

**UNIVERSIDADE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**RELAÇÃO ESTRUTURA PROPRIEDADE DA POLIAMIDA 6 ADITIVADA COM
ÓLEO DE SOJA MODIFICADO COM ANIDRIDO MALEICO**

Juliano Roberto Ernzen

Caxias do Sul, 15 de junho de 2015

UNIVERSIDADE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

RELAÇÃO ESTRUTURA PROPRIEDADE DA POLIAMIDA 6 ADITIVADA COM
ÓLEO DE SOJA MODIFICADO COM ANIDRIDO MALEICO

Juliano Roberto Ernzen

Dissertação de Mestrado realizado sob a orientação da Prof. Dr. Otávio Bianchi e co-orientação do Prof. Dr. Rudinei Fiorio, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais

Caxias do Sul, 15 de junho de 2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

E71r Ernzen, Juliano Roberto, 1982-
Relação estrutura propriedade da poliamida 6 aditivada com óleo de soja
modificado com anidrido maleico / Juliano Roberto Ernzen. -2015.
XIII, 62 p. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2015.
Orientador: Prof. Dr. Otávio Bianchi ; coorientador: Prof. Dr. Rudinei
Fiorio.

1. Polímeros. 2. Ciências dos materiais. I. Título.

CDU 2.ed.: 678.7

Índice para o catálogo sistemático:

1. Polímeros	678.7
2. Ciência dos materiais	620.1

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Otávio Bianchi pela orientação e acompanhamento indispensável na realização deste trabalho.

À UCS - Universidade de Caxias do Sul por disponibilizar a estrutura do Laboratório de Tecnologia de Polímeros (LPOL) para a realização de ensaios.

À UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul por disponibilizar o Laboratório de Tecnologia e Pesquisa para a realização de ensaios.

Ao professor Ricardo V. Bof de Oliveira da UFRGS pelo apoio e disponibilização dos equipamentos de ensaios.

À empresa MANTOVA Ind. de Tubos Plást. Ltda e ao seu Diretor Sr. Jorge Vicenzi, pela doação das amostras dos materiais utilizados nesta pesquisa bem como a disponibilização do seu laboratório interno para realização de ensaios.

Ao laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelas análises de SAXS realizados na linha SAXS 1.

A todos os colegas de professores que contribuíram para a realização deste trabalho.

Trabalhos publicados, aceitos para apresentação e em preparação

Trabalhos em eventos:

- Juliano R. Ernzen, Fabrício Bondan, Robinson D. Cruz, Otávio Bianchi, *Processamento reativo de Poliamida 6 com óleo de soja malenizado*, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis 2013.
- Juliano R. Ernzen, Caroline Luvison, Johnny N. Martins, Rudinei Fiorio, Otávio Bianchi, *Relação estrutura propriedade de poliamida 6 aditivada com óleo de soja modificado com anidrido maleico*, aceito para apresentação no 13º Congresso Brasileiro de Polímeros, Natal, 2015.

Artigos em periódicos

- Juliano R. Ernzen, Fabrício Bondan, Caroline Luvison, Johnny N. Martins, Rudinei Fiorio, Otávio Bianchi, *Reactive melt blending of PA6 and malenized soy bean oil*, in preparation.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES	IX
LISTAS DE SÍMBOLOS	X
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. <i>INTRODUÇÃO</i>	1
2. <i>OBJETIVOS</i>	4
2.1 Geral.....	4
2.2 Específicos	4
3. <i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	5
3.1 Aditivos de fonte renovável	5
3.2 Óleo de Soja.....	7
3.3 Poliamida 6	12
3.4 Processamento reativo de poliamidas	16
4. <i>MATERIAIS</i>	20
5. <i>MÉTODOS</i>	21
5.1 Modificação do óleo de soja com anidrido maleico	21
5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..	22
5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹ H.....	22
5.4 Cromatografia por permeação em gel (GPC)	22
5.5 Determinação do índice de acidez dos óleos vegetais	23
5.6 Processamento reativo	23
5.7 Extração com solvente	24
5.8 Determinação da concentração dos grupos terminais amina e carboxila	25
5.9 Índice de Viscosidade	25
5.10 Reometria capilar	25
5.11 Moldagem por Injeção	26
5.12 Análise Termodinâmico Mecânica (DMTA).....	26
5.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	26
5.14 Difração de Raios X (WAXD).....	27
5.15 Espalhamento de Raio X a Baixos Ângulos (SAXS)	27
5.16 Resistência à tração.....	29
5.17 Absorção de umidade.....	29
6. <i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	30
6.1 Óleo de soja modificado (SOMA)	30
6.2 Misturas de PA6 com óleo de soja modificado	35
7. <i>CONCLUSÕES</i>	53

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	55
ANEXO I.....	60
ANEXO II.....	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DO ARRANJO MOLECULAR TÍPICO DO ÓLEO DE SOJA [22] ..	8
FIGURA 2 – REAÇÕES DO ANIDRIDO MALEICO COM LIGAÇÕES DUPLAS NÃO CONJUGADAS. A) ADIÇÃO DE DIELS-ALDER, (B) ADIÇÃO RADICAL; (C) DE LIGAÇÃO CRUZADA, ADAPTADO DE [21].....	11
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO MERO DA POLIAMIDA 6, ADAPTADO DE [37]	12
FIGURA 4 - VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE VERSUS TEMPO INDICANDO A DEGRADAÇÃO DA ESTRUTURA DE PA6 COM ÁCIDO ACÉTICO EM EBULIÇÃO, ADAPTADO DE [48]... ..	18
FIGURA 5 – REAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ANIDRIDO COM AMINA, BASEADO EM [50]	19
FIGURA 6 – ESQUEMA DE EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA PREPARAÇÃO DO SOMA.....	21
FIGURA 7 - CONFIGURAÇÃO DOS ELEMENTOS DA DUPLA ROSCA.....	24
FIGURA 8 – EXEMPLO DE FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO LINEAR.	28
FIGURA 9 - ESPECTRO DE FTIR PARA AMOSTRAS DE ÓLEO SOJA E ÓLEO DE SOJA MODIFICADO.	30
FIGURA 10 - ESPECTRO DE RMN DO ÓLEO DE SOJA E DO SOMA	31
FIGURA 11 - FRAGMENTO DE TRIGLICERÍDEO.....	32
FIGURA 12 - CROMATOGRAMA DE GPC PARA AMOSTRAS DE ÓLEO SOJA E ÓLEO DE SOJA MODIFICADO	33
FIGURA 13 - ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS DE PA6/SOMA.	37
FIGURA 14 - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DSC PARA AMOSTRA DE PA6 COM SOMA	38
FIGURA 15 - RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PA6/SOMA.....	40
FIGURA 16 – CURVAS DE SAXS PARA AMOSTRA PA6/SOMA 99/1.....	41
FIGURA 17 – (A) LP, (B) LA E (C) LC EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	42
FIGURA 18 - GRÁFICO DE DMTA PARA MÓDULO DE ARMAZENAMENTO, E' EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	44
FIGURA 19 - GRÁFICO DE DMTA DE TAN δ EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	45
FIGURA 20 - TENSÃO MPA X DEFORMAÇÃO % DAS AMOSTRAS DE PA6/SOMA SECO.....	48
FIGURA 21 - TENSÃO MPA X DEFORMAÇÃO % DAS AMOSTRAS DE PA6/SOMA CONDICIONADO (HIDRATADO)	48
FIGURA 22 - IMAGEM DA AMOSTRA PA6/SOMA 99/1 SECO APÓS DEFORMAÇÃO.	49
FIGURA 23 - RESULTADOS DE REOMETRIA CAPILAR PARA AS AMOSTRAS DE PA6/SOMA 50	
FIGURA 24 - MECANISMO SIMPLIFICADO DE REAÇÃO DO SOMA COM A POLIAMIDA.....	51
FIGURA 25 – CURVAS DE SAXS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (A) PA6 E (B) PA/SOMA 95/5.....	60
FIGURA 26 – CURVAS DA FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA TODAS AS AMOSTRAS	62

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES TÍPICAS DO ÓLEO DE SOJA [34].....	8
TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DOS PRINCIPAIS ÁCIDOS GRAXOS DE ÓLEOS NATURAIS NA FAIXA DO C ₁₄ AO C ₁₈ [18].	9
TABELA 3 - PROPRIEDADES DAS PRINCIPAIS POLIAMIDAS ALIFÁTICAS [12, 41].....	13
TABELA 4 – EXTRAÇÃO SELETIVA, CONCENTRAÇÃO DE GRUPOS TERMINAIS E ÍNDICE DE VISCOSIDADE DE PA6/SOMA	35
TABELA 5 - PARÂMETROS CALORIMÉTRICOS DETERMINADOS POR DSC PARA PA6/SOMA	39
TABELA 6 - TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO β E A PARA AMOSTRA DE PA6 COM SOMA ...	46
TABELA 7 - RESULTADOS DO TESTE TENSÃO VERSUS DEFORMAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PA6 COM SOMA SECO E HIDRATADO.....	47

SIGLAS, TERMOS E ABREVIACÕES

ASTM	-	<i>American Society for Testing and Materials;</i>
BHA	-	2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol;
BHT	-	2,6-di-tert-butil-4-metilfenol;
CDCl ₃	-	Clorofórmio deuterado;
DCP	-	Peróxido de Dicumila;
DMTA	-	Análise Termo-dinâmico Mecânica;
DOP	-	Ftalato de Dioctila;
DSC	-	Calorimetria Exploratória Diferencial;
FTIR	-	Espectroscopia na região de infravermelho com transformada de Fourier;
GPC	-	Cromatografia por permeação em Gel;
HDT	-	Temperatura de distorção Térmica;
ISO	-	<i>International Organization for Standardization;</i>
KOH	-	Hidróxido de potássio;
LPOL	-	Laboratório de Polímeros;
Máx	-	Valor máximo
Mín	-	Valor mínimo;
MMT	-	Montmorilonita;
NY6	-	Náilon 6 (<i>Nylon 6</i>);
PA6	-	Poliamida 6;
RMN	-	Ressonância Magnética Nuclear;
SAE	-	<i>Society of Automotive Engineers;</i>
SAXS	-	Espalhamento de Raios X a baixo ângulo (<i>Small-angle X-ray scattering</i>)
SO	-	Óleo de Soja;
SOMA	-	Óleo de Soja modificado com Anidrido Maleico;
Tg	-	Transição vítrea;
THF	-	Tetrahidrofurano;
TMA _n	-	Anidrido Trimetílico;
TMS	-	Tetrametilsilano;
UCS	-	Universidade de Caxias do Sul;
UFRGS	-	Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
UV	-	Radiação ultravioleta.
WAXD	-	<i>wide-angle X-ray diffraction</i>

LISTAS DE SÍMBOLOS

η	-	Viscosidade;
η_{red}	-	Viscosidade reduzida;
f_{PA6}	-	Fração de PA6;
$\sigma_{f,\text{max}}$	-	Tensão alternante máxima de flexão;
%	-	Percentual;
μ	-	Símbolo de micro ($\times 10^{-3}$);
ΔH_c	-	Entalpia de cristalização;
ΔH_f	-	Entalpia de fusão;
A_U	-	Absorção de umidade;
cm	-	Unidade de medida em centímetros;
E(%)	-	Percentual de óleo extraído;
E'	-	Módulo de armazenamento;
FN	-	Fator de normalização;
g	-	Unidade de massa em gramas;
g/cm^3	-	Densidade, massa (gramas) por volume;
g/mL	-	Concentração de gramas (massa) por mililitros (volume);
g/mol	-	Massa molar;
h	-	Unidade de tempo em horas;
Hz	-	Frequência em hertz;
J	-	Joules;
K	-	Coefficiente de concentração de tensões;
l	-	Unidade de volume em litros;
L/D	-	Relação distância por diâmetro;
M_E	-	Módulo de elasticidade, seco, 23 °C;
mg	-	Unidade de massa em miligramas;
min	-	Unidade de tempo em minutos;
mL	-	Unidade de volume em mililitros;
mL/g	-	Concentração de mililitros (volume) por gramas (massa);
mL/min	-	Vazão, volume (mililitros) por unidade de tempo (minutos);
MM	-	Massa molecular;

mm^3	-	Unidade volume em milímetros cúbicos;
M_n	-	Massa molecular numérica média;
mol/L	-	Concentração molar por volume de solução em litros;
MPa	-	Mega Pascal;
M_w	-	Massa molecular numérica ponderal;
nd	-	Número de duplas;
$^{\circ}\text{C}$	-	Escala térmica em graus Celsius;
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	-	Taxa de aquecimento graus Celsius por minutos;
ppm	-	Partes por milhão;
rpm	-	Rotações por minuto;
R_T	-	Resistência à tração, seco, 23°C ;
s	-	Segundo(s);
$\tan \delta$	-	Tangente de delta (fator de amortecimento);
T_f	-	Temperatura de fusão;
T_g	-	Transição vítrea;
T_m	-	Temperatura de fusão cristalina;
X_c	-	Grau de Cristalinidade.

RESUMO

O uso de aditivos de fontes alternativas aos petroquímicos tem atraído o interesse de muitas pesquisas acadêmicas e aplicadas. Os insumos como óleo de soja possuem grande potencialidade na modificação de polímeros. No entanto, muitas vezes é necessário a realização de reações de modificações desses insumos para aumentar o grau de compatibilidade ou realizar alguma reação específica. Neste trabalho, foi avaliado o processamento reativo da poliamida 6 (PA 6) com óleo de soja modificado com anidrido maleico (SOMA). As misturas foram processadas utilizando as proporções mássicas de PA6/SOMA 100/0, 99/1 e 95/5 em extrusora de duplo fuso (L/D 32) em uma faixa de temperatura de 230-260°C. Os experimentos espectroscópicos, químico, cromatográfico e titulométricos mostraram que aproximadamente 1 mol de anidrido maleico reagiu com 1 mol de óleo de soja. O número de grupos terminais amins reduziu com a adição de SOMA de $2,38 \times 10^{-5}$ para $1,37 \times 10^{-5}$, já o índice de viscosidade aumentou de 220,0 para 276,9, o que indica que ocorreu a reação entre o SOMA e PA6 que pode ser comprovada pelas novas bandas de FTIR (1769, 1742 e 1716 cm^{-1}) e também pela não extração seletiva do óleo modificado. A adição de óleo de soja modificado aumentou significativamente a cristalinidade da PA6 contribuindo para aumento da fração de fase α . No entanto, a adição de SOMA não aumentou o tamanho da lamela da PA6, mas somente a quantidade de lamelas formadas. Esse aditivo contribuiu para aumento da região de transição entre a porção amorfa e cristalina que passou de 1,23 para 1,33nm com 5% de SOMA. O óleo de soja modificado atua tanto como plastificante quanto como lubrificante da PA6, pois causa pequena redução na temperatura de transição vítrea (de -60 para -64°C) e o módulo de armazenamento. Em relação ao comportamento reológico, as amostras possuem um comportamento pseudoplástico. Em taxas de cisalhamento acima de 100s^{-1} ocorre uma redução abrupta de viscosidade com um aumento da quantidade de óleo de soja modificado. A tensão máxima de tração (seca e hidratada) diminui linearmente com a adição de SOMA. As propriedades mecânicas mostram um aumento muito expressivo na deformação e na tenacidade para amostra com 1% de SOMA, obtendo-se valores até quatro vezes maiores em relação ao material não aditivado. O material desenvolvido a partir de uma poliamida 6 e óleo de soja modificado apresentou propriedades muito interessantes, que estão relacionadas com a quantidade de fase organizada que é formada em elevadas temperaturas pela redução local de viscosidade do sistema.

ABSTRACT

The use of additives from alternative sources to petrochemical has attracted the interest of many academic researches and applications. The inputs as soybean oil have great potential in the polymer modification. However, it is often necessary to carry out reactions of modifications of these inputs to increase the degree of compatibility or perform some specific reaction. In this study, it was evaluated the reactive processing of polyamide 6 (PA6) with soybean oil modified with maleic anhydride (SOMA). The mixtures were processed using the mass proportions of PA6/SOMA: 100/0, 99/1 and 95/5 in twin-screw extruder (L/D 32) in a temperature range of 230-260°C. The spectroscopic, chemical, chromatographic and titration experiments showed that about 1 mole of maleic anhydride reacted with 1 mole of soybean oil. The number of terminal amine groups reduced by adding SOMA of 2.38×10^{-5} to 1.37×10^{-5} , the viscosity index increased from 220.0 to 276.9 indicating that the reaction occurred between SOMA and PA6 that can be proven by new bands in the FTIR (1769 , 1742 and 1716 cm^{-1}) and also by the non-selective extraction of the modified oil. The addition of modified soybean oil significantly increased the crystallinity of PA6 contributing to the increase of the phase α fraction. However, the addition of SOMA has not increased the size of the lamella of PA6, but only the amount of lamellas formed. This additive contributed to increase the transition region between the amorphous and crystalline portion from 1.23 to 1.33nm with 5wt.% of SOMA. The modified soybean oil acts as a plasticizer and as a lubricant of the PA6, because it causes little reduction in glass transition temperature (from -60 to -64°C) and storage modulus. Regarding the rheological behavior, the samples have a pseudoplastic behavior. At shear rates above 100s^{-1} occurs an abrupt reduction in viscosity with an increasing amount of modified soybean oil. The maximum tensile strength (dry and hydrated) decreases linearly with the addition of SOMA. The mechanical properties show a very significant increase in deformation and tenacity for sample with 1wt.% of SOMA yielding values up to four times higher when compared to the material without additive. The material developed from a modified polyamide 6 and soybean oil showed very interesting properties, which are related to the amount of organized phase which is formed at elevated temperatures by local reduction of viscosity.

1. INTRODUÇÃO

As propriedades finais dos materiais estão ligadas diretamente com sua estrutura e suas condições de processamento. A modificação química de polímeros pode ser uma rota interessante para inserção de grupos químicos para melhoria de compatibilidade com sistemas biológicos, metais, cerâmicas ou com polímeros. Muitas reações de modificações são realizadas durante o processamento em meios convencionais, como por exemplo na extrusão. A este tipo de rota denomina-se “processamento reativo”, dado a todas as formas de processamento de polímeros na qual há uma reação química que dá origem a um material com características diferentes dos originais antes do processamento. Esta técnica é amplamente utilizada na modificação e síntese de polímeros, sendo empregada desde o início de 1950 [1].

A modificação de polímeros no estado fundido envolve reações entre o polímero, um monômero e/ou outra espécie reativa. Estas reações têm como objetivo a formação de enxertos na cadeia principal do polímero, atribuindo mudanças de propriedades macroscópicas ou promovendo compatibilizações [2]. Este tipo de reação normalmente é iniciado através da geração de radicais livres a partir de peróxidos orgânicos, azo compostos, entre outros [1, 3].

A maioria dos polímeros quando aplicados em situações industriais demandam adição de aditivos, como: plastificantes, agentes de fluxo, anti UV, antioxidantes, entre outros. Estes aditivos podem modificar inúmeras propriedades dos materiais poliméricos, como características químicas, mecânicas, reológicas, podendo apresentar um certo grau de migração [4, 5]. Os aditivos geralmente são provenientes de fontes petroquímicas, mas inúmeras pesquisas têm somado esforços e obtido sucesso na utilização de aditivos de fontes renováveis na formulação de novos polímeros. Essa tendência é justificada devido à busca de alternativas menos poluentes e desafios de inovação em um setor com recursos relativamente finitos, como o petroquímico [6, 7].

Impulsionado por uma crescente demanda de insumos, o uso de aditivos compatíveis com polímeros termoplásticos torna-se necessário para o desenvolvimento de novos materiais de acordo com os requisitos da indústria em geral, cada vez mais exigentes. Nesta busca de aplicações de novas matérias-primas provenientes de fontes renováveis, cabe destacar os derivados de óleos de plantas, como por exemplo óleos aromáticos como carvacrol e cardanol,

óleos de soja epoxidados e hidroxilados. Estes insumos funcionais podem ser utilizados como lubrificantes, plastificantes e agentes antibactericidas [6, 8-10].

Poliâmidas são polímeros formados por agrupamentos de meros de amida, a partir de quatro elementos básicos extraídos do petróleo (ou gás natural), de ácidos graxos, do benzeno, do ar ou da água, formado por carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio [11-13]. A poliamida 6 (PA6) é um polímero termoplástico de engenharia que apresenta elevada resistência mecânica quando comparado aos polímeros convencionais conhecidos como *commodities*. A PA6 possui elevado módulo elástico e manutenção das propriedades mecânicas a elevadas temperaturas. Muitas propriedades da poliamida podem ser justificadas devido à formação de ligações secundárias intermoleculares e intramoleculares (ligações de hidrogênio, dipolos e forças de Van der Waals) em suas cadeias [13-15]. A PA6, por apresentar elevada rigidez, baixa estabilidade dimensional (devido alta absorção de umidade) e limitada resistência química, tendo um desempenho limitado em algumas aplicações como: tubos flexíveis, embalagens, amortecedores, batentes, entre outras. Para isto, opcionalmente podem ser adicionados aditivos funcionais a este material a fim de se obter as propriedades desejadas [16, 17].

A compatibilidade entre um aditivo de qualquer natureza e um polímero é um fator muito importante que determina muitas vezes o resultado da aplicação final. Inúmeros parâmetros como: densidade de ligações de hidrogênio, constante dielétrica e parâmetro de solubilidade são utilizados para avaliar o nível de interação entre polímero-aditivo. Para sistemas que utilizam plastificantes, por exemplo, quando há favorecimento de interações químicas, o plastificante possui maior capacidade de solvatar as cadeias do polímero. Todavia, tais moléculas de baixa massa molecular podem migrar e oferecer riscos à saúde humana, como é o caso do ftalato de dioctila (DOP), comumente utilizado em resinas de poli(cloreto de vinila) [5, 14, 17]. Dessa maneira, a utilização de alternativas através do uso de moléculas provenientes de fontes naturais renováveis e ambientalmente amigáveis podem ser muito interessantes, exemplos como o óleo de soja, óleo de mamona, óleo de canola, óleo de tungue já são utilizados a longo prazo e em grande escala pela indústria petroquímica [18-20]. Entretanto, a interação físico-química dessas espécies muitas vezes limita seu uso [14, 17, 20]. A compatibilidade entre o polímero-aditivo pode ser modulada através da inserção de grupos funcionais específicos nas moléculas de fontes renováveis com o intuito de reagir ou formar ligações secundárias com o

polímero. O óleo de soja (SO), por exemplo, pode ser facilmente modificado com anidrido maleico através de reações de adição Diels-Alder ou radicalar. O óleo de soja modificado com anidrido maleico (SOMA) pode reagir de forma específica com poliamidas e, portanto, ser uma alternativa muito viável como aditivo de fonte renovável [20-22].

Este trabalho busca relacionar as propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, dinâmico-mecânicas e reológicas da poliamida 6 pela adição de um aditivo obtido a partir da modificação química do óleo de soja com anidrido maleico. Como principais aspectos deste trabalho, destacam-se a quantificação da reação entre a poliamida e óleo de soja modificado, bem como a influência destas propriedades nos novos materiais obtidos pelo processamento reativo.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Realizar o processamento reativo da poliamida 6 com aditivo de fonte renovável proveniente de óleo de soja e relacionar as propriedades micro e macroscópicas originadas nesta modificação.

2.2 Específicos

- Determinar o índice de acidez, número de duplas ligações e massa molecular do óleo de soja;
- Avaliar a modificação química do óleo de soja maleinizado por meio de titulação e técnicas espectroscópicas e cromatográficas (FTIR, RMN ^1H e GPC);
- Avaliar a ocorrência da reação entre a poliamida 6 com o óleo de soja maleinizado, durante o processamento por extrusão reativa, por meio de FTIR e extração seletiva com solvente;
- Determinar o número de grupos funcionais terminais da poliamida 6 antes e após o processamento reativo por técnicas espectroscópicas (FTIR);
- Avaliar a influência da adição do óleo de soja modificado nas propriedades dinâmico-mecânicas (DMTA);
- Determinar a influência do óleo de soja maleinizado na cristalização da poliamida 6 através de espalhamento de raios X de baixos ângulos em conjunto com calorimetria diferencial exploratória (SAXS-DSC, WAXD);
- Avaliar a influência da adição do óleo de soja modificado nas propriedades mecânicas da poliamida 6 seca e hidratada (Resistência a tração e deformação);
- Avaliar a influência da adição do óleo de soja modificado nas propriedades reológicas (reometria capilar).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados os principais aspectos teóricos referentes aos aditivos de fontes renováveis, óleo de soja, poliamida 6 e processamento reativo.

3.1 Aditivos de fonte renovável

Atualmente existe uma constante expansão na demanda por matéria-prima provocada pela indústria de processamento de polímeros, devido ao gradativo crescimento em âmbito mundial desta classe de material de uso comum em diversos produtos do cotidiano, sendo que o petróleo ainda é a principal fonte de recursos. Entretanto, muitas vezes a demanda de produção é menor que a de consumo ou é limitada por fatores ambientais e tecnológicos. Conseqüentemente ocorre a necessidade de desenvolvimento e busca por novas fontes de matérias-primas, preferencialmente renováveis e ambientalmente corretas a fim de substituir as fontes fósseis que já apresentam indicadores de escassez num futuro próximo. Produtos químicos baseados na agricultura são alternativas mais atraentes, porque são matérias-primas quimicamente amigáveis ao meio ambiente e oferecem uma fonte sustentável de desenvolvimento e possibilidade de produção em grande escala [6, 7, 20, 21].

Devido a implementação de leis ambientais cada vez mais rígidas e severas, outro fator relevante é a crescente preocupação dos setores industriais em minimizar o impacto da atividade química ao ambiente e a sociedade. Buscando fontes alternativas (naturais e renováveis) e com possibilidades agrícolas de plantio em larga escala e de baixo custo, para o desenvolvimento de novos produtos “quimicamente limpos”. O uso de aditivos de fontes renováveis pela indústria petroquímica contribui para o aumento da captura de CO₂ (dióxido de carbono), assunto já muito debatido [19, 20, 23, 24].

Os óleos vegetais têm sido utilizados há décadas em lubrificantes, surfactantes, cosméticos, fármacos, formulações de tintas, pisos e para aplicações de revestimento e de resina. Um exemplo de aplicação é o ácido linoleico que já era produzido industrialmente em 1864 e desenvolvido por F. Walton, em Londres, tendo na época o seu componente principal o óleo de linhaça, sendo um revestimento durável e renovável. Produto ainda utilizado para a preparação de ligantes de tinta, pois consiste de ácidos graxos reativos insaturados de cura com a oxidação atmosférica [18, 19].

O óleo de rícino, obtido da semente da mamona, é um exemplo de óleo vegetal amplamente empregado na indústria química, existe relatos do uso a mais de 4.000 anos pelos antigos egípcios nas mumificações. Atualmente é aplicado como reagente para síntese de polímeros como poliamida 11, poliuretanos e borrachas [18, 25-27]. Outra demanda deste óleo é a aplicação na formulação de biodiesel, que pode substituir em até 100% o diesel comum em motores de combustão interna [28]. Também é utilizado na fabricação de lubrificante, plastificantes, fragrâncias, fertilizantes, inseticidas, fármacos, alimentos, entre outros [26, 27].

Quimicamente o óleo de rícino possui alto teor de ácido ricinoleico com três pontos de funcionalidades existentes na molécula: o grupo carboxilo, o qual pode fornecer uma ampla gama de esterificações; um ponto de insaturação o qual pode ser alterado por meio de hidrogenação, epoxidação ou reticulação; e o grupo hidroxilo que pode ser acetilado ou alcoxilado, podendo ser removido por desidratação para aumentar a insaturação do composto. A posição da hidroxila é tão reativa que pode ser dividida por pirólise a elevada temperatura, ou por fusão cáustica para se obter produtos de menor comprimento de cadeia [26].

Os antioxidantes são outra importante classe de aditivos obtidos a partir de fontes renováveis, que podem ser extraídos de avelãs, castanhas e sementes como da uva que é subproduto da indústria de vinhos, se tornando valiosas matérias-primas para a extração de polifenóis. Os componentes químicos destes extratos são compostos fenólicos, como taninos, tocoferóis e flavonoides. Como exemplos, existem aplicações nas modificações das propriedades e estabilidade UV de poliésteres e estudos na fabricação de filmes de polietileno (PE) contendo α -tocoferol, quercetina e ciclodextrina complexada nas suas formas livres, onde já foi comprovado que a quercetina aumenta significativamente a estabilidade oxidativa do PE [29-31].

Outra fonte de pesquisa são os óleos vegetais que possuem atividade antimicrobiana significativa contra várias estirpes de bactérias, estudo importante para proteção de filmes poliméricos utilizados em embalagens [8]. O composto fenólico conhecido como carvacrol, que está presente em concentrações elevadas no tomilho e no óleo de orégano, apresenta atividade antifúngica, inseticida e antioxidante, sendo aplicado em filmes de nanocompósitos de polietileno e montmorilonita (MMT), apresentando um comportamento funcional muito interessante, uma vez que nanocompósitos de argilas apresentam grande proliferação bacteriana. A nanoargila (MMT) interage com carvacrol, preservando assim a atividade antimicrobiana do filme dopado, a adição de nanoargilas é utilizada na melhoria de propriedades de barreira e

também contribui na redução da condutividade térmica dos polímeros. Outro bom exemplo de um aditivo de atividade antioxidante de fonte renovável é um subproduto dos processos industriais da fruta do caju, conhecido como cardanol, a princípio sem nenhum valor agregado, no entanto este vem se transformando em matéria-prima valiosa, com propriedades comparáveis à de produtos comerciais muito conhecidos, como o 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT) e o 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol (BHA) [7, 8, 30].

3.2 Óleo de Soja

A semente de soja deve a sua dominância do mercado de oleaginosas devido ao seu valor proteico que é muito alto em relação a outras sementes. Mundialmente o óleo de soja é o segundo mais produzido (29%), perdendo apenas para o óleo de palma (31%). Em 2014, a produção de óleo de soja no Brasil foi um pouco mais de 7.100.000 toneladas, sendo atualmente a oleaginosa mais utilizada para produção de biodiesel e com a maior perspectiva de crescimento [32]. O óleo de soja é geralmente consumido como alimento humano, tanto “in natura” quanto hidrogenado para utilização como uma pasta (margarina) ou em frituras [33, 34].

A estabilidade do óleo de soja quanto a oxidação é limitada devido seu alto teor de ácido oleico e linolênico, as propriedades típicas do óleo de soja podem ser verificadas na Tabela 1. Nas últimas décadas ocorreram inúmeras tentativas de modificar a composição de ácidos graxos de óleo de soja para a sua aplicação em vários produtos. As propriedades físicas de ácidos graxos variam de acordo com o seu comprimento de cadeia, insaturação, substituinte e variações de temperatura [19, 20, 34]. Os óleos vegetais são triglicerídeos (triésteres de glicerol com cadeias longas de ácidos graxos com variadas composições, dependendo da planta, cultura, época e condição de crescimento). A palavra "óleo" refere-se a triglicerídeos que são líquidos à temperatura ambiente. Os parâmetros mais importantes que afetam as propriedades físicas e químicas dos óleos são a estereoquímica das ligações duplas, o grau de insaturação e o comprimento da cadeia de carbonos [19, 21]. Os óleos contendo o mesmo tipo de ácido graxo em todas as três posições são classificados como triacilglicerídeos simples. No entanto, a variação natural dos tipos de triglicerídeos é mista, ou seja, contém dois ou mais tipos de ácidos graxos, uma representação do arranjo típico da molécula de óleo de soja pode ser vista na Figura 1 [35].

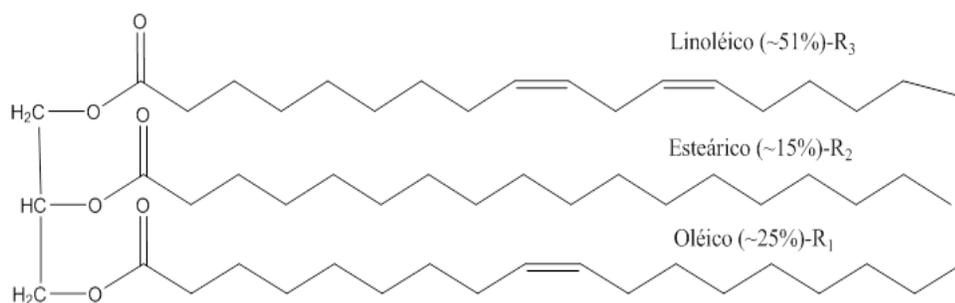


Figura 1 – Representação do arranjo molecular típico do óleo de soja [22]

A presença de insaturação permite modificações químicas através de reações específicas e a introdução de carboxila reativa nos grupos funcionais. Uma matéria-prima potencial para ser utilizada é o óleo de soja, que é uma mistura de cadeias longas contendo normalmente 3 a 6 ligações duplas por mol, dependendo da variedade e origem da semente [21].

Tabela 1 - Propriedades típicas do óleo de soja [34]

Propriedade	Resultado Típico
Densidade	0,9165 – 0,9261 g/cm ³
Capacidade de calor específico	0,448 cal/g°C
Ponto de Fusão	0,6°C
<i>Cloud Point</i> (Ponto de Névoa)	- 9°C
<i>Pour Point</i> (Ponto de Escoamento)	-16°C
Calor de Combustão	9388 – 9450 cal/g
Coefficiente de transferência de calor	269,7 watts/km ² a 180°C
Tensão superficial 30°C	0,0276 N/m
Viscosidade 20°C	58,5 – 62,2 cP
Índice de refração n _D 20°C	1,4733 – 1,4760
Pressão de Vapor	1 μ a 254°C
Calor de Vaporização	44,200 cal/mol
Resistividade Elétrica a 24°C	
Seco	23,7 Tohm.cm
Saturado (água)	7,25 Tohm.cm
Ponto de Fumaça	~ 245°C
<i>Flash Point</i> (Ponto de Ingnição)	~ 324°C
Ponto de Queima	~ 360°C

Os ácidos graxos que compõem um triglicerídeo podem possuir moléculas totalmente saturadas ou com uma ou mais ligações duplas que podem ou não ser conjugadas. Ácidos graxos contêm átomos de oxigênio nos grupos hidroxilas como é o caso do ricinoléico presente no óleo de rícino (mamona) [18]. Na Tabela 2 são mostradas as estruturas químicas dos ácidos mais comuns encontrados em óleos vegetais.

Tabela 2 - Composição dos principais ácidos graxos de óleos naturais na faixa do C₁₄ ao C₁₈ [18].

Nome	Fórmula	Estrutura
Ácido Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH
Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
Ácido Palmitoléico	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Esteárico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH
Ácido Oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linoleico	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Linolênico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -C=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido α-Eleosteárico	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Ricinoleico	C ₁₈ H ₃₃ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH- $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ -CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Vernólico	C ₁₈ H ₃₂ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH- $\underset{\text{O}}{\text{CH}}$ -CH ₂ -CH=CH(CH ₂) ₇ COOH
Ácido Licânico	C ₁₈ H ₂₈ O ₃	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH-CH=CH-CH=CH(CH ₂) ₄ C(=O)-(CH ₂) ₂ COOH

Óleos de plantas podem ser maleinizados, no caso de ésteres de ácidos graxos monoinsaturados esta reação pode ocorrer em temperaturas em torno de 200°C, resultando na adição de um grupo anidrido succínico na posição alílica do ácido graxo. O mecanismo envolve

uma mudança de uma ligação dupla, transferindo o hidrogênio alílico e posterior junção das duas moléculas. No caso de di-insaturado e ácidos graxos não conjugados, que são os isômeros que ocorrem naturalmente de óleos vegetais, a reação resulta em conjugação das duas ligações duplas, para gerar um isômero trans [21, 22]. Sendo que cada ligação dupla tem duas posições alílicas, mas ambas não podem sofrer uma reação, desta forma muitos isômeros posicionais de derivados são obtidos. Assim, num triglicerídeo contendo dois monos e um ácido graxo di-insaturado, o número máximo de grupos anidridos, que pode ser introduzido por triglicerídeos será quatro [21, 22].

O óleo de soja possui de 4,3-4,6 ligações duplas (insaturações) por mol, dependendo da variedade e origem da semente. A modificação do óleo com anidrido maleico aumenta sua reatividade frente a outros materiais polares como as poliamidas. A reação de maleinização pode ser feita através de reações de adição Diels–Alder, utilizando ácido de Lewis ou via radicais livres. A utilização de peróxidos orgânicos como o peróxido de benzoíla tem como vantagem a reação ser conduzida em temperaturas mais brandas de 110°C do que entre 160 - 190°C quando sem adição. O peróxido leva a uma deslocalização dos elétrons, resultando em conjugação das ligações duplas, conforme ilustrado na Figura 2. Outro iniciador de radicais livres que pode ser utilizado é o peróxido de dicumila (DCP) que possui um tempo de meia vida a 135°C de 30 minutos. No entanto, o mecanismo de adição do anidrido maleico ao óleo de soja ainda é muito discutido e não se tem um consenso na literatura. [21, 22].

A adição de anidrido maleico ao óleo de soja pode ocorrer de diferentes formas, como a adição via reação eno que é favorecida em baixas temperaturas em relação a adição Diels-Alder. Na ausência de iniciadores de radicais livres a reação ocorre primeiramente via eno, no entanto, a adição de radicais livres favorece a reação de Diels-Alder [22]. A adição de grandes quantidades de iniciadores de radicais livres pode levar a formação de ligações cruzadas entre os ácidos graxos, o que resulta em grande aumento de viscosidade [21].

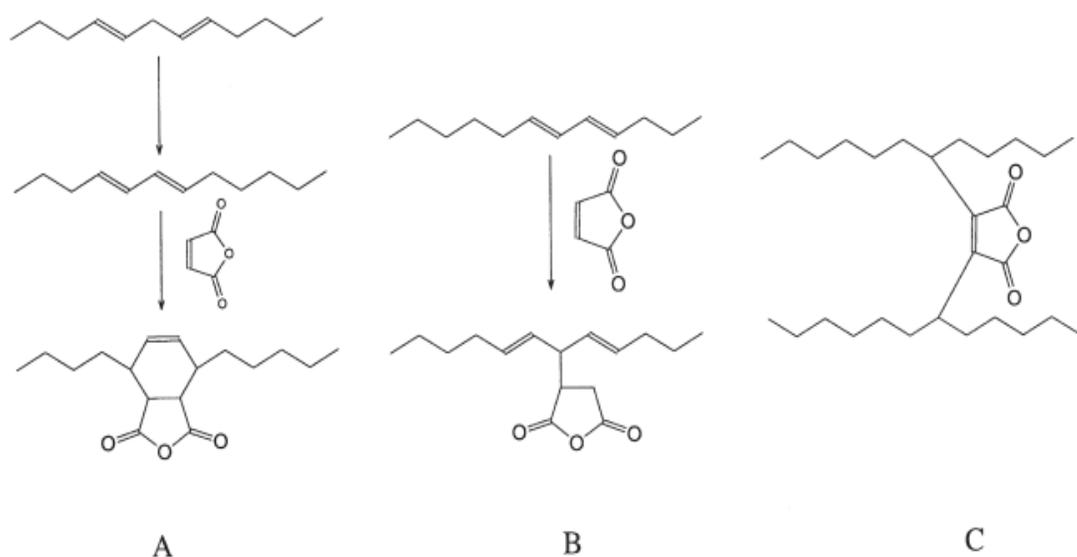


Figura 2 – Reações do anidrido maleico com ligações duplas não conjugadas. A) adição de Diels-Alder, (B) adição radical; (C) de ligação cruzada, adaptado de [21].

Embora a obtenção de óleo de soja maleinizado já tenha sido relatado anteriormente em outros trabalhos, Tran e colaboradores objetivaram o seu estudo em avaliar o processo e determinar a utilidade da reação de maleinização, focando unicamente num sistema fechado sob altas temperaturas e pressões, utilizando iniciação radicalar. Os autores observaram a incorporação de 1 mol de anidrido maleico para 1 mol de óleo de soja, independentemente do tipo de iniciador e condição de reação utilizada. Já Eren e colaboradores focaram no estudo do processo de maleinização de óleo de soja iniciado por ácido de Lewis e por radicais livres [21, 22].

Ambos os trabalhos [21, 22] comentam que a iniciação radicalar pode resultar na formação de estruturas reticuladas. No entanto, os mesmos não apresentam dados ou informações que possam explicar tal hipótese. Análises complementares nos trabalhos citados anteriormente, como determinação de massas moleculares e testes de solubilidade poderiam colaborar para elucidação de tais fatos.

3.3 Poliamida 6

A poliamida 6 também é conhecida como PA6, NY6 ou Náilon 6 (*Nylon 6*). A identificação correta segundo a norma SAE J1344 da poliamida 6 em peças plásticas é >PA6<, no entanto as demais nomenclaturas mencionais são também amplamente utilizadas e aceitas [36].

A poliamida foi sintetizada pela primeira vez em 1929 pelo químico Wallace Hume Carothers na DUPONT; a primeira aplicação deste material ocorreu em 1938, utilizada para cerdas de escovas de dente em PA66, sendo um material que combina alta resistência mecânica, térmica, química, ao impacto, à intempérie e à abrasão. As poliamidas começaram a ser utilizadas em maior escala na Segunda Guerra Mundial (1939 - 1945) como fibras sintéticas na fabricação de meias e paraquedas, entre outros; apenas depois de 1950 passaram a ser processadas e utilizadas comercialmente até os dias atuais na fabricação de peças em aplicações tradicionais nos mais diversos segmentos da indústria [11, 12].

A poliamida 6 é um polímero termoplástico que pode ser obtido por policondensação de diaminas com ácidos dicarboxílicos orgânicos, também pode ser obtida a partir de aminoácidos do tipo ômega. Essas moléculas são conectadas por ligações peptídicas, formadas por grupos amida (-CONH-) regularmente espaçadas, produzida por polimerização em etapas ou via abertura de anel. O mero da PA6 é mostrado na Figura 3 [11].

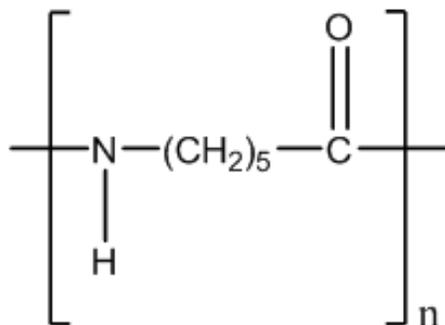


Figura 3 - Estrutura química do mero da poliamida 6, adaptado de [37]

A produção das poliamidas é realizada a partir de quatro elementos básicos extraídos do petróleo (ou gás natural), de ácidos graxos, do benzeno, do ar e da água: carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio. Tais elementos são combinados por processos químicos controlados, dando origem a compostos conhecidos como ácido adípico, hexametilenodiamina, caprolactama, entre outros compostos, que por sua vez, sofrem reações químicas, de forma a constituírem as macromoléculas que formam a poliamida [11, 12].

Através do hidrogênio ligado ao nitrogênio amídico e aos elétrons desemparelhados do oxigênio carboxílico são formadas ligações de hidrogênio inter e intramoleculares nas cadeias poliméricas, o que resulta numa maior aproximação molecular e conseqüentemente elevados valores de módulo elástico e de resistência à tensão de ruptura que depende intrinsecamente da quantidade de ligações amidas, conforme mostrado na Tabela 3 [12, 38].

As poliamidas absorvem uma boa quantidade de umidade, sendo este um processo reversível que se estabiliza ao meio de aplicação [39]. Este fenômeno modifica significativamente as propriedades do material, como a resistência ao impacto, módulo de elástico e a resistência à tensão, pois a água atua como um plastificante [40]. A taxa de absorção depende da umidade relativa do ambiente, da temperatura, do tempo de exposição, do tipo de poliamida e da quantidade de ligações de hidrogênio formadas em função da quantidade de amidas presentes no polímero [12].

Tabela 3 - Propriedades das principais poliamidas alifáticas [12, 41].

Poliamida	Fórmula Estrutural	Densidade (g/cm ³)	A _U * 20h-90°C (%)	T _f ** (°C)	R _T *** (MPa)	M _E **** (MPa)
4,6	[-NH(CH ₂) ₄ NH-CO(CH ₂) ₄ CO-]	~ 1,18	~ 15	~ 295	~ 99	~ 3000
6	[-NH(CH ₂) ₅ CO-]	1,13 – 1,15	9 - 10	~ 220	~ 81	~ 3000
6,6	[-NH(CH ₂) ₆ NH-CO(CH ₂) ₄ CO-]	~ 1,14	8 - 9	~ 262	~ 83	~ 3300
6,10	[-NH(CH ₂) ₆ NH-CO(CH ₂) ₈ CO-]	~ 1,08	3 - 3,6	~ 227	~ 83	~ 2400
11	[-NH(CH ₂) ₁₀ CO-]	~ 1,04	~ 1,9	~ 188	~ 61	~ 1600
12	[-NH(CH ₂) ₁₁ CO-]	1,01 - 1,03	1,4 - 1,8	~ 178	~ 55	~ 1400

A_U* Absorção de Umidade

T_f** Temperatura de Fusão

R_T*** Resistência a Tração, seco, 23°C

M_E**** Módulo de Elasticidade, seco, 23°C

O efeito nas propriedades macroscópicas originados pela absorção de água depende da concentração do grupamento amida e da rigidez da cadeia. Portanto, quanto maior for o número de grupos metilênicos na cadeia linear, menor será a absorção de água, pois o aumento da cadeia linear apolar diminui os efeitos das forças do tipo ligação de hidrogênio. Como consequência da hidratação, as poliamidas podem sofrer um processo de degradação por hidrólise. A água reage com a ligação amida para formar terminais amina e ácidos carboxílicos. A degradação ou envelhecimento ocorre em duas etapas: - Na primeira ocorre a absorção física da água até o equilíbrio, nesta etapa o processo de degradação ainda é insignificante; - A segunda etapa corresponde à hidrólise, que é acelerada principalmente pelo aumento de temperatura e da acidez no meio [42].

As propriedades físico-mecânicas como resistência a tração, módulo de elasticidade, densidade, são intrinsecamente dependentes dos grupos funcionais amida, pois a razão entre os grupamentos metilênico e amida presentes resultam na variação da densidade de ligações de hidrogênio do polímero. Poliamidas que apresentam baixa razão entre esses grupamentos possuem maiores contribuições de forças intermoleculares, que resultam em maior rigidez da cadeia e temperatura de fusão. No entanto, essa redução aumenta a polaridade do polímero e conseqüentemente a absorção de umidade que contribuem significativamente na redução da resistência à hidrólise. As poliamidas, por formarem ligações de hidrogênio inter e intramoleculares, possuem propriedades físicas e mecânicas superiores aos polímeros olefínicos, como por exemplo polietileno e polipropileno [14].

A regularidade do alinhamento espacial dos grupos amida gera um elevado grau de ligações de hidrogênio dando origem a uma estrutura organizada nesta região. As poliamidas são materiais semicristalinos constituídos de regiões cristalinas e amorfas; esta estrutura origina um bom equilíbrio de propriedades físico-mecânicas. As regiões cristalinas contribuem para aumento da rigidez, resistência mecânica durante a deformação de tração, resistência química e térmica. As porções amorfas contribuem para a resistência ao impacto e alongamento elevado [13]. O grau de cristalinidade de uma poliamida 6 pode variar de 30 até 60% [38]. A presença dos grupos polares amina permite ligações de hidrogênio entre a carbonila e os grupos amida (CONH) em seções adjacentes nas cadeias da poliamida [13].

A cristalinidade pode ser modificada por substituições nas cadeias que interferem no processo de alinhamento, tornando a poliamida mais ou menos amorfa. Desta forma, poliamidas de engenharia são produzidas para finalidades específicas, buscando um determinado efeito promovido por uma modificação química ou um grupo funcional específico a partir de aditivos incorporados na cadeia principal [13].

A temperatura de fusão elevada das poliamidas é tanto função da densidade de ligações de hidrogênio quanto da estrutura cristalina formada. Isto permite que estes materiais mantenham uma rigidez significativa acima da temperatura de transição vítrea (T_g) e muitas vezes até próximo a temperatura de fusão [13]. A T_g de uma poliamida 6 quando seca é de 50°C e a T_m (temperatura de fusão cristalina) varia de 215 até 220°C [38].

A poliamida 6 pode cristalizar nas formas α , β e γ , a fase beta é considerada um estado intermediário entre as fases alfa e gama. A ocorrência das formas α e γ depende principalmente da forma de empacotamento das cadeias alquílicas e do comprimento da ligação de hidrogênio. A estrutura formada por α é monoclinica, com moléculas totalmente estendidas na conformação zig-zag formando espécies de folhas com ligações de hidrogênio entre os grupos amidas. A fase γ forma estruturas monoclinicas ou pseudo-hexagonais, como os grupos amidas inclinados em relação ao eixo da cadeia e, portanto formando um empacotamento menor em comparação com α [12, 43]. Estas duas fases resultam em propriedades distintas, como por exemplo, o módulo elástico da fase α é maior, pois a molécula está numa condição mais estendida, já γ possui maior ductilidade, pois está a uma distância maior dos grupos amidicos adjacentes [44]. A formação da fase γ é favorecida em menores temperaturas, também é favorecida sob tensão e pela adição de cargas como argilas [45]. Para materiais que são processados a partir do estado fundido, como na moldagem por injeção, a fase γ predomina nas camadas mais externas (*skin*), enquanto que no núcleo do material é observado uma mistura de α e γ [45].

Em aplicações finais, as poliamidas poucas vezes são utilizadas como um polímero puro e quase sempre são modificadas pela adição de aditivos e lubrificantes. Por esta razão, um grande número de combinações de polímeros/aditivos tem sido ofertado no mercado, resultando numa grande expansão do número de “grades” comerciais disponíveis e os seus usos comerciais. Não é difícil encontrar formulações que contenham menos de 50% de poliamida em combinação com vários tipos de aditivos com diferentes funções [13].

A função básica dos plastificantes é melhorar a processabilidade e flexibilidade dos produtos acabados. O efeito gerado é redução da viscosidade do sistema aumentando a mobilidade das macromoléculas promovendo um deslocamento da Tg para temperaturas mais baixas [46].

A teoria de lubrificação de um polímero é baseada na modificação da rigidez da resina a partir de atrito intermolecular das ligações químicas das cadeias em uma rede rígida. No aquecimento, estas forças de atrito são enfraquecidas para permitir que as moléculas do plastificante lubrifiquem as cadeias do polímero reduzindo a fricção. Durante a mistura no processamento, o lubrificante reveste o polímero e, quando fundido, penetra no polímero. Uma vez incorporados no polímero, às moléculas de plastificante afastam as cadeias umas das outras, modificando assim a cristalinidade da rede rígida. A solubilidade do sistema pode variar de insolúvel até totalmente solúvel [17, 46].

A função de lubrificante interno é reduzir o atrito entre as moléculas reduzindo a resistência ao escoamento. O uso em pequenas quantidades pode dificultar o fluxo devido à retenção no interior do polímero, já em grandes quantidades afetam as propriedades mecânicas [46].

3.4 Processamento reativo de poliamidas

O primeiro relato da utilização de processamento reativo para formulação de polímeros é de uma patente de 1950 da empresa Dow Chemical Company da sua unidade de polimerização de estireno, que utilizou uma extrusora de um único fuso como dispositivo de polimerização. A reação era primeiramente realizada em um tanque de agitação por 90 horas a fim de formar um pré-polímero; após a massa polimérica atingir viscosidade elevada, esta era transferida para a extrusora, onde o poliestireno permanecia durante um tempo de residência de 18 horas para ocorrer a polimerização [1]. O processamento reativo refere-se a um método onde um material apresenta características diferentes às do polímero antes do processamento, tratando sobre as formas de processamento de polímeros na qual há uma reação química em meio a um sistema com variações de temperatura, pressão e cisalhamento [1, 47].

Quando comparada com uma reação química realizada com um solvente ou diluente, a reação realizada através do processamento reativo apresenta as seguintes vantagens: eliminação

da energia de recuperação do diluente; caso nenhum solvente ou diluente seja utilizado, não haverá emissões a partir destes e; a maioria dos equipamentos e o espaço que estes ocupam podem ser poupados. Além do mais, uma vez que o solvente ou diluente representa de 5 a 20 vezes da massa desejada de polímero no produto final, a magnitude das vantagens potenciais listadas anteriormente passa a ser muito significativa [1, 3].

Reações de modificação de polímeros no estado fundido envolvem reações entre o polímero e uma espécie reativa. Estas reações têm como objetivo a formação de enxertos da espécie reativa na cadeia principal do polímero e por fim atribuir mudanças de propriedades [2, 47]. Muitas reações de enxertia podem ser consideradas como sendo reações multicomponentes, pois são limitadas pela difusão. Geralmente há um balanço entre uma boa mistura entre os componentes que minimize as reações indesejáveis durante o processamento [47].

Uma boa mistura entre os componentes é necessária para maximização da área interfacial entre os componentes, com isso a reação de enxertia acaba sendo favorecida. Dependendo da cinética da reação pode haver a formação de homopolímeros no meio, essa reação de homopolimerização é favorecida pela baixa solubilidade do monômero no polímero, a taxa de reação para formar homopolímeros é mais rápida para formação do polímero do que para formar o enxerto [1].

Existem diferentes opiniões no que diz respeito a reatividade de grupos anidridos carboxílicos e ácidos carboxílicos na reação com grupos amidas e terminais aminas da poliamida durante o processamento. O primeiro caso trata sobre a interação de grupos ácidos carboxílicos com amidas, formando um efeito compatibilizante. O segundo caso trata sobre a reação do grupo amida terminal com anidridos. A reação de transamidação é muito significativa, uma vez que os grupos ácidos carboxílicos possuem baixa atividade na temperatura de ebulição do ácido. A Figura 4 ilustra a dependência da viscosidade reduzida $[\eta_{red}]$ da PA6 em função do tempo de reação com ácido acético [48].

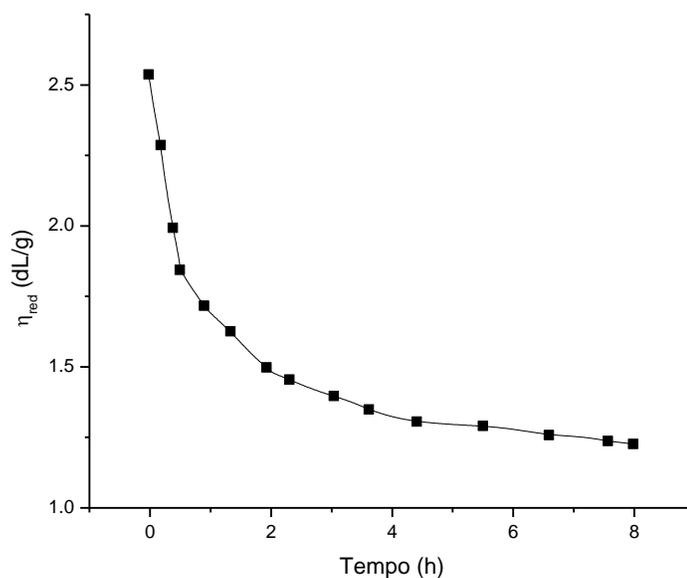


Figura 4 - Variação da viscosidade versus tempo indicando a degradação da estrutura de PA6 com ácido acético em ebulição, adaptado de [48].

No entanto, conforme os dados apresentados na Figura 5, tanto os anidridos carboxílicos reagem com as poliamidas, quanto os ácidos carboxílicos podem reagir, pois possuem elevada atividade na temperatura de processamento destes polímeros. Dessa maneira, é possível realizar a degradação controlada das poliamidas por meio da adição de anidridos e ácidos com o surgimento de oligoamidas que podem ser identificadas por meio de técnicas espectroscópicas como FTIR. A formação de oligoamidas pode deteriorar inúmeras propriedades, como resistência a tração, viscosidade, resistência ao impacto, entre outras [48].

As reações entre anidridos e poliamidas no estado fundido são descritas através de dois modelos, a primeira reação é entre os grupos aminas terminais e o anidrido e a segunda gera a cisão de cadeia. Ambas as reações modificam a concentração de grupos aminas terminais, resultando em alterações de massa molecular. Eichhorn mostrou que a cisão pode ser favorecida com o anidrido trimelítico (TMA). Os grupos aminas terminais reagem com o TMA que é um anidrido aromático que contém um grupo carbonila estável. Desta forma, uma nova ligação imida e carbonila será formada. Simultaneamente, a ligação amida na PA sofre cisão pelo anidrido e mais um grupo carboxila é formado após a imidização [49].

Conforme a Figura 5, no primeiro modelo (reação A) o anidrido reage com a amina terminal e conseqüentemente o equilíbrio dinâmico dos grupos na poliamida é afetado. A reação de formação do novo equilíbrio ocorre pela hidrólise (reação B) com a formação de novos

terminais amina e carboxila. Nesse modelo ocorre a redução da concentração de terminais aminas pela reação com o anidrido, ao mesmo tempo há um aumento nos terminais carbonila com a redução de massa molecular pelo novo equilíbrio [50].

A concentração de imida pode ser estimada pelo aumento dos grupos ácidos terminais (reação B) ou redução dos grupos amida. Desde que a reação de condensação ou hidrólise (reação C) possam ser descritas por um simples equilíbrio sem mudanças entre os grupos amida e ácidos terminais, a quantidade de grupos amidas pode ser estimada de forma simples por uma relação dos terminais antes e após a reação com anidrido [50].

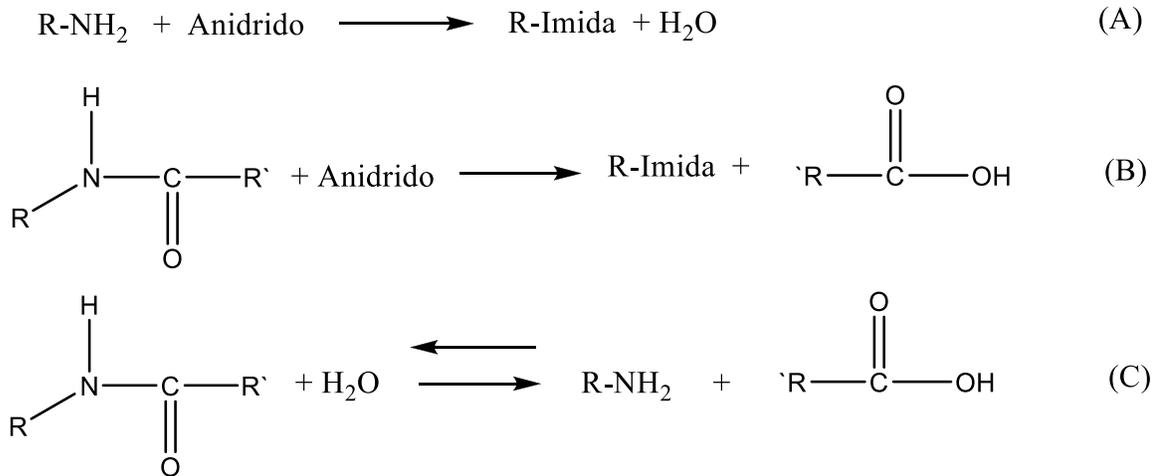


Figura 5 – Reação esquemática do anidrido com amina, baseado em [50]

4. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho serão descritos nessa seção. Estes foram adquiridos na forma de grânulos, pó, escamas e líquidos. Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- Poliamida 6, proveniente da RADICI Plastics Group, marca RADILON S40F 100 NATURAL, doado pela empresa MANTOVA Indústria de Tubos Plásticos Ltda, com densidade de 1,14 g/cm³ (ISO 1183), índice de viscosidade (ácido sulfúrico) de 245 mL/g (ISO 307);
- Óleo de Soja marca comercial SOYA, de uso alimentar, adquirido no comércio;
- Anidrido Maleico marca PETROM, Lote 001/12-1429, com acidez total de 99,88% e teor de ácido maleico 0,24 %, foi doado pela empresa Petroquímica Mogi das Cruzes S.A.;
- O peróxido de dicumila (DCP) na forma de escamas (*flakes*) com pureza de 98 %, densidade de 1,56 g/cm³ e ponto de fusão de 40 °C foi adquirido da Sigma-Aldrich Co.;
- Hexano P. A. com massa molecular de 86,16 g/mol da F. Maia;
- Etanol P. A. com massa molecular de 46,07 g/mol da F. Maia;
- Éter etílico P. A. com massa molecular de 74,12 g/mol da F. Maia;
- A solução de KOH alcoólica 0,1 mol/l foram preparadas no laboratório de Química da UCS e padronizadas com Biftalato de potássio. O indicador de fenolftaleína 1 % alcoólico foi preparado no laboratório de química da UCS;
- Ácido fórmico P. A. da Merck;
- Indicador amarelo de metila da Vetec;
- Álcool benzílico P. A. Vetec;
- M-cresol P. A. Vetec.

5. MÉTODOS

Nessa seção serão apresentados os métodos utilizados para preparação e caracterização das amostras de óleo de soja (SO), óleo de soja maleinizado (SOMA), poliamida (PA6) e poliamida 6 modificado com SOMA (PA6/SOMA). Antes de caracterizar as amostras de PA6 e PA6/SOMA, estas foram previamente secas (100°C por 4h) para eliminar possíveis traços de umidade.

5.1 Modificação do óleo de soja com anidrido maleico

Este experimento foi realizado no laboratório de polímeros da UCS (LPol). O óleo de soja (600 g, 0,698 mol, assumindo um peso molecular médio 870) foi adicionado em um balão de fundo redondo equipado com um condensador (Figura 6), agitador magnético e termômetro. O anidrido maleico (135,1 g, 1,389 mol) foi adicionado, o sistema foi aquecido a 130°C durante 1,5 h a 1600 rpm. Na mistura inicial adicionou-se 0,01 % em massa de peróxido de dicumila. A cor da solução mudou de amarelo para laranja após 30 minutos.

Foi observado sublimação de anidrido maleico que não reagiu com o óleo de soja. A metodologia adotada foi baseada nos estudos de Tran [21] e Eren, [22]. Após resfriamento a reação o SOMA foi purificado através de destilação a vácuo (100°C) para eliminação do anidrido não reagido.

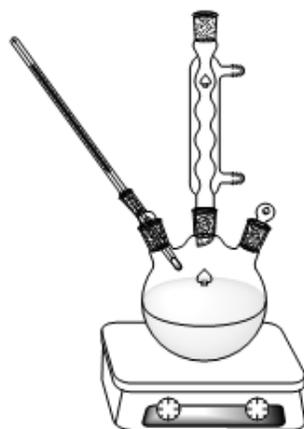


Figura 6 – Esquema de equipamento utilizado para preparação do SOMA

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os experimentos de FTIR, realizados no LCMAT UCS, para as amostras de óleo (SO e SOMA) (líquidos), PA6 e PA6/SOMA (*pellets*) foram realizados em um equipamento da Perkin Elmer modelo Spectrum 400 no modo de reflexão total atenuada (ATR) utilizando cristal de diamante. As varreduras foram conduzidas com uma resolução de 4 cm^{-1} com 64 varreduras de 450 a 4000 cm^{-1} .

5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H

As análises de espectroscopia de ressonância nuclear foram realizadas das amostras de óleo de soja e óleo de soja após a modificação com anidrido maleico. Os espectros de RMN de ^1H foram realizados na central analítica do Instituto de Química da UFRGS no equipamento Inova-300 da Varian. Cerca de 20mg de cada amostra foram dissolvidos em 1 mL de CDCl_3 (clorofórmio deuterado). O experimento foi conduzido a 22°C utilizando como referência interna o Tetrametilsilano (TMS). Nessas análises utilizou-se um pulso de $6,85\ \mu\text{s}$ correspondendo a um ângulo de 45° , com um tempo de aquisição de 2,049s, tempo de relaxação de 1s, largura espectral de 4799,3 Hz. Foram efetuadas 128 varreduras em 397s.

5.4 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

As análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) foram realizadas em equipamento Viscotek modelo TDAmTM da central analítica do Instituto de Química da UFRGS, equipado com um conjunto de 4 colunas dispostas em sequência (Waters HR-4E, HR-4, HR-3 e HR-2), com fase estacionária constituída de microesferas de copolímeros de estireno-divinilbenzeno (Ultrastyrigel). A temperatura das colunas foi mantida em 45°C . O solvente tetrahydrofurano (THF) foi usado como fase móvel a vazão de $1\text{ mL}/\text{min}$. As soluções com concentração de $10\text{ mg}/\text{mL}$ foram injetadas com volume de $150\ \mu\text{l}$ e fluxo de solvente de $1\text{ mL}/\text{min}$. Foram realizados experimentos em duplicata. As medidas foram realizadas utilizando detector de índice de refração e calibração de massa molecular com padrões de poliestireno.

5.5 Determinação do índice de acidez dos óleos vegetais

A determinação de acidez pode fornecer um dado muito importante na avaliação do estado de conservação do óleo vegetal. Em geral processos de degradação como hidrólise, oxidação ou fermentação altera a concentração dos íons hidrogênios em solução. Cerca de 1g de amostra de óleo foi dissolvida em 50 mL de uma solução de éter etílico:etanol (2:1 v/v) neutra a 40°C[51, 52]. A amostra foi mantida em agitação durante 30 min e adicionado 1 mL de uma solução indicadora de fenolftaleína (1% alcoólica). A solução foi titulada com uma solução 0,1 mol/L de KOH alcoólico até o aparecimento de uma cor rosa, a qual deve persistir durante 30s. O índice de acidez foi determinado segundo a relação:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,1 \cdot v \cdot f}{P} \quad (1)$$

Onde, “*v*” é o volume de solução de KOH gasto na titulação, “*f*” é a concentração da solução de KOH, “*P*” a massa.

5.6 Processamento reativo

As amostras de PA6 e óleo de soja modificado foram misturados manualmente e processadas numa extrusora de dupla rosca da "MH equipamentos" com L/D (comprimento por diâmetro) igual a 32 e diâmetro de cada rosca de 20 mm, utilizando um perfil de temperatura de 230°C na zona de aquecimento com aumento gradativo até 260°C na última zona e matriz, operando a taxa fixa de 50 rpm, experimento realizado no laboratório de polímeros da UCS (Lpol). As proporções de óleo modificado utilizadas foram de 0, 1 e 5% em massa (m/m). A configuração da rosca conforme L/D de construção foi construída tendo na zona de alimentação elementos de transporte, seguidos por dispersão (distributivos 45°), após transporte (homogeneização), depois dispersão (dispersivos 45°), em seguida transporte (homogeneização e degasagem) e por fim de descarregamento, conforme está representada na Figura 7.

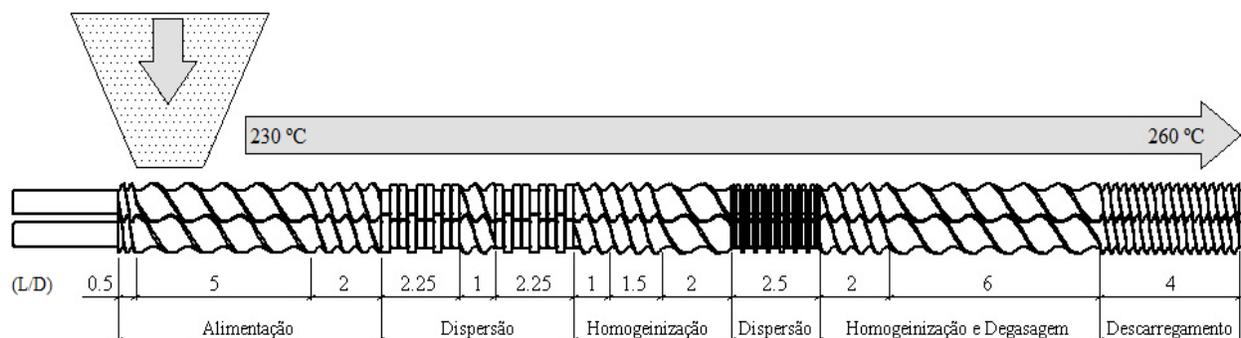


Figura 7 - Configuração dos elementos da dupla rosca.

Não foi possível determinar a produtividade do equipamento, já que o processo não se mantinha estável devido ao efeito de lubrificação do aditivo em altas taxas de cisalhamento.

5.7 Extração com solvente

Amostras com massa inicial de aproximadamente 2,5g foram secas em uma estufa por um período de 24h a uma temperatura de $100 \pm 2^\circ\text{C}$. As amostras foram acomodadas em uma gaiola composta por uma tela de aço inox (120 mesh), posteriormente foram refluxadas em hexano em ebulição por um período de 8 horas. Após, as amostras foram secas em uma estufa, tipo secador, com ar circulante a 120°C durante 4, 7 e 14h, para garantir a retirada do excesso de solvente e umidade presente nas mesmas. O percentual de óleo extraído foi determinado segundo a relação:

$$E(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

No qual, “*E*” é o percentual de óleo extraído, “*m_i*” a massa inicial e “*m_f*” é a massa final após a extração.

Esta análise foi realizada no laboratório de polímeros da UCS (Lpol).

5.8 Determinação da concentração dos grupos terminais amina e carboxila

A concentração dos grupos terminais amina e carboxila em PA6 e PA6/SOMA foram realizados através de medidas titulométricas na UCS. Para amida, 0,3g de amostra foi dissolvida em 20 mL de m-cresol a 190°C. A solução foi titulada com uma solução padronizada de metanol/água (75/25 v/v) 0,01 mol de HCl. O ponto de equivalência foi determinado pela mudança de coloração no indicador amarelo de metila, que passou de amarelo para uma cor avermelhada.

No caso do terminal carboxílico 3g de amostra foi dissolvida em 750 mL de álcool benzílico a 185°C. As amostras foram tituladas com uma solução etanólica de NaOH (0,1 mol). O ponto de equivalência foi determinado quando através da mudança de coloração no indicador fenolftaleína, que passou de incolor para rosa, esses procedimentos foram realizados com base no trabalho de Maréchal e colaboradores [50]. Os resultados apresentados representam a média de três determinações.

5.9 Índice de Viscosidade

A análise de índice de viscosidade das soluções de PA6 e PA6/SOMA foram realizadas com equipamento Ubbelohde no laboratório de polímeros da UCS (Lpol), diluídas em ácido fórmico de acordo com a norma ISO 307.

5.10 Reometria capilar

Os experimentos de reometria capilar foram realizados com os materiais secos após o processamento de extrusão em um equipamento Rheograph 25 da Gottfert do Instituto de Materiais Cerâmicos- UCS. As correções de atrito no barril, Rabinowitsch e Bagley foram realizadas segundo a norma ASTM D3835. Os experimentos foram realizados a 250°C utilizando capilares L/D 30/1 e 0,2/1 com taxas de cisalhamento variando de 1 até 5000 s⁻¹.

5.11 Moldagem por Injeção

Após o processamento na extrusora, as amostras foram secas (5h a 100°C) e submetidas processo de moldagem por injeção em uma injetora Battenfeld Plus 350. A moldagem por injeção foi escolhida para produzir os corpos-de-prova tipo gravata segundo a norma ASTM D 638 para uso nas análises de DSC, WAXD, DMTA e tensão versus deformação. Esse procedimento foi realizado utilizando uma temperatura da massa fundida de 230°C na câmara de amolecimento, com o perfil de temperatura de 190°C na zona 1, 230°C na zona 2, 240°C na zona 3 e 250°C no bico e 80°C no molde. As pressões de injeção foram 500 bar durante 5 segundos e 450 bar para recalque durante 5 segundos. Estes experimentos foram realizados no laboratório de processamento da UFRGS.

5.12 Análise Termodinâmico Mecânica (DMTA)

Os experimentos de DMTA foram realizados em um equipamento DMA 242C do Instituto de Materiais Cerâmicos – UCS, fabricado pela NETZSCH utilizando a geometria de flexão (*three point bending*) em dois apoios. As dimensões das amostras analisadas foram mantidas em 40x10,7x3,2 mm, os quais foram obtidos da parte central de corpos de prova moldados por injeção. Os experimentos foram realizados dentro do regime viscoelástico linear usando uma amplitude de deformação de 30 µm. As varreduras de temperatura foram realizadas com frequência fixa de 1 Hz na faixa de temperatura de -150 a 180°C.

5.13 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os experimentos de DSC foram realizados em um equipamento DSC - 60 da Shimadzu em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) no laboratório de polímeros da UCS (Lpol). As amostras contendo cerca de 10 mg foram acomodadas em cadinhos de alumínio e submetidas a dois ciclos de aquecimento (30 – 280°C) e um de resfriamento (280 – 30°C) a 10 °C/min. Para remoção da história térmica foram utilizadas isotermas de 2 minutos em cada extremo da programação do ciclo de temperatura.

5.14 Difração de Raios X (WAXD)

As medidas de difração de raios X das amostras foram realizadas em um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 da UCS, radiação Cu K α com comprimento de onda (λ) de 1,5405 Å. Utilizou-se as seguintes condições na obtenção dos difratogramas: tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de incidência θ fixo em 6° e 2 θ com intervalo de 3° a 40°, com passos de leitura de 0,05° e tempo de integração de 5s por ponto utilizando amostras dos corpos de prova injetados.

5.15 Espalhamento de Raio X a Baixos Ângulos (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha SAXS 1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A radiação incidente nas amostras foi monitorada através de uma fotomultiplicadora e detectada por um detector da Dectris Pilatus (300 k, 84 mm x 107 mm) posicionado a 836 mm da amostra, produzindo um vetor de espalhamento de onda q , onde $q = 4\pi(\sin \theta) / \lambda$, variando de 0,13 nm⁻¹ a 2,5 nm⁻¹, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (0,155 nm) e θ é o ângulo de espalhamento. As intensidades de *background* e parasitas foram determinadas separadas e posteriores subtrações foram realizadas nos espectros das amostras. Inicialmente, as amostras em forma de discos com 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura foram aquecidas a 10 °C.min⁻¹ até 250°C utilizando um sistema Linkam DSC600 e permaneceram por 10 min. Posteriormente foram resfriadas a 200°C para realização das medidas.

Neste estudo considerou-se que os centros espalhadores estão dispersos como pilhas periódicas compostas de cristais lamelares alternados por camadas amorfas. Os parâmetros das estruturas lamelares, como período longo (Lp), espessura das camadas amorfas (La) e da espessura das camadas cristalinas (Lc) pode ser extraído a partir dos dados de SAXS utilizando a função de correlação unidimensional, $\gamma(r)$ [50, 53-55]. A função de correlação linear foi determinada pelo procedimento descrito na literatura [56], utilizando perfis de intensidade espalhada a partir da correção de Lorentz, de acordo com a seguinte equação:

$$\gamma(r) = \frac{\int_0^{\infty} I(q)q^2 \cos(qr) dq}{\int_0^{\infty} q^2 I(q) dq} = \frac{1}{Q} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \cos(qr) dq \quad (3)$$

No qual r é a direção perpendicular às superfícies das lamelas, ao longo da qual a densidade de eletrônica é medida. Q é o invariante que representa a diferença de densidade eletrônica entre as duas fases e foi calculada a partir da área sob a curva de espalhamento corrigida (Lorentz). No caso de um modelo de duas fases ideal com fronteiras nítidas entre o cristal/interface do amorfo, a lei de Porod pode ser utilizada para descrever o comportamento assintótico das curvas de SAXS subtraído do fundo (background) na região de valores de q elevados [57].

Os parâmetros da estrutura lamelar podem ser determinados a partir da função $\gamma(r)$ [58]. A espessura média cristalina, L_c pode ser obtida pela intersecção da linha reta $\frac{d\gamma(r)}{dr}$, utilizando como linha de base $\gamma_{min} = -A$. Esta linha de base é definida como a tangente horizontal no primeiro mínimo de $\gamma(r)$, que pertence ao triângulo auto correlação [54, 58, 59]. A Figura 8 ilustra como foram obtidos os parâmetros através da função $\gamma(r)$. L_a pode ser obtido através da subtração de $L_{p_{min}}$ e L_c . Os parâmetros da estrutura lamelar também podem ser obtidos através da função de distribuição de interfaces [60].

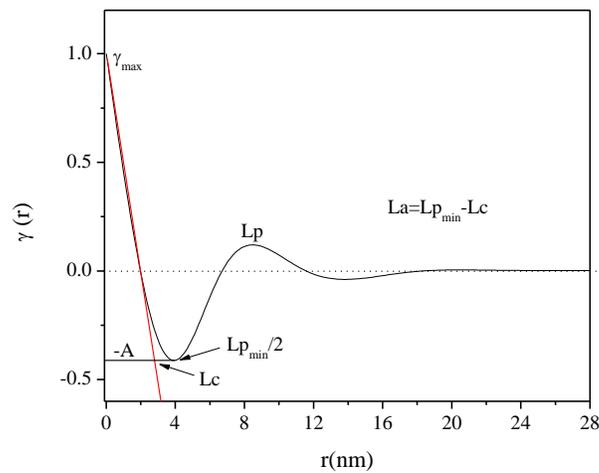


Figura 8 – Exemplo de função de correlação linear.

5.16 Resistência à tração

Os experimentos de tensão versus deformação foram realizados em um equipamento EMIC DL 2000 utilizando 5 corpos-de-prova de cada composição segundo norma ASTM 638 obtidos via moldagem por injeção. Os experimentos foram realizados no laboratório de análises da empresa MANTOVA utilizando velocidade de 50 mm/min a temperatura de 23°C.

Foram realizadas duas baterias de testes sem extensômetro para as amostras de todas as misturas, uma com as amostras secas sendo expostas por 24 horas em um forno de ar circulante com uma temperatura de $100 \pm 2^\circ\text{C}$ e as outras amostras foram também expostas por 24 horas em um forno de ar circulante com uma temperatura de $100 \pm 2^\circ\text{C}$ e após hidratadas por 100 horas em imersão em água a 23°C , conforme recomendação da norma ISO 7628.

5.17 Absorção de umidade

De acordo com a norma ISO 7628, as amostras foram expostas por 24 horas em um forno de ar circulante com uma temperatura de $100 \pm 2^\circ\text{C}$. Ao removê-las do forno, foram imediatamente pesadas e após expostas por 100 horas em imersão em água a 23°C . Depois deste período, foi removida a umidade da superfície e repesadas. A absorção da umidade é determinada pela variação percentual em relação a massa inicial da amostra. Realizado no laboratório de análises da empresa MANTOVA.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Óleo de soja modificado (SOMA)

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes as caracterizações espectroscópicas, cromatográficas e titulométricas do óleo de soja e do SOMA (óleo de soja modificado). Na Figura 9 são apresentados os espectros de FTIR destas amostras. O óleo de soja apresenta bandas de absorções em: 3006, 723,9 cm^{-1} para C=C; 2961, 2854 e em 1458 cm^{-1} para C-H; 1161 e 1092 cm^{-1} para C-C(=O)-O e 1742 cm^{-1} para C=O [22].

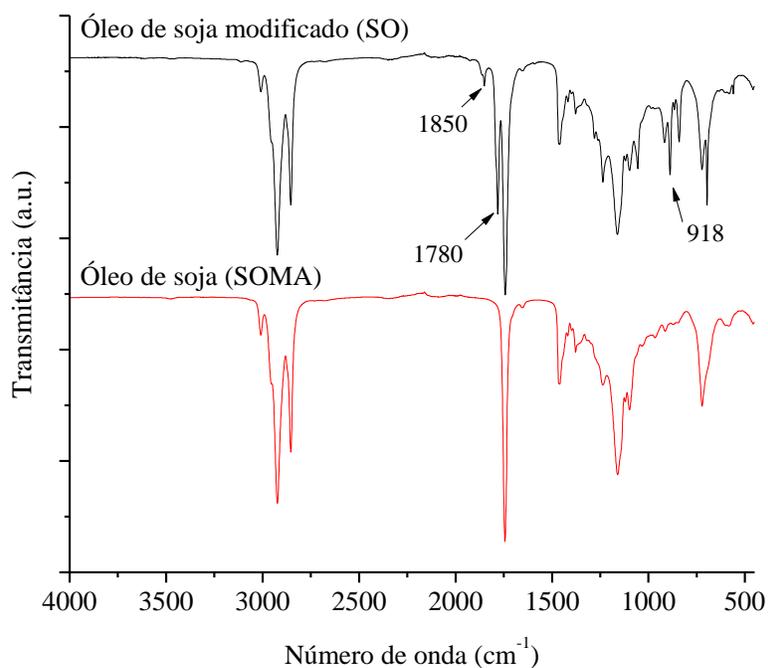
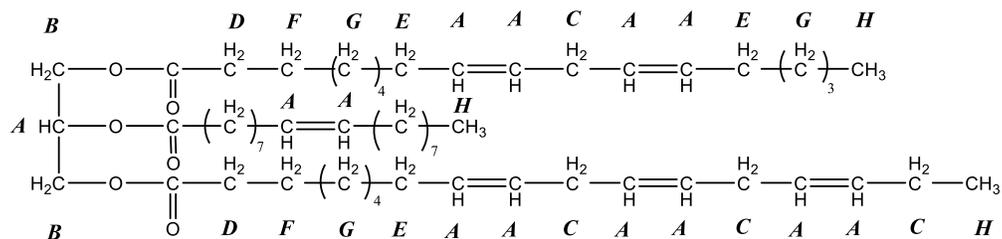


Figura 9 - Espectro de FTIR para amostras de óleo soja e óleo de soja modificado.

Na amostra de SOMA foram observadas três novas bandas no espectro de FTIR uma em 1780 cm^{-1} , 1850 cm^{-1} e outra em 918 cm^{-1} que são relacionadas a deformações simétricas e assimétricas do anidrido maleico. Desta forma, na amostra de SOMA não foi observado a presença de deformações -OH que são relacionadas a presença de anidridos abertos, mostrando que o anidrido presente está intacto [21].

No óleo de soja há predominância de alguns tipos de moléculas de triglicerídeos. Na Figura 10 são ilustrados os espectros de RMN ^1H do óleo de soja, indicando o deslocamento químico dos hidrogênios correspondentes e da amostra de óleo de soja modificado com anidrido maleico.



Triglicerídeo do óleo de soja

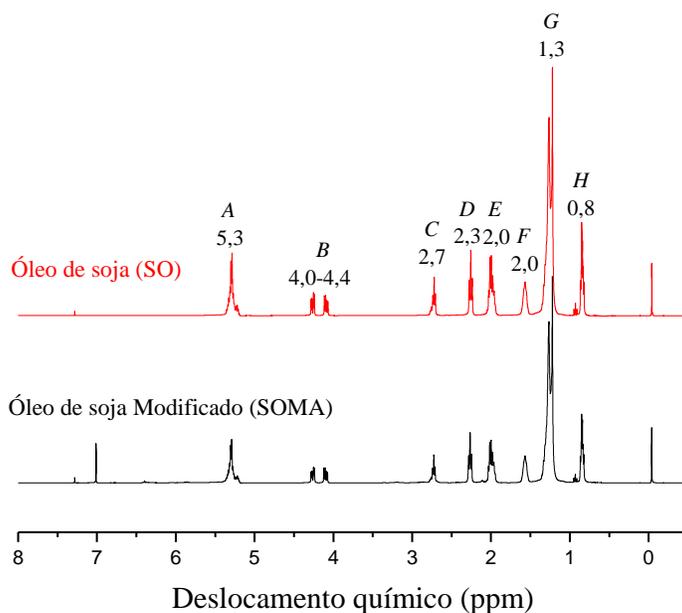


Figura 10 - Espectro de RMN do óleo de soja e do SOMA

Na região de deslocamento químico de 5,3 são encontrados os prótons ligados a carbonos com ligações duplas, já na região entre 4 - 4,4 os prótons de ésteres. Os demais são relacionados a prótons alifáticos provenientes aos grupos CH_3 e CH_2 [22]. Em 7 ppm foi observado um sinal que é relativo ao solvente utilizado na análise [61], o qual foi suprimido na análise do óleo de soja. As massas moleculares (MM) das amostras foram estimadas através das

análises de RMN ^1H segundo método proposto por Miyake e colaboradores [62], que propuseram a seguinte correção para determinação da massa molecular de óleos:

$$MM = 15,034 \frac{H}{3FN} + 14,026 \frac{C+D+E+F+G}{2FN} + 26,016 \frac{A-FN}{2FN} + 173,100 \quad (4)$$

No qual “FN” é o fator de normalização a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (pico *B*), conforme a equação abaixo:

$$FN = \frac{B}{4} \quad (5)$$

Sendo, “H” a área do sinal dos hidrogênios do grupo metila (com massa molecular igual a 15,034 g/mol) do triglicerídeo. Os índices C, D, E, F e G são as áreas dos grupos metilenos (com massa molecular igual a 14,026 g/mol). A área A é a relativa ao hidrogênios olefínicos, sendo descontado o valor da área referente ao hidrogênio do glicerol, (^aH da Figura 11), que aparece nessa região. Este fragmento possui massa de 26,016 g/mol. O fragmento mostrado na Figura 11 possui massa de 173,100 g/mol.

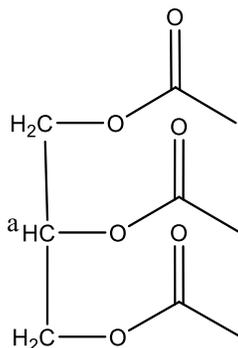


Figura 11 - Fragmento de triglicerídeo

O valor do fator de normalização (FN) para amostra de óleo de soja encontrado foi de 0,1. A massa molecular estimada segundo o método proposto por Miyake e colaboradores [62] para o óleo de soja foi de 886,49 g/mol. Para amostra de óleo modificado seria o ajuste utilizado e que não pode ser aplicado, uma vez que há outros prótons contribuindo no espectro de RMN [22].

De acordo com Miyake e colaboradores [62], a área do pico A do espectro de RMN corresponde a hidrogênios olefínicos mais o próton interno do glicerol. A quantidade de ligações duplas (Nd) presentes foi estimada segunda a seguinte relação:

$$Nd = \frac{(A - FN) / 2}{FN} \quad (6)$$

Para amostra de óleo de soja, o número de duplas estimado foi de 4,50 mol de dupla por mol de triglicerídeo, já para a amostra de óleo modificada o valor encontrado foi de 4,27 mol de duplas por mol de triglicerídeo, mostrando que ocorre um consumo das ligações duplas na reação de modificação com anidrido maleico. Entretanto, uma grande parcela pode reagir via reação de Diels-Alder ocasionando em pouca modificação no número de duplas ligações. Utilizando o mesmo procedimento Mendes e colaboradores [63] encontraram o valor de 4,1 mol de duplas por mol de triglicerídeo.

A amostra de óleo modificada apresentou 0,40 mol de anidrido não reagido por mol de triglicerídeo, e 0,22 mol de anidrido/mol de triglicerídeo reagiu via reação Diels-Alder e 0,23 mol de anidrido/mol de triglicerídeo via reação radicalar. A Figura 12 mostra os cromatogramas de GPC para as duas amostras de óleo. As duas amostras apresentaram uma distribuição bimodal. O tempo de eluição máximo para amostra de óleo de soja encontrado foi em 33,8 minutos, já para amostra de óleo modificada o tempo de eluição foi em 33,7 minutos, mostrando que a maior fração de moléculas para duas amostras elui praticamente no mesmo tempo.

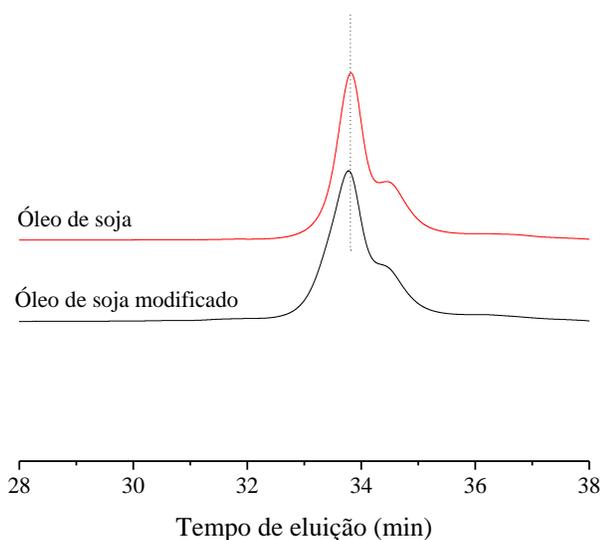


Figura 12 - Cromatograma de GPC para amostras de óleo soja e óleo de soja modificado

As massas moleculares numérica média (Mn) e ponderal (Mw) foram determinadas utilizando padrões lineares de poliestireno. Para amostra de óleo de soja o valor encontrado de Mn foi de 1582 g/mol, Mw 1765 g/mol e polidispersão (Mw/Mn) de 1,15. Para amostra de óleo de soja modificado o valor de Mn encontrado foi de 1647 g/mol, Mw 1884 g/mol e polidispersão de 1,14. Se comparado os valores obtidos via RMN para o óleo de soja é possível notar uma grande discrepância. Esse efeito de superestimativa de massa molecular via análise de GPC é causado pelo fato de que a molécula de triglicérida do óleo de soja não ser linear e, portanto, ocupa volume hidrodinâmico diferente de que uma molécula linear como o padrão de poliestireno. John e colaboradores [64] observaram que a resposta do detector de índice de refração não apresentava discrepância para moléculas de baixas massas moleculares lineares; entretanto, com moléculas ramificadas como a trilinoleína, o valor de massa molecular determinado via GPC era de 1397 g/mol enquanto que a massa molecular desse composto é de 873,4 g/mol. Aplicando um fator de correção nos dados de GPC a partir da trilinoleína o valor de massa molecular para o óleo de soja encontrado é de 989 g/mol e para o óleo de soja modificado com anidrido maleico de 1029 g/mol. Analisando a diferença média dos valores de Mw e Mn não corrigidos é possível notar uma diferença de 92 g/mol que é um valor muito próximo da massa molecular do anidrido maleico (98 g/mol). Desta forma, os resultados de RMN e GPC mostram que aproximadamente uma molécula de anidrido maleico foi ligada com uma molécula de óleo de soja.

O índice de acidez do óleo de soja encontrado foi de 1,16 mgKOH/g de óleo, este resultado se deve ao fato de que o óleo de soja utilizado possui uma quantidade muito baixa de ácidos graxos livres. Os valores encontrados para o óleo de soja são similares ao encontrados na literatura [65]. Para amostra de óleo de soja modificado com anidrido maleico o valor encontrado foi de 54,3 mgKOH/g de óleo em virtude dos grupos ácidos que foram inseridos através da reação com o anidrido. De acordo com a literatura, em reações de modificação de óleos com anidrido maleico, como por exemplo o óleo de mamona, o índice de acidez passa de cerca de 110 mgKOH/g para 142 mgKOH/g de óleo, evidenciando assim o aumento da acidez do óleo [52].

6.2 Misturas de PA6 com óleo de soja modificado

Nessa seção serão apresentados os resultados referentes as caracterizações espectroscópicas, mecânicas, viscoelásticas, reológicas, térmicas, extração e absorção de umidade.

A Tabela 4 mostra os resultados de extração seletiva com hexano, concentração dos grupos amina e carboxila terminais e índice de viscosidade. O hexano é um bom solvente para o óleo de soja, mas não é um bom solvente para poliamida devido a diferença de parâmetros de solubilidade entre estas substâncias [66]. Para todas as amostras avaliadas os valores de óleo extraído não foram significativos, indicando que o SOMA está fortemente ligado a estrutura química da poliamida 6 através de ligações covalentes.

A concentração de grupos terminais amina diminuiu com a adição de SOMA. Isto está relacionado com a reação entre os grupos amina e anidridos. As reações entre grupos amins e anidridos são comumente utilizados em misturas de polímeros imiscíveis para gerar compatibilizantes *in situ*, ocorrendo a formação de um novo grupo de imidas [67, 68].

No entanto é notado um aumento da concentração de grupos terminais carboxílicos. As reações entre os anidridos e poliamidas podem levar à cisão da cadeia e conseqüentemente a diminuição do peso molecular e a viscosidade [48, 69]

Tabela 4 – Extração seletiva, concentração de grupos terminais e índice de viscosidade de PA6/SOMA

PA6/SOMA	Extração Seletiva (%)	Concentração de amina [mol/g PA]	Concentração de carboxilas [mol/g PA]	Índice de Viscosidade (mL.g ⁻¹)
100/0	0,010	2,38 x 10 ⁻⁵	2,69 x 10 ⁻⁵	220,0
99/1	0,024	1,59 x 10 ⁻⁵	4,09 x 10 ⁻⁵	233,3
95/5	0,003	1,37 x 10 ⁻⁵	7,54 x 10 ⁻⁵	276,9

*O erro relativo em cada experimento é da ordem 5%.

A literatura traz diferentes discussões sobre a atividade do anidrido e grupos de ácidos carboxílicos com grupos de amida da poliamida quando fundida durante o processamento [21, 22]. Uma abordagem apresenta a reação de grupos de ácidos carboxílicos com grupos amida que

resultam em cadeias de cisão, já outra abordagem mostra a reação entre grupos terminais amina de poliamidas com formação de enxertos. A literatura mostra que não só o anidrido carboxílico, mas também grupos de ácido carboxílico mostram uma atividade muito elevada durante o processamento de poliamida no estado fundido [21, 22]. Isto é uma alternativa para o controle do peso molecular durante o processamento.

O índice de viscosidade é relacionado como uma medida indireta do peso molecular de uma poliamida. A partir dos resultados mostrados na Tabela 4, pode-se inferir que o SOMA reagiu com PA6, uma vez que foi observada a redução dos grupos terminais de amina, o aumento de grupos carboxila e do número de viscosidade. Logo, a adição de SOMA resultou no aumento do peso molecular da PA6.

Estas reações de cisão de cadeia e formação do copolímero de enxerto modificaram as concentrações de grupo funcional ácido e amina da poliamida. Na situação em que a formação do enxerto ocorre, anidridos reagem com as extremidades da cadeia de amina e, conseqüentemente o equilíbrio da poliamida é afetado. O reequilíbrio do sistema irá ocorrer por hidrólise, com a formação de novos extremos amina e carboxila da cadeia [21, 22]. A reação entre PA6 e SOMA mostra como resultado a diminuição da concentração final de amina na cadeia, podendo ser explicada pela reação com o anidrido, enquanto que o aumento da concentração de extremidade carboxila da cadeia e a diminuição do peso molecular PA6 são explicadas pelas reações de reequilíbrio. No entanto, uma vez que cada molécula de SOMA contribui com 870 g/mol devido as novas ligações formadas, ocorre o aumento do índice de viscosidade como consequência, este parâmetro é afetado pela presença de ramificações nas moléculas, no mais os novos terminais formados por SOMA também contribuem para o aumento da viscosidade.

Na Figura 13 são ilustrados os espectros de FTIR das amostras da PA6 e PA6/SOMA. Através dos dados de FTIR não foi possível observar bandas residuais de anidrido nas amostras de poliamida, evidenciando que todo o anidrido reagiu durante o processamento por extrusão reativa. Em 1740 cm^{-1} é observado uma banda relativa do grupo C=O do óleo de soja [49, 50, 70]. Esta banda aumentou proporcionalmente à medida que é adicionado óleo na PA6.

Após a reação com SOMA, a PA6 tem três novas bandas de absorção em 1769, 1742 e 1716 cm^{-1} . As bandas 1769 e 1716 cm^{-1} estão relacionadas com os modos de deformação simétrico e assimétrico de grupos carbonila [22].

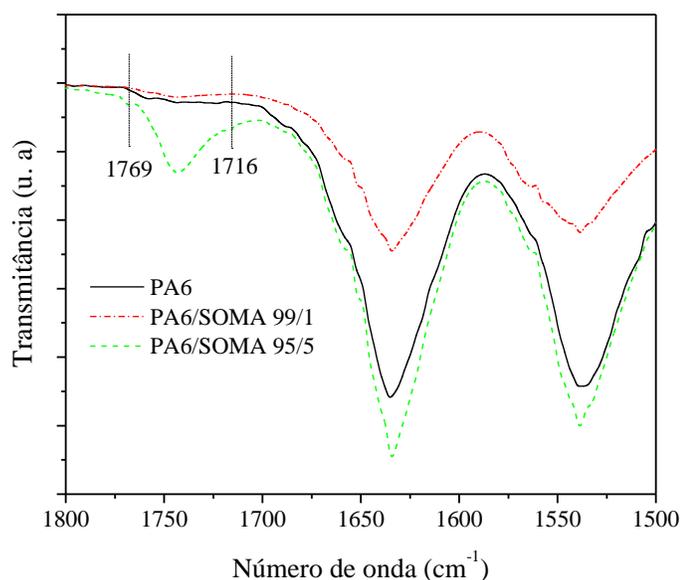


Figura 13 - Espectros de FTIR das amostras de PA6/SOMA.

Os resultados referentes aos experimentos calorimétricos (segundo ciclo de aquecimento) são apresentados na Figura 14. A adição de óleo de soja modificado não alterou significativamente a temperatura de fusão da poliamida 6 que é em aproximadamente 220°C de acordo com a literatura [12, 41]. A adição do óleo modificado resultou na formação de um ombro nos termogramas de DSC. Este ombro é relativo a fusão da fase cristalina γ da PA6 que possui temperatura de fusão em 214°C [71, 72]. Para a poliamida pura a fase cristalina α é predominante e sua fusão ocorre em 220°C [72, 73].

Segundo, Liu e colaboradores [72] a quantidade de fase γ depende da taxa de resfriamento empregada; geralmente os gradientes mais rápidos de resfriamento induzem a maior formação de maior quantidade de fase γ . Para obter os resultados de DSC, em todas as amostras foi considerado o mesmo intervalo de integração para determinar as entalpias (ΔH).

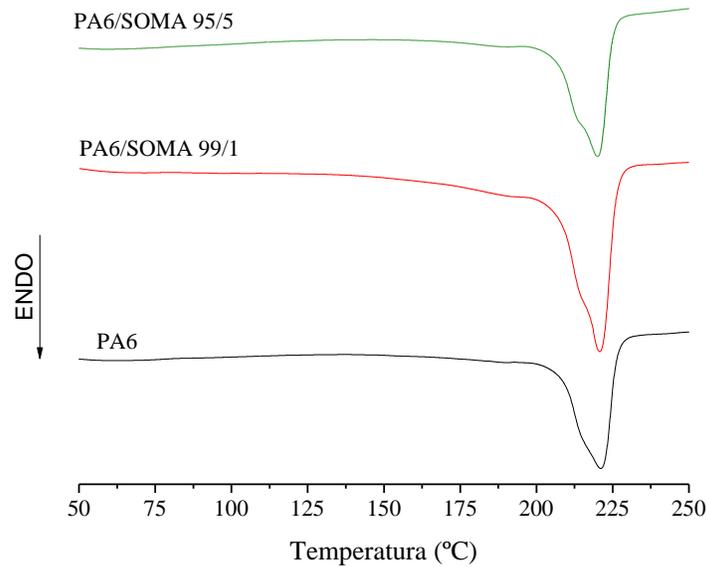


Figura 14 - Resultados dos ensaios de DSC para amostra de PA6 com SOMA

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros calorimétricos relativos a temperatura de fusão do primeiro ciclo de aquecimento (T_{f1}), entalpia de fusão do primeiro ciclo de aquecimento (ΔH_{f1}), temperatura e entalpia de cristalização (T_c e ΔH_c), temperatura e entalpia do segundo ciclo de aquecimento (T_{f2} e ΔH_{f2}) e índice de cristalinidade. A determinação do índice de cristalinidade foi feita utilizando a seguinte relação:

$$X_c(\%) = \frac{1}{f_{PA6}} \frac{\Delta H_{f2}}{\Delta H^0} \cdot 100 \quad (7)$$

Onde, f_{PA6} é a fração de PA6 no sistema e ΔH^0 é o valor de entalpia padrão de fusão da PA6 100% cristalina (190,6 J/g) [74]. A adição de óleo modificado não alterou as temperaturas de fusão da PA6 no primeiro e nem no segundo ciclo de aquecimento. Na temperatura de cristalização foi notado um pequeno deslocamento para temperaturas menores. Para amostra com 1% de óleo de soja modificado foi notado os maiores valores de entalpia de fusão e cristalização. No geral a adição de óleo de soja modificado aumentou a fração de cristalinidade do polímero.

Tabela 5 - Parâmetros calorimétricos determinados por DSC para PA6/SOMA

Amostra	T _m (°C); ΔH _m (J/g)	T _c (°C); ΔH _c (J/g)	T ₁₂ (°C); ΔH ₁₂ (J/g)	X _c (%)
PA6	221,2; 53,9	184,7; 63,4	221,1; 64,3	33,8
PA6/SOMA 99/1	223,5; 65,5	184,3; 87,6	220,7; 88,5	47,0
PA6/ SOMA 95/5	220,2; 54,1	182,9; 65,0	220,0; 67,3	37,3

*O erro relativo em cada experimento é da ordem 5%.

A adição de óleo de soja modificado aumenta a mobilidade local da PA6, pois a viscosidade do óleo de soja é muito menor que a da PA6 durante a cristalização. Entretanto, como os resultados mostram que praticamente todo o anidrido presente reagiu e não foi possível extrair o óleo da poliamida, esta espécie quando ligada nas regiões terminais atua de modo a causar micro separações de fases devido a baixa interação entre as cadeias de poliamidas. Em misturas poliméricas altamente compatíveis há ocorrência de um efeito chamado diluente que retarda a taxa de cristalização, podendo impedir a cristalização quando presente em grande quantidade, aumentando a mobilidade do constituinte semicristalino [75].

Acredita-se que para um sistema onde ocorrem reações químicas com espécies com baixa viscosidade e com pouca afinidade química natural entre os constituintes, a reação via terminal de cadeia gera regiões com volumes adicionais que acaba afastando as cadeias da PA6 e aumentando a mobilidade. Portanto, esse aumento de volume ocasionado pelo afastamento de cadeias pode facilitar a cristalização do polímero. Porém, este sistema possui dependência da concentração e um efeito de aumento não linear no índice de cristalinidade pela adição de óleo de soja modificado foi observado.

Os difratogramas das amostras de PA6 e PA6/SOMA são apresentados na Figura 15. Para todas as curvas é possível observar um pico mais intenso em $\sim 21,1^\circ$. Este pico de difração está associado a difração do plano (001) da fase γ [45, 76]. A amostra de PA pura apresentou somente um pico, assim como a com 1% de SOMA. No entanto, para essas duas amostras é observado um pico largo, o que sugere que a fase α esta presente em menor quantidade. Para amostra com 5% de SOMA é observado dois picos mais pronunciados, um em $\sim 20,1^\circ$ que é relativo a difração do plano (200) da fase α e outro em $\sim 23,1^\circ$ que é relativo aos planos (202) e (002) ambos da fase α [76]. A adição de SOMA a PA resultou no aumento da fase α , conforme observado para amostra com 5%.

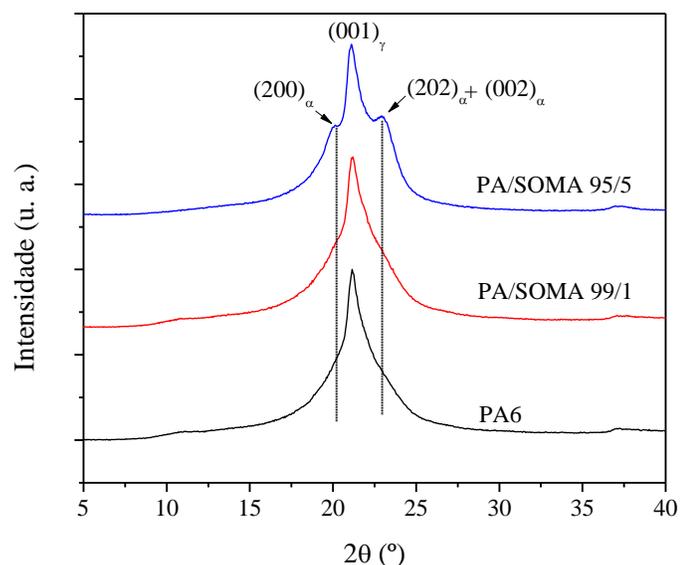


Figura 15 - Resultados de difração de raios X de PA6/SOMA

As curvas de espalhamento de raios X em baixos ângulos coletadas utilizando uma taxa de resfriamento constante ($10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$) para amostra com PA6/SOMA 99/1 é ilustrada na Figura 16. As demais curvas serão apresentadas no ANEXO I. Na temperatura acima de 200°C , amostra apresenta um perfil de espalhamento similar a um fluido [77], demonstrando que a mesma está totalmente fundida. Abaixo de 195°C , todas as amostras já apresentaram o aparecimento de uma intensidade em torno de $0,44\text{ nm}^{-1}$. A medida que a temperatura foi reduzindo essa intensidade tornou-se mais pronunciada e seus máximos foram deslocados para valores em torno de $0,57\text{ nm}^{-1}$. A formação desse perfil de curva com uma intensidade bem pronunciada em polímeros está associada a formação de uma estrutura com padrão de organização, nesse caso a formação de estruturas lamelares [60, 77, 78].

Através da resolução da equação 3 foi possível obter as funções de correlação ($\gamma(r)$) em função da temperatura. Por meio dessa função foi possível estimar os parâmetros lamelares do sistema PA6/SOMA. Assim como as curvas de SAXS, as funções de correlação serão mostradas no ANEXO II. Na Figura 17 são apresentados os resultados da função de correlação, para o período longo lamelar (L_p), para as espessuras das camadas amorfas (L_a) e cristalinas (L_c) em função da temperatura para todas as amostras. Os valores de L_p são similares aos encontrados na literatura par PA6 [78]. Em relação ao período longo lamelar, que foi estimado pelo primeiro

máximo da função de correlação, foi notado para todas as amostras uma redução com a redução da temperatura, assim como observado na literatura [79]. Para todas as amostras, independentemente da quantidade de SOMA adicionado o período longo lamelar apresentou os mesmos valores, o que significa que o óleo de soja praticamente não altera o tamanho da região lamelar. Isso ocorre devido ao fato de que o óleo de soja é uma molécula grande, que possui baixa solubilidade na PA6, então este acaba sendo segregado da região cristalina. Quando são adicionadas pequenas moléculas como água a PA6, a estrutura lamelar chega a aumentar até 5% de seu tamanho original [80].

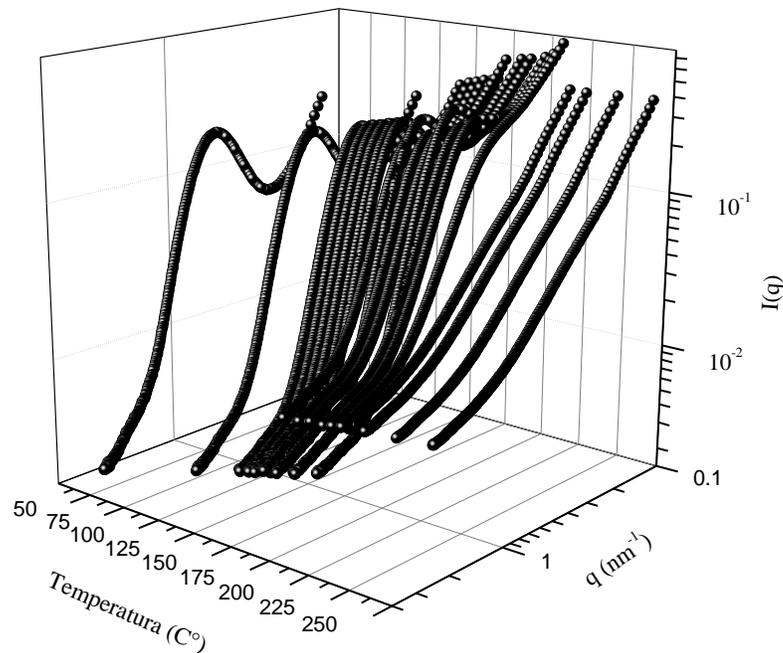


Figura 16 – Curvas de SAXS para amostra PA6/SOMA 99/1.

Em relação ao comportamento de L_a e L_c , os mesmos também apresentam dependência de redução em temperaturas menores. Para L_a , no intervalo de 190-140°C os valores observados são os mesmos para todas as amostras. Porém, de 140-30°C foi notado um pequeno aumento para amostra com 1% de SOMA. Os valores de L_c foram os que apresentaram maior diferença entre as amostras. Para amostra de PA6 pura foi observado menores valores em toda faixa de temperatura.

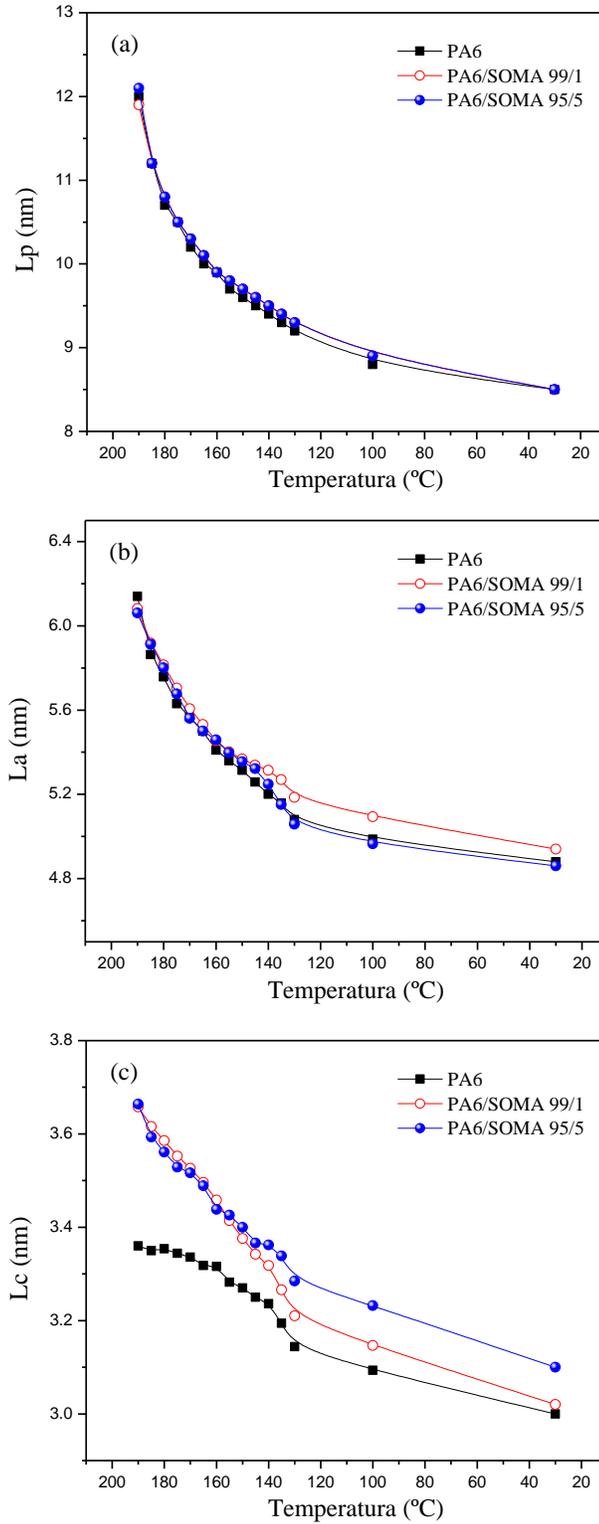


Figura 17 – (a) L_p , (b) L_a e (c) L_c em função da temperatura.

Lc está associado a porção organizada do polímero, como o SOMA possui menor viscosidade que o PA6 na condição de início da cristalização, a adição deste aditivo resulta em redução de viscosidade local, o que origina um valor de Lc maior. Dessa maneira, os valores de Lc em 190°C por exemplo, é de 3,36 nm, já com 5% de soma o valor passa para 3,66 nm. Como o SOMA reage preferencialmente nos terminais de cadeia, há necessidade de exclusão desta porção para fora da frente de crescimento cristalino. No geral, existe um balanço entre aumento do tamanho da região cristalina, mas contrabalanceado pela amorfa, por essa razão que os valores de Lp permanecem próximos. No entanto, não é o tamanho da região cristalina que está aumentando pela reação com SOMA, mas a quantidade de material cristalino formado, segundo as análises de DSC.

O tamanho da região interfacial entre a região cristalina e amorfa da PA 6 passou de 1,23 nm para 1,31 nm com 1% de SOMA e 1,33 nm para a amostra com 5%. Estes resultados sugerem que a região de transição está sendo ocupada pelas moléculas de SOMA, e que esta molécula por apresentar pouca solubilidade com a PA6 acaba sendo segregada para região de transição cristalina/amorfa.

A descrição da estrutura lamelar do sistema PA6/SOMA foi feita com base no modelo de lamelas ideais [59]. Porém é possível avaliar através de um parâmetro de não idealidade (NI) o quanto o polímero real diverge de um polímero com estruturas de lamela ideal. A equação 8 mostra a relação entre o período longo determinado pela função de correlação, com o valor do período longo mínimo. Através da função de correlação $\gamma(r)$, é possível estimar o valor de $L_{pmin}/2$, para um sistema que possui comportamento de lamelas ideais, o valor de Lp deve corresponder ao mesmo que L_{pmin} .

$$NI = \left(\frac{Lp - L_{pmin}}{Lp} \right)^2 \quad (8)$$

Para amostra de PA6 pura o parâmetro de não idealidade ficou na média em 0,02, já para 1% ficou na média em 0,01 e com 5% de SOMA este valor foi de 0,01. Quanto mais próximo de zero este parâmetro está, significa que o polímero se comporta mais próximo de um material com lamelas ideais [45]. Sugerindo assim que a fase amorfa está localizada principalmente em uma zona intra esferulítica [27].

Os resultados de módulo de armazenamento E' em função da temperatura são apresentados na Figura 18. A adição de óleo de soja modificado não resultou em mudanças significativas nos valores de módulo na região vítrea; entretanto, para as amostras com maior quantidade de SOMA foi notada uma redução do módulo de armazenamento acima de 25°C. Na região de transição vítrea e início do *plateau* elástico foi notada uma redução linear dos valores de módulo com a adição de óleo modificado.

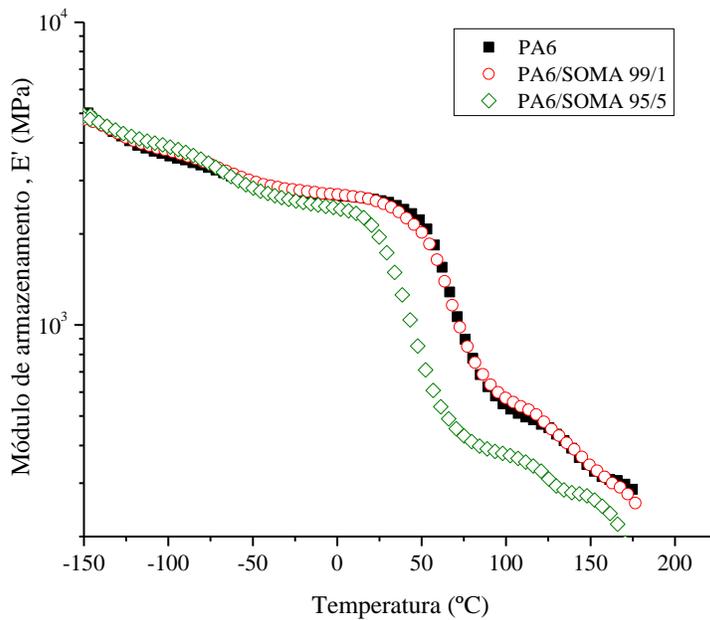


Figura 18 - Gráfico de DMTA para módulo de armazenamento, E' em função da temperatura.

Na Figura 19 são ilustrados os gráficos de $\tan \delta$ em função da temperatura para as amostras de PA6 e PA6/SOMA. Nos espectros de $\tan \delta$ foi observado três relaxações. Uma em torno de 60 °C, -60 °C e outra em -134 °C. A transição a 60 °C está relacionada com a relaxação α , onde ocorre a quebra das ligações de hidrogênio das poliamidas. Esta transição muitas vezes é atribuída como sendo a temperatura de transição vítrea da PA6 [81]. A adição de óleo de soja modificado causa redução na temperatura onde ocorre a transição α .

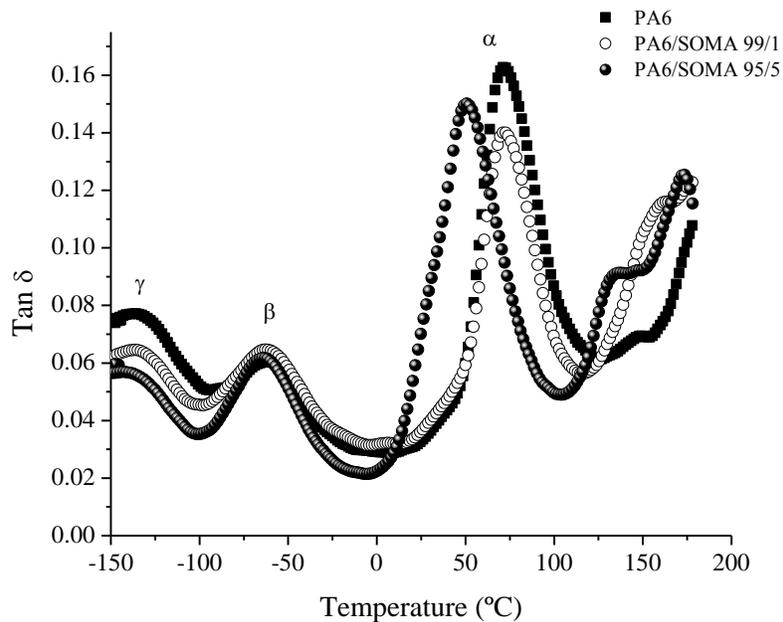


Figura 19 - Gráfico de DMTA de Tan δ em função da temperatura.

A relação β observada em torno de -60°C é associada a relaxação segmental envolvendo amidas adjacentes não ligadas por ligações de hidrogênio [82]. A adição de óleo modificado resultou em pequena redução da temperatura de transição β , passando de $-60,4^{\circ}\text{C}$ para PA6 pura para $-64,3^{\circ}\text{C}$ para a amostra com 5 % de óleo, conforme mostrado na Tabela 6.

A transição γ é a que é observada em menores temperaturas e inicia em torno de -150°C [82]. Esta relaxação é associada a movimentos cooperativos de grupos CH_2 ligados a amidas em regiões amorfas. Nessa transição não foi possível notar influência pela adição de óleo de soja modificado. O módulo de armazenamento a 23°C apresentou uma tendência linear de redução com a adição de óleo de soja modificado, conforme mostrado na Tabela 6. A redução percentual pela adição de 5% de óleo foi de 28,7% em relação a PA6 pura. A temperatura de distorção térmica (HDT) foi estimada segundo o procedimento utilizado por Martins e colaboradores [83]. Para a PA6 pura o valor encontrado para o HDT foi de $78,7^{\circ}\text{C}$, valor superior ao encontrado por Fornes e Paul de aproximadamente 58°C [84]. Essa diferença pode estar relacionada com a massa molecular dos polímeros. A adição de óleo de soja reduziu a temperatura de distorção térmica para $49,1^{\circ}\text{C}$ para a amostra com 5% de óleo.

Tabela 6 - Temperatura de transição β e α para amostra de PA6 com SOMA

Amostra	Tβ (°C)	Tα (°C)	Módulo, E' 23°C (MPa)	HDT (°C) 1,82 MPa
PA6	- 60,9	71,4	2597	78,7
PA6/SOMA 99/1	- 62,7	72,3	2569	78,6
PA6/ SOMA 95/5	- 64,3	50,5	2018	49,1

*O erro relativo em cada experimento é da ordem 5%.

As Figuras 20 e 21 apresentam os resultados do teste do ensaio de tração com dados de tensão versus deformação para as amostras secas e hidratadas de PA6 com SOMA. De acordo com os resultados observados, com aumento do percentual de aditivo incorporado na poliamida 6 ocorre uma redução gradual na tensão máxima, porém com nenhuma diferença significativa na deformação e no módulo elástico inicial. Este comportamento era esperado, uma vez que o SOMA atuou como um plastificante e reduziu a temperatura de transição vítrea das amostras [4], como observado nos resultados mecânico dinâmicos, aumentando o volume livre e permitindo a fase amorfa se deforme plasticamente com valores mais baixos de tensão.

A Tabela 7 traz os resultados de tensão máxima, deformação específica na ruptura e tenacidade. A variação mais significativa neste experimento foi o aumento de tenacidade da amostra com concentração 99/1, que foi quase 3 vezes maior do que a amostra não aditivada, fenômeno gerado pelo aumento da cristalinidade, que altera a mobilidade das cadeias moleculares, permitindo um aumento no escoamento do material sem que ocorra a fratura.

A deformação até a ruptura apresentou grandes variações, não sendo uma propriedade linear em função da concentração. Na amostra com concentrações de aditivo de 95/5 houve um aumento em média de 50% nesta propriedade, no entanto em amostras com 99/1 aumentou em torno de 3,5 na amostra seca e 4,5 vezes mais na amostra hidratada, ou seja, o escoamento em baixas concentrações de aditivo é muito significativo.

Quanto ao escoamento, na amostra PA6/SOMA 99/1 foi notado um comportamento singular para esta amostra, tendo como principal diferença além do alinhamento das cadeias moleculares longitudinalmente durante a deformação conforme pode ser observado na Figura 22, também houve um alinhamento das cadeias transversalmente após aproximadamente 80% de deformação, região em que a curva de tensão-deformação apresentou uma maior deformação em

relação as outras amostras, com oscilação na tensão cerca de 100% até ruptura. A oscilação na tensão e deformação formou uma curva "zigue-zague", que está relacionada com alinhamentos sucessivos das moléculas do polímero durante a deformação, causando sucessivos pontos de escoamento. Possivelmente esse escoamento é formado principalmente na região cristalina, que é deformada plasticamente durante a tensão, formando moléculas de altamente alinhadas e estruturas fibrilares [85].

A amostra com 5% em peso de SOMA teve ruptura a uma deformação inferior do que a observada para a amostra com 1% em peso. Provavelmente, o aumento no teor de SOMA facilita a ruptura devido o aumento da mobilidade molecular das cadeias na região amorfa, que deformam antes da região cristalina, e tem ruptura com uma pequena deformação dos cristais presentes na amostra.

Os ensaios de tração para as amostras hidratadas apresentaram comportamento semelhante ao observado para as amostras secas (Figuras 20 e 21). Devido ao efeito plastificante adicional provocado pela água, a resistência à tração no escoamento diminuiu, entretanto, a deformação até a ruptura foi aumentada. Quanto ao comportamento "zigue-zague", este não foi observada para as amostras hidratadas, indicando que a presença de moléculas de água facilita o alinhamento das moléculas e a formação de fibrilas, evitando as sucessivas oscilações de tensão durante o escoamento.

Tabela 7 - Resultados do teste Tensão versus Deformação das amostras de PA6 com SOMA seco e hidratado

Material	Tensão Máxima (MPa)		Deformação específica de Ruptura (%)		Tenacidade (J)	
	Seco	Hidratado	Seco	Hidratado	Seco	Hidratado
PA	77,9 ± 7,0	59,1 ± 3,5	25,9 ± 3,6	60,9 ± 5,2	50,9 ± 9,8	67,0 ± 8,4
PA6/SOMA 99/1	75,5 ± 3,2	53,9 ± 2,7	88,0 ± 29,8	278,2 ± 102,8	144,2 ± 46,3	261,4 ± 98,9
PA6/SOMA 95/5	67,0 ± 2,7	48,4 ± 0,2	42,0 ± 22,6	131,0 ± 12,7	69,2 ± 5,9	121,1 ± 12,3

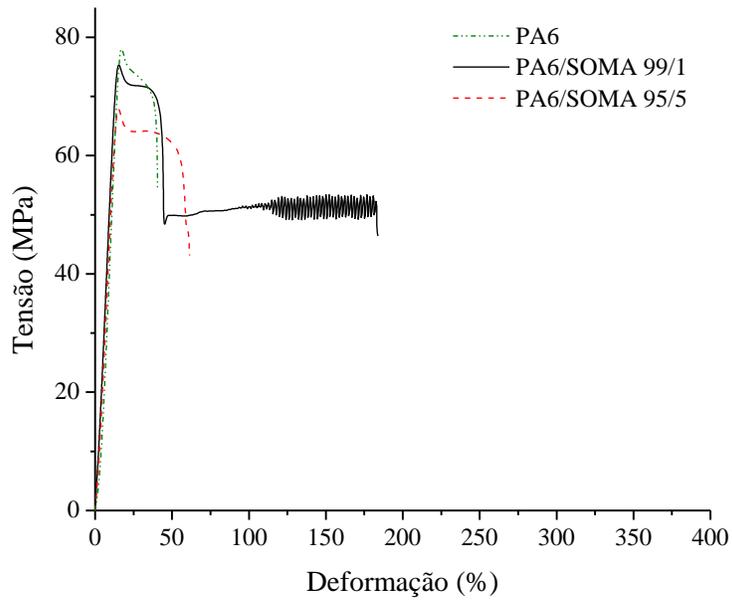


Figura 20 - Tensão MPa x Deformação % das amostras de PA6/SOMA seco

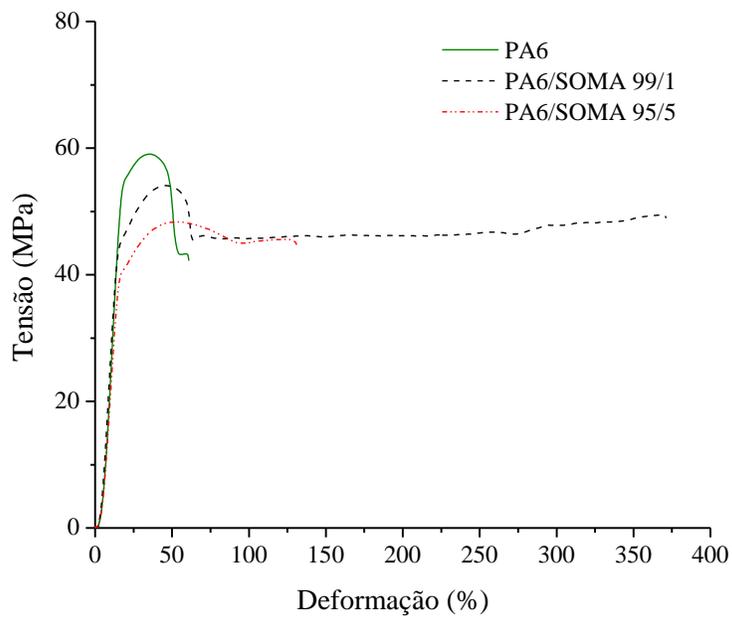


Figura 21 - Tensão MPa x Deformação % das amostras de PA6/SOMA condicionado (hidratado)

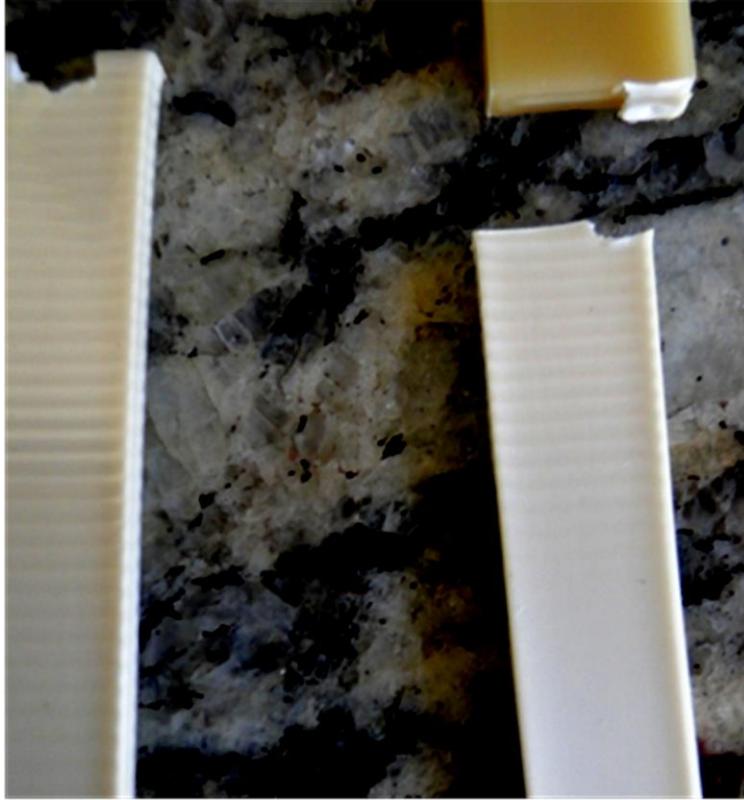


Figura 22 - Imagem da amostra PA6/SOMA 99/1 seco após deformação.

De acordo com a Tabela 7 houve uma redução na tensão máxima de 22% quando comparado o PA6 não aditivado com a composição PA6/SOMA 95/5. Quanto as propriedades de deformação específica de ruptura e tenacidade, estas se mantiverem maiores e muito mais significativas na composição PA6/SOMA 99/1, obtendo aumento destes valores em média 4,5 vezes maior nesta composição do que a PA6 sem o SOMA.

Os resultados de reometria capilar são ilustrados na Figura 23. Para a amostra de poliamida pura e demais amostras de PA6 com SOMA foi notado um comportamento pseudoplástico, onde há redução da viscosidade pelo aumento da taxa de cisalhamento [86]. Para amostra de 1% de óleo de soja modificado o comportamento reológico foi similar a amostra pura em taxa de cisalhamento acima de 1000 s^{-1} .

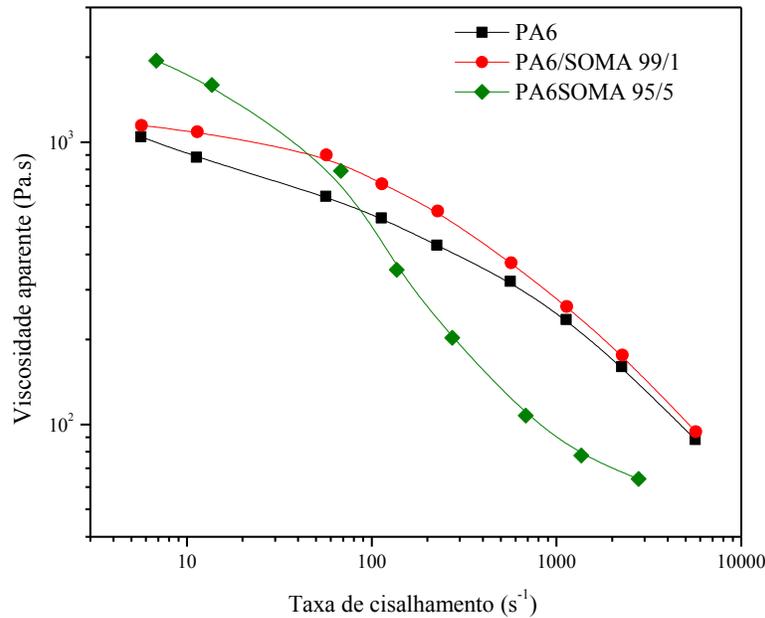


Figura 23 - Resultados de reometria capilar para as amostras de PA6/SOMA

Todas as amostras apresentaram valores de viscosidade superior a amostra de PA6 pura até a taxa de 100 s^{-1} , que poderia estar relacionado com o possível aumento de massa molecular provocada pela reação do anídrico com os grupos amins e amidas. Entretanto, acima dessa taxa foi notada uma redução abrupta de viscosidade provocada pela orientação molecular preferencial. Durante o processamento via extrusão, foi notado um aumento na produtividade do sistema pela adição de SOMA, que pode ser justificada pela redução de viscosidade acima 100 s^{-1} .

A redução da viscosidade em taxas acima de 100 s^{-1} pode ser muito interessante do ponto de vista tecnológico da utilização do óleo de soja modificado como auxiliar de processamento, pois este atua como plastificante e lubrificante. Entretanto a adição de 5% de óleo modificado foi notada a instabilidade de fluxo durante os experimentos reológicos e moldagem por injeção. Dessa maneira, a utilização de quantidades desse aditivo em teores mais

baixos como 1% pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas e a produtividade da PA6.

Na Figura 24 é apresentado o esquema de reação de um SOMA obtido a partir de adição radicalar (conforme Figura 5) com uma poliamida.

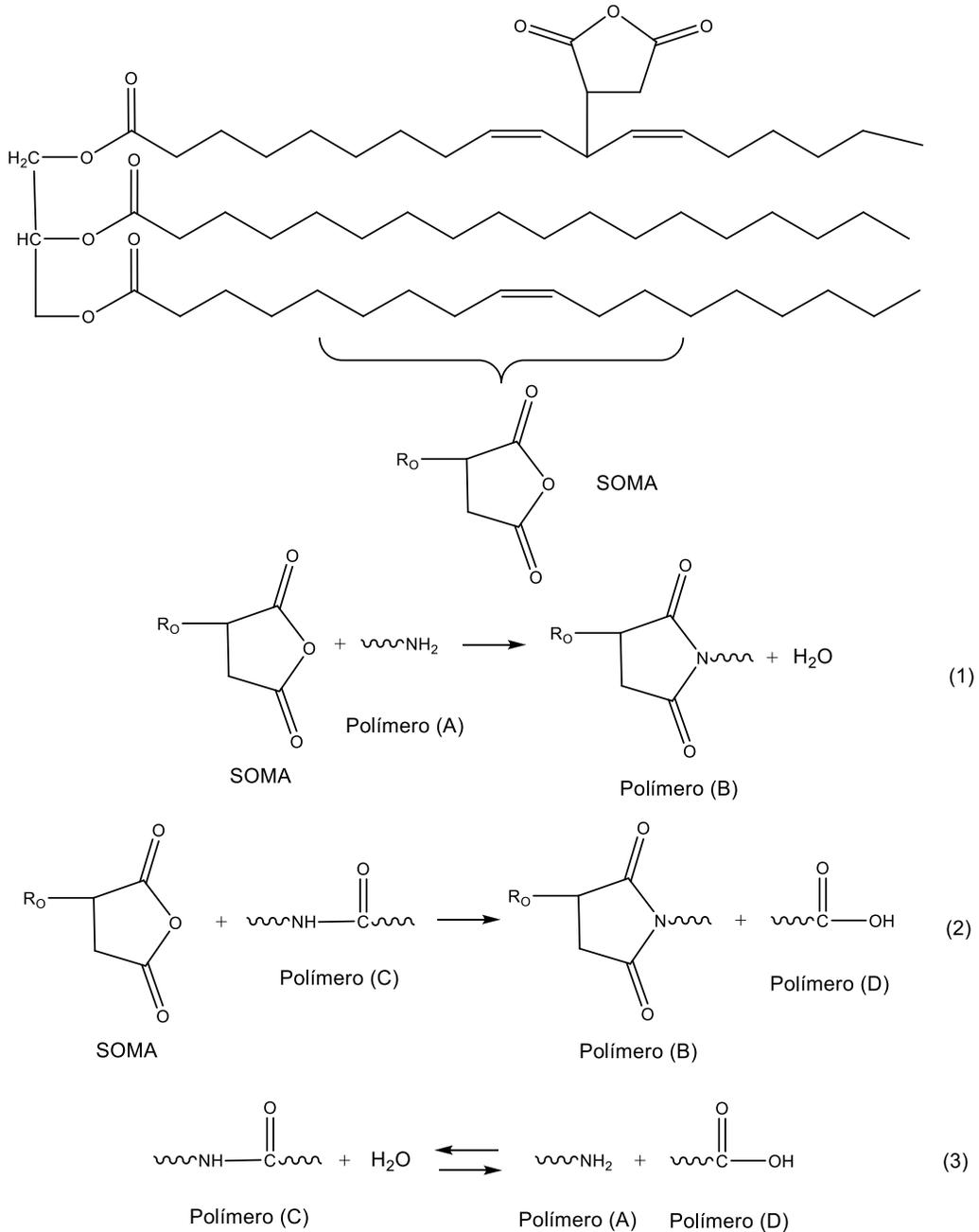


Figura 24 - Mecanismo simplificado de reação do SOMA com a poliamida.

No primeiro exemplo de reação o SOMA reage com uma poliamida de amina terminal (Polímero (A)), criando uma imida (Polímero (B)) mais uma molécula de água. Na segunda reação o SOMA reage com uma amida intermediária (Polímero (C)), quebrando a cadeia molecular e formando uma imida (Polímero (B)) mais uma poliamida com o terminal carboxila (Polímero (D)). Na terceira reação que pode ser reversível, uma poliamida (Polímero (C)) reage com uma molécula de água, que hidrolisa e gera uma poliamida de amina terminal (Polímero (A)) mais uma poliamida com terminal carboxila (Polímero (D)).

7. CONCLUSÕES

Nesse trabalho houve a execução de duas diferentes atividades, primeiramente foi preparado e caracterizado o óleo de soja modificado com anidrido maleico (SOMA), após este foi utilizado no processamento reativo com a PA6 produzindo um novo tipo de polímero. Caracterizações espectroscópicas, cromatográfica e titulométricas dos óleos foram realizadas. Para o sistema PA6/SOMA as análises espectroscópicas, químicas, térmicas, morfológicas, dinâmico-mecânicas, mecânicas e reológicas foram realizadas.

A metodologia de obtenção dos novos materiais por extrusão reativa mostrou-se eficaz na reatividade do SOMA com a PA6 bem como na dispersão dos componentes, podendo ser facilmente reproduzido industrialmente, sendo apenas necessário melhorar a automatização de alguns sistemas e uma configuração de um perfil rosca que permita um fluxo contínuo do material fundido.

As análises de RMN¹H mostraram que há uma redução da quantidade de ligações duplas do óleo modificado. As reações de modificação ocorrem tanto via reação de Diels-Alder e radicalar. A massa molecular da amostra de óleo de soja modificado é maior que a do óleo puro. A diferença de massa molecular encontrada, bem como os resultados de titulometria e RMN, sugeriu que um mol de anidrido reage com um mol de triglicerídeo.

A poliamida 6 modificada com óleo de soja maleinizado apresentou duas novas bandas no espectro de FTIR uma em 1716 cm⁻¹ e outra em 1769 cm⁻¹, que são relacionadas as deformações simétricas e assimétricas dos grupos carbonila. Tanto os resultados de FTIR e extração química sugeriram a ocorrência de reação do óleo modificado com a PA6 no processamento reativo.

A adição do óleo de soja modificado alterou significativamente a cristalinidade da PA6, possuindo dependência não linear com a concentração de óleo. Independentemente da quantidade de SOMA adicionado, em todas as amostras a fase γ é majoritária. O aditivo de fonte renovável evidenciou a presença da fase α da poliamida. O período longo lamelar das amostras é dependente da temperatura, mas independe da quantidade de SOMA adicionado, o que sugere que este aditivo não está mudando o tamanho lamelar, mas sim a quantidade de pilhas de lamelas. O tamanho da região amorfa La, assim como a região cristalina Lc também apresentam dependência com a temperatura, no entanto nas amostras com SOMA maiores valores de Lc

foram encontrados. Isso ocorre em virtude do efeito de lubrificação das cadeias ocasionado pelo SOMA. A interface entre as regiões cristalina/amorfa passou de 1,23 nm para 1,33 nm quando o aditivo foi adicionado em virtude do SOMA ser segregado para fora da frente de crescimento cristalino. O modelo de pilhas de lamelas baseado na existência de duas fases distintas (amorfa e cristalina) descreveu com sucesso a estrutura dos sistemas.

Todos os materiais exibiram comportamento pseudo-sólido elástico em todas as faixas de temperatura dos experimentos dinâmico mecânicos. Tanto as temperaturas de transição vítrea, quanto o módulo de armazenamento a 23°C apresentaram reduções em seus valores pela adição do óleo modificado.

A tensão máxima de tração (seca e hidratada) diminui linearmente com a concentração de SOMA, entretanto para amostra com 1% foi notado um ganho expressivo de tenacidade em virtude da formação de maior quantidade de material cristalino. Todas as amostras apresentaram comportamento reológico pseudoplástico, entretanto em taxas de cisalhamento acima de 100 s⁻¹ foi notada uma redução abrupta de viscosidade com o aumento da quantidade de óleo modificado. Portanto, o óleo de soja modificado atua tanto como plastificante e lubrificante da PA6.

De fato, a adição de aditivos de fontes renováveis é uma alternativa viável para polímeros semicristalinos, no entanto é necessário levar em consideração muitos fatores em relação a quantidade de aditivos a ser utilizado e qual seu resultado em relação as propriedades do polímero. Mesmo com pequenas quantidades de aditivos esse trabalho mostrou que é possível gerar incrementos significativos em fatores micro estruturais que irão resultar em mudanças significativas nas possibilidades de aplicação final do material. Um bom exemplo é o uso do aditivo desenvolvido em situações de grandes estiramentos moleculares sem ruptura, como na fiação ou manufatura de cabos.

O material desenvolvido a partir de uma poliamida 6 e óleo de soja modificado apresentou propriedades muito interessantes quanto a deformação plástica e tenacidade. Mostrando novas possibilidades em aplicações onde seja necessário um maior coeficiente de segurança quanto à falha em condições de alto stress mecânico, como por exemplo: fios, cordas, fitas (sinto de segurança), tubos, entre outros.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. Janssen, L.P.B.M., *Reactive Extrusion Systems*. 2004: Taylor & Francis.
2. Moad, G., *The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion*. Progress in Polymer Science, 1999. **24**(1): p. 81-142.
3. Xanthos, M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*. 3 ed. 1992: Hanser Publishers.
4. Vieira, M.G.A., et al., *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. European Polymer Journal, 2011. **47**(3): p. 254-263.
5. Altenhofen da Silva, M., et al., *Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid*. Polymer Testing, 2011. **30**(5): p. 478-484.
6. Montero de Espinosa, L. and M.A.R. Meier, *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!* European Polymer Journal, 2011. **47**(5): p. 837-852.
7. Rios, M., et al., *Síntese de novos aditivos oriundos de fonte renovável para aplicação na indústria de derivados do petróleo*. 2004.
8. Persico, P., et al., *Nanocomposite polymer films containing carvacrol for antimicrobial active packaging*. Polymer Engineering & Science, 2009. **49**(7): p. 1447-1455.
9. Rösch, J. and R. Mülhaupt, *Polymers from renewable resources: polyester resins and blends based upon anhydride-cured epoxidized soybean oil*. Polymer Bulletin, 1993. **31**(6): p. 679-685.
10. Guo, A., et al., *Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil*. Journal of Polymers and the Environment, 2002. **10**(1-2): p. 49-52.
11. Hermes, M.E., *Enough for one lifetime: Wallace carothers, inventor of nylon*. 1996: Chemical Heritage Foundation.
12. Kohan, M.I. and M.I. Kohan, *Nylon Plastics Handbook*. 1995: Hanser/Gardner Publications.
13. Palmer, R.J., *Polyamides, plastics*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2006.
14. Harper, C.A. and A.-M. Baker, *Modern plastics handbook*. 2000: McGraw-Hill New York.
15. Drobny, J.G., *Handbook of thermoplastic elastomers*. 2007: William Andrew.
16. Margolis, *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*. 1985: Taylor & Francis.
17. Wadey, B.L., *Plasticizers*. Encyclopedia Of Polymer Science and Technology, 2001.
18. Seniha Güner, F., Y. Yağcı, and A. Tuncer Erciyas, *Polymers from triglyceride oils*. Progress in Polymer Science, 2006. **31**(7): p. 633-670.
19. Meier, M.A., J.O. Metzger, and U.S. Schubert, *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science*. Chemical Society Reviews, 2007. **36**(11): p. 1788-1802.
20. Biermann, U., et al., *New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(13): p. 2206-2224.
21. Tran, P., et al., *Free radical meletion of soybean oil via a single-step process*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2005. **82**(3): p. 189-194.
22. Eren, T., S.H. Küsefoğlu, and R. Wool, *Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols*. Journal of applied polymer science, 2003. **90**(1): p. 197-202.

23. Priano, M., et al., *Tree plantations on a grassland region: effects on methane uptake by soils*. Agroforestry systems, 2014. **88**(1): p. 187-191.
24. Nouha, K., et al., *Carbon Capture and Sequestration: Biological Technologies*, in *Carbon Capture and Storage: Physical, Chemical, and Biological Methods*. 2015. p. 65-111.
25. Palaskar, D.V., et al., *Original diols from sunflower and ricin oils: Synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2012. **50**(9): p. 1766-1782.
26. Ogunniyi, D., *Castor oil: A vital industrial raw material*. Bioresource technology, 2006. **97**(9): p. 1086-1091.
27. Scarpa, A. and A. Guerci, *Various uses of the castor oil plant (< i> Ricinus communis</i> L.) a review*. Journal of ethnopharmacology, 1982. **5**(2): p. 117-137.
28. Scholz, V. and J.N. da Silva, *Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**(2): p. 95-100.
29. Ambrogi, V., et al., *Natural antioxidants for polypropylene stabilization*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(12): p. 2152-2158.
30. Tátraaljai, D., et al., *Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant, curcumin*. European Polymer Journal, 2013. **49**(6): p. 1196-1203.
31. Yilmaz, Y. and R.T. Toledo, *Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols*. Journal of Food Composition and Analysis, 2006. **19**(1): p. 41-48.
32. ABIOVE. <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=estatistica&area=NC0yLTE=>. 2014 10/12/14].
33. Nunes, S.P., *Produção e consumo de óleos vegetais no Brasil*. Boletim Eletrônico do Departamento de Estudos Sócio-Econômicos Rurais, 2007(159): p. 1-10.
34. Hammond, E.G., et al., *Soybean oil*. Bailey's industrial oil and fat products, 2005.
35. Nelson, D.L., M.M. Cox, and C. Cuchillo, *Lehninger princípios de bioquímica*. 2009: Omega.
36. SAE, *SAE J1344: Marking of Plastic Parts*. American National Standard - SAE, 1997.
37. Mano, E.B., *Introducao a polimeros*. 1999: Edgard Blucher.
38. Mano, E.B., *Polímeros como materiais de engenharia*. 2000: Edgard Blücher.
39. Sabard, M., et al., *Influence of film processing conditions on the morphology of polyamide 6: Consequences on water and ethanol sorption properties*. Journal of Membrane Science, 2012. **415–416**(0): p. 670-680.
40. Benaarbia, A., A. Chrysochoos, and G. Robert, *Influence of relative humidity and loading frequency on the PA6. 6 cyclic thermomechanical behavior: Part I. mechanical and thermal aspects*. Polymer Testing, 2014. **40**: p. 290-298.
41. Brandrup, J., E.H. Immergut, and E.A. Grulke, *Polymer Handbook, 2 Volumes Set*. 2003: Wiley.
42. Bispo, C.E.R., *Efeito do envelhecimento da poliamida11 em petróleo sobre as propriedades térmicas e mecânicas*. 2008, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO.
43. Yebra-Rodríguez, A., et al., *Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites*. Applied Clay Science, 2009. **43**(1): p. 91-97.

44. Ito, M., K. Mizuochi, and T. Kanamoto, *Effects of crystalline forms on the deformation behaviour of nylon-6*. *Polymer*, 1998. **39**(19): p. 4593-4598.
45. Abacha, N., M. Kubouchi, and T. Sakai, *Diffusion behavior of water in polyamide 6 organoclay nanocomposites*. *Express Polymer Letters*, 2009. **3**(4): p. 245-255.
46. Rabello, M., *Aditivação de polímeros*. 2000: Artliber.
47. Bianchi, O., *Preparação e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e poliedros oligoméricos silsesquioxanos*. 2011.
48. Eyerer, P., *Polymers - Opportunities and Risks I: General and Environmental Aspects*. 2010: Springer.
49. Eichhorn, K.J., D. Lehmann, and D. Voigt, *Characterization of low molecular weight carboxyl-terminated polyamides obtained by reactive extrusion of polyamide 6 with trimellitic anhydride*. *Journal of applied polymer science*, 1996. **62**(12): p. 2053-2060.
50. Maréchal, P., et al., *Amine/anhydride reaction versus amide/anhydride reaction in polyamide/anhydride carriers*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1995. **33**(5): p. 757-766.
51. Wang, H.J., et al., *Biodegradable Foam Plastics Based on Castor Oil*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**(2): p. 615-623.
52. Mistri, E., et al., *Green composites from maleated castor oil and jute fibres*. *Industrial Crops and Products*, 2011. **34**(1): p. 900-906.
53. Albrecht, T. and G. Strobl, *Observation of the Early Stages of Crystallization in Polyethylene by Time-Dependent SAXS: Transition from Individual Crystals to Stacks of Lamellae*. *Macromolecules*, 1996. **29**(2): p. 783-785.
54. Sun, Y.-S., *Temperature-resolved SAXS studies of morphological changes in melt-crystallized poly(hexamethylene terephthalate) and its melting upon heating*. *Polymer*, 2006. **47**(23): p. 8032-8043.
55. Denchev, Z., et al., *On the origin of the multiple melting behavior in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate): Microstructural study as revealed by differential scanning calorimetry and X-ray scattering*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2000. **38**(9): p. 1167-1182.
56. Carli, L.N., et al., *Morphological and structural characterization of PHBV/organoclay nanocomposites by small angle X-ray scattering*. *Materials Science and Engineering: C*, 2013. **33**(2): p. 932-937.
57. Cardoso, M.B. and H. Westfahl Jr, *On the lamellar width distributions of starch*. *Carbohydrate Polymers*, 2010. **81**(1): p. 21-28.
58. Fatnassi, M., F. Ben Cheikh Larbi, and J.L. Halary, *Quantitative Analysis of Semicrystalline Blends SAXS Data: Theoretical Modeling versus Linear Correlation Function*. *International Journal of Polymer Science*, 2010. **2010**: p. 6.
59. Fatnassi, M., et al., *Structural study of semi-crystalline blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate) by means of linear correlation and interface distribution functions*, in *e-Polymers*. 2005. p. 585.
60. Glatter, O. and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*. 1982: Academic Press.
61. Bovey, F.A. and P.A. Mirau, *NMR of Polymers*. 1996, San Diego: Academic Press, Inc.
62. Miyake, Y., K. Yokomizo, and N. Matsuzaki, *Rapid determination of iodine value by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1998. **75**(1): p. 15-19.

63. Mendes, A.N., J.R. Gregório, and R.G.d. Rosa, *Studies on the experimental variables effects on rhodium catalyzed hydroformylation of unsaturated fatty esters and comparison of [RhH(CO)(PPh₃)₃] and [RhCl₃. 3H₂O] as starting catalytic precursors*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2005. **16**(6A): p. 1124-1129.
64. John, J., M. Bhattacharya, and R.B. Turner, *Characterization of polyurethane foams from soybean oil*. Journal of applied polymer science, 2002. **86**(12): p. 3097-3107.
65. Mahajan, S., S.K. Konar, and D.G. Boocock, *Variables affecting the production of standard biodiesel*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. **84**(2): p. 189-195.
66. van Krevelen, D.W. and K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 2009: Elsevier Science.
67. Riew, C.K. and J.K. Anthony, *Toughened Plastics II*. Advances in Chemistry. Vol. 252. 1996: American Chemical Society. 404.
68. Rösch, J. and R. Mülhaupt, *Toughened Polypropylene-Polyamide 6 Blends Prepared by Reactive Blending*, in *Toughened Plastics II*. 1996, American Chemical Society. p. 291-302.
69. Eichhorn, K.J., D. Lehmann, and D. Voigt, *Characterization of low molecular weight carboxyl-terminated polyamides obtained by reactive extrusion of polyamide 6 with trimellitic anhydride*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **62**(12): p. 2053-2060.
70. Ferreira, G.R., et al., *Synthesis of soybean oil-based polymer lattices via emulsion polymerization process*. Industrial Crops and Products, 2015. **65**: p. 14-20.
71. Khanna, Y. and W. Kuhn, *Measurement of crystalline index in nylons by DSC: complexities and recommendations*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997. **35**(14): p. 2219-2231.
72. Liu, Y. and G. Yang, *Non-isothermal crystallization kinetics of polyamide-6/graphite oxide nanocomposites*. Thermochimica Acta, 2010. **500**(1): p. 13-20.
73. Penel-Pierron, L., et al., *Structural and mechanical behavior of nylon 6 films part I. Identification and stability of the crystalline phases*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(5): p. 484-495.
74. Chiang, C.-R. and F.-C. Chang, *Polymer blends of polyamide-6 (PA6) and poly (phenylene oxide)(PPO) compatibilized by styrene-maleic anhydride (SMA) copolymer*. Polymer, 1997. **38**(19): p. 4807-4817.
75. Long, Y., R.A. Shanks, and Z.H. Stachurski, *Kinetics of polymer crystallisation*. Progress in polymer science, 1995. **20**(4): p. 651-701.
76. Konishi, R. and M. Ito, *Relation between ductility and segmental mobility of nylon-6*. Polymer, 2004. **45**(15): p. 5191-5198.
77. Feigin, L., D.I. Svergun, and G.W. Taylor, *Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering*. 1987: Springer.
78. Wang, C., S.-Y. Tsou, and H.-S. Lin, *Brill transition of nylon-6 in electrospun nanofibers*. Colloid and Polymer Science, 2012. **290**(17): p. 1799-1809.
79. Campoy, I., M. Gómez, and C. Marco, *Small angle X-ray diffraction study of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester*. Polymer, 2000. **41**(6): p. 2295-2299.
80. Laurati, M., et al., *Effect of polar solvents on the crystalline phase of polyamides*. Polymer, 2014. **55**(12): p. 2867-2881.

81. Chow, W. and Z. Mohd Ishak, *Mechanical Morphological And Rheological Properties Of Polyamide 6 Organo-Montmorillonite Nanocomposites*. Express Polymer Letters, 2007. **1**(2): p. 77-83.
82. Serpe, G. and N. Chaupart, *Relaxation–structure relationship in bulk and plasticized polyamide 11*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1996. **34**(14): p. 2351-2365.
83. Martins, J.N., et al., *Dynamic mechanical, thermal, and morphological study of ABS/textile fiber composites*. Polymer bulletin, 2010. **64**(5): p. 497-510.
84. Fornes, T. and D. Paul, *Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories*. Polymer, 2003. **44**(17): p. 4993-5013.
85. Callister, W.D. and D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*. Vol. 7. 2007: Wiley New York.
86. BRETAS, R.E.S.D.Á., Marcos A., *Reologia de Polímeros Fundidos*, ed. 2ª. 2005, São Carlos.

ANEXO I

Neste anexo serão apresentadas as curvas de SAXS para amostra de poliamida pura e com 5% de SOMA, conforme ilustrado na Figura 25.

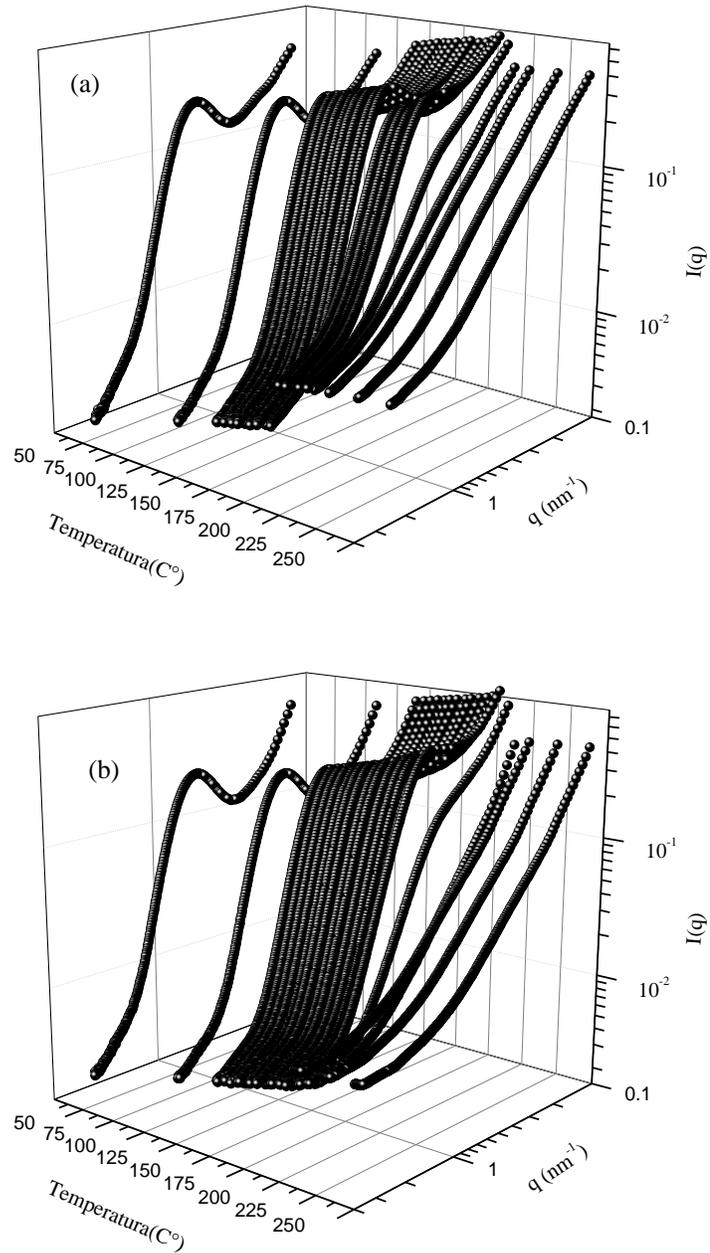
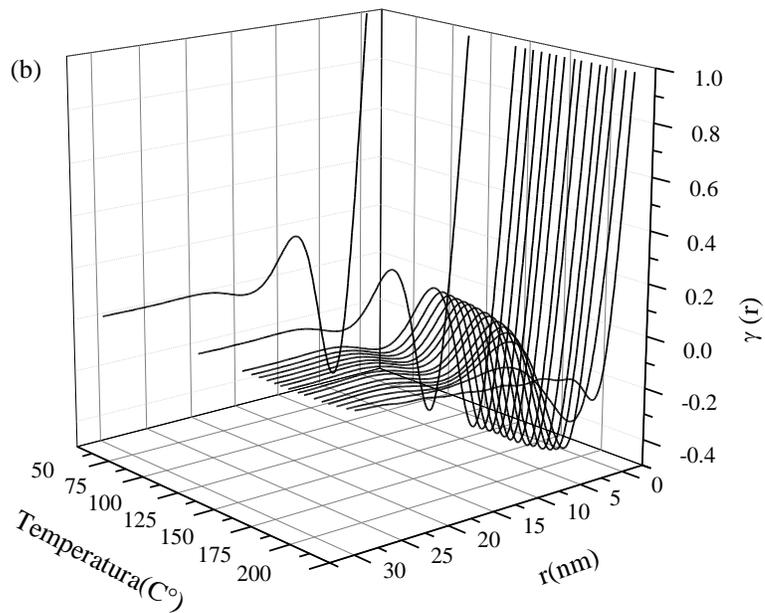
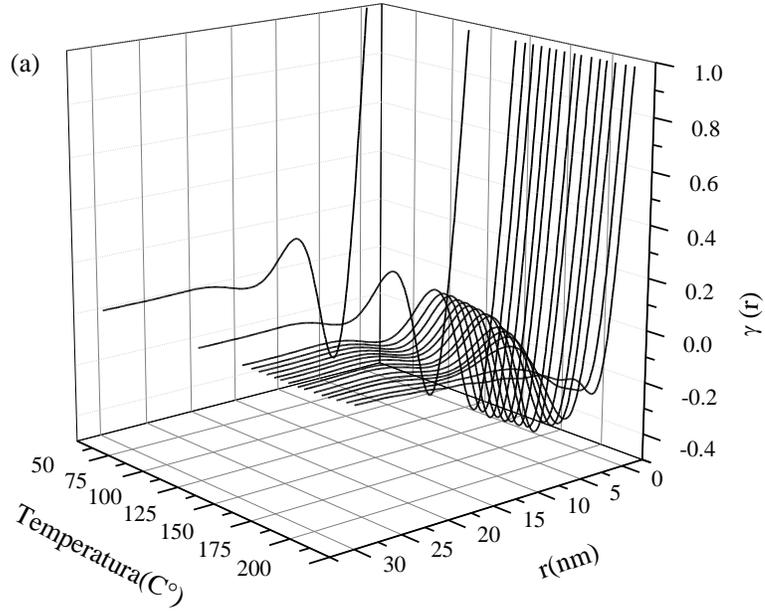


Figura 25 – Curvas de SAXS em função da temperatura (a) PA6 e (b) PA/SOMA 95/5

ANEXO II

Este anexo mostra as curvas da função de correlação em função da temperatura para todas as amostras. Na Figura 26 (a) são apresentadas as curvas para amostras de poliamida pura, (b) para amostras com 1% de SOMA e (c) para 5% de SOMA.



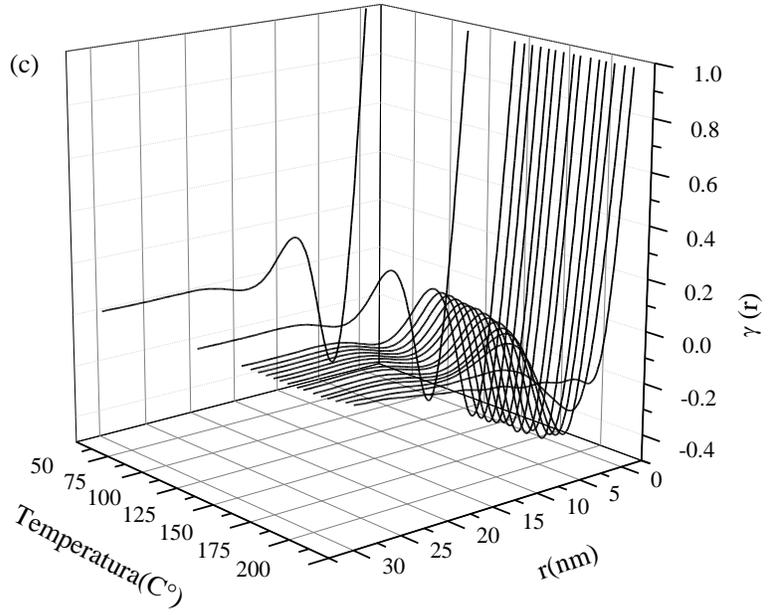


Figura 26 – Curvas da função de correlação em função da temperatura para todas as amostras