

# Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas

Denise Freitas Siqueira, Roy Edward Bruns e Suzana Pereira Nunes

**Resumo:** Este trabalho i) propõe um método simples para a avaliação do desempenho de compatibilizantes, através de ensaios de adesão; ii) mostra como é possível otimizar a composição de uma blenda ternária a partir de poucos dados experimentais e iii) mostra a ação de compatibilizantes, através de microscopia eletrônica de transmissão.

**Palavras-Chave:** Compatibilização, blendas poliméricas.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, 50% dos plásticos disponíveis no mercado são na verdade blendas poliméricas. A mistura de polímeros diferentes possibilita a obtenção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros. Blendas viabilizam a comercialização de polímeros com preços proibitivos quando puros. No desenvolvimento de blendas poliméricas, é possível aproveitar a tecnologia de produção dos materiais de partida, sem envolver a síntese sofisticada de um novo polímero com as mesmas propriedades finais [1-4].

Misturar polímeros, porém, não é trivial. A entropia de mistura de componentes de massa molar elevada é muito baixa e blendas miscíveis só são obtidas quando interações específicas estão presentes. Interações específicas incluem pontes de hidrogênio (PVDF/PMMA, PVC/PBT), pares do tipo doador-aceptor com elétrons  $\pi$  (PS/PPE, PS/PVME) e interações iônicas (poli (estireno sulfonato de sódio)/poli(cloreto de vinil benzil metil amônio)). A intensidade da interação entre pares poliméricos pode ser estimada através dos parâmetros de Flory-Huggins,  $\chi$ , para os pares em questão. Quanto maior o parâmetro, menor é a miscibilidade.

A mistura de dois polímeros imiscíveis leva com frequência a um material com propriedades mecânicas fracas. Domínios da fase rica em um dos polímeros se disper-

sam na matriz do segundo componente e a fraca adesão domínio-matriz torna a interface um ponto frágil, suscetível à fratura.

Boa parte das blendas de grande importância comercial são, porém, sistemas polifásicos. Um exemplo disso é a blenda Noryl GTX, uma mistura de PPE e PA. O sucesso destas blendas só é possível após a compatibilização. A chave do desenvolvimento de uma nova blenda é, assim, a escolha de um bom método compatibilizante. Além disso, um compatibilizante adequado pode viabilizar a reciclagem de plásticos envolvendo o processamento de uma mistura de vários componentes.

Um dos principais métodos de compatibilização é a adição de copolímero bloco. Estes agentes se localizam na interface entre os homopolímeros, diminuindo a tensão interfacial e melhorando a dispersão das fases. A adesão entre as fases é aumentada, garantindo a boa propriedade mecânica do material. Embora com menor eficiência, copolímeros estatísticos [5,6] e enxertados ("graft") podem também ser utilizados. Em algumas blendas comerciais, utiliza-se o processamento reativo para a compatibilização. Por outro lado, uma modificação prévia dos homopolímeros pode ser aplicada, através da incorporação de grupos ácido/base ou formadores de complexos de transferência de carga. A formação de uma rede interpenetrante (IPN), pode ser considerada também um meio de compatibilização. ▶

Denise Freitas Siqueira, Roy Edward Bruns e Suzana Pereira Nunes (Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas-SP - Caixa Postal 6154, CEP 13081)

A primeira parte deste trabalho demonstra como testes simples de adesão podem ser utilizados no desenvolvimento e compatibilização de blendas poliméricas.

Em alguns casos, a obtenção de um conjunto de propriedades essenciais para o uso de um material, aliadas a um baixo custo, requer a mistura de vários homopolímeros. Um exemplo é a blenda Xenoy, uma mistura de policarbonato modificado por elastômeros, poli (tereftalato de etileno) e/ou poli(tereftalato de butileno) [4]. A mistura de vários componentes envolve, porém, interações cada vez mais complexas, levando a propriedades finais imprevisíveis. A segunda parte deste trabalho demonstra que a utilização de métodos estatísticos relativamente simples pode facilitar muito a otimização de blendas ternárias.

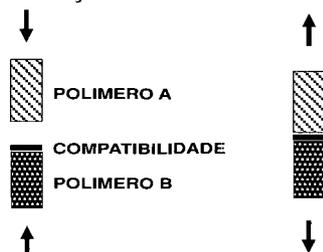
## PARTE EXPERIMENTAL

### *Materiais*

Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) Kynar 461 foi gentilmente cedido pela Pennwalt, São Paulo. Poli (metacrilato de metila) (PMMA) Oroglass foi comprado da Rohm e Haas. Poliestireno (PS) foi gentilmente fornecido pela Proquigel, São Paulo. Os copolímeros estatísticos de estireno e metacrilato de metila foram preparados no laboratório por polimerização radicalar, segundo método descrito por Thomson [8]. O copolímero bloco de estireno e metacrilato de metila, na proporção 1:1 foi preparado por polimerização aniônica e gentilmente cedido pelo Prof. B. A. Wolf, Universidade de Mainz.

### *Ensaio de Adesão*

A adesão entre tarugos de polímeros diferentes pode ser utilizada na avaliação do desempenho de compatibilizantes de blendas. O método consiste na confecção de corpos de prova cilíndricos (3 cm de comprimento por 1 cm de diâmetro) dos componentes da blenda, que, com as superfícies polidas, são prensados em um molde na temperatura de processamento, contendo um filme fino (5mg/cm<sup>2</sup>) do provável compatibilizante entre eles, conforme a Figura 1. As juntas são então ensaiadas em máquina de ensaios EMIC-MEM 50 com deslocamento de 0,5 mm/min, determinando-se a tensão de ruptura ou a resistência máxima à tração.



**Fig. 1** – Juntas de polímeros com compatibilizantes para teste de adesão.

### *Otimização de Blendas Ternárias*

Prepararam-se blendas binárias de PVDF/PS, PVDF/PMMA, PMMA/PS e blendas ternárias de PVDF/PMMA/PS por mistura em um equipamento Brabender Plasticorder PLE 331/DC 36-200 (gentilmente colocado à disposição pela firma INBRAC). Avaliou-se, então, a resistência máxima à tração do material, em máquina de ensaios EMIC, com corpos de prova com dimensões de 85 x 6 x 1 mm.

### *Microscopia Eletrônica*

Filmes finos (ca. 100 nm de espessura) foram obtidos a partir de soluções contendo 2% dos polímeros em dime-tilacetamida. Os filmes preparados sobre lâminas de vidro foram, então, recolhidos em um recipiente com água sobre telinhas de cobre de 300 Mesh. As amostras foram observadas em um microscópio eletrônico de transmissão Zeiss EM 902. O microscópio possui um sistema com espelho magnético, que elimina elétrons inelásticos, melhorando sensivelmente o contraste e dispensando em muitos casos a necessidade de coramento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### *Testes de Adesão Para Escolha de Compatibilizantes*

Métodos de compatibilização de blendas poliméricas podem ser classificados em "mecânicos", "físicos" e "químicos" [3]. A compatibilização mecânica consiste em obter uma morfologia fora do equilíbrio, mas relativamente estável, que permita uma melhoria das propriedades da blenda, fixando mecanicamente uma fase a outra. Sua eficiência é porém restrita a faixa intermediária de composição onde ocorre uma inversão de fases na blenda. Como compatibilização química, é considerada a formação de redes interpenetrantes.

O método mais conhecido e mais amplamente utilizado é sem dúvida a compatibilização física. Nesta categoria, o procedimento mais importante é a adição de um agente compatibilizante, normalmente copolímeros. Há vários trabalhos na literatura descrevendo a ação de um compatibilizante [9-11]. O compatibilizante pode atuar se dissolvendo em ambas as fases de homopolímero [9]. Tal comportamento é esperado para compatibilizantes homopoliméricos ou copolímeros estatísticos. Na maioria dos casos, porém, quando copolímeros bloco A-B (blocos imiscíveis) são utilizados, os blocos A se dissolvem em uma das fases, enquanto o bloco B se dissolve na outra e o copolímero permanece somente na interface. De uma forma ou de outra, o compatibilizante diminui a tensão interfacial e aumenta a adesão entre as fases [11].

Uma vez que a adesão entre fases é parte fundamental da ação de um agente compatibilizante, são introduzidos aqui ensaios de adesão de juntas poliméricas, conforme

esquematizado na Figura 1, para avaliação e escolha de agentes compatibilizantes.

Para demonstrar a eficiência do método, utilizaram-se tarugos de poli (fluoreto de vinilideno) e poliestireno. Os dois polímeros são imiscíveis, com um parâmetro de Flory-Huggins elevado ( $\chi=1$ ). Entre os dois tarugos foram prensados filmes de copolímeros estatísticos de estireno e metacrilato de metila com diferentes teores de estireno. Poli (metacrilato de metila) e poliestireno são parcialmente miscíveis com um parâmetro de interação de Flory-Huggins  $\chi= 0,01$ . PVDF e PMMA são bastante miscíveis [5], com  $\chi= -0,7$ .

A Tabela 1 mostra os valores de resistência máxima à tração para juntas com diferentes copolímeros. À medida que o teor de estireno aumenta, a interação com PVDF é prejudicada, embora a interação PS/PMMA se mantenha aproximadamente constante. Para o sistema PVDF/PS, portanto, é possível concluir que o homopolímero PMMA apresentou o melhor desempenho entre os compatibilizantes considerados na Tabela 1.

TABELA 1

RESISTÊNCIA MÁXIMA À TRAÇÃO DE JUNTAS DE TARUGOS DE PVDF E PS COM FILMES DE COMPATIBILIZANTES PRENSADOS ENTRE ELES. PRENSAGEM A 185°C E 300 ATM, DURANTE 1 HORA.

Compatibilizante	Resistência máxima à tração (MPa)
nenhum	<0,1
PMMA	23,2 ± 2,7
SMMA com 5% S	20,8 ± 2,8
10% S	19,4 ± 2,2
20% S	14,4 ± 2,5
30% S	12,8 ± 2,1
40% S	9,4 ± 0,4
50% S	<0,1

O método requer muito pouco material, o que é desejável nas primeiras etapas de desenvolvimento de um produto. Pode ser utilizado também para avaliar o efeito de outro método compatibilizante, a modificação química dos homopolímeros componentes da blenda. Basta para isso, que ao invés da inclusão do filme de compatibilizante, se modifique quimicamente a superfície dos tarugos.

### OTIMIZAÇÃO DE BLENDA TERNÁRIAS

O desenvolvimento de blendas poliméricas com vários componentes pode ser bastante complexo, levando a resultados imprevisíveis, e envolvendo um grande número de experimentos para sua otimização. Nesta tarefa, métodos estatísticos simples podem ser muito úteis, minimizando o número de experimentos requeridos.

Para demonstrar a utilidade de métodos estatísticos aplicados a misturas de polímeros, escolheu-se o sistema PVDF/PMMA/PS. Foi verificado na tabela 1 que o PMMA aumenta sensivelmente a adesão entre tarugos de PS e PVDF. Isto indica que este material pode, muito provavelmente, atuar como compatibilizante para a blenda imiscível PS/PVDF.

Para otimização da blenda ternária PVDF/PMMA/PS foi utilizado um método estatístico simples que permite mapear o comportamento da blenda em toda a faixa de composição, a partir de valores de resistência à tração dos polímeros puros, das misturas binárias e apenas uma formulação da blenda com os três componentes (1:1:1), conforme detalhadamente descrito recentemente [7]. Estes valores são listados na Tabela 2.

TABELA 2

RESISTÊNCIAS MÁXIMAS À TRAÇÃO DE BLENDA DE PVDF/PMMA/PS, DETERMINADAS EXPERIMENTALMENTE E UTILIZADAS PARA OBTER O DIAGRAMA DA FIGURA 2

Composição PVDF/PMMA/PS	Resistência máxima à tração (MPa)
100/0/0	51,2 ± 1,1
50/50/0	44,8 ± 1,1
0/100/0	21,3 ± 1,6
0/50/50	32,2 ± 8,0
0/0/100	19,4 ± 1,1
50/0/50	25,0 ± 2,5
33/33/33	47,0 ± 2,6

TABELA 3

RESISTÊNCIAS MÁXIMAS À TRAÇÃO DE BLENDA DE PVDF/PMMA/PS, DETERMINADAS EXPERIMENTALMENTE E UTILIZADAS PARA TESTAR A EFICIÊNCIA DO MÉTODO ESTATÍSTICO

Composição PVDF/PMMA/PS	Resistência máxima à tração (MPa)
49/2/49	21,5 ± 1,9
47,5/5/47,5	23,5 ± 2,4
45/10/45	35,1 ± 0,4

Valores de resistência máxima à tração,  $y$ , podem ser previstos usando a seguinte equação:

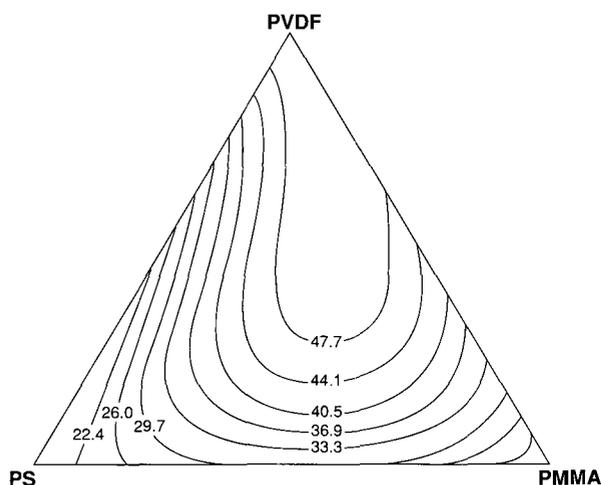
$$y = b_{PVDF}x_{PVDF} + b_{PMMA}x_{PMMA} + b_{PS}x_{PS} + b_{PVDF, PMMA}x_{PVDF}x_{PMMA} + b_{PVDF, PS}x_{PVDF}x_{PS} + b_{PMMA, PS}x_{PMMA}x_{PS}$$

onde  $x_i$  é a proporção de cada componente na mistura e  $b$ , nos três primeiros termos da equação, representa a vari-

ação na propriedade considerada decorrente de uma variação unitária na composição e, nos demais termos cruzados da equação, representa efeitos de interação entre os componentes sobre a propriedade em questão.

No caso da blenda PVDF/PMMA/PS,

$$\begin{aligned}
 b_i &= y_i & i &= \text{PVDF, PMMA e PS} \\
 b_{ij} &= 4y_{ij} - 2(y_i + y_j) & i, j &= \text{PVDF, PMMA; PVDF, PS e PMMA, PS} \\
 b_{ijk} &= 27y_{ijk} - 12(y_{ij} + y_{ik} + y_{jk}) + 3(y_i + y_j + y_k) & i, j, k &= \text{PVDF, PMMA, PS}
 \end{aligned}$$



**Fig. 2** – Diagrama de contornos das resistências máximas à tração (MPa) estimadas pelo método estatístico para a blenda PVDF/PMMA/PS.

Os valores  $y_i$ ,  $y_{ij}$  e  $y_{ijk}$  são médias dos valores de resistência máxima à tração para os componentes puros, para as blendas binárias 1:1 e para a blenda ternária 1:1:1, respectivamente.

Aplicando este modelo e utilizando os valores da Tabela 2, foi possível prever os valores de resistência máxima à tração para toda a faixa de composição da blenda ternária, conforme apresentado na Figura 2. Determinou-se, então, experimentalmente a resistência máxima à tração de blendas contendo teores equivalentes de PVDF e PS e quantidades crescentes de PMMA. Uma vez obtido o diagrama da Figura 2, foram medidas as resistências máximas à tração para mais algumas composições da blenda. Os resultados da Tabela 3 comprovaram a eficiência do modelo aplicado a este sistema. Por exemplo, com 10% de PMMA, o valor experimental foi  $(35,1 \pm 0,4)$  MPa comparado com  $(36,4 \pm 7,3)$  MPa previsto pelo modelo.

Foi observado um efeito sinérgico para a blenda PVDF/PMMA/PS 1:1:1. Sua resistência à tração (47 MPa) é praticamente igual à da blenda miscível PVDF/PMMA

(45 MPa), sendo bastante superior à média entre as resistências à tração dos 3 componentes envolvidos (30 MPa). Este resultado reflete uma interação bastante favorável entre os componentes. É possível estimar, conforme descrito na referência [5], que o parâmetro de interação é praticamente nulo nestas condições, sendo positivo (interação desfavorável) quando o teor de PMMA é menor.

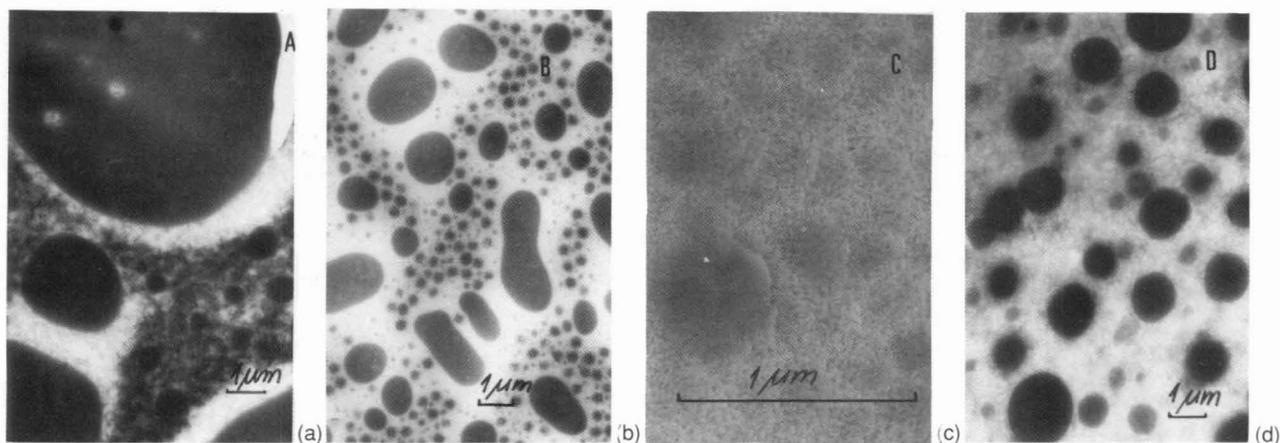
### OBSERVAÇÃO DA AÇÃO COMPATIBILIZANTE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A Figura 3 mostra a ação do PMMA como compatibilizante da blenda PVDF/PS, em filmes finos obtidos a partir de solução. Verifica-se que blendas de PVDF/PS 1:1 têm domínios esféricos relativamente grandes de PS (regiões escuras da Figura 3a). Com a adição de 33% de PMMA, o diâmetro dos domínios dispersos diminui sensivelmente (Figura 3b). O PMMA atua dissolvendo-se na fase rica em PVDF e em menor proporção nos domínios de PS. A tensão interfacial diminui possibilitando uma conseqüente expansão da área interfacial.

A interface se torna cada vez mais difusa, como é mostrado na Figura 3c em uma ampliação maior para uma amostra com maior teor de PMMA. A adesão entre as fases do sistema é também aumentada. Em uma blenda preparada por mistura dos componentes fundidos, as condições de processamento e a reologia do material têm uma influência fundamental sobre a morfologia obtida. Porém, para condições definidas, o efeito da adição do compatibilizante é análogo ao mostrado nas Figuras 3 a-c.

A Figura 3d mostra a ação compatibilizante de um copolímero bloco sobre o sistema PVDF/PS, que segue um mecanismo diferente do PMMA. O copolímero bloco (com blocos imiscíveis entre si) atua apenas na interface, sem se dissolver no interior das fases de homopolímero. Um dos blocos interage melhor com a matriz e o outro com o polímero predominante nos domínios dispersos. O resultado é também uma notável diminuição dos domínios dispersos e melhora na adesão domínio-matriz. Como o copolímero bloco se localiza quase que exclusivamente na interface, apenas uma quantidade pequena de compatibilizante é necessária.

A Figura 3d mostra uma blenda de PVDF/PS à qual foram adicionados 2% de copolímero bloco de estireno e metacrilato de metila. Os blocos de metacrilato interagem favoravelmente com o PVDF. O efeito sobre o tamanho dos domínios dispersos é praticamente o mesmo que o obtido com a adição de 33% de PMMA. Isto mostra a superioridade do copolímero bloco como compatibilizante, quando comparado com homopolímeros. Seu custo e complexidade de síntese são, porém, maiores que as dos homopolímeros correspondentes.



**Fig. 3** – Blendas de (a) PVDF/PS 1:1 e blendas PVDF/PMMA/PS (b) 1:1:1 e (c) 1:3:1; (d) blendas PVDF/PS 1:1 contendo 2% de copolímero em bloco de estireno e metacrilato de metila.

## CONCLUSÃO

Foi demonstrado como testes de adesão podem ser utilizados para a avaliação do desempenho de compatibilizantes, utilizando-se o sistema PVDF/PS com copolímeros de estireno e metacrilato de metila como modelo. Demonstrou-se então como métodos estatísticos simples podem ser aplicados à otimização de blendas ternárias de PVDF/PMMA/PS, quanto à sua resistência máxima à tração, a partir de poucos dados experimentais. Foi ainda mostrado por microscopia eletrônica de transmissão a ação de compatibilizantes. Verificou-se que a adição de 2% de copolímero bloco de estireno e metacrilato de metila tem praticamente o mesmo efeito, em termos de morfologia, que a adição de 33% de PMMA à uma blenda de PVDF/PS.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CNPq e FINEP.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - UTRACKI, L. A. - "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", Hanser, Munique, 1989.
- 2 - PAUL, D. R. e NEWMAN, S. - "Polymer Blends", Academic Press, Londres, 1978.
- 3 - UTRACKI, L. A. e FAVIS, B. D. - "Polymer Alloys and Blends" in Handbook of Polymer Science and Technology, Vol. 4, N. P. Cheremisinoff (ed.), 1989.
- 4 - PAUL, D. R. e BARLOW, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 12, p. 399, Mark, Bikales, Overberger, Menges (ed.), John Wiley, New York (1988).
- 5 - SIQUEIRA, D. F.; GALEMBECK, F. e NUNES, S. P. - Polymer, 32, 990-998 (1991).
- 6 - SIQUEIRA, D.F. e NUNES, S.P. — Polymer Networks and Blends, 8, 45-50 (1993).
- 7 - SIQUEIRA, D.F.; BRUNS, R.E. e NUNES, S.P. — Polymer Networks and Blends, 8, 63-69 (1993).
- 8 - THOMPSON, E.V. in 'Polymer Science and Technology — Polymer Alloys II', Cap. 1, D. Klemperer e K. Frisch (ed.), Plenum, New York, 1980.
- 9 - LEIBLER, L. — Macromolecules, 15, 1283 (1982).
- 10 - NOOLANDI, J. e HONG, K.M. — Macromolecules, 15, 482 (1982).
- 11 - ARLOW, J.W. e PAUL, D.R. — Polymer Engineering and Science, 27, 1482-1494 (1987).

*Recebido em 30 de janeiro de 1993  
Aprovado em 30 de março de 1993.*