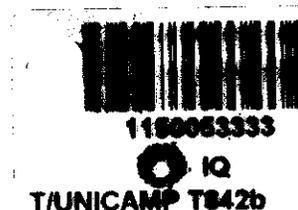


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA



Dissertação de Mestrado

***BLENDAS DE PMMA E AES: MORFOLOGIA E
PROPRIEDADES MECÂNICAS***

Renato Turchette

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Maria Isabel Felisberti

Campinas - SP

Dezembro de 2002

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	7/UNICAMP 78426
V	EX
TOMBO BC/	53333
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	23/04/03
Nº CPD	

CM00182264-9

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

BIB 10 239751

T842b

Turchette, Renato
Blendas de PMMA e AES: morfologia e
propriedades mecânicas / Renato Turchette. --
Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Dissertação (mestrado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. *Blendas PMMA/AES. 2. *Miscibilidade.
3. Propriedades mecânicas. 4. Morfologia.
I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade
Estadual de Campinas. III. Título.

***“O SENHOR é o meu pastor, nada me faltará.
Em verdes pastagens me faz repousar, para
fontes tranqüilas me conduz, e restaura minhas
forças.
Guia-me pelas veredas da justiça, por amor do
seu nome.
Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da
morte, não temeria mal algum, porque tu estás
comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.
Preparas uma mesa perante mim na presença
dos meus opressores, unges a minha cabeça com
óleo, o meu cálice transborda.
Sim, felicidade e amor me acompanharão todos
os dias da minha vida; e habitarei na casa do
SENHOR por dias sem fim.”***

(Salmo 23)

Dedico essa Dissertação a toda minha família e especialmente à meus pais Sigismundo e Maria Teresinha, pois se cheguei até aqui, é a eles que devo a oportunidade de poder estudar, de investir no meu futuro.

Dedico também à Selma, por sempre me apoiar e por ter muita paciência, principalmente na etapa final da dissertação.

AGRADECIMENTOS

- À Bel, por todas as conversas, que não foram poucas, por sempre confiar em mim, pela orientação sempre segura e confiante, por me animar em muitos momentos difíceis, enfim por ser muito mais que uma orientadora, ser uma verdadeira mãe, que sabe o que exigir e quando exigir e como exigir.
- À Carminha por todo o tempo dedicado ao meu trabalho com as microscopias.
- À Valeria pelo ótimo convívio
- Ao Marco-Aurelio e seus alunos pelas sugestões dadas que me foram muito úteis.
- Aos técnicos: Cássia, Renata, Gustavo, Sônia, Márcia, Daniel, pela ajuda na análises e pela amizade
- Aos amigos de laboratório Antonio, Clodoaldo, Liliam, Cristiana, Ciça, Vanessa, Rose, Fabiana, Adair, Ricardo, Humberto, Diva, Sérgio, Rui, Samanta, Simone, Marco, Nádia, Ana Lúcia, Luís, Nádia (baiana), Silvana, Sandra, Macê, Luís Eduardo, Silvia, Bete, Gabriela, Daniel, Rose, Lucila e André.
- À Aline e à Vanessa por toda ajuda no processamento das blendas.
- À Joce, ao Toninho, Rodrigo, Camila e Rodolfo por sempre terem me amparado nos momentos mais difíceis, por todos os momentos juntos, por serem minha segunda família.
- Aos amigos Ricardo, Kléber, Chico, Evandro, Eduardo, Gaúcho, Alexandre, Valdir, Sérgio, Gustavo e Wilson por todos os bons momentos compartilhados.
- À FAPESP pelo suporte financeiro.
- À todos que, de uma maneira ou de outra, colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram preparadas blendas de poli(metacrilato de metila), PMMA, com o elastômero modificado AES, o qual é obtido pela enxertia do poli(acrilonitrila-co-estireno), SAN, no poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno), EPDM. Nestas blendas, a fase EPDM do SAN é imiscível e incompatível com o PMMA, enquanto o PMMA é miscível com a fase SAN. As blendas contendo 5, 10, 20 e 30 % em massa de AES foram obtidas em um misturador interno e em uma extrusora monorosca. Também foi preparada uma blenda contendo 20 % em massa de EPDM para comparação. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura; as propriedades mecânicas foram determinadas por ensaios de tração, de flexão e de resistência ao impacto e o comportamento de fases foi avaliado por análise dinâmico-mecânica e calorimetria diferencial de varredura. Os resultados mostraram a miscibilidade do SAN com o PMMA, a qual é responsável pela boa adesão do EPDM na matriz de PMMA/SAN, levando a uma excelente melhora nas propriedades mecânicas do PMMA. O alongamento na ruptura e a resistência ao impacto tiveram um aumento de mais de 300 % e de 800 %, respectivamente, para a blenda com 30 % de AES, com perda no módulo de elasticidade e na tensão máxima em torno de 30 %. A blenda com EPDM apresentou piores propriedades mecânicas que o PMMA, e isso foi atribuídas entre outros motivos à baixa adesão do EPDM à matriz de PMMA, evidenciando o importante papel do SAN enxertado no EPDM na melhora das propriedades mecânicas do PMMA. Notou-se também que o tipo de processamento altera a morfologia, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas das blendas.

ABSTRACT

In this work blends of the poly(methyl methacrylate), PMMA, and of the AES elastomer were prepared. AES is a elastomer obtained from grafting of the poly(styrene-co-acrylonitrile), SAN, on the poly(ethylene-co-propilene-2-etiliden-5-norbonene), EPDM. The EPDM phase of the AES is immiscible and incompatible with PMMA, while the phase SAN is miscible one. The blends were prepared in a single screw extruder and in an internal mixer in compositions containing 5 wt %, 10 wt %, 20 wt % and 30 % of AES. It was also prepared a blend containing 20 wt% of EPDM. The morphology was investigated by scanning electron microscopy; the mechanical properties by tensile, flexure and impact resistance tests and the miscibility between SAN and PMMA by differential scanning calorimetry and dynamic mechanical analysis. The results showed the miscibility between PMMA and SAN, which is responsible for the good interfacial adhesion in the blends and the good mechanical properties of the blends. The elongation at break and the impact resistance increased more than 300% and 800%, respectively, for the blends containing 30 wt% of AES in comparison to PMMA, with a lost of 30% of the modulus and maximum tension values. The EPDM blend presented the worse mechanical properties, due to the low interfacial adhesion. This result demonstrated the role of the SAN phase of the AES to improve the interfacial adhesion and mechanical properties. The processing conditions also influenced the morphology and consequently the mechanical properties of the blends.

Curriculum Vitae

Rua Joaquim Marques Lisboa, nº 309
Vila Progresso
Jundiaí - SP
turchete@iqm.unicamp.br

Brasileira
Solteiro
Data Nasc. 03/02/1976
Telefone: (11) 4607-7466

ESCOLARIDADE

Mestre em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2002

Licenciado em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 2001

Bacharel em Química Tecnológica

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - SP em 1999

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- XV Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais – 9 a 13/11/2002 - Natal – RN.
Título do trabalho – “*Blendas de PMMA com o elastômero AES*”
- 6º Congresso Brasileiro de Polímeros – 11 a 15/11/2001- Gramado - RS.
Título do trabalho – “*Caracterização do copolímero de enxertia EPDM-SAN*”
- XIV Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia dos Materiais – 3 a 6/12/2000 - São Pedro – SP.
Título do trabalho – “*Avaliação da influência da massa molar e da composição de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) sobre a miscibilidade de suas blendas com o poli(metacrilato de metila)*”
- 5º Congresso Brasileiro de Polímeros – 7 a 10/11/1999 - Águas de Lindóia – SP.
- *Menção Honrosa* pela apresentação do trabalho “*Avaliação da miscibilidade de Blendas de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e poli(metacrilato de metila)*”
- VIII Congresso Brasileiro de Iniciação Científica – 2000 - Campinas – SP.
Título do trabalho – “*Influência da massa molar e da composição de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) sobre a miscibilidade de suas blendas com o poli(metacrilato de metila)*”
- VII Congresso Interno de Iniciação Científica – 1999 – Campinas – SP.
Título do trabalho – “*Avaliação da Miscibilidade de Blendas de Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) e Poli(metacrilato de metila)*”

ÍNDICE

	página
I. INTRODUÇÃO	1
I.1 BLENDS POLIMÉRICAS	1
I.2 MÉTODOS DE COMPATIBILIZAÇÃO	3
I.2.1 ADIÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO OU DE ENXERTIA ...	4
I.2.2 ADIÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS REATIVOS	7
I.2.3 TRANSREACÇÕES ENTRE OS HOMOPOLÍMEROS	10
I.2.4 ADIÇÃO DE UM TERCEIRO COMPONENTE PARCIALMENTE MISCÍVEL	12
I.3. DESENVOLVIMENTO DA MORFOLOGIA DURANTE A MISTURA MECÂNICA	14
I.3.1. FATORES QUE AFETAM A MORFOLOGIA	16
I.3.2. INVERSÃO DE FASES EM BLENDS POLIMÉRICAS	18
I.4. TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS: MECANISMOS E EXEMPLOS	21
I.5. SISTEMA EM ESTUDO – AES	24
I.5.1. PMMA – JANELA DE MISCIBILIDADE PMMA/SAN	26
II. OBJETIVOS	29
III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
III. 1 MATERIAIS	30
III.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	30
III.2.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SAN LIVRE	30
III.2.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EPDM LIVRE (MÉTODO III).....	31
III.2.3 ANÁLISE ELEMENTAR	31
III.2.4 ANÁLISE TÉRMICA	32
III.2.4.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	32
III.2.4.2 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	32

III.2.4.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	32
III.2.5	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	33
III.2.5.1	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	33
III.2.5.2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN ¹ H) E CARBONO 13 (RMN ¹³ C)	33
III.2.6	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	33
III.2.6.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	33
III.3	PREPARO DAS BLENDS DE PMMA/AES E PMMA/EPDM	33
III.3.1	BLENDS OBTIDAS NO MISTURADOR INTERNO	33
III.3.2	BLENDS OBTIDAS NA EXTRUSORA MONOROSCA	34
III.4	PREPARO DOS CORPOS DE PROVA	35
III.5	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS DE PMMA/AES E PMMA/EPDM	35
III.5.1	ENSAIOS MECÂNICOS	35
III.5.1.1	ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO	35
III.5.1.2	ENSAIO DE TRAÇÃO	35
III.5.1.3	ENSAIO DE FLEXÃO DE 3 PONTOS	36
III.5.2	ANÁLISE TÉRMICA	36
III.5.2.1	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	36
III.5.2.2	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	36
III.5.2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	36
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
IV.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA	37
IV.2	CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS	52
V.	CONCLUSÃO	102
VI.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	103

I. INTRODUÇÃO

I.1. BLENDA POLIMÉRICAS

Novos materiais poliméricos podem ser obtidos através da síntese de novos polímeros ou através da modificação de polímeros existentes no mercado. O alto custo envolvido na síntese e a ampla variedade de materiais com diferentes propriedades que podem ser obtidos pela combinação de polímeros existentes, tem estimulado as pesquisas nesta área [1,2].

A combinação de polímeros já existentes no mercado pode ser feita através da copolimerização, da modificação química e da mistura física na forma de blendas ou de redes interpenetrantes poliméricas, IPN'S.

Blendas poliméricas são materiais formados pela mistura física de pelo menos dois polímeros ou copolímeros [1]. Este método tem a vantagem de ser mais rápido e econômico do que a síntese de novos tipos de polímeros, além de ser versátil, pois características diferentes podem ser obtidas apenas com a mudança da composição da mistura [3]. Contudo, uma desvantagem na obtenção de blendas é a dificuldade de reciclagem, já que ela é formada por uma mistura de diferentes polímeros [1].

As blendas são principalmente utilizadas na indústria automotiva, em materiais eletro-eletrônicos, em embalagens e em construção civil [1].

Experimentalmente elas podem ser preparadas por mistura mecânica, sendo o método mais utilizado industrialmente a extrusão, ou pela dissolução dos polímeros em um solvente comum, seguida da evaporação do solvente, liofilização ou precipitação em um não-solvente [4].

Versões mais recentes definem uma blenda polimérica como uma mistura física de pelo menos dois polímeros ou copolímeros, para as quais as reações químicas estejam restritas à interface dos dois sistemas. Um aspecto determinante das propriedades das blendas é a miscibilidade. Segundo Ultracki [4], as blendas são definidas em duas classes distintas: *blendas miscíveis*, quando apresentam homogeneidade em escala molecular, associada a valores negativos de energia livre de mistura, ΔG_m , e *blendas imiscíveis*, quando o

material apresenta duas ou mais fases apresentando valores positivos de ΔG_m . Já Olabisi [5] classifica as blendas com base na transição vítrea e tempos de relaxações. Ele considera além dos casos descritos anteriormente, a situação onde existem estruturas com duas ou mais fases, sendo cada uma delas constituída de uma mistura miscível com concentração distinta e finita de cada componente. Este tipo de mistura é classificada como parcialmente miscível. E um quarto tipo de estrutura multifásica, em que se observa somente uma transição vítrea, porém, ocorrendo em uma faixa de temperatura mais ampla que aquelas observadas em sistemas de uma única fase. Este comportamento é atribuído à presença de microheterogeneidades, ou seja, à presença de diferentes microambientes com dimensões da ordem de poucos segmentos de cadeia.

As propriedades das blendas são diretamente afetadas pela miscibilidade. A mistura entre macromoléculas resulta em baixa variação de entropia, por isso, para que haja miscibilidade, o fator entálpico deve ser favorecido, ou seja, é necessário a existência de interações específicas tais como: ligações de hidrogênio, interações entre íon-dipolo, dipolo-dipolo ou elétrons π . Entretanto, estas interações ocorrem em apenas alguns sistemas, de maneira que a maior parte das blendas é imiscível [1-4].

Os tipos de morfologias que geralmente são encontradas em blendas imiscíveis são: (a) dispersão de um polímero em uma matriz polimérica e (b) morfologia de duas fases co-contínuas. O tipo de morfologia que será favorecido depende da natureza dos componentes da blenda, e muitas vezes da forma de obtenção. Em misturas mecânicas, a razão de viscosidade dos polímeros na temperatura de processamento e da composição da blenda, assim como cisalhamento e fluxo determinam a morfologia da mistura [1].

As blendas imiscíveis apresentam uma alta tensão interfacial que, juntamente com a alta viscosidade dos polímeros, dificulta a dispersão de uma fase na outra durante o processo da mistura, favorecendo a coalescência. A baixa estabilidade deste sistema também permite que a coalescência se acentue ao submeter o material a algum processo posterior, como a moldagem, ou

mesmo com o tempo de uso. Outra característica de blendas imiscíveis é a baixa adesão entre as fases. Quando um material é submetido a um esforço mecânico, a transferência de tensão de uma fase para outra ocorre na interface. Se a interação entre as fases for baixa, nesta região ocorrerá um acúmulo de tensões quando o material for solicitado mecanicamente, que acabará originando uma fratura [4,5]. Entretanto, as blendas imiscíveis podem adquirir boas propriedades mecânicas se a interface for modificada pela ação de agentes que sejam capazes de reduzir a tensão interfacial, promover a dispersão, aumentar a adesão interfacial e estabilizar a fase dispersa contra a coalescência. Estes agentes, chamados de compatibilizantes, podem ser adicionados como um terceiro componente ou gerados *in situ*. As blendas que adquirem as propriedades desejadas e resistem à coalescência após a mistura são chamadas de compatíveis, o que não significa que sejam miscíveis do ponto de vista termodinâmico [6,7].

I. 2 - MÉTODOS DE COMPATIBILIZAÇÃO

Os métodos de compatibilização de blendas imiscíveis mais comuns são [1]:

- Adição de copolímeros em bloco ou de enxertia
- Adição de polímeros contendo grupos reativos
- Adição de um terceiro componente parcialmente miscível

Outros possíveis métodos de compatibilização incluem as transreações [1]; a reticulação dos componentes das blendas [1,4,8]; a introdução de interações específicas (ligações de hidrogênio, íon-dipolo,...), [1,4 e 9] e adição de ionômeros [1,10].

Um compatibilizante em blendas poliméricas apresenta similaridades com um surfactante de baixa massa molar. A quantidade de surfactante para emulsificar uma mistura depende de algumas variáveis como [9]:

- A afinidade com as duas fases
- A forma de mistura

- O tamanho da fase dispersa
- O grau de orientação do surfactante na interface
- A estabilidade da interface contra coalescência

Para sistemas de baixa massa molar, a eficiência de um surfactante pode ser representada por uma curva de emulsificação, (tamanho de partículas x concentração de surfactante) [11]. Para baixos teores de surfactante, ocorre uma rápida diminuição de tamanho de partículas seguida de um patamar, que representa o diâmetro de equilíbrio em altas concentrações de modificador.

Para blendas poliméricas, Favis [12,13] verificou que no início da emulsificação, o tamanho da fase dispersa sofre uma acentuada diminuição com a adição de compatibilizante, como consequência da redução da tensão interfacial. Quando a concentração crítica foi atingida ocorreu a estabilização do tamanho da fase dispersa. Favis explicou a relação entre quantidade de compatibilizante e o tamanho da fase dispersa com base na teoria de Taylor [14,15]. Segundo essa teoria, a morfologia permanece estável quando ocorre o equilíbrio entre a força viscosa, que provoca quebra das gotas e a tensão interfacial, que tende a resistir ao aumento da área interfacial e provocar coalescência delas.

I.2.1. - ADIÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO OU DE ENXERTIA

Os primeiros estudos sobre compatibilização, tratam da adição de copolímeros em bloco ou de enxertia contendo segmentos idênticos ou miscíveis aos homopolímeros da blenda.

A atuação destes compatibilizantes na interface de sistemas imiscíveis pode ser vista na Figura 1.

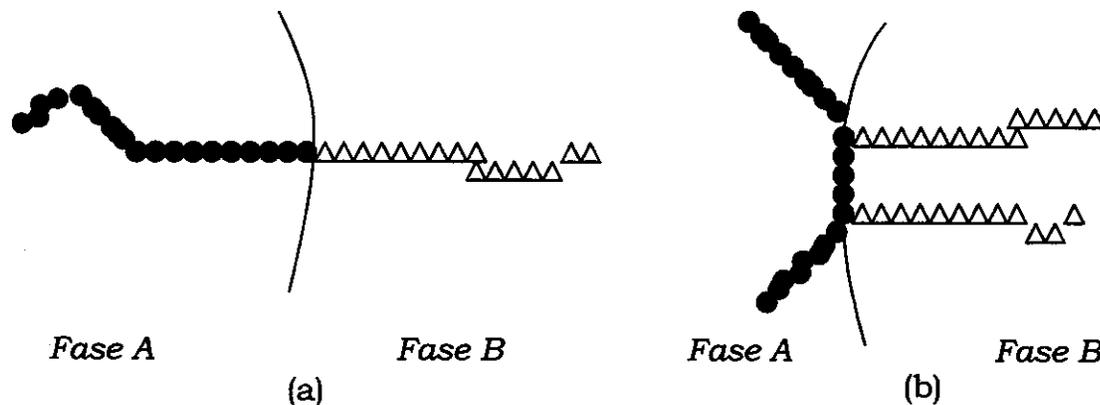


Figura 1: Esquema de atuação dos copolímeros: a) em bloco e b) de enxertia na interface de uma blenda imiscível. (●) A ou miscível com a fase A; (△) B ou miscível com a fase B.

Os segmentos A e B dos copolímeros se solubilizam nos respectivos polímeros A e B, promovendo a diminuição da tensão interfacial e o aumento da adesão entre as fases, já que os segmentos dos copolímeros fazem ligações covalentes entre si.

Quando um copolímero em bloco ou por enxertia A-B é adicionado a uma blenda A/B (onde A e B são polímeros imiscíveis), em geral, ocorre a formação de uma blenda ternária A/B/A-B, uma mistura atérmica, que apresenta uma melhor dispersão e adesão entre as fases, além de apresentar morfologia estável frente à coalescência [16]. De acordo com Paul e cols. [17], a arquitetura molecular do copolímero A-B é muito importante na eficiência da emulsificação. Uma arquitetura simples leva a uma fácil penetração de segmentos de cadeia na respectiva fase de homopolímero. Consequentemente, um copolímero em bloco é muito mais eficiente que um copolímero por enxertia e um dibloco é mais eficiente que um tribloco [9,16].

Algumas investigações experimentais mostraram que a massa molar dos segmentos individuais de um copolímero deve ser igual ou maior que a dos correspondentes homopolímeros, para que haja boa adesão entre as fases [18-20]. Se a massa molar do compatibilizante for muito menor, ele atuará como um surfactante na interface, diminuindo a tensão interfacial e modificando a microestrutura, contudo, a blenda não apresentará boas propriedades

mecânicas [21]. Segundo Leibler [22] uma melhor compatibilização é atingida quando o tamanho dos blocos são iguais, pois a tendência a formar micelas é menor que em um compatibilizante assimétrico

Quando um bloco do copolímero é quimicamente diferente, mas miscível com o homopolímero, a interação exotérmica entre eles torna a compatibilização mais eficiente [16].

Este conceito foi aplicado em blendas de poli(1,4-dimetil-2,6-óxido de fenileno)/poli(acrilonitrila-co-estireno), PPO/SAN, para as quais foi utilizado o copolímero em bloco de poliestireno e poli(metacrilato de metila), PS-*b*-PMMA, como compatibilizante. O PPO e o PS formam uma blenda miscível, que é produzida comercialmente com o nome de Noryl®. Além disso, sabe-se que o PMMA e o SAN tem uma janela de miscibilidade que varia em função da massa molar de SAN, da massa molar de PMMA e principalmente do teor de acrilonitrila no SAN [23]. Para esse sistema, a adição de cerca de 1 % de compatibilizante levou a uma fina dispersão da fase dispersa na matriz [16].

Fayt e cols [24] estudaram a emulsificação da blenda de polietileno de baixa densidade, LDPE e poliestireno de alto impacto, HIPS comercial, com o copolímero hidrogenado em bloco de butadieno e estireno, tendo o bloco de PB com massa molar média ponderada, M_w , igual a 32000 g/mol, o bloco de PS com massa molar média ponderada igual a 26000 g/mol e o bloco hidrogenado com massa molar média ponderada de 22000 g/mol [25]. Como esperado, a blenda LDPE/HIPS apresentou-se heterogênea, com pobre adesão interfacial independentemente da composição. A adição de 5 % do copolímero, gerou uma diminuição do tamanho de partículas e um aumento da adesão interfacial. A análise morfológica mostrou que o PS se dispersou pela matriz de LDPE, enquanto que as partículas de PB que estavam recobertas com PS ficaram aderidas à matriz devido à presença do compatibilizante PB-*b*-PS. Esta morfologia mostrou-se estável contra a coalescência da fase elastomérica, PB, que se tornou evidente com a diminuição do teor de PEDB. Essa blenda apresentou melhora nas propriedades mecânicas, o alongamento na ruptura para a blenda LDPE/HIPS 40/60 sofreu um aumento de uma ordem de

grandeza, se tornando maior que o valor do HIPS puro. A resistência ao impacto Charpy do HIPS (10 kJ/m²) diminui rapidamente com a adição de LDPE, contudo, esta propriedade sofreu um grande aumento quando adicionaram-se 5 % do compatibilizante na blenda com 20 % ou menos de LDPE. Para a blenda com 20 % de LDPE ocorreu um aumento na resistência ao impacto Charpy de 5,3 kJ/m² para 16,3 kJ/m². Este sinergismo ocorrido se deve ao aumento da ductibilidade do HIPS pela combinação apropriada de LDPE e compatibilizante.

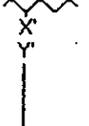
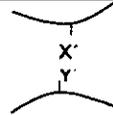
Ahn e cols. [26] constataram que a blenda de poli(tereftalato de butileno)/poliestireno, PBT/PS, com 30 % de PS, apresentou domínios esféricos de 1 a 4 µm de diâmetro, que foram removidos durante a fratura, o que indicou pobre adesão interfacial entre o PBT e o PS. Com a adição de 10 % do copolímero PBT-*g*-PS, verificou-se que a interface tornou-se mais difusa e que houve uma diminuição do tamanho dos domínios. Ocorreu ainda o aumento do valor do módulo, do alongamento na ruptura e da resistência ao impacto devido a essa compatibilização.

1.2.2. ADIÇÃO DE POLÍMEROS CONTENDO GRUPOS REATIVOS

A adição de polímeros reativos resulta na formação *in situ* de copolímeros em bloco ou de enxertia. Esta técnica tem certas vantagens em relação à adição de copolímeros em bloco ou de enxertia previamente preparados. Geralmente, polímeros reativos podem ser facilmente preparados por copolimerização radicalar ou pela incorporação de grupos reativos em cadeias poliméricas quimicamente inertes através de processamento mecânico no estado fundido. Além disso, os polímeros reativos geram copolímeros em bloco ou de enxertia apenas no local em que eles são necessários, ou seja, na interface de uma blenda imiscível. Portanto, há uma diminuição da probabilidade de formação de micelas do compatibilizante [1,16]. Por fim, a massa molar dos polímeros reativos é normalmente menor do que a de polímeros em bloco ou de enxertia, o que significa que eles possuem viscosidade menor quando estão fundidos e podem se difundir mais rapidamente para a interface. Essa característica possibilita que sejam usados tempos de processamento bastante curtos [1].

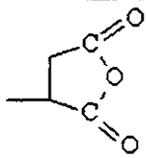
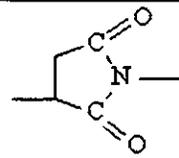
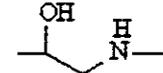
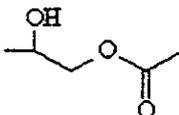
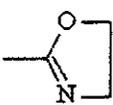
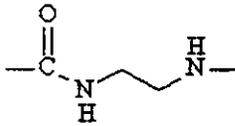
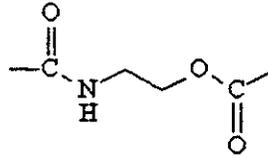
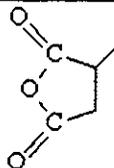
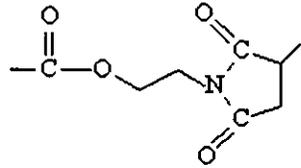
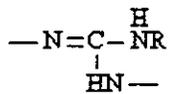
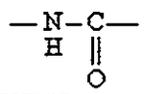
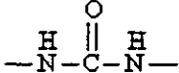
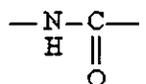
A Tabela 1 apresenta os diferentes polímeros precursores que podem ser adicionados a blendas de polímeros imiscíveis, bem como o tipo de copolímero formado.

Tabela 1: Precursores de copolímeros em bloco ou de enxertia e tipo de copolímero formado durante o processamento reativo [1]

	<i>Polímero reativo para a fase A</i>	<i>Polímero reativo para a fase B</i>	<i>Copolímero gerado in-situ</i>
Alternativa I			 (A)-b-(B)
Alternativa II			 (B)-g-(A)
Alternativa III			 (A)-g-(B)
Alternativa IV			 (A)-g-(B)

Na Tabela 2 estão mostrados alguns grupos reativos que podem ser usados para gerar o compatibilizante [1].

Tabela 2: Grupos reativos que podem ser usados na compatibilização reativa [1]

X	Y	X'-Y'
 anidrido	H ₂ N—	
	O=C=N—	
 epóxido	H ₂ N—	 
	HOOC—	
 oxazolina	H ₂ N—	
	HOOC—	
		
—N=C=N—R carbodimida	H ₂ N—	
	HOOC—	
—N=C=O isocianato	H ₂ N—	
	HOOC—	

O copolímero SAN enxertado com anidrido maleico, SAN-MA, patentado por Lavengood da Monsanto [28] foi utilizado na compatibilização reativa da blenda de poliamida 6, PA 6 e do terpolímero (acrilonitrila-butadieno-estireno),

ABS, que é composto por uma matriz de SAN com fase dispersa de polibutadieno. Durante o processamento, o grupo terminal amina da PA 6 e o grupo anidrido do terpolímero SAN-MA reagem gerando um copolímero de enxertia na interface. As ligações entre as cadeias de SAN e as cadeias de PA 6 são feitas por uma imida estável. O teor de anidrido no SAN tem uma grande influência na resistência ao impacto da blenda ABS/PA 6/SAN-MA com composição 50/44/6. A utilização de 1 mol % de anidrido acarretou um aumento de 600 % na resistência ao impacto da blenda. Para teores menores de anidrido maleico, a quantidade de grupos reativos na mistura é muito baixa para gerar suficiente quantidade de polímero de enxertia. Com teores maiores que 1 mol % de anidrido maleico, o grau de enxertia pode se tornar tão grande que ocorre a formação de micelas na fase de poliamida 6.

Um exemplo de blenda comercial compatibilizada através de processamento reativo é o Triax[®] da Monsanto que é uma blenda de poliamida-6 com ABS, provavelmente compatibilizada com o terpolímero (estireno-acrilonitrila-anidrido maleico), SAN-MA, que é produzido em escala comercial com o nome de Cadon[®]. Na blenda de PP/poliamida da DSM (Akuloy[®]), o PP-*g*-MA é usado como compatibilizante reativo. A poliamida super-rígida da DuPont, Zytel ST[®], tem como modificador de impacto o elastômero etileno-propileno-dieno (EPDM) enxertado com anidrido maleico [1].

1.2.3 TRANSREACÇÕES ENTRE OS HOMOPOLÍMEROS

Quando dois ou mais polímeros obtidos por policondensação são misturados no estado fundido, podem ocorrer muitas reações de troca cujas extensões dependem do tipo de polímero, da natureza e concentração dos grupos reativos (que podem estar distribuídos na cadeia principal ou nas extremidades), da temperatura da mistura, umidade, tempo de residência e presença de um catalisador de reações de troca. A Tabela 3 mostra as reações de troca que podem ocorrer durante a mistura de dois poliésteres, duas

poliamidas e entre um poliéster e uma poliamida. Nesta Tabela, a ligação (-O-CO-) identifica tanto um éster quanto um carbonato (-O-CO-O-) [1].

Tabela 3: Possíveis reações entre polímeros obtidos por condensação [1]

PEs + PEs	
Alcoólise	$P_1-O-CO-P_2 + HO-P_3 \rightleftharpoons P_1-OH + P_3-O-CO-P_2$
Acidólise	$P_1-O-CO-P_2 + HOOC-P_3 \rightleftharpoons P_1-O-CO-P_3 + HOOC-P_2$
Transesterificação	$P_1-O-CO-P_2 + P_3-CO-O-P_4 \rightleftharpoons P_1-O-CO-P_3 + P_2-CO-O-P_4$
PA + PA	
Aminólise	$P_1-NH-CO-P_2 + H_2N-P_3 \rightleftharpoons P_1-NH_2 + P_3-NH-CO-P_2$
Acidólise	$P_1-NH-CO-P_2 + HCOO-P_3 \rightleftharpoons P_1-NH_2-CO-P_3 + HCOO-P_2$
Transamidação	$P_1-NH-CO-P_2 + P_3-CO-NH-P_4 \rightleftharpoons P_1-NH-CO-P_3 + P_2-CO-NH-P_4$
PEs + PA	
Aminólise	$P_1-O-CO-P_2 + H_2N-P_3 \rightleftharpoons P_1-OH + P_3-NH-CO-P_2$
Acidólise	$P_1-O-CO-P_2 + HOOC-P_3 \rightleftharpoons P_1-O-CO-P_3 + HOOC-P_2$
Alcoólise	$P_1-NH-CO-P_2 + HO-P_3 \rightleftharpoons P_1-NH_2 + P_3-O-CO-P_2$
Acidólise	$P_1-NH-CO-P_2 + HOOC-P_3 \rightleftharpoons P_1-NH-CO-P_3 + HOOC-P_2$
Êster-Amida	$P_1-NH-CO-P_2 + P_3-CO-O-P_4 \rightleftharpoons P_1-NH-CO-P_3 + P_2-CO-O-P_4$

Para reações com poliésteres geralmente utiliza-se o tetrabutóxido de titânio como catalisador [29], enquanto que para as transreações com amidas geralmente utiliza-se o fosfito aromático [30].

Normalmente as transreações são interrompidas nos estágios iniciais, já que a formação do copolímero é muito rápida e geralmente o desejado é a presença de um copolímero na mistura e não só a presença do copolímero como ocorre se a transreação não é interrompida.

Em blendas comerciais de policondensados, as transreações são prejudiciais, por isso, são colocados estabilizantes de transreações, como o difenilfosfito [31]. Blendas comerciais de policondensados são: a blenda de policarbonato e poli(tereftalato de etileno), PC/PET (Makroblend®); PET/PBT produzida com o nome de (Valox®800); PC/PBT (Xenoy®) que é a blenda utilizada em pára-choques de automóveis.

I. 2.4. ADIÇÃO DE UM TERCEIRO COMPONENTE PARCIALMENTE MISCÍVEL

Neste método de compatibilização, é feita a adição do polímero C parcialmente miscível com os polímeros A e B da blenda. O componente C atua como um “solvente comum” para os polímeros A e B, podendo promover a miscibilidade parcial dos polímeros originalmente imiscíveis. Esta estratégia pode ser um caminho conveniente para a obtenção de uma grande quantidade de blendas. Neste tipo de compatibilização, a escolha do polímero “C” deve levar em conta os parâmetros de interação, χ_{ij} , onde i e j se referem aos polímeros A, B e C. No caso de uma blenda imiscível A/B o parâmetro de interação χ_{AB} é positivo, então deve-se escolher um polímero C que possua χ_{AC} e χ_{BC} negativo ou bem próximo a zero, a fim de que as interações sejam favoráveis, promovendo a compatibilidade ou mesmo a miscibilidade parcial da blenda. A magnitude do parâmetro de interação dos pares é que vai determinar a forma e a simetria da curva do diagrama de fases desta blenda. Uma blenda ternária de PC (A), fenoxi (B) e poli(ϵ -caprolactona) (C) é um exemplo no qual as interações entre B e C resultantes das ligações de hidrogênio, são mais fortes do que as interações de A e C [32,33]. E como resultado, a transição de uma blenda de duas fases para blenda de uma fase ocorre com a adição de menores quantidades de poli(ϵ -caprolactona) para blendas ricas em fenoxi. Dependendo do parâmetro de interação dos polímeros e da quantidade adicionada do polímero C pode-se ter uma blenda incompatível, ou até uma blenda parcialmente miscível, com uma fina dispersão de fases e tensão interfacial baixa [34].

A blenda 90/10 fenoxi/SAN compatibilizada com poli(ϵ -caprolactona), PCL, descrita por Jo [35], apresenta um aumento de aproximadamente 10 % no módulo de elasticidade com a adição de 5 % de PCL. A morfologia desta blenda mostra uma fina dispersão de fases e uma boa adesão interfacial.

Na blenda PC/ABS a forte interação entre o PC e o SAN é um importante fator para a ótima compatibilidade. A interação entre PC e SAN é muito

influenciada pelo teor de acrilonitrila no SAN. A literatura apresenta que com 25 % de acrilonitrila no SAN obtém-se uma ótima compatibilização das blendas PC/SAN. Para esse teor, tem-se mínima tensão interfacial e mínimo tamanho de partículas de SAN [36].

Shah e cols. [37] compararam a eficiência da compatibilização dos poliésteres poli(adipato de 1,4 butileno), PBAD, poli(succinato de 1,4 ciclohexano dimetileno), PCDS e PCL, em blendas binárias com PC e SAN contendo 25 % de acrilonitrila. Eles concluíram que estes poliésteres são mais efetivos em promover a miscibilidade com o SAN do que o PC utilizado. Este resultado ocorreu devido às interações entre os poliésteres e o SAN serem mais fortes que as ligações do PC utilizado com o SAN. A eficiência da solubilização decresce na seguinte ordem PCDS < PBAD < PCL. Sendo assim, a utilização de grande quantidade de compatibilizante "C" pode levar a completa miscibilidade das blendas. Contudo, utilizando-se uma quantidade moderada do mesmo compatibilizante, pode-se promover uma fina dispersão de fases como conseqüência de uma baixa tensão interfacial. Isto leva a um aumento na adesão interfacial e conseqüente melhora das propriedades mecânicas.

A modificação das propriedades mecânicas do poli(cloreto de vinila), PVC, pela adição de um elastômero, o EPDM, também necessita de um compatibilizante, já que o PVC é imiscível com elastômeros apolares. A compatibilização foi realizada pela adição do poli(etileno clorado), CPE, que apresenta segmentos de cadeia similares à do PVC e à do EPDM [38]. Segundo observações por microscopia eletrônica de transmissão, a blenda ternária PVC/CPE/EPDM, apresenta domínios de EPDM envoltos por CPE e dispersos na matriz de PVC. O aumento da concentração de etileno no CPE e a localização do CPE entre o EPDM e o PVC causam um aumento da adesão do EPDM ao PVC. A resistência ao impacto à - 12 °C aumentou em 589 % para a blenda PVC/CPE/EPDM com composição 77/15/8 com 26 % de etileno no CPE.

A empresa DSM desenvolveu uma blenda ternária SAN/CPE/EPDM chamada Ronfaloy®E, a qual apresenta comportamento similar à do

PVC/CPE/EPDM [1]. Hwang e cols [39] estudaram este mesmo sistema e evidenciaram que a presença do CPE causa uma diminuição no tamanho de domínios e uma melhor adesão do EPDM ao SAN, levando a uma melhora nas propriedades mecânicas da blenda.

I.3. DESENVOLVIMENTO DA MORFOLOGIA DURANTE A MISTURA MECÂNICA

A morfologia das blendas é extremamente importante por estar diretamente relacionada com as propriedades da blenda. Ela é o resultado de um balanço entre a quebra e a coalescência das partículas da fase dispersa [40-43]. A deformação da fase dispersa imposta pelo fluxo é controlada pelas propriedades reológicas das fases e pela razão entre as tensões hidrodinâmicas e interfacial r/σ , onde σ é a tensão interfacial (N/m) e r é o raio da gota (m). Sendo assim, o diâmetro mínimo de uma blenda imiscível pode ser estimada pelo número de capilar crítico:

$$(Ca)_{crit} = \frac{\eta_m \gamma r}{\sigma_{12}} \quad (1)$$

onde η_m representa a viscosidade da matriz (Pa.s) e γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Acima do valor crítico, Ca_{crit} , a tensão de deformação supera a tensão interfacial e a gota deformada se torna instável e se quebra [43].

Taylor [14] deduziu uma equação para calcular o valor do $(Ca)_{crit}$ para um fluido Newtoniano em um sistema submetido a um fluxo cisalhante simples:

$$(Ca)_{crit} = \frac{116\rho + 16}{219\rho + 16} \quad (2)$$

onde ρ é a razão de viscosidade (viscosidade da fase dispersa/viscosidade da matriz).

Uma limitação desta equação é que ela não considera a coalescência, e justamente por isso o valor obtido por ela é na maioria das vezes considerado como o tamanho mínimo de partícula que pode ser encontrado (limite de

Taylor). Experimentos mostraram que esta equação só gera resultados confiáveis para razões de viscosidades entre $0,1 < \rho < 1$ [44].

De acordo com Wu [45], para blendas poliméricas o diâmetro final da partícula, é dado pela equação (3).

$$d = \frac{4\sigma\rho^{\pm 0,84}}{\eta_m} \quad (3)$$

onde o sinal (+) no expoente aplica-se a ρ maior que 1 e o sinal (-) usa-se para ρ menor que 1. De acordo com a equação 3, o tamanho de partícula será mínimo quando a razão de viscosidade for igual a 1, pois nesta situação a viscosidade da fase dispersa e da matriz são iguais, permitindo a máxima transferência de tensões.

A morfologia final da blenda não é somente afetada pelo processo de dispersão, mas também pelo processo oposto, a coalescência.

A coalescência durante e após o processamento de uma blenda pode ser descrita por 3 passos: o primeiro é a aproximação das gotas como resultado do fluxo ou, se não houver fluxo, como resultado do movimento Browniano. Na prática, este primeiro passo é importante em sistemas com fração volumétrica, ϕ , da fase dispersa menor que 15,6 %. Para concentrações maiores, muitas gotas já vão estar se tocando [43]. O segundo passo para a coalescência é a deformação das gotas durante a colisão e a drenagem do filme da fase matriz. Este passo é considerado o passo determinante da taxa de coalescência [42,46,47], e está relacionado com a mobilidade da interface e com o tamanho das gotas. O terceiro passo consiste na ruptura do filme de matriz restante e a formação de uma única gota.

Em geral, a coalescência durante o processamento é governada pela mobilidade interfacial, que é muito alta em polímeros fundidos [43,48]. Com isso, em blendas tem-se uma alta taxa de coalescência, que pode ser muito reduzida se a matriz apresentar viscosidade muito alta [49,50]. Fortelny e cols.

[51,52] propuseram uma equação que leva em consideração tanto a quebra como a coalescência de uma gota para prever a morfologia de uma blenda:

$$r = r_{crit} + \left(\frac{\sigma_{12}}{\eta_m} \frac{\alpha}{f_1} \right) \phi \quad (4)$$

onde r_{crit} representa o raio crítico calculado a partir do $(Ca)_{crit}$; α é a probabilidade que as gotas coalesçam após a colisão; f_1 é a função que descreve a frequência de quebra das gotas no $(Ca)_{crit}$ e ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa. Contudo, essa equação possui alguns parâmetros que não podem ser quantificados facilmente em blendas poliméricas (sistema viscoelástico) e por isso não é utilizada na prática.

1.3.1 FATORES QUE AFETAM A MORFOLOGIA

A morfologia de uma blenda é uma combinação complexa de vários fatores como: a viscosidade dos polímeros, a composição da blenda e as condições de processamento. A seguir será visto a influência de cada fator.

VISCOSIDADE

Pelo modelo de Wu [45], o tamanho de partículas atinge o mínimo quando a razão de viscosidade entre a fase dispersa e a matriz é 1. Contudo, como esse modelo não leva em consideração a coalescência, na prática, as investigações sobre a influência da razão de viscosidade sobre a morfologia de blendas imiscíveis são muito contraditórias. Hietaoja e cols [53] verificaram que nas blendas de poliamida 6,6 e polipropileno, na qual a PA-6,6 é a fase dispersa, há um aumento linear no tamanho da partícula com um aumento na razão de viscosidade, ρ , passando de 1,7 μm para 8,1 μm quando ρ varia de 0,3 para 2,2. Entretanto, a mesma correlação não foi encontrada quando o PP era a fase dispersa.

Já Serpe e Willis [54] verificaram o menor tamanho de partículas para razão de viscosidade próximo a 1.

Favis e Chalifoux [55,56] estudaram o sistema PC/PP no qual o PP é a matriz e encontraram o menor tamanho de partículas para razão de viscosidade $\rho = 0.15$.

COMPOSIÇÃO

Em uma blenda imiscível A/B, a medida que aumenta-se o teor da fase dispersa A, o tamanho da fase dispersa aumenta até ocorrer a região de fases co-contínuas, e com o aumento do teor de A poderá ocorrer a inversão de fases, ou seja, a fase B tornar-se a fase dispersa na matriz de A [57].

Lee e Han [58] estudaram blendas de PMMA/PS e PC/PS obtidas no misturador interno, observando que o componente em menor proporção forma a fase dispersa e a medida que aumenta-se o teor deste componente, o tamanho da fase dispersa também aumenta. Esse comportamento é geralmente o esperado, contudo, quando a viscosidade do componente em maior proporção é maior, ele pode formar a fase dispersa, como é o caso da blenda PP/(PS/PPE 50/50), na qual o PS/PPE, que apresenta alta viscosidade forma a fase dispersa em blendas com composições entre 20 e 60 % de PP [43].

Condições de Processamento (Tempo de mistura, temperatura, taxa de cisalhamento)

Lee e Han [58] estudaram o desenvolvimento da morfologia em um misturador interno variando as condições de mistura: o tempo, a taxa de cisalhamento (velocidade de rotação do rotor) e a temperatura de mistura. Os sistemas estudados foram PMMA/PS; PA 6/polietileno de alta densidade, HDPE; PC/PS; PS/HDPE e PS/PP. Para análise dos resultados adotaram como referência a temperatura crítica de fluxo, T_{cf} , que corresponde à temperatura na qual um material amorfo se comporta como um material cristalino após a fusão, esta temperatura é dada por $(T_g + 55 \text{ }^\circ\text{C})$. Segundo os autores a morfologia co-contínua é um estado de transição e depende da temperatura, da

composição e da razão de viscosidade dos componentes. Blendas preparadas em temperaturas abaixo da temperatura crítica de fluxo, T_{cf} do polímero amorfo, são muito viscosas, podendo resultar em uma morfologia co-contínua. Quando as blendas foram preparadas em temperaturas bem superiores à T_{cf} e misturadas por um tempo suficiente, elas resultaram em uma morfologia de fase dispersa. A blenda de PS/HDPE 45/55 apresentou morfologia co-contínua quando obtida após 5, 10 e 15 minutos de mistura à 220 °C, contudo, após 30 minutos de mistura a morfologia apresentou o PS como fase dispersa. Este mesmo fato ocorreu com a blenda de mesma composição de PS/PP. Já as blendas de PS e HDPE com composições 30/70 e 70/30, apresentaram morfologia co-contínua quando obtidas à 150 e 160 °C com tempo de mistura de 30 minutos. Contudo, à 220 °C a morfologia apresentou fase dispersa do componente em menor quantidade.

Já Favis e Therrien [59] observaram que a morfologia está relacionada com a razão de viscosidades, com a composição da blenda e com o tipo de misturador. Blendas preparadas em um misturador interno possuem muito mais aglomerados do que blendas preparadas em uma extrusora dupla rosca, ainda que este fenômeno seja mais pronunciado em sistemas com alta razão de viscosidade.

1.3.2. INVERSÃO DE FASES EM BLENDA POLIMÉRICAS

Jordhamo e cols. [60] desenvolveram um modelo empírico para prever a inversão de fases em blendas imiscíveis baseado na razão de viscosidade do fundido e na fração volumétrica dos componentes. De acordo com Jordhamo, a inversão de fases ocorre quando a igualdade da equação (5) é satisfeita.

$$\frac{\eta_m \phi_d}{\eta_d \phi_m} = 1 \quad (5)$$

onde os índices “m” e “d” se referem a matriz e a fase dispersa, respectivamente.

Contudo este modelo só é adequado para baixas taxas de cisalhamento e não leva em conta o efeito da variação da tensão interfacial entre as fases [43].

A equação 5 nem sempre prevê a região de inversão de fase com precisão, especialmente quando os componentes do fundido apresentam viscosidades diferentes. Chen e Su [61] atribuíram esta discrepância ao fato da equação 5 superestimar o valor da fração volumétrica da fase de maior viscosidade e propuseram uma equação alternativa (6).

$$\frac{\phi_{av}}{\phi_{bv}} = 1,2 \left(\frac{\eta_{av}}{\eta_{bv}} \right)^{0,3} \quad (6)$$

onde os índices “*av*” e “*bv*” denotam a fase de alta e de baixa viscosidade, respectivamente.

Chen e Su [61] explicam a assimetria da equação 6 como resultado da coalescência após a mistura, que depende mais fortemente da viscosidade da matriz e deve ser mais pronunciado nas composições ricas em fase com menor viscosidade.

Como apresentado pelas equações 5 e 6, a razão de viscosidade da blenda tem uma grande influência na morfologia de fases e na região de inversão de fases. Esta influência pode ser observada para o sistema PP/(PS/PPE 50/50), apresentando o PS/PPE de alta viscosidade. Este sistema apresenta uma morfologia de sub-inclusões, na qual o componente mais viscoso, a blenda miscível, PS/PPE, forma a fase dispersa apresentando grandes domínios contendo sub-inclusões de PP. Esta peculiar morfologia é observada nas blends contendo de 20 a 60 % de PP, mostrando a influência da razão de viscosidade na morfologia [43].

A formação espontânea deste tipo de morfologia depende dos polímeros constituintes da blenda [62]. Ban e cols. [63] observaram uma grande quantidade de sub-inclusões e uma conseqüente diminuição do diâmetro da fase dispersa quando o elastômero (etileno-co-propileno), EPR, foi substituído pelo mesmo elastômero enxertado com anidrido maleico, (EPR-*g*-MA), na blenda com PA-6. Sundararaj [64] diz que as partículas ocluídas são geralmente

encontradas em sistemas nos quais a inversão de fases ocorre durante o processamento no estado fundido. Quando a temperatura de transição vítrea, T_g , ou fusão do componente em menor quantidade ocorre à temperaturas menores que a do componente em maior quantidade, partículas muito pequenas do componente majoritário podem ficar ocluídas dentro da fase em menor quantidade. Este fenômeno é mais observado em blendas reativas, nas quais as partículas são estabilizadas contra coalescência pelo polímero de enxertia formado na interface.

A formação deste tipo de morfologia também foi observada por Favis e cols. [65] para as blendas de PP/PC perto da região de inversão de fases (50/50 % vol.). Esta morfologia é similar à morfologia apresentada por alguns elastômeros modificados com termoplásticos, como o poliestireno de alto impacto, HIPS, contudo, sua preparação é completamente diferente. Berger e cols. [66] atribuem a formação de sub-inclusões em blendas de PET/PA-6 à diferença de elasticidade entre as fases. Em um caso particular a alta razão de viscosidade foi atribuída como a razão para esta morfologia.

A inversão de fases pode ocorrer espontaneamente, ou ser forçada [62,65,67]. No sistema composto por EPDM contendo 50 % de EP-co-MA e SAN, modificado com grupos amina ou grupos carbamato, a inversão de fases ocorre com a adição de 40 a 50 % de SAN. Uma estratégia eficiente para forçar a inversão de fases e o aparecimento da morfologia de sub-inclusões é dispersar primeiro, parte da fase A com a fase B, seguida da adição do restante da fase A (matriz da blenda) forçando a inversão de fases. Esta mesma estratégia pode ser usada em uma emulsão água-óleo, na qual a lenta adição de uma quantidade do componente da fase dispersa promove a inversão de fases da emulsão [62].

Com o intuito de promover o aparecimento de sub-inclusões de SAN no elastômero, a blenda de EPDM/SAN, citada anteriormente, pode ter inversão de fases forçada, isto é feito adicionando-se pellets de EPDM ao SAN fundido (componente em maior quantidade). A quantidade destas sub-inclusões está relacionada com a velocidade da reação de compatibilização, já que quando a velocidade é baixa, a quantidade de copolímero SAN-*g*-EP formado não é

suficiente para estabilizar a interface e inibir a coalescência do EPR, com isso, o elastômero coalesce e oclui o SAN.

A inclusão de pequenas partículas de termoplásticos na fase elastomérica dispersa, pode ser uma maneira muito eficiente de melhorar as propriedades mecânicas de termoplásticos, já que ocorre um aumento da fração volumétrica da fase dispersa com uma conseqüente diminuição da distância interpartículas, mantendo-se a quantidade de elastômero constante [62].

I.4. TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS: MECANISMOS E EXEMPLOS

A obtenção de blendas com elastômeros é um ótimo meio de aumentar a resistência mecânica de polímeros frágeis, como o poli(metacrilato de metila), PMMA. Para isso, o elastômero deverá estar uniformemente disperso sob a forma de domínios na matriz [68].

Neste caso, o mecanismo de absorção da energia do impacto ou tenacificação depende da ductibilidade intrínseca da matriz e da morfologia da blenda [69]. Por exemplo, em polímeros frágeis, como o poliestireno, PS e o poli(estireno-co-acrilonitrila), SAN, as partículas do elastômero promovem a formação de microfibrilas (*crazes*), responsáveis pela dissipação da energia mecânica. Já em polímeros pseudodúcteis, como o policarbonato, PC, o poli(cloreto de vinila) e as poliamidas, o cisalhamento é geralmente o principal mecanismo de absorção de energia.

Os elastômeros são os modificadores de impacto mais comuns, pois possuem uma alta tenacidade. Pequenas quantidades de elastômeros são capazes de converter um polímero frágil em um material dúctil (capaz de escoar). Em geral, o elastômero adicionado promove uma significativa melhora na resistência ao impacto, mas por outro lado, leva a uma redução em outras propriedades, como por exemplo, no módulo da matriz. Desta forma, para cada sistema, existe uma quantidade adequada de elastômero a ser adicionada para promover a tenacificação, sem gerar perdas significativas no módulo.

Nos polímeros tenacificados com elastômeros, a geração de poros pode ocorrer na matriz ou no interior das partículas de elastômero, ocasionando a

chamada cavitação da borracha. A cavitação ocorre devido a uma expansão elástica do precursor da cavidade, permitindo um alívio da tensão hidrostática do material e iniciando um escoamento por cisalhamento da matriz [68].

A cavitação do elastômero só ocorre quando a energia total envolvida no processo (U_{total}) diminui. O critério para avaliar a cavitação é dado pelo seguinte balanço de energia

$$U_{Total} = U_{deformação} + U_{superfície} < 0 \quad (7)$$

onde $U_{deformação}$ é a energia armazenada na partícula de elastômero que está sofrendo tensão e $U_{superfície}$ é a energia superficial associada à cavitação. A cavitação só ocorrerá quando a energia ganha com a tensão aplicada for maior que a energia para criar uma nova superfície [68].

Uma evidência do processo de cavitação durante uma deformação é a permanência de volume constante. Bucknall [70], por exemplo, não observaram nenhuma mudança na deformação volumétrica durante o ensaio mecânico em PMMA tenacificado, indicando que o principal mecanismo de dissipação de energia mecânica é a cavitação. Já Hooley e cols. [71] verificaram que o aumento na deformação volumétrica é menor no PMMA modificado do que no PMMA virgem durante o ensaio de tração. Com isso, eles propuseram que o mecanismo principal de deformação de PMMA tenacificado é o escoamento por cisalhamento. Milios e cols. [72] estudaram o comportamento da propagação das trincas em um ensaio de alta velocidade e concluíram que o PMMA tenacificado, tem como mecanismo de deformação a cavitação seguida de cisalhamento.

Entre os fatores que aumentam a formação de microfissuras, e portanto, a absorção de energia de impacto, estão a boa adesão entre o elastômero e a matriz, o correto tamanho das partículas [73,74], o alto teor e a baixa temperatura de transição vítrea do elastômero, a morfologia esférica das partículas tenacificadoras e o alto coeficiente de expansão térmica do elastômero. A alta massa molar da matriz também contribui na estabilização das microfissuras, uma vez que estas sejam formadas [75].

A literatura [70,76] descreve, que o tamanho de partícula para melhor tenacificação do PMMA é por volta de 300 nm. Enquanto que o teor de elastômero para a mesma finalidade está entre 25 e 40 % em volume de modificador [77-80].

Cho e cols. [81] estudaram a tenacificação do PMMA com partículas “core-shell” utilizando um misturador interno, com tempo de mistura de 10 minutos e temperatura da câmara de 180 °C para o preparo das blendas. Eles utilizaram a partícula “core-shell” de poli(acrilato de n-butila) recoberta com PMMA, com tamanhos variados, de 150 a 2000 nm e teor de modificador entre 5 e 20 % em massa. A blenda com 10 % em massa de modificador e partículas com 250 nm de diâmetro apresentou maior energia de impacto. Wrotecki e cols. [82] utilizaram partículas reticuladas de poli(acrilato de butila-co-estireno), P(BA-co-St), na tenacificação do PMMA, sendo que as melhores propriedades foram observadas para blendas cujo diâmetro de partículas estava compreendido entre 200 e 250 nm.

O efeito do tamanho da partícula na cavitação foi estudado para blendas de PVC com partículas “core-shell” de MBS por Breuer e cols.[83]. A blenda foi submetida a teste de tração uniaxial com taxa de deformação de 1 m/s. Utilizando a microscopia eletrônica de transmissão na região que ficou esbranquiçada, evidência do processo de cavitação, verificou-se que as partículas de MBS com diâmetro de 160 nm ou maiores apresentaram cavitação interna, enquanto que somente poucas partículas com 80 nm de diâmetro sofreram cavitação. A resistência ao impacto das blendas de PVC/MBS aumentou consideravelmente com o aumento do diâmetro das partículas para 200 nm. Similarmente, em blendas de PVC e polibutadieno com diâmetro das partículas do elastômero variando entre 70 e 450 nm, a máxima resistência ao impacto Izod foi obtida para tamanhos de partículas variando entre 150 e 200nm [84].

O limite inferior do diâmetro de partículas para a tenacificação da poliamida 6 foi determinado em um estudo com blendas de poliamida 6 com misturas de estireno-(etileno-co-butileno)-estireno, SEBS e SEBS

funcionalizado com anidrido maleico, SEBS-MA [85]. Variando-se a razão entre os dois componentes o tamanho da fase elastomérica dispersa na blenda também foi variado. O tamanho crítico encontrado para a tenacificação da poliamida 6 foi de ~ 250 nm.

I. 5. SISTEMA EM ESTUDO - AES

O terpolímero acrilonitrila-butadieno-estireno, ABS, é um importante plástico de engenharia. Apresenta alta resistência ao impacto, rigidez e aliado a estas propriedades, fácil obtenção e processabilidade, que justificam a sua utilização na indústria automobilística. No entanto, apresenta baixa resistência térmica e a intempéries [86, 87], sendo o alto teor de insaturação da fase polibutadieno o responsável pelas propriedades indesejáveis. Pesquisas nesta área levaram à obtenção de um termoplástico que apresentasse um elastômero com menor grau de insaturação, como por exemplo, o AES, que é um elastômero modificado, obtido pela enxertia do copolímero (acrilonitrila-co-estireno), SAN no terpolímero poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno), o EPDM [88-91]. Este processo resulta em uma mistura complexa compreendida por uma fração de SAN e de EPDM livres além do copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN. A microestrutura do AES é constituída de uma matriz elastomérica, EPDM, com uma fase dispersa rica em SAN [88, 89]. Geralmente é utilizado como modificador de impacto em blendas de policarbonato, blendas poliéster/policarbonato, poli(cloreto de vinila), SAN, etc [90].

O AES apresenta propriedades mecânicas similares às do ABS de mesmo teor de elastômero, porém, com vantagens como a maior resistência térmica durante o processamento, maior resistência a intempéries, a oxigênio e a ozônio, devido ao menor teor de insaturação do elastômero EPDM em relação ao polibutadieno [91].

Em blendas de AES/SAN, a adição de 40% em massa de SAN conduz à inversão de fases, resultando em uma morfologia na qual a fase elastomérica é a fase dispersa [89].

O uso do AES como modificador da resistência ao impacto do nylon 6, tem sido explorado na literatura [91]. Alguns trabalhos mostram que sem a adição de compatibilizantes, não há melhora nas propriedades mecânicas das blendas de poliamida 4,6 e AES em relação aos componentes puros [92]. Já Lu e cols. [88], que estudaram a resistência ao impacto do sistema poliamida 6/AES (55/45), concluíram que houve uma melhora, mas a morfologia apresenta grandes domínios, com tendência a co-continuidade. Ao adicionar-se nesta blenda de 2 a 5 % em massa de polímero acrílico imidizado, IA, como compatibilizante, ocorre uma melhora de quase uma ordem de grandeza na resistência ao impacto da blenda, que é atribuída à miscibilidade do acrílico imidizado com o SAN, que é a fase dispersa no AES. Além disso, pode ocorrer a reação com a poliamida 6 promovendo, então, uma boa adesão entre as fases.

Guidoni e cols. [91] estudaram as propriedades mecânicas e a morfologia de fases das blendas de AES/PA 6, sendo que o AES utilizado contém 30% de EPDM e 24% de SAN livre. Foram utilizadas duas técnicas de compatibilização: a primeira através da adição de um copolímero em bloco, o poli(estireno-co-anidrido maleico), SMA e a outra através da funcionalização do AES com anidrido maleico através da extrusão reativa, formando o AES-*g*-MA. A compatibilização com SMA foi eficiente, já que além da reação do anidrido maleico com a PA 6, o SMA é miscível com a fase SAN do AES. Contudo, as melhores propriedades mecânicas, foram obtidas utilizando a extrusão reativa, pois o MA enxertado no AES reage com a PA 6, promovendo melhor adesão entre as fases.

Bassani e cols. [93] estudaram a tenacificação da poliamida 6 com o AES, para isso foi utilizado o compatibilizante poli(metacrilato de metila-co-anidrido maleico), PMMA-MA, contendo 1,3 % de MA. A compatibilização propiciou uma grande melhora nas propriedades mecânicas da poliamida 6, ocorrendo uma melhor dispersão do AES pela matriz e uma melhor aderência entre as fases. Isto ocorreu devido a dois fatores: o primeiro é a reação do grupo anidrido maleico com o grupo amina da poliamida 6, e o segundo é a interação do PMMA com o SAN do AES [23,94].

O AES é também utilizado na tenacificação de blendas de PC, na qual a adição de 5 % de AES (Royaltuf 372P20) leva a um aumento na resistência ao impacto Izod à -29 °C, passando de 170 para 800 J/m [95].

1.5.1. PMMA - JANELA DE MISCIBILIDADE PMMA/SAN

O PMMA é imiscível com o poliestireno e com a poliácridonitrila. No entanto, apresenta uma janela de miscibilidade com o SAN, sendo ela atribuída à repulsão entre os segmentos do copolímero. A janela de miscibilidade é dependente da massa molar do PMMA, da massa molar do SAN e principalmente do teor de AN no SAN [94]. As blendas de PMMA e SAN apresentam separação de fases com o aquecimento, comportamento LCST, no qual a temperatura crítica varia com as características dos polímeros [94].

A miscibilidade de dois polímeros, como visto anteriormente, é dependente do fator entálpico, sendo assim, para o sistema PMMA/SAN, é esperado que a miscibilidade seja máxima na região em que o parâmetro de interação polímero-polímero, χ_{12} , for mínimo, ou seja, para teores de acrilonitrila no SAN na faixa de 13 e 15 % em massa [96].

Samy e cols. [97], estudaram o sistema SAN/PMMA variando as características do PMMA. Utilizou-se SAN com 29,5 % em massa de acrilonitrila, massa molar média ponderada, M_w , igual a 40000 g/mol e viscosidade complexa igual a 90100 Pa.s. Para o PMMA a viscosidade complexa variou entre 2100 e 421000 Pa.s e M_w entre 7.000 e 396.000 g.mol⁻¹. Observou-se que a temperatura de separação de fases diminui com o aumento da massa molar ou da viscosidade, contudo, quando variou-se a taxa de cisalhamento entre 0 e 10 s⁻¹, observou-se um aumento da a temperatura de separação de fases com o aumento da taxa de cisalhamento, esse comportamento é semelhante ao observado em uma mistura de líquidos. Observou-se também que a blenda com 25 % de PMMA apresentou maior temperatura de separação de fases (ponto de névoa) quando a razão de viscosidade entre o PMMA e o SAN foi próxima a 1. Serpe e cols. [98] verificaram que com essa razão de viscosidade obtém-se o menor tamanho de partículas. Estes resultados estão de

acordo com a teoria de Wu [99] para a relação entre tamanho da fase dispersa e viscosidade.

Fowler e cols. [94], determinaram a janela de miscibilidade do sistema PMMA/SAN utilizando PMMA com, M_w igual a $105.400 \text{ g.mol}^{-1}$ e SAN com massa molar, M_w entre 100.000 e $197.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Sob estas condições a janela de miscibilidade da blenda PMMA/SAN está entre 9,5 % e 28 % em massa de acrilonitrila no SAN.

Já Suess e cols. [23] estudaram o sistema PMMA/SAN utilizando SAN com várias massas molares. O PMMA apresentava, M_w igual a $43.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e o SAN apresentava massa molar na faixa de 128.000 a $179.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Para esses sistemas, determinou-se a janela de miscibilidade em função da composição do SAN, a qual está compreendida entre 9,4 % e 34,4 % de acrilonitrila. A Figura 2 apresenta o diagrama de fases para este sistema.

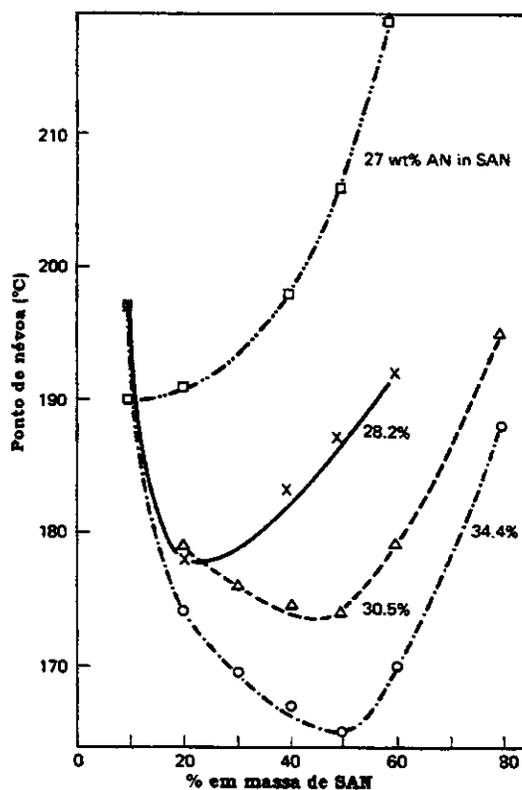


Figura 2: Diagrama de fases para a blenda PMMA/SAN. As curvas representam a porcentagem em massa de acrilonitrila no SAN. Massa molar média ponderada M_w (PMMA) = $43.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e M_w (SAN) entre 128.000 e $179.000 \text{ g.mol}^{-1}$ [23].

Nele observa-se que o aumento do teor de acrilonitrila no SAN, leva a uma 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 [23].

Um exemplo em que a janela de miscibilidade entre o PMMA e o SAN foi utilizada para promover a compatibilidade é o caso da blenda de dois polímeros imiscíveis, o poli(1,4-dimetil-2,6 óxido 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 janela de miscibilidade para o SAN contendo entre 9,5 e 28% em massa de AN [16].

A janela de miscibilidade de diferentes polimetacrilatos, diminui com o aumento do tamanho do grupo alquila pendente [100,94], 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 [94].

As blendas de EPDM e SAN apresentaram o comportamento UCST, com imiscibilidade em toda a faixa de composições. Um meio tornar este sistema compatível é utilizar o copolímero de enxertia EPDM-*g*-PMMA, devido à janela de miscibilidade SAN/PMMA. Após a adição do copolímero, verificou-se a compatibilidade do sistema, pois ele apresentou o comportamento LCST, como as blenda de PMMA e SAN, apresentando miscibilidade em toda faixa de composição. O copolímero utilizado, apresenta 25 % de EPDM, 49 % de PMMA e 26 % do copolímero de enxertia. [101].

II. OBJETIVOS

Modificar as propriedades mecânicas do PMMA pela adição do elastômero modificado AES

ESTRATÉGIA

O AES é obtido pela enxertia do copolímero (acrilonitrila-co-estireno), SAN no terpolímero poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno), o EPDM. Portanto, a estratégia deste trabalho é utilizar a janela de miscibilidade do PMMA com o SAN, um dos componentes do AES, que é bem descrita na literatura, para promover a adesão do EPDM na matriz de PMMA/SAN e assim melhorar as propriedades mecânicas do PMMA.

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III. 1 MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Características dos Materiais de partida

<i>Polímero</i>	<i>AES</i>		<i>EPDM</i>	<i>PMMA</i>
<i>Fabricante</i>	Uniroyal Chemical		DSM	Rohm & Haas
<i>Especificação</i>	Royaltuf 372P20		Keltan 778Z	Orogas V811 UVA3
<i>Razão</i> <i>Etileno/ Propileno</i> ^(a)	70/30		67/28	—
<i>% SAN enxertado</i> ^(a)	30		—	—
<i>% SAN Total</i> ^(a)	50		—	—
<i>% EPDM Livre</i> ^(b)	13		—	—
<i>% EPDM Total</i> ^(a)	50		100	—
<i>Índice de Fluidez</i> ^(a) <i>(g/ 10min)</i>	20		—	5,2
<i>Densidade (g/ dm³)</i> ^(a)	0,98		0,9	1,2
<i>Mn (Kg/ mol)</i> ^(c)	448		—	72
<i>Mw/ Mn</i> ^(c)	5,9		—	1,8
<i>Tg (°C)</i> ^(d)	-42 fase (EPDM)	113 fase (SAN)	-37	116

(a) Dados obtidos do fabricante

(b) Obtido segundo metodologia descrita no item III.2

(c) Obtido por GPC

(d) Obtido por DSC

III.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

III.2.1 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE SAN LIVRE

A caracterização do AES envolveu inicialmente a separação do copolímero de enxertia EPDM-g-SAN, do SAN livre e a quantificação destas frações. Os

métodos de separação utilizados resultam em duas frações; uma delas o SAN e outra que é uma mistura do copolímero de enxertia e de cadeias de EPDM não enxertadas. Por simplificação esta fração é denominada EPDM-*g*-SAN.

Utilizou-se dois métodos para a extração do EPDM-*g*-SAN, o primeiro por dissolução do AES em clorofórmio seguida da precipitação da fase elastomérica em acetona (Método I) e o segundo por extração em Soxlet do SAN, utilizando acetona como solvente (Método II).

No Método I o AES foi dissolvido em clorofórmio (3% m/v) e em seguida o EPDM-*g*-SAN foi precipitado em acetona (volume de cinco vezes o inicial). O EPDM-*g*-SAN separado por filtração foi novamente solubilizado em clorofórmio e precipitado em acetona, repetindo-se esse procedimento mais duas vezes. O EPDM-*g*-SAN foi isolado e seco, pesado e caracterizado.

No Método II, o SAN foi extraído em Soxlet com acetona durante 12 horas [102]. Cerca de 8g de AES foram colocadas em um cartucho de celulose no Soxlet. Após a extração, o SAN foi precipitado com n-hexano. Tanto o SAN como o EPDM-*g*-SAN, que ficou no cartucho, foram secos em estufa à vácuo até massa constante, pesados e caracterizados.

III.2.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE EPDM LIVRE (MÉTODO III)

Aproximadamente 1 g de AES e de EPDM-*g*-SAN, obtido pela extração em Soxlet, foram colocados em n-hexano sob agitação durante 48 horas. O sobrenadante, a solução contendo o EPDM foi filtrado e seco. Em seguida adicionou-se metanol ao EPDM para retirar possíveis vestígios de surfactante da polimerização do AES, e finalmente o EPDM foi seco e pesado.

III.2.3 ANÁLISE ELEMENTAR

Utilizando-se o analisador elementar C,H,N Perkin Elmer 2400, determinou-se o teor de nitrogênio no SAN e no AES, e a partir deste foi possível calcular o teor de acrilonitrila no SAN e os teores de SAN, de estireno, e de EPDM no AES.

III.2.4 ANÁLISE TÉRMICA

III.2.4.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

O PMMA, o AES, e as suas frações (EPDM-*g*-SAN e SAN) foram analisados utilizando o equipamento MDSC-2910 da TA Instruments. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio (fluxo de 50 cm³/min) segundo o seguinte programa de análise:

1. Temperatura inicial: -80 °C
2. Rampa de aquecimento: 20 °C/min até 160 °C
3. Isoterma: 3 minutos
4. Rampa de resfriamento: 20 °C/min até - 80 °C
5. Isoterma: 15 minutos
6. Rampa de aquecimento: 20 °C/min até 160 °C

Para o PMMA e o SAN a temperatura inicial foi a ambiente.

O primeiro aquecimento teve como objetivo eliminar a história térmica do material. Para fins analíticos, utilizou-se somente o segundo aquecimento.

III.2.4.2 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A caracterização do PMMA e do AES foi realizada no equipamento DMTA V da Rheometric Scientific, na faixa de temperatura de -100 a 210 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,03 %. As dimensões das amostras foram cerca de 6 mm x 3,4 mm x 1 mm.

III.2.4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica do AES e do EPDM-*g*-SAN foi verificada no equipamento TA Instruments 2950, utilizando atmosfera de argônio e de ar sintético, à taxa de aquecimento de 10 °C/min com fluxo de gás de 100 dm³/min, da temperatura ambiente até 700 °C.

III.2.5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

III.2.5.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros foram obtidos no espectrômetro de infravermelho Bomem MB-Séries modelo MB-100, através da técnica de filme a partir de solução em janela de NaCl. O AES e o EPDM-*g*-SAN foram dissolvidos em clorofórmio. O SAN extraído foi dissolvido em acetona e o PMMA foi dissolvido em tetrahidrofurano. A faixa espectral analisada foi de 4000 a 600 cm^{-1} com dezesseis acumulações e resolução de 2 cm^{-1} .

III.2.4.2 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN^1H) E CARBONO 13 (RMN^{13}C)

Foi utilizado o espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian Gemini 2000, com campo $\beta = 7,05$ Tesla. Os espectros foram obtidos com pulso de 90 °. O tempo de espera entre os pulsos (*delay*) para a análise de RMN^{13}C foi de 20 s. As análises foram feitas à temperatura ambiente em benzeno deuterado com aproximadamente 50 e 150 mg de EPDM para as análises de RMN^1H e RMN^{13}C , respectivamente.

III.2.6 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

III.2.6.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia do AES e do EPDM-*g*-SAN foi analisada por microscopia eletrônica de varredura, no microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, JEOL JSM - 6340F. As amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido e a fratura foi recoberta com ouro e carbono. Utilizou-se aceleração do feixe de elétrons de 3 kV.

III.3 PREPARO DAS BLENDA DE PMMA/AES E PMMA/EPDM

III.3.1 BLENDA OBTIDAS NO MISTURADOR INTERNO

As blendas de PMMA com 5, 10, 20 e 30 % de AES denominadas AES 5, AES 10, AES 20 e AES 30, respectivamente, foram preparadas em um

misturador interno, Haake Rhecord 90 Fisons - Reomix 600, utilizando-se duas condições de processamento:

- ✓ Tempo de mistura: 5 e 10 minutos
- ✓ Temperatura da câmara: 200 °C
- ✓ Rotação: 60 rpm
- ✓ Volume da câmara: constante
- ✓ Rotor para termoplásticos

Também foi obtida uma blenda de PMMA com 20 % de EPDM (DSM) denominada EPDM 20, em condições experimentais iguais às empregadas no preparo das blendas com AES, com tempo de mistura de 10 minutos.

As blendas foram moídas nos moinhos de facas Marconi e Rone NFA 1533 e injetadas na forma de corpos de prova (ver item III.4).

III.3.2 BLENDA OBTIDAS NA EXTRUSORA MONOROSCA

As blendas de PMMA com 5, 10, 20 e 30 % de AES denominadas AES 5, AES 10, AES 20 e AES 30, foram preparadas em uma extrusora monorosca Wortex - Máquinas e equipamentos; L/D =30. As condições de extrusão foram:

- ✓ Temperaturas das zonas: 200 °C (alimentação), 210 °C, 220 °C, 230 °C (mistura) e 240 °C (matriz)
- ✓ Rotação: 60 rpm
- ✓ Degasagem aberta

A rosca utilizada possui o elemento de mistura Madock. Na Figura 3 é apresentado o perfil da rosca.

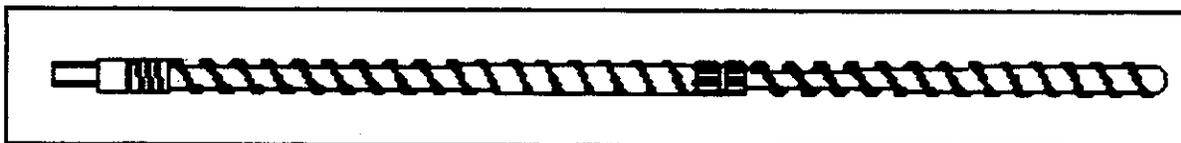


Figura 3: Perfil da rosca usada no preparo das blendas contendo o elemento de mistura "Madock" [103].

III.4 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova para os ensaios de tração, de flexão e de resistência ao impacto foram obtidos segundo as especificações das normas ASTM D638, ASTM D790 e ASTM D256, respectivamente, na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55 nas seguintes condições:

- Temperaturas das zonas: 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C e 240 °C
- Temperatura do molde: 60 °C.
- Tempo de resfriamento: 30 s
- Pressão de injeção: 1º estágio: 1.200 bar com vazão de 20 cm³.s⁻¹
2º estágio: 1.200 bar com vazão de 12 cm³.s⁻¹
- Pressão de recalque: 1º estágio: 650 bar durante 3 segundos.
2º estágio: 400 bar durante 2 segundos.
3º estágio: 300 bar.

III.5 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS DE PMMA/AES E PMMA/EPDM

III.5.1 ENSAIOS MECÂNICOS

Em todos os ensaios foram usados no mínimo 5 corpos de prova de cada composição.

III.5.1.1 ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Utilizou-se o equipamento EMIC AIC-1 para ensaiar amostras previamente entalhadas no equipamento Tinius Olsen 899, atendendo às especificações da norma ASTM 256.

III.5.1.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Utilizou-se a Máquina de Ensaio Universais EMIC DL2000 com célula de carga de 5000N e taxa de 5 mm/min, segundo às especificações da norma ASTM D638.

III.5.1.3 ENSAIO DE FLEXÃO DE 3 PONTOS

Utilizou-se a Máquina de Ensaio Universais EMIC DL2000 com célula de carga de 5000N no ensaio de flexão de 3 pontos. Neste ensaio utilizou-se distância entre suportes de 100 mm e taxa de deformação da amostra de 5,3 mm/min, segundo às especificações da norma ASTM D790.

III.5.2 ANÁLISE TÉRMICA

III.5.2.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos foram analisadas no MDSC 2910 da TA Instruments utilizando o mesmo procedimento descrito no item III.2.4.1.

III.5.2.2 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico mecânica das blendas foi realizada no equipamento DMTA V da Rheometric Scientific, utilizando o mesmo procedimento descrito no item III.2.4.2. As amostras injetadas foram cortadas nas seguintes dimensões 6 mm x 3,4 mm x 1 mm.

III.5.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Verificou-se a morfologia das blendas no microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, JEOL JSM - 6340F, seguindo o mesmo procedimento descrito no item III.2.6.1.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE PARTIDA

O AES é um elastômero termoplástico composto por uma mistura complexa, compreendida por uma fração de SAN e de EPDM “livres”, além do copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN. A composição do AES foi determinada através da extração do SAN “livre” (Método I e II) e da extração do EPDM “livre” (Método III).

Na extração do SAN “livre”, o AES foi fracionado separando-se duas frações: uma que contém o EPDM livre e o copolímero de enxertia EPDM-*g*-SAN (Fração 1) e outra compreende o SAN livre (Fração 2). O método de extração do SAN baseia-se na solubilidade diferenciada dos dois polímeros. O SAN apresenta maior solubilidade em solventes polares, com alto parâmetro de solubilidade, enquanto que o AES dissolve-se em solventes com menor parâmetro de solubilidade. O teor das frações 1 e 2 foram determinadas gravimetricamente.

Através da análise elementar foi possível determinar a % de acrilonitrila no SAN, o teor de SAN e de EPDM no AES, o teor de SAN enxertado no AES.

A Tabela 5 apresenta a composição do AES e de suas frações. O teor total de EPDM livre foi obtido pela extração com n-hexano (Método III).

Tabela 5: Composição do AES e de suas frações

% em massa	AES	SAN	EPDM- <i>g</i> -SAN (a)	EPDM- <i>g</i> -SAN (b)
% total de SAN (c)	50,0 ± 0,5	—	25,2 ± 0,2	28,1 ± 0,3
% total de EPDM (c)	50,0 ± 0,5	—	74,8 ± 0,2	71,9 ± 0,3
% AN (c)	15,5 ± 0,5	31,0 ± 0,3	7,8 ± 0,2	8,8 ± 0,3
% de SAN livre	~ 22	100	—	—
% de EPDM livre (d)	~ 13	—	—	12
% enxertada	~ 65	—	—	88

(a) Obtido pelo Método I (corresponde à fração enxertada + EPDM livre)

(b) Obtido pelo Método II (corresponde à fração enxertada + EPDM livre)

(c) Calculado a partir do teor de nitrogênio obtido na análise elementar

(d) Obtido pela extração com n-hexano (Método III)

Os dados da Tabela 5 evidenciam que praticamente não houve diferença entre os métodos de extração do SAN livre, já que as porcentagens tanto de SAN como de EPDM estão muito próximas, dentro do erro das aproximações. Estes dados mostram que o AES possui 13 % de EPDM livre, 22 % de SAN livre e ~ 65 % de polímero enxertado. Cabe ainda ressaltar que o SAN contém 31 % em massa acrilonitrila. Estes resultados obtidos pela análise elementar são similares aos dados fornecidos pela UNIROYAL Chemical, apresentados na Tabela 4.

Para confirmar a presença do dieno 2-etilideno-5-norboneno, o ENB no EPDM utilizou-se a ressonância magnética nuclear de hidrogênio. O espectro de RMN¹H apresentado na Figura 4, apresenta os picos em 5,17 e 5,42 ppm que são atribuídos à ressonância das conformações *E* : *Z* do ENB, estas conformações denotam a posição dos grupos em relação à dupla ligação, ou seja, a ordem de prioridade da ligação dos grupos. Na Figura 4 encontra-se a estrutura do dieno ENB na conformação *E*. Uma conformação é chamada *E* quando os grupos de maior prioridade estão do mesmo lado da dupla ligação, por exemplo, na Figura 4 os grupos de número 1 e 9 apresentassem maior prioridade.

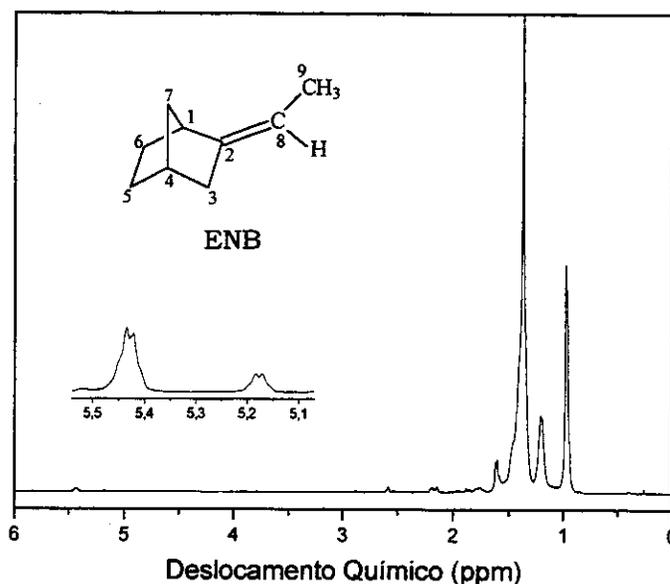


Figura 4: Estrutura do dieno ENB na conformação *E*, e o espectro de RMN¹H do EPDM extraído com n-hexano.

A determinação da razão etileno/propileno do EPDM foi realizada através de ressonância magnética nuclear de carbono 13, RMN¹³C.

A Figura 5 apresenta o espectro de RMN¹³C do EPDM. O teor de etileno foi calculado pela seguinte fórmula [104, 105]:

$$\% \text{ em mol de etileno} = \frac{(S + T - 2P)}{S + T} 100 \quad (8)$$

onde: P, S e T são os carbonos primários, secundários e terciários, respectivamente.

A quantidade de propileno foi obtida pela subtração da quantidade total.

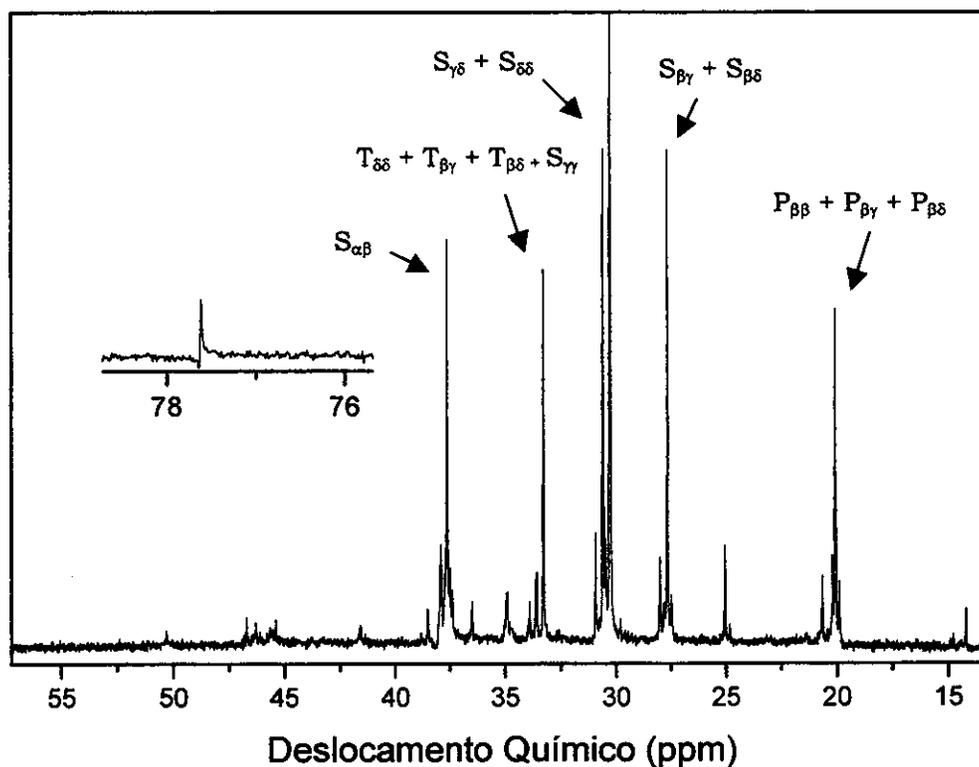


Figura 6: Espectro de RMN¹³C do EPDM extraído com n-hexano.

A atribuição dos picos do espectro de RMN¹³C foi feita segundo a literatura [104,105], como é apresentado na Tabela 6. O pico em 77,6 ppm (“zoon” da Figura 6) pode estar relacionado a alguma impureza, já que o EPDM não contém picos nesta região.

Tabela 6: Segmento, limite de integração e área relativa aos picos do EPDM, obtida do espectro de RMN¹³C [104,105]

Segmento	Limite de integração (ppm)	Área relativa
ENB (C _{1E})	52,00 – 50,00	0,3
S _{αα} + ENB (C ₅ + C ₆) + C _{1Z}	48,50 – 44,50	1 / 0,27*
ENB (C ₄)	43,00 – 41,00	0,4
S _{αγ} + S _{αδ}	39,40 – 36,85	2,4
ENB (C _{3E})	36,85 – 36,20	–
S _{αβ}	36,20 – 34,30	1,6
T _{γγ} + T _{γδ} + ENB (C ₇)	34,29 – 33,47	1,3/0,98*
T _{δδ} + T _{βγ} + T _{βδ} + S _{γγ}	33,47 – 30,61	0,4
S _{γδ} + S _{δδ}	30,61 – 29,32	2,8
S _{βγ} + S _{βδ}	28,22 – 26,63	1,6
S _{ββ}	25,60 – 23,95	0,6
P _{ββ} + P _{βγ} + P _{βδ}	22,50 – 19,00	1,5
ENB (C ₉)	15,00 – 13,00	0,5

* valor corrigido pela equação (9)

A correção do valor das áreas levando-se em conta o teor de ENB foi feita segundo a equação 9.

$$[\text{ENB}] = \frac{1}{4} (4/3 C_{1E} + C_4 + 4/3 C_{3E} + C_9) \quad (9)$$

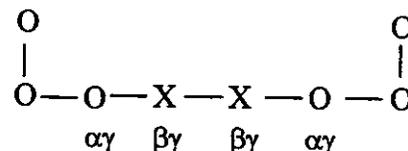
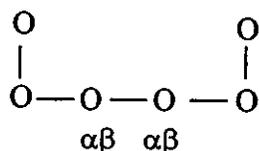
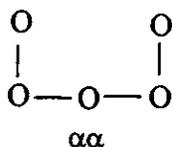
$$S'_{\alpha\alpha} = S_{\alpha\alpha} - 2,25 [\text{ENB}]$$

e

$$(T_{\gamma\gamma} + T_{\gamma\delta}) = T_{\gamma\gamma} + T_{\gamma\delta} - [\text{ENB}]$$

onde: [ENB] denota o valor da integral.

A nomenclatura utilizada na Tabela 6 está de acordo com os artigos de Carman e cols. [106], Smith [107] e Cheng [108], e utiliza letras gregas para designar a distância dos grupos do carbono terciário, CH, em ambas as direções. Por exemplo, um carbono secundário $\alpha\alpha$ se encontra entre dois carbonos terciários, é designado $S_{\alpha\alpha}$. O carbono terciário $T_{\beta\gamma}$ está a um carbono de distância de um carbono terciário e a dois carbonos de distância de outro.



$O =$ carbono do propeno

$X =$ carbono do eteno

Os deslocamentos químicos apresentados na Tabela 6 são ligeiramente diferentes dos apresentados na literatura, devido ao efeito da utilização do benzeno deuterado como solvente, que levou os deslocamentos químicos para maiores valores de ppm. O solvente geralmente utilizado para análise de EPDM é o orto-diclorobenzeno à 125 °C.

A razão etileno/propileno calculada a partir do teor de etileno obtido pela equação 8, foi de 69/31, concordando com informações do fabricante, apresentadas na Tabela 4.

Os espectros de espectroscopia na região do infravermelho do AES, do SAN, do EPDM-*g*-SAN obtido pelos dois métodos de fracionamento, do EPDM e do PMMA são apresentados na Figura 6. A caracterização em termos de grupos funcionais foi realizada com base nos dados da literatura [109-111] sobre as absorções características dos grupos.

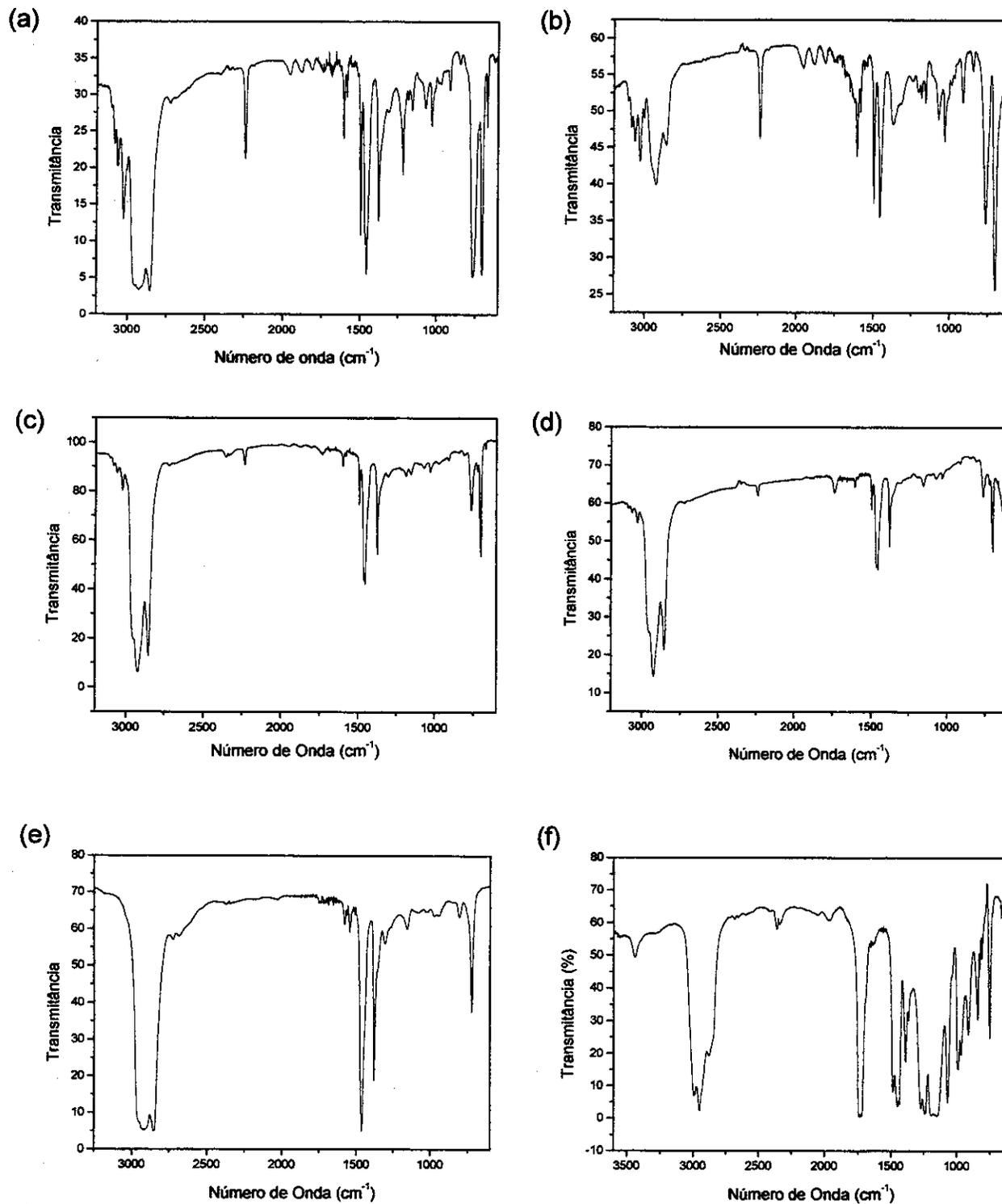


Figura 6: Espectros de infravermelho: (a) AES; (b) SAN; (c) EPDM-g-SAN obtido pelo Método I; (d) EPDM-g-SAN obtido pelo Método II; (e) EPDM; (f) PMMA.

A Tabela 7 apresenta a atribuição das principais bandas do EPDM e do SAN.

Tabela 7: Atribuições das principais bandas características do EPDM e do SAN [109-111]

<i>Banda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuição</i>
3025	Estiramento C-H (estireno)
2860 - 2960	Estiramento simétrico -CH ₂ e -CH ₃ Estiramento assimétrico -CH ₂ e -CH ₃
1465	Deformação CH ₂
1377	Deformação simétrica CH ₃ (EPDM)
2900 e 2238	Estiramento do grupo C≡N
808	Estiramento C=C (dieno - ENB)
760	Vibração C-H fora do plano (estireno)
700 a 1000	Estiramentos "rock" -CH ₂ e -CH ₃

O espectro de infravermelho do AES, Figura 6 (a), apresenta bandas características tanto do EPDM quanto do SAN. Os espectros do EPDM-*g*-SAN, Figura 6 (c) e (d), obtidos pelos métodos I e II, respectivamente, apresentam diminuição da intensidade das bandas relativas ao SAN e aumento de intensidade das bandas do EPDM, isto ocorre pois o EPDM-*g*-SAN apresenta um teor relativo de EPDM de 70 % contra 50 % do AES e teor de SAN de 28 % contra 50 % para o material original, Tabela 4.

Pela semelhança dos espectros pode-se confirmar os resultados obtidos pela análise elementar, ou seja, os dois métodos de fracionamento foram semelhantes entre si.

A Figura 6 (f) e a Tabela 8 apresentam respectivamente o espectro do PMMA e a atribuição das principais bandas.

Tabela 8: Atribuições das bandas características do PMMA [109]

<i>Banda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuição</i>
2920	Estiramento C-H alifático
1730	Estiramento C=O
1150	Estiramento assimétrico C-H
1064	Deformação C-C

As curvas de calorimetria diferencial de varredura, DSC, para o AES e para o EPDM-*g*-SAN são apresentadas na Figura 7.

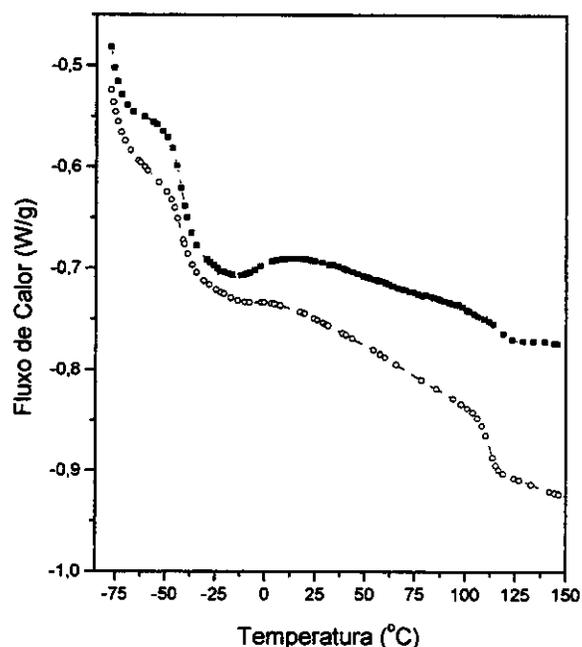


Figura 7: Curvas de DSC obtidas com taxa de aquecimento de 20 °C/min para: (○) AES; (■) EPDM-*g*-SAN.

As curvas de DSC apresentam duas transições vítreas, tanto para o AES, como para o EPDM-*g*-SAN. A transição por volta de -43 °C é atribuída à fase EPDM e a outra a 113 °C é atribuída à fase SAN, evidenciando que os dois materiais analisados são heterogêneos.

Na Tabela 9 estão apresentados os dados de variação de capacidade calorífica, ΔC_p , referentes às transições vítreas, obtidos a partir das curvas de

DSC. O ΔC_p relativo à transição vítrea da fase SAN do EPDM-*g*-SAN é ~59 % do valor de ΔC_p da mesma fase no AES, e como a composição inicial é ~ 50:50, conclui-se que ~20 % do SAN foi extraído. Com isso pode-se dizer que o AES contém ~ 30 % de SAN enxertado.

Tabela 9: Características do AES e do EPDM-*g*-SAN

	T _g fase EPDM (°C)	T _g fase SAN (°C)	ΔC_p (EPDM) (J/g °C)	ΔC_p (SAN) (J/g °C)
AES	-42	113	0,25	0,18
EPDM- <i>g</i> -SAN	-44	113	0,33	0,10

Pode-se notar que a composição do AES obtida por DSC, é muito semelhante aos dados fornecidos pelo fabricante e pela análise elementar, Tabelas 4 e 5, respectivamente.

A estabilidade térmica e termo-oxidativa do EPDM (fornecido pela DSM), do AES e do EPDM-*g*-SAN (obtido pela extração), foram determinadas por análise termogravimétrica, TGA. As curvas termogravimétricas são apresentadas na Figura 8.

Na Tabela 10 são apresentadas algumas informações obtidas das curvas de TGA, tais como: temperatura correspondente ao início de perda de massa de cada processo, T_{inicial}; temperatura correspondente à máxima perda de massa, T_{(dm/dt) max.} e porcentagem de massa perdida em cada processo.

Em atmosfera inerte todas as amostras apresentam apenas um processo de perda de massa não deixando resíduo. Segundo Chiantore e cols. [112], a degradação térmica do AES é uma sobreposição da degradação do SAN (que inicia-se antes de 400 °C) e da degradação do EPDM. O SAN sofre degradação por despolimerização, sendo assim, os produtos de sua degradação são de baixas massas molares, compostos principalmente por dímeros, trímeros, estireno, acrilonitrila e pequenas quantidades de compostos aromáticos como: tolueno, etilbenzeno e α -metilestireno [113].

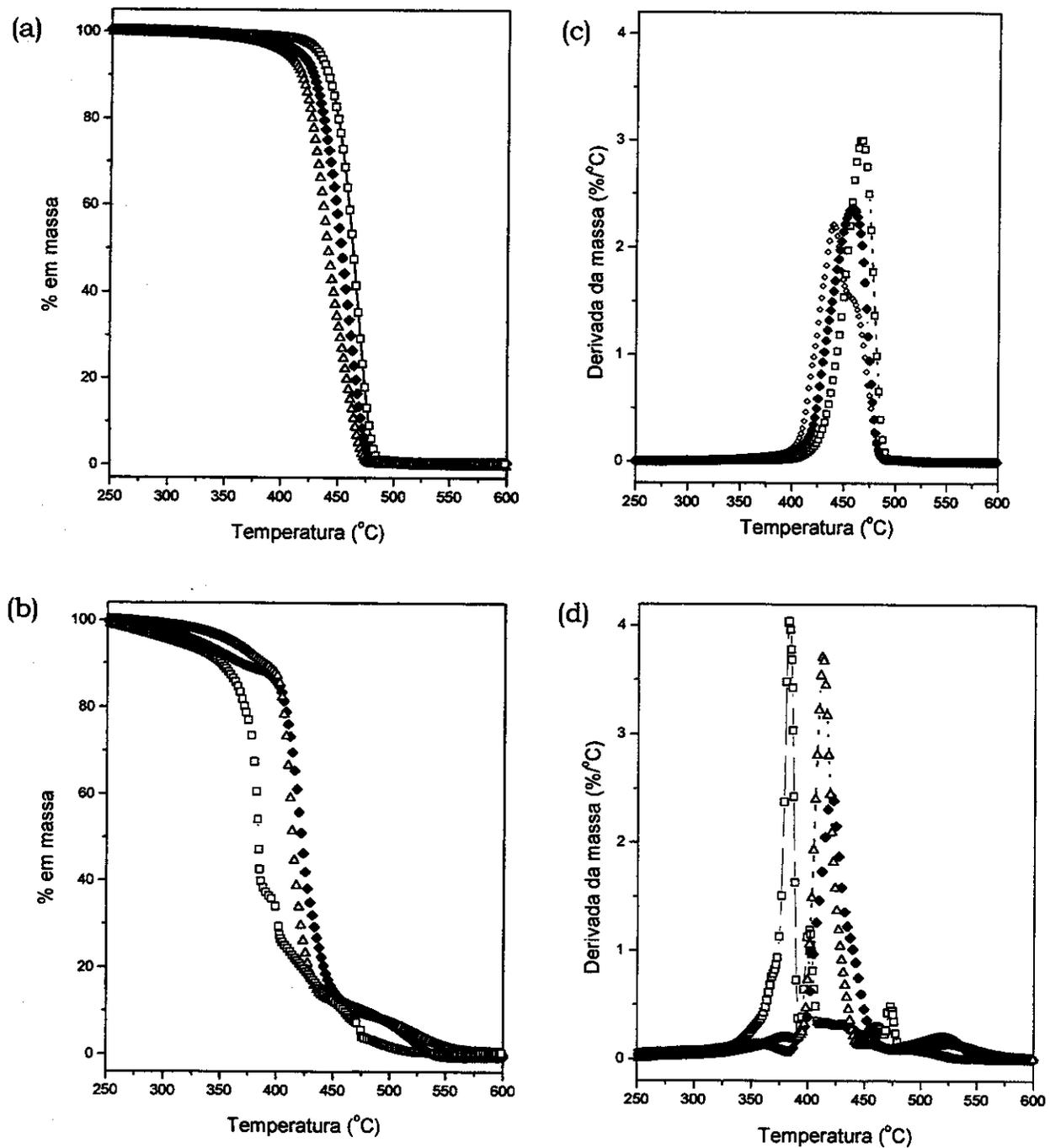


Figura 8: (a) e (b) curvas termogravimétricas para: (□) EPDM; (Δ) AES; (♦) EPDM-g-SAN; em atmosfera de argônio e ar sintético, respectivamente. (c) e (d) curvas termogravimétricas diferenciais para: (□) EPDM; (Δ) AES; (♦) EPDM-g-SAN; em atmosfera de argônio e ar sintético, respectivamente. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 10: Dados obtidos das curvas termogravimétricas e curvas termogravimétricas diferenciais

		EPDM		AES		EPDM-g-SAN	
		Argônio	Ar Sintético	Argônio	Ar Sintético	Argônio	Ar Sintético
1° Processo	T _{inicial} (°C)	—	339	—	291	—	243
	T _{dm/dt max.} (°C)	—	383	—	379	—	358
	% massa	—	64	—	13	—	12
2° Processo	T _{inicial} (°C)	418	393	390	372	392	383
	T _{dm/dt max.} (°C)	467	400	438	412	458	420
	% massa	97	11	98	72	99	76
3° Processo	T _{inicial} (°C)	—	467	—	435	—	462
	T _{dm/dt max.} (°C)	—	473	—	528	—	522
	% massa	—	4	—	14	—	11

Chiantore e cols. [114] estudaram a estabilidade térmica do AES, obtido pela copolimerização radicalar de estireno e acrilonitrila em presença de EPDM, apresentando a seguinte composição: 60 % de SAN livre, 9,5 % de EPDM livre, 29,5 % de EPDM-g-SAN e 1% de fração insolúvel. O EPDM-g-SAN apresenta 57 % de EPDM e 43 % de SAN.

Este AES tem composição distinta do AES utilizado nesse trabalho (Tabela 5), contudo, em atmosfera inerte, a temperatura de máxima perda de massa, T_{dm/dt max.}, observada por eles foi semelhante à observada nesse trabalho, indicando que o teor de SAN “livre” no AES não altera esta característica da degradação, ou seja, não interfere na degradação da fase EPDM.

A quebra das ligações do SAN nas posições "a" ou "b" do esquema da Figura 9, justifica a formação de tolueno e etilbenzeno como produtos da degradação do SAN.

Em atmosfera oxidante todos os elastômeros apresentam 3 processos principais de perda de massa, iniciando-se sempre em temperaturas menores que em atmosfera inerte e não deixando resíduo. Como observado na Figura 8, em atmosfera oxidante, o primeiro elastômero a iniciar sua decomposição é o EPDM, que perde 64 % de sua massa no primeiro estágio, enquanto que o AES e o EPDM-*g*-SAN perdem aproximadamente 13 % neste estágio. Este foi um resultado inesperado, já que é o SAN possui $T_{inicial}$, abaixo de 300 °C em atmosfera oxidante [114]. Sendo assim, seria esperado que o AES tivesse a menor estabilidade seguida do EPDM-*g*-SAN e por fim o EPDM. Essa menor estabilidade termo-oxidativa do EPDM (que foi fornecido pela DSM) pode ser devido a ele possuir alguma substância sensível à atmosfera oxidante. Este fato não ocorreu nem com o EPDM-*g*-SAN nem com o AES, fornecido pela UNIROYAL Chemical. Em atmosfera inerte o comportamento de ambos os materiais foi conforme o esperado, ou seja, o EPDM foi o mais estável.

Chaintore e cols. [112-114] também estudaram estes elastômeros em atmosfera oxidante, e seus resultados são semelhantes aos apresentados neste trabalho, com exceção da menor estabilidade do EPDM. Segundo eles, do mesmo modo que em atmosfera inerte, em atmosfera oxidante o AES e o EPDM-*g*-SAN são mais estáveis que uma blenda de mesma composição, e esta estabilização é devido ao copolímero de enxertia. No início da degradação, em temperaturas abaixo da temperatura de formação de compostos voláteis, cadeias de EPDM reagem com o oxigênio, formando hidroperóxidos, que se decompõem formando grupos hidroxila e carbonila nas moléculas. Estas reações ocorrem por um mecanismo típico de oxidação de hidrocarbonetos envolvendo o carbono terciário do propileno [114]. A formação de hidroperóxidos também ocorre na posição alílica do dieno, como retratado para a fotooxidação de elastômeros de EPDM [114]. A alta reatividade do EPDM no copolímero de enxertia frente à oxidação está associada à presença de cadeias

de SAN ligadas ao dieno, já que é justamente no ponto de ligação (carbono terciário), que ocorre a formação do radical que reage rapidamente com o oxigênio. A decomposição do peróxido e a adição na dupla ligação leva à reticulação, enquanto que a cisão β libera o dieno e forma um novo macroradical, como ilustrado no esquema da Figura 10.

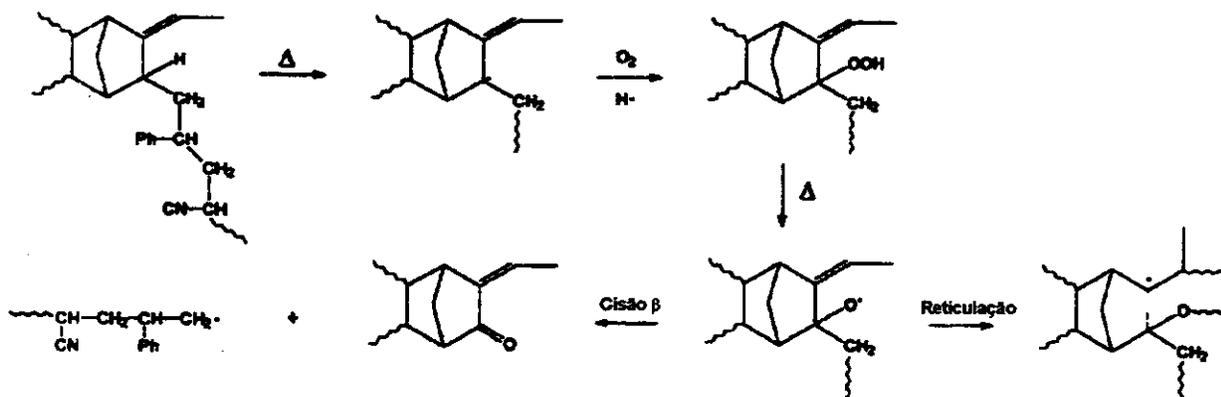


Figura 10: Esquema da degradação termooxidativa do AES [114].

Esta maior reatividade dos radicais em presença de oxigênio faz com que a degradação em atmosfera oxidante ocorra em mais etapas e inicie-se em menores temperaturas do que em atmosfera inerte.

Segundo Chiantore [113,114], os mesmos compostos voláteis que são liberados na decomposição do EPDM e do SAN são também liberados na decomposição do AES. Os produtos mais comuns da termooxidação do AES são: acetaldeído, propionaldeído, aldeídos alifáticos, acrilonitrila, tolueno, etilbenzeno, benzaldeído, entre outros.

Os elastômeros de EPDM podem ter teores variados de etileno, propileno e dieno [115]. As diferenças de composição têm grande influência na degradação térmica do EPDM [116,117]. Por exemplo, o aumento do teor de etileno causa um aumento na estabilidade térmica do EPDM. A degradação térmica do EPDM tem ordem de reação entre 0,65 e 0,85 para teores de etileno entre 40 e 78 % [117].

O AES apresenta propriedades mecânicas comparáveis às do ABS, contudo, apresenta maior resistência a intempéries e a degradação térmica e

isso é devido ao baixo teor de insaturações do EPDM em relação ao polibutadieno do ABS [114].

Na Tabela 11 são apresentadas a temperatura inicial de decomposição e o resíduo à 450 °C para vários elastômeros modificados, mostrando a influência da estabilidade da fase vítrea na estabilidade do copolímero de enxertia.

Tabela 11 : Temperatura inicial de decomposição e resíduo à 450 °C para várias amostras análogas

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura inicial de decomposição (°C)</i>	<i>Resíduo à 450 °C (%)</i>
AES ^(a)	390	24
ABS ^(b)	370	16
Poli(AN-co-MMA) ^(c)	383	15
AEM ^(d)	417	62
VES ^(e)	424	41
MES ^(f)	390	20

(a) fornecido pela Japan Synthetic Rubber Co., JSR 110

(b) fornecido pela Japan Synthetic Rubber Co., JSR 10

(c) sintetizado em laboratório [118]

(d) Acrilonitrila-*g*-EPDM-*g*-(metacrilato de metila), sintetizado em laboratório [118]

(e) (Trimetóxisilano de vinila)-*g*-EPDM-*g*-estireno, sintetizado em laboratório [119]

(f) (Metacrilato de metila)-*g*-EPDM-*g*-estireno, sintetizado em laboratório [120]

Pelos dados da Tabela 11, pode-se notar que é possível sintetizar um grande número de elastômeros modificados que possuem boa resistência térmica variando-se a fase vítrea ou mesmo a elastomérica. Comparando-se os elastômeros modificados que contêm EPDM como fase elastomérica, pode-se notar que o menos estável é o MES, já os mais estáveis são o AEM e VES. De todos as amostras comparadas, o ABS é o que possui menor estabilidade térmica.

IV.2 CARACTERIZAÇÃO DAS BLENIDAS

O AES usado no preparo das blendas contém SAN livre, SAN enxertado no EPDM, e EPDM livre. O SAN contém 31 % em massa de acrilonitrila, teor abaixo do limite superior da janela de miscibilidade entre o PMMA e o SAN. Desta forma, há expectativa de que as cadeias de SAN livre e enxertadas se misturem com o PMMA, ancorando a fase EPDM à matriz. As blendas PMMA/AES foram caracterizadas por técnicas que permitem analisar aspectos relacionados a miscibilidade e à compatibilidade.

As blendas obtidas tanto no misturador interno como na extrusora são translúcidas, apresentando uma fina dispersão das partículas de elastômero na matriz vítrea, como é evidenciado pela fotografia da Figura 11. À medida que aumenta-se a quantidade de elastômero, a blenda se torna mais translúcida.

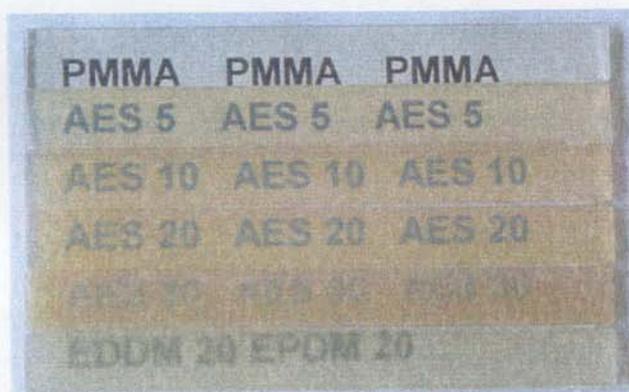


Figura 11: Foto dos corpos de prova das blendas e do PMMA.

O misturador interno é um instrumento essencial para o processamento experimental de polímeros. Nele utiliza-se pouca quantidade de material (~ 50 g), sendo muito usado antes de um processamento em grande escala para verificar: (i) a qualidade da mistura, (ii) a viabilidade da adesão (inter-reação) polímero-polímero, (iii) ocorrência de reticulação ou degradação durante o processamento [121].

Quando as blendas são preparadas no misturador interno, monitora-se o torque e a temperatura em função do tempo da mistura. Na Figura 12 são mostradas as curvas de torque em função do tempo, e na Figura 13 as curvas

de temperatura de processamento em função do tempo, para as blendas com diferentes composições preparadas à 200 °C, e 60 rpm, com volume da câmara constante e dois tempos de mistura: 5 e 10 minutos.

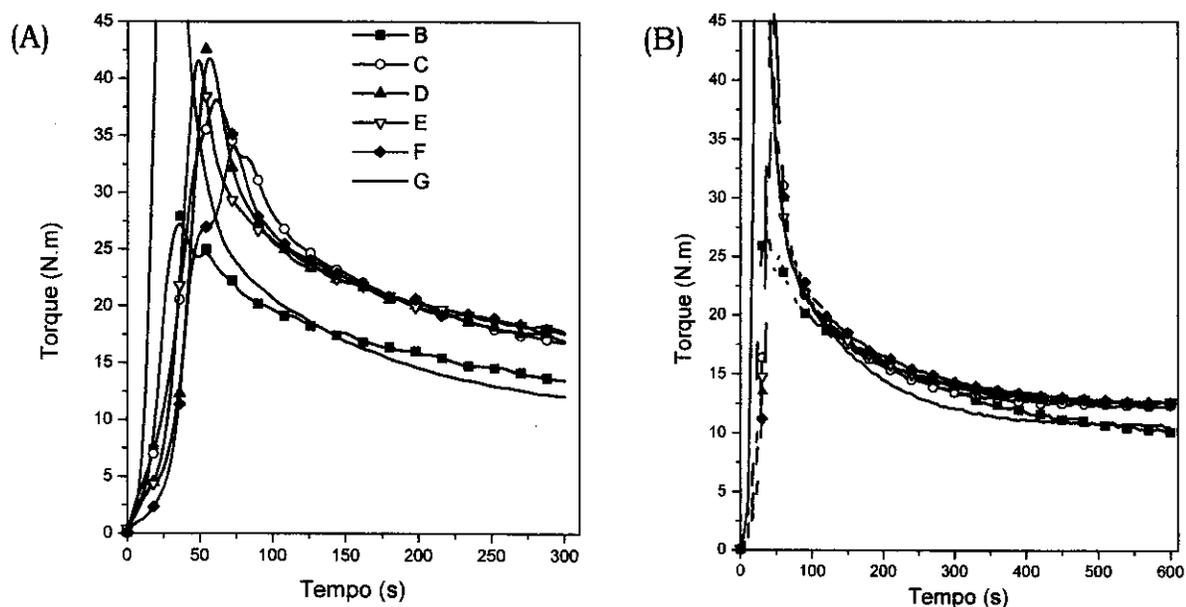


Figura 12: Torque em função do tempo de processamento. (A) 5 minutos de mistura; (B) 10 minutos de mistura. (■) AES; (○) AES 5; (▲) AES 10; (▽) AES 20 (◆)AES 30; (—) PMMA.

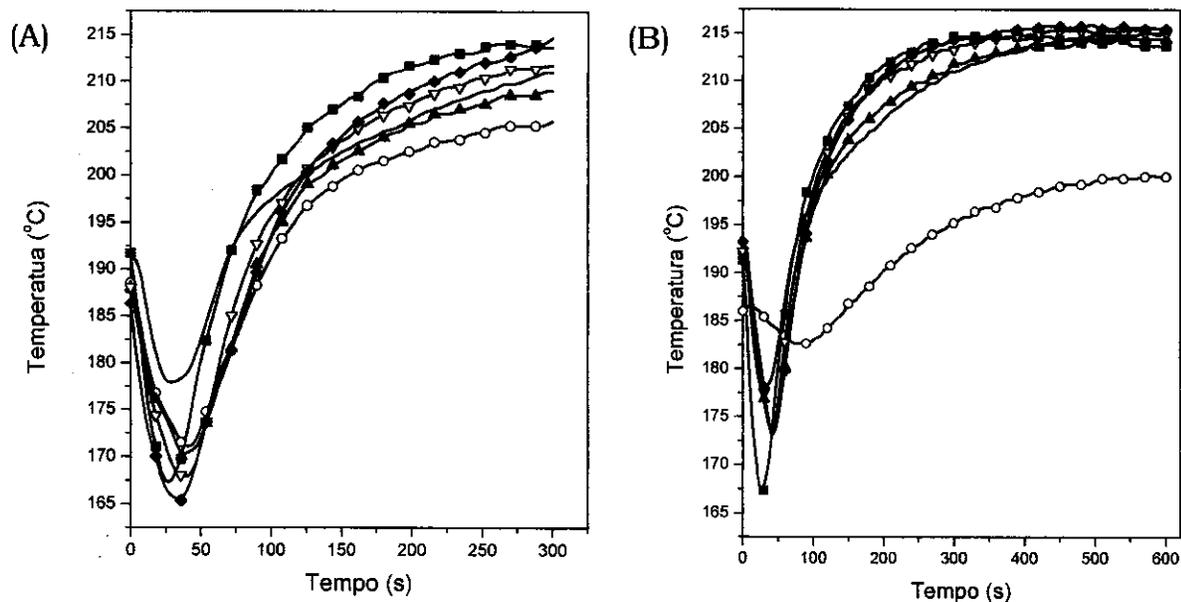


Figura 13: Temperatura em função do tempo de processamento. (A) 5 minutos de mistura; (B) 10 minutos de mistura. (■) AES; (○) AES 5; (▲) AES 10; (▽) AES 20; (◆); AES 30; (—) PMMA.

Nas curvas de torque em função do tempo de mistura, Figura 12, observa-se nos primeiros 100 segundos de mistura o pico de carregamento do material, que corresponde à entrada de material frio e sólido na câmara de mistura, sendo necessário o fornecimento de mais energia para girar o rotor. Logo após este pico o torque tende a diminuir e estabilizar, sendo que nas blendas este comportamento é mais evidente. Com o carregamento do material observa-se a diminuição da temperatura dentro da câmara, já que o material adicionado estava frio, Figura 13. Com o decorrer da mistura a temperatura tende a aumentar, devido à dissipação da energia mecânica e ao aquecimento da câmara.

Goodrich e Porter [122] obtiveram a partir de medidas de torque no misturador interno a viscosidade da mistura e a taxa de cisalhamento. Para facilitar os cálculos, eles consideraram o fluxo devido aos rotores como sendo gerado por cilindros girando à velocidade constante e exercendo torque igual ao dos rotores, como apresentado na Figura 14 (B).

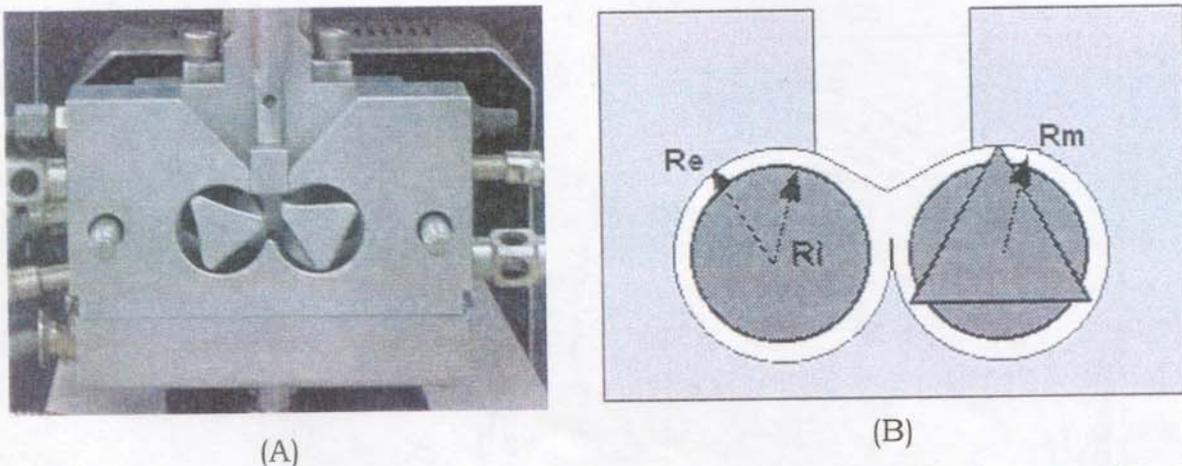


Figura 14: (A) vista frontal da câmara de mistura do misturador interno; (B) vista frontal ilustrando a substituição dos rotores por cilindros [121].

Segundo a lei das potências, equação 10, a maioria dos polímeros apresenta o comportamento pseudoplástico, ou seja, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, como é apresentado na Figura 15. Sendo

assim, torna-se difícil calcular diretamente a viscosidade e a taxa de cisalhamento de um polímero.

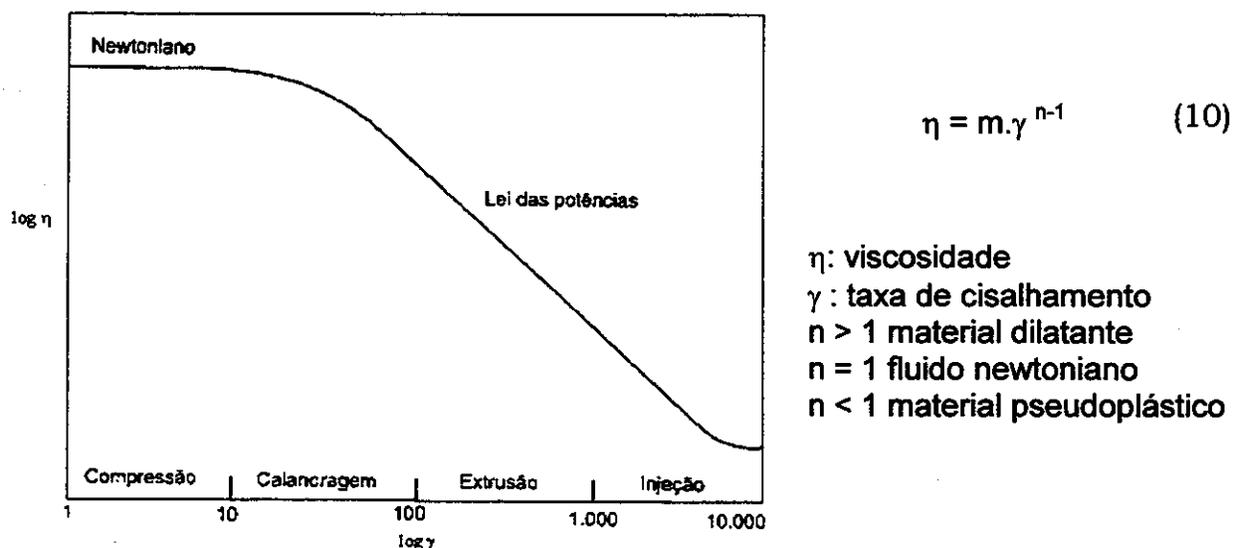


Figura 15: $\log \eta$ em função do $\log \gamma$ para materiais com comportamento pseudoplástico [123].

Goodrich e Porter [122] calcularam a taxa de cisalhamento e a viscosidade do PE, PP e do PS assumindo o comportamento Newtoniano para os polímeros fundidos, obtendo uma boa correlação entre a viscosidade calculada com os dados de torque obtidos do misturador e os resultados obtidos em um reômetro capilar. Para determinar o raio interno do cilindro, R_i , eles calibraram o misturador com um líquido Newtoniano e assumiram, sem justificativa, que o mesmo raio interno pode ser usado para determinar a viscosidade de um fluido não-Newtoniano.

Bousmina e cols. [121] também determinaram a viscosidade e a taxa de cisalhamento a partir dos dados obtidos em um misturador interno considerando:

- Fluido incompressível.
- Fluxo na câmara laminar em condições isotérmicas.
- Perfeita adesão entre o fluido e a superfície do cilindro.

Em um misturador interno, o raio R_e , Figura 14 (B) é conhecido, no entanto, o raio efetivo do cilindro, R_i , é desconhecido. Uma vez determinado o

R_i , o misturador está calibrado para determinar a viscosidade e a taxa de cisalhamento de um polímero. A calibração pode ser feita utilizando um polímero com comportamento reológico conhecido, aplicando-se a equação 11 [121].

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n} \left(2\pi M L R_e^2 \frac{1+g^{n+1}}{\Gamma} \right)^{1/n} \right]^{n/2}} \quad (11)$$

onde: N é a velocidade de rotação do rotor; L é o comprimento do rotor; Γ é o torque; g é a razão de giro dos rotores, já que os rotores não giram com a mesma velocidade; n é o índice das potências e M é o índice de consistência, que pode ser obtido por reometria capilar, através da intersecção das tangentes das curvas com comportamento pseudoplástico e Newtoniano, no gráfico da lei das potências (Figura 15).

Do mesmo modo que no trabalho de Goodrich e Porter [122], é possível utilizar na calibração um líquido Newtoniano. Contudo isso resultaria que o raio interno, R_i , é independente do fluxo dentro do misturador e das condições de processamento.

Segundo Bousmina [121], para a condição da distância entre os cilindros muito pequena, $[(R_e - R_i)/R_i \ll 1]$, é demonstrado que na posição $R_m = (R_i + R_e)/2$, a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento, ou seja, a mistura, se comporta como um fluido Newtoniano. Com isso a taxa de cisalhamento pode ser calculada pela equação 12 [121].

$$\gamma = (\gamma_{1/2})\beta_{\rightarrow 1} = 16\pi N \frac{\beta^2}{(1+\beta)^2(\beta^2-1)} \approx 2\pi N / \ln(\beta) \quad (12)$$

onde: β é a razão R_e/R_i e N é a velocidade do rotor em Hz.

Nesta condição a viscosidade é dada pelo equação 13 [121].

$$\eta = \frac{\Gamma}{N} \frac{(\beta^2 - 1)}{8\pi^2 LR_e^2 (1 + g^2)} \quad (13)$$

A viscosidade ou a taxa de cisalhamento em outra região de comportamento é dependente das características do material, em outras palavras, do coeficiente da lei das potências, contudo, para $R_i/R_e > 0,85$ e $n > 0,2$, que são as condições encontradas na prática, o cálculo da viscosidade pela equação 13 conduz a um erro de ~10 %.

Bousmina e cols.[121] determinaram raio efetivo, R_i , para o PS, para o LDPE e para o PP em várias rotações e várias temperaturas, encontrando-se um desvio entre os valores de no máximo 1 %, sendo determinado um valor de $R_i = 17,60$ mm, chamado “universal”. Eles utilizaram o valor do raio obtido, e verificaram o comportamento da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Este comportamento foi comparado com os dados obtidos de um reômetro capilar, obtendo boa concordância entre eles, confirmando o valor do raio obtido.

Neste trabalho, utilizou-se um misturador interno com dimensões semelhantes ao utilizado por Bousmina [121], sendo assim utilizou-se o valor “universal” $R_i = 17,6$ mm para os cálculos. A câmara de mistura tem capacidade máxima de 60 cm³, com dimensões, $R_e = 20$ mm, e comprimento do rotor, $L = 47,6$ mm. Os dois rotores giram em sentido contra-rotacional, contudo, as velocidades de rotação não são as mesmas (razão de giro, $g = 2/3$).

A taxa de cisalhamento do misturador, trabalhando à 60 rpm, foi calculada utilizando-se a equação 12 e os valores de R_e e R_i , citados no parágrafo anterior, sendo obtido o valor 49,14 s⁻¹. Contudo, devido as aproximações descritas anteriormente, considera-se um desvio de ~ 10 % para os valores de taxa de cisalhamento e viscosidade, sendo assim, o valor da taxa de cisalhamento é $49,1 \pm 4,9$ s⁻¹.

Com base nos valores de torque para o processamento em 5 e 10 minutos, foram calculadas, segundo a equação 13, as viscosidades das blendas e dos polímeros puros. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 12. O torque apresentado compreende a média do último minuto de mistura.

Tabela 12: Torque e viscosidade dos polímeros puros e das blendas processadas no misturador interno à 200 °C com tempo de mistura de 5 e 10 minutos

Tempo de mistura	5 minutos		10 minutos	
	Torque (N.m)	Viscosidade (centipoises)	Torque (N.m)	Viscosidade (centipoises)
PMMA	12,6	169,2	10,7	143,3
AES5	17,5	234,8	12,3	165,0
AES 10	17,7	237,7	12,6	169,0
AES 20	18,4	246,6	12,7	169,7
AES 30	18,3	245,0	12,7	169,7
AES	14,1	189,4	10,3	138,7

Como a viscosidade é proporcional ao torque, equação 13, ambos apresentam a mesma tendência, como pode ser observado pela análise dos dados da Tabela 12.

A viscosidade das blendas também pode ser calculada considerando-se a taxa média de cisalhamento como sendo a soma das frações individuais [81].

$$\gamma = \phi_m \gamma_m + \phi_d \gamma_d \quad (14)$$

onde: ϕ se refere à fração volumétrica e γ é a taxa de cisalhamento. Os índices “m” e “d” se referem à matriz e à fase dispersa da blenda, respectivamente.

Assumindo que a tensão aplicada se distribui uniformemente pela blenda, sua viscosidade pode ser expressa pela equação 15.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\phi_m}{\eta_m} + \frac{\phi_d}{\eta_d} \quad (15)$$

Este modelo foi desenvolvido por Lee e prediz a variação recíproca da viscosidade com a fração volumétrica do polímero na blenda, ou seja, com a composição da blenda [81].

Utilizando-se a equação 15, calculou-se a viscosidade das blendas de PMMA e AES, a partir dos valores da viscosidade dos polímeros puros calculados anteriormente com a equação 13. A Tabela 13 apresenta as frações volumétricas dos componentes das blendas e as viscosidades das blendas

obtidas no misturador interno com tempo de 5 e 10 minutos calculadas a partir da equação 15. A fração volumétrica foi calculada utilizando-se os valores das densidades apresentadas na Tabela 4.

Tabela 13: Fração volumétrica e viscosidade das blendas à 200 °C obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 5 e 10 minutos, calculada pela equação 15

<i>Blenda</i>	<i>Fração Volumétrica (Fase dispersa)</i>	<i>Fração Volumétrica (Matriz)</i>	<i>η 5 minutos (centipoises)</i>	<i>η 10 minutos (centipoises)</i>
<i>AES 5</i>	0,051	0,792	202,1	169,7
<i>AES 10</i>	0,102	0,750	201,2	167,5
<i>AES 20</i>	0,204	0,667	199,3	163,3
<i>AES 30</i>	0,306	0,583	197,5	159,3

Os valores de viscosidades obtidos pela equação 15 diferem dos obtidos pela equação 13, sendo esta diferença devido às considerações que são feitas em cada modelo. A viscosidade calculada segundo a equação 15, diminui com o aumento da fração volumétrica do AES na blenda, enquanto que o cálculo usando a equação 13 conduz a valores de viscosidades praticamente iguais. A diferença entre os valores de viscosidades obtidos pelos dois métodos é no máximo de 25 %, e segundo Bousmina, o erro na determinação da viscosidade pela equação 13 pode chegar a 10 %. Desta forma, não é possível inferir que uma determinação seja mais confiável que outra.

A Figura 16 mostra o torque ao final do processamento em função da composição das blendas obtidas no misturador interno, com 5 e 10 minutos de mistura. O gráfico foi obtido considerando-se o torque médio do último minuto de processamento para todas as blendas. A barra de erro refere-se ao desvio padrão de medidas realizadas em 4 e 8 ensaios independentes para as blendas obtidas com 5 e 10 minutos de mistura, respectivamente.

Nota-se que para as blendas obtidas com 10 minutos de mistura, o valor do torque no equilíbrio e da viscosidade, Tabela 12 e 13 são aproximadamente 30 % menores que para as blendas obtidas com 5 minutos de mistura.

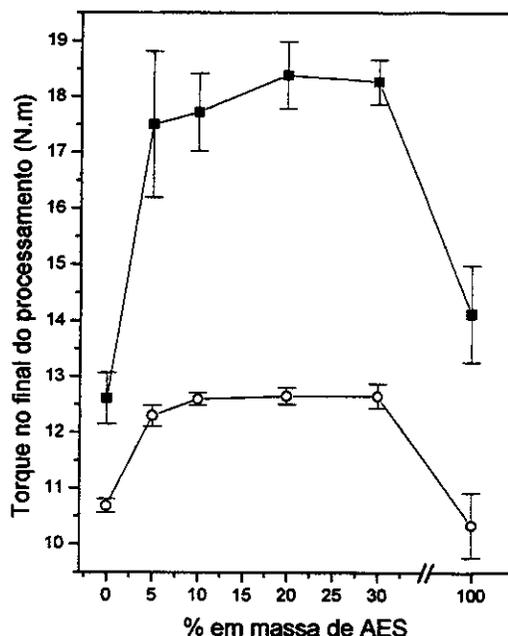


Figura 16: Torque no final do processamento em função da composição das blendas obtidas no misturador interno: (■) 5 minutos de mistura; (○) 10 minutos de mistura. As barras de erro são relativas ao desvio padrão de 4 e 8 experimentos, respectivamente.

Esse fato pode ser devido à mistura em 5 minutos não ter atingido o equilíbrio, ou seja, neste ponto o torque ainda está diminuindo, portanto as blendas com 5 e 10 minutos de mistura apresentam viscosidades diferentes, possivelmente em função de diferentes fases de mistura. Outra possível explicação para a diminuição no torque com o aumento do tempo de mistura, seria a degradação mecânica, contudo, sabe-se que o EPDM em atmosfera oxidante sofre degradação por reticulação e quebra de cadeia, liberando compostos voláteis [112-114] e que tanto o PMMA como o SAN sofrem degradação por despolimerização [124,113]. Com isso, uma evidência da degradação mecânica seria a diminuição da massa molar dos componentes da blenda. Através da análise de cromatografia de permeação em gel (GPC), verificou-se que não ocorre variação na massa molar do PMMA quando se compara o PMMA virgem com o PMMA processado no misturador interno, evidenciando que nestas condições de processamento, não ocorreu degradação mecânica [124]. Outro dado que evidencia que não ocorreu degradação é a

estabilização do torque no final do processamento, como pode ser visto no gráfico da Figura 12 (B).

O comportamento do torque com a composição das blendas para as duas condições de mistura é semelhante, ou seja, para os dois tempos de mistura, as blendas apresentam maior valor de torque que os polímeros puros. Esse comportamento pode ser devido a combinação de alguns fatores como: as blendas terem sido processadas à temperaturas menores que os polímeros puros; as blendas apresentarem boa adesão entre as fases; à ocorrência de inversão de fases do sistema, já que no AES o EPDM é a matriz.

Para determinar se a temperatura de processamento é a responsável pelo torque das blendas ser maior que o torque dos polímeros puros, foi avaliada a temperatura média do último minuto de processamento em função da composição das blendas, apresentada na Figura 17.

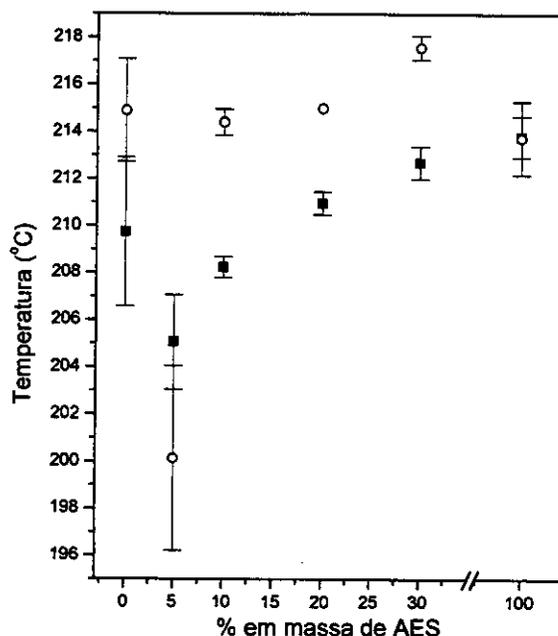


Figura 17: Temperatura no último minuto de mistura em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de: (■) 5 minutos; (○) 10 minutos. As barras de erro são relativas ao desvio padrão de 4 e 8 experimentos, respectivamente.

A temperatura no final do processamento mostrou-se dependente do tempo de processamento, da composição da blenda e da temperatura inicial de processamento. Apesar disso, não se observou uma relação entre a

temperatura no final do processamento e o fato das blendas possuírem maior valor de torque que os polímeros puros, pois em alguns casos, a temperatura da mistura é maior que a dos componentes puros, situação que resultaria em uma possível diminuição da viscosidade. Com isso, pode-se concluir que o maior valor do torque das blendas é devido às características da mistura. Entretanto, a Figura 17 pode nos levar a conclusões imprecisas, já que nesta análise não é considerada a temperatura inicial do processamento. Por exemplo, ela mostra que com exceção da blenda com 5 % de AES, as blendas processadas durante 10 minutos apresentam maior temperatura no final do processamento que as obtidas com 5 minutos de mistura. Além disso, mostra o aumento da temperatura com o aumento do teor de AES nas blendas. Estas observações refletirão o real comportamento da mistura se a temperatura inicial do processamento de cada blenda for semelhante. Sendo assim, construiu-se um gráfico que leva em conta a variação da temperatura durante o processamento, ΔT ($T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$), em função da composição da blenda, como apresentado na Figura 18.

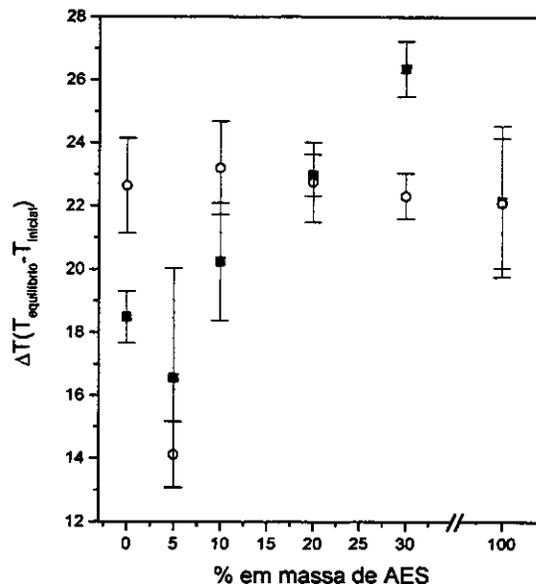


Figura 18: Variação média da temperatura da câmara em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de: (■) 5 minutos; (○) 10 minutos. As barras de erro são relativas ao desvio padrão de 4 e 8 medidas, respectivamente.

As curvas de variação da temperatura de processo em função da composição refletem tanto o efeito do carregamento do material no misturador, que é minimizado pelo número de experimentos realizados, como também as características da mistura, ou seja, a variação de energia durante o processamento de cada material.

Se o único fator que tivesse influência sobre o ΔT fosse o tempo de mistura, seria esperado que as blendas e os polímeros puros, obtidos com tempo de mistura de 10 minutos apresentassem maior variação de temperatura que as blendas e os polímeros obtidos com 5 minutos de mistura, devido ao calor liberado pelo cisalhamento no processo. No entanto, o ΔT à 5 minutos de mistura aumenta com o aumento do teor de AES, enquanto que com 10 minutos de mistura, o ΔT permanece praticamente constante, com exceção da blenda contendo 5 % de AES.

O comportamento observado para o aumento do ΔT para 5 minutos de mistura indica que há maior dissipação de energia mecânica em calor nas blendas mais ricas em AES.

Isto mostra que 5 minutos de mistura não foram suficientes para estabilizar a mistura. Com 10 minutos, as misturas em equilíbrio de fato, apresentam viscosidades superiores que dos polímeros de partida, já que o ΔT é constante.

Depois de demonstrada a maior viscosidade das blendas comparativamente aos polímeros puros, resta entender o porquê. O AES apresenta o EPDM como matriz. É possível que durante a mistura ocorra a inversão de fases, como foi observado com a adição de 40 % de SAN ao AES [89] resultando em uma mistura cuja matriz é constituída por PMMA/SAN e a fase dispersa seja composta por EPDM e EPDM-*g*-SAN. Devido a janela de miscibilidade PMMA/SAN, pode ainda ocorrer a ancoragem das partículas de elastômero na matriz, através dos segmentos de cadeia SAN, [23,94] que também pode contribuir para o aumento da viscosidade.

A miscibilidade entre o PMMA e o SAN pode ser avaliada pela variação da capacidade calorífica, ΔC_p , na região da transição vítrea em torno de 120 °C, obtida das curvas de calorimetria diferencial de varredura, DSC, apresentadas na Figura 19.

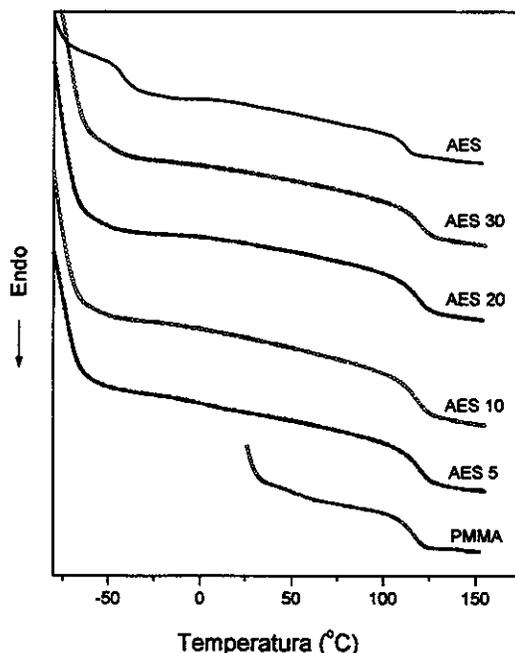


Figura 19: Curvas calorimétricas dos polímeros puros e das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos. Taxa de aquecimento 20 °C/min.

A Tabela 14 apresenta a temperatura de transição vítrea, a largura da transição, ΔW , e o ΔC_p referente à transição vítrea da matriz para os polímeros puros e para as blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos.

O ΔC_p referente à transição vítrea da matriz das blendas foi corrigido descontando-se o teor de EPDM na blenda, ou seja, considerando somente o teor da fase rígida (PMMA + SAN) da blenda.

Não foi possível a determinação da temperatura de transição vítrea das blendas em temperaturas baixas, transição da fase EPDM, isto ocorreu devido à ele ser a fase dispersa da blenda e estar em pequena quantidade, máximo 15 %.

Verificou-se que tanto a temperatura de transição vítrea, como a largura da transição não sofrem alteração significativa com a variação na composição das blendas, sendo assim, avaliou-se a interação entre o PMMA e o SAN pela variação no ΔC_p da matriz.

Tabela 14: Temperatura de transição vítrea, T_g , largura da transição, ΔW , e variação da capacidade calorífica, ΔC_p , para a transição vítrea da fase rígida das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos

Material	% em massa de SAN na blenda	T_g (°C) ^(a)	ΔW (°C) ^(a)	ΔC_p (matriz) (J/g°C)	ΔC_p (matriz - corrigido) (J/g°C)
PMMA	0	116	15	0,27	0,27
AES 5	2,5	117	21	0,38	0,39
AES10	5	118	20	0,39	0,41
AES 20	10	118	20	0,35	0,39
AES 30	15	120	13	0,27	0,32
AES	50	- 42 (EPDM) 113 (SAN)	11 (EPDM) 10 (SAN)	— 0,18 (b)	— 0,36 (b)

(a) Determinada através da meia largura da transição

(b) Relativo à fase SAN do AES

Camaron e Cowie [125] avaliaram a miscibilidade de blendas de PMMA e SAN através da indução de diferentes histórias térmicas para as blendas. Eles observaram que a blenda 50/50 com 26 % de acrilonitrila não apresenta microheterogeneidade, verificando-se uma única transição vítrea. Através da inclinação do diagrama de Arrhenius, $\log \tau \times 1/T$, onde τ é o tempo de relaxação e T é a temperatura em Kelvin, os autores verificaram que as blendas com teores menores que 26 % de acrilonitrila no SAN apresentaram microheterogeneidade, que não é detectada pelo DSC como duas transições vítreas.

Como o AES é composto por EPDM e SAN, com razão 1:1, é possível corrigir os valores de ΔC_p referente à transição vítrea da matriz, descontando a massa de EPDM. Por exemplo, em uma blenda com 30 % de AES há 15 % de

SAN, então o valor do ΔC_p referente à transição vítrea da fase SAN, determinado experimentalmente, é 85 % do valor real, já que no cálculo do ΔC_p foi considerada a massa total da blenda e não só a massa de PMMA e SAN.

A Figura 20 apresenta a variação da capacidade calorífica, valor corrigido, referente à transição vítrea da matriz em função da porcentagem de SAN nas blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos.

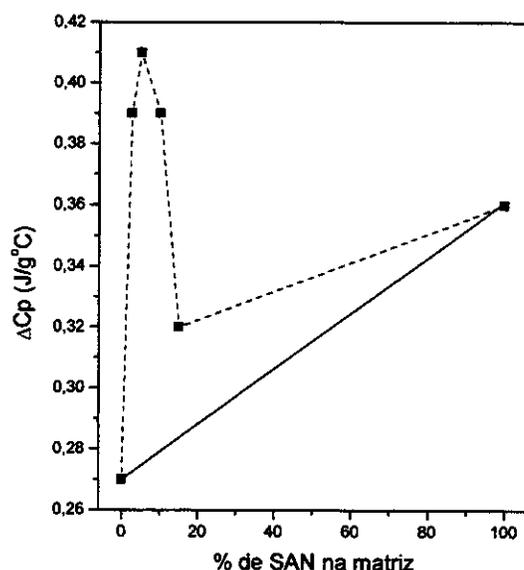


Figura 20: Variação da capacidade calorífica referente à transição vítrea da matriz em função da sua composição nas blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos. (■) valor experimental; (linha cheia) valor previsto pela aditividade.

O ΔC_p reflete a variação nos graus de liberdade e está relacionado com o ganho de flexibilidade das cadeias poliméricas quando passam do estado vítreo para o líquido.

O ΔC_p corrigido em função da massa real da matriz foi maior para as blendas do que o previsto pela aditividade. Isto é um forte indicativo de que ocorre a mistura entre o PMMA e o SAN, criando uma fase com características próprias.

A miscibilidade do PMMA com o SAN pode ser comprovada pela análise das curvas de análise dinâmico-mecânica, DMA.

Na Figura 21 são apresentadas as curvas de módulo de perda em função da temperatura para as blends obtidas na extrusora.

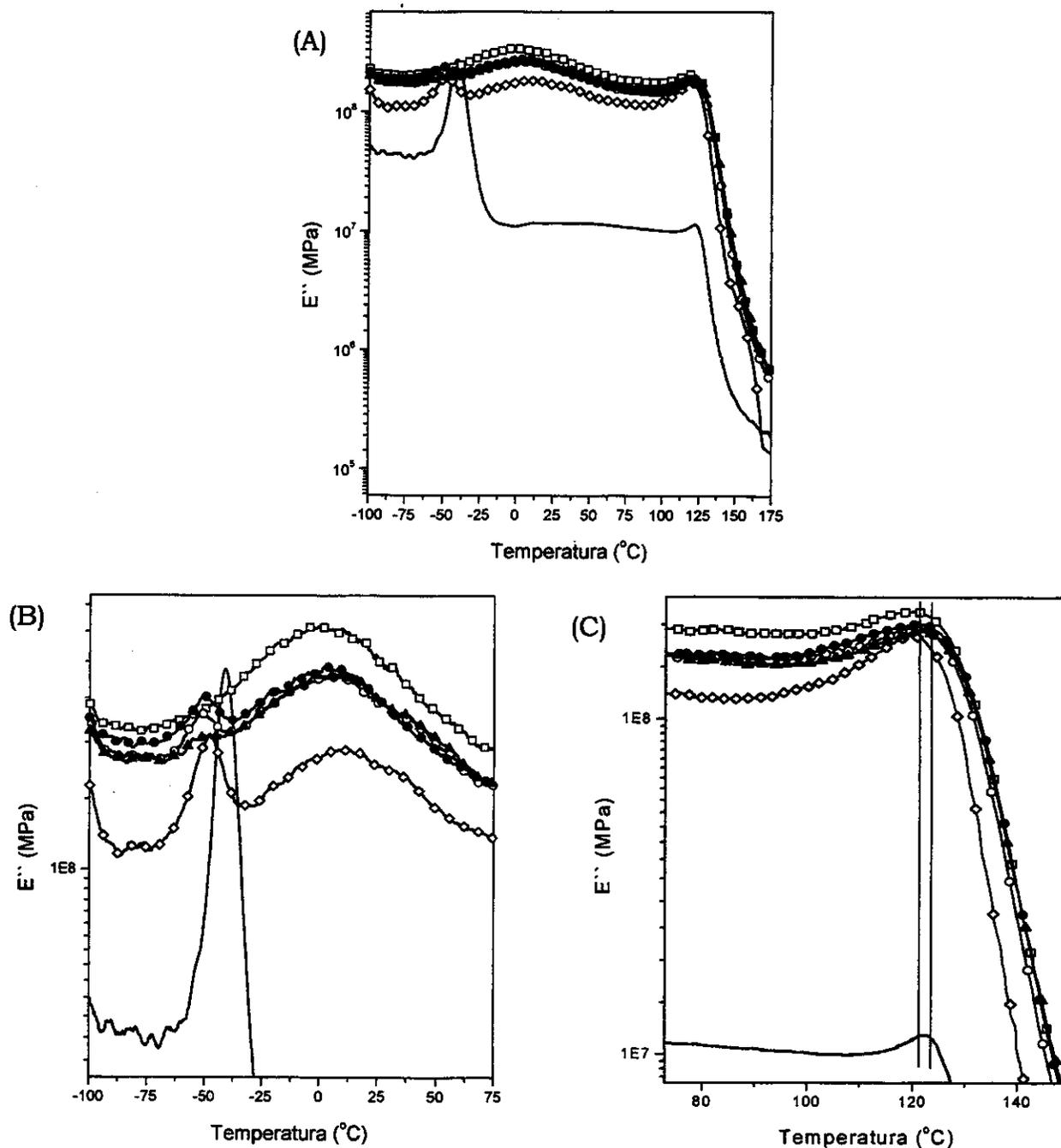


Figura 21: $E'' \times T$ para os polímeros puros e para as blends obtidas na extrusora. (A) em toda a faixa de temperaturas; (B) na região da transição vítrea da fase EPDM e da relaxação β do PMMA; (C) na região da transição vítrea do PMMA e do SAN. (□) PMMA; (▲) AES 5; (○) AES 10; (●) AES 20; (◇) AES 30; (—) AES.

A T_g é determinada a partir das curvas de $E'' \times T$, tomando-se como sendo igual à temperatura correspondente ao máximo do pico. Na Figura 22 são apresentadas as curva de $E'' \times$ temperatura para as blendas obtidas no misturador interno.

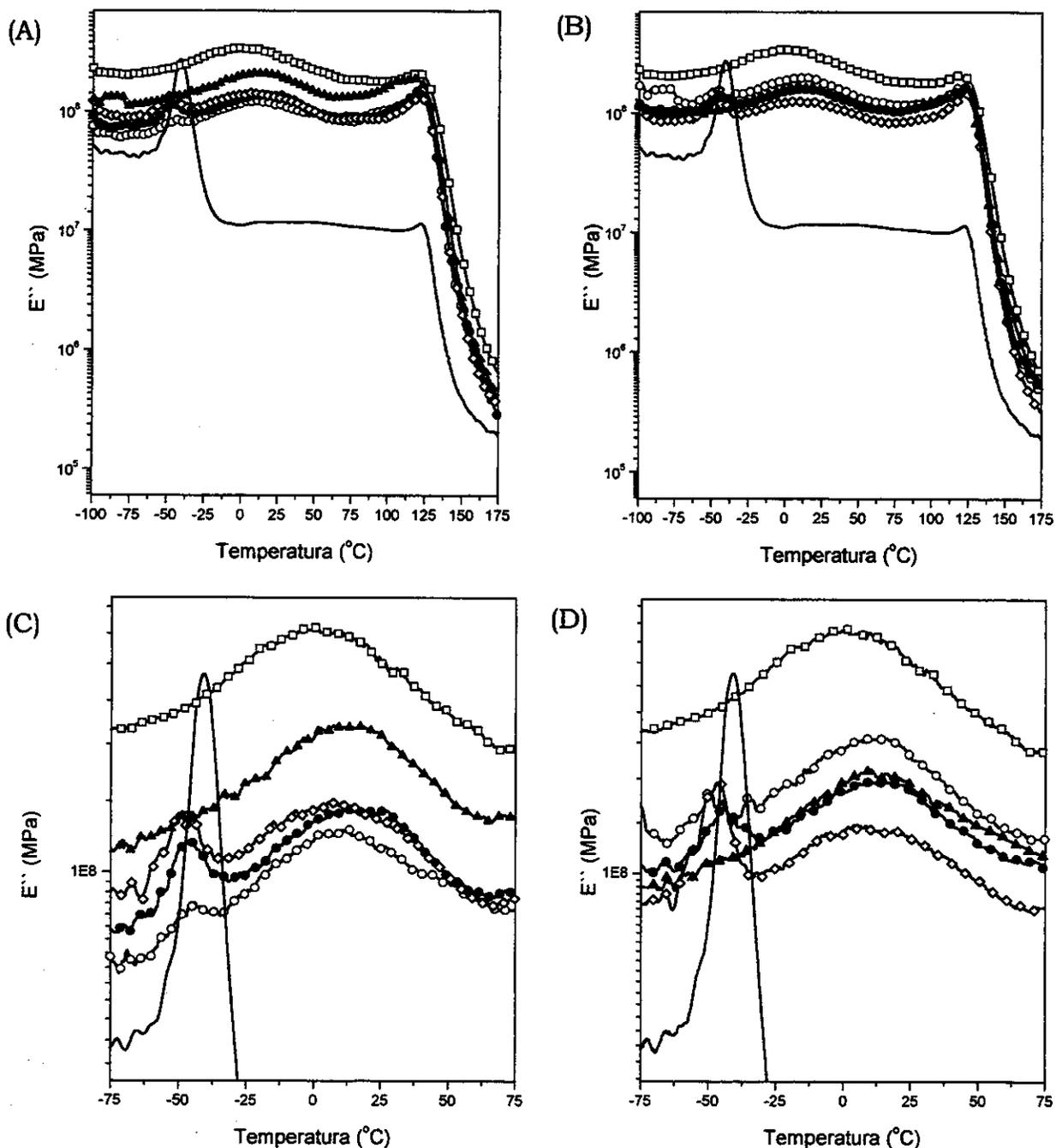


Figura 22: E'' em função da temperatura na região da transição vítrea do EPDM e da relaxação β do PMMA. Polímeros puros e blendas obtidas no: (A) e (C) misturador interno com mistura de 5 minutos; (B) e (D) misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos: (□) PMMA; (▲) AES 5; (○) AES 10; (●) AES 20; (◇) AES 30; (—) AES.

A Figura 21 mostra que as blendas são heterogêneas, já que apresentam duas transições vítreas, uma relativa à fase EPDM (~ - 50 °C) e outra que ocorre entre as transições vítreas do PMMA e do SAN (120 °C a 130 °C).

A análise da região de transição vítrea da matriz, Figura 21 (C) revelou que as transições do PMMA e do SAN são próximas e que todas as blendas apresentam apenas um pico em temperaturas intermediárias à dos polímeros puros. O comportamento das blendas pode refletir tanto a miscibilidade do PMMA com o SAN, como a sobreposição das relaxações de ambas as fases. Com isso torna-se necessária a análise das outras relaxações para confirmar a miscibilidade SAN/PMMA.

A região da transição vítrea das curvas $E'' \times T$ para as blendas obtidas no misturador interno, Figuras 22 (A) e 22 (B) são semelhantes à das blendas obtidas na extrusora, Figura 21 A.

Nas Figuras 21 (B), 22 (C) e (D) observou-se a transição vítrea da fase EPDM (máximo $E'' \sim -50^\circ\text{C}$) e a relaxação β do PMMA (pico em torno de 2 °C). A relaxação β do PMMA é devido à rotação do grupo éster.

A intensidade do pico de módulo de perda E'' , está relacionada com o número de grupos que sofrem determinada transição, com isso, seria esperado que a blenda com maior quantidade de PMMA apresentasse maior valor de E'' na transição β , contudo, podemos verificar, Figuras 22 (C) e (D), que a mudança no método de processamento da blenda alterou a disponibilidade dos grupos em sofrer a transição β da fase PMMA, levando a variações na intensidade desta transição para cada forma de processamento e composição da blenda. Este fato pode refletir a mistura do PMMA com o SAN.

Pode-se verificar, ainda, que além da alteração na intensidade dos picos da transição β da fase PMMA, também ocorreu um deslocamento dos picos para maiores temperaturas com o aumento do teor de AES, e portanto, de SAN, independentemente do método de processamento utilizado, como é apresentado no gráfico da Figura 23.

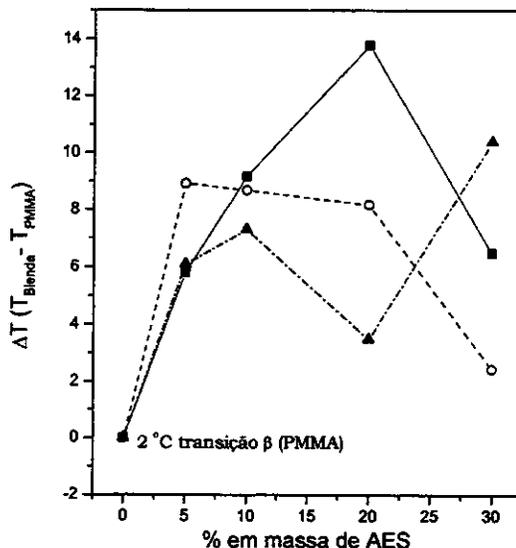


Figura 23: Variação da temperatura da transição β do PMMA em função da composição das blendas de PMMA e AES obtidas: (■) misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos; (○) misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos; (▲) extrusora. Obtido a partir das curvas de E'' .

Contudo, não se observou um comportamento contínuo em relação ao aumento do teor de AES na blenda. O máximo deslocamento observado foi o da blenda AES 20 obtida no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos, tendo um deslocamento de 14 °C, em relação ao PMMA.

Este fato reforça ainda mais a hipótese da miscibilidade entre o SAN e o PMMA, já que com a interação, a disponibilidade do grupo éster em sofrer a relaxação diminui, e com isso é preciso maior energia térmica para ocorrer a relaxação.

Este resultado é contrastante com o resultado observado por Robertson e cols.[126] para blendas de PMMA e SAN deixadas em *annealing* por 10 minutos à 30 °C acima da temperatura de transição vítrea da blenda, e em seguida resfriadas rapidamente (*quenching*). Estas blendas apresentaram deslocamento da transição β do PMMA para menores valores com o aumento do teor de SAN na blenda de 25 para 75 %, contudo este resultado não foi comentado pelos autores, mas pode ter sido causado pelo *annealing*.

As Figuras 21 (B) e 22 (C) e (D) ainda mostram que ocorre deslocamento da transição vítrea relativa à fase rica em EPDM para temperaturas menores.

A variação da temperatura da transição vítrea do EPDM em função da composição das blendas de PMMA e AES é apresentada na Figura 24.

A Figura 24 mostra que todas as blendas apresentam temperaturas de transição vítrea menores que a do EPDM, (-41 °C). As blendas obtidas na extrusora apresentam aumento da temperatura da transição com o aumento do teor de AES na blenda, contudo, a mesma correlação não foi encontrada para as blendas obtidas no misturador interno, mostrando mais uma vez, a influência dos parâmetros de processamento e da inversão de fases no comportamento das fases das blendas. Uma possível explicação para a diminuição da Tg da fase EPDM seria a “retirada” de cadeias rígidas de SAN livre da fase EPDM devido à inversão de fases.

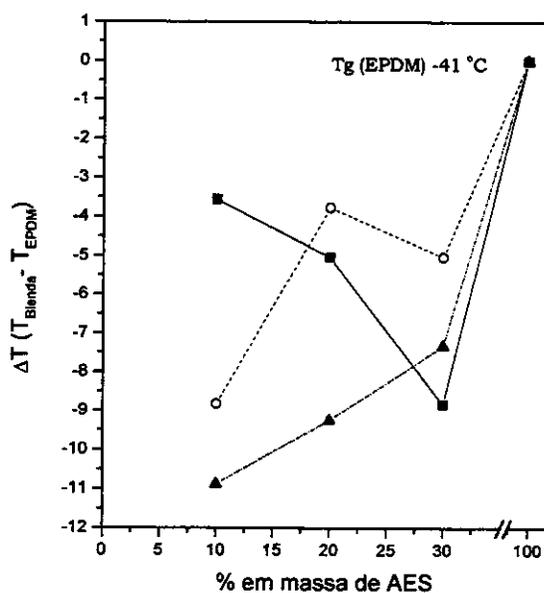


Figura 24: Variação da temperatura de transição vítrea do EPDM em função da composição das blendas de PMMA e AES obtidas: (■) misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos; (○) misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos; (▲) extrusora. Gráfico obtido a partir das curvas de E'' .

A Figura 25 apresenta as curvas de módulo de armazenamento em função da temperatura para os polímeros puros e para as blendas de PMMA e AES obtidas no misturador interno e na extrusora.

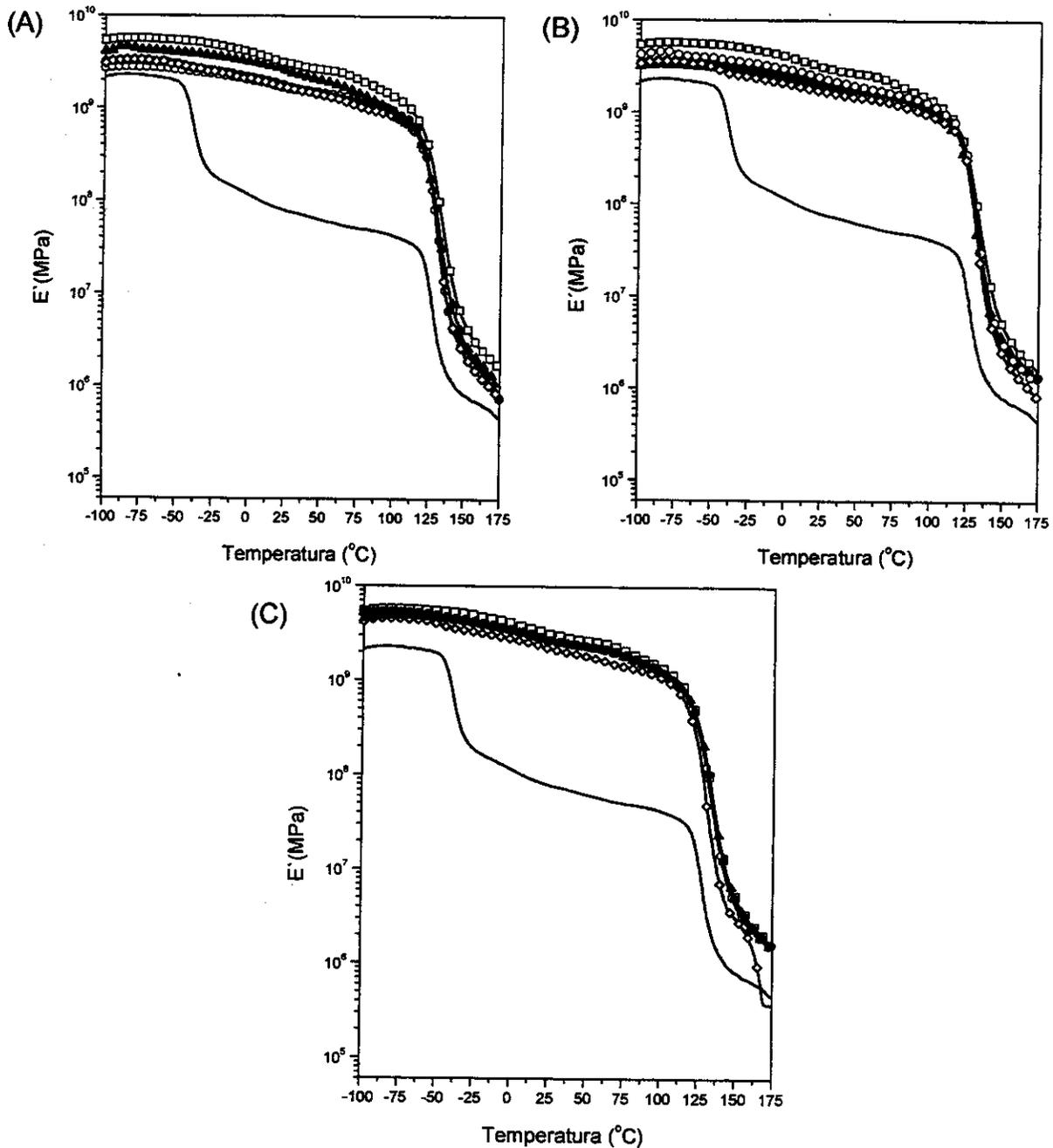


Figura 25: E' em função da temperatura para os polímeros puros e blendas obtidas no: (A) misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos; (B) misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos; (C) extrusora: (□) PMMA; (▲) AES 5; (○) AES 10; (●) AES 20; (◇) AES 30; (—) AES.

Comparando-se o comportamento do módulo de armazenamento em função da temperatura para os três tipos de processamento utilizados, verifica-se que em temperaturas inferiores à transição vítrea relativa à fase elastomérica, todas as blendas obtidas na extrusora apresentam valor

semelhante de módulo, sendo ele ligeiramente maior que o das blendas obtidas no misturador interno.

As curvas de $E' \times T$ para o PMMA mostram uma ligeira queda em torno de 0 °C, referente à relaxação β do PMMA e uma queda de quatro ordens de grandeza acima de 100 °C, referente à transição vítrea do PMMA.

Para o AES observa-se uma queda do módulo de uma ordem de grandeza em torno de - 40 °C, referente à transição vítrea da fase EPDM, e uma outra queda de duas ordens de grandeza acima de 100 °C, referente a transição vítrea da fase SAN.

As blendas apresentam pouca alteração do módulo E' na região da transição vítrea do EPDM e uma variação de quatro ordens de grandeza na região da transição vítrea do SAN e do PMMA. Este comportamento reflete a morfologia das blendas, que é de domínios elastoméricos dispersos em uma matriz rígida.

As curvas de $\tan \delta \times$ temperatura apresentadas na Figura 26 mostram que tanto as blendas obtidas no misturador interno como na extrusora apresentam apenas uma transição vítrea em temperaturas intermediárias à dos polímeros puros, caracterizando a miscibilidade do PMMA com a fase SAN do AES. Verifica-se que a blenda AES 30 obtida na extrusora apresenta um “ombro” em aproximadamente 148 °C, e transição mais larga em relação às demais blendas, o que indica uma maior microheterogeneidade, ou seja, uma distribuição de tempos de relaxação mais larga desta blenda em relação às demais.

Verifica-se também que os picos das curvas $\tan \delta \times T$ para as blendas obtidas no misturador interno estão deslocados para regiões mais próximas ao pico correspondente ao SAN, indicando maior miscibilidade do SAN com o PMMA, comparativamente às blendas obtidas na extrusora.

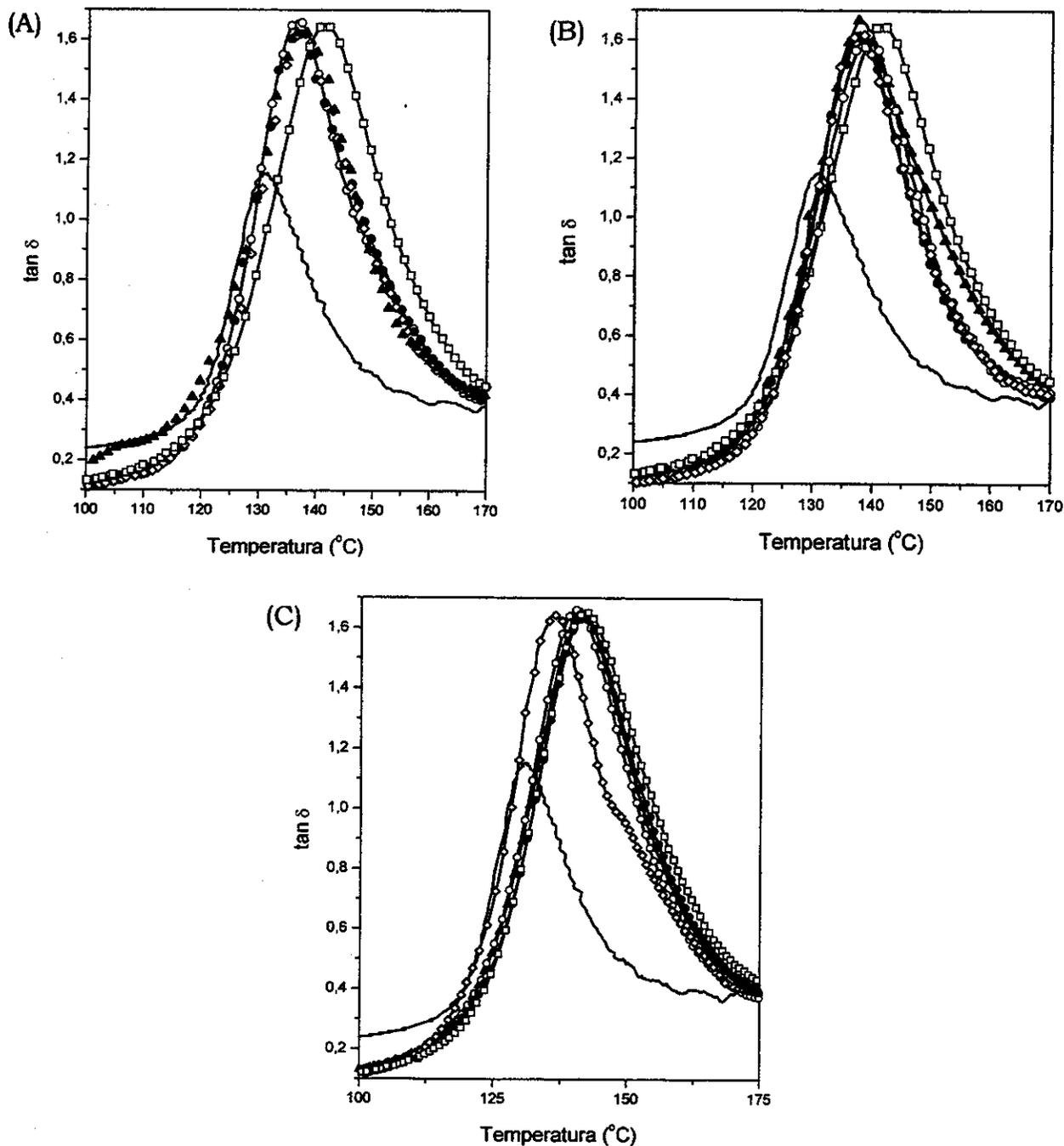


Figura 26: $\tan \delta$ em função da temperatura na região da transição vítrea do PMMA e do SAN para os polímeros puros e para as blendas obtidas no: (A) misturador interno com mistura de 5 minutos; (B) misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos; (C) extrusora: (\square) PMMA; (\blacktriangle) AES 5; (\circ) AES 10; (\bullet) AES 20; (\diamond) AES 30; (—) AES.

Os resultados de análise dinâmico-mecânica indicaram que tanto o misturador interno como a extrusora foram capazes de promover uma eficiente dispersão e conseqüentemente tornar as blendas de PMMA e AES compatíveis.

Na Tabela 15 encontram-se as temperaturas de transição vítrea do EPDM e as temperaturas de relaxação β do PMMA obtidas das curvas $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$.

Tabela 15: Temperatura de transição vítrea do EPDM e relaxação β do PMMA em função da composição e do método de preparo das blendas.

	<i>T_g (EPDM)</i>						<i>Transição β do PMMA</i>					
	<i>Mist. Int. 5 minutos</i>		<i>Mist. Int. 10 minutos</i>		<i>Extrusora</i>		<i>Mist. Int. 5 minutos</i>		<i>Mist. Int. 10 minutos</i>		<i>Extrusora</i>	
	<i>E''</i>	<i>tan δ</i>	<i>E''</i>	<i>tan δ</i>	<i>E''</i>	<i>tan δ</i>	<i>E''</i>	<i>tan δ</i>	<i>E''</i>	<i>tan δ</i>	<i>E''</i>	<i>tan δ</i>
<i>PMMA</i>	-	-	-	-	-	-	2	20	2	20	2	20
<i>AES 5</i>	-	-	-	-	-	-	8	26	11	23	8	23
<i>AES 10</i>	-45	-44	-50	-49	-52	-51	11	27	11	23	9	23
<i>AES 20</i>	-46	-46	-45	-44	-50	-49	16	26	10	28	5	22
<i>AES 30</i>	-50	-45	-46	-46	-48	-48	8	27	4	23	12	34
<i>AES</i>	-41	-36	-41	-36	-41	-36	-	-	-	-	-	-

As diferenças entre os valores obtidos pelo máximo da curva de $E'' \times T$ e da curva de $\tan \delta \times T$ são atribuídas ao fato do $\tan \delta$ ser obtido da razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, e com isso, é mais sensível resultando em um maior valor.

A morfologia de blendas é influenciada pela composição, pela natureza dos polímeros e suas características reológicas, pelas condições de mistura e pelo tipo de misturador utilizado.

Como as blendas foram processadas em dois misturadores diferentes, é preciso entender como é o fluxo dentro deles, para poder avaliar sua influência na morfologia, nas propriedades físicas e mecânicas das blendas.

No misturador interno, o material fica dentro da câmara de mistura e os rotores giram à uma velocidade constante. Eles atuam como roscas que empurram o material em direções opostas e geram um fluxo circulatório, como mostra a Figura 27.

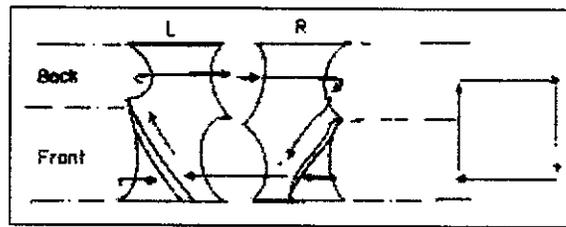


Figura 27: Fluxo circulatório em um misturador interno [124].

O transporte entre os rotores ocorre nas extremidades do misturador sendo gerado por diferenças de pressão. O tipo de fluxo predominante é o cisalhante simples e a taxa de cisalhamento não é homogênea, mas varia em função da posição do material dentro da câmara de mistura. O material sofre uma taxa de cisalhamento mais intensa nas regiões em que a folga torna-se menor, ou seja, quando o filete dos rotores está próximo das paredes da câmara e quando os filetes dos dois rotores estão próximos um do outro [127].

Já na extrusora monorosca, o material é arrastado pela rosca e pressionado contra o cilindro ("canhão"). Quando a rosca gira, o material em contato com ela é direcionado para a saída do equipamento, enquanto o material que é pressionado contra a parede do canhão é empurrado na direção contrária. Além desses fluxos em direções contrárias, há também um fluxo circulatório entre os filetes do canhão, que é um dos responsáveis pela eficiência da mistura dos polímeros [128]. A taxa de cisalhamento também não é uniforme, e varia em função da geometria da rosca e da temperatura da zona de aquecimento.

Um problema da extrusora monorosca é o vazamento de material que ocorre entre os filetes, o que significa que parte do material é simplesmente arrastada pela rosca e não passa pelo fluxo circulatório. Isso gera uma variação significativa no tamanho da fase dispersa em uma seção do material extrudado [128].

A eficiência de uma extrusora está relacionada com a geometria da rosca e com seus os elementos de mistura. Por esses motivos, a extrusora monorosca

não é considerada como sendo um equipamento que propicia uma mistura eficiente [128].

A influência do tipo de misturador e do tempo de mistura sobre a morfologia pode ser observada na Figura 28, que mostra as micrografias de fratura das blendas com 30 % de AES obtidas na extrusora monorosca e no misturador interno.

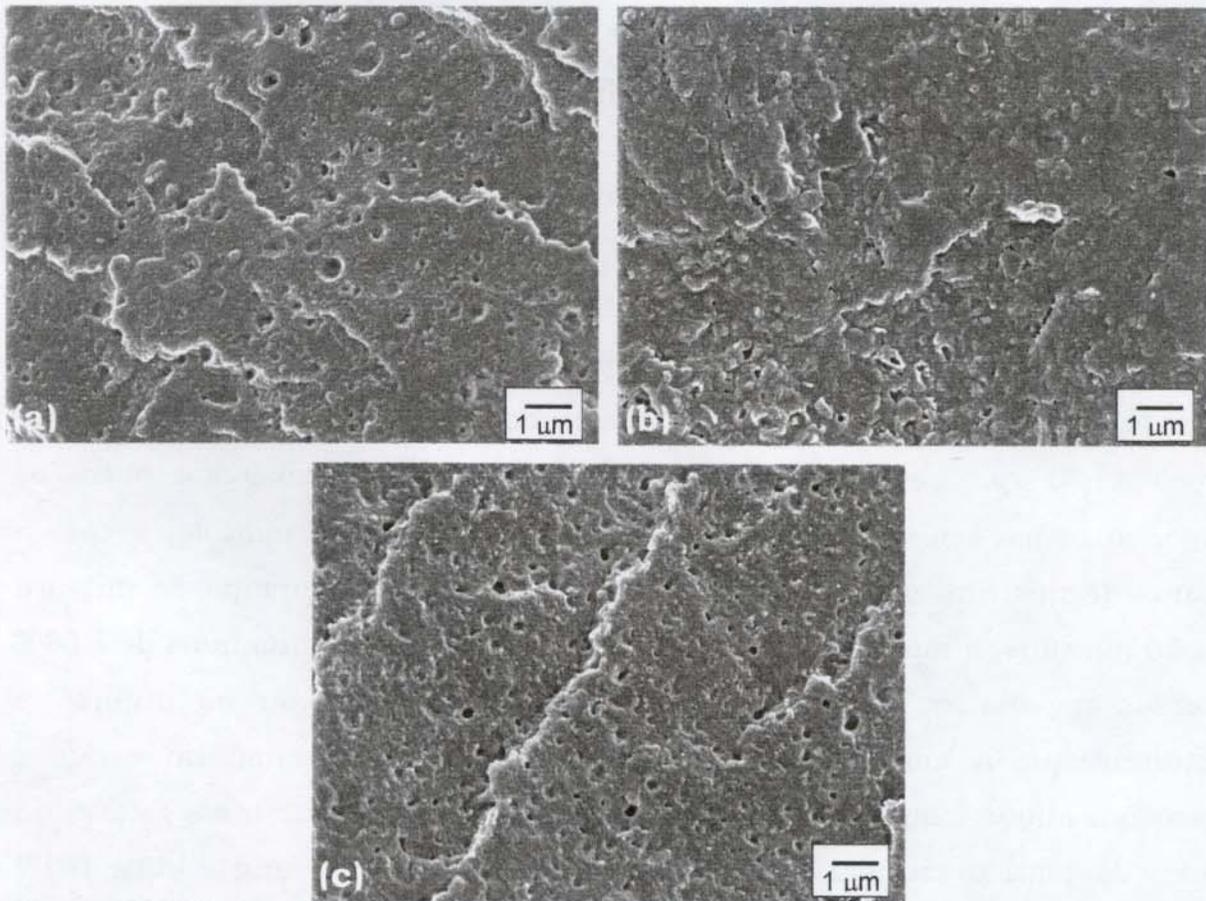


Figura 28: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura criogênica das blendas com 30 % de AES obtidas diretamente da: (a) extrusora; do misturador interno com tempo de mistura de (b) 5 minutos; e (c) 10 minutos.

A Figura 28 mostra as micrografias da blenda AES 30 antes de ser injetada, ou seja, da fratura criogênica do “espaguete” que sai da extrusora e da fratura de um pedaço da blenda retirado após o processamento no misturador interno. As fraturas das blendas mostram a propagação das trincas e alguns orifícios, os quais podem ser atribuídos a remoção da fase

elastomérica durante a fratura. A micrografia da blenda obtida na extrusora, Figura 28 (a), apresenta uma distribuição ampla de tamanhos de domínios relativos à fase dispersa, a fase rica no elastômero EPDM. A blenda obtida no misturador interno com 5 minutos de processamento não apresenta domínios nítidos, mas com o aumento do tempo de mistura para 10 minutos, a morfologia apresenta muitos domínios de fase dispersa, com uma distribuição de tamanho mais estreita comparativamente à blenda obtida na extrusora. Isto indica ou que a morfologia obtida com 5 minutos de mistura não é estável, e que com o aumento do tempo de mistura houve a evolução para uma morfologia de fase dispersa (c) ou que na fratura os domínios foram fraturados resultando em uma fratura com baixo contraste entre as fases, dificultando sua visualização.

A primeira explicação é semelhante aos resultados encontrados por Lee e Han [58] para blendas de poliamida 6 e poli(etileno de alta densidade), HDPE, contendo 50 e 70 % de poliamida 6 processadas a 240 °C em um misturador interno à 50 rpm, condições nas quais a razão de viscosidade entre os componentes $\eta_{PA\ 6}/\eta_{HDPE}$ é igual a 1. Para estas blendas a morfologia com 5 minutos de mistura era co-contínua, e com o aumento do tempo de mistura para 10 minutos, a morfologia se modificou para a forma de domínios de HDPE dispersos na matriz de poliamida 6. Esse resultado levou os autores a concluir que a morfologia co-contínua é um estado transitório e que é preciso um maior tempo de mistura para atingir a morfologia mais estável da blenda. Já para o sistema LLDPE/PS com 20 % de PS, Yang e cols. [127] verificaram que o aumento do tempo de mistura somente promoveu uma diminuição do tamanho da fase dispersa.

Como o objetivo deste trabalho é melhorar as propriedades mecânicas do PMMA pela adição do elastômero modificado AES, é preciso levar em conta os fatores que melhoram as propriedades mecânicas de um polímero frágil, ou seja, a composição da fase dispersa, o tamanho das partículas da fase dispersa, a distância interpartículas e a adesão entre a partícula e a matriz a ser tenacificada.

O valor médio para distância interpartículas pode ser calculado para uma distribuição monomodal de tamanho de partículas, assumindo que as partículas estão arranjadas em um retículo cúbico. A distância interpartícula, DIP, pode então, ser relacionada com o tamanho da partícula elastomérica (d_0) e com a fração volumétrica do elastômero, ϕ_e , segundo a equação 16 [68].

$$DIP = d_0 \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_e} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (16)$$

A equação (16) tem como limitação o fato de não considerar as características dos componentes da blenda e a natureza das interações entre eles. Nos termoplásticos modificados com elastômeros que apresentam característica pseudodúctil, ou seja, o principal mecanismo de deformação é a cavitação seguida de cisalhamento, a transição do comportamento frágil para o dúctil ocorre quando a distância interpartículas é crítica, DIP_c , dada pela equação 16.

De acordo com Wu [69] a distância interpartículas crítica (DIP_c) está relacionada com a razão característica de cada matriz (C_∞) segundo a equação 17, onde C_∞ é a razão característica da cadeia, sendo uma medida da ductilidade intrínseca da matriz.

$$\log DIP_c (\mu m) = 0,74 - 0,22C_\infty \quad (17)$$

Para o PMMA, $C_\infty = 7,9$, obtém-se então o valor de distância interpartículas crítico de 100 nm. Dados apresentados por Wu [69], para blendas de PMMA com 20 % de elastômeros, mostram que a resistência ao impacto é próxima à do PMMA puro, (16 J.m^{-1}), quando o diâmetro das partículas dispersas de elastômero é menor que 100 nm ou maior que 500 nm.

A Figura 29 apresenta as micrografias das fraturas de corpos de prova no sentido perpendicular à injeção das blendas AES 5, AES 10 e AES 20, sendo a primeira e a última obtidas na extrusora, e a segunda obtida no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos.

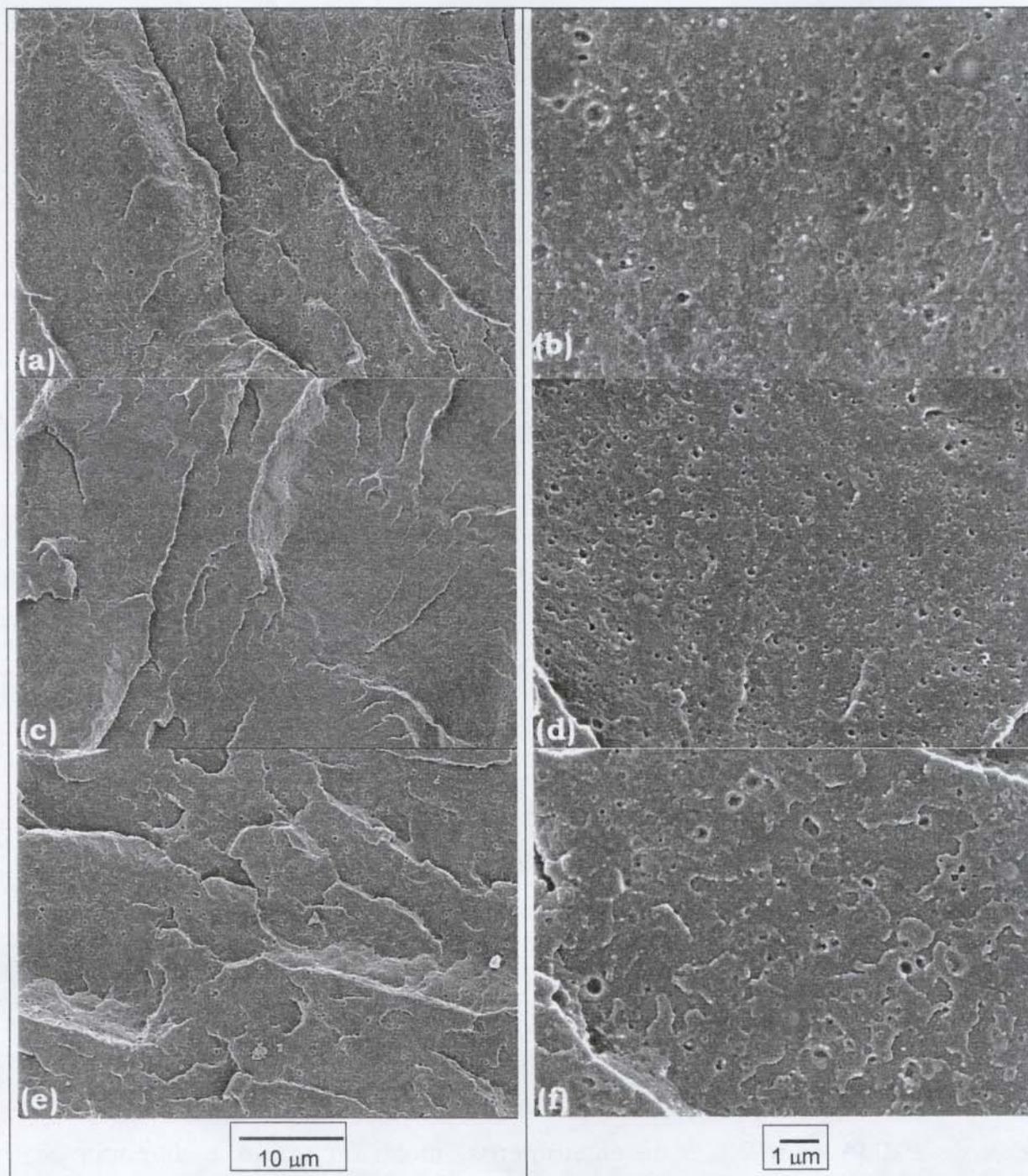


Figura 29: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas no sentido perpendicular à injeção dos corpos de prova das blendas: (a) e (b) AES 5 obtida na extrusora; (c) e (d) AES 10 obtida no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos; (e) e (f) AES 20 obtida na extrusora.

A fratura da blenda AES 5, apresentada na Figura 29, (a) e (b), mostra poucos domínios com diâmetro menor que 200 nm. As micrografias das blendas AES 10, obtidas no misturador interno com tempo de mistura de

10 minutos, apresentadas na Figura 29 (c) e (d), mostram uma distribuição uniforme de tamanho de domínios da fase dispersa, com diâmetro também na ordem de 200 nm. A blenda AES 20 obtida na extrusora tem a micrografia da fratura apresentada na Figura 29 (e) e (f), a qual mostra poucos domínios, porém com diâmetros maiores que o das outras blendas, variando de 150 nm a 500 nm.

Verifica-se que o tamanho da fase dispersa está diretamente relacionado ao teor de elastômero na blenda, ou seja, com o aumento do teor de elastômero disperso, o diâmetro das partículas tende a aumentar. Este resultado está de acordo com os resultados apresentados por Yang e cols. [127] para blendas de LLDPE e PS, que observaram o aumento do tamanho de partículas com o aumento do teor de PS na blenda. Em blendas de policarbonato (PC) com polipropileno (PP), Favis e Chalifoux [56] observaram um aumento gradual nas dimensões da fase dispersa com o aumento do teor do componente em menor proporção para blendas contendo até 30 % de fase dispersa.

O aumento do teor da fase dispersa favorece a coalescência porque implica no aumento da densidade de partículas e, conseqüentemente, na probabilidade de colisões entre elas [57].

Além do efeito da composição sobre a morfologia das blendas, nas micrografias apresentadas na Figura 29, existe a influência dos parâmetros de processamento, como: tipo de fluxo, taxa de cisalhamento, temperatura de processamento e tempo de residência, já que a blenda AES 10 foi obtida no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos, enquanto que as outras foram obtidas na extrusora. Observa-se que o misturador interno produziu uma morfologia com melhor distribuição e de diâmetros mais estreitos de domínios que a extrusora, o que pode ter ocorrido devido ao misturador gerar mais reorientações de fluxo.

Para verificar os efeitos destes parâmetros de processamento, foram analisadas as micrografias da blenda AES 30, obtidas com as três formas de processamento diferentes, apresentadas na Figura 30.

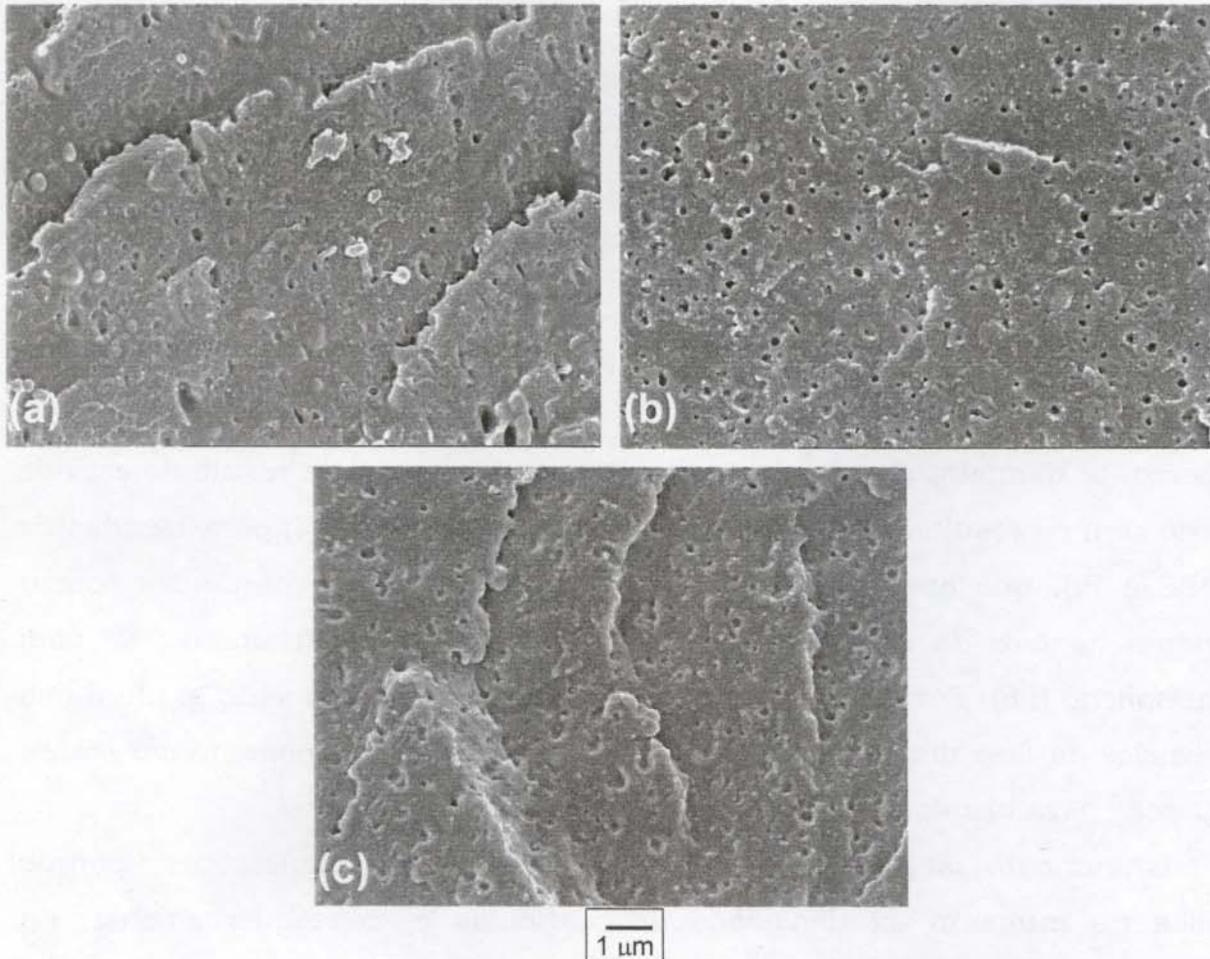


Figura 30: Micrografias eletrônicas de varredura das fraturas criogênicas no sentido perpendicular à injeção dos corpos de provas das blendas com 30 % de AES obtidas: (a) na extrusora; e no misturador interno com tempo de mistura de (b) 5 minutos; e (c) 10 minutos.

A morfologia da blenda com 30 % de AES obtida na extrusora, apresentada na Figura 30 (a), mostra poucos domínios e diâmetros variando entre 200 e 400 nm.

A morfologia da blenda com 30 % de AES obtida no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos, Figura 30 (b), mostra muitos domínios esféricos, distribuídos homogeneamente pela fratura, com diâmetros entre 150 e 300 nm, condições ótimas para a tenacificação, já que os diâmetros das partículas de EPDM são próximos ao diâmetro ótimo para a tenacificação do PMMA [70,76,81,82], e além disso, as partículas estão distribuídas uniformemente pela fratura.

A blenda obtida no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos, Figura 30 (c), apresentou menor quantidade de domínios, e uma distribuição menos homogênea que os domínios da blenda obtida com 5 minutos de mistura. Este resultado também foi observado por Yang e cols. [127] para blendas de LLDPE e PS com 20 % de PS. Neste sistema, as blendas foram preparadas em um misturador interno variando-se o tempo de mistura de 2,5 a 20 minutos. Com o aumento do tempo de mistura ocorreu uma diminuição do tamanho de partículas, contudo, a distribuição do tamanho de partículas variou irregularmente com o tempo de mistura.

Na extrusora monorosca, utilizada neste trabalho, o tempo de residência, ou seja, o tempo que o material fica sob intenso aquecimento e cisalhamento é de aproximadamente 1 minuto e 10 segundos em rotação de 60 rpm. Essa medida foi feita "off-line", medindo-se o tempo que o PMMA leva da entrada da rosca à saída da matriz. Contudo, não é possível comparar diretamente o misturador interno e a extrusora, já que além do tempo de residência, a taxa de cisalhamento e a temperatura de processamento são diferentes. Para o misturador interno calculou-se a taxa de cisalhamento, como descrita anteriormente pela equação (12), o valor encontrado foi $49,1 \pm 4,9 \text{ s}^{-1}$. Sabe-se que em uma extrusora monorosca a taxa de cisalhamento é maior que 100 s^{-1} , contudo, como ela depende da configuração da rosca, é difícil determiná-la [128].

Segundo a equação de Taylor [14,15] para uma gota Newtoniana em um fluxo simples, o tamanho da fase dispersa é inversamente proporcional à taxa de cisalhamento. No entanto, Walczak [130] verificou que a variação da taxa de cisalhamento em um fator 2 ou 3 não causou uma mudança significativa na morfologia. Para blendas de PC/PP, Favis [131] verificou que acima de uma determinada taxa de cisalhamento, as blendas não são sensíveis nem a tensão de cisalhamento nem a taxa de cisalhamento. Nas blendas de PS e LLDPE, [127] verificou-se um maior efeito da taxa de cisalhamento no tamanho da fase dispersa para maiores concentrações da fase dispersa. Uma possível explicação para esse comportamento é que a taxa de cisalhamento e a tensão de

cisalhamento não são contínuas na interface binária de uma blenda imiscível. A pobre transferência de tensões de uma fase para outra pode ser a causa do inesperado desvio da teoria de Taylor.

Além da taxa de cisalhamento, a temperatura de processamento na extrusora (200 - 240 °C) foi maior que a temperatura de processamento no misturador interno (200 °C), e com isso, a razão de viscosidade entre o AES e o PMMA também pode ter variado, influenciando a morfologia da blenda.

Com isso, podemos concluir que a morfologia de uma blenda depende de muitos fatores, e nem sempre é possível dizer que um determinado fator foi o responsável por um comportamento ou propriedade, na maioria dos casos, todos estes fatores, somados a outros como a miscibilidade, a presença de compatibilizante, a tensão interfacial, etc, contribuem para a morfologia final da blenda.

Comparando-se a morfologia da blenda AES 30 antes de ser injetada, Figura 28, com a morfologia da mesma blenda após a injeção, Figura 30, verifica-se mudanças sutis, mostrando a estabilidade da morfologia, que é uma evidência da compatibilização eficiente.

O primeiro estágio da fratura de polímeros vítreos como o PMMA é a fibrilação, ou seja, sob uma sollicitação mecânica, inicia-se a formação de fibrilas em regiões que possuem defeitos. Sob uma tensão suficientemente alta, a estrutura fibrilar se quebra e forma-se uma trinca. Quando essa trinca atinge um tamanho crítico, o material se quebra. Em polímeros tenacificados com elastômeros, as partículas dissipam parte da energia absorvida pela matriz através da formação de microfibrilas nas regiões equatoriais dos domínios, contudo, a cavitação geralmente é o principal mecanismo de dissipação de energia. Quando ocorre o mecanismo de cavitação seguida de cisalhamento, nota-se uma maior absorção de energia, elevando a resistência mecânica do material [124].

Como visto anteriormente, para que um material apresente boas propriedades mecânicas, o elastômero deve estar distribuído uniformemente pela matriz, ter uma boa adesão com ela e um tamanho de partícula adequado

para a máxima cavitação do elastômero, e conseqüentemente maior absorção da energia de impacto. As análises de DSC e DMA sugeriram a miscibilidade do PMMA com o SAN, que leva a uma adesão do EPDM na matriz de PMMA/SAN. Além disso, a análise morfológica revelou que o EPDM está disperso pela matriz, apresentando domínios com dimensões apropriadas para a melhor absorção do impacto [70,76,81,82]. Sendo assim há expectativa da melhora nas propriedades mecânicas das blendas de PMMA/AES em relação ao PMMA.

A Tabela 16 apresenta as propriedades mecânicas do PMMA processado no misturador interno e na extrusora, mostrando que o processamento realizado com o PMMA não alterou suas propriedades mecânicas.

Tabela 16: Propriedades mecânicas do PMMA injetado sem processamento prévio e processado no misturador interno e na extrusora

<i>Propriedades</i>	<i>PMMA</i>		
	<i>Não previamente processado</i>	<i>Processado no Misturador interno (10 min)</i>	<i>Processado na Extrusora</i>
<i>Alongamento na ruptura (MPa)</i>	5,8 ± 0,5	6,1 ± 0,7	5,7 ± 0,6
<i>Tensão na ruptura (MPa)</i>	57 ± 3	61 ± 5	58 ± 5
<i>Módulo de Elasticidade (MPa)</i>	1409 ± 28	1445 ± 16	1412 ± 29
<i>Tensão máxima (MPa)</i>	89,2 ± 4,0	95,8 ± 2,0	95,9 ± 0,9
<i>Módulo de Flexão (MPa)</i>	2997 ± 127	2681 ± 72	2760 ± 39
<i>Energia de Impacto Izod (J/m)</i>	11 ± 2	13 ± 1	14 ± 2

Na tabela 17 e na Figura 31 são apresentados os resultados do ensaio de resistência ao impacto Izod para as blendas

A Figura 31 mostra que com o aumento do teor de AES, a energia de impacto também aumenta, o que era esperado, já que as blendas com maiores teores de AES apresentam tamanhos de partículas próximos à 250 nm, que é o tamanho que gera a maior cavitação, e conseqüentemente, a maior dissipação da energia de impacto [70, 76, 81, 82].

Tabela 17: Energia de impacto Izod em função do teor de EPDM nas blendas

<i>Energia de Impacto Izod (J/m) \pm desvio padrão</i>			
<i>Método de processamento</i>			
<i>% real de EPDM na blenda</i>	<i>Misturador interno (5 minutos)</i>	<i>Misturador interno (10 minutos)</i>	<i>Extrusora</i>
0	8 \pm 2	13 \pm 1	14 \pm 2
2,5	11 \pm 3	14 \pm 2	13 \pm 1
5	12 \pm 2	13 \pm 2	18 \pm 0
10	37 \pm 23	21 \pm 3	19 \pm 1
15	87 \pm 7	42 \pm 1	50 \pm 2
20 *	—	10 \pm 1	—

* Blenda preparada a partir de EPDM

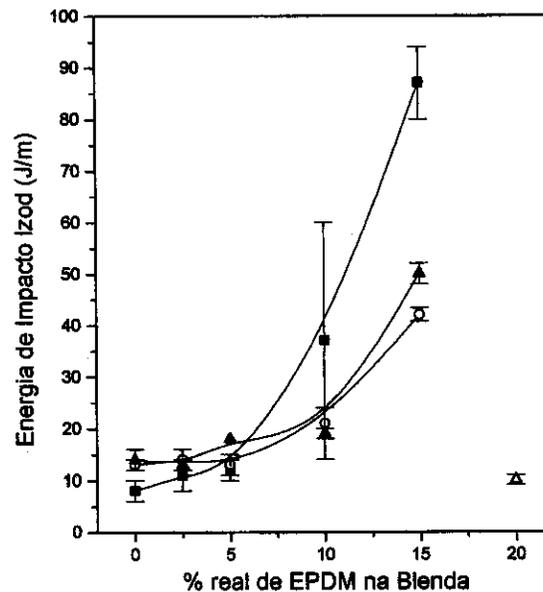


Figura 31: Energia de impacto Izod em função do teor de EPDM nas blendas processadas: (▲) extrusora; (■) misturador interno - 5 minutos; (○) 10 minutos; (△) PMMA/EPDM - 10 minutos.

A blenda obtida no misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos apresentou um aumento na resistência ao impacto de 866 % com a adição de 15 % de EPDM (ou seja, 30 % de AES, pois o EPDM compreende

50 % em massa do AES, Tabela 4). Já a blenda que não apresenta o compatibilizante SAN, com 20 % de EPDM, apresentou menor energia de impacto que o próprio PMMA, evidenciando a função do SAN na adesão e dispersão do EPDM no PMMA. Na Figura 32 são mostradas as micrografias das fraturas da blenda EPDM 20.

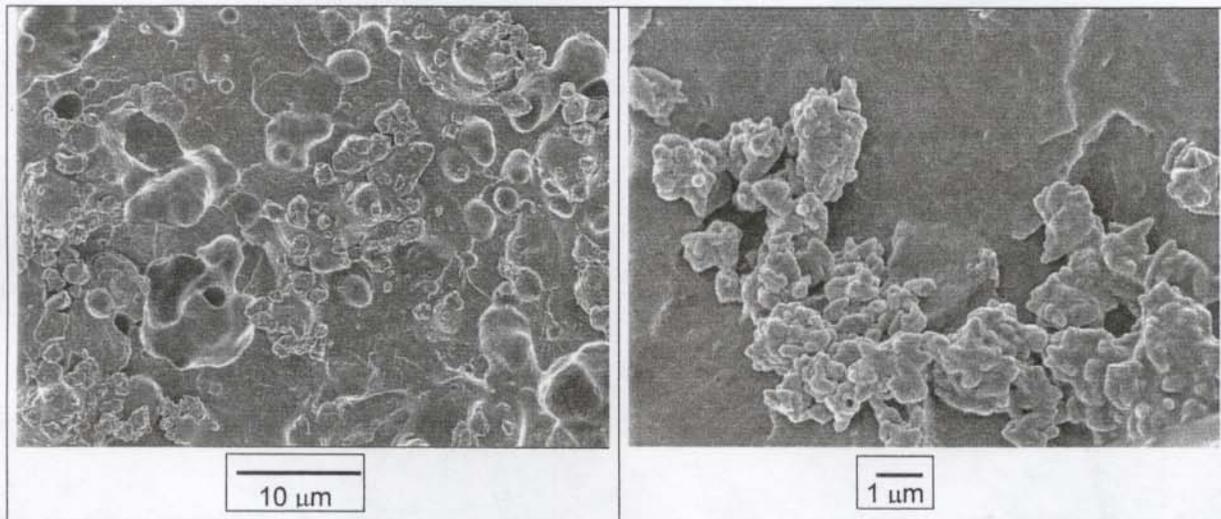


Figura 32: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura criogênica no sentido perpendicular à injeção do corpo de prova da blenda EPDM 20 obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos.

A micrografia da blenda EPDM 20, apresentada na Figura 32, mostra que o EPDM (mais claro) forma aglomerados distribuídos irregularmente pela superfície, apresentando baixa adesão e dispersão na matriz. Devido a essas características, ele é um ponto de fragilidade das blendas, diminuindo assim a resistência ao impacto Izod do PMMA.

O PMMA sofre deformação por fibrilação, contudo quando está tenacificado com um elastômero, tem como principal mecanismo de dissipação de energia a cavitação seguida de cisalhamento, já que nesta situação, a tensão hidrostática necessária para cavitação do elastômero é menor que a tensão hidrostática para o início da fibrilação [68].

Este mecanismo foi evidenciado nos ensaios de tração, no qual as blendas com AES tornaram-se “esbranquiçadas” na região do estiramento. Esse comportamento foi também observado nas blendas de PVC modificado com

MBS [83]. O fenômeno de embranquecimento sob estiramento é em geral a manifestação de um processo de cavitação, que forma microcavidades [132].

Na Figura 33 são apresentadas as curvas tensão x deformação obtidas em ensaios de tração para o PMMA e para as blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora.

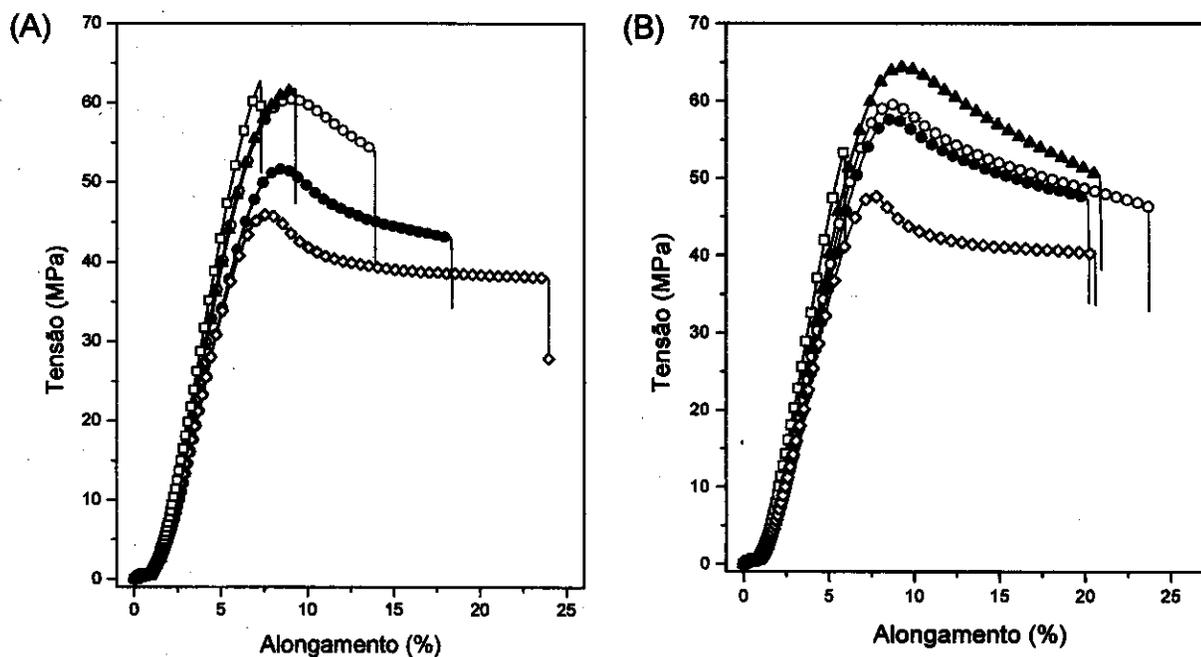


Figura 33: Curvas tensão x deformação obtidas do ensaio de tração para o PMMA e para as blendas: (A) no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos; (B) na extrusora. (□) PMMA; (▲) AES 5; (○) AES 10; (●) AES 20; (◇) AES 30.

Estas curvas foram obtidas submetendo-se as amostras a uma taxa de deformação constante e medindo-se a força, que é convertida em tensão, a partir da área da seção transversal do corpo de prova. Com estas curvas, podem ser obtidos valores de várias propriedades mecânicas, entre elas estão: o alongamento na ruptura ou deformação na ruptura, que é a medida da deformação máxima que o material pode sofrer antes da ruptura; a tensão na ruptura, que é o valor de tensão no momento em que o material sofre a ruptura; o módulo, que é a inclinação da curva tensão deformação na região inicial, ou seja, onde o material só responde elasticamente à deformação

sofrida, esta medida é diretamente relacionado à rigidez do material; e a tensão de escoamento, que é a tensão apresentada pelo material antes do material sofrer escoamento plástico das cadeias, ou seja, antes da curva tensão deformação sofrer uma ligeira queda.

As curvas de tensão por deformação mostram que a forma de processamento influenciou as propriedades mecânicas das blendas, já que o comportamento das blendas não é o mesmo quando elas são obtidas em diferentes misturadores.

A Tabela 18 apresenta os valores de alongamento na ruptura em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora.

Tabela 18: Alongamento na ruptura em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora

	<i>Alongamento na ruptura (MPa) ± desvio padrão</i>	
	<i>Método de Processamento</i>	
	<i>Misturador interno (10 minutos)</i>	<i>Extrusora</i>
<i>PMMA</i>	6,1 ± 0,7	5,7 ± 0,6
<i>AES 5</i>	8,0 ± 0,6	18 ± 1
<i>AES 10</i>	14 ± 4	21 ± 1
<i>AES 20</i>	14 ± 4	18 ± 1
<i>AES 30</i>	20 ± 2	18 ± 2

O alongamento na ruptura das blendas de PMMA e AES, obtido do ensaio de tração, é apresentado na Figura 34.

O alongamento na ruptura aumenta continuamente com o aumento do teor de elastômero para blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos. Já para as blendas obtidas na extrusora, o alongamento na ruptura exibe um máximo para a blenda AES 10 e sofre uma ligeira queda nas composições com maiores teores de AES. A blenda AES 30 preparada no misturador interno apresentou um alongamento na ruptura

330 % maior que o do PMMA, enquanto que para a blenda AES 10 obtida na extrusora, o aumento foi de 363 %.

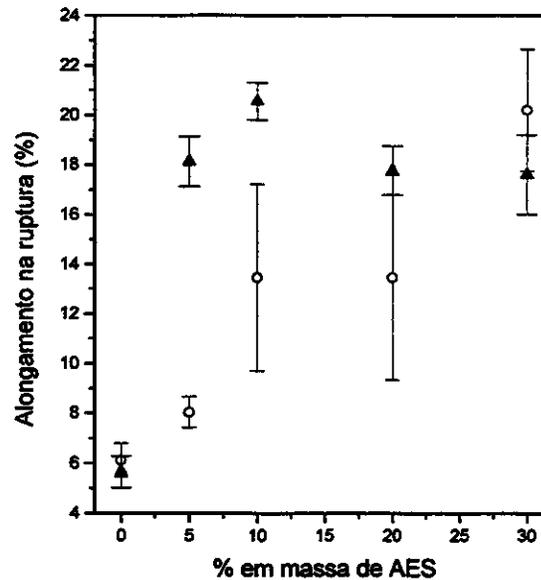


Figura 34: Alongamento na ruptura em função da composição das blendas de PMMA e AES obtidas no: (O) misturador interno com 10 minutos de mistura; (▲) extrusora.

Estes resultados de alongamento na ruptura comprovam que com a miscibilidade entre o SAN e o PMMA, ocorreu o ancoramento do EPDM na matriz e com isso a tenacificação do PMMA pela adição do AES. Contudo, para comprovarmos que o AES melhorou as propriedades mecânicas do PMMA, é preciso que haja um balanço favorável entre o ganho em algumas propriedades e a diminuição em outras.

A Tabela 19 e a Figura 35 apresentam os valores de módulo de elasticidade em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora.

Observa-se a diminuição do módulo das blendas com a adição de AES, sendo esse comportamento típico da adição de um elastômero a uma matriz termoplástica.

Tabela 19: Módulo de elasticidade em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora

	<i>Módulo de elasticidade (MPa) \pm desvio padrão</i>	
	<i>Método de Processamento</i>	
	<i>Misturador interno (10 minutos)</i>	<i>Extrusora</i>
<i>PMMA</i>	1445 \pm 16	1412 \pm 29
<i>AES 5</i>	1371 \pm 29	1376 \pm 37
<i>AES 10</i>	1275 \pm 26	1309 \pm 12
<i>AES 20</i>	1176 \pm 25	1255 \pm 26
<i>AES 30</i>	1068 \pm 26	1099 \pm 19

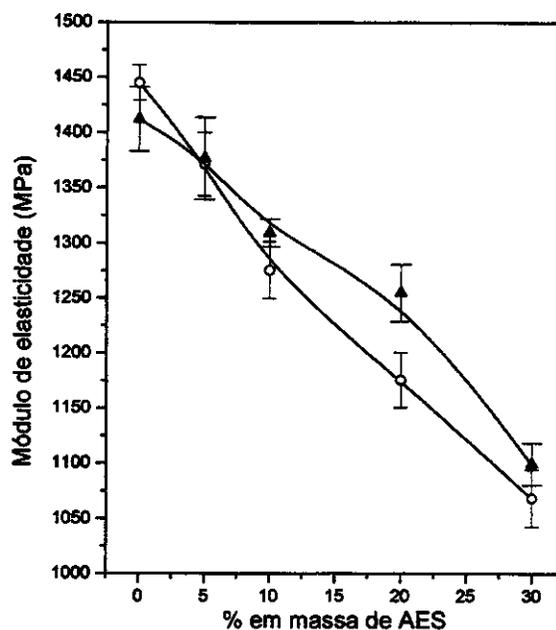


Figura 35: Módulo de elasticidade em função da composição das blendas de PMMA e AES obtidas no: (O) misturador interno com 10 minutos de mistura; (▲) extrusora.

A blenda com 30 % de AES obtida no misturador interno, apresentou uma diminuição de 26 % no valor do módulo de elasticidade, enquanto que a obtida na extrusora apresentou uma diminuição de 22% em relação ao PMMA.

Há portanto, uma perda relativamente pequena no módulo, frente ao ganho do alongamento na ruptura e da energia de impacto.

A Tabela 20 apresenta a tensão na ruptura em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora.

Tabela 20: Tensão na ruptura em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora

	<i>Tensão na ruptura (MPa) ± desvio padrão</i>	
	<i>Método de Processamento</i>	
	<i>Misturador interno (10 minutos)</i>	<i>Extrusora</i>
<i>PMMA</i>	61 ± 5	58 ± 5
<i>AES 5</i>	65,1 ± 0,6	50 ± 1
<i>AES 10</i>	52 ± 5	47 ± 1
<i>AES 20</i>	46 ± 3	47,3 ± 0,4
<i>AES 30</i>	39,0 ± 0,6	40,0 ± 0,4

A tensão na ruptura das blendas de PMMA e AES, obtida no ensaio de tração, é apresentada na Figura 36.

Com exceção da blenda com 5 % obtida no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos, todas as outras apresentaram diminuição do valor da tensão na ruptura com a adição do elastômero.

A blenda com 30 % de AES obtida no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos, apresentou diminuição de 36 % no valor da tensão na ruptura, enquanto que a blenda de mesma composição obtida na extrusora apresentou diminuição de 31 % em relação ao PMMA.

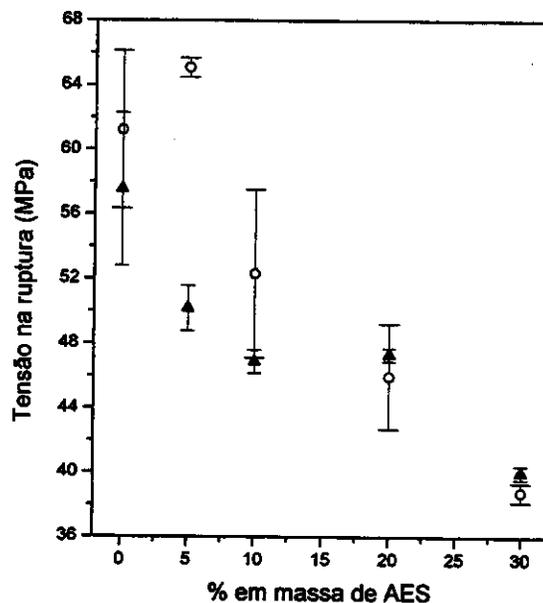


Figura 36: Tensão na ruptura em função da composição das blendas de PMMA e AES obtidas no: (O) misturador interno com 10 minutos de mistura; (▲) extrusora.

A Tabela 21 e a Figura 37 apresentam a tensão no escoamento em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora.

Tabela 21: Tensão no escoamento em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora

	<i>Tensão no escoamento (MPa) ± desvio padrão</i>	
	<i>Método de Processamento</i>	
	<i>Misturador interno (10 minutos)</i>	<i>Extrusora</i>
<i>AES 5</i>	$65,1 \pm 0,7$	$64,0 \pm 0,6$
<i>AES 10</i>	$59,5 \pm 0,7$	$59,9 \pm 0,4$
<i>AES 20</i>	$52,7 \pm 0,4$	$57,6 \pm 0,6$
<i>AES 30</i>	47 ± 2	$47,4 \pm 0,4$

A tensão no escoamento, como dito anteriormente, mede a tensão no momento em que começa a ocorrer o escoamento plástico de uma cadeia em

relação a outra. Como o PMMA é um polímero frágil, ele não apresenta escoamento de cadeias, se rompendo antes disso.

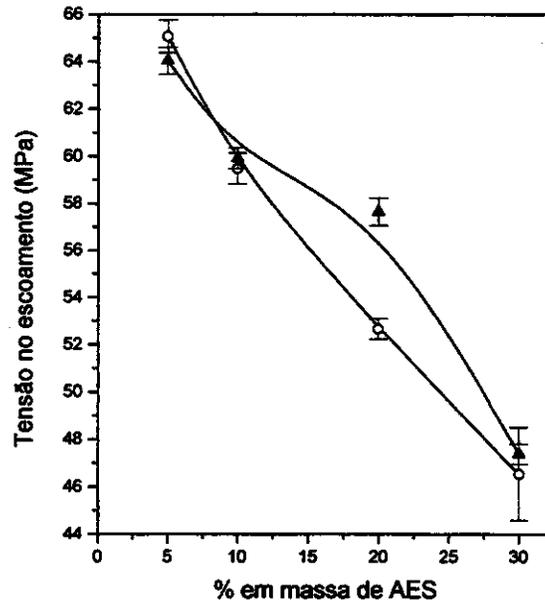


Figura 37: Tensão no escoamento em função da composição das blendas de PMMA e AES obtidas no: (O) misturador interno com 10 minutos de mistura; (▲) extrusora.

A Figura 37 nos mostra que o aumento do teor de elastômero leva a uma diminuição da tensão no escoamento, ou seja, quanto maior o teor de elastômero no PMMA, menor é a força necessária para causar um escoamento irreversível no material.

A Figura 38 apresenta as curvas de força por deformação referentes ao ensaio de flexão, no modo de 3 pontos. Esta curva é obtida submetendo a amostra, que está apoiada sobre dois pontos a uma taxa de deformação constante e medindo-se a força. A partir destas curvas, podem ser obtidos valores de várias propriedades mecânicas, entre eles estão: o módulo de flexão, que como o módulo de elasticidade, é obtido pela inclinação da curva, tensão x deformação, na região de comportamento elástico, e também está relacionado à rigidez do material; pode-se medir também a tensão máxima e a força máxima, que correspondem ao máximo valor de tensão ou força, respectivamente, e são obtidas antes de iniciar o escoamento plástico do material. Quando ocorre

ruptura das amostras podem ainda ser obtidas propriedades características da ruptura.

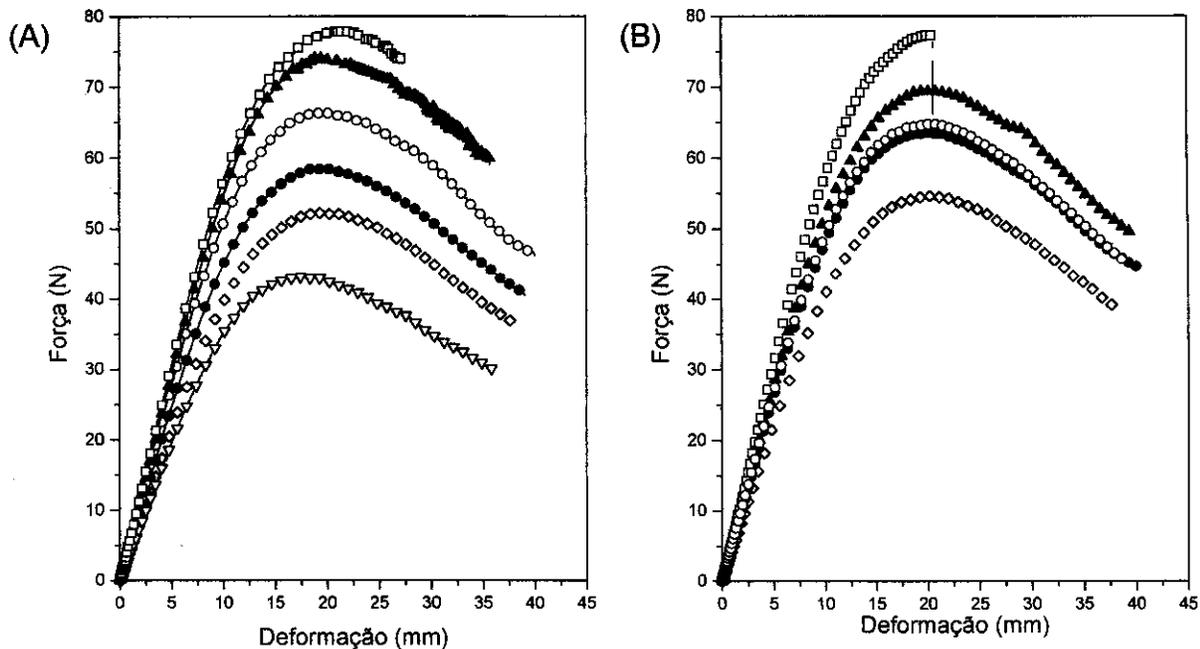


Figura 38: Curvas força x deformação obtidas no ensaio de flexão em três pontos para o PMMA e para as blendas: (A) no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos; (B) extrusora. (□) PMMA; (▲) AES 5; (○) AES 10; (●) AES 20; (◇) AES 30.

Com exceção do PMMA, que alguns corpos romperam durante o ensaio, nenhuma amostra rompeu, como pode ser observado na Figura 38.

A Tabela 22 e a Figura 39 apresentam o módulo de flexão em função do teor de EPDM para as blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora.

Notou-se uma diminuição no valor do módulo de flexão com o aumento do teor de EPDM na blenda, que é um comportamento esperado para a adição de um elastômero a um termoplástico.

Tabela 22: Módulo de flexão em função da composição das blendas obtidas na extrusora e no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos

Polímero / Blenda	% de EPDM	Módulo de flexão (MPa) \pm desvio padrão	
		Método de processamento	
		Misturador interno (10 minutos)	Extrusora
PMMA	0	2680 \pm 72	2760 \pm 39
AES 5	2,5	2645 \pm 80	2669 \pm 47
AES 10	5	2593 \pm 20	2537 \pm 9
AES 20	10	2480 \pm 53	2547 \pm 22
AES 30	15	2274 \pm 22	2281 \pm 60
EPDM 20*	20	2151 \pm 34	—

* Blenda preparada a partir de EPDM

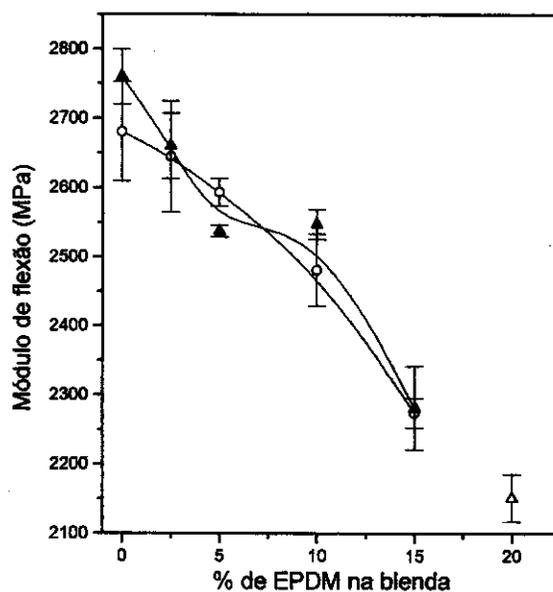


Figura 39: Módulo de flexão em função do teor de EPDM para as blendas de PMMA/AES obtidas: (▲) extrusora; (○) misturador interno - 10 minutos; (Δ) PMMA/EPDM - misturador interno - 10 minutos de mistura.

A Tabela 23 e a Figura 40 apresentam a tensão máxima em função do teor de EPDM para as blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora.

Tabela 23: Tensão máxima em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos e na extrusora

Polímero / Blenda	% de EPDM	Tensão máxima (MPa) \pm desvio padrão	
		Método de processamento	
		Misturador interno (10 minutos)	Extrusora
PMMA	0	95,8 \pm 2,0	95,9 \pm 0,9
AES 5	2,5	93,7 \pm 2,0	83,0 \pm 1,0
AES 10	5	79,6 \pm 0,5	80,5 \pm 0,4
AES 20	10	71,8 \pm 1,0	78,8 \pm 0,3
AES 30	15	66,6 \pm 0,4	68,7 \pm 1,0
EPDM 20*	20	53,4 \pm 0,2	—

* Blenda preparada a partir de EPDM

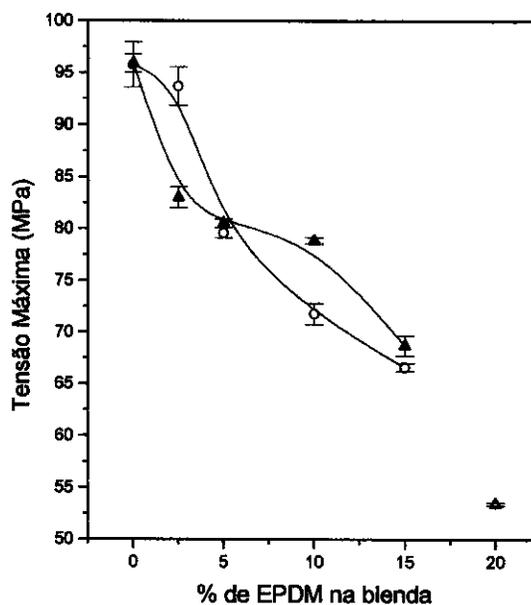


Figura 40: Tensão máxima em função do teor de EPDM para as blendas de PMMA/AES obtidas: (▲) extrusora; (○) misturador interno - 10 minutos; (△) PMMA/EPDM - misturador interno - 10 minutos de mistura.

As blendas apresentaram comportamento similar ao observado em relação ao módulo de flexão, ou seja, o aumento do teor de EPDM leva a uma diminuição da tensão máxima. Notou-se também que as propriedades de flexão

não dependem da forma de preparo das blendas, isto ocorre pois o ensaio “exige” menos do material.

Para o PMMA modificado com partículas “core shell” de poli(acrilato de n-butila) recoberta com PMMA, Cho e cols. [81] verificaram a ocorrência de fibrilação durante o ensaio de flexão com amostra entalhada, (ASTM E399), enquanto que no ensaio de resistência ao impacto Charpy, ocorreu a mistura de escoamento por cisalhamento e fibrilação como forma de dissipação de energia. Essa mudança nos mecanismos de deformação ocorre pelo desenrolamento das cadeias de PMMA na região da deformação e pode estar relacionado ao tipo de ensaio mecânico, já que no ensaio de tração, ou impacto Izod, o mecanismo de escoamento por cisalhamento é o preferencial. No ensaio de flexão, como a escala de tempo do experimento é maior, as cadeias podem se desenrolar e com isso, a deformação pode ocorrer por fibrilação, e assim o tamanho da fase dispersa não influencia drasticamente as propriedades mecânicas.

A modificação do PMMA com AES conduziu à blendas com ótimas propriedades mecânicas. Houve um acentuado aumento na resistência ao impacto, 866 %, no alongamento na ruptura, mais de 300 %, contra uma pequena diminuição nos módulos de elasticidade e de flexão, na tensão na ruptura e na tensão máxima. Essa melhora nas propriedades mecânicas se deve principalmente à miscibilidade do PMMA com a fase SAN do AES, verificada pelos dados de DSC e DMA, que propiciou a dispersão e o ancoramento (boa adesão) do EPDM na matriz.

Pode-se comparar estes resultados de propriedades mecânicas com exemplos da literatura, e com isso, pode-se avaliar a eficiência do AES na melhora das propriedades mecânicas do PMMA em relação a outros sistemas.

Lu e cols. [88] determinaram propriedades mecânicas das blendas de nylon 6/AES e nylon 6/ABS obtidas uma extrusora monorosca, apresentadas na Tabela 24.

Tabela 24: Porcentagem de ganho ou perda nas propriedades mecânicas das blendas de nylon 6/ABS e nylon 6/AES [88]

<i>Blenda</i>	<i>Propriedade - Porcentagem de Ganho (+) ou Perda (-)</i>		
	<i>Alongamento na ruptura (MPa)</i>	<i>Módulo de elasticidade (MPa)</i>	<i>Energia de impacto Izod (J/m)</i>
<i>Nylon 6/ABS (55/45)</i>	- 83	- 33	+ 80
<i>Nylon 6/AES (55/45)</i>	- 83	- 50	+ 60

Ocorreu uma diminuição no alongamento na ruptura e no módulo de elasticidade, contudo, houve um ganho na energia de impacto. Este comportamento foi atribuído tanto à baixa adesão entre as fases como à morfologia, que apresenta grandes domínios de AES ou ABS mostrando tendência à co-continuidade. Bassani e cols [93] também estudaram blendas de nylon 6/AES, contudo, utilizaram também a compatibilização com o copolímero poli(metacrilato de metila-anidrido maleico), PMMA-MA, contendo 1,3 % de MA, as propriedades mecânicas são apresentadas na Tabela 25.

Tabela 25: Porcentagem de ganho ou perda nas propriedades mecânicas das blendas de nylon 6 e AES e nylon 6/AES/ PMMA-MA comparativamente ao nylon 6 [93]

<i>Blenda</i>	<i>Propriedade - Porcentagem de Ganho (+) ou Perda (-)</i>		
	<i>Alongamento na ruptura (MPa)</i>	<i>Módulo de elasticidade (MPa)</i>	<i>Energia de impacto IZOD (J/m)</i>
<i>Nylon 6/AES (70/30)</i>	- 65	- 40	0
<i>Nylon 6/AES/PMMA-MA* (66,5/28,5/5)</i>	+ 73	- 33	+ 291

* contendo 1,3 % de anidrido maleico.

A compatibilização com o copolímero PMMA-MA, causou uma grande melhora nas propriedades mecânicas do nylon 6 [93], ocorrendo uma melhor dispersão do AES pela matriz e uma melhor aderência entre as fases, isto ocorreu devido a dois fatores: o primeiro é a reação do grupo anidrido maleico

com o nylon 6 (provavelmente o grupo amina), e o segundo é a interação (miscibilidade) dos segmentos de PMMA do compatibilizante com o SAN do AES [94, 95]. Com isso pode-se perceber o papel fundamental do compatibilizante.

Contudo, em sistemas que já apresentam interações, não é necessária a utilização de um compatibilizante, como é o caso das blendas de PMMA ou SAN com partículas “core shell” de poli(metacrilato de metila-butadieno-estireno), MBS, na qual o PMMA é o revestimento exterior (*shell*). O MBS apresenta partículas com dimensão de 180 nm, com 80 % de elastômero e é produzida pela ROHM & HAAS sob a denominação KM-680. A porcentagem de ganho nas propriedades mecânicas em relação aos polímeros puros é apresentada na Tabela 26.

Tabela 26: Porcentagem de ganho nas propriedades mecânicas das blendas de PMMA/MBS e SAN/MBS [133]

<i>Blenda</i>	<i>Propriedade - Porcentagem de Ganho (+)</i>	
	<i>Alongamento na ruptura (MPa)</i>	<i>Energia de impacto IZOD (J/m)</i>
<i>PMMA/MBS (75/25)</i>	+ 533	+ 68
<i>PMMA/MBS (50/50)</i>	+ 1311	+ 296
<i>SAN 25/MBS* (75/25)</i>	+ 340	+ 30
<i>SAN 25/MBS* (50/50)</i>	+ 2720	+ 382

* SAN contendo 25 % em massa de acrilonitrila.

Os resultados da Tabela 26 mostram que houve um aumento muito maior no alongamento na ruptura do que na energia de impacto Izod. Este comportamento é devido ao tamanho de partícula utilizada, 180 nm, estar abaixo do valor que propicia a maior energia de impacto.

A partícula geralmente utilizada na tenacificação do PMMA é o poli(acrilato de butila-co-estireno) contendo aproximadamente 22 % em mol de poliestireno, conferindo ao elastômero índice de refração igual ao do PMMA. O polibutadieno ou poliisopreno geralmente não são utilizados devido ao alto índice de insaturações que levariam a uma considerável diminuição da estabilidade oxidativa do material. O uso da partícula *core-shell* de poli(acrilato

de butila-co-estireno), contudo, é restrito devido a sua temperatura de transição vítrea, não ser muito baixa (-10 a 0 °C) [134]. Sendo assim, a utilização de AES como modificador de impacto do PMMA torna-se viável, já que a Tg do EPDM é abaixo de - 35 °C, e além disso, o EPDM possui maior estabilidade oxidativa que o polibutadieno.

Na Tabela 27 encontram-se as porcentagens de ganho e perda nas propriedades mecânicas da blenda AES 30 obtida no misturador interno e na extrusora, comparativamente às propriedades mecânicas do PMMA.

Tabela 27: Porcentagem de ganho ou perda nas propriedades mecânicas da blenda de PMMA e AES com 30 % de AES

<i>Blenda</i>	<i>Propriedade – Porcentagem de Ganho (+) ou Perda (-)</i>		
<i>AES 30</i>	<i>Alongamento na ruptura (MPa)</i>	<i>Módulo de elasticidade (MPa)</i>	<i>Energia de impacto Izod (J/m)</i>
<i>M.I 5 minutos</i>	—	—	+ 866
<i>M.I 10 minutos</i>	+ 330	- 26	+ 223
<i>Extrusora</i>	+ 316	- 22	+ 257

A Tabela 27 torna evidente o ganho nas propriedades mecânicas com a adição de AES, já que houve um grande aumento no alongamento na ruptura e na energia de impacto contra uma pequena diminuição no módulo de elasticidade.

V. CONCLUSÃO

A obtenção de blendas de PMMA com o elastômero AES foi um sucesso, já que ocorreu a miscibilidade do SAN com o PMMA tanto nas blendas obtidas na extrusora como nas blendas obtidas no misturador interno. Essa miscibilidade acarretou uma boa adesão do EPDM à matriz, melhorando as propriedades mecânicas do PMMA. O alongamento na ruptura teve um aumento de mais de 300 % e a resistência ao impacto apresentou aumento de mais de 800 % para a blenda com 30 % de AES. Ocorreu uma pequena diminuição do módulo de elasticidade e da tensão máxima em torno de 30 %, o que evidenciou um balanço positivo das propriedades mecânicas. Notou-se também que a morfologia das blendas depende do método de mistura utilizado, e conseqüentemente, as propriedades mecânicas também sofrem alterações com as condições de processamento.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Koning, C.; Duin, M.; Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [2] Fox, D. W. e Allen, R. B. *Compatibility*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwits, J. I. (eds.), 2ª Ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, **3**, (1988).
- [3] Paul, D. R.; Barlow, J. W. e Keskkula, H. *Polymer Blends* em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwits, J. I. (eds.), 2ª Ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, **12**, (1988).
- [4] Utracki, L. A., *Introduction to Polymer Alloys and Blends e Polymer- Polymer Miscibility* em "Polymer Alloy and Blends: Thermodynamics and Rheology", Hanser Publishers, Nova Iorque, (1990).
- [5] Olabisi, O.; Roberson, L. M. e Shaw, M. T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press Inc., New York, 9-10, 19-64, 282-283 (1979).
- [6] Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), "Polymer Blends", Academic Press Inc., Nova Iorque, **1**, (1978).
- [7] Folkes, M. J. e Hope, P. S. (eds.), "Polymer Blends and Alloys", Chapman & Hall, Cambridge, 1993.
- [8] Wang, Z.; Chan, C.-M.; Zhu, S. H. e Shen, J. *Polymer* 39, 6801 (1998).
- [9] Lorenzo, M. L. D. e Frigione, M. *J. Polym. Eng.* 17, 429 (1997).
- [10] Papadopoulou, C. P. e Kalfoglou, N. K. *Polymer* 40, 905 (1999).
- [11] Sherman, P. "Emulsion. Science", Academic Press, Nova Iorque, (1968) apud Lorenzo, M. L. D. e Frigione, M. *J. Polym. Eng.* 17, 429 (1997).
- [12] Favis, B. D. *Polymer* 35, 1552 (1994).
- [13] Matos, M.; Favis, B. D. e Lomellini, P. *Polymer* 36, 3899 (1995).
- [14] Taylor, G. I. *Proc. R. Soc., Ser. A*, 146, 501 (1934).
- [15] Taylor, G. I. *Proc. R. Soc., Ser. A*, 138, 41 (1932).
- [16] Jo, W. H.; Kim, H. C. e Baik, D. H. *Macromolecules* 24, 2231 (1991).
- [17] Paul, D.R. e Barlow, J. W. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* 18, 109 (1980).

- [18] Riess, G.; Kohler, J.; Tournut, C. e Bandert, A. *Makromol. Chem.* 58, 101 (1967) apud Jo, W. H.; Kim, H. C. e Baik, D. H. *Macromolecules* 24, 2231 (1991).
- [19] Riess, G.; Jolivert, Y., em "Copolymers, Polyblends and Composites"; Platzer, N. A. J., Ed.; American. Chem. Soc. Washington, DC (1975) apud Jo, W. H.; Kim, H. C. e Baik, D. H. *Macromolecules* 24, 2231 (1991).
- [20] Thomas, S.; Prud'homme, R. E. *Polymer* 33, 4260 (1992).
- [21] Creton, C.; Kramer, E. J. e Hadziioannou, G. *Macromolecules* 24, 1846 (1991).
- [22] Leibler, L. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* 2, 393 (1981).
- [23] Suess, M.; Kressler, J. K. e Kammer, H.W. *Polymer* 28, 958 (1987).
- [24] Fayt, R. e Teyssié, Ph. *Polym. Eng. Sci.* 30, 937 (1990) apud Koning, C.; Duin, M.e Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [25] Fayt, R.; Jérôme, R. e Teyssié, Ph. *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.* 20, 2209 (1981) apud Koning, C.; Duin, M.e Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [26] Ahn, T. O.; Há, Y. C.; Oh, M.-H e Lee, S.-S. *Macrom. Sci., Phys.* B34, 215 (1995).
- [27] Aycock, D. F e Ting, S. P., US Patent. Nº 4600741, 1986 apud Koning, C.; Duin, M.e Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [28] Yates, J. B. e Ullman, T. J., US Patent Nº 4745157, 1988 apud Koning, C.; Duin, M.e Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [29] Godard, P.; De Konick, J. M.; DeVlesaver, V. e Devaux, J. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 24, 3301 (1986) apud Koning, C.; Duin, M.e Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [30] Aharoni, S. M. *Int. J. Polym. Mater.* 26, 9 (1994) apud Koning, C.; Duin, M.e Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [31] Devaux, J.; Godard, P. e Mercier, J. P. *Polym. Eng. Sci.* 22, 229 (1982) apud Koning, C.; Duin, M.e Van. Pagnouille, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [32] Barlow, J. W. e Paul, D. R. *Polym. Eng. Sci.* 27, 1482 (1987).
- [33] Hassis, J.E.; Paul, D. R. e Barlow, J. W. *Polym. Eng. Sci.* 23, 676 (1983).

- [34] Kim, D. S.; Kim, S. C. *Adv. Polym. Technol.* 4, 348 (1993).
- [35] Jo, W. H.; Kim, H. C. e Lee, M. S. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 32, 1321 (1994).
- [36] Callaghan, T. A.; Takakuwa, K. e Paul, D. R. *Polymer.* 34, 3796 (1993).
- [37] Shah, V. S.; Keitz, J. D.; Paul, D. R. e Barlow, J. W. *J. Appl. Polym. Sci.* 32, 3863 (1986).
- [38] Benson, C.M. e Burford, R. P. *J. Mater. Sci.* 30, 573 (1995).
- [39] Hwang, I. J.; Lee, M. H. e Kim, B. K. *Eur. Polym. J.* 34, 671 (1998) apud Koning, C.; Duin, M. e Van. Pagnoulle, C. *Prog. Polym. Sci.* 23, 707 (1998).
- [40] Utracki, L. A. e Shi, Z. H. *Polym. Eng. Sci.* 32, 1824 (1992).
- [41] Elmendrop, J. J. em Rauwendaal C, editor. *Mixing in Polymer Processing*, Nova Iorque: Marcel-Dekker, 1991.
- [42] Janssen, J. M. H. PhD thesis, TU Eindhoven, The Netherlands, 1993 apud Everaert, V.; Aerts, L. e Groeninckx, G. *Polymer.* 40, 6627 (1999).
- [43] Everaert, V.; Aerts, L. e Groeninckx, G. *Polymer* 40, 6627 (1999).
- [44] Grace, H. P. *Chem. Eng. Commun.* 14, 225 (1982).
- [45] Wu, S. *Polym. Eng. Sci.* 27, 342 (1987).
- [46] Fortelný, I. e Zivnů, A. *Polymer* 36,4113 (1995).
- [47] Van Gisbergen, J. G. M. e Meijer, H. E. H. *J. Rheol.* 35, 63 (1991).
- [48] Elmendorp, J.J. PhD thesis TU Delft, The Netherlands (1986) apud Everaert, V.; Aerts, L. e Groeninckx, G. *Polymer* 40, 6627 (1999).
- [49] Sundararaj, U. Makosko, C. W. *Macromolecules* 28, 2647 (1995).
- [50] Fortelný, I. e Ková, J. *Polym. Compos.* 9, 119 (1988) apud Everaert, V.; Aerts, L. e Groeninckx, G. *Polymer* 40, 6627 (1999).
- [51] Fortelný, I.; Cerná, Z.; Binko, J. e Ková, J. *Polym. Compos.* 9, 119 (1988) apud Everaert, V.; Aerts, L. e Groeninckx, G. *Polymer* 40, 6627 (1999).
- [52] Fortelný, I. e Kovár, J. *Eur. Polym. J.* 25, 317 (1989) apud Everaert, V.; Aerts, L. e Groeninckx, G. *Polymer* 40, 6627 (1999).
- [53] Hietaoja, P. T.; Holsti-Miettinen, R. M.; Seppälä, J.M. e Ikkala, O.T. *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 1613 (1994).
- [54] Serpe, G. e Willis, J. M. *J. Polym. Sci. Polym Phys. Ed.* 28, 2259 (1990).

- [55] Favis, B. D. e Chalifoux, J.P. *Polym. Eng. Sci.* 27,1591 (1987).
- [56] Favis, B. D. e Chalifoux, J.P. *Polym.* 29,1761 (1988).
- [57] Favis, B. D. *Factor influencing the morphology of imiscible polymer blends in melt processing* em: "Polymer blends", Paul, D. R. e Bucknall, C. B. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1, 502. (2000).
- [58] Lee, J. K. e Han, C. D. *Polymer* 40, 6277 (1999).
- [59] Favis, B. D. e Therrien, D. *Polymer* 32,1474 (1991).
- [60] Jordhamo, G. M.; Manson, J. A. e Sperling, L. H., *Polym. Eng. Sci.* 26, 517 (1986) apud Hietaoja, P. T.; Holsti-Miettinen, R. M.; Seppälä, J.M. e Ikkala, O.T. *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 1613 (1994).
- [61] Chen, T. H. e Su, A. C., *Polymer* 34, 4826 (1993).
- [62] Pagnouille, C. e Jérôme, R., *Polymer* 42, 1893 (2001).
- [63] Ban, L. L.; Doyle, M. J.; Disko, M. M. e Smith, G.R. e. *Polym. Commun.* 29, 163 (1988) apud Pagnouille, C. e Jérôme, R., *Polymer* 42, 1893 (2001).
- [64] Sundararaj, U. PhD thesis, University of Minnesota, 1994 apud Pagnouille, C. e Jérôme, R., *Polymer* 42, 1893 (2001).
- [65] Favis, B. D., Lavallo, C. Derdouri, A., *J. Mat. Sci.* 27, 4211 (1992) apud Pagnouille, C. e Jérôme, R. *Polymer* 42, 1893 (2001).
- [66] Berger, W.; Kammer, H. W. e Kummerlöwe, C., *Makromol. Chem. Supp.*8, 101 (1984) apud Pagnouille, C. e Jérôme, R. *Polymer* 42, 1893 (2001).
- [67] Yamaguchi, N. e Chikkanari, T. "Soc. Plast. Ind. / Soc. Plast. Eng. Conf." Preprints, Las Vegas, 165 (1990) apud Pagnouille, C. e Jérôme, R. *Polymer* 42, 1893 (2001).
- [68] Dompas, D. e Groeninckx, G. *Polymer* 35, 4743 (1994).
- [69] Wu, S. *Polym Int.* 29, 229 (1992).
- [70] Bucknall, C. B. *Fracture Phenomena in Polymer Blends* em: "Polymer Blends", Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), Academic Press, Nova Iorque, 2, 91 (1978).
- [71] Hooley, C-J.; Moor, D. R.; Whale, M. e Williams, M. J. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 1, 345 (1981).

- [72] Milios, J.; Papanicolau, G. C. e Young, R. J. *Plast. Rubb. Proc. Appl.* 11, 37 (1989).
- [73] Dagli, G.; Argon, A. S. e Cohen, R. E. *Polymer* 36, 2173 (1995).
- [74] Piorkowska, E.; Argon, A. S. e Cohen, R. E. *Macromolecules* 23, 3838 (1990).
- [75] Grassi, V. G; Forte, M. M. C. e Pizzol, M. F. *Dal. Polímeros - Ciência e tecnologia* 11, 159 (2001).
- [76] Kinloch, A. J. e Yong, J. "*Fracture Behavior of Polymers*", Applied Science, Londres 1983.
- [77] Archer, A. C.; Lowel, J. McDonald, M. N.; Sherratt, R. J e Yang, A. *Proc. Am. Chem. Soc., Div. Polmer Mater. Sci. Eng.* 70, 153 (1994) *apud* Plummer, C. J. G.; Béquelin Ph e Kausch, H.-H. *Colloids and Surfaces A* 153, 551 (1999).
- [78] Lowell, P. A.; Shirratt, M.M. e R.J Yang em Riew, C.K.; Kinloch, A. J. (eds), "*Toughening Plastics II*" ACS, Washington, DC, 211 (1996) *apud* Plummer, C. J. G.; Béquelin Ph e Kausch, H.-H. *Colloids and Surfaces A* 153, 551 (1999).
- [79] Gloaguen, J.; Steer, P.; Gaillard, P.; Wrotecki, C.; Lefebvre, J. *Polym. Eng. Sci.* 33, 748 (1993) *apud* Plummer, C. J. G.; Béquelin Ph e Kausch, H.-H. *Colloids and Surfaces A* 153, 551 (1999).
- [80] Julien, O. tese de doutorado, Universidade de Paris , 1995 *apud* Plummer, C. J. G.; Béquelin Ph e Kausch, H.-H. *Colloids and Surfaces A* 153, 551 (1999).
- [81] Cho, K.; Yang, J. e Park, C. E. *Polymer* 39, 3073 (1998).
- [82] Wrotecki, C.; Hein, P. e Gaillard, P. *Polym. Eng. Sci.* 31, 213 (1991).
- [83] Breuer, H.; Haaf, F. e Stabenow, J. *J. Macromol. Sci. Phys.* 14, 387 (1977).
- [84] Morton, M.; Cizmecioglu, M. e Lhila, R *Adv. Chem. Ser.* 206, 221 (1984).
- [85] Oshinshi, A. J.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* 33, 268 (1992).
- [86] Saunders, K. J. "*Organic Polymer Chemistry*", Chapman and Hall, Londres, 1977.
- [87] Mukerjee, A. K. e Gupta, B. D. *J. Macroml. Sci. Chem.*, A19 (7), 1069 (1983).
- [88] Lu, M.; Keskkula, H e Paul, D. R. *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 1775 (1995).
- [89] Garcia, T.; Bassani, A.; Rocha, E. R. e Haje, E. Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, Novembro, 2000.

- [90] Royaltuf Modified EPDM for Tougher Engineering Thermoplastics and other Rubber and Plastics Application, Umiroyal Chemical, 1992.
- [91] Guidonini, D.; Fasulo, C.; Cecchele, D.; Merlotti, M.; Sterzi, G. e Nocci, R. *J. Mat. Sci.*, 28, 4119 (1993).
- [92] Kawanishi, K.; Tsuchikawa, S. e Kimura, S., *Composite Interfaces*, 3, 185 (1995).
- [93] Bassani, A.; Machado, A.V.; Covas, J. A.; Hage, E.; e Pessan, L. A. Anais do 18º Polymer Processing Society, Portugal, Junho, 2002.
- [94] Fowler, M. E.; Paul, D. R. e Barlow, J. W. *Polymer* 28, 1177 (1987).
- [95] www.Cromptoncorp.com (Royaltuf 372P20)
- [96] Fowler, M. E.; Barlow, J. W. e Paul, D. R. *Polymer* 28, 2145 (1987).
- [97] Samy, A. M.; Toshiaki, O. e Takashi, I. *Macromolecules* 32, 5631 (1999).
- [98] Serpe, G. e Willis, J. M. *J. Polym. Sci. Polym Phys. Ed.* 28, 2259 (1990).
- [99] Wu, S. *Polym. Eng. Sci.* 32,823 (1992).
- [100] Won H. J.; Cheol, K. e Doo, H. B. *Macromolecules* 24,2231 (1991).
- [101] Lath, D. e Lathova, E. *Chemical Papers- Chemicke Zvesti* 48, 226 (1994).
- [102] Hoang, T., Trung, T., Yoo, G. *Bull. Korean. Chem. Soc.* 22, 1037 (2001).
- [103] Quental, A. C. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP 2000.
- [104] Kolbert, A. C. e Didier, J. G., *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 523 (1999).
- [105] Di Martino, S. e Kelchtermans, M., *J. Appl. Polym. Sci.* 56, 1781 (1995).
- [106] Carman, C. J.; Harrington, R. A. e Wilkes, C. E., *Macromolecules.* 10, 536 (1977).
- [107] Smith, W. V. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 18, 1587 (1980).
- [108] Cheng, H. N. *Macromolecules* 17, 1950 (1984).
- [109] Bellamy, L.J., *"The Infrared Spectra of Complexes Molecules"*, John Wiley & Sons, Londres, 54 e 130 (1954).
- [110] Bae, Y. O.; Ha, C. S. e Cho, W. J. *Eur. Polym J.*, 27 (2), 121 (1991).
- [111] Park, D. J.; Ha, C. S. e Cho, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 763 (1994).
- [112] Chiantore, A.; Lazzari, M.; Ravanetti, G. P. e Nocci, R. *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.* 51, 249 (1992).

- [113] Chiantore, A.; Trossarelli, L. e Lazzari, M. *Polymer* 39, 2777 (1998).
- [114] Chiantore, A., Guaita, A. e Lazzari, M. *Polym Degrad. Stabil.* 47, 141 (1995).
- [115] Brydson, J. A. "*Rubber Chemistry*", Applied Polymer Science Publishers, Londres, 1978.
- [116] Kole, S.; Chaki, T. K.; Bhowmich, A. K. e Frifalky, D. K. *Polym. Degrad. Stab.* 41, 109 (1993) apud Gamlin, C.; Dutta, N.; Choudhury, N. R.; Kehoe, D. e Matisons, J. *Therm. Acta* 367-368, 185 (2001).
- [117] Gamlin, C.; Markovic, M. G.; Dutta, Choudhury, N. R. e Matisons, J. *J. Therm. Anal. Calorim.* 59, 319 (2000) apud Gamlin, C.; Dutta, N.; Choudhury, N. R., Kehoe, D. e Matisons, J. *Therm. Acta* 367-368, 185 (2001).
- [118] Park, D.; Ha, C. e Cho, W., *Eur. Polym. J.* 27, 121 (1991).
- [119] Park, D.; Ha, C. e Cho, W., *J. Appl. Polym. Sci.* 67, 1345 (1998).
- [120] Park, D.; Ha, C. e Cho, W., *J. Appl. Polym. Sci.* 54, 763 (1994).
- [121] Bousmina, M.; Ait-Kadi, A. e Faisant, J. B. *J. Rheol.* 43, 2 (1999).
- [122] Goodrich, J. E. e Porter, R. S. *Polym. Eng. Sci.* 7, 45 (1967) apud Bousmina, M.; Ait-Kadi, A. e Faisant, J. B. *J. Rheol.* 43, 2 (1999).
- [123] Bretas, R. E. S. e D'avila, M. A. em "*Reologia de Polímeros Fundidos*", Editora da UFSCar, São Carlos, p. 43 (2000).
- [124] Cabral, L. C. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [125] Camaron, N.; Cowie, J. M. G.; Ferguson, R.; Ribelles, J. L. G. e Estallés, J. M. *Eur. Polym. J.* 38, 597 (2002).
- [126] Robertson, C. G. e Wilkes, G. L. *Polymer* 42, 1581 (2001).
- [127] Yang, L.-Y.; Bigio, D. e Smith, T. *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 129 (1995).
- [128] Moraes, G. R. em *Curso de Reologia Aplicada à Extrusão de Polímeros*, ABPol, São Paulo, 2001.
- [129] Wu, S. *Polymer* 26, 1855 (1985).
- [130] Walzak, Z. K. *J. Appl. Polym. Sci.* 17, 169 (1973) apud Yang, L.-Y.; Bigio, D. e Smith, T. *J. Appl. Polym. Sci.* 58, 129 (1995).
- [131] Favis, B. D. *J. Appl. Polym. Sci.* 39, 285 (1990).

- [132] Bassani, A., Pessan, L. A. *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros - Gramado - RS, 2001.*
- [133] Fowler, M. E.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* 28, 1703 (1987).
- [134] Plummer, C. J. G; Béguelin, Ph; Kausch *Colloids and Surfaces - Physicochemical and Engineering Aspects* 153, 551(1999).