

# MORFOLOGIA, PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS E DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE BLENDDAS DE PC/PELBD

S.C.G. Costa e M. I. Felisberti  
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Caixa Posta 6154  
13083-970 - Campinas – SP, Brasil – e-mail: misabel@iqm.unicamp.br

## RESUMO

Blendas de policarbonato (PC) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) contendo 10 e 20 % em massa de PELBD foram preparadas em uma extrusora de rosca simples. EPDM-SAN e PEAD-AM foram utilizados como compatibilizantes para as blendas. A morfologia e as propriedades dinâmico-mecânicas e mecânicas das blendas foram estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios de resistência ao impacto, respectivamente. Os resultados mostraram que a morfologia e as propriedades mecânicas das blendas PC/PELBD dependem da microestrutura do polietileno e do tipo de compatibilizante.

PALAVRAS-CHAVES: Blendas, Policarbonato, Compatibilização.

## INTRODUÇÃO

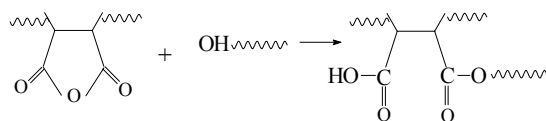
O avanço na área de blendas poliméricos é explicado pelo atraente conjunto de características inerentes à estes materiais, tanto do ponto de vista econômico como no de desempenho. Em geral, a mistura no estado fundido de dois polímeros leva a um sistema de duas fases, devido à imiscibilidade inerente a polímeros com alta massa molar. Isto conduz a uma alta tensão interfacial e pobre adesão entre as fases, o que prejudica as propriedades mecânicas do material. Neste sentido, o uso de agentes compatibilizantes tem se mostrado eficiente no aumento da interação interfacial, com melhoria das propriedades mecânicas <sup>(1)</sup>.

O policarbonato (PC) é um importante polímero de engenharia, tendo várias aplicações devido ao excelente balanço de propriedades como a transparência, a alta temperatura de deformação térmica, a rigidez e as boas propriedades elétricas <sup>(2)</sup>. Entretanto, possui algumas características que limitam seu uso em algumas aplicações, como a baixa resistência ao impacto para peças moldadas espessas com entalhe agudo e a baixa temperatura, e a baixa resistência à radiação, à hidrólise e à solventes <sup>(3)</sup>.

Estudos de blendas de policarbonato (PC) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) indicam que as mesmas são imiscíveis em toda faixa de composição estudada <sup>(4-6)</sup>. Entretanto, poucos são os trabalhos envolvendo a compatibilização desse sistema.

Este trabalho tem como objetivo estudar as propriedades dinâmico-mecânicas, de resistência ao impacto e a morfologia de blendas de PC compatibilizadas com o copolímero poli(etileno-co-propileno-co-dieno) enxertado com poli(acrilonitrila-co-estireno), EPDM-SAN ou com o polietileno de alta densidade (PEAD) enxertado com anidrido maleico (AM), PEAD-AM.

A escolha do EPDM-SAN como compatibilizante baseou-se no fato deste apresentar uma fase miscível com o PC, o SAN <sup>(7)</sup>, e outra miscível com o PELBD a baixas concentrações, o EPDM, o que é atribuído ao seu alto teor de unidades etilênicas <sup>(8)</sup>. Já o uso do PEAD-AM deve-se à possibilidade de grupos OH terminais do PC reagirem com grupos AM do PEAD-AM, formando um compatibilizante *in situ*, conforme o esquema abaixo.



## EXPERIMENTAL

Na Tabela I são apresentados as características dos materiais utilizados.

Tabela I – Características dos materiais.

Material	$M_w^{(a)}$ (g/mol)	$\frac{M_w^{(a)}}{M_n}$	$IF^{(b)}$ (g/10')	$\frac{CH_3}{1000C}^{(c)}$	$\frac{SAN^{(b)}}{EPDM}$	$S/AN^{(b)}$	$E/P^{(b)}$	$AM^{(d)}$ (% m)
PC	51.000	3	6,9	-----	-----	-----	-----	-----
PEBDL <sub>M</sub>	172.000	2	1	34	-----	-----	-----	-----
PEBDL <sub>ZN</sub>	228.000	5	1	12	-----	-----	-----	-----
EPDM-SAN	480.000	6	20	-----	1:1	78:28	70:30	-----
PEAD-AM	61.139	5	-----	-----	1,0	-----	-----	1,0

(a) GPC                      (b) Fabricante                      (c) RMN-<sup>1</sup>H                      (d) Titulometria

As blendas foram preparadas em uma extrusora de rosca simples (Wortex, L/D = 30) à rotação de 80 rpm na faixa de temperatura de 220 a 255°C, utilizando polietilenos com diferentes microestruturas, sendo um deles obtido via catálise metalocênica (PELBD<sub>M</sub>), e o outro via catálise Ziegler Natta (PELBD<sub>ZN</sub>). As composições estudadas foram de 10 e 20 % em massa de PELBD e 2,5 e 5,0 % em massa de compatibilizante.

Amostras das blendas foram fraturadas em nitrogênio líquido e a fratura analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um equipamento JEOL T-300. A estabilidade da morfologia foi avaliada a partir de ensaios realizados submetendo-se as amostras à compressão em uma prensa aquecida a 240°C por diferentes tempos: 2, 3, 4 e 6 min. As fraturas criogênicas destas amostras foram avaliadas por MEV.

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados no equipamento DMA 983 - TA Instruments. Amostras em forma de espaguete com diâmetro ao redor de 1,5 mm foram retiradas diretamente da extrusora e submetidas ao ensaio à deformação senoidal de amplitude 0,2 mm e frequência de 1 Hz. Usou-se uma taxa de aquecimento de 2°C/min em uma faixa de temperatura de - 150 a 250°C.

O ensaio mecânico de resistência ao impacto foi realizado à 25°C em um equipamento EMIC AIC-1, de acordo com a norma ASTM D 256. Os corpos de prova para este ensaio foram injetados na Injetora Arburg 221K e entalhados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os dados de resistência ao impacto para blendas PC/PELBD obtidas por extrusão a 80 rpm e compatibilizadas com EPDM-SAN e PEAD-AM, respectivamente.

Para as blendas não compatibilizadas contendo 10% de polietileno, independente do tipo, observa-se uma diminuição na resistência ao impacto em relação ao PC puro. Já as blendas contendo 20% de polietileno apresentam resistência ao impacto próxima ao do PC puro, no caso de PELBD<sub>M</sub>. Este fato pode ser atribuído à presença de ramificações longas no PELBD<sub>M</sub>, conferindo-lhe um comportamento de “plastômero”, com conseqüente melhora em suas propriedades de resistência ao impacto, comparativamente ao PELBD<sub>ZN</sub>. Para as blendas compatibilizadas observam-se tendências diferenciadas em relação ao tipo de polietileno e de compatibilizante utilizado. Para as blendas com o PELBD<sub>M</sub> observa-se uma melhora da resistência ao impacto com a adição de 2,5 % em massa do compatibilizante EPDM-SAN e 5,0 % em massa para o compatibilizante PEAD-AM. Já para as blendas obtidas com o PELBD<sub>ZN</sub> são necessários 5,0 e 2,5 % em massa de cada compatibilizante, respectivamente. É possível que a adição de baixos teores do compatibilizante físico, o EPDM-SAN, seja suficiente para a melhora da

resistência ao impacto para as blendas preparadas com o PELBD<sub>M</sub>, devido à melhor interação entre os segmentos etilênicos do compatibilizante com as longas ramificações características do polietileno metalocênico.

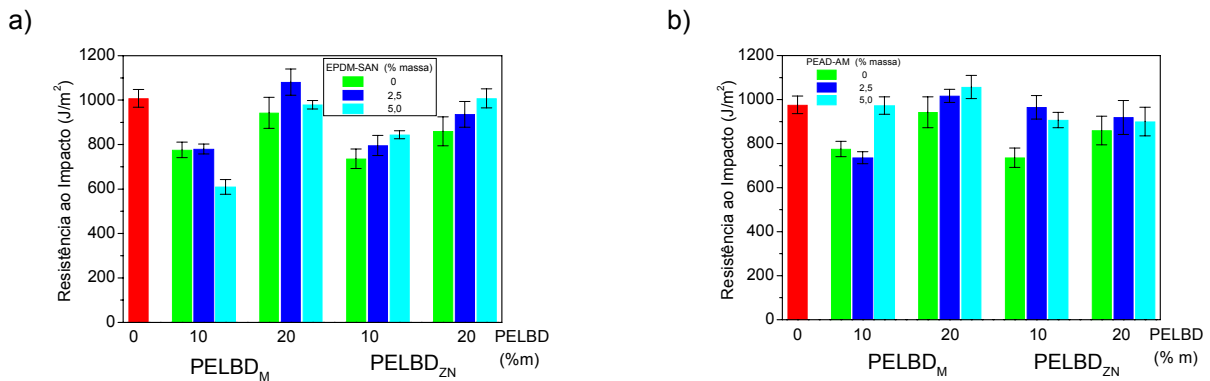


Figura 1: Resistência ao impacto para blendas PC / PELBD compatibilizadas com a) EPDM-SAN e b) PEAD-AM, obtidas por extrusão a 80 rpm.

Em geral, a compatibilização resultou em melhoria na resistência ao impacto, comparativamente às blendas não compatibilizadas.

Nas Figuras 2a e 2b são apresentadas as curvas do módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para os polímeros puros e para as blendas PC/PELBD<sub>M</sub> compatibilizadas com EPDM-SAN e PEAD-AM, respectivamente. As curvas foram deslocadas uma em relação à outra para melhor visualização das relaxações.

Na Figura 3 também são apresentadas as curvas de  $E'' \times T$ , mas para as blendas PC/PELBD<sub>ZN</sub>.

Para a matriz PC observam-se três processos de relaxação,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , a 150°C, 50°C e -90°C, respectivamente. A relaxação  $\alpha$  é atribuída à transição vítrea do material. A relaxação  $\beta$  corresponde a movimentos de segmentos curtos de grupos carbonato e fenila. A relaxação  $\gamma$  é causada pelo movimento dos grupos carbonila e está relacionada com a tenacidade incomum do policarbonato.

Estudos demonstram a ocorrência de três picos nas curvas de módulo de perda para o PEBDL, referentes às transições  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . O pico  $\alpha$  é observado na região de 20°C a 70°C e é muito sensível à história térmica, sendo atribuído à fase cristalina. Assim, um resfriamento lento ou rápido afeta significativamente a posição deste pico, sendo que sua intensidade normalmente aumenta com o aumento da cristalinidade. A relaxação  $\beta$  ocorre entre -40°C e 20°C, dependendo da microestrutura do polietileno, sendo atribuída a movimentos das cadeias na região interfacial. A relaxação  $\gamma$  do polietileno aparece entre -125°C e -110°C e diminui com o aumento do teor de ramificação. A intensidade deste pico tende a diminuir com o aumento da densidade, o que indica o envolvimento da fase amorfa.

Para o compatibilizante EPDM-SAN a relaxação a -45°C é atribuída à transição vítrea da fase EPDM e a 117°C corresponde à transição da fase SAN. Picos mais discretos a -99°C e -1°C, referem-se, respectivamente, aos segmentos de polietileno e de polipropileno.

Para o compatibilizante PEAD-AM o pico  $\alpha$  é observado a 45°C e é atribuído à fase cristalina. A relaxação  $\beta$ , que ocorre entre -40°C e 20°C, e que resulta de movimentos das cadeias na região interfacial e também da presença de ramificações não é observada para este material. A relaxação  $\gamma$  aparece em -120°C, e é atribuída à transição vítrea.

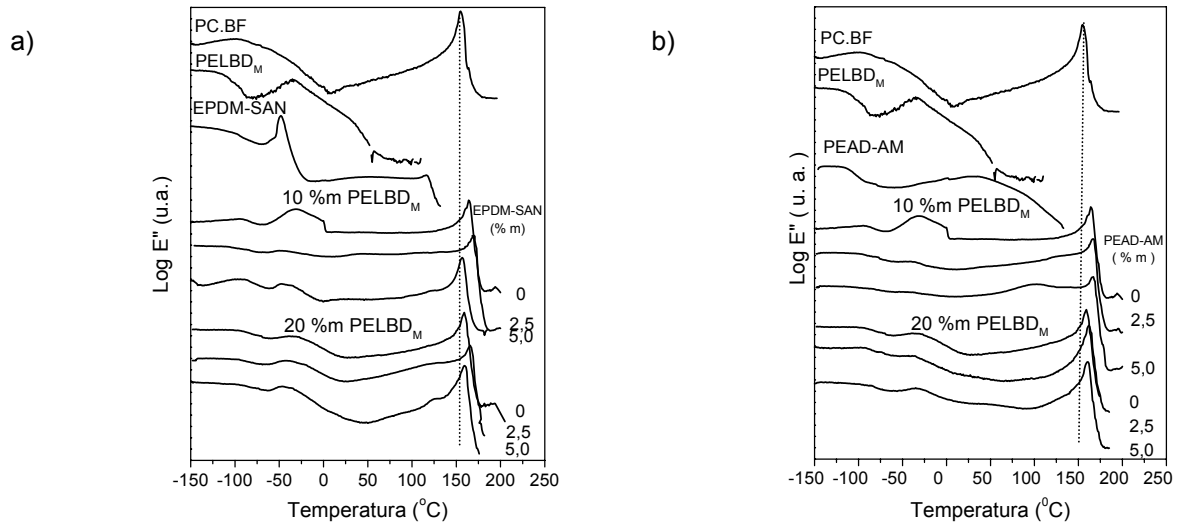


Figura 2:  $\log E''$  em função da temperatura para as blends PC/PELBD<sub>M</sub> compatibilizadas com: a) EPDM-SAN e b) PEAD-AM.

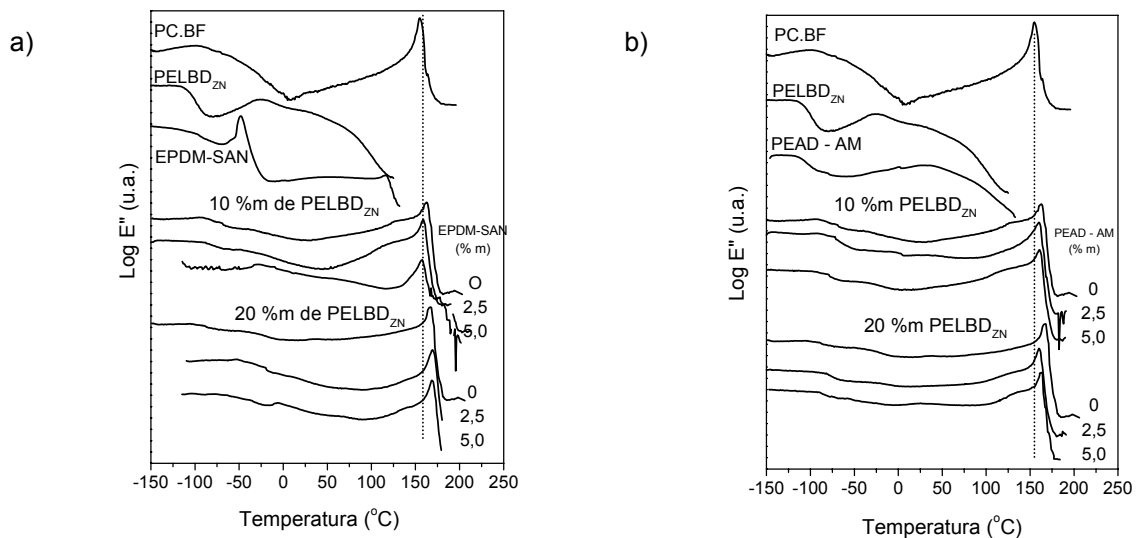


Figura 2:  $\log E''$  em função da temperatura para as blends PC/PELBD<sub>ZN</sub> compatibilizadas com: a) EPDM-SAN e b) PEAD-AM.

Para as blends observa-se a sobreposição das transições dos seus componentes. Além disso, há um nítido deslocamento da transição vítrea do PC, a qual é dependente da composição da mistura.

Polímeros são freqüentemente processados acima de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), quando as cadeias têm maior mobilidade. Se o resfriamento a temperaturas menores que a  $T_g$  ocorrer rapidamente, o material poderá reter algumas características impressas pelo processamento, como a orientação das cadeias. Esta orientação pode ser introduzida intencionalmente para aumentar as propriedades do material, ou pode ser acidental. Estudos envolvendo orientação molecular do policarbonato demonstram que ocorre um aumento da  $T_g$  e um decréscimo na intensidade da relaxação  $\beta$ , como consequência do empacotamento das cadeias<sup>(9)</sup>.

Nas Figuras 4a e 4b são apresentadas a dependência da  $T_g$  do policarbonato com a composição das blends.

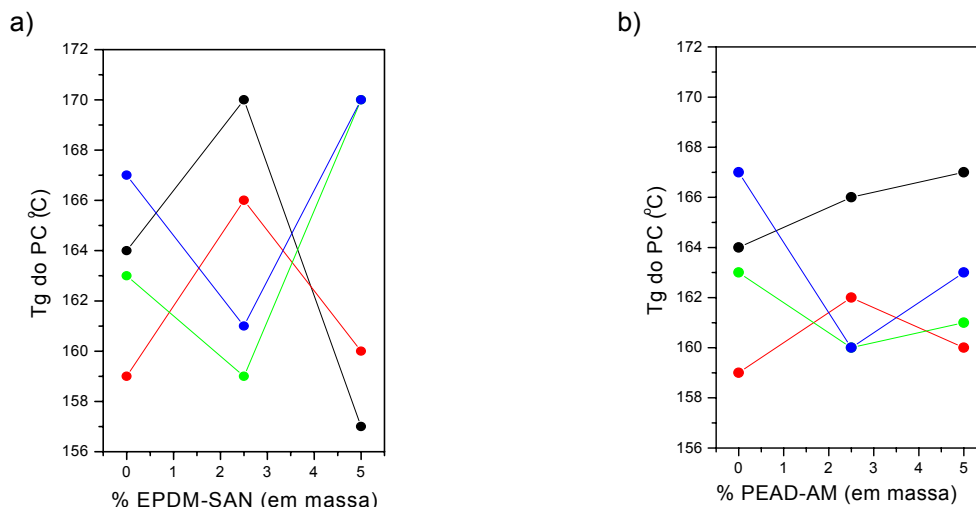


Figura 4 – Dependência da Tg do PC com a composição das blends PC/PELDL compatibilizadas com a) EPDM-SAN e b) PEAD-AM. PELBD<sub>M</sub>: ( — ● — ) 10%, ( — ● — ) 20%. PELBD<sub>ZN</sub>: ( — ● — ) 10%, ( — ● — ) 20%.

A Tg do PC é 155°C e para todas as blends observou-se seu aumento. Os PELBD apresentam viscosidade maior que o PC e é possível que no processo de extrusão ocorra a orientação de cadeias de PC próximas às partículas de polietileno. Com a introdução do compatibilizante, a Tg do PC tem um comportamento complexo. Com 2,5 % de EPDM-SAN a Tg do PC assume valores máximos para o caso das blends com PELBD<sub>M</sub> e mínimos para as blends com PELBD<sub>ZN</sub>. O inverso é observado para 5 % de EPDM-SAN. Este resultado deve refletir a eficiência do EPDM-SAN em atuar na interface, ancorando as partículas de PELBD à matriz PC. No caso da compatibilização reativa, a Tg do PC aumenta para o sistema contendo PELBD<sub>M</sub> e diminui para o PELBD<sub>ZN</sub>. Conclui-se que a ancoragem é mais eficiente no caso das blends com PELBD<sub>M</sub>, como consequência de uma possível maior miscibilidade entre os polietilenos envolvidos.

Na Figura 5 são mostradas as fotomicrografias das blends compatibilizadas com EPDM-SAN contendo 10 % em massa de PELBD<sub>M</sub> obtidas por extrusão e 80 rpm e que foram moldadas por compressão à 240°C em diferentes tempos de prensagem e analisadas por MEV. Observa-se que este compatibilizante estabiliza a morfologia no pós-processamento.

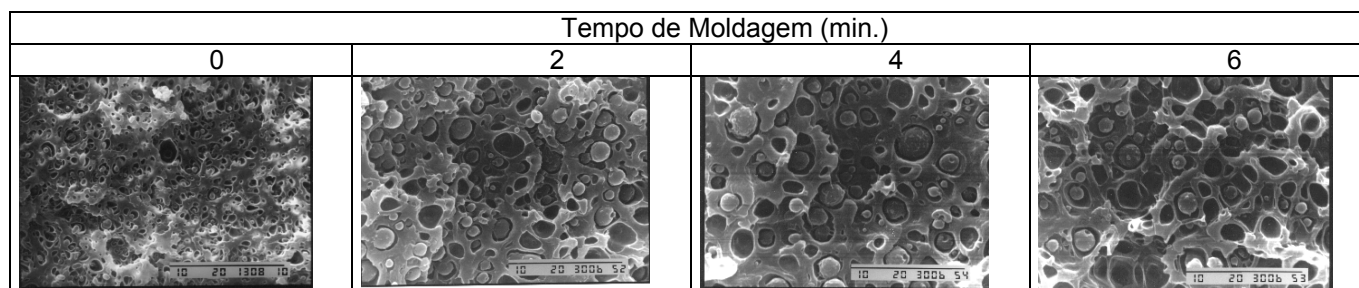


Figura 5: Evolução da morfologia de blends PC/PEBDL<sub>M</sub> 90:10 com 5% em massa de EPDM-SAN obtidas por extrusão a 80 rpm

## CONCLUSÕES

Blends de policarbonato e polietileno linear de baixa densidade podem ser compatibilizadas pela adição de EPDM-SAN (compatibilização física) ou PEAD-AM (compatibilização química). A adição do compatibilizante estabiliza a morfologia contra a coalescência durante o pós-processamento.

Os PELBD influenciam o processamento do PC, induzindo a orientação de cadeias, como consequência da maior viscosidade dos primeiros. Esta orientação tende a ser aumentada no caso da utilização de um compatibilizante efetivo.

As blendas contendo 20% de PELBD apresentam maior resistência ao impacto.

O EPDM-SAN é um compatibilizante efetivo, pois estabiliza a morfologia pós-processamento.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FAPESP, GE South American Plastics, Uniroyal Química e Dow Chemical.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1.N.C.E. Liu; W.E. Baker; *Advances in Polymer Technology*, **11** (1992) 249 – 290.
- 2.D.W. Fox; R. B. Allen; H.P. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwits, (Eds) em *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*,.; John Wiley & Sons, Nova York, EUA, *Vol. 3* (1988) 758.
- 3.S. Wu; *Polymer*, **26** (1985) 1855 - 1861.
- 4.M. Pracella; S. De Petris; E. Butta; M. Paci; *J. Mater. Sci*, **25** (1990) 3693 - 3700.
- 5.L. A. Utracki; *J.Rheology*, **35** (1991) 1615 – 1637.
- 6.R. Schifani; G. Spadar; F. Cassata; A. Valenza; *J. Eur. Polym.*; **31** (1995) 841 - 846.
- 7.H. Li; Y. Yang; R. Fujitsuka; T. Ougizawa; T. Inoue; *Polymer*, **40** (1999) 927 - 932.
- 8.K-H Kim; W-I Cho; C-S.; Y. Kim, *J. Elast. Plast.*, **29** (1997) 69 - 82.
- 9.M.D. Shelby, A.J. Hill, M.I. Bugar, G.L. Wilkes; *J. Polym Sci Part B: Polym Phys*, **39** (2001) 32 - 46.

### **MORPHOLOGY, DYNAMIC MECHANICAL AND IMPACT STRENGTH PROPERTIES OF THE BLENDS PC/LLDPE**

*S.C.G. Costa e M. I. Felisberti*

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

#### ABSTRACT

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 single-screw extruder. EPDM-SAN and HDPE-AM were used as compatibilizer for the blends. Morphology and mechanical properties of the blends were investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM), dynamic mechanical (DMA) and impact strength tests, respectively. The results showed that the morphology and mechanical properties of PC/LLDPE blends depends on the microstructure of polyethylene and compatibilizer type.

KEY-WORDS: Blends, polycarbonate, compatibilization