



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química – Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

**Blendas de poli(metacrilato de metila) e
do elastômero ASA obtidas por
polimerização *in situ*.**

Daniel Rotella Cocco

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Isabel Felisberti

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

C64b Cocco, Daniel Rotella.
Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero ASA obtidas por polimerização *in situ* / Daniel Rotella Cocco. – Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Blendas. 2. Polimerização *in situ*. 3. PMMA. 4. ASA. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Blends of poly(methyl methacrylate) and of the ASA elastomer obtained by *in situ* polymerization

Palavras-chaves em inglês: Blends, *In situ* polymerization, PMMA, ASA

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (orientadora), Profa. Dra. Ana Rita Morales (FEQ-UNICAMP), Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 14/07/2011

Dedico este trabalho a minha família, em especial ao meu nono Eliseu e meu avô Milton, que antes de partirem deixaram-me lições valiosas.

Nunca os esquecerei.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Bel pela orientação, confiança, apoio, e principalmente por acreditar na minha capacidade até mais que eu mesmo;

Aos meus pais, por me apoiarem e aguentarem todos os dias que cheguei em casa cansado e de mau humor;

Aos meus grandes amigos, Gustavo, Renato, Rodrigo e Victor. Sem vocês não teria a menor graça;

Aos meus amigos Jesus (César), Hugo, Rojão (Luiz), Thiago Ito, Paulo, Renato, Xuxu (Carolina) e Marcinha pelas risadas e por tornarem a graduação e pós mais agradáveis;

À Fabby, por toda sua paciência e amizade desde a minha iniciação científica. Você teve papel fundamental neste trabalho;

Às professoras Carminha e Valéria pela agradável convivência e ensinamentos;

Aos colegas do grupo e de convivência: Ariane, Ana Paula (“da lua”), Caio, Cinthia (“japonesa da espaçonave”), Déborah, Evandro, Eduardo, Emerson, Geovanna, Heitor, Helton, Jonathan, Juliana, Larissa, Lucas, Marcelo, Márcia Ferrarezi, Márcia Taipina, Miguel, Patrícia, Pedro, Rafael Trinca, Raphael Lage, Renato, Ricardo, Rodrigo, Rose, Sebastián e Sérgio. Aprendi muito com todos;

Ao Mario da mecânica fina, pela confecção dos reatores utilizados neste trabalho, bem como pela eficiência e capricho;

Aos técnicos Daniel, Diva, Fabiana, Márcia, Priscila e Renan, pelas análises realizadas;

Ao Carlos Leite pela grande ajuda com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão;

Ao Instituto de Química da UNICAMP pela infra-estrutura disponível para a realização deste trabalho;

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro;

À todas as pessoas que torceram por mim, que me ajudaram em todas as etapas de minha vida e que por um lapso de memória eu tenha esquecido;

CURRICULUM VITAE

06/03/1985, brasileiro de Vinhedo, SP

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1.1. Mestrado em Química

- Instituto de Química – UNICAMP, 08/2009 a 07/2011
Blendas de poli(metacrilato de metila) e do elastômero ASA obtidas por polimerização in situ, CNPq (processo 135192/2009-9), Departamento de Físico-Química

1.1.1. Participação em Programa Estágio Docente (PED)

- 1.1.1. 08/2010 a 12/2010 – **Físico-Química Experimental I (QF 632)**, oferecida aos alunos de graduação do Instituto de Química – UNICAMP.

1.2. Licenciatura em Química

- 1.2.1. Instituto de Química – UNICAMP, 03/2004 a 07/2009.

1.2.1. Iniciação Científica

- *Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização in situ*. Instituto de Química – UNICAMP, CNPq (processo 116496/2007-0) 02/2007 a 07/2009. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Felisberti

2. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

2.1. 03/2006 a 12/2006: Rede Educafro de Ensino – Vinhedo, SP

- 2.1.1. Professor voluntário de matemática em cursinho comunitário.

2.2. 04/2006 a 12/2006: Rede COC de ensino – Vinhedo, SP

- 2.2.1. Professor assistente na disciplina de química.

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

3.1. 11/2010 – Curso: *Princípios Básicos da Ressonância Magnética Nuclear no Estado Líquido e Algumas Aplicações na Área de Polímeros*. (carga horária 16h) – AUREMN, São Paulo, SP.

3.2. 02/2003 a 04/2004 – Curso técnico de Montagem e Configuração de Micros e Redes – Microcamp, Vinhedo, SP.

4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

4.1. **Resumo de trabalho científico apresentado em congresso**

- 4.1.1. XII International Macromolecular Colloquium & 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites. *Synthesis and characterization of PMMA-ASA blends obtained by in situ polymerization*. 2010

- 4.1.2. 33^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química (33^a RASBQ). *Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilonitrila-co-estireno-co-acrilato de butila)*. 2010.
- 4.1.3. 10^o Congresso Brasileiro de Polímeros. *Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização in situ*. 2009. (Congresso).
- 4.1.4. XVII Congresso Interno de Iniciação científica. *Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização "in situ"*. 2009.
- 4.1.5. XVI Congresso Interno de Iniciação Científica. *Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização in situ*. 2008.

4.2. Prêmios

- 4.2.1. **Prêmio INOVA UNICAMP de Iniciação à Inovação 2009**, *Blendas de poli(metacrilato de metila) e o elastômero poli(acrilato-co-estireno-co-acrilonitrila) obtidos por polimerização in situ*, Daniel Rotella Cocco, Fabiana Pires de Carvalho, Maria Isabel Felisberti.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas e caracterizadas blendas de poli(metacrilato de metila), PMMA, e poli[acrilonitrila-*co*-estireno-*co*-acrilato de butila], ASA. O ASA é um polímero amorfo e constituído de uma mistura de poli(acrilato de butila) (PBA) e poli(estireno-*co*-acrilonitrila) (SAN).

As blendas PMMA-ASA foram obtidas por polimerização *in situ*, tendo sido estudada a influência do agente de transferência de cadeia, da agitação e da atmosfera inerte sobre as propriedades estruturais e morfológicas das blendas. As blendas foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TGA), ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN de ^{13}C), análise dinâmico-mecânica (DMA), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), e resistência ao impacto e tração. Os resultados mostraram que as blendas são imiscíveis apresentando uma morfologia complexa de domínios elastoméricos dispersos em uma matriz vítrea, dependente das condições de polimerização. Em algumas blendas, uma fração de PMMA encontra-se possivelmente inclusa na fase elastómerica, sugerindo uma morfologia tipo *core shell* ou tipo salame. Porém, essa morfologia complexa é afetada após o processo de injeção para algumas blendas, devido ao efeito de temperatura e de cisalhamento. Extração seletiva e análise por espectroscopia infravermelho dos componentes das blendas mostraram que ocorre enxertia e/ou reticulação durante a polimerização. A sindiotaticidade do PMMA obtido em presença de ASA aumenta com a quantidade de ASA na blenda, devido às possíveis interações entre os grupos carbonilas do PMMA e os grupos nitrilas e fenilas da fase SAN. As blendas PMMA-ASA apresentam propriedades mecânicas dependentes do teor de ASA e das condições de preparo, sendo a resistência ao impacto das blendas superiores à do PMMA puro.

ABSTRACT

In this work, blends of the poly(methyl methacrylate), PMMA, and the poly[acrylonitrile-*co*-styrene-*co*-butyl acrylate], ASA, were prepared. ASA is a complex mixture of poly(styrene-*co*-acrylonitrile), SAN, and poly(butyl acrylate), PBA.

Blends PMMA-ASA were obtained by polymerization *in situ*, and the influence of a chain transfer agent, stirring and the inert atmosphere on the morphological and structural properties of the blends was studied. The blends were characterized by gel permeation chromatography (GPC), infrared spectroscopy (FTIR), ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C NMR), dynamic mechanical analysis (DMA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Izod impact resistance test and tensile tests. The results showed that the PMMA-ASA blends are immiscible and present a complex morphology. The morphology of some PMMA-ASA blends is made up of an elastomeric dispersed phase in the glassy matrix, with a possible inclusion of the matrix in the elastomeric domains, suggesting core *shell* or *salami* morphology. However, this morphology is affected by the moulding injection process, for some blend compositions, due the temperature and shear effects. The selective extraction of the blends components and the infrared spectroscopy showed that crosslinked and/or grafting reactions occur on ASA chains during MMA polymerization. The syndiotacticity of PMMA obtained in the presence of ASA increases with the amount of ASA, due to the possible interaction among the carbonyl groups of PMMA and the nitrile or phenyl groups of SAN copolymer. The mechanical properties of the blends were influenced by the composition of the blend and conditions of polymerization, and the impact strength of the blends is superior to neat PMMA.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1. Blendas Poliméricas.....	01
1.2. Polimerização in situ.....	03
1.3. Polímeros Tenacificados por Elastômeros	06
1.4. Poli(metacrilato de metila), PMMA.....	08
1.5. Poli(acrilonitrila-co-estireno-co-acrilato de butila), ASA.....	09
1.6. Janela de Miscibilidade PMMA-SAN.....	10
2. OBJETIVOS.....	11
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	11
3.1. Materiais.....	11
3.2. Reatores para polimerização.....	12
3.3. Purificação do monômero metacrilato de metila.....	12
3.4. Polimerização do metacrilato de metila em presença de ASA – polimerização in situ.....	13
3.5. Injeção dos corpos de provas das blendas PMMA/ASA.....	14
3.6. Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto (ASTM D256).....	14
3.7. Ensaio Mecânico de Resistência a tração (ASTM D638).....	14
3.8. Caracterização das Blendas de PMMA/ASA.....	14
3.8.1. Análise Elementar (CHN).....	14
3.8.2. Teor de insolúveis.....	14

3.8.3. Espectroscopia infravermelho.....	15
3.8.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	15
3.8.5. Análise Termogravimétrica (TGA).....	15
3.8.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C).....	15
3.8.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	16
3.8.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	16
3.8.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (TEM).....	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
4.1. Polimerização do MMA em presença do ASA – polimerização <i>in situ</i>	17
4.2. Análise Termogravimétrica.....	22
4.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C	29
4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	34
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Transmissão (TEM).....	43
4.6. Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto Izod (ASTM D256) e Tração (ASTM D638).....	53
5. CONCLUSÃO.....	55
6. REFERÊNCIAS.....	56

LISTA DE ABREVIATURAS

AN Acrilonitrila	NaOH Hidróxido de sódio
AES Poli[acrilonitrila-g-(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno) -g-estireno]	NR Borracha natural
ASTM D256 Norma técnica ASTM para determinação da resistência ao impacto pendular de amostras entalhadas de plásticos	PB Polibutadieno
CHN Análise elementar: carbono, hidrogênio e nitrogênio	PBA Poli(acrilato de butila)
DMA Análise dinâmico-mecânica	PC Policarbonato
DSC Calorimetria diferencial de varredura	PMMA Poli(metacrilato de metila)
EPDM Poli(etileno-co-propileno-co- dieno)	PPO Poli(óxido de fenileno)
EVA Poli(etileno-co-acetato de vinila)	PS Poliestireno
FTIR Espectroscopia infravermelho	PVC Poli(cloreto de vinila)
GPC Cromatografia de permeação em gel	SAN Poli(estireno-co-acrilonitrila)
HIPS Poliestireno de alto impacto	SEM Microscopia eletrônica de varredura
MMA Metacrilato de metila	TEM Microscopia eletrônica de transmissão
Mn Massa molar média numérica	Tg Temperatura de transição vítrea
Mw Massa molar média ponderada	TGA Análise termogravimétrica

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das condições de obtenção das blendas PMMA/ASA.....	13
Tabela 2 - Teor de ASA na solução reacional e nas blendas e método utilizado para a polimerização.....	17
Tabela 3 - Fração solúvel, massa molar média numérica, \overline{Mn} , massa molar média ponderada, \overline{Mw} , e polidispersidade, $\overline{Mw}/\overline{Mn}$, para PMMA e suas blendas.	19
Tabela 4 - Atribuições das bandas do PMMA, EPDM e SAN ^[39-42]	21
Tabela 5 - porcentagem de perda de massa para os PMMA e ASA, referente as duas primeiras etapas de degradação.	25
Tabela 6 - Temperatura na qual ocorre 5% de perda de massa para o PMMA, ASA e suas blendas.	26
Tabela 7 - Proporção das frações sindiotáticas, atáticas e isotáticas no PMMA puro e nas blendas.	32
Tabela 8 - Tg da fase elastomérica e fase SAN/PMMA para o PMMA, ASA e suas blendas obtidos pelo ponto de máximo na curva de E"xT.	42
Tabela 9 - Resistência ao impacto para PMMA, ASA suas blendas.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do diagrama de fases ternário para mistura Polímero 2, Monômero 1 e Polímero 1, onde A, C e D representam o início da polimerização, início da separação de fases e o processo de inversão de fases, respectivamente [adaptado da ref 12]	4
Figura 2 - Diagrama de fases de um sistema binário ^[13]	5
Figura 3 - Unidade repetitiva do PMMA.	8
Figure 4 - Unidades repetitivas do ASA: estireno, acrilonitrila e acrilato de butila respectivamente.	9
Figure 5 - Reator de alumínio confeccionado para polimerização; (a) visão lateral, (b) visão superior, (c) visão interna e (d) sistema completo.	12
Figura 6 - Dimensões (em cm) do reator de alumínio.	12
Figura 7 - Curvas de GPC para o PMMA e suas blendas com ASA, obtidas empregando-se diferentes métodos: A, B C e D.	20
Figura 8 - Espectro de infravermelho no modo ATR para as frações solúveis e insolúveis da blenda 15ASA-D.	21
Figura 9 - Cisão das ligações cabeça-cabeça no PMMA ^[40]	23
Figura 10 - Cisão β à terminação insaturada do PMMA obtido por polimerização radicalar ^[39]	23
Figura 11 - Curvas termogravimétricas em atmosfera inerte e as respectivas curvas termogravimétricas diferenciais para o PMMA obtido por diferentes métodos e para o ASA.	24
Figura 12 - Curvas termogravimétricas em atmosfera inerte para o PMMA, ASA e suas blendas obtido através de vários métodos.	27
Figura 13 - Curvas termogravimétricas diferenciais para o PMMA, ASA e suas blendas obtido através de vários métodos.	28
Figura 14 - Espectro de RMN ¹³ C para o PMMA-C e atribuição dos picos.	29
Figura 15 - Ampliação das regiões da carbonila e metila, respectivamente, para o PMMA-C.	30
Figura 16 - Espectros de RMN ¹³ C para o PMMA e suas blendas com ASA obtidas pelos diferentes métodos.	31

Figura 17 - Mecanismo proposto para polimerização de MMA em ausência e presença de ASA (adaptado ref. 54).	33
Figura 18 - Módulo de armazenamento (E') e perda (E'') em função da temperatura para o PMMA obtido pelos vários métodos e para o ASA.	34
Figura 19 - Relaxação β no PMMA.....	35
Figura 20 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para o PMMA e suas blendas obtido pelo método A.....	36
Figura 21 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para as blendas obtidas pelos diferentes métodos e com teor de ASA aproximadamente iguais.....	36
Figura 22 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para a blenda 14ASA-B antes e após o processo de injeção.	37
Figura 23 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para as blendas injetadas obtidas pelos diferentes métodos e com teor de ASA aproximadamente iguais.....	38
Figura 24 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ simuladas e experimentais para a blenda 12ASA-A.....	40
Figura 25 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para a o PMMA-A-i, ASA-i e para a blenda 12ASA-A-i obtidas a diferentes frequências (1, 10 e 100 Hz).	41
Figura 26 - Modelo de comportamento térmico da fase elastomérica dispersa em uma matriz vítrea ^[65]	43
Figura 27 - Micrografias de SEM de (a) e (e) PMMA-B; (b) e (f) 10ASA-B; (c) e (g) 14ASA-B; (d) e (h) 18ASA-B.....	45
Figura 28 - Diagrama esquemático para o mecanismo de formação das marcas cônicas ^[68] ...	46
Figura 29 – Micrografias de TEM para o ASA puro.	46
Figura 30 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) 12ASA-A; (b) 14ASA-B; (c) 14ASA-C; (d) 15ASA-D.....	47
Figura 31 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) 12ASA-A; (b) 14ASA-B; (c) 14ASA-C; (d) 15ASA-D.....	48
Figura 32 - Produtos da polimerização <i>in situ</i> : (\circ) segmentos do polímero vítreo e (\bullet) segmentos da fase elastomérica; distribuição dos diferentes constituintes da blenda nas fases elastomérica e matriz e na interface [adaptado da ref. 69].	49
Figura 33 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) 15ASA-D e (b) 38ASA-D.....	50

Figura 34 - Micrografias de TEM para as blendas.	51
Figura 35 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) e (c) 38ASA-D; (b) e (d) 38ASA-D-i.	52

1. INTRODUÇÃO

1.1 Blendas Poliméricas

Um método simples para obtenção de novos materiais poliméricos é a mistura física de polímeros e/ou copolímeros; a essa mistura dá-se o nome de blenda polimérica [1,2]. Desde a metade do século XX, o interesse em blendas poliméricas tem aumentado devido à constante busca por materiais com novas propriedades, especialmente na área de termoplásticos de engenharia. Um exemplo de blenda bem sucedida disponível comercialmente em diferentes *grades* e com ampla gama de aplicações é a blenda constituída por poli(óxido de fenileno) e poliestireno de alto impacto - PPO/HIPS (Noryl)[®] [3]. As blendas podem apresentar propriedades físicas e mecânicas superiores às dos seus componentes separados, dependendo das características intrínsecas destes, da miscibilidade, da morfologia e do método utilizado na preparação [1,2,4].

Por se tratar de uma mistura, as blendas poliméricas podem ser classificadas em miscíveis, quando a blenda apresenta homogeneidade em escala molecular, e imiscíveis, quando possuem duas ou mais fases distintas [2]. Uma maneira simples para classificar as blendas segundo a miscibilidade baseia-se no critério da transição vítrea. Blendas miscíveis apresentam apenas uma transição vítrea a uma dada temperatura intermediária entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos componentes puros. Já em blendas imiscíveis, podem-se observar duas ou mais transições vítreas (dependendo do número de componentes) em temperaturas em que seus componentes puros passam por tal transição [5].

De um ponto de vista termodinâmico, a miscibilidade de uma mistura qualquer é determinada pela energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_m , que é relacionada com a entalpia de mistura ΔH_m e com a entropia de mistura ΔS_m através da equação

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

na qual T é a temperatura absoluta. Para que um sistema seja miscível, ΔG_m deve ser negativa e ainda satisfazer um requisito adicional:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

na qual ϕ_i é a fração volumétrica de um componente i e P é a pressão.

Para descrever com alguma aproximação a termodinâmica de misturas polímero-polímero, a equação (1) deve ser modificada seguindo uma extensão do desenvolvimento matemático proposto por Flory e Huggins para soluções poliméricas. Embora a teoria de Flory-Huggins não descreva completamente o comportamento termodinâmico de soluções poliméricas [6,7] ela descreve com boa aproximação o equilíbrio de fases daquelas soluções.

A miscibilidade é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de blendas poliméricas. Blendas imiscíveis geralmente possuem propriedades mecânicas insatisfatórias e precisam ser compatibilizadas [8,9]. Blendas compatíveis são misturas poliméricas que apresentam as propriedades desejadas ou necessárias para uma dada aplicação [2], podendo apresentar mais de uma fase. Blendas imiscíveis podem ser compatibilizadas por adição de agentes compatibilizantes. Na compatibilização ocorre um abaixamento da tensão interfacial, gerando uma boa adesão entre as fases [2,6] e uma melhoria das propriedades.

As blendas poliméricas podem ser preparadas a partir de três métodos principais [3]: mistura mecânica no estado plastificado, "casting" a partir de soluções dos polímeros em um solvente comum e por polimerização *in situ*. Este último consiste em promover a polimerização do monômero em presença de outro polímero na solução reativa.

A mistura mecânica é o método mais aplicado na indústria, pois permite a obtenção de grande volume de produto em um tempo reduzido. Outra vantagem é a ampla faixa de composição que pode ser preparada. Porém, por se tratar da mistura física de polímeros no estado plastificado, obtida aplicando-se cisalhamento por um tempo relativamente curto, o grau de mistura entre os polímeros é reduzido, tendo o produto final morfologias bem simplificadas, como por exemplo, uma matriz e fase dispersa com interfaces bem definidas.

"Casting" é um método que envolve soluções ternárias (2 polímeros dissolvidos em um solvente comum), empregado em escala laboratorial, devido ao elevado custo gerado pelo consumo de solvente utilizado. Assim como a mistura mecânica, a faixa de composição em que se pode trabalhar é ampla, porém o tempo de obtenção dos produtos é muito maior. A vantagem deste método sobre a mistura mecânica é que o controle da taxa de evaporação do solvente pode resultar em misturas em equilíbrio.

1.2 Polimerização *in situ*.

O método utilizado no preparo das blendas é um dos fatores que influencia a morfologia, sendo esta dependente do método utilizado para o preparo da mistura, das propriedades termodinâmicas e reológicas dos polímeros, além da composição da mistura. A morfologia das blendas, por sua vez, é extremamente importante e determinante nas propriedades das mesmas ^[10]. A mistura de polímeros pode resultar em alterações de propriedades, tais como a estabilidade térmica, a processabilidade, as propriedades ópticas, térmicas e mecânicas e a estabilidade à degradação ^[2].

A polimerização *in situ* é amplamente utilizada, tanto em escala laboratorial, como em escala industrial. Um exemplo bem conhecido é a blenda de poliestireno (PS) tenacificada pela borracha polibutadieno (PB), chamada de HIPS (High Impact Polystyrene) ^[6]. Resumidamente, a polimerização *in situ* divide-se em 2 etapas: a primeira é a solubilização de um polímero 2 em um monômero 1; a segunda etapa é a polimerização do monômero 1, na presença do polímero 2, levando a formação do polímero 1.

Para melhor ilustrar o que ocorre durante a produção de uma blenda a partir da polimerização *in situ* será usado um diagrama de fases ternário ^[11]. No diagrama de fases mostrado na Figura 1 considera-se inicialmente uma solução binária homogênea Polímero 2/monômero 1 (ponto “A”), cuja composição é dada por $X_{\text{monômero 1}}$ e $X_{\text{polímero 2}}$, que representa a fração mássica, volumétrica ou molar, de tal forma que $X_{\text{monômero 1}} + X_{\text{polímero 2}} = 1$.

Ao final da polimerização todo o monômero reagiu, resultando em uma solução binária, neste caso heterogênea, constituída pelos polímeros 1 e 2 (ponto “B”). A fração de Polímero 2 é idêntica a inicial, e a fração do Polímero 1 é a mesma do Monômero 1 inicialmente.

Entre os pontos “A” e “B” do diagrama ocorre a polimerização com o consumo do monômero 1 e a formação do polímero 1. Neste caso as frações destes componentes na solução obedece a seguinte condição: a soma das frações molares de Monômero 1 e Polímero 1 é constante e igual a $1 - \text{fração molar do Polímero 2}$. Essa condição pode ser representada pelo ponto “C” do diagrama de fases.

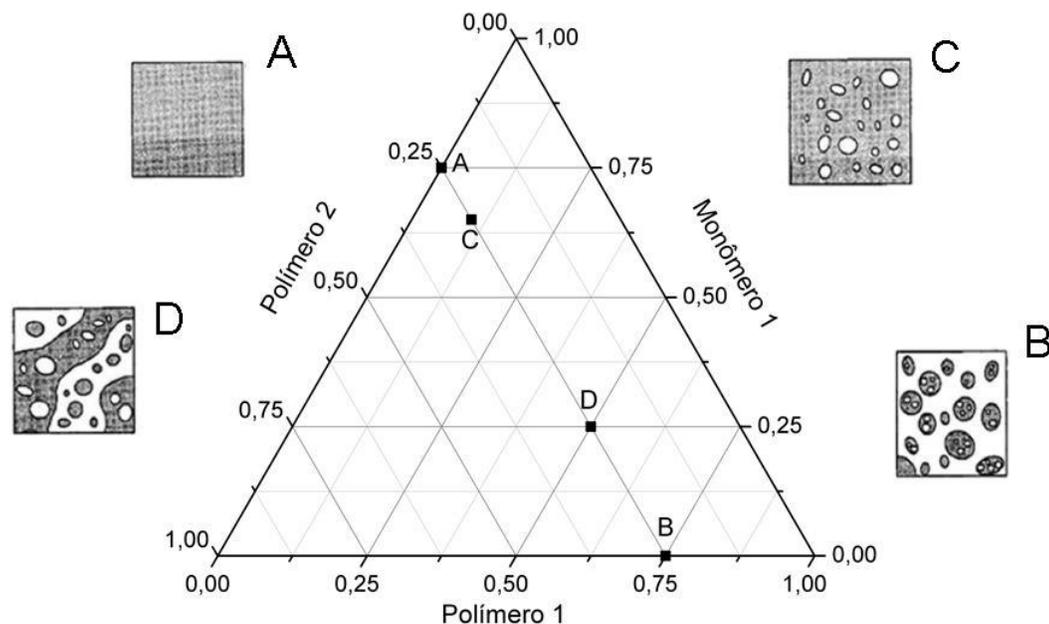


Figura 1 - Representação esquemática do diagrama de fases ternário para mistura Polímero 2, Monômero 1 e Polímero 1, onde A, C e D representam o início da polimerização, início da separação de fases e o processo de inversão de fases, respectivamente [adaptado da ref 12]

No início a solução Monômero 1/Polímero 2 é homogênea (“A”) e conforme ocorre a polimerização e o aumento da massa molar do Polímero 1 inicia-se a separação de fases (“C”) levando a um sistema em que a fase contínua é a solução de Polímero 2/Monômero 1 e a fase dispersa, em menor proporção, é o Polímero 1. Com o aumento da concentração do Polímero 1 (“D”), ocorre a inversão de fases, em que a fase contínua é idealmente a solução Polímero 1/Monômero 1 e a fase dispersa é o polímero 2 ^[11].

A separação de fases pode ocorrer por dois mecanismos distintos: binodal e espinodal. A morfologia final da blenda é dependente do mecanismo de separação de fases ^[6] que está relacionado às interações entre os componentes, que podem ser de naturezas diferentes, por exemplo, interações dipolo-dipolo, interações iônicas e ligações de hidrogênio ^[6]. Na Figura 2 encontra-se um diagrama de fases esquemático que representa soluções binárias com comportamento UCST (upper critical solution temperature).

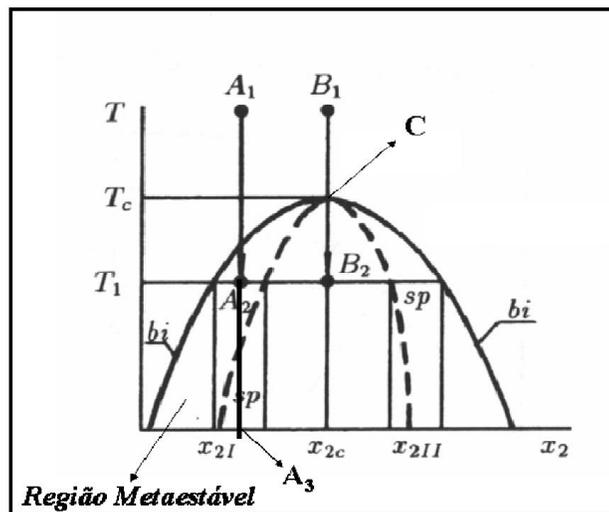


Figura 2 - Diagrama de fases de um sistema binário [13].

Uma solução inicialmente homogênea e estável, acima da curva binodal (linha contínua - bi, Figura 2), quando levada à região metaestável por abaixamento de temperatura, entre as curvas binodal (bi) e espinodal (sp), apresenta separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Nesta região são gerados núcleos. A partir desta etapa, a separação de fases continua com o aumento do diâmetro dos núcleos sem que ocorra variação de composição. A morfologia resultante do mecanismo de separação de fase por nucleação e crescimento é do tipo matriz-domínios dispersos [6,14].

Quando uma solução, inicialmente estável, é conduzida rapidamente a uma condição instável, abaixo da curva espinodal (curva pontilhada – sp, Figura 2), ocorre a separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal. O mecanismo de decomposição espinodal envolve o crescimento da amplitude da flutuação de concentração, o que gera uma mudança contínua na composição das fases. Contrariamente o mecanismo de nucleação e crescimento que envolve o crescimento das fases, porém com composição constante. No mecanismo por decomposição espinodal, a separação de fases inicial é caracterizada pelo aumento da amplitude da flutuação de concentração, mantendo-se as dimensões das fases em formação constante. Nos últimos estágios da separação de fases pode ocorrer a coalescência das fases que acaba resultando em uma morfologia de matriz-domínios dispersos. Se o processo ocasionar uma brusca perda de mobilidade das cadeias poliméricas, a morfologia obtida pode apresentar alta interconectividade [6,14].

No caso de blendas imiscíveis preparadas por polimerização *in situ*, a temperatura constante, a solução inicialmente homogênea e estável converge para a região instável com o aumento da

massa molar do polímero, passando pela região metaestável. A taxa de polimerização, que determina a taxa de aumento da massa molar do polímero e a viscosidade da solução determina o mecanismo de separação de fases. Se a taxa de polimerização for maior que a taxa de nucleação, o meio reacional separará fases pelo mecanismo espinodal. Caso contrário, a solução apresentará separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento.

1.3 Polímeros Tenacificados por Elastômeros.

Tenacidade é a capacidade que um material possui em absorver energia mecânica sob deformação antes de fraturar e dissipar esta energia ^[15]. Uma séria limitação de muitos materiais plásticos, especialmente os vítreos, é a baixa resistência ao impacto, notadamente em temperaturas abaixo da ambiente. Para se melhorar a tenacidade de polímeros pode-se adicionar plastificantes, sintetizar copolímeros ou adicionar modificadores de impacto.

Um dos métodos mais bem sucedidos para a modificação de propriedades de polímeros é a adição de modificadores de impacto, geralmente elastômeros. O objetivo da tenacificação é simplesmente converter um material rígido, porém frágil, em um material tenaz com valor agregado. Neste processo, uma menor fração de borracha, geralmente entre 5 e 20 % é incorporada como fase dispersa em uma matriz rígida ^[16]. O material tenacificado deverá apresentar aumento na resistência ao impacto e na deformação na ruptura, porém apresentará uma redução no módulo de Young, na resistência à tração e, em geral, perda da transparência.

A tenacificação por elastômeros envolve a incorporação de uma fase minoritária elastomérica para induzir um dos mecanismos de fratura, microfibrilação (“crazing”) ou escoamento por cisalhamento (“shear yielding”) no polímero vítreo ^[17]. Enquanto estes dois mecanismos de absorção de energia são muito distintos, os requisitos da fase elastomérica são muito semelhantes: (1) para atuar como concentrador de tensão, o elastômero precisa possuir temperatura de transição vítrea (T_g) menor que a temperatura de utilização do material; (2) o elastômero deve ser imiscível com o polímero vítreo, portanto, a fase elastomérica deve estar dispersa numa matriz vítrea; (3) a adesão adequada entre a fase elastomérica dispersa e a matriz do polímero vítreo é fundamental para a dissipação de energia. Isto pode ser atingido com reações de enxertia ou compatibilização da fase elastomérica com um copolímero que é miscível com a fase vítrea ^[18].

As propriedades mecânicas dos polímeros tenacificados são governadas por fatores como o tamanho de partículas, distância entre elas, adesão interfacial, entre outros ^[15,19,20]. Se o principal mecanismo de tenacificação for o de microfibrilação, o diâmetro das partículas é particularmente importante. Partículas muito pequenas (0,2 - 0,5 μm) não são capazes de originar fibrilas que tenham o tamanho mínimo necessário para propiciar uma boa absorção da tensão aplicada ao material. Por outro lado, partículas muito grandes (2 - 5 μm) implicam que elas estão muito distantes umas das outras para impedir a propagação de trincas. Segundo Wu et al. ^[19] a condição de tenacidade é dependente da distância inter-partículas que deve ser menor que um valor crítico. Caso a distância seja maior, a blenda apresentará um comportamento frágil. No caso de blendas reais, o que existe é uma distribuição de distâncias inter-partículas, e assim deve-se trabalhar com um valor médio, e compará-lo ao crítico para prever se a blenda será frágil ou dúctil ^[15].

A adesão interfacial tem um papel fundamental nos mecanismos de dissipação de energia, por permitir que haja uma transferência de tensão eficiente entre a matriz e a fase dispersa. O mecanismo de terminação de microfibrilações é prejudicado quando as interações partícula-matriz são fracas, e ao invés de estabilizar as microfibrilações, uma baixa adesão pode provocar um descolamento das partículas em relação à matriz, onde o vazio formado pode induzir a uma rápida propagação de trincas, aumentando a possibilidade de fraturas frágeis.

O primeiro polímero tenacificado por elastômero foi patenteado por Ostromislensky em 1927, que produziu o PS tenacificado pela polimerização de estireno em presença de borracha. Porém, o produto obtido era reticulado e não podia ser moldado. Mais tarde, observou-se que polimerizações realizadas com agitação resultavam em dispersão da fase de borracha na matriz de OS e em um material moldável ^[16,18].

Seguindo a mesma linha dos PS de alto impacto, Lourenço ^[17] utilizou os elastômeros saturados a base de poli(etileno-*co*-propileno-*co*-2-etilideno-5-norboneno) (EPDM) e poli(acrilonitrila-*g*-EPDM-*g*-estireno) (AES) como agentes tenacificantes para o PS, promovendo uma resistência à degradação foto-oxidativa superior a do HIPS.

Carvalho ^[11] sintetizou e caracterizou blendas de PMMA/AES obtidas através da polimerização do MMA em presença do AES (polimerização *in situ*). Os resultados obtidos mostraram que estas blendas apresentam propriedades distintas das blendas obtidas por mistura mecânica ^[21].

Poomalai et al ^[22] prepararam blendas de PMMA e poli(etileno-*co*-acetato de vinila), EVA, por mistura mecânica e observaram um aumento de 67% na resistência ao impacto e de 75% na deformação na ruptura para blenda PMMA/EVA contendo 20% em massa de EVA, sendo a fração

em massa de acetato de vinila (VA) no copolímero de 29%. Cheng e Chen ^[23] prepararam blendas de PMMA-EVA por polimerização *in situ* do metacrilato de metila em presença de EVA, utilizando perooctoato de tert-butila como iniciador. Os autores observaram um aumento de aproximadamente 320% na resistência ao impacto e de 226% na deformação na ruptura em comparação ao PMMA puro, para a blenda contendo 10% em massa de EVA que, por sua vez, contém 18% em massa de acetato de vinila (VA). Esta mudança drástica de propriedades foi atribuída ao fato das partículas de EVA, dispersas na matriz de PMMA, estarem muito próximas, resultando em elevada eficiência na dissipação de energia mecânica e na formação de copolímero de enxertia EVA-*g*-PMMA durante o preparo da blenda

1.4 Poli(metacrilato de metila), PMMA.

O poli(metacrilato de metila), PMMA (Figura 3), é um importante polímero comercial, ocupando uma posição intermediária entre os *commodities* e os polímeros de engenharia ^[24]. O PMMA apresenta alta resistência mecânica e estabilidade dimensional, alto módulo de Young e baixo alongamento na ruptura à temperatura ambiente, além de alta resistência à abrasão. Entretanto, ele é um material rígido de baixa resistência ao impacto e pouco tenaz ^[25].

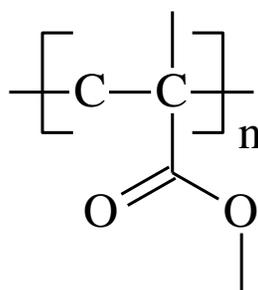


Figura 3 - Unidade repetitiva do PMMA.

O PMMA é encontrado comercialmente na configuração predominantemente atática, sendo amorfo, com transição vítrea em torno de 105 °C ^[26]. Outra característica do PMMA é sua alta resistência química, não sendo afetado quimicamente por óleos animais e minerais, pela maior parte de soluções inorgânicas, alcoóis em baixas concentrações, parafinas, olefinas, aminas, mono-haletos de alquila, hidrocarbonetos alifáticos e ésteres de cadeia longa (mais de 10 carbonos na cadeia). Porém, o PMMA é suscetível ao ataque de agentes oxidantes ou alcalinos e alcoóis em altas concentrações, poli(haletos de alquila) (por exemplo, dicloreto de etileno), hidrocarbonetos aromáticos e ésteres de baixa massa molar, como por exemplo o acetato de etila ^[18].

Por ser atóxico, o PMMA é utilizado na confecção de embalagens para gêneros alimentícios. Por ser transparente, o PMMA foi utilizado em 1963 para fabricação de “vidros orgânicos”, obtidos por “casting”. Atualmente, seu principal uso é na indústria automobilística (fabricação de lentes de lanternas traseiras de veículos), mas vem ganhando cada vez mais espaço no mercado, e já é muito encontrado em utensílios domésticos (como copos, jarras, taças, etc.), na fabricação de banheiras, espelhos e peças de decoração [27]. No campo da medicina, o PMMA tem sido utilizado com sucesso em próteses e implantes em cirurgias estéticas e reparadoras [28].

1.5 Poli(acrilonitrila-co-estireno-co-acrilato de butila), ASA.

O ASA (Figura 4) é uma mistura complexa de borracha acrílica (acrilato de butila), PBA, copolímero poli(acrilonitrila-co-estireno), SAN, e do copolímero de enxertia SAN-*g*-PBA.

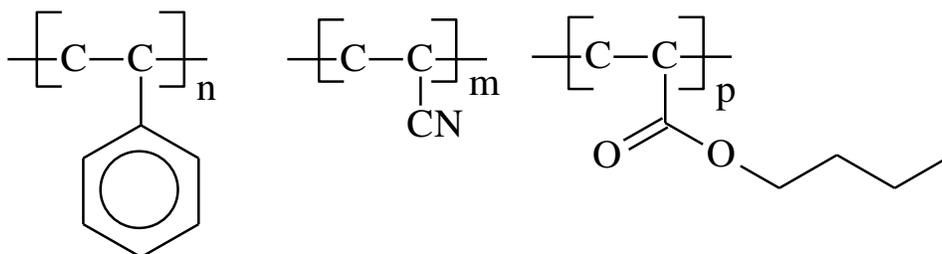


Figure 4 - Unidades repetitivas do ASA: estireno, acrilonitrila e acrilato de butila respectivamente.

O SAN é produzido comercialmente pela polimerização por radicais livres. A fração de acrilonitrila (AN) presente no SAN influencia suas propriedades. SAN que contenha entre 60 e 85% em massa de AN apresenta baixa permeabilidade a gases, podendo ser utilizado como embalagem de alimentos, porém com perda na transparência. SAN contendo entre 20 e 35% de AN em sua composição é transparente e tem melhor resistência química e mecânica do que o poliestireno (PS) [29].

O poli(acrilonitrila-co-estireno) apresenta alta resistência ao calor, resistência química e tenacidade. Quando modificado por uma fase elastomérica ele tem um considerável aumento da tenacidade. Quando a fase elastomérica é um acrilato, tem-se o copolímero acrilonitrila-estireno-acrílico (ASA). A presença de elastômero ocasiona uma perda na transparência, tornando-o opaco. O ASA apresenta maior resistência ao envelhecimento fotoquímico do que o SAN, e esta resistência é acentuada quando negro de fumo está contido em sua formulação [30]. O ASA

utilizado neste trabalho contém negro de fumo e apresenta 66% em massa de poliestireno, 18% de poli(acrilato de butila) e 16% de poli(acrilato de butila) (dados obtidos por RMN ^{13}C).

1.6 Janela de Miscibilidade PMMA-SAN.

O PMMA é imiscível com o poliestireno e com a poli(acrilonitrila). No entanto, apresenta uma janela de miscibilidade com o SAN, sendo ela dependente da massa molar do PMMA, da massa molar do SAN e, principalmente, do teor de AN no SAN ^[31]. As blendas de PMMA e SAN apresentam separação de fases com o aquecimento, comportamento LCST (temperatura de solução crítica inferior), sendo que a temperatura crítica varia com as características dos polímeros ^[31].

Feng et al. ^[32] estudaram a miscibilidade do PMMA e SAN por RMN de ^{13}C , e concluíram que a miscibilidade deste sistema é devido às interações entre o grupo carbonila do PMMA com o grupo fenila do copolímero SAN. Os estudos de Kwei et al. ^[33] por espectroscopia infravermelha levaram às mesmas conclusões.

Samy et al. ^[34] estudaram o comportamento de fases das blendas de PMMA e SAN. Nesse trabalho utilizou-se PMMA com massa molar média ponderada variando entre 7.000 e 151.000 g/mol, SAN contendo 29,5 % em massa de acrilonitrila e massa molar média ponderada igual a 40.000 g/mol. Os resultados mostraram que o aumento da massa molar do PMMA na faixa de 7.000 a 151.000 g/mol desloca a temperatura de solução crítica inferior para menores valores.

Fowler et al. ^[31] determinaram a janela de miscibilidade da mistura PMMA/SAN preparada com PMMA com massa molar média ponderada, M_w , igual a 105.400 g/mol e SAN com M_w entre 100.000 e 197.000 g/mol. Sob estas condições a janela de miscibilidade da blenda PMMA/SAN está entre 9,5 % e 28 % em massa de acrilonitrila no SAN.

Li et al. ^[35] estudaram a polimerização *in situ* do metacrilato de metila em presença do poli(acrilonitrila-co-estireno). O PMMA e o SAN apresentam transições vítreas, respectivamente, em 106 °C e 122 °C, e os resultados obtidos por DSC mostram que as blendas PMMA/SAN nas composições 95/5, 80/20, 70/30 e 60/40 apresentaram uma única transição vítrea em torno de 111 a 118 °C, dependendo da composição. Esse comportamento da transição vítrea com a composição das misturas evidencia a miscibilidade entre o PMMA e o SAN.

Já Suess et al. ^[36] estudaram soluções PMMA/SAN preparadas utilizando SAN com várias massas molares. O PMMA e o SAN utilizados nesse estudo apresentam massa molar média ponderada igual a 43.000 g/mol e na faixa de 167.000 a 186.000 g/mol, respectivamente. Para

esses sistemas determinou-se a janela de miscibilidade em função da composição do SAN, a qual está compreendida entre 27 % e 34,4 % de acrilonitrila.

O aumento do teor de acrilonitrila no SAN, leva à diminuição da temperatura crítica de separação de fases. Além disso, observa-se a dependência da temperatura de separação de fases com a composição da blenda.

A janela de miscibilidade entre o PMMA e o SAN foi utilizada para promover a compatibilidade entre dois polímeros imiscíveis, o polióxido de fenileno, (PPO), e o poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN). Para esta blenda, utilizou-se como compatibilizante o copolímero em bloco (PS-b-PMMA). O bloco de poliestireno é miscível com o PPO, enquanto que a mistura PMMA/SAN apresenta uma janela de miscibilidade para o SAN contendo entre 9,5 e 28 % em massa de AN ^[31]. A utilização de 1 % em massa do compatibilizante resultou em uma dispersão mais fina de um polímero no outro ^[37]. De acordo com Hiroshi et al. ^[38] a janela de miscibilidade ocorre até 9 % em massa de AN no SAN para o sistema PPO/SAN.

Em geral a janela de miscibilidade de diferentes polimetacrilatos diminui com o aumento do tamanho do grupo alquila pendente ^[31,37], sendo assim, o poli(metacrilato de n-propila) é miscível com o SAN contendo AN no SAN na faixa de concentração de 9 a 24 %. Já o poli(metacrilato de n-butila) e o poli(metacrilato de n-octila) são imiscíveis com o SAN, independente de sua composição ^[31,37].

2. OBJETIVOS

Desenvolvimento de blendas de PMMA com ASA por polimerização *in situ* e estudo da influencia das condições de polimerização (agitação, atmosfera de N₂ e presença de um agente de transferência de cadeia durante a polimerização *in situ*) sobre as propriedades estruturais, dinâmico-mecânicas e morfológicas das blendas obtidas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

A Proquigel Química S/A forneceu o monômero metacrilato de metila (MMA). A BASF forneceu o ASA (Luran[®] S778t).

3.2. Reatores para polimerização.

A Figura 7 apresenta o reator utilizado para a polimerização do metacrilato de metila ^[17]. O reator de alumínio foi confeccionado na oficina de mecânica fina do Instituto de Química da UNICAMP, apresentando capacidade máxima de aproximadamente 750 mL. O reator é fechado por uma tampa também de alumínio, a qual apresenta uma entrada para haste de agitação (Figura 7 d) e duas válvulas para entrada e saída de gases (Figura 7 b). Para vedação do reator utiliza-se um anel “o-ring” (Figura 7 c). A Figura 8 apresenta as dimensões do reator de alumínio.

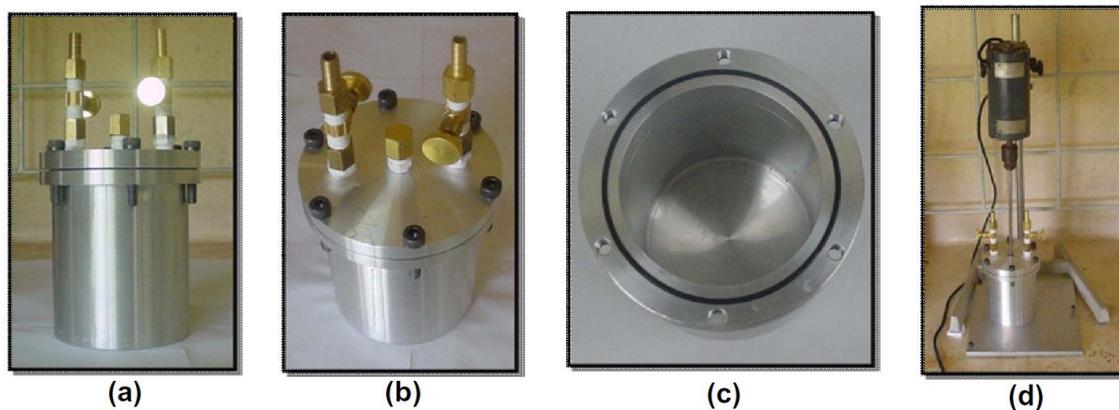


Figure 5 - Reator de alumínio confeccionado para polimerização; (a) visão lateral, (b) visão superior, (c) visão interna e (d) sistema

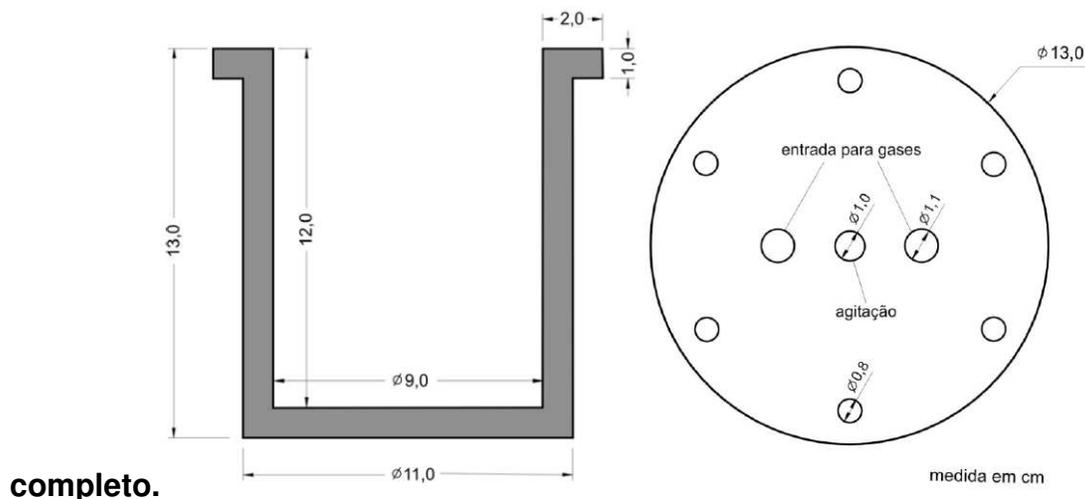


Figura 6 - Dimensões (em cm) do reator de alumínio.

3.3. Purificação do monômero metacrilato de metila

O metacrilato de metila foi previamente purificado através da extração do inibidor de polimerização (hidroquinona) com solução aquosa de NaOH 5%. Posteriormente, a fase orgânica foi lavada com água destilada até pH neutro, seguida de secagem com Na₂SO₄ anidro e

destilação a vácuo do monômero ($T = 25^{\circ}\text{C}$). O metacrilato de metila destilado foi armazenado em temperatura em torno de -15°C , protegido da luz.

3.4. Polimerização do metacrilato de metila em presença de ASA – polimerização *in situ*.

O elastômero ASA foi previamente moído no moinho de facas Marconi MA 048 até a obtenção de partículas reduzidas, a fim de aumentar a superfície de contato entre o MMA e o ASA. Utilizando-se um agitador mecânico, o elastômero (ASA) foi dissolvido no metacrilato de metila, resultando em uma solução que permaneceu sob agitação por 48 h. Após esse período, 4 métodos foram utilizados para a obtenção das blendas:

Método A: o peróxido de benzoíla (BPO) (0,1% em massa) e o agente de transferência de cadeia (CTA), 2-mercaptoetanol (0,05% em massa), foram adicionados à solução viscosa. Após a dissolução de ambos (1 h sob agitação), a polimerização foi conduzida por 24 h a 60°C sob atmosfera de N_2 .

Método B: BPO (0,1% em massa) e o CTA (0,05% em massa) foram adicionados à solução viscosa. Após a dissolução de ambos (1 h sob agitação), a polimerização foi conduzida por 24 h a 60°C sob atmosfera de N_2 , sendo as cinco primeiras horas sob agitação.

Método C: BPO (0,1% em massa) foi adicionado à solução viscosa. Após a dissolução (1 h sob agitação), a polimerização foi conduzida por 192 h a 60°C .

Método D: BPO (0,1% em massa) foi adicionado à solução viscosa. Após a dissolução de ambos (1 h sob agitação), a polimerização foi conduzida por 24 h a 60°C sob atmosfera de N_2 , sendo as cinco primeiras horas sob agitação.

A Tabela 1 mostra um resumo das diferentes condições de obtenção das blendas PMMA/ASA utilizadas neste trabalho.

Tabela 1 - Resumo das condições de obtenção das blendas PMMA/ASA.

Método	Atmosfera	Agitação	Tempo de polimerização (h)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	CTA (% em massa)
A	N_2	Não	24	60	0,05
B	N_2	Sim, 5 horas	24	60	0,05
C	Ar	Não	192	60	0
D	N_2	Sim, 5 horas	24	60	0

Após o término da polimerização, o resíduo de metacrilato de metila foi extraído a 120 °C sob vácuo por 48 h. Foram preparadas blendas contendo 6, 9 e 12% m/m de ASA. O PMMA puro foi sintetizado nas mesmas condições das blendas.

3.5. Injeção dos corpos de provas das blendas PMMA/ASA

Os corpos de prova das blendas PMMA-ASA para os ensaios de resistência ao impacto Izod (ASTM D256) e tração (ASTM638) foram moldados por injeção na mini-injetora DSM Xplore 12, nas seguintes condições: temperatura no barril: 230 °C; temperatura do molde: 60 °C; tempo de resfriamento do molde de ~30 s; pressão de injeção de 8 bar em todos os estágios.

3.6. Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto (ASTM D256)

Os corpos de provas utilizados nesse ensaio foram entalhados para direcionar a trinca através de um defeito crítico conhecido e central e para concentrar a tensão, facilitando a obtenção da fratura estável. Os ensaios mecânicos de resistência ao Impacto no modo Izod foram realizados em um equipamento EMIC AIC-1 utilizando-se pendulo de 2,7 J. Foram ensaiados no mínimo 5 corpos de prova de cada composição.

3.7. Ensaio Mecânico de Resistência a tração (ASTM D638)

Os corpos de prova injetados no formato de gravata foram ensaiados em um equipamento EMIC DL 200, célula de carga de 5000 N e velocidade de 5 mm min⁻¹.

3.8. Caracterização das Blendas de PMMA/ASA

3.8.1. Análise Elementar (CHN)

O teor de acrilonitrila no ASA foi determinado a partir da quantidade de nitrogênio fornecida pela análise elementar realizada no analisador CHN Perkin Elmer 2400. Esta mesma análise foi conduzida com as blendas para determinar o conteúdo real de ASA nas mesmas.

3.8.2. Teor de insolúveis

Constatou-se que as blendas PMMA/ASA preparadas por polimerização *in situ* são parcialmente solúveis. A determinação do teor de insolúveis foi realizada gravimetricamente após a extração contínua e exaustiva da fração solúvel em um extrator Soxhlet. Para tanto, cartuchos de celulose foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C por 8 h. Então, amostras das blendas foram pesadas, inseridas nos cartuchos e submetidos a extração em clorofórmio durante 72 h, um bom solvente para todos os componentes. Após esse período os cartuchos de celulose

contendo resíduos de material (fração insolúvel) foram secos em estufa de circulação de ar a 100 °C por 8 h, sendo pesados em seguida.

3.8.3. Espectroscopia infravermelho

Com o objetivo de caracterizar as diferentes frações obtidas na extração, foram realizadas análises de espectroscopia infravermelho no modo de transmitância e ATR (reflexão total atenuada). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Illuminat IR fabricado pela Smiths Detection equipado com elemento de reflexão interna de ZnSe (45°). Os espectros foram obtidos nas seguintes condições: 64 acumulações; resolução espectral de 4 cm⁻¹ e faixa espectral de 4000-650 cm⁻¹.

3.8.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar e sua distribuição para as frações solúveis das blendas foram determinadas por cromatografia de exclusão em gel (GPC), utilizando o equipamento Viscotek GPCmax VE 2001, com detectores Viscotek VE 3580 RI Detector e Viscotek UV Dectector 2500, pré-coluna Viscotek TGuard 10 X 4,6 mm, três colunas Viscotek T6000M 300 X 7,8 mm e partículas de 10 µm, unidas em série e aquecidas a 60 °C. Solução de LiBr (Dinâmica) 10 mmol L⁻¹ em DMF (Synth, destilado) filtrada e dagasada foi utilizada como fase eluente e para preparar as soluções das amostras a 8,0 mg mL⁻¹. Após filtração em filtros PVDF 45 µm (Watchman) as amostras foram injetadas por sistema automatizado em volumes de 100 µL, com eluição a taxa de 1,0 mL min⁻¹. A curva de calibração foi gerada pelo software do equipamento, OMNISEC[®], a partir dos valores de M_p de padrões de poliestireno (PS, Viscotek) injetados, com massas molares compreendidas na faixa de 1.050 a 3.800.000 g mol⁻¹.

3.8.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do ASA, do PMMA e das blendas foi determinada em um analisador termogravimétrico TA Instruments 2950, utilizando atmosfera de argônio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min com fluxo de gás de 100 dm³/min, na faixa de temperatura de 25 °C até 700 °C.

3.8.6. Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (RMN ¹³C)

Os espectros de RMN de ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Inova 500 a 125MHz, no modo de transformada de Fourier. Os polímeros foram adicionados em clorofórmio deuterado na concentração de 100 a 200 mg/mL, formando uma dispersão. Os espectros de RMN de ¹³C foram

determinados utilizando a técnica “inverse gated” que suprime o efeito nuclear Overhauser (NOE), com ^1H desacoplado e obtidos a 25 °C, com 10.000 acumulações, com pulso de 45° e 10s de tempo de espera (“delay time”) entre os pulsos, largura espectral de 35000Hz e tempo de aquisição de 1s.

3.8.7. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A caracterização dos polímeros puros e das blendas foi realizada no equipamento DMTA V da Rheometric Scientific, no modo de tração na faixa de temperatura de -100 a 200 °C, a taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 1Hz e amplitude de deformação de 0,02%. As amostras foram cortadas dos blocos das blendas em dimensões de aproximadamente 6,0 mm x 3,0 mm x 1 mm. Para as blendas pós-injeção, as amostras mantiveram as dimensões aproximadas, porém foram cortadas da região central de um corpo de prova para ensaio de resistência ao impacto.

3.8.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia das blendas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, no microscópio eletrônico JEOL JSM 6360 LV, utilizando-se aceleração do feixe de elétrons de 20keV. As amostras não injetadas foram criofraturadas em nitrogênio líquido, sendo analisada a superfície das fraturas. As fraturas foram recobertas com ouro.

3.8.9. Microscopia Eletrônica de Varredura (TEM)

Seções ultrafinas das amostras injetadas e não injetadas foram cortadas com faca de diamante, utilizando o ultramicrotomo Leica UC6, sob condições ambiente, espessura de 50 nm e velocidade de corte de $2,5 \mu\text{m s}^{-1}$. As amostras recém-cortadas na forma de “fitas” foram coletadas sobre a superfície de água deionizada, e então recolhidas em porta-amostras de 500 mesh. Os cortes foram corados com vapor de RuO_4 por 2 horas e visualizados em um microscópio eletrônico de transmissão Libra 120 da Zeiss, com aceleração de feixe de 80 kV, filtro de energia do tipo Omega. As imagens foram adquiridas com uma câmera CCD Cantega.

4. Resultados e Discussões

4.1 Polimerização do MMA em presença do ASA – polimerização *in situ*

Para efeito de simplificação de nomenclatura, as composições das blendas e as condições de síntese foram identificadas conforme apresentado na Tabela 2. Por exemplo, a blenda contendo 12% em massa de ASA polimerizada pelo método A é denominada 12ASA-A. As blendas injetadas tiverem um “i” adicionado na nomenclatura. Por exemplo, a blenda 13ASA-C após o processo de injeção foi denominada 13ASA-C-i. Na Tabela 2 encontra-se também o teor de elastômero na solução antes da polimerização.

Tabela 2 - Teor de ASA na solução reacional e nas blendas e método utilizado para a polimerização.

Método de polimerização	NOME	Teor de ASA na solução de MMA (% m/m) ^a	Teor de ASA nas blendas (% m/m) ^b	Rendimento aproximado (%) ^c
A	PMMA-A	-	-	
	10ASA-A	6	10	95
	12ASA-A	9	12	96
	17ASA-A	12	17	94
B	PMMA-B	-	-	
	10ASA-B	6	10	95
	14ASA-B	9	14	94
	18ASA-B	12	18	93
C	PMMA-C	-	-	
	9ASA-C	6	9	96
	10ASA-C	9	10	98
	14ASA-C	12	14	97
D	PMMA-D	-	-	
	13ASA-D	6	13	92
	15ASA-D	9	15	93
	38ASA-D	12	38	70

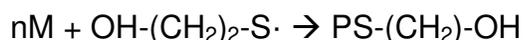
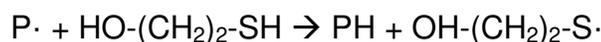
(a) Antes da polimerização (b) obtido por análise elemental (CHN) (c) calculado baseado nos teores de ASA na blenda e na solução.

Observa-se para as blendas que o teor de ASA é maior quando comparado com o teor de ASA na solução de MMA-ASA. Isso ocorre devido à polimerização incompleta e a uma perda de monômero para o ambiente, por se tratar de um monômero volátil. Observa-se também que para blendas obtidas pelos métodos B e D, o teor de ASA nas blendas é superior quando comparado

com as blendas obtidas pelos métodos A e C, para as formulações com mesmo teor de ASA na solução reacional (MMA-ASA). Essa diferença é atribuída à agitação, que favorece a perda do monômero para o ambiente, uma vez que o vaso de reação não é totalmente vedado.

O rendimento da síntese da blenda 38ASA-D foi de cerca de 50%, bastante inferior ao observado para as demais blendas (>90%). Este fato pode ser atribuído à ausência do agente de transferência de cadeia.

Durante a polimerização a viscosidade do meio reacional aumenta rapidamente à medida que os macro radicais vão sendo formados e combinados, dificultando a difusão das espécies reativas. Na presença do ASA, a variação de viscosidade é ainda mais drástica e dependente do teor do elastômero na solução. O agente de transferência, CTA, (no caso o 2-mercaptoetanol) atua na desativação de um macro radical P· :



PH é o polímero com H terminal, nM representa n moléculas do monômero e PS-(CH₂)-OH é o polímero com o grupo mercaptoetanol terminal. A supressão do macroradical P· gera o “micro” radical OH-(CH₂)₂-S·, cujo coeficiente de difusão deve ser significativamente maior do que o coeficiente de difusão do P·. Sendo assim, este “micro” radical pode começar outra cadeia polimérica, aumentando assim o rendimento da reação.

No caso do método C (ausência de CTA) o rendimento é, em um primeiro momento, equivalente aos outros métodos que utilizam CTA. Porém, o alto rendimento é atribuído ao elevado tempo de reação.

A Tabela 3 apresenta a fração solúvel (expressa em %) e suas massas molares média numérica (\overline{Mn}) e ponderada (\overline{Mw}) e a polidispersidade para o PMMA e para as blendas PMMA-ASA. A fração solúvel das blendas é uma mistura de PMMA, ASA e do copolímero de enxertia PMMA-*g*-ASA. Observa-se um abaixamento no teor de solúveis com o aumento do teor de ASA nas blendas, sugerindo a ocorrência de reações entre o PMMA e o ASA, possivelmente enxertia, que em um grau avançado leva a reticulação. A Figura 7 mostra as curvas de GPC para o PMMA, ASA e suas blendas obtidas pelos 4 métodos. Tanto o PMMA e o ASA apresentam distribuição monomodal de massa molar. Já as blendas apresentam distribuição bimodal de massa molar para as respectivas frações solúveis, sendo esta mais evidente para as blendas obtidas pelos métodos C e D. Esta distribuição bimodal pode estar associada a um crescimento abrupto das cadeias

poliméricas durante a polimerização. Este crescimento é geralmente associado a inserção de outras cadeias poliméricas à uma outra cadeia em formação, muitas vezes dobrando seu tamanho, portanto a sua massa. No caso das blendas PMMA-ASA, isto pode estar associado à formação de copolímeros de enxertia PMMA-*g*-ASA com variados tamanhos de cadeia. As curvas de GPC e os valores de polidispersidade altos reforçam esta hipótese de enxertia.

A massa molar das blendas obtidas pelo método C e D é maior que para as demais blendas, o que é esperado, pois não havia CTA no meio reacional. O CTA atua no controle da massa molar dos polímeros, controlando o crescimento das cadeias poliméricas.

Tabela 3 - Fração solúvel, massa molar média numérica, \overline{M}_n , massa molar média ponderada, \overline{M}_w , e polidispersidade, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, para PMMA e suas blendas.

NOME	Fração solúvel (%)	\overline{M}_n (kg mol ⁻¹)	\overline{M}_w (kg mol ⁻¹)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PMMA-A	100	201	308	1,5
10ASA-A	99	298	572	1,9
12ASA-A	84	410	971	2,4
17ASA-A	70	375	872	2,3
PMMA-B	100	232	362	1,6
10ASA-B	82	253	444	1,8
14ASA-B	72	430	1049	2,4
18ASA-B	58	392	1029	2,6
PMMA-C	100	281	565	2,0
9ASA-C	94	351	1133	3,2
10ASA-C	75	305	1063	3,5
14ASA-C	65	328	908	2,8
PMMA-D	100	362	677	1,9
13ASA-D	82	373	884	2,4
15ASA-D	68	498	1148	2,3
38ASA-D	72	247	652	2,6
ASA	-	130	283	2,2

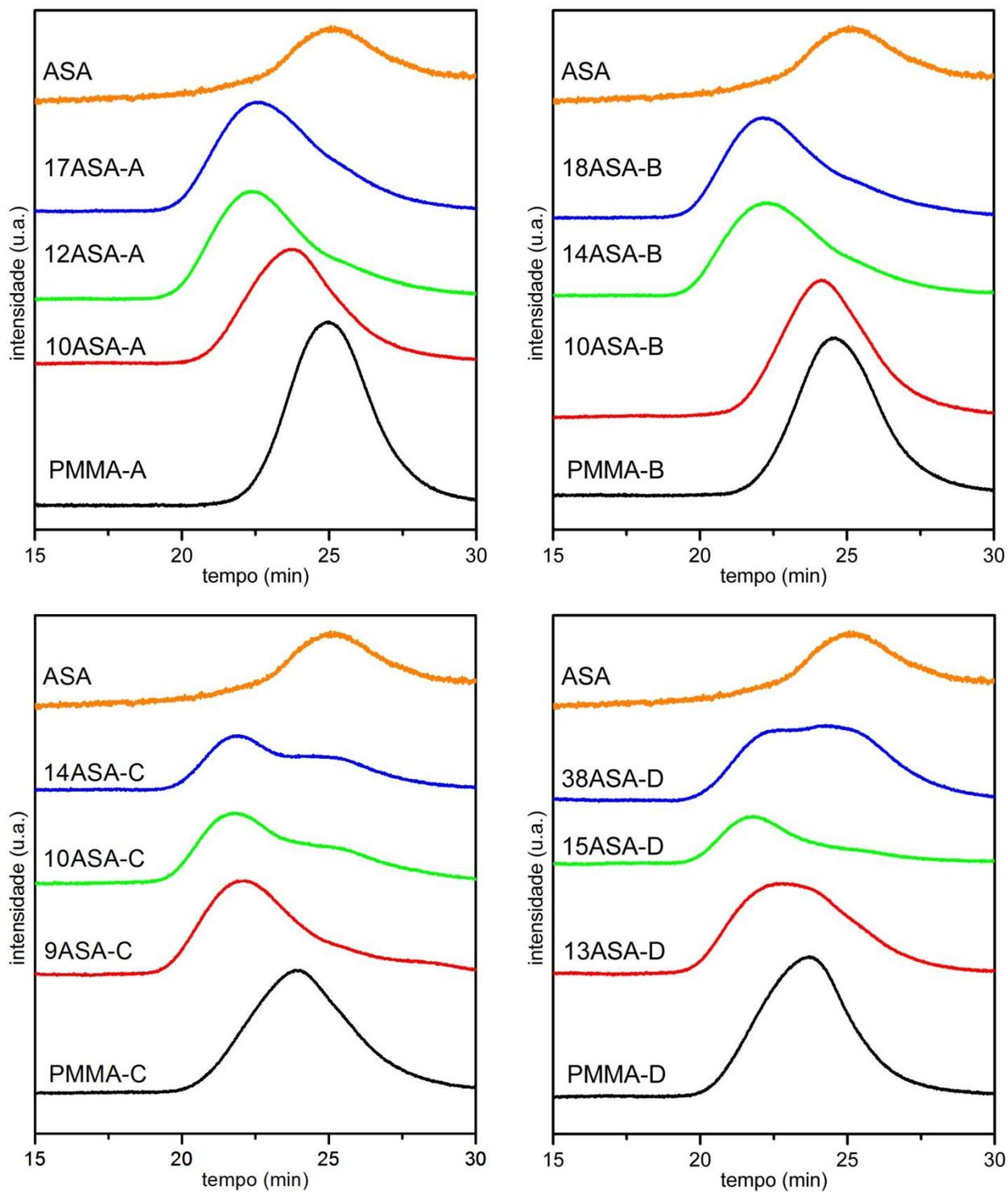


Figura 7 - Curvas de GPC para o PMMA e suas blendas com ASA, obtidas empregando-se diferentes métodos: A, B C e D.

Para melhor entender a influência das condições de síntese sobre a estrutura dos materiais, as informações constantes na Tabela 3 serão analisadas para blendas 12ASA-A e 14ASA-B e para o PMMA-B e PMMA-D.

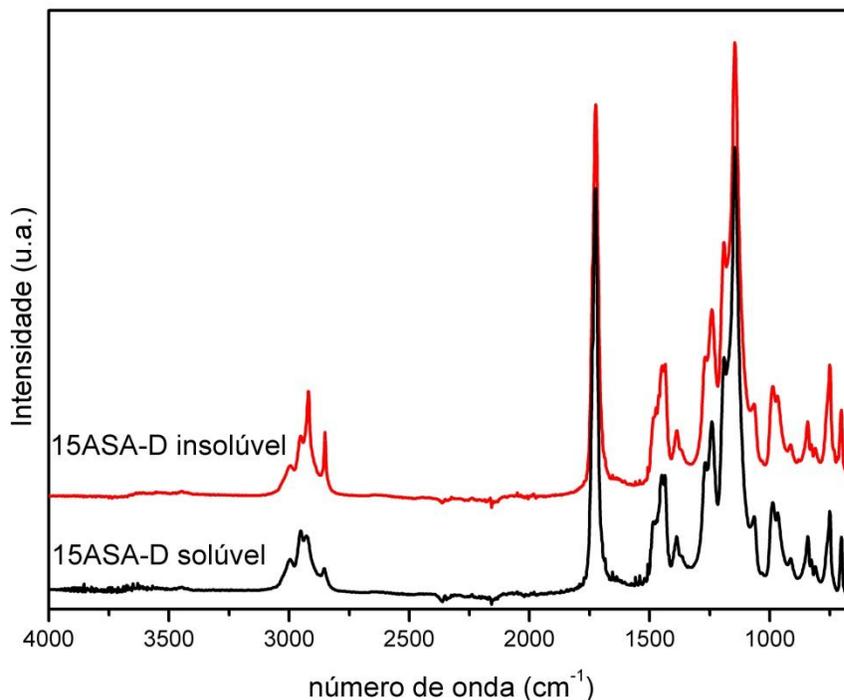


Figura 8 - Espectro de infravermelho no modo ATR para as frações solúveis e insolúveis da blenda 15ASA-D.

Tabela 4 - Atribuições das bandas do PMMA, EPDM e SAN [39-42].

Banda	Atribuição
2900-3000	Estiramento C-H alifático (PMMA)
2918	Estiramento simétrico CH ₂ (PBA)
2850	Estiramento assimétrico CH ₂ (PBA)
1725	Estiramento C=O (PMMA)
1465	Estiramento C=C aromático (SAN)
1385	Deformação simétrica CH ₂
1300-1100	4 bandas atribuídas a vibração C-O-C acoplada
1147	Estiramento assimétrico C-H (PMMA)
750	Deformação C-H fora do plano (estireno, SAN)
700	Estiramento C-H (estireno, SAN)

Os métodos de preparação das blendas 12ASA-A e 14ASA-B diferem entre si apenas pela agitação nas primeiras horas de polimerização (método B). A agitação tem um impacto na fração insolúvel, aumentando-a, porém não há variação significativa da massa molar e sua distribuição para a fração solúvel. Estes resultados indicam que a agitação leva a maior exposição do ASA ao meio reacional, favorecendo reações de enxertia e reticulação.

Já os PMMA-B e PMMA-D diferem entre si pelo fato do último ter sido sintetizado na ausência de CTA. Esta diferença não causa um impacto pronunciado na fração insolúvel. Porém, a massa molar do PMMA-B é significativamente menor, refletindo a atuação do CTA na interrupção do crescimento da cadeia polimérica do PMMA.

Para elucidar a questão das composições das frações solúveis e insolúveis das blendas, obteve-se os espectros de infravermelho no modo ATR de ambas. A Figura 8 mostra os espectros de infravermelho no modo ATR para as frações solúvel e insolúvel da blenda 15ASA-D. A atribuição das bandas encontra-se na Tabela 4. Os espectros das frações solúvel e insolúvel da blenda 15ASA-D apresenta as mesmas absorções, diferindo apenas na intensidade relativa das mesmas. Pelos espectros é possível observar uma maior intensidade das bandas em 2850 e 2918 cm^{-1} , referentes ao estiramento C-H alifático presente no poli(acrilato de butila) do ASA. Apesar de não ser possível quantificar o teor de ASA presente na fração insolúvel, há indícios de que o teor do mesmo é superior na fração insolúvel.

4.2. Análise Termogravimétrica

A estabilidade térmica do PMMA, ASA e suas blendas foi estudada utilizando análise termogravimétrica.

Kashiwagi et al. ^[39] observaram que o PMMA obtido por polimerização radicalar exibe 3 etapas de perda de massa em atmosfera inerte. A primeira etapa na faixa de 150 a 250 °C é iniciada pela cisão das ligações cabeça-cabeça (Figura 9). A energia de dissociação destas ligações é menor quando comparada com as ligações cabeça-cauda na cadeia principal do polímero, devido aos efeitos estérico e indutivo causados pelos grupos ésteres vicinais.

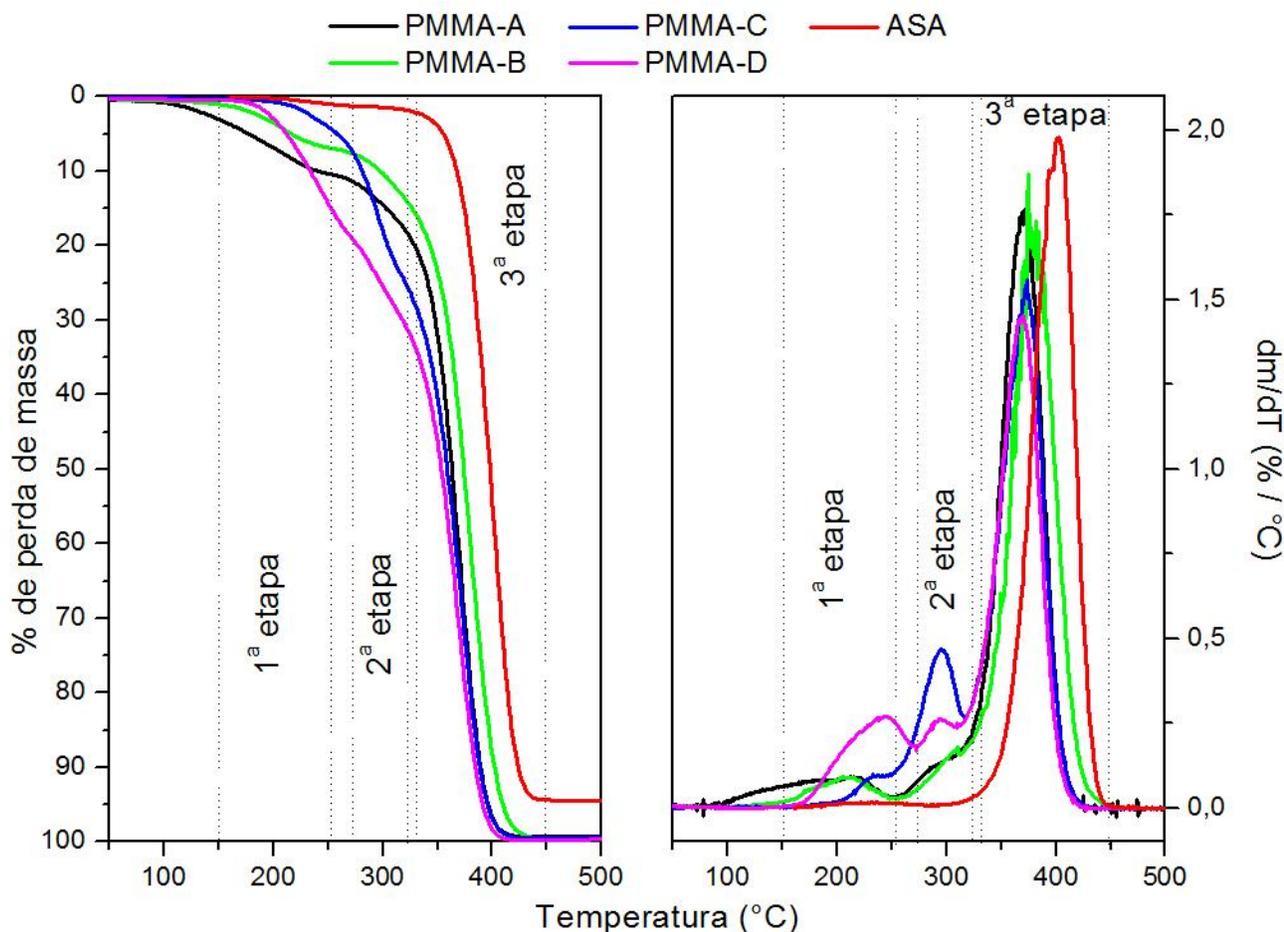


Figura 11 - Curvas termogravimétricas em atmosfera inerte e as respectivas curvas termogravimétricas diferenciais para o PMMA obtido por diferentes métodos e para o ASA.

A degradação do ASA pode ser entendida como a degradação da fase SAN e da fase acrílica separadamente. A fase SAN degrada em atmosfera inerte através de despolimerização, levando a produtos de baixa massa molar, compostos basicamente de dímeros, trímeros, estireno, acrilonitrila e pequenas quantidades de compostos aromáticos ^[44-48]. Os segmentos derivados de acrilato de butila presentes no ASA, tem sua principal etapa de degradação em temperaturas maiores do que o do PMMA ^[49], coincidindo com a degradação do SAN, por isso não é possível distinguí-los.

A Figura 11 mostra claramente as 3 etapas da degradação do PMMA. As curvas DTG para os PMMA obtidos exibem os 3 picos relacionados a estas etapas de degradação. As curvas termogravimétricas exibem, para todos os PMMA obtidos pelos diferentes métodos, a perda de massa referente à primeira etapa de degradação, sendo que o PMMA obtido pelo método D é o que exibe a maior perda. Com o aumento da temperatura tem-se a segunda etapa de degradação, relacionada a grupos insaturados terminais. Para os PMMA obtidos pelos métodos A e B, observa-

se uma perda de massa discreta nesta etapa. Este fato pode ser explicado pela presença de CTA no meio de polimerização, que atua na terminação das cadeias, evitando a formação de terminações insaturadas. A Tabela 5 apresenta a porcentagem de perda de massa relacionada as duas primeiras etapas de degradação, para os PMMA. Por fim tem-se a terceira e principal etapa de degradação, em que se verifica a maior perda de massa dos materiais. Para o ASA é possível observar uma pequena perda de massa em temperaturas próximas às relacionadas com a segunda etapa de degradação do PMMA, provavelmente relacionada a segmentos acrílicos, seguido pelo principal processo ocorrendo a temperaturas ligeiramente maiores que o principal processo de degradação do PMMA.

Tabela 5 - porcentagem de perda de massa para os PMMA e ASA, referente as duas primeiras etapas de degradação.

	% de perda de massa	
	250 °C	320 °C
PMMA-A	10	18
PMMA-B	7	14
PMMA-C	4	25
PMMA-D	14	31
ASA	1	2

Enquanto a variação de massa referente a primeira etapa não apresenta uma relação clara com as condições de polimerização do PMMA, a variação de massa associada a segunda etapa de degradação é maior para os polímeros sintetizados na ausência de agente de transferência de cadeia. Este resultado é esperado, uma vez que o CTA atua terminando cadeias e iniciando outras.

A Figura 12 mostra as curvas termogravimétricas para o PMMA, ASA e suas blendas. As blendas exibem estabilidade térmica intermediária aos componentes puros, o que fica claro na Tabela 6, que apresenta as temperaturas nas quais ocorre a perda de 5% da massa ($T_{5\%}$) para o PMMA, ASA e suas blendas. Diferente do PMMA, as blendas exibem basicamente 2 processos de degradação, melhor caracterizado nas curvas DTG (Figura 13). O primeiro em torno de 260 °C relacionado à cisão das terminações insaturadas, e uma segunda em torno de 350 °C relacionada à cisão aleatória da cadeia principal. É observado para as blendas, que a perda de massa relacionada à cisão das ligações cabeça-cabeça está presente em menor intensidade, sugerindo

que o ASA tenha alguma interação com o grupo éster do PMMA, resultando em impedimento estérico, suprimindo estas ligações.

Tabela 6 - Temperatura na qual ocorre 5% de perda de massa para o PMMA, ASA e suas blendas.

	T_{5%} (°C)
PMMA-A	177
10ASA-A	287
12ASA-A	254
17ASA-A	291
PMMA-B	216
10ASA-B	279
14ASA-B	269
18ASA-B	283
PMMA-C	259
9ASA-C	250
10ASA-C	235
14ASA-C	256
PMMA-D	212
13ASA-D	237
15ASA-D	279
38ASA-D	252
ASA	355

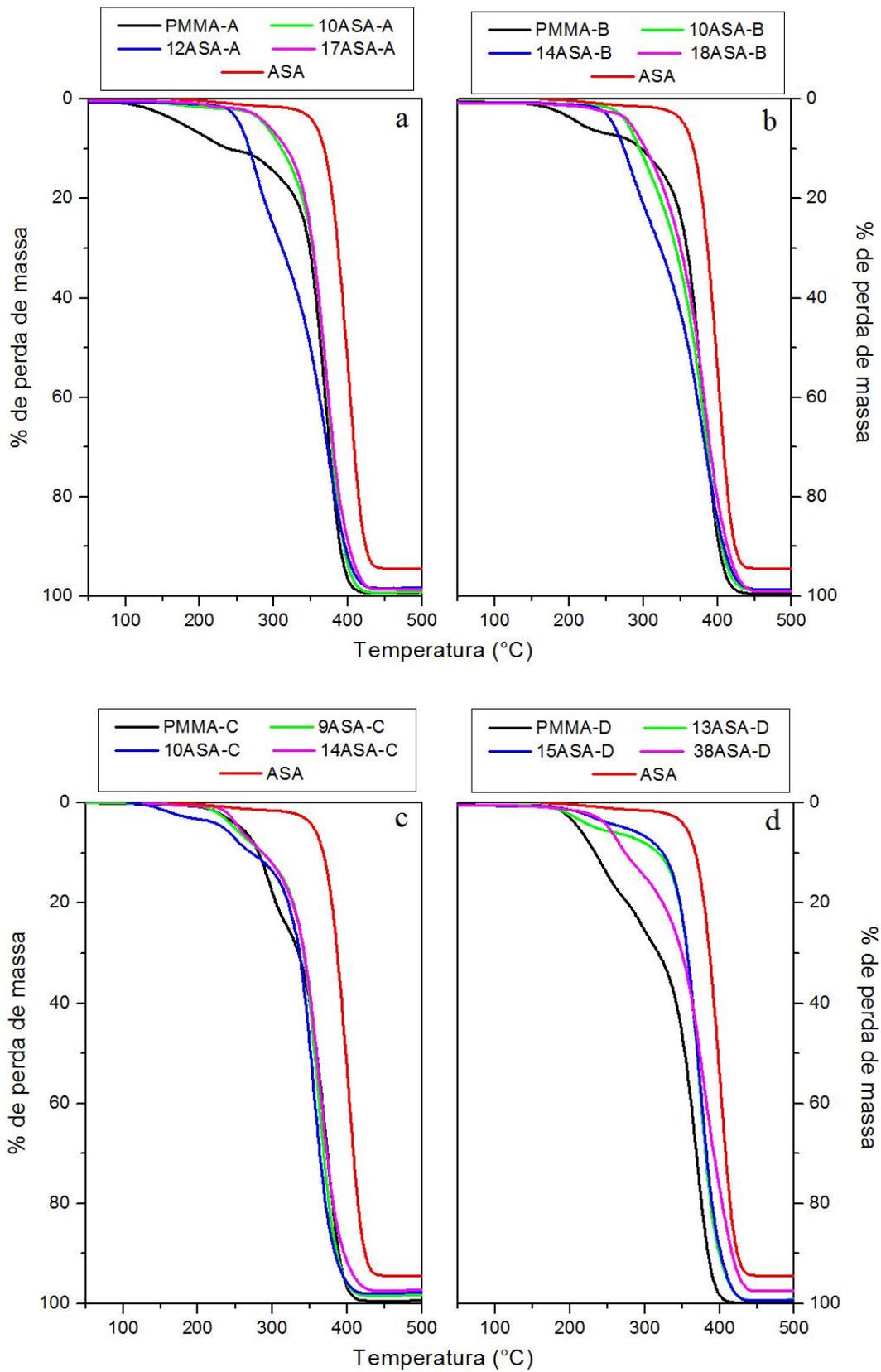


Figura 12 - Curvas termogravimétricas em atmosfera inerte para o PMMA, ASA e suas blendas obtido através de vários métodos.

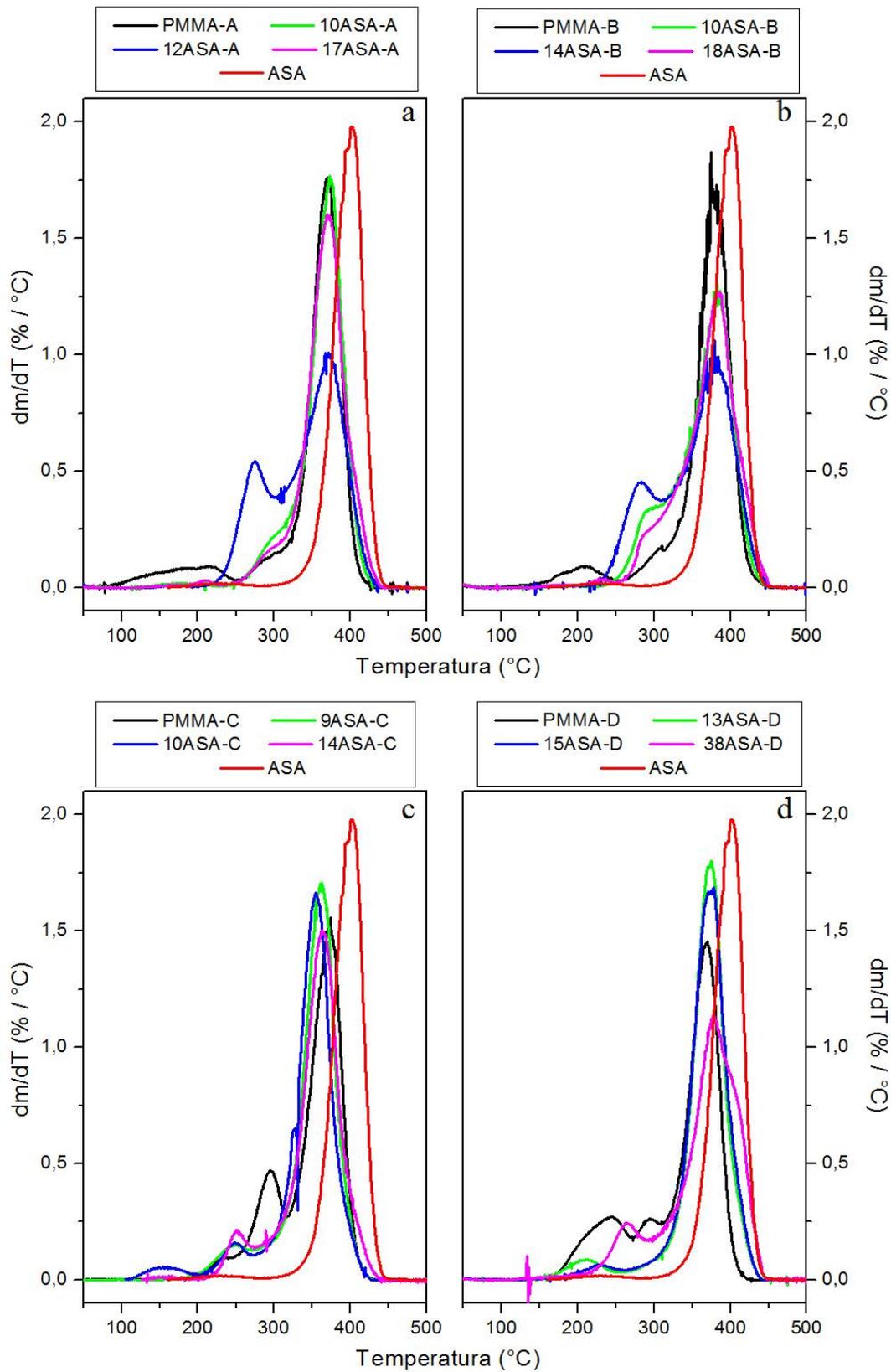


Figura 13 - Curvas termogravimétricas diferenciais para o PMMA, ASA e suas blends obtido através de vários métodos.

4.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

A Figura 14 apresenta o espectro de RMN ^{13}C para o PMMA, mais especificamente para o PMMA obtido pelo método C, bem como a atribuição para os principais sinais.

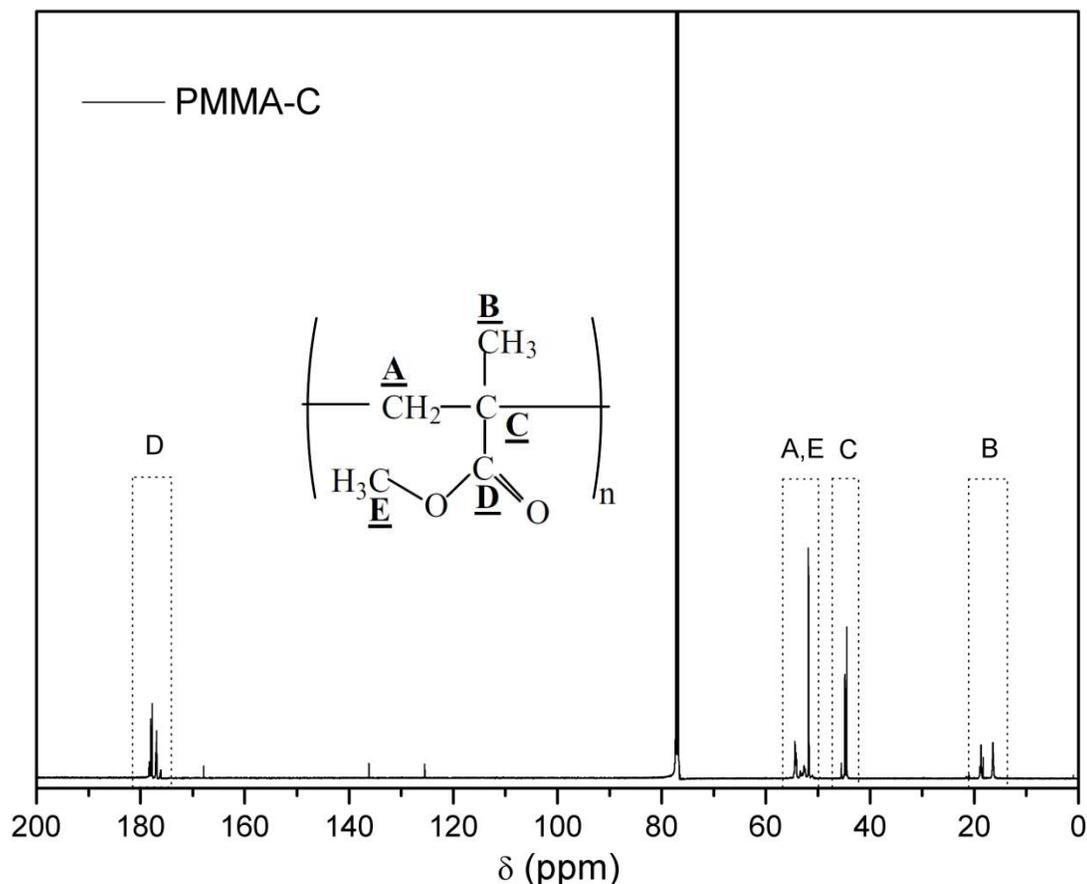


Figura 14 - Espectro de RMN ^{13}C para o PMMA-C e atribuição dos picos.

Através da integração dos picos das regiões de deslocamento químico da metila e da carbonila (Figura 15) é possível avaliar a estereoregularidade do PMMA puro e nas blendas. Os sinais no espectro de ^{13}C referente à carbonila estão na região entre 178,5 e 176 ppm (região “D” destacada no espectro), enquanto os referentes à metila estão entre 16,20 e 21,50 ppm (região “B”). A análise das regiões de deslocamento químico da metila e carbonila foi realizada segundo o método descrito na literatura ^[50,51].

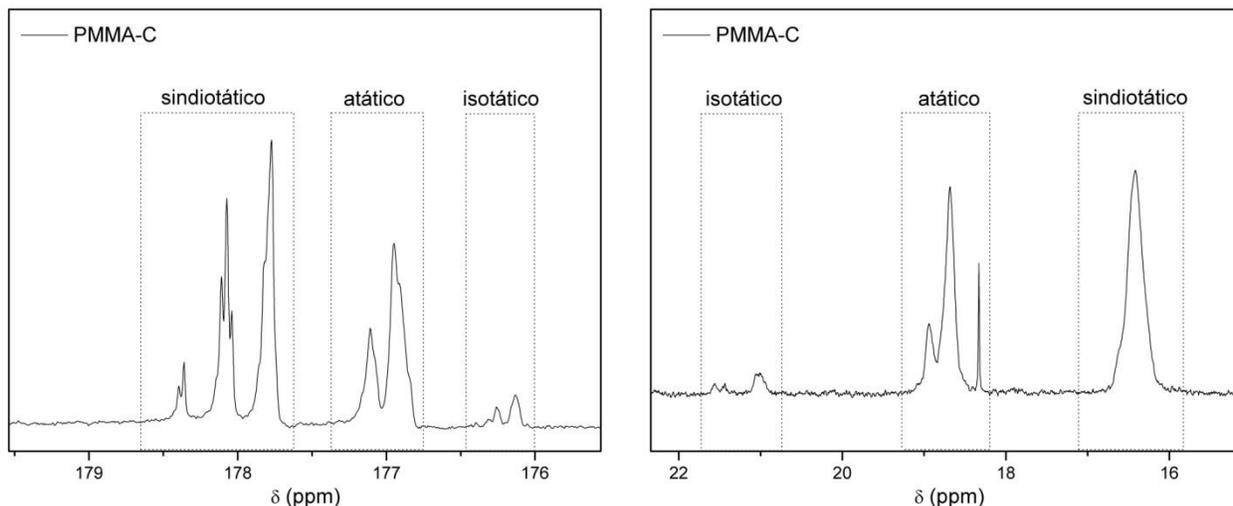


Figura 15 - Ampliação das regiões da carbonila e metila, respectivamente, para o PMMA-C.

Na região da metila, o pico em 16,4 ppm corresponde à tríades sindiotáticas (rr), os picos entre 18,2 - 19,2 ppm correspondem à tríades atáticas (mr) e o pico em 20,9 ppm corresponde à tríades isotáticas (mm). O mesmo ocorre na região da carbonila, na qual os sinais entre 176,00 – 176,25 ppm correspondem às sequências (mm), entre 176,75 - 177,25 ppm correspondem às sequências (mr) e entre 177,5 - 178,5 ppm correspondem às sequências (rr). Nos espectros de RMN de ^{13}C não é possível observar sinais relativos a outras sequências de meros, como tétrades, pentades, etc, indicando que o PMMA puro ou na blenda apresenta baixa estereoregularidade. Sequências longas de meros “r” ou “m” são características de polímeros sindiotáticos e isotáticos, respectivamente. Apesar da baixa estereoregularidade, a fração de tríades (rr) predomina no PMMA puro e nas blendas, conforme dados apresentados na Tabela 7. As frações tríades (rr), (mm) e (mr) calculadas com base nas regiões de espectro referentes à metila e carbonila são concordantes entre si, ou seja, apresentam a mesma tendência com a variação da composição das blendas.

O PMMA puro e nas blendas (Figura 16) apresenta maior fração de tríades (rr), seguido das tríades (mr). Em geral, derivados de ácidos metacrílicos, como por exemplo metacrilatos e metacrilamidas obtidos por polimerização radicalar apresentam predominantemente frações de tríades (rr) ^[52]. No caso das blendas PMMA/ASA, a fração de tríades (rr) tende a aumentar com o aumento do teor de ASA nas blendas, independente do método utilizado na polimerização.

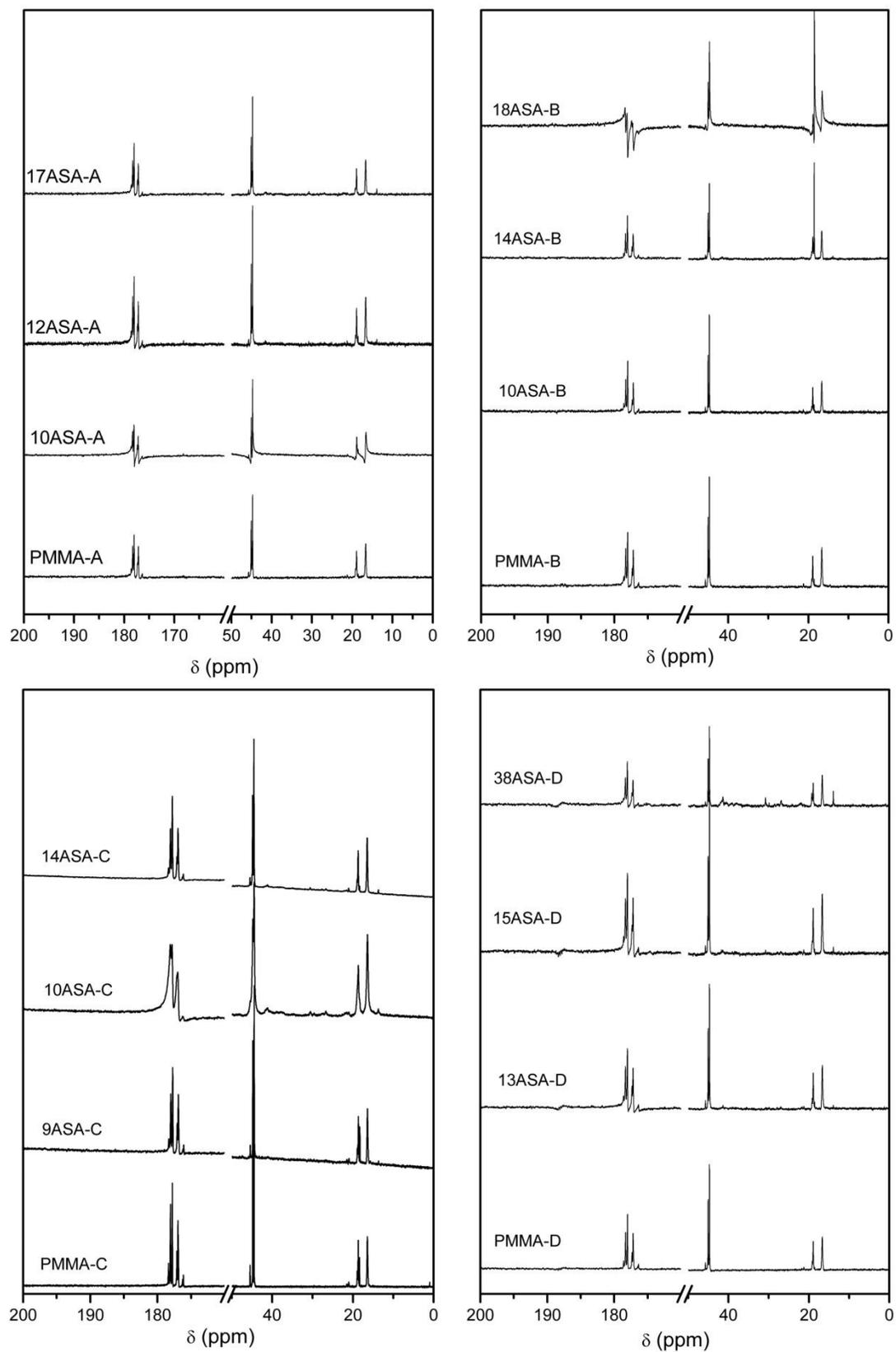


Figura 16 - Espectros de RMN ^{13}C para o PMMA e suas blends com ASA obtidas pelos diferentes métodos.

Tabela 7 - Proporção das frações sindiotáticas, atáticas e isotáticas no PMMA puro e nas blendas.

	Região da carbonila			Região da metila		
	Isotático	Atático	Sindiotático	Isotático	Atático	Sindiotático
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
PMMA-A	6	35	59	6	34	60
10ASA-A	5	30	65	6	28	66
12ASA-A	5	22	73	3	26	71
17ASA-A	4	23	73	3	26	71
PMMA-B	7	33	60	2	31	67
10ASA-B	5	31	64	3	34	63
14ASA-B	5	29	66	2	31	67
18ASA-B	5	26	69	3	29	68
PMMA-C	5	41	54	6	39	55
9ASA-C	3	37	60	4	41	55
10ASA-C	3	34	63	10	37	53
14ASA-C	4	36	60	2	36	62
PMMA-D	5	36	59	5	45	50
13ASA-D	4	35	61	3	47	50
15ASA-D	5	35	60	3	47	50
38ASA-D	5	32	63	9	43	48

Muitos fatores influenciam a estereoregularidade da cadeia polimérica, tais como a estrutura do polímero, o tamanho da cadeia lateral, a rigidez da cadeia, as interações intermoleculares, o enovelamento da cadeia, o tipo de polimerização, a temperatura de polimerização e os solventes utilizados ^[53]. O controle da estereoquímica de polimerização radicalar é geralmente muito mais complexo do que outros tipos de polimerizações. Hirano et al ^[52,54,55,56] propuseram um mecanismo para explicar a formação de poli(N-isopropilacrilamida) predominantemente sindiotática obtida por polimerização radicalar. Esse mecanismo pode ser aplicado para explicar a influência do ASA na sindiotaticidade do PMMA (Figura 17).

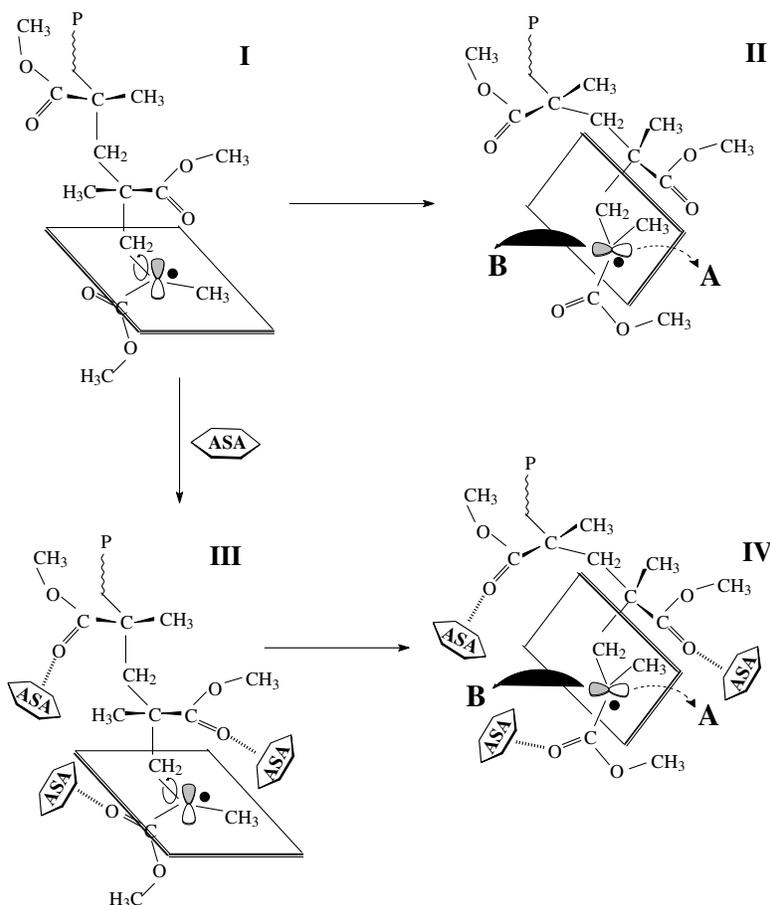


Figura 17 - Mecanismo proposto para polimerização de MMA em ausência e presença de ASA (adaptado ref. 54).

A baixa estereoespecificidade da polimerização radicalar do metacrilato de metila pode ser atribuída à livre rotação da ligação C-C, na qual um dos carbonos é o radical (Figura 17, estruturas I e II). A liberdade de rotação torna possível a aproximação e a adição do monômero pelos caminhos “a” e “b”, mostrados na estrutura II da Figura 17. A aproximação do monômero pelo caminho “a” gera díades r e pelo caminho “b” gera díades m ^[54].

Para a polimerização do metacrilato de metila em presença de ASA, a propagação das cadeias se torna mais difícil pelo caminho “b”, devido às possíveis interações dipolo-dipolo entre os grupos carbonilas do PMMA e os grupos nitrilas e fenilas do copolímero SAN (Figura 19, etapas III e IV), os quais aumentam o impedimento estérico. Então, a aproximação do monômero ocorrerá pelo caminho “a” que favorece a formação de sequências (rr) ^[54].

4.4. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

A Figura 18 mostra as curvas de análise dinâmico-mecânica do PMMA obtido pelos 4 métodos. A transição vítrea e as relaxações secundárias são caracterizadas pela queda do módulo de armazenamento (E') e pelos picos nas curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura.

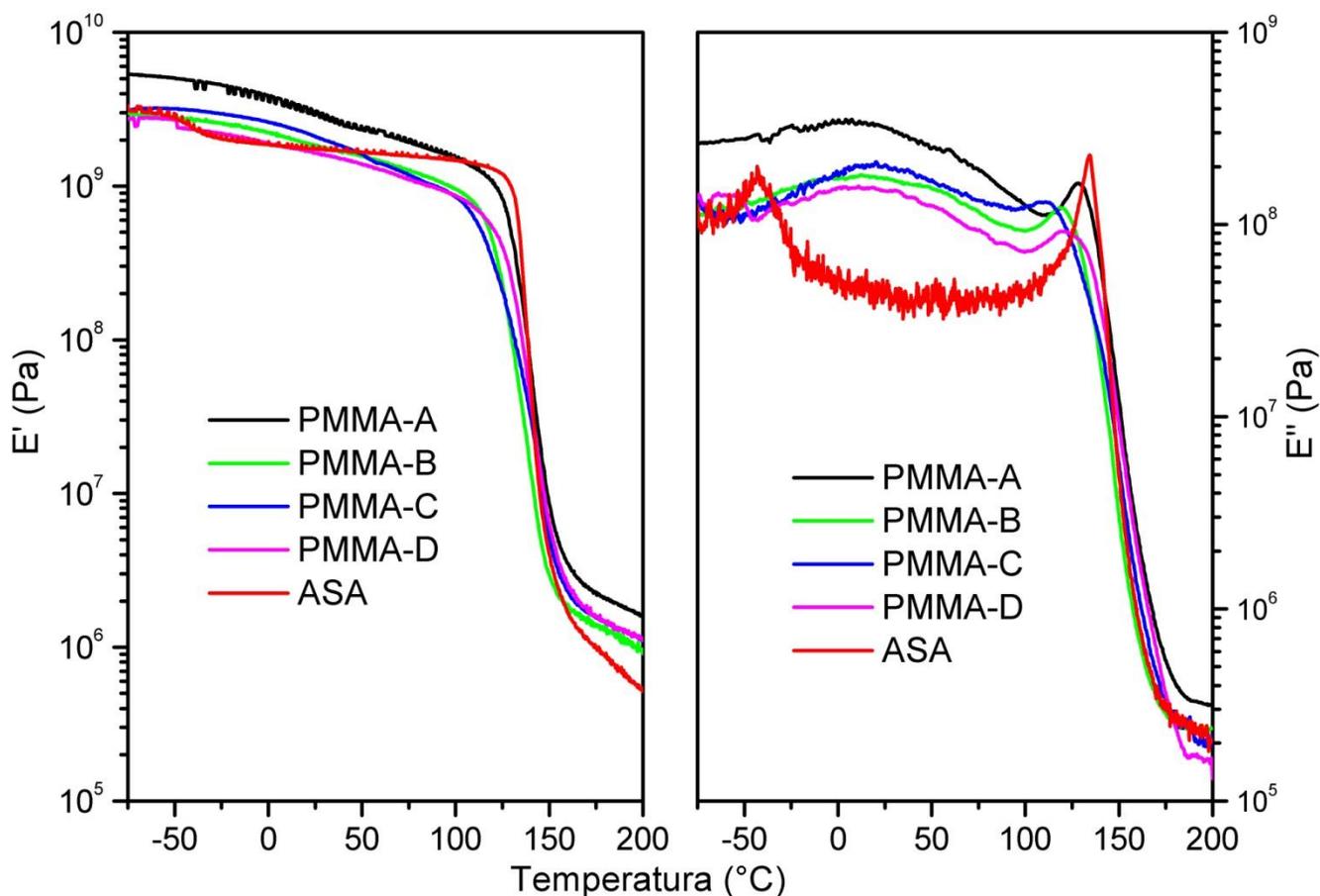


Figura 18 - Módulo de armazenamento (E') e perda (E'') em função da temperatura para o PMMA obtido pelos vários métodos e para o ASA.

As curvas de $E' \times T$ para o PMMA apresentam uma ligeira queda em torno de 0°C , referente à relaxação β do PMMA, que está relacionada com a rotação do grupo éster lateral (Figura 19) e uma queda em aproximadamente 110°C , referente à transição vítrea do polímero [57]. A curva para o ASA apresenta uma ligeira queda no módulo em torno de -40°C , correspondente à transição vítrea da fase acrílica presente no ASA, e uma queda abrupta em torno de 120°C correspondente à transição vítrea do SAN [58]. As curvas $E'' \times T$ para o PMMA apresentam um pico centrado em aproximadamente 15°C referente à relaxação β e um pico em aproximadamente 120°C (valor médio entre as 4 amostras) referente à transição vítrea do PMMA [57,59]. A relaxação

β do PMMA é devido à rotação do grupo éster [57,59]. Na curva $E''xT$ para o ASA é possível observar um pico em $-38\text{ }^\circ\text{C}$ referente à transição vítrea da fase acrílica do ASA e um pico em $134\text{ }^\circ\text{C}$ referente à transição vítrea da fase SAN [58].

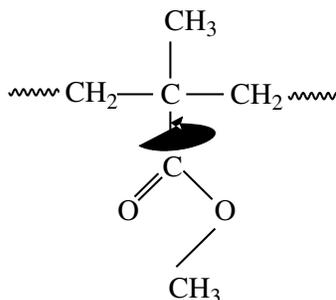


Figura 19 - Relaxação β no PMMA.

A Figura 20 mostra as curvas de $E'xT$ e $E''xT$ para as blendas obtidas pelo método A. O módulo de armazenamento para todas as blendas PMMA-ASA apresenta uma pequena queda na região de transição vítrea da fase acrílica do ASA em torno de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ e outra queda na região de transição vítrea das fases PMMA e SAN (aproximadamente $130\text{ }^\circ\text{C}$). As curvas de $E''xT$ para as blendas PMMA-ASA apresentam picos em torno de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ referente à fase acrílica do ASA, em torno de $15\text{ }^\circ\text{C}$ referente a relaxação β do PMMA e em torno de $130\text{ }^\circ\text{C}$ referente à transição vítrea do PMMA e da fase SAN do ASA, indicando uma mistura heterogênea com morfologia de fase elastomérica dispersa numa matriz vítrea, uma vez que a queda mais pronunciada do módulo E' ocorre na faixa de temperatura correspondente à transição vítrea da fase PMMA. O mesmo comportamento é observado para as blendas obtidas pelos demais métodos de polimerização utilizados (Figura 21). Na Figura 21 é possível observar claramente um pico, na curva de $E''xT$, em torno de $125\text{ }^\circ\text{C}$ referente à transição vítrea do PMMA e da fase SAN do ASA, assim como um pico menos evidente em torno de $-40\text{ }^\circ\text{C}$ referente à transição vítrea do poli(acrilato de butila) do ASA. O pico largo com máximo em torno de $15\text{ }^\circ\text{C}$ é referente à relaxação β do PMMA.

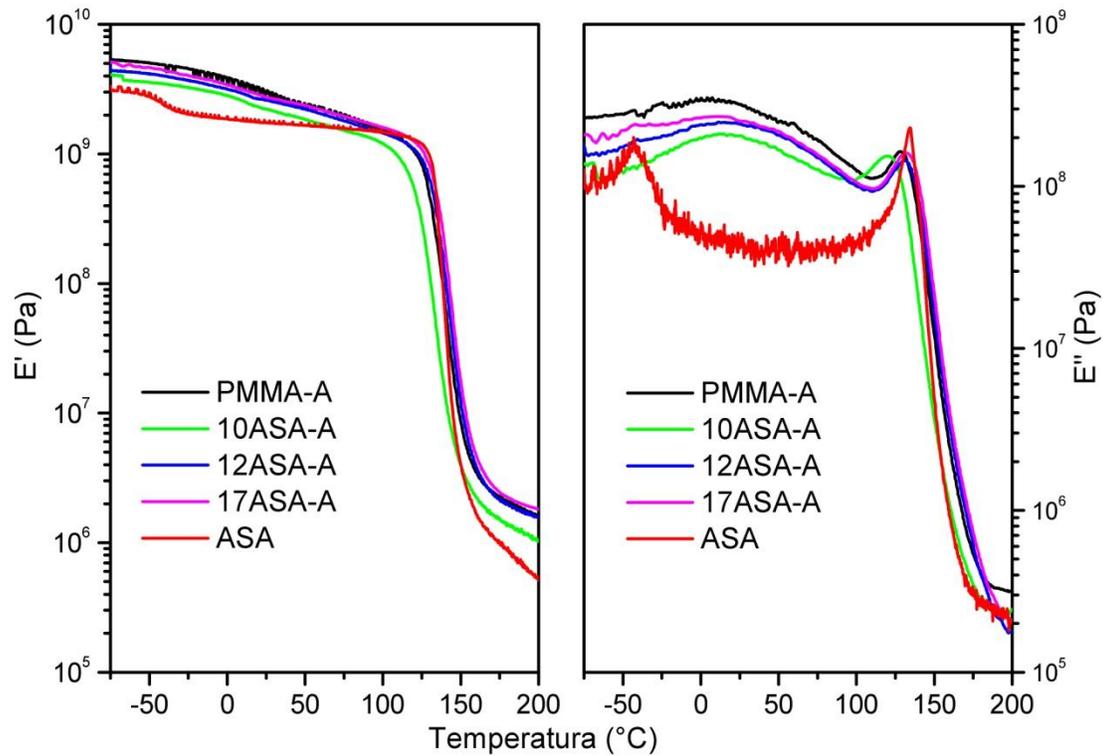


Figura 20 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para o PMMA e suas blendas obtido pelo método A.

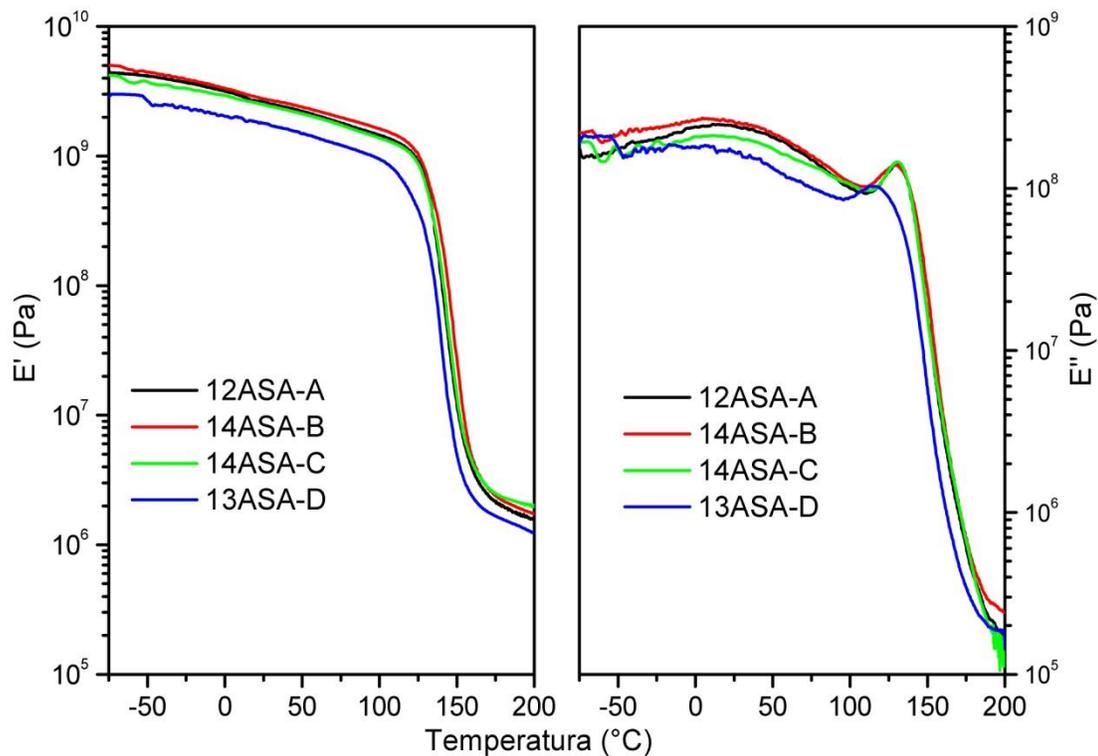


Figura 21 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para as blendas obtidas pelos diferentes métodos e com teor de ASA aproximadamente iguais.

A Figura 22 mostra curvas de $E' \times T$ e $E'' \times T$ para a blenda 14ASA-B antes e após o processo de injeção. Observa-se mudanças nas regiões de transição vítrea da fase acrílica do ASA e do PMMA e SAN. Na região de transição vítrea da fase acrílica do ASA não é possível distinguir com clareza o máximo no módulo de perda referente a esta transição. Já para a região de transição vítrea do PMMA e do SAN observa-se o ponto de máximo das curvas de módulo de perda em temperaturas menores (130 °C e 119 °C para a blenda não injetada e injetada, respectivamente). Este comportamento é um indicativo de mudanças morfológicas durante o processo de injeção devido a elevada taxa de cisalhamento aplicada ao material.

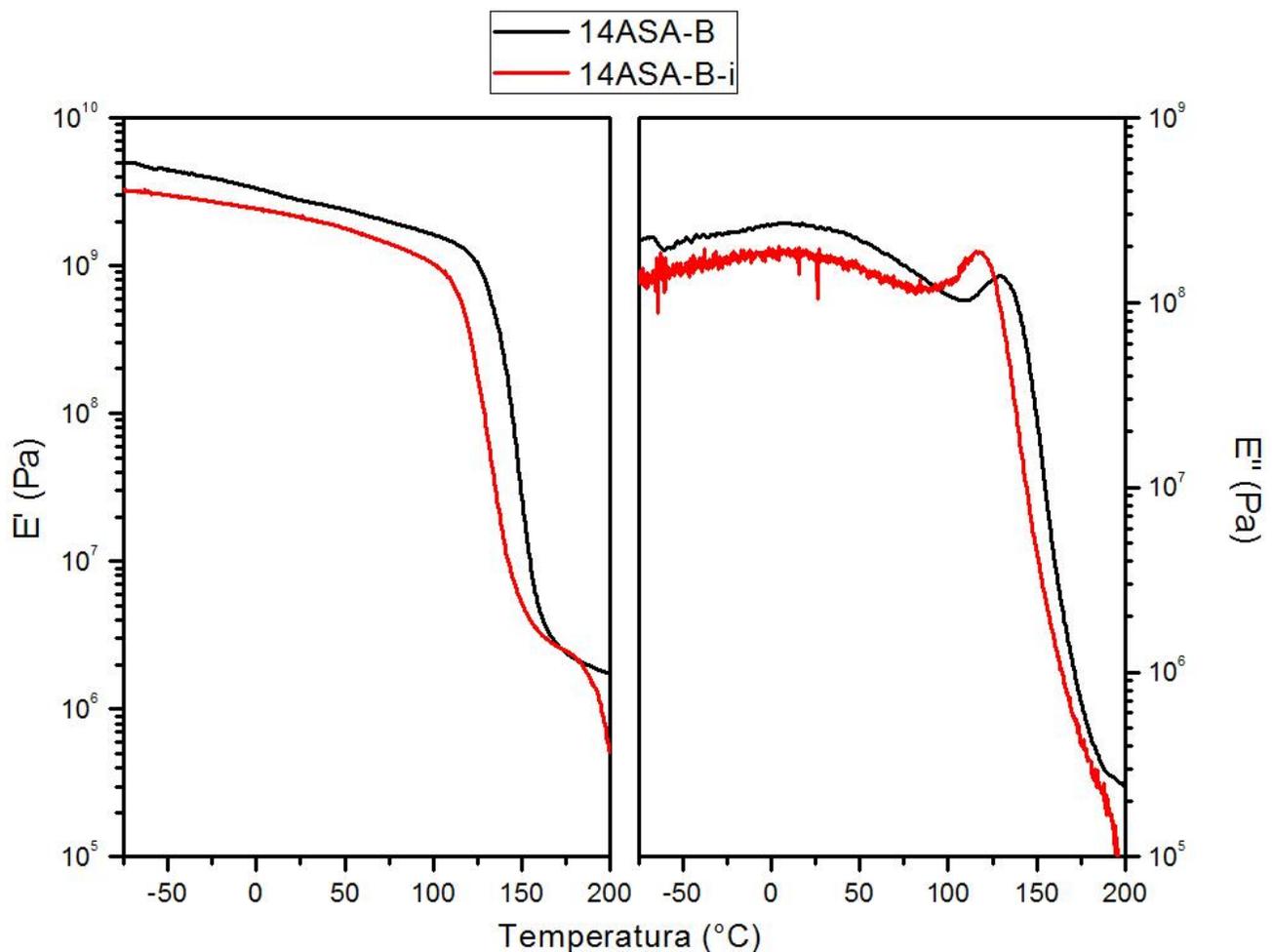


Figura 22 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para a blenda 14ASA-B antes e após o processo de injeção.

Hanafy et al. ^[60] estudaram o efeito do cisalhamento sobre a miscibilidade das blendas de policarbonato (PC) e SAN contendo 25 % em massa de acrilonitrila. Baseado na morfologia obtida por microscopia eletrônica de transmissão após os testes reológicos, os autores observaram que os domínios dispersos aumentam em número e diminuem de tamanho, bem como a flutuação de

concentração. Porém, mesmo em taxas de cisalhamento mais altas, ocorre separação de fases. O cisalhamento pode controlar a morfologia através de dois fatores competitivos: a quebra dos domínios e a coalescência dos mesmos. A morfologia final é resultado desses dois efeitos antagônicos.

O mesmo comportamento é observado para as outras blendas obtidas neste trabalho. A Figura 23 mostra as curvas de $E' \times T$ e $E'' \times T$ para blendas com teor de ASA aproximadamente iguais obtidas pelos diferentes métodos.

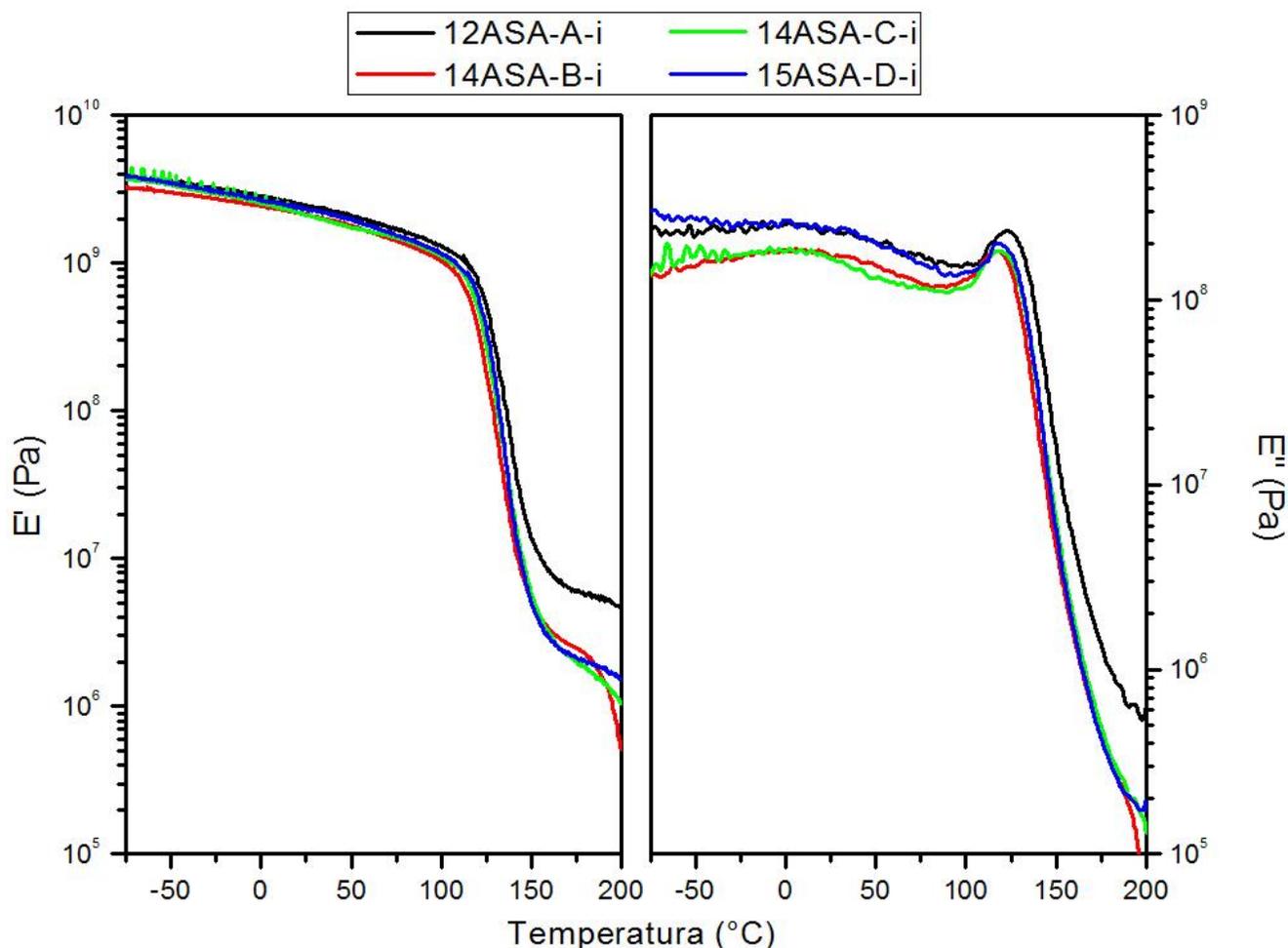


Figura 23 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para as blendas injetadas obtidas pelos diferentes métodos e com teor de ASA aproximadamente iguais.

As blendas PMMA/ASA obtidas por polimerização *in situ* apresentam duas transições vítreas, o que as caracteriza como heterogêneas. Entretanto, uma questão ainda em aberto é se o PMMA e a fase SAN do ASA são miscíveis.

Um dos critérios utilizados para a avaliação da miscibilidade de uma blenda polimérica é a observação de uma única transição vítrea. Quando a blenda apresenta duas transições vítreas em

temperaturas iguais às dos componentes puros, tem-se uma blenda imiscível. Caso a blenda apresente apenas uma transição vítrea em temperatura intermediária às dos componentes puros, tem-se uma blenda miscível. O deslocamento das transições em relação aos componentes puros indica que a blenda é parcialmente miscível, apresentando fases que se constituem de misturas com composições distintas ^[6]. No entanto, usar este critério para determinar a miscibilidade do PMMA com a fase SAN do ASA pode ser equivocado, uma vez que as T_g dos componentes são muito próximas. O comportamento observado para as blendas PMMA/ASA, um único pico na curva de E''xT na região de transição vítrea do PMMA e do SAN, pode refletir duas possibilidades:

1. A miscibilidade parcial do PMMA com o SAN, uma vez que o teor de AN (27%) do componente SAN utilizado nesse trabalho está dentro da janela de miscibilidade (9,5 - 28%) ^[31]. Trabalhos realizados anteriormente em nosso grupo de pesquisa mostraram que blendas PMMA/AES preparadas por polimerização *in situ* ^[11] e PMMA/AES preparadas por mistura mecânica ^[21] apresentam fase elastomérica dispersa em uma matriz parcialmente miscível de PMMA e SAN.
2. A sobreposição das relaxações de ambas as fases PMMA e SAN.

Para investigar esta questão, curvas de E'xT e E''xT foram simuladas a partir dos componentes puros, assumindo a aditividade de propriedade. Um exemplo está mostrado na Figura 24 para a blenda 12ASA-A. A curva E''xT simulada apresenta um pico acima de 100 °C seguido de um ombro. O máximo do pico e o seu ombro ocorrem a temperaturas características da transição vítrea para o PMMA e SAN, respectivamente. Já a curva experimental além de não apresentar o ombro, a temperatura correspondente ao máximo do pico é intermediária as transições do PMMA e do SAN. Comportamento similar é observado para as demais blendas e sugere miscibilidade entre o PMMA e a fase SAN do ASA.

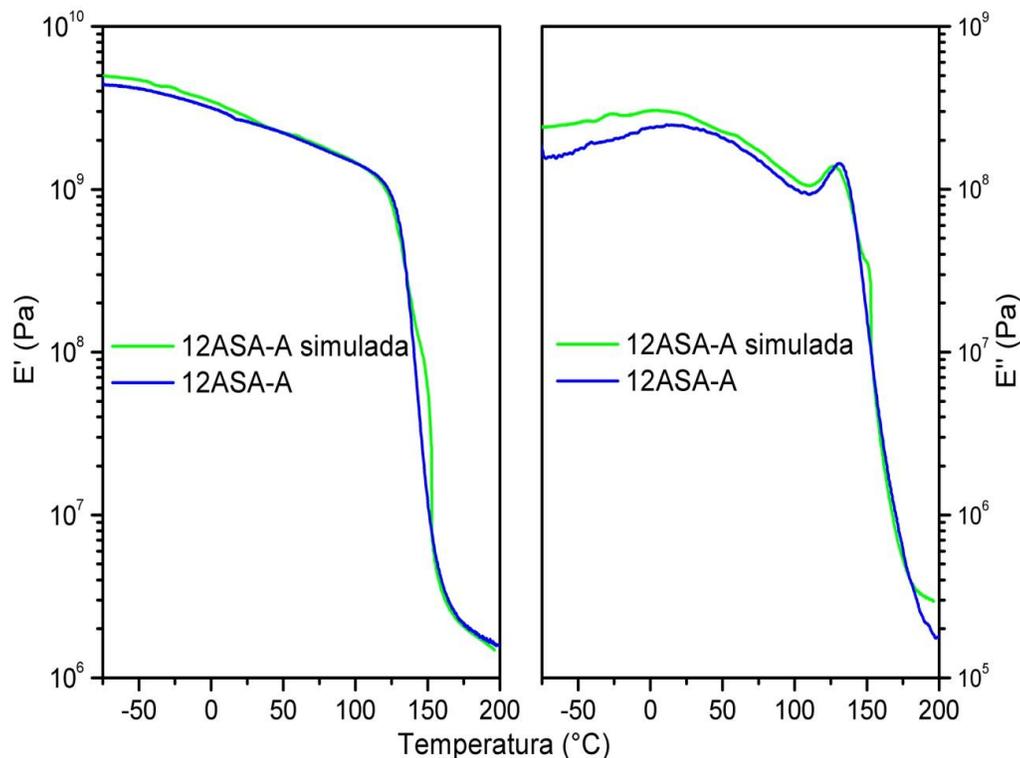


Figura 24 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ simuladas e experimentais para a blenda 12ASA-A.

Além das curvas simuladas, também foram obtidas curvas de $E' \times T$ e $E'' \times T$ a diferentes frequências. A Figura 25 mostra as curvas obtidas a 1, 10 e 100 Hz, para o PMMA-A-i, ASA-i e 12ASA-A-i. Nas curvas de $E' \times T$ e $E'' \times T$ observa-se um alargamento da transição vítrea para todos os materiais com o aumento da frequência. Na curva $E' \times T$ obtida a 1 Hz observa-se, para a blenda, que o módulo diminui de 100 °C até 130 °C e, então, a queda torna-se menos abrupta. Esta segunda queda mais suave do módulo ocorre a temperaturas acima da T_g , do PMMA e do SAN. Na curva $E'' \times T$ obtida a 1 Hz, observa-se para a blenda apenas um pico, com máximo ocorrendo em temperatura intermediária à transição vítrea do PMMA e da fase SAN do ASA. Com o aumento da frequência, o pico largo evolui para um pico e um ombro a frequências de 10 e 100 Hz. Importante notar que o ombro ocorre a temperaturas ligeiramente superiores ao ponto de máximo da curva $E'' \times T$ para o SAN. O pico com máximo ocorrendo a temperatura intermediária à T_g do PMMA e do SAN sugere miscibilidade entre as fases, já o ombro ocorrendo a temperaturas superiores à T_g pode estar associado a outro evento, como por exemplo, a reptação ou relaxação de uma fração reticulada na blenda.

Outro ponto a ser observado na curva de $E' \times T$ obtida a 100 Hz para o SAN é a presença de duas quedas. Estes resultados sugerem que a fase SAN do ASA é polidispersa, assim como a fase vítrea das blendas. De fato, os resultados de GPC mostram que a fração solúvel apresenta

polidispersidade compreendida entre 1,5 e 3,5 dependendo do método de polimerização. Além disso, as blendas apresentam uma fração de material reticulado que poderia relaxar a temperaturas superiores às relaxações de cadeias lineares do SAN e do PMMA.

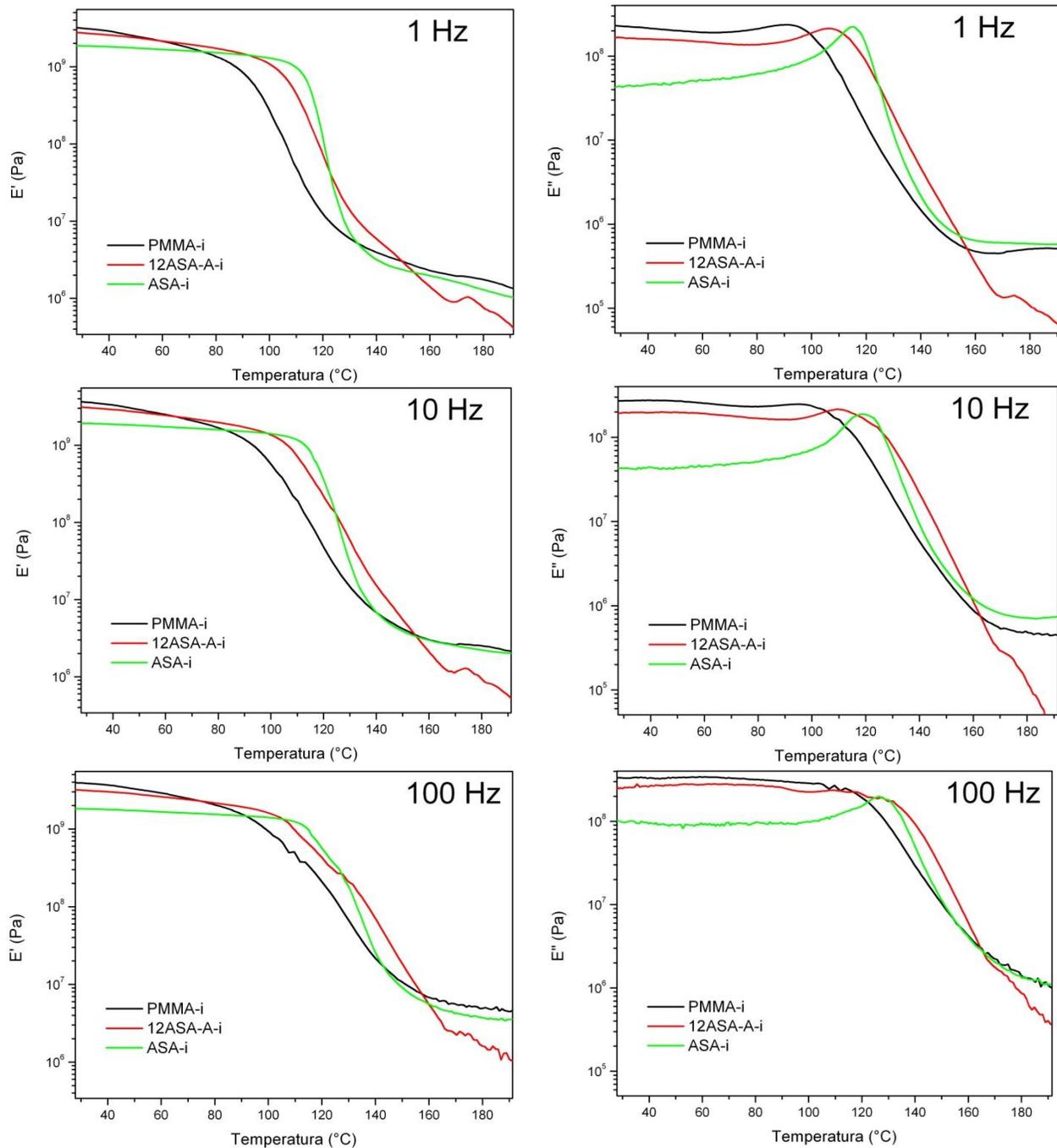


Figura 25 - Curvas $E' \times T$ e $E'' \times T$ para o PMMA-A-i, ASA-i e para a blenda 12ASA-A-i obtidas a diferentes frequências (1, 10 e 100 Hz).

A Tabela 8 mostra as temperaturas de transição vítrea para a fase acrílica do ASA e para a fase SAN, do ASA, e PMMA tomadas como as temperaturas correspondentes aos máximos dos picos nas curvas de $E'' \times T$. Para todas as blendas PMMA/ASA, a fase acrílica do ASA apresenta

transição vítrea em temperaturas menores que a do ASA puro. Este comportamento já foi observado em nosso grupo de pesquisa para a fase elastomérica de blendas de PMMA/AES obtidos através de mistura mecânica ^[21], PMMA/AES obtido através da polimerização *in situ* ^[11], para blendas de PS/AES obtidas por polimerização *in situ* ^[17], para blendas de PHB/AES ^[63] e blendas de PVC/AES ^[64], ambas obtidas por mistura mecânica. O deslocamento da transição vítrea para menores temperaturas é atribuído à tensão térmica gerada nas partículas de borracha devido às diferenças entre os coeficientes de contração térmica do acrilato de butila e do PMMA, influenciando diretamente a mobilidade do polímero e, conseqüentemente, a sua Tg.

Tabela 8 - Tg da fase elastomérica e fase SAN/PMMA para o PMMA, ASA e suas blendas obtidos pelo ponto de máximo na curva de E''xT.

	Tg fase elastomérica (°C)	Tg fase SAN/PMMA (°C)
PMMA-A	---	128
10ASA-A	-40	122
12ASA-A	-40	130
17ASA-A	-41	132
PMMA-B	---	120
10ASA-B	-43	125
14ASA-B	-42	130
18ASA-B	-43	130
PMMA-C	---	112
9ASA-C	-38	130
10ASA-C	-39	103
14ASA-C	-41	130
PMMA-D	---	120
13ASA-D	-42	115
15ASA-D	-43	132
38ASA-D	-44	132
ASA	-38	134

Para os componentes puros, analisando a faixa de temperatura entre a Tg da matriz e a Tg do elastômero, a contração da matriz é significativamente menor que a da fase elastomérica, pois esta última ainda se encontra no estado líquido viscoso ^[65]. Se existir uma forte interação entre a matriz e a fase elastomérica, durante o resfriamento a fase elastomérica não contrai na mesma proporção que contrairia se não fosse uma fase dispersa (bulk) devido à interação entre as fases. Neste caso, ocorre a diminuição da densidade e o aumento do volume livre da partícula dispersa, promovendo a diminuição do tempo de relaxação dessa fase e a conseqüente diminuição na Tg ^[65], como esquematizado na Figura 26. Dessa forma, o deslocamento da transição vítrea da fase

acrílica do ASA para menores temperaturas é um indicativo de que as blendas PMMA/ASA apresentaram boa adesão interfacial entre a matriz e a fase elastomérica, provavelmente devido às interações entre os grupos carbonila do PMMA com os grupos fenila e nitrila do copolímero SAN ^[66].

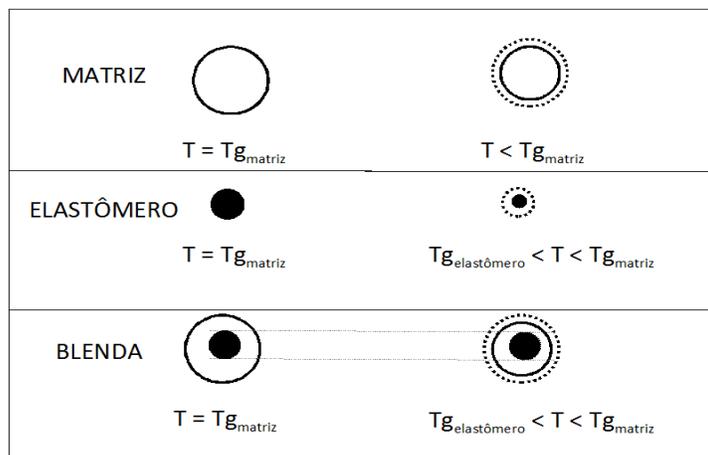


Figura 26 - Modelo de comportamento térmico da fase elastomérica dispersa em uma matriz vítrea ^[65].

Na Tabela 8 observa-se também para as blendas obtidas pelos métodos B e D que o deslocamento da T_g da fase elastomérica para menores temperaturas é mais acentuado. Ambos os métodos utilizam agitação durante a polimerização, esta agitação mecânica pode favorecer uma melhor distribuição dos tamanhos e da localização das partículas da fase dispersa, favorecendo assim a boa adesão interfacial entre matriz e fase dispersa.

Os resultados da análise dinâmico-mecânica sugerem que as blendas PMMA-ASA apresentam morfologia de fase elastomérica dispersa numa matriz vítrea de PMMA/SAN.

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Transmissão (TEM).

A Figura 27 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das fraturas criogênicas para as blendas PMMA/ASA, obtidas pelo método B. Para o PMMA puro observa-se um padrão de estruturas cônicas, grandes em tamanhos e em pequenas quantidades. Este comportamento é típico de materiais quebradiços. Já para as blendas é observado um grande aumento no número dessas estruturas, bem como a diminuição do tamanho das mesmas à medida que o teor de ASA na blenda aumenta. Este mesmo comportamento é observado para as blendas obtidas pelos demais métodos.

A fratura de um material pode ser descrita por um mecanismo de nucleação, crescimento e coalescência de falhas ou micro-quebras. Este mecanismo pode gerar estruturas cônicas como consequência de um crescimento desenfreado de micro-quebras ^[67]. A Figura 28 mostra um esquema de formação das estruturas cônicas ^[68]. À medida que a fratura principal se propaga pelo material, ela encontra fraturas secundárias em crescimento radial, como mostrado na Figura 30. Na região de encontro (coalescência) formam-se as estruturas, que são dependentes das velocidades da fratura principal, de formação de núcleos de fraturas secundárias e de crescimento destas. Na formação destas estruturas a energia mecânica é dissipada. Quando a distância entre as fraturas secundárias atinge um valor ótimo, ocorre um efeito de cascata, em que todas as frentes de fratura estão em crescimento simultâneo. Este fato leva a maior eficiência na dissipação de energia mecânica, retardando ou até mesmo cessando a fratura ^[67]. Portanto, o aumento de estruturas cônicas nas fraturas das blindas indica um aumento de núcleos de fraturas secundárias e sugere que o sistema é tenacificado.

A Figura 29 mostra imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão do ASA utilizado neste trabalho. O ASA foi corado com RuO_4 , portanto a região escura na imagem refere-se à fase SAN. É possível observar pontos escuros espalhados preferencialmente em uma das fases. Estes pontos escuros são partículas de negro de fumo adicionado na formulação do ASA.

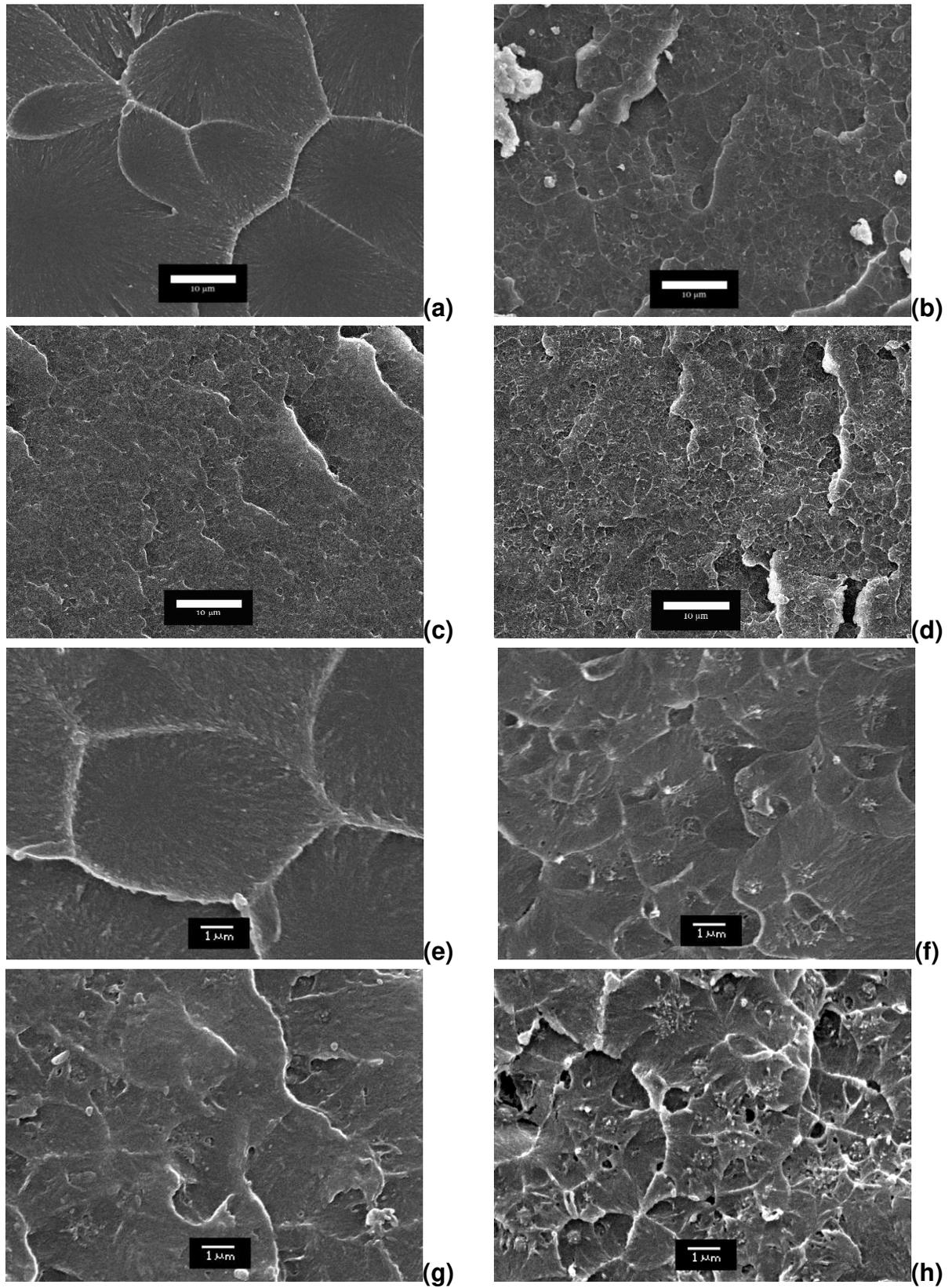


Figura 27 - Micrografias de SEM de (a) e (e) PMMA-B; (b) e (f) 10ASA-B; (c) e (g) 14ASA-B; (d) e (h) 18ASA-B.

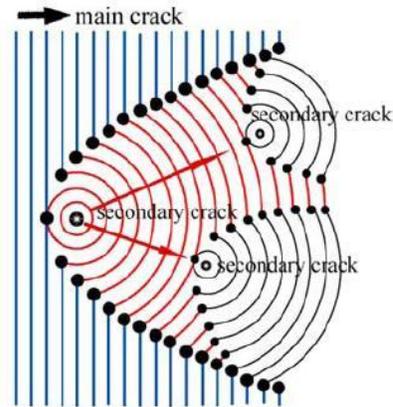


Figura 28 - Diagrama esquemático para o mecanismo de formação das marcas cônicas [68].

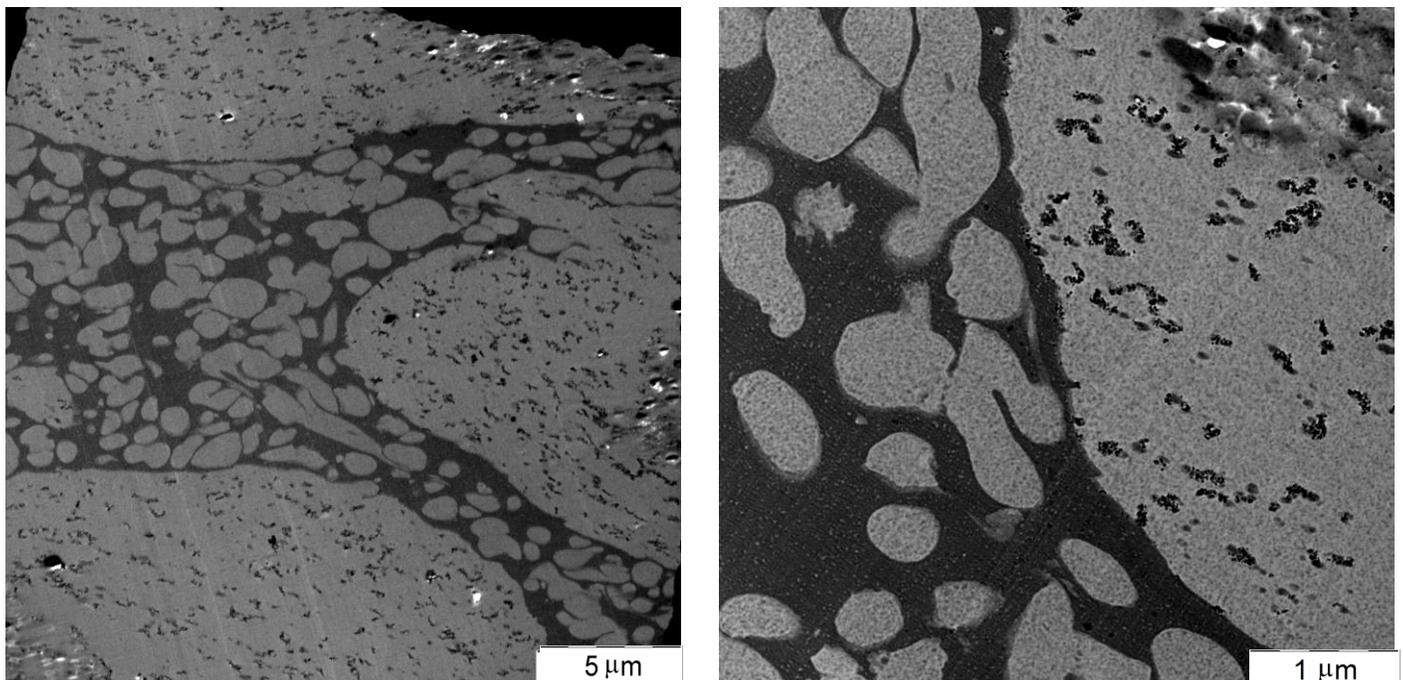


Figura 29 – Micrografias de TEM para o ASA puro.

As Figuras 30 e 31 mostram micrografias de TEM para as blendas não injetadas com teor de ASA semelhantes, obtidas pelos 4 métodos. A fase SAN foi corada com RuO_4 para promover o contraste com a matriz de PMMA. Portanto, a fase SAN apresenta-se com coloração escura, enquanto o PMMA com coloração clara.

A morfologia das blendas é de domínios de SAN numa matriz de PMMA. No interior dos domínios de ASA é possível observar inclusões que podem ser PMMA ou PBA presente no ASA. A inclusão de uma fase em outra é explicada pela formação de copolímero de enxertia e/ou pela inversão de fases durante a polimerização [69,70]. A formação de copolímero de enxertia, durante a polimerização radicalar, ocorre paralelamente à formação de homopolímero do material vítreo e à

reticulação da fase elastomérica ^[69]. A Figura 32 apresenta uma representação esquemática simplificada da distribuição dos diferentes constituintes das blendas ^[69].

No caso das blendas PMMA/ASA, a formação do copolímero de enxertia poderia ocorrer através da abstração de um hidrogênio ligado ao carbono terciário do poliestireno ou do poliácridonitrila do SAN, seguida da adição do macrorradical de PMMA presente no meio reacional.

Outro fator que poderia levar à formação deste tipo de morfologia é a inversão de fases durante a polimerização ^[11], conforme apresentado anteriormente (item 1.2).

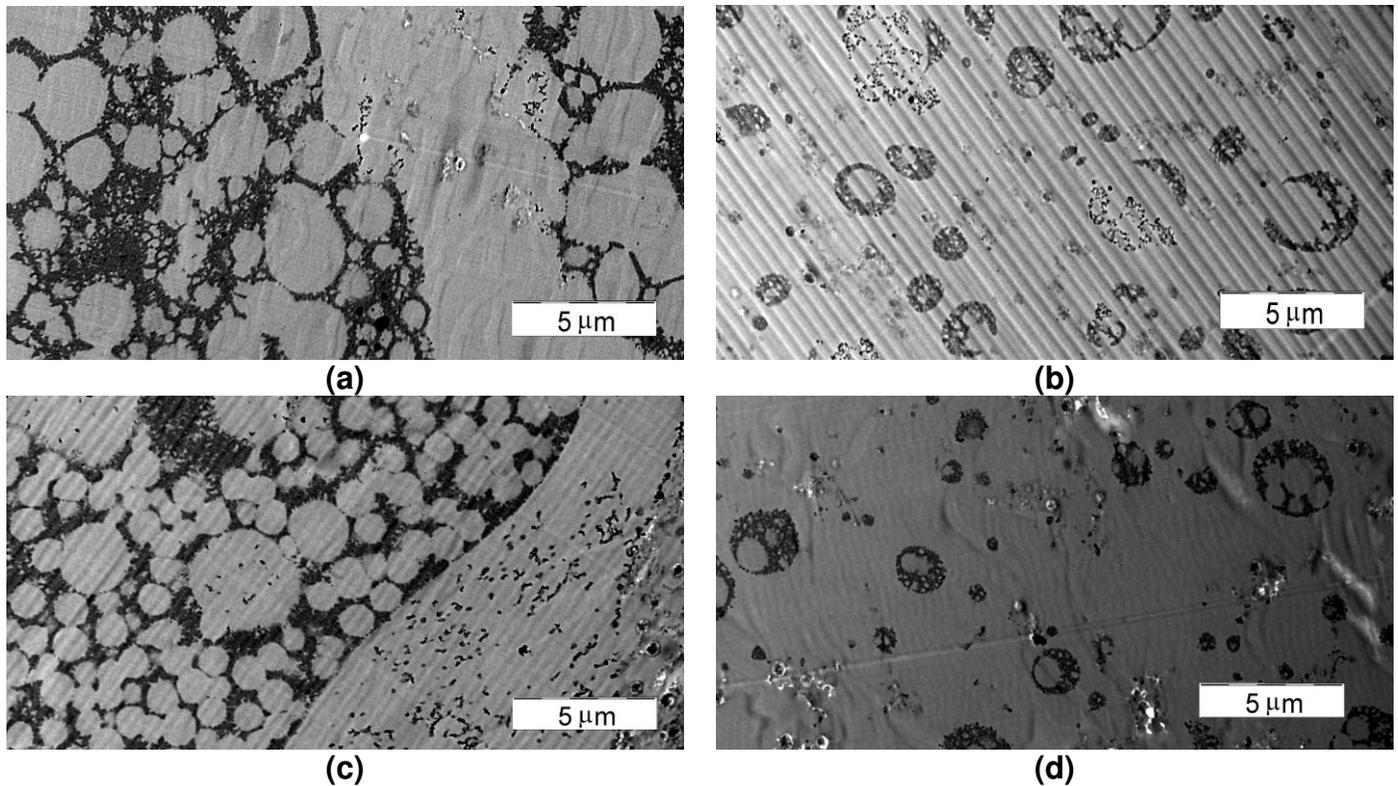


Figura 30 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) 12ASA-A; (b) 14ASA-B; (c) 14ASA-C; (d) 15ASA-D.

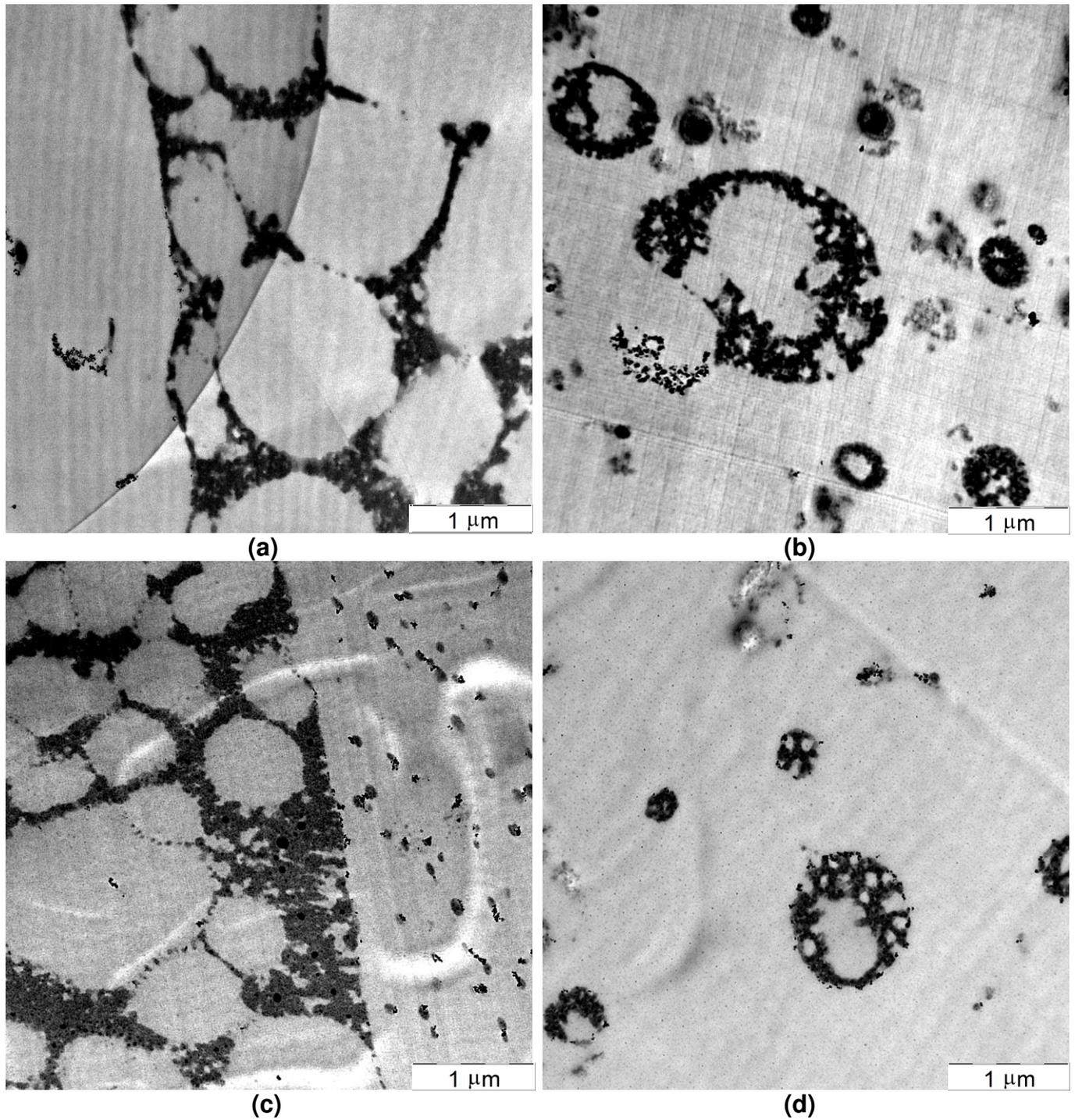


Figura 31 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) 12ASA-A; (b) 14ASA-B; (c) 14ASA-C; (d) 15ASA-D.

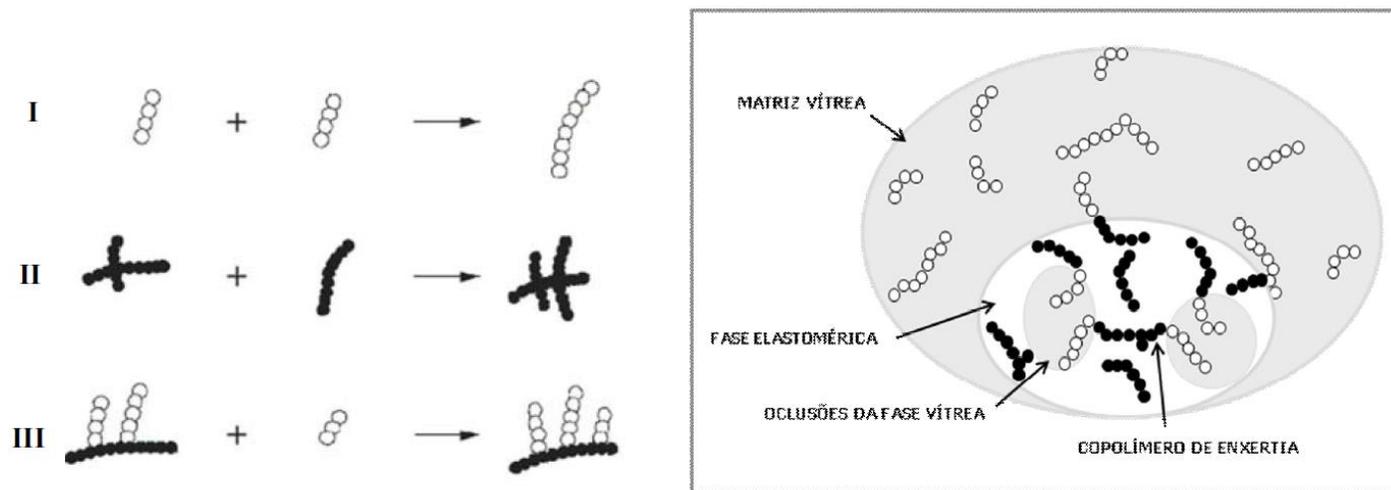


Figura 32 - Produtos da polimerização *in situ*: (○) segmentos do polímero vítreo e (●) segmentos da fase elastomérica; distribuição dos diferentes constituintes da blenda nas fases elastomérica e matriz e na interface [adaptado da ref. 69].

Outro ponto a ser observado na Figura 30 é que para as blendas obtidas pelos métodos A e C (sem agitação), a fase dispersa SAN tem o formato de glóbulos com dimensões de poucos micrometros contendo fases com diâmetro em torno de 1 μm , enquanto que para as blendas obtidas pelos métodos B e D (com agitação) o tamanho dessa fase dispersa é menor e esta está melhor distribuída pela matriz. Neste caso o cisalhamento promovido pela agitação pode controlar a morfologia através de dois fatores competitivos: a quebra dos domínios e a coalescência dos mesmos. A morfologia final é resultado desses dois efeitos antagônicos.

A morfologia de misturas poliméricas obtidas por polimerização *in situ* depende da cinética de polimerização, do grau de polimerização e enxertia em sistemas reativos, composição, miscibilidade, cinética de separação de fases e velocidade da agitação^[71]. O controle cinético da morfologia é alcançado quando a mobilidade das cadeias é reduzida por fatores, tais como, alta viscosidade no sítio de polimerização, alta massa molar ou reticulação das cadeias poliméricas. A morfologia da blenda 38ASA-D (Figura 33) sugere que a solução de ASA/MMA, inicialmente homogênea, sofre decomposição espinodal à medida que a massa molar do PMMA aumenta. Este mecanismo de separação de fases leva a uma morfologia de estrutura interconectada. Aparentemente, para a blenda 38ASA-D, a morfologia estava evoluindo de co-contínua para fase dispersa e talvez a elevada viscosidade do meio reacional tenha impedido que a morfologia atingisse o equilíbrio (minimização de energia livre interfacial através da coalescência das fases e formação de domínios esféricos). Portanto, a morfologia observada mostra-se complexa e representa uma clara situação de não-equilíbrio.

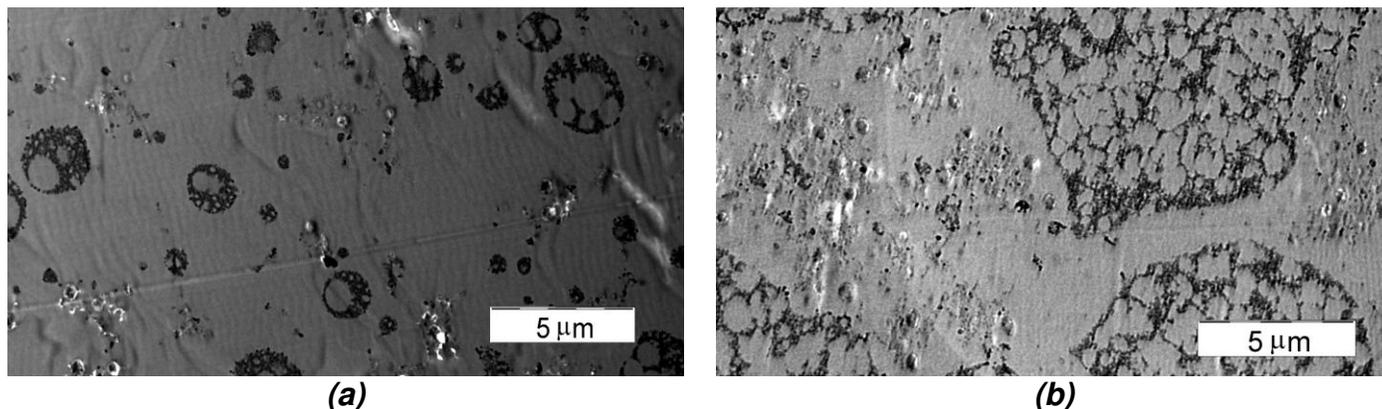


Figura 33 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) 15ASA-D e (b) 38ASA-D.

As Figuras 34 e 35 mostram as micrografias de TEM para as blendas antes e após o processo de injeção. A morfologia das blendas obtidas pelos métodos B, C e D após a injeção não apresenta características muito diferentes em comparação àquelas das blendas não injetadas. Entretanto, a blenda injetada obtida pelo método A (12ASA-A) e a blenda 38ASA-D apresentam características muito diferentes quando comparadas às não injetadas. Nesta última ocorre inversão de fases, com inclusões de SAN na fase dispersa. Essa diferença na morfologia entre a blenda injetada e não injetada pode ser atribuída ao fato da morfologia da blenda não injetada não representar uma morfologia de equilíbrio. Sendo assim, quando essas blendas são submetidas ao processamento sob elevadas temperaturas e cisalhamento, a morfologia tende a mudar de forma a minimizar a energia livre interfacial. Em princípio, o mesmo poderia ter ocorrido com as demais blendas e o fato de não ter ocorrido pode ser explicado pelo balanço entre a viscosidade das misturas, taxa de cisalhamento e a energia interfacial que é dependente da composição global, do grau de enxertia e de reticulação.

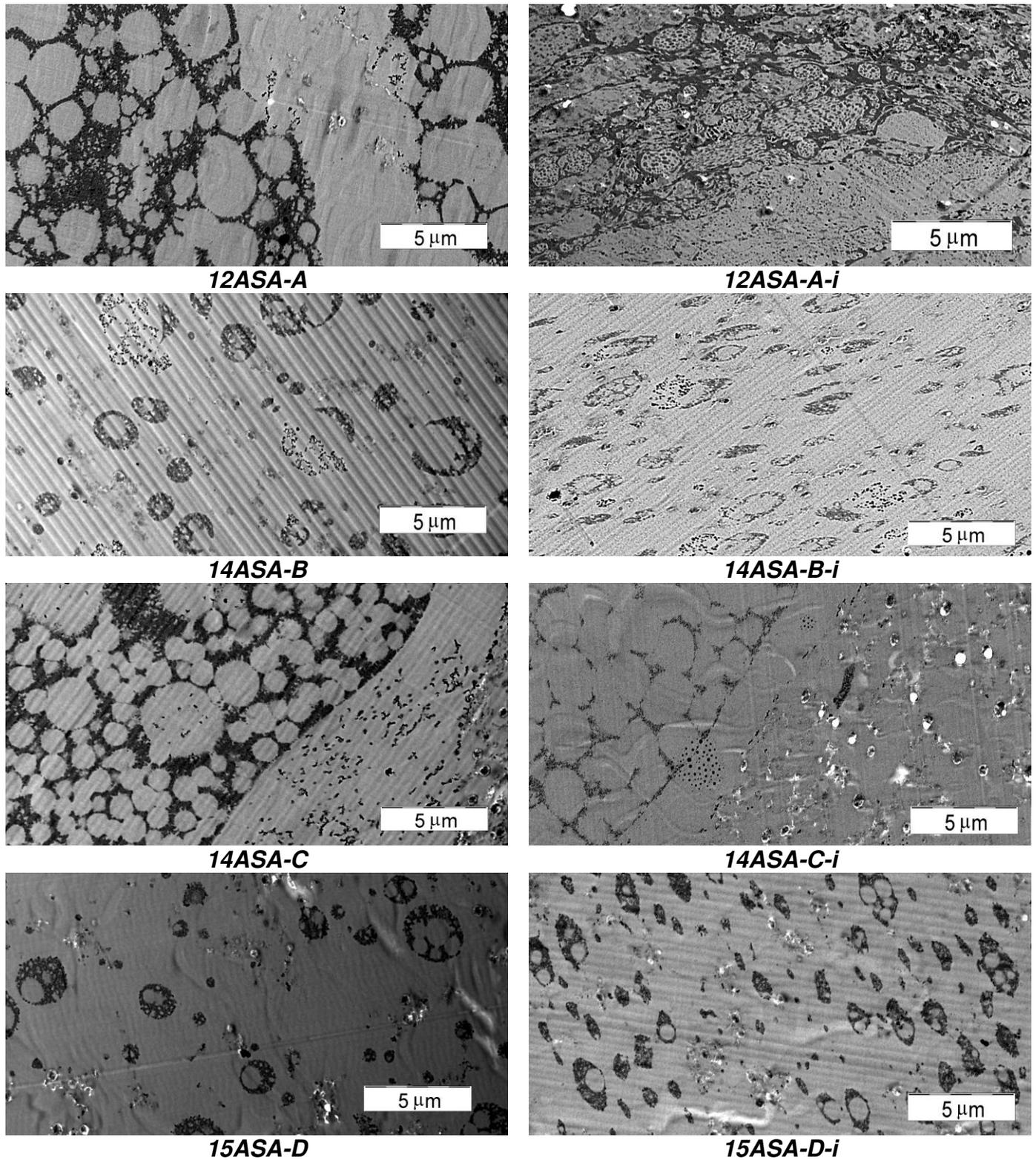


Figura 34 - Micrografias de TEM para as blendas.

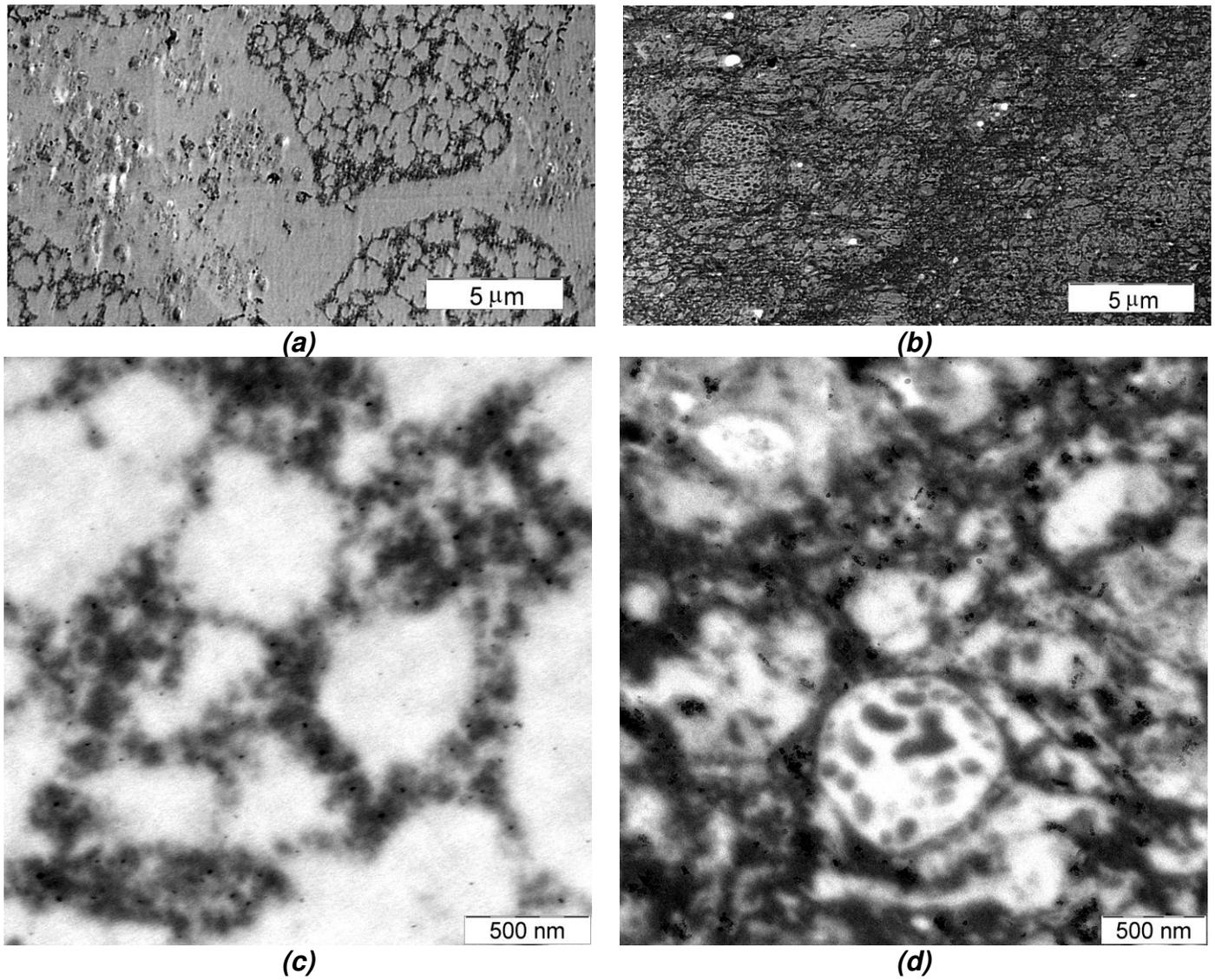


Figura 35 - Micrografias de TEM para as blendas: (a) e (c) 38ASA-D; (b) e (d) 38ASA-D-i.

4.6. Ensaio Mecânico de Resistência ao Impacto Izod (ASTM D256) e Tração (ASTM D638)

A Tabela 9 apresenta os valores da resistência ao impacto Izod, Módulo de Young e deformação na ruptura para o PMMA, ASA e para as blendas PMMA-ASA injetadas. O PMMA é um material frágil que apresenta baixa resistência ao impacto ($20 \pm 3 \text{ J.m}^{-1}$). As blendas apresentam uma tendência ao aumento da resistência ao impacto em relação ao PMMA. Observa-se que o maior aumento na resistência ao impacto foi para a blenda 38ASA-D-i contendo 38% de ASA ($36 \pm 4 \text{ J.m}^{-1}$), representando um aumento de 50%. Este aumento é modesto e justificável, uma vez que o teor de borracha no ASA é de 16%, portanto uma blenda com 38% de ASA tem na verdade 6% de borracha.

Tabela 9 - Resistência ao impacto para PMMA, ASA suas blendas.

	Resistência ao Impacto (J.m^{-1})	Módulo de Young (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PMMA-A-i	21 ± 2	637 ± 35	$7,8 \pm 0,7$
10ASA-A-i	20 ± 3	939 ± 34	$12,6 \pm 0,7$
12ASA-A-i	25 ± 1	908 ± 32	$10,7 \pm 0,8$
17ASA-A-i	27 ± 2	903 ± 33	$10,9 \pm 0,7$
PMMA-B-i	22 ± 2	777 ± 26	$9,2 \pm 0,5$
10ASA-B-i	19 ± 2	917 ± 30	$14,7 \pm 3$
14ASA-B-i	27 ± 2	938 ± 13	$10,6 \pm 0,6$
18ASA-B-i	26 ± 2	930 ± 29	$11,2 \pm 0,6$
PMMA-C-i	22 ± 2	720 ± 45	$8,8 \pm 0,6$
9ASA-C-i	25 ± 2	982 ± 49	$7,6 \pm 0,6$
10ASA-C-i	27 ± 2	947 ± 55	$7,4 \pm 0,5$
14ASA-C-i	24 ± 2	924 ± 30	$9,0 \pm 0,7$
PMMA-D-i	24 ± 2	766 ± 37	$8,4 \pm 0,8$
13ASA-D-i	28 ± 2	679 ± 26	$10,1 \pm 1$
15ASA-D-i	32 ± 2	545 ± 34	$7,9 \pm 0,7$
38ASA-D-i	36 ± 4	552 ± 42	$12,7 \pm 0,6$
ASA-i	147 ± 3	763 ± 23	$12,9 \pm 2$

Para que um material tenacificado apresente boas propriedades mecânicas, o elastômero deve estar distribuído uniformemente pela matriz, ter uma boa adesão a ela e um tamanho de partícula adequado para a máxima cavitação do elastômero e, conseqüentemente, maior absorção da energia de impacto. Geralmente, quando uma tensão é aplicada a um polímero tenacificado por borracha, essas partículas podem atuar como concentrador de tensão, que pode ser iniciado pelo mecanismo de microfibrilação (“*crazing*”) ou escoamento por cisalhamento (“*shear yielding*”) para absorver essa energia externa. No PMMA puro a fratura se inicia principalmente pelo mecanismo de microfibrilação ^[17]. No entanto, em blendas poliméricas, as partículas dispersas de borracha promovem e/ou alteram o mecanismo de fratura da matriz, dependendo das propriedades intrínsecas da matriz ^[17]. De acordo com Wu ^[71], as partículas dispersas de borracha tenacificam a matriz de PMMA principalmente pela mudança no mecanismo de fratura de microfibrilação para escoamento no cisalhamento.

O Módulo de Young é a inclinação da curva de tensão em função da deformação na região de resposta elástica e está relacionado com a rigidez do material. Os valores da Tabela 9 mostram um aumento no valor de Módulo de Young para as blendas, com exceção das blendas obtidas pelo método D. Esse aumento no valor é atribuído a um aumento na rigidez da matriz, relacionado a inclusão da fase rígida do ASA, a fase SAN. Uma explicação para o comportamento diferenciado das blendas obtidas pelo método D seria a morfologia, além do elevado grau de enxertia e da maior concentração de elastômero.

A deformação na ruptura é a deformação máxima que o material sofre antes de romper. Observa-se um aumento na deformação na ruptura para praticamente todas as blendas. Este aumento reflete uma melhor distribuição da tensão aplicada à amostra. Uma boa adesão interfacial entre a matriz e a fase dispersa impede a formação de “vazios” entre a fase dispersa e a matriz, permitindo uma melhor distribuição da tensão.

5. CONCLUSÃO.

A polimerização *in situ* de MMA em presença de ASA resulta em uma mistura complexa, cujas características estruturais e morfológicas são influenciadas pelas condições de preparo. Assim, a escolha das condições de preparação, tais como o agente de transferência de cadeia, a agitação, porcentagem de elastômero, atmosfera é determinante para as propriedades das blendas.

A presença do agente de transferência de cadeia atua principalmente na massa molar do polímero obtido. Porém, assim como um elemento de terminação de cadeias, o agente de transferência de cadeia pode atuar como um iniciador de novas cadeias, colaborando para o aumento do grau de polimerização. A atmosfera inerte tem reflexos sobre a cinética de polimerização, uma vez que a presença de oxigênio compete com o monômero na abstração dos radicais do iniciador, diminuindo acentuadamente a taxa de polimerização e o rendimento da reação. A agitação talvez seja o fator que mais influencia na morfologia e, conseqüentemente, as propriedades finais das blendas. A morfologia das blendas PMMA-ASA é do tipo matriz-fase dispersa, possivelmente com inclusões da matriz nesta última, e, para alguns casos, o processo de injeção causa mudanças.

As blendas PMMA/ASA obtidas por polimerização *in situ* apresentam estabilidade térmica intermediárias às dos componentes puros. O aumento do teor de ASA na solução reacional de MMA influencia a taticidade do PMMA na blenda, sugerindo uma interação entre o ASA e o metacrilato de metila. Os resultados da análise dinâmico-mecânica, sugerem a miscibilidade parcial entre a fase SAN do ASA e o PMMA resultando em uma boa adesão interfacial da fase elastomérica numa matriz de PMMA/SAN. As micrografias de SEM das fraturas criogênicas do PMMA e das blendas sugerem um sistema tenacificado, o que é verificado nos ensaios de resistência ao impacto, chegando a ser observado um aumento de até 50% na resistência ao impacto. A dispersão da fase elastomérica na matriz PMMA/SAN, resultante da agitação durante a polimerização, assim como a maior massa molar do PMMA alcançada na ausência de agente de transferência de cadeia, levam a blendas com melhores propriedades mecânicas.

6. REFERÊNCIAS.

- [1] Paul DR, Newman S; *Polymer Blends*; Academic Press, New York, 1978
- [2] Utracki LA; *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*; Hanser Publishers, New York, 1989
- [3] Buschow KHJ; *Polymer Blends: Overview of Industrially Significant Blends in Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow KHJ; Elsevier, 2001, Volume 8, pg 7197
- [4] Walsh DJ.; *Polymer Properties in Encyclopedia of comprehensive polymer science*; Allen G, Bevington, JC, Booth C, Price C; (eds); Pergamon Press; Oxford; Volume 2
- [5] Cassu S N, Felisberti M I; *Quím. Nova*, 28, 255, 2005.
- [6] Olabisi O, Robeson LM, Shaw MT; *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, New York, 1979
- [7] Cowie JMG, *Miscibility em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark HF; John Willey & Sons; New York; Volume Suplemento; pg 455.
- [8] Paul DR, Barlow JW; *J. Macromol. Sci.*; C18, 109, 1980.
- [9] Fox DW, Allen RB; *Compatibility em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark HF; John Willey & Sons; New York; Volume 3; pg 758.
- [10] Klempner D, Sperling LH, Utracki LA, *Interpenetrating Polymer Networks*, ASC, Washington, 1994.
- [11] Carvalho FP; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2010.
- [12] Lee SJ, Jeoung HG, Ahn KH, *J. Appl. Polym. Sci*, 89, 3672, 2003.
- [13] Elias HG, *An Introduction to Polymer Science*, VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997.
- [14] Nunes SP, Inoue T, *J. of Membrane Sci.*, 111, 93, 1996.
- [15] Paul DR, Bucknall CB. *Polymer Blends*; John Willey & Sons, New York, 2000
- [16] Bucknall CB. *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers LTD, Londres, 1977.
- [17] Lourenço E. *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2007
- [18] Platt AE. *Rubber Modification of Plastics em Comprehensive Polymer Science*. Allen G, Bevington JC, Eastmond GC, Ledwith A, Russo S, Sigwalt P. Pergamon Press, Oxford, Volume 6, pg 437.
- [19] Wu S; *Polym.*; 26, 1855, 1985.
- [20] Muratoglu OK, Argon AS, Cohen RE, Weinberg M; *Polym.*, 36, 921, 1995
- [21] Turchette, R.; *Dissertação de Mestrado*; Instituto de Química, UNICAMP, Campinas-SP, 2002.
- [22] Poomalai P, Ramaraj B, Siddaramaiah, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 104, 3145, 2007.
- [23] Cheng S-K, Chen C-Y, *Euro. Polym. J.*, 40, 1239, 2004.
- [24] Penzel E, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elvers B, Hawkins S, Schulz G, (eds); VCH Publishers: Weinheim, vol A21, 473, 1992.
- [25] <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PMMA.html> acessado em 14/05/09.

- [26] Wurderlich, W.; Physical Constants of PMMA in Polymer Handbook; Branrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E. A.; volume 1; 4ª edição; Jhon Wiley & Sons; 1999
- [27] Moraes R, *Plástico Moderno*, 389, 8, 2007.
- [28] Mc Clelland M, Egbert B, Hanko V, Berg R, DeLustro F; *Past. Reconstr. Surg.* 100, 1466, 1997.
- [29] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; volume A21, página 615; 5ª edição; VCH Publishers; Alemanha; 1992
- [30] Sanchez, E. M. S., Felisberti, M. I.; *Degradação Fotooxidativa do ASA: Influência do Negro de Fumo nas Propriedades Mecânicas e Dinâmico-Mecânicas*; CBECIMAT 2000, São Pedro
- [31] Fowler ME, Paul DR, Barlow JW, *Polymer*, 28, 1177-1183, 1987.
- [32] Feng H, Feng Z, Ye C, *Polymer Journal*, 28, 661-735, 1996 apud Kumaraswamy GN, Ranganathaiah C, Urs MVD, Ravikumar HB, *European Polymer Journal*, 42, 2655-2666, 2006.
- [33] Kwei TK, Naito K, Johnson GE, Allara DL, *Macromolecules*, 11, 1260-1265, 1979 apud Kumaraswamy, GN, Ranganathaish C, Urs MVD, Ravikumar HB, *European Polymer Journal*, 42, 2655-2666, 2006.
- [34] Samy AM, Toshiaki O, Takashi I, *Macromolecules*, 32, 5631-5636, 1999.
- [35] Li J, Zheng S, Guo Q, Mi Y, *Journal of Material Science*, 32, 3463-3468, 1997.
- [36] Suess M, Kressler JK, Kammer HW, *Polymer*, 28, 957-960, 1987.
- [37] Jo WH, Kim HC, Baik DH, *Macromolecules*, 24, 2231-2235, 1991.
- [38] Hiroshi H, Shigeki T, Kunihiko T, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 2515-2520, 1998.
- [39] Kashiwagi T, Inaba A, Brown JE, Hatada K, Kitayama T, Masuda E. *Macromolecules*, 19, 2160, 1986.
- [40] Manring LE, Sogah DY, Cohen GM. *Macromolecules*, 22, 4652, 1989.
- [41] Peterson JD, Vyazovkin S, Wight A, *J. Phys. Chem.*, 103, 8087, 1999.
- [42] McCaffrey VP, Harbron EJ, Forbes MDE, *J. Phys. Chem. B*, 109, 10686, 2005.
- [43] Chang TC, Liao CL, Wu KH, Chiu YS, *Polym. Degrad. And Stab.*, 64, 127, 1999.
- [44] Lourenço E, Felisberti MI, *Euro. Polym. J.*, 42, 2632, 2006.
- [45] Lourenço E, Felisberti MI, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 1804, 2008.
- [46] Lourenço E, Felisberti MI, *J. Appl. Polym. Sci.*, 112, 2280, 2009.
- [47] Lourenço E, Felisberti MI, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 2638, 2009.
- [48] Chiantore O, Trossarelli L, Lazzari M, *Polymer*, 39, 2777, 1998.
- [49] Konaganti VK, Madras G; *Polym. Deg. Stab.*, 94, 1325, 2009.
- [50] Ferguson RC, Ovenall DW, *Macromolecules*, 20, 1245, 1987.
- [51] Delgado AR, Mariott WR, Chen EYX, *Macromolecules*, 37, 3092, 2004.
- [52] Hirano T, Miki H, Seno M, Sato T, *J. of Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, 42, 4404, 2004.
- [53] Li D, Brisson J, *Macromolecules*, 30, 8425, 1997.

- [54] Hirano T, Masuda S, Nassu S, Ute K, Sato T, *J. of Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, 47, 1592, 2009.
- [55] Hirano T, Ishii S, Kitajima H, Seno M, Sato T, *J. of Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, 43, 50, 2005.
- [56] Hirano T, Miki H, Seno M, Sato T, *Polymer*, 46, 3693, 2009.
- [57] Xu FY, Chien JCW, *Macromolecules*, 27, 6589, 1994.
- [58] Larocca NM, Hage Jr E, Pessan LA, *Polymer*, 45, 5265, 2004.
- [59] Teng H, Koike K, Zhou D, Satoh Z, Koike Y, Okamoto Y, *J. of Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, 47, 315, 2009.
- [60] Hanafy GM, Madbouly SA, Ougizawa T, Inoue T, *Polymer*, 45, 6879, 2004.
- [61] Fowler ME, Paul DR, Barlow JW, *Polymer*, 28, 1177, 1987.
- [62] Carvalho FP, Gonçalves MC, Felisberti MI, *Macro. Symp.*, 296, 596, 2010.
- [63] Carvalho FP, Quental AC, Felisberti MI, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 110, 880, 2008.
- [64] Faria EC, Dissertação de mestrado, Orientadora: Felisberti MI, UNICAMP, 2008.
- [65] Mäder D, Bruch M, Maier RD, Stricker F, Mülhaupt R, *Macromolecules*, 23, 1252, 1999.
- [66] Feng H, Feng Z, Ye C, *Polym. J.*, 28, 661, 1996.
- [67] Ravi-Chandar K, Yang B, *J. Mech. Phys. Solids*, 45, 535, 1997.
- [68] Du P, Xue B, Song Y, Zuo M, Lu S, Zheng Q, Yu J, *J. Mater. Sci.*, 45, 3088, 2010.
- [69] Grassi VG, Forte MMC, Dal Pizzol MF, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 11, 158, 2001.
- [70] Leal GP, Asua JM, *Polymer*, 50, 68, 2009.
- [71] Wu S, *Polymer*, 26, 1855, 1985.