

Preparação de Poli[(Etileno-co-Acetato de Vinila)-g-(Metacrilato de Metila)] e Sua Utilização Como Agente Compatibilizante Para Misturas PVC/EVA

Marco Aurélio R. Moraes, Ronilson V. Barbosa, Bluma G. Soares, Ailton S. Gomes

Resumo - Copolímeros grafitizados de poli (etileno-co-acetato de vinila), contendo 18% (p/p) de acetato de vinila (EVA-18%) e poli (metacrilato de metila) (PMMA), foram sintetizados e utilizados como compatibilizantes em misturas de poli(cloreto de vinila) (PVC) e EVA-18%. A eficiência destes copolímeros como agentes de compatibilização foi verificada através da avaliação das propriedades mecânicas das misturas. Os resultados mostraram uma melhora nas propriedades, quando os agentes compatibilizantes, foram adicionados. A estrutura química do copolímero exerce influência no comportamento mecânico das misturas compatibilizadas.

Palavras-chave - poli(etileno-co-acetato de vinila), PVC, misturas poliméricas, agentes compatibilizantes, polímeros grafitizados

INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos com novas propriedades podem ser obtidos a partir da combinação de dois ou mais polímeros. A simples variação da proporção de cada constituinte fornece um grande número de diferentes misturas poliméricas, que em muitos casos apresentam propriedades distintas e superiores àquelas dos componentes puros. O binômio aumento de propriedades e redução de custos torna as misturas poliméricas um grande atrativo econômico para diversos mercados [1].

Misturas poliméricas podem ser classificadas como miscíveis ou imiscíveis. Misturas miscíveis são consideradas aquelas que apresentam uma única fase, enquanto que misturas imiscíveis ou heterogêneas apresentam separação de fases. Esta classificação é, entretanto bastante equivocada devido à própria complexibilidade dos vários sistemas estudados. O

diagnóstico a respeito da morfologia da mistura depende fundamentalmente do método de análise empregado [2]. Uma mistura pode ser considerada homogênea quando analisada através de microscopia ótica e apresentar separação de fase quando se utiliza métodos mais sensíveis, como microscopia eletrônica de varredura ou transmissão [2].

Misturas homogêneas apresentam normalmente propriedades intermediárias àquelas apresentadas pelos componentes, como temperatura de transição vítrea, propriedades mecânicas, etc. Misturas heterogêneas podem entretanto apresentar propriedades mecânicas superiores, se houver uma boa dispersão de fases e boa adesão interfacial. Poliestireno de alto impacto (HIPS), constitui um exemplo clássico deste tipo de comportamento [3]. Neste caso, a fase borrachosa de

Marco Aurélio R. Moraes, Ronilson V. Barbosa, Bluma G. Soares*, Ailton S. Gomes. Instituto de Macromoléculas - UFRJ Caixa Postal 68525, Rio de Janeiro, CEP: 21945-970, Brasil. (enviar correspondência para *)

polibutadieno está quimicamente ligada à matriz vítrea de poliestireno, aumentando a adesão entre as fases sabidamente incompatíveis. Como conseqüência, observa-se um aumento na resistência ao impacto do material. Inúmeros outros exemplos são conhecidos e mostram a atividade interfacial de copolímeros em bloco e grafitizados contendo componentes de mesma natureza química dos constituintes da mistura [4]. Os segmentos destes copolímeros também podem ser diferentes dos componentes da mistura, desde que haja uma boa interação entre cada uma das fases e um dos segmentos do copolímero [2,4,5].

Sistemas comerciais baseados em poli(cloreto de vinila) (PVC), necessitam de aditivos com o objetivo de facilitar o seu processamento. Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), tem sido muito estudado em misturas com PVC, não apenas para conferir maior eficiência de processamento como também para melhorar a resistência ao impacto [6]. Sabe-se entretanto, que PVC/EVA só formam misturas homogêneas quando o EVA possui teores de acetato de vinila (VA) entre 65 - 70%. Porém, misturas com EVA de baixos teores de VA, são incompatíveis e geralmente apresentam baixas propriedades mecânicas [7,8].

Vários trabalhos citados na literatura sugerem que PVC e PMMA formam misturas compatíveis [9-11]. Baseado no princípio de compatibilização de dois polímeros A e B na presença de um copolímero em bloco A-C, onde C possui afinidade com a fase B, resolveu-se desenvolver neste trabalho, um copolímero grafitizado de EVA com metacrilato de metila e avaliar a sua eficiência como agente interfacial para misturas PVC/EVA, utilizando EVA com 18% de acetato de vinila - EVA-18%.

EXPERIMENTAL

Materiais

PVC (emulsão) - (Indústrias Químicas Eletro Cloro S.A.) foi utilizado na preparação das misturas; EVA-18% (p/p) de acetato de vinila - (Petroquímica Triunfo) foi empregado na preparação dos copolímeros grafitizados e como componente das misturas; azobis-isobutironitrila (AIBN) foi recristalizado a partir de metanol/água (1:1); Ácido Mercapto Acético (MAA) (Merck) e metacrilato de metila (MMA); foram destilados à pressão reduzida e armazenados sob nitrogênio (-20°C); poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptopoacetato de vinila) (EVALSH) foi preparado a partir de reação de esterificação de EVA hidrolisado com ácido mercaptoacético; estearatos de Ca e Zn, usados como estabilizantes para PVC, foram usados sem purificação.

Preparação do EVA-g-PMMA

A síntese do EVA-g-PMMA foi realizada a partir da reação de polimerização de MMA iniciada por AIBN, na presença de EVALSH como agente de transferência de

cadeia, segundo técnica adaptada da literatura [12,13]. Foram usadas relações EVALSH/PMMA variadas. As quantidades de Xileno (200 ml), AIBN (2,32 mmol)(0,38), a temperatura (60°C) e o tempo de reação (48 horas) foram mantidos para as diferentes relações utilizadas. Após a reação, o material foi vertido em metanol. O copolímero grafitizado foi separado do poli(metacrilato de metila) formado através de extração com acetona durante 5 horas em extrator de Soxhlet. Para a análise do peso molecular das cadeias grafitizadas, o copolímero foi submetido à hidrólise com metóxido de sódio (5% p/v). Análise de peso molecular foi realizada em cromatógrafo líquido Waters 600 equipado com detectores refratométrico e espectrofotométrico de UV e colunas ultrastayragel (10⁵, 10⁴, 10³ e 500 Å). Os valores de Mn foram obtidos a partir de padrões de poliestireno.

Preparação das misturas PVC/EVA

As misturas foram preparadas em equipamento Brabender Plasticorder PLV151-GNF106/2 equipado com câmara de mistura modelo 821100. PVC e a mistura estabilizante (composta de estearatos de Ca e Zn - 60/40) foram colocados no misturador e processados por 2 minutos a 60 rpm. Em seguida, adicionou-se EVA e o agente compatibilizante, mantendo-se a rotação e deixando-se homogeneizar por aproximadamente mais 2 minutos. As misturas foram preparadas a 185°C.

Propriedades Mecânicas: Os corpos de prova das misturas foram preparados por compressão a 175°C durante 1 min, sob força de 15000 lb. As propriedades mecânicas foram determinadas utilizando equipamento INSTRON 4204 - Series IX Automated Material Testing System, de acordo com ASTM D-638.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Preparação do EVA-g-PMMA

Recentemente foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa um método versátil de graftização a partir de EVA usando técnicas via radical livre [12,13]. O método consiste na polimerização de um determinado monômero iniciada por AIBN e na presença de EVA contendo grupo mercaptan, [poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptopoacetato de vinila)], (EVALSH) como agente de transferência de cadeia. EVALSH é facilmente preparado a partir da esterificação de EVA hidrolisado com ácido mercaptoacético[12,13]. Esta técnica foi utilizada na reação de graftização de metacrilato de metila em cadeias de EVA, cujas condições reacionais e resultados são apresentados na Tabela 1. O esquema geral da síntese é também ilustrado na Figura 1.

Observa-se alta conversão de metacrilato de metila como cadeia grafitizada. O aumento da concentração de monômero aumenta também a proporção de homopolímero (AC3 e AC4). Ambas as reações

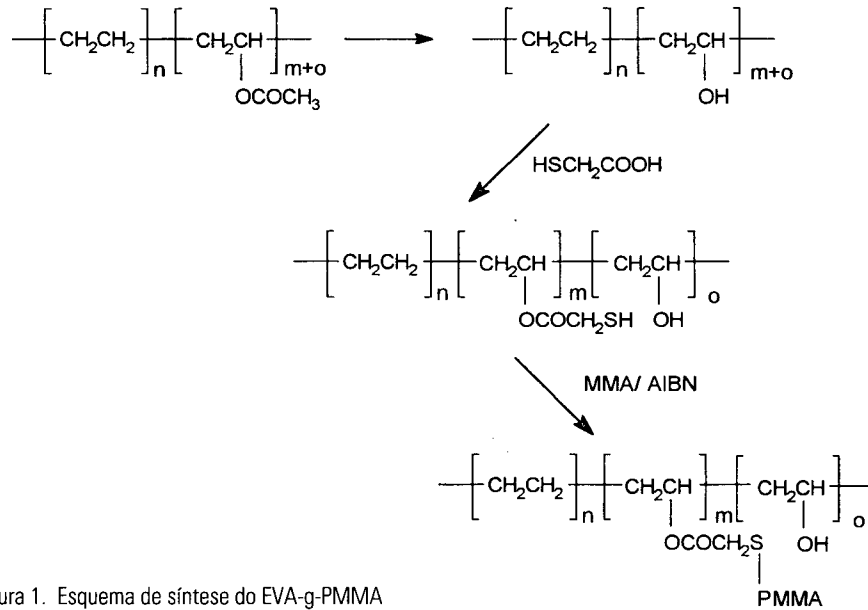


Figura 1. Esquema de síntese do EVA-g-PMMA

Tabela 1: Preparação de EVA-g-PMMA

Código	MMA	EVALSH		Conversão de MMA		Características do copolímero			
	mol	g	mmol SH	graft %	homopol. %	A	B	C	D
AC3	0,24	25	9,5	91	9	19,0	1,13	12	53/47
AC4	0,56	20	9,1	66	34	29,2	1,28	14	35/65
AC2	0,71	5	1,2	86	14	62,2	0,98	80	6/94

A) Peso molecular numérico médio, M_n das cadeias grafitizadas de PMMA; isoladas após hidrólise do copolímero ($\times 10^3$)

B) $P = N^\circ$ de moles de cadeias grafitizadas de PMMA no EVAL-SH (mmol.)

C) Eficiência da grafitização, calculada a partir da seguinte fórmula: $\text{Eff} = (P/[\text{SH}]_0) \times 100(\%)$

D) razão EVA/PMMA no copolímero (percentagem em peso)

apresentaram eficiência de grafitização semelhante indicando que o aumento na concentração de MMA não influencia no número de cadeias grafitizadas. Considerando o copolímero AC2, o aumento da eficiência de grafitização pode ser atribuído ao decréscimo do

número de SH presente na reação. É importante ressaltar que esta técnica de polimerização permite um controle maior do peso molecular e eficiência de grafitização, quando comparada a outras técnicas de grafitização "in situ" durante o processamento do material.

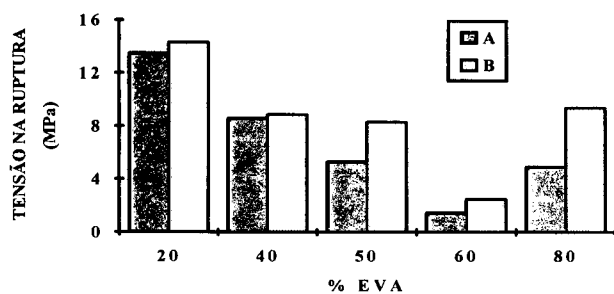


Figura 2: Tensão na Ruptura (MPa) versus % EVA, em misturas PVC/EVA - (A) sem compatibilizante e (B) com 5% de EVA-g-PMMA (AC3).

Efeito da adição de EVA-g-PMMA nas propriedades mecânicas de misturas PVC/EVA

A Figura 2 e a Tabela 2 mostram o efeito da adição de 5% de EVA-g-PMMA sobre as propriedades mecânicas, das misturas PVC/EVA de composições diferentes. Para estas experiências foi empregado o copolímero AC3. Observa-se melhores valores de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e tenacidade ao se adicionar o graft, indicando a eficiência deste, como agente compatibilizante.

Tabela 2: Propriedades Mecânicas de Misturas PVC/EVA (A) sem compatibilizante e (B) com 5% de EVA-g-PMMA (AC3).

PVC/EVA	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)		TENACIDADE ^a (MPa)	
	A	B	A	B
80/20	8,3	10,2	0,7	1,1
60/40	14,7	41,4	0,9	3,6
50/50	35,2	53,5	2,0	4,0
40/60	128,8	179,7	5,5	10,6
20/80	680,1	1234,0	38,2	94,1

a) tenacidade calculada a partir da área sob a curva obtida nos ensaios de tensão x deformação.

A Tabela 3 ilustra o efeito da composição química do agente compatibilizante (variação da razão EVA/PMMA no copolímero), nas propriedades mecânicas de misturas PVC/EVA-80/20.

Tabela 3: Propriedades Mecânicas de misturas PVC/EVA - 80/20

Propriedades Mecânicas	PVC/EVA	AC3 ^a	AC4 ^a	AC2 ^a
TENSÃO NA RUPTURA (MPa)	13,5	14,3	22,4	18,7
ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	8,3	10,2	30,7	14,7
TENACIDADE (MPa)	0,7	1,1	6,2	2,1

a) 5%(p/p) de EVA-g-PMMA na mistura.

Como pode ser observado, melhores propriedades mecânicas foram alcançadas com a utilização do EVA-g-PMMA (AC4). Este copolímero possui uma frequência de graftização e um número de cadeias graftizadas semelhante ao AC3. Acredita-se que o tamanho maior das cadeias de PMMA na amostra AC4 permite uma interação maior destes segmentos com a fase PVC, aumentando assim, a capacidade de compatibilização destes copolímeros. Comportamento semelhante tem sido observado com outros sistemas de compatibilização[2].

O decréscimo das propriedades mecânicas das misturas contendo AC2 em relação àquelas contendo AC4, pode ser explicado pela própria proporção dos componentes no copolímero. Enquanto que no AC4 a razão EVA/PMMA é de 35/65 (p/p), no AC2 esta razão equivale a 6/94 (p/p). Isto quer dizer que o copolímero AC2, possui substancialmente caráter de PMMA. O componente EVA responsável pela interação do agente interfacial com a fase EVA está em proporção muito pequena dificultando esta interação.

CONCLUSÃO

Os resultados iniciais apresentados neste trabalho mostram a eficiência de copolímero graftizado EVA-g-PMMA na compatibilização de misturas PVC/EVA. A escolha adequada da composição do agente compatibilizante EVA-g-PMMA melhora a interação entre as duas fases incompatíveis de EVA/PVC, resultando no aumento das propriedades finais das misturas. Apesar dos resultados animadores deste trabalho, outros parâmetros estão sendo avaliados e incluem, principalmente, as condições de processamento, a utilização de copolímeros graftizados com frequência de graftização e peso molecular das cadeias diferentes e o efeito destes parâmetros na morfologia do material.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao: CENPES-Petrobrás pelo suporte técnico, à Petroquímica Triunfo, Shell Brasil S. A.(Petróleo) e Indústrias Químicas Eletro Cloro S.A pelo fornecimento das matérias-primas e a CAPES, CNPq, PADCT-FINEP, CEPG-UFRJ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KULSHRESHTHA, A.K.- Polym. Plast. Technol. Eng., 32 (6), 551-578 (1993).
- [2] TEYSSIE, Ph.- Makromol. Chem., Macromol. Symp., 22, 83-94 (1988).
- [3] KESKULA, H.; TURLEY, S.G. and BOYER, R. F., J.- Appl. Polym. Sci., 15, 351 (1971).
- [4] PAUL, D. R.- "Interfacial Agents ("Compatibilizers") for Polymer Blends", in "Polymer Blends", Cap. 12, Vol. 2, D.R. Paul and S. Newman (ed.), Academic Press, New York (1978).
- [5] HEUSCHEN, J.; VION, J. M. and TEYSSIE, Ph.,- Polymer, 31, 1473-1480 (1990).
- [6] AKIYAMA, S.- International Polymer Science and Technology, 16 (1), T/21-T/26 (1989).
- [7] COLEMAN, M.M.; MOSKALA, E.J.; PAINTER, P. c.; WALSH, D.J. and ROSTAMI, S.- Polymer, 24, 1410 (1983).
- [8] NOLEY, E.; PAUL, D. R. and BARLOW, J.W.- J. Appl. Polym. Sci., 23, 623 (1979).
- [9] UEDA, H. and KARASZ, F. E.- Polymer Journal, 26 (7), 771-778 (1994).
- [10] PERRIN, P. and PRUD'HOMME, R. E.- Polymer, 32 (8), 1468-1473 (1991).
- [11] PARMER, J. F.; DICKINSON, L. C.; CHIEN, J. C. W. and PORTER, R. J.- Macromolecules, 22, 1078-1083 (1989).
- [12] BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. and GOMES, A. S.- J. Appl. Polym. Sci., 47, 1411-1418 (1993).
- [13] DEFAVERI, A. L.; BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G.; GOMES, A. S.- Anais do 2º Cong. Bras. Pol., São Paulo, Vol.1, Assoc. Bras. Pol. ABPol, pág. 922-926 (Out./1993).