

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDAS POLIMÉRICAS PMMA/SAN

Álvaro Ternes Neto

São Carlos  
2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOBLENDAS POLIMÉRICAS PMMA/SAN

Álvaro Ternes Neto

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia  
de Materiais como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Elias Hage Junior

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos  
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

T321dn

Ternes Neto, Álvaro.

Desenvolvimento de nanoblendas poliméricas  
PMMA/SAN / Álvaro Ternes Neto. -- São Carlos : UFSCar,  
2010.  
119 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2010.

1. Polímeros. 2. Blendas poliméricas. 3. Miscibilidade. 4.  
PMMA/SAN. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho a minha avó Lenira Pereira Ternes.

## **VITAE**

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Paraná - UFPR

(2006)

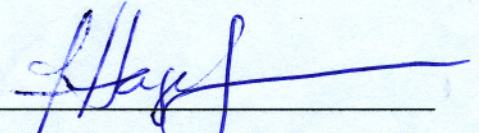


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

**ÁLVARO TERNES NETO**

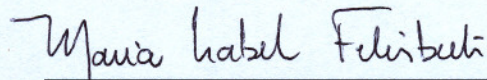
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03 DE AGOSTO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



---

PROF. DR. ELIAS HAGE JUNIOR  
(ORIENTADOR)  
PPG-CEM/DEMa/UFSCar



---

PROFA. DRA. MARIA ISABEL FELISBERTI  
IQ/UNICAMP



---

PROF. DR. LUIZ ANTONIO PESSAN  
PPG-CEM/DEMa/UFSCar





## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a DEUS, a quem devo a vida e saúde.

Ao professor Elias, pela oportunidade em realizar este projeto, pelo respeito, incentivo e orientação.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

À FAPESP pelos recursos oferecidos através do projeto temático 06/61008-5.

À amiga Lidiane, pelo incansável apoio e colaboração.

Ao amigo Antônio, pela grande ajuda e suporte na preparação das amostras para microscopia.

Ao professor Edson Ito, pelo treinamento de preparação de amostras poliméricas pela técnica de Ultramicrotomia para MET e pela realização das imagens de microscopia.

Aos grandes amigos Caio, Ana, Daniel e Paulo, pelo convívio diário e pelas várias discussões sobre o papel da ciência e tecnologia em nosso país.

À Helena, técnica do laboratório de microscopia eletrônica, pela atenção e apoio na realização das imagens.

A todos os colegas da pós-graduação do DEMa, pela amizade e ajuda na conclusão deste trabalho.

Aos colaboradores da secretaria do PPG-CEM, pelo seu distinto profissionalismo.

Às empresas BASF, UNIGEL e Sheet Cril pelo fornecimento das amostras de SAN, PMMA e do monômero MMA, respectivamente.



## RESUMO

A principal motivação para a realização deste trabalho de mestrado consistiu na idéia de que a obtenção de nanoblendas poliméricas é fundamentalmente dependente da elevada interação entre as fases presentes na mistura. A estratégia adotada neste estudo baseou-se na utilização de dois polímeros que possuem uma janela de miscibilidade, o que permite o estabelecimento de uma condição de imiscibilidade muito próxima do limite desta janela, proporcionando reduzida tensão interfacial entre as fases. Nanoblendas poliméricas a base do poli(metacrilato de metila) (PMMA) como matriz e do copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) como a fase nanométrica foram obtidas através da mistura mecânica em uma extrusora dupla rosca de bancada. A compatibilização entre as fases foi realizada através da incorporação do terpolímero (MGE) sintetizado a partir dos monômeros metacrilato de metila (MMA), metacrilato de glicidila (GMA) e acrilato de etila (EA). A morfologia das blendas foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A transparência das blendas bem como dos polímeros puros foi quantificada através de um ensaio de transmitância de luz visível. Também foram realizados ensaios de reometria de torque, reometria capilar, resistência à tração e resistência química a solventes. Na ausência do agente MGE foram obtidas nanoblendas para 1 e 3% em massa da fase dispersa. A introdução do terpolímero permitiu uma significativa redução no diâmetro numérico médio da fase SAN para as composições com 5 e 10% em massa. Essa diminuição fez com que fase dispersa da blenda com 5% de SAN atingisse dimensão inferior a 100 nm. Foi verificado que a transparência das blendas está diretamente relacionada à fração mássica da fase dispersa. As propriedades mecânicas das blendas foram próximas as da matriz. Os polímeros puros e as blendas não sofreram inchamento pelos solventes escolhidos.



## **NANOBLEND OF POLY (METHYL METHACRYLATE) AND POLY (STYRENE-CO-ACRYLONITRILE)**

### **ABSTRACT**

The motivation for this work was the idea that nanoblends are fundamentally dependent on the high interaction between the phases in the mixture. The strategy adopted in this study was based on the use of two polymers that have a miscibility window, which allows the establishment of an immiscibility condition very close to the limit of this window, providing low interfacial tension between phases. Nanoblends of poly(methyl methacrylate) (PMMA) as the matrix and poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) as the nanophase were obtained by blending in a twin screw extruder. The compatibilization between the phases was accomplished through the incorporation of the terpolymer (MGE) synthesized from the monomers methyl methacrylate (MMA), glycidyl methacrylate (GMA) and ethyl acrylate (EA). The morphology of the blends was characterized by transmission electron microscopy (TEM). The transparency of the blends and pure polymers was quantified by transmittance of visible light. Tests such as torque rheometry, capillary rheometry, tensile strength and chemical resistance to solvents were also performed. Nanoblends with 1 and 3 wt% of the dispersed phase were obtained in the absence of MGE. The introduction of the terpolymer allowed a significant reduction of the SAN phase for compositions with 5 and 10% by weight. Through this reduction blends with 5 wt% of SAN reach the nanoscale. It was found that blends transparency is directly related to the dispersed phase mass fraction. Blends mechanical properties were close to those of the PMMA. Blends and pure polymers did not swell by the solvents chosen.



## PUBLICAÇÕES

### Congresso Nacional

- NETO, A.T.; HAGE Jr.; E. Desenvolvimento de nanoblendas poliméricas compostas por poli(metacrilato de metila) e copolímero estirero-acrilonitrila, **19° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos do Jordão – SP, 21-25/NOV (2010).

### Congresso Internacional

- NETO, A.T.; HAGE Jr.; E. Nanoblends of poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile), **XII International Macromolecular Colloquium**, Gramado – RS, 7-10/SET (2010).





## SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO .....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xvii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES .....	xxiii
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 Termodinâmica de misturas poliméricas .....	5
2.2 Janela de miscibilidade .....	9
2.3 Aspectos reológicos na obtenção de blendas poliméricas.....	13
2.4 Microrreologia em blendas poliméricas .....	16
2.4.1 Deformação e ruptura de gotas newtonianas.....	16
2.4.2 Coalescência.....	22
2.5 Compatibilização em blendas poliméricas .....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1 Blendas PMMA/SAN .....	27
3.2 Nanoblendas poliméricas .....	33
3.3 Terpolímero acrílico MMA-GMA-EA.....	35
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	41

4.1 Materiais .....	41
4.2 Métodos .....	42
4.2.1 Determinação da massa molar .....	42
4.2.2 Determinação da composição química do copolímero SAN .....	42
4.2.3 Síntese e caracterização dos copolímeros acrílicos .....	43
4.2.4 Análise termogravimétrica .....	45
4.2.5 Calorimetria diferencial exploratória – DSC .....	45
4.2.6 Processamento das blendas .....	45
4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão - MET .....	47
4.2.8 Ensaio de transmitância .....	48
4.2.9 Reometria de torque .....	49
4.2.10 Reometria capilar .....	49
4.2.11 Ensaio de tração .....	49
4.2.12 Ensaio de resistência química .....	49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	51
5.1 Caracterização dos materiais utilizados .....	51
5.2 Análise termogravimétrica .....	53
5.3 Aspecto visual dos corpos de prova .....	55
5.4 Análise termodinâmica das blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31 .....	60
5.5 Reometria de torque .....	62
5.6 Reometria capilar .....	67
5.7 Análise morfológica das blendas .....	70
5.7.1 Blendas a partir do SAN 23 .....	70
5.7.2 Blendas a partir do SAN 31 .....	74
5.8 Ensaio de transmitância .....	87

5.9 Propriedades mecânicas – ensaio de tração .....	92
5.10 Resistência química a solventes .....	98
6 CONCLUSÕES .....	101
7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	103
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	105
APÊNDICE A .....	115
APÊNDICE B .....	117
ANEXO A .....	119



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 Valores dos índices de fluidez do PMMA e SAN utilizados.	41
Tabela 5.1 Características dos materiais utilizados .....	51
Tabela 5.2 Temperaturas de perda de massa dos materiais utilizados	53
Tabela 5.3 Parâmetro de energia de interação crítica das blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31 calculado a 200 °C .....	60
Tabela 5.4 Parâmetros de energia de interação binária para o estireno, a acrilonitrila e o metacrilato de metila obtidos a 200 °C [47]....	61
Tabela 5.5 Torque e razão de torque dos componentes puros após 10 minutos .....	64
Tabela 5.6 Torque das blendas PMMA/SAN 31 e PMMA/SAN 31/MGE após 10 minutos.....	65
Tabela 5.7 Razão de viscosidade entre o PMMA e o SAN 31 obtida por reometria capilar a 240 °C .....	68
Tabela 5.8 Características das partículas da fase dispersa das blendas com o SAN 31 .....	85
Tabela 5.9 Definição dos parâmetros adimensionais para caracterizar a transparência [66] .....	88
Tabela 5.10 Resultados do ensaio de tração para o PMMA, SAN 23 e SAN 31 .....	92
Tabela 5.11 Resultados do ensaio de tração para as blendas PMMA/SAN 23, PMMA/SAN 23/MGE e PMMA/SAN 23/MMA-EA.....	93
Tabela 5.12 Resultados do ensaio de tração para as blendas PMMA/SAN 31, PMMA/SAN 31/MGE e PMMA/SAN 31/MMA-EA.....	94



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1 - Relação do parâmetro de energia de interação polímero-polímero e o estado final de mistura de uma blenda polimérica. Adaptado da referência [3].....	7
Figura 2.2 - Diagramas de equilíbrio de fases para blends poliméricas com comportamento LCST e UCST. Adaptado da referência [18].....	9
Figura 2.3 - Diagrama de fases para blends tipo homopolímero/copolímero .....	10
Figura 2.4 - Modelo de interação copolímero A e homopolímero B. Adaptado da referência [12].....	11
Figura 2.5 - Valores de $B_{ij}$ positivos que levam o $B$ a valores negativos, proporcionando a miscibilidade da blenda. Adaptado da referência [12].....	12
Figura 2.6 Deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor: (a) Fluxo cisalhante uniforme e (b) Plano de fluxo hiperbólico. Adaptado da referência [25].....	18
Figura 2.7 Instabilidade senoidal da fibrila [25].....	21
Figura 2.8 Mecanismo de desenvolvimento da morfologia de blends com e sem compatibilizante. Adaptado da referência [26].....	24
Figura 2.9 Mecanismo de impedimento estérico da coalescência. Adaptado da referência [28].....	26
Figura 3.1 Valores do ponto de névoa para as blends PMMA/SAN em função da composição e %AN em massa no SAN. Adaptado da referência [6].....	28
Figura 3.2 Parâmetro de energia de interação $B$ para a blenda PMMA/SAN em função do teor de acrilonitrila no SAN. Adaptado da referência [7].....	29

Figura 3.3	Variação do ponto de névoa da blenda PMMA/SAN em função da massa molar do PMMA e da fração mássica do SAN. Adaptado da referência [10].	31
Figura 3.4	Variação do ponto de névoa da blenda PMMA/SAN (50/50) em função da taxa de cisalhamento aplicada em reômetro de placas paralelas. O PMMA possui $\overline{M}_w = 153.000$ g/mol. Adaptado da referência [10].	31
Figura 3.5	Dependência de $\chi$ para a blenda PMMA/SAN em função da temperatura. Adaptado da referência [11].	32
Figura 3.6	Representação da estrutura química do terpolímero aleatório MMA-GMA-EA	36
Figura 3.7	Mapa de miscibilidade da blenda SAN/GMA-MMA (50/50) a 100 °C: (○) miscível, (●) imiscível. As curvas cheias foram calculadas a partir de $B_{ij}$ obtidos dos dados de ponto de névoa. As curvas pontilhadas foram calculadas a partir de $B_{ij}$ obtidos pelo melhor ajuste do mapa de miscibilidade. Adaptado da referência [46].	37
Figura 3.8	Mapa de miscibilidade da blenda SAN/MMA-EA (50/50) a 120 °C: (○) miscível, (●) imiscível. Adaptado da referência [47].	38
Figura 4.1	Espectro de $^1\text{H-RMN}$ do terpolímero MGE [43].	44
Figura 4.2	Fluxograma de preparação das blendas	46
Figura 5.1	Curvas da análise termogravimétrica dos materiais utilizados	53
Figura 5.2	Curva da perda de massa e perda de massa diferencial do MGE	55
Figura 5.3	Aspecto visual dos corpos de prova de tração dos polímeros puros	56
Figura 5.4	Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas PMMA/SAN 23	57
Figura 5.5	Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas ternárias PMMA/SAN 23/MGE	57



Figura 5.6	Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas PMMA/SAN 31 .....	58
Figura 5.7	Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas ternárias PMMA/SAN 31/MGE .....	58
Figura 5.8	Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas PMMA/SAN 23/MMA-EA e PMMA/SAN 31/MMA-EA .....	59
Figura 5.9	Parâmetro de energia de interação da blenda PMMA/SAN a 200 °C. As linhas verde e azul representam o $B_{crítico}$ para as blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31, respectivamente. São indicados também os limites da janela de miscibilidade .....	61
Figura 5.10	Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para os polímeros puros PMMA, SAN 23 e SAN 31 .....	63
Figura 5.11	Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para a blenda PMMA/SAN 31 .....	65
Figura 5.12	Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para a blenda PMMA/SAN 31/MGE .....	66
Figura 5.13	Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o PMMA, SAN 23 e SAN 31 (T= 240 °C) .....	67
Figura 5.14	Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as blendas PMMA/SAN 31 (T= 240 °C) .....	69
Figura 5.15	Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as blendas PMMA/SAN 31/MGE (T= 240 °C) .....	69
Figura 5.16	Micrografias de MET das blendas (a) PMMA/SAN 23 e (b) PMMA/SAN 23/MGE .....	71
Figura 5.17	Micrografia de MET da blenda PMMA/SAN 23/MMA-EA....	72
Figura 5.18	Micrografia de MET do PMMA puro injetado tingido com RuO <sub>4</sub> .....	74
Figura 5.19	Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (99/1); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE (94/1/5).....	75

Figura 5.20 Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (97/3); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE (92/3/5) .....	76
Figura 5.21 Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (95/5); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE (90/5/5) .....	77
Figura 5.22 Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (90/10); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE(85/10/5) .....	78
Figura 5.23 Micrografias (a) e (b): PMMA/SAN 31/MMA-EA (85/10/5).	79
Figura 5.24 Diâmetro numérico médio das partículas da fase dispersa em função da percentagem mássica do SAN 31.....	81
Figura 5.25 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 1% de SAN 31 .....	82
Figura 5.26 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 3% de SAN 31 .....	83
Figura 5.27 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 5% de SAN 31 .....	83
Figura 5.28 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 10% de SAN 31 .....	84
Figura 5.29 Comportamento de um feixe de luz visível incidente sobre uma amostra polimérica [66] .....	87
Figura 5.30 Esquema simplificado do espectrofotômetro de luz visível..	89
Figura 5.31 Dados de transmitância e névoa para o PMMA, SAN 23 e o SAN 31 .....	90
Figura 5.32 Dados de transmitância e névoa para as blendas com o SAN 23 .....	90
Figura 5.33 Dados de transmitância e névoa para as blendas com o SAN 31 .....	91
Figura 5.34 Valores do Módulo de Young em função da percentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 23.....	95
Figura 5.35 Valores do Módulo de Young em função da percentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 31 .....	95
Figura 5.36 Resultados da tensão de ruptura em função da percentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 23.....	96

Figura 5.37 Resultados da tensão de ruptura em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 31 .....	97
Figura 5.38 Dados da deformação percentual na ruptura em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 23 .....	97
Figura 5.39 Dados da deformação percentual na ruptura em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 31 .....	98



## SÍMBOLOS E ABREVIações

$\Delta G_m$  : Variação da energia livre de mistura

$\Delta H_m$  : Variação da entalpia de mistura

$\Delta S_m$  : Variação da entropia de mistura

$T$  : Temperatura absoluta

$\phi$  : Fração volumétrica

$P$  : Pressão

$R$  : Constante universal dos gases

$\tilde{V}_i$  : Volume molar

$V_i$  : Volume do componente i

$B$  : Parâmetro de energia de interação da blenda

$V$  : Volume total de mistura

$B_{ij}$  : Parâmetro de energia de interação binária

$\chi$  : Parâmetro de interação Flory-Huggins

$V_{ref}$  : Volume de referência arbitrário

$\rho_i$  : Densidade do componente i

$M_i$  : Massa molar do componente i

$B_{crítico}$  : Parâmetro de energia de interação crítica

$\delta$  : Parâmetro de solubilidade

$k_{ij}$  : Parâmetro de interação entre i e j

$p$  : Razão de viscosidade

$\eta$  : Viscosidade

$\eta_{blenda}$  : Viscosidade da blenda

$\eta_m$  : Viscosidade da matriz

$\phi_d$  : Fração volumétrica da fase dispersa

$Ca$  : Número de capilaridade

$\dot{\gamma}$  : Taxa de cisalhamento

$r$  : Raio da gota

$\Gamma$  : Tensão interfacial

$Ca_{\text{crítico}}$  : Número de capilaridade crítico

$D$  : Deformabilidade

$L$  : Comprimento

$\dot{B}$  : Largura

$\bar{R}$  : Raio médio da fibrila

$a$  : Amplitude de distorção

$z$  : Eixo de coordenada cartesiana

$\Lambda$  : Comprimento de onda de instabilidade senoidal

$R$  : Raio da fibrila

$R_0$  : Raio inicial

$\pi$  : Pi

$d_e$  : Diâmetro de equilíbrio

$P_r$  : Probabilidade de colisão

$E_{DK}$  : Energia para romper a partícula

$\Sigma_0$  : Parâmetro de saturação da superfície da fase dispersa

$\Sigma_{\text{mínimo}}$  : Quantidade mínima de copolímeros na interface para impedir a coalescência

$A_a$  : Área do pico **a** no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do terpolímero MGE

$A_c$  : Área do pico **c** no espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do terpolímero MGE

$A_i$  : Área da partícula da fase dispersa

$D_i$  : Diâmetro equivalente

$D_n$  : Diâmetro numérico médio da fase dispersa

$M_{\text{GMA}}$  : Massa molar do monômero GMA

$M_{\text{MMA}}$  : Massa molar do monômero MMA

$\bar{M}_n$  : Massa molar numérica média

$\bar{M}_w$  : Massa molar ponderal média

ABS: Poli(acrilonitrila-co-estireno-g-butadieno)

AES: Poli(acrilonitrila-EPDM-estireno)

AIBN: Azobisisobutironitrila

AN: Acrilonitrila

EA: Acrilato de etila

LCST: Temperatura de solução crítica inferior

MET: Microscopia eletrônica de transmissão

MGE: Terpolímero reativo metacrilato de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MMA-GMA-EA)

MMA: Metacrilato de metila

GMA: Metacrilato de glicidila

MMA-GMA : Copolímero de metacrilato de metila-metacrilato de glicidila

PA6: Poliamida 6

PAN: Poliacrilonitrila

PBT: Poli(tereftalato de butileno)

PMMA: Poli(metil metacrilato)

PPO: Poli(óxido de fenileno)

PS: Poliestireno

RuO<sub>4</sub>: Tetróxido de rutênio

S: Estireno

SAN: Poli(estireno-co-acrilonitrila)

T<sub>g</sub>: Temperatura de transição vítrea

THF: Tetrahidrofurano

UCST: Temperatura de solução crítica superior





## 1 INTRODUÇÃO

As blendas poliméricas são obtidas através da mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles. Esta é uma das formas mais utilizadas na produção de novos materiais poliméricos, os quais são caracterizados pela combinação racional das propriedades intrínsecas de cada componente da mistura. Tal possibilidade oferece grande avanço na redução dos custos em pesquisa e desenvolvimento de novos monômeros, bem como proporciona rápida resposta à crescente demanda por materiais com propriedades inéditas [1].

A primeira diferenciação das blendas poliméricas envolve o comportamento das fases presentes. Para os casos miscíveis, o comportamento de propriedades como temperatura de transição vítrea ou permeabilidade remete àquele encontrado nos materiais monofásicos. Contudo, isto não implica em mistura na escala molecular. Nas blendas que apresentam separação de fases, ditas imiscíveis, cada fase é normalmente composta predominantemente por um dos componentes da mistura. Nestes casos, a morfologia obtida exerce papel fundamental na determinação das propriedades do material. Assim, para cada tipo de aplicação, há uma morfologia mais adequada [2].

Na maioria das vezes, a obtenção de uma morfologia apropriada não é possível apenas com o controle das condições de processamento dos polímeros. Desta forma, as blendas passam por um processo de compatibilização. Essa etapa normalmente envolve um agente interfacial, o qual reduz a tensão interfacial entre os componentes da mistura, proporcionando uma menor dimensão das partículas da fase dispersa bem como uma distribuição mais homogênea do tamanho das mesmas. Há simultaneamente a estabilização da morfologia, prevenindo-se a coalescência, um dos principais obstáculos na obtenção da fase dispersa com baixa dimensão [3].

Nos últimos anos, os sistemas poliméricos nanoestruturados se tornaram uma área de grande interesse científico. Dentre os motivos merece

destaque o fato destes sistemas exibirem propriedades exclusivas, anteriormente não alcançadas, as quais são diretamente dependentes da escala nanométrica. Neste contexto, as nanoblendas poliméricas são caracterizadas por possuírem fase dispersa com dimensão em torno de 100 nm [2]. Esta restrição, que representa um grande avanço frente às blendas tradicionais, nas quais a fase dispersa normalmente possui dimensão na ordem de microns, cria um enorme desafio. Isto porque a dimensão nanométrica é obtida quando a interação das fases presentes na blenda é elevada, o que é difícil de ser alcançado pelos métodos de compatibilização conhecidos.

Existem alguns exemplos de nanoblendas obtidas por decomposição espinodal, polimerização *in situ*, compatibilização reativa entre outros [2]. Contudo, mesmo com os resultados promissores alcançados e a grande expectativa em torno deste assunto, o campo das nanoblendas poliméricas é ainda uma área relativamente nova e num estágio de amadurecimento tecnológico.

Uma importante oportunidade no desenvolvimento de blendas poliméricas nanoestruturadas é a modificação de polímeros amorfos, como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), com um baixo nível de comprometimento das características óticas dos mesmos. Isto porque a dimensão da fase dispersa, considerada de forma isolada, não representa um obstáculo à luz visível [4]. Neste contexto, levando em conta o fato que o copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) possui elevada resistência química [5], a obtenção da nanoblenda PMMA/SAN apresenta-se como uma alternativa promissora no aumento da resistência química da matriz, preservando simultaneamente as propriedades óticas da mesma.

Blendas poliméricas obtidas a partir do poli(metacrilato de metila) e do copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila) vêm sendo estudadas há vários anos [6-11]. A abordagem normalmente usada nestes estudos diz respeito à análise da miscibilidade e a transição para o estado de mistura imiscível.

Neste trabalho, o enfoque adotado sobre a blenda PMMA/SAN tem por objetivo:

- obtenção de nanoblendas poliméricas PMMA/SAN através do processo de extrusão.
- avaliação da adição do terpolímero reativo metacrilato de metila- metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MMA-GMA-EA) e do copolímero metacrilato de metila-acrilato de etila (MMA-EA) sobre a morfologia das blendas.
- determinação da transparência das misturas.
- avaliação da resistência química das blendas.



## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Termodinâmica de misturas poliméricas

A relação que governa o estado de equilíbrio termodinâmico das fases em misturas poliméricas é a variação da energia livre de mistura,  $\Delta G_m$ , a qual é definida por [12,13]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta,  $\Delta H_m$  é a variação da entalpia de mistura e  $\Delta S_m$  é a variação da entropia de mistura. Para que a miscibilidade ocorra,  $\Delta G_m$  deve ser negativo e o critério de estabilidade das fases, apresentado abaixo, deve ser respeitado:

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2.2)$$

onde  $\phi_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  e  $P$  é a pressão.

O modelo mais simples para descrever o estado de mistura polimérica é uma extensão dos resultados obtidos originalmente por Flory [14]. Este assume que a entropia de mistura é definida como sendo:

$$\Delta S_m = -R(V_A - V_B) \left[ \frac{\phi_A \ln \phi_A}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{\tilde{V}_B} \right] \quad (2.3)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases,  $\tilde{V}_i$  é o volume molar do componente  $i$  e  $V_A$  e  $V_B$  são os volumes dos componentes que compõem a mistura. Este modelo também define a entalpia de mistura:

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) B \phi_A \phi_B \quad (2.4)$$

onde  $B$  é o parâmetro de energia de interação dos polímeros na mistura.

Para misturas multicomponentes, o parâmetro  $B$  é definido como:

$$\frac{\Delta H_m}{V} = \sum_{i>j} B_{ij} \phi_i \phi_j \quad (2.5)$$

onde  $V$  é o volume total de mistura e  $B_{ij}$  é o parâmetro de energia de interação binária entre os componentes  $i$  e  $j$ .

O parâmetro de energia de interação  $B$  pode ser expresso em função do parâmetro de interação Flory-Huggins ( $\chi$ ) [15]:

$$B = \frac{\chi RT}{V_{ref}} \quad (2.6)$$

onde  $V_{ref}$  é um volume de referência arbitrário.

Através da análise da equação 2.3 é possível observar que os valores da variação da entropia de mistura são baixos em decorrência dos elevados volumes molares dos polímeros. Desta forma, a miscibilidade em misturas poliméricas pode ocorrer quando a variação da entalpia de mistura é positiva e inferior a variação da entropia. Outra forma é quando a variação da entalpia de mistura atinge valores negativos, ou seja, condições exotérmicas.

A forma final para a expressão da variação de energia livre de misturas poliméricas binárias é dada por [14]:

$$\Delta G_m = B \phi_A \phi_B + RT \left[ \frac{\rho_A \phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B \phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (2.7)$$

onde  $\rho_i$  e  $M_i$  são respectivamente a densidade e a massa molar do componente  $i$ .

A partir da equação 2.7 pode ser estabelecida uma condição crítica de temperatura e composição da blenda, na qual a derivada terceira de  $\Delta G_m$  com relação à composição é igual a zero. Nessas circunstâncias, defini-se um valor crítico como sendo um valor máximo de  $B$  para que ocorra a miscibilidade. Este novo parâmetro é definido abaixo [3]:

$$B_{\text{crítico}} = \frac{RT}{2} \left( \sqrt{\frac{\rho_A}{(M_w)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(M_w)_B}} \right)^2 \quad (2.8)$$

Quando o parâmetro de energia de interação  $B$  é menor que o valor crítico  $B_{\text{crítico}}$ , a blenda é termodinamicamente miscível. Para valores de  $B$  que excedem um pouco o valor de  $B_{\text{crítico}}$ , ocorrerá a separação de fases. Neste caso, a tensão interfacial é pequena e a dispersão das fases é satisfatória. No caso mais extremo, em que o valor de  $B$  é muito superior ao valor de  $B_{\text{crítico}}$ , haverá uma dispersão grosseira das fases, com uma pequena adesão interfacial entre elas [3]. A figura 2.1 apresenta uma relação qualitativa entre os valores do parâmetro de energia de interação polímero-polímero  $B$  e o estado final de mistura da blenda polimérica.

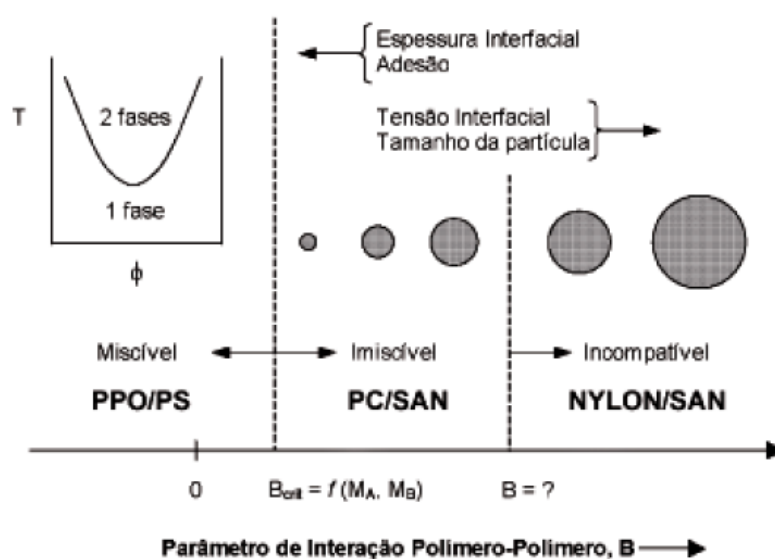


Figura 2.1 Relação do parâmetro de energia de interação polímero-polímero e o estado final de mistura de uma blenda polimérica. Adaptado da referência [3].

Para a obtenção de nanoblendas poliméricas é imprescindível que o valor de  $B$  exceda apenas um pouco o valor de  $B_{\text{crítico}}$ , possibilitando que a fase dispersa possua dimensão abaixo de 100 nm. Desta maneira, a massa molar ponderal média dos polímeros componentes da blenda exerce um papel importante no estabelecimento da morfologia da nanoblenda.

Muitas técnicas experimentais para a determinação de  $B$  são descritas na literatura como cromatografia gasosa inversa, calorimetria, depressão do ponto de fusão, sorção entre outros [4]. Outra forma é calcular  $B$  a partir do parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) conforme a equação 2.9 [16]:

$$B_{ij} = (\delta_i + \delta_j)^2 \quad (2.9)$$

É importante ressaltar que a relação anterior representa apenas uma aproximação, além de não prever valores negativos para  $B_{ij}$ . Desta forma, outra relação pode ser usada:

$$B_{ij} = (\delta_i + \delta_j)^2 + 2k_{ij}\delta_i\delta_j \quad (2.10)$$

onde  $k_{ij}$  é um parâmetro que permite avaliar as interações entre  $i$  e  $j$  [16].

O modelo anteriormente apresentado é relativamente simples e não leva em consideração todos os aspectos termodinâmicos envolvidos. Esse é o motivo pelo qual somente o comportamento chamado de temperatura de solução crítica superior (UCST) pode ser previsto. Outras teorias, como equações de estado, vêm sendo empregadas para preencher as lacunas dos modelos mais simplistas, e assim descrever o outro tipo de comportamento observado pela maioria das blendas poliméricas, chamado de temperatura de solução crítica inferior (LCST) [17].

O comportamento UCST é definido para uma blenda polimérica imiscível em uma condição de temperatura abaixo de um valor crítico. Sob aquecimento acima desta temperatura, a blenda torna-se miscível. O inverso



ocorre para as blendas com comportamento LCST, as quais são miscíveis para temperaturas abaixo de um valor crítico, e sob aquecimento sofrem separação de fases [18]. Os diagramas de equilíbrio de fases para blendas com comportamento LCST e UCST são apresentados na figura 2.2.

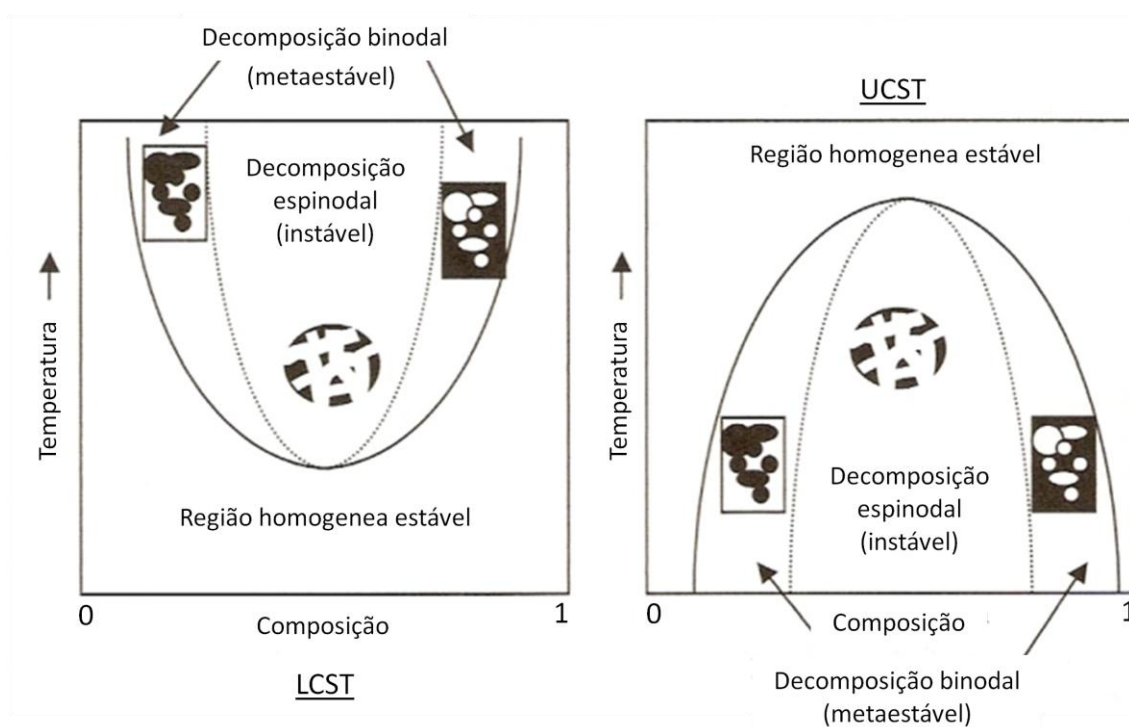


Figura 2.2 Diagramas de equilíbrio de fases para blendas poliméricas com comportamento LCST e UCST. Adaptado da referência [18].

## 2.2 Janela de miscibilidade

Um importante trabalho publicado por Paul e Barlow [12] apresenta um modelo de miscibilidade que não é baseado apenas nas interações intermoleculares entre os componentes da blenda, mas também nas interações intramoleculares, as quais são responsáveis por tornar  $\Delta H_m$  próximo ou inferior a zero. Em outras palavras, uma faixa ou janela de miscibilidade ocorre em blendas poliméricas quando a estrutura química de um dos componentes (e.g.,

copolímeros em bloco, copolímeros aleatórios e etc.) é sistematicamente variada.

O papel das interações intramoleculares como um fator de miscibilidade é descrito para blendas formadas a partir de homopolímeros e copolímeros. Para alguns casos a miscibilidade existe em blendas de um homopolímero (A) e um copolímero (B-C), quando A não é miscível individualmente com o homopolímero B nem com o homopolímero C. Por exemplo, o copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) é miscível com o poli(metacrilato de metila) (PMMA) para uma determinada porcentagem mássica de acrilonitrila (AN) no SAN, enquanto nem o poliestireno (PS) nem a poli(acrilonitrila) (PAN) são miscíveis com o PMMA. Desta forma, o conceito da janela de miscibilidade é determinado como sendo a composição do copolímero para a qual o mesmo é miscível em outro homopolímero, conforme exemplificado na figura 2.3.

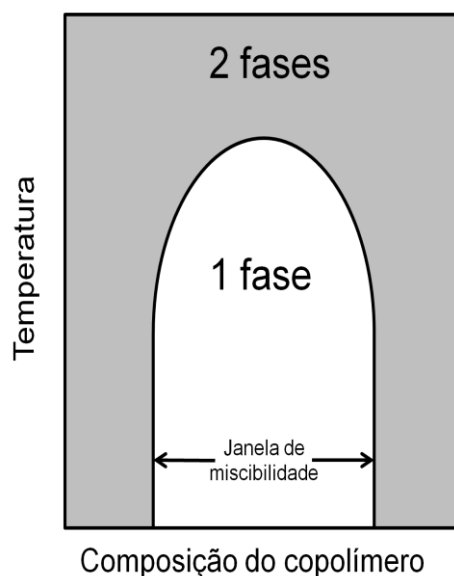


Figura 2.3 Diagrama de fases para blendas tipo homopolímero/copolímero.

O entendimento mais aprofundado das interações entre um homopolímero e um copolímero pode ser feito a partir da seguinte situação: um copolímero A, formado pelos monômeros 1 e 2 e um polímero B, formado por um terceiro monômero 3. Para a blenda A/B, as frações volumétricas dos

monômeros são  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  e  $\phi_3$  enquanto  $\phi_A$  e  $\phi_B$  são as frações volumétricas do copolímero A e do homopolímero B. A figura 2.4 apresenta um esquema deste sistema.

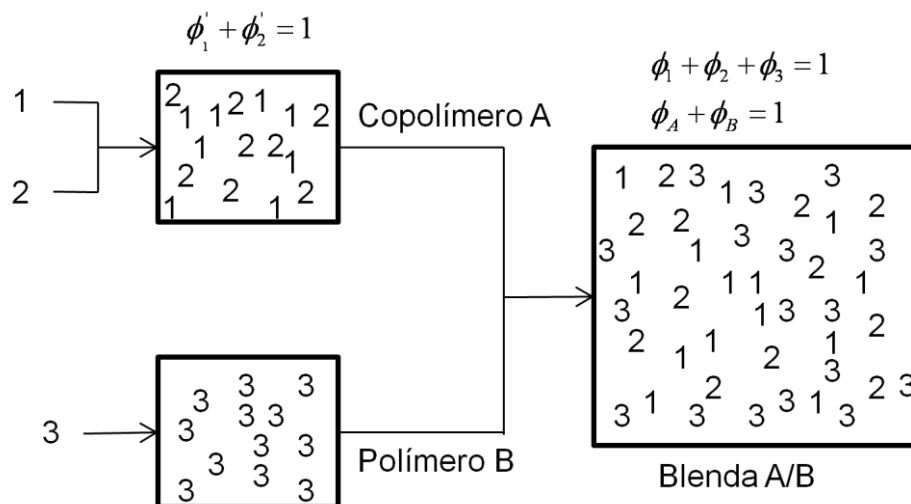


Figura 2.4 Modelo de interação copolímero A e homopolímero B. Adaptado da referência [12].

A entalpia de mistura para este sistema é:

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) \sum_{i>j}^3 B_{ij} \phi_i \phi_j - V_A B_{12} \phi'_1 \phi'_2 \quad (2.11)$$

onde  $\phi'_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  no copolímero A.

O primeiro termo na direita da equação 2.11 é a entalpia de formação da blenda A/B. O segundo termo é a entalpia do copolímero A. Após algumas simplificações, é obtido o parâmetro de energia de interação  $B$  para a mistura A/B:

$$B = B_{13} \phi'_1 + B_{23} \phi'_2 - B_{12} \phi'_1 \phi'_2 \quad (2.12)$$

Os primeiros dois termos na direita da equação 2.12 definem a interação do monômero 3 com os monômeros 1 e 2, enquanto o último termo define a interação entre os monômeros 1 e 2 no copolímero A. Para o caso em que os três parâmetros de energia de interação binária são positivos, tem-se que o polímero 3 é imiscível com os homopolímeros 1 e 2. Contudo, é possível ainda a situação em que os valores de  $B_{12}$  são elevados o suficiente para que a equação 2.13 seja respeitada [12].

$$B_{12} > (\sqrt{B_{13}} + \sqrt{B_{23}})^2 \quad (2.13)$$

Neste caso, há uma região da composição do copolímero,  $\phi_1'$ , onde  $B$  torna-se negativo e esses copolímeros serão miscíveis com 3. Tal comportamento é representado na figura 2.5.

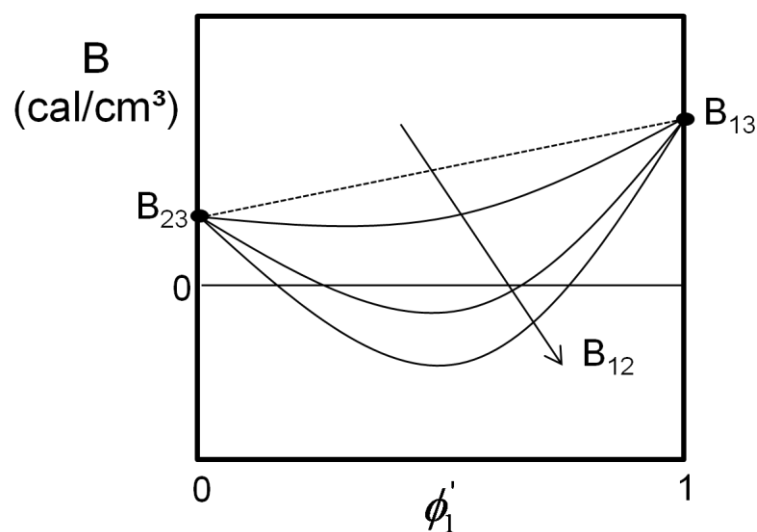


Figura 2.5 Valores de  $B_{ij}$  positivos que levam o  $B$  a valores negativos, proporcionando a miscibilidade da blenda. Adaptado da referência [12].

Esse resultado é uma das explicações para a janela de miscibilidade. A adição do polímero 3 ao copolímero dilui as interações não favoráveis entre 1 e 2, levando a uma condição de mistura exotérmica, apesar de nenhum dos parâmetros de interação binário  $B_{ij}$  serem negativos.

### 2.3 Aspectos reológicos na obtenção de blendas poliméricas

As propriedades reológicas das blendas poliméricas não são apenas influenciadas pelo comportamento viscoelástico dos componentes da mistura, mas também pela morfologia obtida através das etapas de processamento. As blendas miscíveis têm o seu comportamento reológico similar aos polímeros puros. O mesmo não ocorre para as blendas imiscíveis, pois a presença de diferentes fases aumenta a sua complexidade reológica. Tal dificuldade associada ao interesse comercial nestas blendas são alguns dos motivos que levam a concentração de esforços nesta área [19].

O estabelecimento da morfologia em uma mistura polimérica é função de um grande número de parâmetros, e as tentativas de formular relações empíricas gerais capazes de prever a estrutura das fases não obtiveram sucesso. As análises teóricas constituem outra ferramenta importante na tentativa de prever e controlar a morfologia das blendas. O objetivo final destas teorias é a previsão detalhada da estrutura das fases a partir de dados como composição da blenda, propriedade dos componentes, histórico termomecânico durante a preparação e processamento. Como a obtenção dessas teorias é muito difícil, é preferível estabelecer relações qualitativas da dependência da morfologia final com as características dos componentes e parâmetros de processamento da blenda [2].

Uma importante característica da fase dispersa de uma blenda imiscível é a sua deformabilidade. Tal propriedade pode permitir a obtenção de domínios com uma grande variedade de tamanhos e formas, possibilitando diversos tipos de morfologia. As formas alternam entre esféricas, elipsoidais, cilíndricas, contínuas e etc. Já a dimensão dos domínios é normalmente da ordem de microns. No caso das nanoblendas, a deformabilidade da fase dispersa é ainda mais crítica para o sistema uma vez que a restrição quanto a dimensão dos domínios é severa [20].

A morfologia final é obtida devido a um balanço entre deformação-cominuição e a coalescência da fase dispersa, principalmente durante a etapa de processamento [21]. Este balanço é uma dos principais desafios na

obtenção das blendas poliméricas nanoestruturadas. Enquanto a cominuição é o processo de redução das partículas da fase dispersa, a coalescência atua no sentido contrário. Assim, é fundamental otimizar os sistemas de compatibilização que privilegiam a cominuição ao mesmo tempo que inibem os processos de coalescência, permitindo assim que a dimensão da fase dispersa atinja a escala nanométrica.

Uma das formas de mistura dos componentes poliméricos que dão origem a blenda ocorre durante a etapa de processamento. Sendo assim, as características do fluxo proporcionadas pelos equipamentos utilizados, paralelamente as propriedades reológicas do sistema, são de fundamental importância no estabelecimento da morfologia. Neste contexto, a microrreologia é uma ferramenta importante para o entendimento do comportamento de fluxo e processabilidade, permitindo correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda [22].

De maneira geral, o processo de mistura é responsável por romper a fase dispersa até que um diâmetro mínimo de partícula ou gota seja alcançado. Para um sistema newtoniano, a teoria de Taylor é capaz de calcular o diâmetro mínimo das partículas. Contudo, para os sistemas poliméricos, estudos experimentais demonstram que a dimensão das gotas é superior ao previsto, diferença essa que aumenta com a concentração da fase dispersa [23].

A razão de viscosidade ( $\eta_p = \text{viscosidade da fase dispersa} / \text{viscosidade da matriz}$ ) é uma das variáveis mais críticas no controle da morfologia da blenda. Em geral, para uma blenda binária, se o componente em menor quantidade apresentar menor viscosidade, ele estará uniformemente disperso e os seus domínios apresentarão pequena dimensão. Por outro lado, se a viscosidade do componente disperso é superior a da matriz, a dispersão não será uniforme e as partículas deste componente terão dimensão elevada [20]. Desta forma, a obtenção de nanoblendas não é apenas sensível a quantidade da fase dispersa adicionada ao sistema polimérico. Outro ponto também importante é assegurar que a razão de viscosidade entre os componentes da blenda seja próxima ou inferior a unidade.

A influência da composição na morfologia pode ser exemplificada para uma determinada blenda A-B. Neste caso, a composição pode assumir 3 situações: (1) caso em que a fase A está dispersa na matriz B, (2) fase co-contínua e (3) caso em que a fase B é dispersa na matriz A. O aumento da fração mássica da fase dispersa provoca um aumento na sua dimensão devido a coalescência, podendo inclusive acarretar na inversão de fases – a fase que antes era a matriz torna-se a fase dispersa.

Uma relação empírica para a inversão de fases é a razão viscosidade/fração volumétrica expressa como:

$$\frac{\eta_1 \phi_2}{\eta_2 \phi_1} \quad (2.14)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade.

A inversão de fases ocorre para  $\eta_1 / \eta_2 = \phi_1 / \phi_2$ . Caso  $\phi_1 / \phi_2 > \eta_1 / \eta_2$ , a fase 1 é contínua. Para o caso inverso, a fase 2 torna-se contínua.

Algumas regras de mistura também podem ser empregadas para blendas imiscíveis. Os modelos apresentados abaixo indicam apenas uma tendência do comportamento da viscosidade versus composição [19].

$$\text{Modelo da adição} \quad \eta_{blenda} = \phi_1 \eta_1 + \phi_2 \eta_2 \quad (2.15)$$

$$\text{Modelo Log da adição} \quad \log \eta_{blenda} = \phi_1 \log \eta_1 + \phi_2 \log \eta_2 \quad (2.16)$$

$$\text{Modelo da fluidez} \quad \frac{1}{\eta_{blenda}} = \frac{\phi_1}{\eta_1} + \frac{\phi_2}{\eta_2} \quad (2.17)$$

onde  $\eta_{blenda}$  é a viscosidade da blenda.

Outros modelos mais complexos também foram propostos para avaliar o comportamento da viscosidade das blendas. Esses estudos levam em consideração misturas imiscíveis com fase dispersa esférica. Eles são [19]:

$$\text{Modelo de Palierne} \quad \eta_{blenda} = \eta_m \left[ \frac{10(p+1) + 3\phi_d(5p+2)}{10(p+1) - 2\phi_d(5p+2)} \right] \quad (2.18)$$

$$\text{Modelo de Choi-Schowalter} \quad \eta_{blenda} = \eta_m \left[ 1 + \left( \frac{5p+2}{2p+2} \right) \phi_d + \left( \frac{5(5p+2)^2}{8(p+1)^2} \right) \phi_d^2 \right] \quad (2.19)$$

onde  $\eta_m$  é a viscosidade da matriz e  $\phi_d$  é fração volumétrica da fase dispersa.

## 2.4 Microrreologia em blendas poliméricas

### 2.4.1 Deformação e ruptura de gotas newtonianas

O estudo da deformação e ruptura de gotas dispersas em líquidos é imprescindível para a obtenção de uma teoria capaz de prever o tamanho da fase dispersa de uma blenda polimérica imiscível. Os primeiros trabalhos desenvolvidos nesta área foram publicados por Taylor, entre 1932 e 1934, o qual deu continuidade às pesquisas de Einstein [23].

Assim como o trabalho de Taylor, a maioria dos estudos teóricos trata a respeito de gotas de líquidos newtonianos em matrizes líquidas também newtonianas. Tais considerações evitam fatores complicadores como elasticidade e dependência da viscosidade com a taxa de deformação, as quais são características dos polímeros. De maneira geral, duas linhas de pesquisa são abordadas na literatura. A primeira parte de gotas esféricas e descreve a deformação seguida da ruptura das mesmas. A segunda linha trata da estabilidade de gotas que sofreram grande nível de alongação – fibrilas [20].



No momento em que uma gota esférica é colocada em contato com um líquido sob escoamento, o seu formato é alterado, o que pode levar a sua quebra e conseqüente formação de novas gotas menores. Segundo Taylor, os fatores que governam o comportamento das gotas são dependentes da razão de viscosidade, tipo de fluxo (cisalhante, elongacional e etc.) e do número de capilaridade  $Ca$ , definido por:

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} r}{\Gamma} \quad (2.20)$$

onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento,  $r$  é o raio da gota não deformada e  $\Gamma$  é a tensão interfacial [24].

A partir da análise da equação 2.20 é possível verificar que o número de capilaridade é definido pela razão entre a tensão de cisalhamento ( $\eta_m \dot{\gamma}$ ) imposta pelo fluxo e as forças interfaciais ( $\Gamma / r$ ). Para baixos valores de  $Ca$ , predominam as forças interfaciais e as gotas atingem formatos estáveis. Contudo, no momento em que o número de capilaridade excede um valor crítico  $Ca_{crítico}$ , as gotas tornam-se instáveis e ocorre a ruptura das mesmas.

O parâmetro de deformabilidade da gota para baixas taxas de cisalhamento é definido por:

$$D = \frac{L - \dot{B}}{L + \dot{B}} \quad (2.21)$$

onde  $L$  e  $\dot{B}$  são o comprimento (eixo longo) e a largura (eixo curto) da gota deformada, conforme apresentado na figura 2.6.

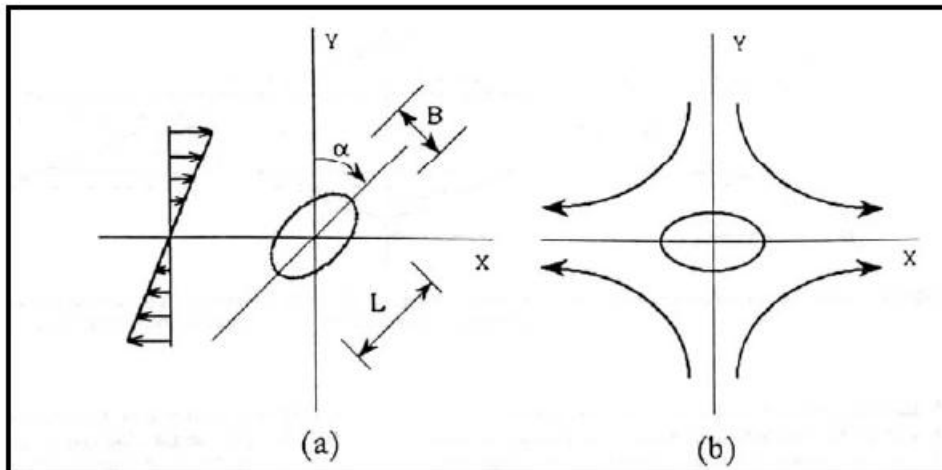


Figura 2.6 Deformação de uma gota segundo a teoria de Taylor: (a) Fluxo cisalhante uniforme e (b) Plano de fluxo hiperbólico. Adaptado da referência [25].

Taylor demonstrou que, no equilíbrio, uma gota inicialmente esférica transforma-se em um elipsóide. Para o caso em que os efeitos da tensão interfacial dominam os efeitos viscosos (i.e.,  $p = 0$ ,  $Ca \ll 1$ ), tem-se [20]:

$$D = Ca \frac{19p + 16}{16p + 16} \quad (2.22)$$

Para o caso contrário, em que os efeitos da tensão interfacial são pequenos quando comparados aos efeitos viscosos (i.e.,  $Ca = 0$ ,  $p \gg 1$ ):

$$D = \frac{5}{4p} \quad (2.23)$$

Taylor predice também que a quebra da gota ocorre quando  $D$  atinge 0,5. Assim, a cominuição ocorrerá para  $D \geq D_{\text{crítico}} = 0,5$ , ou seja:

$$Ca_{\text{crítico}} = \frac{1}{2} \frac{16p + 16}{19p + 16} \quad (2.24)$$

Entretanto, é importante ressaltar que a equação 2.24 não é aplicada para sistemas com  $p > 1$ .

Décadas após os estudos de Taylor, Cox *apud* FORTELNÝ [20], derivou equações para a deformabilidade da gota para sistemas com uma grande faixa de razão de viscosidade. Para fluxo cisalhante, tem-se:

$$D = \frac{5(19p + 16)}{4(4p + 1) \left[ (19p)^2 + \left( \frac{20}{Ca} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (2.25)$$

Para fluxo hiperbólico e extensional simétrico tem-se:

$$D = ACa \frac{19p + 16}{16p + 6} \quad (2.26)$$

onde  $A$  é igual a 2 para fluxo hiperbólico e 1,5 para fluxo extensional.

Analisando a equação 2.25 pode-se dizer que não há como a deformabilidade atingir 0,5, impedindo assim a ruptura da gota para elevados valores de  $p$  mesmo com  $Ca \rightarrow \infty$ . Por outro lado, nos casos de fluxo hiperbólico e extensional, o valor de  $D$  é proporcional a  $Ca$ , e assim a cominuição ocorre para elevados valores de  $Ca$ , independentemente dos valores de  $p$ . A diferença de comportamento na cominuição das gotas nos fluxos extensional e cisalhante se deve ao fato da rotação das mesmas sob cisalhamento, limitando a deformação máxima imposta pelo tipo de fluxo [24].

Para fluxo cisalhante,  $Ca_{crítico}$  atinge um mínimo para  $0,1 < p < 1$ , sobe abruptamente com o aumento de  $p$  para  $p > 1$ , e vai para o infinito para  $p = 4$ . Para  $p < 0,1$ ,  $Ca_{crítico}$  aumenta com a redução de  $p$ . É importante ressaltar que para fluxo elongacional, a cominuição das gotas é possível mesmo para  $p > 4$  [20].

De Brujin *apud* ITO [23] propõe duas equações empíricas para a dependência de  $Ca_{crítico}$  e  $p$  em função do tipo de fluxo. Essas relações são apresentadas abaixo para fluxo cisalhante e elongacional, respectivamente.

$$\log Ca_{crítico} = -0,506 - 0,0995 \log p + 0,124 (\log p)^2 - \frac{0,115}{\log p - \log 4,08} \quad (2.27)$$

$$\log Ca_{crítico} = -0,648 - 0,0244 \log p + 0,0222 (\log p)^2 - \frac{0,0006}{\log p - \log 0,0065} \quad (2.28)$$

A segunda linha de pesquisa a respeito da cominuição de gotas newtonianas está baseada na condição de que  $Ca \gg Ca_{crítico}$ , fazendo com que as gotas sejam deformadas em longos filamentos. Quando o raio destes filamentos diminui até valores para os quais o campo de tensões do fluxo e a tensão interfacial atingem a mesma ordem de magnitude, há o crescimento de pequenos distúrbios na interface do filamento, resultando na desintegração do mesmo numa linha de pequenas gotas [24].

A descrição do crescimento das instabilidades (i.e., distúrbios) na interface dos filamentos é baseada na teoria de Tomotika [25]. Ele estudou o desenvolvimento destas perturbações senoidais Rayleigh através da equação abaixo:

$$R(z) = \bar{R} + a \sin\left(\frac{2\pi z}{\Lambda}\right) \quad (2.29)$$

onde  $\bar{R}$  é o raio médio da fibrila,  $a$  é a amplitude de distorção,  $z$  é o eixo de coordenada cartesiana e  $\Lambda$  é o comprimento de onda de instabilidade senoidal.

O raio médio ( $\bar{R}$ ) é definido como:

$$\bar{R} = \left[ \frac{(R_0^2 - a^2)}{2} \right]^{1/2} \quad (2.30)$$

onde  $R_0$  é o raio inicial da fibrila.

A figura 2.7 apresenta um esquema da fibrila.

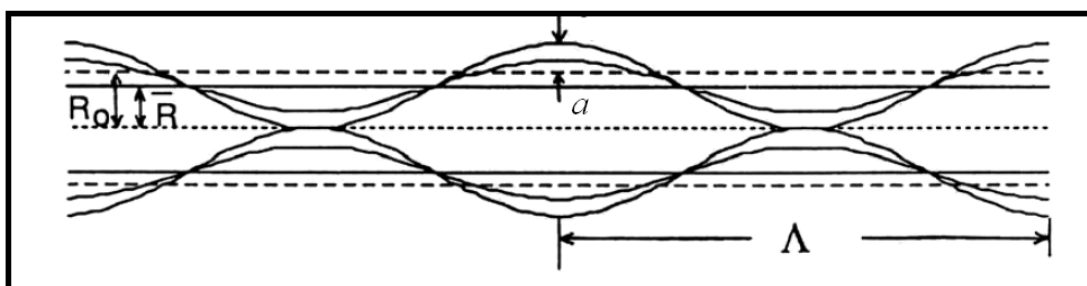


Figura 2.7 Instabilidade senoidal da fibrila [25].

Para  $\Lambda > 2\pi R_0$ , a amplitude de distorção deve crescer exponencialmente com o tempo. Desta forma, as fibrilas irão romper se o tempo de mistura for maior que o tempo de ruptura. O mesmo acontecerá para amplitudes de distorção maiores que o raio médio da fibrila.

Todas as considerações anteriormente colocadas sobre a ruptura de gotas newtonianas levam em conta sistemas newtonianos diluídos, onde o efeito de gotas adjacentes sobre a cominuição é negligenciado. Em condições reais, a fração volumétrica da fase dispersa de uma blenda polimérica não é desprezível, e desta forma o efeito das gotas adjacentes sobre a quebra deve ser considerado.

### 2.4.2 Coalescência

Além da cominuição, a coalescência é o outro fenômeno fundamental para descrever a evolução da dimensão da fase dispersa em uma blenda polimérica. Quando uma mistura polimérica imiscível é submetida a um fluxo, as partículas da fase dispersa apresentam velocidades distintas, diferenças estas no módulo, direção e/ou sentido. Assim, é normal que ocorram choques entre partículas, o que pode levar a subsequente coalescência das mesmas.

Em linhas gerais, as partículas da fase dispersa se aproximam devido ao campo de fluxo que atua sobre elas. À medida que ocorre esta aproximação, há uma diminuição localizada da fase contínua que as afastam até o ponto em que existe apenas um filme separando-as. Caso esta aproximação prossiga, há a ruptura do filme, o que irá dar lugar a formação de um “pescoço” ligando as mesmas. Após esta etapa, ocorre a coalescência total das partículas, dando origem a uma nova ainda maior.

Vários parâmetros influenciam a intensidade da coalescência, entre eles: fração volumétrica da fase dispersa, viscosidade das fases e a tensão interfacial. Quando a interface das fases presentes na blenda apresenta um certo grau de mobilidade, há também uma intensificação da coalescência. Em sistemas imiscíveis, observa-se um alto grau de mobilidade, fazendo com que a probabilidade de coalescência seja elevada. Contudo, a adição de agentes compatibilizantes imobiliza a interface, diminuindo assim a probabilidade da coalescência [26].

Tokita *apud* PAUL [3] derivou uma expressão para o tamanho de partícula da fase dispersa levando em conta a composição como variável. Considerando que no processo de mistura a cominuição e a coalescência ocorrem simultaneamente, é possível estabelecer uma condição de equilíbrio onde as taxas de cominuição e coalescência são igualadas. Assim, o diâmetro de equilíbrio  $d_e$  é definido como:

$$d_e = \frac{24 P_r \Gamma}{\pi \dot{\gamma}_{12}} \left( \phi_d + \frac{4 P_r E_{DK}}{\pi \dot{\gamma}_{12}} \phi_d^2 \right) \quad (2.31)$$

onde  $P_r$  é a probabilidade de colisão e  $E_{DK}$  é a energia para romper a partícula.

Esta teoria prevê que o tamanho de partícula em equilíbrio diminui com o aumento da tensão aplicada, a diminuição da tensão interfacial e com a redução da fração volumétrica da fase dispersa. Dentre estes três parâmetros, o fator dominante sobre o controle do tamanho da fase dispersa é a modificação da interface, a qual apresenta como resultado a redução no tamanho das partículas dispersas e o estreitamento da distribuição do tamanho das mesmas. No contexto das nanoblendas poliméricas, a interface adquire um destaque ainda maior, fazendo com que os estudos nesta área abordem detalhadamente a influência das características dos modificadores de interface sobre a dimensão da fase dispersa.

## 2.5 Compatibilização em blendas poliméricas

Grande parte das blendas imiscíveis apresenta propriedades mecânicas inferiores em relação aos seus polímeros componentes, comportamento dito como incompatível. Uma das causas para este comportamento é a fraca interação entre os segmentos das moléculas dos diferentes polímeros, o que também é responsável pela imiscibilidade. A compatibilização é a solução para aprimorar as características das blendas, melhorando também as suas propriedades mecânicas [3].

Os métodos de compatibilização geralmente envolvem um agente interfacial, o qual reduz a tensão interfacial entre os componentes da mistura polimérica. Como consequência, há uma redução da dimensão das partículas da fase dispersa bem como uma distribuição mais uniforme ao longo de toda a matriz. A figura 2.8 apresenta um modelo que ajuda a visualizar a ação dos compatibilizantes no estabelecimento da morfologia das blendas poliméricas.

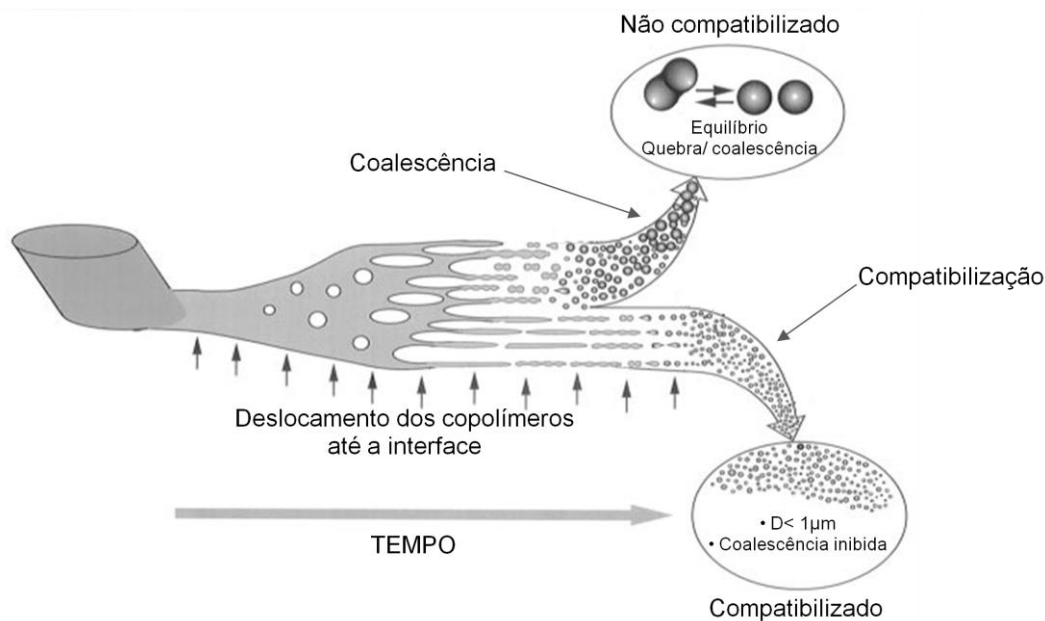


Figura 2.8 Mecanismo de desenvolvimento da morfologia de blendas com e sem compatibilizante. Adaptado da referência [26].

Entre algumas das técnicas de compatibilização utilizadas atualmente estão: a introdução de grupos de interação específicos, reações de enxerto *in situ* (e.g., poliestireno de alto impacto), redes interpenetrantes com ligações cruzadas, adição de copolímeros em bloco compostos pelos componentes da blenda ou blocos com excelente adesão aos componentes da mistura, compatibilização reativa e finalmente adição de um terceiro componente polimérico com boa adesão às fases presentes na blenda. Dentre as várias técnicas citadas, as três últimas merecem destaque [27].

A adição de copolímeros em bloco apresenta algumas restrições. Em primeiro lugar, este é um método de custo elevado. Além disso, para que a compatibilização seja efetiva, a massa molar e a estrutura dos blocos dos copolímeros devem ser otimizadas, sendo esta uma atividade complexa, principalmente do ponto de vista industrial. Copolímeros de baixa massa molar possuem maior mobilidade podendo migrar até a interface das fases, contudo não promovem a estabilidade da morfologia. Já os copolímeros com maior massa são incapazes de se deslocar até a interface, acumulando na forma de micelas, não sendo assim efetivos no processo de compatibilização [28].



A técnica de compatibilização reativa ou extrusão reativa é outra alternativa largamente empregada. Este método consiste na introdução de sítios reativos numa cadeia polimérica igual ou similar a um dos componentes da blenda, os quais devem ser capazes de reagir com o outro componente da mistura durante o processo de extrusão. O copolímero em bloco ou enxertado resultante da reação anterior deve se concentrar na interface, permitindo que cada bloco ou enxerto interaja com a sua fase semelhante [29]. Como resultado há uma diminuição da tensão interfacial, levando a estabilização dimensional da fase dispersa, evitando assim a coalescência.

Outros efeitos da extrusão reativa são o fortalecimento da interface e uma redução significativa da dimensão da fase dispersa, fator crítico na obtenção de boas propriedades mecânicas. Todos esses fatores levam ao estabelecimento de uma morfologia mais estável e previsível, possibilitando a utilização desta técnica em processos industriais [27].

Ainda durante o processo de extrusão, a diminuição da fase dispersa cria uma maior área interfacial entre as fases de uma blenda imiscível. Uma das consequências deste fato é a maior área disponível para que as moléculas poliméricas funcionalizadas possam reagir, formando uma maior quantidade de copolímeros compatibilizantes. Isso irá potencializar ainda mais a capacidade de diminuição, permitindo que a dimensão da fase dispersa seja cada vez mais reduzida [3]. Desta forma, para a obtenção de nanoblendas é imprescindível favorecer o sinergismo entre um bom agente compatibilizante e um processo de mistura otimizado.

A concentração de copolímeros compatibilizantes na região interfacial da mistura é outro ponto importante na compatibilização. No momento em que duas partículas da fase dispersa, ambas com elevada densidade de copolímeros na interface, se aproximam, há uma compressão dos segmentos do copolímero, o que acaba impedindo o processo de coalescência. Este impedimento estérico, apresentado na figura 2.9 para copolímeros em bloco, é responsável também por estabilizar a morfologia da blenda obtida [28].

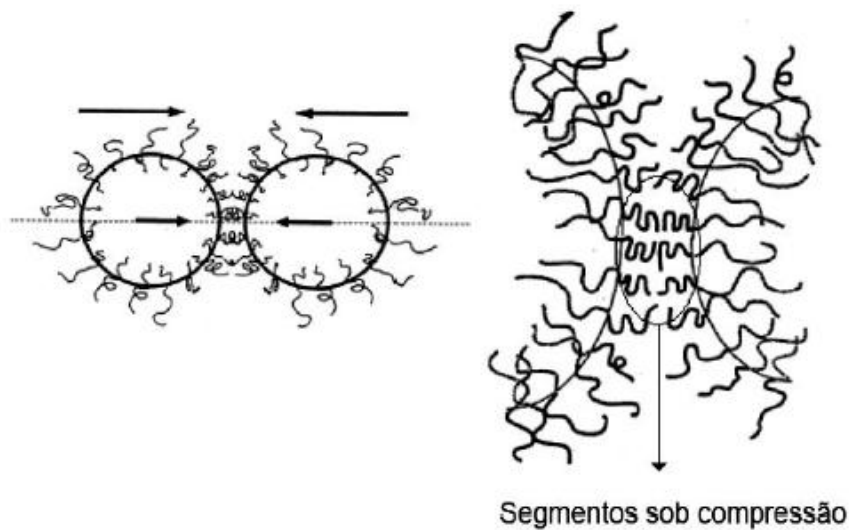


Figura 2.9 Mecanismo de impedimento estérico da coalescência. Adaptado da referência [28].

Para a situação em que a superfície da fase dispersa é saturada por copolímeros, defini-se um parâmetro  $\Sigma_0$ . Um valor mínimo,  $\Sigma_{\text{mínimo}}$ , é definido como a quantidade mínima de copolímeros presentes na interface para impedir a coalescência das partículas. O valor de  $\Sigma_{\text{mínimo}}$  depende da interface considerada e é várias vezes inferior a  $\Sigma_0$ , sendo tanto menor quanto menor a tensão interfacial [30].

A adição de um terceiro componente a uma blenda binária imiscível é outra forma de compatibilização. Para isso, este novo componente deve se concentrar na interface das fases e apresentar boa adesão interfacial aos dois outros componentes da blenda, proporcionando a estabilização da interface e a redução da dimensão da fase dispersa. Este conceito de compatibilização não reativa pode envolver copolímeros aleatórios, copolímeros enxertados ou polímeros que possuam miscibilidade com ambos os componentes da blenda [31].

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Blendas PMMA/SAN

O PMMA é um termoplástico rígido, amorfo, com temperatura de processamento de 240 °C e índice de refração igual a 1,49. Possui excelentes propriedades óticas, transmitindo até 92% da luz visível incidente, valor este próximo do limite teórico [32]. O copolímero SAN, obtido a partir dos monômeros estireno (S) e acrilonitrila (AN), é outro termoplástico amorfo de grande destaque comercial. Apresenta elevada resistência química ao ataque de diversos solventes. O seu índice de refração é igual a 1,59 [33].

O PMMA é um dos polímeros acrílicos mais frequentemente utilizado nos estudos de blendas poliméricas. Alguns destes trabalhos aplicam o PMMA como matriz, enquanto outros como a fase dispersa. Dentre as composições poliméricas que despertam maior interesse estão o PMMA/SAN, PMMA/PS, PS/PMMA, PMMA/PC e PVC/PMMA [34].

A blenda PMMA/SAN tem sido objeto de estudo de vários trabalhos publicados na área de blendas poliméricas. O PMMA apresenta uma janela de miscibilidade com o SAN, apesar de não ser miscível com o PS e com a PAN. Esta janela de miscibilidade é dependente da massa molar do PMMA e do SAN, e principalmente da porcentagem mássica da AN no SAN [12].

Paul e colaboradores [6] publicaram um importante trabalho sobre o efeito da composição do copolímero SAN sobre a miscibilidade da blenda PMMA/SAN. Os autores prepararam as blendas na forma de filmes por solução dos polímeros em tetrahidrofurano (THF). As soluções, inicialmente transparentes e contendo 3-5% em massa dos polímeros, foram submetidas a aquecimento lento até 130 °C, para completa retirada do solvente. Após esta etapa, a miscibilidade das blendas foi avaliada por constatação visual da ocorrência do ponto de névoa. A transparência indicou miscibilidade enquanto a translucidez ou opacidade imiscibilidade. O comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não foi utilizado porque os valores de  $T_g$  para o PMMA e o SAN são próximos, não permitindo assim uma análise segura do

deslocamento desta temperatura para as blendas. Uma única amostra de PMMA com massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ) e massa molar ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) respectivamente iguais a 52.900 e 105.400 g/mol foi utilizada. Copolímeros SAN com teor de AN variando entre 2 e 33% em massa foram usados. A janela de miscibilidade ocorreu entre 9,5 e 28% de AN no SAN. Para uma amostra de SAN com 32,3% de AN e  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  iguais a 50.700 e 75.440 g/mol, a blenda obtida foi imiscível.

Ainda neste trabalho, foi determinado o ponto de névoa da blenda PMMA/SAN em função da %AN no SAN e da fração mássica deste na blenda. Os resultados são mostrados na figura 3.1. De maneira geral é possível notar que a diminuição da %AN no SAN promove um sensível aumento nos pontos de névoa.

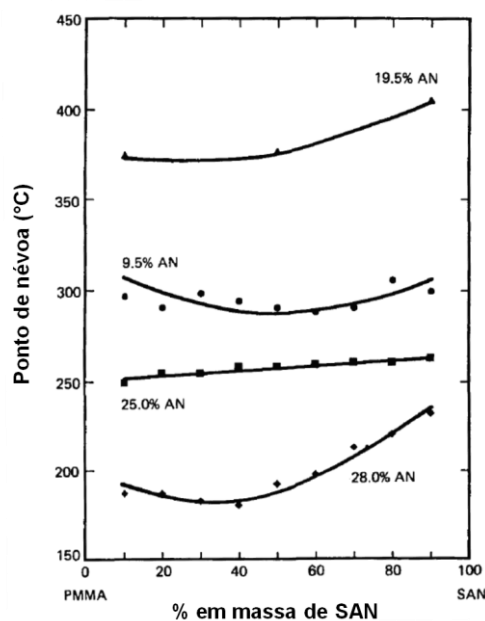


Figura 3.1 Valores do ponto de névoa para as blendas PMMA/SAN em função da composição e %AN em massa no SAN. Adaptado da referência [6].

Segundo os autores, as blendas PMMA/SAN produzidas a partir de copolímeros comerciais, os quais normalmente possuem de 25 a 28 %AN, têm grande probabilidade de sofrerem separação de fases no momento do processamento devido aos seus baixos valores de LCST. Paralelamente, as blendas com SAN contendo baixo teor de acrilonitrila possuem uma maior faixa de temperatura de processamento, visto os elevados valores de LCST.

Em outra publicação, Paul e colaboradores [7] estudaram novamente a miscibilidade da blenda PMMA/SAN. Neste trabalho foram obtidos os valores dos parâmetros de energia de interação binária  $B_{ij}$  para a AN, o S e o MMA. Com o auxílio da equação 2.12, os autores calcularam o parâmetro de energia de interação  $B$  da blenda PMMA/SAN em função do teor de acrilonitrila no SAN. O resultado é mostrado na figura 3.2. Os valores negativos de  $B$  estão de acordo com a janela de miscibilidade determinada experimentalmente, provando a confiabilidade dos parâmetros  $B_{ij}$  obtidos.

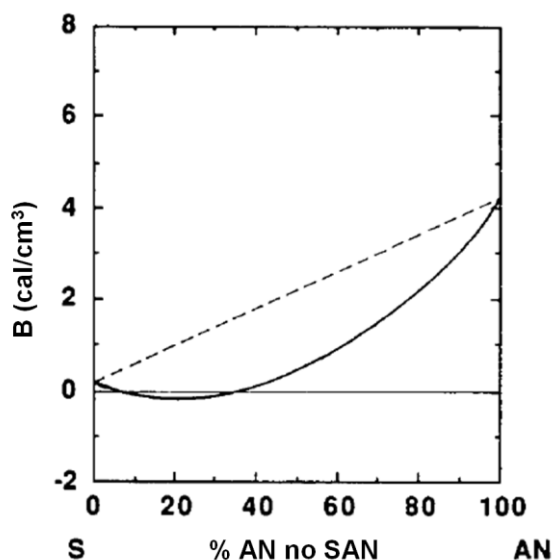


Figura 3.2 Parâmetro de energia de interação  $B$  para a blenda PMMA/SAN em função do teor de acrilonitrila no SAN. Adaptado da referência [7].

Um dos métodos experimentais utilizados na obtenção dos valores dos parâmetros de energia de interação binária da blenda PMMA/SAN foi descrito em outro trabalho [8]. Os autores fizeram o uso de um calorímetro para medir a

variação da entalpia de mistura de líquidos de baixa massa molar, com estrutura química semelhante às unidades monoméricas AN, S e MMA. Para isso, eles assumiram que a variação da entalpia de mistura determinada a partir dos parâmetros de energia de interação binária não prevê necessariamente que as unidades monoméricas estejam unidas por ligações químicas covalentes. Os líquidos selecionados para o estudo foram o metil cianeto, o tolueno e o isobutirato de metila, os quais substituíram respectivamente a acrilonitrila, o estireno e o metacrilato de metila. Os valores de  $B_{ij}$  foram determinados pela mistura dos líquidos dois a dois, a partir da variação da entalpia. Outra forma de mistura empregada foi a combinação do metil cianeto e tolueno, para determinados valores de fração volumétrica destes componentes, simulando os copolímeros SAN com diferentes teores de AN. Para cada mistura foi adicionado o isobutirato de metila, e um novo parâmetro  $B$ , para uma mistura pseudobinária foi determinado. Os valores obtidos estavam de acordo com aqueles determinados pelas misturas dos líquidos dois a dois.

Kammer e colaboradores [9] estudaram o comportamento da blenda PMMA/SAN preparadas a partir de uma amostra de PMMA com  $\overline{M}_w = 43.000$  g/mol. Foram usadas várias amostras de SAN, com teores de AN variando de 9,4 a 34,4% em massa e  $\overline{M}_w$  entre 128.000 e 186.000 g/mol. Todas as blendas foram preparadas com 40% em massa de SAN. A janela de miscibilidade obtida compreendeu o intervalo de 9,4 e 34,4% de AN no SAN.

A avaliação da influência da massa molar do PMMA sobre a temperatura crítica inferior de solução da blenda PMMA/SAN foi determinada por Inoue e colaboradores [10]. Os autores fizeram uso de uma amostra de SAN com 29,5% de AN e  $\overline{M}_w = 40.000$  g/mol e cinco amostras de PMMA com  $\overline{M}_w$  igual a 7.000, 26.000, 71.000, 151.000 e 396.000 g/mol. As blendas foram preparadas por solução dos polímeros em THF, e a retirada do solvente foi feita por aquecimento lento até 90 °C. A miscibilidade das mesmas foi determinada pela constatação do ponto de névoa. Outro importante levantamento realizado foi a influência da taxa de cisalhamento sobre o ponto

de névoa quando as blendas foram submetidas a ensaio de reometria de placas paralelas. As figuras 3.3 e 3.4 apresentam os resultados obtidos.

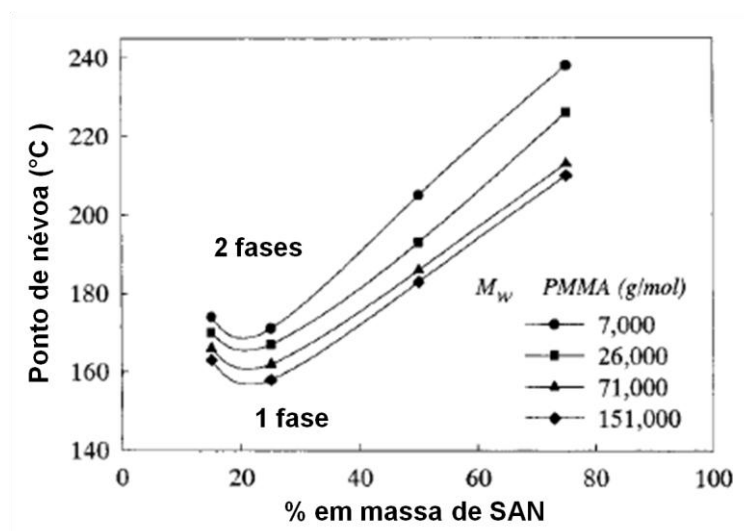


Figura 3.3 Variação do ponto de névoa da blenda PMMA/SAN em função da massa molar do PMMA e fração mássica do SAN. Adaptado da referência [10].

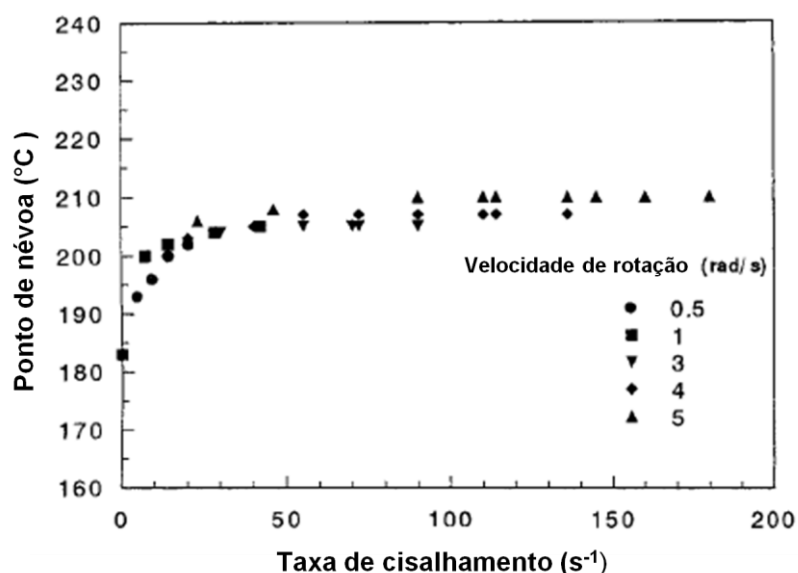


Figura 3.4 Variação do ponto de névoa da blenda PMMA/SAN (50/50) em função da taxa de cisalhamento aplicada em reômetro de placas paralelas. O PMMA possui  $\overline{M}_w = 153.000$  g/mol. Adaptado da referência [10].

Na figura 3.3 é possível observar que a massa molar do PMMA apresenta grande influência sobre os valores do ponto de névoa, podendo em alguns casos promover uma alteração superior a 20 °C. Outra constatação importante é a clara dependência da taxa de cisalhamento sobre o comportamento da blenda PMMA/SAN. Mesmo para baixas taxas, há um aumento importante dos pontos de névoa, os quais estabilizam para valores elevados.

Em outro estudo, Inoue e colaboradores [11] apresentaram a dependência do parâmetro de interação Flory-Huggins  $\chi$  para a blenda PMMA/SAN em função da temperatura. A figura 3.5 apresenta os resultados obtidos.

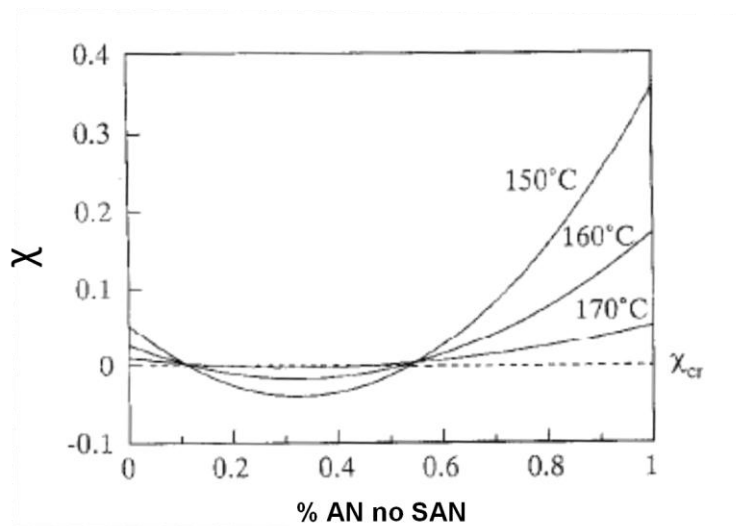


Figura 3.5 Dependência de  $\chi$  para a blenda PMMA/SAN em função da temperatura. Adaptado da referência [11].

Através da análise da figura 3.5 os autores concluíram que a elevação da temperatura promove uma diminuição nos valores absolutos de  $\chi$  para as blendas com copolímeros SAN que se encontram dentro do intervalo da janela de miscibilidade. Aumentando-se ainda mais a temperatura, determinou-se uma condição na qual o valor de  $\chi$  superou um valor crítico, dando origem a separação de fases.

Nos trabalhos anteriormente apresentados, a análise da miscibilidade da blenda PMMA/SAN é feita sob condições muito específicas, próximas do



equilíbrio termodinâmico. Tais condições diferem daquelas empregadas no processamento dos polímeros por extrusão e injeção, onde elevadas temperaturas e taxas de cisalhamento são aplicadas aos materiais. Desta forma, um dos objetivos deste trabalho foi a verificação da miscibilidade da blenda PMMA/SAN obtida por extrusão a partir de uma amostra de SAN com o teor de acrilonitrila em torno de 20%.

Outra importante consideração a partir da revisão da literatura diz respeito a obtenção de nanoblendas PMMA/SAN a partir de uma amostra de SAN com %AN fora do intervalo determinado pela janela de miscibilidade. Uma vez que se pretende usar polímeros comerciais, e que no caso do SAN estes normalmente apresentam elevados valores de %AN, a composição do copolímero deve estar próxima do limite superior da janela de miscibilidade. Apesar de não haver consenso na literatura sobre este limite, parece razoável adotar 30% em massa de AN como um valor balizador para a escolha da amostra. Ao mesmo tempo não é desejável que a %AN seja muito superior ao limite da janela. A proximidade da região de miscibilidade implica em baixos valores da energia de interação da blenda, reduzida tensão interfacial entre as fases e baixa dimensão da fase dispersa, fator crítico na obtenção de nanoblendas.

### **3.2 Nanoblendas poliméricas**

Um importante trabalho na área de nanoblendas foi publicado por Leibler et al. [35], no qual blendas poliméricas PMMA/PA6 foram obtidas por extrusão reativa. Neste estudo o PMMA foi funcionalizado com anidrido glutárico, o que permitiu a reação *in situ* deste com os grupos finais de cadeia da poliamida. O copolímero enxertado PMMA-g-PA6 foi responsável pela compatibilização da blenda. Para misturas com 20% em massa de poliamida 6 (PA6), a dimensão da fase dispersa obtida foi inferior a 15 nm, o que proporcionou a manutenção da transparência do PMMA. A resistência química das blendas foi avaliada através da imersão das mesmas em clorofórmio, o

qual é um bom solvente para a matriz PMMA, mas não possui efeito significativo sobre a PA6. A variação da massa dos corpos de prova foi acompanhada durante algumas semanas. Como resultado, a adição da PA6 no PMMA reduziu o inchamento da matriz.

Torkelson e colaboradores [36] desenvolveram um estudo sobre a blenda imiscível PMMA/PS (80/20) obtida através do método SSSP- *Solid-State Shear Pulverization*, seguido de processamento em extrusora monorosca. O método SSSP consiste na introdução dos polímeros em um equipamento semelhante a uma extrusora dupla rosca, o qual opera a temperatura ambiente. Neste equipamento os materiais são submetidos à elevada pressão e cisalhamento, resultando na fragmentação e dispersão dos mesmos. Ao final é obtido um pó dos materiais, no qual a fase dispersa possui dimensão da ordem de microns. Os autores compararam a morfologia da blenda PMMA/PS com e sem a adição de 5% em massa do copolímero em bloco S/MMA, o qual é miscível nas duas fases da mistura. A presença do copolímero provocou uma drástica redução na coalescência da fase dispersa, permitindo a obtenção da escala nanométrica da blenda PMMA/PS, mesmo após exposição da mistura a elevadas temperaturas por tempo prolongado.

Liang e colaboradores [37] também desenvolveram um estudo sobre uma blenda polimérica com matriz amorfa e fase dispersa semicristalina. A nanoblenda poli(óxido de fenileno)/poliamida 6 (PPO/PA6) foi compatibilizada a partir da reação de copolimerização *in situ* do copolímero enxertado PS-g-PA6, no qual os segmentos PS e PA6 representaram respectivamente 49,2 e 50,8 % em massa. O PPO é miscível com o PS, assegurando a miscibilidade do copolímero em ambas as fases da blenda. Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão, os autores identificaram que uma parte do copolímero ficou concentrada na região interfacial PPO-PA6, o que proporcionou a redução da dimensão da fase dispersa até valores inferiores ao limite de 100 nm.

Mais recentemente, Muller e colaboradores [38] desenvolveram um método inédito de compatibilização da blenda PS/PMMA. Como agente compatibilizante os autores fizeram o uso de partículas Janus, as quais são

esferas coloidais compartimentalizadas, com segregação de fases em dois hemisférios. Neste estudo, um lado das partículas compreendeu a fase PS enquanto o outro a fase PMMA, permitindo a concentração das mesmas na interface PS-PMMA. As blendas foram preparadas em uma extrusora dupla rosca. Inicialmente o diâmetro numérico médio da fase dispersa foi 1,1  $\mu\text{m}$  para a blenda com 20% em massa de PMMA. A partir da adição das partículas Janus houve uma importante redução da dimensão das partículas de PMMA, as quais passaram para 710 nm com apenas 1% em massa do compatibilizante. Os melhores resultados foram obtidos para o caso que 20% do compatibilizante foram adicionados as blendas, o que permitiu que a dimensão da fase dispersa fosse de aproximadamente 80 nm.

Os trabalhos anteriormente apresentados demonstram alguns exemplos da eficácia da compatibilização não reativa na obtenção de nanoblendas poliméricas. De forma geral, os agentes compatibilizantes miscíveis em ambas as fases da blenda agem como agentes emulsificantes, proporcionando redução significativa na dimensão da fase dispersa. É relatado ainda um caso em que a resistência química da matriz de PMMA é aprimorada através da incorporação de uma fase dispersa com melhores propriedades. Esta constatação vai de encontro com um dos objetivos deste trabalho que é o incremento da resistência química do PMMA através da adição do SAN. Destaca-se também o fato da manutenção da transparência da matriz de PMMA quando a dimensão da fase dispersa é da ordem de 15 nm, valor este várias vezes inferior ao limite de 100 nm. Esta é uma indicação de que a dimensão da fase SAN na nanoblenda PMMA/SAN não deve apenas ser inferior a 100 nm. Para que a transparência da matriz de PMMA seja mantida, é importante uma redução ainda maior da dimensão da fase dispersa.

### **3.3 Terpolímero acrílico MMA-GMA-EA**

Copolímeros que apresentam miscibilidade com uma fase e reatividade química com a outra representam uma importante alternativa para a

compatibilização de blendas poliméricas imiscíveis. Dentro deste contexto, merecem destaque os copolímeros que apresentam o comonômero metacrilato de glicidila (GMA), o qual possui um grupo epóxi capaz de reagir com polímeros que contêm grupos amina, ácido carboxílico ou até mesmo hidroxilas [39].

Estudos realizados sobre as blendas PBT/ABS [40-42] e PBT/AES [43-45] fizeram o uso do terpolímero reativo metacrilato de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MMA-GMA-EA), cuja estrutura é apresentada na figura 3.6. Nestes trabalhos procurou-se modificar a resistência ao impacto do poli(tereftalato de butileno) (PBT) em corpos de prova com entalhe. Para isso fez-se o uso de termoplásticos modificados com borracha, tais como os terpolímeros acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e acrilonitrila-EPDM-estireno (AES). O terpolímero MMA-GMA-EA é miscível com a fase SAN do ABS e do AES, enquanto o grupo epóxi do GMA é capaz de reagir com os grupos carboxílicos dos finais das cadeias do PBT. Desta forma, o MMA-GMA-EA atuou na interface PBT/SAN.

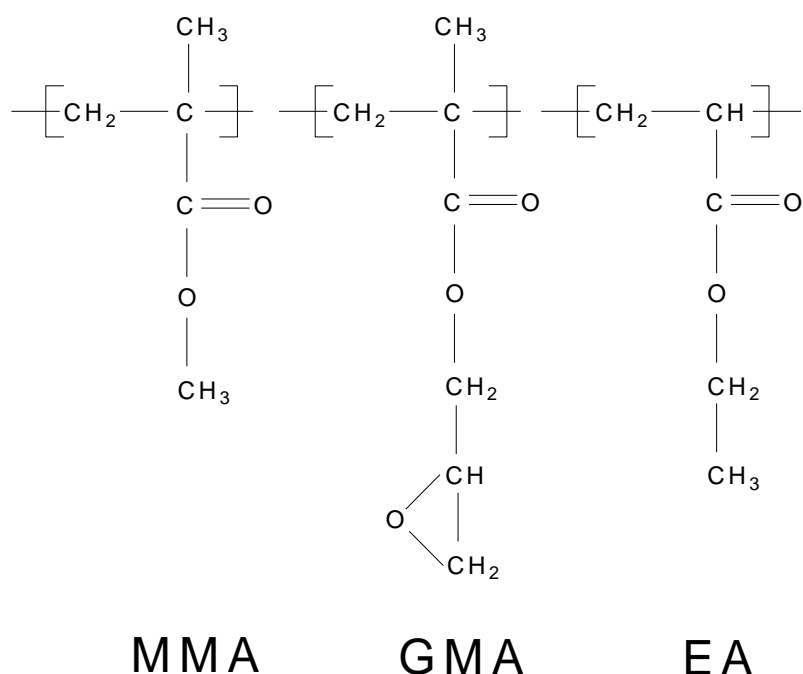


Figura 3.6 Representação da estrutura química do terpolímero aleatório MMA-GMA-EA.

Gan e Paul [46] determinaram a miscibilidade da blenda SAN/GMA-MMA (50/50) a 100 °C. O resultado é apresentado figura 3.7. É possível observar a miscibilidade para uma ampla variedade dos copolímeros SAN nos copolímeros metacrilato de glicidila-metacrilato de metila (GMA-MMA).

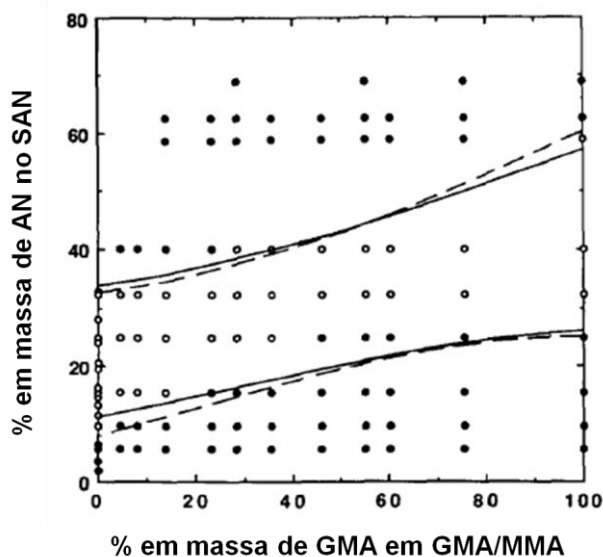


Figura 3.7 Mapa de miscibilidade da blenda SAN/GMA-MMA (50/50) a 100 °C: (○) miscível, (●) imiscível. As curvas cheias foram calculadas a partir de  $B_{ij}$  obtidos dos dados de ponto de névoa. As curvas pontilhadas foram calculadas a partir de  $B_{ij}$  obtidos pelo melhor ajuste do mapa de miscibilidade. Adaptado da referência [46].

Filmes das blendas SAN/GMA-MMA foram preparados por solução dos componentes em THF. A retirada do solvente foi realizada sob aquecimento lento. O ponto de névoa das blendas foi determinado por observação da aparência visual das mesmas quando submetidas a aquecimento. Foram usadas amostras comerciais do copolímero SAN, enquanto o copolímero GMA-MMA foi sintetizado em laboratório a partir dos monômeros MMA e GMA. O processo de síntese adotado foi polimerização radicalar de baixa conversão. A região de miscibilidade na figura 3.7 inclui a janela de miscibilidade PMMA/SAN. À medida que o teor de GMA é aumentado nos copolímeros

GMA-MMA, há um deslocamento da janela de miscibilidade para valores superiores de AN no SAN.

Em um trabalho complementar, Chu e Paul [47] determinaram a influência da adição do acrilato de etila (EA) no copolímero MMA-EA com o copolímero SAN, conforme apresentado na figura 3.8.

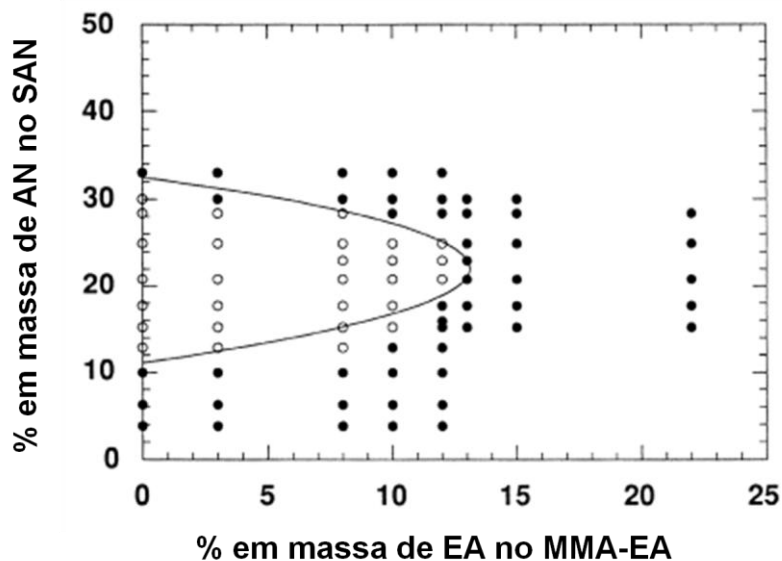


Figura 3.8 Mapa de miscibilidade da blenda SAN/MMA-EA (50/50) a 120 °C: (○) miscível, (●) imiscível. Adaptado da referência [47].

A eficiência de compatibilização do terpolímero MMA-GMA-EA foi descrita por Paul e colaboradores para a blenda PBT/ABS [41]. Os autores determinaram através da análise morfológica o tamanho médio das partículas de SAN na matriz de PBT. Os melhores resultados foram obtidos para a adição de 5% em massa do terpolímero com 10% em massa de GMA, o que provocou uma redução significativa da dimensão da fase dispersa, bem como uma menor distribuição do tamanho das partículas de SAN.

Larocca [43] obteve resultados semelhantes para a blenda PBT/AES. Para 5% em massa do terpolímero MMA-GMA-EA com 10% em massa de GMA foi atingido um diâmetro mínimo de partícula da fase dispersa. Paralelamente, o autor constatou que a redução da massa molar do terpolímero provocou uma significativa redução na dimensão da fase dispersa.

Uma das formas de redução da massa molar foi obtida quando o terpolímero foi sintetizado através do processo de polimerização em massa de alta conversão.

Finalmente, em sua tese de doutorado Ito [23] demonstrou ser possível obter nanoblendas para o sistema imiscível PBT/SAN utilizando como compatibilizante o terpolímero MMA-GMA-EA. A adição de 5% em massa deste terpolímero, sintetizado em alta conversão, modificou essencialmente as morfologias das blendas PBT/SAN, bem como a dimensão da fase dispersa. Foi possível obter blendas nanoestruturadas para as composições PBT/SAN/MMA-GMA-EA 94,05/0,95/5 e 92,63/2,38/5. Contudo, para a blenda SAN/PBT/MMA-GMA-EA não foi atingida a escala nanométrica para a fase dispersa de PBT.

Com base nos trabalhos anteriormente apresentados, a adição do terpolímero MMA-GMA-EA à blenda PMMA/SAN apresenta-se como uma alternativa de compatibilização não reativa. Isso porque o grupo epóxi do comonômero GMA não possui reatividade com o PMMA e com o SAN. Ressalta-se também o fato do terpolímero ser miscível em ambas as fases da blenda PMMA/SAN.

É possível concluir ainda que a adição de 5% em massa do terpolímero com 10% de GMA às blendas que possuem o SAN como fase dispersa promove a estabilização e saturação da interface da fase SAN. Por último destaca-se a importância da massa molar do terpolímero na redução da dimensão da fase dispersa. Para a nanoblenda PMMA/SAN, a alternativa mais viável frente à restrição de 100 nm parece ser a síntese do terpolímero por polimerização via radicais livres de alta conversão, proporcionando menores valores de massa molar do mesmo, contribuindo para a redução da dimensão da fase dispersa.





## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizados um tipo de resina de poli(metacrilato de metila) (PMMA), dois tipos do copolímero poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), um terpolímero metacrilato de metila-metacrilato de glicidila-acrilato de etila (MMA-GMA-EA) e um copolímero metacrilato de metila-acrilato de etila (MMA-EA).

O polímero PMMA, o qual foi fornecido pela empresa UNIGEL, possui nome comercial Acrigel<sup>®</sup> DH LE P. As duas amostras do copolímero SAN comercializadas pelos nomes Luran<sup>®</sup> 358 N e Luran<sup>®</sup> 388 S foram fornecidas pela empresa BASF. Ambas possuem diferentes valores de massa molar bem como diferente porcentagem mássica de acrilonitrila.

Os copolímeros acrílicos MMA-GMA-EA e MMA-EA foram sintetizados em laboratório e este procedimento é descrito na próxima seção. As suas características moleculares são apresentadas na parte 5 deste trabalho (RESULTADOS E DISCUSSÃO).

A tabela 4.1 mostra os valores do índice de fluidez obtidos segundo a norma ASTM D1238 dos polímeros comerciais utilizados. A partir deste ponto, os copolímeros SAN Luran<sup>®</sup> 358 N e Luran<sup>®</sup> 388 S serão designados por SAN 23 e SAN 31 respectivamente, em referência ao teor de acrilonitrila nos mesmos. Esses resultados são formalmente apresentados na seção 5.1. Da mesma forma, o terpolímero MMA-GMA-EA passará a ser denominado pelo seu acrônimo MGE.

Tabela 4.1 Valores dos índices de fluidez do PMMA e SAN utilizados.

Polímero	Índice de Fluidez <sup>a</sup> (g/10min)
PMMA	4,6
SAN 23	6,3
SAN 31	2,6

<sup>a</sup> as condições do ensaio foram 230°C e 3,8 kg.

## 4.2 Métodos

### 4.2.1 Determinação da massa molar

Os materiais PMMA, SAN 23, SAN 31, MGE e MMA-EA foram caracterizados por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) em baixa temperatura, através do fracionamento das cadeias poliméricas, com relação ao volume hidrodinâmico que cada uma delas ocupa em solução [48]. O objetivo deste ensaio foi determinar os valores das massas molares numérica e ponderal médias.

Todas as amostras foram solubilizadas em tetrahidrofurano (THF grau HPLC). Após algumas horas as mesmas foram filtradas em filtro de 0,45 µm e em seguida injetadas a 40 °C num cromatógrafo da marca Waters, modelo 410. O volume de injeção foi de 100 µL e a vazão 1 mL/min. Fez-se uma curva de calibração com 12 padrões de PS monodisperso da Shodex Standart.

### 4.2.2 Determinação da composição química do copolímero SAN

A porcentagem de acrilonitrila nos copolímeros SAN foi calculada através da determinação da concentração de nitrogênio neste material. Para isso fez-se o uso de um analisador elementar CNHS-O da marca CE Instruments, modelo EAGER 200.

A partir da massa molar do nitrogênio e do mero da poli(acrilonitrila), respectivamente 14 e 53 g/mol, é possível estabelecer a equação 4.1, onde a %N é fornecida pela análise elementar.

$$\% \text{ Acrilnitrila} = \frac{\%N \times 100}{26,42} \quad (4.1)$$

### 4.2.3 Síntese e caracterização dos copolímeros acrílicos

Os copolímeros acrílicos utilizados neste trabalho foram sintetizados através do processo de polimerização radicalar a partir dos monômeros MMA, GMA e EA. O monômero metacrilato de metila foi destilado sob vácuo para retirada do inibidor de polimerização, à temperatura de 35 °C, e armazenado em refrigerador no interior de recipientes de vidro na cor âmbar. Os monômeros metacrilato de glicidila e acrilato de etila foram utilizados como fornecidos pelo fabricante por possuírem elevada pureza (acima de 97%). O iniciador utilizado, azobisisobutironitrila (AIBN), foi purificado por recristalização em etanol absoluto.

As reações de copolimerização foram realizadas em alta conversão, aproximadamente 90%. Apesar do elevado rendimento, este tipo de reação não apresenta um controle adequado da massa molar dos copolímeros sintetizados [43]. Além disso, os copolímeros formados são essencialmente aleatórios, pois a relação de reatividade entre os monômeros MMA e GMA é próxima ( $r_{\text{MMA}} = 0,80 \pm 0,015$  e  $r_{\text{GMA}} = 0,70 \pm 0,015$ ) [Iwakura et al. *apud* PAUL 41].

A proporção mássica dos monômeros foi 88% de MMA, 10% de GMA e 2% de EA para o MGE. Para o MMA-EA, a proporção foi 98% de MMA e 2% de EA. Todos os reagentes foram misturados manualmente no interior de sacos de polipropileno na presença de 3,5% em massa do iniciador AIBN. Estes sacos, os quais foram selados para que não houvesse vazamento dos reagentes, foram imersos em um banho de água a 60 °C, onde a polimerização prosseguiu por 1 hora.

Os copolímeros obtidos foram retirados dos sacos plásticos e pré-secos em capela de ar circulante por 24 horas. Posteriormente, o material foi moído em moinho criogênico e novamente seco em estufa de ar circulante a 50 °C por 24 horas seguido de estufa a vácuo a 50 °C por mais 5 dias.

O conteúdo de GMA incorporado ao terpolímero MGE durante a sua síntese foi determinado através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons. A figura 4.1 apresenta o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do terpolímero com as atribuições dos principais picos referentes aos

comonômeros:  $\delta = 3,6$  grupo  $\text{CH}_3$  do MMA (**a**);  $\delta = 4,3-3,8$ ,  $3,2$ ,  $2,8$  e  $2,6$  prótons do GMA (**b**, **c**, **d'** e **d** respectivamente) [49,50]. A presença de um pico de baixa intensidade em torno de  $\delta = 4,05$  corresponde aos prótons do grupo EA [51].

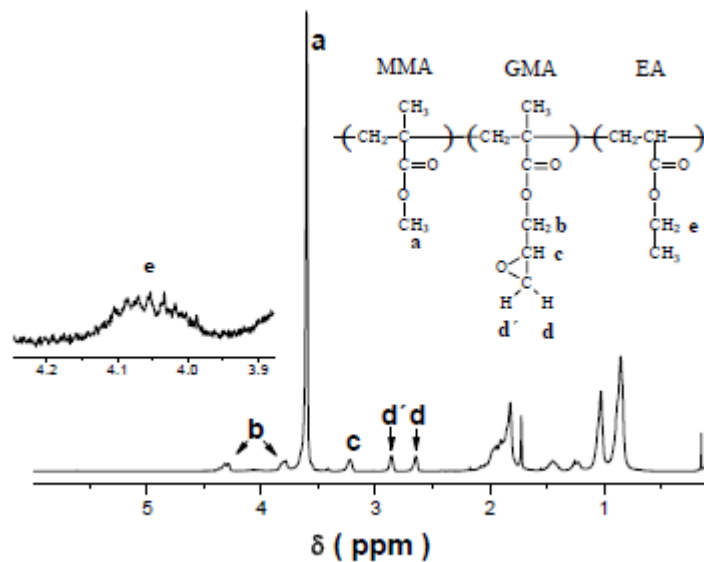


Figura 4.1 Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN do terpolímero MGE [43].

Através das áreas dos picos **a** e **c**, respectivamente  $A_a$  e  $A_c$ , é possível determinar a concentração molar de GMA com a equação 4.2.

$$[\text{GMA}]_{\text{mol}} = \frac{A_c}{A_c + (A_a/3)} \quad (4.2)$$

Portanto, a equação 4.3 estabelece a porcentagem mássica de GMA.

$$\% \text{ GMA} = \frac{[\text{GMA}]_{\text{mol}} \times M_{\text{GMA}}}{([\text{GMA}]_{\text{mol}} \times M_{\text{GMA}}) + ([\text{MMA}]_{\text{mol}} \times M_{\text{MMA}})} \times 100 \quad (4.3)$$

onde  $M_{\text{GMA}}$  e  $M_{\text{MMA}}$  são as massas molares dos monômeros GMA e MMA, respectivamente.

#### **4.2.4 Análise termogravimétrica**

As análises termogravimétricas dos copolímeros acrílicos bem como dos polímeros puros PMMA e SAN foram realizadas com o auxílio de um equipamento da TA Instruments, modelo TGA Q50, utilizando uma razão de aquecimento de 20 °C/min. O intervalo de temperatura foi de 20 a 500 °C, sob atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>) com vazão de 60 mL/min. Esta técnica permite determinar as alterações na massa das amostras quando as mesmas são submetidas a aquecimento, permitindo assim estabelecer a faixa de temperatura de utilização do material [52].

#### **4.2.5 Calorimetria diferencial exploratória - DSC**

A análise de DSC dos polímeros puros PMMA e SAN e dos copolímeros acrílicos foram realizadas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q 100. As amostras foram aquecidas, a partir da temperatura ambiente, até 150 °C a uma taxa de 10 °C/min.

#### **4.2.6 Processamento das blendas**

Neste trabalho foram produzidas 18 blendas a partir dos materiais PMMA, SAN 23, SAN 31, MGE e MMA-EA. A figura 4.2 apresenta um fluxograma com as blendas preparadas. As porcentagens representam a fração mássica da fase dispersa de SAN nas blendas.

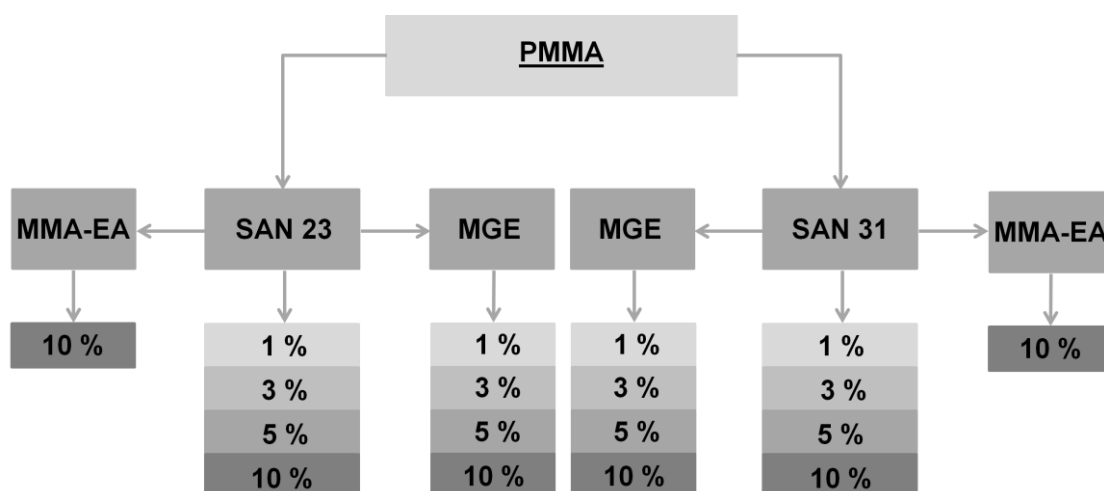


Figura 4.2 Fluxograma de preparação das blendas.

Inicialmente foram preparadas as blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31 sem a adição dos copolímeros acrílicos. Nestes casos, a fração mássica da fase dispersa foi igual a 1, 3, 5 e 10% para ambas as blendas.

Posteriormente foram realizadas as misturas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31 na presença do terpolímero MGE, o qual foi adicionado 5% em massa para todas as composições. A fração mássica da fase dispersa foi mantida constante, ou seja, 1, 3, 5 e 10%.

Finalmente mais duas misturas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31 com a adição de 5% do copolímero MMA-EA foram preparadas. Nos dois casos, a fração mássica de SAN foi igual a 10%. Essas composições tiveram como objetivo fazer uma análise comparativa com a introdução do monômero GMA no terpolímero MGE.

Antes da etapa de processamento, os polímeros comerciais utilizados nas composições das blendas foram moídos criogenicamente e posteriormente secos em duas etapas. A primeira em estufa de ar circulante a 60 °C por 48 horas seguida de outra em estufa a vácuo sob as mesmas condições.

Todas as blendas foram processadas por extrusão em uma extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional, marca B&P Process Equipment and System, modelo MP19. Este equipamento possui rosca com 19 mm de diâmetro, relação L/D= 25 e perfil de rosca com alto cisalhamento ilustrado no ANEXO A. Este perfil não foi variado com as composições. A velocidade de

rotação da rosca foi de 170 rpm e o perfil de temperatura das 5 zonas de aquecimento do canhão foi de 180 (zona de alimentação), 200, 210, 210 e 220 °C (zona imediatamente anterior à matriz). Estes parâmetros também foram mantidos constantes para todas as composições.

A granulação do extrudado foi realizada simultaneamente ao processamento das blendas. Após a secagem dos granulos em estufa a vácuo a 60 °C por 48 horas, procedeu-se a moldagem dos corpos de prova para o ensaio de resistência à tração segundo a norma ASTM D638. Também foram moldados corpos de prova de flexão ASTM D790. Para isso fez-se o uso de uma injetora Battenfeld modelo 35T, com perfil de temperatura do cilindro de 230, 235 e 240 °C. A temperatura do molde foi mantida constante a 50 °C e o tempo de resfriamento foi de 25 s.

Os polímeros PMMA, SAN 23 e SAN 31, todos puros, também foram processados sob as mesmas condições anteriormente apresentadas.

#### **4.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão - MET**

Amostras das blendas foram retiradas dos corpos de prova de resistência à tração ASTM para análise por MET. Essas foram coletadas na metade da espessura e do comprimento do corpo de prova, na direção perpendicular ao fluxo de injeção. Este procedimento foi sucedido pela redução da área transversal das amostras (*trimming*), até que fosse obtido um trapézio numa das extremidades.

Após o *trimming*, as amostras foram fatiadas com o auxílio de um ultramicrotomo da marca Leica, modelo Reichert Ultracut S, usando uma faca de diamante da marca DIATOME modelo 45°. A temperatura de corte foi ambiente, com velocidade de 0,2 mm/s e espessura de corte de 30 nm.

As amostras cortadas foram tingidas com vapor de tetróxido de rutênio (RuO<sub>4</sub>) por duas horas. Este agente de tingimento reage preferencialmente com os anéis aromáticos presentes no SAN, de forma que as regiões mais

escuras observadas nas micrografias podem ser atribuídas à fase SAN das blendas.

Depois do processo de tingimento as amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de transmissão da marca PHILIPS, modelo CM120, com tensão máxima de 120 kV.

A análise quantitativa das micrografias obtidas foi realizada com o auxílio do software Image-Pro Plus, versão 4.5, da empresa Media Cybernetics. Foram determinadas as áreas das partículas ( $A_i$ ) da fase dispersa, a partir das quais se determinaram os diâmetros equivalentes ( $D_i$ ) considerando as partículas como circunferências perfeitas, conforme apresentado na equação 4.4. Para cada composição foram consideradas no mínimo 300 partículas. A partir desta análise, foi determinado o diâmetro numérico médio ( $D_n$ ) através da equação 4.5 [53].

$$D_i = 2 \left( \frac{A_i}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4.4)$$

$$D_n = \frac{\sum_i D_i}{n} \quad (4.5)$$

#### 4.2.8 Ensaio de transmitância

O ensaio de transmitância de luz visível foi realizado para determinar o grau de transparência das blendas. Foi comparada a capacidade de transmissão de luz visível das blendas em relação às amostras de PMMA e SAN puras. Para isso fez-se uso de corpos de prova de flexão ASTM injetados, com 3,2 mm de espessura. Um espectrofotômetro de luz visível Haze-Gard Plus modelo AT-4725 foi utilizado.



#### **4.2.9 Reometria de torque**

Os materiais puros e as blendas foram processadas em um reômetro de torque tipo Haake Rheocord 300p, com câmara Rheomix 600p e rotores roller rotors. Os ensaios tiveram 10 minutos duração, a temperatura de 220 °C e velocidade dos rotores de 60 rpm. A câmara de mistura foi preenchida até 70% da sua capacidade máxima de 69 cm<sup>3</sup>. Os materiais foram previamente secos a 60 °C por 48 horas.

#### **4.2.10 Reometria capilar**

A análise reológica de reometria capilar dos materiais puros e das blendas foi realizada em um reômetro capilar INSTRON modelo 4467 a temperatura de 240 °C, usando um capilar com diâmetro de 0,76 mm e comprimento de 26,19 mm. Os materiais foram previamente secos a 60 °C por 48 horas.

#### **4.2.11 Ensaio de tração**

Os ensaios de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D 638, com o auxílio de um equipamento da marca INSTRON modelo 5569 dotado de um extensômetro óptico vertical. A velocidade de travessa foi 5 mm/min e a aquisição dos valores foi automática, via software. Para cada composição foram testados no mínimo cinco corpos de prova.

#### **4.2.12 Ensaio de resistência química**

Seções dos materiais puros e das blendas com 3 cm de comprimento foram retiradas dos corpos de prova de flexão ASTM D790. Para cada

composição foram imersas 3 amostras separadamente em ciclohexano (99%) e 1-pentanol (99%). O inchamento das amostras foi acompanhado durante 5 semanas segundo a norma ASTM D543.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos materiais utilizados

A tabela 5.1 apresenta os resultados das medidas da massa molar numérica média ( $\overline{M}_n$ ), da massa molar ponderal média ( $\overline{M}_w$ ) e os índices de polidispersividade de todos os materiais utilizados. A porcentagem em massa de acrilonitrila nas amostras de SAN, a porcentagem mássica de GMA no terpolímero MGE e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos materiais também são mostradas.

Tabela 5.1 Características dos materiais utilizados.

Material	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	% AN	% GMA	$T_g$ (°C)
PMMA	75.670	113.356	1,50	-	-	108
SAN 23	6.138	20.244	3,30	23	-	107
SAN 31	13.488	39.872	2,96	31	-	106
MGE	13.952	81.808	5,86	-	10,3	102
MMA-EA	22.930	99.675	4,35	-	-	105

A porcentagem de acrilonitrila no material SAN 23 encontra-se dentro dos limites definidos na literatura para a janela de miscibilidade da blenda PMMA/SAN. Para a amostra SAN 31, o teor de acrilonitrila está muito próximo do limite superior imposto pela mesma janela [6].

Os valores das massas molares do MGE são próximos aos resultados anteriormente alcançados por Larocca [43], o qual obteve  $\overline{M}_n = 16.600$  g/mol,  $\overline{M}_w = 82.400$  g/mol e  $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4,94$ . Novamente é destacado que a síntese de alta conversão não é capaz de produzir copolímeros com estreita distribuição

de massa molar, visto o elevado índice de polidispersividade obtido. Ressalta-se também que o elevado valor de  $\overline{M}_w$  pode vir a reduzir a mobilidade das cadeias do terpolímero, impedindo o deslocamento das mesmas até a interface e conseqüentemente comprometer drasticamente a sua eficácia. Em outros trabalhos [39,54], nos quais a síntese deste terpolímero foi realizada sob condições de baixa conversão, foram obtidos baixos valores para a polidispersividade, entre 1,6 e 2,0. Ainda considerando a síntese de baixa conversão, Larocca [43] obteve massa molar numérica e ponderal médias iguais a 80.000 e 120.000 g/mol, respectivamente.

O teor de GMA obtido no MGE é muito próximo da fração mássica deste monômero adicionada no momento da síntese do terpolímero. Este fato vai de encontro aos resultados obtidos por Ito [23] e Mantovani [42].

A miscibilidade entre os copolímeros SAN e MMA-GMA é dependente das porcentagens mássicas da acrilonitrila e GMA no SAN e MMA-GMA, respectivamente. Para 10 % de GMA no copolímero MMA-GMA, a miscibilidade é atingida quando o teor de acrilonitrila no SAN está dentro do intervalo entre 15 e 35% aproximadamente [39]. Para Chu [47], levando em consideração a presença de 2% em massa do monômero EA no copolímero MMA-EA, a miscibilidade deste com o copolímero SAN ocorre quando este último apresenta o teor de acrilonitrila contido no intervalo entre 11 e 34%. Os autores também concluíram que baixas concentrações de acrilato de etila no terpolímero MGE não alteram as condições de miscibilidade deste com o SAN.

Levando em consideração os resultados obtidos, é possível sugerir que os copolímeros SAN 23, SAN 31, MGE e MMA-EA respeitam os limites impostos pelos critérios de miscibilidade. Assim, há grande chance de ocorrer a miscibilidade do MGE e do MMA-EA com os copolímeros SAN 23 e SAN 31.

Os valores das temperaturas de transição vítrea para o PMMA, SAN 23 e SAN 31 impossibilitam a análise da miscibilidade das blendas por deslocamento da  $T_g$  dos componentes da mistura. A utilização desta técnica é viável apenas quando a diferença da  $T_g$  dos componentes da blenda é superior a 20 °C [6].

## 5.2 Análise termogravimétrica

A tabela 5.2 reúne as temperaturas de início de perda de massa ( $T_i$ ) dos materiais utilizados, assim como as temperaturas em que ocorrem 10 e 50% de perda,  $T_{10}$  e  $T_{50}$ , respectivamente. Para  $T_i$  o critério adotado foi 0,5% de perda de massa.

Tabela 5.2 Temperaturas de perda de massa dos materiais utilizados.

Material	$T_i$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{50}$ (°C)
PMMA	205	336	365
SAN 23	246	385	410
SAN 31	217	382	410
MGE	120	255	360
MMA-EA	117	267	375

As curvas apresentadas na figura 5.1 representam a perda de massa dos materiais utilizados em função da temperatura.

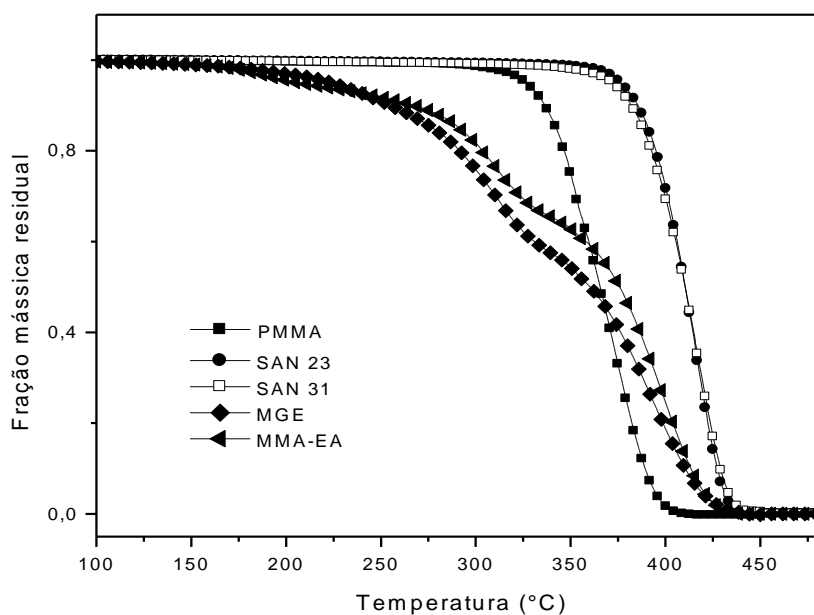


Figura 5.1 Curvas da análise termogravimétrica dos materiais utilizados.

Existem vários trabalhos sobre o processo de degradação térmica do PMMA [55-60]. Para os casos em que este polímero é sintetizado por polimerização via radicais livres, prevalece o processo de terminação por desproporção, levando a formação de duplas ligações nos finais de cadeia [56]. Essas insaturações possuem elevada energia de ligação e enfraquecem a ligação C-C em posição beta à dupla em aproximadamente 80 kJ [61]. Em altas temperaturas, acima de 250 °C, há a cisão das ligações beta C-C dando origem a um macroradical e a liberação do monômero MMA, etapa de iniciação do processo de despolimerização do PMMA.

Uma vez iniciada, a reação de despolimerização dificilmente é interrompida devido a estabilidade do macroradical livre formado. Essa estabilidade é consequência do impedimento estérico promovido pelos grupos CH<sub>3</sub> e OCOCH<sub>3</sub> ligados ao carbono terciário do macroradical, impedindo assim reações de combinação ou desproporção do mesmo, o que interromperia a formação do monômero MMA [62]. A etapa de propagação da reação de despolimerização também é chamada de *unzipping* e pode chegar ao rendimento de até 90%.

No caso dos copolímeros MGE e MMA-EA, a presença do comonômero EA inibe a reação de despolimerização. Isso ocorre porque a ausência do grupo metil no acrilato de etila acarreta na falta de impedimento estérico para as reações de combinação ou desproporção do macroradical, evitando assim a reação de propagação do mesmo [62]. O GMA também aumenta a resistência térmica do MGE, uma vez que a sua presença diminui a incidência de terminações por desproporção [49].

Para a faixa de temperatura utilizada nas etapas de processamento das blendas (220 a 240 °C), é possível afirmar que os polímeros PMMA, SAN 23 e SAN 31 possuem elevada resistência térmica, o que fica evidente pela análise dos valores contidos na tabela 5.2.

Os copolímeros acrílicos apresentaram um nível de degradação mais intenso, mas insuficiente a ponto de representar um impedimento em vista das temperaturas de extrusão e injeção. Através da análise da figura 5.1, o comportamento de degradação térmica destes materiais parece envolver mais

de um estágio de perda de massa, o que pode ser comprovado pela análise da figura 5.2, que apresenta a curva de perda de massa diferencial do MGE.

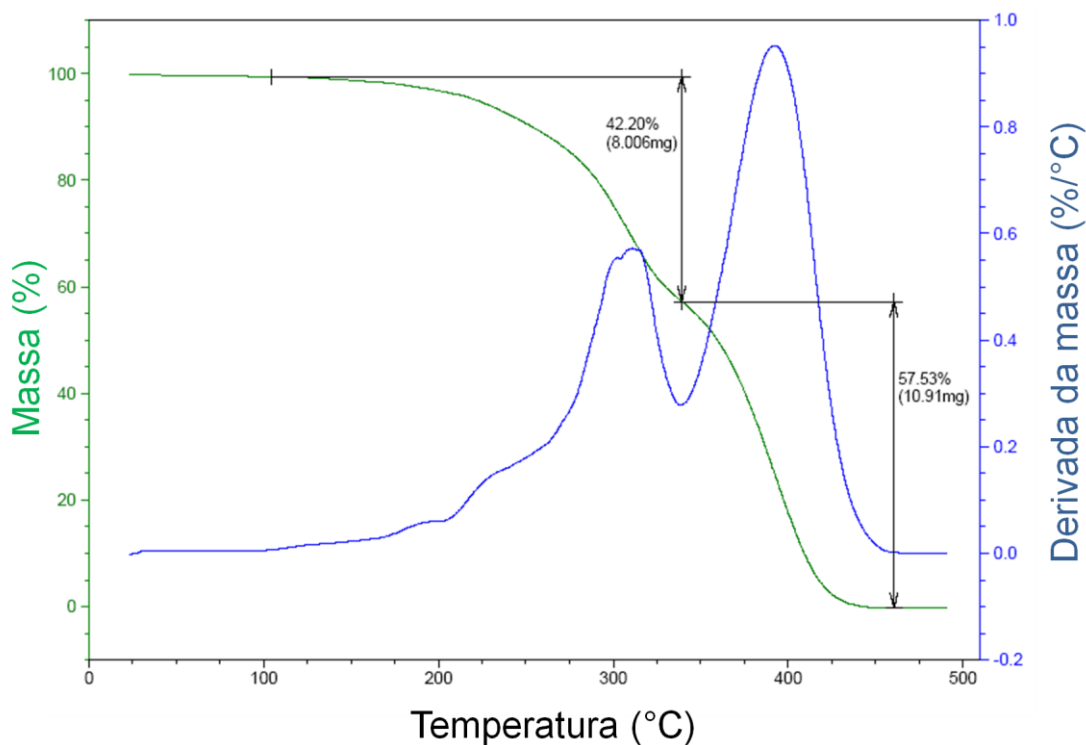


Figura 5.2 Curva da perda de massa e perda de massa diferencial do MGE.

Segundo Kashiwagi et al. [63], o primeiro estágio de degradação é iniciado pela cisão de ligações cabeça-cabeça, o qual é seguido pela degradação do tipo *unzipping*.

### 5.3 Aspecto visual dos corpos de prova

As figuras 5.3 a 5.8 apresentam as fotografias dos corpos de prova de tração para todas as blendas produzidas, bem como para os polímeros puros. Através das imagens é possível observar que todas as blendas com o SAN 23 são transparentes. Para as blendas com o SAN 31, na presença ou não do MGE ou MMA-EA, as composições com 1, 3 e 5% em massa da fase

dispersa são translúcidas, enquanto as composições com 10% são totalmente opacas.

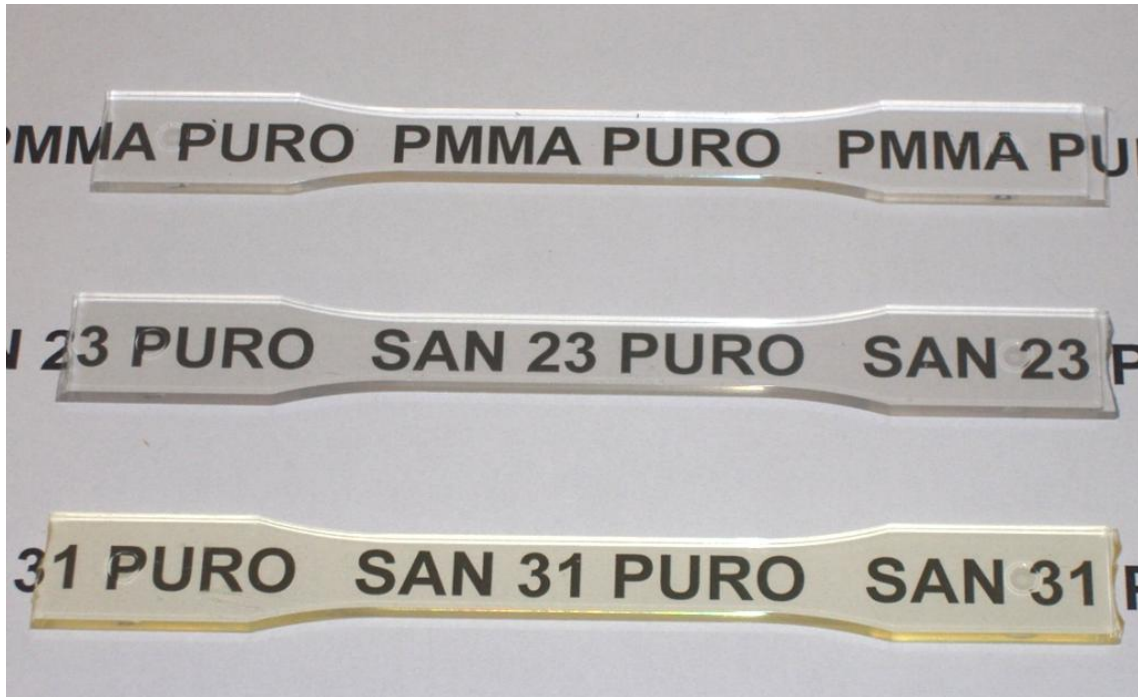


Figura 5.3 Aspecto visual dos corpos de prova de tração dos polímeros puros.



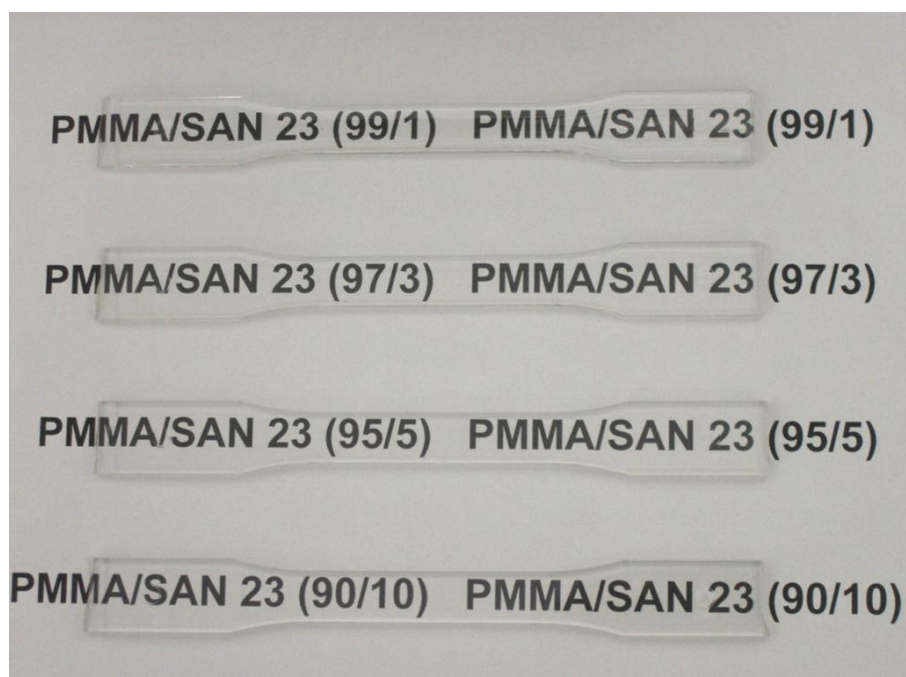


Figura 5.4 Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas PMMA/SAN 23.

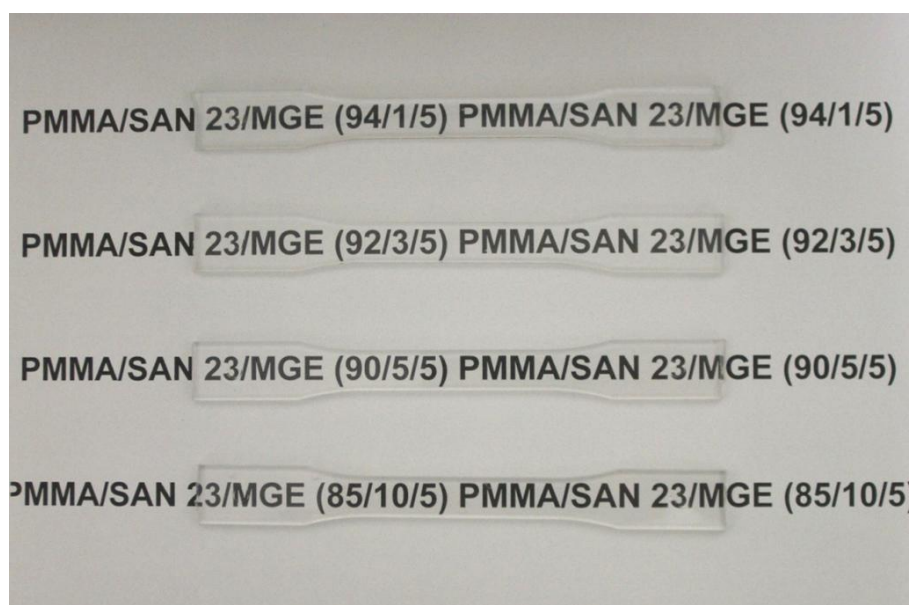


Figura 5.5 Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas ternárias PMMA/SAN 23/MGE.

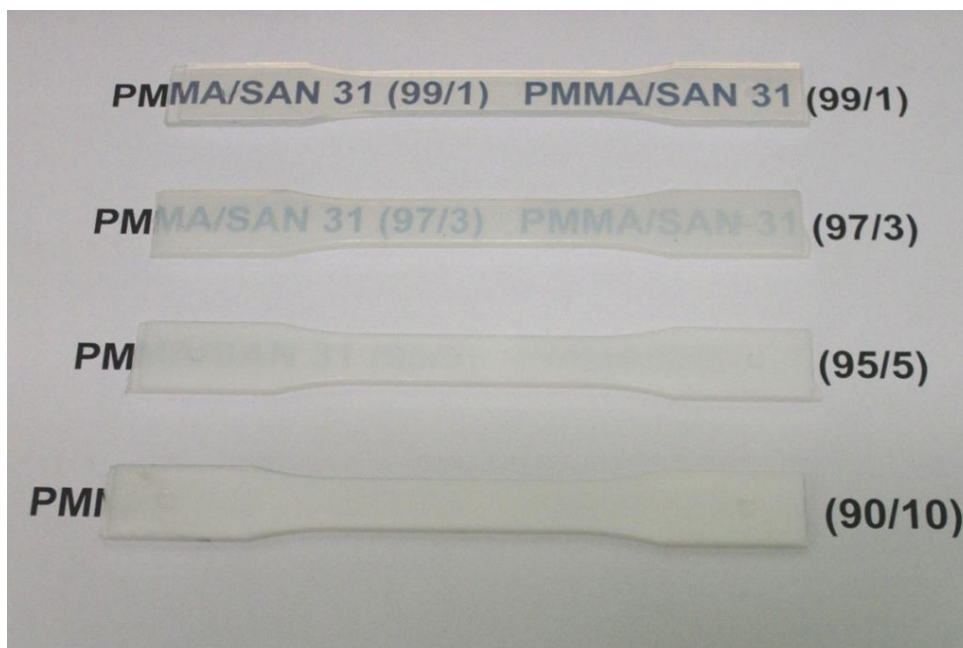


Figura 5.6 Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas PMMA/SAN 31.

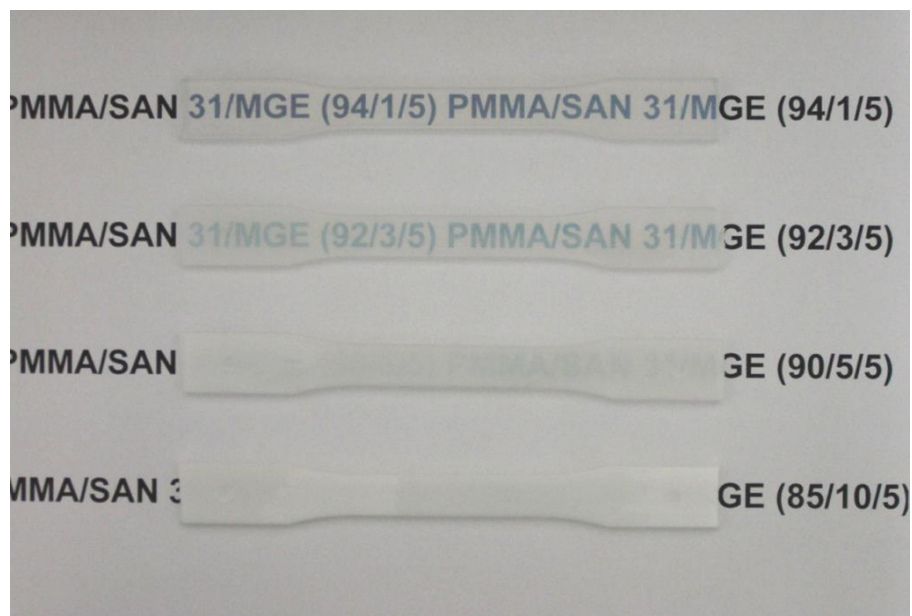


Figura 5.7 Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas ternárias PMMA/SAN 31/MGE.

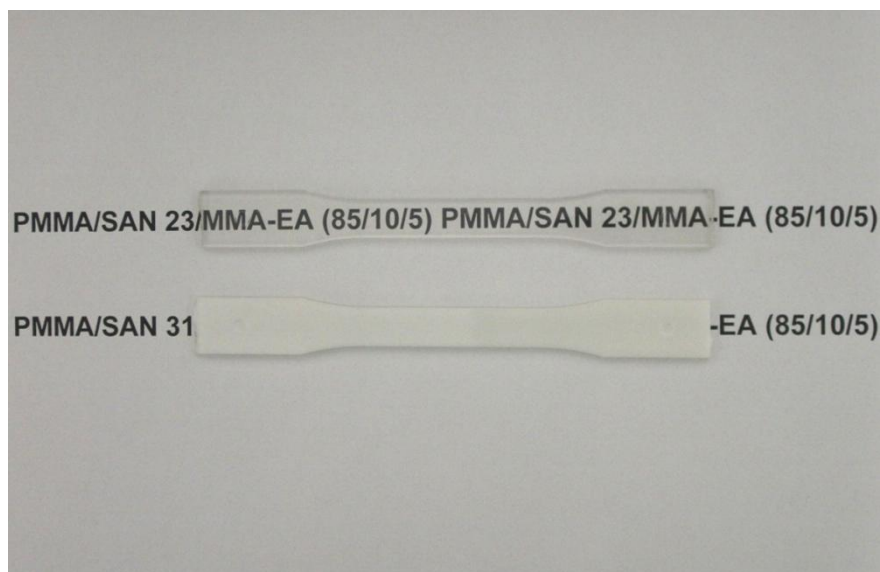


Figura 5.8 Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas PMMA/SAN 23/MMA-EA e PMMA/SAN 31/MMA-EA.

Como pode ser observado na figura 5.3, o PMMA, o SAN 23 e o SAN 31 são todos transparentes a luz visível, uma característica dos polímeros amorfos. É possível verificar também a diferença de coloração dos materiais, sendo o PMMA incolor, enquanto o SAN 23 possui coloração levemente cinza e o SAN 31 coloração amarela. Esta diferença de coloração entre as amostras de SAN pode ser atribuída ao elevado teor de acrilonitrila no SAN 31 [64]. Apesar da imprecisão deste tipo de análise, é razoável constatar a melhor aparência ótica do PMMA frente às duas amostras de SAN.

Todos os corpos de prova para as blendas com o SAN 23 são transparentes, comportamento característico das blendas miscíveis. As blendas PMMA/SAN 23/MGE e PMMA/SAN 23/MMA-EA também se mostraram transparentes, uma indicação da miscibilidade do terpolímero MGE e do copolímero MMA-EA no SAN 23 e no PMMA.

Todas as blendas obtidas a partir do SAN 31 foram translúcidas ou opacas, uma indicação da imiscibilidade do PMMA com o esta amostra de SAN. Para estas blendas, o aspecto visual dos corpos de prova parece depender apenas da fração mássica da fase dispersa. Não houveram alterações visuais quando da adição do MGE e do MMA-EA. De forma geral, as blendas com 1% de SAN 31 são levemente translúcidas. Com o avanço da

concentração da fase dispersa, há um aumento nítido da translucidez dos corpos de prova. O caso mais extremo foi obtido para as composições com 10% de SAN 31, as quais se demonstraram completamente opacas.

#### 5.4 Análise termodinâmica das blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31

A partir da equação 2.8 é possível calcular o parâmetro de energia de interação crítica  $B_{crítico}$  das blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31. A temperatura adotada no cálculo foi de 200 °C. Apesar das blendas terem sido extrudadas a 220 °C, acredita-se que a temperatura adotada consiste numa aproximação satisfatória, pois permite a comparação do  $B_{crítico}$  com os dados de  $B_{ij}$  obtidos na literatura para a mesma temperatura. A tabela 5.3 apresenta os resultados do  $B_{crítico}$ .

Tabela 5.3 Parâmetro de energia de interação crítica das blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31 calculado a 200 °C.

Blenda	$B_{crítico}$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>a</sup>
PMMA/SAN 23	0,05068
PMMA/SAN 31	0,03257

<sup>a</sup> valor determinado a partir da densidade do PMMA e do SAN a 200 °C.

A tabela 5.4 apresenta os parâmetros de energia de interação binária para o estireno, a acrilonitrila e o metacrilato de metila, obtidos na literatura para uma temperatura de 200 °C [47].

Tabela 5.4 Parâmetros de energia de interação binária para o estireno, a acrilonitrila e o metacrilato de metila obtidos a 200 °C [47].

	$B_{ij}$ (cal/cm <sup>3</sup> )
S-AN	7,00
S-MMA	0,26
MMA-AN	4,45

A partir dos dados da tabela 5.4 e da equação 2.12 foram determinados os parâmetros de energia de interação da blenda PMMA/SAN em função da %AN em massa no SAN, os quais são apresentados na figura 5.9. Também são mostrados os valores de  $B_{crítico}$ , o que permite uma avaliação da miscibilidade das blendas.

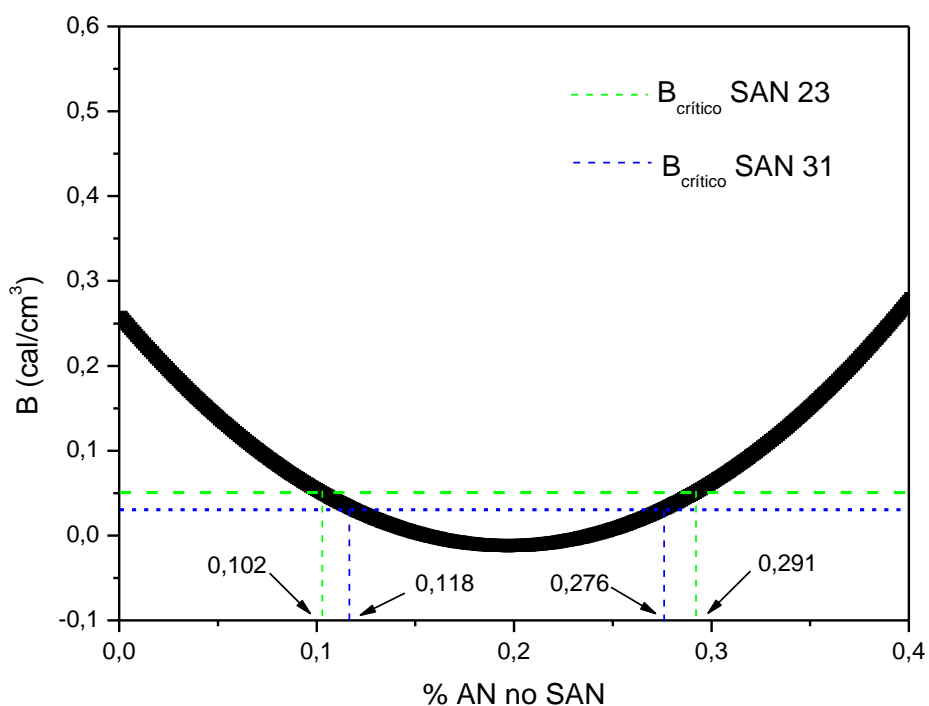


Figura 5.9 Parâmetro de energia de interação da blenda PMMA/SAN a 200 °C. As linhas verde e azul representam o  $B_{crítico}$  para as blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31, respectivamente. São indicados também os limites da janela de miscibilidade.

A figura 5.9 permite avaliar isoladamente o efeito do  $\overline{M}_w$  das amostras de SAN sobre a janela de miscibilidade. Uma diminuição da massa molar do SAN provoca uma elevação no valor de  $B_{\text{crítico}}$ , que é acompanhada de um aumento do intervalo da janela de miscibilidade. Para um caso hipotético de uma amostra de SAN com mesmo  $\overline{M}_w$  do SAN 23 (20.244 g/mol), a miscibilidade com a amostra de PMMA a 200 °C ocorre quando a %AN em massa no SAN está dentro do intervalo de 10,2 a 29,1%. Como o SAN 23 possui 23% em massa de acrilonitrila, a blenda PMMA/SAN 23 é miscível, o que vai de encontro com o aspecto visual dessas blendas apresentadas na seção anterior.

Para o SAN 31, o qual possui  $\overline{M}_w = 39.872$  g/mol, a miscibilidade com a amostra de PMMA a 200 °C ocorre para valores de %AN em massa no SAN entre 11,8 e 27,6%. Desta forma, como o teor de acrilonitrila no SAN 31 é igual a 31%, a blenda PMMA/SAN 31 é imiscível, o que também vai de encontro com a translucidez e opacidade obtidas para essas blendas. Para a blenda PMMA/SAN 31, o valor de  $B$  foi igual a 0,0771 (cal/cm<sup>3</sup>).

Ressalta-se aqui que as considerações anteriormente feitas estão fundamentalmente baseadas nos valores de  $B_{ij}$  obtidos na literatura, os quais foram determinados a partir de condições diferentes daquelas adotadas no presente trabalho. Desta forma, a análise dos resultados apresentados deve levar em conta não apenas essas limitações, mas também as restrições da própria teoria aplicada.

## 5.5 Reometria de torque

O reômetro de torque é um equipamento capaz de relacionar a viscosidade de um determinado polímero fundido com o torque necessário para mover os rotores que se encontram no interior de uma câmara de mistura. Esse ensaio permite determinar qualitativamente a degradação do polímero por cisão de cadeias sob condições específicas de mistura. Tal análise é realizada

pelo monitoramento do torque ao longo do tempo, levando em conta que a diminuição da massa molar do material promove uma redução da viscosidade da amostra, fazendo com que o torque necessário para a mistura caia.

O ensaio de reometria de torque permite também fazer uma avaliação indireta da razão de viscosidade da blenda através da determinação da razão de torque entre os componentes da mistura. Além disso, é possível estabelecer uma análise qualitativa da presença e intensidade de reações químicas entre os polímeros e agentes compatibilizantes de uma blenda. Uma vez que estas reações promovem a formação de copolímeros com elevada massa molar, há um aumento da viscosidade da mistura, o qual é acompanhado por um aumento do torque aplicado aos rotores [39].

A figura 5.10 apresenta o resultado da reometria de torque realizada em reômetro tipo Haake para os polímeros PMMA, SAN 23 e SAN 31. A velocidade dos rotores e a temperatura da parede do misturador foram 60 rpm e 220 °C, respectivamente.

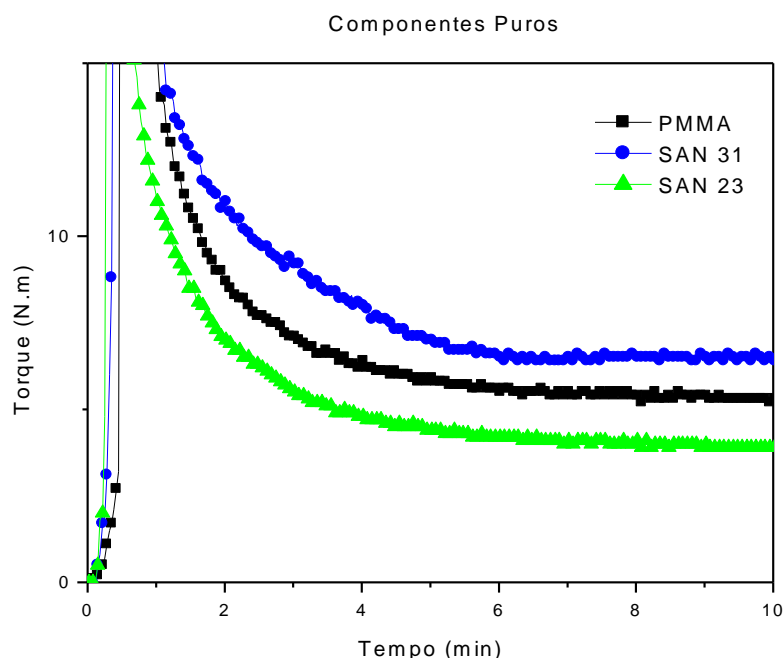


Figura 5.10 Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para os polímeros puros PMMA, SAN 23 e SAN 31.

O torque de todos os polímeros estabilizou após 6 minutos e assim permaneceu até o final do ensaio. Este comportamento é um indicativo da estabilidade dos materiais para as condições de temperatura e taxa de cisalhamento aplicadas.

Outra importante característica da reometria de torque é o aquecimento viscoso que o polímero fundido sofre no interior da câmara de mistura. Esse aumento da temperatura não deve ser desprezado, podendo chegar a valores próximos de 20 °C em comparação a temperatura da parede do misturador. Neste caso, a temperatura do fundido para todos os materiais puros alcançou um patamar próximo de 240 °C, conforme apresentado no apêndice A.

Os valores do torque para o SAN 31 são superiores aos valores obtidos para o SAN 23. Os dados de MFI e massa molar destes materiais corroboram esse resultado, uma vez que o SAN 31 possui aproximadamente dobro da massa molar numérica ponderal do SAN 23.

A tabela 5.5 mostra os dados de torque para os componentes puros ao final do ensaio. São apresentadas também a razão de torque entre as duas amostras de SAN e o PMMA.

Tabela 5.5 Torque e razão de torque dos componentes puros após 10 minutos.

Propriedade	PMMA	SAN 23	SAN 31
Torque (N,m)	5,3	3,9	5,9
Razão de torque	-	0,74	1,11

Não existe consenso na literatura sobre quais valores da razão de viscosidade para uma blenda imiscível levarão a uma melhor dispersão e menor dimensão da fase dispersa. Contudo, os resultados para a cominuição são, de maneira geral, favoráveis quando a razão de viscosidade é próxima ou inferior a unidade [20,21]. Desta forma, a razão de torque para a blenda PMMA/SAN 31 apresenta-se como um dado positivo para a obtenção da nanoblenda. Quanto à blenda PMMA/SAN 23, o ensaio de reometria de torque



é de difícil interpretação uma vez que os resultados apresentados até este ponto indicam a miscibilidade desta blenda. Apesar disso, os resultados de reometria de torque desta mistura são apresentados no Apêndice A.

Os valores finais do torque para as blendas PMMA/SAN 31 e PMMA/SAN 31/MGE são apresentados na tabela 5.6. Nas figuras 5.11 e 5.12 são mostradas as curvas de reometria de torque das blendas.

Tabela 5.6 Torque das blendas PMMA/SAN 31 e PMMA/SAN 31/MGE após 10 minutos.

	PMMA/SAN 31				PMMA/SAN 31/MGE			
Torque (N.m)	1%	3%	5%	10%	1%	3%	5%	10%
	5,4	5,0	5,0	4,8	5,9	5,6	5,8	5,6

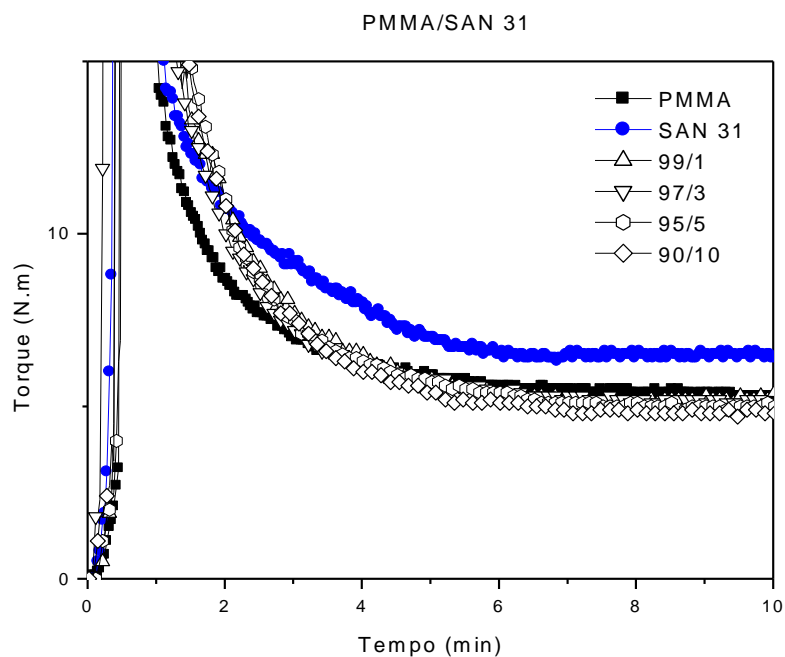


Figura 5.11 Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para a blenda PMMA/SAN 31.

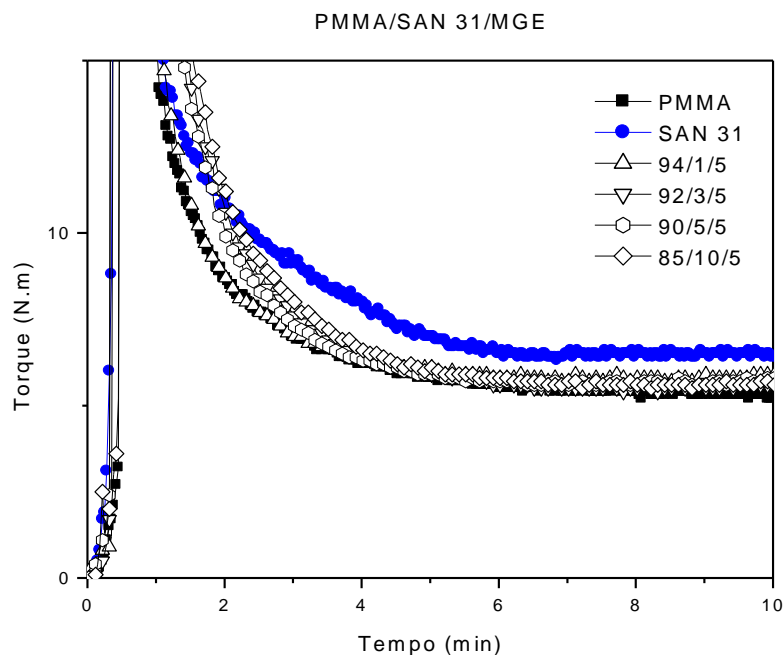


Figura 5.12 Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para a blenda PMMA/SAN 31/MGE.

Mais uma vez a estabilização do torque para todas as blendas é uma indicação da resistência das mesmas a degradação para as condições aplicadas no ensaio.

Os valores de torque das blendas PMMA/SAN 31 foram levemente inferiores ao valor obtido para o PMMA puro, diferença essa que cresceu com o aumento da fração mássica da fase dispersa. Uma hipótese para este acontecimento pode ser o fato da elevada polidispersividade do SAN 31 (aproximadamente 3), implicando na presença de um número importante de cadeias poliméricas de baixa massa molar, as quais funcionaram como um agente lubrificante diminuindo o torque da mistura.

Levando em consideração as blendas PMMA/SAN 31/MGE, como em um sistema não reativo, a viscosidade do fundido é aproximadamente igual a média ponderal das viscosidades de cada componente. Observa-se que a adição do terpolímero não causou nenhuma mudança expressiva no comportamento do torque das blendas. Há apenas um leve aumento dos valores obtidos.

## 5.6 Reometria capilar

O ensaio de reometria capilar foi realizado para verificar o comportamento dos polímeros puros e das blendas em altas taxas de cisalhamento. Durante o processamento em extrusora de dupla rosca são atingidas taxas de cisalhamento em torno de 20 a 100  $s^{-1}$  nos elementos de condução, enquanto que nos blocos de malaxagem a taxa pode chegar a 2.000  $s^{-1}$ .

Na figura 5.13 são apresentadas as curvas da viscosidade aparente versus taxa de cisalhamento do PMMA, SAN 23 e SAN 31. Os ensaios foram realizados a uma temperatura de 240 °C. Todos os materiais apresentam comportamento pseudoplástico ao longo de toda a faixa de taxa de cisalhamento aplicada. É possível observar também que, de maneira geral, a viscosidade dos materiais varia da mesma forma para todas as taxas, não havendo assim inversão de viscosidade.

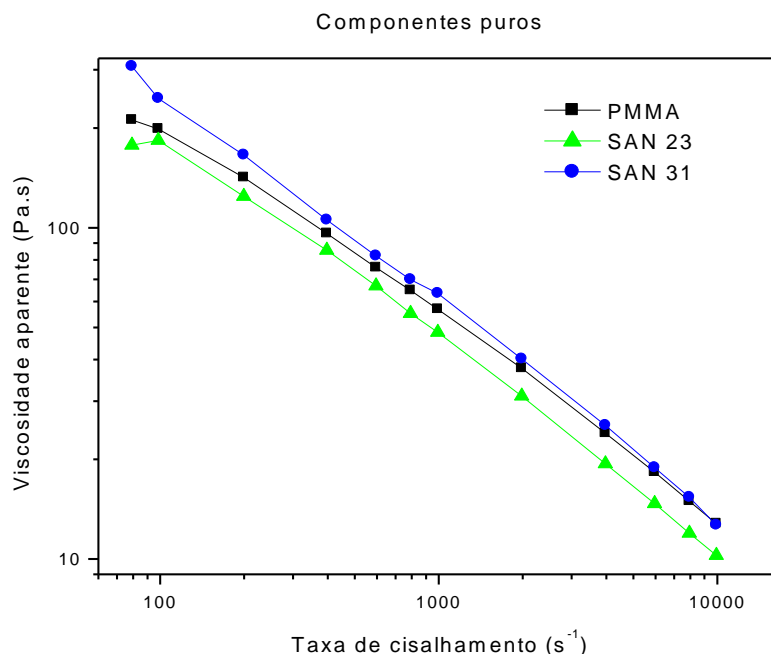


Figura 5.13 Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para o PMMA, SAN 23 e SAN 31 ( $T=240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

A viscosidade do SAN 31 é superior a do PMMA. Contudo, a partir de  $600 \text{ s}^{-1}$ , essa diferença diminui e os valores se igualam para taxas cada vez maiores, levando a razão de viscosidade destes materiais para valores próximos da unidade. Segundo a teoria de Taylor para fluidos newtonianos, nesta condição há o favorecimento do processo de cominuição da fase dispersa. Ressalta-se aqui que a moldagem por injeção, uma das etapas de processamento das blendas PMMA/SAN 31, proporciona elevados níveis de taxa de cisalhamento, acima de  $600 \text{ s}^{-1}$ .

A tabela 5.7 apresenta a razão de viscosidade entre o PMMA e o SAN 31 em função da taxa de cisalhamento.

Tabela 5.7 Razão de viscosidade entre o PMMA e o SAN 31 obtida por reometria capilar a  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$\dot{\gamma} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Razão de viscosidade $(\eta_{\text{SAN 31}}/\eta_{\text{PMMA}})$
120	1,45
150	1,24
300	1,17
600	1,10
900	1,08
1200	1,08
1500	1,07
3000	1,05

Os dados apresentados na tabela 5.7 vão de encontro com os resultados obtidos para a razão de torque. É possível observar que o aumento da taxa de cisalhamento provoca uma diminuição da razão de viscosidade em direção a unidade.

As figuras 5.14 e 5.15 apresentam os resultados de reometria capilar obtidos para as blendas PMMA/SAN 31 e PMMA/SAN 31/MGE. A temperatura do ensaio foi  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ . São incluídas as curvas obtidas para os materiais puros.

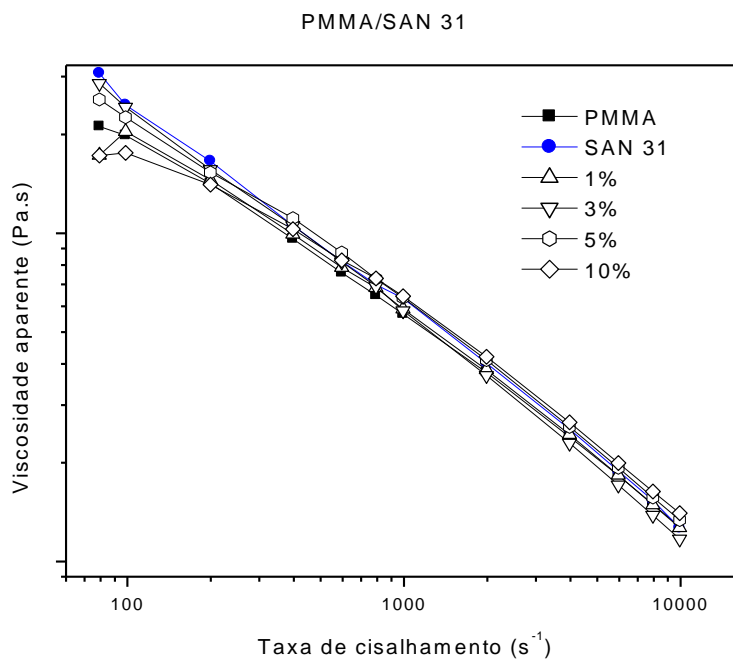


Figura 5.14 Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as blendas PMMA/SAN 31 ( $T= 240\text{ }^{\circ}C$ ).

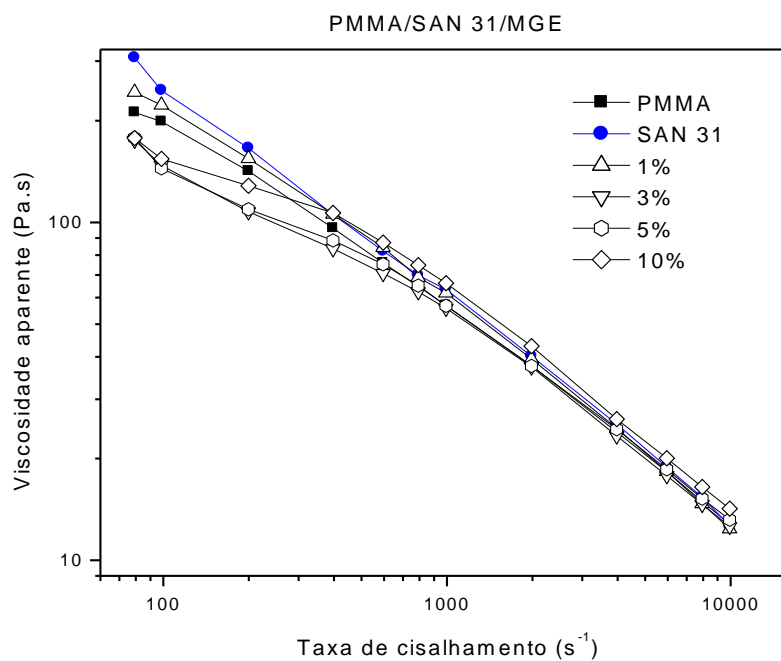


Figura 5.15 Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as blendas PMMA/SAN 31/MGE ( $T= 240\text{ }^{\circ}C$ ).

Os resultados apresentados na figura 5.14 para as blendas PMMA/SAN 31 demonstram que os valores de viscosidade obtidos são intermediários aos dos componentes puros. Tal comportamento vai de encontro aos modelos propostos para avaliação da viscosidade de blendas poliméricas [19].

Para as blendas PMMA/SAN 31/MGE, as viscosidades obtidas são intermediárias aos componentes puros apenas para taxas de cisalhamento acima de  $1000 \text{ s}^{-1}$ . Para condições inferiores de cisalhamento, as blendas com 3, 5 e 10% em massa de SAN apresentam valores de viscosidade abaixo do esperado.

Com respeito à obtenção da blenda PMMA/SAN 31, os dados reológicos destes polímeros são um forte indicativo do favorecimento da cominuição da fase dispersa durante o processamento das misturas.

Os dados de reometria capilar obtidos para as blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 23/MGE são apresentados no Apêndice B.

## **5.7 Análise morfológica das blendas**

### **5.7.1 Blendas a partir do SAN 23**

A figura 5.16 (a) e (b) apresenta as micrografias das blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 23/MGE, respectivamente. Ambas contêm 10% em massa da fase dispersa. As amostras foram tingidas com  $\text{RuO}_4$ , o qual oxida predominantemente a fase SAN [65].

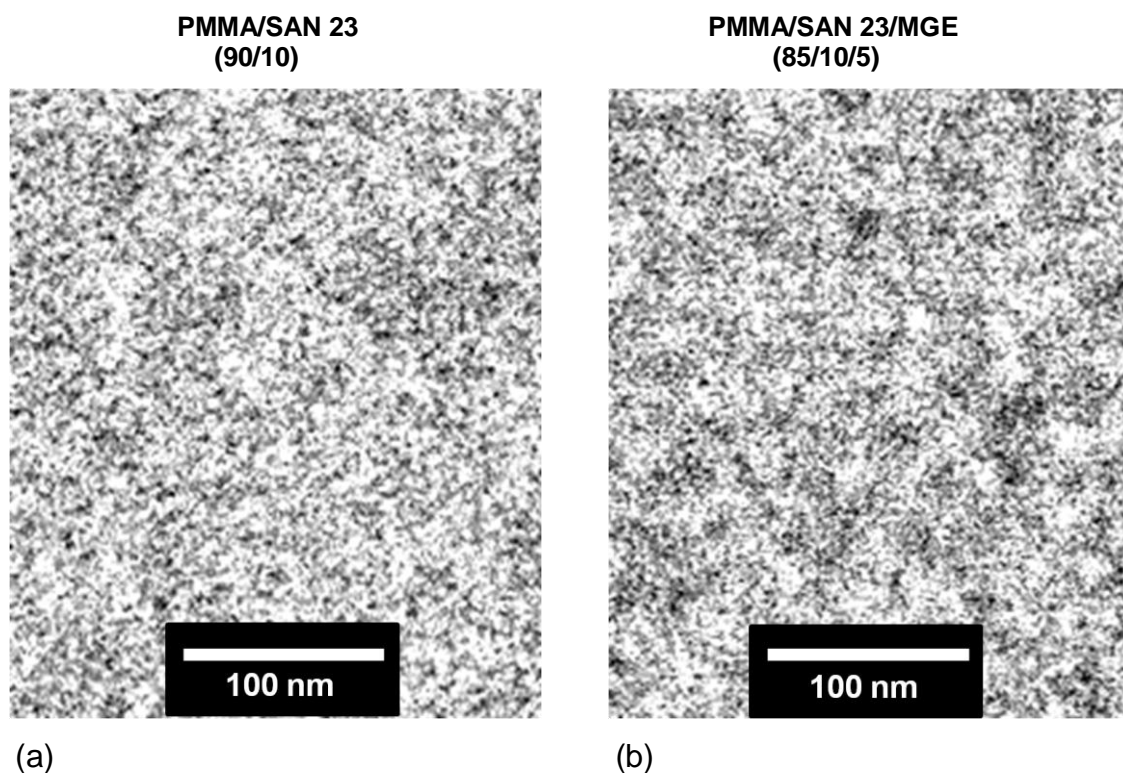


Figura 5.16 Micrografias de MET das blendas (a) PMMA/SAN 23 e (b) PMMA/SAN 23/MGE.

As regiões mais escuras nas micrografias podem ser interpretadas como nanoheterogeneidades, ou seja, flutuações na concentração da fase SAN ao longo da matriz de PMMA. Essas concentrações apresentam dimensão muito reduzida, na ordem ou inferior a uma dezena de nanômetros.

Como pode ser observado, não há diferenças importantes na morfologia das blendas. Tal fato serve para constatar a ocorrência da miscibilidade entre o terpolímero MGE e os polímeros PMMA e SAN 23 utilizados neste trabalho.

Outra comprovação importante que pode ser feita a partir da figura 5.16 é que a miscibilidade não implica na obtenção de uma mistura completamente homogênea no nível molecular, apesar do conceito de miscibilidade ser definido como o grau de mistura que confere a um determinado material propriedades observadas nos materiais monofásicos.

Segundo Robeson [15], muitas blendas consideradas miscíveis apresentam estruturas na ordem de poucos nanômetros. Isso significa que as misturas possuem um grande número de fases, as quais apresentam diferentes concentrações dos polímeros envolvidos. Apesar das fases apresentarem dimensão abaixo do limite de 100 nm, as blendas não são classificadas como nanoblendas, apenas miscíveis.

A micrografia da blenda PMMA/SAN 23/MMA-EA é mostrada na figura 5.17. A morfologia obtida apresenta as mesmas características em relação às blendas anteriormente apresentadas. Mais uma vez são observadas nanoheterogeneidades ao longo de todo o material.

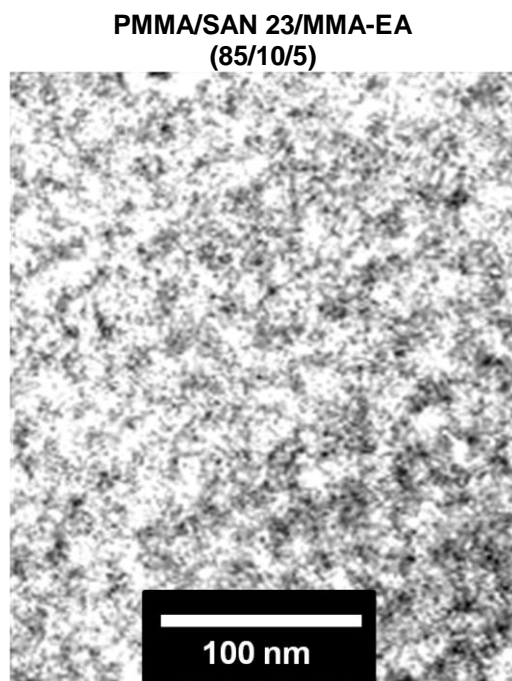


Figura 5.17 Micrografia de MET da blenda PMMA/SAN 23/MMA-EA.

Novamente, a adição do copolímero MMA-EA não atribui à blenda PMMA/SAN 23 nenhuma mudança morfológica significativa, não alterando a miscibilidade da mistura. Do ponto de vista que no MMA-EA a fração mássica do monômero acrilato de etila é pequena (2%), e que assim é aceitável considerar este copolímero como sendo um PMMA sintetizado em laboratório, não seriam esperadas mudanças importantes na morfologia da blenda PMMA/SAN 23/MMA-EA em relação à mistura PMMA/SAN 23.



Ainda, levando em consideração que o processo de síntese do MGE e do MMA-EA foi o mesmo, é plausível admitir que o MGE representa a modificação do MMA-EA através da incorporação do monômero GMA. Desta forma, por meio da comparação direta das morfologias das blendas PMMA/SAN 23/MGE e PMMA/SAN 23/MMA-EA é possível estabelecer uma análise do efeito isolado da adição do monômero GMA. Através das figuras 5.16 (b) e 5.17, a adição do monômero metacrilato de glicidila não provocou alterações na morfologia da blenda PMMA/SAN 23/MMA-EA.

Uma vez que todas as blendas produzidas a partir do SAN 23 foram transparentes, e que a análise das blendas com maior fração mássica da fase dispersa indicaram a miscibilidade deste SAN com o PMMA, optou-se por não avaliar a morfologia das blendas com frações mássicas inferiores a 10%. As micrografias anteriormente apresentadas foram consideradas evidências suficientes para comprovação da miscibilidade do PMMA com o SAN 23 e da miscibilidade do MGE e do MMA-EA com os dois anteriores.

As condições de processamento das blendas com o SAN 23 foram completamente diferentes daquelas normalmente empregadas na determinação da janela de miscibilidade da blenda PMMA/SAN [6-11]. Tais diferenças não foram importantes a ponto de provocar a imiscibilidade dos materiais. Destaca-se aqui que as blendas PMMA/SAN obtidas a partir de amostras de SAN com teor de acrilonitrila em torno de 25%, a temperatura crítica inferior de solução é de aproximadamente 250 °C [6], valor este superior as temperaturas empregadas nas etapas de extrusão e injeção deste trabalho.

A título de comparação, a figura 5.18 mostra a micrografia do PMMA puro injetado. Essa amostra também foi submetida a tingimento em vapor de RuO<sub>4</sub> durante 2 horas. A imagem é completamente homogênea, característica dos materiais monofásicos, o que comprova a alteração da morfologia da matriz quando da presença do SAN 23.

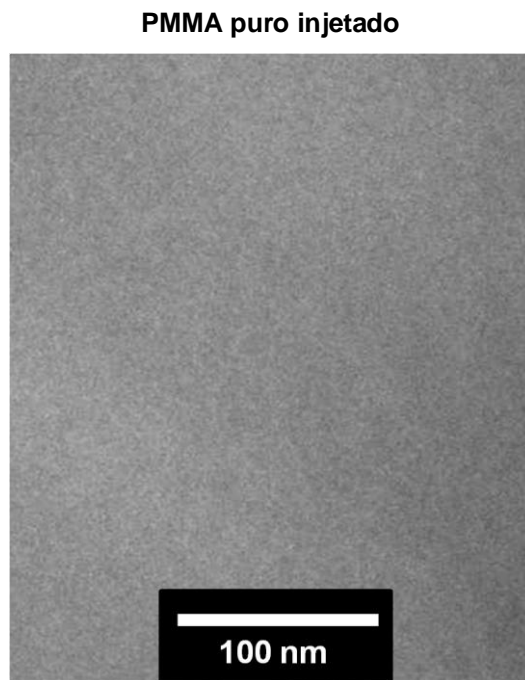


Figura 5.18 Micrografia de MET do PMMA puro injetado tingido com  $\text{RuO}_4$ .

### 5.7.2 Blendas a partir do SAN 31

As figuras 5.19 a 5.22 mostram as micrografias das blendas PMMA/SAN 31 sem e com a adição do terpolímero MGE. Na figura 5.23 são apresentadas as micrografias da blenda PMMA/SAN 31/MMA-EA. As imagens estão organizadas duas a duas, para as mesmas concentrações mássicas da fase dispersa, com diferentes aumentos das imagens.

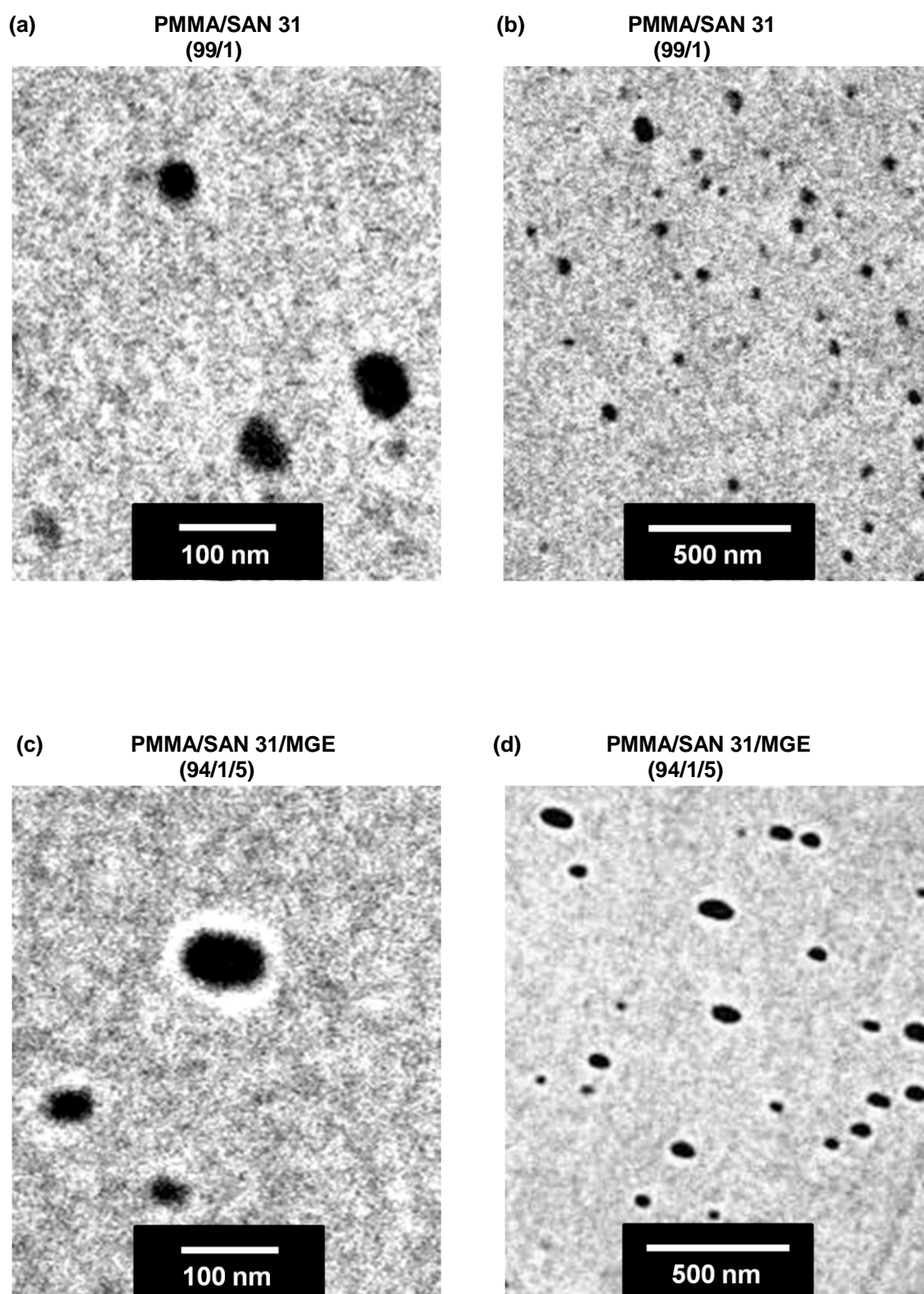
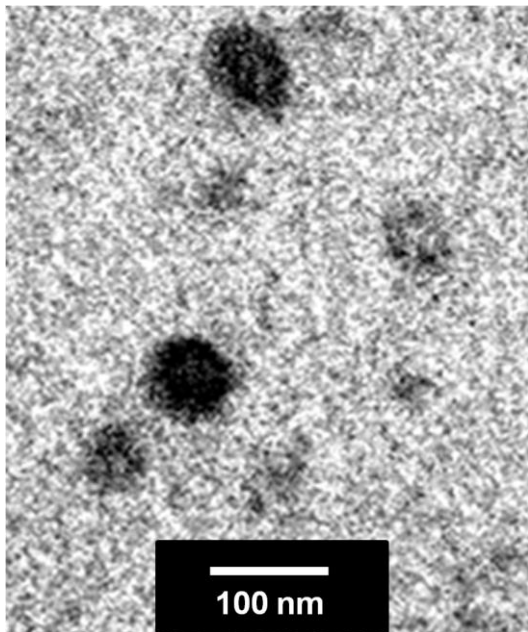
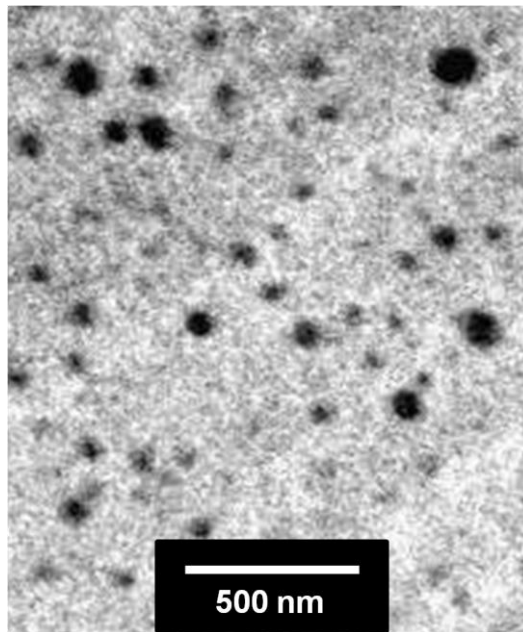


Figura 5.19 Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (99/1); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE (94/1/5).

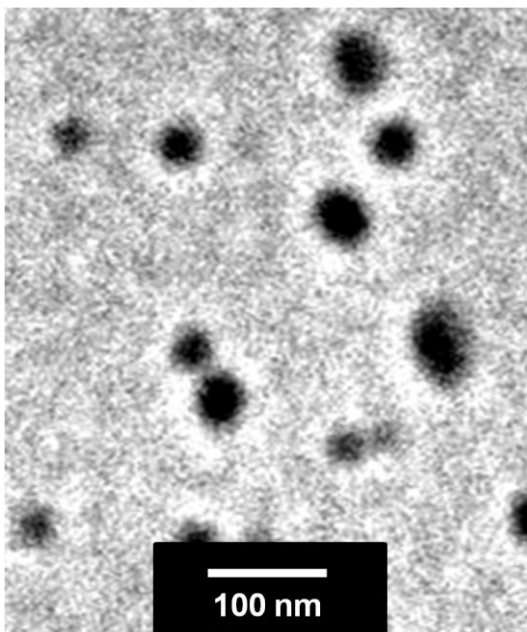
(a) PMMA/SAN 31  
(97/3)



(b) PMMA/SAN 31  
(97/3)



(c) PMMA/SAN 31/MGE  
(92/3/5)



(d) PMMA/SAN 31/MGE  
(92/3/5)

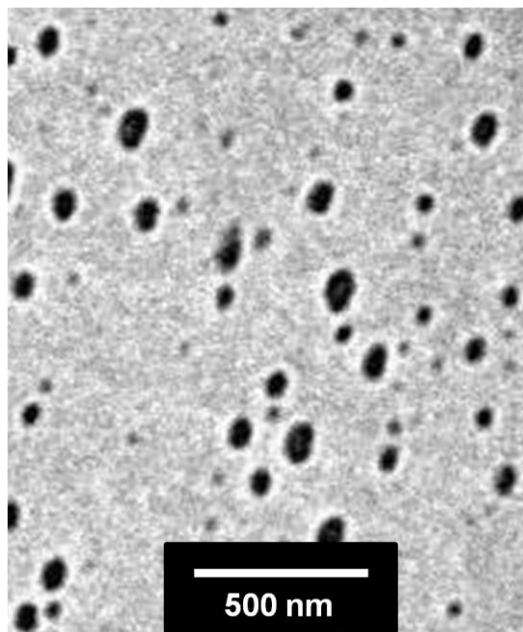
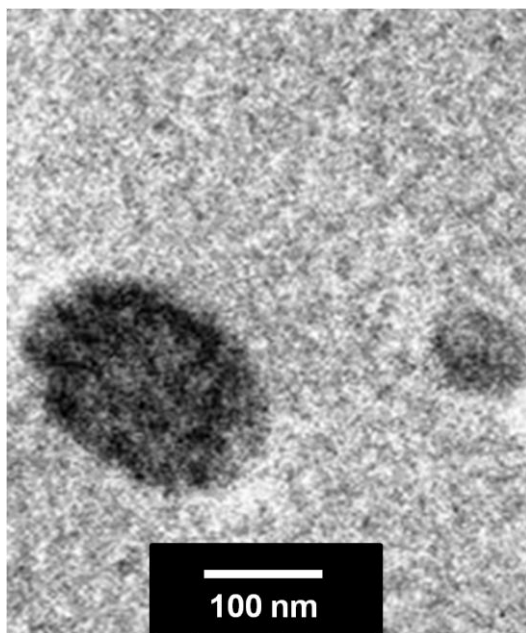
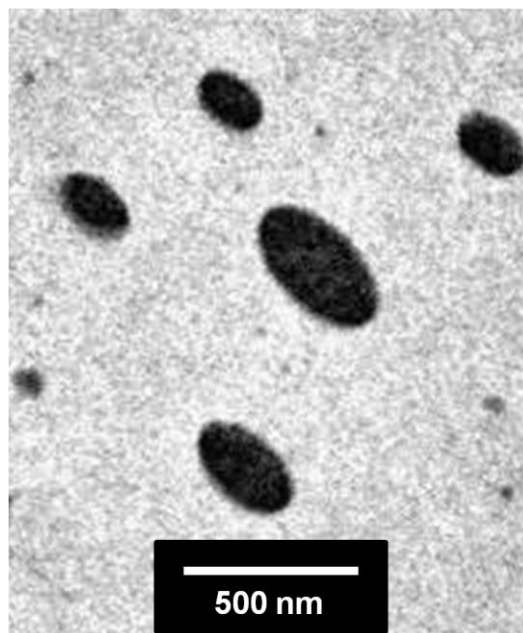


Figura 5.20 Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (97/3); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE (92/3/5).

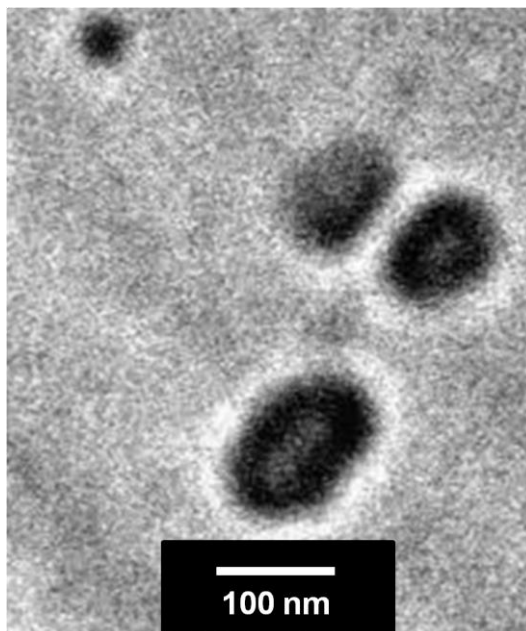
(a) PMMA/SAN 31  
(95/5)



(b) PMMA/SAN 31  
(95/5)



(c) PMMA/SAN 31/MGE  
(90/5/5)



(d) PMMA/SAN 31/MGE  
(90/5/5)

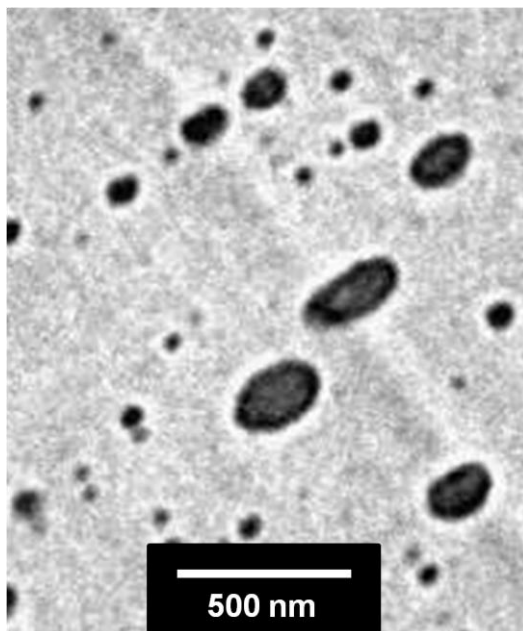
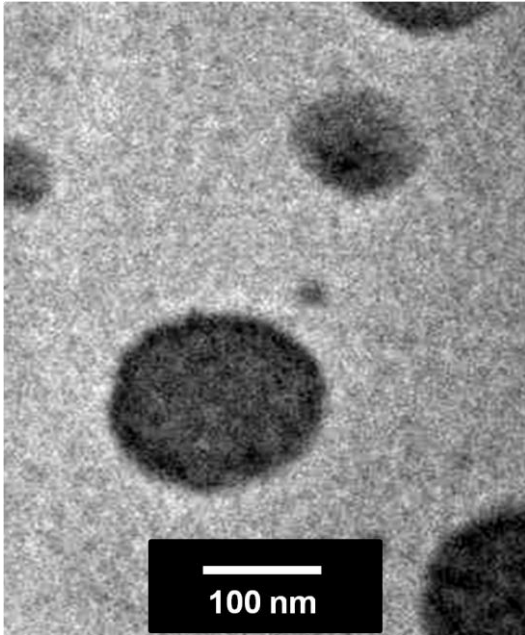
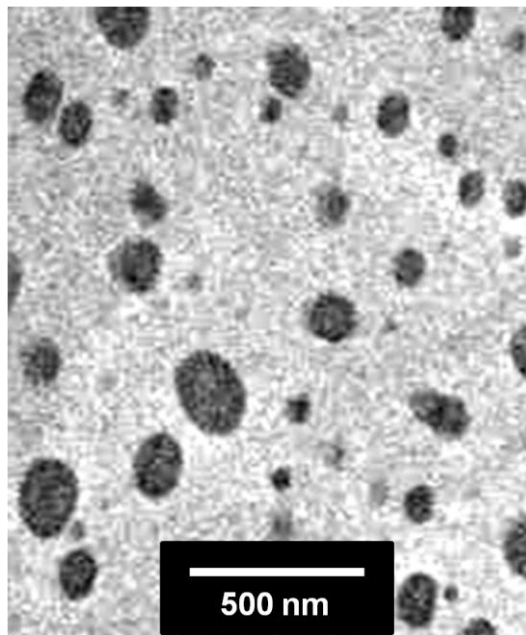


Figura 5.21 Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (95/5); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE (90/5/5).

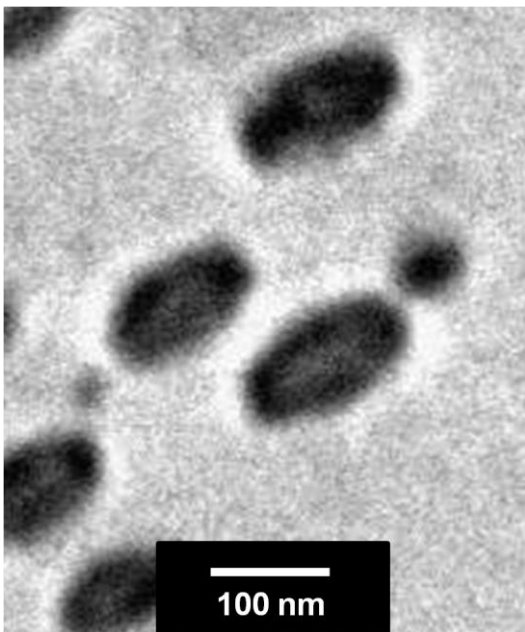
(a) PMMA/SAN 31  
(90/10)



(b) PMMA/SAN 31  
(90/10)



(c) PMMA/SAN 31/MGE  
(85/10/5)



(d) PMMA/SAN 31/MGE  
(85/10/5)

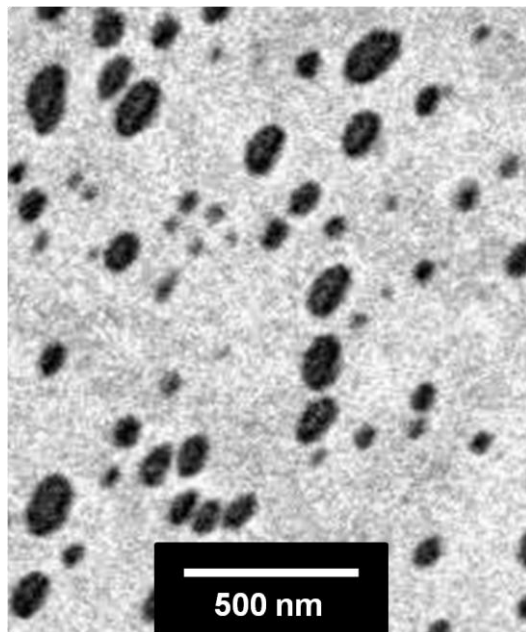


Figura 5.22 Micrografias (a) e (c): PMMA/SAN 31 (90/10); (b) e (d): PMMA/SAN 31/MGE(85/10/5).

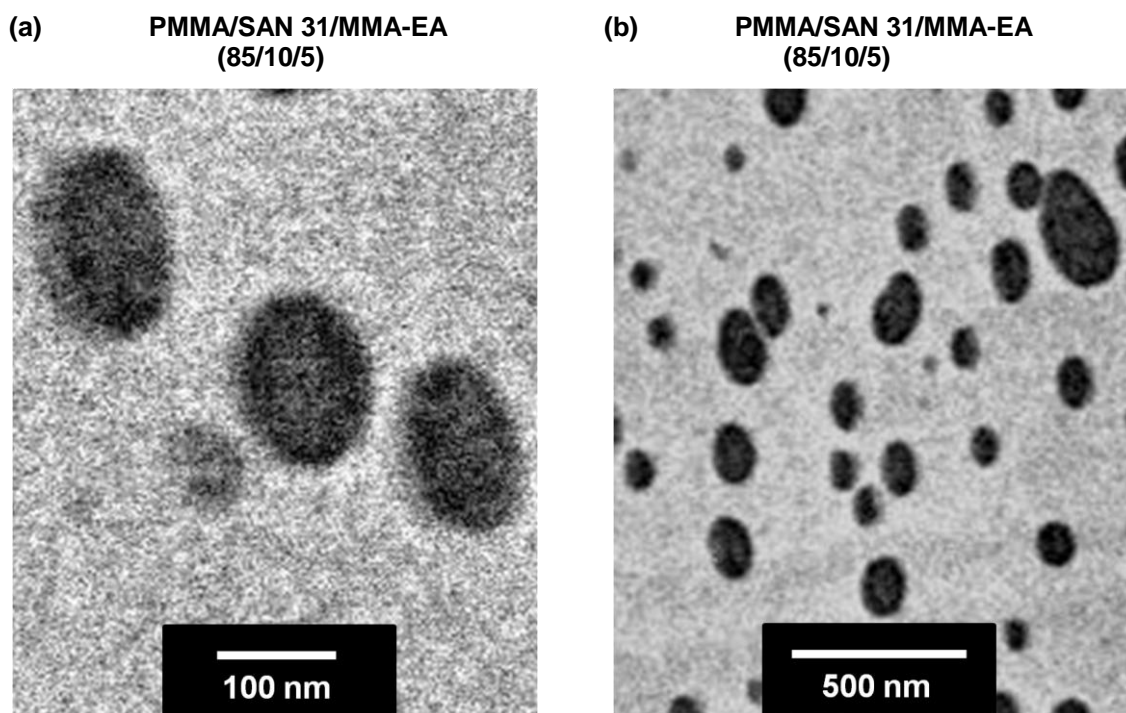


Figura 5.23 Micrografias (a) e (b): PMMA/SAN 31/MMA-EA (85/10/5).

As micrografias obtidas para as blendas a partir do SAN 31 demonstram claramente a presença da fase dispersa do SAN na matriz acrílica, o que corrobora os resultados de imiscibilidade obtidos pela análise do aspecto visual e pela análise termodinâmica.

Outro ponto importante das micrografias obtidas diz respeito à morfologia da matriz de PMMA, a qual é semelhante às morfologias obtidas para as blendas com o SAN 23. Tal característica é ainda mais evidente levando em conta a morfologia do PMMA puro apresentada na figura 5.18. Talvez esse seja um indício de que uma parte do SAN 31 é miscível no PMMA. Isso pode ser explicado pelo fato de que o teor de 31% de acrilonitrila no SAN 31 representa um valor médio. De fato, esta amostra de SAN é composta por frações com menores e maiores teores de acrilonitrila. Assim, a modificação da matriz de PMMA pode ser em parte creditada àquelas frações com teor de acrilonitrila que se encontram dentro da janela de miscibilidade. Paralelamente, a elevada polidispersividade da amostra de SAN 31 acarreta na

presença de cadeias poliméricas de baixa massa molar. Para alguns casos é possível que essa diminuição seja importante, a ponto de alterar os limites da janela de miscibilidade, ocasionando a miscibilidade destas cadeias com o PMMA.

O crescimento da porcentagem mássica do SAN nas blendas leva a um correspondente aumento do diâmetro das partículas da fase dispersa. Isto é explicado pelo fato de que a adição crescente de SAN provoca uma diminuição da distância interparticular, o que conduz a uma maior probabilidade de choque das partículas, gerando uma maior incidência do processo de coalescência.

Outro fato importante observado nas micrografias diz respeito à geometria das partículas. De maneira geral, para todas as composições estudadas, a fase SAN apresenta uma forma esférica levemente alongada, principalmente nas composições com 5 e 10%. Nestas, o maior diâmetro da fase dispersa imprime sobre as partículas um maior efeito das forças interfaciais, as quais contribuem positivamente para uma maior deformabilidade das mesmas.

Para todas as blendas com o MGE é possível observar uma região esbranquiçada que circunda as partículas da fase dispersa. Tal fenômeno não é observado nas misturas que não apresentam o MGE, nem mesmo na presença do MMA-EA. Tal constatação pode servir de base para a suposição de que este fato é decorrência exclusiva da presença do terpolímero. Uma especulação para este comportamento é que parte do MGE se concentra na região interfacial do PMMA e do SAN 31.

Especialmente nas micrografias das blendas com 5 e 10% de SAN 31, na presença do MGE, nota-se a incidência da região esbranquiçada entre partículas que se encontram muito próximas. Este acontecimento parece impedir a coalescência das mesmas, o que pode ser comprovado também pela percepção visual da maior frequência de partículas com menor diâmetro nas composições com o MGE.

A variação da dimensão da fase dispersa das blendas é apresentada na figura 5.24, a qual mostra a dependência do diâmetro numérico médio ( $D_n$ )



das partículas de SAN 31 em função da porcentagem mássica da fase dispersa.

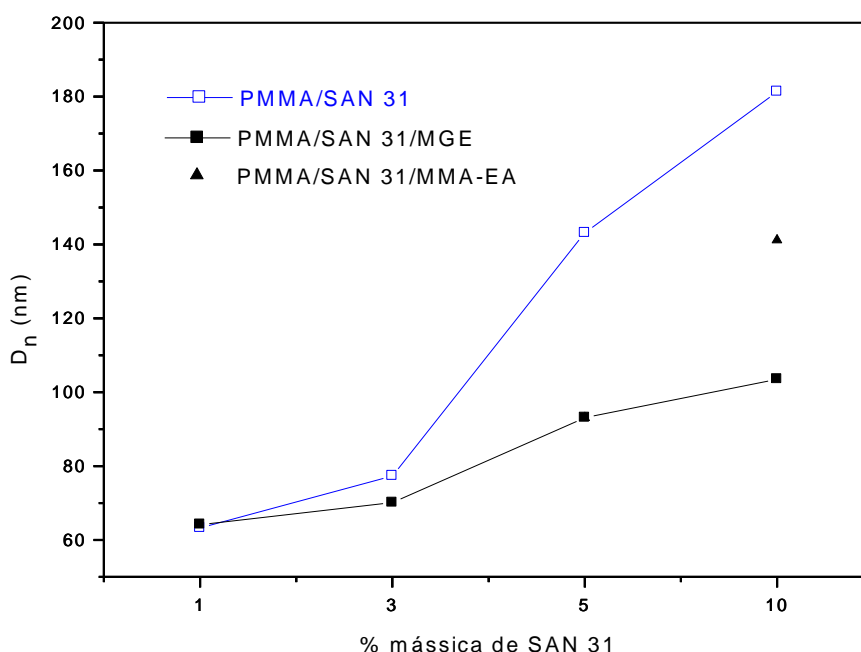


Figura 5.24 Diâmetro numérico médio das partículas da fase dispersa em função da porcentagem mássica do SAN 31.

A adição do terpolímero MGE às blendas provoca uma importante redução do  $D_n$  da fase dispersa. Este comportamento pode ser compreendido como um forte indício da atuação do MGE na estabilização estérica das partículas de SAN 31 e/ou na diminuição da tensão interfacial entre o PMMA e o SAN 31. É possível observar ainda que o efeito da adição do terpolímero é fundamentalmente dependente da fração mássica da fase dispersa. A redução do  $D_n$  é mais acentuada para as composições com 5 e 10% em massa de SAN, enquanto que nas blendas com 1 e 3% esta redução é claramente menos intensa. A princípio, a dependência da eficiência do MGE na redução do  $D_n$  em relação à porcentagem mássica de SAN pode ser explicada pela probabilidade de colisão das partículas. Para baixas concentrações da fase dispersa, 1 e 3%, a ocorrência de colisões é pequena pois as partículas encontram-se muito distantes. Com o aumento da concentração, 5 e 10%, a frequência dos

choques entre partículas é maior, e portanto nestes casos a atuação do MGE é mais clara.

A figura 5.24 ainda permite uma análise do efeito da introdução do monômero GMA às blendas. Isso é feito pela comparação dos valores de  $D_n$  para as misturas PMMA/SAN 31/MGE (85/10/5) e PMMA/SAN 31/MMA-EA (85/10/5). A adição do copolímero MMA-EA à blenda PMMA/SAN 31 também provoca uma redução importante do  $D_n$ . Contudo, este efeito é menos intenso em comparação a adição do MGE. Uma das interpretações para essa constatação é que a presença do GMA no terpolímero é responsável por causar uma mudança ainda mais sensível na tensão interfacial entre o PMMA e o SAN 31.

As figuras 5.25 a 5.28 apresentam os histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa. Para cada mistura foram avaliadas 300 unidades. A adição do MGE às blendas promove uma maior incidência na região de menor diâmetro. Ainda, para cada composição é possível constatar a ocorrência de partículas com diâmetros superiores aos valores de  $D_n$ .

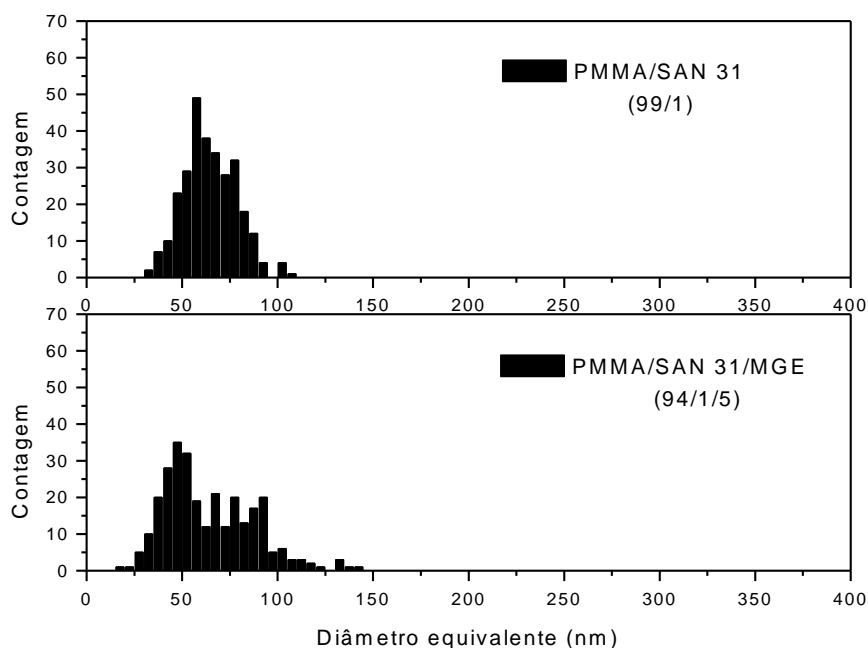


Figura 5.25 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 1% de SAN 31.

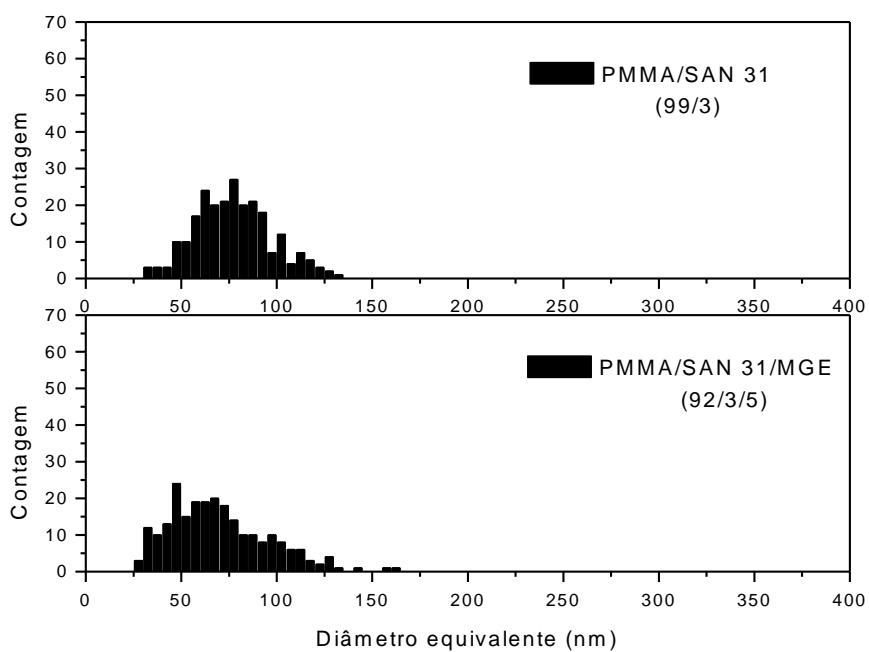


Figura 5.26 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 3% de SAN 31.

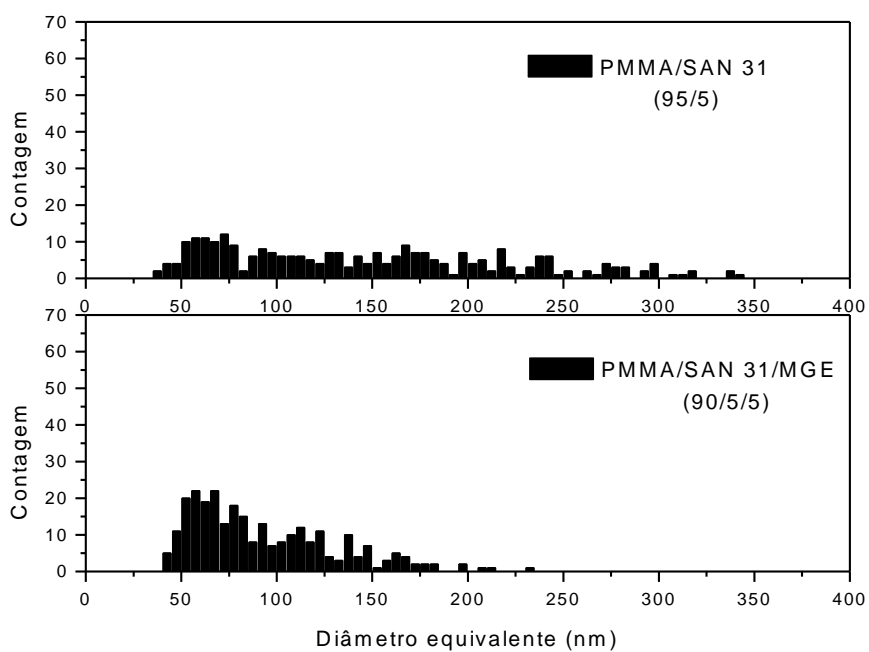


Figura 5.27 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 5% de SAN 31.

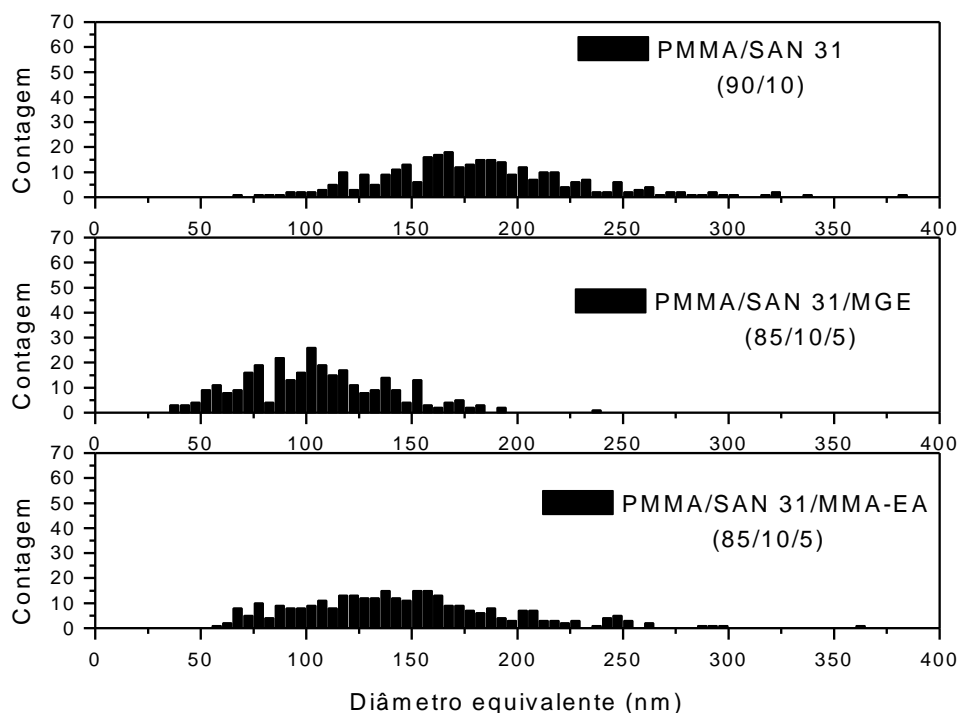


Figura 5.28 Histogramas dos diâmetros das partículas da fase dispersa para as blendas com 10% de SAN 31.

A tabela 5.8 contém os valores dos diâmetros numéricos médios para cada composição, bem como o desvio padrão, que pode ser interpretado como o grau de distribuição do tamanho das partículas da fase dispersa do SAN 31. São apresentados também os valores percentuais da redução dos diâmetros, tomando por base os resultados obtidos para as blendas PMMA/SAN 31.

Tabela 5.8 Características das partículas da fase dispersa das blendas com o SAN 31.

BLENDA	$D_n$ (nm)	Desvio padrão	Redução no diâmetro (%)
PMMA/SAN 31 (99/1)	63	$\pm 14$	-
PMMA/SAN 31 (97/3)	77	$\pm 20$	-
PMMA/SAN 31 (95/5)	143	$\pm 75$	-
PMMA/SAN 31 (90/10)	181	$\pm 48$	-
PMMA/SAN 31/MGE (94/1/5)	64	$\pm 23$	0
PMMA/SAN 31/MGE (92/3/5)	70	$\pm 26$	10
PMMA/SAN 31/MGE (90/5/5)	93	$\pm 38$	35
PMMA/SAN 31/MGE (85/10/5)	104	$\pm 34$	43
PMMA/SAN 31/MMA-EA (85/10/5)	146	$\pm 50$	19

A partir da tabela 5.8 é possível apontar que os valores da dimensão da fase dispersa representam um avanço importante frente aos resultados normalmente encontrados para outras blendas imiscíveis, nas quais a dimensão da fase dispersa é da ordem de microns. Este resultado valida a idéia de que para a blenda PMMA/SAN, partindo-se de uma condição de imiscibilidade, quanto maior for a proximidade da janela de miscibilidade, menor será a dimensão da fase dispersa. Tal comportamento não é apenas corroborado pela quantificação da dimensão da fase dispersa, mas também pelos resultados obtidos pela análise termodinâmica da blenda PMMA/SAN 31.

Para as blendas PMMA/SAN 31, somente as composições com 1 e 3% em massa da fase dispersa possuem valores de  $D_n$  abaixo de 100 nm, sendo

assim classificadas como nanoblendas. Para as composições com 5 e 10% de SAN 31, o tamanho da fase dispersa está acima de 100 nm.

As blendas PMMA/SAN 31/MGE, além das composições com 1 e 3%, a blenda com 5% de SAN 31 apresentou uma redução expressiva do tamanho da fase dispersa (35%), possuindo dimensão abaixo de 100nm.

Para a composição com 10% de SAN 31, a qual apresentou 43% de redução da dimensão da fase dispersa, a maior diminuição observada, o diâmetro numérico médio ficou um pouco acima do limite estipulado para as nanoblendas. Apesar disso, avalia-se que o efeito da quantidade do MGE adicionada foi aceitável, uma vez que a fração da fase dispersa é elevada e representa duas vezes a quantidade do terpolímero.

A blenda PMMA/SAN 31/MMA-EA também apresentou uma importante redução da dimensão da fase dispersa. A redução de  $D_n$  neste caso foi de 19%, menos da metade do valor obtido para a blenda com o MGE, considerando a mesma porcentagem de fase dispersa. Mais uma vez fica evidente a eficácia da adição do terpolímero MGE frente ao copolímero MMA-EA.

Outro destaque importante a partir dos dados da tabela 5.8 é o fato do valor de  $D_n$  para a blenda PMMA/SAN 31/MGE (85/10/5) ser 28% inferior em relação a blenda PMMA/SAN 31 (90/5/5). Ou seja, mesmo duplicando a fração mássica da fase dispersa, há uma redução de aproximadamente 1/3 de  $D_n$  somente pela adição do MGE.

O desvio padrão obtido para as blendas PMMA/SAN 31 com 1 e 3% em massa de SAN representa respectivamente 22 e 29% do valor obtido para  $D_n$ . Na blenda PMMA/SAN 31/MGE, para as mesmas frações mássicas, o desvio representa 36 e 37% de  $D_n$ , ou seja, a adição do MGE gerou um aumento real do desvio padrão. Essa constatação vai contra o comportamento esperado para os agentes compatibilizantes, os quais além de promoverem a redução da dimensão da fase dispersa, proporcionam simultaneamente a diminuição da distribuição do tamanho desta fase.

Para as blendas PMMA/SAN 31 com 5 e 10% em massa de SAN, verifica-se que o desvio padrão representa respectivamente 52 e 27% do valor obtido para  $D_n$ . Para as mesmas frações da fase dispersa na blenda PMMA/SAN 31/MGE, o desvio representa 41 e 33%. Novamente, na presença do terpolímero MGE, há um aumento do desvio padrão de  $D_n$  para a composição com 10% de SAN. A exceção é obtida para a blenda com 5% de SAN, na qual o desvio padrão apresentou considerável redução.

### 5.8 Ensaio de transmitância

A análise quantitativa da transparência de amostras poliméricas pode ser feita através da determinação do comportamento de um feixe de luz visível incidente que atravessa a amostra. A figura 5.29 e a tabela 5.9 apresentam os parâmetros adimensionais usados para caracterizar este comportamento.

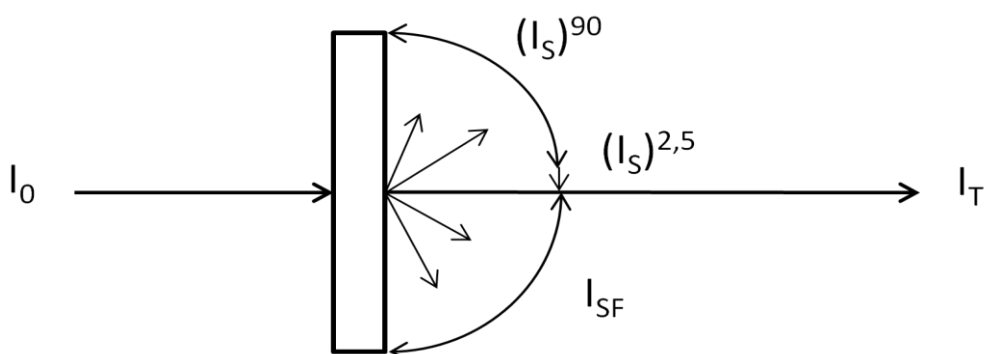


Figura 5.29 Comportamento de um feixe de luz visível incidente sobre uma amostra polimérica [66].

O feixe incidente é representado por  $I_0$  e  $I_T$  é a parcela do feixe incidente que atravessa a amostra sem sofrer espalhamento. A parte do feixe incidente que sofre espalhamento de até  $2,5^\circ$  é  $(I_S)^{2,5}$  e a parcela restante que espalha entre  $2,5^\circ$  e  $90^\circ$  é  $(I_S)^{90}$ . A soma de  $(I_S)^{2,5}$  e  $(I_S)^{90}$  é  $I_{SF}$ .

Tabela 5.9 Definição dos parâmetros adimensionais para caracterizar a transparência [66].

Parâmetro	Relação
Transmitância direta	$I_T/I_0$
Feixe transmitido total	$I_T+I_{SF}$
Transmitância	$(I_T+I_{SF})/I_0$
Névoa ( <i>Haze</i> )	$(I_S)^{90}/(I_T+I_{SF})$

Para as blendas poliméricas imiscíveis, o grau de espalhamento que um feixe de luz visível sofre ao atravessar uma amostra é essencialmente dependente da quantidade e dimensão da fase dispersa e da razão dos índices de refração das fases presentes. Quanto maior a diferença entre os índices de refração, maior o espalhamento do feixe [67].

Para a blenda PMMA/SAN, na qual ambos componentes são transparentes, o espalhamento ocorre principalmente na interface das fases. Desta forma, quanto menor a dimensão da fase dispersa em comparação ao comprimento de onda da luz, e menor a diferença entre os índices de refração das fases, menor será o espalhamento da luz [68].

Os parâmetros adimensionais que servem para quantificar a transparência de amostras poliméricas são a transmitância e a névoa (*Haze*). Para o caso em que a transmitância é elevada e a névoa é reduzida, é possível observar com exatidão um objeto através de uma amostra polimérica. Mantendo-se o valor da transmitância, um aumento no valor da névoa provoca uma diminuição da nitidez da imagem. Nos casos em que a transmitância é reduzida, dificilmente uma imagem é identificada através da amostra.



A figura 5.30 apresenta o esquema simplificado do equipamento utilizado na determinação da transmitância e névoa das amostras poliméricas. O feixe de luz visível atravessa a amostra e entra numa esfera, no interior da qual sofre espalhamento, permitindo a determinação de um sinal pelo detector. A intensidade deste sinal é proporcional ao feixe transmitido.

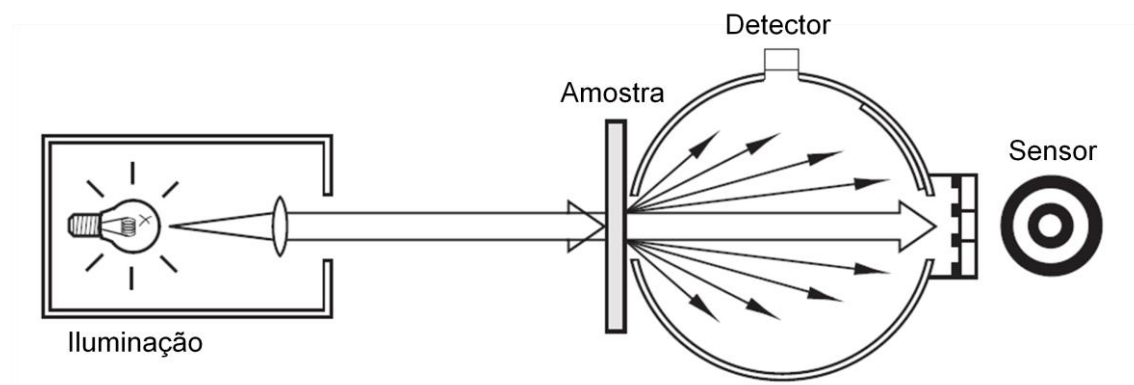


Figura 5.30 Esquema simplificado do espectrofotômetro de luz visível.

As figuras 5.31 a 5.33 mostram a variação dos valores de transmitância e da névoa obtidos a partir da análise de 3 corpos de prova de flexão para cada amostra dos polímeros puros e das suas blendas, com o auxílio de um espectrofotômetro de luz visível Haze-Gard Plus modelo AT-4725.

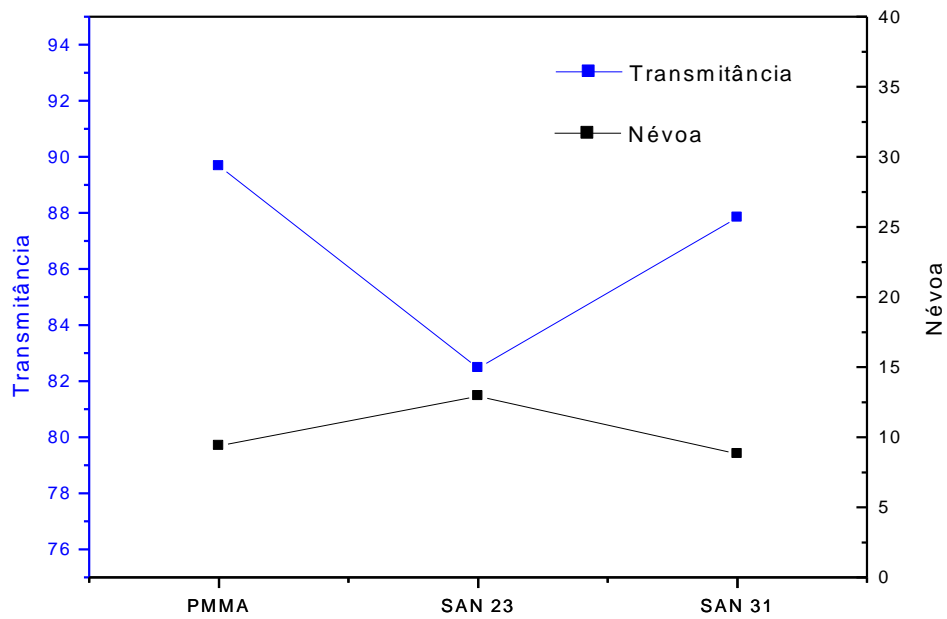


Figura 5.31 Dados de transmitância e névoa para o PMMA, SAN 23 e o SAN 31.

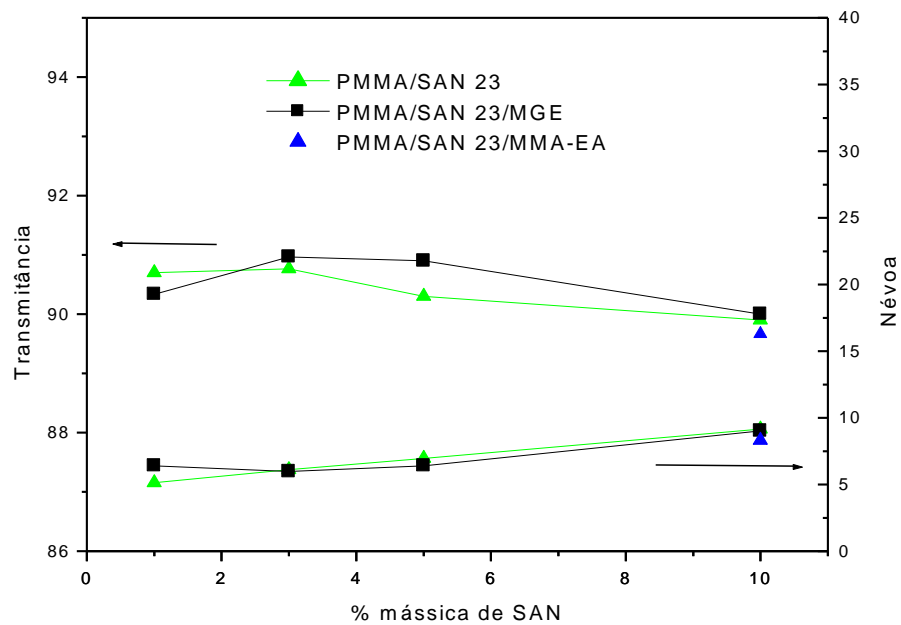


Figura 5.32 Dados de transmitância e névoa para as blends com o SAN 23.

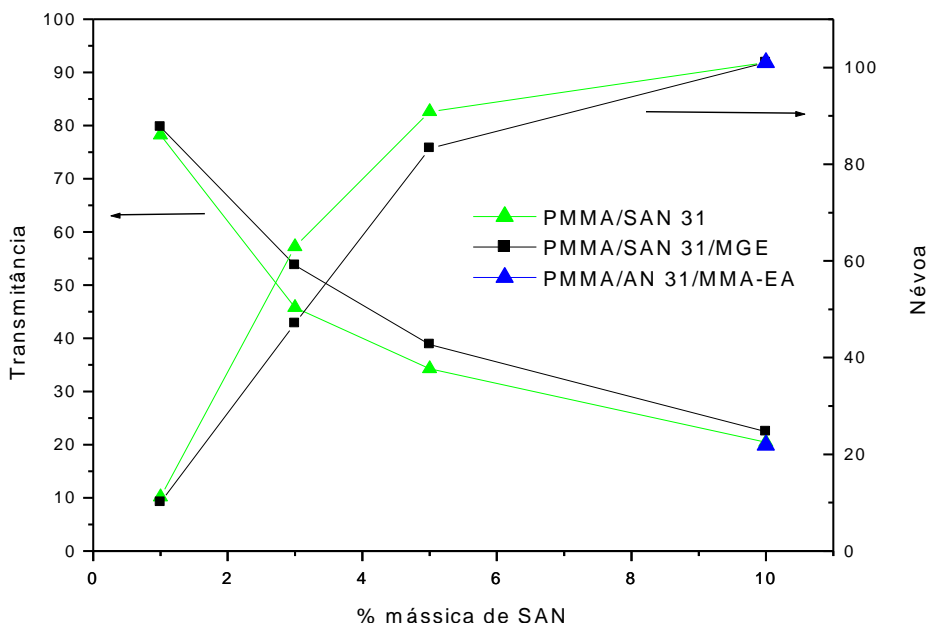


Figura 5.33 Dados de transmitância e névoa para as blendas com o SAN 31.

Analisando a figura 5.31 é possível observar que, entre os polímeros puros, o PMMA possui a melhor relação entre a transmitância e a névoa, seguido pelo SAN 31 e SAN 23.

Para as blendas com o SAN 23, obtiveram-se resultados de transmitância e névoa muito próximos daqueles do PMMA. A adição do MGE e do MMA-EA parece não influenciar a transparência das amostras, as quais apresentaram uma leve queda para 10% em massa de SAN. Ressalta-se aqui que a dimensão das nanoheterogeneidades observadas nas micrografias destas blendas não representou nenhum obstáculo a passagem da luz visível pelas amostras.

Para as blendas com o SAN 31, o aumento da fração mássica deste copolímero foi determinante na transparência dos corpos de prova. Para 1 % de SAN ainda há um bom nível de transparência. Contudo, a partir de 3% da fase dispersa, ocorre uma importante redução da transmitância, a qual é acompanhada de um aumento da névoa de mesma intensidade. Para as composições com 5 e 10%, a névoa atinge valores elevados comprometendo significativamente a transparência ótica dos materiais. A presença do

terpolímero MGE nestas blendas possui um efeito razoável apenas para as composições com 3 e 5% de SAN. Para estas, especula-se que a redução no diâmetro numérico médio da fase dispersa influencia positivamente na obtenção de melhores propriedades óticas. O mesmo não ocorre para a composição com 10%. Nesta, apesar da adição do MGE ter proporcionado uma diminuição significativa de  $D_n$ , o aumento da fração mássica de SAN parece sobrepor a redução da dimensão da fase dispersa.

### 5.9 Propriedades mecânicas – ensaio de tração

Os resultados do ensaio de tração são mostrados na tabela 5.10 para o PMMA, SAN 23 e SAN 31 e nas tabelas 5.11 e 5.12 para as blendas.

Tabela 5.10 Resultados do ensaio de tração para o PMMA, SAN 23 e SAN 31.

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Tensão de tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PMMA	3,19 ± 0,09	66 ± 1,4	5 ± 0,9
SAN 23	3,49 ± 0,08	67 ± 1,2	2 ± 0,1
SAN 31	3,70 ± 0,08	77 ± 0,6	3 ± 0,1

Tabela 5.11 Resultados do ensaio de tração para as blendas PMMA/SAN 23, PMMA/SAN 23/MGE e PMMA/SAN 23/MMA-EA.

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Tensão de tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PMMA/SAN 23 (99/1)	3,25 ± 0,07	66 ± 0,7	5 ± 1,1
PMMA/SAN 23 (97/3)	3,26 ± 0,06	67 ± 0,7	4 ± 0,5
PMMA/SAN 23 (95/5)	3,24 ± 0,04	67 ± 0,2	6 ± 0,4
PMMA/SAN 23 (90/10)	3,23 ± 0,06	69 ± 0,8	6 ± 0,9
PMMA/SAN 23/MGE (94/1/5)	3,22 ± 0,07	66 ± 0,8	4 ± 0,5
PMMA/SAN 23/MGE (92/3/5)	3,29 ± 0,06	66 ± 0,7	4 ± 0,2
PMMA/SAN 23/MGE (90/5/5)	3,29 ± 0,06	64 ± 1,3	3 ± 0,3
PMMA/SAN 23/MGE (85/10/5)	3,28 ± 0,09	62 ± 1,1	3 ± 0,4
PMMA/SAN 23/MMA-EA (85/10/5)	3,26 ± 0,05	67 ± 0,5	7 ± 1,6

Tabela 5.12 Resultados do ensaio de tração para as blendas PMMA/SAN 31, PMMA/SAN 31/MGE e PMMA/SAN 31/MMA-EA.

Polímero	Módulo de Young (GPa)	Tensão de tração na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)
PMMA/SAN 31 (99/1)	3,29 ± 0,03	68 ± 0,3	5 ± 1,0
PMMA/SAN 31 (97/3)	3,33 ± 0,08	60 ± 3,9	3 ± 0,3
PMMA/SAN 31 (95/5)	3,25 ± 0,06	67 ± 1,6	5 ± 0,7
PMMA/SAN 31 (90/10)	3,32 ± 0,07	68 ± 1,5	4 ± 0,9
PMMA/SAN 31/MGE (94/1/5)	3,32 ± 0,07	64 ± 0,7	3 ± 0,3
PMMA/SAN 31/MGE (92/3/5)	3,33 ± 0,03	64 ± 1,5	3 ± 0,4
PMMA/SAN 31/MGE (90/5/5)	3,25 ± 0,06	65 ± 1,3	3 ± 0,5
PMMA/SAN 31/MGE (85/10/5)	3,28 ± 0,09	62 ± 1,1	3 ± 0,4
PMMA/SAN 31/MMA-EA (85/10/5)	3,28 ± 0,07	69 ± 0,4	5 ± 1,6

De maneira geral, os polímeros PMMA, SAN 23 e SAN 31 possuem propriedades mecânicas semelhantes, valores estes próximos dos dados publicados pelos seus fornecedores. Para o fabricante do PMMA, a tensão na ruptura e a deformação na ruptura são respectivamente 68 MPa e 5% [69]. No caso dos copolímeros SAN, o módulo de Young e a tensão na ruptura para os materiais SAN 23 e SAN 31 são respectivamente 3,7 e 3,8 (GPa), 72 e 79 (MPa) [70]. Em ambos, a deformação na ruptura é igual a 3%. Desta forma, ressalta-se que as condições de processamento empregadas não provocaram nos polímeros puros degradação que comprometesse as propriedades mecânicas dos mesmos.

Para uma melhor visualização, os resultados do módulo de Young em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas são apresentados nas figuras 5.34 e 5.35.

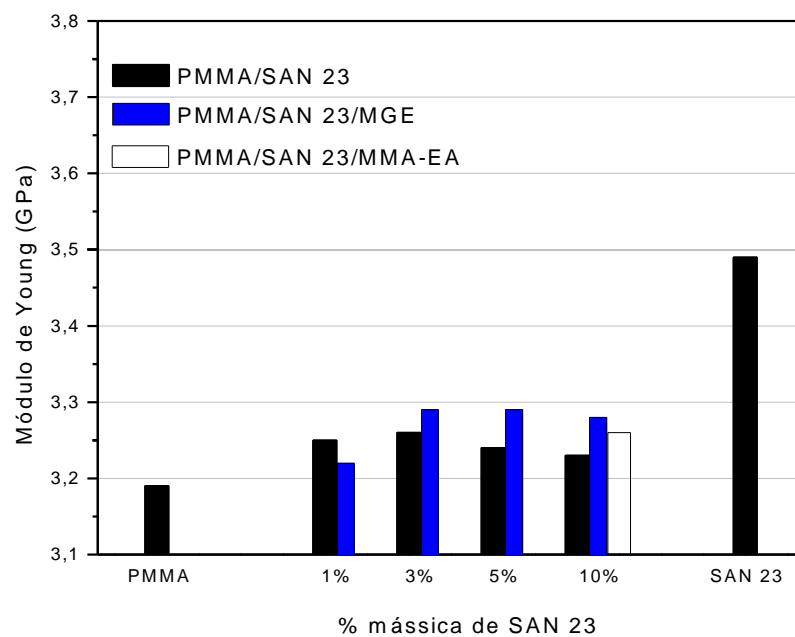


Figura 5.34 Valores do Módulo de Young em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 23.

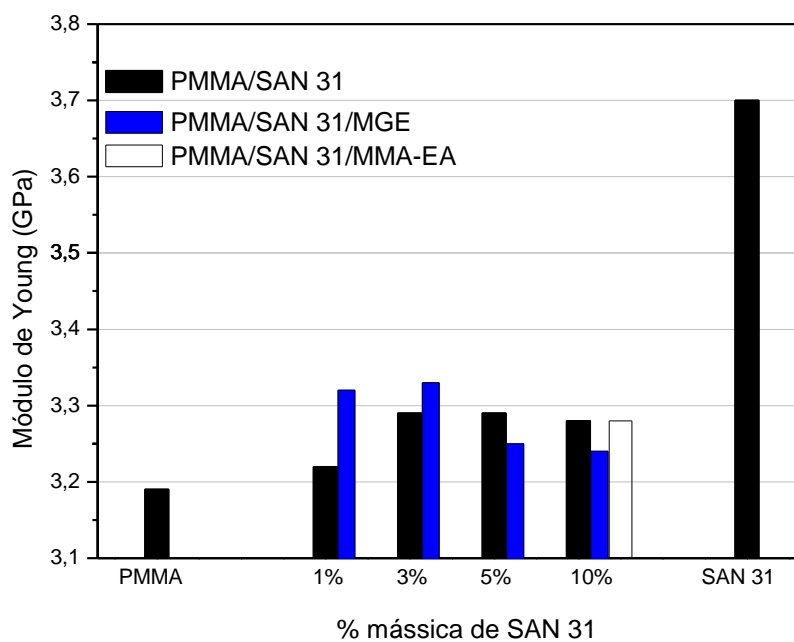


Figura 5.35 Valores do Módulo de Young em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 31.

Para as blendas PMMA/SAN 23 e PMMA/SAN 31, a variação da porcentagem mássica de SAN e a presença dos copolímeros MGE e MMA-EA não provocaram um efeito significativo sobre os valores do módulo de Young. De maneira geral, o módulo das blendas foi superior ao valor obtido para o PMMA puro. Contudo, esses aumentos foram pouco expressivos, na maioria das vezes encontrando-se dentro do intervalo determinado pelo desvio padrão. Ainda para as blendas com o SAN 31, apesar deste ser mais rígido que o SAN 23, os valores dos módulos foram semelhantes aqueles das blendas com o SAN 23.

A tensão de ruptura e a deformação percentual na ruptura em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas são apresentadas nas figuras 5.36 a 5.39. É possível observar que todos os materiais são frágeis. As propriedades mecânicas das blendas oscilaram em torno dos valores obtidos para o PMMA puro. Não foi observada nenhuma tendência importante no comportamento mecânico das blendas, com exceção para a adição do terpolímero MGE, a qual provocou redução das propriedades analisadas.

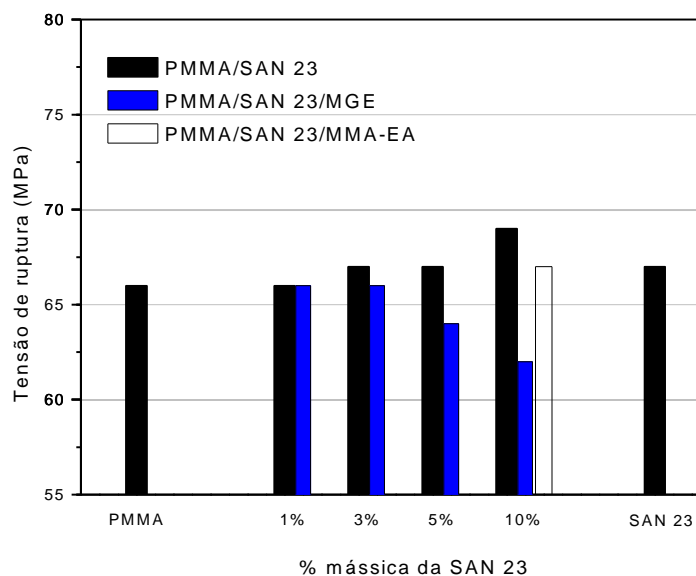


Figura 5.36 Resultados da tensão de ruptura em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 23.



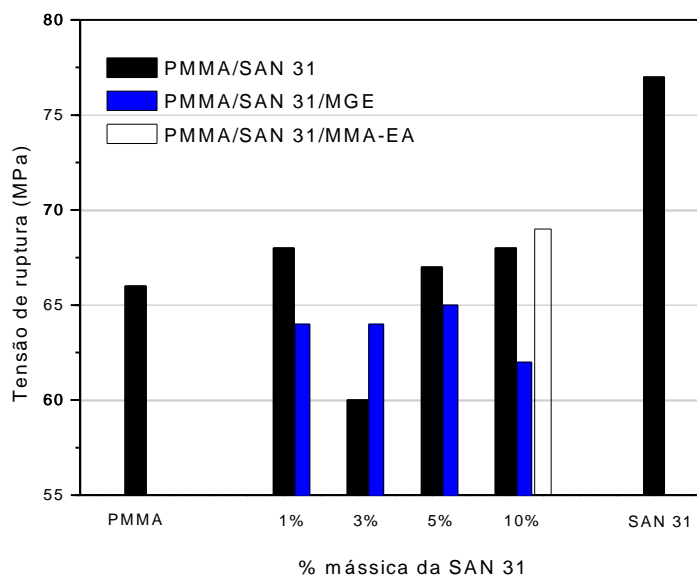


Figura 5.37 Resultados da tensão de ruptura em função da percentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 31.

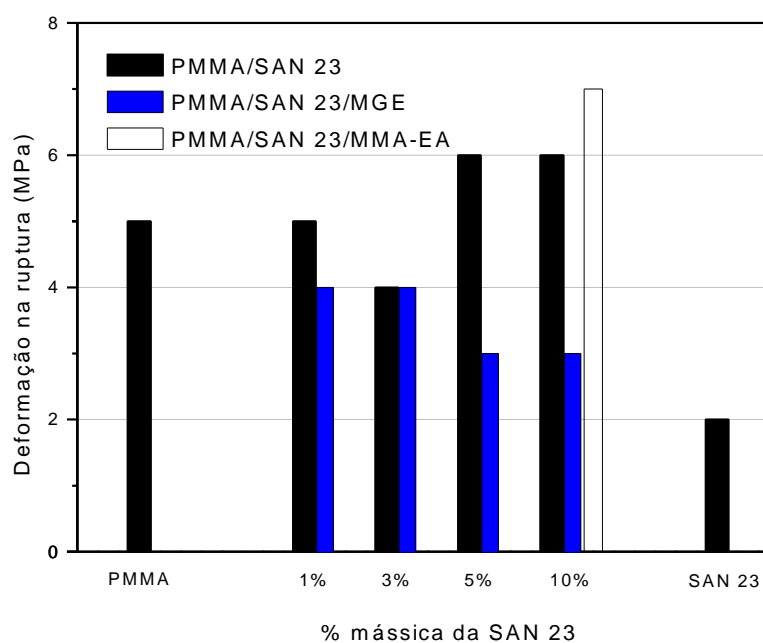


Figura 5.38 Dados da deformação percentual na ruptura em função da percentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 23.

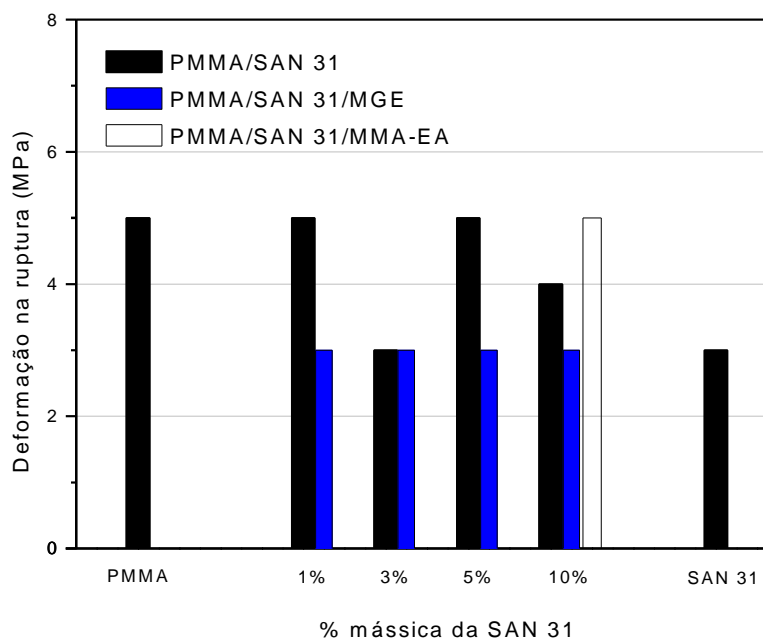


Figura 5.39 Dados da deformação percentual na ruptura em função da porcentagem mássica de SAN nas blendas com o SAN 31.

### 5.10 Resistência química a solventes

O procedimento adotado para a análise da resistência química dos polímeros puros bem como das suas blendas foi realizado através da introdução das amostras dos materiais em dois solventes diferentes. A escolha desses solventes foi baseada em dois princípios. O primeiro deles consistiu no fato de que apenas o PMMA deveria ser suscetível a ação dos dois solventes. Em segundo, foram escolhidos solventes com diferentes polaridades, a fim de avaliar o efeito desta propriedade sobre a resistência química das amostras. A partir destas condições, a escolha foi realizada através de dados obtidos na literatura [5,67]. Os únicos solventes que respeitaram os critérios adotados foram o ciclohexano e o álcool amílico, ambos com elevada pureza.

Segmentos dos corpos de prova de flexão ASTM com 3 cm de comprimento foram imersos nos solventes. Para cada amostra foram utilizados

3 segmentos. A massa inicial de cada corpo de prova foi determinada, e o acompanhamento do inchamento das amostras foi realizado segundo procedimento descrito na norma ASTM D543. A duração deste ensaio foi de 5 semanas. Contudo, para o período analisado, não foi constatada nenhuma alteração superior a 1% na massa dos corpos de prova, o que inviabilizou a determinação da resistência química dos mesmos nas condições utilizadas.



## 6 CONCLUSÕES

Os resultados morfológicos obtidos para a blenda PMMA/SAN 31 representam um avanço importante na redução da fase dispersa de blendas poliméricas. A idéia de que, a partir de uma região de imiscibilidade, ao se aproximar dos limites da janela de miscibilidade PMMA/SAN há uma redução importante no tamanho da fase dispersa foi comprovada.

Nanoblendas PMMA/SAN 31 foram obtidas para frações mássicas da fase dispersa iguais a 1 e 3%. Para as blendas PMMA/SAN 31/MGE, a composição com 5% em massa de SAN apresentou dimensão desta fase abaixo do limite de 100 nm enquanto a blenda com 10% em massa de SAN teve uma redução de aproximadamente 40% no valor de  $D_n$ . Desta forma, a introdução do terpolímero MGE provou ser uma alternativa viável na redução do tamanho da fase dispersa. Paralelamente, a presença do comonômero GMA no terpolímero representou uma importante melhora frente ao resultado da adição do copolímero MMA-EA sobre a redução da dimensão da fase SAN.

As análises morfológicas das blendas com o SAN 23 demonstraram a miscibilidade deste copolímero com o PMMA. Apesar das condições de processamento das misturas serem diferentes daquelas nas quais foram estabelecidos os critérios de miscibilidade da blenda PMMA/SAN, é possível afirmar que essas diferenças foram insuficientes a ponto de provocar a imiscibilidade entre os materiais.

A transparência das blendas PMMA/SAN 31 demonstrou ser fundamentalmente dependente da fração mássica da fase dispersa. A redução do diâmetro numérico médio desta fase, provocada pela adição do MGE, possui efeito significativo apenas para valores de SAN na matriz inferiores a 10%. Somente as blendas com 1% em massa de SAN 31 obtiveram valores aceitáveis de transmitância e névoa, apesar do aspecto visual levemente translucido.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Realização do ensaio de resistência química a solventes dos polímeros puros bem como das suas blendas por períodos superiores a 5 semanas. Desta maneira também poderá ser avaliada se a escolha dos solventes foi acertada.
- 2- Variar as condições de temperatura e forma geométrica dos corpos de prova no ensaio de resistência química a fim de acelerar o processo de inchamento.
- 3- Estudo do efeito da adição do terpolímero MGE sobre a blenda PMMA/SAN 31 com frações mássicas de SAN superiores a 10%. Ao mesmo tempo, fazer um levantamento sobre a influência da quantidade de MGE adicionado a blenda sobre a dimensão da fase dispersa.
- 4- Caracterização morfológica da blenda PMMA/SAN 23 processada a uma temperatura superior a 250 °C. Verificar desta forma a ocorrência ou não da miscibilidade entre os componentes poliméricos.
- 5- Averiguar o efeito da adição do terpolímero MGE sobre a morfologia de blendas imiscíveis PMMA/ABS, bem como a sua implicação sobre as propriedades mecânicas das mesmas.
- 6- Realização de um estudo preciso para determinar se o terpolímero MGE realmente se concentra na interface PMMA-SAN 31. Determinar o comportamento das misturas PMMA/MGE e SAN 31/MGE através de ensaios reológicos a baixas taxas de cisalhamento.





## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ROBESON, L.M. Introduction. In: Polymer Blends – A Comprehensive Review. New York: Hanser Publishers, 2007, p. 1-9.

[2] HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. Micro- and Nanostructured Polymer Blends: State of the Art, Challenges, and Future Prospects em Micro- and Nanostructured Multiphase Polym. Blend Systems. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006, p. 1-42.

[3] PAUL, D.R.; BUCKNALL, C.B. Introduction. In: Polymer Blends - Formulation. New York: John Wiley & Sons, 2000. v.1, p. 1-14.

[4] LEIBLER, L. Nanostructured plastics: Joys of self-assembling. **Progress in Polymer Science**, vol. 30, p. 898-914, 2005.

[5] PDL Handbook Series Chemical Resistance: Thermoplastics. New York: Plastics Design Library, 1996. v.1.

[6] FOWLER, M.E.; BARLOW, J.W.; PAUL, D.R. Effect of copolymer composition on the miscibility of blends of styrene-acrylonitrile copolymers with poly(methyl methacrylate). **Polymer**, v. 28, p. 1177-1184, 1987.

[7] NISHIMOTO, M.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Miscibility of blends based on styrene, acrylonitrile and methyl methacrylate. **Polymer**, v. 30, p. 1279-1286, 1989.

[8] PFENNIG, J.L.G.; KESKKULA, H.; BARLOW, J.W.; PAUL, D.R. Experimental simulation of the effect of intramolecular repulsion on the heat of mixing for polymer blends. **Macromolecules**, v. 18, p.1937-1940, 1985.

- [9] SUES, M.; KRESSLER, J.; KAMMER, H.W. The miscibility window of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends. **Polymer**, v. 28, p. 957-960, 1987.
- [10] MADBOULY, S.A.; OUGISAWA, T.; INOUE, T. Phase behavior under shear flow in PMMA/SAN blends: effects of molecular weight and viscosity. **Macromolecules**, v. 32, p. 5631-5636, 1999.
- [11] HIGASHIDA, N.; KRESSLER, J.; INOUE, T. Lower critical solution temperature and upper critical solution temperature phase behavior in random copolymer blends: poly(styrene-co-acrylonitrile)/poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile)/poly( $\epsilon$ -caprolactone). **Polymer**, v. 14, p. 2761-2764, 1995.
- [12] PAUL, D.R.; BARLOW, J.W. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. **Polymer**, v. 25, p. 487-494, 1984.
- [13] UTRACKI, L.A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*. New York: Hanser Publishers, 1989, p. 356.
- [14] MERFELD, G.D.; PAUL, D.R. *Polymer-Polymer Interactions Based on Mean Field Approximations*. In: *Polymer Blends – Formulation*. New York: John Wiley & Sons, 2000. v.1, p. 55-92.
- [15] ROBESON, L.M. *Fundamentals of Polymer Blends*. In: *Polymer Blends – A Comprehensive Review*. New York: Hanser Publishers, 2007. p. 11-64.
- [16] ZHU, S.; PAUL, D.R. Correlation of binary interactions energies for polymer repeat unit pairs via connectivity indices. **Polymer**, v. 44, p. 5671-5679, 2003.

- [17] HAGGARD, K. W. **Observations and Thermodynamic Interpretations of Polymer Blend Phase Behavior**. Ph.D. dissertation, The University of Texas at Austin, Austin, 2005.
- [18] HARRATS, C.; MEKHILEF, N. Cocontinuous Phase Morphologies: Predictions, Generation and Practical Applications. In: Micro- and Nanostructured Multiphase Polym. Blend Systems. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. p. 91-132.
- [19] ROBESON, L.M. Properties of Polymer Blends. In: Polymer Blends – A Comprehensive Review. New York: Hanser Publishers, 2007. p. 333-384.
- [20] FORTELNÝ, I, Theoretical Aspects of Phase Morphology Development. In: Micro- and Nanostructured Multiphase Polym. Blend Systems. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. p. 43-90.
- [21] MACOSKO, C.W. Morphology development and control in immiscible polymer blends. **Macromolecular Symposia**, v. 149, p. 171-184, 2000.
- [22] BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. Reologia de Polímeros Fundidos. 2ª edição. EdUFSCar: São Carlos, 2005.
- [23] ITO, E.N. **Estudos microrreológicos da blenda PBT/SAN**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- [24] SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C.W. Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, p. 2647-2657, 1995.

[25] UTRACKI, L.A.; SHI, Z.H. Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Dispersion and Coalescence – A Review. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, p. 1824-1833, 1992.

[26] MACOSKO, C.W.; GUÉGAN, P.; KHANDPUR, A.K.; NAKAYAMA, A.; MARECHAL, P.; INOUE, T. Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers. **Macromolecules**, v. 29, p. 5590-5598, 1996.

[27] ROBESON, L.M. Compatibilization methods. In: *Polymer Blends – A Comprehensive Review*. New York: Hanser Publishers, 2007. p. 65-108.

[28] LYU, S.; JONES, T.D.; BATES, F.S.; MACOSKO, C.W. Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence. **Macromolecules**, v. 35, p. 7845-7855, 2002.

[29] CARTIER, H.; HU, G. A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends. **Polymer**, v.42, p. 8807-8816, 2001.

[30] LOMELLINI, P.; MATOS, M.; FAVIS, B.D. Interfacial modification of polymer blends- the emulsification curve: 2. Predicting the critical concentration of interfacial modifier from geometrical considerations. **Polymer**, v. 37, p. 5689-5694, 1996.

[31] KONING, C.; DUIN, M.V.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p. 707-757, 1998.

[32] CHOLOD, M.S.; PARKER, H. Poly(methyl methacrylate) (Overview). In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons, 2 ed., 1985. v. 9, p. 6385-6391.

[33] SEFERIS, J.C. Refractive Indices of Polymers. In: Brandrup, J., Immergut, E.H., Grulke, E.A. (Ed.). **Polymer Handbook**. New York: John Wiley & Sons, 4 ed., 1999. p. VI/571- VI/589.

[34] ROBESON, L.M. Types of Polymer Blends. In: Polymer Blends – A Comprehensive Review. New York: Hanser Publishers, 2007. p. 109-252.

[35] FRELUCHE, M.; ILIOPOULOS, I.; FLAT, J.J.; RUZETTE, A.V.; LEIBLER, L. Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending. **Polymer**, v. 46, p. 6554-6562, 2005.

[36] TAO, Y.; KIM, J.; TORKELSON, J.M. Achievement of quasi-nanostructured polymer blends by solid-state shear pulverization and compatibilization by gradient copolymer addition. **Polymer**, v. 47, p.6776-6781, 2006.

[37] JI, Y.; MA, J.; LIANG, B. A novel approach to the preparation of nano-blends of PPO/PS/PA6. **Polymer Bulletin**, v. 54, p.109-115, 2005.

[38] WALTHER, A.; MATUSSEK, K.; MULLER, A.H.E. Engineering nanostructured polymer blends with controlled nanoparticle location using janus particles. **ACS Nano**, v. 2, p. 1167-1178, 2008.

[39] HALE, W.R.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Fracture behavior of PBT-ABS blends compatibilized by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, v. 40, pp. 6181-6187, 1999.

[40] HALE, W.R.; PESSAN, L.A.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Effect of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends. **Polymer**, v. 40, p. 4237-4250, 1999.

[41] HALE, W.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers. **Polymer**, v. 40, p. 365-377, 1999.

[42] MANTOVANI, G.L. **Compatibilização por Extrusão Reativa de Blendas Poliméricas PBT/ABS e Estudo da Estabilidade da Morfologia de Fases**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

[43] LAROCCA, N.M. **Tenacificação do poli(tereftalato de butileno) (PBT) através da incorporação acrilonitrila-EPDM-estireno (AES) e de compatibilizantes reativos**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

[44] LAROCCA, N.M.; HAGE JR, E.; PESSAN, L.A. Toughening of poly(butylene terephthalate) by AES terpolymer. **Polymer**, v. 45, p. 5265-5277, 2004.

[45] LAROCCA, N.M.; HAGE JR, E.; PESSAN, L.A. Effect of reactive compatibilization on the properties of poly(butylenes terephthalate)/acrylonitrile-ethylene-propylene-diene-styrene blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 43, p. 1244-1259, 2005.

[46] GAN, P.P.; PAUL, D.R. Interaction energies for blends based on glycidyl methacrylate copolymers. **Polymer**, v. 35, p. 3513-3524, 1994.

[47] CHU, J.H.; PAUL, D.R. Interaction energies for blends of SAN with methyl methacrylate copolymers with ethyl acrylate and n-butyl acrylate. **Polymer**, v. 40, p. 2687-2698, 1999.

- [48] CANEVAROLO, S.V., Cromatografia de exclusão por tamanho. In: CANEVAROLO, S.V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 117-145.
- [49] PIRACHA, A.; ZULFIQAR, S. The thermal degradation of glycidyl methacrylate–methyl methacrylate copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v.51, p.27-34, 1996.
- [50] VALETTE, L.; MASSARDIER, V.; PASCAULT, J.-P.; MAGNY, B. Synthesis and photopolymerization of acrylic acrylate copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 753-763, 2002.
- [51] BRAR, A.S.; HOODA, S.; KUMAR, R. Compositional and configurational sequence determination of methyl methacrylate/ethyl acrylate copolymers by one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 41, p. 313-326, 2003.
- [52] MATOS, J.R.; MACHADO, L.D.B. Análise Térmica – Termogravimétrica. In: CANEVAROLO, S.V. (Ed.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 210-228.
- [53] JEON, H.K.; ZHANG, J.; MACOSKO, C.W. Premade vs. reactively formed compatibilizers for PMMA/PS melt blends. **Polymer**, v. 46, p. 12422-12429, 2005.
- [54] JEON, H.K.; TAEK O, H.; KIM, J.K. Characterization of the graft copolymers formed in situ in reactive blends. **Polymer**, v. 42, pp. 3259-3270, 2001.
- [55] MANRING, L.E. Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate). **Macromolecules**, v. 21, p. 528-530, 1988.

[56] MANRING, L.E. Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate) 2. Vinyl-terminated polymer. **Macromolecules**, v. 22, p. 2673-2677, 1989.

[57] MANRING, L.E. Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate) 3. Polymer with head-to-head linkages. **Macromolecules**, v. 22, p. 4652-4654, 1989.

[58] MANRING, L.E. Thermal degradation of saturated poly(methyl methacrylate) 4. Randon side-group scission. **Macromolecules**, v. 24, p. 3304-3309, 1991.

[59] HOLLAND, B.J.; HAY, J.N. The kinetics and mechanism of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 42, p. 4825-4835, 2001.

[60] HU, Y.H.; CHEN, C.H. The effect of end groups on the thermal degradation of poly(methyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 81-88, 2003.

[61] DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo: Chemkeys, 2008. p. 25-44.

[62] KELEN, T. Polymer Degradation, New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1983. p. 43-57.

[63] KASHIWAGI, T.; INABA, A.; BROWN, J.E.; Effects of weak linkages on the thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylates). **Macromolecules**, v. 19, p. 2160-2168, 1986.



[64] ZIEMBA, G.P. Acrylonitrile-Styrene Copolymers. In: Encyclopedia of Polymer science and Technology. New York: John Wiley & Sons, 1969. v. 1, p. 425-435.

[65] GRUBB, D.T.; SAWYER, L.C. Specimen preparation methods. In: Polymer microscopy. London: Chapman&Hall, 1994. p. 75-154.

[66] WILLMOUTH, F.M. Transparency, Translucency and Gloss. In: MEETEN, G.H. (Ed.). **Optical Properties of Polymers**. New York: Elsevier Applied Science, 1989. p. 265-334.

[67] KATZ-ALEXANDER, R. Transmission and Reflection of Light in Multiphase Media. In: Polymer Blends – Performance. New York: John Wiley & Sons, 2000. p. 301-334.

[68] CONHAGHAN, B.F; ROSEN, S.L. The optical properties of two-phase systems: single scattering in monodisperse, non-absorbing systems, Polymer Engineering and Science, vol. 12, pp. 134-139, 1972.

[69] [www.unigel.com.br](http://www.unigel.com.br) acessado em 31/05/2009

[70] [www.basf.com](http://www.basf.com) acessado em 22/07/2009



## APÊNDICE A

Evolução da temperatura dos componentes puros e comportamento das blendas com o SAN 23 em reometria de torque.

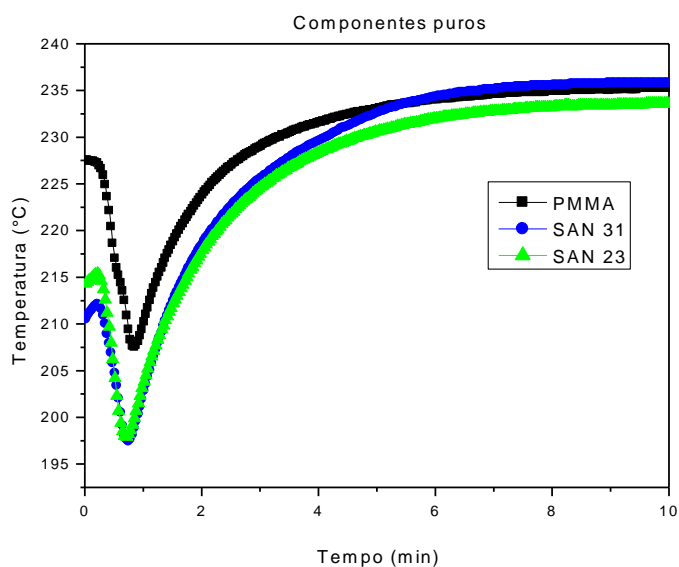


Figura A.1 Evolução da temperatura dos componentes puros durante o ensaio de torque.

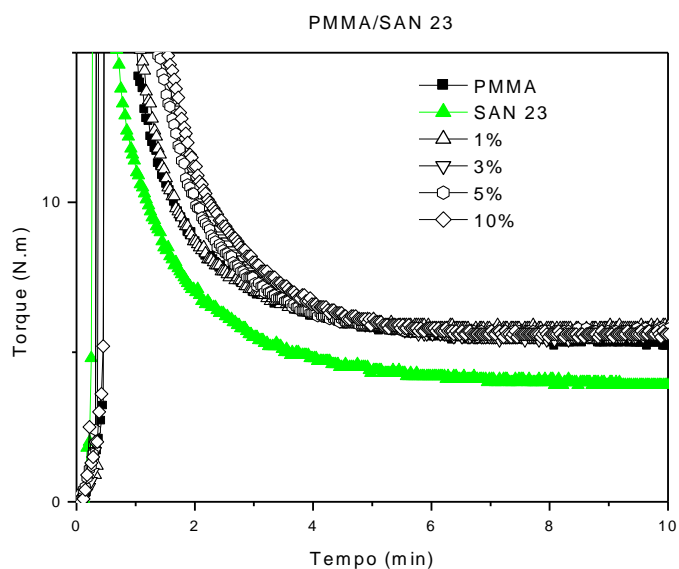


Figura A.2 Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para a blenda PMMA/SAN 23.

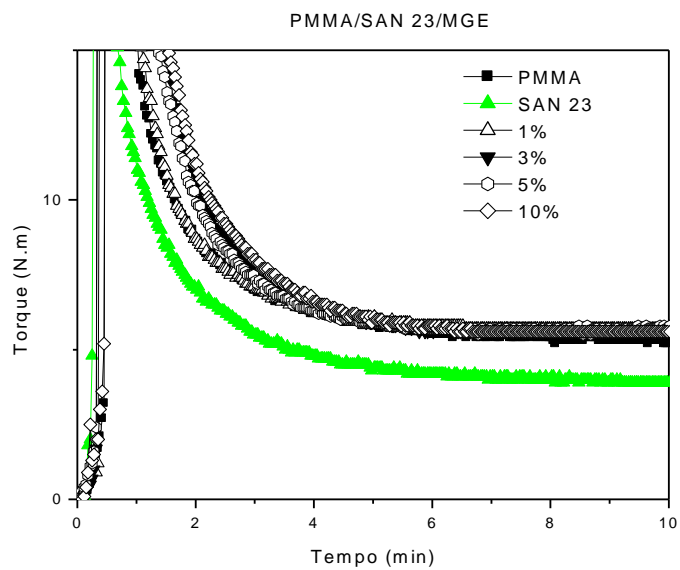


Figura A.3 Curvas do torque em função do tempo obtidas em reômetro de torque tipo HAAKE a 220 °C e 60 rpm para a blenda PMMA/SAN 23/MGE.

## APÊNDICE B

Reometria capilar das blendas com o SAN 23.

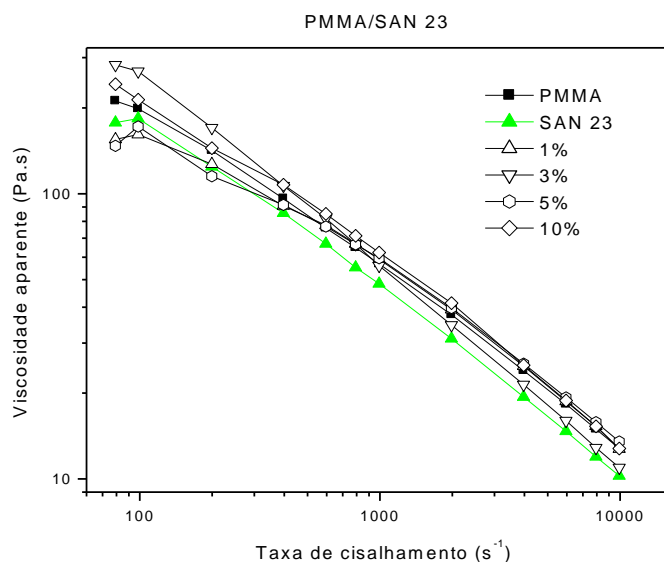


Figura B.1 Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as blendas PMMA/SAN 23 ( $T= 240^{\circ}C$ ).

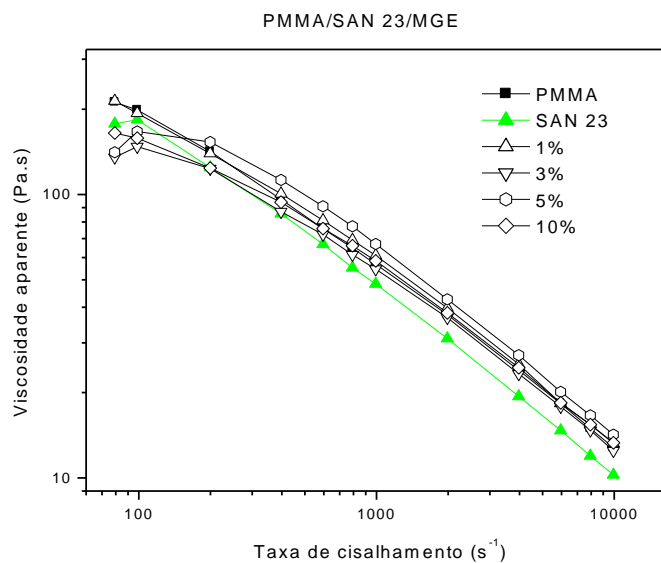


Figura B.2 Curvas da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as blendas PMMA/SAN 23/MGE ( $T= 240^{\circ}C$ ).



## ANEXO A

Configuração do perfil de rosca da extrusora de bancada de rosca dupla co-rotacional (relação  $L/D= 25$ ), marca B&P Process Equipment and Systems modelo MP19.

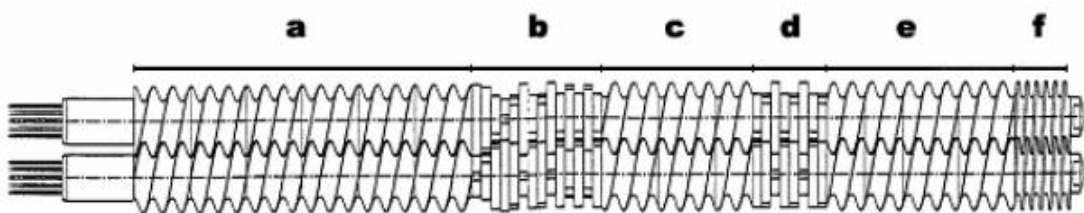


Figura Anexo A.1 Sequência dos elementos de rosca da extrusora de bancada

onde:

- a) Fusão e transporte (4 CB de 28,5 mm + 1 CB de 19 mm)
- b) Malaxagem (4 KB de 30° + 2 KB de 60° + 12 KB de 90°)
- c) Transporte (4 CB de 19 mm)
- d) Malaxagem (8 KB de 60°)
- e) Transporte (4 CB de 28,5 mm)
- f) Compactação (1 CB de 28,5 mm de passa reduzido)

CB e KB significam blocos de condução e blocos de malaxagem, respectivamente.

Todos os elementos são de passo direito (RH) e cada KB tem 4,75 mm.