

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ACRILONITRILA NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DA MISTURA DE NBR E P(MMA-co-GMA)

Luís Eduardo P. Santos e Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas UNICAMP
Cidade Universitária "ZEFERINO VAZ" - Distrito de Barão Geraldo - Campinas - SP
CEP 13081-970 - CP 6154

RESUMO

A miscibilidade e o comportamento mecânico de P(MMA-co-GMA) e NBR contendo 16 e 29 % em acrilonitrila é estudada através de DSC e de ensaios de tração. Os resultados mostram que as misturas são imiscíveis, mas a NBR-29 interage fortemente com a fase metacrílica, que pode ser observada pela ação plastificante do elastômero em amostras ricas no copolímero metacrílico.

INTRODUÇÃO

Diferentes polímeros podem ser combinados com a finalidade de se obter materiais com propriedades diferenciadas e, portanto, com maior potencial de aplicação.

Por exemplo, elastômeros adicionados em pequenas quantidades a termoplásticos e a termofixos conferem a estes propriedades de resistência ao impacto [1]. O Poli(metacrilato de metila)- PMMA é um exemplo clássico de termoplástico quebradiço, porém de grande aplicação tecnológica graças a aditivos que lhe conferem alta resistência ao impacto. Estes aditivos constituem-se de uma fase elastomérica dispersa na matriz vítrea. A composição, a morfologia, e o tamanho da fase dispersa determinam a eficiência do aditivo.

Por outro lado, também tem sido bastante explorada a possibilidade de combinação de termofixos e termoplásticos com elastômeros, com a finalidade de reforço do último [2]. Por exemplo, a modificação das propriedades da borracha NBR com acrilatos e epóxidos [3], resultou em materiais com maior resistência à fadiga e ao calor.

Neste trabalho, estudou-se misturas de NBR [Borracha Nitrílica ou Poli(butadieno-co-acrilonitrila)] e P(MMA-co-GMA) ou Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) com diferentes composições, no intuito de avaliar o comportamento mecânico e térmico das mesmas.

Comercialmente a NBR apresenta composição variando entre 15 e 50% em massa de acrilonitrila. Possui boa resistência a hidrocarbonetos alifáticos, água, sais inorgânicos, glicóis e produtos petrolíferos, não sendo resistentes a ácidos e bases fortes e a temperaturas elevadas. A permeação a gases, a temperatura de transição vítrea (T_g) e a rigidez aumentam com o aumento do teor de acrilonitrila no elastômero [4].

O P(MMA-co-GMA) é um copolímero aleatório [5], obtido via polimerização radicalar con-

tendo 5 mol % de unidades GMA [6]. O anel oxirano presente nas unidades GMA é passível de reação com agentes nucleofílicos como aminas, anidridos, etc.[7], sendo então possível reticulá-lo, por exemplo, com diaminas.

EXPERIMENTAL

O P(MMA-co-GMA) foi sintetizado segundo Blonquist e Wasserman [7]. O copolímero foi caracterizado por cromatografia por permeação em gel (GPC), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por determinação química do teor de oxiranos [8].

A NBR (nitriflex) contendo 16 e 29 % em massa de acrilonitrila foi caracterizada por GPC, DSC e análise elementar (CHN).

As misturas de NBR e P(MMA-co-GMA) foram obtidas a partir da liofilização de soluções dos copolímeros, nas proporções desejadas, em benzeno. A partir desta misturas foram preparadas duas séries de amostras: uma com ambas as fases reticuladas e outra com somente o elastômero reticulado.

Para a reticulação ou vulcanização da fase elastomérica foi empregada a seguinte formulação: para 100 partes de NBR foram adicionadas 3.0 partes de ZnO; 0.5 partes de Ácido Esteárico; 0.4 partes de Enxofre e 3.0 partes de Tetra Metil Dissulfeto Tiuram; para a reticulação da fase acrílica foi adicionada ainda p-Fenileno diamina na proporção de 1 equivalente em relação ao número de grupo oxirano presente na amostra. A adição foi feita em calandra e, posteriormente, as amostras foram prensadas com 4 MPa e aquecidas a 140°C, por 30 minutos.

Foram obtidas amostras contendo 90, 75, 50 e 25 % em massa de NBR.

As amostras foram submetidas a ensaios de Tensão "versus" Deformação, numa Máquina Universal de Ensaios EMIC MEM 500, com velocidade de deslocamento das barras de 50 mm/min e cela de carga de 500 N modo Tração, obedecendo a Norma ASTM (D882-64T).

A análise térmica das amostras foi realizada num calorímetro DSC 2910 - Differential Scanning Calorimeter - TA Instruments, na faixa de temperatura de -100 a 180°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Os resultados apresentados neste trabalho referem-se ao segundo aquecimento das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela I são apresentadas algumas propriedades dos polímeros de partida.

TABELA I. Propriedades dos polímeros de partida.

Polímero	Teor de oxirano % (a)	Teor de acrilonitrila % (b)	T _g (°C) (c)	Mn (g/mol) (d)	Mw Mn (d)
P(MMA-co-GMA)	4,9	—	113	16000	3,3
NBR-16	—	16	-44	—	—
NBR-29	—	27,7	-22	15000 0	3,4

(a) Análise química; (b) Análise elemental; (c) DSC; (d) GPC.

Na Tabela II, são apresentadas as temperaturas de transição vítrea em função da composição para misturas de P(MMA-co-GMA) com NBR-29 e NBR-16, com ambas as fases reticuladas.

TABELA II. Temperaturas de transição vítrea para as misturas P(MMA-co-GMA) com NBR-29 e NBR-16.

% massa NBR	T _{g1} (°C)		T _{g2} (°C)	
	NBR-29	NBR-16	NBR-29	NBR-16
100	-22	-44	—	—
90	-23	-43	123	120
75	-21	-43	125	121
50	-22	-42	118	125
25	-19	-44	122	125
0	—	—	115	115

Na figura 1, são apresentadas as curvas obtidas por DSC para os polímeros puros e suas misturas com ambas as fases reticuladas. Independentemente da composição da NBR e das misturas, observa-se duas transições vítreas, cada uma correspondente às transições dos polímeros de partida; ou seja, todas as misturas estudadas são imiscíveis. Amostras com somente a fase elastomérica reticulada apresentam o mesmo comportamento.

Nas Tabelas III e IV, são apresentados resultados obtidos nos ensaios mecânicos: o Módulo

de Young (E), Tensão de Ruptura (σ_R), Deformação de Ruptura (ϵ_R) e Tenacidade (ω), para as amostras com NBR-29 e NBR-16, respectivamente.

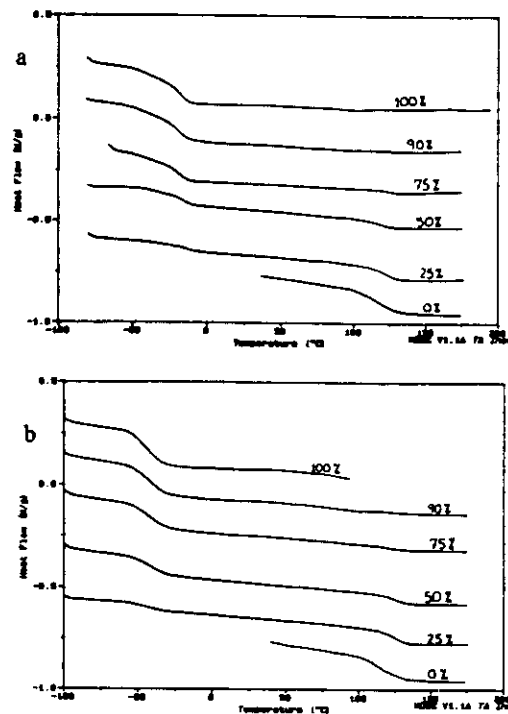


Figura 1. Curvas de DSC para misturas de NBR e P(MMA-co-GMA) com ambas as fases reticuladas: (a) NBR-29 e (b) NBR-16.

TABELA III. Propriedades mecânicas das misturas P(MMA-co-GMA) e NBR-29.

% NBR	E (MPa)	σ_R (MPa)	ϵ_R (%)	ω (J)
Elastômero Reticulado				
100	0,6 ± 0,3	0,8 ± 0,4	105 ± 14	0,4 ± 0,02
90	0,8 ± 0,2	1,2 ± 0,3	180 ± 21	0,7 ± 0,1
75	1,3 ± 0,2	1,7 ± 0,3	150 ± 23	0,9 ± 0,2
50	4,6 ± 0,2	4,0 ± 0,5	133 ± 16	1,0 ± 0,2
25	43 ± 18	4,0 ± 1,5	34 ± 7	0,3 ± 0,1
0	445 ± 217	2 ± 1	1,8 ± 0,7	(8 ± 3)10 ⁻³
Ambas as Fases Reticuladas				
90	0,6 ± 0,1	2,0 ± 0,3	217 ± 28	0,8 ± 0,1
75	1,4 ± 0,2	3 ± 1	223 ± 18	1,0 ± 0,1
50	3,4 ± 0,8	4,0 ± 1,6	217 ± 27	1,6 ± 0,3
25	45 ± 12	3,4 ± 0,6	56 ± 15	0,3 ± 0,1
0	561 ± 230	2 ± 1	2,0 ± 0,1	0,02 ± 0,01

Os resultados mostram que independentemente da composição da NBR, e da reticulação da fase metacrílica, o módulo e a tensão de

ruptura aumentam com o aumento da concentração de P(MMA-co-GMA). Já a deformação na ruptura e a tenacidade aumentam com o aumento do teor em copolímero metacrílico até 50%, indicando a ação reforçante da fase metacrílica com relação à NBR. A partir de 50% em P(MMA-co-GMA) as misturas tornam-se quebradiças, apresentando altos valores de tensão de ruptura, ou seja, as misturas apresentam comportamento de materiais rígidos.

TABELA IV. Propriedades mecânicas das misturas P(MMA-co-GMA) e NBR-29.

% NBR	E (MPa)	σ_p (MPa)	ϵ_p (%)	ω (J)
Elastômero Reticulado				
100	$(13 \pm 5) \cdot 10^{-3}$	$0,5 \pm 0,1$	500 ± 56	$1,5 \pm 0,2$
50	$0,9 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	188 ± 45	$0,5 \pm 0,1$
25	200 ± 80	6 ± 1	8 ± 2	$0,03 \pm 0,01$
Ambas as Fases Reticuladas				
90	$0,11 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,2$	526 ± 47	$1,1 \pm 0,4$
75	$0,44 \pm 0,03$	$2,5 \pm 0,8$	385 ± 146	$1,6 \pm 0,8$
50	3 ± 1	$6,0 \pm 0,4$	260 ± 44	$1,3 \pm 0,2$
25	239 ± 44	8 ± 1	12 ± 4	$0,14 \pm 0,05$

Os resultados mostram que as propriedades mecânicas das misturas são determinadas pelo elastômero até composições contendo 50 % em massa do copolímero metacrílico e a partir desta, a fase metacrílica determina as propriedades. Esses resultados isolados sugerem morfologia de fase dispersa com inversão de fase para composição em torno de 50 %. No entanto, quando comparamos amostras de mesma composição com ambas as fases reticuladas e com somente a fase elastomérica reticulada, vemos que a reticulação afeta muito as propriedades mesmo à concentrações baixas do copolímero metacrílico, onde esperaríamos a dispersão do P(MMA-co-GMA) na matriz elastomérica. Este fato nos indica que deve haver certo grau de co-continuidade de fases, responsável pelos efeitos observados.

A influência da composição da NBR nas propriedades das misturas pode ser melhor visualizada comparando amostras de mesma composição, por exemplo, as amostras contendo 25% em NBR. Neste caso, o módulo de Young e a tensão na ruptura são maiores para a amostra com NBR-16. No entanto, a NBR-29 apresenta maior resistência mecânica que a NBR-16. Portanto, a diferença de comportamento entre as misturas com NBR-16 e NBR-29 deve-se provavelmente à interações entre a fase elastomérica e a fase metacrílica, promovendo um certo grau de interpenetração e plastificação da fase metacrílica no caso da mistura com NBR-29. Estas interações entre a fase metacrílica e a NBR-29 tem sido comprovadas através de análise dinâmico-mecânica [6]

CONCLUSÃO

Misturas de P(MMA-co-GMA) com NBR são imiscíveis, independentemente da composição do elastômero.

Apesar de imiscíveis há ainda um certo grau de interação entre a fase metacrílica e a NBR-29, que pode ser identificada pela ação plastificante deste elastômero.

AGRADECIMENTOS

CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] MASCIA, L.; XANTHOS, M., An overview of additives and modifiers for Polymer blends: Facts, deductions and uncertainties. *Adv. Polym. Technol.*, v. II, p.237, 1992.
- [2] LOVELL, P. A.; McDONALD, J.; SAUNDERS, D. E. J.; YOUNG, R. J., Studies of rubber - toughened Poly(methyl methacrylate): 1. Preparation and thermal properties of blends of Poly(methyl methacrylate) with multiple layer toughening particles. *Polymer*, v.32, p.62, 1993.
- [3] FISUN, M. U.; ZYUZ, V.P.; VASHCHENKO, Y. N.; SOKOLOVA, G. A., Modification of butadiene-acrylonitrile rubbers with epoxy acrylates. *Kauchuk i Resina*, v. I, p.26, 1993.
- [4] KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of chemical technology*, New York, John Wiley & Sons, v. 6, 1979.
- [5] IWAKURA, W.; KUROSAKI, Y.; ARIGA, N.; ITO, T., Copolymerization of methyl methacrylate with glycidyl methacrylate and the reaction of the copolymer with amines. *Macromolekulare Chem.*, v. 97, p.128, 1966.
- [6] SANTOS, L. E. P.; FELISBERTI, M. I., *Blendas de Poli(metacrilato de metila-co-metacrilato de glicidila) e Poli(butadieno-co-acrilonitrila)*, Anais da 17ª Reunião Anual da SBQ - Resumo QM 82, 1994.
- [7] BLONQUIST, A.T.; WASSERMAN, H., *Organic Chemistry - A serie of Monographs - vol.29- Polymer Synthesis*, New York, Academic Press, Cap. 10, p.265-308; 1974.
- [8] MAY, C. A.; *Epoxy Resins - Chemistry and Technology*, New York, Marcel Dekker, Inc.; Cap. 13, p.1049-1087, 1988

SUMMARY

In this work we prepared blends based on Poly(methyl methacrylate-co-glycidil methacrylate), P(MMA-co-GMA), and Poly (butadiene-co-acrylonitrile), NBR. P(MMA-co-GMA) can be crosslinked by opening of oxirane rings with p-phenylenediamine, for example. NBR can be vulcanized using a conventional formulation based on sulfur. The influence of blends composition, crosslinking density of NBR and P(MMA-co-GMA) phases, acrylonitrile content in NBR, on mechanical and thermal properties were investigated.