



BLENDAS DE POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA) E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE LINEAR (PEBDL)

Lucila Cinthia Cabral e Maria Isabel Felisberti
Instituto de Química – UNICAMP
Cx. P. 6154, CEP 13084-970, Campinas/SP
e-mail: lucila@iqm.unicamp.br

Abstract

Blends of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and linear low-density polyethylene (LLDPE) containing 10 and 20 wt% of LLDPE were prepared in a internal mixer Haake Rheocord 600 and the processing parameters (temperature and rotor speed) were optimized. It was used LLDPEs having 1-octene as comonomers and synthesized with different catalysts: Ziegler-Natta (DOWLEX2045), metallocene (PL1880) and mixed Ziegler-Natta/Metallocene (EL5400). With a high shear rate the viscosity of LLDPE and PMMA become closer, and SEM analysis showed that this effect promoted a finer dispersion of the metallocene PL1880, but not of the others LLDPE. Morphology examinations also showed that domains size of DOWLEX2045 and PL1880 were smaller than the EL5400 ones. The coalescence of the dispersed phase in melt-pressed blends indicated that PMMA is incompatible with LLDPEs.

PALAVRAS –CHAVE: PMMA, PEBDL, blendas, mistura mecânica.

Em blendas preparadas por mistura mecânica, a dispersão de uma fase na outra depende das condições utilizadas durante o processamento. Neste trabalho foram preparadas blendas de polimetacrilato de metila (PMMA) com polietilenos de baixa densidade linear (PEBDL) com ramificações de 1-octeno e com diferentes microestruturas, determinadas pelas condições de síntese: DOWLEX2045 (catalisador Ziegler-Natta); PL1880 (catalisador metalocênico) e EL5400 (combinação de ambos os catalisadores).

Os polímeros puros e as blendas contendo 10 e 20% em massa de PEBDL foram processados por 10 minutos em um reômetro Haake Rheocord 600 a 180 e 200°C, nas velocidades de rotação de 40 e 60 rpm. As blendas foram processadas em uma temperatura adicional de 220°C. Durante o processamento foi acompanhado o torque e a temperatura dos polímeros em função do tempo. A influência das condições do equipamento sobre a morfologia das misturas foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (JEOL T-300).

O valor do torque estabilizado para o polímero PL1880, após 6 minutos de processamento, foi menor do que o dos demais PEBDL, indicando que ele foi processado mais facilmente. Este polietileno, sintetizado com catalisador metalocênico, possui ramificações longas que dificultam o empacotamento das cadeias poliméricas, de forma que o trabalho necessário para provocar o seu cisalhamento é menor. O polietileno DOWLEX2045, sintetizado com catalisador Ziegler-Natta, e o polietileno EL5400, sintetizado com uma mistura dos dois catalisadores, possuem ramificações menores que favorecem o empacotamento entre as cadeias e, conseqüentemente, dificultam o processamento destes polímeros.

O PL1880 e o PMMA foram submetidos à taxas de cisalhamento variando de 40 a 120 rpm, mantendo-se a temperatura fixa em 200°C, para que pudesse ser avaliado o comportamento reológico destes polímeros. Os valores de torque obtidos estão ilustrados na Figura 1.

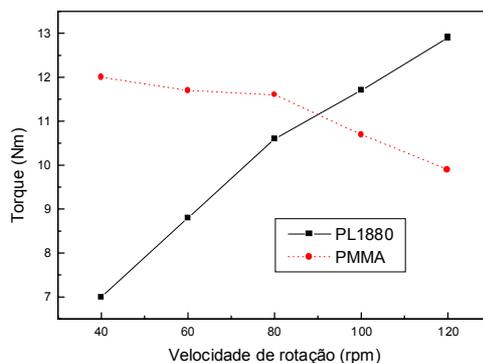


Figura 1. Torque para os polímeros PL1880 e PMMA em função da velocidade de rotação.

Nota-se que o PMMA comporta-se como um fluido Newtoniano até 80 rpm, ou seja, a viscosidade deste polímero não é afetada pela taxa de cisalhamento até esta condição. O polietileno PL1880, por outro lado, apresenta um comportamento pseudo-plástico, caracterizado por um aumento do torque com a taxa de cisalhamento. Embora os polietilenos DOWLEX2045 e EL5400 tenham sido processados apenas nas velocidades de 40 e 60 rpm, notou-se que houve a mesma tendência de aumento do torque com a taxa de cisalhamento observada para o PL1880, o que sugere que estes polímeros podem ter um comportamento reológico semelhante ao do PL1880.

Pode-se observar que a 90rpm o torque do PMMA e do PL1880 atinge valores próximos. Isto significa que a viscosidade de ambos torna-se similar, porque o torque é proporcional à viscosidade dos polímeros no estado fundido. Estudos da literatura¹ sugerem que o tamanho dos domínios é mínimo quando a razão de viscosidade (a viscosidade da fase dispersa em relação a da matriz) torna-se igual a um, pois nesta condição a transferência de tensões entre uma fase e outra é máxima, o que favorece a quebra das partículas da fase dispersa. Portanto, os resultados obtidos sugerem que esta condição pode proporcionar a máxima dispersão de uma fase na outra.

As diferenças entre as blendas preparadas em temperaturas variadas é visual. As blendas obtidas a 220°C apresentaram um aspecto de material degradado (amareladas e pegajosas) e as obtidas a 180°C mostraram-se rígidas e quebradiças. Portanto, a temperatura de 200°C foi considerada como sendo a mais adequada para a preparação das blendas.

Foi avaliado por MEV o efeito da velocidade de rotação (40 ou 60rpm) na dispersão dos domínios de PEBDL. A razão de viscosidade foi calculada dividindo-se o valor de torque da fase dispersa (PEBDL) pelo valor de torque da matriz. Os resultados encontram-se na Tabela I.

Tabela I. Razão de viscosidade entre os PEBDL e o PMMA.

T inicial (°C)	r (rpm)	$\eta_{\text{DOW2045}} / \eta_{\text{PMMA}}$	$\eta_{\text{PL1880}} / \eta_{\text{PMMA}}$	$\eta_{\text{EL5400}} / \eta_{\text{PMMA}}$
200	40	0,71	0,59	0,65
200	60	0,93	0,76	0,79

Há um aumento na razão de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, indicando que uma velocidade de rotação mais alta poderia proporcionar uma melhor dispersão dos polietilenos. De fato, nas blendas de PMMA/PL1880 houve um decréscimo no tamanho dos domínios de polietileno com o aumento da velocidade de rotação de 40 para 60rpm, na qual a razão de viscosidade é mais alta, mantendo-se a temperatura constante em 200°C. Nas misturas contendo 10% de PL1880 o tamanho dos domínios foi reduzido de ~0,8µm para um faixa de ~0,3 a 0,5µm, e nas blendas contendo 20% de PL1880, os domínios foram reduzidos da faixa de ~1,0 a 1,6µm para ~0,3µm. Nas blendas preparadas com os polietilenos DOWLEX2045 e EL5400, entretanto, não se observou uma influência significativa da razão de viscosidade no tamanho dos domínios. Com o DOWLEX2045 obteve-se uma dispersão bastante eficiente em todas as condições, com domínios da ordem de ~0,3 a 0,5µm. Com o EL5400, por outro lado, foram obtidos os domínios de maior tamanho (variando de ~0,7 a 1,3µm), indicando que a dispersão deste tipo de polietileno no PMMA é menor.

As micrografias revelaram também que as blendas de PEBDL e PMMA são incompatíveis, pois não foi observada uma aderência entre as fases, o que significa que há uma alta tensão interfacial entre elas. Foi constatado que nas blendas moldadas por compressão ocorreu a coalescência dos domínios de polietileno, já que a formação de fases dispersas maiores minimiza a área interfacial. A coalescência ocorreu com todos os polietilenos, e foi mais pronunciada nas misturas com o DOWLEX2045 e menos intensa nas misturas com o PL1880. A estabilização da morfologia das blendas pela adição de compatibilizantes será estudada futuramente.

Foi avaliada também a propriedade de alongamento das blendas preparadas com 40 e 60rpm por ensaio mecânico de tração (EMIC MEM 500), segundo a norma ASTM 1708, mas não se observou nenhuma diferença expressiva entre os valores obtidos, indicando que a velocidade de rotação não afeta este parâmetro.

Neste trabalho concluiu-se que as blendas PMMA e PEBDL são incompatíveis e apresentam morfologia dependente das condições de mistura (temperatura e rotação) e da microestrutura dos polietilenos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Wu, S., *Polym. Eng. Sci.*, **27** (5), 335 (1987).

AGRADECIMENTOS: CNPq