

BLENDAS DE PMMA COM O ELASTÔMERO AES

R. Turchette, M.I. Felisberti

*Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154
13083-970 - Campinas -SP, Brasil - e-mail:misabel@iqm.unicamp.br*

RESUMO

Blendas de poli(metacrilato de metila), PMMA, com o elastômero AES, um copolímero de enxertia de EPDM com SAN, foram obtidas por mistura mecânica no estado fundido em um misturador interno e em uma extrusora monorosca. Há evidências experimentais de que a fase SAN do AES se mistura com o PMMA, ocorrendo à inversão de fases, resultando em um material com morfologia de fase elastomérica dispersa na matriz de PMMA. Como consequência, as blendas apresentam maior alongação na ruptura e maior resistência ao impacto, chegando a blenda contendo 30 % de AES, a apresentar um aumento de 866 % da resistência ao impacto em relação ao PMMA.

PALAVRAS-CHAVES: PMMA, Miscibilidade, AES, Blendas, Tenacificação.

INTRODUÇÃO

A obtenção de blendas com elastômeros é um ótimo meio de aumentar a resistência mecânica de polímeros frágeis, como o poli(metacrilato de metila), PMMA. Para isso, o elastômero deverá estar disperso sob a forma de domínios na matriz⁽¹⁾. O elastômero tem a função de promover e controlar a deformação da matriz, fornecendo grande número de pontos concentradores de tensão⁽²⁾. O mecanismo de absorção da energia do impacto ou tenacificação depende da ductibilidade intrínseca da matriz e da morfologia da blenda⁽³⁾. O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero frágil, cuja deformação é acompanhada pela formação de fibrilas "crazes". Contudo quando está tenacificado com um elastômero a deformação ocorre por cavitação seguida de cisalhamento⁽⁴⁾.

Há três importantes fatores que determinam as propriedades mecânicas de blendas tenacificadas: o tamanho das partículas tenacificadoras, a quantidade de elastômero adicionado e a adesão do elastômero na matriz^(2, 5, 6).

Para as blendas com PMMA, o tamanho ideal das partículas para promover uma melhor dissipação da energia é de aproximadamente 250 nm^(7, 8) e segundo Wu [3], abaixo de 200 nm o elastômero não consegue dissipar de forma eficiente a energia. O teor de elastômero para gerar uma maior resistência ao impacto para blendas com PMMA está entre 25 e 40 % em volume de modificador⁽⁹⁻¹²⁾. Além destes fatores é preciso que haja uma boa adesão entre a matriz e a fase dispersa, permitindo uma eficiente transferência de tensões entre elas. Contudo a tenacificação é sempre acompanhada por uma redução do módulo de elasticidade e da tensão na ruptura do termoplástico.

Este trabalho visou modificar as propriedades mecânicas do PMMA através da adição do AES, que é um elastômero modificado, obtido pela enxertia do copolímero (acrilonitrila-co-estireno), SAN no terpolímero poli(etileno-co-propileno-co-2-etilideno-5-norboneno), o EPDM. Este processo resulta em uma mistura complexa compreendida por uma fração de SAN e de EPDM livres além do copolímero de enxertia EPDM-g-SAN. A microestrutura do AES é constituída de uma matriz elastomérica, EPDM, com uma fase dispersa rica em SAN^(13, 14). O AES é utilizado como modificador de impacto em blendas de policarbonato, poliéster, poli(cloreto de vinila), etc⁽¹⁵⁾. O EPDM é imiscível e incompatível com o PMMA, entretanto, o PMMA apresenta uma janela de miscibilidade com o SAN, sendo esta dependente da massa molar de PMMA, da massa molar de SAN e principalmente do teor de acrilonitrila no SAN. Para Sues e cols.⁽¹⁶⁾, a blenda é miscível para teores de acrilonitrila no SAN entre 9,4 % e 34,4 %, PMMA com massa molar de 43.000 g.mol⁻¹ e SAN com massa molar entre 128.000 e 179.000 g.mol⁻¹. Ocorrendo a miscibilidade entre o PMMA e a fase SAN do AES, o EPDM ficará ancorado na matriz de PMMA, permitindo uma melhor transferência de tensões entre as fases.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela I.

Tabela I: Materiais de partida.

Material	Especificação	Fabricante	Composição em massa				Índice de Fluidez *** (g/10min)
			Razão E/P	Razão S/AN	% SAN enxertado	% EPDM	
PMMA	Oroglass V811 UVA3	Rohm & Haas	--	--	--	--	5,2*
AES	Royaltuf 372P20	Uniroyal Chemical	70/30*	72/28*	30*	50*	20*
				69/31**	31**	50**	
EPDM	Keltan 778Z	DSM	67/28*	--	--	100	--

* Dados fornecidos pelo fabricante

** Obtido por análise elementar

*** Determinado de acordo com a norma ASTM D1238-94

As blendas de PMMA com AES foram preparadas em dois misturadores, um misturador interno e uma extrusora monorosca, nas composições 5, 10, 20 e 30 % de AES, denominadas AES 5, AES 10, AES 20 e AES 30, respectivamente. Também foi preparada uma blenda com 20 % de EPDM no misturador interno, sendo denominada EPDM 20.

No misturador interno, Haake Reomix 600, utilizou-se dois tempos de processamento 5 e 10 minutos, temperatura da câmara de 200 °C, 60 rpm de rotação e volume da câmara constante.

No preparo das blendas por extrusão utilizou-se uma extrusora monorosca Wortex - Máquinas e equipamentos; L/D =30, com elemento de mistura Madock. As temperaturas das diferentes zonas foram de 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C e 240 °C, a rotação de 60 rpm e trabalhou-se com a degasagem aberta.

Os corpos de prova para os ensaio de tração e de resistência ao impacto, foram preparados segundo as especificações das normas ASTM D638 e ASTM D256, respectivamente, na injetora Arburg Allrounder 221M 250-55 utilizando-se o mesmo perfil de temperatura da extrusora, temperatura do molde de 60 °C e tempo de resfriamento de 30 s.

A análise morfológica das blendas foi realizada no microscópio eletrônico Jeol T 300 e no microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo, FE-SEM JEOL JSM - 634 OF. As amostras foram criofraturadas em nitrogênio líquido e a fratura foi recoberta com ouro e carbono. Utilizou-se uma aceleração do feixe de elétrons de 15 kV e 3 kV, respectivamente.

A análise dinâmico mecânica foi realizada no equipamento DMTA V da Rheometric Scientific, com faixa de temperatura de -100 a 210 °C, utilizando taxa de aquecimento de 2 °C/min, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,03 % .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As blendas obtidas tanto no misturador interno como na extrusora são translúcidas, apresentando uma fina dispersão das partículas de elastômero na matriz vítrea, como é evidenciado na Figura 1. À medida que aumenta-se a quantidade de elastômero, a blenda se torna mais translúcida.

Durante o processamento no misturador interno, monitorou-se o torque. Na figura 2 é apresentado o torque médio no último minuto de mistura em função da composição em dois tempos de processamento total, 5 e 10 minutos.

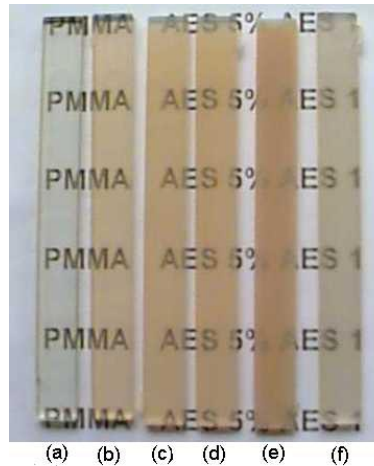


Figura 1: Fotografia dos corpos de prova: (a) PMMA; (b) AES 5%; (c) AES 10%; (d) AES 20%; (e) AES 30%; (f) EPDM 20%.

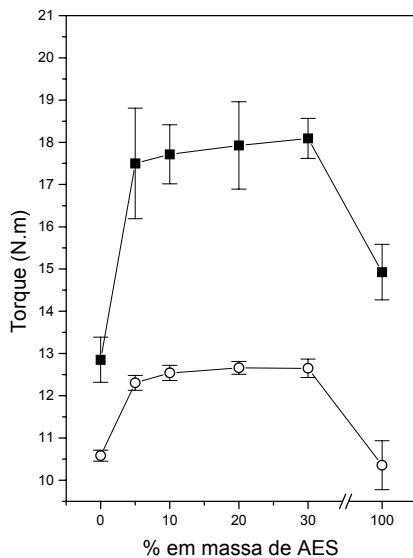


Figura 2 : Torque no último minuto de mistura em função da composição. Tempo total de mistura 5min ■; -10 min ○. As barras de erro são relativas ao desvio padrão de 4 e 8 medidas respectivamente.

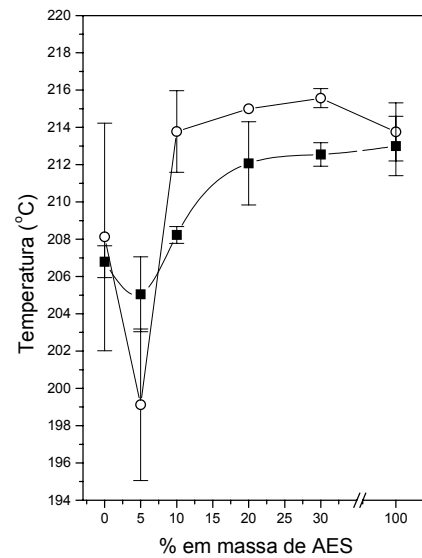


Figura 3: Temperatura da mistura em função da composição. Tempo total de mistura 5 min ■; - 10 min ○. As barras de erro são relativas ao desvio padrão de 4 e 8 medidas respectivamente.

O torque para as blendas obtidas com 10 minutos de mistura é aproximadamente 30 % menor do que para as blendas de mesma composição obtidas com 5 minutos. Isto se deve ao fato da mistura em 5 minutos não ter atingido o equilíbrio e, portanto, o torque ainda está diminuindo.

O comportamento do torque com a composição das blendas é semelhante para os dois tempos de mistura, ou seja, as blendas apresentam torques maiores que os polímeros puros. Esse comportamento poderia ser explicado se os polímeros puros fossem processados a temperaturas maiores que as blendas, contudo isso não ocorre, como pode ser constatado pela Figura 3, que mostra a temperatura do material no momento da medida do torque. Uma possível explicação seria a inversão de fase do AES e a mistura da fase SAN com o PMMA. A inversão de fases durante a mistura é um fenômeno comum sendo encontrado para blendas de AES e SAN⁽¹⁴⁾. Com a inversão de fases o EPDM passa a ser a fase dispersa da blenda. A inversão de fases e a miscibilidade entre os diferentes componentes resultam no ancoramento das cadeias de EPDM à matriz. A miscibilidade do SAN com o PMMA pode ser comprovada pela análise das curvas de análise dinâmico mecânicas, DMA, apresentadas na Figura 4.

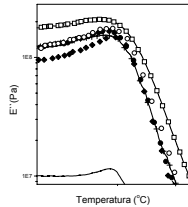
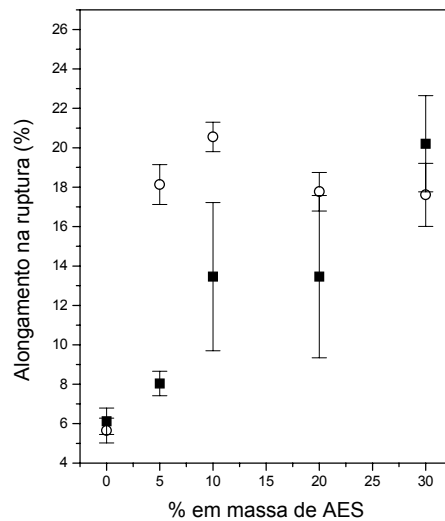
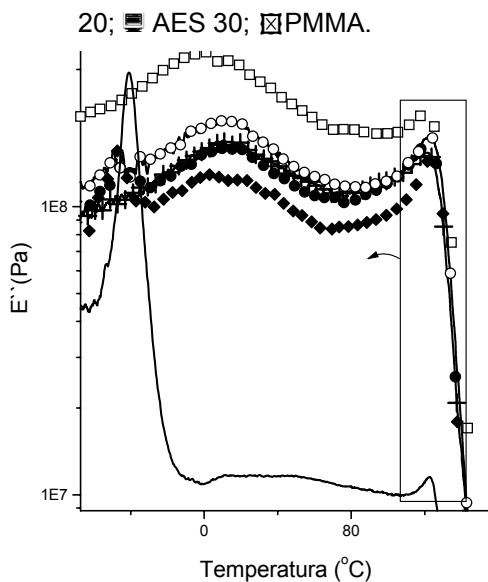


Figura 5: Alongamento na ruptura em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com mistura de 10 minutos ■ e na extrusora ○.



Na Figura 4 são apresentadas as curvas de E'' x temperatura. As blendas são heterogêneas, apresentando tanto a transição vítrea da fase EPDM (~ -50 °C) como a da mistura SAN/PMMA (~ 120 °C). Todas blendas apresentam uma única transição em temperaturas intermediárias à dos polímeros puros (“zoom” da Figura 4), além disso elas apresentam a relaxação β do PMMA deslocada para temperaturas maiores, estes dois fatos caracterizam a miscibilidade entre o PMMA e a fase SAN do AES.

A Figura 5 mostra que o alongamento na ruptura aumenta continuamente com o teor de elastômero, para blendas obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos. Para as blendas obtidas na extrusora, o alongamento na ruptura exibe um máximo para a blenda AES 10 e sofre uma ligeira queda nas composições com maiores teores de AES. A blenda AES 30 preparada no misturador interno apresentou um alongamento na ruptura 330 % maior que o do PMMA, enquanto que para a blenda AES 10 obtida na extrusora, o aumento foi de 363 %.

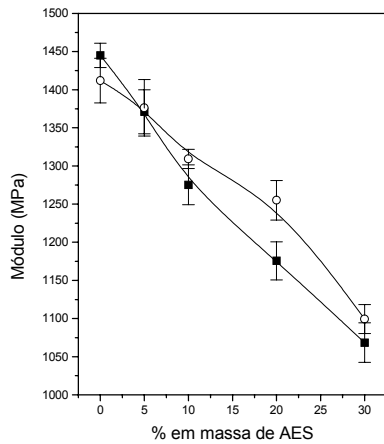


Figura 6: Módulo em função da composição das blendas obtidas no misturador interno com mistura de 10 minutos ■ e na extrusora ○.

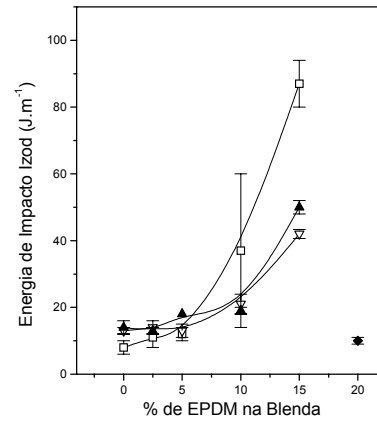


Figura 7: Energia de impacto Izod em função da composição para as blendas obtidas: □ misturador interno com tempo de mistura de 5 minutos; ■ blenda de PMMA/EPDM, (10 minutos) ○ na extrusora:

Na Figura 6 é apresentado o módulo de elasticidade em função da porcentagem em massa de AES. A blenda com 30 % de AES, obtida no misturador interno apresentou uma diminuição de 26 % no valor do módulo, enquanto que na blenda de mesma composição obtida na extrusora, houve uma diminuição de 22% em relação ao PMMA. Em contrapartida, como é apresentado na Figura 7, a blenda obtida no misturador interno com mistura de 5 minutos apresentou um aumento na resistência ao impacto de 866 % com a adição de 15 % de EPDM (ou seja, 30 % de AES, pois o EPDM compreende 50 % em massa do AES, Tabela I). Já a blenda com 20 % de EPDM apresentou menor energia de impacto que o próprio PMMA, demonstrando a função do SAN na adesão e dispersão do EPDM no PMMA, como é evidenciado pelas micrografias apresentadas na Figura 8.

Esse aumento na resistência ao impacto obtido com a adição de 30 % de AES é bem superior ao de uma blenda de PMMA com a partícula *core-shell* MBS, na qual o aumento é de aproximadamente 300 % com a adição de 50 % em massa de MBS⁽¹⁷⁾, o que indica que o AES é um ótimo modificador de impacto para o PMMA.

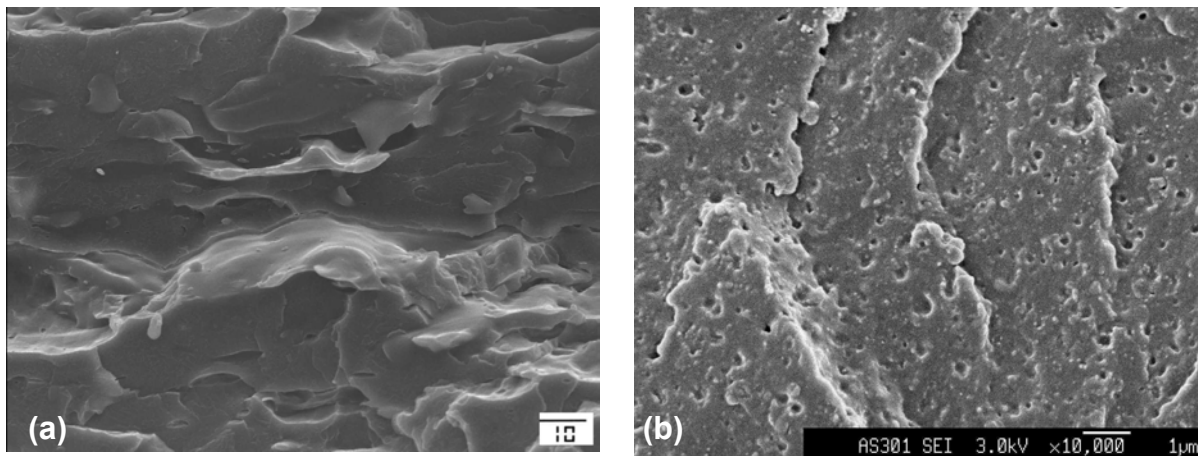


Figura 8: Micrografias eletrônicas de varredura da fratura perpendicular à injeção dos corpos de prova das blendas (a) EPDM 20 (b) AES 30 obtidas no misturador interno com tempo de mistura de 10 minutos.

A micrografia da blenda EPDM 20, apresentada na Figura 8, mostra que o EPDM (mais claro) está distribuído irregularmente pela superfície, formando vários domínios irregulares, apresentando baixa adesão e dispersão na matriz. Já a blenda AES 30 apresenta morfologia uniforme, com a fase dispersa distribuída regularmente pela superfície com domínios esféricos e diâmetros maiores que

200 nm. Essas características são as responsáveis pelas melhores propriedades mecânicas das blendas com AES em relação à blenda com EPDM.

CONCLUSÃO

A obtenção de blendas de PMMA com AES tanto na extrusora como no misturador interno levou a uma melhora nas propriedades mecânicas do PMMA, melhora essa atribuída a miscibilidade da fase SAN do AES com o PMMA, que promoveu a adesão e dispersão do EPDM à matriz.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. B Bucknall, *Fracture Phenomena in Polymer Blends* em: "Polymer Blends", Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), Academic Press, Nova Iorque, 2, (1978), 91.
2. D.R Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academy Press 2, Nova Iorque (1978).
3. S. Wu, *Polym. Int.* 29, (1992). 229
4. D. Dompas, G. Groeninckx, *Polym.* 35 (1994) 4743.
5. J.G. Bonner, P. S. Hope, *Polymer. Blends and Alloys*. Chapman & Hall, Londres (1993) 45 *apud* W. Xiaodong, L. Hangquan, R. Eli, *Polym.* 42 (2001) 9211.
6. C. B. Bucknall, *Toughening Plastics* Applied Science Publishers Londres (1977) 19 *apud* Xiaodong, L. Hangquan, R. Eli, *Polym.* 42 (2001) 9211.
7. P.A. Lowell, cols. *Toughening Plastics I* ACS, Washington, DC, (1993) 61 *apud* C. J. G. Plummer, Ph. Béquelin, H.-H. Kausch, *Colloids and Surf.*, A 153 (1999) 551-566.
8. C. Wrotecki, P. Heim, P. Gaillard, *Polym. Eng. Sci.* 31, (1991) 213 *apud* Plummer, C. J. G. Plummer, Ph. Béquelin, H.-H. Kausch, *Colloids and Surf.*, A 153 (1999) 551-566.
9. A. C. Archer, cols. *Proc. Am. Chem. Soc.- Div. Polym. Mater. Sci. Eng.* 70, (1994) 153 *apud* C. J. G. Plummer, Ph. Béquelin, H.-H. Kausch, *Colloids and Surf.*, A 153 (1999) 551-566.
10. P.A. Lowell, cols. *Toughening Plastics II* ACS, Washington, DC, (1996) 211 *apud* C. J. G. Plummer, Ph. Béquelin, H.-H. Kausch, *Colloids and Surf.*, A 153 (1999) 551-566.
11. Gloaguen J e cols. *Polym. Eng. Sci.* 33, 748 (1993) *apud* C. J. G. Plummer, Ph. Béquelin, H.-H. Kausch, *Colloids and Surf.*, A 153 (1999) 551-566.
12. O. Julien, Tese de Doutorado, Universidade de Paris VI, 1995 *apud* C. J. G. Plummer, Ph. Béquelin, H.-H. Kausch, *Colloids and Surf.*, A 153 (1999) 551-566.
13. M. Lu, H. Keskkula, D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58 (1995) 1775 - 1188.
14. T. Garcia, A. Bassani, E. R. Rocha, E. Haje Jr anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP Novembro de 2000, em CDRoom
15. Royaltuf Modified EPDM for Tougher Engineering Thermoplastics and other Rubber and Plastics Application, Umiroyal Chemical, 1992.
16. M.Suess, J. K. Kressler, H.W. Kammer, *Polym.* 28 (1987) 957 - 960.
17. M. Lu, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polym.* 28 (1997) 1703 - 1711.

BLENDS OF PMMA AND AES

R. Turchette, M.I. Felisberti

*Institute of Chemistry - University State of Campinas, Post-Box 6154
13083-970 - Campinas -SP, Brazil - e-mail:misabel@iqm.unicamp.br*

ABSTRACT

Blends of poly(methylmethacrylate), PMMA, and AES elastomer, a graft copolymer of EPDM and SAN, were obtained by mechanical mixture in an internal mixer and a single-screw extruder. There is evidence that the SAN phase of AES and PMMA exhibit miscibility resulting in a phase inversion. As consequence, the blends present morphology of elastomeric disperse phase in a PMMA matrix. The blends exhibit higher elongation at break and impact resistance than the PMMA. For instance, the impact resistance for the blend containing 30 % of AES is ca. 870 % higher than PMMA.

KEY WORDS: Miscibility, PMMA, AES, Blends, Toughness