

INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA MORFOLOGIA DE BLENDS DE PC/PEBDL COMPATIBILIZADAS COM EPDM-SAN

Silvia Carla Goós da Costa e Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química – UNICAMP

C. P. 6154 CEP 13083-790 Campinas-SP

Silcar@iqm.unicamp.br e Misabel@iqm.unicamp.br

ABSTRACTS

In this study, blends of polycarbonate (PC) and linear low density polyethylene (LLDPE) containing 10 and 20 w % of LLDPE were prepared by melt blending in a internal mixer and in a single-screw extruder at different processing conditions. EPDM-SAN was used as compatibilizer for the blends. The morphology of the blends investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM) is the result of balance between process the breakup and coalescence of the disperse phase particles that occur during the processing and depends very much on the viscosities of the constituent components, on the residence time into the equipment and on the shear.

RESUMO

Neste estudo, foram preparadas blendas de policarbonato (PC) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) compatibilizadas com o copolímero [poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM, enxertado com poli(acrilonitrila-co-estireno),SAN], EPDM-SAN, em dois tipos de equipamentos: um misturador descontínuo e em uma extrusora de rosca simples, a diferentes condições de processamento (temperatura e taxa de cisalhamento). As composições estudadas foram 10 e 20% em massa de PEBDL e 2,5 e 5,0% em massa do compatibilizante EPDM-SAN. A morfologia das blendas foi avaliada por Microscopia Eletrônica de Varredura e mostrou ser um resultado de um balanço entre os processos de quebra e coalescência das partículas da fase dispersa que ocorrem durante o processamento, sendo influenciada pelas propriedades reológicas dos componentes da blenda, tempo de residência no equipamento e cisalhamento.

PALAVRAS-CHAVES: Blendas, processamento, compatibilização.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem-se verificado um crescente interesse na pesquisa e desenvolvimento de processos para modificação de polímeros já existentes, como uma alternativa para a síntese de novos polímeros. Neste contexto, incluem-se as blendas poliméricas, que são materiais obtidos à partir da mistura física de dois ou mais polímeros. Vantagens óbvias deste procedimento são o baixo custo e a obtenção de materiais com propriedades específicas.

Entretanto, a mistura de dois ou mais polímeros não é trivial, uma vez que estão envolvidos constituintes de alta massa molar, o que leva geralmente à formação de sistemas imiscíveis, normalmente com propriedades mecânicas inferiores às dos componentes puros. Este problema, porém, pode ser solucionado com a adição de um compatibilizante, que tem como função reduzir a energia interfacial, permitindo uma melhor dispersão e estabilizando a morfologia durante o processamento ⁽¹⁾.

As propriedades finais de uma blenda polimérica imiscível são influenciadas pela sua morfologia, que por sua vez é muito complexa e depende de vários fatores: composição, propriedades reológicas dos componentes, condições de processamento e tensão interfacial ⁽²⁾.

O método mais economicamente viável e versátil de preparar uma blenda é através da mistura mecânica em extrusoras ou misturadores descontínuos, sendo por isso o método utilizado industrialmente para a mistura de polímeros.

Este estudo tem como objetivo avaliar a influência das condições de mistura de policarbonato (PC) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e do compatibilizante [poli(etileno-co-propileno-co-dieno), EPDM, enxertado com poli(acrilonitrila-co-estireno), SAN], EPDM-SAN, na morfologia das blendas. Dois tipos de equipamentos foram utilizados: um misturador descontínuo e uma extrusora de rosca simples, a diferentes condições de processamento (temperatura e taxa de cisalhamento). As composições estudadas foram 10 e 20% de PEBDL e 2,5 e 5,0% (em massa) do compatibilizante EPDM-SAN.

PARTE EXPERIMENTAL

Na Tabela 1 temos as características dos materiais utilizados.

Blendas contendo 10 e 20 % (em massa) de PEBDL e 2,5 e 5,0 % em massa do compatibilizante foram preparadas em um Misturador Haake, (Rheocord 600) a temperaturas de 200 e 220°C, rotação de 40 e 60 rpm e tempo de mistura de 10 minutos. Obteve-se também blendas de mesma composição em uma extrusora de rosca simples (Wortex, L/D=30)

com 5 zonas de aquecimento e temperatura variando entre 220 e 255°C e rotação de 60, 80 e 100 rpm.

Amostras das blendas foram fraturadas em nitrogênio líquido e analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento JEOL T-300. Para a determinação do tamanho e distribuição de tamanhos de domínios utilizou-se o programa Imagem Pró Plus 3,0.

A estabilidade da morfologia foi avaliada por MEV utilizando-se amostras moldadas por compressão em uma prensa aquecida a 240°C, em diferentes tempos: 2, 3, 4 e 6 min.

Tabela 1: Características dos materiais

<i>Material</i>	$M_w^{(1)}$ (g/mol)	$M_w/M_n^{(1)}$	$T_g^{(2)}$ (°C)	$T_m^{(2)}$ (°C)	$IF^{(3)}$ (g/10min)	$CH_3/1000C^{(4)}$	$SAN^{(5)}$ (% massa)
PC	50.962	2,84	150	-----	6,9	-----	-----
PEBDL	172.000	2,3	- 118	102	1	33,61	-----
EPDM-SAN	479.823	5,92	- 45	117	25	-----	25

(1) GPC

(3) Fabricante

(2) DSC

(4) RMN-¹H

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma das dificuldades na obtenção de blendas poliméricas é a escolha das condições de processamento. Altas temperaturas e taxas de cisalhamento podem degradar um dos componentes da blenda, enquanto o inverso pode não ser suficiente para plastificar o componente de maior viscosidade.

Este problema geralmente é contornado escolhendo-se condições de processamento mais próximas da matriz, neste caso do policarbonato. Assim, as condições iniciais de processamento estudadas no misturador descontínuo foram: 200°C/40 rpm (C1), 200°C/60 rpm (C2), 220°C/40 rpm (C3) e 220°C/60 rpm (C4).

Uma das variáveis monitoradas durante o processamento em um misturador Haake é o torque em função do tempo de mistura. O torque é uma medida do trabalho necessário para processar um material e pode ser relacionado à sua viscosidade.

Na Figura 1 é mostrado o torque a 6 minutos de mistura nas diferentes condições de processamento para os componentes puros.

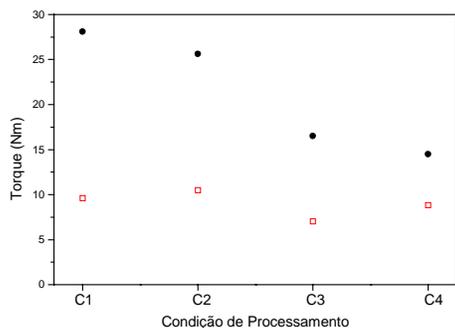


Figura 1: Torque a 6 minutos de mistura em função das diferentes condições de processamento no Haake, para o (●)PC e o (□) PEBDL.

O torque, e portanto a viscosidade do PC, apresenta uma dependência com a temperatura e rotação, enquanto que para o PEBDL permanece praticamente constante.

O aumento da temperatura e taxa de cisalhamento acarreta a diminuição da viscosidade do PC, que tende a se aproximar da viscosidade do PEBDL. Segundo a literatura⁽³⁾, uma melhor dispersão dos componentes de uma blenda deve ser alcançada quando a razão entre as viscosidades da fase dispersa e da matriz, η_D/η_M , é próxima à unidade. Assim, espera-se que blendas obtidas na condição C4 apresentem uma morfologia constituída de domínios menores e mais homoganeamente dispersos na matriz, comparativamente às demais condições de mistura estudadas.

A análise das micrografias obtidas por MEV para as blendas revelou uma morfologia de domínios de PEBDL aproximadamente esféricos dispersos na matriz de PC.

O diâmetro médio ponderado (D_w) dos domínios de PEBDL em função da razão do torque ou das viscosidade da fase dispersa e da matriz é mostrado na Figura 2.

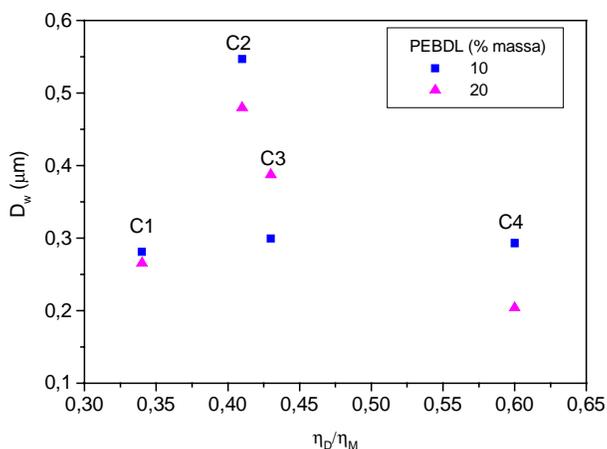


Figura 2: Diâmetro médio ponderado em função da relação η_D/η_M para as blendas PC/PEBDL não compatibilizadas obtidas no misturador descontínuo.

Conforme o esperado, o aumento da razão η_D/η_M resultou em uma melhor dispersão do PEBDL na matriz de PC. Assim, esta foi a condição escolhida (C4) para o preparo das blendas compatibilizadas no misturador descontínuo.

Na Figura 3 temos as curvas de torque em função do tempo de mistura para as blendas PC/PEBDL compatibilizadas com EPDM-SAN, obtidas durante o processamento no misturador descontínuo na condição de processamento C4.

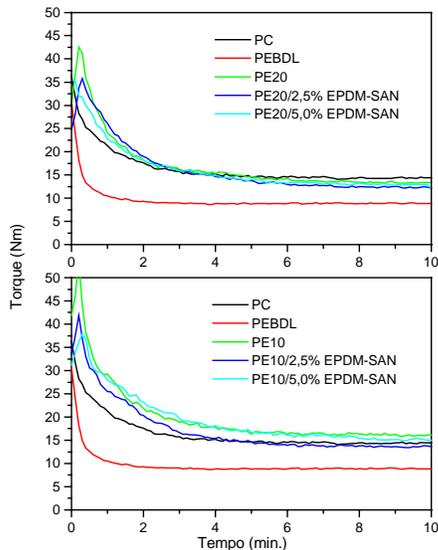


Figura 3: Torque em função do tempo para blendas de PC contendo 10 e 20 % massa de PEBDL, compatibilizadas com EPDM-SAN obtidas na condição de processamento C4.

A adição de PEBDL e do EPDM-SAN não causa uma alteração significativa no torque em relação ao PC (Figura 3). Entretanto, as dimensões dos domínios de PEBDL são afetadas pelo EPDM-SAN, conforme mostrado na Figura 4.

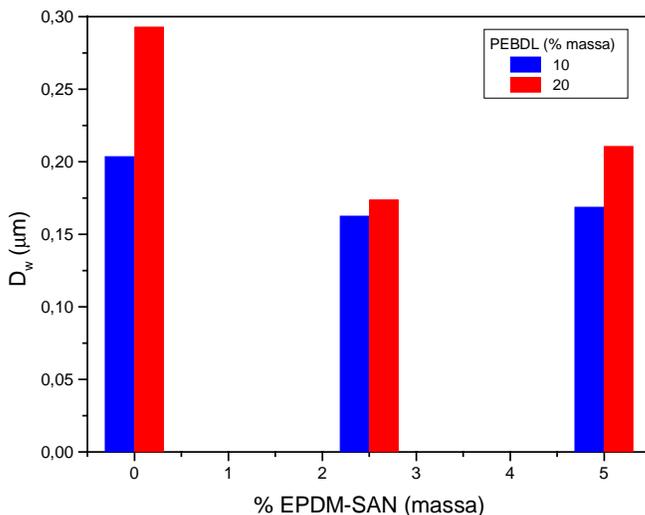


Figura 4: Diâmetro médio ponderado em função do teor de EPDM-SAN para as blendas PC/PEBDL, preparadas em misturador descontínuo.

A adição do compatibilizante resulta na diminuição do tamanho dos domínios de PEBDL, sendo este efeito mais pronunciado para as blendas contendo 20% em massa do polietileno e 2,5% em massa do EPDM-SAN.

As blendas compatibilizadas contendo 10 % em massa de PEBDL obtidas no misturador descontínuo moldadas por compressão à -240°C em diferentes tempos de

prensagem foram analisadas por MEV com o intuito de se avaliar a evolução e estabilidade morfológica (Figura 5).

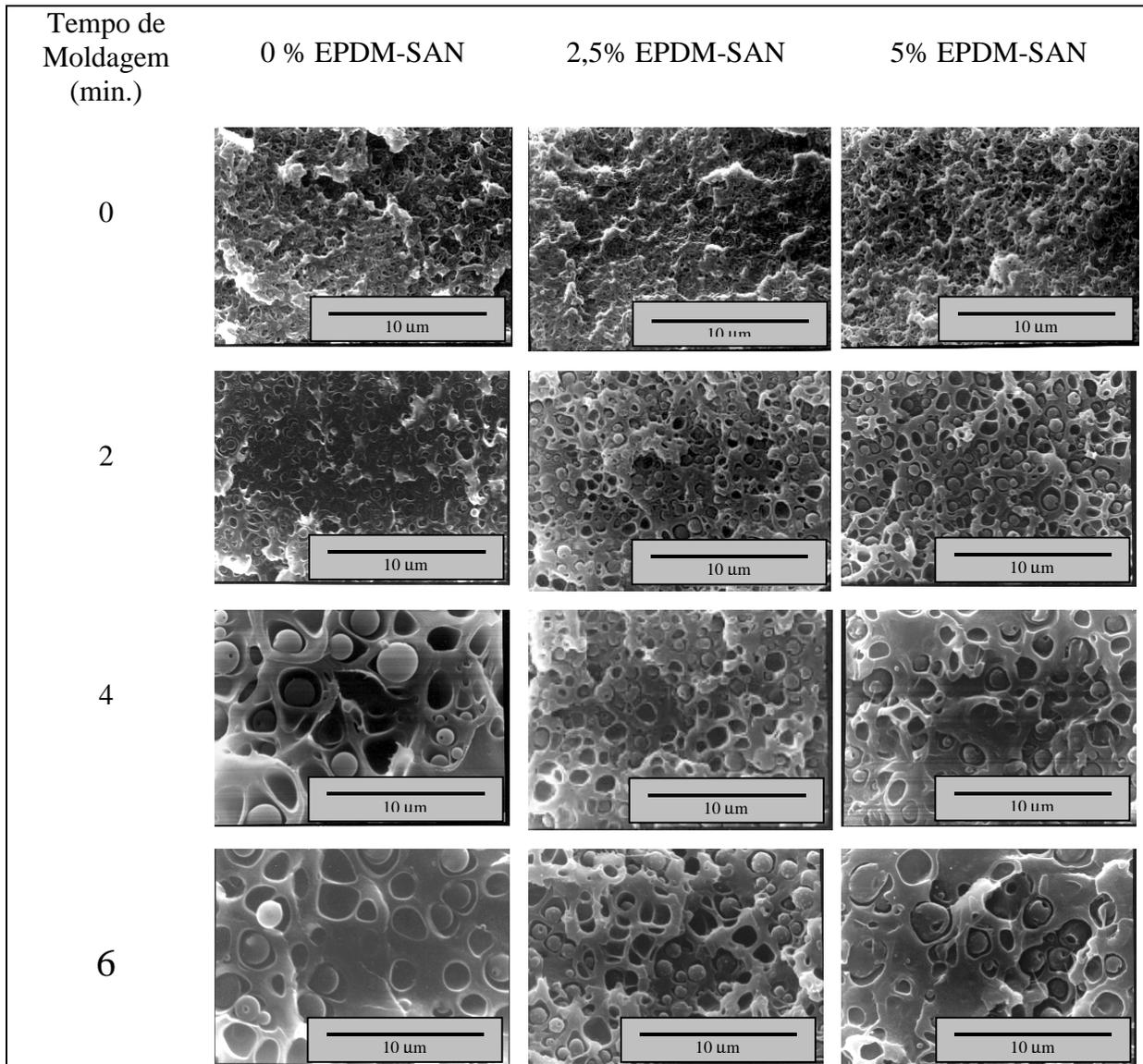


Figura 5: Evolução da morfologia de blendas PC/PEBDL 90:10 obtidas em misturador descontínuo a 220°C/60 rpm submetidas à moldagem por compressão à 240°C.

Tanto para a blenda compatibilizada como para a não compatibilizada observou-se uma modificação morfológica, no caso o aumento da tamanho dos domínios de PEBDL com o tempo de moldagem. Entretanto, este efeito foi mais pronunciado para a blenda não compatibilizada. A blenda contendo 2,5 % em massa de EPDM-SAN apresentou os menores

domínios de PEBDL, sendo neste caso observado a estabilização da morfologia já a 4 minutos de pós-processamento.

A adição de 2,5% em massa de EPDM-SAN é suficiente para estabilizar a morfologia no pós-processamento, sugerindo que a concentração micelar crítica seja atingida para teores maiores do compatibilizante.

As micrografias evidenciam também adesão entre as fases, o que pode ser comprovado pela presença de microcavidades e rugosidade na superfície de fratura da fase dispersa.

Para as blendas compatibilizadas obtidas por extrusão, na faixa de temperatura de 220 à 255°C e rotação da rosca de 60 rpm, observou-se que a adição do compatibilizante não alterou significativamente o tamanho dos domínios, embora tenha atenuado a coalescência no pós-processamento (Figura 6).

É interessante observar que para a mesma rotação (60 rpm) as blendas obtidas no misturador descontínuo apresentaram domínios de PEBDL menores, e no caso da adição de compatibilizante, uma morfologia mais estável comparativamente às blendas obtidas na extrusora. Isto mostra que o misturador descontínuo foi mais eficiente no processo de dispersão e mistura para esta condição.

Na Figura 7 são apresentadas as micrografias de blendas PC/PEBDL, 90:10, contendo 5% em massa de EPDM-SAN obtidas em extrusora com rotações de 80 e 100 rpm.

Comparando-se as micrografias das Figuras 6 e 7, observa-se que a blenda obtida a 80 rpm apresenta menor tamanho de domínio e morfologia mais estável no pós-processamento. Sugere-se que esta seja a condição onde tem-se tempo suficiente para que ocorra a quebra das partículas e uma mistura mais eficiente do compatibilizante. A baixas taxas de cisalhamento, a grande diferença de viscosidade entre os componentes puros pode ser o fator predominante no desenvolvimento da morfologia, não permitindo uma dispersão homogênea do PEBDL. Por sua vez, a altas taxas de cisalhamento, o tempo de residência pode ter sido insuficiente para uma mistura eficiente ou a coalescência pode ter sido favorecida devido à diminuição da viscosidade da matriz. Assim, considera-se que a 80 rpm a taxa de cisalhamento aproxime a viscosidade de ambos os componentes da blenda, ao mesmo tempo em que proporciona um tempo suficiente para que ocorra uma mistura eficiente.

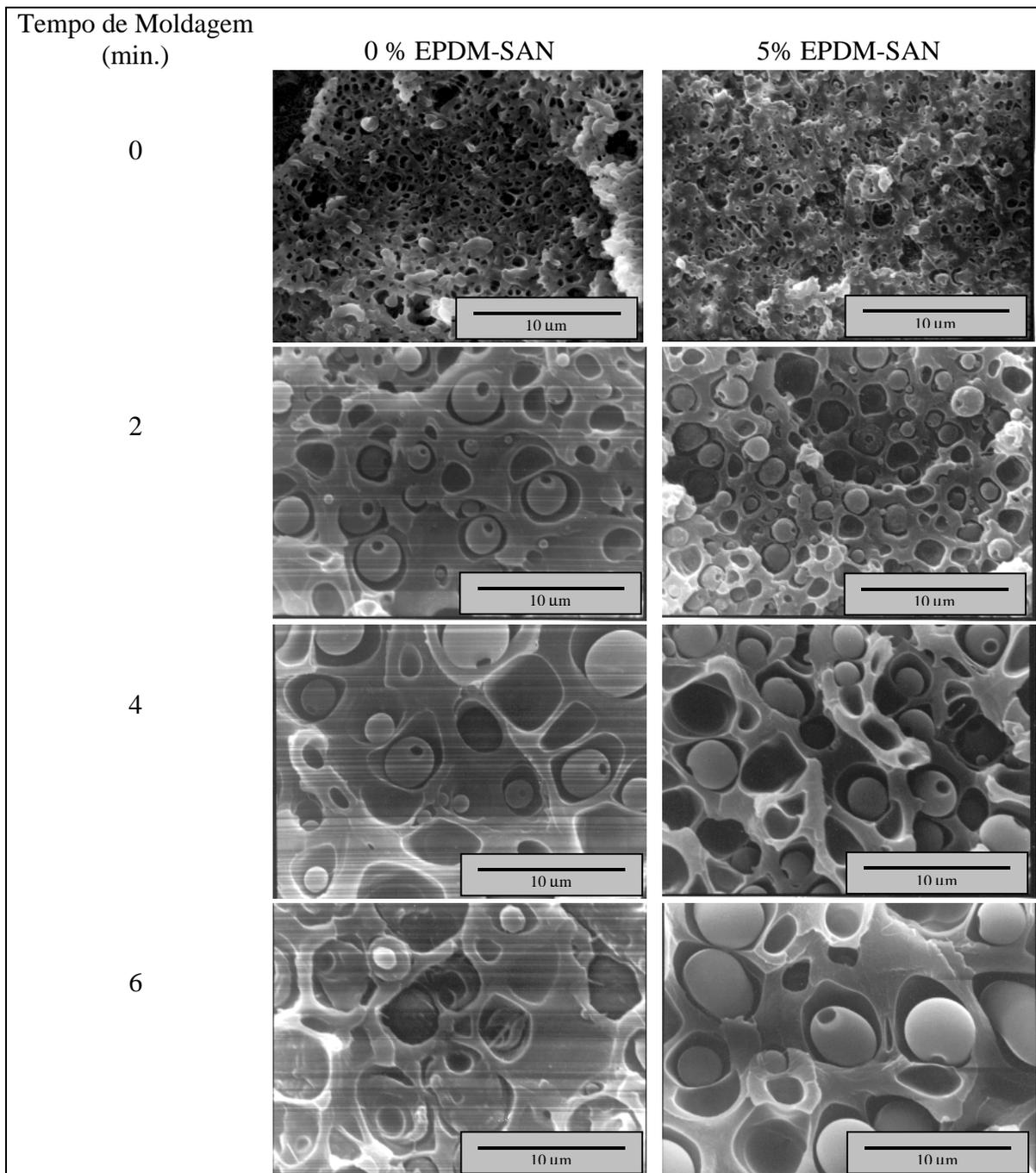


Figura 6: Evolução da morfologia de blendas PC/PEBDL 90:10 obtidas em extrusora de rosca simples na faixa de temperatura de 220 à 255°C e rotação de 60 rpm e submetidas à moldagem por compressão à 240°C.

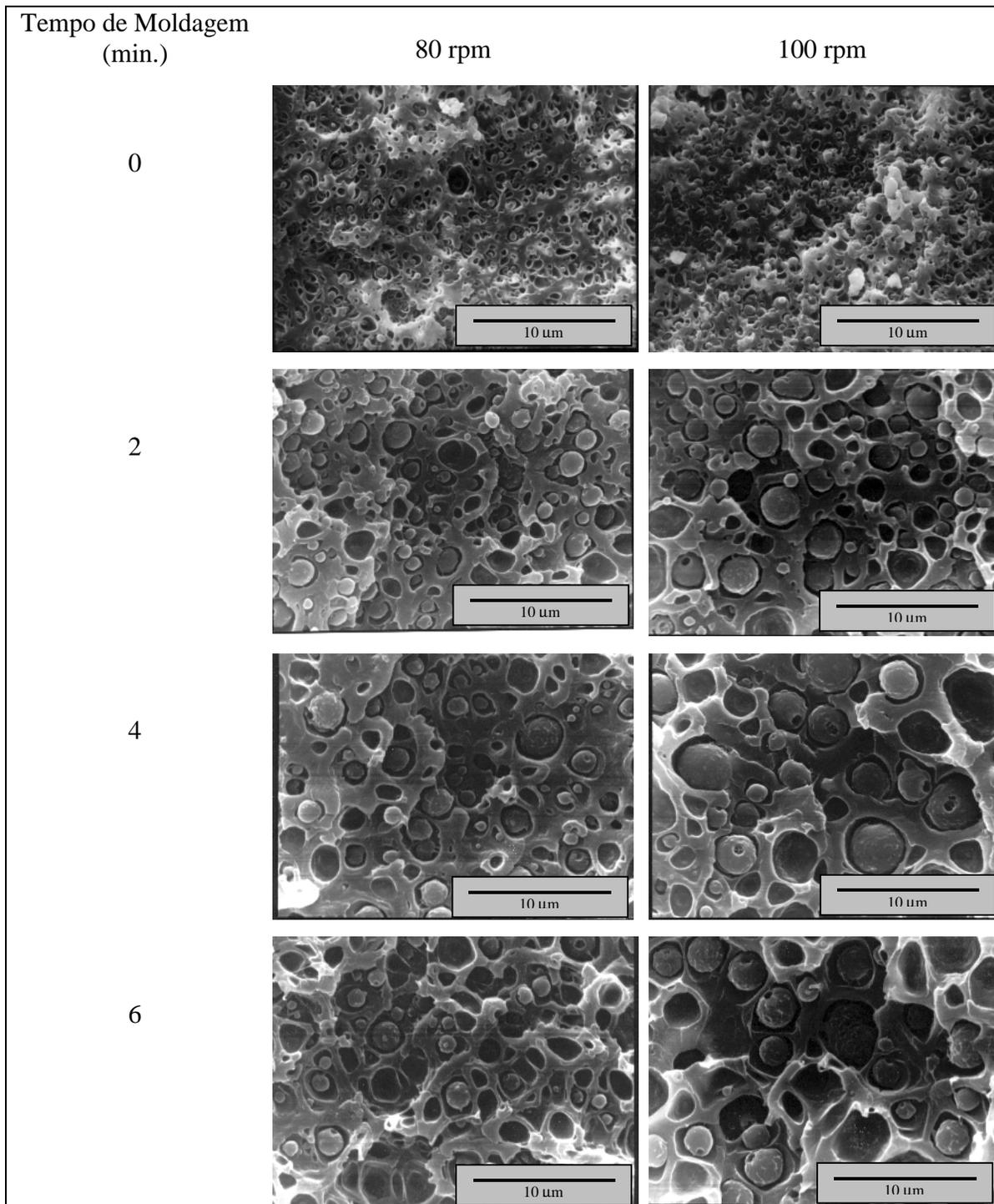


Figura 7 : Evolução da morfologia de blendas PC/PEBDL 90:10 com 5% em massa de EPDM-SAN obtidas em extrusora de rosca simples na faixa de temperatura de 220 à 255°C e diferentes velocidades de rotação da rosca.

Comparando as figuras 5 e 7, observa-se que a blenda contendo 10% PEBDL e 5% EPDM-SAN preparada por extrusão à 80 rpm apresenta morfologia comparável à blenda obtida no misturador descontínuo a 60 rpm.

CONCLUSÕES

Blendas que apresentam razão η_D/η_M mais próximas da unidade apresentaram partículas menores e mais homoganeamente dispersas na matriz.

A adição do compatibilizante diminui o tamanho das partículas de PEBDL dispersa na matriz de PC e retarda a coalescência durante o pós-processamento.

A morfologia das blendas compatibilizadas indicam adesão entre as fases, como evidenciado pela presença de microcavidades e rugosidade nas partículas da fase dispersa.

Blendas obtidas em misturador descontínuo apresentaram uma melhor dispersão do PEBDL e morfologia mais estável no pós-processamento, devido ao maior tempo de residência, o que propicia uma mistura mais eficiente.

BIBLIOGRAFIA

1. Paul, D. R.; Barlow, J. H. and Keskkula, H.; “*Polymer Blends*” in “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”; Mark, H. F.; Bikales, N.; Overberger, G. C. and Menges, G. (eds.); 2nd; John Wiley & Sons; N.Y.; Vol 12; p. 399-461; 1998.
2. Utracki, L. ^a; *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*; 1nd; Hanser Publishers, N.Y.; 1990.
3. Wu, S.; *Polym. Eng. Sci.*; **27**; 335; 1987.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e FAPESP (proc. nº 03642/99) pelo suporte financeiro e GE South American Plastics e Dow Chemical pelo fornecimento de matéria prima.