

Fatores Determinantes da Morfologia em Blendas de Termoplásticos de Engenharia com Cristais Líquidos Poliméricos

Benjamim Carvalho, Guido Gabellini e Rosario E.S. Bretas

Resumo: O objetivo deste trabalho foi o de estudar alguns dos fatores que determinam a morfologia em blendas de termoplásticos de engenharia com cristais líquidos poliméricos (LCP's). Os termoplásticos estudados foram o poliéterétercetona (PEEK) e o polisulfeto de p-fenileno (PPS), e suas blendas com dois LCP's, HX4000 e HX1000, da DuPont. Foi observado que, na formação de fibrilas de LCP, o principal fator determinante é a concentração crítica C^* deste polímero. Abaixo de C^* haverá formação de uma fase isotrópica, e acima de C^* haverá formação da fase LC e formação de fibrilas se a razão de viscosidades e o campo de fluxo forem adequados. A miscibilidade entre os termoplásticos e os LCP's parece não influir na facilidade de formação de fibrilas.

Palavras-chave: *Cristais líquidos poliméricos, reologia de blendas, miscibilidade*

Introdução

Blendas de termoplásticos de engenharia com cristais líquidos poliméricos (LCP's) têm sido amplamente estudadas^{1,2,3} devido ao sinergismo em propriedades mecânicas que a maioria delas apresenta em relação aos componentes puros. Contudo, a melhoria nestas propriedades dependerá fundamentalmente da morfologia apresentada pelo LCP dentro da matriz termoplástica. Geralmente, por exemplo, para obter um aumento no módulo elástico, o LCP deve primeiramente apresentar uma morfologia fibrilar⁴; já elevados valores de tenacidade são obtidos com morfologias globulares.

A obtenção de determinada morfologia dependerá de vários fatores, entre os quais se podem citar os seguintes⁵:

a) A produção de fibrilas de LCP dentro da matriz termoplástica ocorrerá somente após se atingir uma dada concentração, chamada concentração crítica C^* .

b) A razão entre o comprimento L e o diâmetro D (L/D) da matriz de extrusão influenciará nesta morfologia, já que determinará o tempo de relaxação das blendas e as taxas de deformação nessas.

c) A razão entre a viscosidade da fase dispersa, η_d , e a matriz, η_m , também será importante. Quando essa razão for menor ou igual a 1, gotas finas ou fibrilas serão formadas, mas a taxa de cisalhamento necessária para formar fibrilas deverá ser bastante elevada; quando esta

Benjamim de Carvalho e Rosario E.S. Bretas, Depto de Engenharia de Materiais, UFSCar, Caixa Postal 676, CEP: 13565-905, São Carlos, SP; Guido Gabellini, Depto de Engenharia Mecânica, PUC/RS - Porto Alegre, RS.

razão for maior que 1, somente serão obtidas fibrilas se o campo de fluxo for alongacional.

d) A miscibilidade entre o LCP e a matriz pode dificultar a geração de fibrilas.

e) Maiores deformações do LCP (e consequentemente maior fibrilamento) podem ser conseguidos se for diminuída a tensão interfacial entre ambos os componentes ou se a taxa de alongação for aumentada.

Neste trabalho, temos como objetivo principal relacionar alguns desses parâmetros com a morfologia final obtida em blendas de termoplásticos de engenharia com LCP's e, conseqüentemente, com suas propriedades mecânicas finais.

Experimental

Materiais

Os polímeros de engenharia utilizados foram o polieteretercetona, PEEK (Victrex 450 G, da ICI), e o polissulfeto de p-fenileno, PPS (Ryton V1, da Phillips Petroleum). Os LCP's usados foram o HX4000 e o HX1000 da DuPont, ambos terpolímeros derivados do ácido tereftálico, fenilhidroquinona e hidroquinona. A diferença fundamental entre ambos é a porcentagem desses monômeros na estrutura química final, o que torna o HX4000, em termos de propriedades mecânicas, mais "cristalino" e o HX1000, mais "amorfo". As respectivas densidades dos polímeros utilizados, a T_{amb} , são:

$$\rho_{peek} = 1.263 \text{ g/cm}^3, \rho_{pps} = 1.30 \text{ g/cm}^3, \\ \rho_{hx4000} = 1.27 \text{ g/cm}^3, \rho_{hx1000} = 1.28 \text{ g/cm}^3$$

Mistura

Cada composição, baseada na concentração em peso de cada componente, foi primeiro extrudada numa extrusora Killion modelo KL-100 com parafuso com $L/D = 24$, $D = 25,4$ mm e razão de compressão de 3:1. As blendas de PEEK com HX4000 foram extrudadas a temperaturas médias de 380 °C; as de PPS com HX4000, a temperaturas médias de 360 °C; e as de PPS com HX1000, a temperaturas médias de 320 °C. Em ambos tipos de blendas, a matriz de extrusão foi a mesma, com $L/D = 16$ ($L = 2.54$ cm e $D = 0.158$ cm) e ângulo de entrada $\theta = 60^\circ$. Após a extrusão, as blendas de PEEK/HX4000 foram recozidas a 230 °C, durante 48 h; as de PPS/LCP's foram recozidas a 140 °C, também durante 48 h.

Para os ensaios de tração foram utilizadas mini-amostras, produzidas por injeção. A injeção foi feita numa injetora Arburg modelo 221-55-250, às mesmas temperaturas médias da extrusão. O molde foi mantido entre 50 e 60 °C.

Viscosidade em Regime Permanente de Cisalhamento $\eta(\dot{\gamma})$

A viscosidade, $\eta(\dot{\gamma})$, dos polímeros puros foi medida num Mechanical Spectrometer da Rheometrics, RMS-800, com geometria de cone e placa, e num reômetro capilar da Instron, modelo 3211.

Miscibilidade no Estado Sólido

Para avaliar a miscibilidade entre os polímeros e os LCP's foi utilizado o critério da análise das temperaturas de transição vítrea, T_g 's. O equipamento utilizado foi o DMTA da Polymers Lab., no modo de flexão (três pontas), a uma taxa de 2 °C/min, frequência de 1 Hz e deformação de 64 μm .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A observação da morfologia final foi realizada por meio da análise de micrografias de MEV. No caso de blendas de PEEK com HX4000, foi utilizado um microscópio da Cambridge Instruments Ltd, modelo Stereoscan 200, e no caso das blendas de PPS com ambos LCP's, um microscópio da Carl Zeiss, modelo DSM 940A.

Propriedades Mecânicas

O módulo elástico E , a resistência máxima à tração σ_{max} , e a alongação máxima na ruptura ϵ_{max} , foram calculados segundo a norma ASTM D3039-76, utilizando-se miniamostras e máquina de Ensaio Universal da Instron, com extensômetro. A velocidade do teste foi de 0,20 cm/min. A carga foi aplicada em paralelo à direção do fluxo.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 mostra a viscosidade do PEEK e do HX4000 a 385 °C e a do PPS e HX4000 a 320 °C. A viscosidade do HX1000 a 320 °C foi levemente menor do que a do HX4000 à mesma temperatura. Pode ser observado que no intervalo de taxas de cisalhamento testado, a viscosidade tanto do PEEK como do PPS é maior do que a viscosidade do HX4000 (e do HX1000). As taxas de cisalhamento na matriz de extrusão, assumindo fluido newtoniano, variaram entre 200 e

de fibrilas; no segundo caso, porém, no qual o LCP constitui a fase matriz (70%), ocorre formação de fibrilas. Na composição 70/30 não é possível diferenciar duas fases; na composição 30/70 pode-se observar que as fibrilas são ricas em HX4000. Assim, neste sistema em particular a concentração crítica C^* está acima de 30% de HX4000; visualmente, até esta concentração, o HX4000 é miscível com o PEEK. Essa concentração C^* está relacionada com a concentração na qual a cristalinidade líquida aparece, definida por Flory como igual a $8/x$, onde x = razão de aspecto da molécula⁸.

A Fig. 5a mostra uma micrografia de uma blenda PPS/HX4000 80/20 na qual não se observam fibrilas, mas gotículas de HX4000 numa matriz de PPS. A Fig. 5b mostra uma blenda de PPS/HX4000 60/40 e a 5c, de uma blenda 20/80. Pode-se observar a formação de fibrilas de HX4000 nestes últimos dois casos. Assim, neste sistema em particular, fibrilas do

LCP serão obtidas quando a concentração C^* de HX4000 estiver entre 20 e 40%.

A Fig. 6 mostra micrografias de blendas de PPS/HX1000. A Fig. 6a mostra a composição 80/20;

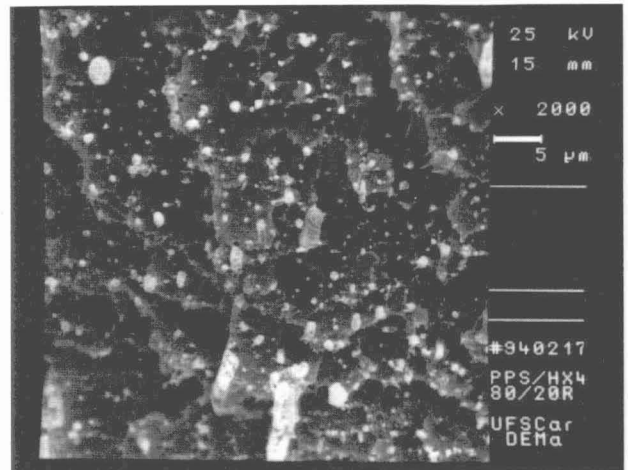


Figura 5a: Micrografia de blenda de PPS/HX4000 80/20.

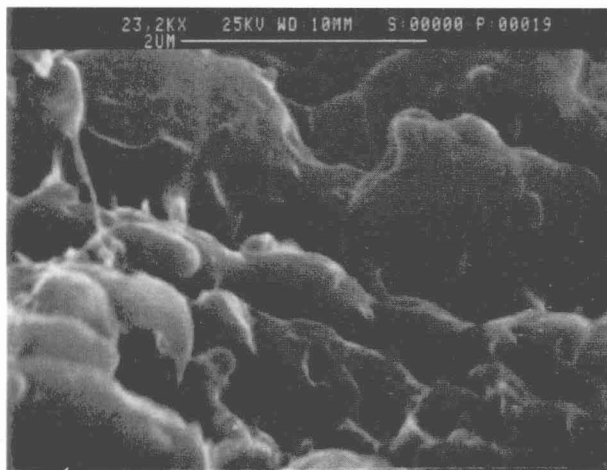


Figura 4a: Micrografia de blenda de PEEK/HX4000 70/30.

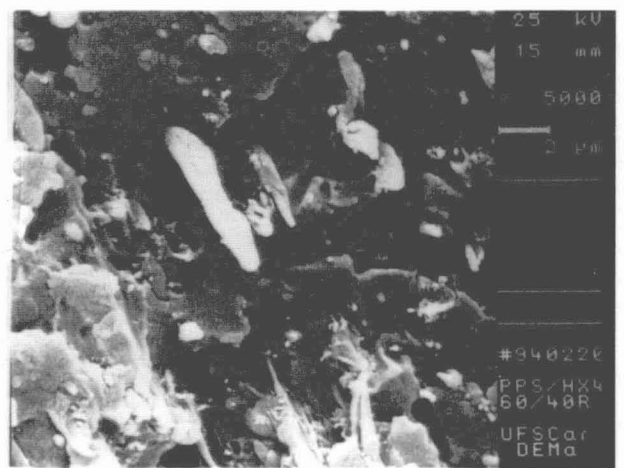


Figura 5b: Micrografia de blenda de PPS/HX4000 60/40.

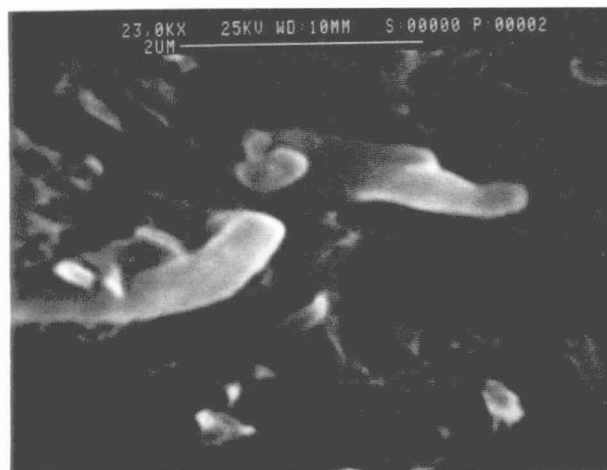


Figura 4b: Micrografia de blenda de PEEK/HX4000 30/70.



Figura 5c: Micrografia de blenda de PPS/HX4000 20/80.

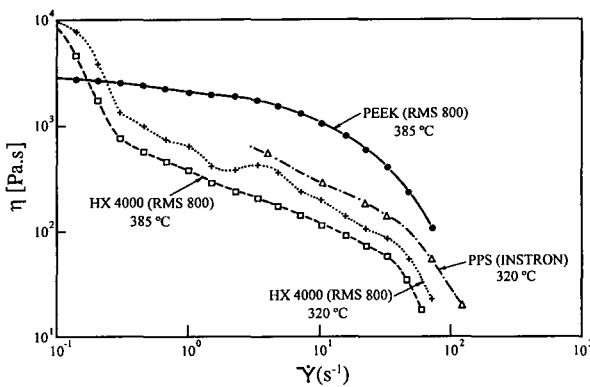


Figura 1: Viscosidades em função da taxa de cisalhamento do PEEK e do HX4000, a 385 °C e do PPS e HX4000 a 320 °C.

600 seg^{-1} . Estes valores serão maiores se considerarmos que estes polímeros são pseudoplásticos.

Embora alguns estudos⁶ prevejam que a inversão de fases em blendas binárias cujos componentes possuem a mesma viscosidade deveria ocorrer quando a fração volumétrica é 0.50, esta predição não tem sido confirmada em blendas de termoplásticos com LCP's, talvez devido ao fato de que dificilmente $\eta_{\text{lcp}} = \eta_{\text{termoplástico}}$. No nosso caso específico, observa-se que as densidades dos quatro polímeros utilizados são similares; logo, as suas frações volumétricas serão aproximadamente iguais a suas frações em massa. Assim, dependendo da fração volumétrica, o LCP pode constituir a fase dispersa ou a fase matriz. Por exemplo, a baixas frações volumétricas de HX4000 ou de HX1000 esses LCP's podem ser considerados a fase dispersa, e então a razão η_d/η_m será menor que 1, já que $\eta_d = \eta_{\text{HX4000}}$ ou $\eta_d = \eta_{\text{HX1000}}$, e então espera-se que se formem fibrilas do LCP; já a elevadas frações volumétricas de HX4000 ou HX1000, esses LCP's podem ser considerados a fase matriz e a razão η_d/η_m será maior do que 1, já que neste caso $\eta_d = \eta_{\text{pps}}$ ou $\eta_d = \eta_{\text{peek}}$, e fibrilas se formarão somente se um campo elongacional prevalecer.

A Fig. 2 apresenta os valores de T_g do PEEK e do HX4000 após o recozimento das blendas. Pode ser observado um único T_g , o que indicaria miscibilidade total das fases amorfas de ambos polímeros. Evidentemente, esta análise pode não ser absolutamente correta, já que a diferença entre os T_g 's do HX4000 e do PEEK é menor que 20 °C⁷. A Fig. 3 apresenta dados dos T_g 's do PPS e dos dois LCP's. Neste caso, observa-se imiscibilidade entre as fases amorfas dos dois polímeros.

Assim, a partir destas duas análises espera-se que:

i) Se o campo de fluxo deformacional produzir elevadas taxas de cisalhamento e/ou de elongação, fibrilas de LCP se formarão tanto em matrizes de PEEK como em matrizes de PPS.

ii) Contudo, a formação de fibrilas de LCP será mais difícil quando a matriz for PEEK do que quando for PPS.

A Fig. 4a apresenta micrografia de uma blenda PEEK/HX4000 70/30, enquanto a Fig. 4b apresenta micrografia da blenda PEEK/HX4000 30/70. Pode-se observar que, embora no primeiro caso o LCP constitua a fase dispersa (30%), não ocorre formação

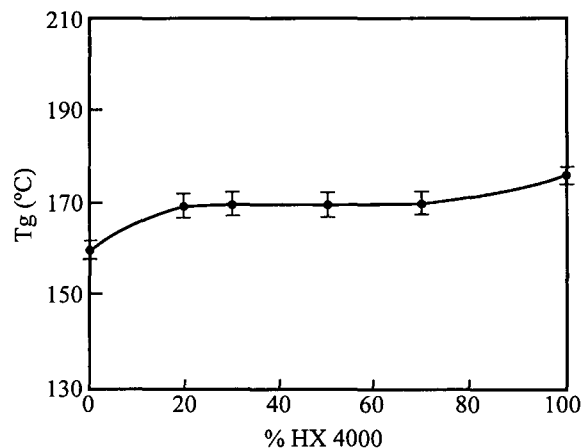


Figura 2: Temperaturas de transição vítrea do HX4000 e do PEEK, em função da concentração do HX4000, após o recozimento.

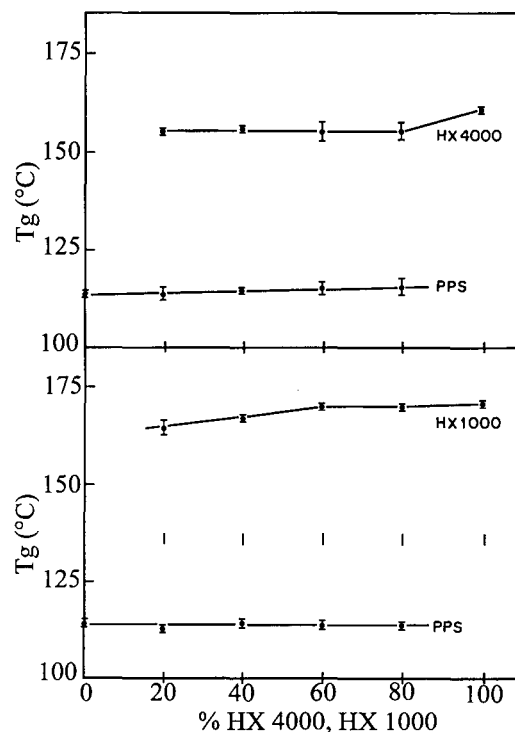


Figura 3: Temperaturas de transição vítrea dos LCP's e do PPS, em função da concentração dos LCP's, após recozimento.

observa-se a formação de gotas do LCP dentro da matriz de PPS. A Fig. 6b mostra a blenda 60/40; não se observa a formação de fibrilas de LCP. Finalmente, a Fig. 6c mostra a blenda 40/60; neste caso, observa-se intenso fibrilamento, da mesma forma que na Fig. 6d, onde a composição 20/80 é mostrada. Assim, neste sistema em particular, C^* estará entre 40 e 60% de LCP.

Da análise destes três sistemas pode-se concluir que é condição necessária e primeira que se atinja a concentração crítica para que haja a formação de fibrilas, independentemente da razão de viscosidades e do campo deformacional. Uma vez atingida C^* , os outros parâmetros passam a exercer sua influência. Conclui-se também que o campo de fluxo é predominantemente elongacional, já que permitiu a produção de fibrilas mesmo a elevadas concentrações de HX4000 ou HX1000. Devido ao fato do ângulo de entrada na matriz de extrusão ser relativamente ele-

vado, a taxa de deformação elongacional nas blendas deve ter sido também elevada; contudo, no interior da matriz, a taxa de deformação é predominantemente de cisalhamento. Porém, devido ao pequeno comprimento da matriz de extrusão e aos elevados tempos de relaxação dos LCP's, a deformação elongacional predominou.

A Tabela 1 mostra as propriedades mecânicas das blendas PEEK/HX4000 e PPS/LCP's, após o recozimento.

Em relação às blendas de PEEK/HX4000, pode-se observar que a composição 30/70 apresenta um módulo elástico três vezes maior que o do PEEK puro, porém a resistência máxima de todas as composições é menor ou igual às resistências máximas do PEEK e do HX4000, o mesmo ocorrendo com a elongação. No caso das blendas de PPS/HX4000, a composição 20/80 apresenta um módulo dez vezes maior que o do PPS puro; porém, embora a resistência

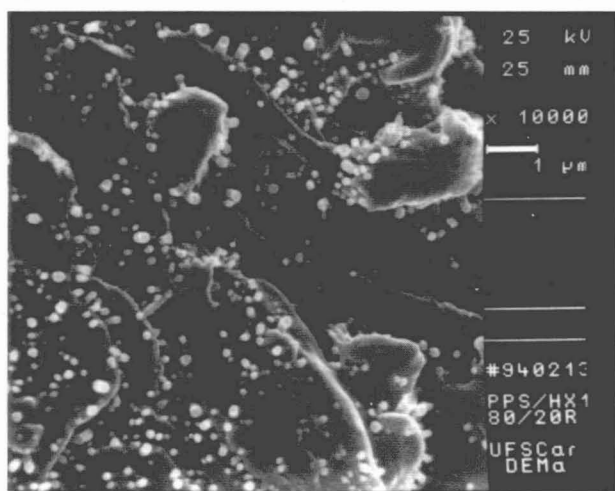


Figura 6a: Micrografia de blenda de PPS/HX1000 80/20.

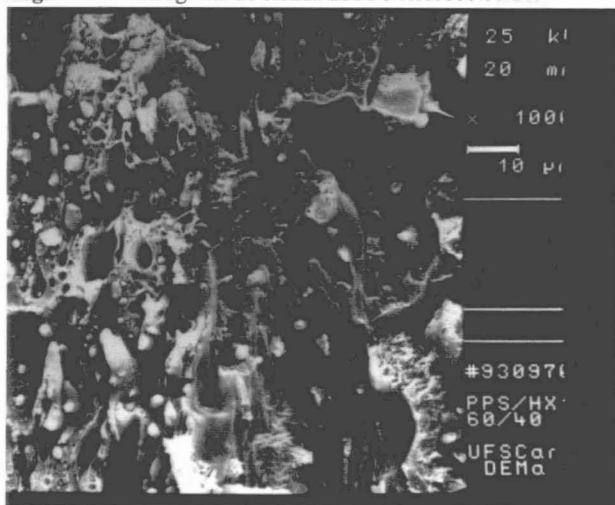


Figura 6b: Micrografia de blenda de PPS/HX1000 60/40.

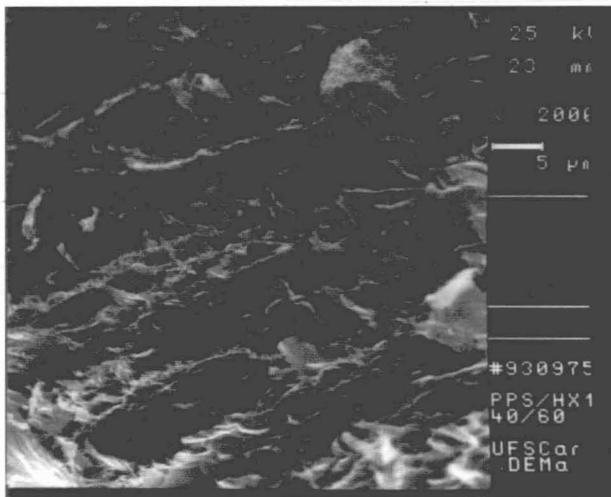


Figura 6c: Micrografia de blenda de PPS/HX1000 40/60.

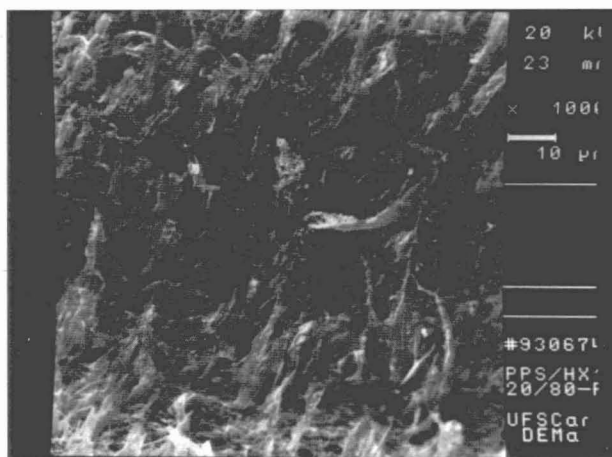


Figura 6d: Micrografia de blenda de PPS/HX1000 20/80.

Tabela 1: Propriedades mecânicas das blendas de PEEK e PPS com LCP's.

Composição	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)
PEEK/HX4000			
100/0	4.24(0.36)	97.05(2.64)	5.09(0.18)
80/20	5.54(0.27)	101.1(3.21)	2.49(0.22)
70/30	7.24(0.61)	95(4.44)	1.65(0.18)
50/50	9.94(1.78)	62(9.23)	0.56(0.13)
30/70	13.07(0.92)	63.8(10.59)	0.41(0.01)
0/100	15.11(0.10)	98.8(0.2)	0.72(0.10)
PPS/HX4000			
100/0	2.7(0.1)	52.2(1.0)	2.2(0.1)
80/20	4.0(0.1)	61.1(1.0)	1.7(0.05)
60/40	4.5(0.1)	61.5(5.0)	0.9(0.05)
40/60	8.5(0.1)	61.7(5.0)	0.7(0.1)
20/80	22.6(5.0)	60.0(5.0)	0.3(0.1)
0/100	15.11(0.1)	98.8(0.2)	0.7(0.1)
PPS/HX1000			
100/0	2.7(0.1)	52.2(1.0)	2.2(0.1)
80/20	5.2(0.1)	76.6(2.0)	1.7(0.3)
60/40	8.9(0.1)	95.0(4.0)	1.2(0.3)
40/60	11.9(0.1)	81.1(3.0)	0.7(0.1)
20/80	15.1(0.2)	78.8(5.0)	0.5(0.2)
0/100	11.4(0.1)	124.4(1.0)	1.8(0.4)

O número entre parênteses representa o desvio padrão.

aumento ligeiramente em relação ao PPS puro, mantém-se bem abaixo do valor do HX4000 puro. E no caso das blendas de PPS/HX1000, novamente se observa que a composição 20/80 apresenta um módulo seis vezes maior que o do PPS puro; porém novamente, embora os valores da resistência sejam maiores que os do PPS puro, continuam menores que o valor do HX1000 puro. Assim, podemos observar que a formação de fibrilas de LCP dentro da matriz termoplástica permite o aumento considerável do módulo elástico da blenda (em relação ao termoplástico puro). Com relação à resistência máxima à tração, no sistema PEEK/HX4000 ocorre decréscimo dessa resistência; no caso dos sistemas PPS/LCP's, ocorre um leve aumento deste parâmetro. Ou seja, embora as fibrilas de LCP permitam que as blendas sustentem carga elevada (o que é refletido no aumento do módulo elástico), a baixa adesão interfacial entre termoplástico e LCP, associada a defeitos e heterogeneidade de tamanho das fibrilas de LCP,

podem ter contribuído para o pouco aumento ou mesmo decréscimo da resistência máxima à tração.

Conclusões

As seguintes conclusões preliminares podem ser inferidas deste estudo:

i) Na formação de fibrilas, o fator determinante é a obtenção da concentração crítica C^* . Abaixo dessa concentração, o LCP formará uma fase isotrópica, diluída dentro da matriz do PEEK ou do PPS. Acima desta concentração, o LCP formará e se separará numa fase líquida cristalina que será orientada devido à aplicação de um campo deformacional cisalhante ou alongacional. A concentração C^* será função da estrutura química do LCP e do tipo de matriz termoplástica na qual o LCP está diluído.

ii) Uma vez atingida essa C^* , a razão de viscosidades e o campo de fluxo determinarão a formação ou não das fibrilas.

iii) A miscibilidade entre as fases amorfas do LCP e do polímero parece não influir na facilidade de produção das fibrilas, ao contrário do observado por outros autores⁹, embora as matrizes estudadas por estes tenham sido matrizes amorfas como policarbonato. Contudo, para se chegar a uma conclusão definitiva seria necessário conhecer também a miscibilidade do PEEK e do PPS com esses LCP's no estado fundido, já que existe a possibilidade de ocorrer segregação e separação do LCP durante a cristalização desses polímeros. Estudos recentes comprovam que o LCP influi na cristalização do PEEK⁷ e do PPS¹⁰, retardando e aumentando, respectivamente, a taxa global de cristalização desses polímeros.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (92/0990-2) pelo apoio financeiro e ao Prof. Donald G. Baird, em cujos laboratórios as blendas foram preparadas.

Referências Bibliográficas

1. Blizzard, K.G. & Baird, D.G., Polym.Eng.Sci. 27, 9, 653 (1987).
2. Isayev, A.I. & Modic, M., Polym. Comp. 8, 3, 159 (1987).
3. Sukhadia, A.D.; Done, D. & Baird, D.G., Polym.Eng. Sci. 30, 9, 519 (1990).
4. Bretas, R.E.S. & Baird, D.G., Polymer 33, 24, 5233 (1992).

5. Bretas, R.E.S.; Collias, D. & Baird, D.G., Polym. Eng. Sci. 34, 19, 1492 (1994).
6. Utracki, L., "Polymer alloys and blends", Hanser Pub. (1989).
7. Carvalho, B. & Bretas, R.E.S., J. Appl. Polym. Sci. 55, 233 (1995).
8. Wissbrun, K.F., J.Rheol. 25, 6, 619 (1981).
9. Culbertson B.M. (editor), "Contemporary Topics in Polymer Science", Plenum Press, (1989).
10. Gabellini, G. & Bretas, R.E.S., J. Appl. Polym. Sci., submetido.