo assim homogeneidade da fase dispersa. A melhoria nas propriedades mecânicas da blenda, com rigidez e resistência aprimoradas em relação ao PE puro, também foi relacionada ao aumento da fase cristalina.

Blendas de PP/PA12 foram investigadas por KISILTAS *et al.* [41], utilizando PP-*g*-MA como agente compatibilizante. As blendas foram preparadas utilizando uma extrusora mono-rosca com velocidade de rotação da rosca de 40 rpm. As temperaturas ao longo do barril variaram entre 165 °C e 190 °C, e a temperatura da matriz fixada em 200 °C. A moldagem por injeção foi realizada em uma injetora Boy Machines, modelo 80M, com uma velocidade de rotação da rosca de 60 rpm. As temperaturas ao longo do barril

variaram entre 180 °C e 200 °C. As blendas compatibilizadas com PP-*g*-MA ($M_w = 95000$ g/mol) apresentaram propriedades mecânicas aprimoradas em relação à blenda não compatibilizada, apenas com redução na resistência ao impacto. Essa melhoria nas propriedades mecânicas está intimamente relacionada à morfologia desenvolvida a partir da compatibilização. Devido à alta tensão interfacial, a blenda PP/PA12 exibiu morfologia bifásica com fase dispersa em forma de gotículas. Quando o PP-*g*-MA foi adicionado à blenda, devido a uma diminuição na tensão interfacial e inibição da coalescência, que é atribuída ao aumento das reações químicas interfaciais, a morfologia mudou e a PA 12 foi incorporada com dispersão de fase muito fina na matriz de PP. A incorporação de PP-*g*-MA aumentou a adesão e melhorou a homogeneidade da mistura PP/PA12.

Um estudo feito por HASANPOUR *et al.* [43] utilizou EPDM-*g*-MA como compatibilizante da blenda PP/PA6 (80/20). As blendas foram preparadas utilizando um misturador da marca Brabender W50EHT, operando com velocidade do rotor de 60 rpm e uma temperatura inicial de 230 °C por 10 minutos. As amostras preparadas foram moldadas por compressão a 230 °C por 5 minutos e depois resfriadas a 50 °C para obtenção dos corpos de prova para ensaio de tração e impacto Izod. Foi verificado que a adição de 1,5% e 3,5% de EPDM-*g*-MA diminuiu ligeiramente os tamanhos médios de partículas da fase PA6, devido ao seu efeito compatibilizador. Sabe-se que os grupos de anidrido maleico na fase borracha reagem quimicamente com grupos terminais da amida das cadeias de PA6, levando à formação *in-situ* do copolímero EPDM-*g*-PA6 que se localiza na interface entre a matriz PA6 e PP. Observou-se também uma mudança na morfologia de fase para concentração de EPDM-*g*-MA igual ou superior a 5%. Uma grande diminuição no tamanho dos domínios PA6, juntamente com sinais de grande melhoria na adesão interfacial entre esses domínios e a matriz PP, foi obtida para a mistura contendo 5% de EPDM-*g*-MA. Isso ocorreu devido ao encapsulamento perfeito da fase PA6 com a fase borracha nesta composição. Com relação às propriedades mecânicas, ao aumentar o teor de EPDM-*g*-MA na mistura, o módulo de elasticidade foi reduzindo. A presença da fase borracha com módulo de elasticidade muito baixo, reduziu a resistência à tração da blenda. Os dados mostraram que a redução do módulo de elasticidade tornou-se mais acentuada para as misturas que continham mais de 3,5% de EPDM-*g*-MA.

As propriedades de blendas imiscíveis dependem da composição e das características morfológicas, como observado nos trabalhos relatados anteriormente, que

por sua vez são afetadas pelas condições de cristalização. A presença de uma segunda fase e de agentes compatibilizantes na blenda imiscível também promove alterações no processo de cristalização. FILIPPI *et al.* [16] estudaram as propriedades térmicas de blendas de LDPE/PA6 compatibilizadas com SEBS-*g*-MA contendo diferentes percentuais de anidrido maleico funcionalizado. As blendas foram preparadas em um misturador estático Brabender Plasticorder pré-aquecido a 235 °C. Os componentes foram misturados sob nitrogênio por cerca de 6 minutos. A velocidade do rotor foi mantida por cerca de 1 min em 30 rpm e depois aumentada para 60 rpm. A concentração de SEBS-*g*-MA variou na faixa de 0,5 phr a 8,0 phr, embora a de 2,0 phr tenha sido empregada ao longo do trabalho. Através dos resultados obtidos via Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), não foram observadas alterações nos eventos de fusão e de cristalização da fase de LDPE na presença de PA6, assim como não houve alterações quando o SEBS-*g*-MA foi adicionado à blenda. O comportamento térmico da PA6 também não foi afetado pela presença do LDPE. No entanto, a adição de 2 phr de SEBS-*g*-MA na blenda causou redução da área do pico de cristalização da fase PA6 ou seu desaparecimento completo nas curvas de resfriamento, embora não tenha afetado o comportamento de fusão desta fase. Com o aumento do teor de anidrido maleico no copolímero, observou-se a tendência de ocorrer o fenômeno de cristalização fracionada da fase PA6. Os autores relataram a possibilidade do pico de cristalização da fase PA6 ser mascarado pelo pico de cristalização do LDPE.

Outro estudo feito por FILLIPI *et al.* [17] investigou blendas de LDPE/PA6 compatibilizadas com um copolímero de estireno-*b*-etileno-*co*-propileno funcionalizado com anidrido maleico (SEP-*g*-MA). O teor do copolímero na blenda variou de 1 phr a 5 phr. As blendas também foram preparadas em um misturador estático Brabender Plasticorder e os componentes foram misturados sob nitrogênio por cerca de 6 min a 235 °C. A velocidade do rotor foi mantida cerca de 1 min a 30 rpm e depois aumentada para 60 rpm. Através de análises de DSC observou-se que o comportamento de fusão e cristalização do LDPE não foi afetado pela presença do SEP-*g*-MA. Já a cristalização da PA6 apresentou mudanças na presença do copolímero, mostrando um comportamento semelhante a uma cristalização fracionada.

Dando continuidade aos estudos com blendas de LDPE/PA6, FILLIPI *et al.* [18] produziram blendas de LDPE/PA6 compatibilizadas com copolímeros de etileno/ácido acrílico (EAA), variando o conteúdo de ácido acrílico. Termogramas de cristalização obtidos via DSC mostraram que a blenda contendo 6,2% de ácido acrílico apresentou um

retardo na temperatura de cristalização da PA6, enquanto para a blenda contendo 11% de ácido acrílico, observou-se uma redução da altura do pico de cristalização e um maior atraso do início de cristalização, o que sugere o aparecimento de uma cristalização fracionada da PA6. Nesse estudo, as blends foram preparadas utilizando um misturador de batelada Brabender Plasticorder, em uma temperatura de 235 °C e rotação de 60 rpm durante 4 minutos. Antes da mistura, o PE e os copolímeros EAA foram secos sob vácuo por 12 h a 70 °C e a poliamida foi seca sob vácuo por 12 h a 120 °C.

ARARAT *et al.* [19] estudaram blends de LDPE/PA6 compatibilizadas com um poliéster de poliol hiper ramificado maleinizado (LDPE-*g*-MHBP). Para a obtenção das blends, o LDPE e a PA6 foram secos em estufa a 80 °C por 24 h. A composição da blenda foi LDPE/PA6 50/50 em massa, variando a quantidade de LDPE-*g*-MHBP (5%, 10%, 15% e 20% em massa). Os componentes foram misturados em um misturador de tambor por 15 minutos, à temperatura ambiente. Posteriormente, os materiais foram levados para uma extrusora monorosca, com a temperatura ao longo do barril variando entre 190 °C e 230 °C. As blends foram obtidas usando uma taxa de mistura de 50 rpm. Os resultados de DSC mostraram que nas blends contendo 5%, 10% e 15% em massa de LDPE-*g*-MHBP, a temperatura de fusão do LDPE aumentou em relação à da blenda sem compatibilizante. Os autores atribuíram esse resultado ao aumento do empacotamento estrutural do LDPE nas blends obtidas com LDPE-*g*-MHBP. No entanto, na blenda com 20% em massa de LDPE-*g*-MHBP, a temperatura de fusão do LDPE foi semelhante à do LDPE na blenda sem compatibilizante. Este comportamento foi associado à maior quantidade de macromoléculas ramificadas com o aumento do teor do LDPE-*g*-MHBP. Em relação ao comportamento de fusão da fase dispersa PA6, a temperatura de fusão da PA6 nas blends sem compatibilizante e com compatibilizante foi menor que a do PA6 puro. Isso indica que a presença do LDPE reduziu o empacotamento estrutural da PA6, resultando em uma temperatura de fusão semelhante ao relatado para PA, cujo arranjo cristalino é α (T_m : 221 °C). A entalpia de fusão relacionada ao LDPE, na blenda sem compatibilizante, foi menor que a do LDPE puro. Os autores atribuíram esse efeito à presença da PA6 que reduziu a cristalinidade do LDPE. Com adição do LDPE-*g*-MHBP, a entalpia de fusão do LDPE aumentou, sendo este resultado relacionado ao aumento da cristalinidade do LDPE em consequência da presença do LDPE-*g*-MHBP, uma vez que esse material possui uma alta entalpia de fusão. Isso significa que provavelmente existe algum grau de interação entre o LDPE e o LDPE-*g*-MHBP. Em relação à fase PA6, a entalpia de fusão dessa fase pura foi maior que a da

blenda sem compatibilizante, o que indica que a presença do LDPE reduziu a cristalinidade da PA6, e, portanto, não atuou como agente nucleante para a PA6. A presença do LDPE-*g*-MHBP nas blendas levou à redução da entalpia de fusão da fase PA6. Os autores atribuíram esse resultado à redução na cristalinidade da PA6 devido às interações entre a PA6 e o LDPE-*g*-MHBP, que ocorreram por pontes de hidrogênio, e possivelmente diminuíram as dimensões das partículas da fase dispersa. Com esse resultado eles confirmaram a interação entre PA6 e LDPE-*g*-MHBP. Em relação ao comportamento de cristalização, as temperaturas de cristalização associadas ao LDPE e PA na blenda sem compatibilizante foram superiores às do LDPE e PA puros. Este resultado foi interpretado como um aumento na taxa de cristalização. Já as temperaturas de cristalização nas blendas compatibilizadas com LDPE-*g*-MHBP foram menores que as da blenda não compatibilizada. A redução da temperatura de cristalização da PA6 foi atribuída à inibição da cristalização associada à mobilidade de cadeias reduzida devido à interação entre o agente compatibilizante e a PA6.

Como observado nos estudos referidos anteriormente, a inclusão de polímeros funcionalizados com anidrido maleico como agentes de compatibilização em misturas que contenham poliamida como uma das fases tem se revelado um método eficaz, resultando em melhorias nas propriedades mecânicas de tração e impacto. A compatibilização nesses casos se dá devido a interação química que ocorre entre os grupos carbonila do anidro maleico e os grupos amino terminais da poliamida. Alguns estudos trazem evidências, através de análises de FTIR, da ocorrência de reações químicas entre esses grupamentos químicos formando um copolímero *in situ* que atua como compatibilizante da blenda.

ESSABIR *et al.* [44] estudaram a compatibilização de uma blenda de PA6 e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) utilizando o SEBS-*g*-MA. As blendas foram primeiramente preparadas por extrusão dupla-rosca e diferentes corpos de prova foram preparados por moldagem por injeção. Os espectros de SEBS-*g*-MA mostraram as bandas de absorção características em 2934 cm⁻¹, 2860 cm⁻¹, 1712 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ e 1020 cm⁻¹ correspondentes ao estiramento C – H assimétrico, C – H simétrico, vibração de alongamento da C = O e vibração de alongamento simétrico dos grupos éster C – O – C no anel de anidrido maleico, respectivamente. Além disso, o espectro do SEBS-*g*-MA mostrou duas bandas características em 1712 cm⁻¹, que são atribuídas à vibração simétrica e assimétrica do anel de anidrido saturado. No espectro de FTIR da mistura PA6/SEBS-*g*-MA, em uma proporção de 84% em massa de PA e 16% em massa de SEBS-*g*-MA,

observou-se que a vibração de estiramento de C – O – C diminui fortemente quando SEBS-*g*-MA é adicionado à PA6. A presença do grupo amida foi confirmada pela vibração de estiramento C – N e C – C na região de 1345 cm⁻¹ a 1235 cm⁻¹. A presença de bandas de amida e a diminuição da banda C – O – C do anidrido maleico indicam que ocorreu a reação de entre a PA6 e o SEBS-*g*-MA. Durante a mistura por fusão, os grupos anidrido maleico do SEBS-*g*-MA reagem com os grupos terminais amina da PA6, levando à formação do copolímero SEBS-*g*-PA6 na interface.

SAENGTHAVEEP *et al.* [45] estudaram a compatibilização reativa de uma blenda de PA12 e borracha natural (NR), utilizando o copolímero poliestireno/borracha natural maleinizada com anidrido maleico (PS-*g*-MNR), produzido pelos autores. Através dos espectros de FTIR obtidos das blendas com adição de 3 phr, 5 phr, 7 phr e 10 phr do PS-*g*-MNR, observou-se o aparecimento da banda de absorção em 1725 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O do ácido carboxílico produzido a partir da reação de imidização. Além disso, uma banda de absorção foi encontrada em 1223 cm⁻¹, referente ao estiramento C-N da amida terciária cíclica nos grupos succinimida. Estes resultados sugeriram que a compatibilização reativa da PA12 e NR utilizando PS/MNR como agente compatibilizante foi obtida com sucesso.

ZHANG *et al.* [46] estudaram blendas de Poli(butileno succinato-butileno tereftalato) (PBST) e ácido polilático (PLA) e utilizaram o estireno-anidrido maleico (PSMA) como compatibilizante. Utilizando a técnica de FTIR, foram obtidos os espectros de absorção do PSMA e da blenda contendo 3% de PSMA. As bandas de absorção atribuídas à vibração de estiramento C=O pertencente ao grupo anidrido maleico em 1856 cm⁻¹ e em 1778 cm⁻¹ e a banda de absorção em 1225 cm⁻¹ atribuída à vibração de estiramento de C–O–C tiveram a intensidade reduzida e quase desapareceram em relação a essas bandas encontradas no espectro de absorção do PSMA, indicando que o grupo anidrido participou de uma reação. Além disso, em comparação com o espectro do PSMA, uma nova banda de absorção surgiu em 1716 cm⁻¹, atribuída à vibração de estiramento C=O do éster formado.

Através dos estudos descritos nessa revisão da literatura e da avaliação dos resultados, espera-se neste trabalho alcançar boas propriedades mecânicas de tração e impacto da blenda BioHDPE/PA6.10 a partir da compatibilização reativa utilizando SEBS-*g*-MA e PE-*g*-MA. Espera-se que a reação entre grupos anidrido maleico e amino terminais da poliamida ocorra, formando um copolímero *in situ* na interface que vai atuar com compatibilizante da blenda. Como resultado da compatibilização, espera-se obter o

refinamento da morfologia e boa dispersão da fase dispersa na matriz, o que leva a propriedades mecânicas superiores em relação à blenda não compatibilizada. Com base nos resultados da literatura, a compatibilização utilizando SEBS-*g*-MA e o PE-*g*-MA resulta em propriedades mecânicas diferentes, sendo as propriedades de impacto favorecidas pela presença do SEBS-*g*-MA e as propriedades de tração favorecidas pela presença do PE-*g*-MA. A partir dessa avaliação, neste trabalho uma blenda contendo os dois compatibilizantes foi preparada para determinar o efeito conjunto desses polímeros na compatibilização da blenda. Espera-se obter um equilíbrio entre propriedades mecânicas de tração e impacto quando esses dois polímeros são adicionados ao mesmo tempo na blenda.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Para o desenvolvimento das blendas foi utilizada a PA6.10, produzida pela EVONIK Industries AG, nome comercial VESTAMID Terra HS18, com densidade de 1,07 g/cm³. O Bio-HDPE foi fornecido pela Braskem sob o código SHC7260, com índice de fluidez de 7,2 g/10min e densidade de 0,959 g/cm³. Os polímeros utilizados como agentes compatibilizantes para a blenda foram polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico (PE-*g*-MA), nome comercial OREVAC 18507, com índice de fluidez de 5 g/10min (190 °C/2,16 kg) e estireno- bloco-poli(etileno-*co*-butileno)-bloco-estireno enxertado com anidrido maleico (SEBS-*g*-MA), nome comercial Kraton FG1901, com um índice de fluidez de 14 - 28 g/10 min (230 °C/ 5,0 kg). O teor de anidrido maleico é de 1,4% - 2,0%. As informações referentes aos materiais utilizados foram obtidas das fichas técnicas fornecidas pelos fabricantes, e estão apresentadas no APÊNDICE A. A Figura 8 mostra as estruturas químicas dos polímeros utilizados nesse trabalho.

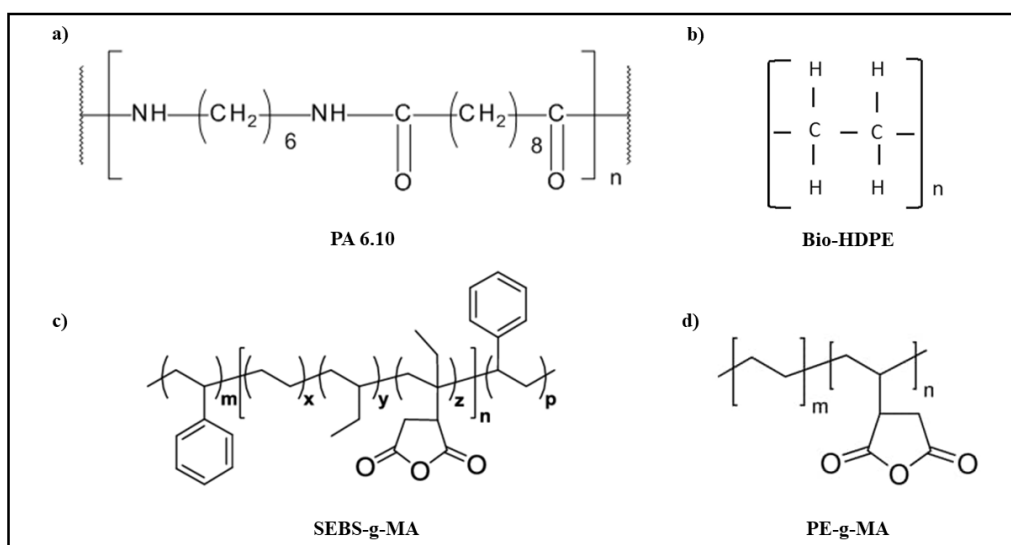


Figura 8 - Estrutura química: a) PA 6.10; b) Bio-HDPE; c) SEBS-*g*-MA; d) PE-*g*-MA.

4.2. Preparação das blendas

A Tabela 1 mostra a composição das blendas Bio-HDPE/PA6.10 e o percentual em massa de PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA adicionados. Neste trabalho, blendas com SEBS-*g*-MA serão chamadas de SBMA, e blendas com PE-*g*-MA serão chamadas de PEMA. Bio-HDPE/PA6.10 é a blenda não compatibilizada. Devido à característica higroscópica da poliamida, os pellets de PA 6.10 foram secos em estufa de ar circulante à temperatura

de 100 °C por um período de 4 horas. Após esse período, os pellets foram colocados em estufa a vácuo para dar continuidade ao processo de secagem em temperatura de 120 °C por 4 horas. Após a secagem, a produção das blendas foi realizada pelo processo de extrusão, em extrusora monorroscas, sendo o diâmetro da rosca de 30 mm e a relação comprimento da rosca/diâmetro da rosca (L/D) = 34. A extrusora utilizada é da marca Wortex, modelo WEX30, e operou com velocidade de rotação da rosca de 70 rpm. A temperatura em cada zona foi: Z1 (alimentação): 175 °C; Z2: 210 °C; Z3: 225 °C; Z4: 230 °C; Z5 (cabeçote): 220 °C.

Tabela 1 - Composição das blendas.

Composição (p%)				
Amostra	Bio-HDPE	PA6.10	PE- <i>g</i> -MA	SEBS- <i>g</i> -MA
3%PEMA	70	30	3	-
6%PEMA	70	30	6	-
3%SBMA	70	30	-	3
6%SBMA	70	30	-	6
3%PEMA + 3%SBMA	70	30	3	3

Para a confecção dos corpos de prova foi utilizado o processo de moldagem por injeção. As blendas obtidas pelo processo de extrusão foram secas em estufa de circulação de ar a 100 °C por 4 horas antes da moldagem por injeção. A máquina injetora utilizada é da marca BATTENFELD e modelo HM 45/210 e possui moldes com canais de distribuição em Z com ponto de injeção em forma de lâmina, atendendo a configuração ISO 527 – (1993). As condições de moldagem estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições de moldagem por injeção dos corpos de prova.

Temperatura (°C)	Z1 (BICO):	230	Pressão Recalque (bar):	700
	Z2 (DOSAGEM):	230	Pressão Injeção (bar):	800
	Z3 (COMPRESSÃO):	200	Vazão de injeção (cm ³ /s):	40
	Z4 (ALIMENTAÇÃO):	175	Tempo de recalque (s):	12
	Molde:	30	Tempo de resfriamento (s):	35

4.3.Caracterizações das blendas

4.3.1. Caracterização mecânica

Para o ensaio de tração uniaxial dos corpos de prova, foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca INSTRON, modelo 3367. Este teste foi realizado de acordo com a norma ISO 527-1 1993. A velocidade de teste foi de 50 mm/min, a distância entre as garras foi de 115 mm e as dimensões do corpo de prova foram de 4,0 mm de espessura e 10,2 mm de largura. Os dados extraídos do ensaio de tração foram módulo de elasticidade, tensão de escoamento e deformação na ruptura das blendas e dos polímeros puros. O teste de impacto IZOD entalhado foi realizado usando a máquina de teste de impacto IZOD para polímeros, INSTRON, modelo CEAST 9050. O martelo de teste foi de 2,7 J. Os cálculos de resistência ao impacto foram realizados de acordo com a norma ISO 180.

4.3.2. Caracterização morfológica

A superfície de fratura dos corpos de prova foi submetida à avaliação morfológica por meio de imagens obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL JCM-5700 CARRY SCOPE. Os corpos de prova foram entalhados usando o martelo de teste de impacto Izod e em seguida foi feita uma deposição de ouro via sputtering nas superfícies de fratura utilizando uma metalizadora DENTON VACUUM (Desk V) durante 160 segundos. As imagens de MEV foram obtidas a partir do detector de elétrons secundários. Foram utilizadas tensões de aceleração de 10 kV e 20 kV e uma ampliação de 5000 x. O software Image J foi utilizado para analisar o tamanho das gotas da fase dispersa.

4.3.3. Caracterização térmica

As análises térmicas foram realizadas utilizando o Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) da marca NETZSCH DSC 200 F3 Maia, para identificar as temperaturas de fusão (T_m), temperaturas de cristalização (T_c) e as entalpias (ΔH) relacionadas aos polímeros puros e as misturas. O ensaio foi conduzido usando pesos de amostra variando de 5 mg a 6 mg, selados em recipientes de alumínio. Durante o ensaio, as amostras foram submetidas a um ciclo de resfriamento e a dois ciclos de aquecimento, com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min e temperatura variando de 40 °C

a 240 °C. A análise foi realizada com atmosfera de nitrogênio como gás de purga e proteção. O grau de cristalinidade (χ_c) dos componentes Bio-HDPE e PA6.10 foi determinado utilizando a equação 1:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\varphi(1 - w_f) \times \Delta H_m^\circ} * 100 \% \quad (1)$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão medida a partir do segundo ciclo de aquecimento, ΔH_m° é a entalpia de fusão assumindo 100% de cristalinidade, sendo 293 J/g para HDPE e 254 J/g para PA6.10, φ é a fração em massa dos polímeros nas misturas ou compósitos e w_f é a fração em massa do copolímero em bloco na blenda. Os dados utilizados para o cálculo foi a média de duas medições no DSC, exceto para o cálculo do grau de cristalinidade do Bio-HDPE, onde foi utilizado os dados de apenas uma medição. [5], [39]

4.3.4. Caracterização da estrutura química

A análise química foi realizada utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro Thermo Scientific, modelo Nicolet™ iS20, utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos por sobreposição de 32 varreduras com uma resolução de 2 cm⁻¹ e uma faixa de varredura de 3950 cm⁻¹ a 455 cm⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias representativas da superfície de fratura da blenda 70Bio-HDPE/30PA6.10 são apresentadas na Figura 9. As imagens de MEV da blenda mostram uma morfologia de duas fases, consistindo na fase poliamida dispersa na forma de fibrosa na fase matriz de Bio-HDPE. A fase dispersa aparece solta na matriz de PE e tem superfície lisa, o que indica que não houve adesão entre as duas fases, devido a sua imiscibilidade. Autores como WILKINSON *et al.* [37], SILVA *et al.* [39] e CARRILLO *et al.* [27] também observaram morfologias semelhantes em blendas 70PP/30PA6, 75HDPE/25PA12 e 70PA1010/30bio-HDPE, respectivamente.

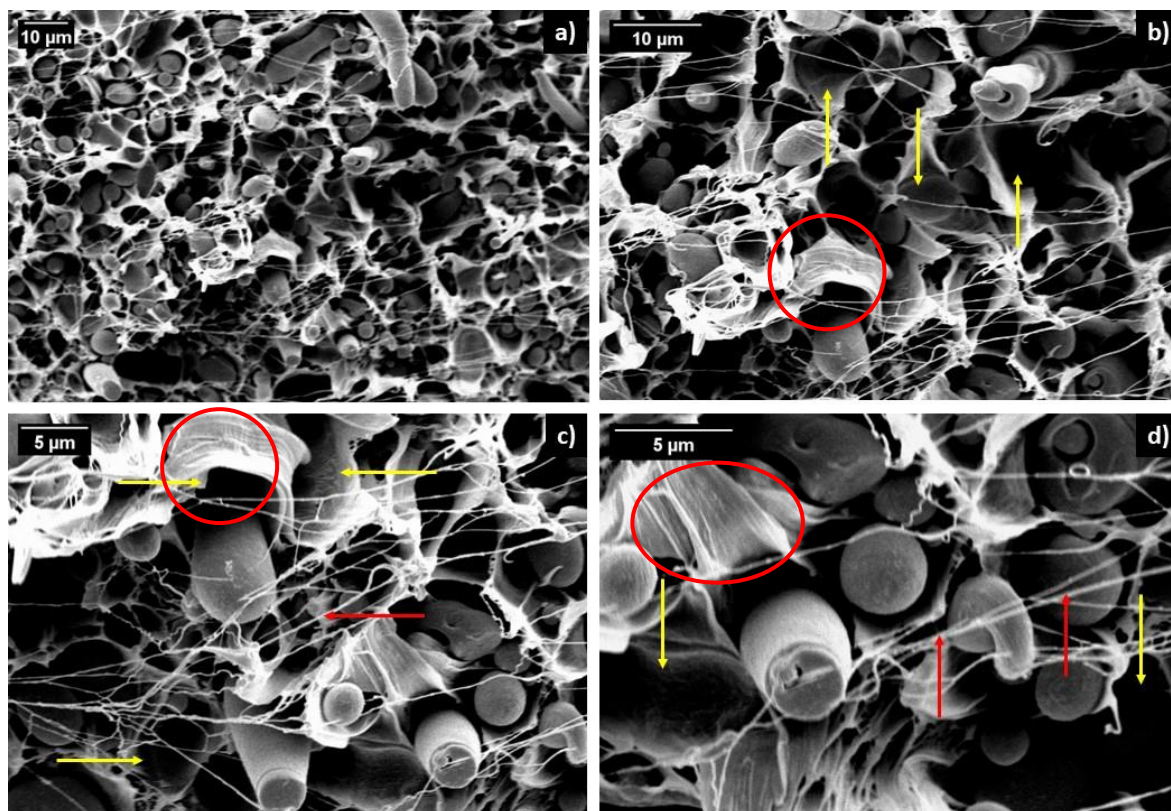


Figura 9 - Micrografias MEV da superfície de fratura da blenda Bio-HDPE/PA6.10: a) 1000x, b) 2000x, c) 3000x, d) 5000x. As setas em amarelo apontam para as cavidades e as setas em vermelho para as fibrilas.

Além disso, é possível observar ainda a presença de fibrilas e cavidades na superfície de fratura. A fase matriz deformou-se plasticamente formando lâminas

deformadas (região com círculos em vermelho) e fibrilas (setas em vermelho), por meio das quais formam-se cavidades devido às deformações ao redor das fibrilas não serem uniformes. Quando são submetidas a deformações acima do escoamento, as fibrilas se alongam e rompem, gerando a coalescência e crescimento de microcavidades. A fase dispersa descolada da matriz favorece a formação de microcavidades ao seu redor. As regiões de microcavidades são concentradores de tensão, e o crescimento e coalescimento dessas regiões levam à fratura do material. As microcavidades são caracterizadas por serem regiões arredondadas, com formato esférico ou elipsoidal, como pode ser visto nas regiões apontadas pelas setas amarelas da Figura 9.

Pode-se observar na Figura 10 que a adição de 3% de PE-*g*-MA e de SEBS-*g*-MA provocou alterações na morfologia da blenda. Na presença desses polímeros, a superfície da fase dispersa apresentou rugosidade, diferentemente da superfície lisa observada na blenda pura, o que indica que houve adesão entre a fase dispersa e a matriz. Além disso, a fase de PA6.10 encontra-se dispersa na matriz na forma de gotas menores, indicando um refinamento da morfologia.

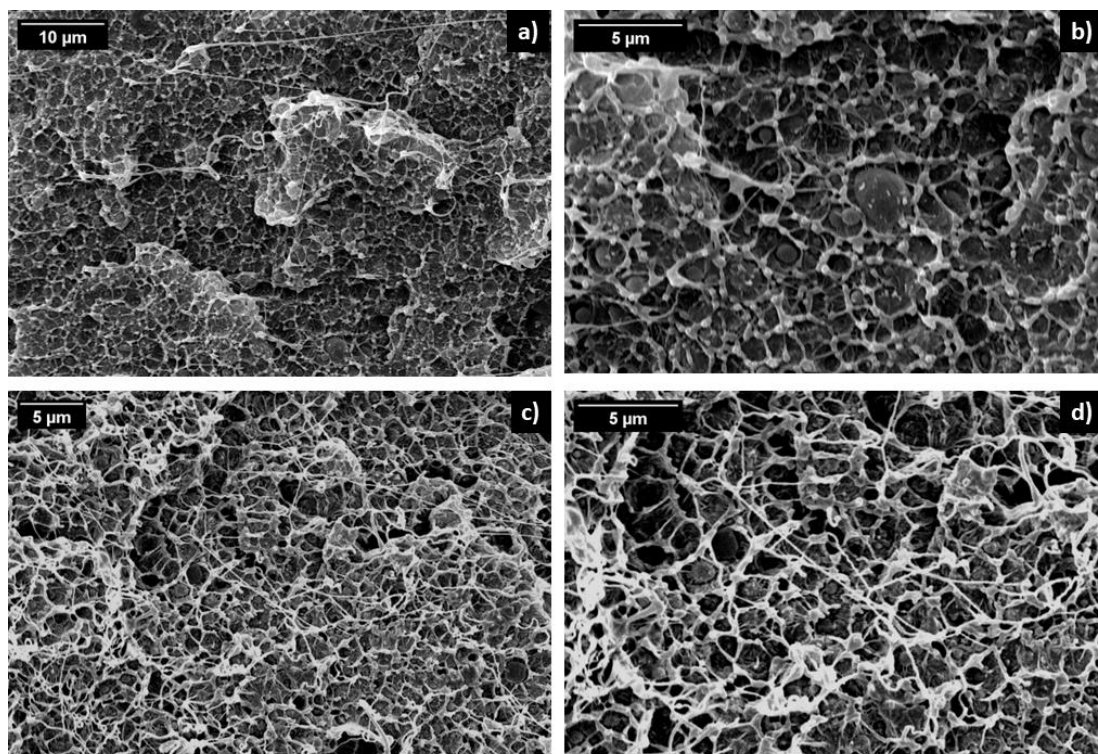


Figura 10 - Micrografias MEV da superfície de fratura das blendas: 3% PEMA a) 2000x b)5000x; e 3% SBMA c)3000x d)5000x.

As micrografias da blenda 6% PEMA também apresentou características semelhantes (Figura 11a e Figura 11b). Houve uma notável redução do tamanho da fase PA6.10 na presença dos compatibilizantes. O tamanho médio da fase dispersa na blenda não compatibilizada é de aproximadamente 3,7 μm . Na blenda 3% PEMA, o tamanho médio das gotas de PA6.10 passou a ser de 1,2 μm , e na blenda 3% SBMA, o tamanho médio passou a ser de 1,0 μm . Esses resultados indicam a ocorrência de reações químicas entre os grupos carboxílicos presentes no PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA e os grupos amino terminais da PA. Esta reação forma um copolímero *in situ* (PE-*g*-PA ou SEBS-*g*-PA) durante o processamento da blenda.

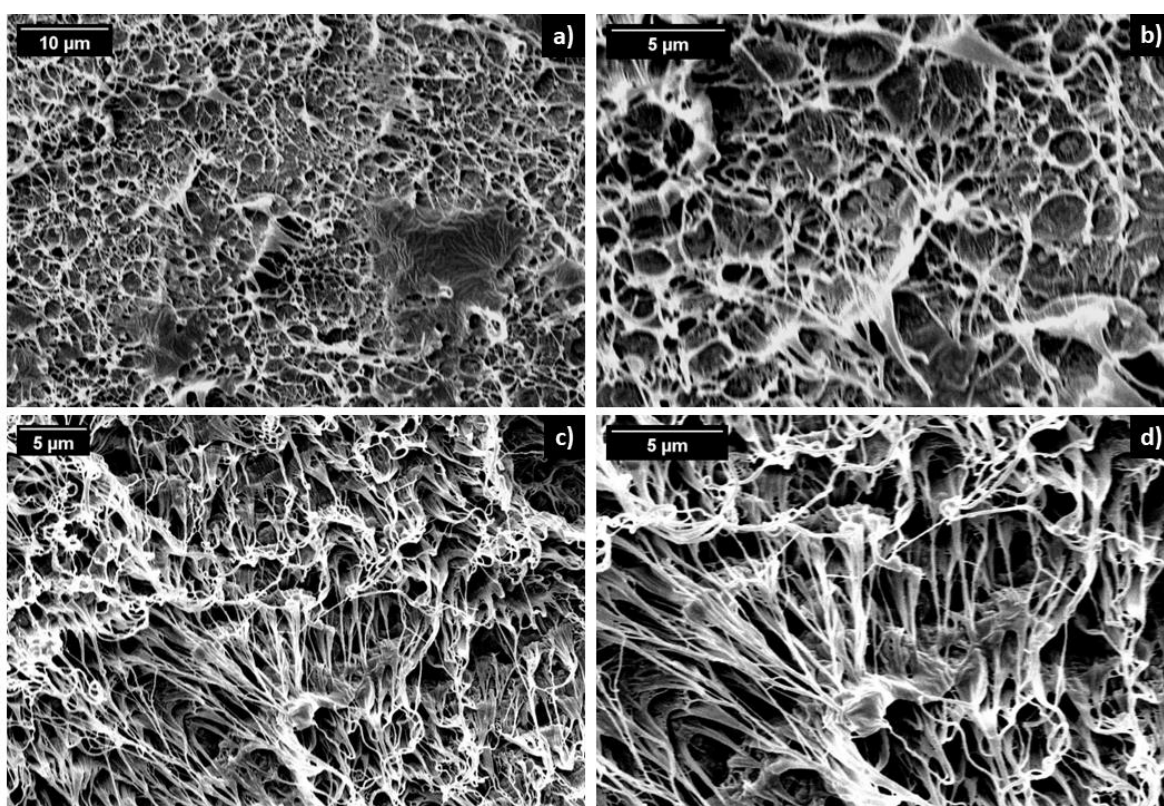


Figura 11 – Micrografias MEV da superfície de fratura das blendas: 6% PEMA a) 2000x; b) 5000x; e 6% SBMA c) 3000x; d) 5000x.

Neste trabalho foi proposto o mecanismo teórico da reação de formação do copolímero *in situ*, como mostra a Figura 12. O PE-*g*-MA foi o compatibilizante utilizado nessa proposta. O mecanismo teórico proposto foi feito tomando como base sistemas análogos cujo mecanismo de reação envolve substituição nucleofílica acíclica. [49] Aqui, o anidrido maleico reage com amina, formando o grupamento imida entre as cadeias de PE e PA. O copolímero formado atua como um compatibilizante na interface da blenda,

reduzindo a tensão interfacial e promovendo adesão entre a fase matriz e a fase dispersa. O resultado é uma redução no tamanho das gotículas da fase dispersa e a estabilização da morfologia, evitando a coalescência.

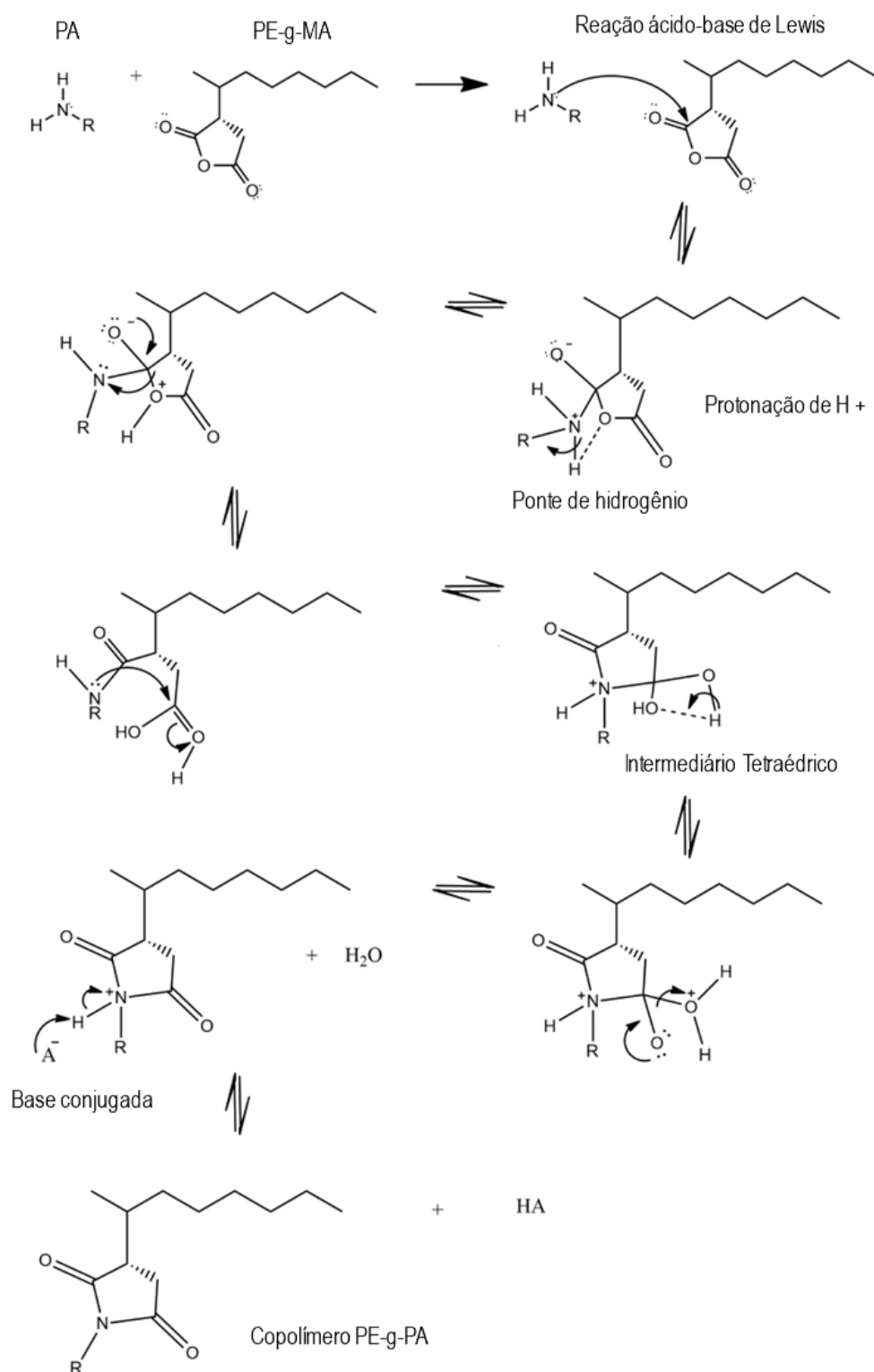


Figura 12 – Mecanismo de reação proposto para formação do copolímero PE-g-PA [49].

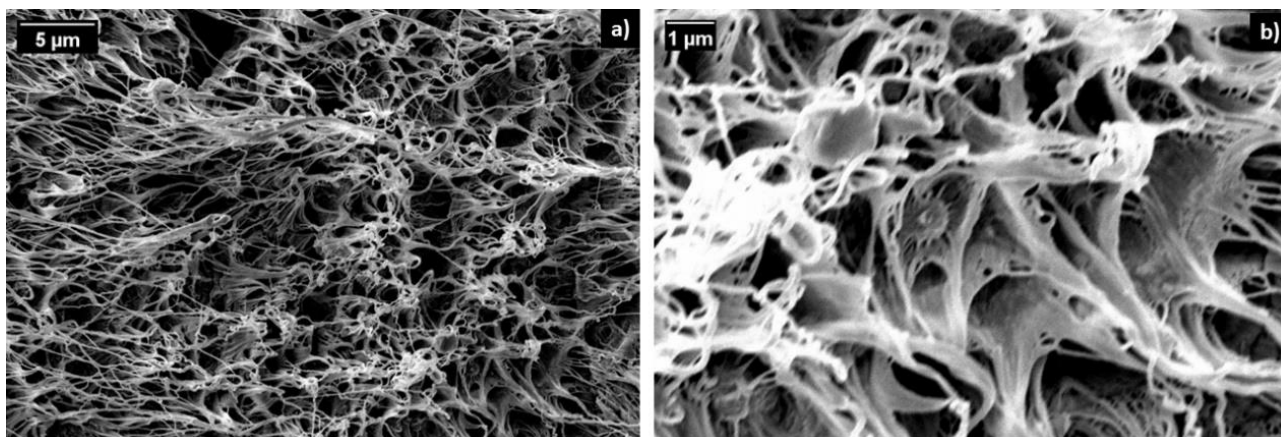


Figura 13– Micrografias MEV da superfície de fratura da blenda 3%PSMA + 3%SBMA: a) 3000x, b)10000x.

As micrografias das blendas 6%SBMA e 3%PSMA + 3%SBMA (Figura 11c, Figura 11d e Figura 13) mostraram uma alta deformação plástica da matriz de PE, como pode-se observar a partir do intenso processo de fibrilação. XU *et al.* [50] também obtiveram micrografias parecidas em uma blenda 20PS/80LDPE com adição de 10% de SEBS. As micrografias mostraram uma superfície totalmente coberta por fibrilas, formadas a partir da deformação plástica da matriz de PE. A partir de fratura criogênica os autores observaram a presença das gotas de PS dispersas na matriz, inteiras e sem sinal de deformação, o que também foi possível observar neste trabalho, na Figura 11c, na Figura 11d e na Figura 13.

Nos resultados dos testes de tração que serão mostrados posteriormente, será possível observar que o módulo de elasticidade da PA é muito maior que o módulo do Bio-HDPE, de modo que as gotas de PA ainda estão dentro de sua região elástica mesmo quando o HDPE começa a se deformar plasticamente. Durante a deformação da matriz, a tensão aplicada nas gotas de PA depende principalmente da adesão interfacial. Como as interfaces não são fortes o suficiente para fazer as partículas de PA quebrarem ou deformarem plasticamente, as partículas de PA mantêm a deformação elástica até o descolamento da fase dispersa com a matriz. Quando o esforço externo é retirado, as partículas de PA recuperam sua forma original. [50]

5.2. Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR do Bio-HDPE, da PA 6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA 6.10 são apresentados na Figura 14. O espectro do Bio-HDPE/PA 6.10 mostra as bandas de absorção características do Bio-HDPE e da PA 6.10. O espectro do Bio-HDPE apresenta bandas de absorção em 2846 cm^{-1} e 2914 cm^{-1} correspondentes à vibração de estiramento do CH_2 . As bandas de absorção em 1462 cm^{-1} e 1472 cm^{-1} são atribuídas à vibração de flexão do CH_2 . As bandas de absorção em 719 cm^{-1} e 730 cm^{-1} correspondem à vibração de balanço do CH_2 (em inglês, vibração do tipo *rocking*). O espectro da PA 6.10 apresenta bandas de absorção em 3297 cm^{-1} , 2921 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} e 1632 cm^{-1} , correspondentes à vibração de estiramento do N-H, estiramento do CH_2 anti-simétrico, estiramento do CH_2 simétrico e vibração de estiramento da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) da amida monossubstituída, respectivamente. As bandas de absorção em 1539 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} são atribuídas à vibração de curvatura C-N-H da amida trans (banda da amida II), à curvatura C-N-H da amida cis e à banda da amida III referente à curvatura C-N-H, respectivamente. O espectro da PA 6.10 também mostra a vibração de estiramento C-N anti-simétrica (1180 cm^{-1}), a vibração de estiramento C-C (937 cm^{-1}) e a vibração de deformação C-N (582 cm^{-1}). [51]

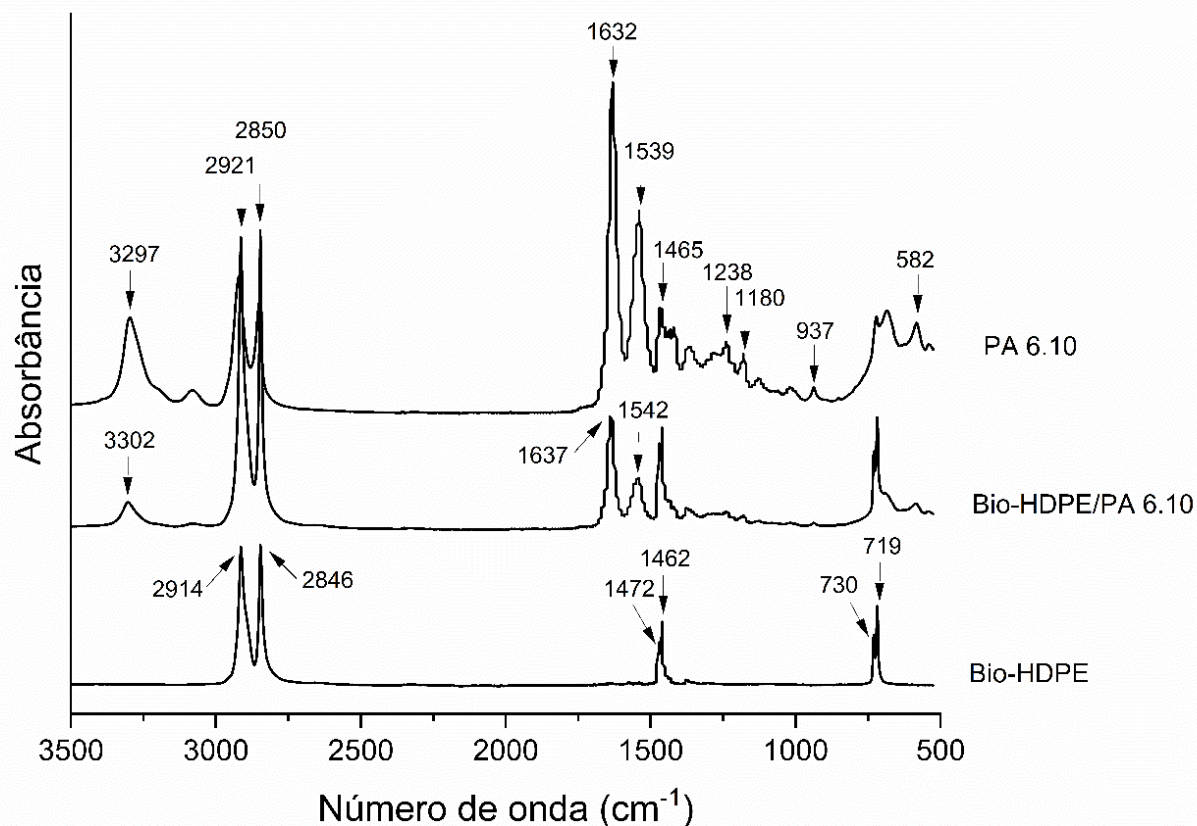


Figura 14 - Espectro FTIR do Bio-HDPE, da PA 6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA 6.10.

A Figura 15 mostra o espectro de absorção do PE-*g*-MA e das blendas Bio-HDPE/PA 6.10/PE-*g*-MA. Observa-se que o espectro de absorção do PE-*g*-MA apresenta bandas de absorção características do Bio-HDPE em 2846 cm^{-1} , 2914 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} , 719 cm^{-1} e 730 cm^{-1} . A banda de absorção em 1731 cm^{-1} está relacionada com a vibração C=O do grupo anidrido. Os espectros da blenda mostram bandas de absorção características para Bio-HDPE e PA 6.10. No entanto, a banda de absorção em 1731 cm^{-1} não aparece nos espectros das blendas com PE-*g*-MA. [51]

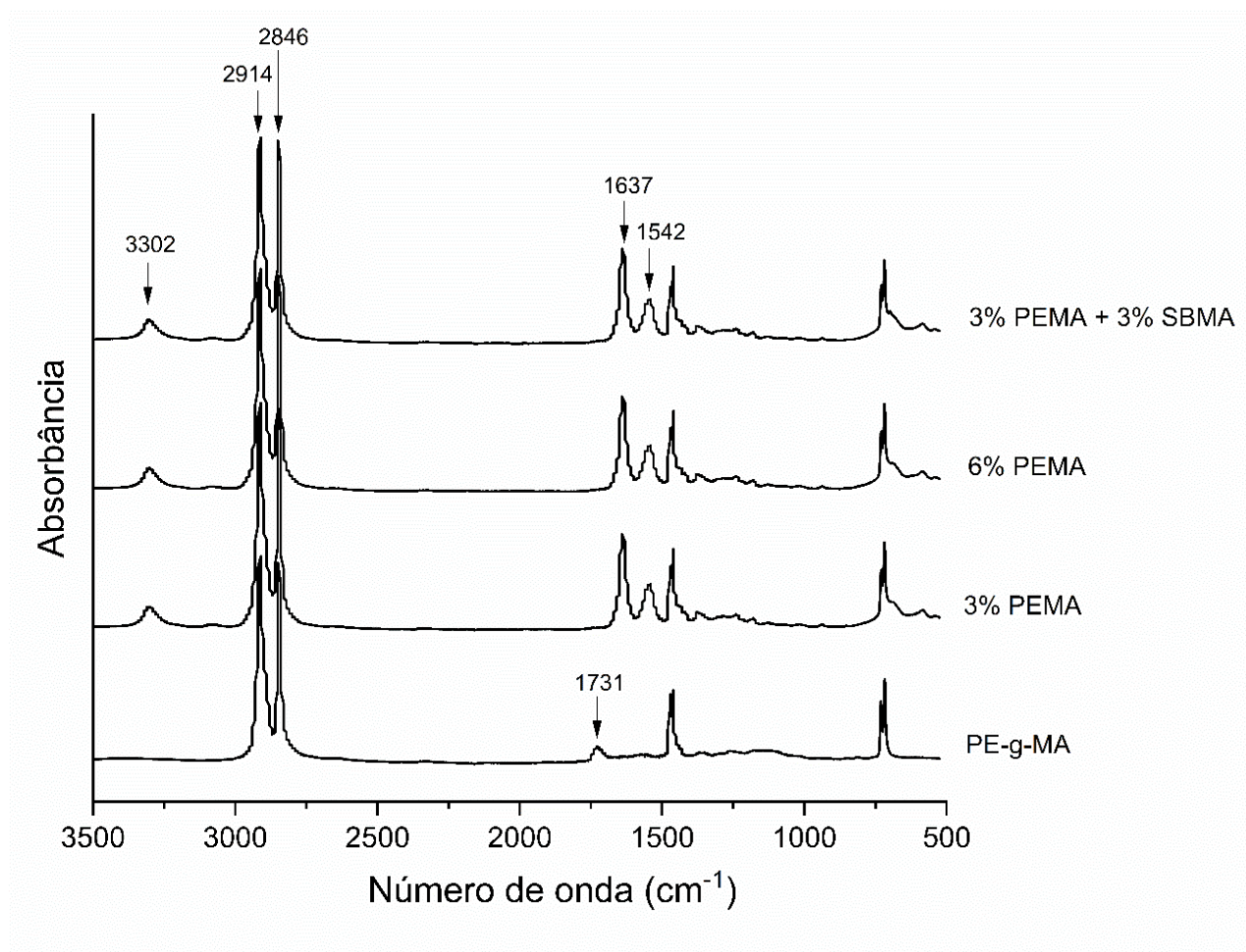


Figura 15 - Espectro FTIR do PE-g-MA e das blendas contendo 3% e 6% de PE-g-MA.

A Figura 16 mostra o espectro de absorção característico do SEBS-*g*-MA e das blendas Bio-HDPE/PA 6.10/SEBS-*g*-MA. O espectro do SEBS-*g*-MA mostra uma vibração de estiramento CH₂ simétrica (2850 cm⁻¹) e antissimétrica (2921 cm⁻¹). A banda de absorção em 1379 cm⁻¹ refere-se à deformação de H-C-H simétrico e em 757 cm⁻¹ refere-se à vibração de torção e balanço do metileno (em inglês, vibração do tipo *rocking-twisting*). A presença do grupo anidrido é evidenciada pelas bandas de absorção em 1155 cm⁻¹, 1010 cm⁻¹ e 1731 cm⁻¹, sendo as duas primeiras atribuídas à vibração de estiramento C-O-C dos anidridos e a última correspondente à vibração C=O dos anidridos. [51]

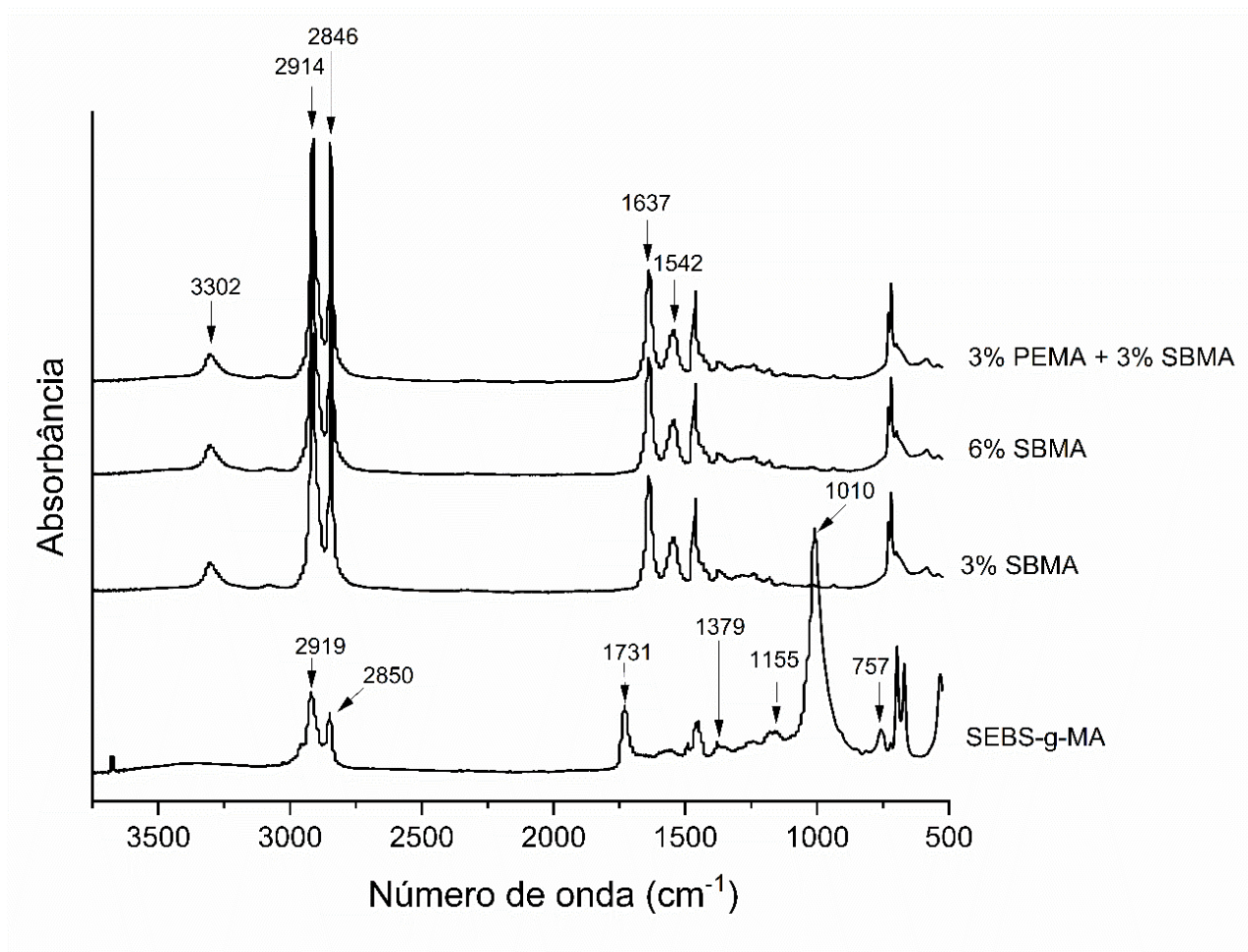
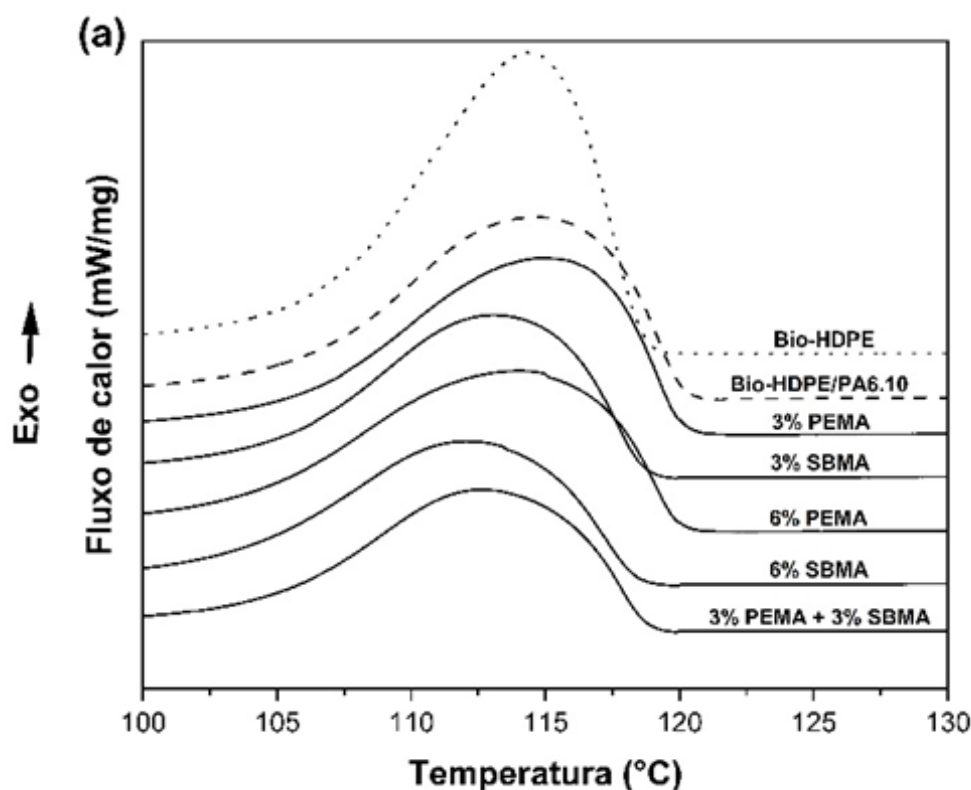


Figura 16 - Espectro FTIR do SEBS-*g*-MA e das blendas contendo 3% e 6% de SEBS-*g*-MA.

Observa-se no espectro de absorção das blendas contendo SEBS-*g*-MA a diminuição da intensidade da banda de absorção referente à vibração de estiramento C-O-C dos anidridos (1010 cm^{-1}), bem como o desaparecimento da banda de absorção referente à vibração C=O dos anidridos (1731 cm^{-1}). A redução da intensidade das bandas referentes ao grupo anidrido (1010 e 1731 cm^{-1}) sugere que houve uma reação entre os grupos amina e o anidrido maleico, formando o grupo imida. ESSABIR *et al.* [44] também encontraram resultado semelhante em um estudo sobre a blenda PA6/ABS compatibilizada com SEBS-*g*-MA. Observou-se no espectro FTIR da blenda PA6/SEBS-*g*-MA, cuja razão do percentual em massa foi de 84/16, que a vibração de estiramento do C-O-C (1120 cm^{-1}) diminui fortemente quando o SEBS-*g*-MA é adicionado à PA6. A diminuição desta banda foi atribuída à reação entre PA6 e SEBS-*g*-MA.

5.3. Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A influência da adição dos compatibilizantes nas propriedades térmicas dos componentes da blenda foi avaliada por medidas de DSC. Os termogramas de DSC mostrados na Figura 17 (a e b) e Figura 18 (a e b) referem-se ao ciclo de resfriamento e ao ciclo de segundo aquecimento do Bio-HDPE, PA6.10 e suas blends, respectivamente. As curvas de resfriamento referentes à fase Bio-HDPE (Figura 17a) mostram que, na blenda Bio-HDPE/PA6.10, a presença da PA6.10 provoca um deslocamento da temperatura de início da cristalização do Bio-HDPE para valores mais elevados, quando comparado ao Bio-HDPE puro. A PA6.10 pode atuar como agente nucleante do PE, diminuindo a energia necessária para iniciar o processo de cristalização. ARARAT *et al.* [24] também observaram mudança no comportamento de cristalização de LDPE em blends LDPE/PA6. Houve um aumento da temperatura de cristalização do LDPE e da PA6 comparada às temperaturas desses polímeros puros. Este resultado foi interpretado como um aumento na taxa de cristalização dos polímeros.



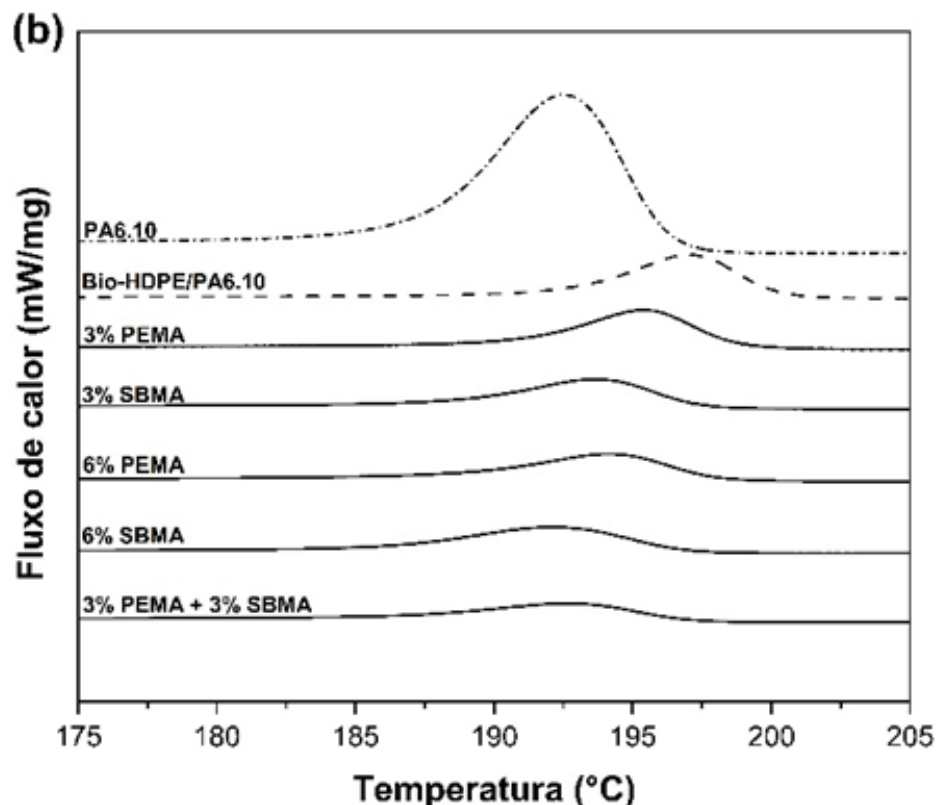


Figura 17 - Termogramas de DSC do Bio-HDPE, PA6.10, e suas blendas; (a) processo exotérmico da fase de Bio-HDPE (b) processo exotérmico da fase de PA6.10.

As blendas com 3% e 6% de PE-*g*-MA apresentaram comportamento semelhante, seguindo a tendência de avanço da temperatura no início da cristalização do Bio-HDPE. Comparando as curvas de resfriamento da blenda pura com as curvas referentes às blendas com SEBS-*g*-MA, mostradas na Figura 17a, observa-se que a cristalização do Bio-HDPE é retardada na presença deste copolímero. As curvas de resfriamento das blendas, referentes à PA6.10, são apresentadas na Figura 17b. Observa-se que há um deslocamento do pico de cristalização da PA6.10 para temperaturas mais altas na blenda Bio-HDPE/PA6.10 em relação ao pico de cristalização da PA6.10 pura. Nos demais sistemas, a tendência observada nas curvas é um atraso no início do processo de cristalização da PA6.10 em relação ao observado para a PA6.10 na blenda pura.

Os termogramas de aquecimento na Figura 18 mostram um leve aumento entre 1°C - 2°C na T_m do Bio-HDPE em misturas contendo SEBS-*g*-MA, quando comparado à T_m do Bio-HDPE puro. Possivelmente houve um favorecimento para a formação de uma estrutura cristalina mais organizada do Bio-HDPE nessas blendas, aumentando a temperatura de fusão. ARARAT *et al.* [24] também observaram aumento da temperatura

de fusão do LDPE em blendas LDPE/PA6 contendo 5%,10% e 15% em peso de LDPE-*g*-MHBP, quando comparada à T_m do LDPE na blenda LDPE/PA6.

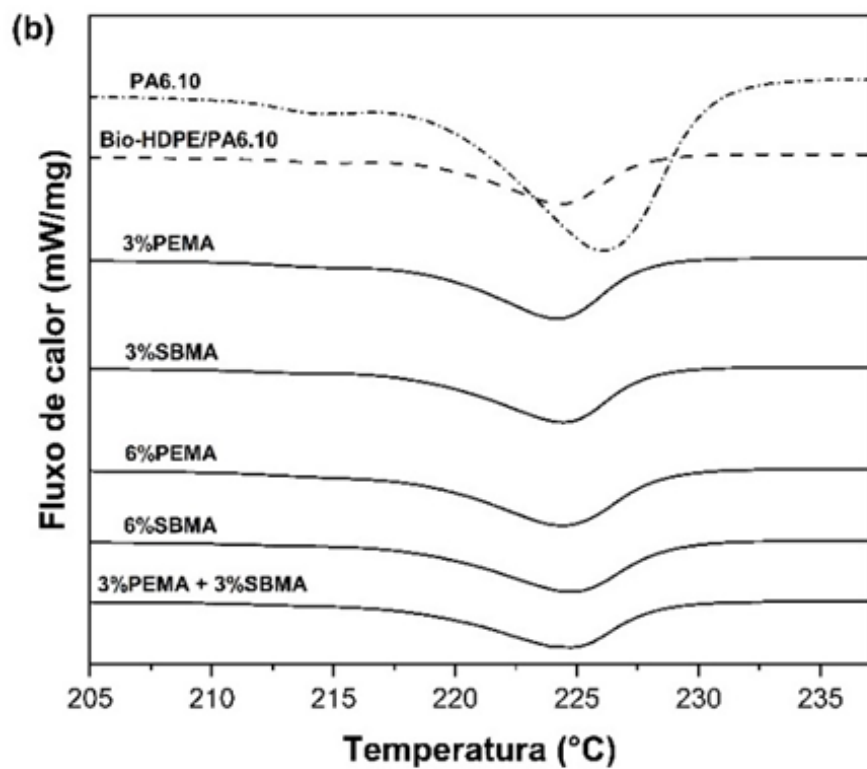
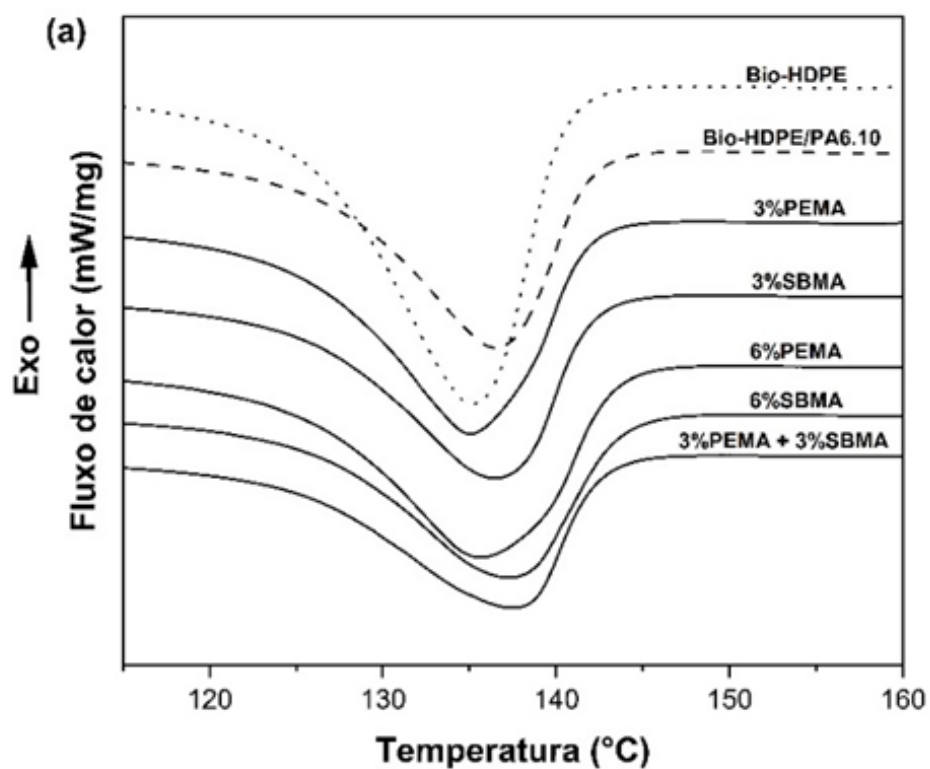


Figura 18 – Termogramas de DSC do Bio-HDPE, PA6.10, e suas blendas; (a) processo endotérmico da fase de Bio-HDPE; (b) processo endotérmico da fase de PA6.10.

Na Tabela 3 estão resumidos os valores de temperatura de fusão (T_m) e entalpia de fusão (ΔH_m) obtidos nas segundas varreduras de aquecimento, a temperatura de cristalização (T_c) e os valores de entalpia de cristalização (ΔH_c) obtidos durante a varredura de resfriamento e o grau de cristalinidade (χ_c). Os dados apresentados na Tabela 3 mostram que o grau de cristalinidade do Bio-HDPE aumentou na blenda Bio-HDPE/PA6.10, em relação ao χ_c do PE puro. Comparado com o χ_c da blenda pura, a adição de PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA à blenda resulta na redução do grau de cristalinidade do Bio-HDPE, sendo esse efeito mais pronunciado nos sistemas 6% SBMA e 3% PEMA + 3% SBMA. Observa-se que nessas blendas houve uma redução na área dos picos de cristalização referentes ao Bio-HDPE, redução que está associada à diminuição na entalpia de cristalização (Tabela 3). Considerando que a entalpia de cristalização diz respeito à quantidade de energia liberada durante o processo de cristalização, nos casos das blendas compatibilizadas com 6% SBMA e 3% PEMA + 3% SBMA, pode ter ocorrido a formação de cristais de tamanhos menores ou até mesmo a redução na quantidade de cristais formados, acarretando a redução do grau de cristalinidade. Essas hipóteses são possíveis, tendo em vista a possibilidade de ocorrência de reações químicas, como será discutido melhor nos próximos parágrafos.

O grau de cristalinidade da PA6.10 na presença dos agentes compatibilizantes também apresentou redução acentuada em relação ao grau de cristalinidade da PA6.10 na blenda Bio-HDPE/PA6.10, em especial esse fenômeno foi observado para as blendas 6% SBMA e 3% PEMA + 3% SBMA. Observa-se também uma redução da área do pico de cristalização da PA 6.10 nessas blendas, como apontam os valores de entalpia de cristalização apresentados na Tabela 3. FILLIPI *et al.* [21] obtiveram resultados semelhantes. A adição de 2 phr de SEBS-*g*-MA na blenda LDPE/PA6 causou redução da área do pico de cristalização da fase PA6. Na blenda contendo 3% PEMA + 3% SBMA, a redução da área do pico de cristalização na fase da PA 6.10 foi mais pronunciada, e alguns autores atribuíram esse comportamento ao fenômeno de cristalização fracionada [17],[18]. Esse fenômeno pode ocorrer devido à redução no tamanho da fase dispersa. Quando as gotas da fase dispersa sofrem redução na sua dimensão, faltam heterogeneidades capazes de iniciar a cristalização na temperatura de cristalização característica do polímero puro, necessitando de um superresfriamento maior para a

nucleação. No entanto, não é seguro afirmar que este fenômeno ocorreu na blenda, visto que não foi possível observar outros pequenos picos sendo formados em temperaturas mais baixas, que é a característica principal da ocorrência da cristalização fracionada.

Considerando os resultados discutidos acima, há indícios da ocorrência de reações químicas entre os grupos anidrido maleico e os grupos amina, formando o copolímero *in situ*. Essas reações modificam o processo de cristalização da PA6.10 e afeta a cristalização do Bio-HDPE, principalmente na região da interface PE-PA. A ocorrência de reações químicas prejudica a cristalização por reduzir a mobilidade da cadeia. Nesse caso, é necessário um superresfriamento maior para que a nucleação comece a ocorrer. Como resultado, há um deslocamento do pico referente ao processo exotérmico para valores de temperatura mais baixos. Esse deslocamento pode levar a uma diminuição da cristalinidade, pois a cadeia amorfa tem menos mobilidade para se juntar à fase cristalina.

Tabela 3 – Valores de T_{m1}^* , T_{m2}^* , ΔH_{m1} , ΔH_{m2} , T_{c1} , T_{c2} , ΔH_{c1} , ΔH_{c2} , χ_{c1} e χ_{c2} dos polímeros puros e suas blends.

Amostra	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	ΔH_{c1} (J/g)	ΔH_{c2} (J/g)	χ_{c1} (%)	χ_{c2} (%)
Bio-HDPE	135,0±1,0	-	190,1±0,1	-	114,0±1,0	-	190,0±2,0	-	64,9	-
PA6.10	-	226,2±0,3	-	88,0±3,0	-	192,5±0,2	-	88,3±2,6	-	35,0±1,0
Bio-HDPE/PA6.10	136,5	224,2	139,7	13,8	112,9	195,3	142,7	13,1	68,1	18,1
3SBMA	136,5±0,2	224,6±0,3	129,0±7,0	14,2±0,5	112,8±0,7	193,6±0,2	131,0±7,0	12,0±0,5	63,0±3,0	16,9±0,6
3PEMA	135,1±0,1	224,2	135,0±1,0	14,3±0,1	114,9±0,2	195,3±0,2	137,0±2,0	13,0±1,0	63,0±0,4	18,7±0,1
6PEMA	135,8±0,2	224,5±0,1	142,0±3,0	14,4±0,1	113,9±0,4	194,1	142,0±4,0	10,5±0,5	64,0±1,0	18,8±0,1
6SBMA	138,0±1,0	225,0±0,5	113,0±4,0	12,6±0,2	112,0±1,0	192,0±0,6	112,0±1,0	9,6±0,1	55,0±2,0	13,8±0,2
3PEMA + 3SBMA	137,6±0,3	224,7±0,2	108,0±3,0	11,6±0,6	112,6±0,2	192,8±0,2	111,0±3,0	8,9±0,3	51,0±1,0	13,8±0,7

¹ Índice para fase de Bio-HDPE

² Índice para fase de PA6.10

5.4. Propriedades Mecânicas de Tração e Impacto

As curvas apresentadas na Figura 18 mostram o comportamento tensão-deformação das blendas e dos polímeros puros. Observa-se que a blenda 70Bio-HDPE/30PA6.10 apresentou um regime plástico muito curto, mas obteve um aumento no módulo de elasticidade em relação à referência Bio-HDPE, como mostram os resultados apresentados na Figura 19 e na Tabela 4. Isso ocorreu devido ao efeito de reforço da PA, que possui maior módulo (2,09 GPa) e maior tensão de escoamento (50,66 MPa). No entanto, o efeito de reforço da fase dispersa é pouco eficiente, devido à fraca adesão interfacial entre esses polímeros na blenda, mostrando serem imiscíveis. O menor alongamento na ruptura desta blenda (Figura 18) confirma a incompatibilidade entre as duas fases, conforme observado nas micrografias de MEV apresentadas no tópico referente à caracterização morfológica. SILVA *et al.* [39] também observaram um alongamento na ruptura semelhante (11,70%) na blenda 75HDPE/25PA12.

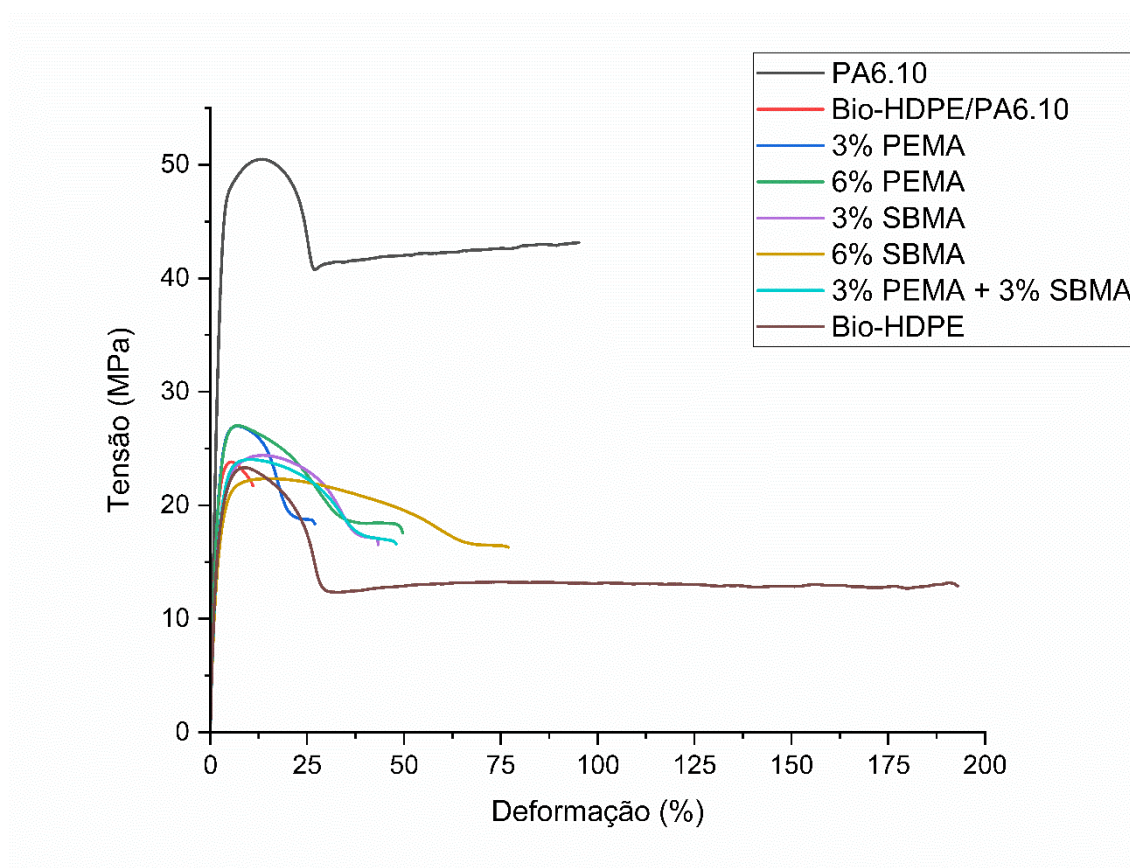


Figura 19 – Curva tensão-deformação do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.

Os resultados das propriedades mecânicas mostraram que a adição de SEBS-*g*-MA e PE-*g*-MA promoveu adesão das fases Bio-HDPE e PA6.10. O aumento do teor desses polímeros funcionalizados com anidrido maleico levou a um aumento do alongamento na ruptura e isso pode ser explicado pelo aumento da quantidade de grupos anidridos disponíveis para reagir com a PA6.10, promovendo maior interação interfacial.

Tabela 4 – Valores de módulo de elasticidade (E), tensão de escoamento (σ_y), alongamento na ruptura (ϵ_r) e de resistência ao impacto (R.I) dos polímeros puros e suas blends.

Amostra	E (GPa)	σ_y (MPa)	ϵ_r (%)	R.I (kJ/m²)
PA6.10	2,10±0,10	51,0±1,0	97,0±53,0	*
Bio-HDPE/PA6.10	1,71±0,01	23,8±0,3	11,0±1,0	6,9±0,3
3% PEMA	1,65±0,02	26,9±0,3	36,0±8,0	5,8±0,3
6% PEMA	1,65±0,01	27,2±0,2	50,0±7,0	5,7±0,2
3% SBMA	1,47±0,02	24,3±0,4	39,0±8,0	13,1±0,4
3% PEMA + 3% SBMA	1,46±0,01	24,2±0,1	56,0±13,0	21,9±1,3
6% SBMA	1,33±0,02	22,6±0,3	85,0±13,0	22,5±0,4
Bio-HDPE	1,47±0,02	23,4±0,4	207,0±10,0	7,3±0,3

* Resistência ao impacto da PA6.10 = 6,5 kJ/m² [43]

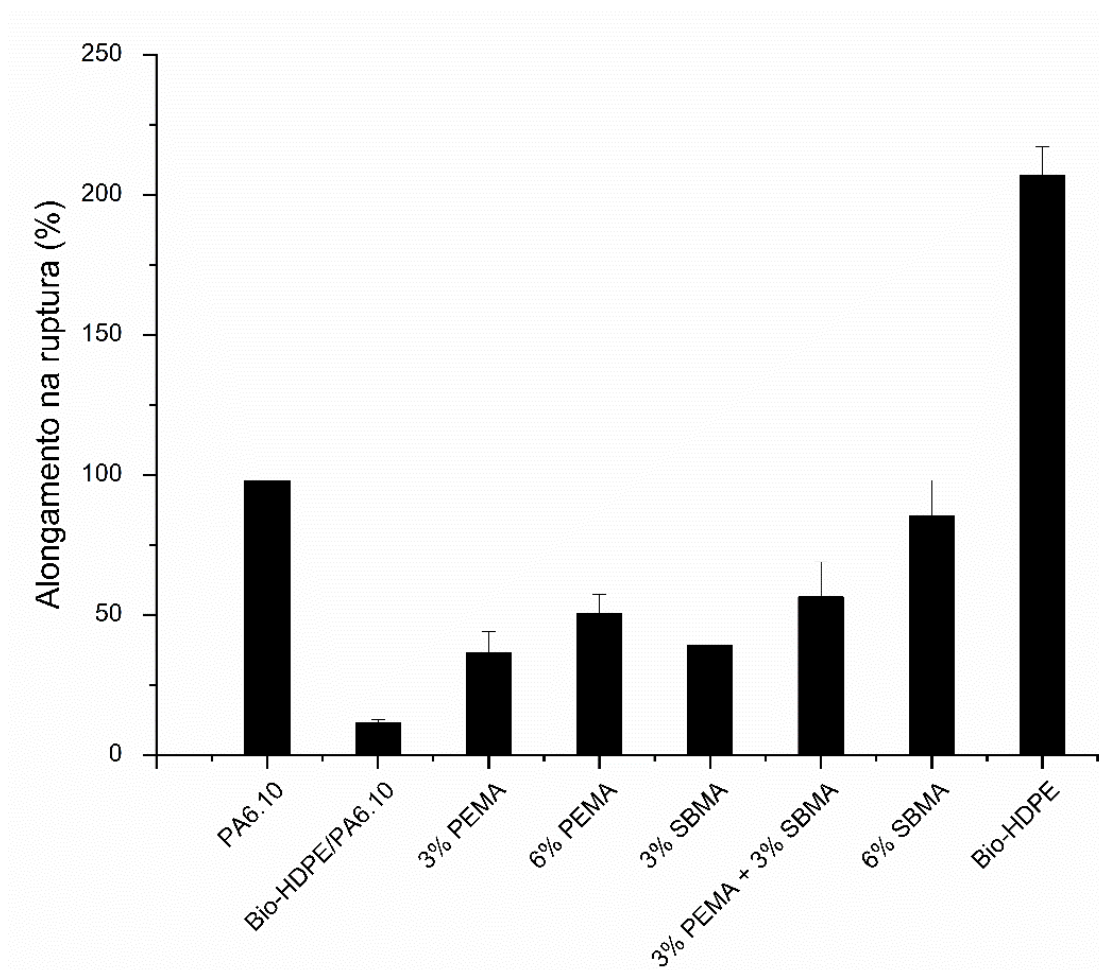


Figura 20 – Gráfico do alongamento na ruptura do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.

Pode-se observar nos gráficos de módulo de elasticidade (Figura 21), de tensão de escoamento (Figura 22) e de resistência ao impacto (Figura 23) que a presença de SEBS-*g*-MA melhora a tenacidade e reduz o módulo de elasticidade em relação aos valores das blendas contendo PE-*g*-MA. As blendas com PE-*g*-MA não apresentaram melhora na resistência ao impacto, mas houve aumento no alongamento à ruptura em relação à blenda Bio-HDPE/PA6.10 e aumento na tensão de escoamento e módulo de elasticidade em relação ao Bio-HDPE puro. Observa-se a partir desses resultados que o comportamento mecânico dos agentes compatibilizantes tem grande influência nas propriedades finais da blenda. Na blenda 3% PEMA + 3% SBMA, o módulo de elasticidade e tensão de escoamento se mantiveram próximos aos valores obtidos para o Bio-HDPE puro, porém com ganho de cerca de 67% na resistência ao impacto, aumento semelhante ao observado na blenda 6% SBMA.

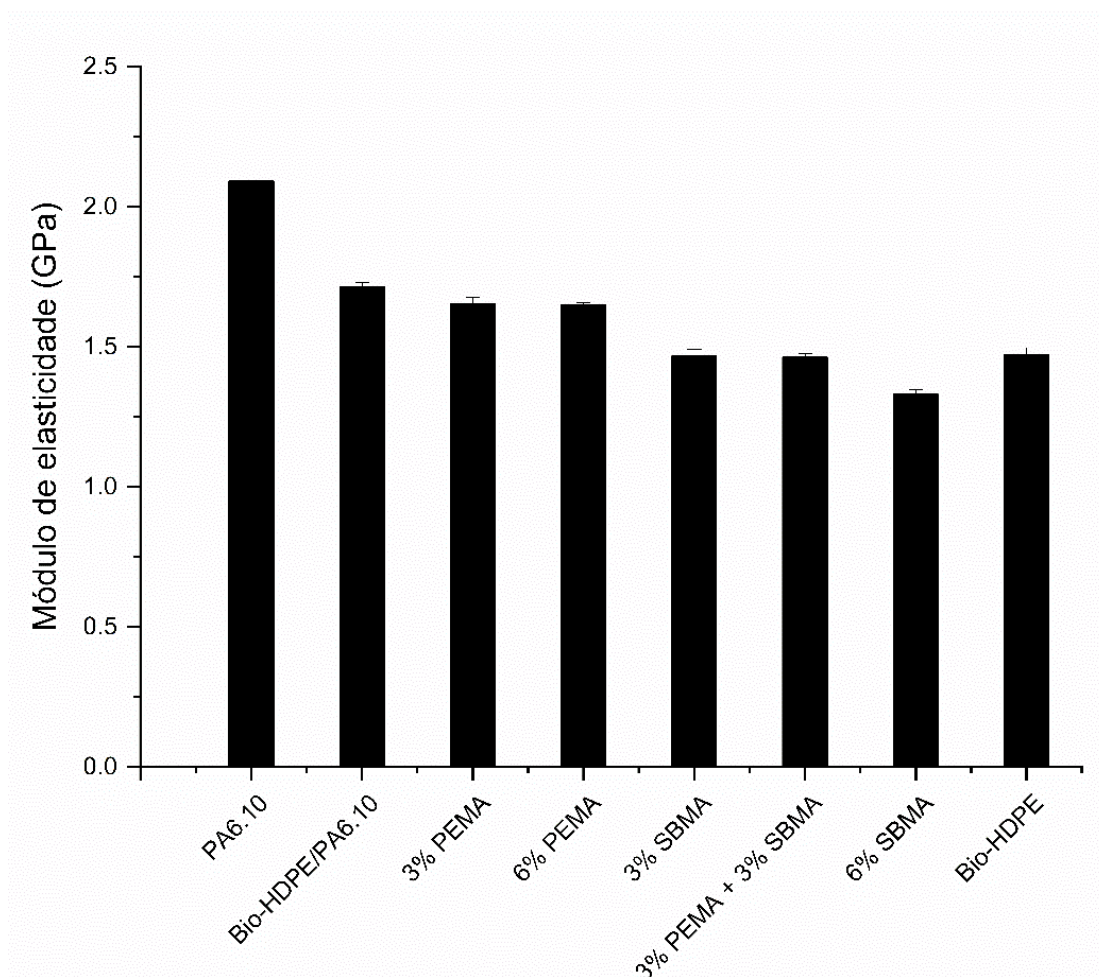


Figura 21 – Gráfico do módulo de elasticidade do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.

Aumentar o teor de SEBS-*g*-MA de 3% para 6% melhora o alongamento na ruptura e a resistência ao impacto, mas diminui a resistência ao escoamento e o módulo de elasticidade. LIU *et al.* [53] observaram resultados semelhantes, um aumento da resistência ao impacto na blenda HDPE/PA6 contendo 6 phr de SEBS-*g*-MA, enquanto a tensão na força máxima e o módulo de elasticidade reduziram. A resistência ao impacto nessa blenda foi de 29,6 kJ/m². WILKINSON *et al.* [37] também observaram aumento na resistência ao impacto da blenda PP/PA6 com adição de SEBS-*g*-MA.

O SEBS é um elastômero termoplástico tribloco composto por blocos de estireno, etileno-butileno e estireno, portanto, um material amorfo. Conforme mostram os trabalhos de WILKINSON *et al.* [37], [48] e KIM *et al.* [38], a partir de imagens TEM, há uma tendência de SEBS-*g*-MA ser localizado em torno de gotículas da fase PA, como ilustrado na Figura 24. De acordo com o cálculo do parâmetro de densidade de interação

binária (B) e de $B_{\text{crítico}}$, (APÊNDICE B), é possível inferir a incompatibilidade entre as fases Bio-HDPE e SEBS, obtendo-se um valor de B maior que o valor do $B_{\text{crítico}}$. Assim, é provável que parte do SEBS-*g*-MA esteja mais próximo das gotas de PA, além da influência da atração química entre o anidrido maleico e os grupos amino terminais.

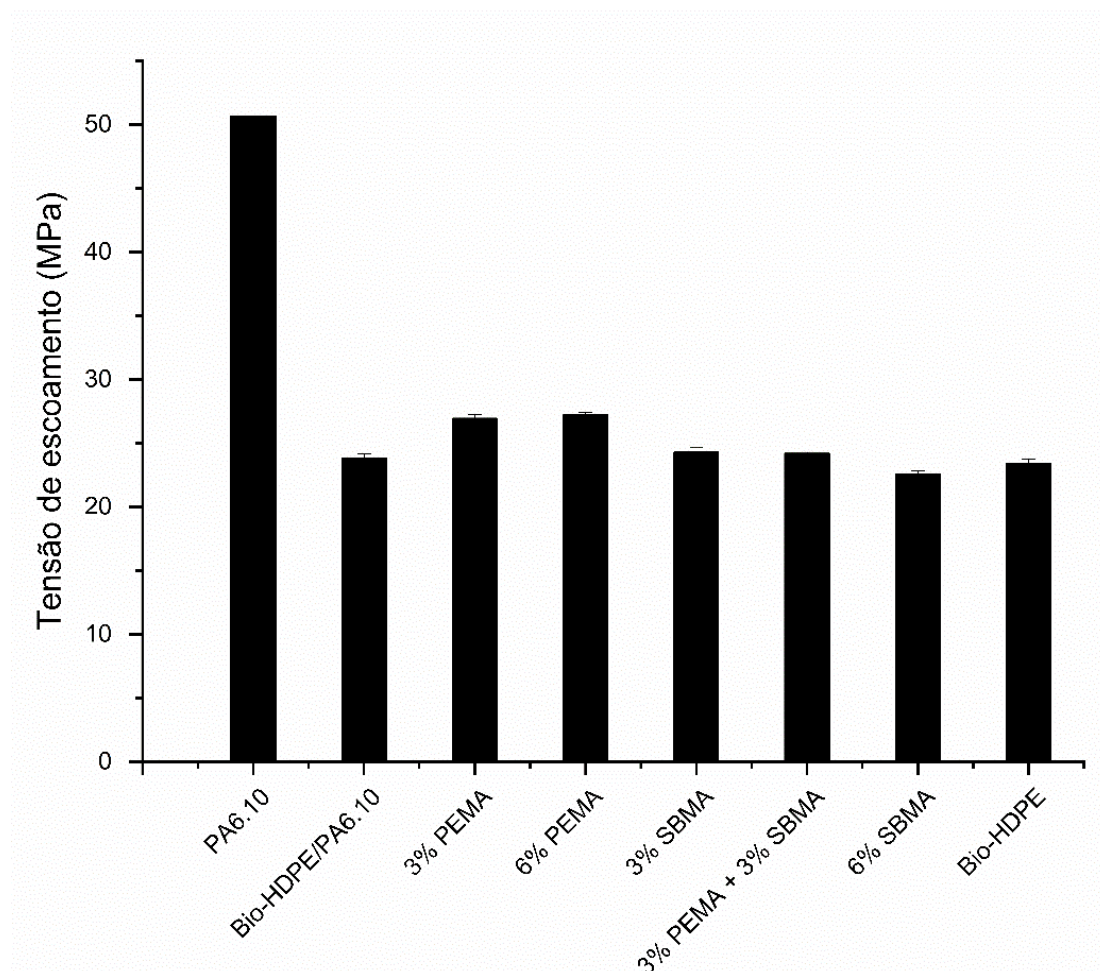


Figura 22 – Gráfico da tensão de escoamento do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA.

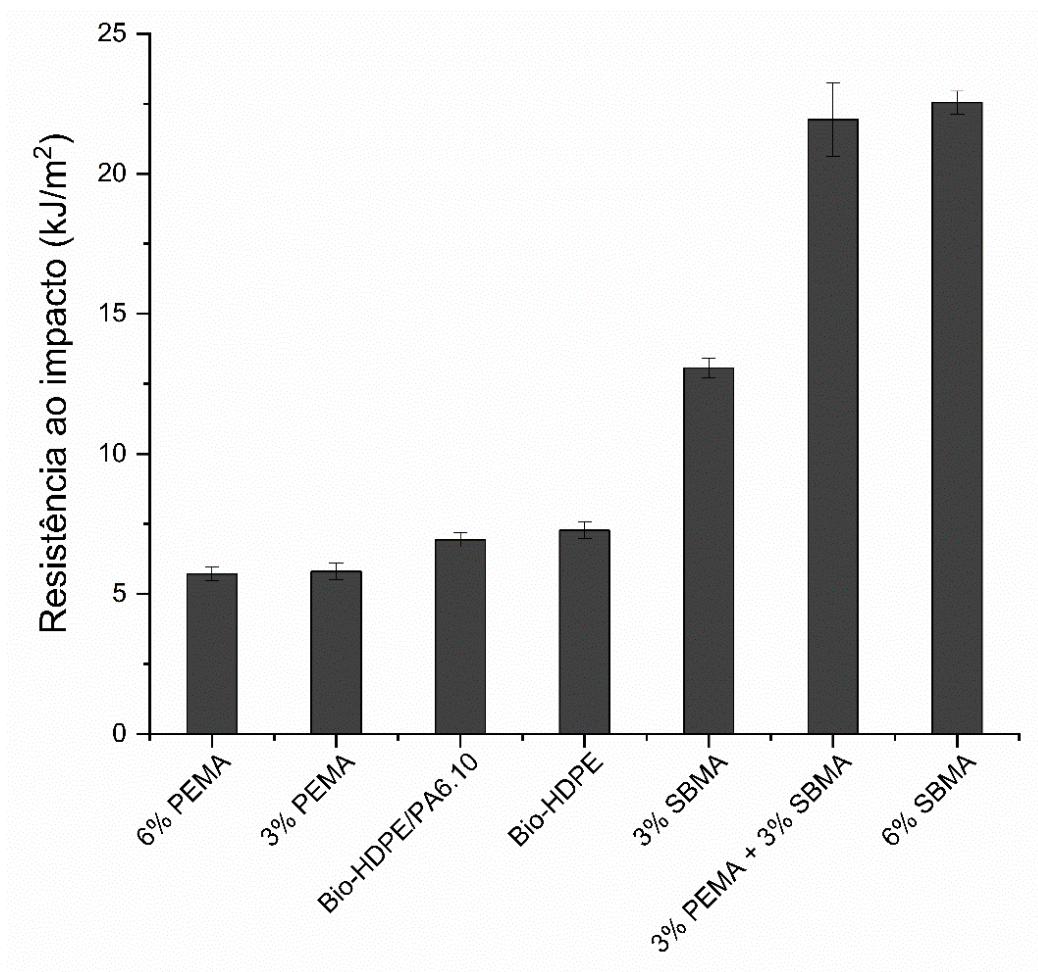


Figura 23 – Gráfico da resistência ao impacto do Bio-HDPE, da PA6.10 e da blenda Bio-HDPE/PA6.10 pura e compatibilizada com PE-g-MA e SEBS-g-MA.

Provavelmente o PE-*g*-MA gera uma interface com a mesma rigidez da matriz, enquanto o SEBS-*g*-MA forma uma interface macia em torno de PA6.10, o que implica em menor resistência à deformação sob tração. Isso resulta em uma redução no módulo de elasticidade da mistura. O maior aumento da resistência ao impacto observado nas blendas 3% PEMA + 3% SBMA e 6% SBMA está relacionado à tenacificação promovida pela presença da fase borracha, através do processo de cavitação, como observado por KIM *et al.* [38] em blendas de PP/PA6/SEBS-*g*-MA. Através de imagens TEM, os autores observaram que o SEBS-*g*-MA tende a se localizar ao redor das gotas de PA, e a partir da análise morfológica eles observaram o processo de cavitação sendo responsável pela tenacificação da blenda, aumentando a resistência ao impacto.

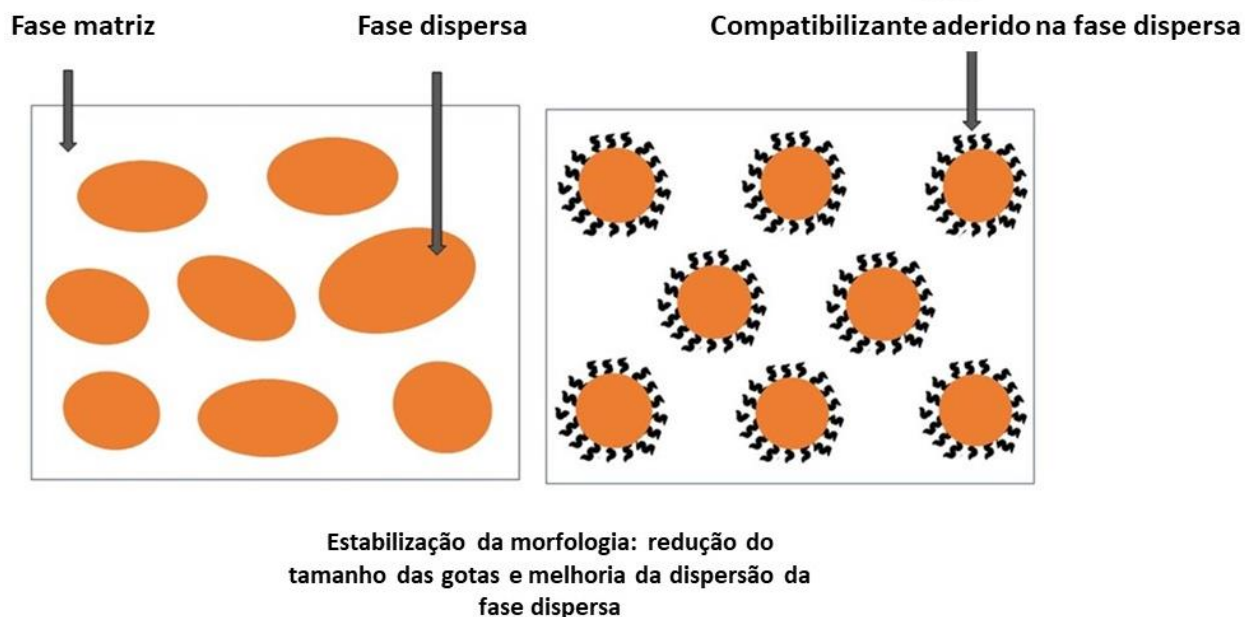


Figura 24 – Representação esquemática da ação do agente compatibilizante em blendas imiscíveis.

KIM *et al.* [38] relataram que no estágio inicial de deformação, como o módulo de elasticidade da PA é maior que o da borracha, as gotas de PA não deformam plasticamente, enquanto a camada de borracha ao redor das gotas de PA começa a ser esticada. Uma vez que a tensão na camada de borracha atinge um certo valor crítico, a formação de microvazios ocorre por rachaduras internas na camada de borracha esticada plasticamente. A formação de vários microvazios levam à formação de fibrilas que se formam na interface entre a PA e a matriz de HDPE. Os microvazios ao redor das gotas de PA crescem com o aumento da tensão, ao mesmo tempo que bandas de cisalhamento são iniciadas nas regiões da matriz entre as partículas cavitadas, o que leva a um maior volume de deformação plástica e a uma maior dissipação de energia, aumentando a tenacidade. [38]

6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo aprimorar as propriedades mecânicas da blenda Bio-HDPE/PA6.10, promovendo a compatibilização por meio da adição de PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA. Para atingir este objetivo, foram conduzidas avaliações da morfologia por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), identificação de reações químicas via Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), determinação das propriedades térmicas através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), bem como a determinação das propriedades mecânicas, incluindo ensaios de tração e impacto.

A morfologia resultante indicou um aumento na interação entre a matriz e a fase dispersa na presença dos polímeros funcionalizados. Estes atuaram estabilizando a morfologia e reduzindo o tamanho da fase dispersa da PA6.10. Pode-se inferir destes resultados que a reação do anidrido maleico com os grupos amina ocorreu nas blendas, formando copolímeros *in situ* durante a mistura por fusão. As análises de FTIR e DSC reforçam os resultados acima, sugerindo a ocorrência da reação química. Foi observado a partir da análise de FTIR uma diminuição das bandas de absorção características do grupo anidrido nos espectros referentes às misturas. A análise térmica mostrou mudanças no comportamento de cristalização tanto da fase dispersa quanto da matriz, sugerindo maior interação entre os componentes da blenda e a formação do copolímero *in situ* na interface Bio-HDPE/PA6.10.

Os resultados de propriedades mecânicas de tração e impacto mostraram que o comportamento mecânico dos agentes compatibilizantes tem grande influência nas propriedades finais da blenda. A blenda contendo o PE-*g*-MA apresentou maior módulo de elasticidade e maior tensão de escoamento em relação ao Bio-HDPE puro, enquanto a presença de SEBS-*g*-MA melhora a resistência ao impacto da blenda. Um efeito sinérgico foi observado quando 3% de PE-*g*-MA e 3% de SEBS-*g*-MA foram adicionados à mistura, mostrando um equilíbrio de propriedades mecânicas. Nesta blenda, o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento se mantiveram próximos aos valores obtidos para o Bio-HDPE puro, porém com ganho de cerca de 67% na resistência ao impacto, aumento semelhante ao observado na blenda com 6% de SEBS-*g*-MA.

Conclui-se desses resultados que a compatibilização com o SEBS-*g*-MA e com o PE-*g*-MA melhoraram as propriedades mecânicas da blenda Bio-HDPE/PA6.10, sendo a compatibilização com o PE-*g*-MA indicada para aplicações que exijam maior

resistência à tração do material, considerando aumento do módulo de elasticidade e da tensão de escoamento. Já a compatibilização com o SEBS-*g*-MA é indicada para aplicações que exijam principalmente alta resistência ao impacto do material. A sinergia entre os dois agentes compatibilizantes na blenda ainda precisa de mais estudos, mas pode-se esperar a tendência de equilíbrio entre resistência à tração e ao impacto.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões de caracterização e análises que podem ser realizadas para aprofundar e complementar os estudos a respeito da blenda polimérica de biopolietileno de alta densidade e poliamida 6.10 compatibilizada com PE-*g*-MA e SEBS-*g*-MA são:

1. Realizar análise morfológica das blendas a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) para analisar a localização do copolímero SEBS-*g*-MA;
2. Realizar uma extração Soxhlet das blendas compatibilizadas para comprovar se houve reação química ou apenas interações intermoleculares, como ligação de hidrogênio;
3. Produzir outras formulações de blendas contendo tanto PE-*g*-MA quanto SEBS-*g*-MA para aprofundar a avaliação sobre o efeito conjunto desses dois agentes compatibilizantes nas propriedades das blendas;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SCARFATO, P., MAIO, L. D., INCARNATO, L. “Recent advances and migration issues in biodegradable polymers from renewable sources for food packaging”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 48, pp. 42597, Dec. 2015.

[2] TARAZONA, N. A., MACHATSCHEK, R., BALCUCHO, J. “Opportunities and challenges for integrating the development of sustainable polymer materials within an international circular (bio)economy concept”, *MRS Energy & Sustainability*, v. 9, pp. 28-34, Feb. 2022.

[3] STAVILA, E., YULIATI, F., ADHARIS, A., et al., “Recent advances in synthesis of polymers based on palm oil and its fatty acids”, *Royal Society of Chemistry*, v. 13, pp. 14747-14775, May. 2023.

[4] SHEN, M., HUANG, W., CHEN, M., et al., “(Micro)Plastic Crisis: Un-Ignorable Contribution to Global Greenhouse Gas Emissions and Climate Change”, *Journal of Cleaner Production*, v. 254, pp. 120138, Jan. 2020.

[5] LETCHER, T. M., *Plastic Waste and Recycling*. 1 ed. Cambridge, Elsevier Inc., 2020.

[6] SOUSA, A. F., SILVESTRE, A. J. D., “Plastics from renewable sources as green and sustainable alternatives”, *Sustainable Chemistry*, v. 33, pp. 100557, Feb. 2022.

[7] PHILLIPS, J., “Biorenewable Polymers”. In: ROBERT, H., ANNA, G., DANIEL, J., et al. (eds), *Handbook of Metathesis*, 2 ed., Chapter 14, Germanym, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2015.

[8] CAMPBELL, I. R., LIN, M. Y., IYER, H., et al., “Progress in Sustainable Polymers from Biological Matter”, *Annual Review of Materials Research*, v. 53, pp. 81-104, Jul. 2023.

[9] MCKEEN, L. W., *Film Properties of Plastics and Elastomers*. 1 ed. Cambridge, Elsevier Inc., 2017.

[10] HUANG, H., “Microbial Ethanol, Its Polymer Polyethylene, and Applications”. In: CHEN, G. (ed), *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*, 1 ed., Chapter 15, Heidelberg, Springer Berlin, 2010.

[11] PAGACZ, J., RAFTOPOULOS, K. N., LESZCZYŃSKA, A., et al., “Bio-Polyamides Based on Renewable Raw Materials: Glass Transition and Crystallinity Studies”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 123, n. 2, pp. 1225–1237, Sep. 2016.

- [12] AJJI, A., UTRACKI, E., “Interphase and Compatibilization of Polymer Blends”, *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 12, pp. 1574 – 1585, Jun. 1996.
- [13] NWABUNMA, D., KYU, E., *POLYOLEFIN BLENDS*. 1 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [14] ÉPINAT, C., TROUILLET-FONTI, L., SOTTA, P., “Predicting Phase Inversion Based on the Rheological Behavior in Polyamide 6/Polyethylene Blends”, *Polymer*, v. 137, pp. 132–144, Feb. 2018.
- [15] OU, Y., LEI, Y., FANG, X., et al., “Maleic Anhydride Grafted Thermoplastic Elastomer as an Interfacial Modifier for Polypropylene/Polyamide 6 Blends”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, pp. 1806 –1815, Dec. 2004.
- [16] FILIPPI, S., YORDANOV, H., MINKOVA, L., et al., “Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends, 4: Maleic anhydride and glycidyl methacrylate grafted SEBS”, *Macromol. Mater. Eng.*, v. 289, n. 6, pp. 512–523, Jun. 2004.
- [17] FILIPPI, S., MINKOVA, L., DINTCHEVA, N., et al., “Comparative study of different maleic anhydride grafted compatibilizer precursors towards LDPE/PA6 blends: Morphology and mechanical properties”, *Polymer*, v. 46, n. 19, pp. 8054–8061, Sep. 2005.
- [18] FILIPPI, S., CHIONO, V., POLACCO, G., et al., “Reactive Compatibilizer Precursors for LDPE/PA6 Blends, 1 Ethylene/Acrylic Acid Copolymers”, *Macromol. Chem. Phys*, v. 203, n. 10 – 11, pp. 1512–1525, Jul. 2002.
- [19] ARARAT, C., PERCINO, M., MURILLO, A., “Compatibilization of LDPE/PA6 by Using a LDPE Functionalized with a Maleinized Hyperbranched Polyester Polyol”, *Macromol Res*, v. 28, n. 3, pp. 203–210, Mar. 2020.
- [20] EL-WAKIL, A. A., MOUSTAFA, H., ABDEL-HAKIM, A., “Effect of LDPE-g-MA as a Compatibilizer for LDPE/PA6 Blend on the Phase Morphology and Mechanical Properties”, *Polymer Bulletin*, v. 79, n 4, pp. 2249–2262, Apr. 2022.
- [21] WU, Y., ZHANG, H., SHENTU, B., et al., “In Situ Formation of the Core-Shell Particles and Their Function in Toughening PA6/SEBS-g-MA/PP Blends”, *Ind Eng Chem Res*, v. 56, n. 41, pp. 11657–11663, Nov. 2017.
- [22] AJITHA, A. R., THOMAS, S., *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties*. 1 ed. Cambridge, Elsevier, 2020.

- [23] PAUL, D. R., NEWMAN, S., *Polymer blends*. 1 ed. New York, Academic Press, Inc., 1978.
- [24] UTRACKI, L., *Polymer blends handbook*. 1 ed. The Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [25] ROBESON, L. M., *Polymer blends: A Comprehensive Review*. 1 ed. Munich, Carl Hanser Verlag, 2007.
- [26] UTRACKI, L., “Compatibilization of Polymer Blends”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 80, pp. 1008 – 1016, Dec. 2002.
- [27] QUILES-CARRILLO, L., MONTANES, N., FOMBUENA, V., et al., “Enhancement of the Processing Window and Performance of Polyamide 1010/Bio-Based High-Density Polyethylene Blends by Melt Mixing with Natural Additives”, *Polymer International*, v. 69, n. 1, pp. 61–71. Jan. 2020.
- [28] RADZIK, P., LESZCZYŃSKA, A., PIELICHOWSKI, E., “Modern biopolyamide-based materials: synthesis and modification”, *Polymer Bulletin*, v. 77, n.1, pp. 501–528, Jan. 2020.
- [29] ROBERT, J., “POLYAMIDES, PLASTICS”. In: CLAUDIA, L. (ed), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Germany, Wiley-VCH, 2005.
- [30] SIRACUSA, V., BLANCO, E., “Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications”, *Polymers*, v. 12, n. 8, pp. 1641, Jul. 2020.
- [31] MORSCHBACKER, A., EDUARDO C., CLAUDIO L. et al., “Bio-polyethylene”. In: OKSMAN, K., AJI, M., BISMARCK, A. et al. (eds), *HANDBOOK OF GREEN MATERIALS: Processing Technologies, Properties and Applications*. 1 ed, Chapter 7, New Jersey, World Scientific Publishing Co Pte Ltd., 2014.
- [32] MENDIETA, C., VALLEJOS, M., FELISSIA, F., et al., “Review: Bio-polyethylene from Wood Wastes”, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n. 1, pp. 1 – 16, Jan. 2020.
- [33] ISAYEV, A., *Encyclopedia of polymer blends: Volume 1, Fundamentals*. Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
- [34] SHANKS, R. A., “Concepts and Classification of Compatibilization Processes”. In AJITHA, A. R., THOMAS, S. (eds), *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization, and Properties*, 1 ed., chapter 2, Cambridge, Elsevier, 2020.

- [35] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E., GRULKE, E., *Polymer Handbook*. 4 ed. Canada, John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [36] PIORKOWSKA, E., RUTLEDGE, E., *Handbook of polymer crystallization*. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. A., 2013.
- [37] WILKINSON, A., CLEMENS, M., HARDING, E., “The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends”, *Polymer*, v. 45, n. 15, pp. 5239–5249, Jul. 2004.
- [38] KIM, G., MICHLER, G., GAHLEITNER, M., et al., “Influence of morphology on the toughening mechanisms of polypropylene modified with core-shell particles derived from thermoplastic elastomers”, *Polym Adv Technol*, v. 9, n. 10–11, pp. 709–715, Dec. 1998.
- [39] DA SILVA, G. A. S., D’ALMEIDA J. R. M., “Mechanical Properties and Morphology of HDPE/PA12 Blends Compatibilized with HDPE-Alt-MAH”, *Polymers and Polymer Composites*, v. 30, pp. 1 – 13, Jan. 2022.
- [40] CZARNECKA-KOMOROWSKA, D., NOWAK-GRZEBYTA, J., GAWDZIŃSKA, K., et al., “Polyethylene/Polyamide Blends Made of Waste with Compatibilizer: Processing, Morphology, Rheological and Thermo-Mechanical Behavior”, *Polymers*, v. 13, n 14, pp. 2385, Jul. 2021.
- [41] KIZILTAS, E., KIZILTAS, A., LEE, E. C., “Structure and Properties of Compatibilized Recycled Polypropylene/Recycled Polyamide 12 Blends with Cellulose Fibers Addition”, *Polymer Composites*, v. 39, n 10, pp. 3556–3563, Oct. 2018.
- [42] ZHU, N., GAO, X., LIANG, J., et al., “Finely Modulated LDPE/PS Blends via Synergistic Compatibilization with SEBS-g-MAH and OMMT”, *Symmetry*, v. 14, n. 5, pp. 974, May. 2022.
- [43] HASANPOUR, M., AGHJEH, M. K. R., MAZIDI, M. M., et al., “Effect of Morphology Alteration on Mechanical Properties and Fracture Toughness of Polypropylene/Polyamide 6/Ethylene Polypropylene Diene Monomer Graft Maleic Anhydride (PP/PA6/EPDM-g-MA) Reactive Ternary Blends”, *Polymer Bulletin*, v. 77, n. 7, pp. 3767–3794, Jul. 2020.
- [44] ESSABIR, H., EL MECHTALI, F., NEKHLAOU, S., et al., “Compatibilization of PA6/ABS blend by SEBS-g-MA: morphological, mechanical, thermal, and rheological properties”, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v. 110, pp. 1095–1111, Aug. 2020.

- [45] SAENGTHAVEEP, S., JANA, S. C., MAGARAPHAN, R., “Flow and structure of compatibilized Nylon12/natural rubber blend with functional copolymer”, *Journal of Elastomers & Plastics*, v. 48, n. 7, pp. 614-639, Dec. 2015.
- [46] ZHANG, Q., GAO, Y., LUO, B., et. al, “Effect of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer on Properties of PBST/PLA Blends”, *Polymers (Basel)*, v. 15, n. 4, pp. 952, Feb. 2023.
- [47] TARANI, E., PAPAGEORGIOU, D., VALLES, C., et al., “Insights into crystallization and melting of high density polyethylene/graphene nanocomposites studied by fast scanning calorimetry”, *Polymer Test*, v. 67, pp. 349–358, May. 2018.
- [48] WILKINSON, A., LAUGEL, L., CLEMENS, M., et al., “Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends”, *Polymer*, v. 40, n. 17, pp. 4971-4975, Aug. 1999.
- [49] SOLOMONS, G., *Química Orgânica*. 10 ed. Rio de Janeiro, LTC., 2012.
- [50] XU, S., XIE, J., JIANG, M., “Morphology and deformation of compatibilized polystyrene low density polyethylene blends”, *Polym Int*, v. 48, n. 11, pp. 1121–1128, Oct. 1999.
- [51] LIN-VIEN, D., COLTHUP, N. B., FATELEY, W. G., et. al, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. 1 ed. Elsevier Science, 1991.
- [52] MARSET, D., DOLZA, C., BORONAT, T., et al., “Injection-Molded parts of partially biobased polyamide 610 and biobased halloysite nanotubes”, *Polymers*, v. 12, n. 7, pp. 1–15, Jul. 2020.
- [53] LIU, H., WU, Q., ZHANG, E., “Preparation and properties of banana fiber-reinforced composites based on high density polyethylene (HDPE)/Nylon-6 blends”, *Bioresour. Technol.*, v. 100, n. 23, pp. 6088–6097, Dec. 2009.

APÊNDICE A

Ficha técnica do bio-HDPE



Data Sheet

29/04/2021

High Density Polyethylene SHC7260

Description:

SHC7260 is a high-density polyethylene, developed for the injection molding which presents high hardness and stiffness, besides low tendency to warpage. Organoleptic properties are suitable for water caps applications. The minimum biobased carbon content of this grade is 94%, determined according to ASTM D6866.

Aplicações:

Cosmetic packaging, Caps for water, Caps for non-carbonated or low carbonated soft drinks, toys, pallet

Processos:

Injection molding

Control Properties:

Característica	Método	Unidades	Valores
Melt Flow Rate (190°C/2.16kg)	D 1238	g/10 min	7.2
Density	D 792	g/cm ³	0.959

Typical Properties - Plaque¹:

Plaque Properties

Característica	Método	Unidades	Valores
Tensile Strength at Yield (a)	D 638	MPa	29
Elongation at Yield (a)	D 638	%	7.5
Flexural Modulus - 1% Secant (b)	D 2240	MPa	1365
Hardness (c)	D 2240	-	63
Izod Impact Strength (b)	D 256	J/m	35
Deflection Temperature under Load at 0.455 MPa (b)	D 648	°C	74
Vicat Softening Temperature at 10 N (b)	D 1525	°C	126

¹ Test specimens from compression molded plaque according to ASTM D4703. Plaque Thickness: a) 2mm. b) 3mm c) 6mm. NB - No break.

Final Remarks:

1. The information presented in this Data Sheet reflects typical values obtained in our laboratories, but should not be considered as absolute or as warranted values. Only the properties and values mentioned on the Certificate of Quality are considered as guarantee of the product.
2. For regulatory information of the product, please refer to Regulatory Document or contact our Technical Assistance Area.
3. For information about safety, handling, individual protection, first aids and waste disposal, please refer to MSDS.
4. The mentioned values in this report can be changed at any moment without Braskem previous communication.



K0127
North America
1/15/2018

KRATON™ FG1901 G Polymer

Data Document

Identifier : K127DDI17U

Description

Kraton FG1901 G is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 30%. It is supplied from North America in the physical form identified below.

- FG1901 GT - supplied as a dusted pellet

Kraton FG1901 G is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Melt Flow, 230C/5000g	ASTM D1238	g/10 min	14 TO 28	
Maleic anhydride, Bound	BAM 1026	%w	1.4 TO 2.0	
Water	BAM 1024	ppmw	<= 500	a
a At time of packaging				

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Melt Index 230C, 5 kg	ASTM D 1238	gms/10 min.	22	
Tensile Strength	ASTM D 412	psi	5000	a
Specific Gravity	ASTM D 792	g/cc	0.91	
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	
Hardness, Shore A	ASTM D 2240	Shore A (10 sec)	71	b
Elongation at Break	ASTM D 412	%	500	a
Solution Viscosity	BAM 922	cps	1000	c
a Typical properties determined on film cast from toluene solution.				
b Typical values on polymer compression molded at 300Å°F.				
c 25%w toluene solution at 25Å°C, measured at time of packaging.				

Packaging

Kraton FG1901 G is packaged in sealed, foil-lined bags and typically does not require drying before melt process. However, if the bag is left open for an extended period of time, the product may absorb moisture and should be dried under vacuum at 80 degree C for a minimum of six hours before processing.

KRATON™ and the Kraton logo are either trademarks or registered trademarks of Kraton Corporation, or its subsidiaries or affiliates, in one or more, but not all countries.



Technical Data Sheet
Date Prepared: March 2020

OREVAC® 18507

OREVAC® 18507 is a maleic anhydride grafted high-density polyethylene.

- OREVAC® 18507 has been designed to be used as coupling agent in halogen free flame retardant cable compounds. It provides outstanding mechanical properties, high tensile strength at break and good elongation, good abrasion and good chemical resistance.
- OREVAC® 18507 is suitable also to develop a reliable bonding strength between HDPE resins and mineral filler or natural fibers. Designed to develop a reliable bonding between polyethylene or most ethylene copolymers and many kinds of different materials among which polyamides and EVOH.

Typical Properties

	Test Method	Unit	Typical Value
Melt Index (190°C/2.16kg)	ISO 1133 / ASTM D1238	g/10min.	5
Melting Point	ISO 11357-3	°C	128
Density	ISO 1183 / ASTM D1505	g/cm ³	0.95
Elongation at Break ¹	ISO 527 / ASTM D638	MPa	800
Tensile strength at break ¹	ISO 527 / ASTM D638	MPa	10
Hardness Shore D ¹	ISO 868 / ASTM D2240		66

¹: On compression molded samples.

The information above is believed to be accurate and represents the best information currently available to us. Your attention is directed to the pertinent Material Safety Data Sheets for the products mentioned herein. All sales are subject to SK Corporation's standard terms and conditions of sale, copies of which are available upon request and which are part of SK Functional Polymer invoices and/or order acknowledgments. Except as expressly provided in SK Corporation's standard terms and conditions of sale, SK Corporation makes no warranty of merchantability or any other warranty, express or implied, with respect to such information, and SK Corporation assumes no liability from its use. Users should make their own investigations to determine the suitability of the information for their particular purposes. SK Functional Polymer is a subsidiary of SK Global Chemical.

Ficha técnica da PA 6.10

Terra HS

VESTAMID® *Terra* HS is partly based on renewable raw materials and fills the performance gap between the commodity and the niche long-chain nylons.

VESTAMID® *Terra* HS is the polycondensation product of 1,6-hexamethylene diamine (H) and 1,10-decanedioic acid (sebacic acid—S). Because sebacic acid is derived from castor oil, VESTAMID® *Terra* HS is a material that is partly based on renewable resources.

Technically speaking, VESTAMID® *Terra* HS occupies a position between the high-performance polyamide 612 and the standard polyamides PA 6 and PA 66.

VESTAMID® *Terra* HS is semicrystalline and thus has high mechanical resistance and chemical stability. Due to its higher melting point, VESTAMID® *Terra* HS has the highest heat deflection temperature of VESTAMID® *Terra* series.

Important properties of VESTAMID® *Terra* HS

Property	Test method	Unit	HS16	HS18	HS22	HS18-GF30
Viscosity number	ISO 307	cm ³ /g	160	180	220	180
Melting temperature	ISO 11357	°C	223	223	223	223
Glass transition temp.		°C	48	48	48	48
Water absorption at RT	Evonik	%	3.3	3.3	3.3	2.3
Density	ISO 1183	g/cm ³	1.06	1.07	1.08	1.32
VICAT softening temp. Method B 50 N	ISO 306	°C	196	196	196	217
Tensile test	ISO 527					
Stress at yield		MPa	61	61	61	147
Strain at yield		%	5	5	5	4
Strain at break		%	>50	> 50	> 50	4
Tensile modulus	ISO 527	MPa	2100	2100	2100	8300
CHARPY 23 °C	ISO 179/1eU	kJ/m ²	N	N	N	89 C
impact strength -30 °C		kJ/m ²	N	N	N	88 C
CHARPY notched 23 °C	ISO 179/1eA	kJ/m ²	6 C	7 C	7 C	16 C
impact strength -30 °C		kJ/m ²	6 C	6 C	6 C	10 C
Biobased content	ASTM 6866	% of C	63	63	63	44
Global warming potential ¹⁾	ISO 14040	kg CO _{2eq}	4.6	4.6	4.6	5.1

N = no break

C = complete break

1) Reference year: 2010, Evaluation method: CML2001

APÊNDICE B

CÁLCULO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO BINÁRIO (B)

Cálculo do $B_{crítico}$ da mistura Bio-HDPE/SEBS

Sendo $B_{crítico}$ dado por:

$$B_{crítico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{M_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{M_B}} \right)^2$$

Dados:

$$\rho_{SEBS-g-MA} = 0,91 \text{ g/cm}^3$$

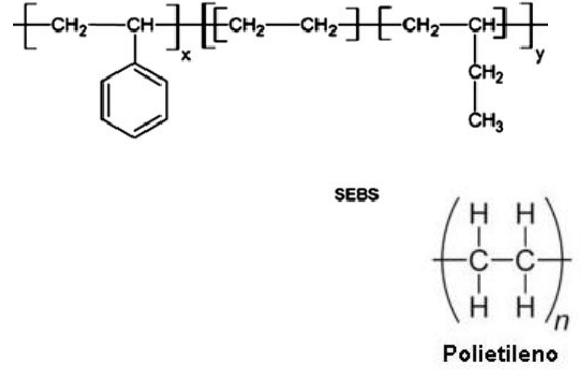
$$\rho_{Bio-HDPE} = 0,959 \text{ g/cm}^3$$

$$M_{Bio-HDPE} = 18715 \text{ g/mol}$$

$$MW_{SEBS-g-MA} = 66700 \text{ g/mol}$$

$$\varphi_{Bio-HDPE} = 0,92$$

$$\varphi_{SEBS-g-MA} = 0,08$$



Considerando $R = 8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, substituindo os dados acima na equação do $B_{crítico}$ temos:

$$B_{crítico} = \frac{8,31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} \cdot 298 \text{ K}}{2} \left(\sqrt{\frac{0,91 \text{ g/cm}^3}{66700 \text{ g/mol}}} + \sqrt{\frac{0,959 \text{ g/cm}^3}{18715 \text{ g/mol}}} \right)^2$$

$$B_{crítico} = 0,15 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Cálculo do B_{AB} :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,P} = 0 = RTV \left(\frac{\rho_A}{\varphi_A M_A} + \frac{\rho_B}{\varphi_B M_B} \right) - 2B_{AB}V$$

$$B_{AB} = \frac{RT}{2} \left(\frac{\rho_A}{\varphi_A M_A} + \frac{\rho_B}{\varphi_B M_B} \right)$$

$$B_{AB} = \frac{8,31 \text{ J/K} * \text{mol} * 298 \text{ K}}{2} \left(\frac{0,91 \text{ g/cm}^3}{0,08 * 66700 \text{ g/mol}} + \frac{0,959 \text{ g/cm}^3}{0,92 * 18715 \text{ g/mol}} \right)$$

$$\mathbf{B_{AB} = 0,28 \text{ J} * cm^{-3}}$$

$$\mathbf{B_{AB} > B_{crítico}}$$