



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)

Programa de Pós-Graduação em

PPgCEM

Ciência e Engenharia de Materiais

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDAS POLI(METACRILATO
DE METILA) (PMMA) COM PARTÍCULAS ELASTOMÉRICAS E
POLICARBONATO (PC)

Thatiana Cristina Pereira de Macedo

Orientador:
Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito

Dissertação n.º 185/PPGCEM

Fevereiro de 2017
Natal – RN

THATIANA CRISTINA PEREIRA DE MACEDO

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA BLENDAS POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA) COM PARTÍCULAS ELASTOMÉRICAS E POLICARBONATO (PC)

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: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito
Área de concentração: Polímeros e compósitos
Agência Financiadora: CNPq

**NATAL/RN
2017**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN
Sistema de Bibliotecas – SISBI

Catálogo da Publicação na Fonte - Biblioteca Central Zila Mamede

Macedo, Thatiana Cristina Pereira de.

Processamento e caracterização da Blenda poli(metacrilato de metila) (PMMA) com partículas elastoméricas e policarbonato (PC) / Thatiana Cristina Pereira de Macedo. - 2017.

92 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito.

1. Materiais poliméricos - Dissertação. 2. Blenda PMMA/PC - Dissertação. 3. PMMA elastomérico - Dissertação. 4. Miscibilidade - Dissertação. 5. Inversão de fase - Dissertação. 6. Morfologia - Dissertação. I. Ito, Edson Noriyuki. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 546.261

Dedico aos meus pais, meu esposo e minha filha.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por sua infinita bondade.

Ao professor e orientador Dr. *Edson Noriyuki Ito*, pela paciência e por todos os ensinamentos, que contribuíram não só para a minha formação acadêmica como também profissional.

A professora Dr^a. *Rosângela de Carvalho Balaban*, pela participação na banca e por sempre se dispor a contribuir com os trabalhos.

Ao professor Dr. *Marcelo Massayoshi Ueki* pela participação na banca e pelas contribuições.

Aos meus pais *Ana Maria Pereira de Macedo* e *Ubiratan Izaias de Macedo*, por serem pais atenciosos e exemplos de professores, com profissionalismo, dedicação e amor à profissão que serviram para me estimular a seguir à docência, cujo primeiro passo está sendo dado com a realização do mestrado.

Ao meu marido *Igor Vitor da Costa Basílio* e a minha filha *Luiza Macedo Basílio*, que são os propulsores para a busca da realização profissional, por estarem sempre ao meu lado e me apoiarem.

A minha irmã *Thaís Cristina Pereira de Macedo*, minha companheira de uma vida, que sempre me estimulou a seguir e concretizar meus sonhos.

A minha sogra, *Maria Luciene Gomes Costa*, por todo apoio.

A todos os amigos, que sempre estiveram ao meu lado, tornando a vida mais doce e facilitando a ultrapassagem de obstáculos.

Aos companheiros do Laboratório de Polímeros – LabPol, *Anna Raffaella Matos*, *Adriano Mattos*, *Caroline Suzy*, *Erik Santos*, *Laurenice Martins*, *Juciklécia Reinaldo*, *Kaio Max*, *Manoella Cavalcante*, *Francione Araujo*, *Raiza Freitas*, *Jéssica Silva*, *Ana Paula Dantas*, *Camilla Thais* e *Lindolpho Lima* pelo companheirismo, pelos ensinamentos e por todas as contribuições ao longo da realização do trabalho.

A Professora *Laura Hecker de Carvalho* pela disponibilização do uso dos equipamentos para realização da resistência ao impacto.

Ao Professor *Tomas Jeferson Alves de Melo*, ao aluno de pós-doutorado *Pankaj Agrawal* e a aluna *Ailana*, da Universidade Federal de Campina Grande, pelas análises de reometria capilar.

Ao Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelos ensaios de tração realizados pelos alunos *Jonas* e *Lindolpho*.

A Embrapa Instrumentação, pela realização da análise termogravimétrica.

Ao CNPq, pela bolsa e apoio financeiro.

Ao Ministério de Ciências e Tecnologia, pelo apoio financeiro.

Não é sobre chegar no topo do mundo
E saber que venceu,
É sobre escalar e sentir
Que o caminho te fortaleceu.
(Ana Vilela)

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo do comportamento reológico, mecânico e microestrutural da blenda poli(metacrilato de metila)/policarbonato (PMMA/PC), utilizando um PMMA com partículas elastoméricas até a inversão de fase. A preparação da blenda PMMA/PC foi feita em extrusora rosca simples e rosca dupla co-rotacional, com posterior moldagem por injeção. As mudanças nas características físicas e químicas do policarbonato foram analisadas por viscosimetria e por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), antes e após o processamento. As caracterizações mecânicas foram realizadas por ensaio de tração uniaxial e impacto Izod. Os ensaios reológicos foram feitos por medidas de índice de fluidez (MFI) e reometria capilar. Para a análise microestrutural da blenda polimérica foram utilizados microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A temperatura de início de decomposição térmica foi determinada por análise termogravimétrica (TG). Os resultados do MFI nas condições de processamento indicaram maior fluidez do policarbonato e que, entre todas as composições estudadas, a maior parte delas apresentou maior valor de MFI para os materiais processados em extrusora rosca dupla. Por reometria capilar dos materiais sem processamento, observou-se menor variação da viscosidade do PC em função do aumento da taxa de cisalhamento. Por TG, foi verificada maior temperatura de início de degradação para o PC, mas o processamento alterou mais a estabilidade térmica desse polímero do que para o poli(metacrilato de metila). As medidas de viscosidade intrínseca do policarbonato indicaram uma possível degradação por cisão de cadeias, após o processamento, devido a diminuição da massa molar do material. Por FTIR, não foram identificadas bandas distintas para o PC antes e após o processamento. A caracterização mecânica por tração uniaxial revelou maior resistência máxima à tração, maior módulo de elasticidade e maior alongamento na ruptura para o policarbonato e que a compatibilidade da blenda PMMA/PC variou com a concentração de PC, sendo observadas algumas composições que apresentaram sinergismo nas propriedades. Por resistência ao impacto Izod, foi constatada a elevada resistência ao impacto do PC, quando comparado ao PMMA, mas a adição de 20% em massa de PC na matriz de PMMA elevou de forma significativa a resistência ao impacto da blenda PMMA/PC. Pela análise morfológica por AFM, foi possível visualizar a presença de partículas elastoméricas esféricas com tamanho médio de cerca de 182 ± 20 nm no PMMA, distribuídas de forma uniforme ao longo de sua microestrutura; enquanto o PC apresentou apenas uma fase homogênea. Para a blenda PMMA/PC, verificou-se a presença de duas fases bem definidas ao longo de todas as composições, e houveram indícios de morfologia com características de co-continuidade para as composições entre a 70/30 e 50/50, tanto para os materiais processados em extrusora rosca simples quanto em rosca dupla. No que diz respeito as propriedades mecânicas da blenda PMMA/PC, as composições com maior percentual de PMMA foram as que apresentaram melhores resultados de alongamento na ruptura e resistência na ruptura, com propriedades intermediárias de resistência ao impacto Izod. Na inversão de fases, por sua vez, os resultados seguiram as características do policarbonato, não havendo ganhos significativos de propriedades.

Palavras-chave: Blenda PMMA/PC, PMMA elastomérico, miscibilidade, inversão de fase, morfologia.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the rheological, mechanical and microstructural behavior of poly (methyl methacrylate)/polycarbonate (PMMA/PC) blends using a PMMA with elastomeric particles until phase inversion. The PMMA/PC blends were processed in single screw extruder and co-rotational twin screw extruder, with subsequent injection molding. The changes in the physical and chemical characteristics of the polycarbonate were analyzed by viscosimetry and by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) before and after processing. The mechanical characterizations were performed by uniaxial tensile test and Izod impact. The rheological tests were done by melt flow index (MFI) and capillary rheometry. Microstructural analysis of the polymer blends was performed using atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM). The thermal degradation temperature was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The results of the MFI in the processing conditions indicated a higher flowability of the polycarbonate among all the studied compositions; most of them present higher value of MFI for the materials processed in twin screw extruder. In the capillary rheometry of the unprocessed materials a lower PC viscosity variation was observed as a function of the shear rate increase. TGA showed a higher degradation onset temperature for the PC, but the processing altered the thermal stability of that polymer more than for poly (methyl methacrylate). The intrinsic viscosity measurements of the polycarbonate indicated a possible degradation by chain scission after processing due to the decrease in the molar mass of the material. The FTIR did not identify distinct bands for the PC before and after the processing. The mechanical characterization by uniaxial tensile revealed higher tensile strength, higher modulus of elasticity and greater elongation at break for polycarbonate, and the compatibility of PMMA/PC blends varied with PC concentration, with some compositions that showed synergism in the properties. Izod impact strength showed a high PC impact strength when compared to PMMA, but the addition of 20 wt% of PC in the PMMA matrix significantly increased the impact strength of PMMA/PC blends. The morphological analysis by AFM visualized the presence of spherical elastomeric particles with an average size of about 182 ± 20 nm in the PMMA, evenly distributed along its microstructure, while the PC presented only one homogeneous phase. The PMMA/PC blend showed two well-defined phases throughout all the compositions, and showed evidence of morphology with co-continuity characteristics for the compositions between 70/30 and 50/50 wt%, both for the materials processed in single screw extruders as well as twin screw extruders. The compositions with the highest percentage of PMMA in the PMMA/PC blends were the ones with the best results of rupture strength and elongation at break, and the Izod impact resistance showed intermediate properties. The results in the phase inversion followed the characteristics of the polycarbonate, not showing significant gains of properties.

Keywords: PMMA/PC blends, elastomeric PMMA, miscibility, phase inversion, morphology.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	x
1 INTRODUÇÃO	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
2.1 Materiais poliméricos.....	4
2.1.1 Poli(metacrilado de metila)	4
2.1.2 Policarbonato	8
2.2 Blendas poliméricas	11
2.2.1 Conceitos fundamentais sobre blendas poliméricas	12
2.2.1.1 Miscibilidade e compatibilidade	13
2.2.1.2 Microrreologia: coalescência e cominuição	16
2.2.1.3 Análise dos parâmetros de interação em blendas poliméricas.....	20
2.3 Propriedades de polímeros e blendas poliméricas.....	22
2.3.1 Comportamento mecânico dos polímeros e blendas poliméricas	23
2.3.2 Mecanismos de deformação e características de fratura observados em polímeros e blendas poliméricas	24
2.3.3 Importância da microestrutura na caracterização de blendas poliméricas	27
3 REVISÃO DA LITERATURA	30
3.1 Blendas PMMA/PC.....	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Materiais.....	36
4.2 Métodos.....	37
4.2.1 Processamento do material.....	38
4.2.1.1 Processamento em extrusora rosca simples.....	38
4.2.1.2 Processamento em extrusora rosca dupla	38
4.2.1.3 Avaliação do tempo de residência nas extrusoras	39
4.2.1.4 Moldagem por injeção	40
4.2.2 Medida de índice de fluidez.....	40
4.2.3 Análise de reometria capilar	41
4.2.4 Ensaio de tração	41
4.2.5 Ensaio de impacto.....	41
4.2.6 Preparação de amostras por crio-ultramicrotomia.....	42

4.2.7 Microscopia de força atômica	42
4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura	43
4.2.9 Análise termogravimétrica	43
4.2.10 Viscosimetria	43
4.2.11 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 Avaliação do tempo de residência nas extrusoras	44
5.2 Análise teórica de miscibilidade da blenda	44
5.3 Caracterização preliminar	45
5.3.1 Medidas de índice de fluidez	45
5.3.2 Reometria capilar	48
5.4 Caracterizações após o processamento	50
5.4.1 Análise visual de transparência	50
5.4.2 Análise termogravimétrica	52
5.4.3 Medidas de índice de fluidez	55
5.4.4 Viscosidade intrínseca	56
5.4.5 FTIR	58
5.4.6 Resistência à tração	59
5.4.7 Resistência ao impacto	64
5.4.8 Microscopia de força atômica	66
5.4.9 Microscopia eletrônica de varredura	71
6 CONCLUSÃO	73
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
ANEXO A – Ficha Técnica do Policarbonato	84
ANEXO B – Ficha técnica do PMMA	86
APÊNDICE A – Equações para cálculo da tensão, taxa de cisalhamento e viscosidade a partir do MFI.	87
APÊNDICE B - Cálculo do parâmetro de interação binário	88
APÊNDICE C – Resultados do FTIR para o policarbonato	89
APÊNDICE D - Resultados obtidos no ensaio de tração	90
APÊNDICE E - Resultados obtidos para as composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Unidade repetitiva do PMMA.....	5
Figura 2: Fotomicrografia das partículas elastoméricas na blenda PMMA/PET.....	7
Figura 3: Unidade repetitiva do PC de bisfenol-A.....	9
Figura 4: Esquema de formação de gotas: a) em fluxos cisalhantes uniformes b) em campos de fluxo hiperbólicos.	17
Figura 5: Variação das propriedades de blendas poliméricas em função da composição.	23
Figura 6: Comportamento tensão versus deformação para polímeros frágeis (Curva A); plásticos (Curva B); e elastômeros (Curva C).....	24
Figura 7: Tipos de morfologia observados em blendas poliméricas imiscíveis.	28
Figura 8: Fluxograma dos métodos utilizados.	37
Figura 9: Perfil de rosca das extrusoras utilizadas: a) rosca simples b) rosca dupla.	39
Figura 10: Dimensões dos corpos de prova do Tipo I, conforme norma ASTM D638.	40
Figura 11: Região do corpo de prova preparada por ultramicrotomia.	42
Figura 12: Mapa de miscibilidade da blenda PMMA/PC.	45
Figura 13: Resultados de MFI dos materiais antes do processamento.	46
Figura 14: Resultados de viscosidade capilar dos materiais sem processamento....	49
Figura 15: Corpos de prova da blenda PMMA/PC moldados por injeção à temperatura de 250°C.	51
Figura 16: Resultados de termogravimetria e DTG a) do policarbonato e b) do poli(metacrilato de metila)	54
Figura 17: Resultados do índice de fluidez da blenda PMMA/PC.	56
Figura 18: Resultados de massa molar viscosimétrica média do policarbonato processado.....	57
Figura 19: Espectro no infravermelho do policarbonato.	58
Figura 20: Curvas características de tensão versus deformação do PC, do PMMA elastomérico e do PMMAc puros.....	59
Figura 21: Comparação entre os resultados de alongamento na ruptura das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.	61
Figura 22: Comparação entre os resultados de resistência na ruptura das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.	62
Figura 23: Comparação entre os resultados de resistência no escoamento das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.....	63
Figura 24: Comparação entre os resultados de módulo de elasticidade das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.	64
Figura 25: Análise de compatibilidade da resistência ao impacto da blenda em estudo em diferentes concentrações.....	65
Figura 26: Análise da variação da resistência ao impacto do PMMA com a adição de 20% em massa de policarbonato.	66
Figura 27: Morfologia obtida por AFM do a) PMMA elastomérico b) PC.	66

Figura 28: Morfologia obtida por AFM da blenda PMMA/PC (80/20) processadas em: a) extrusora rosca simples b) extrusora rosca dupla.	67
Figura 29: Micrografias de todas as composições de blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca simples e rosca dupla.	70
Figura 30: Proposta de morfologia para a blenda PMMA/PC.	71
Figura 31: MEV da blenda PMMA/PC com baixo teor de fase dispersa.	72
Figura 32: Resultados de índice de fluidez das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.	91
Figura 33: Resultados de resistência no escoamento das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.	91
Figura 34: Resultados de resistência na ruptura das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.	91
Figura 35: Resultados de alongamento na ruptura das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.	92
Figura 36: Resultados de módulo de elasticidade das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.	92
Figura 37: Resultados de resistência ao impacto das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades típicas do PMMA.	6
Tabela 2: Propriedades típicas do PMMA com partículas elastoméricas.	8
Tabela 3: Propriedades típicas do PC.	10
Tabela 4: Composições da blenda estudadas.	36
Tabela 5: Diferentes condições utilizadas para obtenção da Medida de índice de fluidez.	40
Tabela 6: Variação do tempo de residência para as extrusoras rosca simples e rosca dupla.	44
Tabela 7: Variação do índice de fluidez do material com a mudança de massa.	47
Tabela 8: Resultados de tensão, taxa de cisalhamento e viscosidade aparente obtidos a partir do MFI.	47
Tabela 9: Resultados de razão de viscosidade obtidos a partir do MFI.	48
Tabela 10: Resultados da razão de viscosidade dos materiais sem processamento.	49
Tabela 11: Temperaturas de início de degradação dos materiais estudados.	55
Tabela 12: Grupos característicos presentes em espectros de policarbonato de bisfenol A.	58
Tabela 13: Comparação entre a resistência na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade do PMMAc e PMMA elastomérico.	60
Tabela 14: Medidas de área, comprimento e diâmetro médios das partículas de PC dispersas em matriz de PMMA.	68
Tabela 15: Diâmetro médio das partículas de fase dispersa da blenda PMMA/PC.	72
Tabela 16: Resultados do ensaio de tração.	90

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM – Microscopia de força atômica
ASTM – American Society for Testing and Materials
B – Parâmetro de interação binário característica dos segmentos dos componentes A e B
 $B_{\text{crítico}}$ – Parâmetro de interação crítico
BET – Método de adsorção multimolecular
CD – Compact disc
d – Diâmetro da gota
DEMAT – Departamento de Engenharia de Materiais
 d_{eq} – Diâmetro médio de equilíbrio das partículas
DRX – Difração de raios x
DSC – Calorimetria diferencial de varredura
DVD – Digital Video Disc
 E_{DK} – Energia para romper a partícula ou gota
EVAc-VC – Copolímero de etileno, acetato de vinila e cloreto de vinila
F – Carga aplicada x 9,807;
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
h – Horas
k – Número capilar
Kcoalescência – Taxa de coalescência
Kcominuição – Taxa de quebra das partículas
l – Comprimento do capilar
M – Massa molar do mero
MEV- Microscopia eletrônica de varredura
MFI – Medida de índice de fluidez
MMA – Metacrilato de metila
 M_{WA} – Massa molar da unidade repetitiva do polímero A
 M_{WB} – Massa molar da unidade repetitiva do polímero B
P – Pressão
PC – Policarbonato
PET – Poli (tereftalato de etileno)
PMMA – Poli(metacrilato de metila)
Pr– Probabilidade de colisão
Q – Índice de fluidez/600xdensidade
R – Constante universal dos gases
 R_n – Raio do orifício do capilar
 R_p – Raio do pistão
s – Segundos
SAN – Copolímero estireno-acrilonitrila
SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho
SMA – Estireno-anidridomaléico
T – Temperatura absoluta
TBATPB – Tetrabutilamônia tetrafenilborato
TCIS – Temperatura crítica inferior de solução
TG – Termogravimetria
THF – Tetra-hidrofurano
UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UV – Ultravioleta

VA – Volume do componente A da mistura
VB – Volume do componente B da mistura
 \tilde{V}_i – Volume molar do componente i
Vref – Volume de referência arbitrário
2D-FFT – Transformada de Fourier rápida bidimensional
 ΔG_m – Variação molar de energia livre de mistura
 ΔH_m – Variação molar de entalpia de mistura
 ΔS_m – Variação molar de entropia de mistura
 η_1 – Viscosidade da fase dispersa
 η_2 – Viscosidade da matriz
 η_d – Viscosidade da fase dispersa,
 λ – Razão de viscosidade entre a gota dispersa e a matriz
 ρ – Densidade do polímero na temperatura de interesse
 ρ_A – Densidade do polímero A
 ρ_B – Densidade do polímero B
 $\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento
 ν_{12} – Tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz
 σ – Tensão de cisalhamento local
 ΣF_i – A soma das constantes de atração molar dos grupos químicos na unidade repetitiva do polímero
 ϕ – Fração volumétrica do polímero “i” na mistura
 ν – Tensão interfacial
 δA – Parâmetro de solubilidade do polímero A
 δB – Parâmetro de solubilidade do polímero B

1 INTRODUÇÃO

Muitos desafios se encontram em andamento nas áreas de ciência e tecnologia de polímeros, principalmente o desenvolvimento de propriedades que venham a ampliar sua aplicação em diversos campos tecnológicos (Hage Jr., 1998). Esses desafios estão diretamente associados às limitações que, em geral, os materiais poliméricos apresentam: baixa força de ligação quando comparados aos metais e cerâmicas; baixo módulo de elasticidade (rigidez); temperaturas de serviço limitadas; propriedades viscoelásticas, que podem ser consideradas limitação em aplicações de suporte de carga; além da degradabilidade de alguns polímeros quando submetidos à luz solar e outras formas de radiação (Groover, 2010).

Nesse contexto, uma forma de obter novos materiais poliméricos é o desenvolvimento de blendas poliméricas, usualmente mais barato e rápido do que a síntese de novos polímeros, ou a criação de novas rotas de polimerização, possibilitando a melhoria das propriedades dos polímeros já existentes.

As blendas poliméricas pertencem a uma família de materiais poliméricos que são obtidas por meio da mistura ou combinação de dois ou mais polímeros para melhorar suas propriedades físicas (Osswald e Menges, 2003). É o método mais versátil e econômico para produzir novos materiais poliméricos multifásicos que são capazes de satisfazer as complexas exigências de desempenho (Thomas, Harrats e Groeninckx, 2006).

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) apresenta alta dureza superficial, com baixa resistência ao impacto e ao calor. O policarbonato (PC), por sua vez, tem como características elevada resistência ao impacto e baixa dureza superficial. Dessa forma, a mistura mecânica do PMMA com o PC pode resultar na combinação de propriedades não encontradas em um único polímero (Utracki, 1989).

A Blenda PMMA/PC tem atraído interesse acadêmico, com diversos trabalhos publicados nas últimas décadas (Saldanha e Kyu, 1987; Nishimoto, Keskkula e Paul, 1991; Agari *et al.* 1997; Montaudo, Puglisi e Samperi, 1998; Marin e Favis, 2002; Penco *et al.*, 2007; An, Yang e Dong, 2007; Dixit *et al.*, 2009; Singh *et al.*, 2010; Velasco *et al.*, 2010; Li e Shimizu, 2011; Xi *et al.*, 2014). Destaca-se que, nesses estudos, as inferências sobre a miscibilidade e a compatibilidade das blendas PMMA/PC variam bastante, dependendo do método de mistura e das condições de processamento utilizados.

Entre os principais resultados obtidos, os autores verificaram, ao longo dos estudos, que a referida blenda apresenta elevada resistência ao impacto, quanto maior o percentual de PC constituinte; que o PC apresenta menor módulo de elasticidade e maior alongamento na ruptura do que o PMMA comum; e a adição de PMMA em matriz de PC proporciona uma diminuição do alongamento na ruptura e o aumento do módulo de elasticidade (Li e Shimizu, 2011). O uso de um catalisador (1% em massa de TBATPB – tetrabutilamônia tetrafenilborato) pode refletir na observação de única TG do material misturado em reômetro de torque, evidenciando a miscibilidade do material estudado (Penco *et al.*, 2007).

Pelos estudos, foi observado, ainda, que a morfologia e a transparência dessa blenda dependem, de forma significativa, da taxa de cisalhamento exercida durante o processamento por fusão. Dessa forma, concluiu-se que misturas obtidas por maior cisalhamento apresentam excelente transparência óptica, enquanto as obtidas a menor cisalhamento são opacas; e que o material processado com baixa taxa de cisalhamento apresenta morfologia mais grosseira (partículas de fase dispersa de cerca de 200 nm a 2 μ m), enquanto nas amostras processadas com alto cisalhamento, são observados domínios homogeneamente dispersos e com fase dispersa na ordem de nanômetros (10 a 50 nm) (Li e Shimizu, 2011). Portanto, a escolha de um processamento adequado está diretamente relacionada à morfologia e as propriedades da blenda polimérica desejada.

É necessário destacar que nenhum dos trabalhos publicados sobre a blenda PMMA/PC tem como base um sistema complexo de mistura, fazendo uso de um PMMA com partículas elastoméricas. A presença dessas partículas pode modificar as características da blenda, promovendo a obtenção de propriedades diferenciadas daquelas observadas para blendas poliméricas com o PMMA comum. Reinaldo (2013) realizou pesquisas com um PMMA elastomérico em blenda com poli(tereftalato de etileno) (PET), verificando que as partículas elastoméricas tinham um diâmetro médio em torno de 300 nm e, para a blenda PMMA/PET, foi observado um sinergismo nas propriedades e se destacou o PMMA elastomérico como um polímero com potencial para diversas aplicações. Observa-se, então, que há um potencial uso desse material, podendo promover melhorias no caso da blenda polimérica estudada.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo analisar as propriedades reológicas e mecânicas, além das características microestruturais da

blenda PMMA/PC, utilizando o PMMA com partículas elastoméricas. A blenda em estudo foi obtida por processamento em extrusora rosca simples e rosca dupla, visando avaliar a influência do tipo de extrusora sobre as medidas de índice de fluidez, as curvas de reometria capilar, a resistência à tração, a resistência ao impacto e a morfologia obtida por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. Os polímeros puros foram caracterizados por viscosimetria, análise termogravimétrica e espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier.

Assim, o presente estudo está estruturado em uma introdução, onde foi levantada a problemática, as questões de pesquisa e os objetivos. Logo após a introdução está descrita a revisão bibliográfica e a fundamentação teórica necessária para o entendimento do trabalho como um todo. No capítulo seguinte, foi feita a descrição dos materiais e da metodologia utilizada para o desenvolvimento da pesquisa. No último capítulo foram analisados, através de planilhas e gráficos, os resultados obtidos, esclarecendo o significado de cada dado, expondo, ainda, uma discussão das principais informações obtidas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Materiais poliméricos

Os polímeros são materiais constituídos de macromoléculas compostas por estruturas internas, chamadas unidades repetitivas ou meros. Um polímero pode, então, ser considerado um material resultante da combinação de pequenas moléculas (O'dian, 2004; Askeland e Phulé, 2008). São materiais constituídos por muitas partes, ou unidades, ou monômeros, que são moléculas simples que dão origem aos polímeros, ligadas quimicamente entre si de modo a formar um sólido (Canevarolo, 2002; Smith, 1996). Podem ocorrer de forma natural, como a madeira, o amido e as proteínas; ou artificial, como a poliamida e outros diversos polímeros obtidos a partir do beneficiamento do petróleo.

Nos materiais poliméricos, os meros são unidos entre si por ligações primárias fortes (ligações covalentes), que são as ligações predominantes nos polímeros (Billmeyer, 1984). Além disso, diferentes cadeias poliméricas se atraem por meio de ligações secundárias, como pontes de hidrogênio e forças de van der Waals, chamadas ligações intermoleculares.

Os polímeros apresentam grande variedade de combinações de propriedades, como baixa densidade, baixa condutividade térmica e elétrica, e, alguns são rígidos e frágeis; outros são flexíveis com elevada deformação antes de fraturarem. Além disso, materiais poliméricos são utilizados em vários projetos devido ao seu baixo custo, alta capacidade e facilidade de processamento e conformação em diferentes formas, com propriedades como alta resistência à corrosão, baixa resistência à tração, não sendo adequados às aplicações a altas temperaturas (Osswald e Menges, 2003; Callister, 2000; Askeland e Phulé, 2008).

2.1.1 Poli(metacrilado de metila)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) é um polímero amorfo e transparente. A configuração aleatória dos átomos de carbono assimétricos origina uma estrutura amorfa, que é transparente à luz visível (Valandro, 2013). É, comercialmente, o mais importante dos polímeros acrílicos, apresentando alta resistência mecânica e

excelente estabilidade dimensional (Brydson, 1999; Odian, 2004). Sua unidade repetitiva está representada na Figura 1.

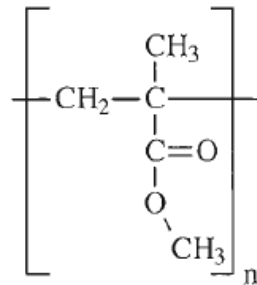


Figura 1: Unidade repetitiva do PMMA.

Como observado na Figura 1, esse polímero apresenta grupos metil e éster ligados à cadeia principal, que podem ser associados a bloqueios espaciais consideráveis e à alta rigidez do PMMA: o grupo éster determina fortemente a dinâmica molecular e o grupo metil confere rigidez à cadeia, restringindo a rotação do grupo éster (Melo *et al.*, 2004; António, 2007).

É um polímero de adição que pode ser obtido por meio dos processos de polimerização em solução, suspensão e emulsão (Odian, 2004). De forma específica, é obtido a partir da polimerização catalítica do metacrilato de metila (Kutz, 2001). Pode ser classificado como um termoplástico especial, devido a sua alta transparência, ou como polímero termoplástico amorfo (Canevarollo, 2002).

O poli(metacrilato de metila) é um termoplástico duro, rígido e transparente, que tem boa resistência ao intemperismo, elevada resistência à degradação por UV e é mais resistente ao impacto do que o vidro (Ellis e Smith, 2008; Brydson, 1999). Outras propriedades desse material são baixa absorção de água e elevada resistividade elétrica (Kutz, 2001). Valores típicos de algumas propriedades do PMMA estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades típicas do PMMA.

Propriedades do PMMA	
Densidade (mg/m ³)	1,18 – 1,19
Módulo de elasticidade (GPa)	3,10
Resistência à tração (MPa)	72
Alongamento (%)	5
Impacto Izod (J/m)	40
Temperatura de deflexão térmica a 1,81 MPa (°C)	96
Temperatura de serviço (°C)	88
Dureza (Rockwell M)	90-100

Fonte: Adaptado de Kutz, 2001.

No que diz respeito à aplicação, o PMMA é um termoplástico de grande interesse, e amplamente usado nos mais variados campos, como na fabricação de lentes, em revestimentos de superfície, em resinas de troca iônica, em próteses dentárias, clarabóias, iluminação exterior, painéis para anúncios de publicidade, lentes para as luzes traseiras dos automóveis, puxadores, maçanetas, semáforos, além de suas aplicações como substituto do vidro em janelas de aviões e barcos (Ellis e Smith, 2008; António, 2007; Osswald e Menges, 2003).

Outras possibilidades de uso do PMMA são associadas a sua combinação com elastômeros. A obtenção de blendas poliméricas com elastômeros, que devem estar dispersos sob a forma de domínios na matriz, é um ótimo meio de aumentar a resistência mecânica de polímeros frágeis, como o poli(metacrilato de metila) (PMMA) (Bucknall, 1978). Essa otimização da resistência mecânica se dá porque o elastômero tem a função de promover e controlar a deformação da matriz, fornecendo grande número de pontos concentradores de tensão (Paul e Newman, 1978). Passador, Pessan e Rodolfo Jr. (2006) destacam que termoplásticos modificados com elastômeros têm despertado grande interesse de pesquisadores e de indústrias devido à atraente relação custo/benefício e à possibilidade de aumento significativo da tenacidade sob impacto de polímeros frágeis, com a incorporação de uma fase borrachosa dispersa.

Reinaldo *et. al.* (2015) estudaram a blenda PMMA elastomérico/PET, encontrando como principais propriedades do PMMA elastomérico a resistência máxima de 34,92 MPa; o módulo de elasticidade de 1,44 GPa e o alongamento na ruptura de 51,63%. Esses valores são significativos quando comparados com o

PMMA comum, com ênfase ao alongamento na ruptura, que passa de cerca de 5% para 51% após a adição das partículas elastoméricas ao PMMA.

Nesse estudo, os autores observaram, ainda, que as partículas elastoméricas presentes nesse material apresentam um diâmetro médio em torno de 300 nm, como pode ser observado na Figura 2.

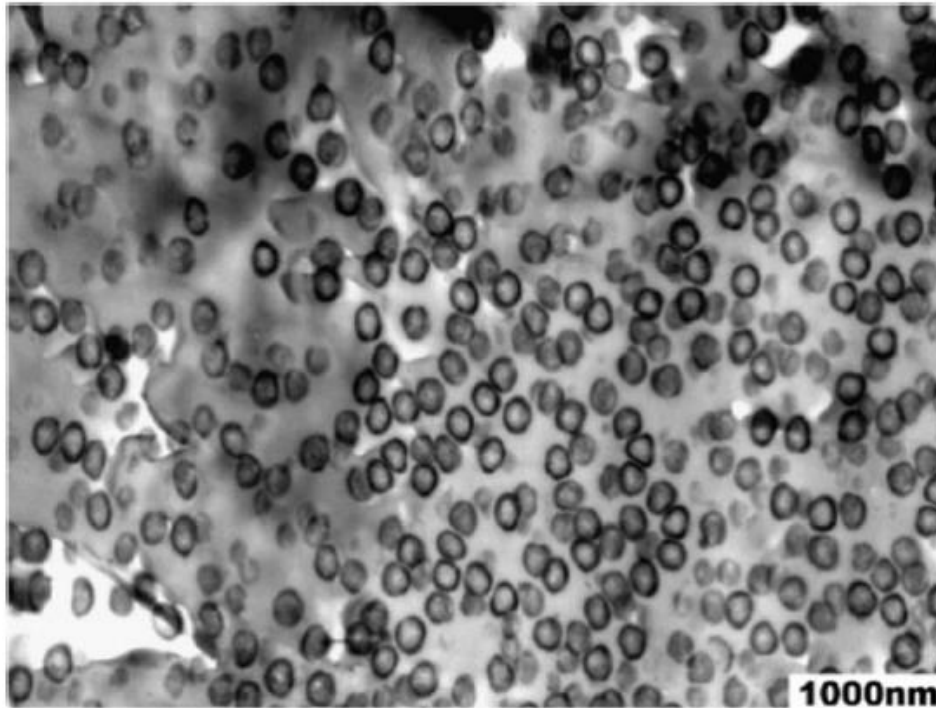


Figura 2: Fotomicrografia das partículas elastoméricas na blenda PMMA/PET.
Fonte: Reinaldo *et al.*, 2015.

A partir do estudo desenvolvido com a blenda PMMA/PET, evidenciou-se um sinergismo nas propriedades da blenda e ressaltou-se o potencial do PMMA elastomérico para outras aplicações que demandem necessidade de um material transparente e menos frágil que PMMA comum (Reinaldo *et al.*, 2015).

Desde o início do estudo de PMMA misturado com elastômeros, as patentes registradas buscavam o aumento da resistência ao impacto e melhoria de propriedades mecânicas, mantendo a transparência e a característica perolada ao misturá-lo com materiais como: copolímero butadieno-acrilato de butila-metacrilato de metila; copolímero estireno-acrilonitrila; copolímero de etileno-acetato de vinila – cloreto de vinila; anidrido maléico-estireno; poli(acrilato de butila) reticulado; e até mesmo borracha acrílica (Utracki, 1998). Portanto, o uso desse material tem por objetivo, principalmente, a diminuição da fragilidade do PMMA, resultando em

aumento de resistência ao impacto e de deformação, sem diminuição significativa da resistência.

Algumas características do PMMA com partículas elastoméricas podem ser observadas na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades típicas do PMMA com partículas elastoméricas.

Propriedades do PMMA elastomérico	
Densidade (g/m ³)	1,19
Módulo de elasticidade (GPa)	1,4*
Resistência à tração (MPa)	44*
Alongamento (%)	55*
Impacto Izod (J/m)	60
Temperatura de deflexão térmica a 1,81 MPa (°C)	83
Dureza (Rockwell M)	40
Contração de moldagem linear (%)	0,3 – 0,6

Fonte: Adaptado de Unigel, 2011 e *Reinaldo, 2013.

Comparando as propriedades características dispostas nas Tabelas 1 e 2, referentes ao PMMA comum e ao elastomérico, respectivamente, nota-se o aumento significativo do alongamento na ruptura observado devido à presença de elastômeros no PMMA, variando o alongamento na ruptura de 5% a 55%, entre os dois tipos de PMMA analisados. Por outro lado, a adição de elastômeros reflete na diminuição da resistência à tração e do módulo de elasticidade.

Portanto, embora ambos sejam transparentes e apresentem como base de suas cadeias o metacrilato de metila, a presença de partículas elastoméricas proporciona ao PMMA uma variação de propriedades que o torna extremamente interessante no desenvolvimento de novos estudos a respeito desse material.

2.1.2 Policarbonato

Os policarbonatos (PC) são obtidos por reação entre compostos poli-hidróxi e ácido carbônico (Brydson, 1999). Os policarbonatos alifáticos são utilizados na síntese de poliuretanos, plastificantes e estabilizadores de UV para PVC, apresentando estabilidade térmica inferior à dos policarbonatos aromáticos, que são termoplásticos de engenharia (Chanda e Roy, 1987; Melo, 2004; Kroschwitz, 1991).

Os materiais comerciais dessa classe mais utilizados e de maior importância comercial são os derivados da reação entre o bisfenol-A e fosgênio, sendo obtidos normalmente pela polimerização interfacial, aos quais são adicionados catalisadores do tipo amina terciária e um fenol monofuncional para controlar o comprimento da cadeia (Kutz, 2001; Stevens, 1999; Brydson, 1999).

O PC de bisfenol-A contém anéis benzênicos e grupos carbonato na cadeia principal; com grupos metila ligados à essa cadeia (Melo, 2004), como pode ser observado na unidade repetitiva representada na Figura 3:

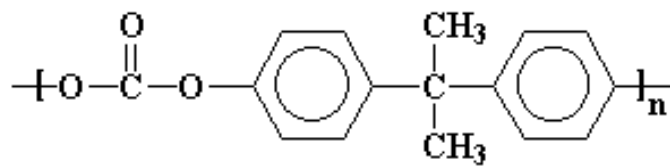


Figura 3: Unidade repetitiva do PC de bisfenol-A.

O policarbonato é utilizado em uma ampla gama de aplicações industriais devido as suas propriedades características, como alta durabilidade; excelentes propriedades mecânicas, como resistência ao impacto e módulo de elasticidade; alta resistência térmica e alta transparência (Ronkay, 2013). Brydson (1999) destaca que algumas características dos policarbonatos são: elevada rigidez, alta dureza, transparência, bom isolamento elétrico e inércia fisiológica. Além disso, segundo o autor, as principais desvantagens desse material são: preço elevado em relação a outros termoplásticos de uso geral, como polietileno, poliestireno e PVC; necessidade de cuidados especiais no processamento; cor amarela pálida (comumente mascarada com corantes); resistência limitada aos produtos químicos e à luz ultravioleta; sensibilidade ao entalhe e susceptibilidade a fissurar sob tensão (Brydson, 1999).

A Tabela 3 apresenta algumas das propriedades típicas do policarbonato.

Tabela 3: Propriedades típicas do PC.

Propriedades do PC	
Densidade (mg/m ³)	1,20
Módulo de elasticidade (GPa)	2,4
Resistência a tração (MPa)	65
Alongamento (%)	110
Impacto Izod (J/m)	860
Temperatura de deflexão térmica a 1,81 MPa (°C)	132*
Temperatura de serviço (°C)	121
Dureza (Rockwell M)	70

Fonte: Adaptado de Kutz, 2001; *Activas, 2010.

Melo (2004) descreveu as propriedades físicas do PC, destacando que são, em geral, amorfos, podendo ser cristalizados por aquecimento a elevadas temperaturas, por tratamento com solventes, por estiramento de fibras ou filmes, ou ainda, por misturas com plastificantes e outros polímeros. A temperatura de transição vítrea do PC é de 150°C, o que pode ser atribuído à restrição de movimento dos segmentos de cadeia, contendo o anel aromático, e às grandes unidades repetitivas quando comparadas a outros polímeros. Possui excelente estabilidade térmica, com decomposição a temperaturas superiores a 350°C e a perda de componentes voláteis acima de 400°C. É insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos alifáticos e cicloalifáticos, sendo seus solventes preferenciais o clorofórmio, cis-1,2-dicloroetano e o tetracloroetano. No que diz respeito às propriedades ópticas, apresenta alto índice de refração devido ao alto conteúdo de anéis aromáticos, sendo transparentes e transmitindo quase 90% da luz visível. Suas propriedades mecânicas, como resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à flexão, dependem fortemente da massa molar. Costuma apresentar elevada tenacidade e características de fratura dúctil sob várias condições.

Oréface *et al.* (2004) complementam destacando que o polycarbonato tem excelentes propriedades mecânicas, sendo a resistência ao impacto maior que qualquer outro termoplástico de engenharia e sua transparência comparável à do vidro de silicato, propriedades estas bastante desejáveis em várias aplicações comerciais.

Como descrito, ele é um material de elevada resistência, com aplicações desde a construção civil até a produção de CDs, DVDs e outros artigos de consumo.

De forma geral, é utilizado nas mais diversas aplicações, dentre as quais se destacam: fabricação de capacetes, máscaras de hóquei, janelas à prova de balas, luzes pisca-pisca, caixas de ferramentas, faróis e outras peças de automóveis; na área médica, em produtos como seringas e pulmões artificiais; na produção de embalagens e utensílios domésticos; e na indústria de material bélico (blindagens balísticas transparentes para proteção pessoal e para veículos de uso civil e militar) (Osswald e Menges, 2003; Callister, 2000, Kutz, 2001).

De forma específica, devido à elevada resistência ao impacto e à ruptura, esse material é utilizado, por exemplo, em capacetes para motociclistas e ciclistas, capacetes profissionais. A elevada transparência faz do policarbonato um material importante e muito valorizado na fabricação de lentes, óculos protetores, janelas de cabine para aviões e automóveis. A leveza, por sua vez, está associada à aplicação desse material em tetos para estádios esportivos e para-choques, por exemplo. Portanto, o policarbonato é um polímero versátil que apresenta uma combinação de propriedades, o que proporciona uma variabilidade de aplicações.

2.2 Blendas poliméricas

A aplicação de materiais poliméricos vem se acentuando com o desenvolvimento de materiais com propriedades combinadas, que tornam os polímeros possíveis substitutos de metais e cerâmicas. Essa combinação de propriedades pode ser feita com o desenvolvimento de misturas poliméricas, como as blendas poliméricas ou compósitos poliméricos (Paoli, 2008).

As blendas poliméricas, em específico, são fruto da mistura de dois polímeros, cujo processamento é realizado por meio de duas etapas principais: a de mistura ou preparação e a de moldagem ou conformação (Ito, Pessan e Hage, 2004). Existem vários processos para realizar a etapa de mistura, que pode ser feita na forma fluida a quente ou a dissolução dos componentes da blenda em um mesmo solvente que será evaporado (Paoli, 2008).

Segundo Utracki (2002), as blendas poliméricas correspondem à mistura mecânica de dois ou mais polímeros ou copolímeros onde o segundo componente necessariamente deve possuir uma concentração superior a 2% em massa. Dessa

forma, através da combinação de dois ou mais diferentes polímeros, pode-se adequar composições para atender às necessidades específicas de utilização final (Baker, Scott e Hu, 2001).

Diversos autores destacam que o desenvolvimento desses materiais é usualmente mais barato e rápido do que a síntese de novos monômeros ou a criação de novas rotas de polimerização, possibilitando o aumento das propriedades dos polímeros já existentes, sendo considerado o método mais versátil para produzir materiais capazes de satisfazer as exigências de desempenho (Paoli, 2008; Andrade, 2013; Reinaldo, 2013; Harrats, Thomas e Groeninckx, 2006).

Thomas, Shanks e Chandrasekharakurup (2014, p. 2) citam as principais vantagens da mistura de polímeros, obtendo as blendas poliméricas: o desenvolvimento de materiais com melhoria das propriedades existentes para atender necessidades específicas; a redução de custos de materiais com pouca ou nenhuma perda de propriedades; a melhoria de processamento de materiais; o atendimento das necessidades das indústrias emergentes, superando a etapa de polimerização.

Fernandes *et al.* (2012) complementa destacando que os principais motivos para o crescimento do estudo das blendas poliméricas está relacionado as vantagens a) tecnológicas: elas possuem a capacidade de combinar às propriedades de diferentes componentes de modo a obter excelentes propriedades mecânicas, térmicas e químicas; b) financeiras, pois o custo de desenvolvimento de uma blenda polimérica é menor que o custo da síntese de um novo polímero; c) ambientais, devido à possibilidade de reciclagem industrial; e d) mercadológicas, pois há a possibilidade de ajuste da composição da blenda de acordo com as especificações do cliente.

Portanto, o estudo a respeito da mistura dos polímeros envolve desde a busca por propriedades específicas até a redução dos custos, o que potencializa o estudo e o desenvolvimento de novas blendas poliméricas a serem utilizadas nas mais diversas aplicações.

2.2.1 Conceitos fundamentais sobre blendas poliméricas

No estudo de blendas poliméricas, diversos conceitos e expressões são utilizadas para classificação dos materiais obtidos após as misturas. Entre eles,

destacam-se os conceitos de miscibilidade e compatibilidade, que as caracterizam em função de suas características intrínsecas e desempenho; os conceitos relacionados à cominuição e coalescência, que estão associados ao comportamento das fases durante a mistura dos polímeros; além da análise dos parâmetros de interação dos polímeros e suas relações com a miscibilidade das blendas poliméricas.

2.2.1.1 Miscibilidade e compatibilidade

Conceitos fundamentais para o entendimento a respeito das blendas poliméricas são os de miscibilidade e compatibilidade, que estão diretamente relacionados à presença de distintas fases e ao ganho de propriedades obtido após a mistura dos polímeros.

Mittal (2012) afirma que, basicamente, três tipos diferentes de misturas podem ser distinguidos: miscíveis, imiscíveis e misturas parcialmente miscíveis. Utracki (1989) conceitua miscibilidade como uma mistura homogênea a nível molecular, associada com o valor negativo da energia livre de mistura de Gibbs ($\Delta G_m \leq 0$), que é dada pela Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H - T\Delta S \text{ (Equação 1)}$$

Onde: ΔG_m corresponde à variação molar de energia livre de mistura, ΔH_m é a variação molar de entalpia de mistura, T é a temperatura absoluta e ΔS_m é a variação molar de entropia de mistura.

Além disso, a estabilidade termodinâmica da mistura polimérica miscível é determinada por um critério que determina e afirma que a miscibilidade de um sistema é afetada pela composição e temperatura, conforme a Equação 2, que corresponde a segunda derivada da energia livre:

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

Na equação, ϕ é a fração volumétrica do polímero “i” na mistura; T é a temperatura; e P corresponde à pressão. Portanto, a blenda é miscível caso a

condição da Equação 2 seja satisfeita para toda faixa de composição, caso contrário a blenda em questão é dita imiscível.

De acordo com Olabisi, Robeson e Shaw (1979), o termo miscibilidade descreve uma única fase em misturas polímero-polímero. De forma prática, em uma blenda miscível não é possível se distinguir as fases, ou seja, os dois materiais misturados apresentam uma única fase após a obtenção da blenda. Especificamente, as blendas poliméricas são miscíveis quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente sem que haja qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, são homogêneas em escala molecular (Passador, Pessan e Rodolfo Jr., 2006).

As blendas poliméricas miscíveis podem ser classificadas como homogêneas ou heterogêneas. As primeiras se referem àquelas nas quais é adicionado o mesmo polímero; enquanto as blendas poliméricas heterogêneas são aquelas nas quais são utilizados diferentes polímeros, mas após a mistura os mesmos formam apenas uma fase (Cheremisinoff, 1989).

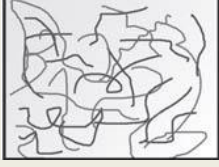


A imiscibilidade, por sua vez, é observada quando a mistura apresenta energia livre de Gibbs maior que zero, ou seja, $\Delta G_m > 0$. Nesse caso, são observadas fases distintas referentes aos polímeros utilizados no processamento da blenda. Normalmente, os pares de polímeros selecionados aleatoriamente são imiscíveis (Mittal, 2012). As blendas poliméricas imiscíveis são caracterizadas por opacidade, temperaturas de transição vítrea distintas e diminuição de propriedades mecânicas (Sharma, 2012).

Portanto, em blendas poliméricas miscíveis, ambos os componentes da blenda perdem parte de sua identidade e, geralmente, as propriedades finais representam uma média das propriedades de ambos os componentes da blenda; as blendas poliméricas imiscíveis, por sua vez, apresentam um sistema heterogêneo, onde as propriedades dos componentes que constituem a blenda estão presentes (Quental *et al*, 2010).

Já as blendas poliméricas parcialmente miscíveis podem apresentar microestruturas de fase única ou múltipla, dependendo das condições de temperatura, pressão e fluxo a que são submetidos (Soontaranum et al, 1996).

O Quadro 1 apresenta um resumo sobre a miscibilidade, ou o grau de interação entre as fases dos polímeros que compõem as blendas, e algumas características das blendas miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis.

Quadro 1: Variação das características das blendas poliméricas em relação à miscibilidade.

Blendas miscíveis	Blendas parcialmente miscíveis	Blendas imiscíveis
		
Homogêneas	Separação parcial de fases	Completa separação de fases
Propriedades mecânicas médias dos componentes	Propriedades mecânicas dos polímeros individuais parcialmente obtidas	Interface pobre influencia nas propriedades mecânicas
$\Delta G_m \leq 0$	$\Delta G_m > 0$	$\Delta G_m > 0$
Apresentam única temperatura de transição vítrea	Apresentam duas temperaturas de transição vítrea, intermediárias a dos polímeros base	Apresentam duas temperaturas de transição vítrea dos polímeros base

Fonte: Adaptado de Thomas, Shanks e Chandrasekharakurup, 2014; e Mittal, 2012.

Como observado no Quadro 1, a miscibilidade ou o grau de interação entre as possíveis fases presentes no sistema estão associados à variação de propriedades. Ou seja, a miscibilidade determina, direta ou indiretamente, o comportamento do novo material desenvolvido (Passador, Pessan e Rodolfo Jr., 2006).

Descritos os conceitos, destaca-se que a imiscibilidade em blendas poliméricas é um fator esperado e muitas vezes desejado, pois, de forma prática, elas passam a apresentar combinação das propriedades dos dois polímeros (Paul, Barlow e Keskkula, 1988). Para tanto, é necessário que essas blendas sejam imiscíveis e compatíveis, ou seja, a mistura ou blenda deve atingir uma propriedade útil, caso contrário tem-se a incompatibilidade.

De acordo com Hage Jr. (2001), uma blenda polimérica compatível é caracterizada como uma mistura polimérica com um atrativo comercial, normalmente homogênea a olho nu, e geralmente com melhoramento das propriedades físicas, químicas e mecânicas em relação aos polímeros constituintes.

A obtenção desse sinergismo de propriedades muitas vezes é obtida com o uso de um terceiro componente, chamado de compatibilizante, que é utilizado visando reduzir a tensão interfacial, melhorando a dispersão; estabilizar a morfologia contra efeitos térmicos ou de cisalhamento observados durante as etapas de processamento; e proporcionar adesão interfacial no estado sólido (Utracki, 2002). Além disso, um compatibilizante adequado pode viabilizar a reciclagem de plásticos envolvendo o processamento de uma mistura de vários componentes (Siqueira, Bruns e Nunes, 1993). Portanto, o uso de compatibilizantes é uma forma de se

buscar o sinergismo de propriedades em blendas imiscíveis, tornando-as promissoras para determinadas aplicações.

Em resumo, Akcelrud (2007) destaca que os termos miscível e imiscível se referem às propriedades intrínsecas do par polimérico, formando sistemas homogêneos ou não, enquanto os termos compatível e incompatível referem-se às características de desempenho do material. Portanto, a chave do desenvolvimento de uma nova blenda é, assim, a escolha de um bom método compatibilizante, de forma a se obter uma blenda imiscível, no que diz respeito às suas propriedades intrínsecas; e compatível, que está relacionado às características de seu desempenho.

2.2.1.2 Microrreologia: coalescência e cominuição

Outros conceitos bastante discutidos são os de coalescência e cominuição, que estão diretamente associados à microrreologia de blendas poliméricas. Segundo Utracki (2002), a microrreologia e coalescência são as chaves para descrever a evolução da estrutura de blendas poliméricas. Essa relação com o desenvolvimento da morfologia é condicionada pela concorrência do processo de cominuição e da coalescência dos domínios, que ocorrem simultaneamente dentro da extrusora, durante a mistura e/ou moldagem (Ito, 2003).

Conceitualmente, a quebra das gotas para formarem gotas de tamanho menores é chamada de cominuição, enquanto a coalescência corresponde à colisão e a recombinação para formação de gotas maiores (Hage Jr., 2001). De forma específica, a coalescência é o resultado de colisão entre duas gotas esféricas adjacentes de diâmetro, d , que se aproximam com gradiente de velocidade para uma distância menor do que o seu raio, devido à ação cisalhante da matriz (Utracki, 2002; Elmendorp e Van Der Vegt, 1986). Já a cominuição ocorre durante a mistura, na qual a fase dispersa sofre um processo de quebra das gotas progressiva até atingir um diâmetro mínimo da gota, deformações geradas pelo fluxo de arraste, fluxo de contrapressão e de atrito entre as partículas (Passador, Pessan e Rodolfo Jr., 2006 *apud* Tadmor e Gogos, 1979). Esses fenômenos ocorrem de forma contínua e cíclica ao longo do processamento, influenciando diretamente na morfologia final e, conseqüentemente, sobre as propriedades da blenda obtida.

A morfologia de fases em blendas poliméricas imiscíveis é formada em função da dispersão de uma fase em presença da outra fase, quando é aplicado sobre elas um campo de fluxo, onde diversos tipos de processos podem ser envolvidos durante o estado fundido, tais como estiramento da gota em fibras, quebra das fibras em gotas menores, coalescência das gotas em outras maiores ou a cominuição das fases dispersas em partículas menores (Ito, 2006). Portanto, durante a mistura, todos esses tipos de processos podem ser observados, influenciando nas características do material processado.

O entendimento desses processos em materiais viscoelásticos parte dos estudos de fluidos Newtonianos, tendo como base a deformação e quebra de gotas de líquidos em meios líquidos, estudados por Einstein e aprofundados por Taylor. A partir de então, foram obtidas expressões para fluxos cisalhantes e hiperbólicos que podem ser observados na Figura 4, que demonstram que, a baixas taxas de deformação em fluxo cisalhante uniforme e em plano de fluxo hiperbólico, uma esfera se deforma em um esferoide (Utracki, 2002).

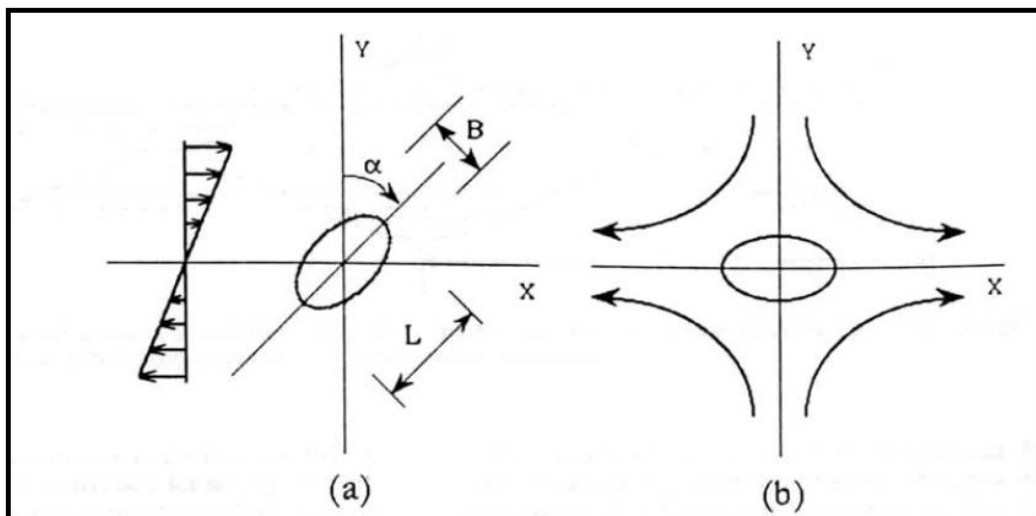


Figura 4: Esquema de formação de gotas: a) em fluxos cisalhantes uniformes b) em campos de fluxo hiperbólicos.

Fonte: Utracki e Shi, 1992.

A partir da continuidade de estudos anteriores, Taylor mostrou que o comportamento das gotas é influenciado pela razão de viscosidades entre a fase dispersa e a matriz e o número capilar. A razão de viscosidade (λ) entre a gota dispersa e a matriz é dada por: $\lambda = \frac{\eta_1}{\eta_2}$ (onde η_1 é a viscosidade da fase dispersa e η_2 é a viscosidade da matriz) e o número capilar é dado por: $k = \frac{\sigma d}{v_{12}} = \frac{\eta_m \gamma d}{v_{12}}$ (onde σ é a

tensão de cisalhamento local, γ é a taxa de cisalhamento, d é o diâmetro da gota e ν_{12} é a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz) (Utracki, 2002).

Outro estudo que fundamenta os fenômenos de coalescência e cominuição foi desenvolvido por Tomotika, por meio da teoria de crescimento de instabilidade capilar em uma fibrila Newtoniana. Pelo estudo, o autor observou que o rompimento da fibrila ocorre quando o comprimento de onda de instabilidade senoidal é maior que o perímetro da seção transversal da fibrila. Dessa forma, a tensão interfacial diminui com o aumento da amplitude de distorção, formando uma linha de partículas pequenas (Utracki, 2002; Ito, 2003; Passador, Pessan e Rodolfo Jr., 2006).

Passador, Pessan e Rodolfo Jr. (2006) destacam que, através dos trabalhos de Taylor e Tomotika, pode-se concluir que o comportamento microrreológico de um sistema de líquidos Newtonianos bifásicos auxilia na compreensão do processo de deformação e quebra de gotas durante a mistura numa extrusora, entretanto, não explica tudo a respeito desses comportamentos para fluidos Não-Newtonianos.

Nesse contexto, alguns trabalhos que tentam explicar o comportamento de deformação e quebra de gotas foram estudados por diversos autores. Alguns desses estudos serão discutidos resumidamente, tendo como base o exposto por Utracki, 2002, a fim de explicitar a complexidade do tema. Rumscheidt e Mason (1961) *apud* Utracki (2002) observaram que o comportamento das gotas está relacionado à razão de viscosidade, destacando que (i) Se a razão de viscosidade $\leq 0,2$, as gotas pequenas são geradas diretamente pela gota original; (ii) Se $0,2 < \text{razão de viscosidade} < 0,7$, a equação da teoria de Taylor é obedecida; (iii) Se $0,7 < \text{razão de viscosidade} < 3,7$, ocorre a formação das fibrilas (“threads”), podendo se romper pelo mecanismo de instabilidade capilar; e (iv) Se a razão de viscosidade $> 3,7$, não ocorre rompimento da gota original, mesmo a altas taxas de cisalhamento. Já pelo estudo de Karam e Bellinger *apud* Utracki (2002) conclui-se que a gota somente se quebra quando a razão de viscosidade está entre valores maiores que 0,005 e menores que 4, valores que divergem dos encontrados por Grace *apud* Utracki (2002), que em seu estudo concluiu que há a facilidade da quebra da gota com razão de viscosidade entre $0,1 < \lambda < 1$ e por Torza *et. al.* *apud* Utracki (2002), cujo intervalo de razão de viscosidade na qual encontraram a quebra da gota foi entre $0,003 < \lambda < 3$.

A partir desses estudos, Utracki (2002) concluiu que os sistemas que são mais facilmente dispersos em um campo cisalhante simples são aqueles entre $0,3 \leq$

$\lambda \leq 1,5$ e afirmou que, como a maioria dos polímeros fundidos é constituída de líquidos viscoelásticos, a gota não é somente determinada pelas forças viscosas, mas também pela distribuição de pressão em torno da gota resultante da elasticidade.

É necessário analisar, ainda, os diversos estudos que levam em consideração a deformação por cisalhamento de gotas viscoelásticas em um meio Newtoniano. De acordo com Utracki (2002), alguns estudos realizados com foco nessa análise foram desenvolvidos por Gauthier et al.; Prabodh e Stroeve; De Bruijin; Flumerfelt; Wu; Van Oene; Han e Funatsu. Em todos esses estudos, foram observados fenômenos que comprovam que gotas viscoelásticas são mais estáveis que gotas newtonianas, que a taxa de cisalhamento crítico para quebra das gotas depende da razão de viscosidade e que a elasticidade tem estabilizado as gotas deformadas, assim tornando o processo de dispersão mais difícil. Frente à complexidade dos problemas envolvidos, Utracki e Shi (1992) afirmam que não existe uma teoria capaz de prever com exatidão a deformação da gota em blendas poliméricas.

Durante a extrusão, o comportamento se torna ainda mais complexo, o que torna necessária a análise de estudos do comportamento microrreológico e da cominuição e coalescência nesse contexto. De uma maneira restrita, a microrreologia de um sistema de líquido bifásico pode dar uma orientação geral para o processo de deformação e quebra de gotas durante a mistura numa extrusora (Ito, 2003). Mas não explicam todos os fenômenos observados, o que estimulou os estudos de Tokita *apud* Utracki (2002), que sugeriu que o diâmetro final de equilíbrio da gota na mistura é definido pela relação entre as taxas de cominuição e de coalescência das gotas da fase dispersa. Uma maneira de se calcular as taxas de quebra das partículas ($K_{\text{cominuição}}$) e de coalescência ($K_{\text{coalescência}}$) é através das seguintes equações:

$$K_{\text{cominuição}} = \frac{\eta_d \dot{\gamma}^2}{E_{DK} + 6\frac{\gamma}{d}} \text{ (Equação 3)}$$

$$K_{\text{coalescência}} = \frac{4}{\pi} P_r \phi \dot{\gamma} \text{ (Equação 4)}$$

onde: η_d é a viscosidade da fase dispersa, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, E_{DK} é a energia para romper a partícula ou gota, γ é a tensão interfacial, d é diâmetro da partícula, P_r é a probabilidade de colisão e ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa.

Na condição de equilíbrio, onde $K_{\text{cominuição}} = K_{\text{coalescência}}$ (Equação 3 = Equação 4), é possível calcular o diâmetro médio de equilíbrio das partículas por meio da Equação 5:

$$d_{eq} = \frac{24P_r v}{\pi} \left(\frac{\phi_d}{\eta_d \dot{\gamma} - E_{DK} \frac{4}{\pi} P_r \phi_d} \right) \text{ (Equação 5)}$$

A partir da equação, é possível inferir que o diâmetro de equilíbrio da gota aumenta com a concentração e com o coeficiente de tensão interfacial (v) e diminui com a tensão de cisalhamento ($\tau = \eta \dot{\gamma}$) (Tokita *apud* Passador, Pessan e Rodolfo Jr., 2006).

Pela análise teórica, observa-se a complexidade relacionada aos fenômenos de coalescência e cominuição durante o processamento de blendas poliméricas. Portanto, é difícil prever o comportamento desses materiais ao longo do processo por extrusão, o que dificulta, também, a previsão das propriedades obtidas após a mistura e ao longo do beneficiamento das blendas poliméricas.

2.2.1.3 Análise dos parâmetros de interação em blendas poliméricas

Para avaliar, teoricamente, a miscibilidade de blendas poliméricas, autores utilizam os cálculos do parâmetro de interação (B) e o comparam com o resultado do parâmetro de interação crítico ($B_{\text{crítico}}$), que serão descritos a seguir (Ito, 2003; Reinaldo, 2013).

A base para o entendimento desses parâmetros parte da termodinâmica de soluções de polímeros e blendas poliméricas, que tem os mesmos princípios básicos da termodinâmica clássica (Vasile e Kulshreshtha, 2002). De forma específica, deve-se partir da análise da variação de entropia de mistura para soluções de polímero, descrita por Flory e Huggins, que é considerada a teoria mais relevante para modelar a energia livre de misturas de polímeros binários, inicialmente utilizada para as misturas de solvente-solvente e de polímero-solvente (Robeson, 2007). Essa teoria é dada pela Equação 6 (Walsh, Higgins e Maconnachie, 1984).

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{\tilde{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{V}_B} \ln \phi_B \right] \text{ (Equação 6)}$$

onde: R é a constante universal dos gases, V_A e V_B são os volumes dos componentes que compõem a mistura, ϕ é a fração volumétrica dos componentes A e B, e \tilde{V}_i é o volume molar do componente i .

Esse modelo assume que a entalpia da mistura é descrita pela expressão de Van Laar, expressa pela Equação 7 (Walsh, Higgins e Maconnachie, 1984).

$$\Delta H_m = (V_A + V_B)B\phi_A\phi_B \text{ (Equação 7)}$$

Nessa equação, o B corresponde a energia de densidade ou parâmetro de interação binário característica dos segmentos dos componentes A e B, podendo ser calculado em função da teoria de Flory-Huggins por meio da Equação 8 (Paul, Barlow e Keskkula, 1988).

$$B = \frac{XRT}{V_{Ref}} \text{ (Equação 8)}$$

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

Com a manipulação adequada das Equações 6 e 7, é possível obter a equação da energia livre de mistura (ΔG_m). Considerando a derivada terceira da energia livre da mistura (ΔG_m) em função da composição igual a zero é estabelecida uma condição crítica, ou um valor máximo de B para que ocorra a miscibilidade, por meio da Equação 9 (Robeson, 2007):

$$B_{crítico} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{M_{WA}}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{M_{WB}}} \right)^2 \text{ (Equação 9)}$$

onde: R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, ρ_A e ρ_B são as densidades dos polímeros A e B e M_{WA} e M_{WB} são as massas molares das unidades repetitivas dos polímeros A e B.

Dessa forma, é encontrado o valor do parâmetro de interação crítico, a ser comparado, posteriormente, com o parâmetro de interação obtido pelo parâmetro de solubilidade dos polímeros constituintes da blenda. Quando os componentes são não polares, o parâmetro de interação B pode ser calculado a partir dos parâmetros de solubilidade dos dois componentes, por meio da Equação 10 (Walsh, Higgins e Maconnachie, 1984):

$$B = (\delta A - \delta B)^2 \text{ (Equação 10)}$$

onde: δA – parâmetro de solubilidade do polímero A e δB - parâmetro de solubilidade do polímero B.

O parâmetro de solubilidade pode ser utilizado para calcular o grau de compatibilidade de quaisquer dois polímeros de interesse, sendo obtido por meio da Equação 11 (Paul e Newman, 1978).

$$\delta = \rho \sum \frac{F_i}{M} \text{ (Equação 11)}$$

onde: ρ – densidade do polímero na temperatura de interesse; M – massa molar do mero; e $\sum F_i$ – a soma das constantes de atração molar dos grupos químicos na unidade repetitiva do polímero.

De acordo com Paul e Newman (1978), as etapas necessárias para prever teoricamente a miscibilidade entre polímeros utilizados em uma blenda envolvem: i) calcular o parâmetro de solubilidade de cada polímero de interesse, isto pode ser feito para diversos homopolímeros, utilizando a Equação 8, sabendo-se a densidade do homopolímero na temperatura de interesse e realizando o cálculo para ambos os polímeros à mesma temperatura; ii) calcular o parâmetro de interação entre os polímeros de interesse, por meio da Equação 10; iii) calcular o B crítico para o polímero de interesse, por meio da Equação 9; comparar o parâmetro de interação B com o B crítico calculado. Os autores destacam, ainda, que se a análise for realizada apenas para uma determinada composição, deve-se utilizar uma equação diferenciada e que os cálculos são apenas aproximados (Paul e Newman, 1978).

A partir dessa análise, o B e o $B_{\text{crítico}}$ são comparados diretamente, de forma que a blenda será termodinamicamente miscível quando o parâmetro de interação B apresentar um valor menor que o valor crítico ($B_{\text{crítico}}$). Quando esses valores diferem um pouco, ou seja, o valor de B é um pouco maior que o valor de $B_{\text{crítico}}$, ocorrerá separação de fases na blenda, mas será possível obter uma dispersão de fases refinada. Por fim, quando há diferença significativa entre os valores do B e do $B_{\text{crítico}}$, ou seja, se $B > B_{\text{crítico}}$, os dois polímeros deverão ser incompatíveis, sendo observada dispersão de fases grosseiras, características desse tipo de blenda (Paul e Newman, 1978; Paul e Bucknall, 2000).

2.3 Propriedades de polímeros e blendas poliméricas

Os polímeros e blendas poliméricas apresentam diversas características que os diferenciam das demais classes de materiais, como metais e cerâmicas. Dessa forma, o presente capítulo apresentará algumas propriedades específicas dos polímeros e blendas poliméricas, com ênfase nas características mecânicas e microestruturais desses materiais, visando facilitar o entendimento dos resultados obtidos e discutidos posteriormente.

Antes de iniciar a discussão das propriedades de forma específica, é necessário destacar que, em blendas poliméricas, a variação das propriedades em

função da concentração pode resultar na incompatibilidade, aditividade, ou sinergismo, como pode ser observado na Figura 5.

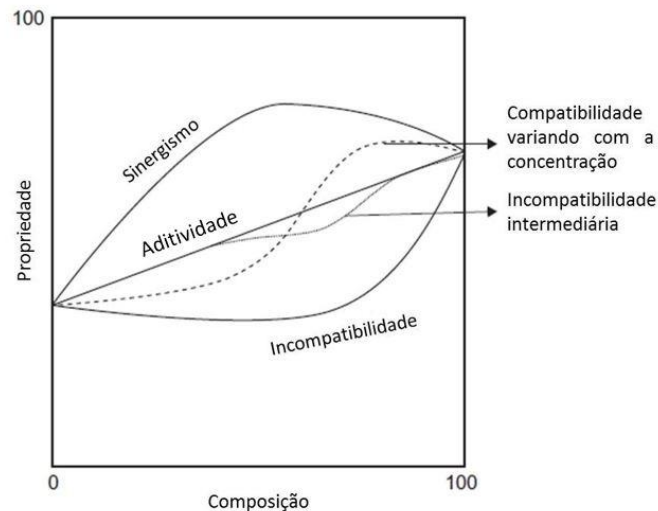


Figura 5: Variação das propriedades de blendas poliméricas em função da composição.
Fonte: Adaptado de Thomas, Shanks e Chandrasekharakurup, 2014.

Pela Figura 5, observa-se que, quando a propriedade varia linearmente com a variação da concentração, ocorre a aditividade; quando as propriedades diminuem com o aumento da composição, é observada a incompatibilidade, ou seja, apresentam baixas propriedades mecânicas; quando as blendas poliméricas exibem morfologia com fases refinadas, é observado o aumento das propriedades, quando comparadas com os polímeros puros, ou seja, ocorre o sinergismo de propriedades.

2.3.1 Comportamento mecânico dos polímeros e blendas poliméricas

O conhecimento sobre o comportamento mecânico dos materiais poliméricos e blendas poliméricas é de grande importância na área científica e tecnológica quando se está desenvolvendo novos materiais ou mesmo para os já existentes, pois o projeto e a fabricação de produtos para várias aplicações de engenharia se baseiam principalmente no comportamento de fratura apresentado por esses materiais (Canevarolo, 2004). Isso tem levado à recomendação quase que obrigatória da avaliação das propriedades físico-mecânicas da formulação polimérica através de ensaios de resistência à tração, flexão, compressão e resistência ao impacto (Canevarolo, 2002).

No que diz respeito ao comportamento de tensão-deformação dos materiais poliméricos, são descritos três comportamentos gerais: polímero frágil; polímero plástico e elastômero. Os polímeros frágeis apresentam fratura enquanto se deformam elasticamente; nos plásticos, a deformação inicial é elástica, seguida pela deformação plástica; e nos elastômeros, é observada deformação totalmente elástica, com grandes deformações recuperáveis, mesmo sob pequenos níveis de tensão (Callister, 2000). A Figura 6 expõe as diferenças entre as curvas tensão versus deformação características para os polímeros frágeis, plásticos e altamente elásticos.

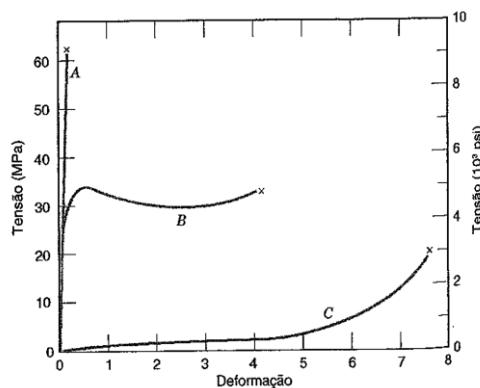


Figura 6: Comportamento tensão versus deformação para polímeros frágeis (Curva A); plásticos (Curva B); e elastômeros (Curva C).
Fonte: Callister, 2000.

O comportamento mecânico dos materiais poliméricos está relacionado com a estrutura molecular e ligações químicas. A presença de ligações primárias covalentes entre os átomos da cadeia principal e ligações secundárias fracas intermoleculares (forças de van der Waals, interações entre dipolos, ligações de hidrogênio) reflete na rigidez, fragilidade e tenacidade desses materiais (Canevarolo, 2002). É necessário destacar, ainda, que as propriedades mecânicas de tração dos polímeros são altamente sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (Andrade, 2013). No caso das blendas poliméricas, o comportamento mecânico está diretamente relacionado com os materiais constituintes e com as características de miscibilidade e compatibilidade da mesma.

2.3.2 Mecanismos de deformação e características de fratura observados em polímeros e blendas poliméricas

Conceitua-se fratura como a separação de um corpo de prova em duas ou mais partes, quando submetidos a um esforço mecânico (Reinaldo, 2013). De forma geral, a fratura pode ocorrer de maneira frágil ou dúctil, conforme propriedades dos materiais.

Os materiais que fraturam sem ‘ceder’, ou seja, os quais apresentam rápida propagação da trinca sem deformação macroscópica nem microdeformação são chamados de materiais com fratura frágil; já os com fratura dúctil ‘cedem’ nitidamente antes de se fraturar, sendo caracterizados pela ocorrência de uma apreciável deformação plástica antes e durante a propagação da trinca (Heck, 2014; Garcia, Spim e Santos, 2008).

No caso dos polímeros, a fratura está diretamente associada à transmissão da força aplicada por suas ligações químicas, inicialmente nas ligações secundárias e posteriormente nas ligações covalentes fortes, no caso dos polímeros termoplásticos. Nos termofixos, a grande quantidade de ligações cruzadas resulta no comportamento associado apenas a presença de ligações primárias. Portanto, o processo de fratura em polímeros envolve a quebra de ligações intermoleculares e intramoleculares (Andrade, 2013).

Conforme Anderson (2005), se a tensão solicitante excede a resistência do material polimérico, as ligações se quebram, formando vazios e trincas submicroscópicas ou microfissuras, que coalescem e dão origem às trincas, que depois de iniciadas, se propagam até a ocorrência da falha. Dessa forma, a resistência à fratura de materiais poliméricos é baixa quando comparada com a de metais e cerâmicas.

Na maioria dos casos, os polímeros termofixos e elastômeros apresentam fratura frágil, pois, durante a fratura, as ligações covalentes da estrutura em rede ou as ligações cruzadas são rompidas. Nesse caso, a formação de trincas está diretamente relacionada ao processo de fratura, que se dá nas regiões onde existe concentração localizada de tensões. A superfície de fratura frágil é caracteristicamente lisa.

Meyers e Chawla (2009) destacam que, abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), o polímero não possui energia suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia em relação à outra e assim promover uma mudança na sua conformação, ou seja, tanto os polímeros amorfos quanto os semicristalinos apresentam fratura frágil. Os termoplásticos semicristalinos, por sua vez,

apresentam fratura dúctil por meio do escoamento das moléculas poliméricas, estiramento a frio das moléculas e o estágio final da fratura (Reinaldo, 2013).

Alguns fenômenos observados durante a fratura dúctil dos polímeros e blendas poliméricas são: fissuramento ou microfibrilamento (*crazing*), a cavitação (*cavitation*) e o escoamento por bandas de cisalhamento (*shear yielding*). De acordo com Bucknall (1978), esses são os principais mecanismos de deformação inelástica de plásticos tenacificados com borracha, e de polímeros multifásicos.

No microfibrilamento, inicialmente são formadas as microfissuras que resultam na formação de regiões com microvazios, etapa seguida pela fratura do material. Ou seja, consiste em um processo ambíguo de escoamento localizado e início de fratura no qual, a partir de certos níveis de deformação, aparecem microfissuras na direção perpendicular ao plano da tensão aplicada (Andrade, 2013). Peres (2005) destaca que apesar de não formar (imediatamente) trincas verdadeiras, o microfibrilamento pode levar à fragilização do polímero através da ruptura sucessiva das microfibrilas e do avanço da ponta do crazing, formando trincas cujo crescimento levará à fratura final.

A cavitação consiste na formação de vazios dentro de partículas de borracha ou membranas de borracha fibriladas, que desempenham um papel fundamental no mecanismo de endurecimento de polímeros (Bucknall, 2000). Esse fenômeno é observado, ainda, durante a deformação em muitos polímeros semicristalinos acima da sua temperatura de transição vítrea, no qual numerosos espaços vazios (cavidades) da ordem de micrômetros ou nanômetro são formados dentro fase amorfa entre lamelas (Pawlak, Galeski e Rozanski, 2014). Em partículas de borracha, o fenômeno ocorre, inicialmente, com a formação de uma depressão no centro das partículas, que crescem aumentando seus raios, até que ocorra a ruptura das mesmas (Bucknall, 2000).

Já o processo de escoamento por bandas de cisalhamento difuso e localizado se desenvolve sob tensões de cisalhamento, o qual envolve a quebra inicial da estrutura das regiões cristalinas (os segmentos de blocos cristalinos se separam das lamelas) e a reorientação subsequente das cadeias poliméricas (Pecorini e Hertzberg, 1993).

Outro comportamento que pode ser observado em polímeros é o esbranquiçamento sobre tensão, no qual polímeros transparentes, ao serem submetidos a tensão, sofrem esbranquiçamento da área útil dos corpos de prova

(Nathani, Dasari e Misra, 2004; Pae *et. al.*, 2000); enquanto os materiais opacos mudam para uma cor branca leitosa (Tanniru e Misra, 2006; Chandavasud *et. al.*, 2000; Dasari e Misra, 2004). Isso ocorre, pois, alguns polímeros, ao sofrerem tensão, apresentam orientação de suas macromoléculas, resultando na organização, variando o índice de refração sendo observado o esbranquiçamento da área útil dos corpos de prova ensaiados.

2.3.3 Importância da microestrutura na caracterização de blendas poliméricas

No estudo de blendas poliméricas, a análise da variação de propriedades está diretamente associada a distribuição de fases. Thomas, Harrats e Groeninckx (2006) afirmam que a concepção e o desenvolvimento destes materiais multifásicos obtidos a partir da mistura de polímeros são fortemente dependentes de dois parâmetros principais: o controle da interface e o controle da morfologia.

Além disso, as propriedades finais de um material feito por mistura dispersiva são, para uma grande extensão, determinadas pela morfologia, ou seja, as mudanças na morfologia que ocorrem durante o processamento devem ser muito bem compreendidas, a fim de relacioná-las com as propriedades finais de uma blenda polimérica (Tufano et al, 2008; Favis, 2000).

Segundo Harrats, Thomas e Groeninckx (2006), o termo morfologia refere-se a forma e organização numa escala acima do nível atômico (por exemplo, o arranjo de moléculas de polímero em regiões amorfa ou cristalina) e a maneira pela qual eles estão organizados em unidades mais complexas, podendo ainda indicar o tamanho, forma e distribuição espacial das fases de componentes.

O controle da morfologia de uma blenda imiscível é a chave para a produção de novos materiais, que apresentem melhores propriedades que aquelas dos materiais individuais que constituem a blenda. A forma, o tamanho e a distribuição espacial da fase dispersa na matriz resultam de uma complexa relação entre viscosidade e elasticidade das fases, das propriedades interfaciais, da composição da blenda e das condições de processamento. Desta forma, pequenas mudanças no tamanho e na dispersão das fases podem introduzir grandes variações nas características físicas de uma blenda (Quental *et. al.*, 2010).

Devido a deformabilidade natural da fase dispersa durante o processamento no estado fundido, vários tipos de morfologias tomam forma, tais como: fibrilares, lamelares e elipsoides, as quais tem sido relatadas na literatura científica (Ito, 2003). Alguns tipos de morfologias de fases em blendas poliméricas podem ser observados na Figura 7.

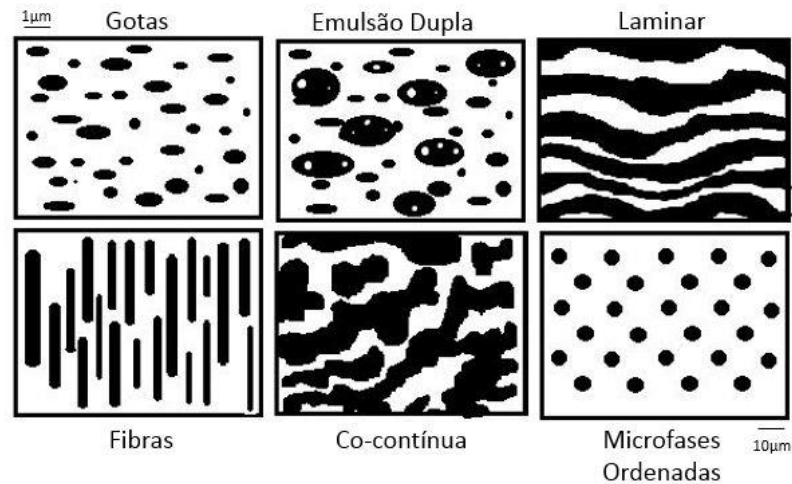


Figura 7: Tipos de morfologia observados em blendas poliméricas imiscíveis.
Fonte: Adaptado de Harrats, Thomas e Groeninckx (2006)

Pela Figura 7, infere-se que os tipos de morfologia das fases observados em blendas poliméricas podem ser: gotas, emulsão dupla, laminar, na forma de fibras, co-contínua e micro fases ordenadas.

A morfologia de fase do tipo gotas é observada quando, durante o processamento, são formadas gotas de líquido que sofrem dissolução sendo transformadas em gotículas menores e podem, ainda, coalescerem e formarem gotículas em maiores, cujo tamanho final das partículas é determinado pelo equilíbrio destes processos. Fibras, por sua vez, são formadas pela deformação da fase dispersa e depende de parâmetros, tais como: instabilidades capilares, comportamento de deformação, coalescência, e a interface (Harrats, Thomas e Groeninckx, 2006).

A morfologia das fases em blendas poliméricas é classificada como co-contínua quando ocorre a coexistência de, pelo menos, duas estruturas contínuas onde cada fase apresenta-se de forma contínua e entrelaçada dentro do mesmo volume, podendo refletir em sinergismo das propriedades mecânicas, condutividade elétrica controlada e permeabilidade seletiva (Lyngaae–Jorgensen e Utracki, 1991;

Harrats, Thomas e Groeninckx, 2006; Avgeropoulos *et.al.*, 1976; Mekhilef, Verhoogt, 1996).

Portanto, dependendo do tipo de morfologia e da dispersão de fases na blenda, as propriedades obtidas podem variar de forma significativa. Por isso, a correlação entre a variação das propriedades e o tipo de morfologia encontrado é algo fundamental para o entendimento do comportamento de blendas poliméricas. Portanto, o conhecimento das características morfológicas pode contribuir na análise e interpretação de resultados, durante o estudo de blendas poliméricas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Blendas PMMA/PC

Desde o início dos estudos da blenda PMMA/PC até os dias atuais, diversas pesquisas foram desenvolvidas, cujos resultados de alguns deles serão descritos nessa sessão, a fim de destacar a importância dessa blenda e algumas de suas características já estudadas.

Blendas compostas por PC e PMMA estão sendo estudadas nos últimos anos, devido seu potencial para aplicação em membranas de separação de gás para o efeito de estabilização; suas características peroladas; maior resistência a fotodegradação; elevada resistência ao calor; além da possibilidade de uso como substrato de discos de armazenamento de dados ópticos e material de embalagem (Montaudou, Puglisi e Samperi, 1998; An, Yang e Dong, 2007). Utracki (2002) afirma que o PMMA tem sido frequentemente misturado com o PC de bisfenol-A e que a mistura resulta em uma melhor homogeneidade e brilho, boa processabilidade, melhoria na resistência ao impacto e em propriedades mecânicas, acabamento perolado e alta resistência a solventes.

Kim e Burns (1987) estudaram as misturas de policarbonato e poli(metacrilato de metila) por meio da determinação do parâmetro de interação para misturas PC/PMMA, propondo que a blenda corresponde a um sistema parcialmente miscível.

Saldanha e Kyu (1987) estudaram o efeito de vários solventes na miscibilidade e na evolução da morfologia das fases em blendas PC/PMMA, mostrando que misturas obtidas com tetra-hidrofurano (THF) à temperatura ambiente não exibem única TG, que varia sistematicamente com a composição; que o uso de ciclohexanona como solvente geralmente resulta em separação de fase; e que, com a utilização do cloreto de metileno ocorre separação de fase durante evaporação do solvente. Os autores concluíram que a morfologia da blenda PC/PMMA tem bastante sensibilidade em função do solvente utilizado.

Nishimoto, Keskkula e Pault (1991) estudaram o papel da separação de fases na avaliação do comportamento de equilíbrio de blendas PC/PMMA, observando que o grau de miscibilidade de misturas de policarbonato (PC) e poli (metacrilato de metilo) (PMMA), descrita em trabalhos da época, tem sido superestimado. Conforme os autores, com a utilização de métodos de preparação com solvente, os dois

polímeros se tornam cineticamente presos em uma fase homogênea, mas não em equilíbrio, pois essa mistura ocorre abaixo da transição vítrea. Os autores concluíram que a interação PC/PMMA não é tão favorável a miscibilidade como se afirmava originalmente.

Agari *et al.* (1997) realizaram um estudo sobre a difusividade térmica e condutividade de blendas PMMA/PC, preparadas pelo método de solução por *casting*, observando, por DSC, que a blenda obtida era miscível. Pela análise de difusividade e condutividade, os autores encontraram, ainda, equações de lei de potência para descrever a condutividade térmica da combinação de PC e PMMA nos estados líquido e sólido.

No estudo de Montaudo, Puglisi e Samperi (1998), foram analisadas, por ressonância magnética nuclear, espectrometria de massa, cromatografia por exclusão de tamanho e termogravimetria, as reações químicas que ocorrem durante o tratamento térmico da blenda PC/PMMA. Os autores observaram que na mistura por extrusão e com uso de solvente, as blendas PC/PMMA, até 230°C, não apresentam reações, apenas a despolimerização do PMMA, formando MMA, que pode difundir na interface ou para os domínios de PC. Acima de 300°C, passam a ser observados compostos que sugerem uma reação de troca termicamente ativada entre MMA e PC, a partir dessa temperatura.

Marin e Favis (2002) estudaram o desenvolvimento de morfologia co-contínua em misturas parcialmente miscíveis da blenda poli(metacrilato de metilo)/policarbonato (PMMA/PC), produzidas por fusão em um misturador interno, utilizando duas proporções diferentes de viscosidade. As caracterizações foram feitas por microscopia eletrônica de varredura, medida de área superficial por BET e TG por análise térmico-mecânico-dinâmica. Os autores estudaram a curva de desenvolvimento da morfologia co-contínua. Esta curva corrigida demonstrou as características de uma alta mistura dos polímeros: um baixo limiar de percolação e uma ampla região com características de co-continuidade.

Penco *et al.* (2007) realizaram um estudo dos efeitos das condições de mistura sobre a compatibilidade de blendas PMMA/PC, que foram preparadas a 250°C, fazendo uso de diferentes tempos de mistura para avaliar o efeito da composição e modificação química sobre a compatibilidade. Para baixos tempos de residência, os autores observaram duas temperaturas de transição vítrea, características do PMMA e do PC; mas obtiveram uma única TG, característica de

blendas miscíveis, para misturas com tempo de residência maiores e com a adição de catalisador de transesterificação. A miscibilidade, nessas condições, foi avaliada e confirmada por DSC, sendo, ainda, relatadas evidências da reação pela análise de FTIR e variação de massa molar analisada por SEC.

An, Yang e Dong (2007) avaliaram a separação de fase em filmes de blendas PC/PMMA, utilizando um oligômero termoendurecido (epóxi). O epóxi é um agente interfacial, que apresenta fortes interações intermoleculares com os dois polímeros que compõem a blenda. Os filmes foram preparados por solução em ciclohexanona. Os autores verificaram, por AFM e transformada de Fourier rápida bidimensional (2D-FFT), que a interface entre PC e PMMA é efetivamente reforçada. Pelo estudo, foi possível definir que o teor ótimo de epóxi é 10% em massa e que, acima desse percentual, ele deixa de agir como um agente interfacial eficiente. Comparando o estudo com a compatibilização reativa tradicional, os autores concluíram que a estrutura de reticulação ao longo da interface com uso de epóxi é muito mais estável do que os copolímeros de bloco ou de enxerto.

A morfologia, miscibilidade e propriedades mecânicas da blenda PMMA/PC foram alvo do estudo de Dixit *et. al.* (2009). As misturas foram realizadas por solução em THF. Foram realizadas as caracterizações por DMTA, MEV e DSC. Os resultados indicaram que o módulo de armazenamento aumentou com a adição de PC na matriz de PMMA. Por MEV, foi observada morfologia de fase refinada. O alongamento na ruptura e a tenacidade das misturas de PMMA/PC aumentam com o aumento da concentração de policarbonato, pois o aumento do teor de PC em matriz de PMMA reduz a mobilidade dos movimentos da cadeia principal. A composição com melhores propriedades mecânicas foi a PMMA/PC (75/25).

Singh *et. al.* (2010) estudaram as interações específicas em blendas PC/PMMA parcialmente miscíveis obtidos por solução, fazendo uso das caracterizações por DSC, TG, FTIR e DRX. Pelos resultados de DRX, os autores observaram a indicação da presença de interações específicas entre as fases do PC e do PMMA estudados.

Li e Shimizu (2011) estudaram a estrutura e propriedades de blendas PC/PMMA fazendo uso de extrusão com diferentes taxas de cisalhamento. Dessa forma, observaram que a mudança na taxa de cisalhamento durante o processamento por extrusão influencia fortemente a morfologia da blenda, ou seja, com alta taxa de cisalhamento a blenda apresenta nanoestruturas, com domínios de

PMMA inferiores a 50nm dispersos em matriz de PC. Esse material apresenta excelentes propriedades ópticas e módulo maior que do policarbonato puro. Por outro lado, os autores concluíram, ainda, que a baixas taxas de cisalhamento, as partículas de PMMA se encontram na ordem de microns e as blendas PC/PMMA obtidas dessa forma são opacas e com baixo alongamento na ruptura.

Singh, Prakash e Pandey (2011) realizaram um estudo sobre a compatibilidade reativa da blenda policarbonato/poli(metacrilato de metila) na presença do catalisador de transesterificação organometálico $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foi realizada uma mistura preliminar dos componentes em um reômetro de torque e posterior extrusão. Os autores observaram que o catalisador utilizado é mais eficiente que outros catalisadores de transesterificação organometálicos. A adição de 0,1% em massa de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é suficiente para estabelecer uma interação entre as fases PC e PMMA, conduzindo à formação de uma mistura homogênea, com T_g e temperatura de degradação únicas. Por FTIR, RMN e DRX, eles evidenciaram a formação de um copolímero enxertado (PC-*g*-PMMA), que atua como compatibilizante entre as fases PC e PMMA. Dessa forma, houve uma melhoria significativa na transparência óptica da mistura preparada utilizando o catalisador; além de uma mudança na morfologia de granular em misturas incompatibilizadas para lamelar nas misturas compatibilizadas, observada por AFM.

Os estudos mais recentes envolvem a adição de partículas e nanopartículas, como sílica, alumina avaliando sistemas mais complexos, para verificar a influência do crescimento dessas partículas sobre as propriedades da blenda.

Xi *et. al.*, (2014) estudaram as propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas de blendas compostas por policarbonato/poli(metacrilato de metila) (PMMA/PC), um catalisador para 2-etil-hexanoato de estanho, e nanopartículas de sílica hidrofílica. Os autores fizeram uso do catalisador de transesterificação e das nanopartículas visando refinar a morfologia das misturas de PMMA/PC, na composição 20/80. Os resultados obtidos indicaram a eficiência do catalisador na diminuição do tamanho de fase dispersa, mas os materiais com uso do mesmo apresentaram, também, pior desempenho mecânico e piores propriedades térmicas (indicando que o catalisador acelera a degradação térmica da blenda PMMA/PC). Por outro lado, eles observaram que a adição de nanopartículas de sílica refinou a morfologia da blenda PMMA/PC, havendo uma pequena melhoria nas propriedades térmicas e mecânicas das misturas com até 3% de nanopartículas. Segundo o

estudo, os autores observaram, ainda, que a adição simultânea do catalisador de estanho e das nanopartículas não produz um efeito sinérgico nas propriedades mecânicas da blenda PMMA/PC.

Xia *et. al.* (2014) modificaram a blenda PC/PMMA com $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As blendas foram preparadas em reômetro de torque, utilizando diferentes temperaturas, tempo de processamento e velocidade do rotor, e as caracterizações foram realizadas por FTIR, MEV, TG e DSC. Os espectros de FTIR mostraram os picos característicos de PC e PMMA, devido à formação de copolímeros PC-g-PMMA. A partir das imagens de MEV, os autores observaram que o tamanho do domínio da fase dispersa de PMMA diminuiu com os aumentos do conteúdo de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e do tempo de mistura, mas aumentou com os aumentos na velocidade do rotor até 80 rpm. Os resultados de TG mostraram apenas uma etapa de degradação térmica nas misturas PC/PMMA que continham 0,10% (em massa) do catalisador, sugerindo a formação de uma mistura homogênea entre as duas fases.

Xia, Ying e Luo (2014) estudaram a mistura de microesferas de PMMA em matriz policarbonato, preparadas por solução em cloreto de metileno. As propriedades estruturais, morfológicas e térmicas foram investigadas por FTIR, MEV, DSC e TG. Os espectros de FTIR apresentaram todas as bandas de absorção características do PC e do PMMA. As imagens de MEV revelaram morfologia co-contínua nas misturas PC/PMMA, quando o teor de PMMA era superior a 80% em massa, indicando a existência de interação entre o PC e o PMMA. Por DSC, os autores observaram uma única temperatura de transição vítrea (T_g) apenas para algumas misturas, indicando melhor dissolução de PC em PMMA do que PMMA em PC. Pela análise de TG, eles observaram que a estabilidade térmica das misturas PC/PMMA aumentou com o aumento do teor de PC, devido a melhor estabilidade térmica do PC.

Park, Lee e Lee (2015) avaliaram as propriedades elétricas, morfológicas e mecânicas de nanocompósitos PC/PMMA/nanotubos de carbono obtidos por extrusão. Os autores estudaram o efeito do teor de nanotubos de carbono e a velocidade da rosca sobre a condutividade elétrica, morfologia e propriedades mecânicas. Com o aumento da velocidade da rosca, a resistividade elétrica e os tamanhos de domínio dos nanocompósitos PC/PMMA/CNT diminuíram, até cerca de 200 rpm, e aumentaram novamente com maior velocidade de rotação da rosca. Além disso, a medida que a velocidade da rosca aumentou, a resistência à tração e

o módulo de elasticidade aumentaram, até 200 rpm. As viscosidades complexas apresentaram comportamento quase constante, independentemente da velocidade da rosca. Pelos resultados, os autores concluíram que as morfologias bem dispersas obtidas à velocidade ótima de processamento (200 rpm) facilitam a formação de vias elétricas condutoras. Pelo estudo, Park, Lee e Lee destacaram a possibilidade da obtenção de nanocompósitos eletricamente condutores, viáveis economicamente, usando incompatibilidade entre polímeros e sua diferença de afinidade.

Kadian *et. al.* (2016) estudaram a adição de partículas de alumina modificada na blenda PC/PMMA, realizando a mistura por solução em clorofórmio. As misturas foram caracterizadas por difração de raios X, análise de impedância para obtenção das propriedades dielétricas, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura. A adição de alumina melhorou de forma significativa a estabilidade térmica da blenda PC/PMMA. Por microscopia eletrônica de varredura, os autores observaram a presença de partículas de alumina, resultando em morfologia superficial plana. As blendas poliméricas com alumina modificada apresentaram, ainda, um valor de constante dielétrica muito elevado e a adição de alumina mostrou influência na condutividade elétrica do material.

Pela análise dos estudos já realizados por outros autores, apresentados anteriormente, observa-se uma complexidade do desenvolvimento de blendas poliméricas, em específico da blenda PMMA/PC, cujas propriedades e morfologias podem variar de acordo com os materiais utilizados, com o método de preparação, com a variação de parâmetros utilizados e até mesmo, pela inserção de outros materiais. Assim, neste trabalho serão complementados os estudos já realizados na literatura, avaliando a influência das partículas elastoméricas de um PMMA copolímero sobre as características da blenda PMMA/PC.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento do estudo, foram utilizados os polímeros: policarbonato (Durolon® VR 2200) (ficha técnica disposta no Anexo A), com índice de fluidez de 16g/10min (300°C/1,2kg - norma ASTM D1238); e o poli(metacrilato de metila) elastomérico (PMMA) (Acrigel® ECP 800) (ficha técnica disposta no Anexo B), índice de fluidez de 1,3g/10min (230°C/3,8 Kg - norma ASTM D1238), ambos da Unigel Plásticos S/A. Para fins comparativos, também foi realizado o processamento do PMMA comum (PMMAc) da Unigel S.A (Acrigel® ECL 100), índice de fluidez de 2,3 g/10min (230°/3,8 Kg - norma ASTM D1238).

As composições da blenda PMMA/PC estudadas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Composições da blenda estudadas.

Polímeros	Composição (% em massa)
PMMAc	100
PMMA	100
PMMA/PC	99/1
PMMA/PC	97/3
PMMA/PC	95/5
PMMA/PC	90/10
PMMA/PC	80/20
PMMA/PC	70/30
PMMA/PC	60/40
PMMA/PC	50/50
PMMA/PC	40/60
PMMA/PC	30/70
PMMA/PC	20/80
PMMA/PC	10/90
PMMA/PC	5/95
PMMA/PC	3/97
PMMA/PC	1/99
PC	100

Fazendo uso de todas essas formulações, foram realizadas as etapas de processamento e caracterização que serão descritas a seguir. A escolha das

formulações buscou investigar a possibilidade do uso de diferentes percentuais de PC sobre matriz de PMMA, até a inversão de fase.

4.2 Métodos

A metodologia utilizada envolveu diversas etapas que abrangem desde a caracterização inicial dos materiais, o processamento e a caracterização dos produtos finais. Dessa forma, foi realizado o processamento da blenda PMMA/PC. Os diferentes materiais processados foram submetidos a caracterizações específicas, como pode ser observado no fluxograma a seguir (Figura 8).

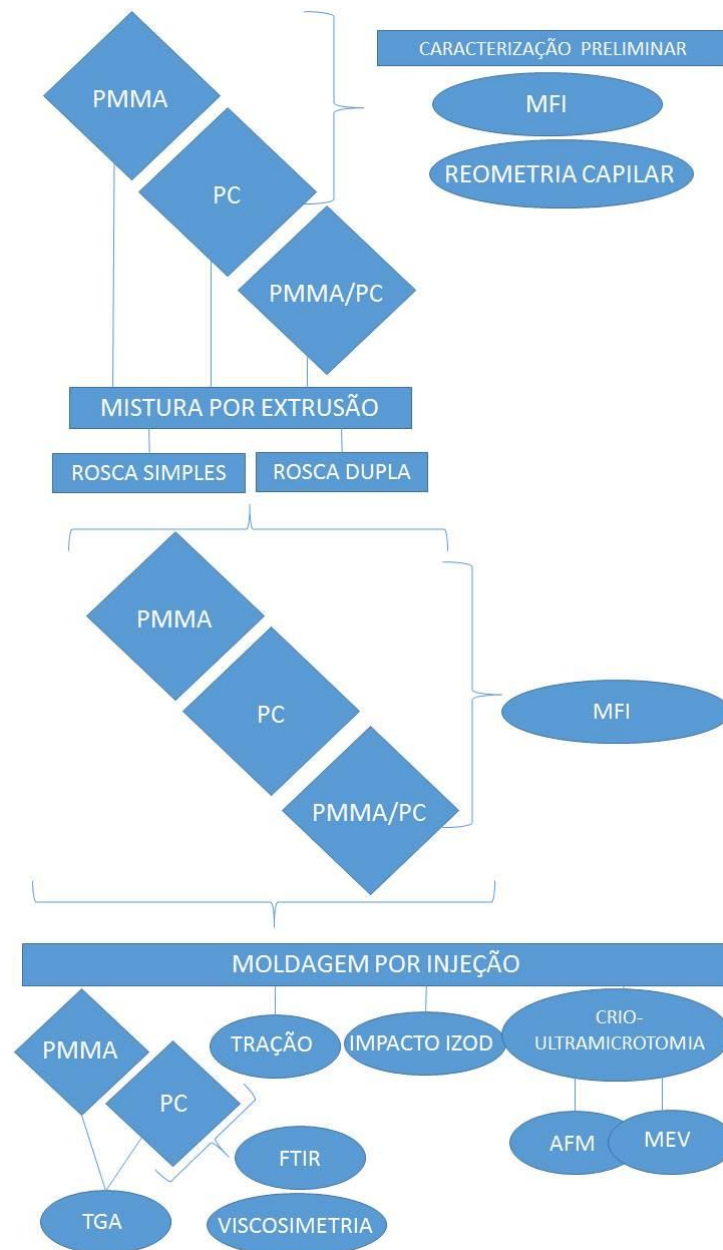


Figura 8: Fluxograma dos métodos utilizados.

Como disposto na Figura 8, a metodologia teve como etapas: a separação dos materiais puros que foram caracterizados preliminarmente por MFI e reometria capilar. Em seguida, foi feita a mistura em extrusoras rosca simples e rosca dupla, sendo obtidos os materiais puros processados e a blenda PMMA/PC em todas as composições anteriormente destacadas. Todos os materiais extrudados foram caracterizados por MFI. O policarbonato foi analisado por viscosimetria. Após a moldagem por injeção, foram realizados nos materiais puros e nas blends PMMA/PC os ensaios de resistência ao impacto e resistência à tração; além da preparação das amostras por crio-ultramicrotomia e caracterização morfológica por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura. Os materiais puros processados foram, ainda, analisados por termogravimetria e FTIR. O detalhamento de cada uma dessas etapas pode ser observado a seguir.

4.2.1 Processamento do material

Os materiais estudados foram processados em extrusora rosca simples e extrusora rosca dupla, cujas especificidades estão dispostas a seguir. Antes dos processamentos, todo o material foi separado e seco em estufa de ar circulante a 60°C por 24h e, em seguida, em estufa a vácuo a 60°C por 48h. Realizada a secagem, foi feita a pesagem dos componentes para cada composição e mistura por tamboreamento.

4.2.1.1 Processamento em extrusora rosca simples

O processamento da blenda polimérica PMMA/PC em extrusora rosca simples foi feito em equipamento da empresa AX Plásticos Máquinas Técnicas Ltda. ($D = 16$ mm e $L/D = 26$), utilizando um perfil de temperatura de 220/240/240°C, do funil de alimentação a matriz, com velocidade de rotação de rosca da extrusora de 40 rpm.

4.2.1.2 Processamento em extrusora rosca dupla

A blenda polimérica PMMA/PC foi obtida, ainda, pela mistura em extrusora rosca dupla co-rotacional da empresa AX Plásticos Máquinas Técnicas Ltda. ($D = 16$ mm e $L/D = 40$), usando um perfil de temperatura de

100/140/200/220/220/240/240/240/230°C, com velocidade de rotação de rosca do funil de alimentação de 50 rpm e velocidade de rotação de rosca da extrusora de 225 rpm.

Destaca-se que no caso específico das composições 99/1, 97/3, 1/99 e 3/97 (resultados observados no Apêndice C), foi feito uso de um perfil de temperatura mais elevado de processamento em extrusora rosca dupla. Dessa forma, o perfil de temperatura utilizado foi de 100/175/250/260/270/270/270/270/260°C, com velocidade de rotação de rosca do funil de alimentação de 25 rpm e velocidade de rotação de rosca da extrusora de 250 rpm.

4.2.1.3 Avaliação do tempo de residência nas extrusoras

Na Figura 9 podem ser observados os perfis de rosca das duas extrusoras utilizadas, onde pode ser observado que a extrusora rosca simples utilizada apresenta, além dos elementos de condução, um elemento do tipo Maddock, para potencializar a mistura na rosca simples. A extrusora rosca dupla, por sua vez, apresenta elementos de condução, passos esquerdos e blocos de malaxagem responsáveis pela mistura nessa extrusora.

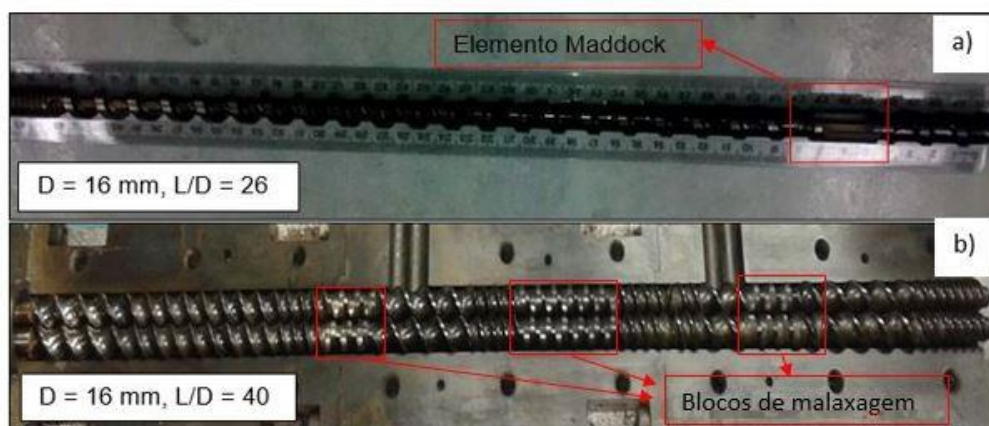


Figura 9: Perfil de rosca das extrusora utilizadas: a) rosca simples b) rosca dupla.

4.2.1.4 Moldagem por injeção

Após o processamento em extrusoras rosca simples e rosca dupla, foi realizada moldagem por injeção em injetora Arburg, modelo 270 V, com perfil de temperatura de 240/250/260/270/270°C e temperatura de molde de 40°C. A pressão máxima de injeção e a pressão de recalque utilizadas foram 2000 bar e 850 bar, respectivamente. Dessa forma, foram obtidos os corpos de prova do tipo I, conforme ASTM D638, cujas dimensões podem ser observadas na Figura 9:

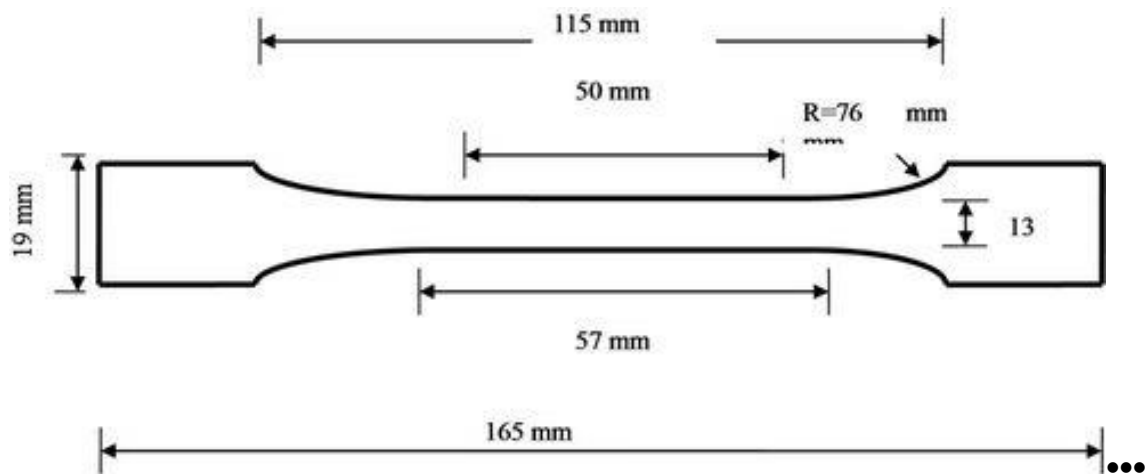


Figura 10: Dimensões dos corpos de prova do Tipo I, conforme norma ASTM D638.

4.2.2 Medida de índice de fluidez

Todos os materiais foram submetidos a secagem em estufa a vácuo por 24h antes da caracterização por MFI, para retirar a umidade que pode refletir em alterações nos resultados obtidos. As medidas de índice de fluidez dos polímeros puros e da blenda foram realizadas utilizando um equipamento Melt Flow Modular Line da Ceast, em diferentes condições. Para a caracterização preliminar, foram utilizadas as condições dispostas na Tabela 5.

Tabela 5: Diferentes condições utilizadas para obtenção da Medida de índice de fluidez.

Condição	Temperatura/Massa
Referente ao policarbonato – Norma ASTM D1238	300°C/1,2Kg
Referente ao poli(metacrilato de metila) – Norma ASTM D1238	230°C/3,8Kg
Simulando a temperatura de processamento	250°C/1,2Kg
	250°C/2,16Kg
	250°C/3,8Kg

É necessário ressaltar que a partir dos resultados do MFI com diferentes temperaturas e massas, é possível obter a viscosidade aparente e calcular a razão de viscosidade, fazendo uso das equações dispostas no Apêndice A.

As blendas PMMA/PC obtidas foram caracterizadas na condição de 250°C/2,16kg, visando simular as condições de processamento do material.

4.2.3 Análise de reometria capilar

Os ensaios de reometria capilar foram utilizados para avaliar o comportamento reológico do PMMA e do PC em altas taxas de cisalhamento. Os ensaios foram realizados em um Reômetro Capilar da CEAST modelo SR20, em temperatura de 270 °C, capilar (L/D=30) com diâmetro de 1mm e comprimento de 30 mm, e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) variando de 100 a 10000 s⁻¹. Os valores de tensão de cisalhamento (σ_w), taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$) e viscosidade aparente (η_a) foram determinados por meio de procedimentos padrões do equipamento. As curvas de viscosidades aparente por taxas de cisalhamento dos polímeros PMMA e PC foram obtidas através do software Excel.

4.2.4 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em máquina universal de ensaios da Shimadzu modelo AG-X 300kN, com 5 corpos de prova do tipo I (ASTM D638). O ensaio foi realizado com velocidade de 1 mm·min⁻¹ até 0,5% de deformação e, após essa deformação, fez-se uso da velocidade de 5 mm·min⁻¹ até a ruptura do corpo de prova.

4.2.5 Ensaio de impacto

Para a realização do ensaio de impacto tipo Izod, fez-se uso de cinco corpos de prova entalhados em equipamento da Ceast, modelo Notch Vis, segundo a norma ASTM D256. Após entalhe, o ensaio de impacto foi feito em um aparelho da Ceast, modelo Resil 5.5, com martelo de 2,75 J.

4.2.6 Preparação de amostras por crio-ultramicrotomia

Visando preparar a superfície das amostras para posterior análise por microscopia (AFM e MEV), foram retiradas amostras do centro dos corpos de prova de tração. Foi feito o apontamento para obtenção de trapézios, os quais foram desbastados, tornando a superfície das áreas a serem analisadas totalmente planas. Na Figura 11 pode ser observada a região de onde foram retiradas as amostras para preparação por ultramicrotomia.

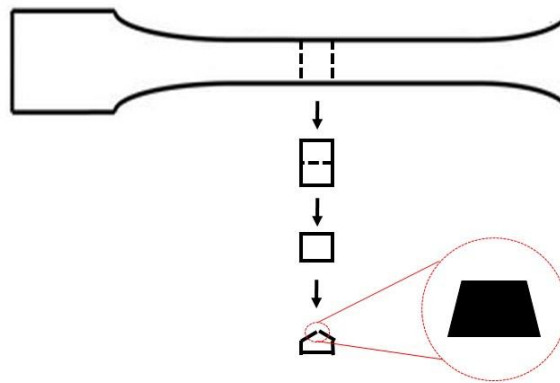


Figura 11: Região do corpo de prova preparada por ultramicrotomia.

O desbaste das amostras foi realizado em um crio-ultramicrotomo da marca RMC, modelo Power Tome X. Para tanto, foi feito uso de facas de diamante da marca RMC do tipo Cryo 45° e da marca Diatome do tipo Cryo 45°. As temperaturas de corte foram: -60°C, temperatura da faca; e -80°C, temperatura da amostra, que foram resfriadas por nitrogênio líquido, visando evitar a deformação da morfologia da blenda em estudo. A velocidade de corte foi de 0,2 mm·s⁻¹ e espessura de 150/90/25 nm (os filmes finos foram descartados e foram utilizadas as amostras desbastadas).

4.2.7 Microscopia de força atômica

Para as análises morfológicas, foi utilizado um microscópio de força atômica Shimadzu, modelo SPM-9700, utilizando o método Força Modular com força constante e frequência de 1 Hz. Fez-se uso de ponteira de silício monolítico na forma de pirâmide com base poligonal, com frequência de ressonância de 75 kHz.

4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas micrografias utilizando microscópio eletrônico de varredura da marca Zeiss, modelo Auriga®, filamento de emissão de campo, com aumentos entre 12x e 1000kx; voltagem de aceleração entre 0,1 e 30kV; sistema de vácuo; injeção de gás para compensação de carga local e detector de elétrons secundários e retroespalhados. Para as imagens obtidas por MEV das amostras em estudo, foi utilizada uma tensão entre 0,8 e 2 kV, fazendo uso do detector de elétrons retroespalhados.

4.2.9 Análise termogravimétrica

A termogravimetria foi realizada em um equipamento da TA Instruments, modelo TG Q500, utilizando uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético com vazão de $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com variação da temperatura ambiente até 800°C .

4.2.10 Viscosimetria

A análise de viscosimetria de solução diluída para obtenção da massa molar viscosimétrica média do policarbonato foi realizada fazendo uso de um viscosímetro capilar de vidro Ubbelohde 1B. O solvente utilizado para as análises foi clorofórmio P.A, com controle de temperatura a 25°C .

4.2.11 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, utilizando equipamento da Bruker, modelo FT-IR Vertex 70, modo ATR. As amostras foram analisadas na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento do presente estudo estão dispostos a seguir, sendo apresentados desde os resultados preliminares referentes à caracterização do material, até os resultados obtidos após a mistura dos polímeros e obtenção da blenda PMMA/PC.

5.1 Avaliação do tempo de residência nas extrusoras

Considerando a utilização de dois tipos diferentes de extrusoras, com características distintas, foi feita a análise do tempo de residência, ou seja, do tempo que o material passou dentro de cada extrusora desde a alimentação até a saída na matriz. Frente às diferenças nos perfis de rosca, na relação entre comprimento e diâmetro das extrusoras rosca simples e rosca dupla utilizadas, e na variação da velocidade de rotação utilizados, o resultado do tempo de residência médio para cada uma das extrusoras apresentou valores distintos, que podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Variação do tempo de residência para as extrusoras rosca simples e rosca dupla.

Extrusoras	RPM	D (mm)	L/D	Tempo de residência médio (s)
Rosca simples	40	16	26	103,5 ± 6,6
Rosca dupla	250	16	40	70,8 ± 3,3

Pela Tabela 6, observa-se que o tempo de residência do material em extrusora rosca dupla foi menor que o observado para extrusora rosca simples, ou seja, o material passou mais tempo desde a entrada no funil de alimentação até passar pela matriz na extrusora rosca simples.

5.2 Análise teórica de miscibilidade da blenda

A partir das equações teóricas, foi possível calcular o parâmetro de densidade de energia de interação binária B e o parâmetro de densidade de energia de interação binária crítico $B_{\text{crítico}}$, fazendo uso das Equações 9 e 10, e seguindo as

etapas descritas por Paul e Newman (1978) necessárias para prever teoricamente a miscibilidade entre os polímeros.

Dessa forma, foram encontrados para a blenda PMMA/PC um $B_{\text{crítico}}$ igual a 0,35 e o $B_{\text{PMMA/PC}}$ igual a 0,73 (os cálculos podem ser observados no Apêndice A). A análise gráfica dessa comparação pode ser observada na Figura 12.

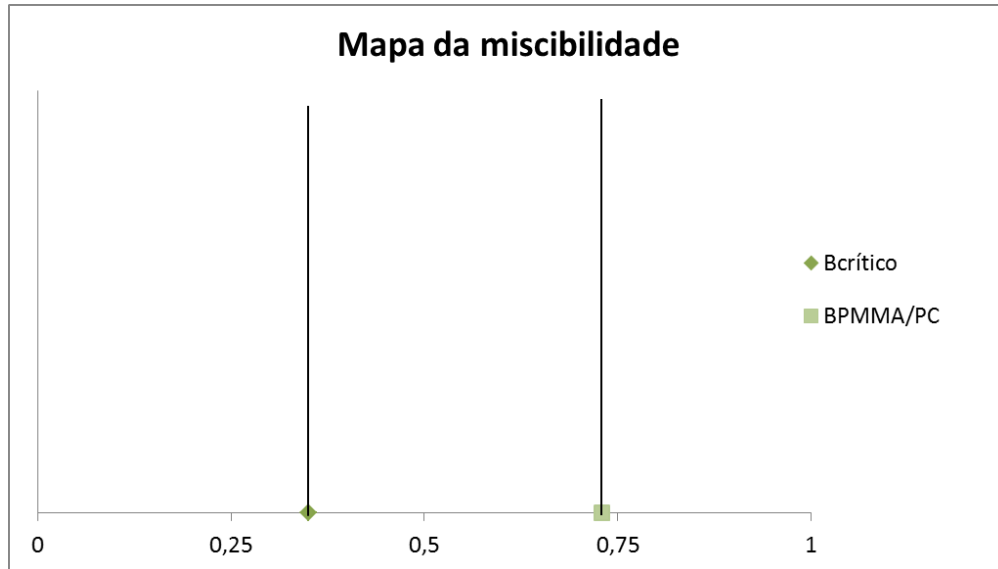


Figura 12: Mapa de miscibilidade da blenda PMMA/PC.

Seguindo a análise, pode-se afirmar que a blenda PMMA/PC é termodinamicamente imiscível, pois o $B > B_{\text{crítico}}$, sendo observada dispersão de fases grosseiras, características desse tipo de blenda polimérica (Paul e Newman, 1978; Paul e Bucknall, 2000).

5.3 Caracterização preliminar

A caracterização preliminar dos materiais como recebidos foi realizada por medida de índice de fluidez e reometria capilar, cujos resultados estão descritos ao longo dessa sessão.

5.3.1 Medidas de índice de fluidez

A medida do índice de fluidez foi utilizada na caracterização preliminar dos materiais para determinação das condições de processamento e análise dos materiais puros.

Visando caracterizar o PC e o PMMA, inicialmente foram realizados diversos testes em diferentes condições, cujos resultados podem ser observados na Figura 13.

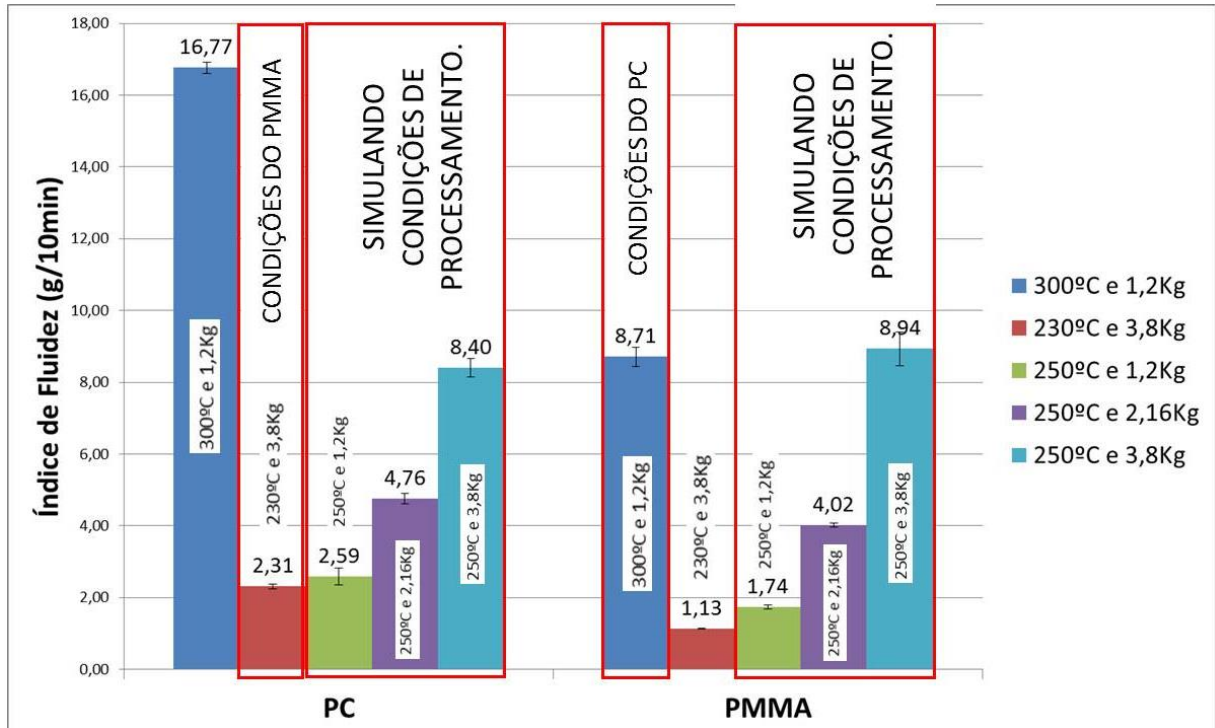


Figura 13: Resultados de MFI dos materiais antes do processamento.

Pela Figura 13, pode-se observar que tanto o PC quanto o PMMA apresentaram valores de MFI conforme especificado na ficha técnica desses materiais (PC: 16g/10min a 300°C/1,2kg e PMMA: 1,3g/10min a 230°C/3,8kg). O policarbonato apresentou maior índice de fluidez, ou seja, menor viscosidade, para todas as análises realizadas, com exceção da condição de 250°C e 3,8kg, condição na qual os valores obtidos para os dois polímeros foram bem próximos. Além disso, é possível observar que o PC é mais sensível a altas temperaturas que o PMMA, apresentando um MFI mais elevado a 300°C, para uma mesma massa. Por outro lado, o PMMA é mais sensível a variação da massa, apresentando uma diferença de índice de fluidez, para uma mesma temperatura (250°C) e variando as massas, maior do que a observada para o policarbonato. Essas diferenças podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 7: Variação do índice de fluidez do material com a mudança de massa.

Materiais		Temperatura de 250°C				
		1,2Kg (P1)	2,16Kg (P2)	3,8Kg (P3)	P3-P2	P2-P1
Resultados de MFI (g/10min)	PMMA	1,74	4,02	8,94	4,92	2,28
	PC	2,59	4,76	8,40	3,64	2,17

Pela Tabela 7, observa-se, ainda, que quanto maiores são as massas, maior a sensibilidade do PMMA, o que pode ser associado a variação da taxa de cisalhamento com a variação da massa utilizada. Portanto, pelo MFI observou-se que o PMMA é mais estável à variação de temperatura, mas a mudança da taxa de cisalhamento relacionada à massa utilizada reflete numa variação mais enfatizada do MFI, ou da viscosidade do material.

A partir dos resultados do MFI com mesma temperatura e diferentes massas, foi possível obter a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (Apêndice A), cuja razão corresponde à viscosidade aparente. Os resultados calculados estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8: Resultados de tensão, taxa de cisalhamento e viscosidade aparente obtidos a partir do MFI.

Material (Condição)	Tensão (MPa)	Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Viscosidade Aparente (Pa·s)
PMMA (250°C e 1,2 Kg)	0,011	2,95	3709,96
PC (250°C e 1,2 Kg)		4,42	2478,58
PMMA (250°C e 2,16 Kg)	0,020	6,82	2889,65
PC (250°C e 2,16 Kg)		8,12	2426,86
PMMA (250°C e 3,8 Kg)	0,035	15,17	2286,52
PC (250°C e 3,8 Kg)		14,34	2419,94

Destaca-se que a tensão de cisalhamento depende apenas da massa utilizada e, por isso, se mantém igual, mesmo com a mudança do material. A taxa de cisalhamento, por sua vez, é obtida em função do resultado de índice de fluidez, ou seja, varia conforme material e massa utilizados. Observa-se, pela Tabela 8, que o aumento da massa promove o aumento da taxa de cisalhamento; e que a viscosidade aparente, por sua vez, diminui com o aumento da massa, tanto para o PMMA quanto para o PC. É necessário ressaltar que todos os valores de taxa de cisalhamento analisados por MFI se encontram em faixas menores que as utilizadas

no processamento da blenda polimérica em estudo (taxas de cisalhamento entre 100 e 10000 s⁻¹ são observadas durante o processamento por extrusão e injeção (Canevarolo, 2002).

A partir da viscosidade aparente, é possível calcular a razão de viscosidade (Tabela 9), a ser comparada com os resultados obtidos na reometria capilar, dispostos na próxima sessão.

Tabela 9: Resultados de razão de viscosidade obtidos a partir do MFI.

Condição	Taxa de cisalhamento média (s ⁻¹)	Razão de viscosidade ($\eta_{dispersa}/\eta_{matriz}$)	
		PMMA/PC (η_{PC}/η_{PMMA})	PC/PMMA (η_{PMMA}/η_{PC})
250°C e 1,2 Kg	3,68	0,66	1,50
250°C e 2,16 Kg	7,47	0,83	1,19
250°C e 3,8 Kg	14,75	1,06	0,94

Na Tabela 9 observa-se que para menores taxas de cisalhamento (massas de 1,2Kg e 2,16Kg), a razão de viscosidade foi menor que a unidade, para a blenda que apresenta o PMMA como matriz. Na inversão de fase, quando o PC passa a ser matriz, a razão de viscosidade apresentou resultados menores que um apenas quando foi feito uso da massa de 3,8Kg.

5.3.2 Reometria capilar

Inicialmente, as análises de reometria capilar foram realizadas com o material virgem, conforme recebido pelo fornecedor, cujos resultados obtidos podem ser observados na Figura 14. Pela análise dos materiais sem processamento, observa-se que o PC apresenta maior estabilidade, com menor variação da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento, apresentando características de um fluido pseudoplástico.

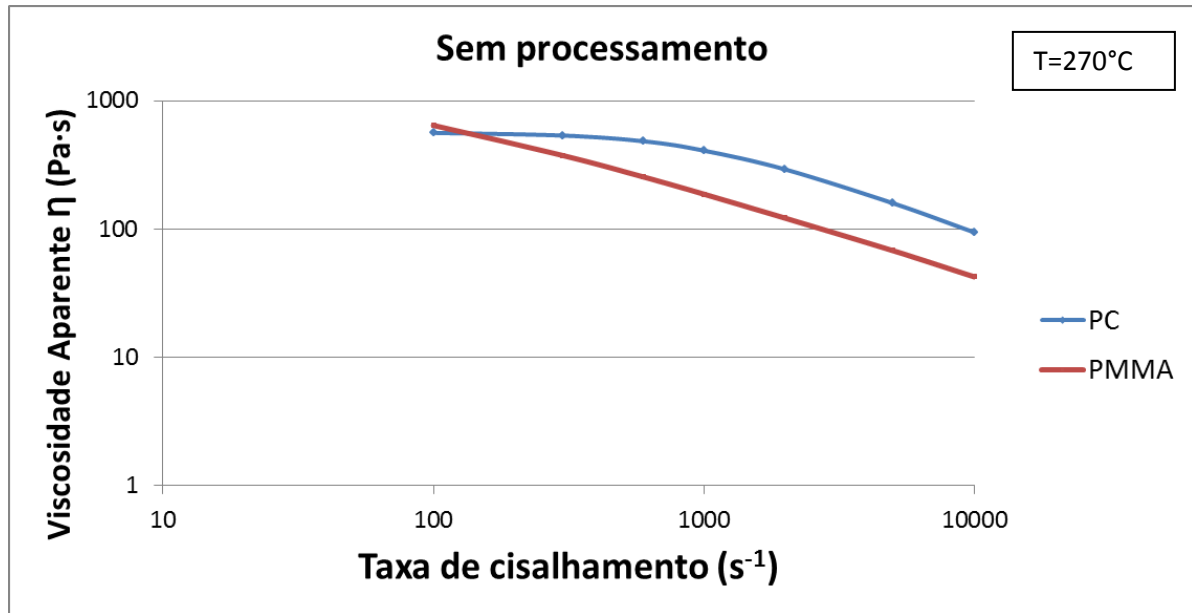


Figura 14: Resultados de viscosidade capilar dos materiais sem processamento.

Pelos resultados, observa-se que a baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade do PMMA é maior que a do PC, a uma mesma temperatura (270°C). Por outro lado, a altas taxas de cisalhamento, há uma inversão de viscosidade, com maior viscosidade do policarbonato. Destaca-se que os processos por extrusão e injeção ocorrem a taxas de cisalhamento entre 100 e 1000 s⁻¹ e 1000 e 10000 s⁻¹, respectivamente. Portanto, para essas faixas de taxas de cisalhamento, os resultados indicaram que o policarbonato apresenta maior viscosidade que o PMMA, avaliando o material sem histórico térmico. A partir dos resultados de viscosidade, foi possível calcular a razão de viscosidade tanto considerando o PMMA quanto o PC como matriz, como pode ser observado na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados da razão de viscosidade dos materiais sem processamento.

Taxa de cisalhamento [1/s]	Razão de Viscosidade ($\eta_{dispersa}/\eta_{matriz}$)	
	PMMA/PC (η_{PC}/η_{PMMA})	PC/PMMA (η_{PMMA}/η_{PC})
	100	0,87
300	1,43	0,70
600	1,90	0,52
1000	2,18	0,46
2000	2,40	0,42
5000	2,34	0,43
10000	2,22	0,45

Pela Tabela 10 é possível perceber que a razão de viscosidade utilizando o PMMA como matriz (PMMA/PC) só apresenta valores menores que um para taxas de cisalhamento menor ou igual a 100s^{-1} , ou seja, em faixas menores que as utilizadas no processamento da blenda polimérica em estudo. Por outro lado, para o PC como matriz (PC/PMMA), a partir de 300s^{-1} já é possível observar razão de viscosidade entre 0,70 e 0,45 para taxas de cisalhamento até 10000s^{-1} .

De acordo com Harrats, Thomas e Groeninckx (2006), uma relação de viscosidade menor que a unidade permite a geração do menor tamanho de partícula. Ou seja, a razão de viscosidade baixa ou menor que um está diretamente associada a maior cominuição ou a facilidade da quebra da gota. Portanto, considerando os casos em que foram observadas razões de viscosidade menores que um, estima-se teoricamente que as blendas PMMA/PC na inversão de fase apresentem maior refino do que as com maior percentual de PMMA.

Comparando os resultados obtidos por MFI e reometria capilar, observa-se que, para os dois tipos de técnicas utilizadas, concluiu-se que: para menores taxas de cisalhamento, a cominuição da blenda PMMA/PC é favorecida; mas por outro lado, para maiores taxas de cisalhamento, como observadas durante o processamento por extrusão e moldagem por injeção, ocorre maior cominuição das partículas de fase do PMMA dispersas em matriz de PC. Ou seja, para a blenda PC/PMMA, teoricamente deverão ser observadas menores fases dispersas.

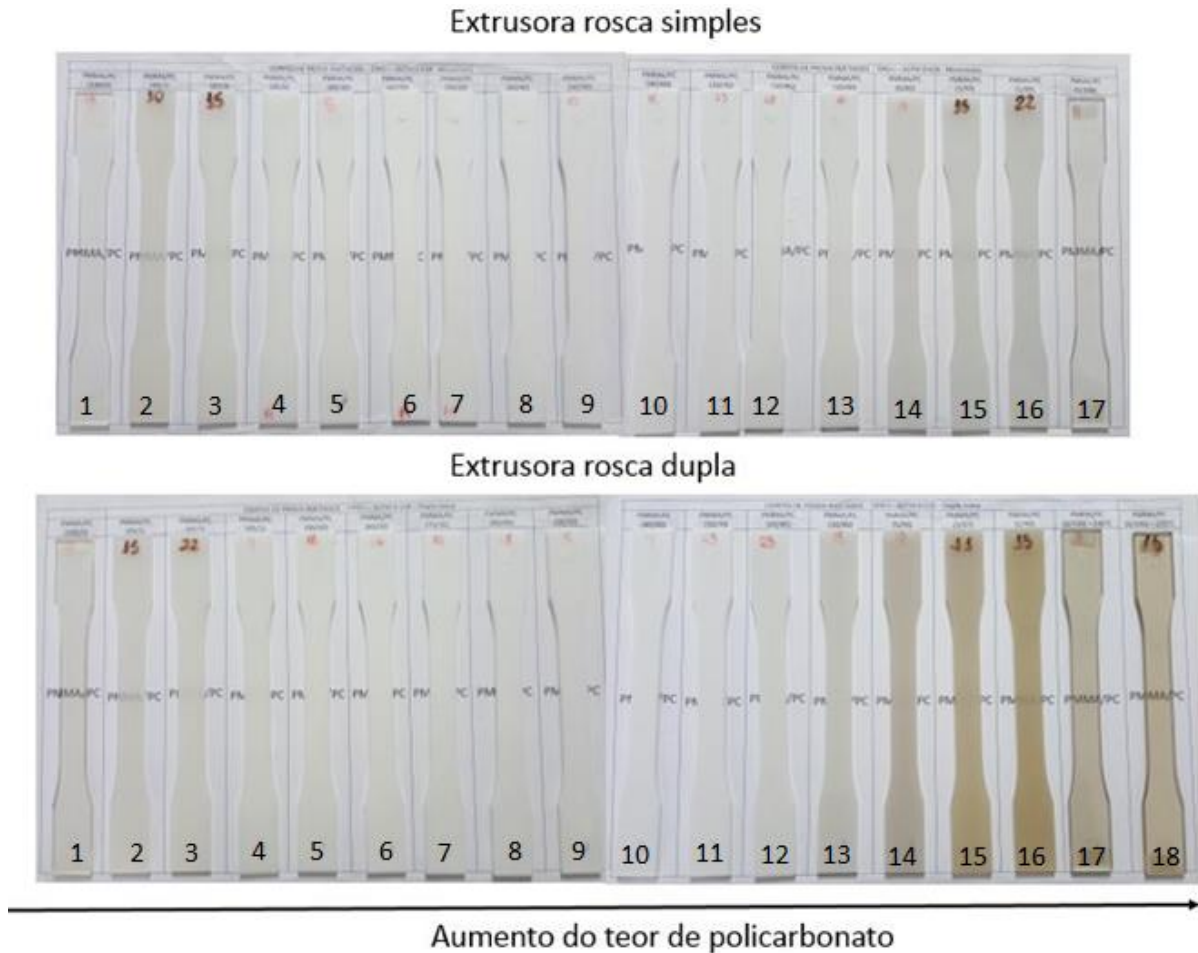
5.4 Caracterizações após o processamento

Após o processamento em extrusora rosca simples e rosca dupla, foram realizadas as análises de medida de índice de fluidez, viscosimetria e termogravimetria; e após a moldagem por injeção, foi possível avaliar visualmente a transparência dos corpos de prova com as concentrações de blenda estudadas; além dos ensaios de tração e impacto e caracterização morfológica por microscopia de força atômica. Esses resultados estão discutidos nas próximas sessões.

5.4.1 Análise visual de transparência

Por meio da análise dos corpos de prova injetados, foi possível observar (Figura 15) que o PMMA e o PC puros apresentam elevada transparência.

Entretanto, a mistura desses polímeros, tanto com a matriz de PMMA elastomérico quanto na inversão de fase, a incorporação de 5% em massa afetou a transparência dos materiais obtidos, que se tornaram opacos.



1- PMMA (100)	10- PMMA/PC (40/60)
2- PMMA/PC (99/1)	11- PMMA/PC (30/70)
3- PMMA/PC (97/3)	12- PMMA/PC (20/60)
4- PMMA/PC (95/5)	13- PMMA/PC (10/90)
5- PMMA/PC (90/10)	14- PMMA/PC (5/95)
6- PMMA/PC (80/20)	15- PMMA/PC (3/97)
7- PMMA/PC (70/30)	16- PMMA/PC (1/99)
8- PMMA/PC (60/40)	17- PC (100)
9- PMMA/PC (50/50)	18- PC (100)*

*Processado a 270°C

Figura 15: Corpos de prova da blenda PMMA/PC moldados por injeção à temperatura de 250°C.

Na Figura 15 podem ser observados os corpos de prova dos materiais puros e de todas as concentrações estudadas. Uma mudança da característica dos materiais de transparentes para opacos foi observada para ambos os tipos de extrusora utilizadas. A explicação para a ocorrência dessa opacidade da blenda

PMMA/PC está associada ao tamanho das fases dispersas, que, conforme Li e Shimizu (2011), é de importância crítica se os índices de refração são diferentes para os dois componentes, sendo necessários domínios de fase dispersa com uma dimensão inferior a 100 nm para se obter um material transparente.

Destaca-se, ainda, que o material processado em extrusora rosca dupla apresentou coloração escura para o PC puro e para as composições da blenda com alto teor em massa de policarbonato, quando comparados com as mesmas composições processadas em extrusora rosca simples. Isso pode ter ocorrido devido maior cisalhamento em extrusora rosca dupla e maior sensibilidade térmica do PC, que é um material susceptível ao escurecimento durante o processamento e serviço (Brydson, 1999).

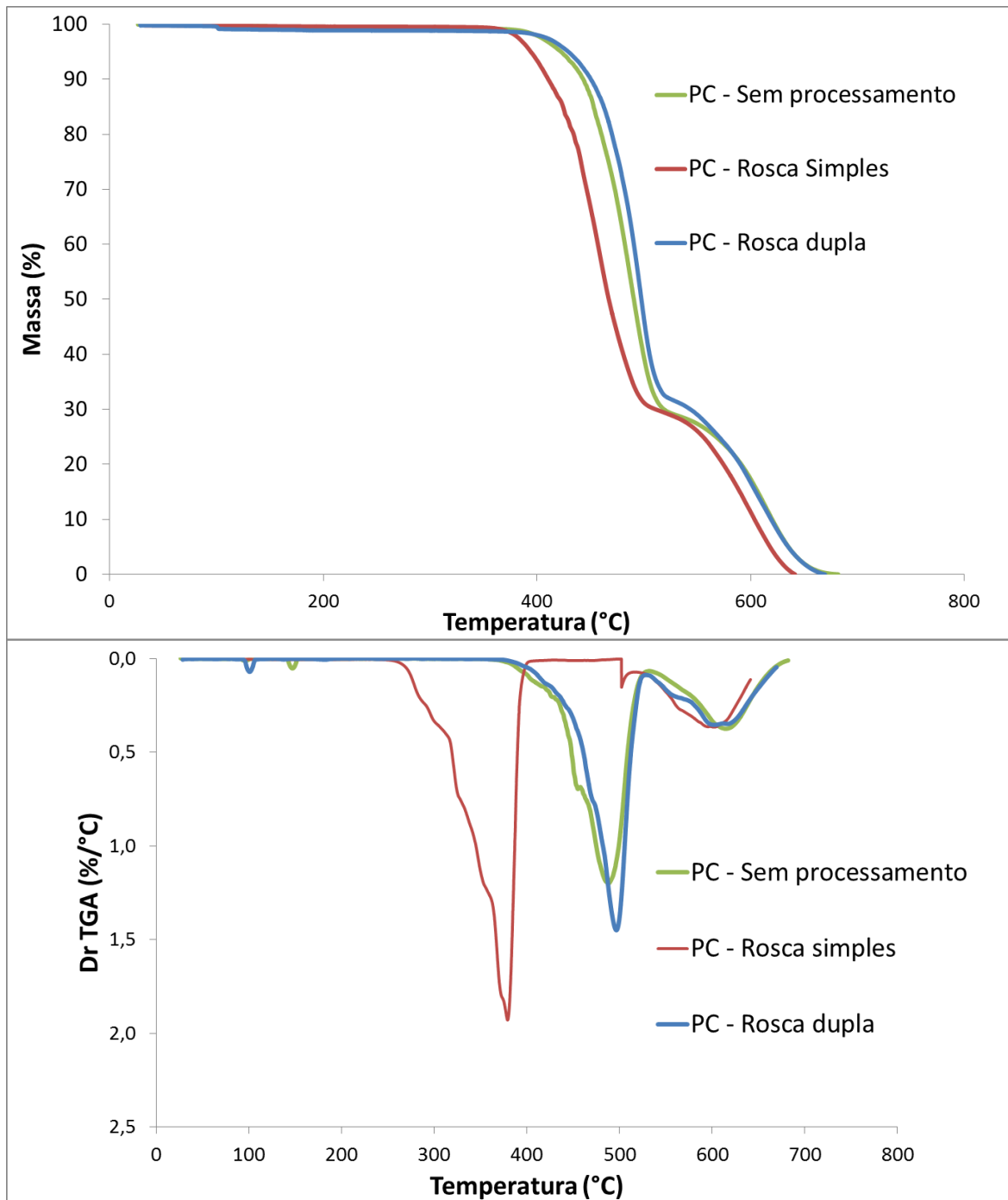
Na Figura 15, podem ser analisadas, ainda, as características dos corpos de prova das composições da blenda PMMA/PC: 99/1, 97/3, 3/97 e 1/99. Pode-se observar que com a adição de 1% em massa das fases dispersas, os corpos de prova passaram a ser translúcidos, ou seja, a adição de baixo teor do segundo polímero alterou o índice de refração, modificando as propriedades ópticas da blenda polimérica. A adição de baixas concentrações de fase dispersa em blends poliméricas diminui a probabilidade de duas partículas de fase dispersa se encontrarem, obtendo o menor tamanho crítico de partícula. Um indicativo da translucidez da blenda PMMA/PC pode ser devido à combinação do tamanho crítico de partícula para que ocorra a transmitância da luz e a espessura do corpo de prova.

Além disso, como essas composições foram processadas a temperaturas maiores que as demais composições, em extrusora rosca dupla, observa-se maior amarelidão dos corpos de prova.

5.4.2 Análise termogravimétrica

As curvas de TG (termogravimetria) e DTG (termogravimetria derivada) do PMMA e do PC antes e após o processamento estão dispostas na Figura 16. As curvas de TG foram obtidas visando analisar estabilidade térmica e a decomposição desses polímeros, por meio do acompanhamento da variação de massa em função do aumento da temperatura.

a)



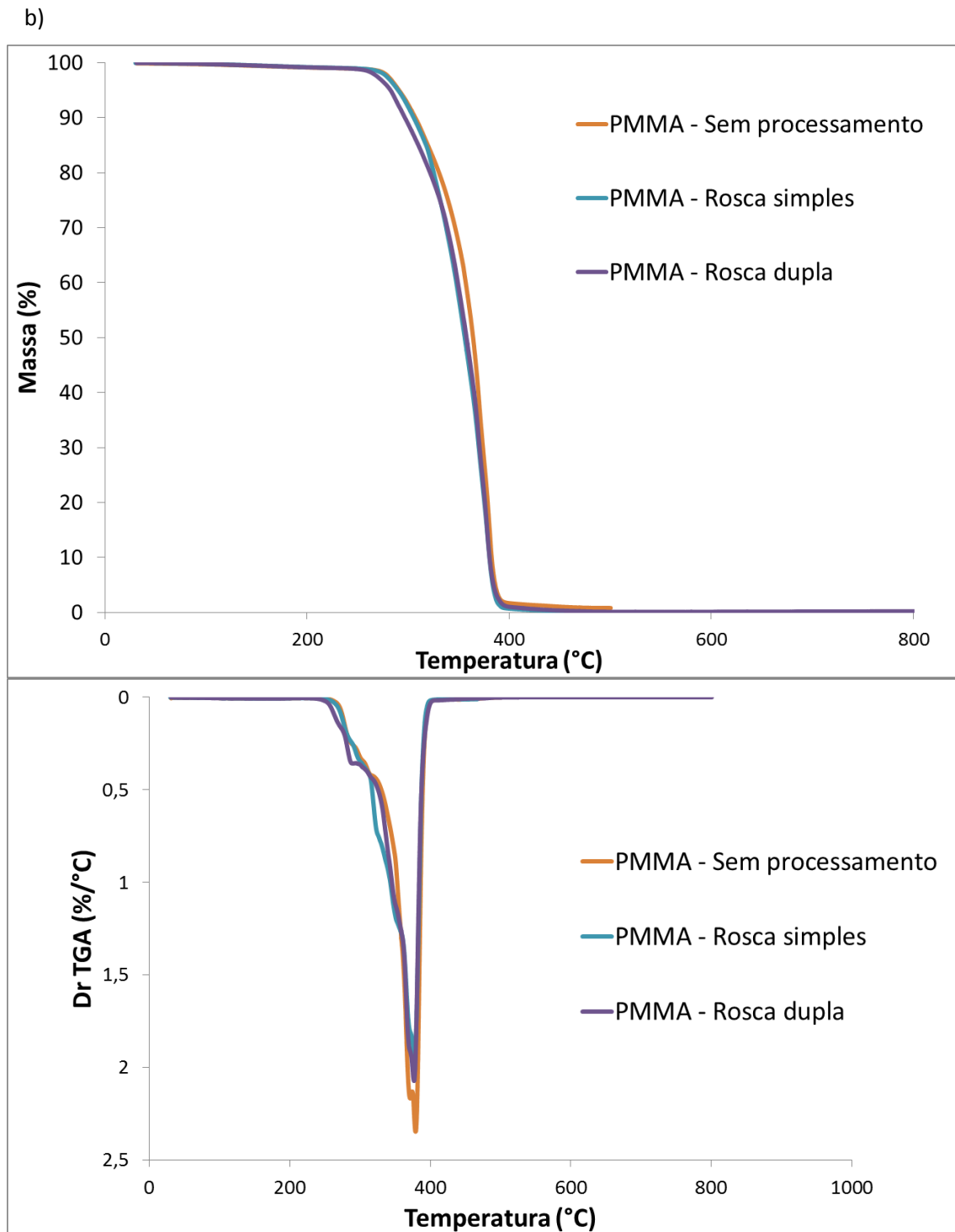


Figura 16: Resultados de termogravimetria e DTG a) do policarbonato e b) do poli(metacrilato de metila)

As curvas características de TG indicam que o policarbonato apresenta dois eventos térmicos bem definidos representados por patamares, como observado na Figura 16a). O primeiro evento térmico observado a uma temperatura entre 415 e 450°C, que corresponde ao rearranjo do grupo carbonato; e o evento com início entre 555 e 580°C, associado a reações subsequentes envolvendo a perda de CO

ou CO₂, que podem levar à formação de éteres e fenóis ou à reticulação e formação de compostos como xantonas, fenil-fenoxibenzoatos e dibenzofuranos (Saron e Felisberti, 2009). O PMMA apresentou uma única etapa de degradação na faixa entre 260 – 400°C, com um pico máximo de DTG em 376°C.

Analisando todos os materiais estudados, com e sem processamento, é possível perceber que o PC apresenta maior temperatura de início de degradação que o PMMA, como disposto nos resultados da Tabela 11.

Tabela 11: Temperaturas de início de degradação dos materiais estudados.

Polímeros	Temperatura de início de degradação (T _{onset})
PC - Sem processamento	449,11 °C
PC - Rosca simples	417,18 °C
PC - Rosca dupla	462,93 °C
PMMA - Sem processamento	343,10 °C
PMMA - Rosca simples	332,18 °C
PMMA - Rosca dupla	335,40 °C

Pela Tabela 11, pode-se observar, ainda, que o PMMA apresenta, antes e após o processamento, valores próximos de temperatura de início de degradação, enquanto para o PC há uma variação significativa desses valores. Portanto, o processamento afeta mais a estabilidade térmica do policarbonato que do poli(metacrilato de metila).

5.4.3 Medidas de índice de fluidez

A Figura 17 apresenta os resultados do índice de fluidez de todos os materiais após o processamento, apresentando desde os polímeros PMMA e PC puros, até inversão de fase. Pelos resultados, observa-se que ao se aumentar os teores de PC, ocorre um aumento de MFI, ou seja, diminuição da viscosidade dos materiais processados por extrusão.

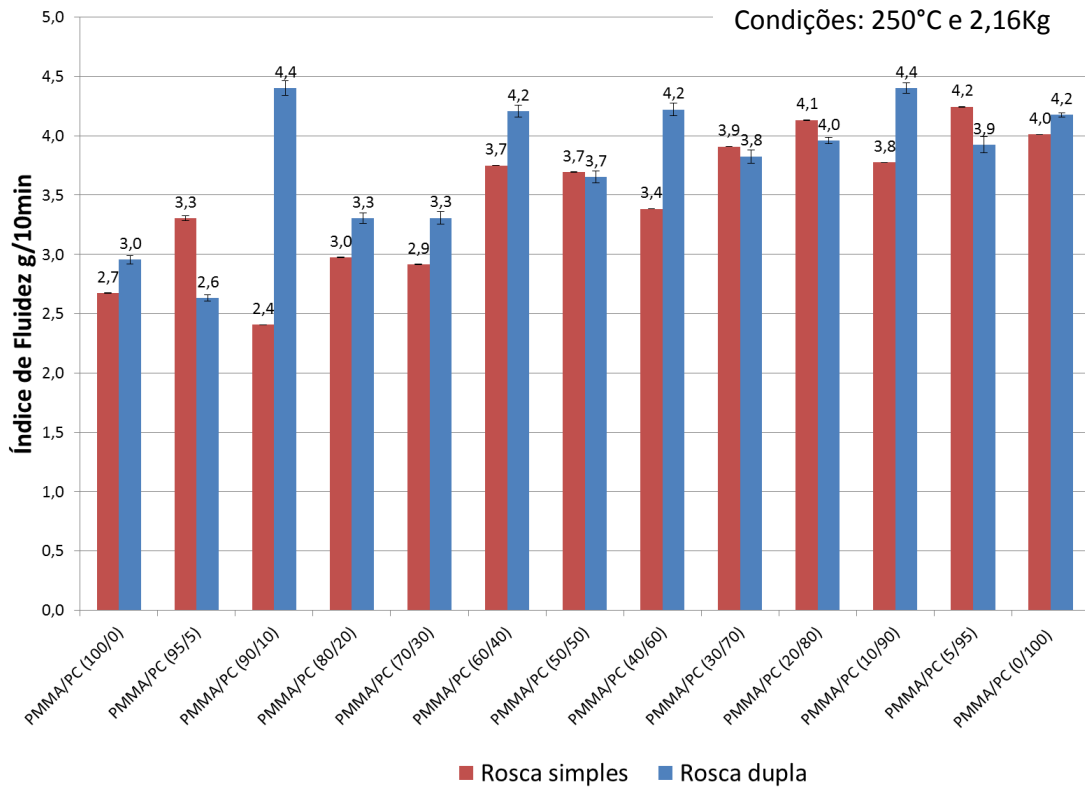


Figura 17: Resultados do índice de fluidez da blenda PMMA/PC.

Na Figura 17, observa-se que, nessas condições de ensaio, o policarbonato apresenta maior MFI, ou seja, viscosidade menor que o poli(metacrilato de metila) e que entre todas composições estudadas, a maior parte delas apresentou maior valor de MFI para os materiais processados em extrusora rosca dupla, incluindo tanto composições processadas a maiores temperaturas (a 270°C – Resultados no Apêndice C), quanto para as processadas sob as mesmas condições (250°C). Isso pode estar associado a uma maior mistura, devido ao maior cisalhamento observado, em geral, em extrusoras rosca dupla. Essa variação de viscosidade é mais evidente quanto maior o percentual de PMMA.

5.4.4 Viscosidade intrínseca

Buscando avaliar a variação da viscosidade do policarbonato após o processamento, foi realizada a obtenção da massa molar por viscosidade intrínseca, cujos resultados podem ser observados na Figura 18.

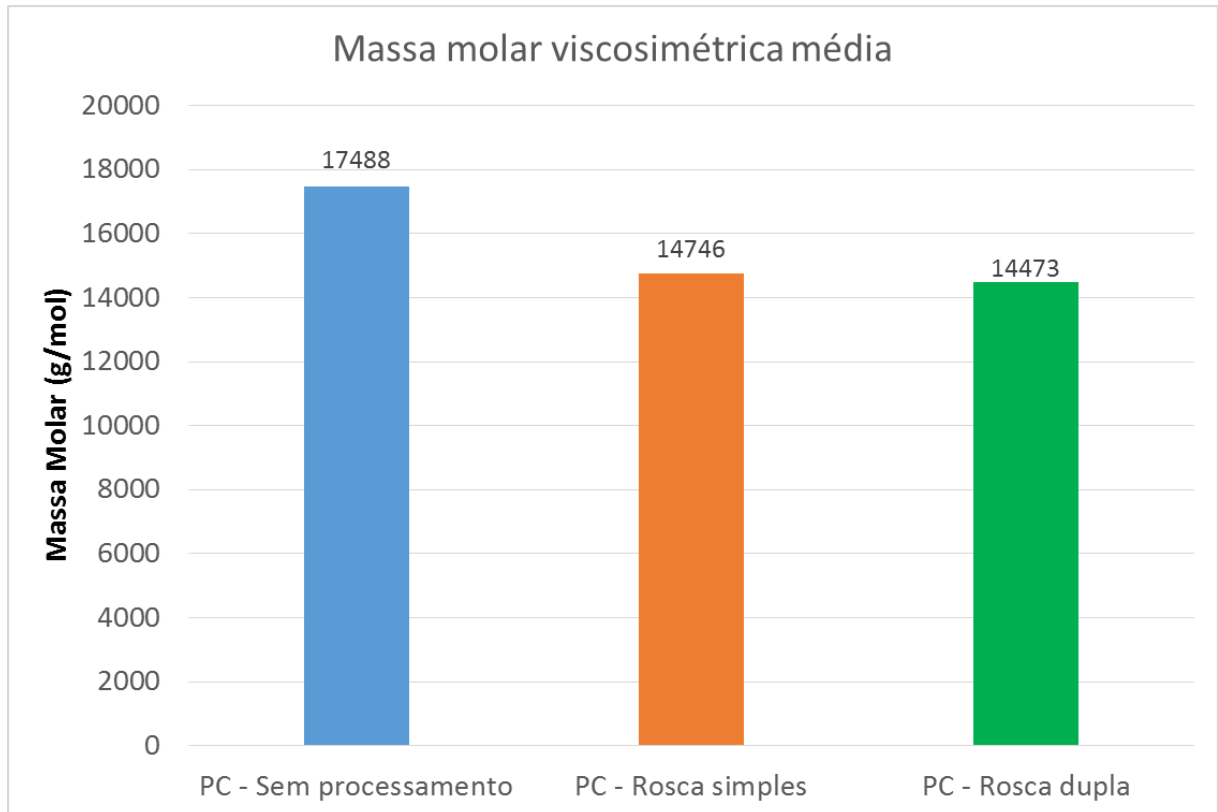


Figura 18: Resultados de massa molar viscosimétrica média do policarbonato processado.

Na Figura 18 é possível observar a influência do processamento sobre a massa molar do policarbonato. O material antes do processamento, apresenta uma massa molar viscosimétrica média de $1,7 \times 10^4$, que baixa para $1,5 \times 10^4$, após processamento em extrusora rosca simples e para $1,4 \times 10^4$, após processamento em extrusora rosca dupla. Portanto, esse material apresenta sensibilidade ao processamento por extrusão, no qual é imposta uma combinação de temperatura/cisalhamento, que pode ocasionar a degradação desse material por cisão de cadeias. Esses resultados corroboram com estudos que observaram que o PC pode sofrer degradação grave durante o processamento mecânico em temperaturas elevadas, com redução da massa molar média devido à hidrólise e cisão de cadeia (La Orden *et al.*, 2014 *apud* Feller e Bourmaud, 2003; Perez *et al.*, 2010; Villalobos *et al.*, 2006; Zenkiewicz *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2000).

Como o processamento foi realizado com perfis de temperatura semelhantes, pode-se concluir que quanto maior o cisalhamento, menor a massa molar do polímero em estudo. Ou seja, o elevado cisalhamento em extrusora rosca dupla resultou no aumento da degradação por cisão de cadeias, diminuindo a massa molar do material.

5.4.5 FTIR

A Figura 19 exibe o espectro no infravermelho obtido para o policarbonato após o processamento em extrusora rosca dupla.

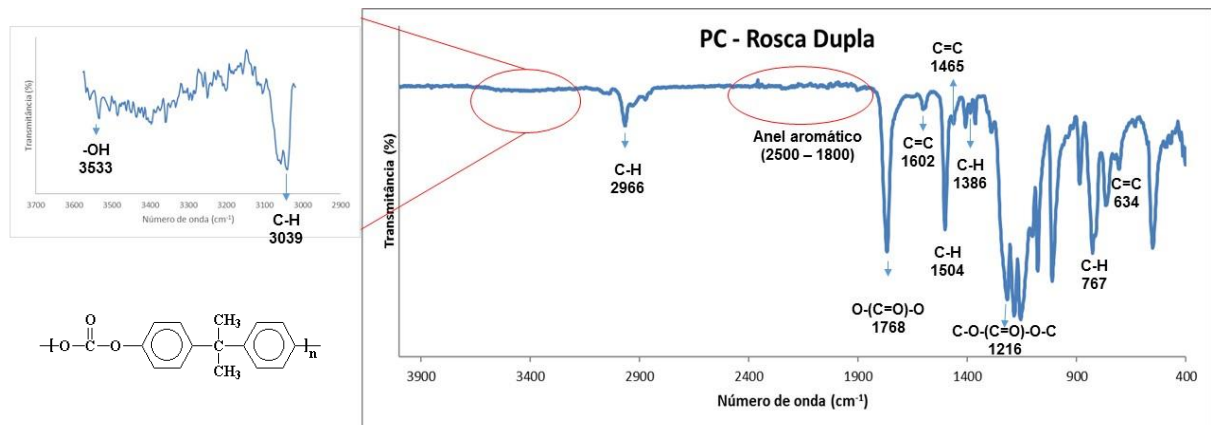


Figura 19: Espectro no infravermelho do policarbonato.

O espectro obtido apresenta as bandas características para PC de bisfenol A, como observado na Tabela 12, onde estão identificadas a frequência em cm^{-1} das bandas características e os modos vibracionais dos principais grupos presentes na estrutura o policarbonato.

Tabela 12: Grupos característicos presentes em espectros de policarbonato de bisfenol A.

Frequência (cm^{-1})	Bandas	Modo vibracional
3529	OH	Alongamento
3039	C-H (anel aromático)	Alongamento
2969	C-H (grupos metila)	Alongamento simétrico
2500-1800	Anel aromático	Combinação de bandas
1773	O-(C=O)-O (carbonila)	Alongamento
1602 e 1465	C=C (anel aromático)	Alongamento
1506	C-H (anel aromático)	Flexão no plano
1387	C-H (grupos metila)	Flexão simétrica
1232	C-O-(C=O)-O-C	Alongamento assimétrico
757	C-H (anel aromático)	Flexão fora do plano
667	C=C (anel aromático)	Flexão fora do plano

Fonte: Delpech, Coutinho e Habibe, 2002.

Analisando o espectro obtido para o policarbonato processado em extrusora rosca dupla, não foram identificadas bandas distintas das observadas para o PC não processado e processado em rosca simples, como pode ser observado no Apêndice C. Portanto, por meio dessa técnica, nas condições realizadas, não foi possível identificar possíveis características de degradação desse material após o processamento.

5.4.6 Resistência à tração

Os resultados do ensaio de tração estão dispostos ao longo dessa seção, onde estão apresentados os valores médios da resistência no escoamento, da resistência na ruptura, do módulo de elasticidade e do alongamento na ruptura das composições estudadas. Na Tabela 16, que pode ser observada no Apêndice B, estão dispostos os valores referentes tanto aos ensaios realizados com os materiais processados em extrusora rosca simples, quanto em rosca dupla. A variabilidade dos resultados em função do tipo de extrusora utilizado é observado para as diferentes composições e não segue um padrão, apresentando características aleatórias.

Na Figura 20 podem ser observadas as curvas características de tensão versus deformação do policarbonato e do poli(metacrilato de metila).

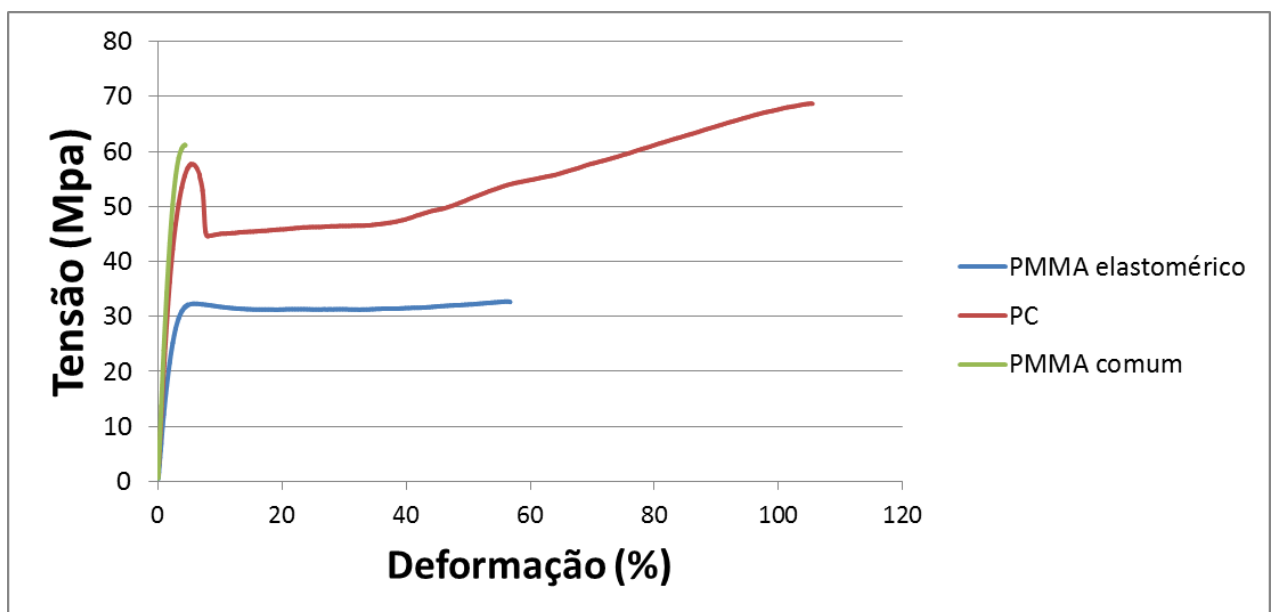


Figura 20: Curvas características de tensão versus deformação do PC, do PMMA elastomérico e do PMMAc puros.

Pelos resultados do ensaio de tração observa-se que o policarbonato apresenta maior alongamento na ruptura, maior resistência e maior módulo de elasticidade que o PMMA elastomérico, independentemente do tipo de processamento utilizado.

Comparando os resultados observados para o PMMA elastomérico com as propriedades características do PMMA comum, destaca-se que o PMMA comum possui um alongamento na ruptura abaixo de 5% de deformação, corroborando com

os resultados verificados por Silva *et. al.* (2014), enquanto que o PMMA elastomérico possui um alongamento na ruptura podendo chegar próximo de 50%. Os resultados de resistência à tração, módulo de elasticidade e alongamento na ruptura do PMMAc em comparação ao PMMA elastomérico utilizado na blenda PMMA/PC podem ser observados na Tabela 13:

Tabela 13: Comparação entre a resistência na ruptura, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade do PMMAc e PMMA elastomérico.

	PMMA comum	PMMA elastomérico
Resistência na ruptura	62,45±1,32 (MPa)	32,42±0,14 (MPa)
Alongamento na ruptura	4,73±0,97 (%)	55,36±2,38 (%)
Módulo de elasticidade	2,82±0,03 (GPa)	1,36±0,08 (GPa)

Conforme observado na tabela, o PMMAc apresenta maior resistência à tração e maior módulo de elasticidade que o PMMA elastomérico. Esse último, por sua vez, apresenta alongamento na ruptura muito maior que o observado para o PMMA comum.

Destaca-se que o policarbonato processado em extrusora rosca dupla com maior temperatura de processamento (270°C – Apêndice C) apresentou melhores resultados de deformação e resistência que aquele com processamento a temperatura de 250°C. Ou seja, não houve efeito da temperatura sobre as propriedades do Policarbonato. Comparando os resultados para as duas temperaturas utilizadas, o alongamento na ruptura variou de 91,89±13,89 para 96,32±5,20%, a resistência no escoamento variou de 57,62±0,32 para 58,27±0,07 MPa, e a resistência na ruptura apresentou uma variação de 64,75±4,74 para 66,61±1,57 MPa, ou seja, a temperatura de processamento apresentou indícios de influência sobre as propriedades de tração.

Visando facilitar a análise e comparação dos dados, foram organizados os valores para cada uma das propriedades em gráficos, onde os resultados para o alongamento na ruptura podem ser observados na Figura 21.

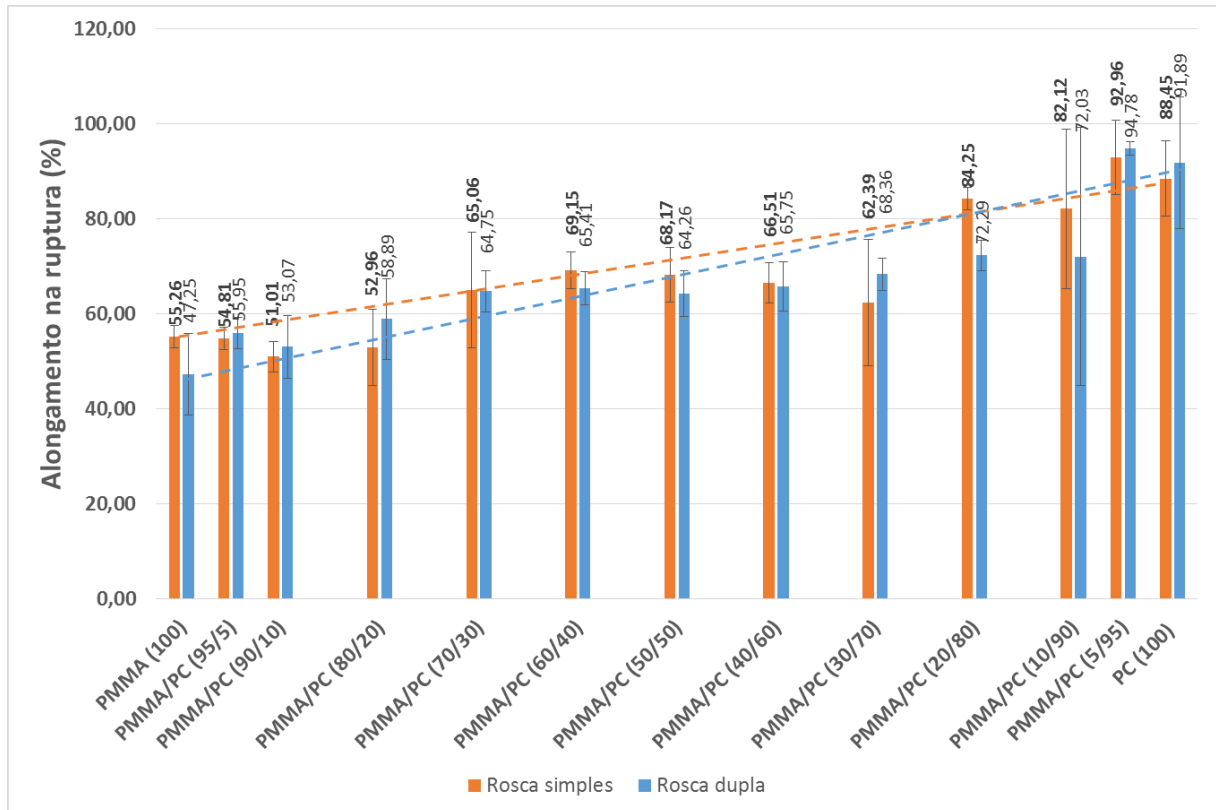


Figura 21: Comparação entre os resultados de alongamento na ruptura das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.

Pelos resultados de alongamento na ruptura, a composição com melhores resultados foi a 5/95, na qual foi observado o efeito de sinergismo dessa propriedade com a adição de 5% em massa de PMMA em matriz de polycarbonato, para os dois tipos de extrusora utilizados. Além disso, observa-se que as composições obtidas após processamento em extrusora rosca dupla apresentaram maior homogeneidade dos resultados, que seguiram a tendência da aditividade, com poucas composições apresentando incompatibilidade (apenas as composições 40/60, 30/70, 20/80). Para a extrusora rosca simples, as únicas composições que apresentaram incompatibilidade foram a 90/10, 40/60 e 30/70 e foi observado sinergismo para as formulações 70/30, 60/40, 50/50, 20/80, 10/90 e 5/95. As demais composições seguiram a linha de aditividade. Para os dois tipos de extrusora utilizados, as composições 40/60 e 30/70 foram as que apresentaram piores propriedades de alongamento na ruptura.

A Figura 22 apresenta graficamente os resultados da resistência na ruptura dos materiais processados nos dois tipos de extrusora utilizados.

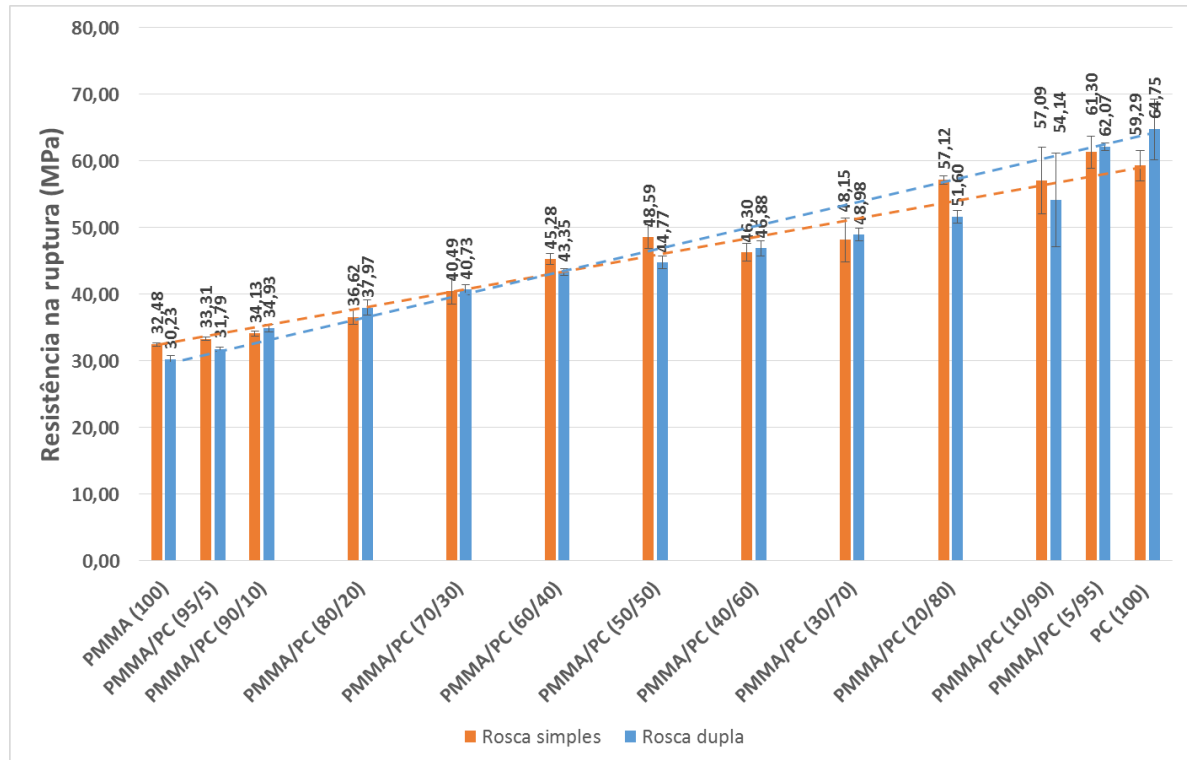


Figura 22: Comparação entre os resultados de resistência na ruptura das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.

A resistência na ruptura de todas as composições, para os dois tipos de extrusora, apresentaram comportamentos semelhantes, com compatibilidade variando com a composição. De forma específica, para a extrusora rosca simples, considerando o desvio padrão, todas as concentrações apresentaram resultados sobre a linha de aditividade ou características de sinergismo, com destaque para as concentrações 60/40, 50/50, 20/80, 10/90 e 5/95. Essas composições foram as que apresentaram resultados superiores aqueles observados em função da linha de aditividade. Já para a rosca dupla, foi observada incompatibilidade para concentrações a partir da 50/50, na inversão de fases, até a composição 20/80. Ou seja, as características da blenda PMMA/PC obtidas em rosca simples, no que diz respeito a resistência na ruptura, foram melhores do que as dos materiais processados em extrusora rosca dupla.

Comportamento semelhante foi observado nos resultados de resistência no escoamento, como pode ser observado na Figura 23.

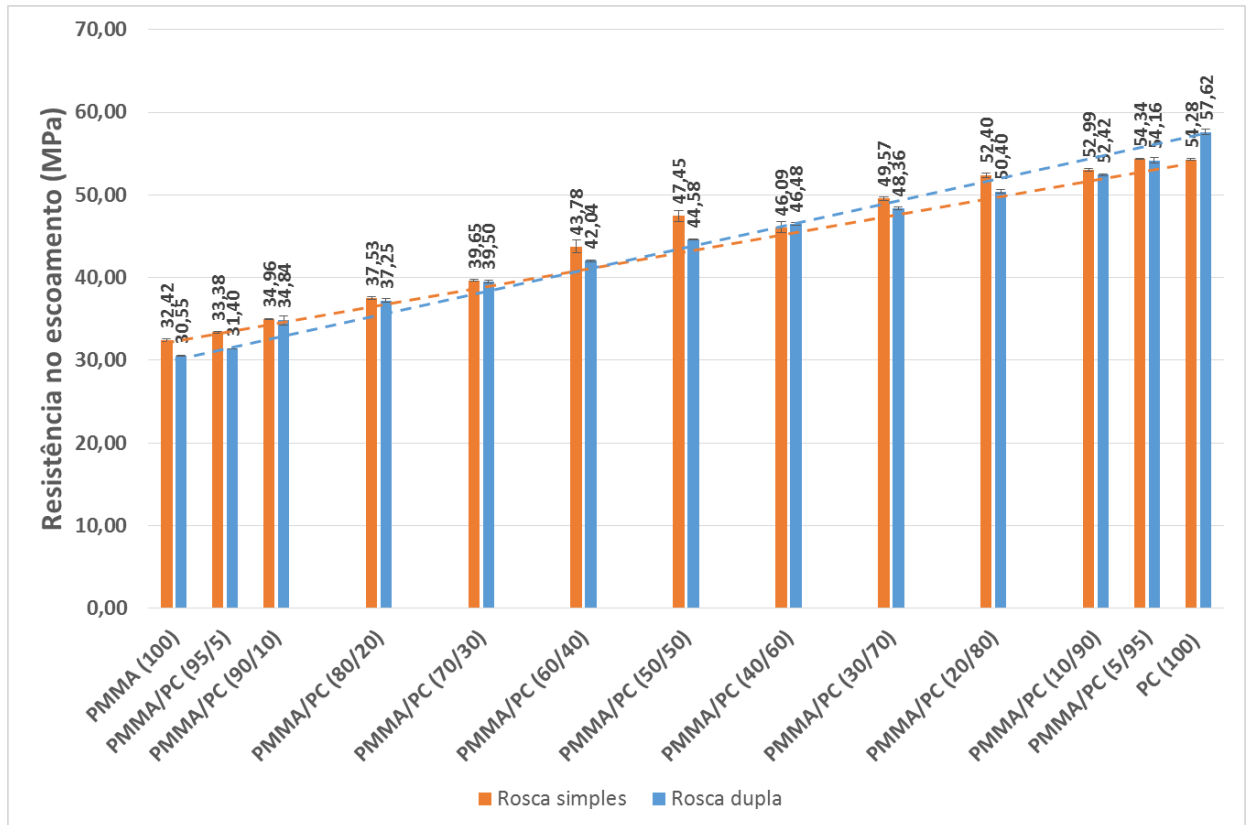


Figura 23: Comparação entre os resultados de resistência no escoamento das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.

Nesse caso, os resultados apresentaram, em sua maioria, características satisfatórias, com resultados acima da linha de aditividade e um comportamento de compatibilidade variando com a composição. Para a extrusora rosca simples, a partir da composição 60/40 até a inversão de fase, todas as composições apresentaram características de sinergismo das propriedades. As demais apresentaram propriedade sobre a linha de aditividade. Para a extrusora rosca dupla, foram observadas características de incompatibilidade apenas para as composições 20/80, 10/90 e 5/95.

A disposição gráfica dos resultados do módulo de elasticidade pode ser observada na Figura 24.

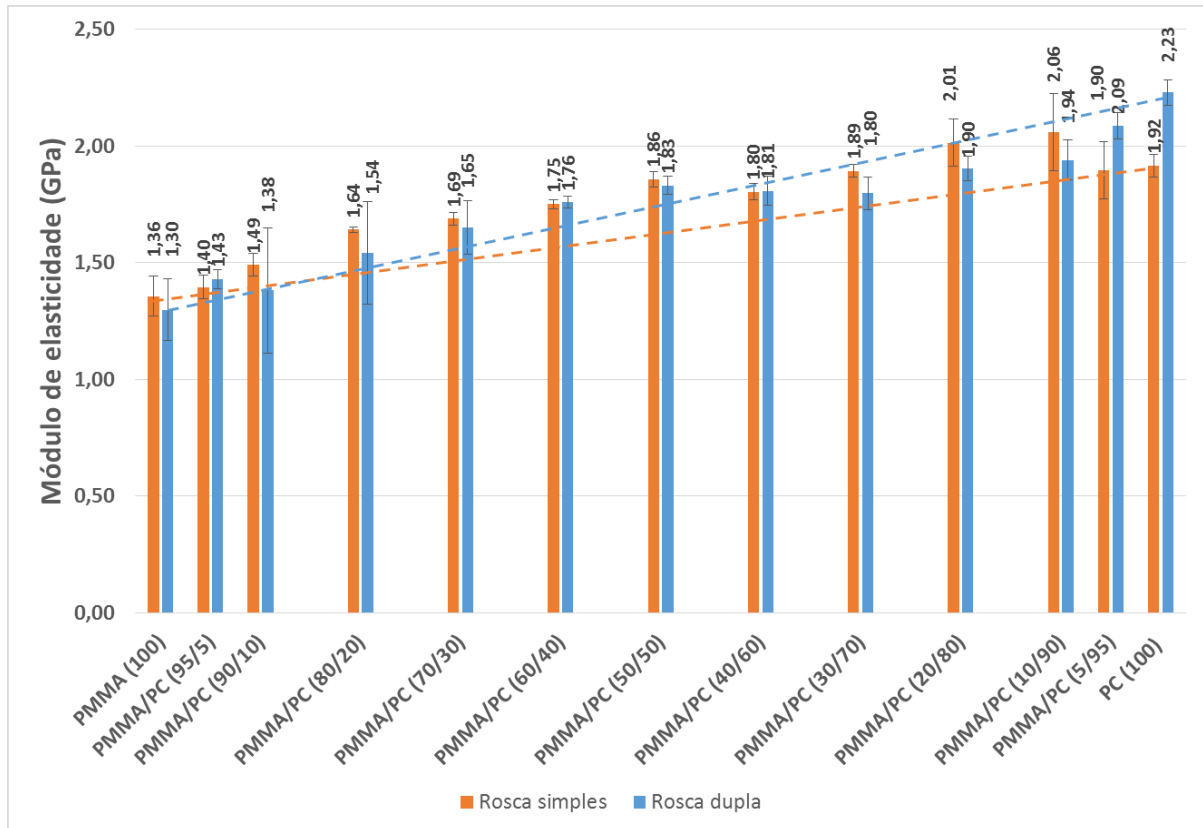


Figura 24: Comparação entre os resultados de módulo de elasticidade das blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca dupla e rosca simples.

O módulo de elasticidade apresentou, em geral, um acréscimo de valor quanto maior o percentual de PC na blenda, para todas as composições estudadas e processadas em extrusora rosca simples e rosca dupla. Houveram características de sinergismo ou aditividade para quase todas as composições, com exceção das composições 30/70, 20/80, 10/90 e 5/95, para a extrusora rosca dupla.

Portanto, pelas propriedades de resistência à tração da blenda PMMA/PC, até a inversão de fase, observa-se que o comportamento mecânico varia de acordo com a composição, sendo encontradas regiões com características de aditividade, sinergismo e incompatibilidade.

5.4.7 Resistência ao impacto

O ensaio de impacto foi realizado visando avaliar a influência da adição do policarbonato, que tem por característica alta resistência ao impacto, sobre a matriz de PMMA elastomérico. Os resultados do ensaio de impacto podem ser observados na Figura 25.

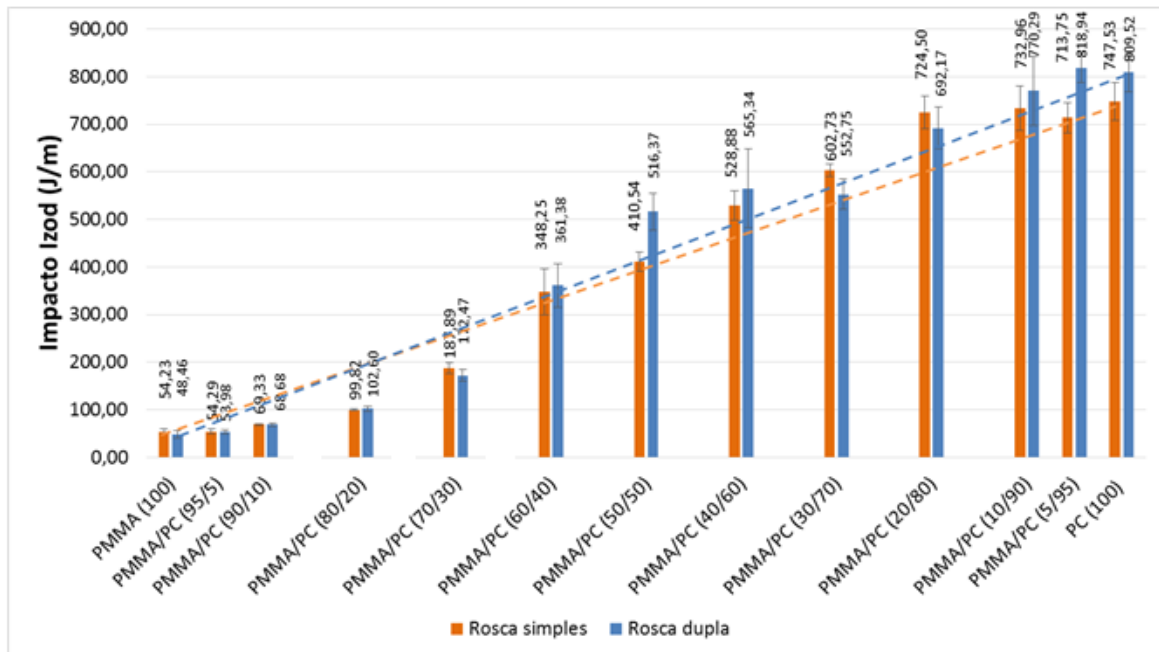


Figura 25: Análise de compatibilidade da resistência ao impacto da blenda em estudo em diferentes concentrações.

Pelos resultados, observa-se que o policarbonato apresenta resistência ao impacto muito superior ao PMMA elastomérico, com uma variação de resultados entre cerca de 800 J/m para 55 J/m, respectivamente. Dessa forma, destaca-se a importância da adição de teores de policarbonato em matriz de PMMA, visando aumentar a resistência ao impacto do acrílico.

Pela análise específica de compatibilidade é possível perceber que as blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca simples analisadas a partir da composição 60/40 até a inversão de fase apresentam características de sinergismo, indicando compatibilidade variando com a concentração. A blenda PMMA/PC processada em extrusora rosca dupla, também apresentou melhoria na resistência ao impacto a partir da composição 60/40, ou seja, a adição de 40% em massa do policarbonato proporciona um aumento de propriedades, com características de sinergismo, até a inversão de fase, com exceção da composição 30/70, cujo resultado indicou características de aditividade.

Embora as composições com percentuais abaixo da 60/40 tenham apresentado características de incompatibilidade, ou seja, com propriedades abaixo da linha de tendência média traçada entre as propriedades dos materiais puros, observou-se que a adição de 20% em massa de policarbonato em matriz de PMMA já proporciona um ganho significativo da resistência ao impacto desse material.

Fazendo uma análise comparativa específica da variação da resistência ao impacto para a composição 80/20 processada nos dois tipos de extrusora utilizados com os resultados observados para o PMMA elastomérico puro, observa-se o comportamento disposto na Figura 26.

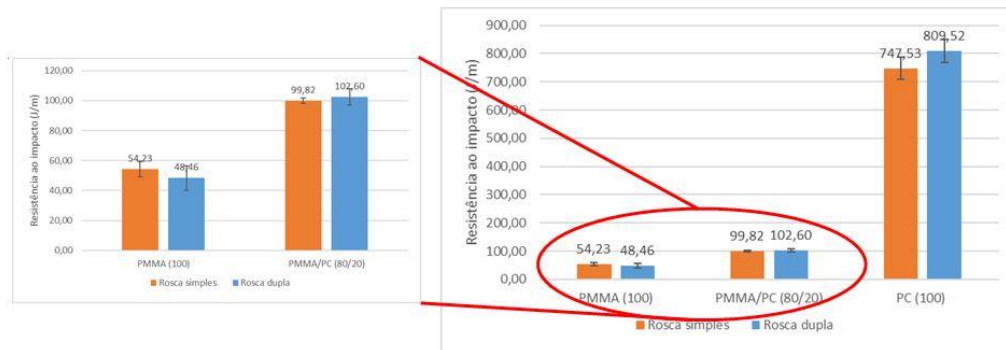


Figura 26: Análise da variação da resistência ao impacto do PMMA com a adição de 20% em massa de policarbonato.

A partir da Figura 26, observa-se um ganho percentual de 100% da propriedade de resistência ao impacto com a adição de apenas 20% em massa de policarbonato, para os dois tipos de processamento utilizados. Portanto, os resultados de resistência ao impacto foram bastante satisfatórios no que diz respeito a adição do PC em matriz de PMMA.

5.4.8 Microscopia de força atômica

A análise morfológica por AFM envolveu a observação da fotomicrografia dos polímeros puros e, em seguida, análise da morfologia da blenda. A Figura 27 apresenta a morfologia do PMMA elastomérico (a) e do policarbonato (b).

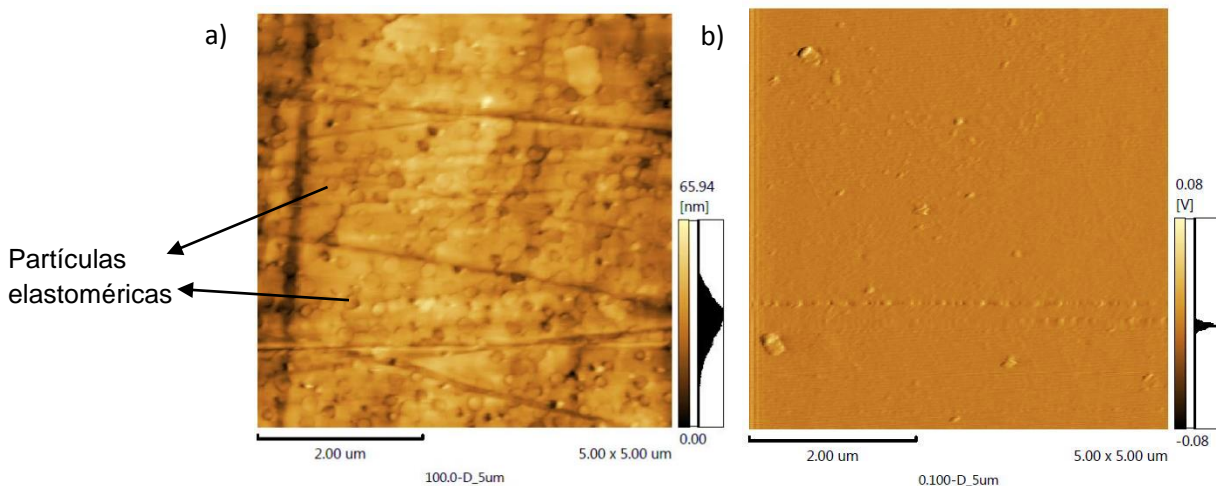


Figura 27: Morfologia obtida por AFM do a) PMMA elastomérico b) PC.

Na Figura 27, é possível perceber que o PMMA apresenta partículas elastoméricas esféricas distribuídas de forma uniforme ao longo de toda a amostra, enquanto o PC apresenta apenas uma fase homogênea. Pela análise do tamanho das partículas de elastômero presentes no PMMA, foi obtido um valor de tamanho médio das partículas de cerca de 182 ± 20 nm, valor menor que o resultado obtido pela Microscopia Eletrônica de Transmissão por Reinaldo (2013), de 300 ± 20 nm. Essa variação pode estar associada a técnica de análise para obtenção das imagens.

Na Figura 28, podem ser observadas as fotomicrografias da blenda PMMA/PC (80/20) processadas em extrusora rosca simples (Figura 28 a) e rosca dupla (Figura 28 b).

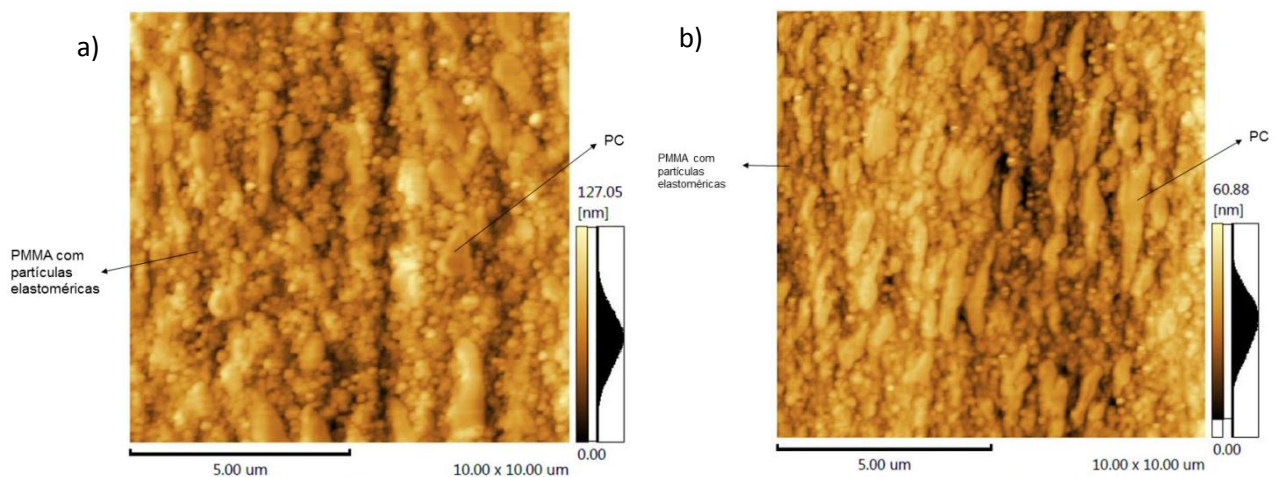


Figura 28: Morfologia obtida por AFM da blenda PMMA/PC (80/20) processadas em: a) extrusora rosca simples b) extrusora rosca dupla.

A partir da Figura 28, observa-se que a blenda PMMA/PC (80/20) corresponde a uma blenda imiscível, com a formação de duas fases bem definidas: a matriz de PMMA com partículas elastoméricas esféricas e homogêneas e o PC como fase dispersa, apresentando morfologia em forma alongada de tamanhos irregulares. Comparando as fotomicrografias, observou-se que as partículas de fase dispersa obtidas por processamento em extrusora rosca dupla apresentaram morfologia mais alongadas que as observadas no material processado em rosca simples.

A Tabela 14 apresenta análise específica dessa variação de morfologia para as diferentes extrusoras utilizadas, onde foi realizada a medição da área,

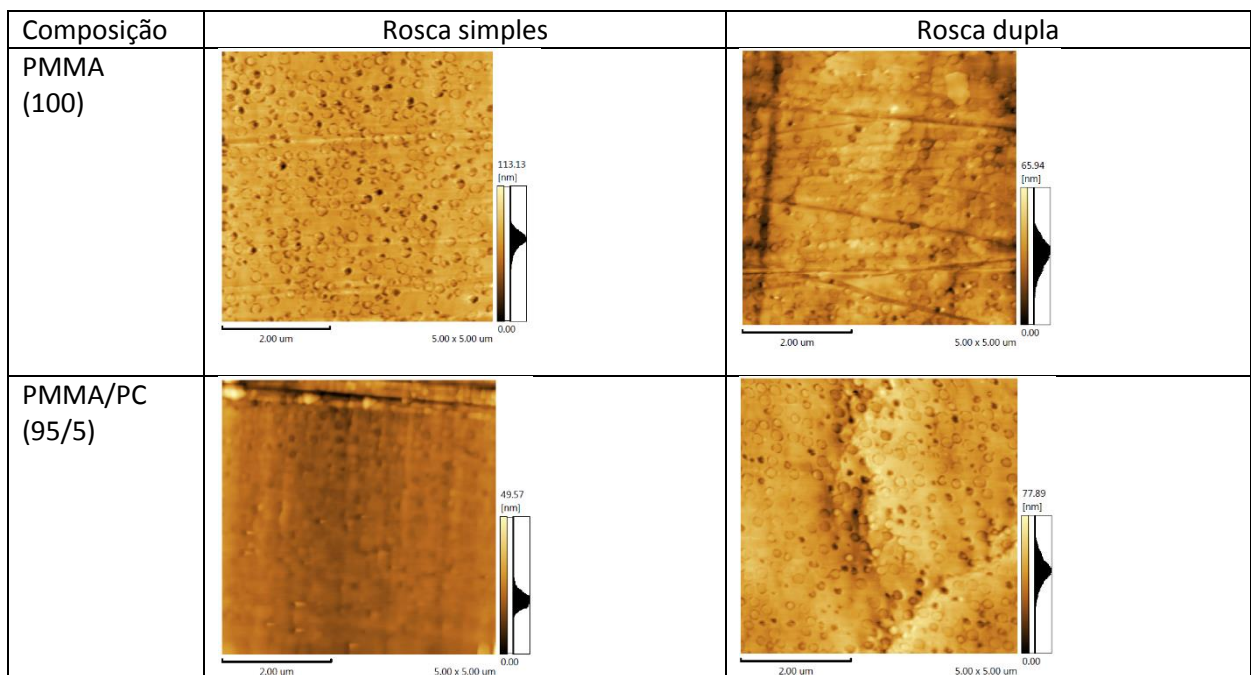
comprimento e diâmetro das partículas. A distribuição de tamanho médio de áreas das partículas apresentou valores próximos para os dois tipos de processamento utilizados, mas o comprimento das partículas de PC observadas na morfologia da blenda “PMMA/PC (80/20) rosca dupla” foi maior que o da rosca simples, e o diâmetro das partículas diminuiu com extrusão em rosca dupla.

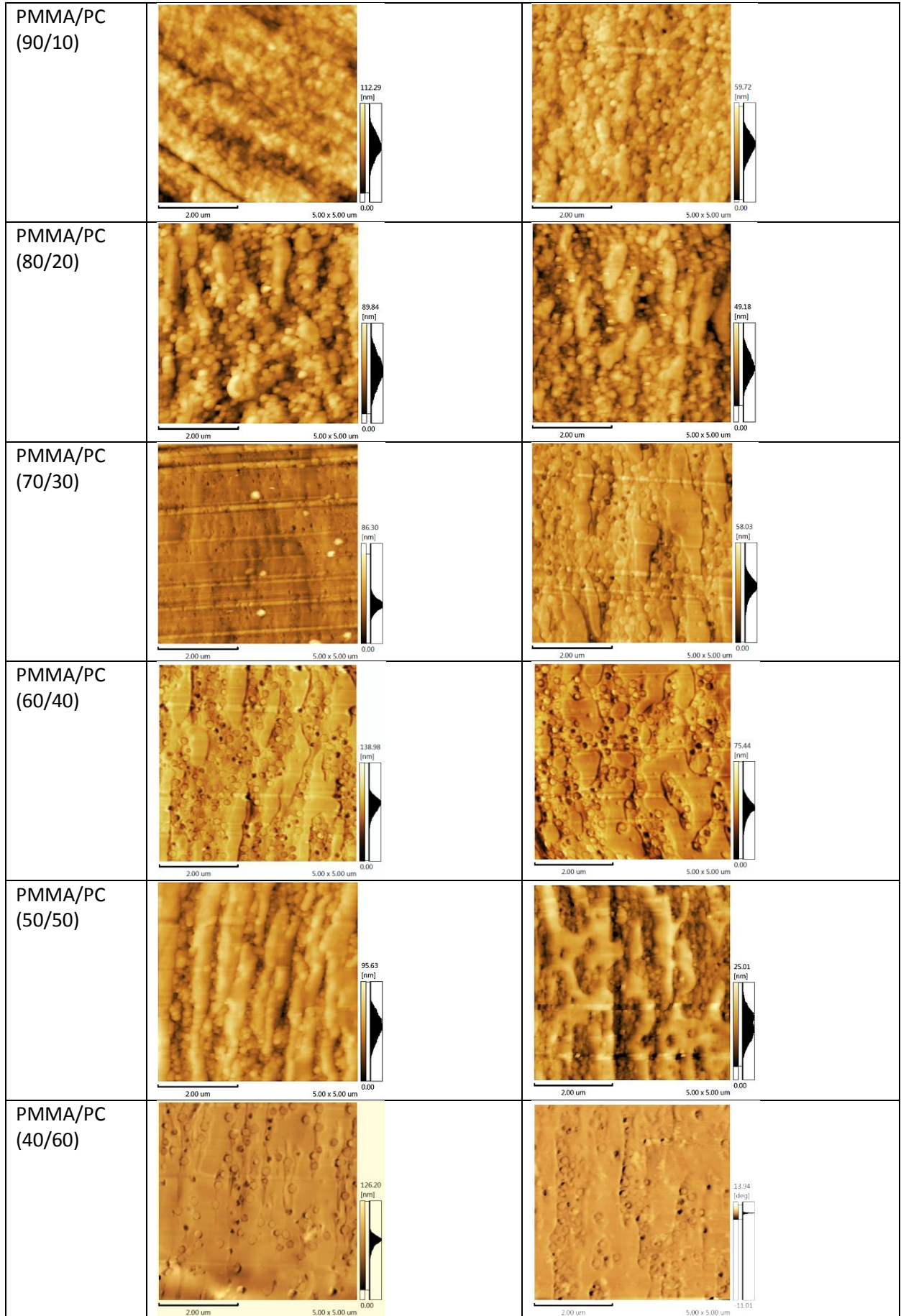
Tabela 14: Medidas de área, comprimento e diâmetro médios das partículas de PC dispersas em matriz de PMMA.

Material	Área (μm^2)	Comprimento (L) (μm)	Diâmetro (D) (μm)	L/D
PMMA/PC (80/20) rosca simples	$0,67 \pm 0,37$	$1,28 \pm 0,51$	$0,62 \pm 0,14$	2,06
PMMA/PC (80/20) rosca dupla	$0,69 \pm 0,34$	$1,68 \pm 0,59$	$0,47 \pm 0,13$	3,58

Dessa forma, comprovou-se que a extrusora rosca dupla promoveu maior cisalhamento, refletindo na formação de partículas de PC dispersos na forma fibrilar com área semelhante àquelas obtidas por extrusão em rosca simples, mas com uma razão L/D maior, sendo obtida uma maior orientação e formação de partículas mais alongadas e de menor diâmetro.

Todas as imagens obtidas por microscopia de força atômica com aumento de $5\mu\text{m}$ para todas as concentrações estudadas processadas em extrusora rosca simples e rosca dupla podem ser observadas na Figura 29.





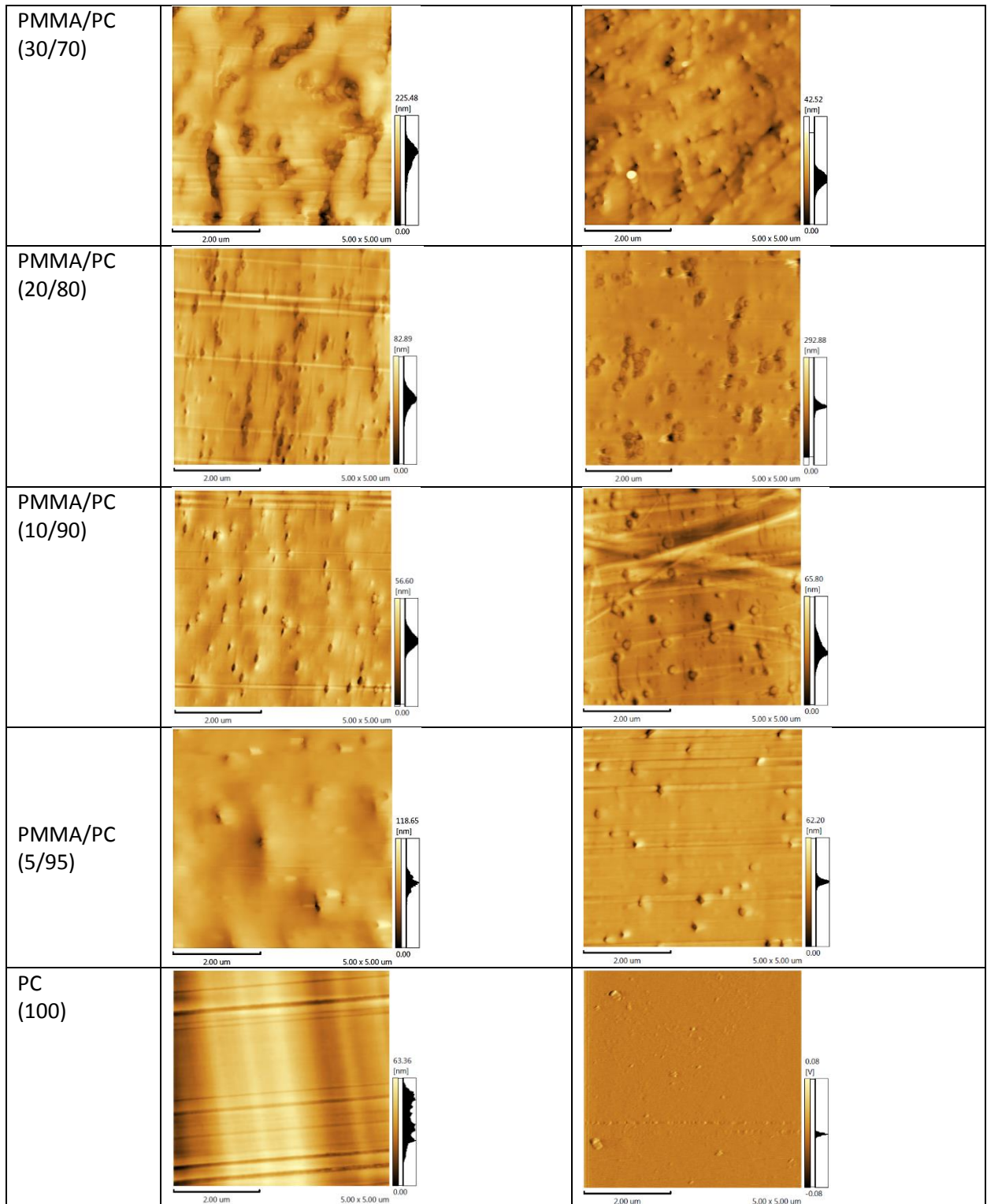


Figura 29: Micrografias de todas as composições de blendas PMMA/PC processadas em extrusora rosca simples e rosca dupla.

A partir da análise das imagens, foi possível propor uma morfologia característica para a blenda PMMA/PC, sendo o PMMA elastomérico, de acordo com o aumento do teor de policarbonato. A morfologia proposta pode ser observada na Figura 30.

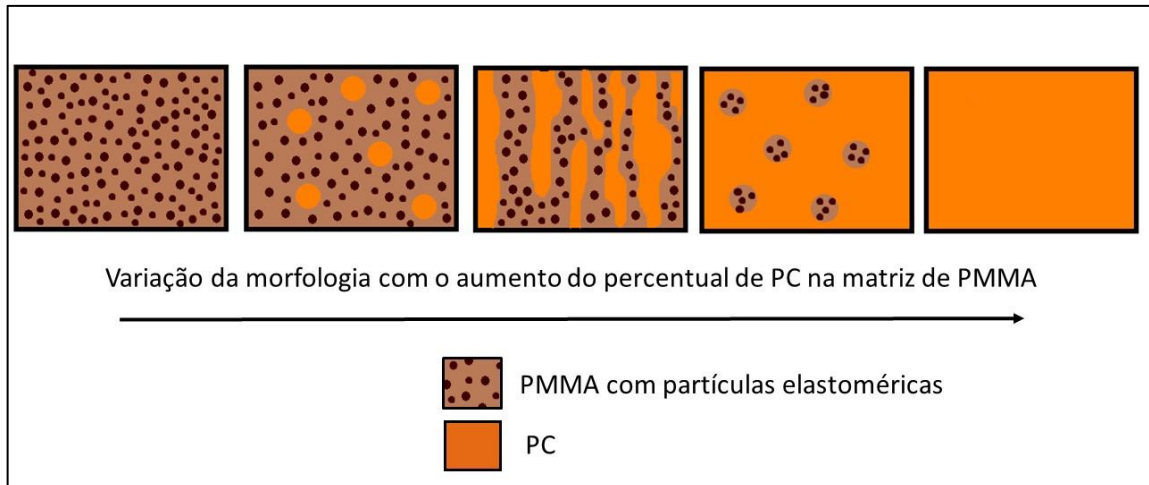


Figura 30: Proposta de morfologia para a blendagem PMMA/PC.

Como disposto na Figura 30, a morfologia inicial é característica do PMMA elastomérico, que apresenta partículas esféricas com uniformidade de tamanhos e distribuídas homogeneamente. Com a adição de baixo teor de PC, começam a surgir partículas de uma fase distinta, com formato de gotas, distribuídas de forma homogênea. Na inversão de fase, é observada a matriz de PC e partículas de PMMA em forma esférica.

Analisando a morfologia obtida e correlacionando com os resultados de alongamento na ruptura e módulo de elasticidade observados nas Figuras 21 e 24, pode-se observar que há um indicativo de características de co-continuidade para as composições entre a 70/30 e a 50/50. Nessas composições, o alongamento na ruptura e o módulo apresentaram características de sinergismo ou aditividade, com propriedades maiores que a do PMMA elastomérico puro; e a morfologia indica a coexistência de duas fases contínuas e entrelaçadas dentro do mesmo volume, característica da co-continuidade em blendas poliméricas (Harrats, Thomas e Groeninckx, 2006).

5.4.9 Microscopia eletrônica de varredura

Para baixas concentrações de fase dispersa, foram realizadas análises por Microscopia eletrônica de varredura, técnica a partir da qual foi possível observar de forma mais clara as partículas da fase dispersa distribuídas uniformemente na matriz, até a inversão de fases. A seguir (Figura 31), podem ser observadas as

imagens obtidas por MEV para as concentrações 95/5 e 5/95, obtidas em extrusora rosca simples e rosca dupla.

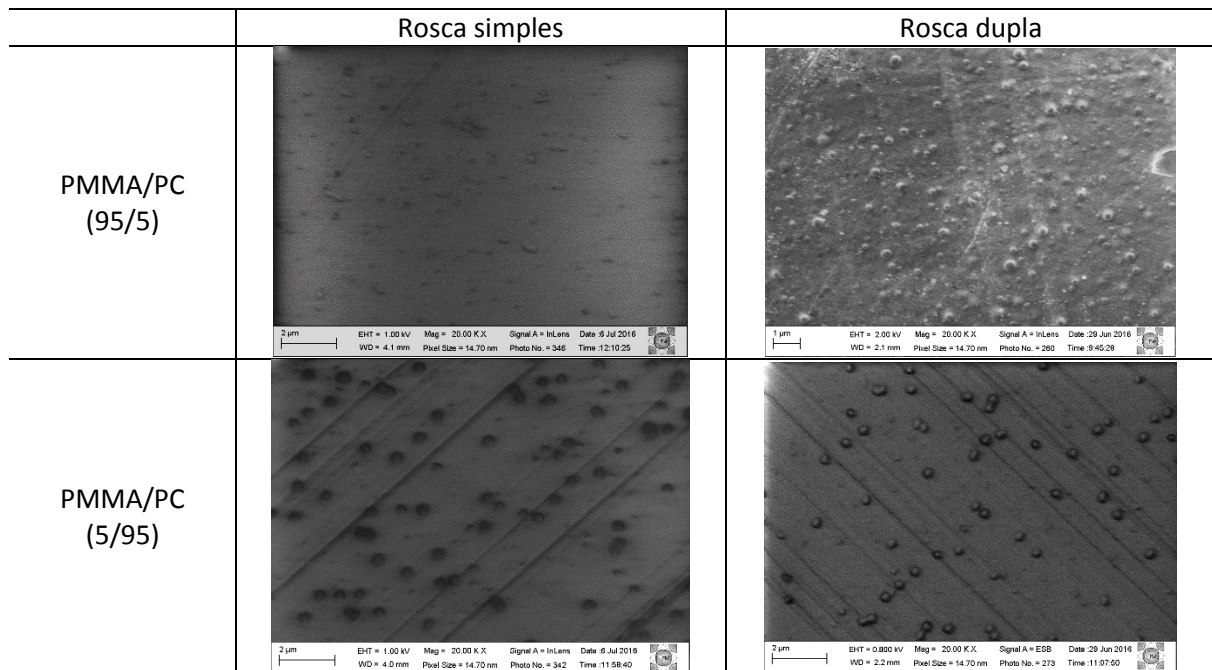


Figura 31: MEV da blenda PMMA/PC com baixo teor de fase dispersa.

Pelas imagens, é possível observar que em baixas concentrações, a fase dispersa apresenta morfologia esférica dispersa uniformemente ao longo da matriz. Para análise mais específica, foram feitas medidas dos diâmetros das partículas de todas as imagens, cujos resultados estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15: Diâmetro médio das partículas de fase dispersa da blenda PMMA/PC.

	Composições	Diâmetro médio das partículas (µm)
Rosca Simples	PMMA/PC (95/5)	0,34±0,16
	PMMA/PC (5/95)	0,36±0,10
Rosca Dupla	PMMA/PC (95/5)	0,26±0,06
	PMMA/PC (5/95)	0,33±0,10

Pela tabela observa-se que, para cada tipo de processamento, as blendas praticamente apresentaram o mesmo diâmetro médio de fase dispersa, levando-se em consideração o desvio padrão. Por outro lado, comparando os dois tipos de processamento utilizados, observa-se que as concentrações processadas em extrusora de rosca dupla apresentaram menores tamanho de partículas. Isso está associado a maior facilidade do processo de cominuição das partículas com maior cisalhamento em extrusora rosca dupla.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados no presente estudo a respeito do processamento e das características da blenda PMMA/PC até a inversão de fases, pode-se concluir que os estudos teóricos e os resultados obtidos refletem as características de imiscibilidade da blenda PMMA/PC, fazendo uso do PMMA elastomérico.

A diferença observada nos valores obtidos a partir do cálculo do B e do $B_{\text{crítico}}$ revelam a imiscibilidade teórica, comprovada pela análise visual. As composições com adição de a partir de 3% em massa de fase dispersa passaram a ser opacas após mistura dos componentes por extrusão. Além disso, por microscopia de força atômica, foram observadas fases distintas para o PMMA elastomérico e o policarbonato, comprovando a imiscibilidade da blenda PMMA/PC.

O estudo reológico demonstrou que o PC apresenta maior sensibilidade a elevadas temperaturas e ao processamento, como observado tanto por MFI quanto por reometria capilar. O PMMA, por sua vez, é mais estável, apresentando maior estabilidade das curvas reológicas antes e após o processamento em extrusora rosca simples e rosca dupla.

Por TG, foi possível observar que o PC apresenta maior temperatura de início de degradação, mas o processamento afeta mais a estabilidade térmica desse polímero que do poli(metacrilato de metila). A viscosimetria do policarbonato indicou uma possível degradação por cisão de cadeias, após o processamento, devido a diminuição da massa molar do material processado em extrusora rosca simples e rosca dupla. Por FTIR, não foram identificadas bandas distintas para o PC antes e após o processamento.

Pela análise mecânica por ensaio de tração, foi possível perceber que o PC apresenta maior resistência à tração, maior alongamento na ruptura e maior módulo de elasticidade; e que a compatibilidade dessa blenda varia com a concentração. Resultados semelhantes foram obtidos por resistência ao impacto, observando-se uma maior resistência do PC, mas a blenda PMMA/PC, mesmo sendo imiscível, apresentou aumento da resistência ao impacto com a adição de 20% em massa do policarbonato, quando comparada com os valores característicos do PMMA.

Dessa forma, com o estudo foi possível perceber que o processo por extrusão em rosca simples foi satisfatório, sendo obtidos materiais com propriedades

semelhantes aqueles processados em extrusora rosca dupla, mesmo com partículas mais grosseiras dispersas na matriz de PMMA.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Caracterização morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET), para comparação com os resultados de microscopia obtidos por meio de outras técnicas.
- Estudo da blenda PMMA/PC, fazendo uso de um PMMA comum, para avaliação da influência das partículas elastoméricas sobre as propriedades da blenda.
- Uso de outras técnicas para caracterização da degradação do policarbonato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACTIVAS. **Ficha técnica:** Durolon VR2200. 2010. Disponível em: activas.com.br/fichas/unigel/PC/VR-2200.pdf. Acesso em: 10 jul. 2016.
- AGARI, Y.; UEDA, A.; OMURA, Y.; NAGAI, S. **Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends.** *Polymer*. 1997, 38, 801-807.
- AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** Barueri: Manole, 2007, 288 p.
- AN, N.; YANG, Y.; DONG, L. **Suppression of Phase Separation in PC/PMMA Blend Film by Thermoset Oligomer.** *Macromolecules*, 2007, 40, 306-311.
- ANDERSON, T.L. **Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications.** 3ª ed. CRC Press, 2005.
- ANDRADE, Q. A. F. **Influência de tratamentos térmicos no comportamento mecânico da blenda poli(metacrilato de metila) / poli(tereftalato de etileno) reciclado.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte, 2013.
- ANTÓNIO, N. N. **Estudo dos mecanismos de despolimerização térmica do poli(metacrilato de metila):** escolha de solventes compatíveis com PMMA. Dissertação de Mestrado, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2007.
- ASKELAND, Donald R; PHULÉ, Pradeep Prabhakar. **Ciência e Engenharia dos Materiais.** São Paulo. Cengage. 2008.
- AVGEROPOULOS, G. N.; WEISSERT, F. C.; BIDDISON, P. H.; BÖHM, G. G. A. **Heterogeneous blends of polymers: rheology and morphology.** *Rubber Chem. Technol.*, 49, p. 93, 1976.
- BAKER, W.; SCOTT, C.; HU, G.-H. **Reactive polymer blending.** Hanser, Munich, 2001.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer Science.** Wiley-Interscience Publications, Nova York, 1984.
- BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos.** Editora da UFSCar, São Carlos, 2000.
- BRYDSON, J. A. **Plastics Materials.** Butterworth-Heinemann, Oxford, 1999.
- BUCKNALL, C. B. **Fracture Phenomena in Polymer Blends.** *Polymer Blends*, Paul, D. R. e Newman, S. (eds.), Academic Press, Nova York, 2, (1978), 91.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** Quinta Edição. LTC, 2000.

CANEVAROLO, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo. Artliber. 2002.

CANEVAROLO, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo. Artliber. 2004.

CHANDA, M.; ROY, S. K. **Plastics technology handbook**. Marcel Dekker Inc., New York, 568 pp., 1987.

CHANDAVASU, C., XANTHOS, M., SIRKAR, K. K., GOGOS, C. G. **Preparation of microporous films from immiscible blends via melt processing**. Journal Plastics Film Sheeting, 2000,164, pp. 288–300.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of polymer Science and technology**. Marcel Dekker, Inc., New York – Basel, 1989.

DASARI, A., MISRA, R. D. K. **The role of micrometric wollastonite particles on stress whitening behavior of polypropylene composites**. Acta Mater, 2004, 52,1683–1697.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; HABIBE, M. E. S. **Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples**. Polymer Testing, 2002, 21, p.155.

DIXIT, M.; MATHUR, V.; GUPTA, S.; BABOO, M.; SHARMA, K.; SAXENA, N.S. **Morphology, miscibility and mechanical properties of PMMA/PC blends**. Phase Transitions, 2009, 82, 866-878.

ELLIS, B.; SMITH, R. **Polymers a property database**. CRC Press, Boca Raton. 2008.

ELMENDORP, J. J.; VAN DER VEGT, A. K. **A study on polymer blending microrheology**: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination Polymer Engineering and Science, 1986, 26(19), p. 1332.

FAVIS, B. D. **Polymer Blends in Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing**; Paul, D. R.; Bucknall, C. B., eds.; John Wiley & Sons: New York, 2000, vol. 1.

FERNANDES, L. L.; FREITAS, C. A.; DEMARQUETTE, N. R.; FECHINE, G. J. M. **Estudo do Efeito do Tipo de Polipropileno na Fotodegradação da Blenda Polipropileno /Poliestireno de Alto Impacto**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 22, n. 1, p. 61-68, 2012.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos Materiais**. LTC, Rio de Janeiro, 2008.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems**. Wiley: Prentice Hall, 2010.

HAGE JR, E. **Apostila do Curso de Blendas Poliméricas**, PPGCEM - UFSCar. São Carlos, 2001.

HAGE JR, E. **Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros**. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Abr/Jun – 1998. p. 6.

HARRATS, C.; THOMAS, S.; GROENINCKX, G. **Micro-and nanostructured multiphase polymer blend systems: phase morphology and interfaces**. Taylor & Francis Group, Florida, 2006.

HECK, N. C. **Introdução à engenharia metalúrgica**. Material de aula. Disponível em: < <http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06638/IEM-Texto-5.pdf>>. Acesso em: 05 nov. 2014

ITO, E. N. **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2003.

ITO, E. N. **Estudos microrreológicos da blenda PBT/SAN**. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2006.

ITO, E. N.; PESSAN, L. A.; HAGE Jr, E. **Análise do desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS durante as etapas de mistura por extrusão e moldagem por injeção**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 14, 2, p.83., 2004.

KADIAN, A.; ARORA, S.; SHARMA, A.; JOSHI, G. M.; PANDEY, M.; REDDY, A. P.; JOSHI, M.J.; THOMAS, P. **Improved dielectric constant of thermoplastic blend as a function of alumina loading**. Measurement, 90, 461–467, 2016.

KIM, W. N.; BURNS, C. M. **Blends of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) and the determination of the polymer-polymer interaction parameter of the two polymers**. Macromolecules, 1987, 20, 8, p. 1876–1882

KROSCWITZ, J. I. **High performance polymers and composites**. John Wiley & Sons, New York, 1991.

KUTZ, M. **Handbook of materials selection**. Nova York, Wiley. 2001.

LA ORDEN, M. U.; PASCUAL, D.; MUÑOZ, C.; LORENZO, V.; URREAGA, J. M. **Clay-Induced Degradation During the Melt Reprocessing of Waste Polycarbonate**. Journal of applied Polymer Science. DOI: 10.1002/APP.39997. 2014.

LI, Y.; SHIMIZU, H. **Fabrication of nanostructured polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends with improved optical and mechanical properties by high-shear processing**. Polymer Engineering and Science. 2011, 51, 1437.

LIU, Z. Q.; CUNHA, A. M.; YI, X.-S.; BERNARDO, A. C. **Key properties to understand the performance of polycarbonate reprocessed by injection molding.** *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, 77, 1393-1400.

LYNGAAE–JORGENSEN, J.; UTRACKI, L. A. **Dual phase continuity in polymer blends.** *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 48-49, p. 189, 1991.

MARIN, N.; FAVIS, B.D. **Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends.** *Polymer*. 2002, 43, 4723-4731.

MEKHILEF, N.; VERHOOGT, H. **Phase inversion and dual-phase continuity in polymer blends: theoretical predictions and experimental results.** *Polymer*, 37, p. 4069, 1996.

MELO, N. S. **Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama.** *Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais)*, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

MELO, J. S. S.; MORENO, M. J.; BURROWS, H. D.; GIL, M. H. **Química de polímeros.** Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2004.

MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical behavior of materials.** Cambridge University Press, USA. 2nd Ed., 2009.

MITTAL, V. **Functional polymer blends: synthesis, properties, and performance.** CRC Press Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway, 2012, 344 p.

MONTAUDO, G.; PUGLISI, C.; SAMPERI, F. **Chemical reactions occurring in the thermal treatment of PC/PMMA blends.** *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36, 1873-1884.

NATHANI, H.; DASARI, A.; MISRA, R. D. K. **On the Reduced Susceptibility to Stress Whitening Behavior of Melt Intercalated Polybutene-Clay Nanocomposites During Tensile Straining.** *Acta Mater.*, 2004, 52, p. 3217–3227.

NISHIMOTO, M.; KESKKULA, H.; PAUL, D.R. **Role of slow phase separation in assessing the equilibrium phase behaviour of PC-PMMA blends.** *Polymer*. 1991, 32, 272-278.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization.** Nova York: Wiley-Interscience, 2004.

OLABISI, O.; ROBESON, L.M.; SHAW, M.T. **Polymer-Polymer miscibility.** Academic Press, Inc; Nova York, 1979.

ORÉFICE, R. L.; VASCONCELOS, W. L.; MORAES, M. A. S. **Estabilidade de Fases em Blendas de Policarbonato- Poliestireno Avaliada por Micro-FTIR, análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 14, nº 2, p. 129-133, 2004.

OSSWALD, T. A.; MENGES, G. **Materials Science of polymers for engineers**. Hanser, Munique, 2003.

PAE, K. D.; CHU, H. C.; LEE, J. K.; KIM, J. H. **Healing of StressWhitening in Polyethylene and Polypropylene at or Below Room Temperature**. *Polymer Eng. Scienc*, 2000, 40, p. 1783–1795.

PAOLI, M. A. De **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008.

PARK, J.; LEE, S.; LEE, J. W. **Effect of manufacturing condition in PC/PMMA/CNT nanocomposites extrusion on the electrical, morphological, and mechanical properties**. *Korea-Australia Rheology Journal*, Vol.27, No.1, pp.55-62, 2015.

PASSADOR, F. R.; PESSAN, L. A.; RODOLFO Jr, A. **Estado de Mistura e Dispersão da Fase Borrachosa em Blendas PVC/NBR**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 16, nº 3, p. 174-181, 2006.

PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. **Polymer Blends**. Vol. 2: Performance. John Wiley & Sons, 2000.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. Academy Press 2, Nova York, 1978.

PAUL, D. R.; BARLOW J. W.; KESKKULA, H. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwits, J. I., eds.; J. Wiley & Sons: New York, 1988, vol. 12.

PAWLAK, A.; GALESKI, A.; ROZANSKI, A. **Cavitation during deformation of semicrystalline polymers**. *Progress in Polymer Science*, 39, 2014, p. 921–958.

PECORINI, T. J.; HERTZBERG, R. W. **The fracture toughness and fatigue crack propagation behaviour of annealed PET**. *Polymer*, v. 34, p.5053-5062, 1993.

PENCO, M.; SARTORE, L.; SCIUCCA, S. D.; LANDRO, L.D.; D'AMORE, A. **PMMA/PC blends: effect of mixing conditions on compatibility**. *Macromol. Symp.*, 2007, 247, 252-259.

PERES F. M. **Desenvolvimento de métodos alternativos para a avaliação de resistência à fratura por fluência de resinas de polietileno utilizado para extrusão de tubos para água**. Dissertação (Mestrado em engenharia) Escola politécnica da universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

PÉREZ, J.M.; VILAS, J.L.; LAZA, J.M.; ARNÁIZ, S.; MIJANGOS, F.; BILBAO, E.; RODRÍGUEZ, M.; LEÓN, L.M. **Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties**. *Journal of Materials Processing Tech.*, 2010, 210, 5, 727-733.

QUENTAL, A. C.; CARVALHO, F. P.; TADA, E. S.; FELISBERTI, M. I. **Blends of PHB and its copolymers: miscibility and compatibility.** Química Nova, vol.33, 2, São Paulo, 2010.

REINALDO, J. S. **Processamento e caracterização da blenda Poli(metacrilato de metila) (PMMA) elastomérico e Poli(tereftalato de etileno) (PET) pós-consumo.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

REINALDO, J. S.; NASCIMENTO, M. C. B. C.; ITO, E. N.; HAGE Jr, E. **Rheological, mechanical and morphological properties of poly(methyl methacrylate)/poly(ethylene terephthalate) blend with dual reactive interfacial compatibilization.** Polímeros, 25(5), 451-460, 2015.

ROBESON, L. M. **Polymer Blends: a comprehensive review.** Munich: Hanser Publishers, 2007.

RONKAY, F. **Effect of Recycling on the Rheological, Mechanical and Optical Properties of Polycarbonate.** Acta Polytechnica Hungarica, Vol. 10, No. 1, 2013.

SARON, C.; FELISBERTI, MI. **Influence of colorants on thermo-oxidative degradation of polycarbonate.** Materia-Rio De Janeiro, 2009, 14, 1028-1038.

SALDANHA, J. M.; KYU, T. **Influence of solvent casting on evolution of phase morphology of PC/PMMA blends.** Macromolecules, 1987, 20, 2840-2847.

SHARMA, K. R. **Polymer Thermodynamics: Blends, Copolymers and Reversible Polymerization.** CRC Press, NW, 2012.

SILVA, E.S.; RIBEIRO, L.A.; COSTA, M.C.B.; ITO, E.N. **Rheological and Mechanical Characterization of Poly (methyl methacrylate)/silica (PMMA/SiO₂) composites.** Materials Research, 2014, 17, 926-932.

SINGH, A. K.; PRAKASH, R.; PANDEY, D. **Reactive compatibilization of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) in the presence of a novel transesterification catalyst SnCl₂·2H₂O.** The Journal of Physical Chemistry B. 2011, 115, 1601–1607.

SINGH, A.K.; MISHRA, R.K.; PRAKASH, R.; MAITI, P.; PANDEY, D. **Specific interactions in partially miscible polycarbonate (PC)/poly (methyl methacrylate) (PMMA) blends.** Chemical Physics Letter, 2010, 486, 32-36.

SIQUEIRA, D. F.; BRUNS, R. E.; NUNES, S. P. **Compatibilização e Otimização de Blendas Poliméricas.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2, 15, p. 15,1993.

SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia de materiais.** McGRAW-HILL. Portugal, 1996.

SOONTARANUM, W.; HIGGINS, J.S.; PAPATHANASIOU, T.D. **Rheology and thermodynamics in partially miscible polymer blends**. Journal of non-newtonian Fluid Mechanics, v.67, p. 191-212, 1996.

STEVENS, M. **Polymer Chemistry**: an introduction. Nova York, Oxford. 1999.

TANNIRU, M.; MISRA, R. D. K. **Reduced susceptibility to stress whitening during tensile deformation of calcium carbonate-reinforced high density polyethylene composites**. Material Science and Engineering. 2006, 424, pp. 53–70.

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

THOMAS, S.; GROENINCKX, G.; HARRATS, C. Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces. CRC Press Book. 2006.

TUFANO, C.; PETERS, G. W. M.; PUYVELDE, P.; MEIJER, H. E. H. **Transient interfacial tension and morphology evolution in partially miscible polymer blends**. Journal of Colloid and Interface Science 328 (2008) 48–57

UNIGEL. **Ficha técnica**: Acrigel ECP800. 2011. Disponível em: ativas.com.br/fichas/PMMA/ECP800.pdf. Acesso em: 10 fev. 2016.

UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends**: Thermodynamics and Rheology. Hanser, New York Londres, 1989.

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, n.24, p.1824-1833, 1992.

UTRACKI, L. A. **Commercial Polymer Blends**. Springer-Science+Business Media, B.V., Montreal, 1998.

UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook**. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2002.

VALANDRO, S. R. **Polimerização fotoiniciada e degradação foto-oxidativa de nanocompósitos de Poli(metacrilato de metila)/argilas organofílicas**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

VASILE, C.; KULSHRESHTHA, A. K. **Handbook of Polymer Blends and Composites**. Rapra Technology, Shropshire, 2002. 758p.

VELASCO, D.S.; MOURA, A. P.; MEDINA, A.N.; BAESSO, M.L.; RUBIRA, A.F.; CREMONA, M.; BENTO, A.C. **Preparation, Characterization, and Spectroscopic Properties of PC/PMMA Doped Blends: Study of the Effect of Rare-Earth Doping on Luminescence, Quenching Rate, and Lifetime Enhancement**. J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 5657-5660.

VILLALOBOS, M.; AWOJULU, A.; GREELEY, T.; TURCO, G.; DEETER, G. **Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics**. Energy. 2006, 31, 3227-3234.

WALSH, D. J.; HIGGINS, J. S.; MACONNACHIE, A. **Polymer Blends and Mixtures**. Imperial College, London, England, July 2-14, 1984.

XI, S.; HUANG, Y.; YANG, Q.; LI, G. **Compatibilization of PMMA/PC blends with different strategies**: transesterification catalyst versus nanoparticles. Ind. Eng. Chem. Res., 53, 5916–5924, 2014.

XIA, Q. Y.; YING, S. J.; LUO, Y. X. **Solvent cast blends of PMMA microspheres in bisphenol-A-polycarbonate**. Plastics, Rubber and Composites, 43, 9, p. 284, 2014.

XIA, Q.; ZHANG, C.; WANG, C.; LUO, Y.; YING, S. **The Morphological properties of SnCl₂·2H₂O-modified PC/PMMA blends**. Iranian Polymer Journal, 2014, 23, 955–964.

ZIENKIEWICZ, K.; ANDREA, J.; HAFEMAN, E.; ZACHMAN, A. L.; SUNG, H.; NANNEY, L. B.; DAVIDSON, J. M.; GUELCHÉ, S. A.. **Characterization of the degradation mechanisms of lysine-derived aliphatic poly(ester urethane) scaffolds**. Biomaterials, 32, 419-429, 2011.

ANEXO A – Ficha Técnica do Policarbonato

PROPRIEDADES	UNIDADES	MÉTODO ASTM	MÉTODO ISO	VALORES TÍPICOS
Reológicas				
Índice de Fluidez (300°C/1,2 kg)	g/10min	D-1238	1133	12
Densidade	g/cm ³	D-792	R-1183	1,2
Absorção de água (por 24 horas a 23°C)	%	D-570	-	0,23
Mecânicas				
Resistência à Tração (na Ruptura)	Mpa (kgf/cm ²)	D-638	R-527	73 (750)
Resistência à Tração (no escoamento)	Mpa (kgf/cm ²)	D-638	R-527	88 (700)
Módulo de Tração	Mpa (kgf/cm ²)	D-638	R-527	2300 (23500)
Alongamento (na Ruptura)	%	D-638	R-527	100
Resistência à Flexão	Mpa (kgf/cm ²)	D-790	178	95 (970)
Módulo de Flexão	Mpa (kgf/cm ²)	D-790	178	2350 (24000)
Impacto (ZDD (3,2 mm/Entalhado)	J/m (kg.cm/cm)	D-256	-	830 (85)
Dureza Rockwell	-	D-785	-	R120 M75
Térmicas				
Temperatura de Deflexão Térmica (1,8 Mpa)	°C	D-848	75	132
Coefficiente Linear de Dilatação Térmica	x10 ⁻⁴ cm/cm/°C	D-696	-	6,5
Contração do moldado	%	D-955	-	0,5-0,7
Óticas				
Transmitância	%	D-1003	-	85-89
Índice de Refração (nD ²⁰)	-	D-542	489	1,588
Elétricas				
Resistência Dielétrica (1,6 mm espessura)	kV/mm	D-149	-	29
Resistividade Volumétrica	ohm.cm	D-257	-	>10 ¹⁴
Constante Dielétrica 60 Hz - 10 ⁴ Hz	-	D-150	-	2,91 2,85
Fator de Dissipação 60 Hz - Dielétrica 10 ⁴ Hz	-	D-150	-	8,6x10 ⁻⁴ 9,2x10 ⁻⁴
Resistência ao Arco	seg	D-495	-	100-120
Flamabilidade				
Teste do Fio Incandescente (3,2 mm) - IEC 695-2-1	°C	-	-	960
Flamabilidade (UL94/V1,5mm) - Yellow Card E 102385	-	-	-	HB
Flamabilidade (UL94/V3,0mm) - Yellow Card E 102385	-	-	-	HB



DUROLON® VR-2200 - Policarbonato

Pág 2/2

Origem: POLICARBONATOS DO BRASIL

Condições de Processamento Recomendadas:

Moldagem por Injeção

- Pré-secagem: 120°C / 4 horas
- Temperaturas de Processamento: 240 - 300°C
- Temperatura do Molde: 80 - 100°C

ZONAS DA INJETORA	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4 (alimentação)
Temperatura (°C)	270	280	270	260

Observações:

Valores indicativos. As condições ideais devem ser determinadas experimentalmente para cada processo e dependem do desenho da peça, número de cavidades, projeto do molde e máquina.

Importante:

Valores típicos. Não devem ser usados com intenção de especificação. As normas acima citadas devem ser usadas como referência literária sobre a metodologia analítica interna utilizada (consulte sobre a metodologia analítica interna utilizada).

Corpos de prova injetados sob condições ideais de processamento. As propriedades listadas podem ser afetadas pela quantidade e tipo de pigmentos.

A adição de estabilizantes U.V. na resina não elimina completamente os efeitos da radiação U.V.

O propósito destes aditivos é ampliar o tempo necessário para que a radiação ultra violeta comece a causar efeitos degenerativos na resina.

O tempo de proteção obtido com os estabilizantes U.V. pode variar em função das condições de exposição aplicadas no material.

Consulte nosso departamento técnico sobre necessidades de conformidade e homologação em normas nacionais e internacionais.

Durolon® é marca registrada de Policarbonatos do Brasil, grupo Unigel.

Esta ficha é cópia de ficha de fabricante, fornecida de boa fé pela Activas, somente como informação. É possível existir suplica e alterações pelo fabricante sem aviso prévio.
Na operação de produção, consulte o fabricante atualizado, www.activas.com.br

Emissão: Fevereiro/2010

ANEXO B – Ficha técnica do PMMA


FICHA TÉCNICA Acrygel® ECP800

DESCRIÇÃO Baixa fluidez e alta resistência ao impacto.
Principais aplicações: utilidades domésticas e peças técnicas.

	Método	Valores Típicos	Unidades
Propriedades Físicas			
Índice de Fluidez (230°C / 3,8 kg)	ASTM D-1238	1,1	g/10 min
Densidade	ASTM D-792	1,19	g/cm ³
Propriedades Mecânicas			
Resistência à Tração (ruptura)	ASTM D-638	44	MPa
Alongamento (ruptura)	ASTM D-638	55	%
Impacto IZOD Entalhado	ASTM D-256	60	J/m
Dureza Rockwell (escala M)	ASTM D-785	40	-
Propriedades Térmicas			
Temperatura de Deflexão Térmica (1,8 MPa; 3,2mm)	ASTM D-648	83	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (10N, 120°C/h)	ASTM D-1525	102	°C
Temperatura de Amolecimento Vicat (50N, 50°C/h)	ASTM D-1525	94	°C
Contração do Moldado	ASTM D-955	0,3 - 0,6	%
Propriedades Óticas			
Transmitância	ASTM D-1003	91	%
Índice de Refração	ASTM D-542	1,49	-

Moldagem por Injeção

Condições de Processamento Recomendadas*

Pré-secagem: 85°C / 4 horas
Temperatura do Molde: 60°C

Zonas da Injetora	Zona 1 (Bico de Injeção)	Zona 2	Zona 3	Zona 4 (Alimentação)
Temperatura (°C)	245	250	240	230

*Valores indicativos. As condições ideais devem ser determinadas experimentalmente para cada processo e dependem do desenho da peça, número de cavidades, projeto do molde e máquina.

Nota:

Valores típicos. Não devem ser usados com a intenção de especificação. As normas acima são referências literárias sobre a metodologia analítica utilizada. Corpos de prova injetados sob condições ideais de processamento. As propriedades podem ser afetadas pela quantidade e tipos de pigmentos. As propriedades óticas informadas são válidas para produto natural sem pigmento.

Todas as informações presentes são dadas de boa fé e não é uma garantia do produto. Contate nosso departamento técnico para especificação do produto. Consulte nosso departamento técnico sobre necessidades de conformidade e homologação em normas nacionais e internacionais.

APÊNDICE A – Equações para cálculo da tensão, taxa de cisalhamento e viscosidade a partir do MFI.

Equação da tensão (Bretas e D'ávila, 2000) (Equação 12) (Onde: R_n – raio do orifício do capilar; F – massa aplicada x 9,807; R_p – Raio do pistão; e l – comprimento do pistão)

$$\tau = \frac{R_n F}{2\pi(R_p^2)l} \text{ (Equação 12)}$$

Equação da taxa de cisalhamento (Equação 13) (Onde: Q =índice de fluidez/600xdensidade; R_n é o raio do orifício do capilar)

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi(R_n^3)} \text{ (Equação 13)}$$

Equação da viscosidade aparente (Equação 14):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ (Equação 14)}$$

Equação da razão de viscosidade (Equação 15):

$$P = \frac{\eta_{dispersa}}{\eta_{matriz}} \text{ (Equação 15)}$$

APÊNDICE B - Cálculo do parâmetro de interação binário

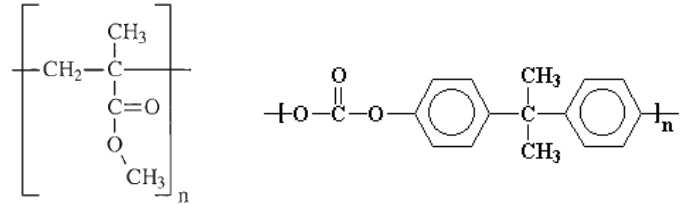
- Cálculo do $B_{\text{crítico}}$ Blenda PMMA/PC:

$$B_{\text{crítico}} = \frac{RT}{2} \left(\sqrt{\frac{\rho_A}{MW_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{MW_B}} \right)^2$$

Dados: $\rho_{PMMA}=1,18 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{PC}=1,2 \text{ g/cm}^3$

$$MW_{PMMA} = (5 \cdot 12) + (8 \cdot 1) + (2 \cdot 16) = 100 \text{ g/mol}$$

$$MW_{PC} = (16 \cdot 12) + (14 \cdot 1) + (3 \cdot 16) = 254 \text{ g/mol}$$



Considerando $R = 0,0832 \text{ atm/K} \cdot \text{mol}$ e $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$

$$B_{\text{crítico}} = \frac{0,0832 \cdot 298}{2} \left(\sqrt{\frac{1,18}{100}} + \sqrt{\frac{1,2}{254}} \right)^2$$

$$B_{\text{crítico}} = 0,353$$

- Cálculo do B_{12} :

$$B_{12} = (\delta_A - \delta_B)^2$$

$$\delta_{PMMA} = \frac{\rho_{PMMA} \cdot \sum G}{MW_{PMMA}}$$

$$\sum G_{PMMA} = 133 + (2 \cdot 214) + 310 + (-93)$$

$$\sum G_{PMMA} = 778 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^3)^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_{PMMA} = \frac{1,18 \cdot 778}{100}$$

$$\delta_{PMMA} = 9,18$$

$$\delta_{PC} = \frac{\rho_{PC} \cdot \sum G}{MW_{PC}}$$

$$\sum G_{PC} = 70 + 310 + (2 \cdot 658) + (2 \cdot 214) + (-93)$$

$$\sum G_{PC} = 2124 \text{ (cal} \cdot \text{cm}^3)^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_{PC} = \frac{1,2 \cdot 2124}{254}$$

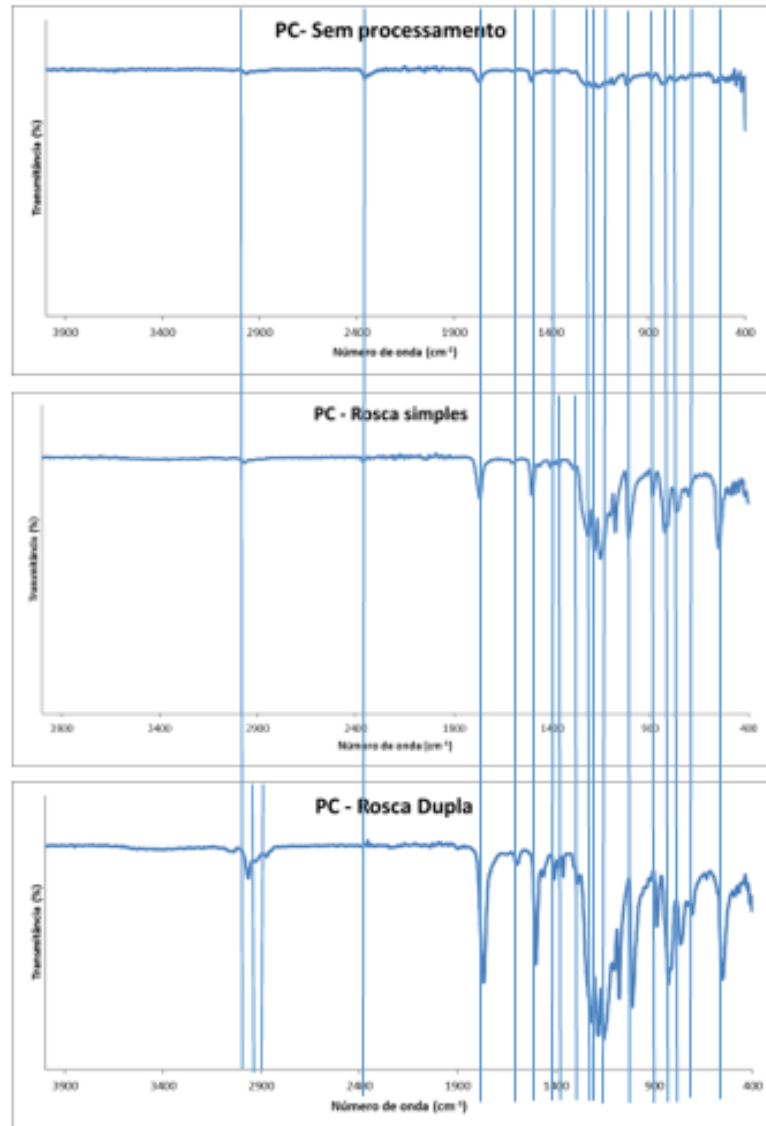
$$\delta_{PC} = 10,03$$

$$B_{PMMA/PC} = (\delta_{PMMA} - \delta_{PC})^2$$

$$B_{PMMA/PC} = (9,18 - 10,03)^2$$

$$B_{PMMA/PC} = 0,73$$

APÊNDICE C – Resultados do FTIR para o policarbonato



APÊNDICE D - Resultados obtidos no ensaio de tração

Tabela 16: Resultados do ensaio de tração.

Material (Composição)	Rosca dupla				Rosca simples			
	Deformação na ruptura (%)	Resistência no escoamento (MPa)	Resistência na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação na ruptura (%)	Resistência no escoamento (MPa)	Resistência na Ruptura (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
PMMA/PC (100/0)	47,25±8,55	30,55±0,08	30,23±0,51	1,30±0,13	55,26±2,38	32,42±0,14	32,48±0,28	1,36±0,08
PMMA/PC (95/5)	55,95±3,22	31,40±0,02	31,79±0,33	1,43±0,04	54,81±2,42	33,38±0,07	33,31±0,26	1,40±0,05
PMMA/PC (90/10)	53,07±6,61	34,84±0,56	34,93±0,58	1,38±0,27	51,01±3,24	34,96±0,04	34,13±0,40	1,49±0,05
PMMA/PC (80/20)	58,89±8,50	37,25±0,25	37,97±1,15	1,54±0,22	52,96±8,04	37,53±0,15	36,62±1,09	1,64±0,01
PMMA/PC (70/30)	64,75±4,37	39,50±0,16	40,73±0,75	1,65±0,11	65,06±12,13	39,65±0,12	40,49±1,96	1,69±0,03
PMMA/PC (60/40)	65,41±3,57	42,04±0,13	43,35±0,52	1,76±0,03	69,15±3,83	43,78±0,80	45,28±0,80	1,75±0,02
PMMA/PC (50/50)	64,26±4,79	44,58±0,06	44,77±0,99	1,83±0,04	68,17±5,77	47,45±0,70	48,59±1,77	1,86±0,03
PMMA/PC (40/60)	65,75±5,14	46,48±0,15	46,88±1,13	1,81±0,06	66,51±4,28	46,09±0,64	46,30±1,35	1,80±0,03
PMMA/PC (30/70)	68,36±3,45	48,36±0,16	48,98±0,92	1,80±0,07	62,39±13,28	49,57±0,20	48,15±3,30	1,89±0,03
PMMA/PC (20/80)	72,29±3,18	50,40±0,21	51,60±0,90	1,90±0,05	84,25±2,34	52,40±0,27	57,12±0,66	2,01±0,10
PMMA/PC (10/90)	72,03±27,20	52,42±0,14	54,14±7,05	1,94±0,08	82,12±16,86	52,99±0,16	57,09±5,02	2,06±0,16
PMMA/PC (5/95)	94,78±1,39	54,16±0,32	62,07±0,56	2,09±0,06	92,96±7,87	54,34±0,09	61,30±2,40	1,90±0,12
PMMA/PC (0/100)	91,89±13,89	57,62±0,32	64,75±4,54	2,23±0,05	88,45±7,93	54,28±0,13	59,29±2,24	1,92±0,05

APÊNDICE E - Resultados obtidos para as composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100

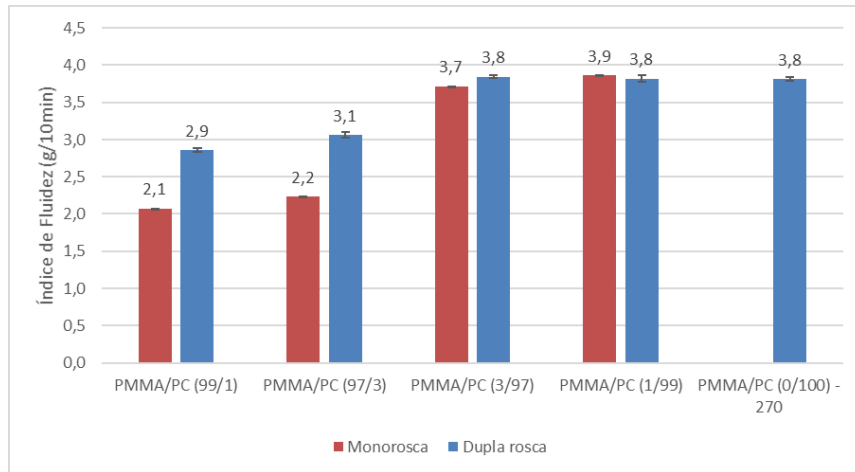


Figura 32: Resultados de índice de fluidez das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.

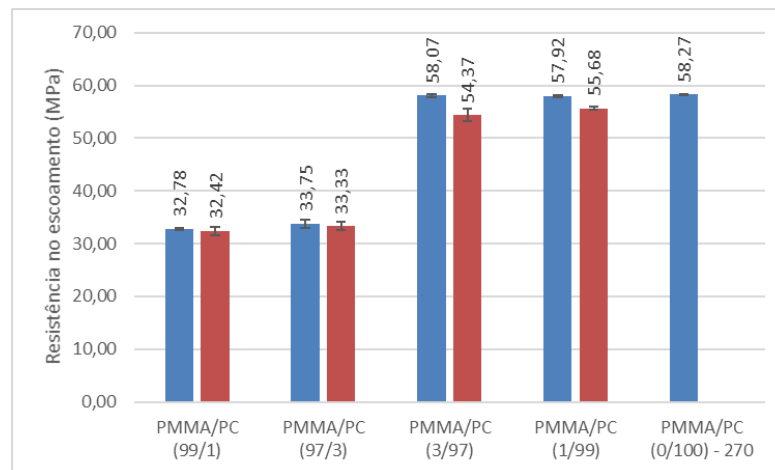


Figura 33: Resultados de resistência no escoamento das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.

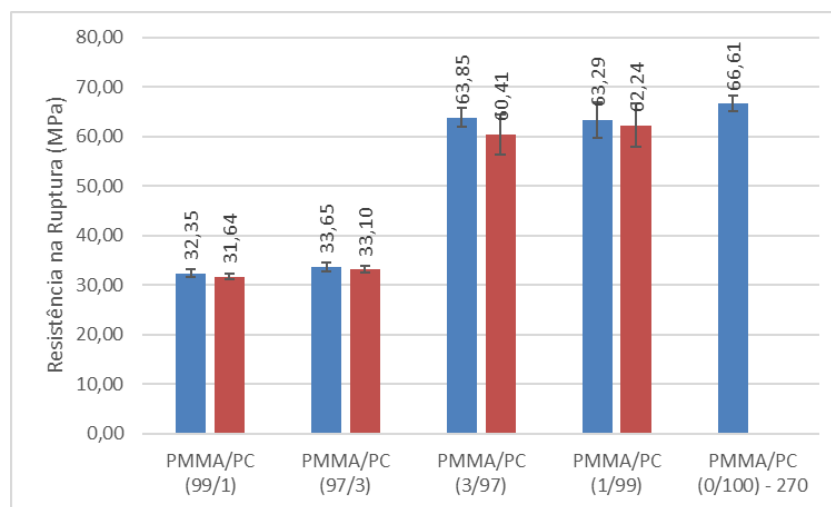


Figura 34: Resultados de resistência na ruptura das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.

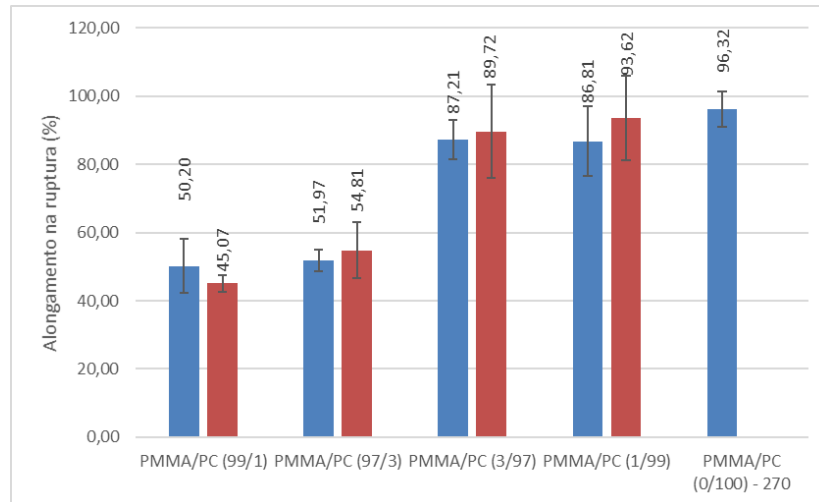


Figura 35: Resultados de alongamento na ruptura das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.

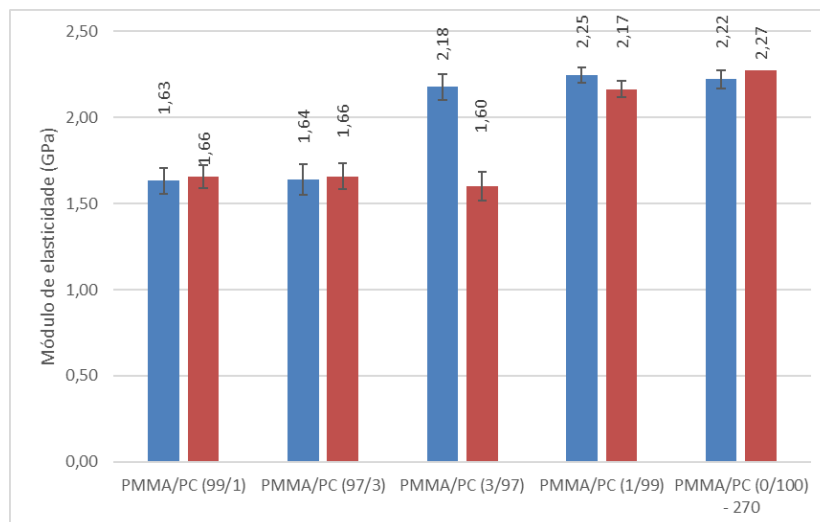


Figura 36: Resultados de módulo de elasticidade das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.

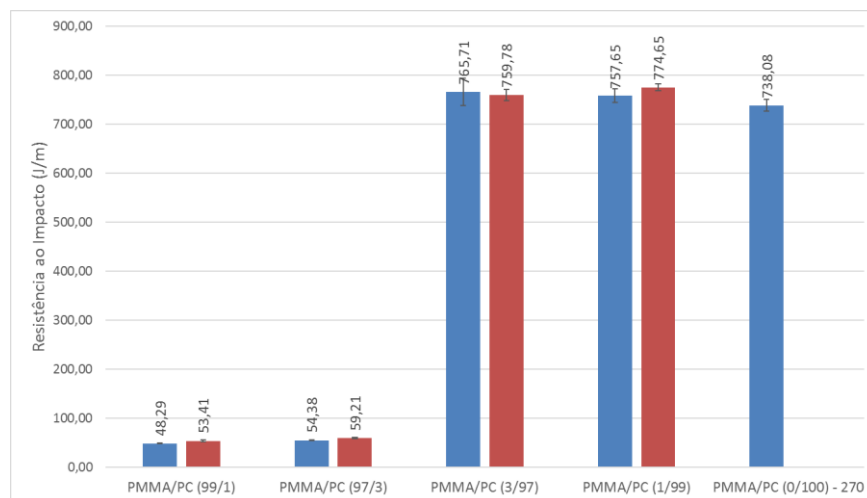


Figura 37: Resultados de resistência ao impacto das composições 99/1, 97/3, 3/97, 1/99 e 0/100 da blenda PMMA/PC.