

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E REOLÓGICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE BLENDAS PMMA/SAN COM SÍLICA E ARGILA MONTMORILONITA

Heloiza Alves Pereira¹ (IC), Mercês Coelho da Silva(PQ)¹, Erik dos Santos Silva (PQ)¹

¹Universidade Federal de Itajubá, Campus Theodomiro Carneiro Santiago

Palavras-chave: Blendas poliméricas. PMMA/SAN. Nanopartículas. Sílica. Argila.

Introdução

As blendas poliméricas são materiais interessantes, uma vez que podem proporcionar a obtenção de novas propriedades que dificilmente podem ser alcançadas com os homopolímeros e/ou copolímeros de origem. Tal possibilidade oferece grande avanço na redução dos custos em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, bem como proporciona rápida resposta à crescente demanda por materiais com propriedades inéditas^{1,2}.

A adição de nanopartículas a uma matriz polimérica é uma estratégia para obter materiais com melhor resistência e outras propriedades, como a ótica, a elétrica, a magnética e a permeabilidade, que têm recebido uma enorme atenção por parte dos meios acadêmicos e de engenharia³⁻¹⁰. Se a matriz for uma mistura de polímeros, a incorporação de nanocargas pode impedir o desenvolvimento da morfologia, melhorar a compatibilidade de blendas poliméricas imiscíveis e impactar nas propriedades finais dos nanocompósitos¹¹⁻¹².

No entanto, devido à imiscibilidade entre a maioria dos polímeros, é necessário melhorar a adesão interfacial entre componentes com a utilização de agentes de compatibilização interfacial, como os copolímeros, reações de enxerto *in situ*, redes interpenetrantes com ligações cruzadas, compatibilização reativa e adição de um terceiro componente polimérico com boa adesão às fases presentes na blenda². Nos últimos anos, a adição de nanopartículas inorgânicas também têm sido usada como compatibilizantes, influenciando as propriedades as quais são dependentes da localização seletiva dentro ou entre as fases¹³⁻¹⁵.

Nesse cenário, tem-se o desenvolvimento de nanocompósitos de blendas de poli(metacrilato de metila) com poli(estireno-co-acrilonitrila) (PMMA/SAN) com nanopartículas inorgânicas como umas das formas mais promissoras para alcançar melhores propriedades mecânicas, térmicas e reológicas em materiais. O

principal motivo de misturar o PMMA com o copolímero SAN é a facilidade de processamento e bom equilíbrio de propriedades, transformando estes em materiais multifuncionais. Entre os diferentes tipos de nanocargas existentes, foram selecionadas a sílica e a argila montmorilonita. A sílica por ser um partícula de elevada dureza e a argila por ter resultados promissores na literatura, desde que esfoliada em grande extensão, por exemplo^{15,16}.

Neste estudo, os nanocompósitos de blendas PMMA/SAN com argila montmorilonita organicamente modificada e sílica foram processados em extrusora monorosca, sendo, posteriormente, investigado a influência dessas nanocargas nas propriedades térmicas e reológicas dos materiais obtidos.

Metodologia

Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de polímeros: um polímero PMMA Acrigel® LEP 100 (índice de fluidez de 3,8 g/10min, norma ASTM D1238, 230 °C e 3,8 kg) e o copolímero SAN Luran® 388S (índice de fluidez de 22 cm³/10min, norma ISO 1133, 220°C e 10kg). Uma argila montmorilonita organicamente modificada com um sal de amônio quarternário e comercialmente conhecida como Cloisite® 20A, da Southern Clay Products, INC. As nanopartículas de sílica (hidrofílica) são da empresa Evonik Industries com nome comercial AEROSIL® 300. O aminosilano utilizado para modificar a superfície das nanopartículas de sílica foi adquirido da empresa Sigma Aldrich, com nome comercial de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES).

Métodos

Modificação superficial das nanopartículas de sílica

Foi utilizado 3% em massa de APTES para 20 gramas de sílica, na presença de 0,4 mL de água, 0,02 mL de ácido clorídrico (HCl), utilizado como catalisador, e 30 mL de álcool isopropílico utilizado como veículo para garantir um tratamento uniforme da superfície das nanopartículas.

O APTES, o HCl, a água e o álcool foram adicionados num becker, sendo levado a um agitador magnético durante 30 minutos sem aquecimento. Depois desse período, a solução e a sílica foram adicionadas em recipientes de plástico e misturados manualmente com um bastão de vidro para homogeneizar. As pastas foram tratadas durante 30 minutos em um banho ultrassom sem aquecimento, e após esse tempo foram espalhadas em bandejas e colocadas em estufa à vácuo durante 16 horas à 80 °C.

Preparação dos concentrados PMMA/silica

Os concentrados de PMMA/sílica foram preparados com o objetivo de diminuir o volume das nanopartículas e facilitar a mistura durante o processamento por extrusão. Antes da preparação as matérias primas foram secas em estufa. As nanopartículas de sílica tratadas com APTES (aSi) foram secas durante 24 horas, a temperatura de 120 °C, em estufa à vácuo. O PMMA foi mantido durante 24 horas em estufa de ar circulante a 60 °C para uma pré secagem, e posteriormente, transferido para uma estufa à vácuo, onde permaneceram por mais 24 horas a temperatura de 60 °C. A acetona foi utilizada como solvente do PMMA. Os concentrados com sílica foram moídos em moinho criogênico e secos durante 24 horas a 60 °C.

Processamento por extrusão

A mistura por fusão foi realizada utilizando uma extrusora monorosca da marca SEIBT, modelo ES25, com diâmetro de rosca de 30mm, razão L/D =25 e velocidade de rotação de rosca de 20 RPM, usando o seguinte perfil de temperatura da alimentação para a matriz: 230/240/230/220°C. Antes dessa etapa, os materiais foram submetidos a um processo de secagem em estufa à vácuo a uma temperatura de 60°C para os polímeros, concentrados e 100°C para argila, durante 24 horas. A Tabela 1 apresenta as formulações processadas para este trabalho.

Tabela 1 - Formulações dos materiais utilizados

Materiais	% em massa (PCR)
PMMA	100
PMMA/SAN	95/5
PMMA/SAN/aSi	95/5/05
PMMA/SAN/MMT	95/5/05
PMMA/SAN/MMT/aSi	95/5/0,25/0,25
PMMA/SAN/MMT/aSi	95/5/0,5/0,5
SAN	100

Medidas de índice de fluidez (MFI)

As medidas de índice de fluidez dos polímeros, blenda polimérica e dos nanocompósitos foram realizadas utilizando os materiais processados por extrusão, em um equipamento da marca HONGTUO, modelo DH-MI-BP, padronizado de acordo com a norma ASTM D1238, utilizando temperatura de 230°C e um peso de 3,8kg.

Termogravimetria (TGA)

Foram realizadas análises termogravimétricas em equipamento da marca Perkin Elmer, modelo STA8000, sob atmosfera de nitrogênio, da temperatura ambiente até 750°C a uma taxa de 10°C/min.

Resultados e discussão

Medidas de índice de fluidez (MFI)

Os resultados das medidas de índice de fluidez são apresentados na Figura 1.

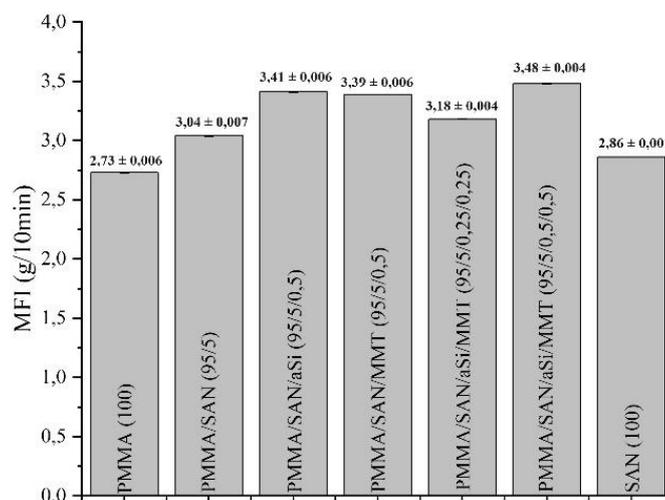


Figura 1 – Resultados de índice de fluidez dos polímeros, blenda PMMA/SAN (95/5) e nanocompósitos poliméricos

Por meio dessa análise foi possível observar que a incorporação das cargas inorgânicas na blenda PMMA/SAN resultou em um aumento do índice de fluidez (diminuição da viscosidade) em torno de 12% para o nanocompósito PMMA/SAN/aSi e 11% para o nanocompósito PMMA/SAN/MMT. Já nos nanocompósitos contendo as duas cargas, constatou-se que o aumento da concentração também aumentou o índice de fluidez. Esse aumento da fluidez pode estar relacionado tanto ao nível de dispersão da argila (intercalação e/ou esfoliação), sua interação com blenda polimérica e o alinhamento da lamelas da argila em direção ao fluxo, além do formato esférico das nanopartículas de sílica, que poderiam atuar como um lubrificante durante a fusão, facilitando o deslizamento das cadeias poliméricas.

Termogravimetria

As curvas de termogravimetria são apresentadas na Figura 2 e a temperatura de início de degradação (T_{onset}) na Tabela 2.

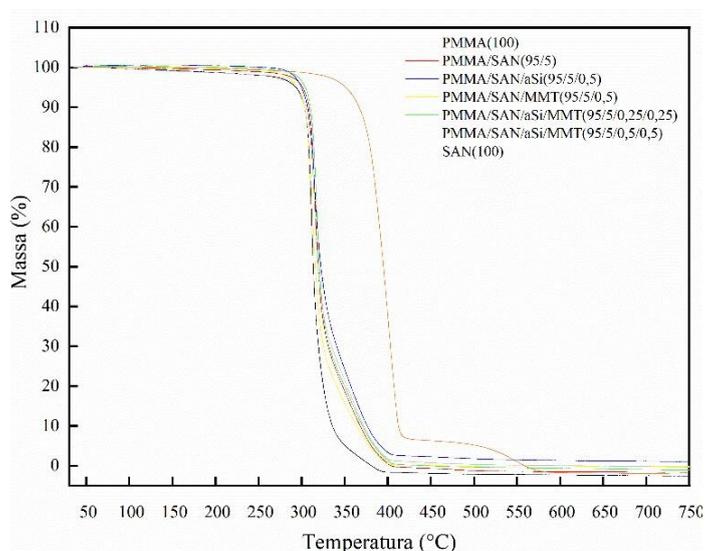


Figura 2 - Curva de TGA dos polímeros, blenda PMMA/SAN (95/5) e nanocompósitos poliméricos

Tabela 2 - Formulações dos materiais utilizados

Materiais	T_{onset} (°C)
PMMA (100)	302
PMMA/SAN (95/5)	308
PMMA/SAN/aSi (95/5/0,5)	302
PMMA/SAN/MMT (95/5/0,5)	297
PMMA/SAN/MMT/aSi (95/5/0,25/0,25)	309
PMMA/SAN/MMT/aSi (95/5/0,5/0,5)	305
SAN (100)	371

O resultado de termogravimetria da blenda PMMA/SAN (95/5) foi intermediário aos valores dos polímeros puros. Já os nanocompósitos tanto com sílica e/ou argila não apresentaram melhoria na estabilidade térmica se comparado com a blenda polimérica. Vários trabalhos publicados na literatura relatam que o aumento da concentração de nanocargas aumentam a estabilidade térmica desses materiais. Além disso, esse resultado pode ser influenciado pela dispersão e distribuição das nanocargas além da da miscibilidade da blenda PMMA/SAN, onde as nanocargas podem migrar preferencialmente para uma fase específica ou se localizar na interface.

Conclusões

Os resultados de MFI apresentaram um aumento deste índice da blenda polimérica e dos nanocompósitos se comparado aos polímeros puros, sendo esses dados essenciais para possíveis ajustes dos parâmetros de processo durante a etapa de moldagem por injeção dos corpos de prova de tração. Já a análise térmica evidenciou que a concentração e a presença das nanocargas não proporcionaram uma maior estabilidade térmica nos nanocompósitos se comparados a blenda polimérica, podendo ter sido influenciada pela sua dispersão e distribuição durante a etapa de mistura fusão.

Agradecimentos

À UNIFEI pela bolsa concedida.
As empresas INEOS Styrolution e UNIGEL Plásticos pela doação dos polímeros utilizados neste projeto de pesquisa.
Ao LABTERMO e LABPROC pela infraestrutura de ensaios.

Referências

- UTRACKI, L.A. **Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology**, Hanser, Munich, 1989.
- ROBESON, L.M. **Polymer Blends – A Comprehensive Review**, Hanser, New York, 2007.
- LI, W; SPOELSTRA, A.B.; GOOSENS, J.G.P. Morphology and rheological properties of silica filled poly(carbonate)/poly(methyl methacrylate) blends. **Polymer Engineering & Science**, v.55, p.1951-1959, 2015.
- SALEHIYAN, R. *et al.* Characterization of effects of silica nanoparticles on (80/20) PP/PS blends via nonlinear rheological properties from fourier Transform rheology. **Macromolecules**, v.48, p. 4669-4679, 2015.

5 PALACIOS, J.K. *et al.* Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents. **European Polymer Journal**. v.85, p.532-552, 2016.

6 WANG, H. *et al.* Rheology of nanosilica compatibilized immiscible polymer blends: formation of a “heterogeneous network” facilitated by interfacially anchored hybrid nanosilica. **Macromolecules**, v.50, p.9494-9506, 2017.

7 KONG, M. *et al.* Morphology mapping of nanoparticle filled immiscible polymer blends in flow: the existence of a critical ratio between nanoparticle concentration and droplet concentration. **ACS Omega**, v.3, p.11550-11557, 2018.

8 YAN, X., *et al.* Microstructure evolution of immiscible PP/PVA blend tuned by polymer ratio and silica nanoparticles. **Polymers**, v.10, p.1031-1048, 2018.

9 MONFARED, A.; ARANI, A.J. Morphology and rheology of (styrene-butadiene rubber/acrylonitrile-butadiene rubber) blends filled with organoclay: the effect of nanoparticle localization. **Applied Clay Science**, v.108, p.1-11, 2015.

10 GENOYER, J.; DEMARQUETTE, N.R.; SOULESTIN, J. Effect of clay particles size and location on coalescence in PMMA/PS blends. **Journal of Rheology**, v.63, p.883-893, 2019.

11 CHANDRASEKHARAKURUP, S.; SHANKS, R.; THOMAS, S. **Nanostructured polymer blends**. Elsevier, 2014.

12 ZIA, K.M. *et al.* **Bionanocomposites: Green Synthesis and Applications; Micro and Nano Technologies**. Elsevier, 2020.

13 CHUNG, H.J. *et al.* Controlling the location of nanoparticles in polymer blends by tuning the length and end group of polymer brushes. **ACS Macroletters**, v. 1, p.252-256, 2012.

14 FU, Z. *et al.* Immiscible polymer blends compatibilized with reactive hybrid nanoparticles: morphologies and properties. **Polymer**, v.132, p.353-361, 2017.

15 PARPAITE, T. *et al.* Janus hybrid silica/polymer nanoparticles as effective compatibilizing agents for polystyrene/polyamide6 melted blends. **Polymer**, v.90, p. 34-44, 2016.

16 PANG, D. *et al.* Influence of clay on the morphology and phase separation behavior of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 31, p.1470-1483, 2013.