



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

***“Blendas de Poli(metacrilato de metila) (PMMA)
e Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)”***

TESE DE DOUTORADO

Aluna: Lucila Cinthia Cabral

Orientadora: Prof.(a) Dr.(a) Maria Isabel Felisberti

Campinas / 2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TUNICAMP
	C112b
V	EX
TOMBO BC/	59272
PROC.	16-117-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/07/04
Nº CPD	

CM00198271-9
 BIBID. 318508

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP

C112b Cabral, Lucila Cinthia
 Blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) / Lucila Cinthia Cabral. -- Campinas, SP: [s.n], 2001.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Blendas. 2. PMMA. 3. PELBD.
 4. Compatibilização. I. Felisberti, Maria Isabel.
 II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

À minha família, que é meu alicerce.

À Bel.

*“Mestre não é quem sempre ensina, mas quem de repente aprende”
(Grande Sertão: Veredas, Guimarães Rosa)*

AGRADECIMENTOS

- À Bel, por tanto incentivo, dedicação, paciência e pelo otimismo imperturbável.
- À Silvana, pelas sugestões propostas e à Cris, pelas correções de inglês.
- Às professoras Maria do Carmo e Valéria, pela boa convivência diária.
- Aos colegas dos laboratórios I-102 e I-113, pelo companheirismo e por tornar o dia a dia sempre mais agradável.
- Aos estagiários do nosso laboratório, em especial à Valquíria, e aos estagiários do laboratório de processamento de polímeros, por auxiliar na preparação das blendas.
- Aos colegas da graduação e a tantos outros que conheci no caminho, pelo carinho e pela amizade.
- À Chris e à Nô, com quem eu tive a felicidade de conviver junto durante tanto tempo.
- Aos técnicos Lúcia, Daniel, Cássia, Márcia, Sônia e Diva, pelas análises realizadas.
- Ao pessoal da biblioteca, pelos auxílios prestados e pelo tratamento sempre gentil.
- Ao Fontana, da vidraria, pelos serviços realizados e pela alegria contagiante.
- Ao CNPq, pela bolsa concedida.
- À todas as pessoas que contribuíram para a realização desta tese e que, por lapso de memória, eu tenha omitido.

CURRÍCULO

Formação Acadêmica

- ◆ Doutorado em Ciências (*UNICAMP 1998-2001*)
- ◆ Mestrado em Físico-Química (*UNICAMP 1995-1997*)
- ◆ Bacharelado em Química (*UNICAMP 1991-1994*)

Atividades didáticas

- ◆ Auxiliar didática das disciplinas:
 - “QG101 - Química geral experimental” (*1º semestre 2000*)
 - “QO 662 - Química orgânica experimental” (*2º semestre 2000*)

Trabalhos

- ◆ Cabral, L. C. e Felisberti, M. I.
“Blendas de PMMA com PELBD compatibilizadas com copolímero de enxertia PEAD-*g*-PMMA. Morfologia e propriedades mecânicas”, Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros (2001).
- ◆ Cabral, L. C. e Felisberti, M. I.
“Influência das condições de processamento nas blendas de PMMA/PEBDL”. Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2000).
- ◆ Cabral, L. C.; Sanchez, E. M. S. e Felisberti, M. I.
“Degradação térmica do PBT: alterações no grau de cristalinidade”. Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (2000).
- ◆ Cabral, L. C.; Sanchez, E. M. S. e Felisberti, M. I.
“Degradação térmica do PBT: uma análise multivariada”. Anais da 23º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (2000).

◆ Cabral, L. C.; Sanchez, E. M. S. e Ferreira, M. M. C.

"Degradação térmica do policarbonato: uma análise multivariada". Anais da 22^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em abril de 1999.

◆ Cabral, L. C. e Felisberti, M. I.

"Blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL)". Anais do 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros (1999).

◆ Cabral, L. C. e Felisberti, M. I.

"Blendas de poli(epicloridrina) e poli(estireno-co-metacrilato de metila): influência da composição do copolímero na miscibilidade". Anais do XII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (1996).

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi o preparo de blendas de poli(metacrilato de metila), PMMA, e polietileno linear de baixa densidade, PELBD, com diferentes microestruturas, e a determinação de suas propriedades mecânicas ou morfológicas em função da composição e condições de processamento, bem como o estudo comparativo de diferentes rotas de compatibilização.

As blendas PMMA/PELBD foram preparadas tanto em misturador contínuo quanto em descontínuo, variando-se a composição (10 e 20 % de polietileno) e a taxa de cisalhamento.

A compatibilização das blendas foi realizada de duas formas: compatibilização *in-situ* e adição do compatibilizante, o copolímero de enxertia PMMA-PEAD, preparado no misturador descontínuo.

Todas as blendas foram caracterizadas morfológicamente após o processamento em misturador contínuo ou descontínuo e após a injeção de corpos de prova. As propriedades mecânicas foram determinadas a partir de ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto.

As blendas obtidas em misturador descontínuo apresentaram morfologia de domínios esféricos de PELBD dispersos na matriz de PMMA, cujos tamanhos variaram para os diferentes polietilenos. O pós-processamento destas blendas resultou em domínios de tamanhos similares para os diferentes PELBD, indicando que a microestrutura dos polietilenos não afeta a morfologia de equilíbrio.

As blendas obtidas em misturador contínuo apresentaram morfologia predominantemente de fibras de PELBD dispersas na matriz de PMMA e orientadas na direção da extrusão. Esta morfologia mostrou-se instável frente à injeção, resultando em quebra das fibras e coagulação. A compatibilização estabilizou parcialmente a morfologia. Os ensaios mecânicos mostraram que blendas contendo 10 % de PELBD e 5 % do compatibilizante preparado *in-situ* não rompem sob flexão e apresentam alongamento na ruptura e resistência ao impacto 75 % e 50 %, maior do que o PMMA, respectivamente.

ABSTRACT

The aim of this work was to study blends of poly(methyl methacrylate), PMMA, and three kinds of linear low density polyethylene, LLDPE, each having distinct microstructures. Their mechanical or morphological properties were determined in function of composition, processing conditions and route of compatibilization.

Blends of PMMA/LLDPE were prepared in a continuous and in a discontinuous mixer, varying composition (10 and 20 % of polyethylene), temperature and shear rate.

The compatibilization of the blends was carried out in two ways: *in-situ* compatibilization and addition of compatibilizer, the graft copolymer PMMA-HDPE, which was prepared in a discontinuous mixer. The morphology of the blends was investigated after processing in both types of mixer and also after injection molding. The mechanical properties were determined by flexural, tensile and impact tests.

Blends prepared in the discontinuous mixer showed morphology of spherical domains of LLDPE dispersed in the PMMA matrix, and their sizes varied for each type of polyethylene. After injection molding, the blends presented approximately the same domains size for all the different LLDPE, indicating that the microstructure of the polyethylenes have no effect on morphology in equilibrium.

Blends obtained from continuous mixer showed a morphology formed mainly by fibers of LLDPE dispersed in PMMA matrix and oriented towards extrusion direction. This morphology was unstable in injection process, resulting in break-up of the fibers and coagulation. The compatibilization stabilized partially the morphology. Mechanical tests showed that blends containing 10 % of LLDPE and 5 % of the compatibilizer prepared *in-situ* do not break under flexural stress and have elongation and impact energy 75 % and 50 % higher than PMMA, respectively.

ÍNDICE GERAL

ABREVIACOES E SIMBOLOS _____	xi
PREFACIO _____	xiii
1. INTRODUÇÃO _____	1
1.1. BLENDA POLIMERICAS _____	1
1.2. MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE _____	1
1.3. MISTURA MECANICA E MORFOLOGIA _____	3
1.3.1. DESENVOLVIMENTO DA MORFOLOGIA DURANTE A MISTURA MECANICA _____	3
1.3.2. FATORES QUE AFETAM A MORFOLOGIA _____	7
VISCOSIDADE _____	7
COMPOSICAO _____	9
CONDICAOES DE PROCESSAMENTO (TAXA DE CISALHAMENTO, TEMPO E TEMPERATURA) _____	10
ELASTICIDADE _____	12
1.4. COMPATIBILIZACAO _____	14
1.4.1. FUNCAO DO COMPATIBILIZANTE _____	14
1.4.2. METODOS DE COMPATIBILIZACAO _____	14
1.4.2.1. Adicao de copolimeros em bloco ou de enxertia _____	14
1.4.2.2. Adicao de polimeros reativos _____	18
1.4.2.3. Reacoes de troca entre os homopolimeros _____	24
1.4.2.4. Adicao de substancias de baixa massa molar _____	25
1.4.2.5. Degradação mecânica _____	26
1.4.2.6. Reticulação dos componentes da blenda _____	27
1.4.2.7. Outros métodos de compatibilização _____	28
1.5. TENACIFICACAO DE POLIMEROS _____	28
1.5.1. MECANISMOS DE TENACIFICACAO _____	28
1.5.1.1. Características do mecanismo de fibrilação ("crazing") _____	28
1.5.1.2. Características do mecanismo de escoamento por cisalhamento ("shear yielding") _____	30
1.5.1.3. Características do mecanismo de cavitação _____	32
1.5.2. RELACAO ESTRUTURA-PROPRIEDADE _____	32
1.5.2.1. Tamanho de partículas _____	32
1.5.2.2. Adesão interfacial _____	33
1.5.2.3. Características dos polimeros _____	33
1.5.2.4. Distância inter-partículas _____	34

1.6. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)	35
1.7. POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA)	39
2. OBJETIVO	41
3. PARTE EXPERIMENTAL	42
3.1. MATERIAIS	42
3.1.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO PMMA-GMA	42
3.1.1.1. Síntese do copolímero PMMA-GMA	42
3.1.1.2. Determinação do teor de GMA no copolímero PMMA-GMA	42
3.1.1.3. Determinação da massa molar do copolímero PMMA-GMA	43
3.1.2. CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO PEAD-AM	43
3.1.2.1. Determinação do teor de AM no copolímero PEAD-AM [80]	43
3.1.2.2. Determinação da massa molar do copolímero PMMA-GMA	43
3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE	
PMMA-PEAD	43
3.2.1. PREPARAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE NO MISTURADOR	
DESCONTÍNUO	43
3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE	44
3.2.2.1. Ensaio de solubilidade	44
3.2.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IVFT)	44
3.2.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)	44
3.2.2.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)	45
3.3. PREPARAÇÃO DAS BLENDS EM MISTURADOR DESCONTÍNUO	45
3.3.1. PROCESSAMENTO DOS HOMOPOLÍMEROS PMMA E PELBD	45
3.3.2.1. Preparação das blends PMMA/PELBD no misturador descontínuo	45
3.3.2.2. Pós-processamento	45
3.3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	46
3.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDS EM MISTURADOR CONTÍNUO	46
3.4.1. PREPARAÇÃO DAS BLENDS PMMA/PL COM E SEM	
COMPATIBILIZANTE	46
3.4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDS PMMA/PL	48
3.4.2.1. Ensaios mecânicos	48
3.4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
3.4.2.2.1. Blendas preparadas no misturador contínuo	48
3.4.2.2.2. Blendas injetadas	49
3.4.2.3. Análise visual	49
3.4.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51

4.1. COMPATIBILIZANTE PMMA-PEAD PREPARADO NO MISTURADOR DESCONTÍNUO	51
4.2. BLENDA PMMA/PELBD PREPARADA NO MISTURADOR DESCONTÍNUO	58
4.2.1. Processamento dos polímeros puros	58
4.2.2. Morfologia das blendas de PMMA e PELBD sem compatibilizante preparadas no misturador descontínuo	59
4.3. BLENDA PMMA/PL PREPARADA NO MISTURADOR CONTÍNUO	71
4.3.1. Morfologia das blendas PMMA/PL 90:10 preparadas no misturador contínuo	71
4.3.2. Morfologia das blendas PMMA/PL 80:20 preparadas no misturador contínuo	83
4.4. BLENDA PMMA/PL PREPARADA NO MISTURADOR CONTÍNUO E INJETADA	87
4.4.1. Comparação da morfologia dos corpos de prova de tração e de impacto das blendas sem compatibilizante	87
4.4.2. Morfologia dos corpos de prova de impacto das blendas PMMA/PELBD 90:10 compatibilizadas	91
4.4.3. Morfologia dos corpos de prova de impacto das blendas PMMA/PELBD 80:20 compatibilizadas	94
4.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS	97
4.5.1. Ensaio de tração	97
4.5.2. Ensaio de impacto	102
4.5.3. Ensaio de flexão	104
4.6. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA	108
5. CONCLUSÕES	111
6. PROPOSTA DE CONTINUIDADE	113
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

ABREVIações E SÍMBOLOS

ΔG_M = energia livre de mistura

ΔH_M = entalpia de mistura

ΔS_M = entropia de mistura

ϕ = fração volumétrica

Ca = número de capilar

η_m = viscosidade da matriz

η_D = viscosidade da fase dispersa

η_r = razão de viscosidade

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

σ = tensão interfacial

R = raio da gota

PMMA = poli(metacrilato de metila)

PELBD = polietileno linear de baixa densidade

AM = anidrido maleico

GMA = metacrilato de glicidila

PS = poliestireno

PPO = poli(óxido de fenileno)

EPR = borracha de etileno propileno

PC = policarbonato

PP = polipropileno

PEAD = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

Fenóxi = poli(hidróxi éter de bisfenol A)

SMMA = poli(estireno-co-metacrilato de metila)

ABS = acrilonitrila-butadieno-estireno

SAN = poli(estireno-co-acrilonitrila)

SEBS = estireno-etileno-butileno-estireno

PEs = poliéster

PVC = poli(cloreto de vinila)

HIPS= poliestireno de alto impacto
PET= poli(tereftalato de etileno)
EPDM= etileno-propileno-dieno
NBR= borracha de butileno-acrilonitrila
ULDPE= polietileno de ultra baixa densidade
DGEBA= resina epóxi diglicidil éter bisfenol A
CoPP= poli(propileno-co-etileno)
TerPP= poli(propileno-co-etileno-co-1-buteno)
HPBD= polibutadieno hidrogenado
4VP= 4-vinilpiridina
AA= ácido metacrílico
PBA= poli(acrilato de butila)
DOW= DOWLEX 2045 (PELBD sintetizado com catalisador Ziegler-Natta)
EL= EL5400 (PELBD sintetizado com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênico)
PMMA-PEAD= poli(metacrilato de metila)-g-polietileno de alta densidade
PL= PELBD sintetizado com catalisador metalocênico
POM= poli(oximetileno)
CPA= copoliâmida

PREFÁCIO

O consumo crescente dos polímeros é acompanhado pela necessidade de que sejam preparados materiais poliméricos com características adequadas para determinadas aplicações. A preparação de blendas poliméricas, ou seja, a mistura de dois ou mais tipo de polímeros, é uma maneira importante de viabilizar a obtenção de materiais que possuam propriedades específicas, por ser mais rápida e econômica do que o desenvolvimento de novos tipo de monômeros.

Por razões termodinâmicas, a maior parte das blendas é imiscível. As suas propriedades mecânicas são influenciadas pela morfologia que, por sua vez, depende de fatores como as características intrínsecas dos materiais, composição da blenda, métodos e condições de preparação, e tensão interfacial. Muitos estudos têm sido realizados para esclarecer a influência de cada fator sobre a morfologia, embora existam poucos que relacionem a morfologia, principalmente a do pós-processamento, com as propriedades do material.

A tensão interfacial é um fator particularmente importante. As blendas imiscíveis são caracterizadas por uma alta tensão interfacial que faz com que a adesão entre as fases seja baixa e a dispersão de uma fase na outra não seja eficiente, o que torna as blendas frágeis. Além disso, a alta tensão interfacial impede que a morfologia seja estável. A minimização desses efeitos via redução da tensão interfacial através de agentes interfaciais visa transformar as blendas imiscíveis em compatíveis, que é o termo tecnológico utilizado para designar as blendas que adquirem propriedades desejadas.

No presente trabalho foram estudadas blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA), um polímero frágil, e polietileno linear de baixa densidade (PELBD), um polímero flexível. Este trabalho foi dividido em quatro etapas:

- (1) Preparação de blendas de PELBD, com diferentes microestruturas, e PMMA em um misturador descontínuo. Nessa etapa foi avaliada a morfologia das blendas em função do comportamento reológico dos polímeros nas condições de processamento utilizadas.

- (2) Preparação de blendas de PMMA com um PELBD sintetizado com um catalisador metalocênico utilizando um misturador contínuo. O objetivo dessa etapa foi o de comparar a eficiência da mistura propiciada pelos dois equipamentos através da análise da morfologia das misturas.
- (3) Preparação no misturador descontínuo do compatibilizante composto pelo copolímero de enxertia poli(metacrilato de metila)-*g*-polietileno de alta densidade, PMMA-PEAD, através da mistura entre o poli(metacrilato de metil-co-metacrilato de glicidila), PMMA-GMA, e o polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico, PEAD-AM. O copolímero PMMA-PEAD foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), solubilização seletiva, espectroscopia na região do infravermelho (IVFT) e análise dinâmico-mecânica (DMA).
- (4) Compatibilização da blenda PMMA/PELBD no misturador contínuo por duas rotas diferentes: a) adição à blenda do copolímero PMMA-PEAD, previamente preparado, como um terceiro componente e b) preparação *in-situ* do copolímero PMMA-PEAD pela adição dos polímeros PEAD-AM e PMMA-GMA juntamente com os constituintes da blenda. A efeito de cada método de compatibilização foi estudado por ensaios mecânicos de tração, impacto e flexão, bem como por análise dinâmico-mecânica (DMA) e análise da morfologia obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1. INTRODUÇÃO

1.1. BLENDA POLIMÉRICAS

A preparação das blendas ou misturas poliméricas possibilita a combinação das propriedades de polímeros já existentes e, por isso, é uma das maneiras mais importantes e interessantes de se obter novos materiais. Esse método é, geralmente, mais econômico e rápido do que o desenvolvimento de materiais a partir de novos monômeros ou de novas rotas de síntese [1-3].

Um benefício adicional das blendas poliméricas é a possibilidade de se alterar as propriedades de um material simplesmente variando a composição da mistura [1-3].

Experimentalmente, elas podem ser preparadas por mistura mecânica no estado fundido, que é o método mais utilizado em escala industrial, em equipamentos como extrusoras de rosca simples ou dupla; dissolução dos polímeros em um solvente comum, seguida de evaporação do solvente, liofilização ou precipitação em um não-solvente ou, ainda, por polimerização *in-situ* [1-3].

A principal desvantagem das blendas é a dificuldade de reciclagem em comparação com resinas puras, pois a primeira etapa da reciclagem é a identificação e separação dos materiais [4].

1.2. MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

Uma das condições necessárias para que uma mistura polimérica seja miscível é que a energia livre de mistura (ΔG_M), definida abaixo, seja negativa [1]:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1)$$

onde ΔH_M e ΔS_M são, respectivamente, a entalpia e a entropia de mistura.

A outra condição é que $(\partial^2 G / \partial \phi_A) > 0$.

Devido à alta massa molar dos polímeros, a mistura entre eles gera uma variação insignificante de entropia, razão pela qual a energia livre de mistura só pode ser negativa se a entalpia de mistura for negativa. Esta última condição requer a existência de interações específicas entre os componentes da blenda, tais como ligações de hidrogênio e interações íon-dípolo ou dipolo-dípolo.

Normalmente, existem apenas interações fracas de Van der Waals entre os polímeros, o que explica porque a miscibilidade é uma exceção e não uma regra [1-5].

Um aspecto importante a ser considerado na preparação de blendas por mistura mecânica no estado fundido é a dependência da miscibilidade com a temperatura. Cada par polimérico miscível é caracterizado por um parâmetro de interação que é dependente da temperatura e, por isso, uma mistura que é homogênea em baixas temperaturas pode apresentar segregação de fases em temperaturas maiores, como as usadas no processamento mecânico [4].

O termo compatível caracteriza unicamente a blenda que adquire um conjunto desejado de propriedades, sob a perspectiva tecnológica, o que não significa que para isso a mistura tenha que ser termodinamicamente miscível [4-6].

Um exemplo clássico e comercialmente importante de blenda miscível e compatível é a composta por poliestireno (PS) e poli(óxido de fenileno) (PPO). Nessa mistura, combina-se a resistência ao calor, a baixa inflamabilidade e a alta tenacidade do PPO com a boa processabilidade e o baixo custo do PS [7].

As blendas imiscíveis, que compõem a maior parte das misturas poliméricas, apresentam uma alta tensão interfacial que dificulta a dispersão de uma fase na outra durante a mistura mecânica. A alta tensão interfacial também possibilita a coalescência da fase dispersa quando o material é submetido a algum processamento posterior, como a moldagem, por exemplo, ou mesmo com o tempo de uso, já que a formação de domínios maiores implica redução da área interfacial. Outra consequência da alta tensão interfacial é a baixa adesão entre as fases, que torna a blenda frágil do ponto de vista das propriedades mecânicas. Isso ocorre porque quando o material é submetido a um esforço mecânico, não há transferência de tensão de uma fase para outra e essa tensão acaba se acumulando na interface, originando uma fratura [5].

Entretanto, é possível transformar blendas imiscíveis em compatíveis pela modificação da interface. Alguns métodos capazes de proporcionar essa compatibilização estão descritos no item 1.4.

1.3. MISTURA MECÂNICA E MORFOLOGIA

1.3.1. Desenvolvimento da morfologia durante a mistura mecânica

A morfologia das blendas é extremamente importante por estar diretamente relacionada com as propriedades de um material.

Taylor [8, 9] desenvolveu um modelo para descrever o mecanismo de quebra de uma gota Newtoniana em um fluxo cisalhante simples, ilustrada na Figura 1. A deformação da gota é governada principalmente pelo número de capilar, Ca , que é um balanço entre a força de deformação ou a tensão de cisalhamento $\eta_m \dot{\gamma}$ (onde η_m é a viscosidade da matriz e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento), imposta pelo fluxo, e a força interfacial σ/R (onde σ é tensão interfacial e R é o raio da gota), que tende a manter a gota esférica:

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma / R} \quad (2)$$

Acima de um valor crítico Ca_{crit} , a força de deformação supera a força interfacial e a gota deformada se torna instável e se quebra.

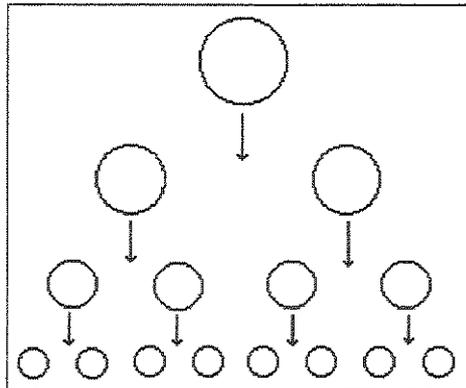


Figura 1. Representação do mecanismo de dispersão por quebra repetida de gotas acima de Ca_{crit} [10].

Para um fluxo cisalhante simples, esse modelo prevê a quebra da gota somente se a razão de viscosidade, η_r , que é razão entre a viscosidade da fase dispersa pela da matriz (η_d/η_m), for menor que 2,5. Experimentalmente, Grace [11] verificou que em um fluxo extensional simples, a quebra de gotas Newtonianas é

possível em todas as razões de viscosidade, mas impossível no fluxo cisalhante simples se $\eta_r > 4$, indicando que o fluxo extensional promove um melhor dispersão.

O fluxo dentro dos misturadores usados para preparar blendas poliméricas é uma mistura de ambos os tipos de fluxos. Portanto, o Ca_{crit} para o cisalhamento simples prevê somente o limite superior do tamanho da gota para um sistema Newtoniano e diluído. Taylor [8, 9] postulou que o diâmetro (D) máximo da gota que poderia ser estável é dado por

$$D = \frac{4\sigma(\eta_m + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m\left(\frac{19}{4}\eta_r + 4\right)} \quad (3)$$

As equações de Taylor serviram de base para o desenvolvimento de outros modelos de dispersão, aplicados a sistemas poliméricos, dentre os quais podem ser destacados o de *instabilidade capilar* e o de *formação de fitas* [4, 10, 12-16].

O passo inicial do modelo de instabilidade capilar é a deformação das gotas dispersas pela ação do fluxo, como está mostrado na Figura 2. A área interfacial aumenta e as dimensões locais diminuem no sentido perpendicular à direção do fluxo.

Para um número de capilar pequeno, a força interfacial supera a força de deformação e uma gota com forma elipsoidal persiste. Acima de Ca_{crit} , a força de deformação predomina sobre a força interfacial e as gotas são esticadas na matriz na forma de longas linhas finas. Essas linhas cilíndricas são gradualmente distorcidas de forma sinusoidal, chamado de distúrbio "Rayleigh", resultando por fim na quebra das linhas em gotas menores. Para gotas muito pequenas, a relação σ/R da equação (2) é alta o suficiente para prevenir novo estiramento e quebra [4].

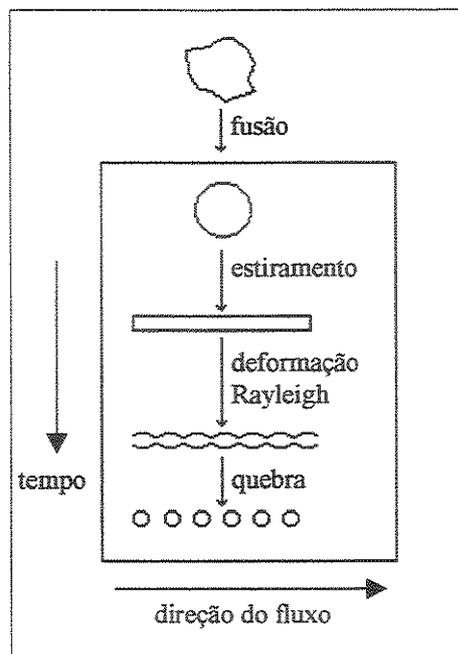


Figura 2. Representação esquemática do processo de dispersão por instabilidade capilar (adaptado de [4]).

O modelo de dispersão por instabilidade capilar não considera o mecanismo pelo qual a gota é inicialmente formada. Foi constatado que no estágio inicial da mistura entre polímeros ocorre uma rápida mudança na morfologia com a formação de estruturas estriadas [12]. O grupo de Macosko propôs um mecanismo alternativo de deformação na forma de fitas para sistemas em que a temperatura de transição vítrea da fase dispersa é maior ou próxima à da fase contínua, ilustrado na Figura 3 [13-16].

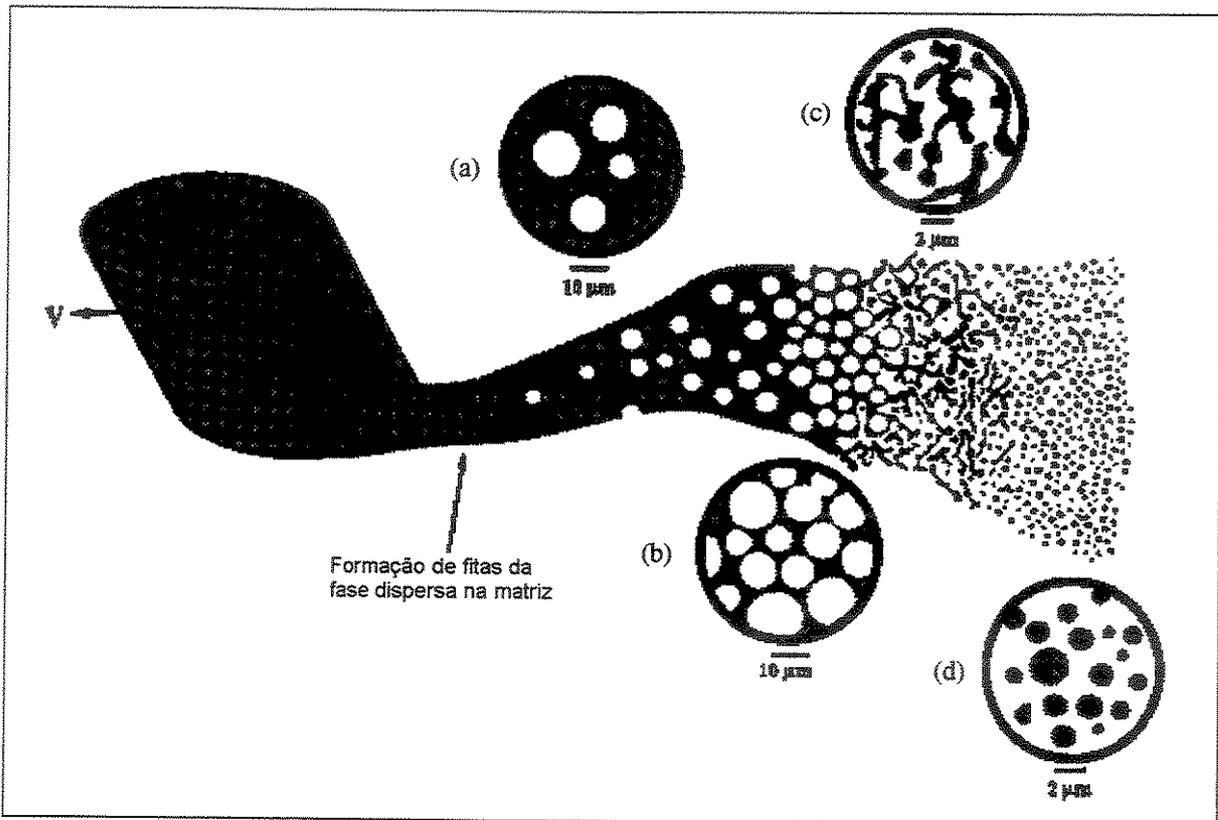


Figura 3. Representação esquemática do processo de dispersão por formação de fitas. (a) formação de buracos devido à instabilidades interfaciais, (b) com o aumento do tamanho e concentração de buracos, forma-se uma estrutura de “renda”, (c) a “renda” se parte em formas irregulares com diâmetros aproximadamente iguais aos das partículas finais e (d) a quebra das gotas e das fibras forma as partículas esféricas finais [14].

Após a fusão, o pó ou os “pellets” do componente em menor proporção são cisalhados pelo componente em maior proporção. A tensão imposta pelo material fundido ao redor de um “pellet” extrai camadas da sua superfície, fazendo com que ele seja inicialmente estirado na forma de uma fita com a mesma largura do “pellet”. Quando atinge uma espessura fina ($\sim 1\mu\text{m}$), essa fita se torna instável devida à efeitos de fluxo e tensão interfacial. Formam-se então buracos que aumentam de tamanho e concentração gerando uma morfologia semelhante à de uma “renda”. Essa “renda” então se quebra em partículas irregulares, que por sua vez são quebradas na forma final da morfologia, que é de partículas esféricas [16].

Esse mecanismo de deformação na forma de fitas explica a rápida mudança nas dimensões observadas durante a mistura mecânica. A redução no tamanho dos domínios prevista por esse mecanismo é muito mais eficiente do que

a prevista pelo modelo de instabilidade capilar, em que as gotas são inicialmente deformadas em linhas antes de se romperem [12-16].

A morfologia final da mistura é o resultado do equilíbrio entre dois processos: o de quebra e o de coalescência das partículas da fase dispersa.

O mecanismo de coalescência, baseado no modelo de colisão de duas partículas Newtonianas, está ilustrado na Figura 4. Numa primeira etapa, as duas partículas se aproximam e o par roda no campo cisalhante. Em seguida, o filme da fase contínuo que existe entre as duas partículas escoava e, quando a espessura do filme atinge um valor crítico, as partículas se rompem, forma-se um pescoço e elas finalmente coalescem na forma de uma única partícula [4, 10, 16].

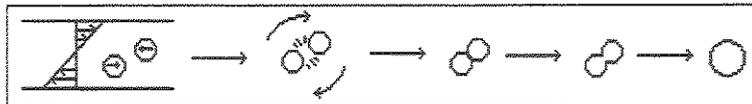


Figura 4. Representação esquemática do processo de coalescência da fase dispersa (adaptado de [4] e [16]).

1.3.2. Fatores que afetam a morfologia

O tamanho, a forma e a distribuição espacial das fases são o resultado de uma combinação complexa entre viscosidade, elasticidade, composição da blenda, condições de processamento e alteração das propriedades interfaciais (compatibilização). Esse último será tratado exclusivamente no item 1.4

VISCOSIDADE

Uma das variáveis críticas para o controle da morfologia de uma blenda é a razão de viscosidade (η_r).

Baseado na teoria de Taylor descrita anteriormente em 1.3.1, Wu [17] propôs uma outra equação empírica para a previsão de tamanho de partículas especificamente para sistemas poliméricos, que têm comportamento visco-elástico e não de fluido Newtoniano:

$$D = \frac{4\sigma\eta_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma}\eta_m} \quad (4)$$

O sinal (+) no expoente é usado para $\eta_r > 1$ e o sinal (-) é usado para $\eta_r < 1$.

De acordo com essa relação, o tamanho de uma partícula será mínimo quando a razão de viscosidade for igual a um, como mostra a Figura 5, pois nessa situação a viscosidade da matriz e da fase dispersa são iguais, propiciando a máxima transferência de tensões entre uma fase e outra e favorecendo a quebra das partículas da fase dispersa.

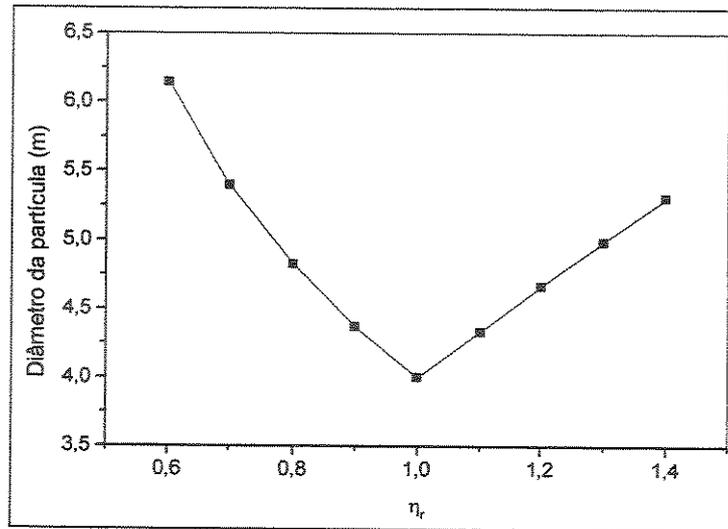


Figura 5. Dependência do diâmetro da partícula com a razão de viscosidade de acordo com o modelo de Wu (equação 4), considerando os outros parâmetros unitários.

Esse modelo foi desenvolvido com base em dados experimentais de blendas de poliamidas e poliésteres contendo 15% de borracha de etileno-propileno (EPR) como fase dispersa e, portanto, ele não leva em consideração o fato de que tenha ocorrido a coalescência da fase dispersa com esse teor de borracha. Isso significa que o diâmetro calculado através da equação (4) é superestimado. Além disso, o efeito da composição sobre o tamanho das partículas também não é considerado.

A validade desse modelo para outros sistemas poliméricos tem sido examinada em vários estudos. Serpe e cols. [18] obtiveram resultados semelhantes aos de Wu e, inclusive, aprimoraram a equação (4) de maneira que a variação da composição também fosse considerada. Outros estudos [19-21], entretanto, constataram divergências entre os resultados experimentais e a previsão do tamanho dos domínios com a razão de viscosidade pela equação (4). O modelo de Wu, por ser uma extensão da teoria de Taylor [8, 9], assume que o

mecanismo de dispersão é o de quebra continuada de partículas. Em misturas poliméricas, porém, o mecanismo dominante é o de formação de fibras antes da quebra em domínios. Nessa situação, uma diferença acentuada entre a viscosidade das fases propicia uma dispersão mais fina [22].

COMPOSIÇÃO

Se toda a faixa de composição de uma blenda A-B for analisada, poderão ser distinguidas três regiões: (1) uma região na qual a fase A está dispersa na matriz da fase B, (2) uma região intermediária de inversão de fases na qual tanto A quanto B são contínuos e (3) uma região na qual a fase B está dispersa na matriz de A [10].

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 [10].

A teoria de Taylor, desenvolvida para soluções diluídas, não prevê a coalescência. Em blendas poliméricas, entretanto, esse fenômeno é considerável, pois foi constatada a existência de domínios maiores do que os esperados pela equação de Taylor (eq. 3) mesmo em concentrações muito baixas de fase dispersa (<2%) [16, 23].

Em blendas de policarbonato (PC) com polipropileno (PP), Favis e Chalifoux [24] observaram um aumento gradual nas dimensões da fase dispersa com o aumento do teor do componente em menor proporção para composições contendo até 30 % de fase dispersa. Em composições mais ricas em fase dispersa o efeito da coalescência foi mais pronunciado, pois houve um aumento acentuado na distribuição do tamanho dos domínios em razão do aumento das colisões entre as partículas. Para esta blenda, a região de co-continuidade foi observada na composição de 50 % em volume.

Em um outro estudo realizado com o mesmo sistema polimérico, foi observado que a composição atua juntamente com razão de viscosidade sobre a morfologia. Aumentando a razão de viscosidade η_r de 4 para 17, o tamanho dos domínios das blendas contendo 5 % e 20 % de PC aumentou. Para a blenda mais rica em PC, além desse aumento ter sido mais pronunciado, a distribuição do

tamanho de domínios tornou-se mais larga. Uma razão de viscosidade maior significa que a fase dispersa é muito mais viscosa do que a matriz e que, portanto, há uma maior dificuldade para quebrar os domínios [25].

Baseado nos resultados obtidos em diversas misturas poliméricas binárias preparadas em extrusora de dupla rosca, Lee e Han [26] propuseram um modelo para a previsão da morfologia em função da composição e da razão de viscosidade. Do ponto de vista do princípio de mínima dissipação de energia para o fluxo em capilar de dois líquidos imiscíveis, espera-se que o componente menos viscoso forme a fase contínua, umedecendo as paredes do capilar onde a tensão de cisalhamento é mais intensa. Entretanto, esse estudo revelou que quando a proporção dos componentes é assimétrica, a fase em menor proporção sempre forma a fase dispersa, ou seja, quem determina a morfologia nessa situação é a composição da blenda. Em composições simétricas ou aproximadamente simétricas, entretanto, o modelo se aplica e o componente menos viscoso forma a fase contínua, indicando que a razão de viscosidade é que rege a morfologia.

CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO (TAXA DE CISALHAMENTO, TEMPO E TEMPERATURA)

A taxa de cisalhamento e a temperatura são parâmetros importantes por afetar a viscosidade dos componentes da blenda e, conseqüentemente, a morfologia. O tempo de mistura, por sua vez, influencia a morfologia por estar relacionado com o equilíbrio de quebra/coalescência que ocorre durante o processamento e com a degradação dos polímeros.

Lee e Han [27] analisaram o efeito do tempo de mistura, da temperatura e da velocidade de rotação, que é proporcional à taxa de cisalhamento, sobre a morfologia de um variado conjunto de blendas binárias imiscíveis preparadas em um misturador interno. Com relação ao tempo de mistura, para as blendas poliamida 6/polietileno de alta densidade (PEAD) contendo 50 e 70 % de poliamida 6 processadas a 240 °C e 50 rpm, condições nas quais $\eta_{N6}/\eta_{PEAD} \approx 1$, observou-se uma morfologia co-contínua após 5 minutos de mistura. Com o aumento do tempo de mistura para 10 minutos, a morfologia se modificou para a forma de domínios de PEAD dispersos na matriz de poliamida 6. Esse resultado

levou os autores a concluir que a morfologia co-contínua é um estado transitório e que, portanto, é preciso ter o cuidado de conduzir a mistura por um tempo suficientemente longo para que se observe a morfologia mais estável da blenda.

Com relação à temperatura, os autores sugeriram que polímeros amorfos devam ser processados acima da chamada “temperatura crítica de fluxo (T_{CF})”, que, baseado em estudos realizados com poliestireno e com policarbonato, foi assumida como sendo 55 °C acima da temperatura de transição vítrea. Foi proposto que a T_{CF} equivale à temperatura de fusão de polímeros semicristalinos, sendo que abaixo da T_{CF} o polímero se comporta como se fosse uma borracha, enquanto que acima da T_{CF} ele se comporta como um líquido. Para as blends PMMA/PS 70:30, 50:50, e 30:70 preparadas a 160 °C e 50 rpm, condições nas quais a $\eta_{PMMA}/\eta_{PS} \approx 2200$, observou-se uma morfologia co-contínua independentemente do tempo de mistura (5 ou 30 minutos). Essa temperatura de processamento é superior à temperatura de transição vítrea de ambos os polímeros, mas é inferior à T_{CF} do PMMA. Nessa condição, portanto, o PMMA comporta-se como uma borracha e é mais difícil promover a sua dispersão. Quando as blends PMMA/PS 70:30 e 30:70 foram processadas por 5 minutos a 50 rpm e 200 °C, acima da T_{CF} do PMMA, condições nas quais $\eta_{PMMA}/\eta_{PS} \approx 12$, obteve-se uma morfologia de fase dispersa do componente em menor proporção na matriz do outro componente. Para as blends PMMA/PS 60:40, observou-se uma morfologia co-contínua mesmo com 30 minutos de mistura. Novamente foi sugerido que essa morfologia não é estável, pois o aumento da temperatura de 200 °C para 220 °C ou o aumento da taxa de cisalhamento de 50 rpm para 150 rpm a 220 °C produziram uma morfologia de fase dispersa de PS na matriz de PMMA.

Com relação ao tamanho dos domínios, o modelo de Taylor e, conseqüentemente, o de Wu prevêem que o quanto maior for a taxa de cisalhamento, menor será o tamanho da fase dispersa (eq. 3 e 4).

Em blends de borracha de etileno-propileno (EPR) com poliamida 6 preparadas em um misturador interno, foi constatado um decréscimo no tamanho da fase dispersa, de 4,9 μm para 3,8 μm , com o aumento da velocidade de

rotação de 9 para 20 rpm. Por outro lado, um aumento maior da velocidade de rotação de 20 para 150 rpm pouco afetou o tamanho dos domínios, que passou de 3,8 μm para 3,4 μm . O resultado observado demonstrou que um aumento de aproximadamente sete vezes na taxa de cisalhamento não afetou de modo significativo o tamanho da fase dispersa [28]. Embora o artigo não mencione, esse resultado provavelmente está relacionado com a variação da viscosidade de ambos os polímeros com a taxa de cisalhamento e, conseqüentemente, com a variação da razão de viscosidade.

Em blendas de PC com PP foram observados resultados similares. Para uma composição de 7 % de fase dispersa, o tamanho dos domínios não variou com o aumento de duas ou três vezes na taxa de cisalhamento aplicada usando-se um misturador interno [29] ou uma extrusora de dupla rosca [30].

Thomas e Groeninckx [28] analisaram o efeito do tempo de mistura na morfologia de uma blenda de poliamida 6/ EPR 70:30. Foram preparadas blendas em um misturador interno a 250 °C, a rotação de 100 rpm e tempos de mistura variando de 0,5 a 15 minutos. Os resultados obtidos indicaram que a redução de tamanho mais significativa ocorreu nos 3 minutos iniciais. Mesmo aumentando o tempo de mistura para 15 minutos, não se observou maiores alterações no tamanho dos domínios, embora o menor tamanho de partícula tenha sido atingido com 10 minutos de processamento. Para tempos de mistura superiores a 15 minutos, notou-se um aumento drástico nas dimensões dos domínios, que foi atribuído ao aumento da coalescência induzida pelo fluxo e também à possível degradação da poliamida 6 em períodos maiores. Com a degradação, a viscosidade da matriz de poliamida 6 diminui por causa da redução da massa molar do polímero. Isso faz com que as forças de cisalhamento entre as fases sejam muito baixas para promover a quebra das partículas. Além disso, uma baixa viscosidade da matriz favorece a colisão entre as partículas durante o processo de mistura.

ELASTICIDADE

O papel da elasticidade na definição da forma e do tamanho da fase dispersa ainda é um dos aspectos menos compreendidos nessa área.

Um estudo clássico nessa área foi realizado por Van Oene [31], que observou que em um fluxo capilar, existem dois modos de dispersão: estratificação e formação de partículas. Estas morfologias são controladas pela tensão interfacial e pelas diferenças das propriedades viscoelásticas das duas fases. Em misturas de PMMA e PS, o PMMA, que tem elasticidade maior, formou partículas na matriz de PS. A substituição do PMMA por um outro de menor massa molar resultou em estratificação. Van Oene desenvolveu uma teoria que considera a contribuição da elasticidade para a tensão interfacial e que prevê o desenvolvimento de uma morfologia estratificada para uma mistura de componente menos elástico disperso em uma matriz altamente elástica. Foi verificado experimentalmente que para fase dispersa menor do que $1 \mu\text{m}$, a diferença morfológica entre estratificação e partículas desaparece, indicando que a contribuição da elasticidade para a tensão interfacial não é mais tão importante.

Sundararaj e cols. [16] analisaram a variação do diâmetro de domínios em uma blenda de PS contendo 8 % de PP submetida à taxas crescentes de cisalhamento de 30 à 260 s^{-1} . Esse sistema em particular foi escolhido porque, na faixa de cisalhamento averiguada, a razão de viscosidade era aproximadamente igual a um e, portanto, não afetaria o tamanho dos domínios. Observou-se que o diâmetro mínimo foi atingido na taxa de cisalhamento de 130 s^{-1} e que, em taxas de cisalhamento maiores, o tamanho das partículas aumentou.

Foi sugerido que esse comportamento anômalo possa ter sido causado por dois motivos: coalescência e elasticidade. A coalescência teria sido favorecida porque taxas de cisalhamento mais altas induziriam o aumento do número de colisões entre as partículas. A elasticidade, por sua vez, que é responsável por fazer com que a partícula resista à deformação imposta pelo fluxo, torna-se maior com o aumento da taxa de cisalhamento, como foi constatado por medidas reológicas, e, conseqüentemente, dificulta a dispersão.

Em diversas misturas preparadas por Lee e Han [27] em um misturador interno, foi constatado por medidas reológicas que a elasticidade dos componentes da blenda permaneceu constante com a mudança de temperatura, mas que o valor de razão de viscosidade variou. Foi concluído, portanto, que para

os sistemas estudados, as alterações morfológicas observadas com o aumento da temperatura dependiam principalmente da razão de viscosidade e muito pouco da razão de elasticidade.

1.4. COMPATIBILIZAÇÃO

1.4.1. Função do compatibilizante

Compatibilizantes são agentes interfaciais que atuam nas blendas imiscíveis como se fossem surfactantes de alta massa molar. A maior parte dos compatibilizantes são copolímeros em bloco ou de enxertia que podem ser adicionados como um terceiro componente ou gerados *in-situ* [4, 6].

Uma das funções dos compatibilizantes é a de reduzir a tensão interfacial, emulsificando a mistura e proporcionando uma dispersão mais fina. Outro efeito dos compatibilizantes é o de estabilizar a fase dispersa contra a coalescência. Além da menor tensão interfacial, a estabilidade morfológica se deve à presença das moléculas dos compatibilizantes na superfície dos domínios, que serve como uma barreira à aproximação de outros domínios [4].

Além disso, como os segmentos dos compatibilizantes estão entrelaçados com as respectivas fases da blenda, a adesão interfacial aumenta. Isso permite que a tensão sofrida pelo material seja eficientemente transferida de uma fase para outra e, conseqüentemente, confere melhores propriedades mecânicas à blenda [10].

1.4.2. Métodos de compatibilização

1.4.2.1. 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 aos dos homopolímeros da blenda.

A localização destes componentes na interface de sistemas imiscíveis está representada esquematicamente na Figura 6. Os segmentos A e B dos copolímeros se solubilizam e se entrelaçam com os polímeros A e B, respectivamente [32].

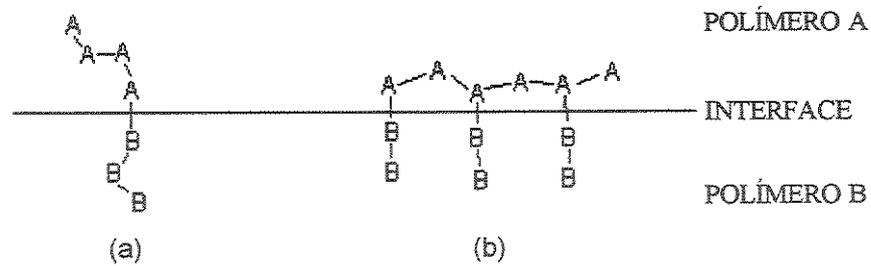


Figura 6. Conformação de (a) um copolímero em bloco e (b) um copolímero de enxertia na interface de uma blenda imiscível [32].

A existência de muitas ramificações em um copolímero de enxertia pode restringir a penetração da cadeia principal no homopolímero correspondente, por isso a sua eficiência como compatibilizante pode ser menor do que a do copolímero em bloco. De fato, constatou-se que em blendas de polietileno de baixa densidade (PEBD) com poliestireno (PS), as propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas com o copolímero em bloco PEBD-*b*-PS foram superiores às das blendas compatibilizadas com o copolímero de enxertia PEBD-*g*-PS [32].

Além da estrutura adequada, um outro fator importante é a massa dos copolímeros. Paul [5] propôs que para esse tipo de sistema em que não existem interações exotérmicas entre os componentes da blenda e o compatibilizante, a massa molar dos segmentos de um copolímero em bloco deve ser igual ou superior a do homopolímero correspondente.

Macosko e cols. [33] avaliaram o efeito da massa molar do compatibilizante em blendas de PMMA ($M_n = 43$ kg/mol) e PS ($M_n = 43$ kg/mol) contendo 30 % em massa de PMMA, preparadas por mistura mecânica, e compatibilizadas com 5 % em massa do copolímero em bloco PS-*b*-PMMA simétrico (contendo teores iguais de ambos os polímeros). Observou-se que o copolímero de menor massa molar ($M_n = 55$ kg/mol) promoveu eficientemente a diminuição dos domínios por ser capaz de atingir rapidamente a interface devido à sua baixa viscosidade. Entretanto, quando o material foi submetido a um "annealing", houve coalescência da fase dispersa. Os autores propuseram que, por ter segmentos curtos, esse compatibilizante não estaria suficientemente entrelaçado com os homopolímeros e que, portanto, ele poderia sair da interface.

Copolímeros de massa molar muito alta (160 e 780 kg/mol) também se mostraram inadequados, pois não foram capazes de atingir a interface por causa da alta viscosidade e ficaram dispersos na forma de micelas, vistas por microscopia eletrônica de varredura. Para esse sistema, o valor ótimo de massa molar do copolímero foi de 85 kg/mol, que proporcionou uma boa dispersão sem que houvesse uma coalescência posterior. Ainda assim, observou-se a existência de micelas, indicando que nem todo o copolímero adicionado se difundiu para a interface.

Ao invés de se utilizar copolímeros que tenham a mesma composição dos homopolímeros da blenda, o uso de copolímeros que tenham segmentos que sejam miscíveis com uma ou ambas as fases da blenda pode promover uma compatibilização mais eficiente.

Auschra e cols. [34, 35] estudaram a compatibilização de blendas de poli(estireno-co-acrilonitrila) contendo 20 % em massa de acrilonitrila (SAN20) e PPO com o copolímero simétrico PS-*b*-PMMA de massa molar 78 kg/mol (SM78), preparadas por precipitação de soluções de THF em metanol. Nesse sistema, o PS é miscível com o PPO e o PMMA com o SAN20. Na blenda contendo 40 % de PPO, a adição de 10 e 20 % em massa do copolímero propiciou a formação de uma fase finamente dispersa de PPO sem que houvesse coalescência posterior. Apesar de ter sido usado um teor bastante alto de compatibilizante, não foram observadas micelas. Um outro aspecto interessante desse trabalho é que mesmo o uso de um copolímero de massa molar extremamente baixa (8 kg/mol) proporcionou uma dispersão fina e estável. Tal efeito foi atribuído às interações entre o compatibilizante e os componentes da blenda.

Em um outro estudo, blendas de PPO com poli(hidróxi éter de bisfenol A) (Fenóxi) foram compatibilizadas com o copolímero em bloco PS-co-PMMA em um misturador descontínuo. O segmento de PS é miscível com o PPO e o segmento de PMMA é miscível com o Fenóxi. Com a adição de 5 % de compatibilizante, houve a formação de domínios menores e mais regulares, embora o segmento de PMMA do copolímero em bloco tivesse uma massa molar inferior a do Fenóxi ($M_{PMMA}/M_{FENÓXI} = 0,48$). Esse resultado novamente evidencia a importância das

interações exotérmicas entre os homopolímeros e o compatibilizante. A adição do compatibilizante também proporcionou melhores propriedades mecânicas à blenda. Com 10 % de compatibilizante, o comportamento da blenda PPO/Fenóxi 30/70 mudou de frágil para dúctil. O alongamento aumentou de menos de 10 % para mais de 80 % e a energia necessária para fraturar o material aumentou de $3,5 \times 10^2$ J para $11,5 \times 10^2$ J [36].

Chun e Han [37] sugeriram que a existência de interações específicas entre os homopolímeros e os segmentos de um copolímero dibloco não é um requisito suficiente para promover a compatibilização. É preciso também que a temperatura de mistura seja maior do que a temperatura de transição do estado ordenado (T_{ODT}) do copolímero, condição na qual a viscosidade do copolímero diminui de 2 a 4 vezes, o que favorece a sua difusão para a interface da blenda. A T_{ODT} foi determinada através do gráfico de módulo de armazenamento em função da temperatura e corresponde ao ponto em que o módulo começa a decair. Um copolímero dibloco, que apresenta microfases, comporta-se como um sólido de módulo alto até que, durante o aquecimento, é atingida uma temperatura na qual os micro-domínios do copolímero em bloco começam a desaparecer e ele se comporta como um líquido de módulo baixo.

O efeito desse parâmetro foi avaliado em uma ampla série de misturas e foi constatado por microscopia eletrônica de transmissão que as misturas preparadas na condição em que $T < T_{ODT}$, o copolímero dibloco usado como compatibilizante não se distribuiu uniformemente sobre os domínios e que, em alguns casos, sequer migrou para a interface e permaneceu na forma de micelas.

A obtenção de copolímeros em bloco tem um custo elevado, por isso alguns estudos avaliaram o uso de copolímeros randômicos, fáceis de serem sintetizados, como compatibilizantes.

Através de cálculos teóricos, Lyatskaya e cols. [38] propuseram que os copolímeros randômicos também são capazes de reduzir a tensão interfacial e que a máxima redução é atingida quando a composição do copolímero é simétrica. Para uma massa molar fixa, essa redução interfacial não é tão eficiente quanto a proporcionada por um copolímero dibloco, mas um copolímero

randômico com massa molar alta pode ser mais eficiente que um copolímero em bloco com segmentos curtos.

Lee e cols. [39] investigaram o uso de um copolímero randômico de estireno e metacrilato de metila (SMMA) com 70 % de estireno como compatibilizante para blendas de PS com PMMA, preparadas em um misturador interno. Por microscopia eletrônica de transmissão, para a blenda PS/PMMA 70/30 contendo 10 % de compatibilizante comprovou-se que o compatibilizante se dirigiu para a interface entre os homopolímeros, recobrando os domínios. O tamanho médio dos domínios foi reduzido de 0,80 para 0,36 μm em função da diminuição da tensão interfacial proporcionada pelo copolímero. Entretanto, o compatibilizante não foi capaz de prevenir a coalescência da fase dispersa quando a mistura foi submetida a um "annealing" a 200 °C por 60 minutos.

1.4.2.2. Adição de polímeros 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, e, portanto, a probabilidade de formação de micelas do compatibilizante é evitada. 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 [4].

Para que os polímeros reativos possam ser usados como precursores de copolímeros em bloco ou de enxertia, os grupos funcionais devem ter uma reatividade adequada para que formem ligações covalentes através da interface

durante o curto período de mistura, e essas ligações devem ser estáveis o suficiente para resistir às condições de processamento subseqüentes.

A Figura 7 ilustra os diferentes tipos de precursores de copolímeros em bloco ou de enxertia que podem ser adicionados à uma blenda imiscível de um polímero A com um polímero B, assim como o copolímero formado *in-situ*. Assume-se que os polímeros reativos podem ser os próprios componentes da blenda contendo grupos funcionais ou então polímeros funcionalizados que sejam miscíveis com os homopolímeros da blenda.

A velocidade de formação do copolímero na interface é descrita por uma equação de segunda ordem e depende da concentração dos grupos funcionais. As alternativas II e III esquematizadas na Figura 7 proporcionam uma compatibilização mais eficaz do que a alternativa I porque ambas representam uma situação envolvendo polímeros com mais grupos funcionais do que a representada na alternativa I, na qual apenas as extremidades dos precursores são funcionalizadas.

A alternativa IV envolve polímeros que contém a maior quantidade de grupos reativos. Porém, se essa concentração for muito alta, pode-se formar um polímero reticulado que além de prejudicar a processabilidade da blenda, não compatibiliza a mistura.

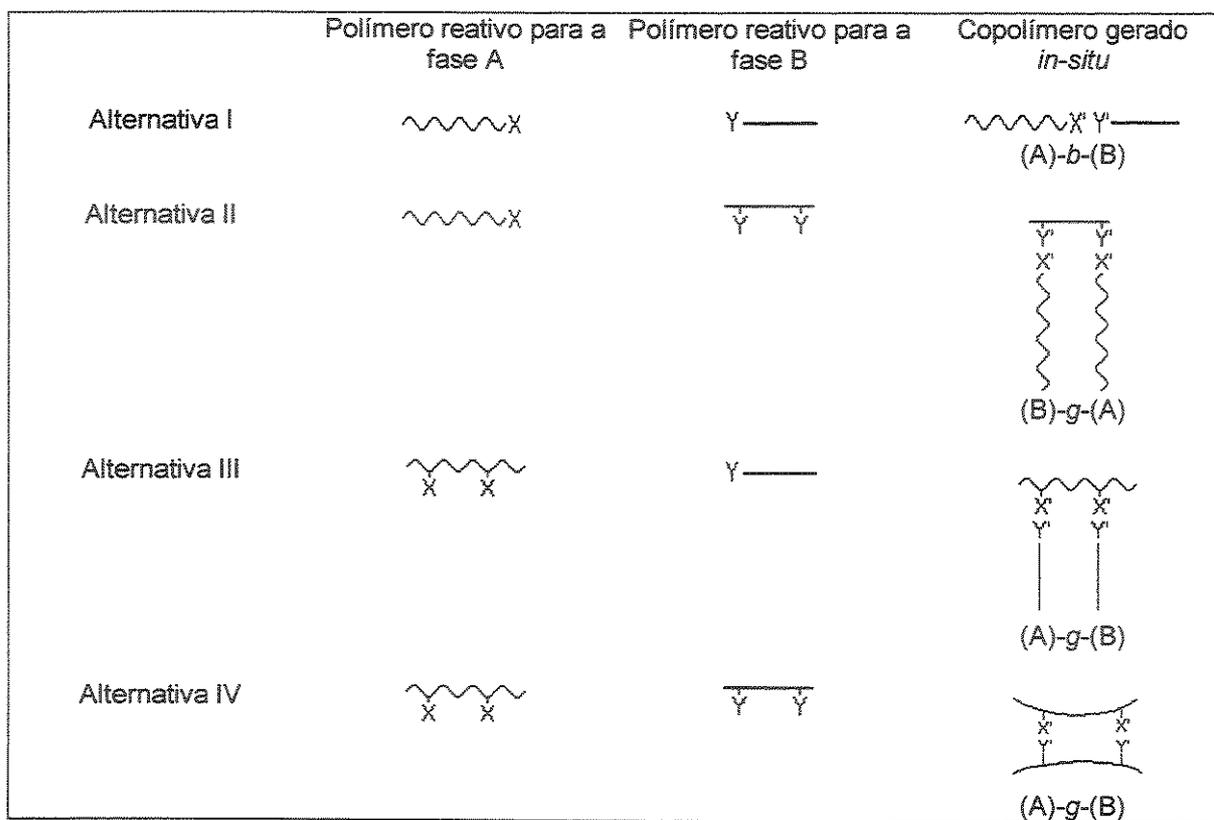


Figura 7. Precursores de copolímeros em bloco ou de enxertia e tipo de copolímero formado durante o processamento reativo [4].

Na Figura 8 estão mostrados alguns grupos reativos que podem ser usados para gerar o compatibilizante [4].

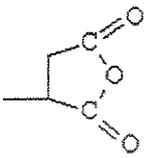
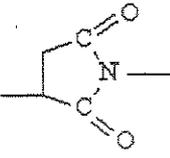
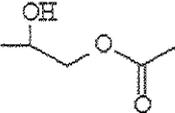
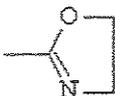
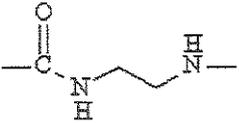
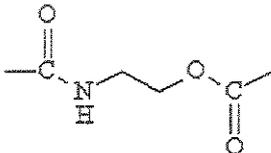
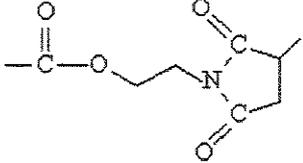
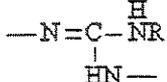
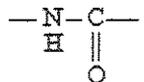
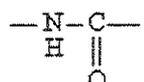
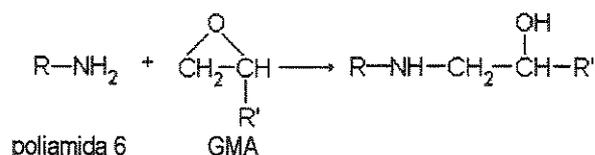
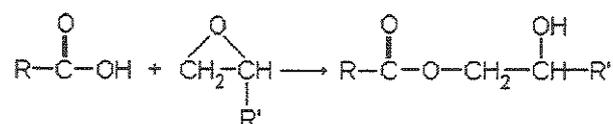
X	Y	X'-Y'
 anidrido	$\text{H}_2\text{N}-$ $\text{O}=\text{C}=\text{N}-$	
 epóxido	$\text{H}_2\text{N}-$ $\text{HCOO}-$	 
 oxazolina	$\text{H}_2\text{N}-$ $\text{HCOO}-$	  
$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{R}$ carbodimida	$\text{H}_2\text{N}-$ $\text{HCOO}-$	 
$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ isocianato	$\text{H}_2\text{N}-$ $\text{HCOO}-$	 

Figura 8. Grupos reativos que podem ser usados na compatibilização reativa [4].

Um exemplo de sistema imiscível compatibilizado com polímeros reativos é a mistura de poliamida-6 e ABS (uma matriz de poli(estireno-co-acrilonitrila), SAN, com fase dispersa constituída por polibutadieno) com copolímeros randômicos de

estireno e anidrido maleico (AM) contendo 25% deste último (SMA25). O SMA é miscível com a fase SAN do ABS enquanto o AM pode reagir com os grupos amina da poliamida-6. A adição de 4 % de copolímero à blenda contendo 60 % em massa de poliamida-6 proporcionou uma dispersão mais fina dos domínios e um aumento da resistência ao impacto de 100 J/m para 750 J/m [40].

Kudva e cols. [41] optaram por compatibilizar essa mesma blenda com copolímeros randômicos de metacrilato de metila e metacrilato de glicidila (MMA/GMA), que também têm segmentos miscíveis com o SAN e reativos com o poliamida-6, compostos pelo MMA e pelo GMA, respectivamente. Os autores constataram que estes pré-requisitos não são suficientes para promover uma boa compatibilização, pois não houve redução no tamanho dos domínios nem melhora nas propriedades. Esses efeitos foram atribuídos à possibilidade de reação do GMA com os dois grupos terminais da poliamida-6 (amina e carboxila):



Essas reações induzem à formação de ligações entre os domínios da fase composta pelo ABS ou entre as extremidades de uma cadeia de poliamida no mesmo domínio, como mostra a Figura 9, dificultando a dispersão das partículas. O copolímero de estireno/anidrido maleico, utilizado no exemplo anterior, não apresenta esta desvantagem porque o anidrido reage apenas com o grupo amina da poliamida.

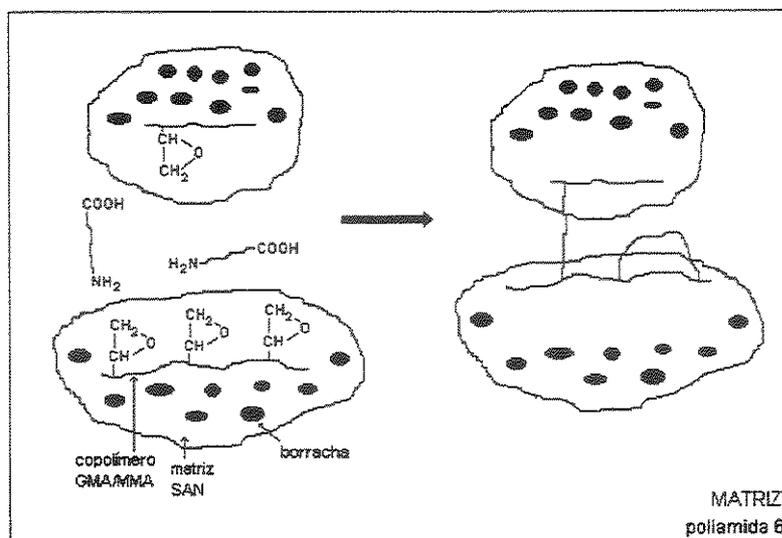


Figura 9. Representação das possíveis reações entre o poliamida-6 e o copolímero GMA/MMA durante o processamento reativo mecânico no estado fundido da blenda poliamida-6/ABS/(GMA/MMA) [41].

Oshinski e cols. [42] estudaram a tenacificação do poliamida-6 com copolímero tribloco do tipo estireno-(etileno-co-butileno)-estireno (SEBS) e com a versão funcionalizada com anidrido maleico (SEBS-*g*-AM). Para a blenda contendo 20 % de borracha, foi avaliado por microscopia eletrônica de transmissão que o tamanho médio dos domínios diminuiu de 5 μm para 0,05 μm quando foi usado o polímero funcionalizado. Entretanto, os autores concluíram que o SEBS-*g*-AM puro não é um bom modificador de impacto por produzir partículas pequenas demais para propiciar a tenacificação, e que valores maiores de resistência ao impacto foram obtidos quando parte do SEBS-*g*-AM foi substituído pelo SEBS puro, pois assim foram obtidos domínios de tamanhos maiores.

A cinética de reação do grupo funcional é particularmente importante em blendas preparadas por mistura mecânica, na qual os polímeros permanecem por um curto período dentro do equipamento de mistura, como foi evidenciado por Lu e cols. [43]. Nesse trabalho foram preparadas blendas de poliamida-6 com um modificador de impacto do tipo “core-shell”, constituído por um núcleo de borracha envolvido por uma camada de PMMA. Foram utilizados dois compatibilizantes para esse sistema: um copolímero de estireno-ácido acrílico (SAA8, com 8 % em massa de AA) e outro de estireno-anidrido maleico (SMA8, com 8 % em massa de

AM), pois ambos são miscíveis com o PMMA do modificador de impacto e reagem com a poliamida-6. O ácido acrílico do SAA8 reage lentamente com o grupo amina do poliamida-6, formando amida e liberando água. O anidrido maleico do SMA8, por sua vez, reage rapidamente com a amina através de um mecanismo similar à acilação de aminas por haletos de acila. Foi observado que o copolímero contendo anidrido maleico propiciou uma dispersão maior do modificador de impacto e melhores propriedades mecânicas. Esta maior reatividade do SMA8 não pode ser atribuída a efeitos difusionais, pois o SMA8 é mais viscoso do que o SAA8, e, portanto, tende a se difundir para a interface mais lentamente do que o SAA8.

Algumas blendas compatibilizadas através de processamento reativo já são comercialmente produzidas. Por exemplo, o Triax[®] da Monsanto é uma blenda de poliamida-6 com ABS provavelmente compatibilizada com o terpolímero estireno-acrilonitrila-anidrido maleico (SAN-AM), que é produzido em escala comercial com o nome de Cadon[®]. Na blenda de PP/poliamida da DSM (Akuloy[®]), o PP-*g*-AM é usado como compatibilizante reativo. O poliamida super-rígida da DuPont, Zytel ST[®], tem como modificador de impacto o elastômero etileno-propileno-dieno (EPDM) com anidrido maleico enxertado [4].

1.4.2.3. Reações de troca entre os homopolímeros

Quando dois ou mais polímeros obtidos por policondensação são misturados no estado fundido, podem ocorrer reações cujas extensões dependem do tipo de polímero, natureza e concentração dos grupos reativos (que podem estar distribuídos na cadeia principal ou nas extremidades), temperatura de mistura, teor de umidade, tempo de residência e presença de um catalisador. A Tabela I mostra as reações de troca que podem ocorrer durante a mistura de dois poliésteres (PEs), duas poliamidas (PA) e entre um poliéster e uma poliamida (PEs + PA). Na Tabela I, a ligação -O-CO- serve tanto para um éster quanto para um carbonato (-O-CO-O-) [4].

Tabela 1. Reações que podem ocorrer entre polímeros obtidos por condensação [4].

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	$P_1-NH-CO-P_2 + HOOC-P_3 \rightleftharpoons P_1-NH-CO-P_3 + HOOC-P_2$
Éster-Amida	$P_1-NH-CO-P_2 + P_3-CO-O-P_4 \rightleftharpoons P_1-NH-CO-P_3 + P_2-CO-O-P_4$

A blenda de policarbonato com poli(tereftalato de butileno) (PBT), produzida em escala comercial sob o nome de Xenoy® (General Electric), Makroblend® (Bayer) e Ultrablend® (BASF), é um exemplo em que esse tipo de compatibilização está presente. A transesterificação que ocorre entre estes polímeros leva à formação de um copolímero em bloco que promove a compatibilização da blenda. Esta reação pode ser catalisada pelos resíduos de titânio presentes no PBT [32].

1.4.2.4. Adição de substâncias de baixa massa molar

A formação do copolímero em bloco ou de enxertia, nesse método, pode ser proporcionada pela adição das seguintes substâncias:

(1) Um peróxido, que ativa poliolefinas inertes e leva à formação de copolímeros ramificados:



A blenda PE/PP pode ser compatibilizada pela adição de peróxidos. O radical peróxi abstrai um hidrogênio das poliolefinas e os macrorradicais de PP e PE formados se combinam e formam um copolímero PE-PP ramificado, que pode atuar como compatibilizante. Colateralmente, além da formação do compatibilizante, pode ocorrer a reticulação do PE e/ou a degradação por cisão de cadeias do PP. Esses fenômenos afetam a viscosidade dos polímeros e, conseqüentemente, a morfologia da blenda [4].

Embora esse método de compatibilização seja simples, a falta de seletividade química é um problema. A competição entre as reações de formação

do compatibilizante, reticulação e cisão de cadeias torna muito difícil controlar as propriedades da blenda. Aplicações industriais desse método de compatibilização ainda não são conhecidas, mas acredita-se que ele possa vir a ser usado para melhorar as propriedades mecânicas de misturas de polímeros destinados à reciclagem. Com a adição de 1 % de peróxido à mistura PEBD/PEAD/PVC/PS/HIPS/PP/PET 45/15/15/7,5/7,5/5/5, a resistência ao impacto aumentou de 133 para 465 J/m, a resistência à tração na ruptura aumentou de 10,2 para 16,9 MPa e o alongamento aumentou de 3,9 para 6,8 % [4].

(2) Substâncias bifuncionais que levam à formação de copolímeros em bloco.



Exemplos desses aditivos são os bisepóxidos, como os bisfenol glicidil éteres e diepóxidos cicloalifáticos, que podem ser usados para compatibilizar blendas de policondensados como a de PC com poliamida. Os grupos epóxido podem reagir com as extremidades destes polímeros, levando à formação do copolímero em bloco PC-*b*-poliamida na interface [4].

1.4.2.5. Degradação mecânica

Durante o processamento no estado fundido pode ocorrer a degradação mecânica dos polímeros por cisão de cadeias, formando cadeias menores com sítios radicalares nas extremidades. Além disso, podem ser formados macrorradicais em altas temperaturas de processamento e/ou na presença de oxigênio devido à degradação térmica e/ou oxidativa. Os vários radicais poliméricos podem se combinar bem como se adicionar a ligações insaturadas, se elas estiverem presentes, levando à formação de copolímeros em bloco ou de enxertia [2, 4].

Além da formação do compatibilizante, a existência de reações competitivas de cisão de cadeias e de reticulação torna limitada a aplicação desse método [4].

1.4.2.6. Reticulação dos componentes da blenda

Blendas de PE e PP podem ser compatibilizadas através da reticulação por irradiação, que é um processo radicalar que resulta em uma estrutura similar àquela criada por reticulação química ou vulcanização. O objetivo desse processo é primeiramente o de gerar um copolímero de enxertia que atue como compatibilizante e proporcione uma dispersão mais fina. A continuidade da reticulação estabiliza o sistema [2].

A vulcanização dinâmica, que consiste na reticulação seletiva de uma das fases, é bastante utilizada, inclusive na produção de blendas comerciais de PP/EPDM pela AES (Santoprene®), DSM (Sarlink® 3000 e 4000) e Mitsui (Milastomer®), entre outras empresas [4].

Esse método é frequentemente aplicado na compatibilização de blendas constituídas por uma proporção maior de um elastômero com um termoplástico semicristalino. Desde que seja usado um excesso de borracha e a viscosidade entre as fases não seja muito diferente na condição de processamento, forma-se uma morfologia de fase dispersa esférica do termoplástico na matriz do elastômero, como mostra a Figura 8. Após a adição do agente reticulante, a viscosidade do elastômero aumenta e o sistema tende à inversão de fases. O alto grau de reticulação da borracha inibe o processo de quebra das fibras da fase dispersa em partículas menores, assim como a coalescência dos domínios. Como resultado, a dispersão é bastante irregular (Figura 10). As finas camadas de termoplástico ao redor das partículas reticuladas de borracha têm baixa elasticidade e atuam como um adesivo para os domínios [4].

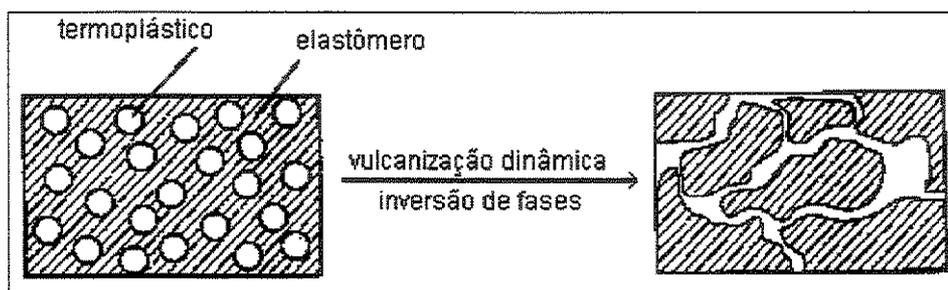


Figura 10. Morfologia de uma blenda de elastômero/termoplástico antes e depois da vulcanização dinâmica [4].

Esses sistemas termoplásticos/borrachas dinamicamente vulcanizados são melhores do que borrachas termofixas estaticamente vulcanizadas no que se refere à processabilidade e à reciclagem [4].

1.4.2.7. Outros métodos de compatibilização

Alguns dos outros métodos de compatibilização que também podem ser usados incluem a modificação dos homopolímeros pela incorporação de grupos que formem interações específicas (ligações de hidrogênio, complexos de transferência de carga, ligações iônicas, etc.), adição de um co-solvente e adição de cargas [2, 4].

1.5. TENACIFICAÇÃO DE POLÍMEROS

É possível tenacificar um polímero, ou seja, aumentar a sua resistência à fratura adicionando pequenas quantidades de elastômeros. Para tanto, necessariamente a borracha deverá estar dispersa na forma de domínios na matriz [44].

Se por um lado a tenacificação é capaz de transformar um polímero frágil em dúctil (capaz de escoar), por outro lado geralmente há redução do módulo de elasticidade e da tensão de ruptura.

1.5.1. Mecanismos de tenacificação

Os mecanismos de deformação que proporcionam a tenacificação de polímeros contendo elastômeros são três: fibrilação (“crazing”), escoamento por cisalhamento (“shear yielding”) e cavitação [45, 46].

1.5.1.1. Características do mecanismo de fibrilação (“crazing”)

O processo de deformação e fratura através deste mecanismo para polímeros tenacificados com borracha é composto por três estágios (Figura 11) [46]:

ESTÁGIO 1 (iniciação das fibrilas): Cada partícula de borracha concentra a tensão da matriz que a envolve em uma área cujo tamanho depende do diâmetro da partícula. A concentração de tensão mais alta ocorre nas zonas equatoriais das

partículas. Devido à essa concentração localizada, as fibrilas se iniciam nessas zonas e se propagam perpendicularmente à direção da tensão. Essa iniciação de fibrilas isoladas ao redor das partículas é o mecanismo inicial. A cavitação das partículas aumenta a concentração de tensão e facilita a deformação das partículas, mas não é um pré-requisito para que ocorra a iniciação das fibrilas.

ESTÁGIO 2 (efeito de superposição): Para um teor de elastômero maior que 15 % em volume, há sobreposição dos campos de tensão entre partículas vizinhas levando à formação de bandas de fibrilas.

ESTÁGIO 3 (propagação da trinca): As partículas de elastômero impedem a propagação das trincas que se formam dentro das fibrilas, retardando a fratura completa do material.

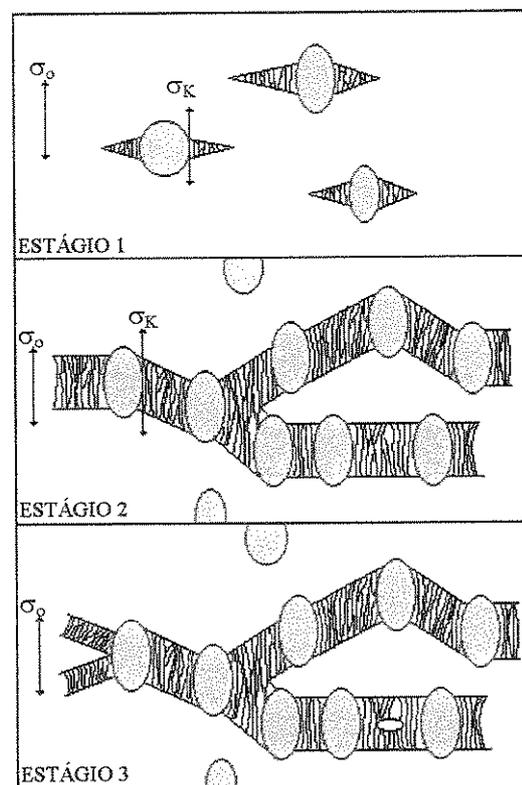


Figura 11. Os três estágios do mecanismo de fibrilação. Aqui, σ_0 é a tensão aplicada e σ_K é a concentração de tensão local [46].

1.5.1.2. Características do mecanismo de escoamento por cisalhamento (“shear yielding”)

Esse mecanismo de deformação em polímeros tenacificados com borracha também pode ser decomposto em três estágios (Figura 12) [46]:

ESTÁGIO 1: A tensão externa aplicada σ_0 é concentrada entre as partículas na forma da tensão elástica σ_K . Nas regiões em que a tensão de cisalhamento é máxima, formam-se bandas de cisalhamento entre as partículas em ângulos de 45° em relação à tensão aplicada.

ESTÁGIO 2 (formação de vazios): A concentração de tensão aumenta nas partículas e surgem microvazios dentro delas, ou seja, elas cavitam. O resultado é uma maior tensão de concentração local entre os domínios.

ESTÁGIO 3 (deformação por cisalhamento induzido): Processos de cisalhamento são iniciados nas regiões de matriz que ligam uma partícula às outras por causa da alta tensão local. Essa deformação plástica ocorre simultaneamente em toda as áreas compostas pela matriz e, por isso, essa é a etapa em que há a maior absorção de energia. Como no sistema caracterizado pela deformação por fibrilação, a propagação de uma trinca também é afetada através das seguintes maneiras:

1. Com o aumento do estiramento da matriz, os microvazios nas partículas são alongados e há uma ligeira redução dos níveis de tensão. A maior rigidez da matriz plasticamente deformada previne extensos alongamentos e alargamentos dos microvazios. A formação de trincas com um comprimento crítico e a sua propagação é, portanto, evitada.
2. As trincas que entram nos microvazios deformados são impedidas de se propagar.

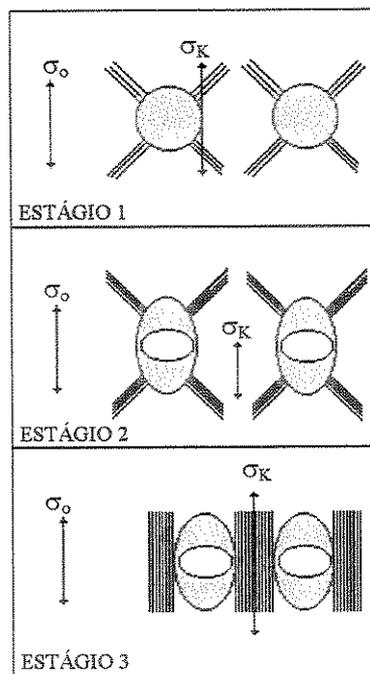


Figura 12. Os três estágios do mecanismo de deformação de escoamento por cisalhamento. Aqui, σ_0 é a tensão aplicada e σ_K é a concentração de tensão local [46].

Em geral estes mecanismos atuam em conjunto, pois a tensão nas partículas pode iniciar tanto um quanto outro. O escoamento por cisalhamento não é simplesmente um mecanismo de deformação adicional, mas uma parte que completa o mecanismo de tenacificação. A orientação molecular nas zonas de cisalhamento é aproximadamente paralela à tensão aplicada e, portanto, normal ao plano de formação das fibrilas. Como tanto a iniciação quanto a propagação das fibrilas são inibidas pela orientação nessa direção, as bandas de cisalhamento têm o efeito de limitar o crescimento das fibrilas. À medida que o número de bandas de cisalhamento aumenta, o comprimento das fibrilas recém formadas diminui [44].

A contribuição de cada mecanismo na tenacificação pode ser quantitativamente determinada através de medidas de deformação volumétricas. O princípio do método é simples: a fibrilação produz um grande aumento de volume que pode ser medido, enquanto o escoamento por cisalhamento ocorre praticamente a volume constante. Gráficos de variação de volume em um determinado tempo pela correspondente deformação longitudinal permitem que a extensão de cada mecanismo seja calculada. Se a inclinação do gráfico for nula, a

deformação deve-se totalmente ao escoamento por cisalhamento; se a inclinação for de 45° , o mecanismo de deformação é o de fibrilação [44].

1.5.1.3. Características do mecanismo de cavitação

A cavitação isoladamente não tenacifica um polímero, mas é considerada como sendo um mecanismo auxiliar de absorção de energia. A cavitação é necessária para o mecanismo de deformação de escoamento por cisalhamento, mas não para a fibrilação [46].

A cavitação alivia o estado de tensão triaxial entre as partículas e o transforma em um estado de tensão uniaxial, que por sua vez é aliviado através da deformação plástica da matriz. Uma resina epóxi altamente reticulada não pode ser tenacificada pela incorporação de elastômeros, pois mesmo que haja cavitação das partículas, a matriz não pode sofrer deformação plástica por causa da estrutura rígida [46-48].

1.5.2. Relação estrutura-propriedade

As propriedades mecânicas dos polímeros tenacificados são governadas por fatores como o tamanho de partículas, a distância entre elas, a adesão interfacial e as características dos polímeros.

1.5.2.1. Tamanho de partículas

Se o principal mecanismo de tenacificação for o de fibrilação, o diâmetro das partículas tem uma importância fundamental. As partículas atuam como concentradoras de tensão e são responsáveis por iniciar as fibrilas [46].

Partículas muito pequenas não são capazes de originar fibrilas que tenham o tamanho mínimo necessário para propiciar uma boa absorção da tensão aplicada ao material. Partículas muito grandes, por outro lado, significa que elas estão muito distantes umas das outras para impedir a propagação de trincas [44, 46].

O diâmetro crítico varia em função dos polímeros. Quanto maior a ductilidade da matriz, menor o tamanho crítico dos domínios [44].

Em polímeros dúcteis, o crescimento das fibrilas é limitado pelas bandas de cisalhamento, como foi discutido no item 1.5.1.3. Partículas muito pequenas não são capazes de controlar a fibrilação diretamente, mas são grandes o suficiente para controlá-la indiretamente pela iniciação de bandas de cisalhamento. Este mecanismo compensa a baixa formação de fibrilas e ao mesmo tempo previne que fibrilas grandes se propaguem [44].

Além do diâmetro médio dos domínios, também é preciso considerar a distribuição de tamanho dos domínios. Alguns polímeros ABS comerciais são produzidos com uma distribuição binodal de tamanho de domínios e há evidências de que esse tipo de distribuição produz um material mais tenaz do que a distribuição normal. Os domínios grandes cooperam com as partículas pequenas iniciando as fibrilas e auxiliando a impedir a propagação de trincas [44].

1.5.2.2. Adesão interfacial

A adesão interfacial tem um papel fundamental por permitir que haja uma transferência de tensões eficiente entre a matriz e a fase dispersa.

Liu e cols. [49] avaliaram separadamente a importância da adesão interfacial e do tamanho das partículas sobre a resistência ao impacto da blenda de poliestireno (PS) e borracha de butadieno-acrilonitrila (NBR). Blendas com vários graus de adesão interfacial foram obtidas pela adição de quantidades variadas do copolímero de estireno-vinil oxazolona à mistura. A adesão interfacial deve-se à formação do compatibilizante PS-NBR na interface propiciada pela reação entre a oxazolona do PS e o ácido carboxílico da NBR. Foi constatado que para partículas de diâmetros iguais, a energia de impacto nas misturas reativas era maior do que nas não-reativas, mostrando que a adesão interfacial tem um papel mais importante do que o tamanho dos domínios apenas. Foi observado também que o tamanho ótimo de partícula é influenciado pela adesão interfacial.

1.5.2.3. Características dos polímeros

Para a tenacificação é preciso considerar as características intrínsecas da matriz e da fase dispersa. A matriz pode ser dúctil, como o policarbonato, a poliamida e o poli(cloreto de vinil), que se deformam por escoamento por

cisalhamento, ou frágil, como o poliestireno e o poli(metacrilato de metila), que se deformam por fibrilação [44].

As características da borracha utilizada também devem ser consideradas. Burgisi e cols. [47] estudaram a tenacificação de blendas de poliamida 6 com vários elastômeros funcionalizados com anidrido maleico: terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM-AM), polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE-AM), estireno-butadieno-etileno-estireno (SEBS-AM) e etileno-propileno (EPR-AM). Para uma concentração de 25 % em massa do elastômero, os maiores valores de resistência ao impacto foram obtidos com o EPDM-AM e os menores, com o ULDPE-AM. Este resultado foi atribuído ao fato de que a poliamida 6 modificada com o EPDM-AM apresentam uma fração menor de partículas cavitadas, ou seja, as partículas deste elastômero têm uma maior resistência à cavitação. Pearson e cols. [50] propuseram que uma maior resistência à cavitação pode promover um aumento na resistência ao impacto. Nessa situação, quando a cavitação acontece, resulta em uma grande energia elástica que é capaz de promover um crescimento mais rápido de bandas de cisalhamento e, conseqüentemente, extensas zonas de deformação plástica são formadas e a tenacidade aumenta.

1.5.2.4. Distância inter-partículas

Se o efeito de tenacificação for baseado principalmente no mecanismo de deformação por escoamento por cisalhamento, a distância inter-partículas é relevante. Quando as partículas cavitam, há mudança do estado de tensão triaxial para o uniaxial. A deformação plástica da matriz só é possível se a distância entre as partículas cavitadas for suficientemente pequena [46].

Considerando um arranjo cúbico de partículas idênticas, a distância entre a superfície de uma partícula e outra (A) está relacionada com o diâmetro das partículas (D) e a fração volumétrica da fase dispersa pela seguinte equação [46]:

$$A = \left(\sqrt[3]{\frac{\pi}{6v_p} - 1} \right) D \quad (5)$$

Alguns autores [48, 51] observaram que houve decréscimo da temperatura de transição frágil/dúctil com a diminuição da distância inter-partículas. Em

blendas de poliamida com borracha de EPDM, Wu [51] observou que com o decréscimo da distância inter-partículas de 0,3 μm para 0,1 μm , a temperatura de transição frágil/dúctil mudou da temperatura ambiente para -30 °C. Este autor também propôs que a tenacificação não depende do diâmetro nem do tipo de modificador para uma mesma distância inter-partículas. Bagheri e cols. [48], entretanto, estudaram a tenacificação da resina epóxi diglicidil éter bisfenol A (DGEBA) com vários elastômeros e observaram que a transição frágil/dúctil não ocorre à uma distância inter-partícula específica, mas que ela varia com o tamanho da partícula. Esse resultado foi atribuído ao fato de que o tamanho das partículas afeta o escoamento da matriz.

A seguir serão introduzidas as características dos polímeros que constituem o sistema analisado neste trabalho, que são o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA)

1.6. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é composto por uma cadeia de polietileno contendo ramificações curtas e é obtido através da copolimerização do etileno com α -olefinas como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno. Para materiais com índice de fluidez baixo, quanto maior o comonômero, maior a resistência mecânica. Sugere-se que comonômeros maiores inibam o empacotamento da cadeia de polietileno, restringindo o crescimento das lamelas de um cristal. O efeito desse impedimento é o de aumentar o número de cadeias longas de polímeros que ligam os cristalitos isolados, elevando a coesão do material e resultando num material mais resistente. Apesar dessa vantagem, comonômeros maiores têm um custo mais elevado, por isso a escolha do tipo de ramificação deve levar em consideração a aplicação destinada ao material [52, 53].

A produção do PELBD foi a que mais cresceu na última década, chegando a 12 %, tendo superado a do polietileno de baixa densidade em 1995 e com tendência de superar a do polietileno de alta densidade devida às suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas [54].

O PELBD foi originalmente sintetizado com catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta que contém múltiplos sítios ativos. A partir desse processo, obtém-se um polímero com larga distribuição de massa molar e cujas ramificações curtas formadas pelo comonômero tendem a se concentrar nas frações de menor massa molar, como mostra a Figura 11 [55, 56]. Na década de 80 começaram a ser usados catalisadores metalocênicos, contendo apenas um tipo de sítio ativo, para a produção de poliolefinas. O PELBD obtido a partir deste método possui uma microestrutura mais regular caracterizada por uma alta massa molar, baixa distribuição de massa molar e ramificações uniformemente distribuídas nas cadeias de diferentes comprimentos, como mostra a Figura 13 [57-60].

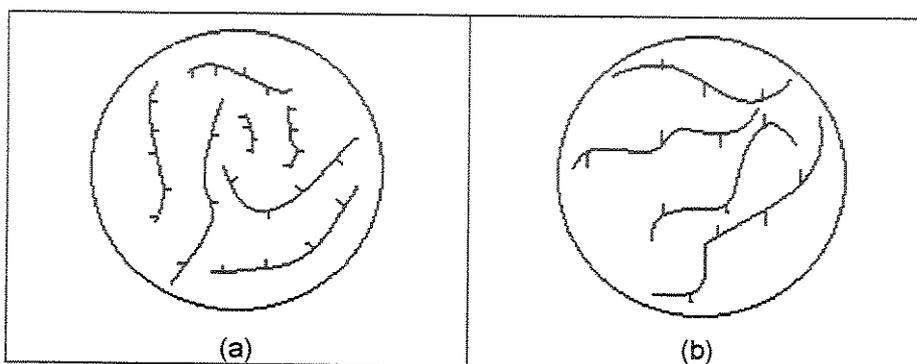


Figura 13. Estruturas do polietileno linear de baixa densidade obtido com (a) catalisador Ziegler-Natta e (b) catalisador metalocênico [60].

O PELBD metalocênico se destaca do PELBD convencional por apresentar alta rigidez mecânica, resistência ao calor e à penetração, baixa opacidade, alto brilho e por ser insípido e inodoro devido ao baixo teor de oligômeros. Esse material é particularmente empregado na fabricação de filmes de alta resistência para embalagens de mercadorias pesadas, alimentos e também em embalagens especiais como filmes estirados. Uma vantagem adicional está na possibilidade de reduzir a espessura do filme, permitindo a economia de resina [53].

Se por um lado a alta massa molar e a estreita polidispersidade do PELBD metalocênico propiciam excelentes propriedades mecânicas, por outro a ausência de cadeias curtas acentua ainda mais a principal desvantagem do PELBD em relação aos outros polietilenos, que é a baixa processabilidade. Na faixa de cisalhamento relevante para o processo de transformação por extrusão, o PELBD apresenta uma alta viscosidade que leva a um aumento nos níveis de pressão,

bem como elevação nas cargas dos motores, requerendo que a resina seja aquecida a temperaturas mais altas. Também na produção de filmes tubulares e na moldagem por sopro, a resina fundida apresenta uma baixa resistência que leva a uma insuficiente estabilidade da pré-forma que está sendo soprada ou do filme tubular que está sendo extrudado [53].

Para melhorar as características de transformação e manter as boas propriedades mecânicas, foi desenvolvido pela Dow Chemical um PELBD metalocênico contendo ramificações longas na cadeia principal, além das ramificações curtas provenientes do comonômero. Para tanto, foram usados catalisadores de sítio único que, além de inserir as α -olefinas, permitem que polímeros com terminações olefinicas sofram copolimerização e, dessa forma, sejam inseridos como cadeias laterais [53, 61].

Investimentos para melhorar a processabilidade do PELBD através da obtenção de polímeros com distribuição binodal pelo uso combinado de ambos os tipos de catalisadores também têm sido feitos. Desse modo, a fração de baixa massa molar pode favorecer o processamento e a fração de massa molar mais alta mantém as boas propriedades mecânicas [62]. Na prática, uma solução bastante empregada é a adição de pequenas quantidades de poliolefinas como o PEBD [53, 63, 64].

A mistura do PELBD com outros polímeros para o desenvolvimento de novos materiais tem sido bastante pesquisada.

Blendas de PP com fase dispersa de PELBD apresentam uma baixa tensão interfacial que propiciam uma dispersão eficiente do PELBD. O PELBD possui uma boa resistência ao impacto em baixas temperaturas, ao contrário do PP, e, portanto, pode ser usado para tenacificar o PP para aplicações nessa condição [65-67].

Rana e cols. [68] avaliaram por análises térmicas e mecânicas a compatibilidade de blendas de PELBD, sintetizado com catalisador metalocênico e contendo 24 % em massa de 1-octeno, com polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP), poli(propileno-co-etileno) (CoPP) e poli(propileno-co-etileno-co-1-buteno) (TerPP). Por calorimetria diferencial de varredura, foi observado que

todas as blendas eram imiscíveis. A blenda PELBD/PEAD, entretanto, apresentou uma ligeira depressão do ponto de fusão, indicando a existência de interações entre estes polímeros. A análise dinâmico mecânica evidenciou adicionalmente que nessa mistura a relaxação β do PELBD, atribuída ao movimento dos seguimentos de comonômero 1-octeno, foi deslocada para uma temperatura maior. Estes resultados foram atribuídos ao fato de que o PEAD pode se solubilizar mais facilmente no PELBD porque ambos os polímeros são compostos pelas mesmas unidades estruturais (etileno), enquanto que os outros polímeros são compostos principalmente por unidades propilênicas. A blenda PELBD/PEAD 40:60 foi a que apresentou maior resistência ao impacto, embora o PEAD individualmente tenha uma resistência ao impacto menor do que o PP, o CoPP e o TerPP, indicando que o entrelaçamento do PELBD com o PEAD propiciou um aumento da adesão interfacial nesse sistema em relação aos demais.

Qing-Ye e cols. [69] estudaram a compatibilização da blenda PVC/PELBD com o copolímero em bloco de polibutadieno hidrogenado e poli(metacrilato de metila) (HPBD-*b*-PMMA). Foi observado que com a adição de 3 % de compatibilizante à blenda contendo 10 % de PELBD a resistência ao impacto aumentou de 6 para 26 kJ/m² e que houve redução do tamanho da fase dispersa, evidenciando que o copolímero promoveu a redução da tensão interfacial e o aumento da adesão interfacial. A compatibilização foi atribuída à interação entre os segmentos do PMMA do copolímero com a fase de PVC pela formação de ligações de hidrogênio e à solubilização e entrelaçamento do segmento de HPBD de copolímero com o PELBD.

Zhao e cols. [70] estudaram a compatibilização de blendas de PELBD/PMMA e PELBD/P(MMA-*co*-4VP) (poli(metacrilato de metila-*co*-4-vinilpiridina)) com o copolímero poli(etileno-*co*-ácido metacrílico) (EMAA). Foram preparadas blendas contendo 75 % de PELBD e teores de EMAA variando de 0 a 30 % em massa. Na blenda PELBD/P(MMA-*co*-4VP), a adição de 10 % de EMAA proporcionou o aumento da resistência à tração na ruptura de 9 para 24 MPa, bem como a redução do tamanho dos domínios. Esse resultado foi atribuído à solubilização dos segmentos etilênicos do EMAA na fase de PELBD da blenda e

aos efeitos conjuntos de formação de ligações de hidrogênio e reação de transferência de próton entre o ácido carboxílico do EMAA e a piridina, constatadas por análise na região do infravermelho (IVFT) e por espectroscopia fotoeletrônica (XPS). Na blenda PELBD/PMMA, a adição do compatibilizante não propiciou melhores propriedades mecânicas.

1.7. POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi descoberto na década de 20 pela empresa Rohm and Haas e começou a ser produzido comercialmente a partir da década de 30. Este polímero amorfo é transparente como o vidro e muito mais resistente ao impacto; além disso, pode ser produzido em várias cores e facilmente moldado. O PMMA é usado para a confecção de peças em diversos setores, como o de ótica (tampas de equipamentos de som e lentes), o automotivo (faróis, painel indicador, protetor de tacômetro e triângulos), o de saúde (embalagens de comprimidos, sondas, incubadoras e materiais esterilizáveis) e muitos outros. Ele tem a grande vantagem de ser um dos poucos polímeros que pode ser totalmente despolimerizado simplesmente pelo aquecimento, o que é uma característica interessante do ponto de vista da reciclagem [71-73].

O PMMA sofre fratura através do mecanismo de fibrilação e tem um comportamento frágil; possui um alto módulo de Young, baixo alongamento na ruptura e baixa resistência ao impacto, pois a energia requerida para que ocorra a iniciação e a propagação de trincas é baixa [71-73].

Um modificador de impacto bastante utilizado para o PMMA é composto por polímeros com estrutura “core-shell”, em geral contendo um núcleo de polibutadieno reticulado e uma camada externa de PMMA que se entrelaça com a matriz e serve para aumentar a adesão interfacial entre as fases. Este tipo de modificador de impacto tem a vantagem de ter um índice de refração semelhante ao do PMMA, por isso o material não perde a transparência [74-78].

Cho e cols. [74] estudaram o efeito da adesão interfacial e do tamanho da partícula de borracha na tenacificação do PMMA. Para tanto, foi usado 10 % de dois tipos de partículas, sendo um do tipo “core”, composto apenas por

poli(acrilato de butila) reticulado (PBA) e outro do tipo “core-shell”, composto por um núcleo de PBA recoberto por uma camada de PMMA. Os valores de resistência à fratura K_{IC} obtidos por ensaios de flexão em três pontos à temperatura ambiente e sob baixa taxa de deformação foram semelhantes para os dois tipos de partículas, independentemente do tamanho das mesmas. Reduzindo a temperatura do ensaio para $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, entretanto, a blenda contendo o polímero “core-shell” apresentou uma resistência à fratura mais elevada. O mesmo foi observado no ensaio de impacto, em que a taxa de deformação é mais alta, e o tamanho de partícula “core-shell” que proporcionou a maior tenacificação foi de 230 nm. A partir desses resultados os autores sugeriram o papel da adesão interfacial para esses sistemas depende das condições de realização dos ensaios. À temperatura ambiente, as interações de van der Waals da blenda PMMA/“core” são suficientes para propiciar a tenacificação à temperatura ambiente, mas em baixas temperaturas ou altas taxas de velocidade de deformação, uma boa adesão entre a matriz e os domínios é fundamental e, portanto, o polímero “core-shell” é mais eficiente.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi o preparo de blendas de poli(metacrilato de metila), PMMA, e polietileno linear de baixa densidade, PELBD, com diferentes microestruturas, e a determinação de suas propriedades mecânicas ou morfológicas em função da composição e condições de processamento, bem como o estudo comparativo de diferentes rotas de compatibilização.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS

As características dos polímeros utilizados estão mostradas na Tabela II.

Tabela II. Características dos polímeros utilizados

Polímeros	PELBD					
	PMMA (Oroglas V811 uva3)	DOWLEX 2045	ELITE 5400	PL 1880 (Affinity)	PMMA-GMA 2,5% em massa de GMA ⁽¹⁾	PEAD-AM 1,3% em massa de AM ⁽²⁾
Código	PMMA	DOW	EL	PL	PMGMA	PEAM
Origem	Rohm and Haas	Dow Chemical	Dow Chemical	Dow Chemical	Síntese radicalar	Dow Chemical
Catalisador	—	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta/ metaloceno	Metaloceno	—	—
Grau de cristalinidade (%) ⁽³⁾	—	56	51	38	—	—
Mn (g/mol) ⁽⁴⁾	40000	34000	37000	49000	36000	13000
Mw/Mn ⁽⁴⁾	1,8	7	6	4	2	5
Teor de comonômero (CH ₂ /1000C) ⁽⁵⁾	—	12	13	34	—	—
Índice de fluidez (g/10min)	5,2 ⁽⁶⁾	1 ⁽⁷⁾	1 ⁽⁷⁾	1 ⁽⁷⁾	—	—
Tg (°C) ⁽⁸⁾	102					
Tm (°C) ⁽⁹⁾		110; 125	110; 125	100		129

(1) Teor de GMA determinado por titulação de acordo com a ref.[i]

(2) Teor de AM determinado por titulação de acordo com a ref.[ii]

(3) Determinado por DSC [iii]

(4) Determinado por GPC [iii]

(5) Determinado por ¹³C-RMN [iii]

(6) Determinado de acordo com a norma ASTM D1238-94A

(7) Fornecido pelo fabricante

(8) Determinado por DMA

(9) Determinado por DSC

3.1.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO PMMA-GMA

3.1.1.1. Síntese do copolímero PMMA-GMA

O copolímero PMMA-GMA foi sintetizado através de polimerização radicalar em solução. Para tanto, os monômeros metacrilato de metila (MMA-Hoescht) e metacrilato de glicidila (GMA-Aldrich), foram previamente purificados pela lavagem com NaOH 5%, para que fosse retirado o inibidor da polimerização, seguida de lavagem com água destilada até pH neutro. Os monômeros foram então secos com Na₂SO₄, filtrados e destilados a vácuo (T=25 °C para o MMA e T= 90 °C para

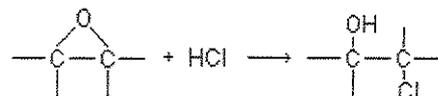
o GMA). O solvente xileno foi tratado com sódio metálico e posteriormente destilado. O iniciador radicalar, peróxido de benzoíla (PBO – Aldrich) contendo 25 % em massa de água, foi seco a vácuo à temperatura ambiente.

A um balão de três bocas foram adicionados o solvente e os monômeros na proporção de 2:1 (volume de solvente/ massa de monômeros). Ao balão foi adaptado um condensador, uma pipeta para a passagem de nitrogênio e um funil de adição contendo o iniciador PBO à concentração de 0,1 % em mol em relação ao teor total de monômeros dissolvido em 10 mL de solvente. Após a passagem de nitrogênio na solução no balão por 15 minutos, adicionou-se o iniciador ao meio reacional. A reação foi conduzida a 80 °C por 12 h com agitação, sob um fluxo contínuo de nitrogênio.

Para purificar o produto, o copolímero foi diluído em cloreto de metileno até a concentração de 5 % (V/V), precipitado em um volume cerca de cinco vezes maior de éter de petróleo, redissolvido em cloreto de metileno e reprecipitado em éter de petróleo. Finalmente, o polímero foi seco a vácuo a 100 °C por 24 h.

3.1.1.2. Determinação do teor de GMA no copolímero PMMA-GMA

A determinação do teor de GMA foi realizada adicionando-se 10,00 mL de uma solução de HCl 0,2 mol/L em dioxano a cerca de 1,0000 g do polímero. A solução foi deixada sob agitação por 15 minutos para que ocorresse a reação de hidrohalogenação dos grupos epóxi:



Após esse período, o ácido restante na solução foi titulado com NaOH 0,1032 mol/L, previamente padronizada com biftalato de potássio seco em estufa a 100°C por duas horas, usando solução de fenolftaleína a 1% em etanol, como indicador. O ponto final da titulação foi caracterizado pelo aparecimento de uma cor rosada persistente por pelo menos 30 s. O experimento foi realizado em triplicata.

3.1.1.3. Determinação da massa molar do copolímero PMMA-GMA

A massa molar do copolímero PMMA-GMA foi determinada por cromatografia de permeação em gel (GPC Waters). A análise foi feita à temperatura de aproximadamente 45 °C, usando THF como solvente e detector de índice de refração.

3.1.2. CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO PEAD-AM

3.1.2.1. Determinação do teor de AM no copolímero PEAD-AM [ii]

A cerca de 1,0000 g de PEAD-AM foi adicionado 100 mL de xileno e 0,2 mL de água. A solução foi deixada sob aquecimento e agitação por uma hora para garantir a solubilização total do polímero e a conversão do anidrido em ácido dicarboxílico através da hidrólise. Em seguida, a solução foi titulada com solução de KOH 0,024 mol/L, preparada em metanol/ álcool benzílico 1:9 (v/v), previamente padronizada com biftalato de potássio seco. Foi usada solução de fenolftaleína 1% em metanol para a determinação do ponto final da titulação, caracterizado por uma cor rosada persistente por pelo menos 30 segundos. O experimento foi realizado em triplicata.

3.1.2.2. Determinação da massa molar do copolímero PEAD-AM

A massa molar do PEAD-AM foi determinada por cromatografia por permeação em gel (GPC-Waters). A análise foi realizada a 140 °C usando-se tri-cloro-benzeno como solvente e detector de índice de refração.

3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE PMMA-PEAD

3.2.1. PREPARAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE NO MISTURADOR DESCONTÍNUO

Para preparar o compatibilizante PMMA-PEAD, os polímeros PEAD-AM e PMMA-GMA foram misturados na proporção de 1:1 em massa no misturador

descontínuo (Haake Rheomix 600) por 10 minutos a 200 °C e na velocidade de rotação de 60 rpm. Para que fosse obtida a quantidade necessária de compatibilizante para a etapa posterior de preparação das blendas no misturador contínuo, esse procedimento foi repetido mais sete vezes. Em cada processamento acompanhou-se a variação do torque com o tempo.

3.2.2. CARACTERIZAÇÃO DO COMPATIBILIZANTE

3.2.2.1. Ensaio de solubilidade

Cerca de 0,5 g do compatibilizante foi dissolvido em 50 mL de tolueno durante 2 h sob refluxo. Após o resfriamento, formaram-se duas fases: uma fração solúvel contendo PMMA, que é solúvel em tolueno à temperatura ambiente e uma fração insolúvel contendo PEAD, que é insolúvel nessa condição. A fração solúvel foi isolada. Adicionou-se mais 50 mL de solvente à fração insolúvel e o sistema foi novamente aquecido sob refluxo. Repetiu-se esse procedimento mais uma vez.

O polímero contido nas frações solúveis foi isolado por precipitação em éter de petróleo. Na terceira fração solúvel, entretanto, não se observou a formação de precipitado.

3.2.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IVFT)

Os precipitados secos obtidos a partir da primeira e da segunda fração solúvel em tolueno foram analisados na forma de filmes, obtidos por evaporação do solvente, por IVFT (Bomem MB Series) na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras. Para a análise da fração insolúvel, preparou-se uma pastilha do polímero seco em KBr.

3.2.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)

O PMMA-PEAD tal como obtido no misturador descontínuo e a fração insolúvel em tolueno a frio foram submetidos à Análise Termogravimétrica (TGA 2950-TA Instruments) em atmosfera inerte à taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 20 °C a 600 °C.

3.3.2.4. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios de DMA (DMTA V – Rheometric Scientific) foram realizados na faixa de temperatura de -130 a 200 °C, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 1 Hz e $0,01\%$ de deformação. As dimensões das amostras foram de cerca de 10 mm (comprimento) x $3,5$ mm (largura) x $0,5$ mm (espessura).

3.3. PREPARAÇÃO DAS BLENDS EM MISTURADOR DESCONTÍNUO

3.3.1. PROCESSAMENTO DOS HOMOPOLÍMEROS PMMA E PELBD

Os homopolímeros foram processados individualmente por 10 minutos em um misturador descontínuo (Haake Rheomix 600) nas velocidades de rotação de 40 e 60 rpm, e temperatura de 200 °C. Durante o processamento foi acompanhada a variação do torque e da temperatura do fundido em função do tempo. Os polímeros PMMA e PL foram processados adicionalmente nas velocidades de rotação de 80 , 100 e 120 rpm.

3.3.2. BLENDS PMMA/PELBD

3.3.2.1. Preparação das blends PMMA/PELBD no misturador descontínuo

As blends de PMMA com 10 e 20 % em massa de PL, EL e DOW foram preparadas no misturador descontínuo (Haake Rheomix 600) a 200 °C nas velocidades de rotação de 40 e 60 rpm e tempo de mistura de 10 minutos. Durante o processamento foi acompanhada a variação do torque e da temperatura do fundido em função do tempo.

3.3.2.2. Pós-processamento

As blends foram prensadas a 190 °C a $1,10$ MPa por 10 minutos para avaliar a estabilidade morfológica.

3.3.2.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das blendas PMMA/PELBD preparadas no misturador descontínuo bem como das blendas submetidas ao pós-processamento foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV JEOL T300), utilizando-se uma aceleração de elétrons de 10 kV. Para tanto, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido, fixadas em porta amostras metálicos com fitas condutoras de carbono e cobre, e metalizadas com uma fina camada de ouro.

As micrografias obtidas foram tratadas utilizando o programa Image Pro Plus com o objetivo de se determinar o diâmetro médio numérico (D_n) e ponderado (D_w) dos domínios da fase dispersa, de acordo com as equações abaixo, bem como a polidispersidade, através da razão D_w/D_n .

$$D_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \quad (\text{equação 1}) \quad \text{e} \quad D_w = \frac{\sum n_i D_i^2}{\sum n_i d_i} \quad (\text{equação 2})$$

n_i é o número de partículas de fase dispersa no intervalo i e D_i é o diâmetro médio da partícula.

Devido às restrições do programa Image Pro Plus em reconhecer a fase dispersa e a contínua (baixo contraste entre as fases), os domínios das micrografias foram copiados manualmente em transparências, cujas imagens foram digitalizadas e tratadas.

3.4. PREPARAÇÃO DAS BLENDA EM MISTURADOR CONTÍNUO

3.4.1. PREPARAÇÃO DAS BLENDA PMMA/PL COM E SEM COMPATIBILIZANTE

As blendas de PMMA com 10 e 20 % em massa de PL com e sem compatibilizante foram preparadas em um misturador contínuo consistindo em uma extrusora de rosca simples (Wortex WEX30, L/D= 32 e D= 30 mm), com zonas de aquecimento de 180, 190, 200, 210 e 220 °C a partir da alimentação até

a matriz de saída. O material extrudado na forma de fios foi resfriado em água à temperatura ambiente e puxados manualmente. Foram usadas velocidades de rotação de 60, 80, 100 e 120 rpm.

A rosca utilizada possui um elemento de mistura “maddock” e está ilustrada na Figura 14.



Figura 14. Perfil da rosca usada neste trabalho contendo um elemento de mistura “maddock” [iv].

A compatibilização foi realizada de dois modos: *in-situ* e pela adição do compatibilizante. No primeiro caso, além dos polímeros PMMA e PL, foram adicionados os polímeros PMMA-GMA e PEAD-AM na proporção de 1:1 em massa. No segundo caso, o copolímero PEAD-PMMA foi adicionado como um terceiro componente da blenda. Em ambos os casos, o teor de compatibilizante foi de 2,5 e 5% em massa em relação à quantidade total de PMMA e PL.

As blendas com e sem compatibilizante foram injetadas (Arburg 221K 250-75) para a obtenção dos corpos de prova de tração, impacto e flexão. As temperaturas usadas na injetora foram de 190, 200, 210, 220 e 230 °C, e o molde foi mantido na temperatura de 60 °C.

Para a preparação dos corpos de prova de tração, o material foi injetado lateralmente, e para a preparação dos corpos de prova de impacto ou flexão ele foi injetado verticalmente, como mostra a Figura 15.

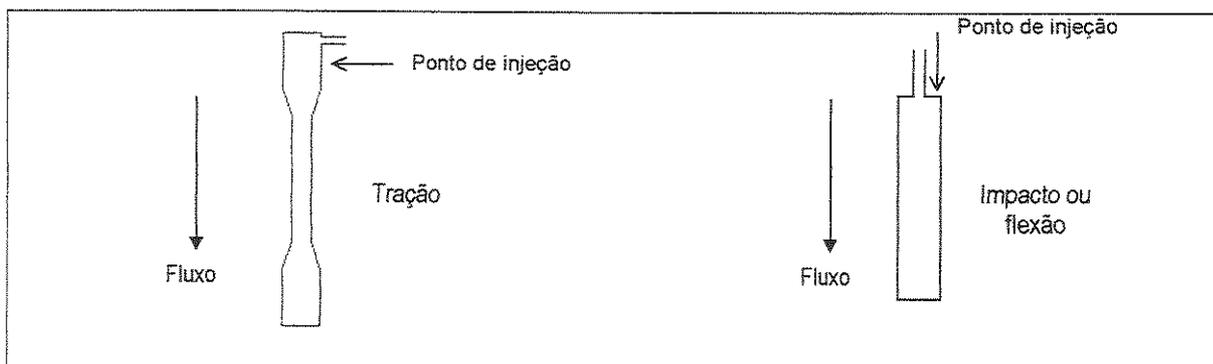


Figura 15. Pontos de injeção do material nos moldes dos corpos de prova de tração e de impacto ou flexão.

3.4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA PMMA/PL

3.4.2.1. Ensaio mecânicos

TRACÃO

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaio (EMIC DL2000) de acordo com a norma ASTM D638-96, usando-se corpos de prova do Tipo I, à velocidade de 5 mm/min.

IMPACTO

O ensaio de resistência ao impacto foi realizado no equipamento EMIC, modelo AIC 1, de acordo com a norma ASTM D256-93A utilizando-se o método (e), no qual o entalhe é posicionado reversamente ao ponto de impacto do martelo. Foram usados um martelo de 2,7 J e corpos de prova de 3,3 x 12,9 x 63,3 mm.

FLEXÃO

O ensaio de flexão foi realizado em uma máquina universal de ensaio (EMIC DL2000) de acordo com a norma NBR 7447, à velocidade de 50 mm/min. Foram usados corpos de prova de dimensões idênticas aos do ensaio de impacto.

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

3.4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

3.4.2.2.1. Blendas preparadas no misturador contínuo

As blendas puras e compatibilizadas obtidas no misturador contínuo nas velocidades de rotação de 60 e 120 rpm foram fraturadas em nitrogênio líquido no sentido paralelo e perpendicular ao fluxo. Em seguida, foram fixadas em porta

amostras metálicas com fitas condutoras de carbono e cobre, e metalizadas com uma fina camada de ouro.

As amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL T300, utilizando-se uma aceleração de elétrons de 5 ou 10 kV.

3.4.2.2.2. Blendas injetadas

Corpos de prova para ensaios de tração e impacto das blendas sem compatibilizante preparadas a 60 e 120 rpm foram submetidas a fraturas criogênicas nas direções paralela e perpendicular ao fluxo. As amostras fraturadas foram tratadas como descrito no item 3.4.2.2.1. No caso das amostras fraturadas perpendicularmente, foram obtidas micrografias de regiões diferentes da amostra (central e próxima à superfície do corpo de prova), como ilustra a Figura 16.

Para as blendas compatibilizadas preparadas a 60 e 120 rpm e injetadas, realizou-se a análise de MEV apenas nos corpos de prova de impacto, fraturados no sentido paralelo e perpendicular ao fluxo. Também foram obtidas micrografias de regiões diferentes na fratura perpendicular.

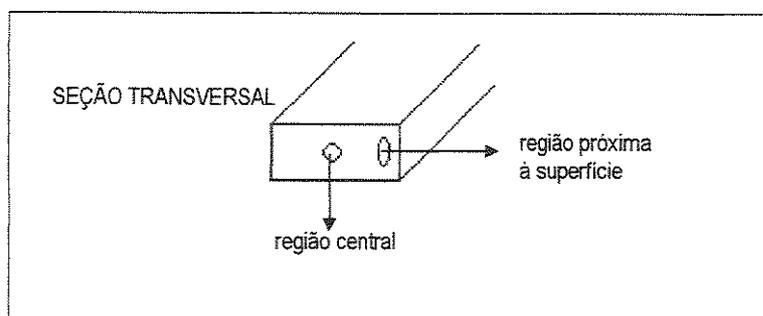


Figura 16. Regiões dos corpos de prova de tração ou impacto, fraturados perpendicularmente ao fluxo analisadas por MEV.

Tanto as blendas preparadas no misturador contínuo quanto as injetadas foram submetidas ao mesmo tratamento das blendas preparadas no misturador descontínuo para a determinação do diâmetro médio numérico, ponderado e polidispersidade da fase dispersa (vide item 3.3.2.3.).

3.4.2.3. Análise visual

As misturas PMMA/PL 80:20 com e sem compatibilizante obtidas no misturador contínuo foram analisadas visualmente com uma lupa (Micronal)

acoplada a um microcomputador para registrar as imagens. Usou-se um aumento de quarenta vezes.

3.4.2.4. Análise dinâmico mecânica (DMA)

Foram realizados ensaios dinâmico-mecânicos das blendas contendo 10 e 20 % de PL, com e sem compatibilizante, preparadas no misturador contínuo e também das respectivas blendas injetadas.

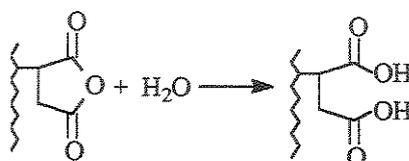
Os ensaios de DMA (DMTA V – Rheometric Scientific) foram realizados na faixa de temperatura de -130 a 200 °C, sendo utilizada uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 1 Hz e $0,01\%$ de deformação. As dimensões das amostras foram de cerca de 10 mm (comprimento) x $3,5$ mm (largura) x $1,5$ mm (espessura).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

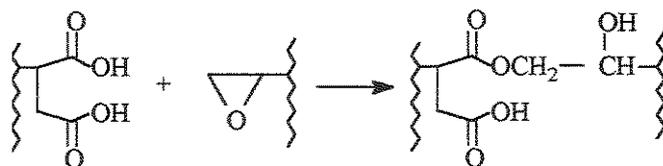
4.1. COMPATIBILIZANTE PMMA-PEAD PREPARADO NO MISTURADOR DESCONTÍNUO

A preparação de compatibilizantes através da reação entre polímeros contendo anidrido maleico com polímeros contendo metacrilato de glicidila em alta temperatura e sem a adição de catalisador é mencionada em patentes [83, 84].

Supõe-se que a reação ocorra em duas etapas, sendo que na primeira há hidrólise do anidrido com a água adsorvida pelos polímeros, levando à formação de ácido dicarboxílico:



Na segunda etapa, ocorre a reação entre o ácido e o epóxido:



As curvas de torque e de temperatura em função do tempo para a mistura de PMMA-GMA com PEAD-AM estão mostradas na Figura 17.

O torque é uma medida do trabalho necessário para processar um material e é proporcional à viscosidade do polímero fundido. A diminuição do torque com o tempo de processamento evidencia a degradação do material por cisão de cadeias, que tem como consequência a redução da viscosidade. Por outro lado, o aumento desse parâmetro com o tempo caracteriza a ocorrência de reações de enxertia ou de reticulação, que resulta em aumento da massa molar e, conseqüentemente, da viscosidade. Por exemplo, Ghosh e cols. [85] observaram o aumento do torque ao enxertar monômeros acrílicos em polietileno de baixa densidade por processamento mecânico no estado fundido

As curvas de torque apresentam um pico no estágio inicial de mistura, o qual é atribuído ao carregamento do material no misturador. Este pico do torque é acompanhado por um resfriamento do misturador. Na Figura 17 é possível observar-se estes fenômenos, bem como a reprodutibilidade do processo de obtenção do copolímero PMMA-PEAD através de mistura mecânica. Entretanto, não se observa variação do torque com o tempo acima do pico de carregamento, o que não significa que não tenha havido reação entre o PMMA-GMA e o PEAD-AM. Em misturas reativas de poliamida 6 com o copolímero SEBS enxertado com anidrido maleico (SEBS-g-AM), em que há a formação do copolímero de enxertia SEBS-g-poliamida através da reação entre o grupo amina terminal da poliamida com o anidrido do SEBS, também não se observou aumento do torque com o tempo. Isso foi atribuído ao fato de que a reação é muito rápida, ocorrendo logo nos primeiros instantes de mistura, sendo o seu efeito sobre o torque sobreposto pelo pico de alimentação do material no equipamento [86]. Cassu e Felisberti [87] também verificaram a ausência de aumento de torque com o tempo em misturas reativas de poliestireno funcionalizado com anidrido maleico e poliuretano. Os resultados das análises que serão discutidos a seguir sugerem que esse pode ter sido o caso da mistura PMMA-GMA/PEAD-AM. Houve ainda o agravante de que a adição dos polímeros no equipamento foi muito lenta, já que o PMMA-GMA sintetizado estava na forma de um pó muito fino e leve, o que acarretou alargamento do pico de carregamento.

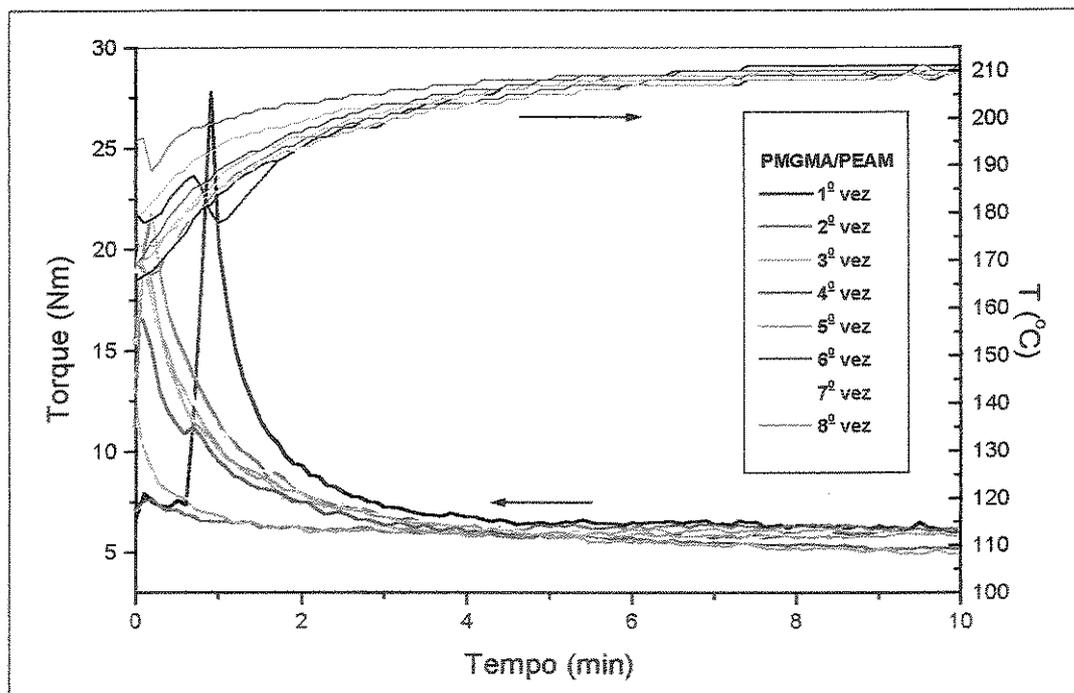


Figura 17. Torque e temperatura de processamento em função do tempo de mistura de PMMA-GMA com PEAD-AM (60 rpm).

A mistura resultante mostrou-se completamente solúvel em tolueno à quente, indicando a ausência de reticulação relevante do material.

Na Figura 18 são apresentados os espectros de infravermelho do PMMA-GMA, do PEAD-AM e das frações solúveis e insolúvel em tolueno à temperatura ambiente. Os espectros das frações solúveis são similares ao do PMMA-GMA e apresentam as bandas características de estiramento C=O e C-O do metacrilato em 1730 e 1140 cm^{-1} , respectivamente. O espectro da fração insolúvel, por sua vez, apresenta as bandas características do PEAD-AM, localizadas em 1420 cm^{-1} (deformação simétrica no plano do grupo CH_2), em 1378 cm^{-1} (deformação simétrica do grupo CH_3) e em 731 e 719 cm^{-1} (deformação simétrica e assimétrica fora do plano do grupo CH_2), além de bandas características do PMMA-GMA, que evidenciam a ocorrência de reação de enxertia.

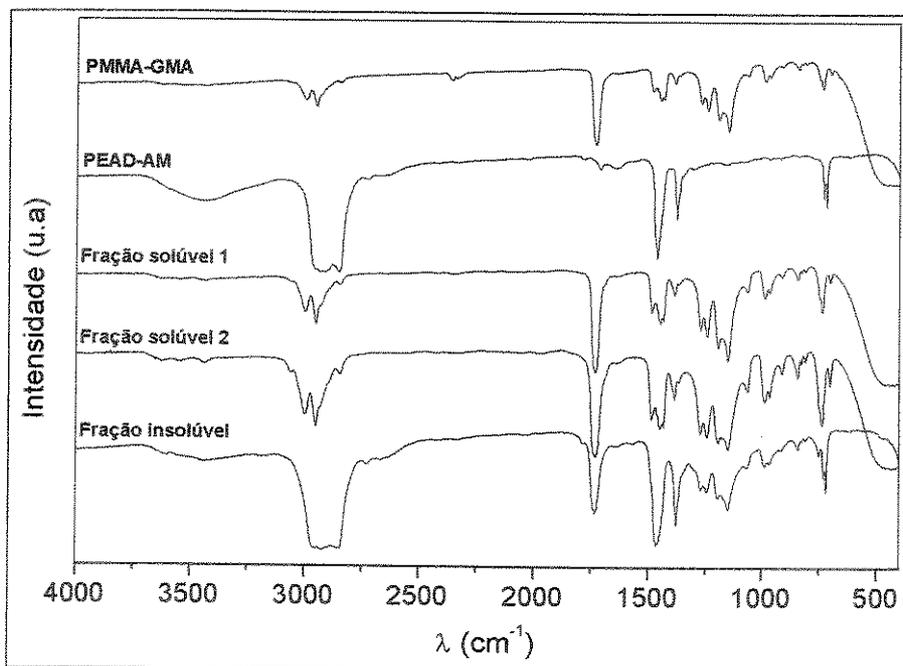


Figura 18. Espectros de IV-FT do PMMA, do PEAD-AM e das frações extraídas em tolueno.

A análise por infravermelho das diferentes frações do PMMA-PEAD revela que este material é uma mistura de PMMA-GMA puro ou com baixo grau de enxertia (não detectável por infravermelho) e do copolímero de enxertia PMMA-PEAD. Há, ainda, a possibilidade da fração insolúvel ser constituída da mistura PEAD-AM e PMMA-PEAD.

A Figura 19 apresenta as curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura obtidas pela análise de DMA da mistura PMMA-PEAD e dos homopolímeros PMMA e PEAD-AM.

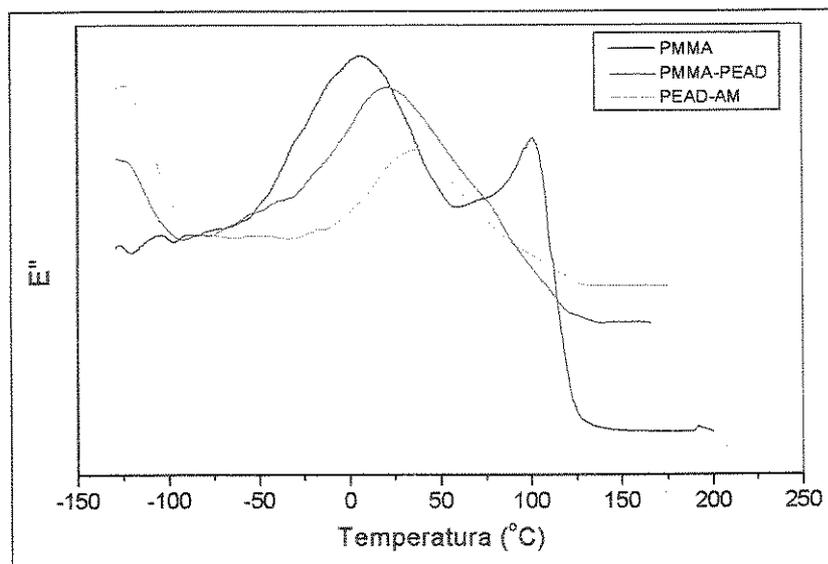


Figura 19. Módulo de perda (E'') em função da temperatura para os homopolímeros PMMA, PEAD-AM e para a mistura PMMA-PEAD.

O PMMA apresenta uma relaxação secundária larga entre -65 e 60 °C, atribuído à rotação do grupo éster carboxílico [88], seguida da transição vítrea a 102 °C. O PEAD-AM, por sua vez, apresenta uma relaxação α , que se estende de -30 a 127 °C, referente à movimentação molecular dentro da estrutura cristalina [89]. O PMMA-PEAD possui uma ampla relaxação entre -65 e 127 °C, resultante da sobreposição dos processos de relaxação dos polímeros constituintes, PMMA-GMA e PEAD-AM. A transição vítrea do PMMA é sobreposta pela fusão e escoamento da fase rica em polietileno.

As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura são mostradas na Figura 20.

O módulo de armazenamento para o PMMA-GMA apresenta uma queda brusca na região de transição vítrea (entre 100 °C e 120 °C) e uma queda menos acentuada após esta, caracterizando o comportamento viscoelástico. Já o PEAD-AM sofre queda brusca de módulo na região de fusão, também em torno de 120 °C, apresentando comportamento predominantemente viscoso. O PMMA-PEAD apresenta comportamento similar ao PEAD-AM, sugerindo que a fase contínua seja rica em polietileno.

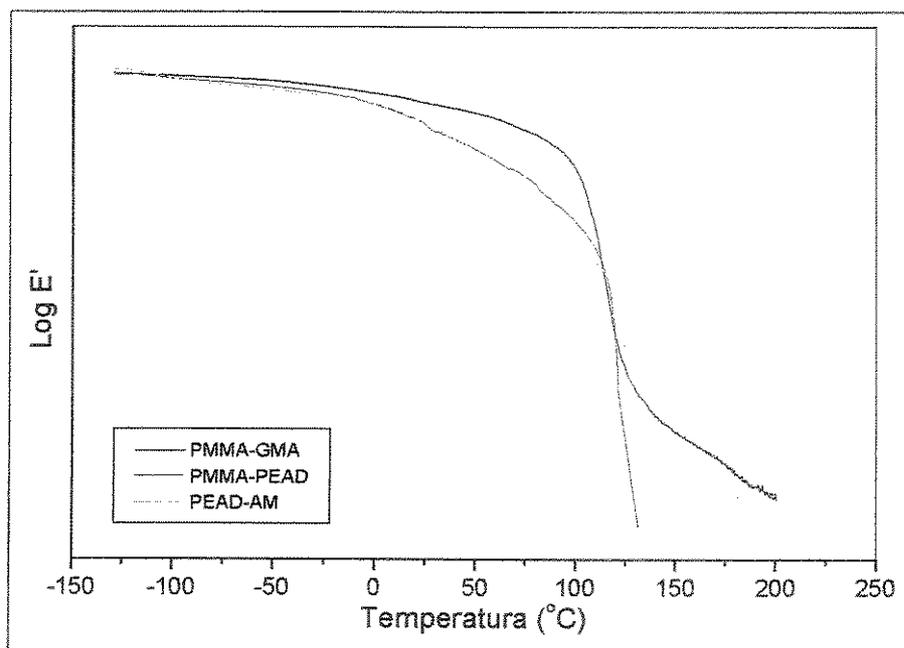


Figura 20. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para os homopolímeros PMMA, PEAD-AM e para a mistura PMMA-PEAD.

Na Figura 21 é mostrada a derivada das curvas termogravimétricas (dm/dT versus temperatura). O PMMA-GMA apresenta máxima perda de massa a $372\text{ }^{\circ}\text{C}$ e PEAD-AM a $474\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperaturas estas correspondentes ao máximo do pico da curva $dm/dT \times T$. Para a mistura observa-se picos relativos aos dois componentes, sendo que o pico relativo à fase PEAD-AM apresenta máximo na mesma temperatura que o correspondente polímero puro. Entretanto, o pico referente à fase PMMA-GMA desloca-se para temperatura maior (máximo a $387\text{ }^{\circ}\text{C}$) comparativamente ao polímero puro, sendo este deslocamento ainda mais acentuado para a fração da mistura insolúvel em tolueno a temperatura ambiente (máximo a $406\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este comportamento pode refletir tanto uma maior estabilidade térmica do PMMA-GMA induzida pela enxertia, quanto efeitos difusionais dos produtos de decomposição térmica associados à morfologia, ou ambos. No caso de não haver interferências nos mecanismos de decomposição térmica dos componentes da blenda, a reação de decomposição do PMMA-GMA ocorrerá à temperatura determinada pela termodinâmica da reação. Se o PMMA-GMA constituir a fase dispersa, os produtos de sua decomposição terão que difundir pela matriz de PELBD para, então, volatilizar. Com isso há um atraso na detecção

da massa. Esta hipótese é reforçada pelo comportamento do módulo de armazenamento (E') com a temperatura.

Através das curvas termogravimétricas foi possível estimar o teor de PMMA-GMA enxertado no PEAD-AM pela razão entre a altura do pico de perda de massa dos dois polímeros na fração insolúvel. O teor de enxertia calculado foi de 20%.

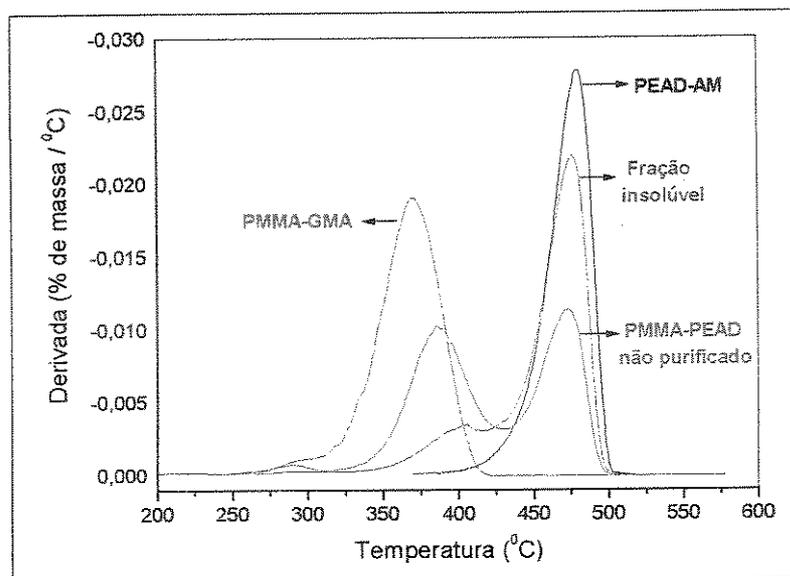


Figura 21. Derivada de perda de massa em função da temperatura.

4.2. BLENDA PMMA/PELBD PREPARADAS NO MISTURADOR DESCONTÍNUO

4.2.1. PROCESSAMENTO DOS POLÍMEROS PUROS

A Figura 22 mostra a dependência do torque e da temperatura de processamento para os homopolímeros PL, EL, DOW e PMMA com a velocidade de rotação.

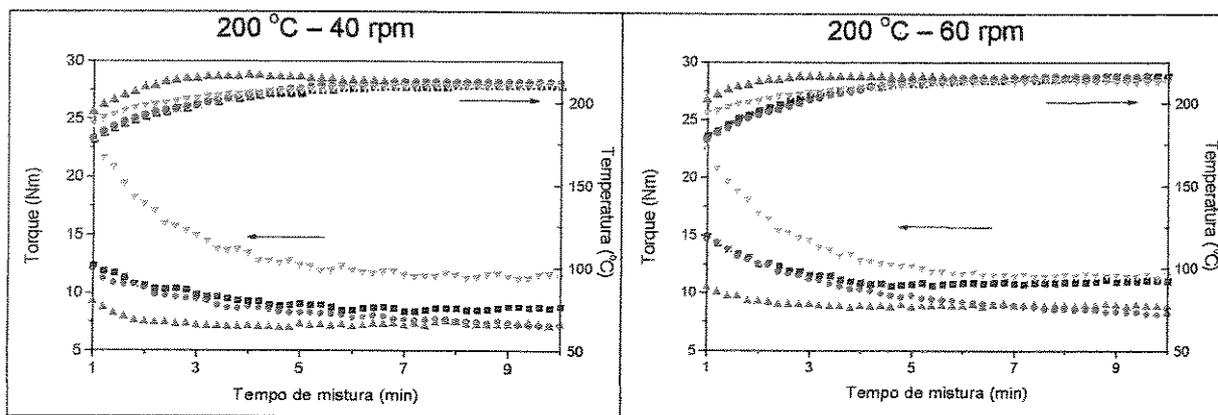


Figura 22. Torque e temperatura de processamento para os homopolímeros (▽) PMMA, (■) DOW, (●) EL e (▲) PL em função da velocidade de rotação do misturador descontínuo.

Os três PELBD avaliados contêm ramificações de 1-octeno e possuem diferentes microestruturas em função do sistema catalítico usado na síntese [81]. O DOW, sintetizado com catalisador multisítio Ziegler-Natta, apresenta uma maior heterogeneidade microestrutural caracterizada por ampla distribuição de massa molar, bem como uma fração maior de cadeias pobres em comonômeros comparativamente aos demais polietilenos usados. O PL, sintetizado com catalisador metalocênico de sítio único apresenta uma distribuição mais homogênea de ramificações e de massa molar. Este polímero difere dos demais também por possuir ramificações longas além das ramificações curtas de 1-octeno. O EL, sintetizado com ambos os tipo de catalisadores apresenta um heterogeneidade intermediária à verificada para o PL e para o DOW com relação a Mw e inserção de comonômeros [81].

Os três polietilenos apresentam o mesmo índice de fluidez (IF= 1 g/10min), entretanto, observa-se pela Figura 22, que o DOW apresenta torque maior que os demais em ambas as velocidades de rotação, indicando que é mais difícil processá-lo. O PL por outro lado, apresenta torque mais baixo e estável, apesar de ser o polietileno com maior massa molar. A sua melhor processabilidade é reflexo da presença de ramificações longas além das curtas. Para o polietileno EL, observa-se que há um decréscimo no torque com o tempo de processamento, sugerindo que tenha havido degradação termomecânica do polímero. Ao ser retirado do equipamento, o EL estava amarelado, evidenciando que de fato deve ter ocorrido degradação.

A Tabela II apresenta as características dos polietilenos, ficando claro que o PL é o que difere mais entre os três. O DOW e o EL apresentam características próximas, tais como temperatura de fusão, grau de cristalinidade, índice de fluidez, além de teor e tipo de comonômero. A distribuição de comonômeros no DOW e no EL é, portanto, a principal causa do comportamento reológico observado. É possível que a microestrutura dos PELBD influencie a contribuição elástica do processo de escoamento.

O torque para o PMMA diminui após o carregamento e se estabiliza, indicando que sofre pouca degradação, o que é reforçado pela análise de massa molar, cujo resultado está mostrado na Tabela III. O torque para o PMMA é maior do que para os polietilenos, mas a diferença diminui com o aumento da rotação.

Tabela III. Massa molar do PMMA antes e após o processamento no misturador descontínuo.

PMMA	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)
não processado	39000	69000
200 °C/ 40 rpm	36000	70000
200 °C/ 60 rpm	35000	70000

4.2.2. MORFOLOGIA DAS BLENDA DE PMMA E PELBD SEM COMPATIBILIZANTE PREPARADAS NO MISTURADOR DESCONTÍNUO

Para as blendas PMMA/PELBD preparadas no misturador descontínuo, foi avaliado o efeito da mudança de velocidade de rotação sobre a morfologia das misturas.

O aumento da velocidade de rotação poderia propiciar a formação de domínios menores porque representa um aumento da taxa de cisalhamento e, portanto, poderia favorecer o processo de quebra das partículas.

A alteração da velocidade de rotação afeta a viscosidade de materiais poliméricos. O modelo de Wu [17] propõe que o tamanho mínimo da fase dispersa é atingido quando a razão de viscosidade entre os componentes for igual a um, pois nessa situação há máxima transferência de tensões entre uma fase e outra, o que favorece a quebra das partículas.

Para avaliar a influência desse parâmetro sobre a dispersão dos polietilenos, foi calculada a razão de torque entre o PMMA e os polietilenos DOW e PL, cujos valores encontram-se na Tabela IV, pelas curvas de torque em função do tempo obtidas durante o processamento dos homopolímeros. A razão de torque foi obtida dividindo-se o torque da fase dispersa (PELBD) pelo torque da matriz (PMMA) após sete minutos de processamento, quando se observou a estabilização do torque. A razão de torque não foi calculada para o EL por não se observar estabilização do torque com o tempo.

Tabela IV. Razão de torque entre os PEBDL e o PMMA

T (°C)	r (rpm)	Torque _{DOW} / Torque _{PMMA}	Torque _{PL} / Torque _{PMMA}
200	40	0,71	0,59
200	60	0,93	0,76

De acordo com a Tabela IV, quanto maior a velocidade de rotação, mais próxima de um é a razão de viscosidade para ambos os sistemas e, portanto, o aumento da taxa de cisalhamento pode favorecer a dispersão.

As Figuras 23-25 apresentam as micrografias obtidas por MEV para as misturas PMMA/PL, PMMA/EL e PMMA/DOW contendo 10 e 20% em massa do polietileno, preparadas a 40 e 60 rpm no misturador descontínuo. As blendas apresentam morfologia constituída por uma fase dispersa de polietileno na matriz de PMMA. A fase dispersa apresenta forma próxima à esférica.

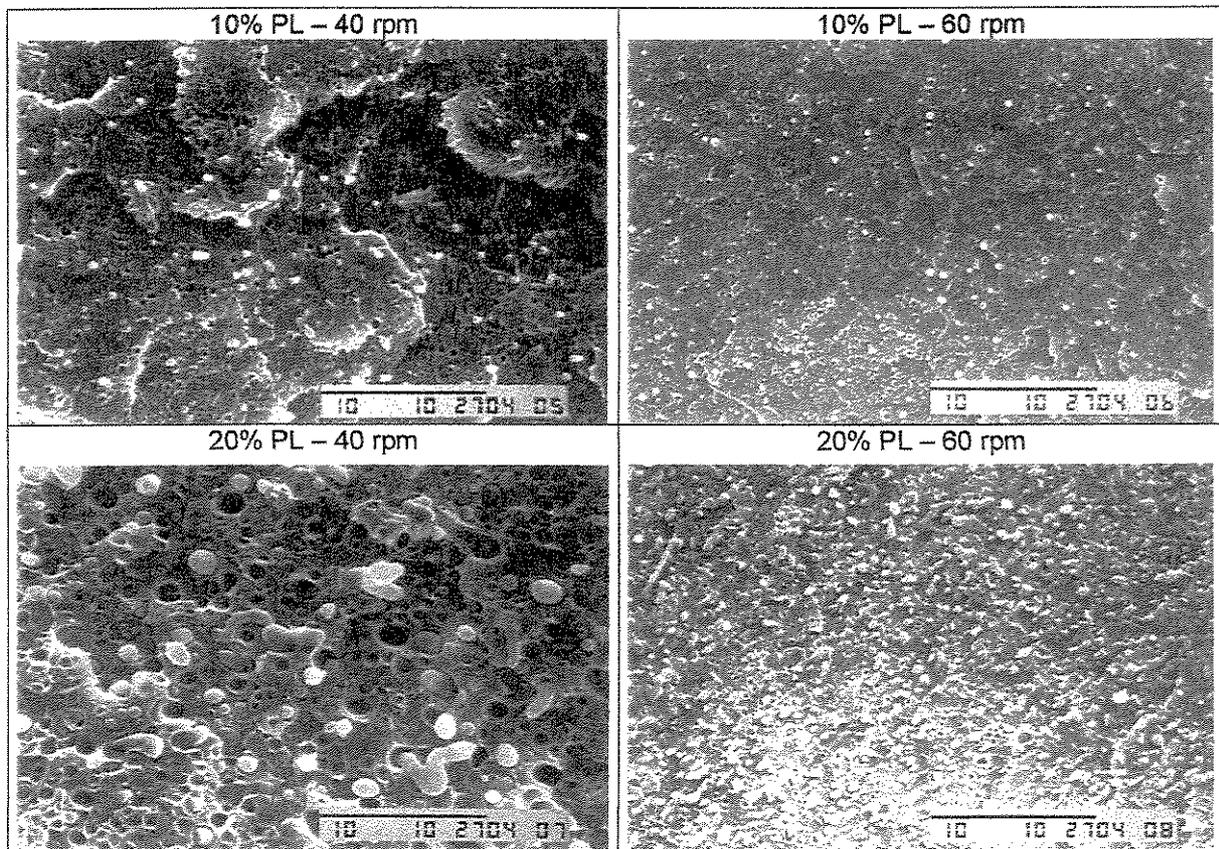


Figura 23. Micrografias de MEV das blendas PMMA/PL preparadas no misturador descontínuo (3500x).

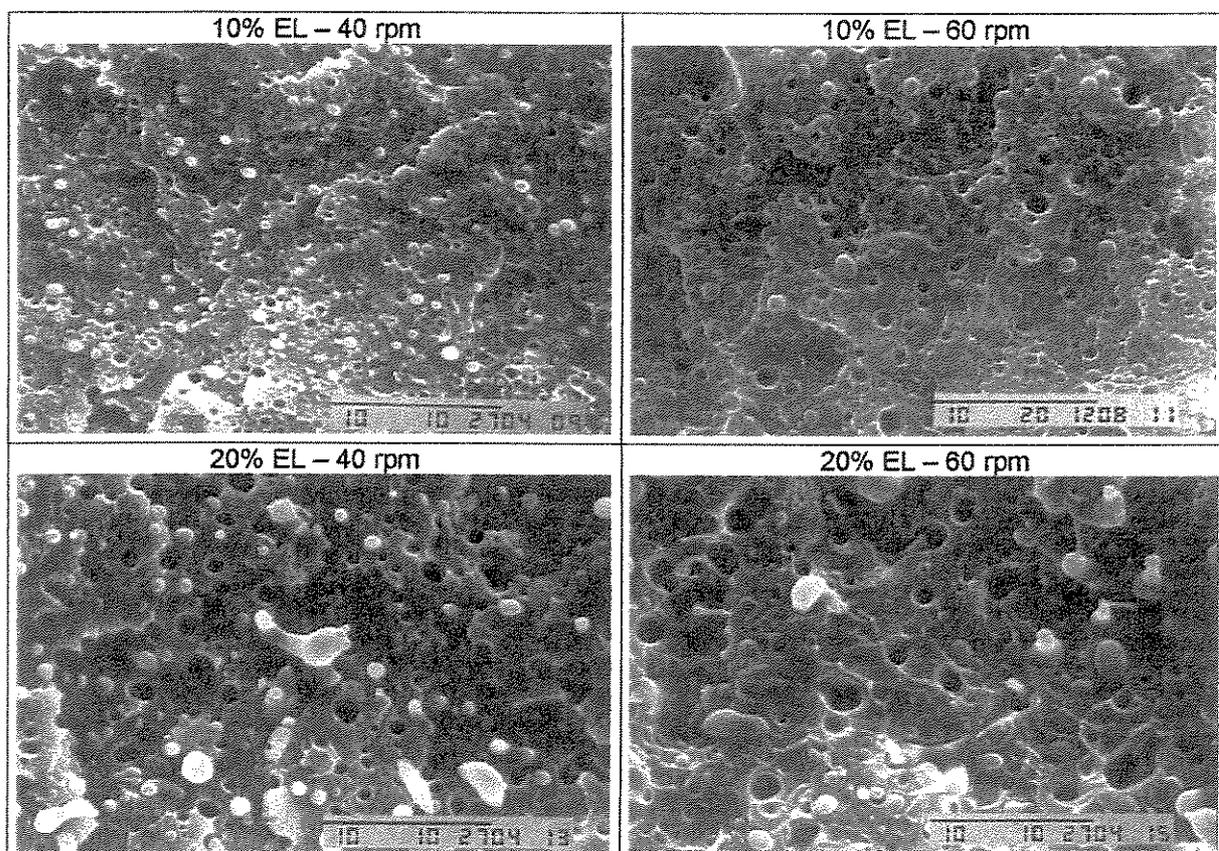


Figura 24. Micrografias de MEV das blendas PMMA/EL preparadas no misturador descontinuo (3500x).

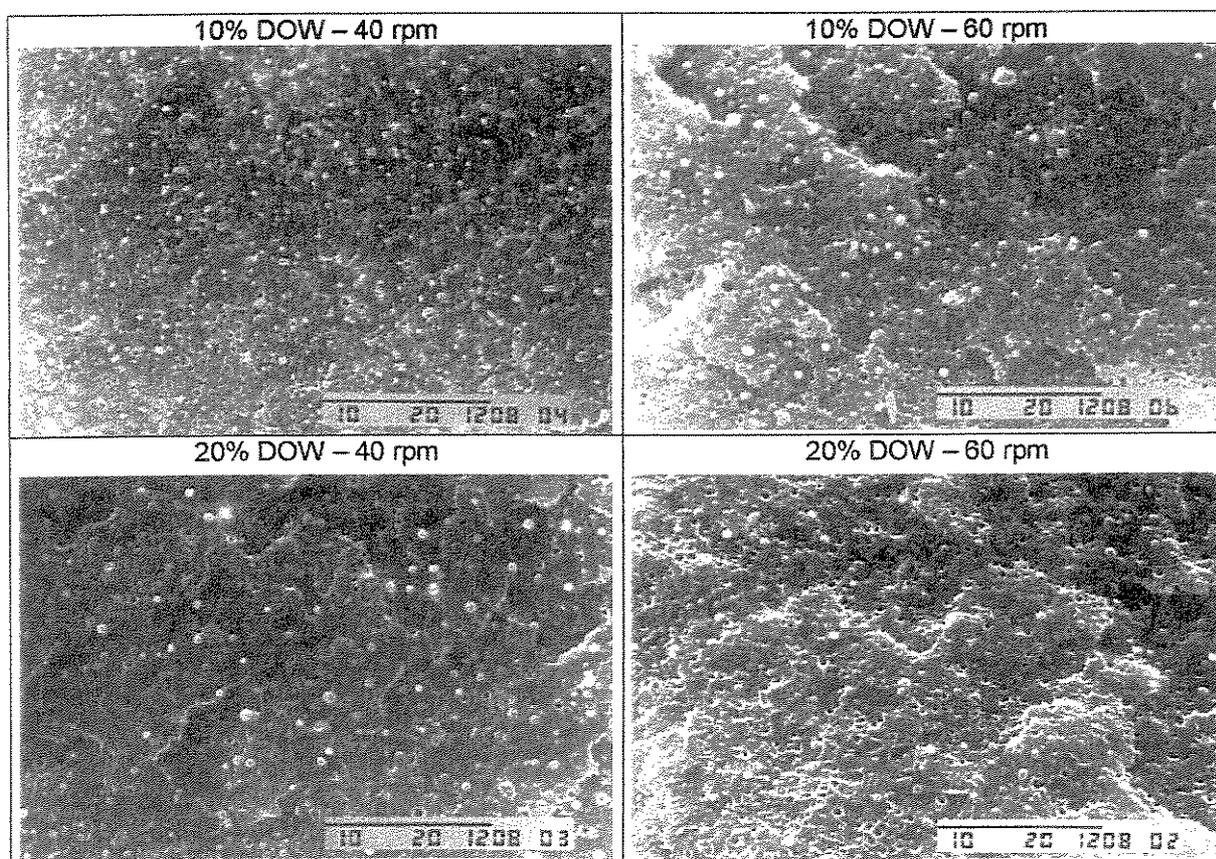


Figura 25. Micrografias de MEV das blendas PMMA/DOW preparadas no misturador descontínuo (3500x).

Os valores de diâmetro médio numérico (D_n), diâmetro médio ponderado (D_w) e a polidispersidade para estas misturas encontram-se na Tabela V.

Tabela V. Diâmetro médio numérico (D_n), diâmetro médio ponderado (D_w) e polidispersidade para as blendas PMMA/PL, PMMA/EL e PMMA/DOW preparadas no misturador descontínuo a 200 °C e para as blendas termo-moldadas.

Blenda	Velocidade (rpm)	Misturador contínuo			Termo-moldadas (190°C, 10')		
		D_n (μm)	D_w (μm)	D_w/D_n	D_n (μm)	D_w (μm)	D_w/D_n
PMMA/PL 90:10	40	0,32	0,39	1,2	0,64	0,90	1,4
	60	0,16	0,26	1,6	0,65	1,00	1,5
PMMA/PL 80:20	40	0,81	1,06	1,3	1,43	2,50	1,7
	60	0,19	0,32	1,7	0,82	1,07	1,3
PMMA/EL 90:10	40	0,42	0,65	1,5	0,71	1,07	1,5
	60	0,65	0,81	1,2	0,75	0,98	1,3
PMMA/EL 80:20	40	0,74	0,90	1,2	0,90	1,15	1,3
	60	0,81	1,13	1,4	2,10	2,58	1,2
PMMA/DOW 90:10	40	0,26	0,33	1,3	0,71	1,07	1,5
	60	0,33	0,43	1,3	0,54	0,89	1,6
PMMA/DOW 80:20	40	0,33	0,39	1,2	0,89	1,43	1,6
	60	0,33	0,43	1,3	0,81	0,97	1,2

A distribuição de tamanhos de domínios para as blendas está entre 1,2 e 1,7 μm .

A Figura 26a ilustra a dependência do diâmetro médio ponderado (D_w) com a velocidade de rotação para a blenda contendo 10 % de fase dispersa de PELBD.

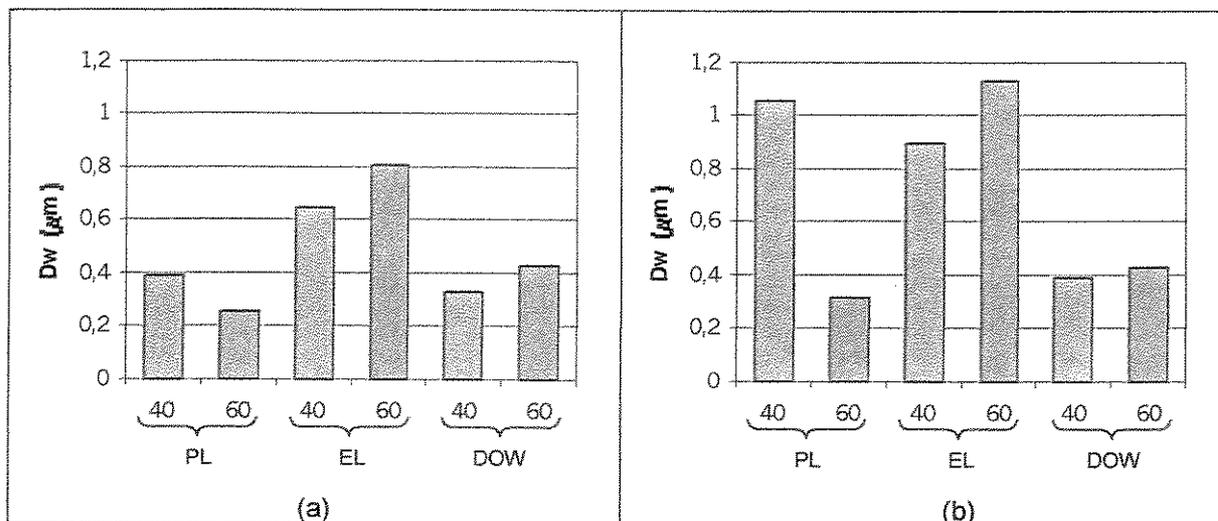


Figura 26. Diâmetro médio ponderado (D_w) em função da velocidade de rotação do misturador descontinuo para as blendas (a) PMMA/PELBD 90:10 e (b) PMMA/PELBD 80:20.

As blendas com cada um dos tipos de polietileno apresentam uma dependência da morfologia diferenciada com a mudança da velocidade de rotação. Para as blendas contendo os polietilenos EL e DOW, houve o aumento do diâmetro com o aumento da velocidade de rotação. Para a blenda contendo o polímero PL como fase dispersa, o comportamento foi inverso, ou seja, houve redução do tamanho dos domínios com o aumento da velocidade de rotação.

A blenda PMMA/EL preparada a 60 rpm apresenta o maior tamanho de fase dispersa, enquanto que a blenda PMMA/PL também preparada a 60 rpm apresenta o menor tamanho.

A diferença entre os polietilenos PL e EL é o teor de comonômero, que é maior para o PL, e a presença de ramificações longas no PL. Esta diferença microestrutural deve ser a causa da melhor eficiência na quebra de partículas de PL.

A análise do comportamento do torque para o PMMA e para os polietilenos PL e EL a 60 rpm e 200 °C (Figura 22) mostra que não há diferenças relevantes entre as razões de torque entre a matriz e a fase dispersa. Aparentemente, a

morfologia observada caracteriza uma condição experimental em que o EL, possivelmente, por apresentar um comportamento elástico mais pronunciado no escoamento, não sofre a mesma extensão de quebra de partículas que o PL. Talvez o aumento do tempo de processo pudesse resultar em morfologias próximas.

Para as blendas contendo 20 % de PELBD (Figura 26b), também houve uma redução acentuada no tamanho dos domínios nas blendas PMMA/PL com o aumento de velocidade de rotação. Para a blenda PMMA/EL, entretanto, houve aumento no tamanho de domínios com o aumento da velocidade de rotação. Para as blendas com o polietileno DOW, o diâmetro não variou significativamente.

Este resultado mostra que as blendas PMMA/PL apresentam comportamento previsto pelo modelo de Wu, ou seja, a aproximação da razão de viscosidade do valor unitário acarreta em minimização do diâmetro. Portanto, deve haver outros fatores que concorrem para a morfologia das blendas, tal como a coalescência e a elasticidade, que não são consideradas pelo modelo.

É importante ressaltar que as morfologias observadas correspondem às mesmas condições de processo, inclusive tempo de mistura. As morfologias não devem corresponder a um equilíbrio e as diferenças entre elas evidenciam as diferenças de comportamento reológico entre os três PELBD.

As blendas termomoldadas apresentaram coalescência da fase dispersa em todos os sistemas, refletindo a alta tensão interfacial existente entre o PMMA e os PELBD (Figuras 27-29). Na Tabela V encontram-se os diâmetros médios dos domínios após a termo-moldagem. Para o sistema PMMA/PEAD, Wu [90] determinou que a tensão interfacial é de 9,0 dina/cm a 180 °C.

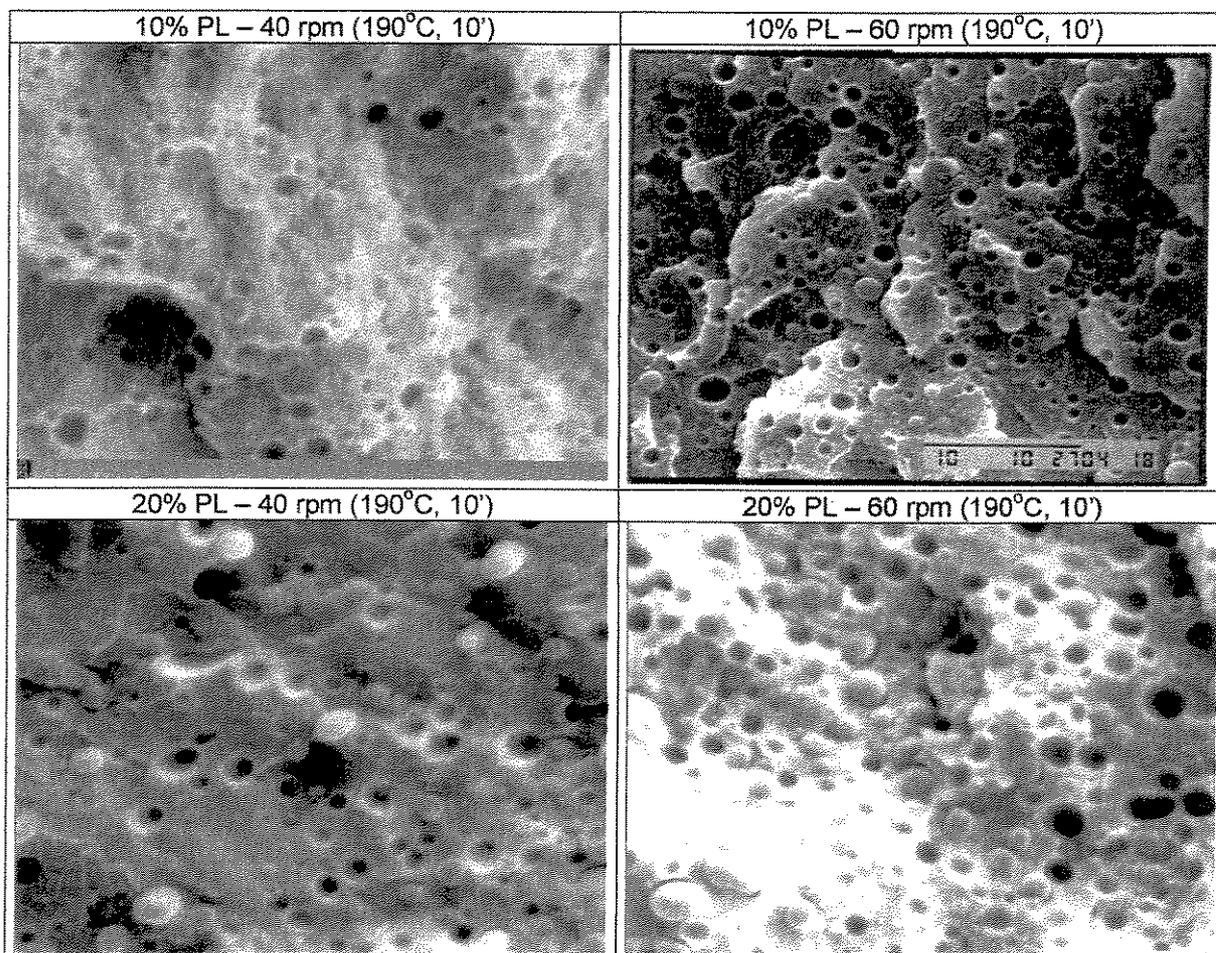


Figura 27. Morfologia das blendas PMMA/PL obtidas no misturador descontinuo e termo-moldadas a 190 °C por 10 minutos (3500x).

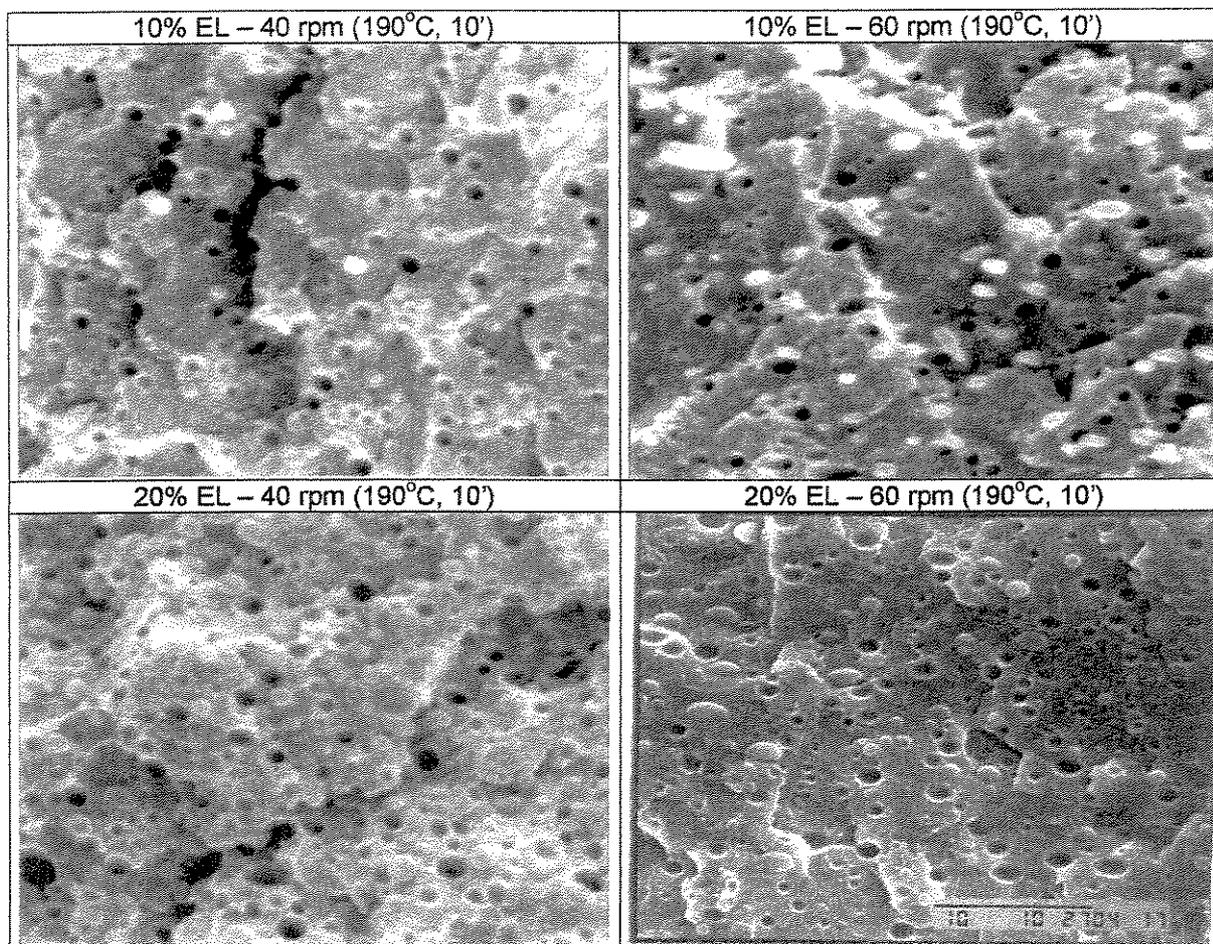


Figura 28. Morfologia das blendas PMMA/EL obtidas no misturador descontinuo e termo-moldadas a 190 °C por 10 minutos (3500x).

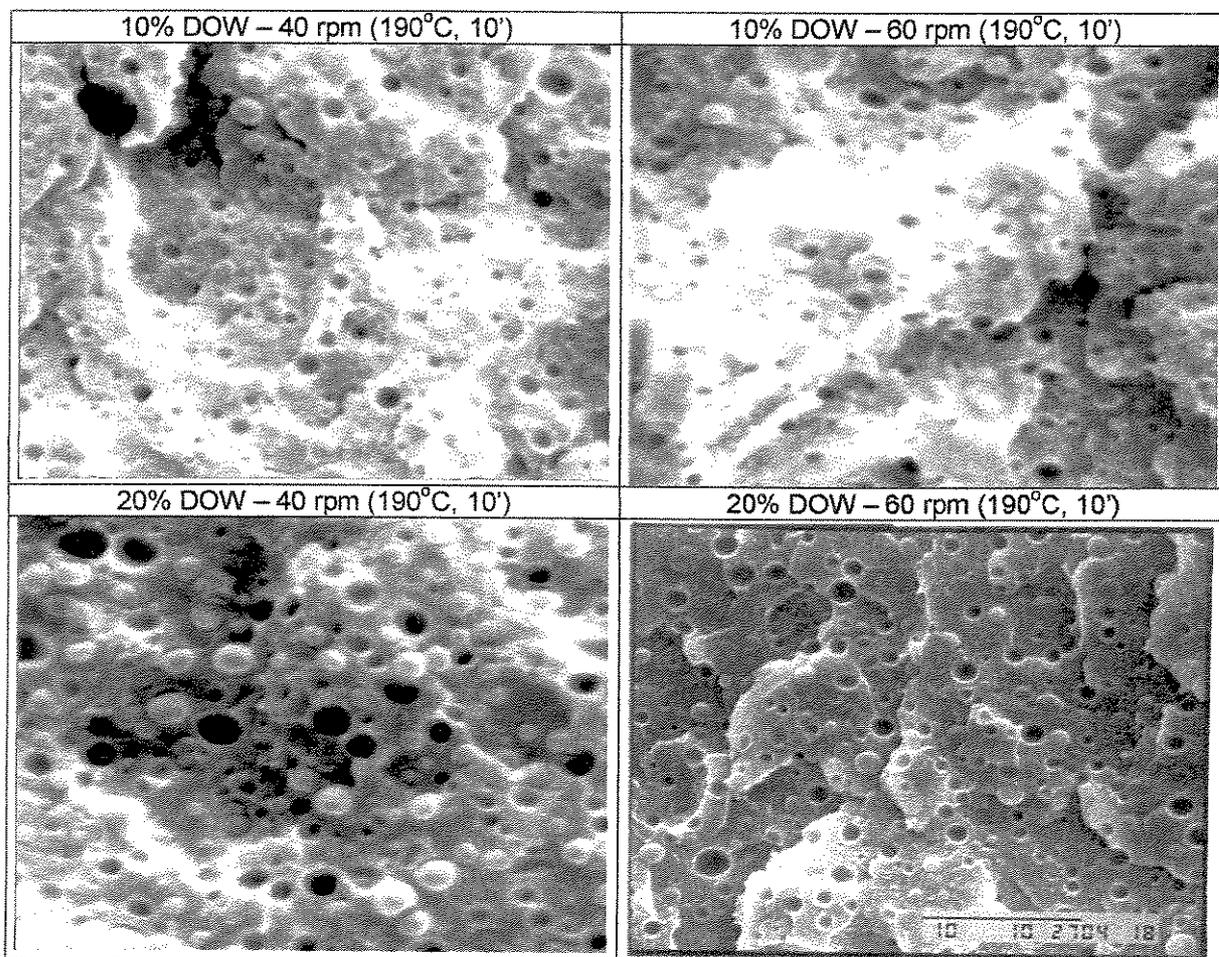


Figura 29. Morfologia das blendas PMMA/DOW obtidas no misturador descontinuo e termo-moldadas a 190 °C por 10 minutos (3500x).

As Figuras 30a e 30b apresentam a dependência do diâmetro médio ponderado para as blendas PMMA/PELBD 90:10 e 80:20 com a velocidade de rotação, antes e após a termo-moldagem.

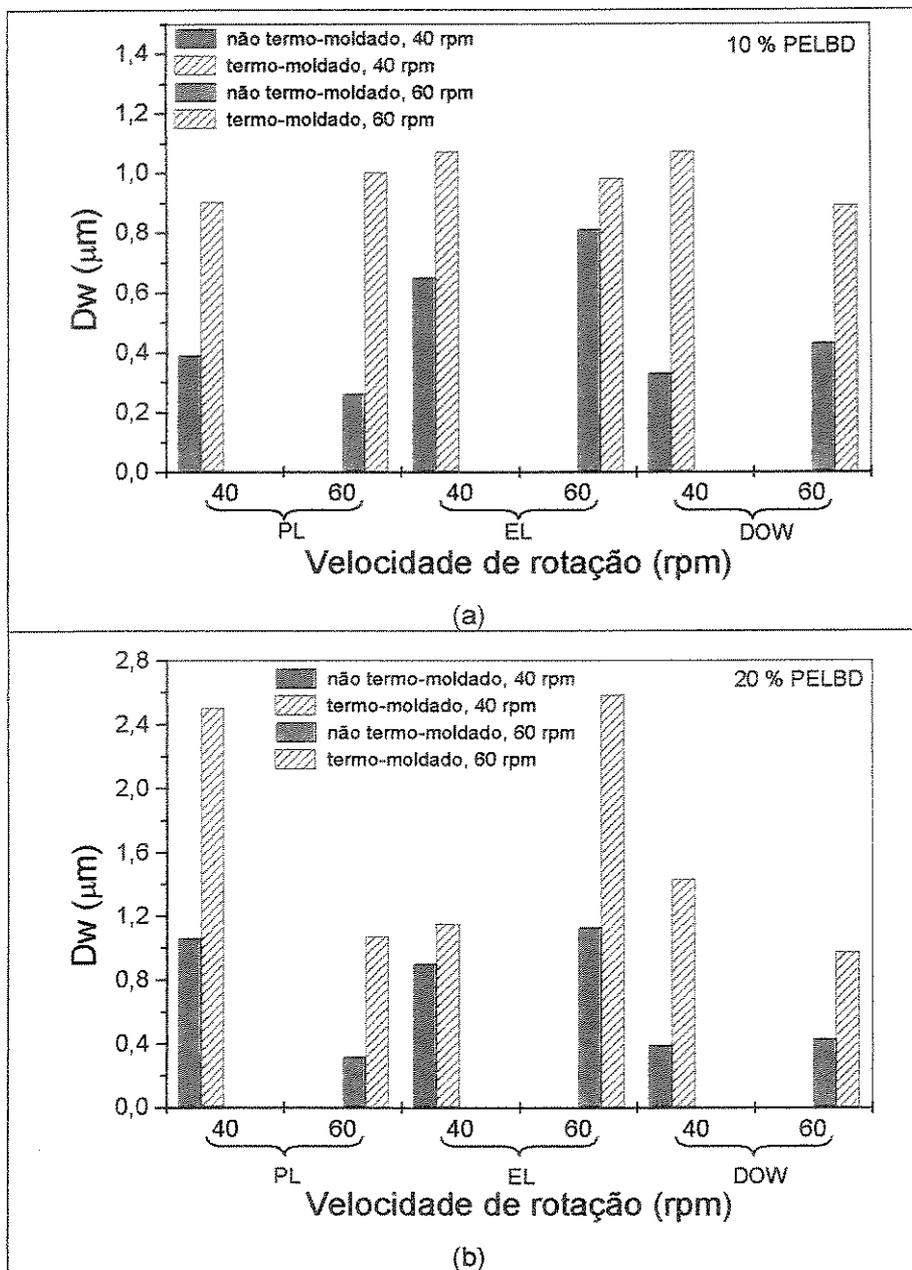


Figura 30. Diâmetro médio ponderado (D_w) em função da velocidade de rotação do misturador descontínuo para as blendas (a) PMMA/PELBD 90:10 e (b) PMMA/PELBD 80:20 antes da termo-moldagem e após a termo-moldagem a 190 °C por 10 minutos.

Para a composição de 10% de PELBD (Figura 30a), comparando-se o tamanho dos domínios antes e após a termoformagem, observa-se que o tamanho dos domínios tende a 1,0 μm , independente do tipo de polietileno. Isso indica que as blendas contendo 10 % de PELBD termo-moldadas a 190 °C por 10 minutos apresentam uma morfologia próxima ao equilíbrio. Em princípio, a morfologia de equilíbrio reflete a minimização da tensão interfacial e não seria esperado que as

diferenças microestruturais entre os PELBD resultem em diferenças de tensão interfacial e, portanto, morfológicas.

O mesmo não ocorre para as blendas contendo 20 % de polietileno. Excetuando-se a mistura com o EL preparada a 40 rpm, todas as outras composições apresentaram acentuada coalescência da fase dispersa após a termo-moldagem (Figura 30b). O tamanho da fase dispersa segue a mesma tendência das blendas obtidas diretamente do equipamento, apenas em escala maior, talvez porque o tempo de 10 minutos de termo-moldagem não ter sido suficiente para se atingir a morfologia de equilíbrio.

4.3. BLENDA PMMA/PL PREPARADAS NO MISTURADOR CONTÍNUO

4.3.1. MORFOLOGIA DAS BLENDA PMMA/PL 90:10 PREPARADAS NO MISTURADOR CONTÍNUO

Para esta etapa do trabalho o polietileno PL foi selecionado para ser misturado ao PMMA. Essa escolha foi realizada em função da boa processabilidade deste polímero e das suas boas propriedades mecânicas. Este polímero é classificado como plastômero e apresenta uma alta flexibilidade, sendo, portanto, adequado para ser usado para modificar as propriedades mecânicas do PMMA.

Nas Figura 31a e 31b são mostradas as micrografias das fraturas realizadas paralelamente ao fluxo na extrusão das blendas não compatibilizadas contendo 10 % em massa de PL obtidas a 60 e 120 rpm no misturador contínuo. Em ambas observa-se a presença de fibras de polietileno dispersas na matriz de PMMA. Nas blenda preparada a 60 rpm, as fibras são mais contínuas do que na blenda preparadas em rotação mais alta, de 120 rpm, a qual apresenta tanto domínios alongados quanto domínios esféricos além das fibras, indicando que o aumento da taxa de cisalhamento provocou o rompimento de parte das fibras de polietileno.

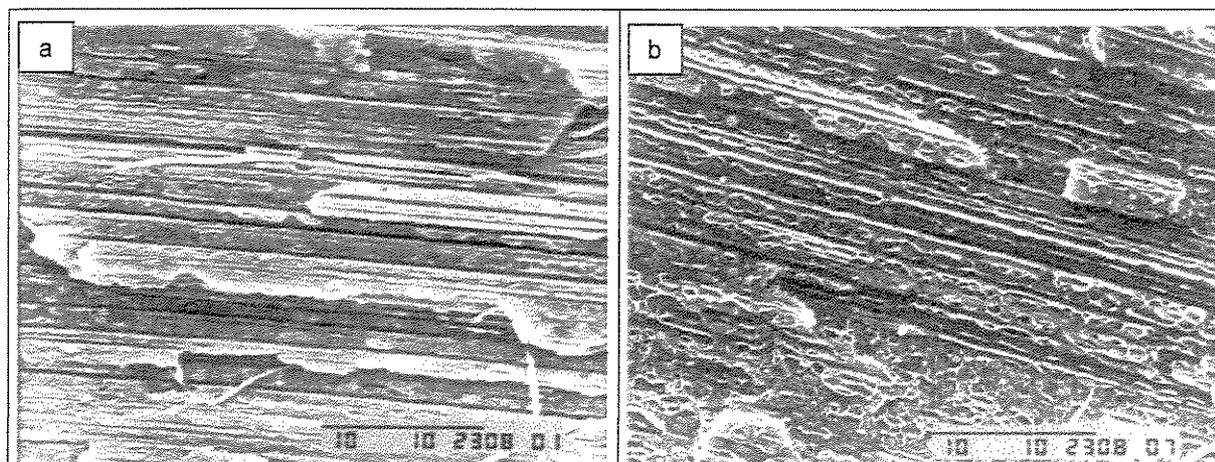


Figura 31. Micrografias obtidas por MEV para as fraturas paralelas ao fluxo das blendas sem compatibilizante contendo 10 % de PL preparadas a (a) 60 e (b) 120 rpm (3500x).

A evidência da fibrilação em misturas poliméricas preparadas no estado fundido foi primeiramente observado por Tsebrenko e cols. [91], que examinaram a morfologia de blendas imiscíveis de poli(oximetileno) (POM) e copoliamida (CPA) pressionadas através de uma matriz capilar. A partir de micrografias obtidas para amostras retiradas em vários pontos ao longo da matriz, os autores propuseram que a formação de fibras ocorre de acordo com o esquema mostrado na Figura 32.

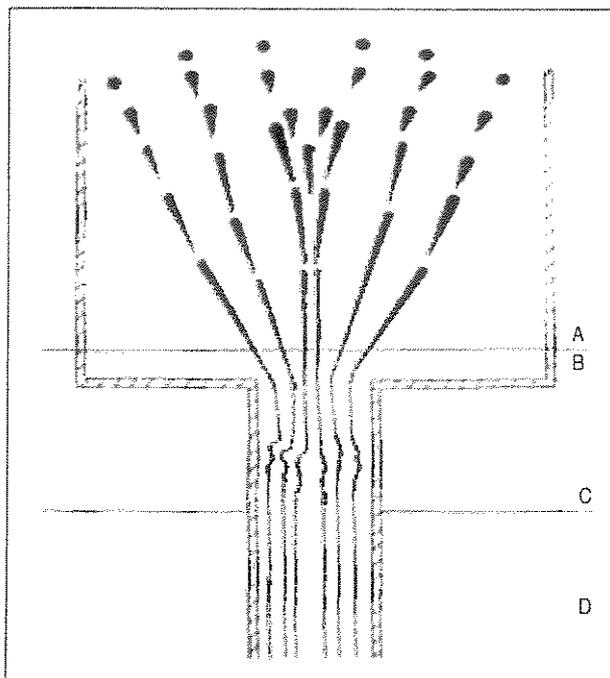


Figura 32. Representação do processo de fibrilação na zona de entrada e no capilar de uma matriz de saída [91].

As partículas dispersas, formadas durante a operação de mistura, colidem, coalescem e vão sendo alongadas à medida que entram na matriz (região A) por causa das tensões de tração que atuam na direção em que as partículas convergem. Após passarem pela entrada, as partículas alongadas então se retraem (região C). Finalmente, ocorre o rearranjo das partículas alongadas na saída da matriz (região D), originando fibras paralelas ao fluxo capilar.

Chapleau e Favis [25] observaram que o comprimento do capilar da matriz de saída afeta a conservação da morfologia fibrilar. Para blendas de 5 % de PC em PP, foi verificado que a extrusão através de uma matriz com L/D baixo (capilar curto) resultou em uma fase dispersa fibrilar na região periférica do extrudado,

mas com evidências do início da quebra das partículas por instabilidade capilar. Isso indica que embora ocorram muitas deformações durante o fluxo na região de entrada de um capilar, a escala de tempo para que ocorra a desintegração das fibras é bastante curta. Quando foi usado um capilar longo, foram observados apenas domínios de PC dispersos na matriz de PP, pois as fibras foram quebradas durante o fluxo elongacional dentro do capilar.

Para a composição inversa, de 5 % de PP em PC, a única morfologia observada foi a de domínios esféricos dispersos na matriz, independentemente do comprimento do capilar. Foi proposto que a alta elasticidade da matriz de PC, neste caso, teria contribuído para acelerar a desintegração das fibras de PP.

Foi sugerido também que outro fator importante para a formação de fibras seja a coalescência das partículas na entrada do capilar. Em blendas contendo 20 % de PP ou PC, apenas fibras foram observadas. Este resultado foi atribuído ao fato de que nessa composição mais rica em fase dispersa, a probabilidade de colisão entre as partículas aumenta e a coalescência é favorecida.

Para blendas de PC/DOW e PC/PL obtidas na mesma extrusora utilizada no presente trabalho, não se observou a formação de fibras nem a 10 % nem a 20 % em massa de polietileno, independentemente da rotação [92]. Além das diferenças intrínsecas entre o PC e o PMMA (o índice de fluidez do primeiro é de 18 e do segundo de 5,2), é possível que um fator que esteja governando a formação das fibras seja a razão de viscosidade entre os componentes da blenda.

Tomotika [93] estudou o crescimento de instabilidades capilares em uma linha de fluído Newtoniano imersa em um segundo fluído Newtoniano. Foi constatado que o tempo de quebra de uma linha é proporcional à viscosidade da matriz e inversamente proporcional à razão de viscosidade.

No caso das blendas PMMA/PL é possível também que a presença de fibras não se deva ao alongamento das partículas de polietileno na matriz da extrusora, como observado para o sistema POM/CPA [91]. A rotação menor, 60 rpm, deveria resultar em partículas e fibras se houvesse o alongamento dos domínios na matriz da extrusora, e não a rotação maior, de 120 rpm, para a qual o tempo envolvido na extrusão seria menor, evitando a quebra das fibras.

Pelo gráfico de torque do PMMA e PL (Figura 33), submetidos à diferentes velocidades de rotação no misturador descontínuo, nota-se que a razão de viscosidade torna-se maior com o aumento da velocidade de rotação. Para este sistema, portanto quanto maior é a velocidade de rotação, menor deve ser o tempo de quebra das linhas. Além disso, o aumento da velocidade de rotação significa um aumento da taxa de cisalhamento. Estes dois fatores devem atuar em conjunto e causar o rompimento das fibras da blenda preparada a 120 rpm.

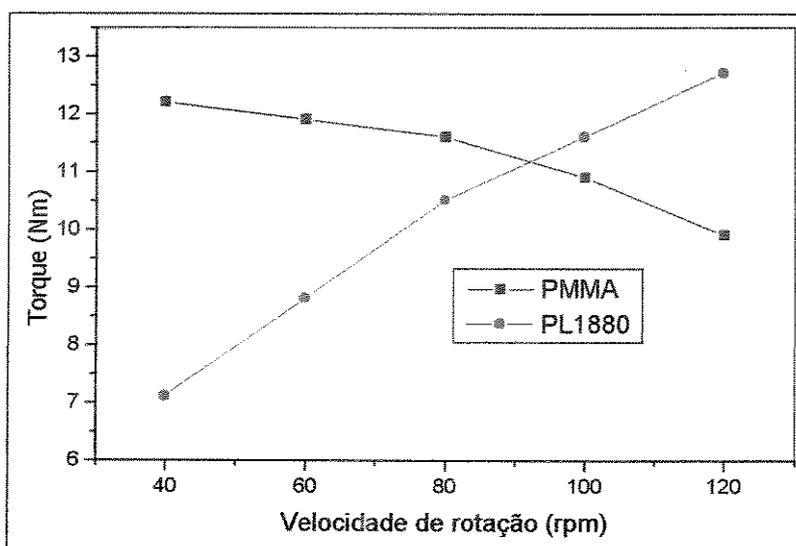


Figura 33. Torque dos polímeros PMMA e PL em função da velocidade de rotação do misturador descontínuo.

A influência do compatibilizante na formação de fibras foi demonstrada por Gonzalez e cols. [94] a partir de estudos nos quais a morfologia de uma blenda imiscível de 20 % de PA-6 e 80 % de PEAD preparada em uma extrusora de rosca dupla e puxada através de uma matriz estreita foi comparada com a da blenda de mesma composição compatibilizada e também com a de uma blenda contendo 1 % de PA-6 e 99 % de PEAD. A blenda com 1 % de fase dispersa foi caracterizada pela presença de poucos domínios alongados ao ser puxada em alta velocidade, mostrando que nessa composição, o processo predominante é o de quebra e não o de coalescência, pois se esse fosse o caso, seria visível a formação de fibras. De fato, na blenda contendo um teor maior de fase dispersa, 20 %, submetida à mesma condição, foi evidenciada a presença de fibras. Um

resultado interessante é que a blenda compatibilizada contendo 20 % de fase dispersa apresentou comportamento idêntico ao da blenda contendo 1 % de PA-6, mostrando que a alteração da tensão interfacial foi capaz de suprimir a coalescência de modo que o processo de quebra fosse predominante.

As blendas PMMA/PL 90:10 contendo compatibilizante também apresentaram morfologia fibrilar. Na micrografia para a blenda contendo 5 % de compatibilizante preparado *in-situ* e para a blenda compatibilizada pela adição do copolímero PMMA-PEAD, ambas preparadas a 60 rpm e fraturadas paralelamente ao fluxo, mostradas na Figura 34, observa-se além das fibras domínios alongados. Portanto, a presença do compatibilizante não parece afetar as condições de formação e quebra de fibras (vide micrografias da blenda sem compatibilizante, Figura 31).

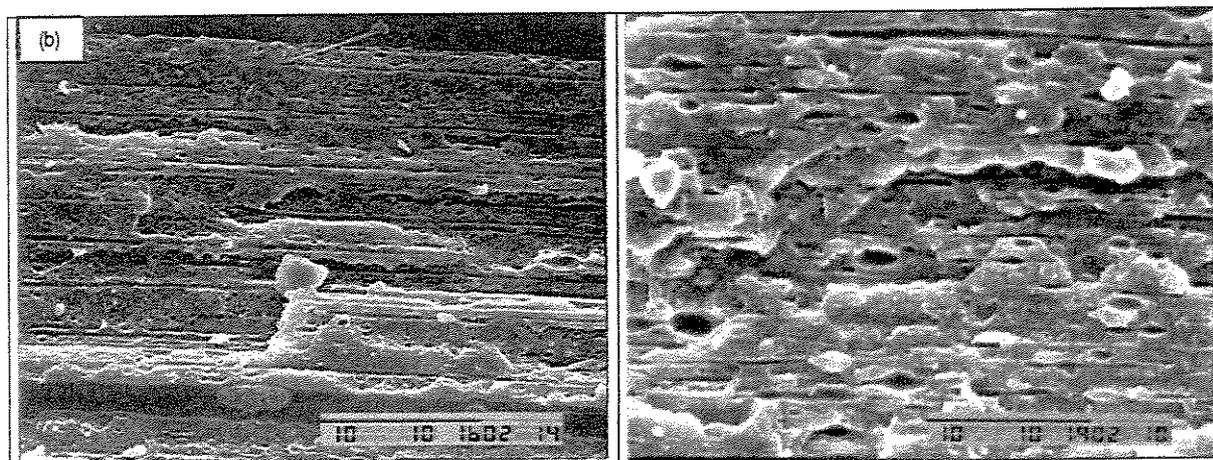


Figura 34. Micrografias obtidas por MEV para as blendas PMMA/PL 90:10 preparadas a 60 rpm e fraturadas perpendicularmente contendo (a) 5 % de PMMA-PEAD preparado *in-situ* e (b) 5 % de PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontinuo (3500x).

As Figuras 35 e 36 apresentam as micrografias das blendas PMMA/PL 90:10, preparadas a 60 e 120 rpm, respectivamente, sem compatibilizante e com 2,5 % e 5 % em massa do compatibilizante PMMA-PEAD preparado no misturador descontinuo ou *in-situ*, fraturadas perpendicularmente ao fluxo. Em todas as blendas, nota-se que as fibras de PL apresentam secção transversal circular.

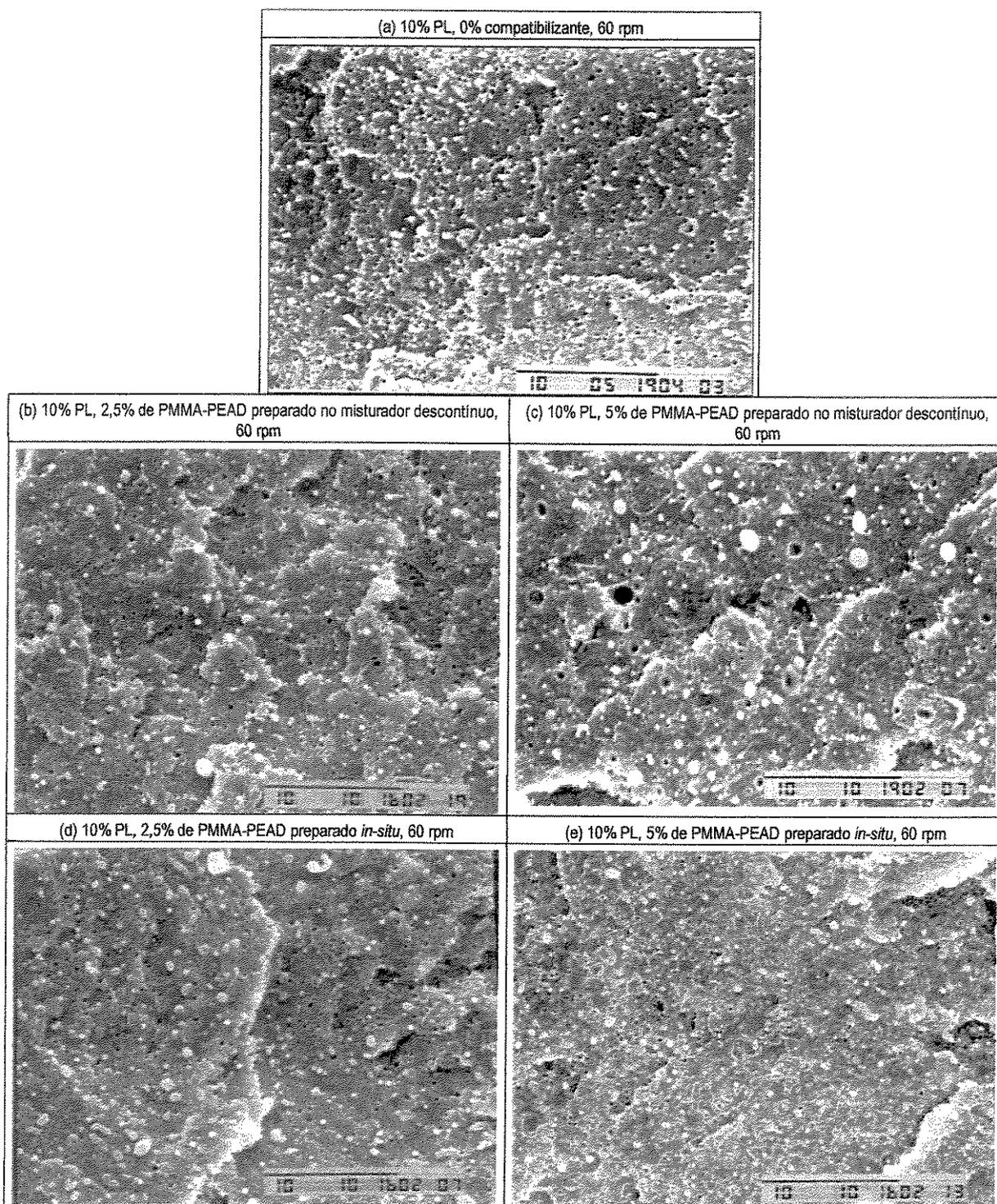


Figura 35. Micrografias obtidas por MEV para as blends PMMA/PL 90:10 preparadas no misturador contínuo a 60 rpm com e sem compatibilizante fraturadas perpendicularmente ao fluxo (3500x)

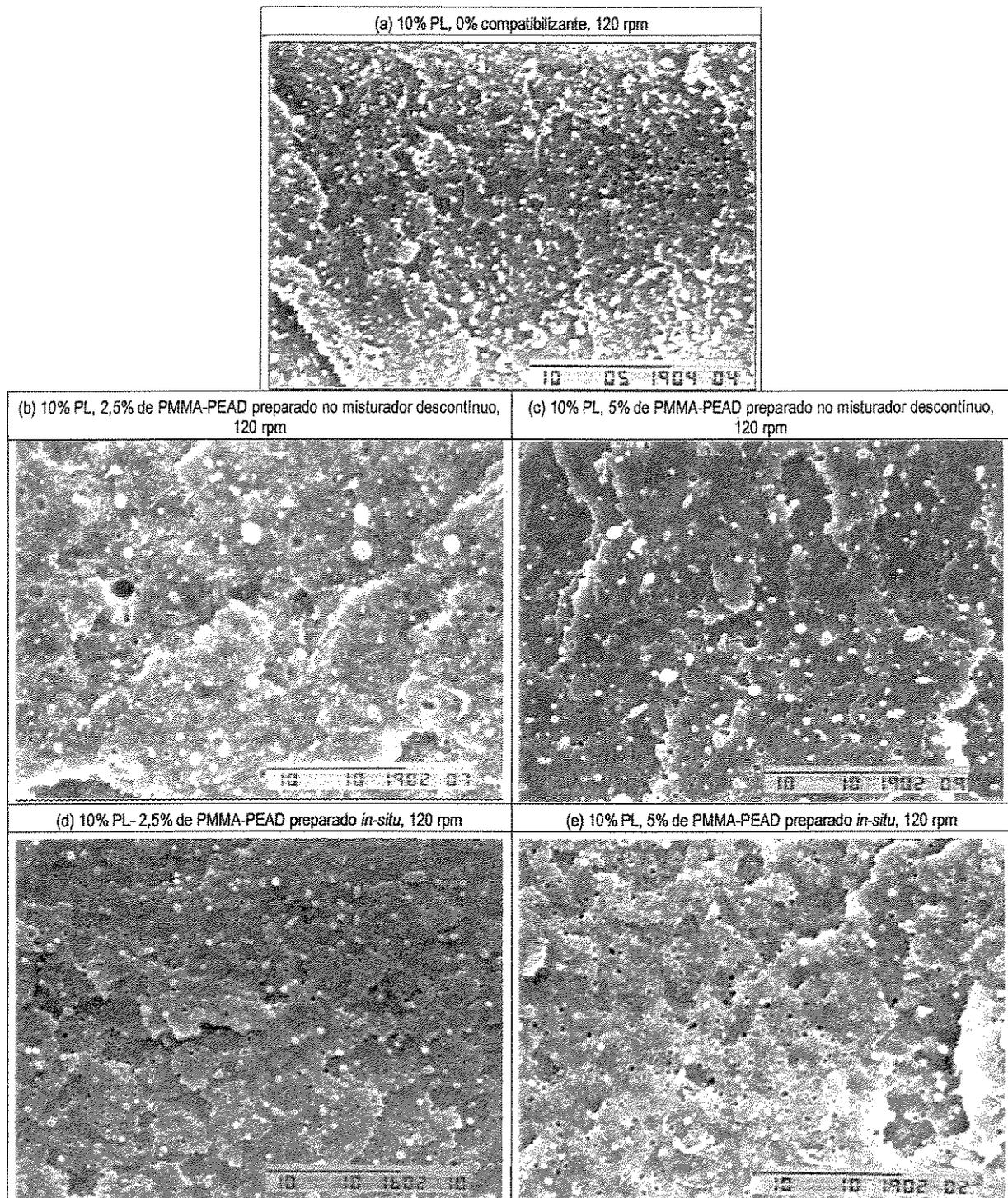


Figura 36. Micrografias obtidas por MEV para as blendas PMMA/PL 90:10 preparadas no misturador contínuo a 120 rpm com e sem compatibilizante fraturadas perpendicularmente ao fluxo (3500x)

Os valores de diâmetro médio numérico e diâmetro médio ponderado para estas blendas estão mostrados na Tabela VI.

Tabela VI. Diâmetro médio numérico (D_n) e ponderado (D_w) para as blendas PMMA/PL 90:10 com e sem compatibilizante preparadas a 60 e 120 rpm no misturador contínuo e para as blendas PMMA/PL 90:10 preparadas a 40 e 60 rpm no misturador descontínuo.

Blenda PMMA/PL 90:10						
Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Misturador	Rotação (rpm)	D_n (μm)	D_w (μm)	D_w/D_n
Nenhum	—	descontínuo	40	0,32	0,39	1,2
			60	0,16	0,26	1,6
		contínuo	60	0,17	0,20	1,2
			120	0,18	0,21	1,2
PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo	2,5	contínuo	60	0,27	0,32	1,2
			120	0,19	0,27	1,4
	5	contínuo	60	0,15	0,16	1,1
			120	0,23	0,30	1,3
PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	contínuo	60	0,17	0,19	1,1
			120	0,24	0,26	1,1
	5	contínuo	60	0,14	0,15	1,1
			120	0,18	0,21	1,2

Na Figura 37 é comparado o diâmetro da fase dispersa das blendas preparadas nos dois tipos de misturadores.

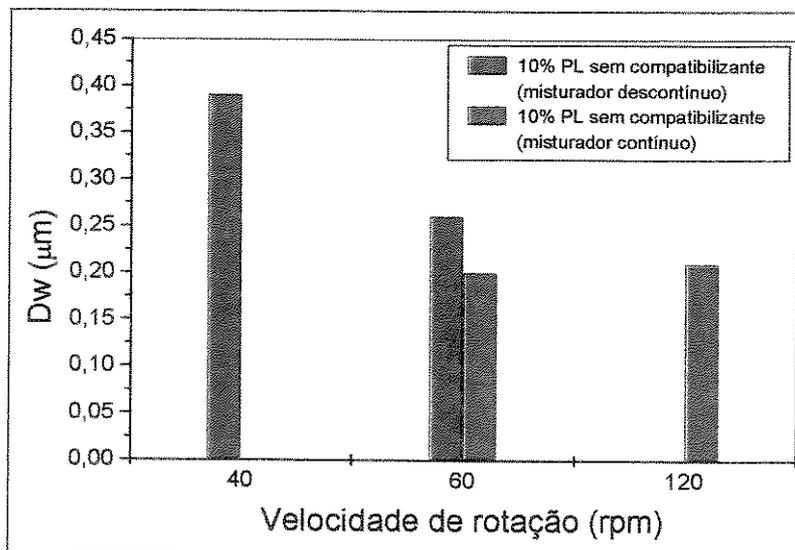


Figura 37. Comparação do diâmetro médio ponderado (D_w) para as blendas PMMA/PL 90:10 preparadas no misturador descontínuo e no misturador contínuo.

Nota-se que o diâmetro da fase dispersa das blendas preparadas no misturador contínuo não é afetada pela velocidade de rotação, enquanto que no misturador descontínuo, o aumento da taxa de cisalhamento acarreta em diminuição do tamanho de partículas.

Para poder avaliar qual misturador propicia uma mistura mais eficiente, é preciso primeiramente analisar como o material flui dentro de cada equipamento.

No misturador descontínuo, os rotores atuam como roscas que empurram o material em direções opostas e geram um fluxo circulatório, como mostra a Figura 38.

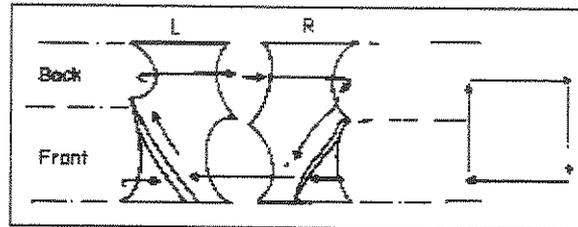


Figura 38. Fluxo circulatório em um misturador interno [95].

O transporte entre os rotores ocorre nas extremidades do misturador e é gerado por diferenças de pressão. Os filetes longos empurram o material, enquanto os filetes curtos geram um contrafluxo que auxilia a mistura distributiva.

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 um cisalhamento mais intenso 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 [96].

Em uma extrusora de monorosca, o material é arrastado pela rosca e pressionado contra a matriz de saída. 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 auxilia a promover a distribuição dos polímeros [95]. A taxa de cisalhamento também não é uniforme, e varia em cada zona da extrusora em função da geometria da rosca e da temperatura da zona.

Um problema da extrusora monorosca é o vazamento de material que ocorre entre os filetes (*leakage flow*), 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 [10, 97]. Além disso, a extrusora monorosca não é capaz de gerar reorientações do fluxo, que são capazes de causar deformações maiores e proporcionar uma mistura mais eficiente. Por esses motivos, a extrusora de rosca simples não é considerada como sendo um equipamento que propicia uma mistura eficiente [10].

A eficiência da mistura de uma extrusora de rosca simples ainda é controversa. Embora este equipamento não seja capaz de gerar reorientações de fluxo, são obtidos domínios de tamanho reduzido, da ordem de 0,1 a 10 μm . Willemse e cols. [12] estudaram blendas de poliestireno e polietileno e verificaram por microscopia eletrônica de varredura que o mecanismo inicial de dispersão que ocorre na extrusora de rosca simples é o de fitas, que é o mecanismo que proporciona um rápido decréscimo nas dimensões das fases.

Observa-se pela Figura 36 que o diâmetro da fase dispersa nas blendas preparadas a 60 rpm no misturador descontínuo é semelhante ao das blendas preparadas no misturador contínuo, o que sugere que a eficiência da mistura proporcionada pelos dois equipamentos, para estas condições, seja semelhante. Como foi explicado anteriormente, a existência de fibras na mistura processada na extrusora deve-se à deformação dos domínios causada pela passagem do material fundido pela matriz de saída. Entretanto, o aumento da rotação via misturador contínuo não resultou em alterações na morfologia, apesar do decorrente aumento da taxa de cisalhamento. Neste caso, o tempo de mistura pode ser a causa da constância da morfologia.

Na Figura 38 é comparado o diâmetro médio ponderado (D_w) para as blendas com e sem compatibilizante. Na análise das blendas compatibilizadas é importante considerar as diferenças entre os compatibilizantes. A primeira está relacionada à massa molar e sua influência sobre a difusão das cadeias. O compatibilizante PMMA-PEAD tem massa molar maior do que os seus componentes isoladamente, o PMMA-GMA e o PEAD-AM, utilizados para a compatibilização *in-situ*. Portanto, a sua difusão para a interface é menor do que os seus precursores. Por outro lado, a eficiência da enxertia PMMA-GMA com

PEAD-AM depende da presença destes na interface, do tempo de processamento e da concentração destas espécies na mistura. Enquanto na mistura reativa PMMA-GMA e PEAD-AM no misturador descontínuo é mais eficiente porque não há efeitos de diluição (PMMA e PELBD), no misturador contínuo há mais este fator que deve comprometer a eficiência da enxertia. Portanto, o balanço de fatores favoráveis e desfavoráveis para as duas formas de compatibilização determinam as suas eficiências.

Excetuando a blenda contendo 2,5 % em massa do compatibilizante obtido no misturador descontínuo, as blends compatibilizadas contendo 10 % de polietileno apresentaram domínios menores que os da blenda não compatibilizadas quando a rotação foi de 60 rpm. Este resultado pode ser explicado com base na maior viscosidade do compatibilizante PMMA-PEAD, que dificulta a dispersão.

As blends contendo compatibilizante preparadas a 120 rpm, por outro lado, apresentam tamanho de domínios maiores ou iguais ao da blenda sem compatibilizante preparada na mesma condição.

O menor tamanho de fase dispersa foi observado nas blends contendo o maior teor de compatibilizante, seja preparado *in-situ* ou no misturador descontínuo e depois adicionado à mistura, e na velocidade de rotação mais baixa (60rpm). Nessa condição, o material permanece por mais tempo dentro do equipamento de mistura, o que favorece a difusão do compatibilizante para a interface. O tempo de residência pode ser a explicação para o fato do compatibilizante não ter influenciado a morfologia das blends preparadas a 120 rpm.

Um fato importante a ser destacado é que, nas condições de mistura utilizadas, a blenda com 5 % do compatibilizante sintetizado *in-situ* apresentou domínios extremamente pequenos, que não puderam ser determinados quantitativamente. Isso significa que o diâmetro apresentado na Figura 39 é superestimado. Pode-se considerar, portanto, que o compatibilizante sintetizado *in-situ* proporcionou uma redução de tamanho de domínios e, portanto, compatibilização mais eficiente. Isto pode estar relacionado com o fato de que o

copolímero de enxertia PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo tenha uma massa molar maior do que os polímeros PEAD-AM e PMMA-GMA, o que significa que os polímeros que formam o compatibilizante podem se difundir mais rapidamente para a interface do que o compatibilizante previamente preparado.

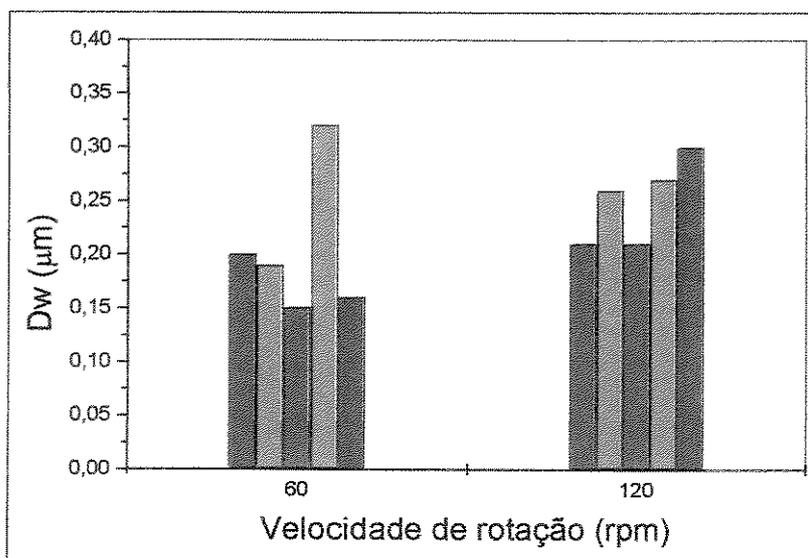


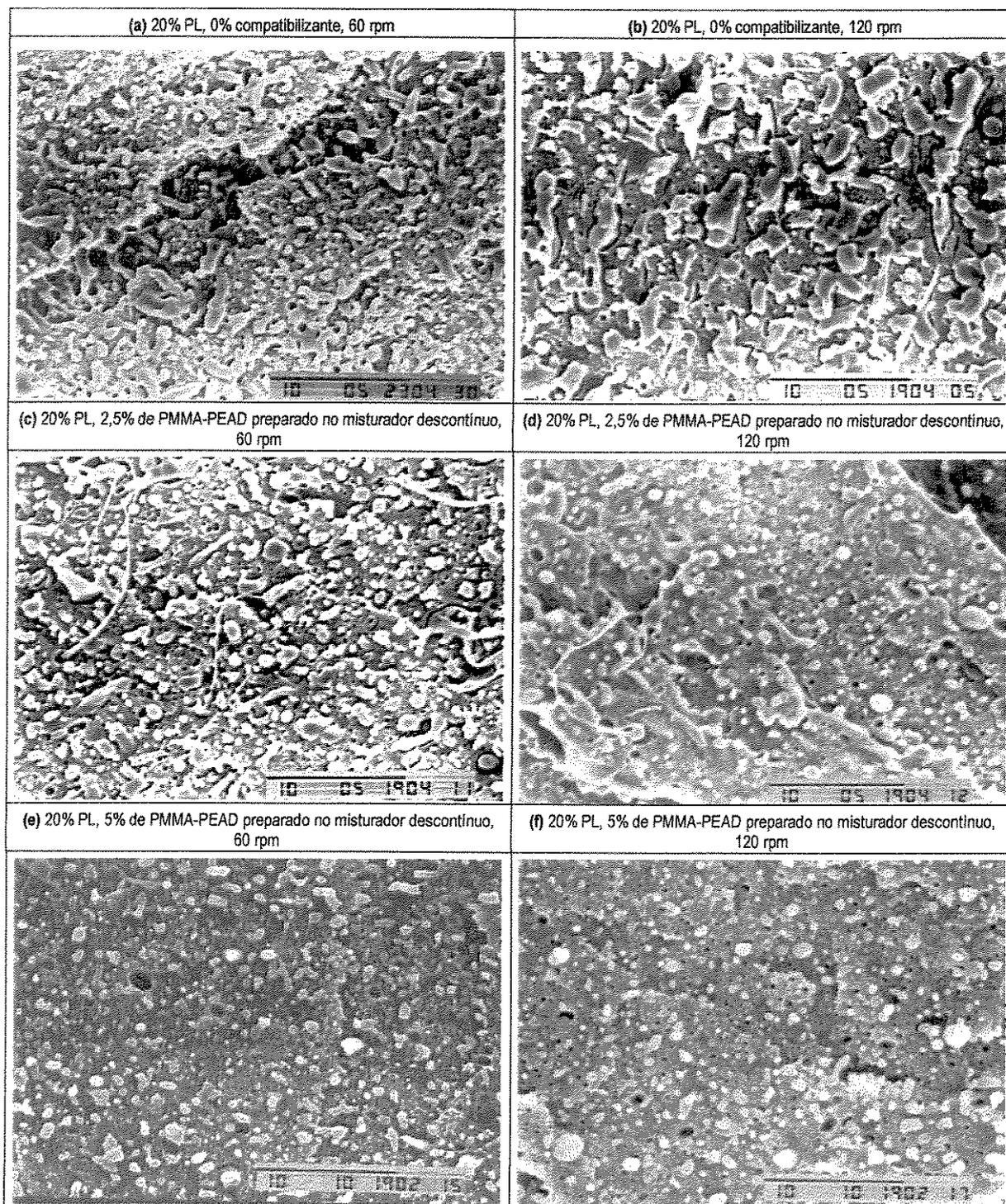
Figura 39. Diâmetro médio ponderado (D_w) das blendas PMMA/PL 90:10 preparadas no misturador contínuo. (■) sem compatibilizante, (□) com 2,5 % de PMMA-PEAD sintetizado in-situ, (▨) com 5 % de PMMA-PEAD sintetizado in-situ, (▩) com 2,5 % de PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontínuo e (▪) com 5 % de PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontínuo.

4.3.2. MORFOLOGIA DAS BLENDA PMMA/PL 80:20 PREPARADAS NO MISTURADOR CONTÍNUO

Para as blendas sem compatibilizante e contendo 20 % de PL preparadas no misturador contínuo a 60 ou 120 rpm, a morfologia é constituída por fitas com seção transversa irregular como mostram as Figuras 40a e 40b.

Para as blendas com 20 % de PL contendo 2,5 % de PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontínuo e preparadas a 60 rpm (Figura 40c), a morfologia também é composta por fitas com seção transversa irregular como na blenda sem compatibilizante (Figura 40a). Entretanto, na blenda preparada à mesma velocidade de rotação, mas com um teor maior de compatibilizante, 5 %, nota-se que os domínios tendem a ser menores e esféricos (Figura 40e).

Ambas as blendas preparadas a 60 rpm com 2,5 e 5 % de compatibilizante sintetizado *in-situ* apresentaram uma morfologia co-contínua (Figuras 40g e 40i). Com o aumento da rotação para 120 rpm, porém, obteve-se uma morfologia composta por domínios de PL dispersos na matriz de PMMA (Figuras 40h e 40j). Aliás, na mistura contendo 5 % de compatibilizante sintetizado *in-situ* preparada a 120 rpm (Figura 40j), o tamanho da fase dispersa tende a ser menor do que o das blendas contendo o compatibilizante PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontínuo, indicando que a compatibilização *in-situ* proporcionou uma maior redução da tensão interfacial e, conseqüentemente, uma dispersão mais eficiente, nas condições de processamento utilizadas.



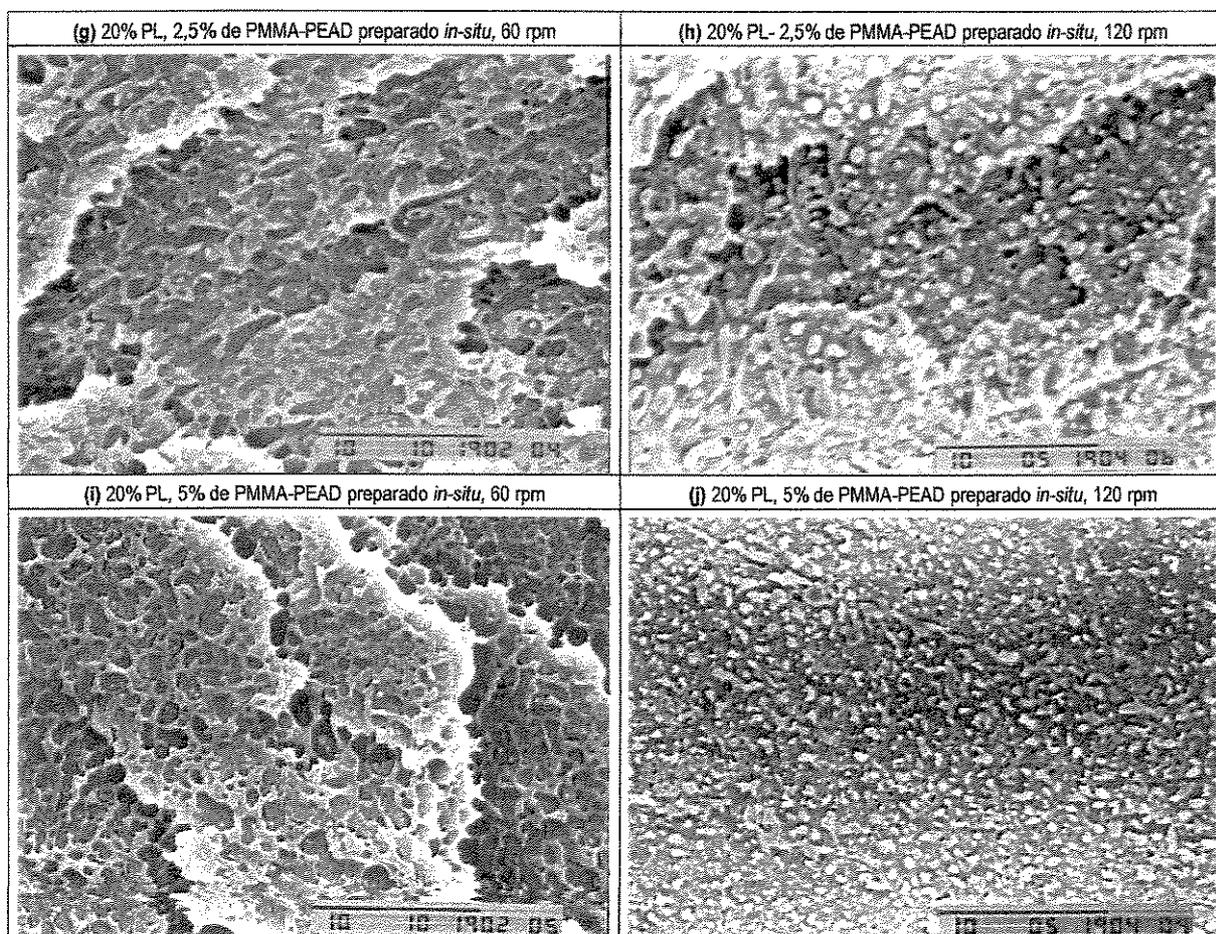


Figura 40. Micrografias obtidas por MEV para as blendas PMMA/PL 80:20 preparadas no misturador contínuo com e sem compatibilizante fraturadas perpendicularmente ao fluxo (3500x)

A morfologia co-contínua também foi observada por Yang e cols. [98] em blendas de 76 % de PS e 19 % de PELBD compatibilizadas com 5 % do copolímero estireno - etileno/propileno (SEP) após oito minutos de processamento em um misturador descontínuo, especificamente para o caso em que o compatibilizante foi adicionado após 5 minutos de processamento dos homopolímeros. Uma amostra analisada após oito minutos de processamento mostrou que a morfologia co-contínua foi transformada em outra contendo domínios esféricos dispersos na matriz, evidenciando que a co-continuidade é um estado transitório.

Visualmente, foi observado que as blendas extrudadas, com ou sem compatibilizante, possuíam uma estrutura fibrilar. Na blenda sem compatibilizante, a adesão entre as fibras é baixa e como pode-se ver na Figura 41a, o material literalmente desfia. Nas blendas com o compatibilizante preparado *in-situ* ou no

misturador descontinuo (Figuras 41b e 41c, respectivamente), por outro lado, verificou-se uma adesão maior entre as fibras e dificuldade para desfá-las, resultando em fraturas mais lisas e sem “fiapos”, evidenciando em ambos os casos que o compatibilizante foi capaz de alterar a tensão interfacial entre as fases e proporcionar a adesão observada.

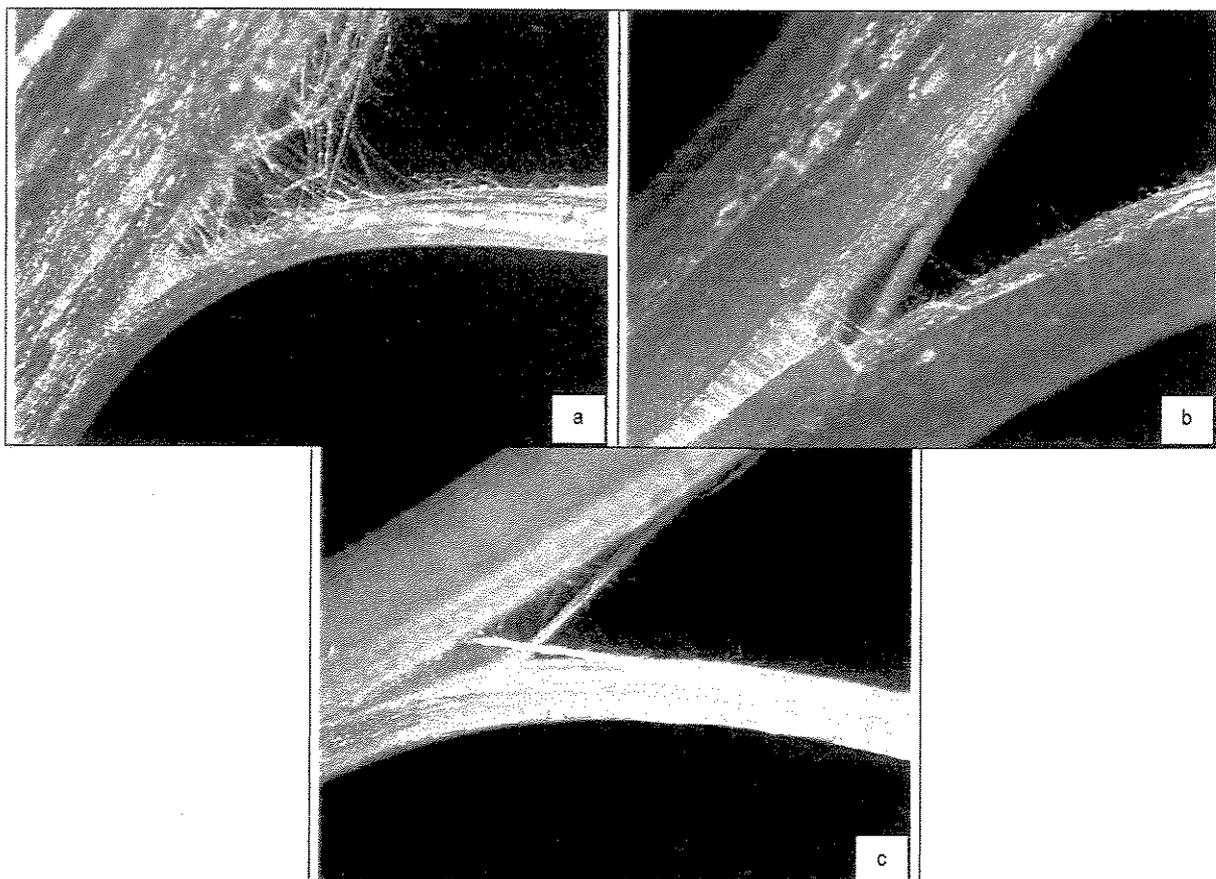


Figura 41. Fotografias das blendas PMMA/PL 80:20 preparadas no misturador contínuo a 60 rpm e fraturadas paralelamente ao fluxo. (a) sem compatibilizante, (b) com 5 % do compatibilizante in-situ e (c) com 5 % do compatibilizante preparado no misturador descontinuo. Aumento de 40x.

Por MEV, foi observado para as blendas contendo 20 % de PL a mesma tendência observada para as blendas contendo 10 % de PL fraturadas paralelamente ao fluxo (Figura 31), ou seja, a presença de fibras contínuas nas blendas preparadas a 60 rpm e de quebra das fibras na velocidade de rotação de 120 rpm.

4.4. BLENDA PMMA/PL PREPARADAS NO MISTURADOR CONTÍNUO E INJETADAS

4.4.1. COMPARAÇÃO DA MORFOLOGIA DOS CORPOS DE PROVA DE TRAÇÃO E DE IMPACTO DAS BLENDA SEM COMPATIBILIZANTE

O processo de injeção é caracterizado por um fluxo complexo e não isotérmico dentro de um molde fechado e mantido a uma determinada temperatura. Na injeção, o material em contato com as paredes do molde solidifica imediatamente e forma uma película. Nessa região, a taxa de cisalhamento é máxima. O material que compõe o interior do corpo de prova, por sua vez, solidifica a uma taxa mais baixa. Ao injetar as blendas PMMA/PL, foram obtidos corpos de prova heterogêneos constituídos por uma camada interna opaca recoberta por uma fina camada transparente e brilhante.

Para a preparação dos corpos de prova de tração o material foi injetado lateralmente e para a preparação dos corpos de prova de impacto ou flexão ele foi injetado verticalmente, como foi descrito no item 3.4.1 da Parte Experimental. Embora o fluxo vertical pudesse propiciar uma orientação do material, originando fibras, pode-se observar que as amostras de impacto e de tração fraturadas perpendicularmente e paralelamente à direção do fluxo das blendas PMMA/PL 90:10 apresentam morfologia de domínios dispersos em uma matriz (Figura 42).

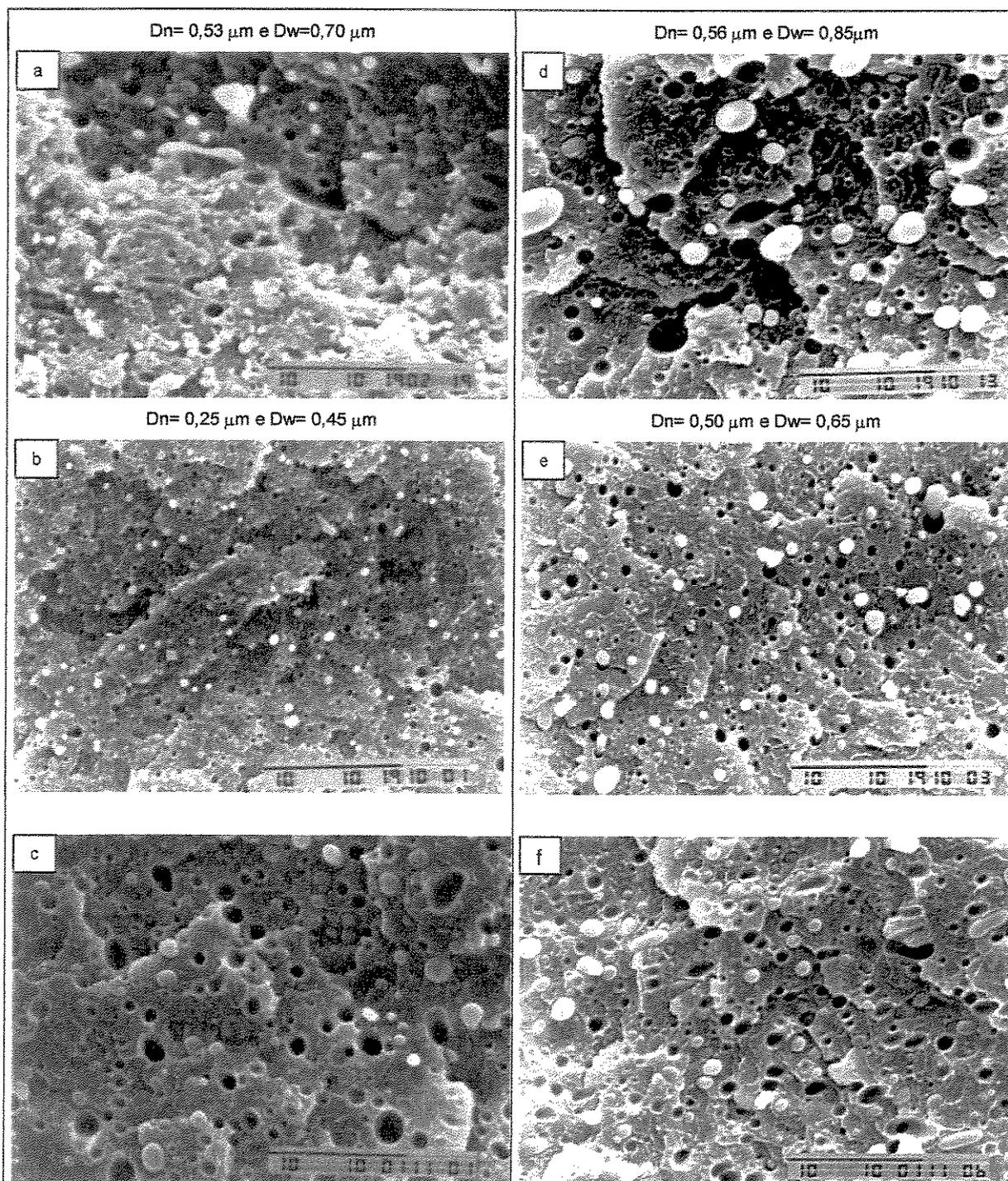


Figura 42. Micrografias de MEV dos corpos de prova de tração e impacto fraturados no sentido paralelo e perpendicular à direção de fluxo para a blenda PMMA/PL 90:10 sem compatibilizante, preparada a 60 rpm no misturador contínuo. (a) impacto, fratura perpendicular, região central, (b) impacto, fratura perpendicular, região intermediária, (c) impacto, fratura paralela, (d) tração, fratura perpendicular, região central, (e) tração, fratura perpendicular, região intermediária, (f) tração, fratura paralela. (3500x)

A ausência de fibras nos corpos de prova injetados indica que elas foram rompidas durante a injeção, pois nesse processo o material é submetido à uma

alta pressão e uma taxa de cisalhamento superior à da extrusora, levando a uma morfologia de fase dispersa, que é mais estável que a de fibras.

Pela fratura perpendicular ao fluxo nos corpos de prova de tração e impacto, foi constatado também que a morfologia da camada interna dos corpos de prova das blendas contendo 10 % de PL é composta por uma matriz contendo domínios esféricos, sendo que ocorre uma redução gradativa no tamanho dos domínios do centro para a região próxima às paredes, como pode ser visto nas Figuras 42a e 42b para o corpo de prova de impacto e na Figura 42d e 42e para o corpo de prova de tração. A camada externa, cujas micrografias não estão mostradas, não apresentou domínios detectáveis na ampliação utilizada, evidenciando que ela é formada predominantemente pelo PMMA.

Essa diferença de tamanho de domínios entre uma região e outra pode ser atribuído ao fato de que o cisalhamento é mais intenso próximo às paredes do que no centro. Além disso, o resfriamento é mais lento no centro, o que possibilita que ocorra a coalescência de parte dos domínios durante este período.

Para os corpos de prova das blendas contendo 20 % de PL, as micrografias da fratura perpendicular ao fluxo mostram a existência de domínios com seção transversal circular em ambos os tipos de corpos de prova e, como na blenda contendo 10 % de PL, os domínios do centro são maiores do que os da região intermediária entre o centro e a lateral (Figuras 43a e 43b para o corpo de prova de impacto e Figura 43d e 43e para os corpos de prova de tração). Os corpos de prova com essa composição são anisotrópicos, pois observa-se uma intensa orientação no material fraturado paralelamente ao fluxo, com fibras coexistindo com fases esféricas (Figuras 43c e 43f).

Como os corpos de prova de tração e impacto apresentam a mesma tendência morfológica em ambas as composições da blenda, todos os resultados sobre morfologia discutidos daqui por diante referem-se apenas aos corpos de prova de impacto.

A análise de MEV da região central revelou que houve coalescência dos domínios em ambas as composições da blenda sem compatibilizante ao injetar o

material proveniente da extrusora, refletindo a alta tensão interfacial entre os polímeros PMMA e PL.

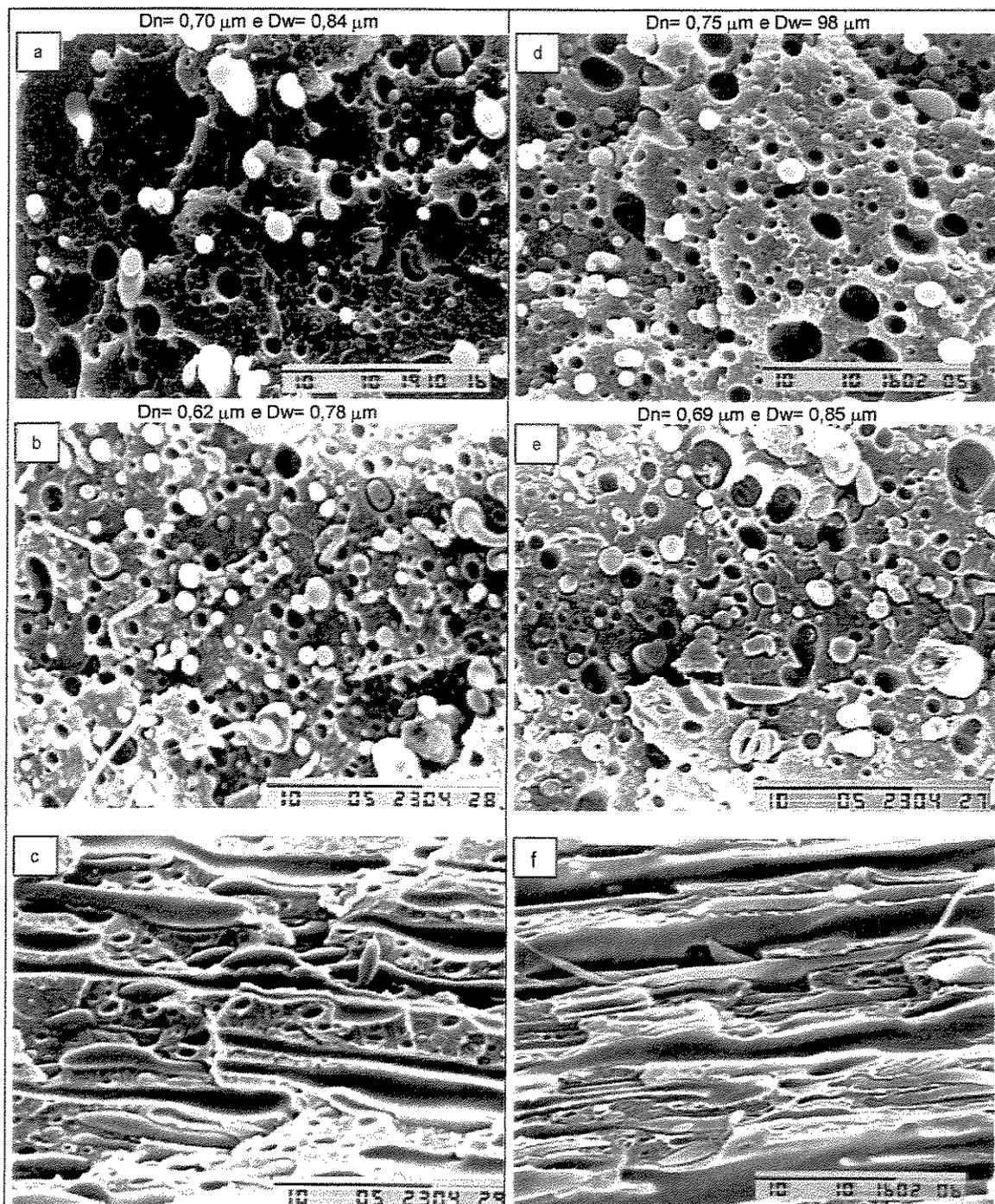


Figura 43. Micrografias de MEV dos corpos de prova de tração e impacto fraturados no sentido paralelo e perpendicular ao fluxo para a blenda PMMA/PL 80:20 sem compatibilizante preparada no misturador contínuo a 60 rpm. (a) impacto, fratura perpendicular, região central, (b) impacto, fratura perpendicular, região intermediária, (c) impacto, fratura paralela, (d) tração, fratura perpendicular, região central, (e) tração, fratura perpendicular, região intermediária, (f) tração, fratura paralela. (3500x).

4.4.2. MORFOLOGIA DOS CORPOS DE PROVA DE IMPACTO DAS BLENIDAS PMMA/PELBD 90:10 COMPATIBILIZADAS

A morfologia das blendas compatibilizadas injetadas apresentou a mesma tendência observada para as blendas não compatibilizadas em relação à direção perpendicular ao fluxo de direção: dependência do tamanho de domínios com a distância em relação à superfície do corpo de prova.

As micrografias da região central dos corpos de prova de impacto das blendas contendo 5% de compatibilizante estão mostradas nas Figuras 44 a-d.

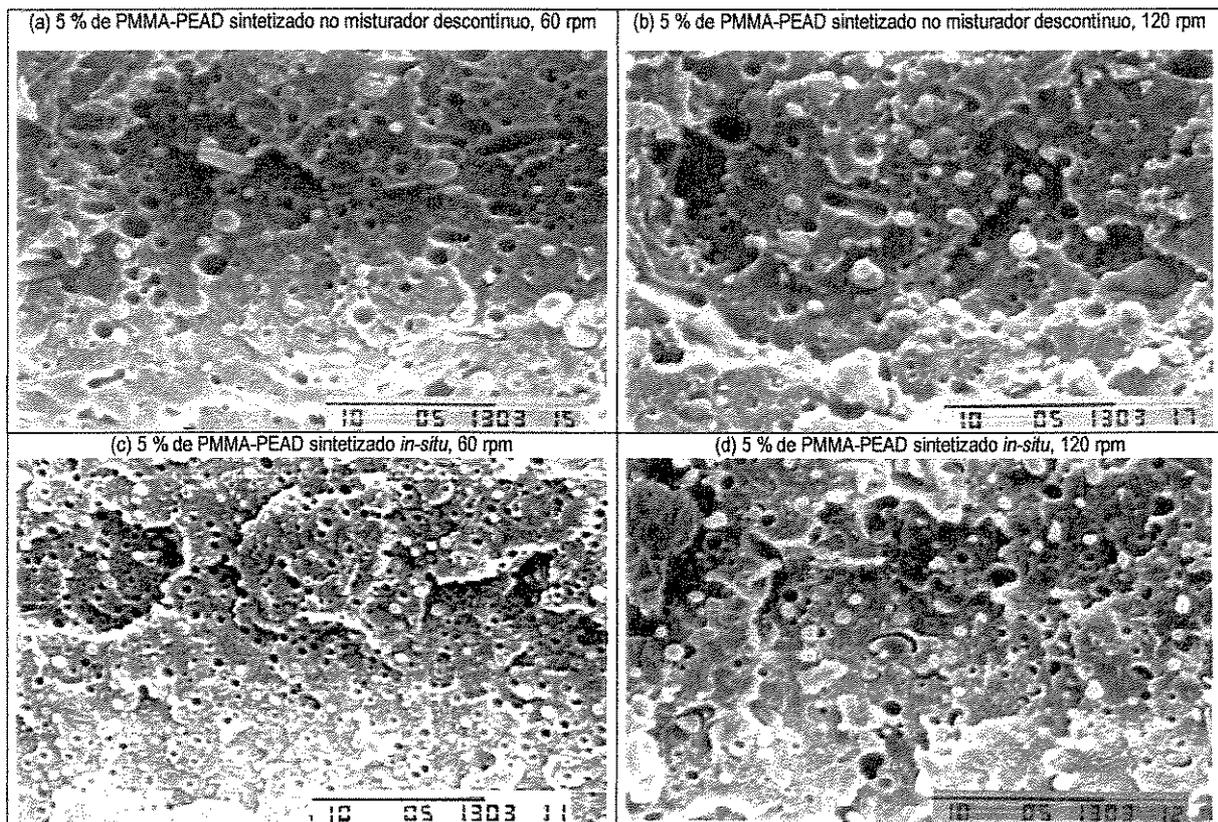


Figura 44. Micrografias obtidas por MEV da região central dos corpos de prova de impacto injetados a partir das blendas PMMA/PL 90:10 contendo 5% de compatibilizante. (3500x)

O diâmetro médio numérico (D_n), o diâmetro médio ponderado (D_w) e a polidispersidade calculados para a região central dos corpos de prova de impacto das blendas PMMA/PL 90:10 preparadas a 60 e 120 rpm com diferentes teores de compatibilizante encontram-se na Tabela VII.

Tabela VII. Diâmetro médio numérico (D_n) e ponderado (D_w) para a região central dos corpos de prova de impacto preparados por injeção das blendas PMMA/PL 90:10 preparadas a 60 e 120 rpm no misturador contínuo e contendo 2,5 ou 5 % de compatibilizante.

Blendas PMMA/PL 90:10 injetadas					
Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Rotação do misturador contínuo (rpm)	D_n (μm)	D_w (μm)	D_w/D_n
Nenhum	—	60	0,53	0,70	1,3
		120	0,55	0,72	1,3
PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo	2,5	60	0,58	0,61	1,1
		120	0,57	0,65	1,3
	5	60	0,59	0,69	1,2
		120	0,50	0,61	1,2
PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	60	0,48	0,59	1,2
		120	0,51	0,61	1,2
	5	60	0,33	0,35	1,1
		120	0,53	0,77	1,5

A Figura 45 ilustra a tendência do diâmetro médio ponderado para as blendas com e sem compatibilizante injetadas.

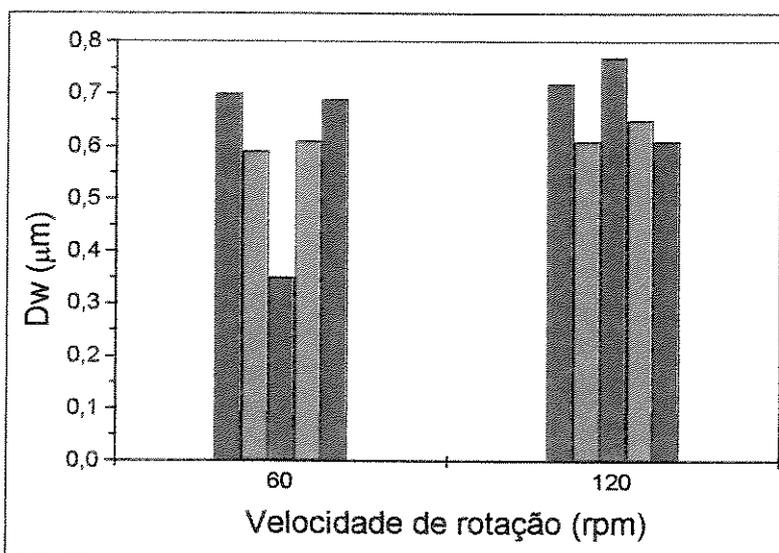


Figura 44. Diâmetro médio ponderado (D_w) da região central dos corpos de prova de impacto das blendas PMMA/PL 90:10 preparadas no misturador contínuo. (■) sem compatibilizante, (▨) com 2,5 % de PMMA-PEAD sintetizado *in-situ*, (▩) com 5 % de PMMA-PEAD sintetizado *in-situ*, (▧) com 2,5 % de PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontínuo e (▦) com 5 % de PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontínuo.

De um modo geral, em ambas as rotações as blendas compatibilizadas e injetadas apresentaram uma coalescência similar, excetuando-se a blenda contendo 5% de PMMA-PEAD sintetizado *in-situ* a 60 rpm, a qual apresentou menor coalescência.

Apesar da blenda preparada a 60 rpm com 5 % de PMMA-PEAD sintetizado *in-situ* apresentar domínios menores que os demais, ocorreu coalescência da fase dispersa em cerca de 230 % em relação à respectiva blenda extrudada (vide Tabela VI). Na extrusão, esta blenda foi a que apresentou o menor diâmetro de fase dispersa (vide Figura 39). O fato desta tendência ter sido mantida após a injeção deste material evidencia a eficácia do compatibilizante *in-situ* em reduzir a tensão interfacial e minimizar o efeito de coalescência.

Sendo misturas diferentes e processadas sob as mesmas condições experimentais, não se pode dizer que a morfologia observada corresponde a uma morfologia de equilíbrio. No entanto, o fato das blendas contendo 20 % de polietileno apresentarem tamanhos de domínios próximos entre si após a injeção sugere baixa eficiência dos compatibilizantes em promover abaixamento da tensão interfacial. Esta hipótese poderia ser comprovada pelo acompanhamento da evolução da morfologia destas blendas com tratamento térmico, o que não foi realizado neste trabalho.

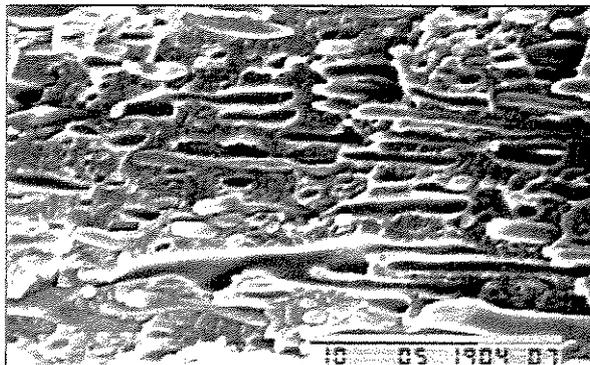


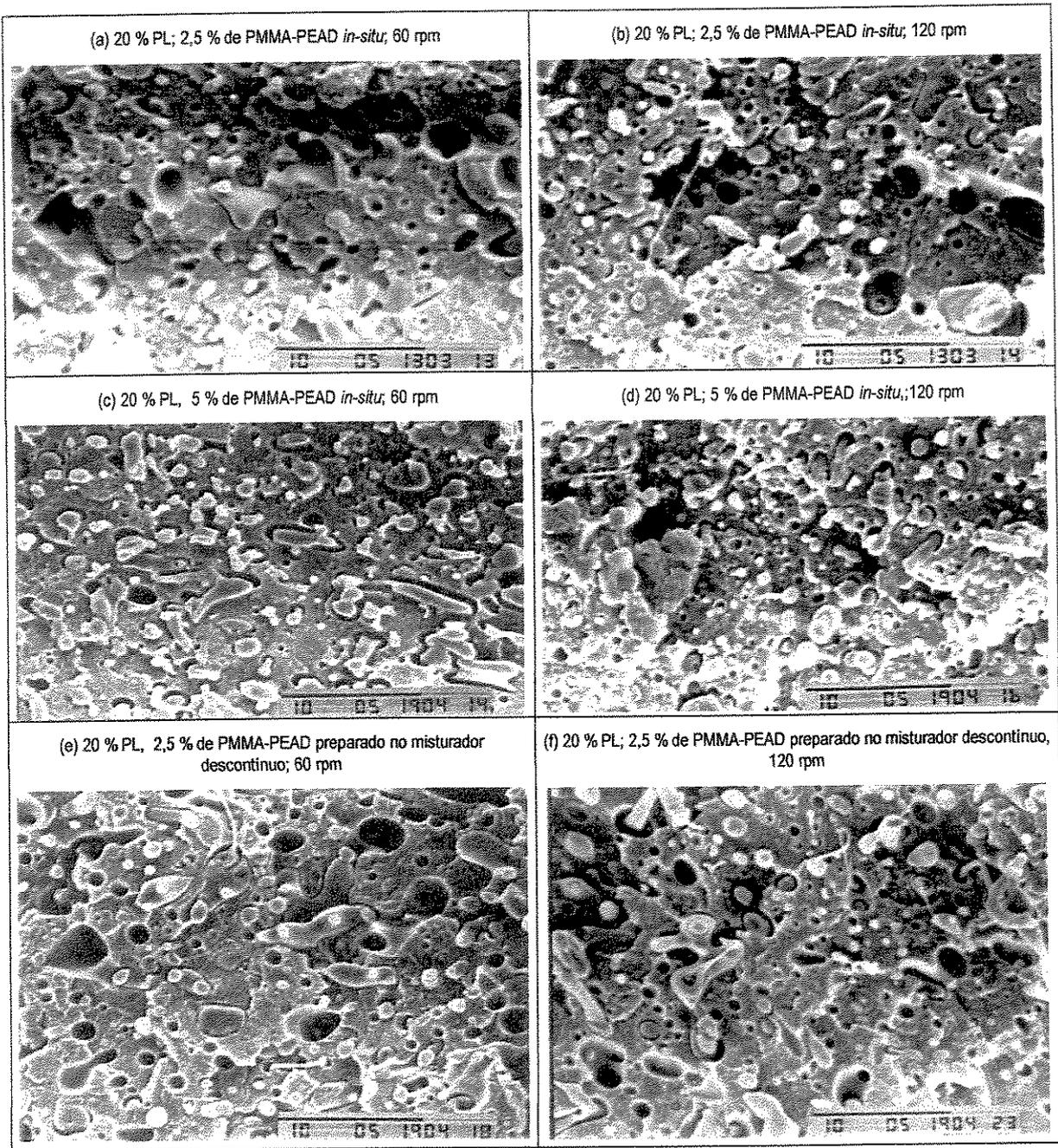
Figura 46. Micrografia obtida por MEV do corpo de prova de impacto da blenda PMMA/PL 90:10 com 5 % de compatibilizante sintetizado *in-situ* fraturado paralelamente ao fluxo. (3500x)

Uma alteração importante em relação às blendas sem compatibilizante injetadas foi observada na fratura paralela à direção do fluxo dos corpos de prova das blendas compatibilizadas. Em todos eles, independentemente do tipo e teor de compatibilizante, taxa de cisalhamento, há fibras orientadas na direção do fluxo e domínios dispersos, como pode ser visto na micrografia do corpo de prova de impacto da blenda preparada a 120 contendo 10 % de PL e 5 % de compatibilizante sintetizado *in-situ* (Figura 46), enquanto que os corpos de prova

das blendas sem compatibilizante apresentaram apenas domínios esféricos dispersos na matriz (Figura 42).

4.4.3. MORFOLOGIA DOS CORPOS DE PROVA DE IMPACTO DAS BLENDA PMMA/PELBD 82:20 COMPATIBILIZADAS

Na extrusão, observou-se que as blendas contendo 20 % de PL e 2,5 % do compatibilizante PMMA-PEAD sintetizado *in-situ* apresentaram morfologias co-contínua ou de fase dispersa dependendo da velocidade de rotação usada no misturador (vide Figuras 40g e 40h). Após a injeção, porém, a morfologia das misturas preparadas em rotações diferentes tornou-se semelhante, (Figuras 47a e 47b), ou seja, a rotação não influencia a morfologia do material injetado. Por outro lado, com 5 % de compatibilizante *in-situ*, a morfologia co-contínua obtida na extrusora para a blenda preparada a 60 rpm (Figura 40i) foi transformada na injeção em uma morfologia em que co-existem domínios alongados e esféricos (Figura 47c). O corpo de prova da blenda preparada a 120 rpm com o mesmo teor de compatibilizante apresenta apenas domínios esféricos (Figura 47d).



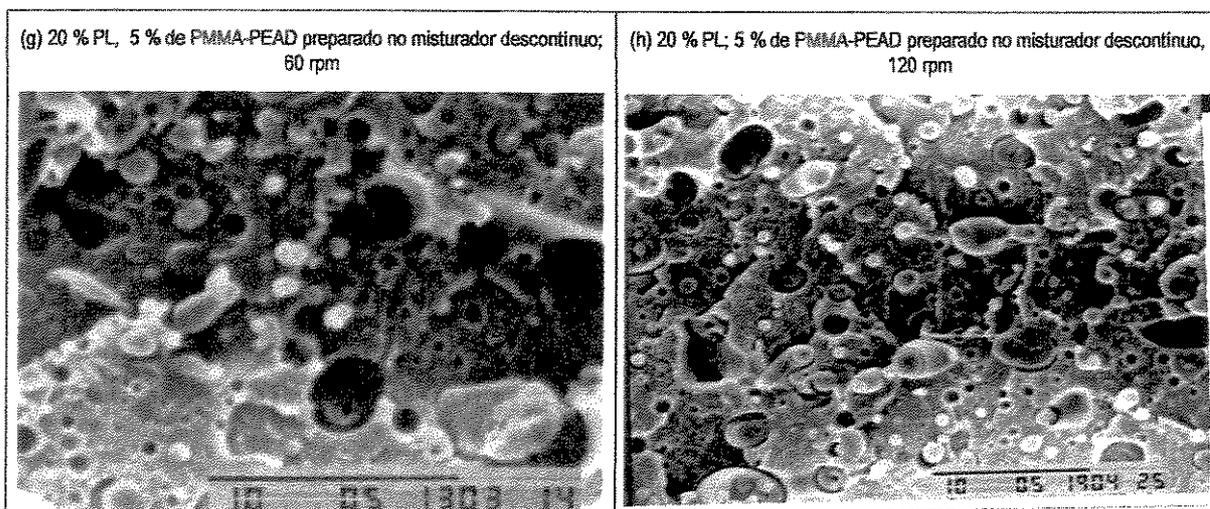


Figura 47. Micrografias de MEV da região central dos corpos de prova de impacto das blendas PMMA/PL 80:20 compatibilizadas (3500x).

O corpo de prova da blenda preparada a 60 rpm e contendo 5 % de PMMA-PEAD sintetizado no misturador descontinuo (Figura 47g) apresenta uma coalescência menos acentuada do que a respectiva blenda contendo um teor menor de compatibilizante (Figura 47e).

Os corpos de prova das blendas obtidas na taxa de cisalhamento mais alta contendo 2,5 ou 5 % de compatibilizante sintetizado no misturador descontinuo (Figuras 47f e 47h), apresentaram uma morfologia similar a do corpo de prova da blenda contendo 2,5 % de compatibilizante e preparada a 60 rpm (Figura 39e).

Nos corpos de prova das blendas PMMA/PL 80:20 com compatibilizante, fraturados paralelamente ao fluxo, verificou-se a existência de fibras e domínios alongados, como nos corpos de prova da blenda sem compatibilizante (Figura 43c e 43f).

4.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os ensaios mecânicos foram realizados com corpos de prova injetados de misturas obtidas no misturador contínuo.

4.5.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

No ensaio de tração pôde-se observar a nítida mudança do mecanismo de fratura com a incorporação do PELBD. Nas blendas observou-se a formação de bandas de cisalhamento (linhas esbranquiçadas perpendiculares à direção de estiramento) antes do rompimento do corpo de prova. No PMMA ocorreu apenas a fratura frágil e seca característica desse material.

A Figura 48 ilustra o comportamento dos polímeros submetidos ao ensaio de tração. O comportamento frágil do PMMA é caracterizado pelo rompimento do corpo de prova quando é excedido o limite elástico suportado pelo material. As blendas, por sua vez, apresentam um comportamento dúctil, caracterizado pela existência da deformação plástica (escoamento de cadeias) após a região elástica, que se deve à incorporação do polietileno à matriz.

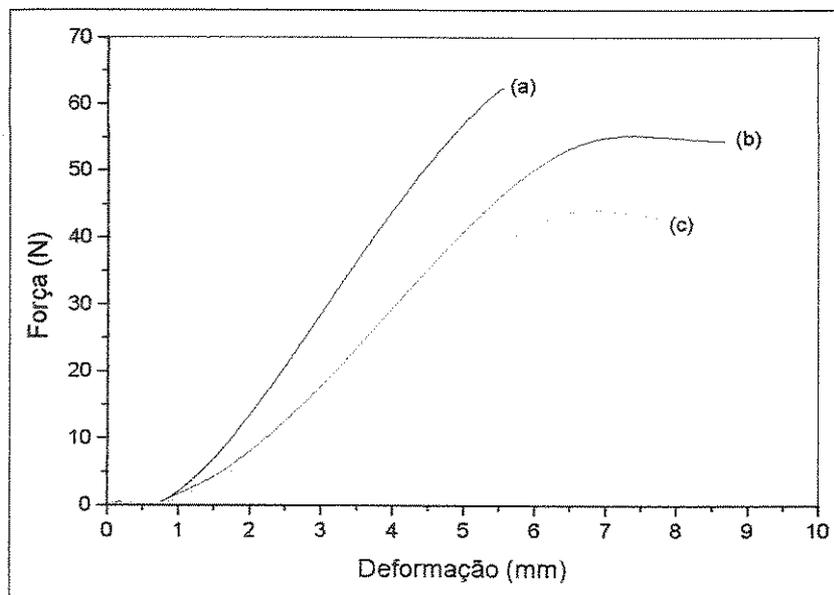


Figura 48. Comportamento mecânico observado no ensaio de tração para (a) PMMA, (b) blenda PMMA/PL 90:10 sem compatibilizante preparada a 60 rpm e (c) blenda PMMA/PL 80:20 sem compatibilizante preparada a 60 rpm.

O módulo de elasticidade obtido no ensaio de tração das blendas contendo 10 e 20 % de PL encontra-se nas Tabelas VIII e IX e nas Figuras 49 e 50, respectivamente. Esse parâmetro é uma relação entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo material na região de resposta elástica e reflete a dureza do material.

A adição de PL, um polímero dúctil, provoca a queda do módulo da blenda em relação ao PMMA.

Tabela VIII. Módulo de tração e alongamento para o PMMA e para as blendas contendo 10 % de PL.

Teor de PL (%)	Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Módulo de elasticidade (Mpa)	Alongamento específico (%)	
0 (PMMA)	—	—	—	1530 ± 16	5,4 ± 0,2	
10	Nenhum	0	60	117 ± 46	7,9 ± 0,3	
			80	1186 ± 6	8,3 ± 0,3	
			100	1210 ± 15	7,6 ± 0,3	
			120	1169 ± 6	7,3 ± 0,5	
	PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	2,5	60	1033 ± 28	8,6 ± 0,7
				80	1046 ± 21	7,8 ± 1,0
				100	1067 ± 15	8,9 ± 0,5
				120	1058 ± 5	8,9 ± 0,3
		5	5	60	1099 ± 14	9,3 ± 1,3
				80	1056 ± 11	8,6 ± 0,6
				100	1003 ± 14	8,2 ± 0,4
				120	894 ± 13	8,2 ± 1,1
	PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo	2,5	2,5	60	1036 ± 18	7,7 ± 1,0
				80	1143 ± 10	9,7 ± 1,1
				100	1122 ± 22	8,4 ± 0,7
				120	1110 ± 6	7,2 ± 0,6
5		5	60	1110 ± 6	8,4 ± 1,1	
			80	1086 ± 1	8,9 ± 0,6	
			100	1049 ± 9	8,0 ± 0,5	
			120	1050 ± 6	8,0 ± 0,3	

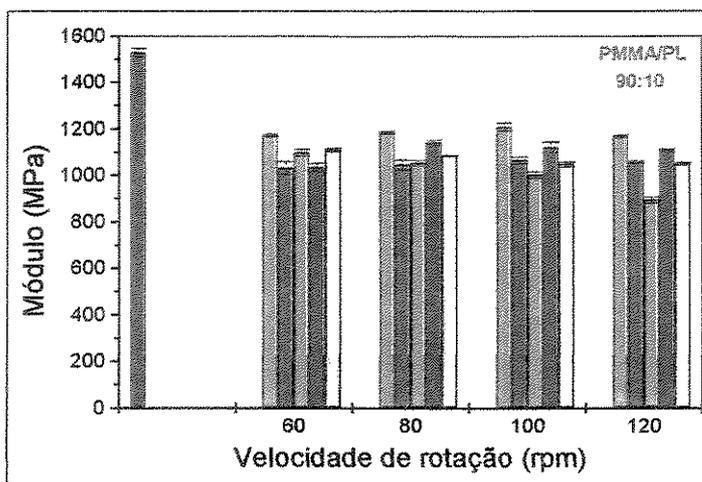


Figura 49. Módulo de elasticidade do (■) PMMA e das blendas PMMA/PL 90:10 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (■) sem compatibilizante; (■) com 2,5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturado descontínuo () com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo.

Tabela IX. Módulo de tração e alongamento para o PMMA e para as blendas contendo 20 % de PL.

Teor de PL (%)	Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Módulo de tração (Mpa)	Alongamento (%)
0 (PMMA)	PMMA	—	—	1530 ± 16	5,4 ± 0,2
20	Nenhum	0	60	973 ± 10	6,9 ± 0,2
			80	1035 ± 7	6,4 ± 0,3
			100	942 ± 13	7,2 ± 0,2
			120	989 ± 11	6,1 ± 0,4
	PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	60	916 ± 3	7,6 ± 0,4
			80	926 ± 29	7,1 ± 0,3
			100	945 ± 21	7,8 ± 0,3
			120	885 ± 11	7,4 ± 0,6
		5	60	946 ± 12	8,3 ± 0,4
			80	907 ± 10	7,3 ± 0,4
			100	957 ± 8	7,9 ± 0,5
			120	1036 ± 18	7,5 ± 0,6
	PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo	2,5	60	932 ± 6	7,2 ± 0,1
			80	948 ± 11	7,6 ± 0,1
			100	948 ± 15	7,4 ± 0,2
			120	937 ± 8	6,6 ± 0,9
5		60	934 ± 16	7,4 ± 0,3	
		80	923 ± 3	7,7 ± 0,3	
		100	923 ± 15	7,3 ± 0,7	
		120	910 ± 11	7,7 ± 0,4	

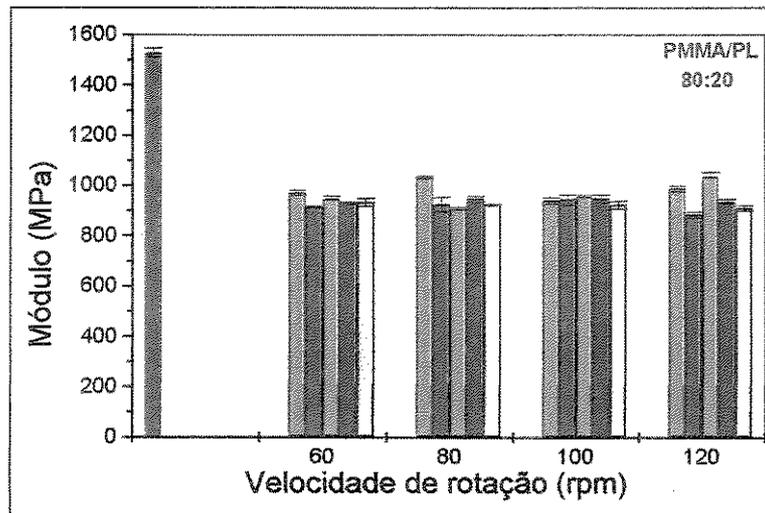


Figura 50. Módulo de elasticidade do (▨) PMMA e das blendas PMMA/PL 80:20 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (▧) sem compatibilizante; (■) com 2,5% de PMMA-PEAD in-situ (▩) com 5% de PMMA-PEAD in-situ (▦) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo () com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo.

Para as blendas contendo 10 % de PL o módulo tende a diminuir com o aumento do teor de compatibilizante e da taxa de cisalhamento.

Para a blenda contendo 20% de PL a taxa de cisalhamento ou o tipo e teor de compatibilizante não influenciam o módulo de modo coerente, possivelmente devido à morfologia de não-equilíbrio determinada pelas condições de processamento.

A adição de PL ao PMMA causa o aumento no alongamento em relação ao PMMA puro (Figuras 51 e 52, e Tabelas VIII e IX). O compatibilizante atua no sentido de aumentar o alongamento.

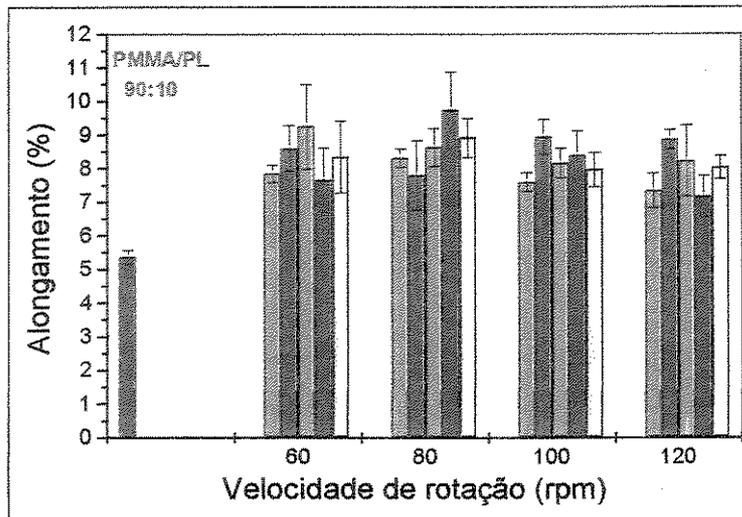


Figura 51. Alongamento específico do (■) PMMA e das blends PMMA/PL 90:10 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (■) sem compatibilizante; (■) com 2,5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo () com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo.

Os melhores resultados são observados para blends compatibilizadas preparadas a 60 e 80 rpm. A blenda compatibilizada com 5 % do compatibilizante *in-situ* preparada a 60 rpm e a blenda obtida com 2,5 % do compatibilizante PMMA-PEAD preparada a 80 rpm apresentam alongamento cerca de 75 % maior do que o PMMA puro.

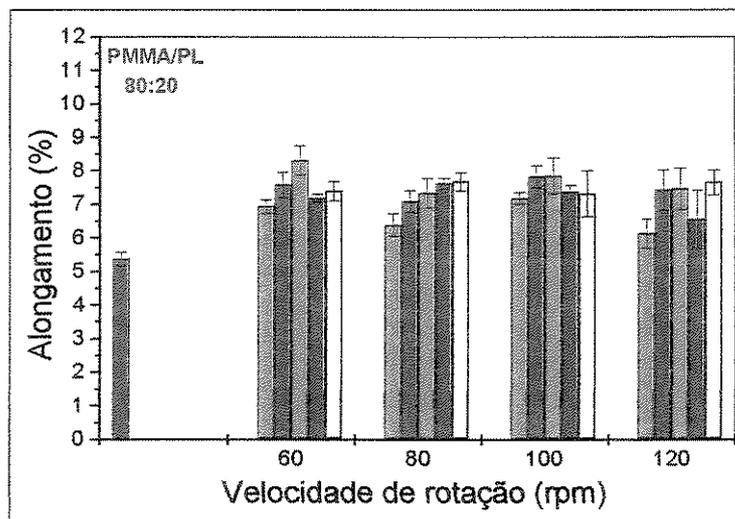


Figura 52. Alongamento específico do (■) PMMA e das blends PMMA/PL 80:20 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (■) sem compatibilizante; (■) com 2,5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo () com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo.

O aumento no alongamento na ruptura das blendas contendo 20 % de PL foi inferior ao observado para as blendas com 10 % de PL, independentemente da natureza e do teor do compatibilizante.

4.5.2. ENSAIO DE IMPACTO

Os valores de resistência ao impacto para as blendas contendo 10 % de PL estão mostrados na Tabela X

Há uma dependência da energia de impacto da blenda contendo 10 % de PL, mostrada na Figura 53, com o tipo e teor de compatibilizante. De um modo geral, o compatibilizante PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo foi o que proporcionou o maior aumento, de até 50 % em relação ao PMMA puro.

Tabela X. Energia de impacto para o PMMA e para as blendas contendo 10 % de PL.

Teor de PL (%)	Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Resistência ao impacto (J/m)
0 (PMMA)	—	—	—	93 ± 10
10	Nenhum	0	60	101 ± 9
			80	127 ± 10
			100	110 ± 8
			120	140 ± 15
	PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	60	112 ± 8
			80	106 ± 14
			100	120 ± 7
			120	128 ± 4
		5	60	102 ± 11
			80	100 ± 12
			100	109 ± 16
			120	98 ± 18
	PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo	2,5	60	91 ± 12
			80	122 ± 10
			100	140 ± 16
			120	133 ± 3
5		60	137 ± 10	
		80	86 ± 13	
		100	122 ± 6	
		120	139 ± 5	

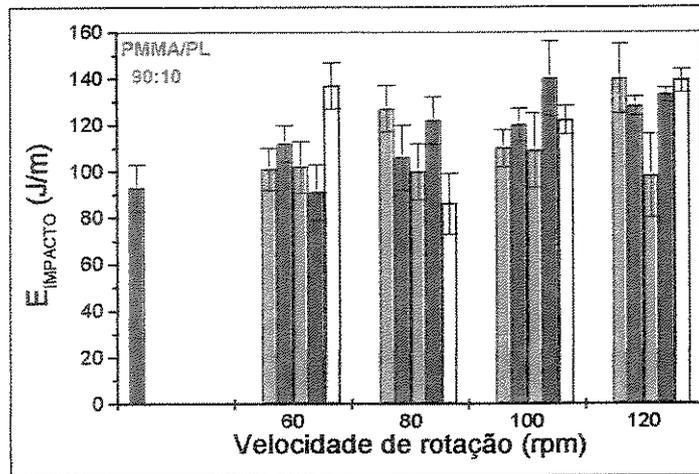


Figura 53. Resistência ao impacto do (■) PMMA das blendas PMMA/PL 90:10 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (▨) sem compatibilizante; (▩) com 2,5% de PMMA-PEAD *in-situ* (▨) com 5% de PMMA-PEAD *in-situ* (▩) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo (□) com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo.

Os valores de resistência ao impacto para as blendas contendo 20 % de PL encontram-se na Tabela XI.

Tabela XI. Energia de impacto para o PMMA e para as blendas contendo 20 % de PL.

Teor de PL (%)	Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Resistência ao impacto (J/m)
0 (PMMA)	—	—	—	128 ± 4
20	Nenhum	0	60	96 ± 12
			80	119 ± 8
			100	118 ± 7
			120	103 ± 7
	PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	60	123 ± 6
			80	134 ± 5
			100	107 ± 9
			120	60 ± 4
		5	60	127 ± 12
			80	97 ± 8
			100	115 ± 9
			120	114 ± 7
	PMMA-PEAD preparado no misturador descontínuo	2,5	60	111 ± 5
			80	115 ± 5
			100	98 ± 18
			120	110 ± 8
5		60	78 ± 6	
		80	102 ± 14	
		100	109 ± 4	
		120	102 ± 8	

Para as blendas contendo 20 % de PL, o aumento na energia de impacto foi propiciado pelo compatibilizante PMMA-PEAD preparado *in-situ* (Figura 54).

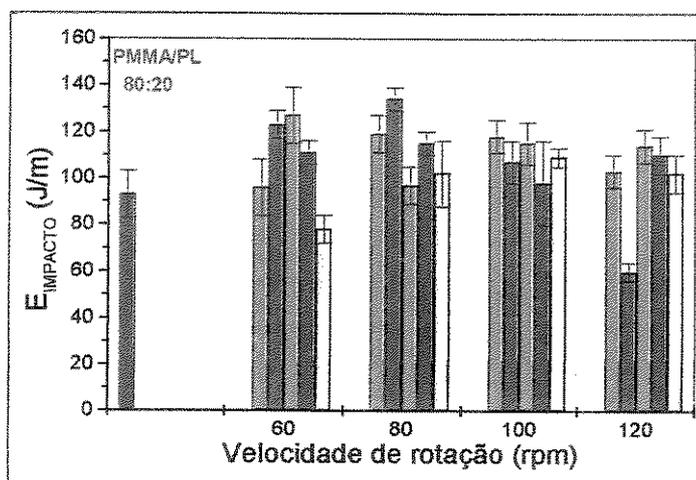


Figura 54. Resistência ao impacto do (■) PMMA das blendas PMMA/PL 80:20 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (□) sem compatibilizante; (■) com 2,5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo (□) com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontínuo.

4.5.3. ENSAIO DE FLEXÃO

No ensaio de flexão das blendas contendo 10 % de PL o efeito da compatibilização ficou mais evidente. Houve um aumento acentuado da deflexão das misturas preparadas entre 60 e 100 rpm com o compatibilizante PMMA-PEAD sintetizado *in-situ* (Figura 55 e Tabela XII). A 60 rpm, inclusive, não houve rompimento dos corpos de prova da mistura preparada com 5 % de compatibilizante *in-situ*. Estes resultados mostram que a baixas velocidades de rotação, a compatibilização é mais eficiente, pelo fato de que nestas condições, o material permanece por mais tempo dentro do equipamento.

Tabela XII. Deflexão para o PMMA e para as blendas contendo 10 % de PL.

Teor de PL (%)	Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Deflexão (%)
0 (PMMA)	—	—	—	$9,1 \pm 0,4$
10	Nenhum	0	60	$16,0 \pm 1,5$
			80	$18,1 \pm 1,4$
			100	$16,6 \pm 1,7$
			120	$19,2 \pm 2,1$
	PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	60	$25,7 \pm 3,6$
			80	$30,8 \pm 3,9$
			100	$26,0 \pm 3,9$
			120	$16,8 \pm 1,9$
		5	60	∞
			80	$28,1 \pm 4,4$
			100	$16,3 \pm 1,0$
			120	$15,8 \pm 1,1$
	PMMA-PEAD preparado no misturador descontinuo	2,5	60	$14,1 \pm 1,2$
			80	$16,4 \pm 2,8$
			100	$15,8 \pm 0,3$
			120	$16,7 \pm 1,0$
5		60	$13,7 \pm 0,7$	
		80	$15,9 \pm 2,0$	
		100	$15,5 \pm 1,9$	
		120	$14,6 \pm 0,7$	

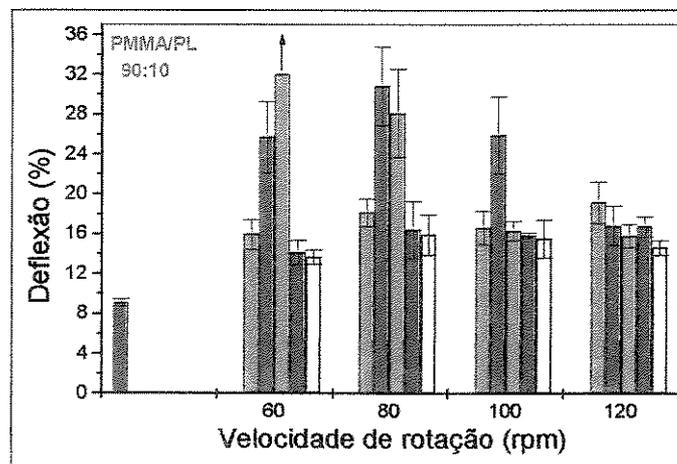


Figura 55. Deflexão do (■) PMMA e das blendas PMMA/PL 90:10 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (■) sem compatibilizante; (■) com 2,5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 5% de PMMA-PEAD *in-situ* (■) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturador descontinuo () com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontinuo.

Para a blenda contendo 20 % de PL, também houve aumento de deflexão, mas o aumento foi menos acentuado e dependente do tipo, teor e concentração do compatibilizante (Tabela XIII e Figura 56).

Tabela XIII. Deflexão para o PMMA e para as blendas contendo 20 % de PL.

Teor de PL (%)	Compatibilizante	Teor de compatibilizante (%)	Velocidade de rotação (rpm)	Deflexão (%)
0 (PMMA)	—	—	—	9,1 ± 0,4
20	Nenhum	0	60	12,7 ± 0,5
			80	13,2 ± 0,7
			100	12,5 ± 0,7
			120	13,0 ± 3,6
	PMMA-PEAD preparado <i>in-situ</i>	2,5	60	14,1 ± 0,9
			80	13,8 ± 0,9
			100	14,7 ± 0,5
			120	14,6 ± 0,8
		5	60	14,0 ± 1,4
			80	15,8 ± 0,9
			100	15,2 ± 0,8
			120	13,7 ± 0,6
	PMMA-PEAD preparado no misturador descontinuo	2,5	60	12,4 ± 0,6
			80	13,3 ± 0,5
			100	12,9 ± 0,5
			120	13,0 ± 0,7
5		60	14,1 ± 0,6	
		80	12,9 ± 1,1	
		100	12,7 ± 0,6	
		120	13,0 ± 0,7	

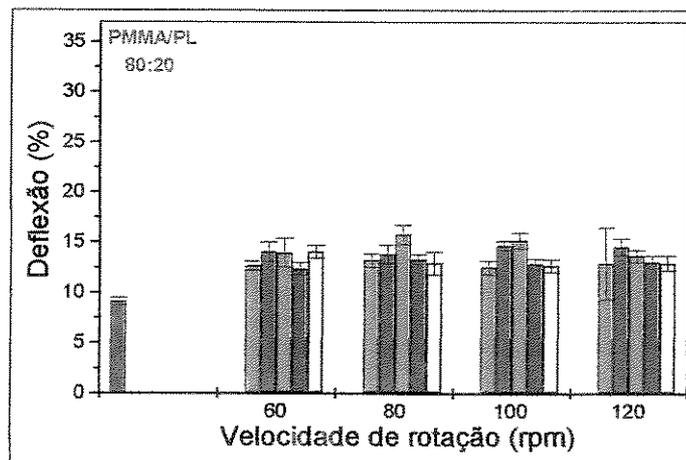


Figura 56. Deflexão do (▨) PMMA e das blendas PMMA/PL 80:20 em função da velocidade de rotação no misturador contínuo: (▨) sem compatibilizante; (▨) com 2,5% de PMMA-PEAD *in-situ* (▨) com 5% de PMMA-PEAD *in-situ* (▨) com 2,5% de PMMA-PEAD do misturador descontinuo () com 5% de PMMA-PEAD do misturador descontinuo.

Percebe-se que em todos os ensaios mecânicos foram obtidas as melhores propriedades para as blendas contendo 10 % de PL. Este fato pode ser atribuído à morfologia.

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 borracha, as partículas dissipam parte da energia absorvida pela matriz principalmente através da formação de microfibrilas nas regiões equatoriais dos domínios. A cavitação não é uma condição obrigatória, mas o seu acontecimento implica maior absorção de energia, elevando a resistência mecânica do material. Person e cols. [99] propuseram que domínios menores sofram uma cavitação mais intensa, e que, portanto, propiciem uma rigidez maior.

A presença de domínios menores na blenda contendo 10% de PL sugere que a absorção de energia seja favorecida nesta composição, explicando as melhores propriedades mecânicas observadas.

4.6. ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA

A análise dinâmico mecânica foi realizada com o intuito de avaliar o comportamento elástico e viscoso do material em função das diferentes morfologias obtidas com o uso dos compatibilizantes.

A Figura 57 apresenta o módulo de perda (E'') em função da temperatura para os homopolímeros PMMA e PL e para as blendas preparadas a 60 rpm no misturador contínuo contendo 10 % de PL sem compatibilizante e com 5% de compatibilizante sintetizado *in-situ*. Ambas as blendas apresentam uma estrutura fibrilar; a diferença entre elas está no tamanho da fase dispersa, que é menor na blenda com compatibilizante do que na blenda sem compatibilizante, após a extrusão.

O PL apresenta uma relaxação α entre 30 e 100 °C, atribuída à fase cristalina, uma relaxação β entre -20 e 25 °C, relacionada com o movimento das ramificações na região interfacial e uma transição γ entre -130 e -110 °C, que a literatura sugere que esteja relacionada com a movimentação da fase amorfa [100].

A curva do módulo de perda para a blenda compatibilizada e não compatibilizada é similar à do PMMA, sem deslocamento da transição vítrea ou da transição secundária, localizadas em 104 °C e 8,5 °C, respectivamente, não apresentando características do PL. Portanto, para estas blendas o efeito da interface sobre o comportamento dinâmico mecânico não pode ser detectado nas condições experimentais utilizadas.

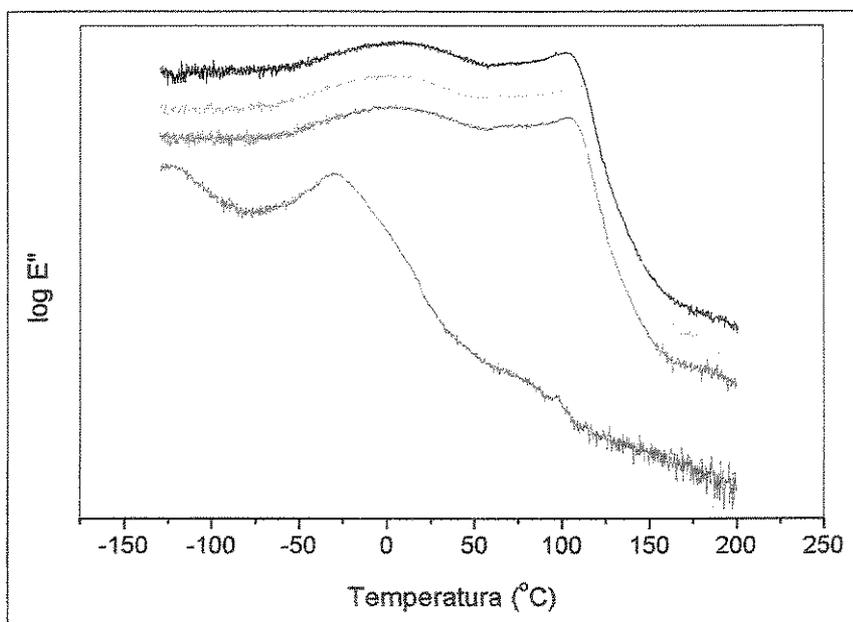


Figura 57. Módulo de perda, E'' , em função da temperatura para os polímeros (—) PMMA e (—) PL, e para as blends preparadas a 60 rpm no misturador contínuo contendo 10% de PL: (—) com 5% de compatibilizante sintetizado *in-situ* e (—) sem compatibilizante.

A Figura 58 apresenta as curvas de módulo de perda para a blendagem PMMA/PL 80:20 contendo 5% de compatibilizante preparado *in-situ*, antes e após a injeção, em que houve a transformação da morfologia co-contínua para a morfologia de domínios alongados dispersos na matriz de PMMA.

A curva de módulo de perda para a blendagem com morfologia co-contínua é similar ao da matriz de PMMA, sem deslocamento de transições. A blendagem injetada, por sua vez, apresenta um ombro em $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$, na mesma região em que ocorre o relaxamento das ramificações do PL. Este resultado mostra que o comportamento dinâmico mecânico é influenciado pela morfologia, embora a influência seja sutil.

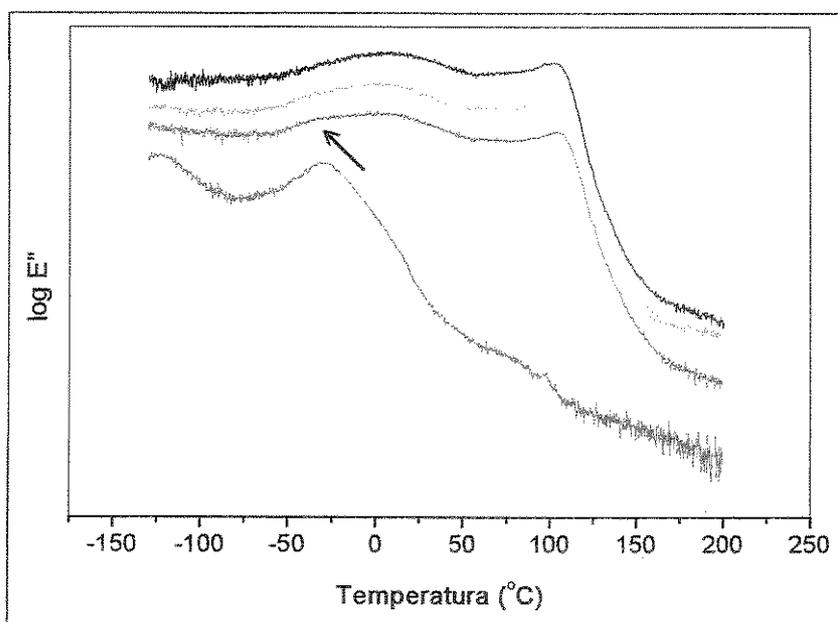


Figura 58. Módulo de perda, E'' , em função da temperatura para os polímeros (—) PMMA, (—) PL, e para as blends PMMA/PL 80:20 contendo 5 % de compatibilizante sintetizado in-situ: (—) blenda preparada a 60 rpm no misturador contínuo e (—) blenda preparada a 60 rpm no misturador contínuo e injetada.

5. CONCLUSÕES

Foi possível obter o copolímero de enxertia PMMA-PEAD por mistura mecânica no estado fundido dos polímeros PMMA-GMA e PEAD-AM e, nas condições de processamento usadas, o grau de enxertia calculado foi de 20 %. Os resultados da análise de DMA sugeriram que o PEAD forma a matriz da mistura.

Blendas de PELBD, com diferentes microestruturas, e PMMA, preparadas no misturador descontínuo, apresentaram morfologia de fase dispersa esférica de PELBD na matriz de PMMA. O tamanho da fase dispersa apresentou dependência com o tipo de PELBD e da velocidade de rotação usada. Este resultado provavelmente está relacionado com o fato de que os PELBD devem apresentar comportamentos reológicos diferentes, nas condições de processamento utilizadas, em função das suas características microestruturais. Com a termomoldagem, entretanto, o tamanho da fase dispersa mostrou-se independente da microestrutura dos polietilenos.

Blendas de PMMA/PL preparadas no misturador contínuo, por sua vez, apresentaram morfologia de fibras cilíndricas, como consequência do cisalhamento e fluxo imposto pelo processo de extrusão.

O compatibilizante gerado *in-situ*, nas condições de alta concentração e baixa velocidade de rotação, causou maior alteração da tensão interfacial, conforme constatado através da análise morfológica e das propriedades mecânicas, sugerindo que os precursores do compatibilizante se difundem mais rapidamente em direção à interface das misturas do que o compatibilizante PMMA-PEAD previamente preparado no misturador descontínuo, possivelmente por terem massas molares menores.

A compatibilização estabilizou parcialmente a morfologia de fibras impostas pela injeção, resultando em anisotropia dos corpos de prova injetados para as misturas contendo 10 % de fase dispersa.

As blendas contendo o menor teor de fase dispersa apresentaram as melhores propriedades mecânicas. Supõe-se que os domínios maiores das

blendas mais ricas em fase dispersa não sejam capazes de cavitarem, e assim, dissipar eficientemente a energia absorvida pela matriz.

As blendas compatibilizadas *in-situ* apresentaram um aumento acentuado da deflexão.

As blendas compatibilizadas contendo 10 % de PELBD apresentaram alongamento específico e resistência ao impacto até 75 % e 50 %, respectivamente, superiores aos do PMMA. As misturas contendo o teor mais alto de compatibilizante sintetizado *in-situ* (5 %) e preparadas na velocidade de rotação mais baixa não se romperam sob flexão.

6. PROPOSTA DE CONTINUIDADE

- Caracterização do comportamento reológico dos polímeros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Olabisi, O.; Robeson, L.M. e Shaw, M.T., "Polymer-polymer miscibility", Academic Press, Nova Iorque, (1979), 1931.
- [2] Ultracki, L. A., "Polymer alloys and blends", Hanser Publishers, Nova Iorque, (1990), 2.
- [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. e Kroschwitz, J. I. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **12**, (1986) 399.
- [4] Koning, C.; Van Duin, M.; Pagnoulle, C. e Jerome, R. *Prog. Polym. Sci.*, **23** (1998) 707.
- [5] Paul, D. R. *Interfacial agentes ("compatibilizers") for polymer blends em: "Polymer Blends"*, Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), Academic Press, Nova Iorque, **2**, (1978), 35.
- [6] Fox, D. W. e Aleen, R. B. *Compatibility em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"*, Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. e Kroschwitz, J. I. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **3**, (1985) 758.
- [7] Maknight, W. J.; Karasz, F. E. e Fried, J. R. *Solid state transition behavior of blends em: "Polymer Blends"*, Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), Academic Press, Nova Iorque, **1**, (1978), 186.
- [8] Taylor, G. I. *Proc. R. Soc. London A138* (1932) 41.
- [9] Taylor, G. I. *Proc. R. Soc. London A146* (1934) 501.
- [10] Favis, B. D. *Factor influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing em: "Polymer blends"*, Paul, D. R. e Bucknall, C. B. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **1**, (2000), 502.
- [11] Grace, H. P. *Chem. Eng. Commun.* **14** (1982) 225.
- [12] Willense, R. C.; Ramker, E. J. J.; Van Dam, J. e Posthuma de Boer, A. *Polymer* **40** (1999) 6651.
- [13] Sundararaj, U.; Macosko, C. W.; Rolando, R. J. e Chan, H. T. *Polym Eng. Sci.* **32** (1992) 1814.
- [14] Scott, C. E. e Macosko, C. W. *Polymer* **36** (1995) 461.
- [15] Sundararaj, U.; Dori, Y. e Macosko, C. W. *Polymer* **36** (1995) 1957.
- [16] Sundararaj, U. e Macosko, C. W. *Macromolecules* **28** (1995) 2647.
- [17] Wu, S. *Polym. Eng. Sci.* **27** (1987) 335.
- [18] Serpe, G., Jarrin, J. e Dawans, F. *Polym. Eng. Sci.* **30** (1990) 553.
- [19] Hueault, M. A.; Shi, Z. H. e Utracki, L. A. *Polym. Eng. Sci.* **35** (1995) 115.
- [20] Roland, C. M. e Bohm, G. G. A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* **28** (1984) 2011.
- [21] Oshinski, A. J.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* **37** (1996) 4891.
- [22] Janssen, J. M. H. e Meijer, H. E. H. *J. Rheol.* **37** (1993) 597.
- [23] Roland, C. M.; Böhm, G. G. A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* **22** (1984) 79.
- [24] Favis, B. D. e Chalifoux, J. P. *Polymer* **29** (1988) 1761.
- [25] Chapleau, N. e Favis, B. D. *J. Mat. Sci.* **30** (1995) 142.
- [26] Lee, J. K. e Han, C. D. *Polymer* **41** (2000) 1799.
- [27] Lee, J. K. e Han, C. D. *Polymer* **40** (1999) 6277.
- [28] Thomas, S. e Groeninckx, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999) 1405.
- [29] Favis, B. D. *J. Appl. Polym. Sci.* **39** (1990) 285.
- [30] Favis B. D. e Therrien, D. *Polymer* **32** (1991) 1474.
- [31] Van Oene, H. J. *Colloid. Inter., Sci.* **40** (1972) 448.
- [32] Bonner, J. G. e Hope, P. S. *Compatibilization and reactive blending em "Polymer blends or alloys"*, Folkes, M. J. e Hope, P. S. (eds.), Chapman & Hall, Cambridge, (1993), 46.
- [33] Macosko, C. W.; Guégan, P.; Khandpur, A. K.; Nakayama, A.; Marchal, P. e Inoue, T. *Macromolecules* **29** (1996) 5590.
- [34] Auschra, C.; Stadler, R. e Voigt-Martin, I. G. *Polymer* **34** (1993) 2081.
- [35] Auschra, C.; Stadler, R. e Voigt-Martin, I. G. *Polymer* **34** (1993) 2094.
- [36] Kim, H. C.; Nam, K. H. e Jo, W. *Polymer* **34** (1993) 4043.
- [37] Chun, S. B. e Han, C. D. *Macromolecules* **33** (2000) 3409.
- [38] Lyatskaya, Y.; Gersappe, D.; Gross, N. A. e Balazs, A. C. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 1449.
- [39] Lee, M. S.; Lodge, T. P. e Macosko, C. W. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **35** (1997) 2835.
- [40] Majumdar, B.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* **35** (1994) 3164.
- [41] Kudva, R. A.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* **39** (1998) 2447.

- [42] Oshinski, A. J.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer* **33** (1992) 268.
- [43] Lu, M.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polym. Eng. and Sci.* **34** (1994) 33.
- [44] Bucknall, C. B. *Fracture Phenomena in Polymer Blends* em: "Polymer Blends", Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), Academic Press, Nova Iorque, **2**, (1978), 91.
- [45] Bucknall, C. B. *Deformation mechanisms in rubber-toughened polymers* em: "Polymer blends", Paul, D. R. e Bucknall, C. B. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **2**, (2000), 83.
- [46] Michler, G. H. e Starke, J.-U. em "Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science & engineering", Riew, C. K.; Kinlock, A. J. (eds.); *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, Washington, **252** (1996) 251.
- [47] Burgisi, G.; Paternoster, M.; Peduto, N. e Saraceno, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **66** (1997) 777.
- [48] Baheri, R. e Pearson, R. A. *Polymer* **41** (2000) 269.
- [49] Liu, N. C. e Baker, W. E. *Polym. Eng. and Sci.* **32** (1991) 1695.
- [50] Pearson, R. A. e Yee, A. F. *J. Mater. Sci.* **26** (1991) 3828.
- [51] Wu, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **35** (1988) 549.
- [52] James, D. E. *Ethylene Polymers* em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. e Kroschwitz, J. I. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **6**, (1986) 429.
- [53] Maier, R.-D. *Plástico Industrial*, Jan 2000, 29.
- [54] Vogl, O. *J. M. S. – Pure Appl. Chem.* **A35** (1998) 1017.
- [55] Adisson, E.; Ribeiro, M.; Deffieux, A. e Fontanille, M. *Polymer* **33** (1992) 4337.
- [56] Defoor, F.; Groeninckx, G.; Schouterden, P. e Heijden, B. V. *Polymer* **33** (1992) 5186.
- [57] Montagna, A. A.; Burkhart, R. M. e Dekmejian, A. H. *Chemtech* **27** (1997) 26.
- [58] Balbontin, G.; Camurati, I.; Dall'Ócco, T. e Zeigler, R. C. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **98** (1995) 123.
- [59] Alizadeh, A.; Muñoz-Escalona, A.; LaFuente, P.; Garcia Ramos, J. V. e Martinez-Salazar, J. *Polymer* **40** (1999) 123.
- [60] Mergenhagen, L. K. *Polyolefin plastomers as sealants in packaging applications*, catálogo da Dow Chemical Company.
- [61] Dharmarajan, N. R. e Tu, T. C., *Plastics Engineering*, **52** (Agosto 1996) 33.
- [62] Schut, J. H. *Plastics World* (setembro 1996) 43.
- [63] Abraham, D.; George, K. E. e Francis, D. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **62** (1996) 59.
- [64] Abraham, D.; George, K. E. e Francis, D. J. *Polymer* **39** (1998) 117.
- [65] Dharmarajan, N. R. e Yu, T. C. *Plast. Eng.* **52** (1996) 33.
- [66] Woo, L.; Ling, M. T. K. e Westphal, S. P. *Thermochim. Acta* **272** (1996) 171.
- [67] Westphal, S. P.; Ling, M. T. K. e Woo, L. *Thermochim. Acta* **272** (1996) 181.
- [68] Rana, D.; Lee, C. H.; Cho, K.; Lee, B. H. e Choe, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **69** (1998) 2441.
- [69] Quing-Ye, Z.; Bang-Hua, Z.; Mou-Dao, S. e Bing-Lin, H. *Eur. Polym. J.* **32** (1996) 1145.
- [70] Zhao, H.; Tang, T.; Wang, Z. e Huang, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **71** (1999) 967.
- [71] Chisholm, M. S. *J. Chem. Edu.* **77** (2000) 841.
- [72] Kine, B. B.; Novak, R. W. *Acrylic and methacrylic ester polymers* em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G. e Kroschwitz, J. I. (eds.), John Wiley & Sons, Nova Iorque, **1**, (1985) 211.
- [73] <http://www.tangram.com.uk>
- [74] Cho, K.; Yang, J. H. e Park, C. E. *Polymer* **38** (1997) 5161.
- [75] Bucknall, C. B.; Rizzieri, R. e Moore, D. R. *Polymer* **41** (2000) 4149.
- [76] Kang, C. S.; Lu, K. S.; Park, S. M. e Lee, G. S. **EP1090070-A1** (11 abril 2001).
- [77] numrich, U.; Rhein, T.; Suefke. e Wicker, M. **DE3842796-A** (21 jun 1990).
- [78] Arndt, P. J.; Heil, E.; Schell-Haas, W. e Wenzel, F. **EP30999-A** (1 jul 1981).
- [79] Gupta, A. K.; Rana, S. K.; Deopura, B. L. *J. Appl. Polym. Sci.* **46** (1992) 99.
- [80] Jahn, H. e Goetsky, P., "Epoxy resins – Chemistry and technology", 2^a ed., Marcell Dekker Inc., Nova Iorque, (1998), 1050.
- [81] Hanamoto, L. S. "Estudo da cinética de cristalização de polietileno linear de baixa densidade: Influência da microestrutura", Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2000.
- [82] Quental, A. C. "Blendas de polietileno linear de baixa densidade e poli(propeno-co-eteno-co-1-buteno)", Dissertação de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 2000.
- [83] Abe, K.; Yamauchi, S.-I. e Okubo, A. US 4,460,743 (17 julho 1984).

- [84] Hojabr, S. US 5,618,881 (8 abril 1997).
- [85] Ghosh, P.; Chattopadhyay, B. e Sen, A. K. *Polymer*, **39** (1998) 193.
- [86] Oshinski, A. J.; Keskkula, H. e Paul, D. R. *Polymer*, **33** (1992) 268.
- [87] Cassu, S. N. e Felisberti, M. I. *J. Appl. Polym. Sci.* (no prelo).
- [88] Schimidt-Rohr, K.; Kulik, A. S.; Beckham, H. W.; Ohlemacher, A.; Pawelzik, U.; Boeffel, C. e Spess, H. W. *Macromolecules* **27** (1994) 4733.
- [89] Wang, Y.; Ji, D.; Yang, C.; Zhang, H.; Qin, C. e Huang, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **52** (1994) 1411.
- [90] Wu, S. *J. Phys. Chem.* **74** (1970) 632.
- [91] Tsebrenko, M. V., Yudin, A. V., Ablazova, T. I. e Vinogradov, G. *Polymer*, **17** (1976) 831.
- [92] Costa, S. C. G. Tese de doutorado, em andamento.
- [93] Tomotika, S. *Proc. Royal Soc., London A150* (1935) 322 *apud* Paul, D. R. e Bucknall, C. B., "Polymer blends", **1** (2001) 506.
- [94] Gonzalez-Nunez, R.; DeKee, D. e Favis, B. D. *Polymer* **37** (1996) 4689.
- [95] White, J. e Min, K. "Mixing of Polymers" em *Comprehensive Polymer Science*, Allen, G.; Bevington, J. C. e Aggarwal, S. L. (eds.), Pergamon Press, Oxford, **7** (1989) 285.
- [96] Yang, L.-Y.; Bigio, D. e Smith, T. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58** (1995) 129.
- [97] Tadmor, Z. e Gogos, C. G., "Principles of polymer processing", Jonh Wiley & Sons, Nova Iorque, (1979), 333.
- [98] Yang, L-Y; Smith, T. G. e Bigio, D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58** (1995) 117.
- [99] Pearson, R. A. e Yee, A. F. *J. Mat. Sci.* **26** (1991) 3828.
- [100] Starck, P. *Eur. Polym. J.* **33** (1997) 339.