

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NAS BLENDS DE PMMA/PELBD

Lucila Cinthia Cabral e Maria Isabel Felisberti

lucila@iqm.unicamp.br e misabel@iqm.unicamp.br

Instituto de Química – UNICAMP

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

Abstract

Blends of poly(methyl methacrylate) PMMA and linear low density polyethylene (LLDPE) containing 10 and 20 wt % of LLDPE were prepared in an internal mixer (Haake) and in a single-screw extruder using different rotors speed. Blends obtained in the mixer showed a morphology constituted by spherical domains of LLDPE dispersed in PMMA matrix and it was seen that domain size depend on rotor speed. An increase in shear rate promoted a better dispersion of LLDPE. In samples prepared in the extruder, it was observed a morphology constituted by cylindrical fibers of LLDPE dispersed in PMMA matrix and having the same orientation of the flow. The increase in shear rate promoted a better mixture, which was seen by the break-up of a fraction of the fibers in spherical domains. The lack of fibers in blends prepared in the internal mixer shows that the blending in this equipment is better than that obtained in the extruder. It was attributed to the difference in shear flow between the two equipments and to the lower residence time of the material into the extruder.

Resumo

Neste trabalho foram preparadas blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) na composição de 10 e 20% em massa de PELBD em uma extrusora de rosca simples e em misturador descontínuo do tipo Haake, utilizando-se diferentes velocidades de rotação. As amostras obtidas no misturador Haake apresentaram a morfologia de domínios esféricos de PELBD dispersos na matriz de PMMA, cujas dimensões mostraram-se dependentes da rotação, sendo que o aumento da taxa de cisalhamento proporcionou uma melhor dispersão do polietileno. Para amostras obtidas na extrusora, observou-se uma morfologia constituída por fibras cilíndricas de PELBD dispersas na matriz de PMMA e orientadas na direção do fluxo. O aumento da taxa de cisalhamento na extrusora propiciou uma melhor mistura, o que foi evidenciada pela quebra de parte das fibras de polietileno em domínios esféricos. A ausência de fibras nas misturas preparadas no

misturador Haake indicam que a este equipamento proporciona uma mistura melhor do que a extrusora. Isto foi atribuído à diferença do tipo de cisalhamento realizado em cada equipamento e ao menor tempo de residência da blenda na extrusora do que no misturador.

Palavras-chave: poli(metacrilato de metila); polietileno linear de baixa densidade; mistura mecânica; morfologia

Introdução

A preparação de blendas poliméricas é um dos meios mais utilizados na obtenção de novos materiais que tenham um conjunto desejado de propriedades [1].

A maior parte dos polímeros são imiscíveis entre si, por isso a mistura entre eles gera uma morfologia multifásica. Como o tipo de morfologia e o tamanho das fases afeta diretamente as propriedades do material, há diversos estudos na literatura em que são avaliados os fatores que os influenciam. Em blendas imiscíveis preparadas por mistura mecânica no estado fundido, a morfologia obtida depende de diversos fatores, tais como: propriedades reológicas dos componentes, composição da blenda, condições de processamento e tipo de equipamento utilizado [1-7].

O modelo clássico de previsão do tamanho de fases em blendas heterogêneas é baseado no processo elementar de quebra de partículas Newtonianas isoladas em um campo de fluxo simples. De acordo com esse modelo, desenvolvido por Taylor, o processo é governado pelo número de capilar (Ca):

$$Ca = \frac{\tau D}{2\sigma} = \frac{\dot{\gamma} \eta_m D}{2\sigma} \quad (1)$$

que é uma relação entre a força de deformação $\tau = \eta_m \dot{\gamma}$, onde η_m é a viscosidade da matriz e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, e a força interfacial $\sigma/2D$, onde σ é a tensão interfacial e D é o diâmetro da gota. Acima de um valor crítico, Ca_{crit} , a tensão de cisalhamento, que provoca deformação na gota, supera a tensão interfacial, que tende a manter a gota esférica, e a gota é esticada até se romper [1].

Taylor balanceou a tensão interfacial e de cisalhamento e obteve uma relação para o tamanho máximo da gota que poderia ser estável:

$$D = \frac{4\sigma(\eta_r + 1)}{\dot{\gamma} \eta_m \left(\frac{19}{4} \eta_r + 4 \right)} \quad \eta_r < 2,5 \quad (2)$$

onde η_r é a razão de viscosidade (razão entre a viscosidade da fase dispersa e a da matriz). Esta relação é válida para pequenas deformações em fluídos Newtonianos e não prevê quebra da gota quando $\eta_r > 2,5$ [2].

Wu adaptou o modelo de Taylor para os sistemas constituídos por polímeros, que em geral não se comportam como fluídos Newtonianos, e propôs a seguinte equação para o diâmetro da partícula dispersa:

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

onde o sinal (+) é usado quando $\eta_r > 1$ e o sinal (-) é usado quando $\eta_r < 1$ [2,8].

As equações (2) e (3) sugerem que o tamanho das partículas pode ser diminuído com o aumento da taxa de cisalhamento ou com a redução da tensão interfacial.

Neste trabalho foram preparadas blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) em diferentes equipamentos (misturador descontínuo e extrusora) e em diferentes condições de processamento. Teve-se como objetivo avaliar a morfologia das misturas em relação à alteração da taxa de cisalhamento e ao tipo de equipamento utilizado.

Parte Experimental

Na Tabela I encontram-se algumas características finais e dados sobre os polímeros utilizados na preparação das blendas.

Tabela I. Características dos polímeros de partida

	Origem	Mn ⁽¹⁾ (g/mol)	Mw/Mn ⁽¹⁾	Tg (°C) ⁽²⁾	Tm (°C) ⁽²⁾	Catalisador	CH ₃ / 1000C ⁽³⁾
PMMA	Rohm & Haas (Oroglas UVA811)	41000	1,7	120	—		
PELBD	Dow Chemical (PL1880)	76000	2,3		100	Metalocênico	34

(1) GPC; (2) DSC e (3) RMN¹³C

As blendas contendo 10 e 20% em massa de PELBD foram preparadas em dois equipamentos: uma extrusora de rosca simples (Wortex, L/D=30) com zonas de temperatura entre 180 e 220°C e rotações de 60, 80, 100 e 120 rpm; e um misturador descontínuo (Haake Rheomixer 600) a 200°C, nas rotações de 40 e 60 rpm e tempo de mistura de 10 minutos.

Amostras das blendas foram fraturadas em nitrogênio líquido e as fraturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (JEOL T-300), com o aparelho operando a 10 KV. Nas blendas preparadas na extrusora, foram feitas fraturas no sentido paralelo e perpendicular ao fluxo do material.

Para avaliar o comportamento reológico do PMMA e do PELBD, estes polímeros foram processados separadamente no misturador Haake na temperatura de 200°C nas rotações de 40 e 60 rpm, sendo monitorado o torque em função do tempo.

Resultados e Discussão

A análise das micrografias das blendas preparadas no misturador Haake, mostradas na Figura 1, revela uma morfologia em que o PMMA é a fase contínua e o PELBD forma domínios dispersos com forma aproximadamente esférica.

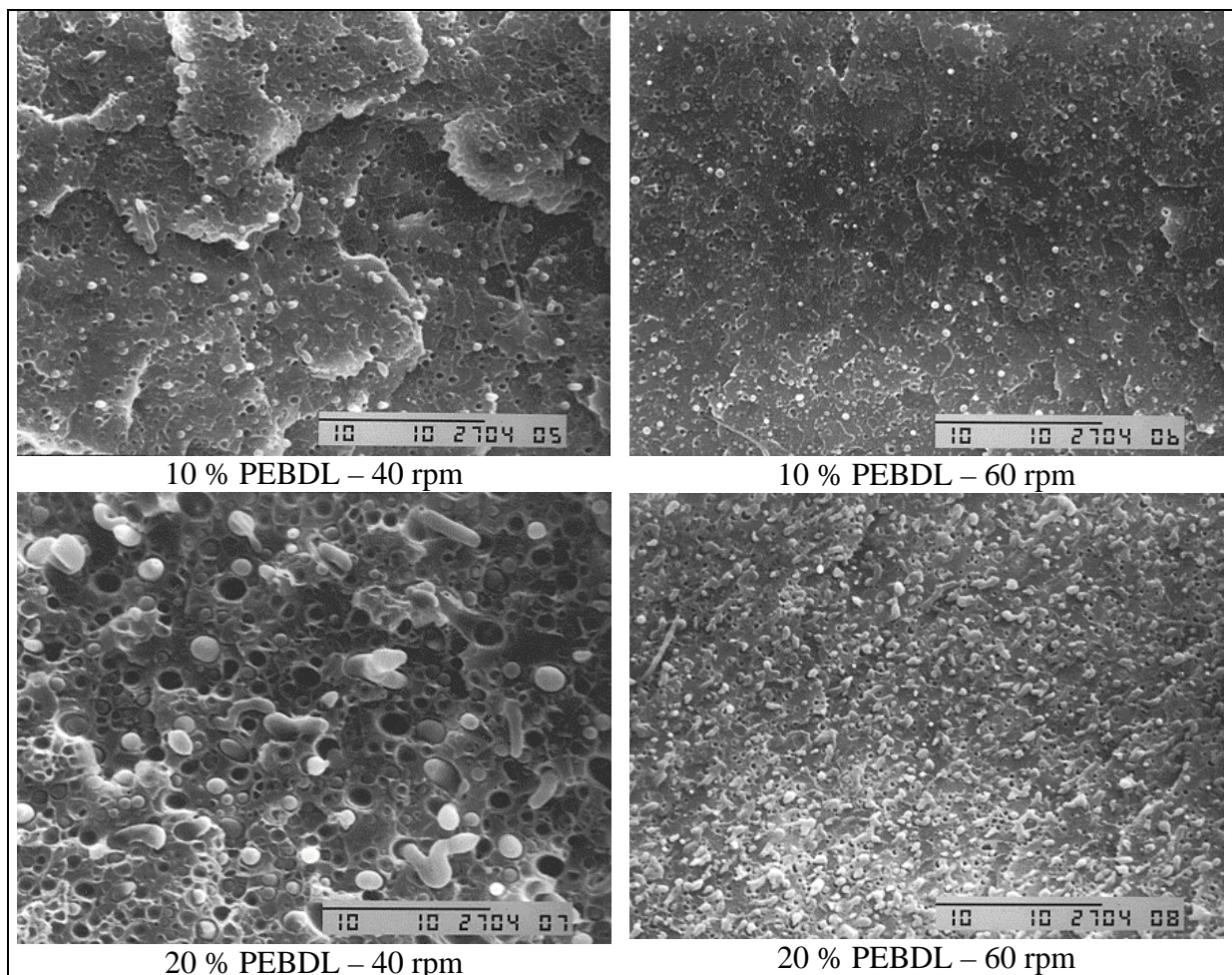


Figura 1. Morfologia obtida por MEV para as blendas PMMA/PELBD preparadas no misturador Haake a 200°C e em diferentes rotações (x3500).

A presença de buracos revela que houve descolamento dos domínios de PELBD na fratura e evidencia a fraca adesão entre as duas fases decorrente da alta tensão interfacial entre os polímeros. Nota-se que houve um decréscimo no tamanho dos domínios de polietileno com o aumento da rotação de 40 para 60 rpm. Nas misturas contendo 10% de PELBD, o tamanho dos domínios foi reduzido de cerca 0,8 μm para uma faixa de 0,3 a 0,5 μm , e nas blendas contendo 20% de PELBD, os domínios foram reduzidos da faixa de 1,0 a 1,6 μm para 0,3 μm .

A redução no tamanho dos domínios reflete o aumento da taxa de cisalhamento, seguindo o modelo de Taylor e Wu, bem como o alteração do comportamento reológico dos polímeros. Como o torque é proporcional à viscosidade dos polímeros no estado fundido, a razão de viscosidade foi calculada dividindo-se o valor do torque da fase dispersa pelo valor do torque da matriz. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.

Tabela II. Razão de viscosidade entre PEBDL e PMMA

T inicial(°C)	r (rpm)	$\eta_r^{(1)}$
200	40	0,6
200	60	0,8

(1) $\eta_{\text{PEBDL}}/\eta_{\text{PMMA}}$

Pode-se observar que a razão de viscosidade a 60 rpm é maior do que a 40 rpm, ou seja, que a viscosidade da fase dispersa se aproxima à da matriz com o aumento da taxa de cisalhamento. De acordo com o modelo desenvolvido por Wu [8], quanto mais próximos forem os valores de viscosidade das duas fases, menor é o tamanho dos domínios, pois essa situação favorece a transferência da tensão de cisalhamento entre uma fase e a outra, propiciando a quebra das partículas da fase dispersa e, conseqüentemente, a redução do tamanho dos domínios.

Na Figura 2 são mostradas as micrografias das fraturas realizadas paralelamente ao fluxo do material na extrusora. Em ambas observa-se a presença de fibras de polietileno dispersas na matriz de PMMA, o que indica que a tensão de cisalhamento da extrusora nas condições de processamento usadas não foi suficiente para superar a tensão interfacial e proporcionar a quebra total dos domínios de polietileno. Entretanto, nota-se que a presença de domínios esféricos quando a rotação é aumentada para 120 rpm, indicando que o aumento da taxa de cisalhamento provocou o rompimento de parte das fibras de polietileno, reduzindo o

tamanho da fase dispersa. O mesmo tipo de morfologia foi observado nas blendas contendo 20% de PELBD.

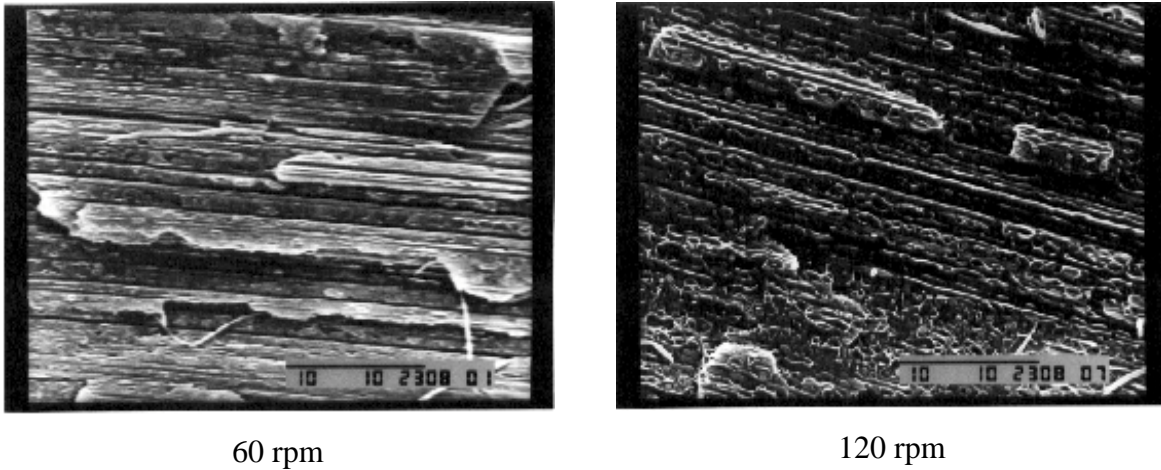
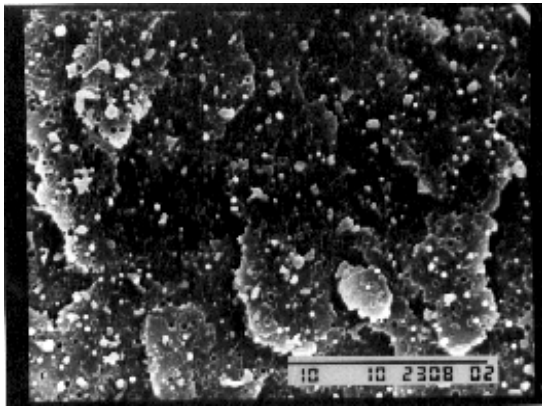


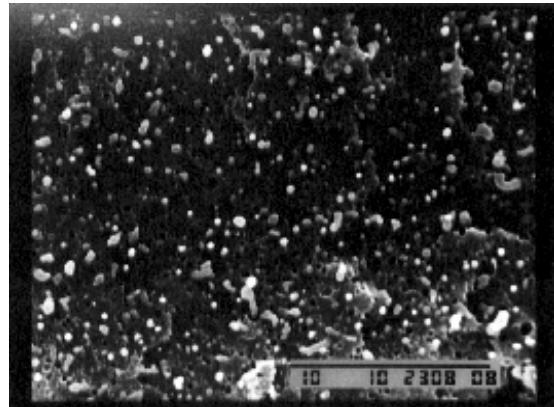
Figura 2. Micrografias obtidas por MEV para as fraturas paralelas ao fluxo do material das blendas PMMA/PELBD 90:10 preparadas na extrusora a 60 e 120 rpm (5000x).

A ausência de fibras de polietileno nas blendas preparadas no misturador Haake operando à mesma rotação que a extrusora (60 rpm) indica que ele proporciona uma melhor mistura. Aliás, mesmo utilizando-se uma rotação duas vezes maior na extrusora, ainda observou-se a formação de fibras. Esse resultado mostra que não é possível fazer uma comparação direta da morfologia obtida em equipamentos que têm diferentes tipos de cisalhamento (predominantemente cisalhamento de fluxo simples no misturador Haake e uma combinação de diferentes tipos de fluxos de cisalhamento na extrusora). Em misturas de policarbonato com polipropileno estudadas por Sundararaj *et al.* [2], observou-se que as fases dispersas das blendas preparadas em uma extrusora de rosca dupla eram maiores do que as das blendas preparadas em um misturador descontínuo, o que foi atribuído ao menor tempo de residência do material na extrusora. Neste trabalho, além da diferença do tipo de fluxo, o tempo de residência também pode ter sido responsável pela morfologia observada, pois, enquanto o tempo de residência no misturador Haake foi de 10 minutos, o tempo de residência na extrusora foi de aproximadamente 3 minutos.

A Figura 3 apresenta as micrografias das fraturas perpendiculares ao fluxo do material na extrusora. Nota-se que as fibras de polietileno dispersas na matriz possuem formas cilíndricas e que as suas dimensões não são afetadas pela taxa de cisalhamento, o que também foi constatado em blendas de polipropileno com policarbonato [2].



60 rpm



120 rpm

Figura 3. MEV das fraturas perpendiculares ao fluxo das blendas PMMA/PELBD 90:10 preparadas na extrusora a 60 e 120 rpm (x3500).

É interessante notar que embora a morfologia das blendas obtidas nos dois tipos de equipamentos seja diferente, o diâmetro das fibras é similar ao diâmetro dos domínios das misturas preparadas a 60 rpm no misturador Haake (Figuras 1 e 3).

Estes resultados sugerem que para modificar a dimensão dos domínios no sistema PMMA/PELBD é necessário a adição de um agente interfacial.

Conclusões

Observou-se uma grande diferença no tipo de morfologia de blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) preparadas em equipamentos que têm diferentes tipos de cisalhamento (fluxo simples no misturador descontínuo e uma combinação de diferentes tipos de fluxos no misturador contínuo).

No misturador Haake, constatou-se a formação de domínios esféricos, enquanto na extrusora houve formação de fibras cilíndricas de polietileno, indicando que neste equipamento a taxa de cisalhamento não foi suficientemente alta para provocar rompimento da fase dispersa. Em ambos os equipamentos o aumento da taxa de cisalhamento proporcionou uma maior dispersão dos domínios, obedecendo os modelos de Wu e Taylor.

A ausência de fibras nas blendas preparadas no misturador Haake evidenciaram que este equipamento propicia uma mistura mais eficiente entre os polímeros. Além da diferença do tipo de cisalhamento, isso deve estar relacionado com o tempo de residência do material, que é menor na extrusora do que no misturador.

Referências bibliográficas

- [1] Willenmse, R. C.; Ramaker E. J. J.; van Dam, J.; de Boer, A. P, *Polymer* **40** (1999) 6651-6659
- [2] Sundararaj, U. e Macosko, C. W., *Macromolecules* **28** (1995) 2647-2657
- [3] Everaert, V.; Aerts, L e Groeninckx, *Polymer* **40** (1999) 6627-6644
- [4] Bourry, D e Favis, D. B., *Polymer* **39** (1998) 1851-1856
- [5] Favis, B. D. e Therrient, D., *Polymer* **32** (1991) 1474-1481
- [6] Lee, J. K. e Han C. D., *Polymer* **40** (1999) 6277-6296
- [7] Lee, J. K. e Han C. D., *Polymer* **41** (2000) 1799-1815
- [8] Wu S., *polym. Engng. Sci.* **27** (1987) 335