

Estudo da Mobilidade Molecular das Blendas aPA/SAN/MMA-MA usando Relaxação Dielétrica

Daniela Becker, Elias Hage Jr., Luiz A. Pessan
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Hermes Aquino
Departamento de Física e Química, FE-IS, UNESP

Resumo: Blendas de poliamida amorfa (aPA) com copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) utilizando uma série de copolímeros de metil metacrilato-anidrido maleico (MMA-MA) como agente compatibilizante foram preparadas. Estes copolímeros acrílicos são miscíveis com a fase SAN, e o anidrido maleico (MA) é capaz de reagir com os grupos terminais da poliamida, levando a formação de um copolímero na interfase da blenda durante o processamento. Este estudo foca o efeito da massa molar e a concentração de anidrido maleico do compatibilizante nas propriedades de relaxação dielétrica. Os resultados mostram que tanto a concentração de anidrido maleico e a massa molar do compatibilizante influenciam a mobilidade molecular. Blendas com compatibilizantes com 5 e 10% de anidrido maleico apresentaram menor energia de ativação devido à alta mobilidade da fase SAN.

Palavras-chave: *Blendas, compatibilização, relaxação dielétrica.*

Molecular Mobility Study of aPA/SAN/MMA-MA using Dielectric Relaxation

Abstract: Blends of amorphous polyamide (aPA) with acrylonitrile/styrene copolymer (SAN) using a series of methyl methacrylate-maleic anhydride (MMA-MA) copolymers as compatibilizing agents were prepared. These acrylic copolymers were miscible with SAN, whereas the maleic anhydride units in the copolymers are capable to react with the polyamide end groups; this could lead to the formation of grafted copolymers at the blend interface during melt processing. This study focuses on the effects of molecular weight and concentration of the reactive maleic anhydride units of the compatibilizer on the dielectric relaxation properties. The results show that both maleic anhydride quantity and molecular weight of MMA-MA influenced the dielectric relaxation properties. Blends with 5 and 10% of MA in the compatibilizer present lower activation energy due to the high mobility of SAN phase.

Keywords: *Blends, compatibilization, dielectric relaxation.*

Introdução

Muita atenção está sendo dada para o uso de compatibilizantes reativos para melhorar as propriedades mecânicas e controlar a morfologia de blendas poliméricas imiscíveis. Os compatibilizantes reativos possuem grupos funcionais e podem formar copolímeros *in situ* na interface durante a preparação das blendas^[1,2]. Quando se seleciona um compatibilizante para uma dada blenda polimérica, deve-se levar em conta diversos fatores como: a arquitetura molecular, a composição química e a massa molar. Larocca et al.^[3] observaram, através da análise de viscosidade e morfologia, que na blenda de poli(tereftalato de butileno) e acrilonitrila-EPDM-estireno (PBT/AES) compatibilizada com o terpolímero metacrilato de metila/metacrilato de glicidila/acrilato de etila (MGE) o efeito do compatibilizante é mais efetivo para o MGE de menor massa molar.

No estudo de blendas de poliamida (PA) com copolímeros a base de SAN muitos compatibilizantes tem se mostrado eficazes. Copolímeros funcionalizados com anidrido malei-

co têm sido muito estudados principalmente o copolímero estireno-acrilonitrila funcionalizado com anidrido maleico (SANMA)^[4-7]. A reação predominante nos sistema contendo poliamida e polímeros funcionalizados com anidrido maleico é entre o anidrido e os grupos amins terminais da PA, a qual ocorre muito rapidamente resultando na formação de uma imida. A literatura mostra que SAN de massa molar típica de produtos comerciais são geralmente imiscíveis com outro SAN quando este contiver uma quantidade de acrilonitrila (AN) com uma diferença de mais de 5% em massa^[8]. Segundo alguns trabalhos^[9,10] o poli(metacrilato de metila) é miscível com o SAN, quando este contém entre 9,5 e 32,3% em peso de acrilonitrila. A partir destes dados, observa-se que copolímeros a base de metacrilato de metila apresentam uma janela de miscibilidade com o SAN, superior a misturas com o próprio SAN, mostrando ser uma boa opção de compatibilizante em blendas com copolímeros a base de SAN.

A espectroscopia de relaxação dielétrica (DETA) é uma técnica similar à análise térmica dinâmico-mecânica

(DMTA), na qual a amostra é perturbada por um campo elétrico senoidal, e a resposta do material é medida em uma ampla faixa de temperatura e a diferentes frequências da força elétrica aplicada. A partir de uma análise da resposta do material é possível obter informações sobre movimentos moleculares na amostra e como estes movimentos podem afetar a constante dielétrica, as características de amortecimento elétrico e transições estruturais. Assim como o DMTA, o DETA pode ser usado para observar movimentos moleculares em polímeros líquidos ou sólidos. Porém, no caso do DETA, a detecção só é possível se a relaxação ou transição envolver movimentos de um dipolo ou um deslocamento de carga^[11].

O presente trabalho apresenta os resultados obtidos da análise de relaxação dielétrica realizados em blendas de aPA/SAN/MMA-MA, analisando o efeito da massa molar e da quantidade de anidrido maleico do compatibilizante nas propriedades das blendas.

Experimental

Materials

A poliamida amorfa utilizada foi o SELAR PA 3426 da Dupont e o SAN foi fornecido pela Dow Chemical sob o nome Tyrill 790, estrutura química representada na Figura 1. O compatibilizante reativo utilizado foi o copolímero metacrilato de metila e anidrido maleico (MMA-MA) sintetizado em nossos laboratórios.

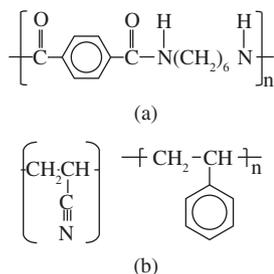


Figura 1. Estrutura química dos polímeros utilizados: a) poliamida amorfa; e b) SAN.

Tabela 1. Copolímero MMA-MA e suas características.

Copolímero	%MA*	Mw**	M _w /M _n
MMA-MA0HMW	-	55924	1,78
MMA-MA1HMW	1,08 ± 0,02	52380	1,61
MMA-MA5HMW	5,00 ± 0,08	57474	1,95
MMA-MA10HMW	9,80 ± 0,40	60365	2,57
MMA-MA1MMW	0,83 ± 0,06	34217	1,73
MMA-MA5MMW	5,14 ± 0,10	33782	1,75
MMA-MA10MMW	8,97 ± 0,21	42839	2,73
MMA-MA1LMW	0,74 ± 0,03	22895	1,85
MMA-MA5LMW	5,97 ± 0,17	25185	2,71
MMA-MA10LMW	8,27 ± 0,37	22643	2,8

*Determinado por titulação^[12,13]; **determinado por SEC^[12].

Os monômeros metil metacrilato (MMA) e anidrido maleico (MA) foram fornecidos pela Metacril e Aldrich respectivamente. Os copolímeros foram sintetizados com 1, 5 e 10% de anidrido maleico, usando tolueno como solvente. Para controlar a massa molar foi utilizado peróxido de benzoila como iniciador em diferentes quantidades. A quantidade desejada de cada monômero, iniciador, solvente e também 2% de etil acrilato (adicionado para prevenir a degradação *uniziping* em temperaturas de processamento) foram adicionados num reator e mantidos por 8 horas a 80 °C. Procedimento apresentado em detalhes em Becker et al.^[12]. A Tabela 1 mostra os copolímeros sintetizados e suas características.

Preparação das blendas

As misturas binárias aPA/SAN (80/20) e ternárias aPA/SAN/MMA-MA (76/19/5) foram preparadas numa extrusora dupla rosca co-rotacional Werner & Pfleiderer ZSK-30. Antes do processo de extrusão o material foi seco por 3 dias a 60 °C em estufa de circulação e 48 horas por 80 °C em estufa à vácuo. Fixou-se rotação de rosca em 150 rpm e taxa de alimentação de 3 kg/h. O perfil de temperatura das zonas de aquecimento na extrusora foi: 195 °C (zona de alimentação) /264/265/260/260/260 °C.

Espectroscopia de relaxação dielétrica

Para as medidas de relaxação dielétrica complexa foram utilizados filmes. Os filmes das blendas aPA/SAN/MMA-MA foram confeccionadas a partir da prensagem do material a 200 °C e pressão de 600 bar e sendo o tempo de resfriamento de 20 segundos. As espessuras dos filmes variaram entre 30 e 60 µm e para realizar as medidas elétricas foram depositados eletrodos de alumínio por evaporação, nas faces das amostras, sob vácuo de aproximadamente 10⁻⁴ torr.

As medidas dielétricas foram realizadas em um analisador de impedância Mod.4192A (Impedance and Gain Phase Analyser 4192A), da HP. A voltagem ac aplicada foi mantida constante a 1 V, a frequência variou entre 1 e 1000 kHz e a temperatura entre 20 e 180 °C com taxa de aquecimento de 1 °C/min, realizando medidas a cada 10 até 110 °C e a partir daí cada 5 °C. Os experimentos foram realizados em atmosfera ambiente e umidade relativa do ar próxima a 70%.

Microscopia eletrônica de varredura

A análise de MEV foi realizada utilizando o microscópio MEV Philips FEG X130, a uma voltagem de 15 kV. As amostras foram preparadas através de fratura criogênica dos corpos de provas de tração para análise da morfologia das blendas injetadas. A fase dispersa SAN foi extraída utilizando clorofórmio em contato com a amostra por 30-40 minutos. Para aumentar a condutividade e evitar o carregamento da superfície quando analisada, as amostras coladas em porta-amostras foram submetidas a um recobrimento condutivo com ouro. Para determinação do tamanho da partícula foi utilizado o software Image Pro-Plus 4.

Resultados e Discussão

Análise da morfologia

A Figura 2 apresenta as micrografias das blendas. Observa-se que a blenda não compatibilizada (Figura 2a) apresentou uma estrutura com tamanho da fase dispersa heterogêneo.

A utilização de compatibilizante com 1% de anidrido maleico (Figuras 2b,c,d) levou a uma estrutura com melhor dispersão e com o tamanho de fase dispersa menor. A utilização de compatibilizante com diferente massa molar mostrou uma leve mudança na morfologia sendo que o compatibilizante com menor massa molar levou a uma morfologia de fases com maior tamanho de partícula. A adição de compatibilizante

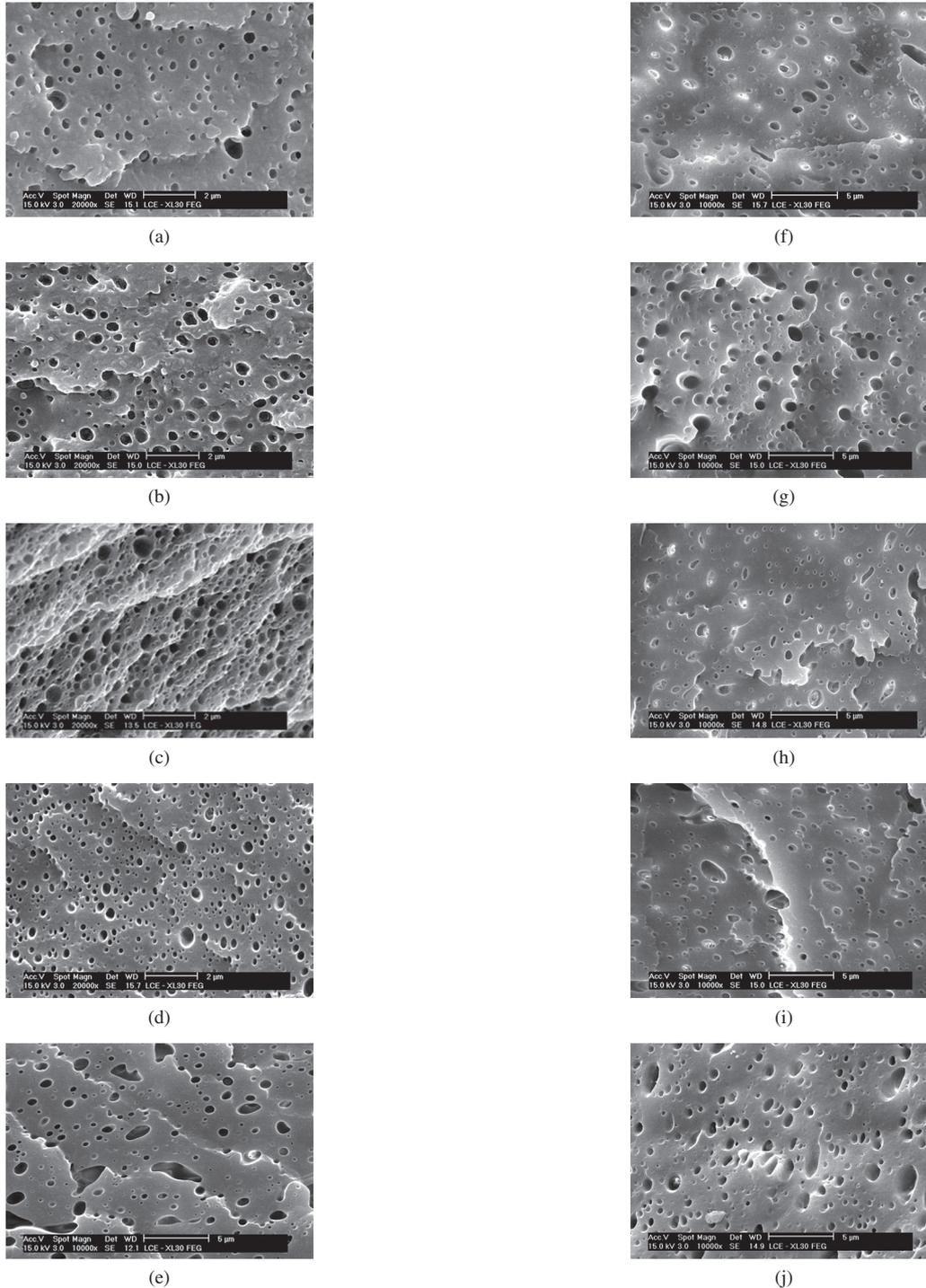


Figura 2. Micrografias de MEV das blendas injetadas: a) aPA/SAN; b) aPA/SAN-MMA-MA1 HMW; c) aPA/SAN/MMA-MA1 MMW; d) aPA/SAN/MMA-MA1 LMW; e) aPA/SAN/MMA-MA5 HMW; f) aPA/SAN/MMA-MA5 MMW; g) aPA/SAN/MMA-MA5 LMW; h) aPA/SAN/MMA-MA10 HMW; i) aPA/SAN/MMA-MA10 MMW; e j) aPA/SAN/MMA-MA10 LMW.

te com maior quantidade de anidrido maleico (5 e 10%) levou a um aumento do tamanho da partícula, uma estrutura mais heterogênea e com fase dispersa alongada (Figuras 2c-j). A blenda contendo o MMA-MA5 LMW (Figura 2g) apresentou um tamanho de fase dispersa menor do que as demais blendas com 5% de AM. Já para as blendas contendo o MMA-MA10 (Figuras 2h-j) aparentemente a alteração na massa molar não gerou mudanças significativas na morfologia.

A Figura 3 ilustra a influência da variação da concentração de MA e da massa molar do compatibilizante no diâmetro médio da fase dispersa (D_n) nas blendas aPA/SAN/MMA-MA. Nesta figura cada barra de erro é referente ao desvio padrão de D_n e indica o grau de distribuição de tamanho de partículas. A adição do compatibilizante com 1% de anidrido maleico levou a uma redução do tamanho da partícula em relação à blenda não compatibilizada. A variação da massa molar não alterou significativamente o diâmetro médio da partícula. Quando adicionado compatibilizantes com 5 e 10% de anidrido maleico observou-se um aumento no tamanho da partícula. O aumento da quantidade de MA de 5 para 10% não alterou significativamente o D_n , independente da massa molar do compatibilizante. A redução da massa molar do compatibilizante levou a um maior aumento do diâmetro médio da partícula da fase dispersa para copolímeros com 5 e 10% de anidrido maleico.

Seria de esperar que altas concentrações de anidrido maleico no copolímero levassem a uma morfologia mais finamente dispersa com partículas de SAN menores. O comportamento observado nas blendas estudadas, onde houve um aumento do tamanho de partícula quando adicionado o compatibilizante com alta concentração de anidrido maleico (5 e 10%MA), está relacionado ao fato das blendas reativas terem um aumento significativo na viscosidade do fundido em relação à mistura não compatibilizada, pois a reação de graftização pode alterar a razão de viscosidade^[13,14]. Favis et al.^[15] obser-

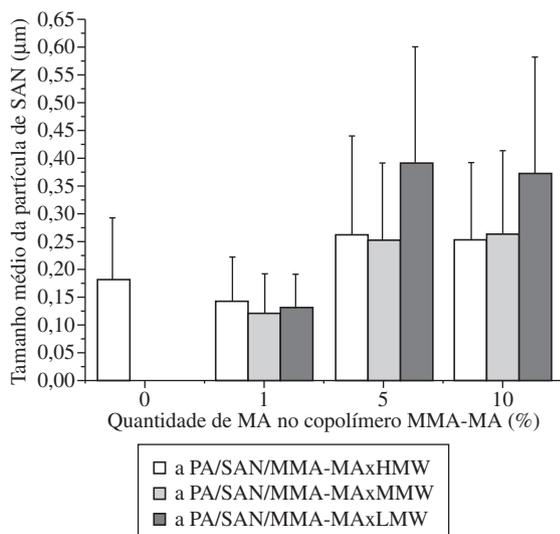


Figura 3. Variação do D_n da fase dispersa das blendas aPA/SAN/MMA-MA em função da porcentagem em massa de MA no copolímero MMA-MA.

vou limites inferiores e superiores na razão de viscosidade em blendas PP/PC, no qual a deformação e quebra das partículas ficam mais difíceis. Em altas razões de viscosidades as forças viscosas que quebram as partículas não sobrepõem às forças interfaciais que as mantêm coesas, por outro lado em razões de viscosidades muito baixas a partícula pode ser altamente deformada, mas não quebra. Além disso, o fato de os domínios da fase dispersa apresentarem uma forma mais alongada na direção do cisalhamento, está relacionado com a alta viscosidade destas blendas, confirmando que a razão de viscosidade é o principal fator do aumento do tamanho de partícula para estas blendas.

Relaxação dielétrica

A Figura 4 apresenta a representação gráfica das perdas dielétricas em função da temperatura e da frequência de teste para a aPA e o SAN puros. Observa-se apenas uma perda

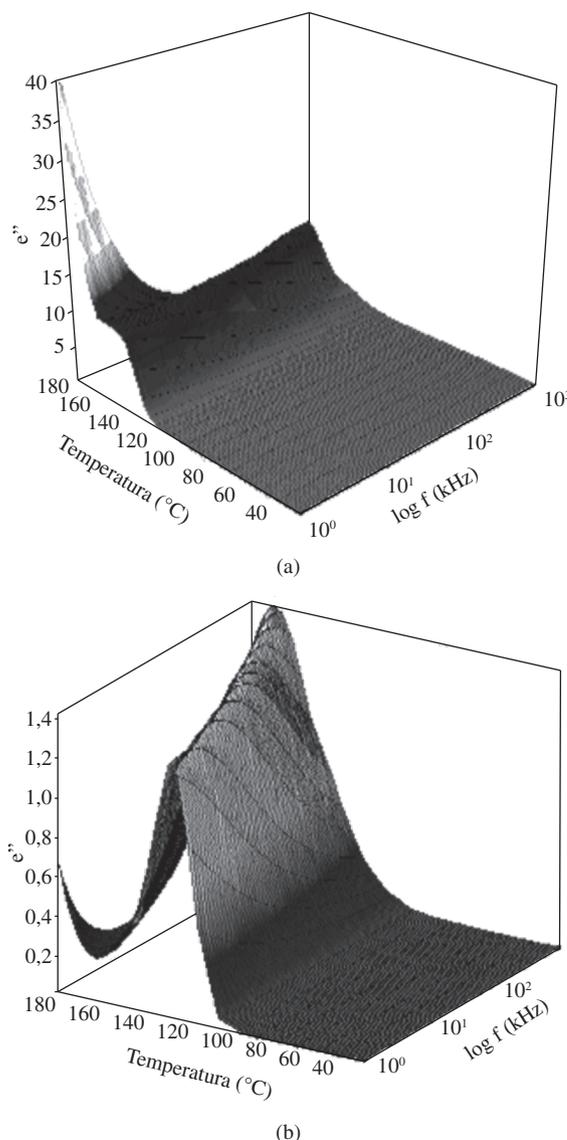


Figura 4. Medidas do índice de perda em função da temperatura e da frequência, onde a) aPA puro; e b) SAN puro.

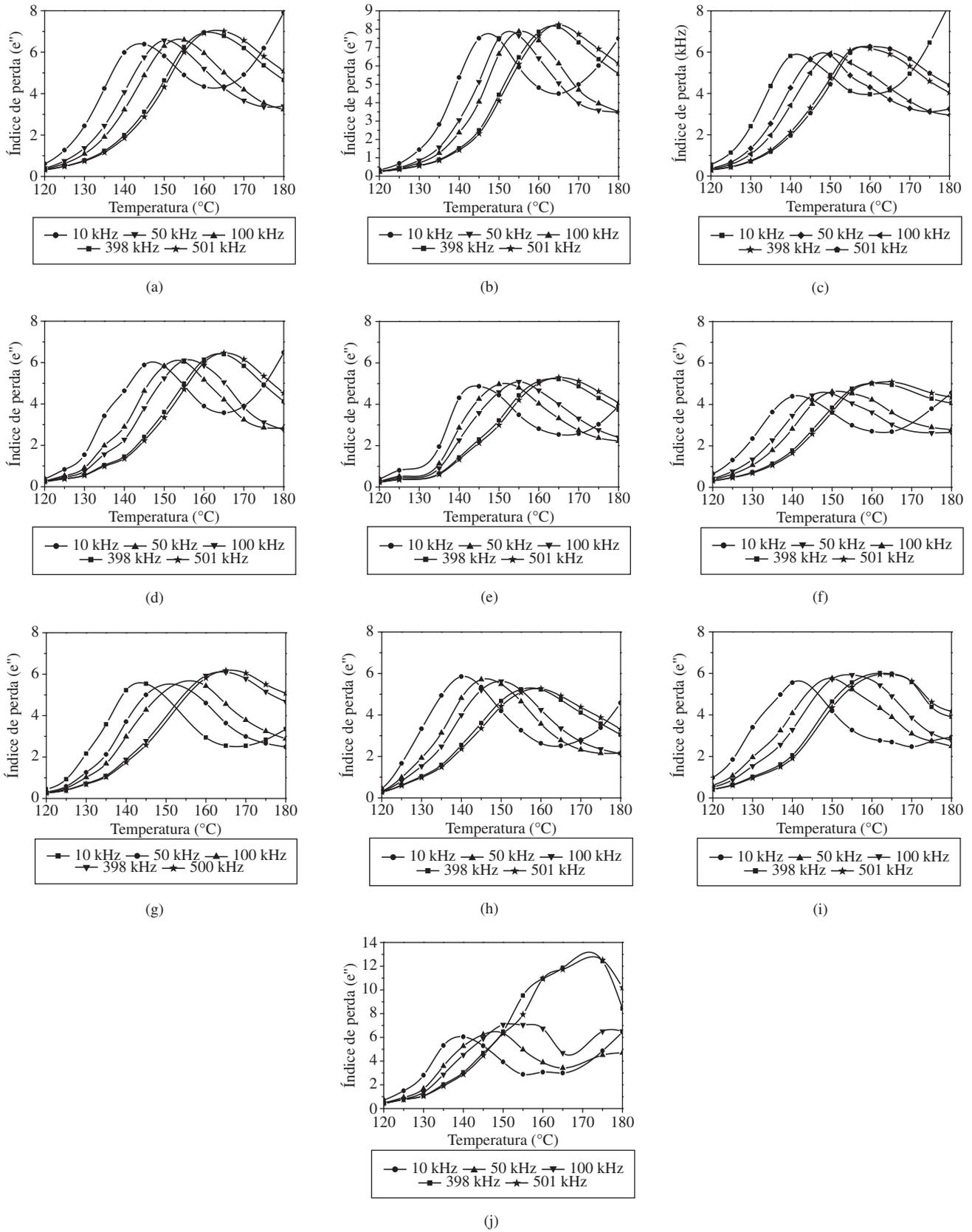


Figura 5. Gráficos do índice de perda versus a temperatura para diversas frequências, onde a) aPA/SAN; b) aPA/SAN/MMA-MA1HMW; c) aPA/SAN/MMA-MA1MMW; d) aPA/SAN/MMA-MA1LMW; e) aPA/SAN/MMA-MA5HMW; f) aPA/SAN/MMA-MA5MMW; g) aPA/SAN/MMA-MA5LMW; h) aPA/SAN/MMA-MA10HMW; i) aPA/SAN/MMA-MA10MMW; e j) aPA/SAN/MMA-MA10LMW.

dielétrica relacionada à chamada perda dipolo-segundo, a perda α , que está associado ao estado borrachoso podendo estar relacionado com a T_g . Para a aPA a temperatura é observada próxima de 150 °C e para o SAN é próxima de 135 °C. Ambas as temperaturas são maiores que aquelas observadas na análise de DSC (aPA = 123 °C; SAN = 110 °C). Esta diferença é resultado das diferentes frequências das medidas e a natureza das relaxações das cadeias poliméricas medidas por cada técnica^[16]. Não foi observada a segunda relaxação encontrada normalmente em polímeros amorfos, talvez esta segunda relaxação se encontre fora da faixa de temperatura utilizada na análise (25-180 °C). É evidente que com aumento da frequência, ocorre um aumento na temperatura máxima devido às cadeias poliméricas ganhar maior mobilidade^[16,17].

Na Figura 5 são apresentados os gráficos de índice de perda em função da temperatura e diferentes frequências para as blendas aPA/SAN e aPA/SAN/MMA-MA. As misturas apresentam apenas uma relaxação que pode estar relacionada com a relaxação da matriz. Não é possível observar a relaxação da fase SAN, o que pode estar relacionado com a pequena diferença entre as temperaturas de relaxação de ambas as fases levando assim a sobreposição. Como a relaxação da fase SAN apresenta pequena amplitude em relação a da aPA, devido a este fato acredita-se que o processo observado nas blendas possa estar relacionado com a matriz.

Para um melhor entendimento da relação entre a temperatura e a frequência do processo de relaxação α é importante entender a mobilidade molecular em termos de energia de ativação. A partir dos gráficos isocrônicos, observa-se que valores dos picos de temperatura aumentam com aumento da frequência. A temperatura do processo de relaxação α mostra uma relação de Arrhenius (especialmente sobre uma faixa de frequência limitada), de acordo com a Equação 1:

$$f_m = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

onde f_m é o pico da frequência, A o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação (energia de barreira do movimento), R a constante dos gases e T a temperatura (K). Através de um gráfico $\ln f_m$ vs. $1/T$, pode ser calculado a energia de ativação do processo através da inclinação da melhor reta formada^[18]. A Tabela 2 apresenta as energias de ativação do processo de relaxação molecular para os polímeros puros e para as blendas. Pode-se observar que o SAN tem uma energia de ativação menor do que a poliamida amorfa. Isto pode ser explicado devido à diferença estrutural dos dois polímeros. A poliamida amorfa contém um anel benzênico na cadeia principal que possui menor mobilidade do que o anel benzênico do SAN que é grupo lateral. Observa-se que na mistura não compatibilizada a adição da fase SAN não altera significativamente a energia de ativação do processo de relaxação da fase aPA, não alterando com isso a mobilidade das cadeias da aPA. Já a adição do compatibilizante com maiores quantidades de anidrido maleico (5 e 10%) levou a um decréscimo da E_a , diferentemente da adição do compatibilizante com pouca

Tabela 2. Valores da energia de ativação do processo de relaxação e da temperatura máxima do pico de relaxação na frequência de 10 kHz.

Material	E_a (kJ.mol ⁻¹)	T a 10 kHz (°C)
aPA	337	150
SAN	185	133
aPA/SAN	311	144
aPA/SAN/MMA-MA1HMW	332	147
aPA/SAN/MMA-MA1MMW	324	142
aPA/SAN/MMA-MA1LMW	321	147
aPA/SAN/MMA-MA5HMW	284	144
aPA/SAN/MMA-MA5MMW	278	141
aPA/SAN/MMA-MA5LMW	259	144
aPA/SAN/MMA-MA10HMW	305	141
aPA/SAN/MMA-MA10MMW	254	141
aPA/SAN/MMA-MA10LMW	208	140

concentração de anidrido maleico (1%). Um decréscimo da energia de ativação pode estar relacionado com uma maior facilidade de movimento das cadeias poliméricas.

Como observado através da análise da morfologia, Figura 2, as blendas com MMA-MA com alta concentração de anidrido maleico apresentaram maiores tamanhos de partículas, sendo provavelmente estas partículas de SAN que tem maior facilidade de se movimentar as responsáveis por este decréscimo na E_a . Verifica-se também que o aumento massa molar nos compatibilizantes com alta concentração de anidrido maleico leva a um decréscimo na E_a , estando relacionada também com o tamanho da partícula. A Tabela 2 também apresenta os valores de temperatura de pico da relaxação em frequências de 10 kHz. Pode-se observar um pequeno deslocamento nestas temperaturas, principalmente para as blendas com MMA-MA com 5 e 10% de anidrido maleico. Este comportamento também pode estar relacionado com o aumento da mobilidade, devido ao aumento do tamanho de partícula da fase SAN.

Conclusões

A morfologia de fases da blenda se alterou significativamente com a adição de compatibilizantes com alta concentração de anidrido maleico (5 e 10%) levando a um aumento do tamanho da fase dispersa de SAN. Este comportamento está relacionado com o decréscimo da razão de viscosidade destas blendas.

A adição de agentes compatibilizantes com alta concentração de anidrido maleico (5 e 10% de MA), principalmente os de massas molares mais altos levaram a um decréscimo na energia de ativação do processo de relaxação. Este decréscimo está relacionado com uma maior mobilidade das cadeias poliméricas. O aumento da mobilidade pode ser justificado devido ao fato de blendas com MMA-MA com alta concentração de anidrido maleico apresentarem maiores tamanhos de partículas da fase SAN, e as cadeias do SAN que tem maior facilidade de se movimentar.

Agradecimentos

Agradecimentos a DuPont e à Dow Chemical pelo fornecimento de matéria-prima e o CNPq e FINEP/PRONEX pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Paul, D. R. & Newman, S. - "Polymer Blends", Academic Press, New York (2000).
2. Cho, K.; Seo, K. H. & Ahn, T. O. - Polymer Journal, **29**, p. 987 (1997).
3. Larocca, N. M.; Hage Jr, E. & Pessan, L. A. - Journal of polymer Science:Part B: Polymer Physics, **43**, p.1244 (2005).
4. Jafari, S. H.; Pötschke, P.; Stephan, M.; Walth, H. & Alberts, H. - Polymer, **43**, p.6985 (2002).
5. Jafari, S. H.; Pötschke, P.; Stephan, M.; Pompe, G.; Warth, H. & Alberts, H. - Journal of Applied Polymer Science, **84**, p.2753 (2002).
6. Kudva, R. A.; Keskkula, H. & Paul, D. R. - Polymer, **41**, p.239 (2000).
7. Kitayama, N.; Keskkula, H. & Paul, D. R. - Polymer, **41**, p.8041 (2000).
8. Molau, G. E. - Journal of Polymer Science part B- Polymer Letters, **3**, p.1007 (1965).
9. Chiou, J. S.; Paul, D. R. & Balow, J. W. - Polymer, **23**, p.1543 (1982).
10. Nishimoto, M.; Keskkula, H. & Paul, D. R. - Macromolecules, **23**, p.3633 (1990).
11. Lucas, E. F.; Soares, B. G. & Monterio, E. - "Caracterização de polímeros: Determinação de Peso molecular e Análise térmica". E-papers, Rio de Janeiro (2001).
12. Becker, D.; Hage Jr., E. & Pessan, L. A. - Journal Applied Polymer Science, **106**, p.3248 (2007).
13. Triacca, V. J.; Ziaee, S.; Barlow, J. W. et al. - Polymer, **32**, p.1401 (1991).
14. Oshinski, A. J.; Keskkula, H. & Paul, D. R. - Polymer, **33**, p.284 (1992).
15. Favis, B. D. & Chalifoux, J. P. - Polymer Engineering and Science, **27**, p.1591 (1987).
16. Campell, J. A.; Goodwinn, A. A. & Simon, G. P. - Polymer, **42**, p.4731 (2000).
17. Bureau, E; Cabot, C.; Marais, S. & Saiter, J. M. - European Polymer Journal, **41**, p.1152 (2005).
18. Becker, O.; Simon, G. P.; Rieckmann, T.; Forsythe, R.; Rosu, R.; Völker, S. & O'Shea, M. - Polymer, **42**, p.1921 (2001).

Enviado: 06/11/07

Reenviado: 15/02/08

Aceito: 19/03/08