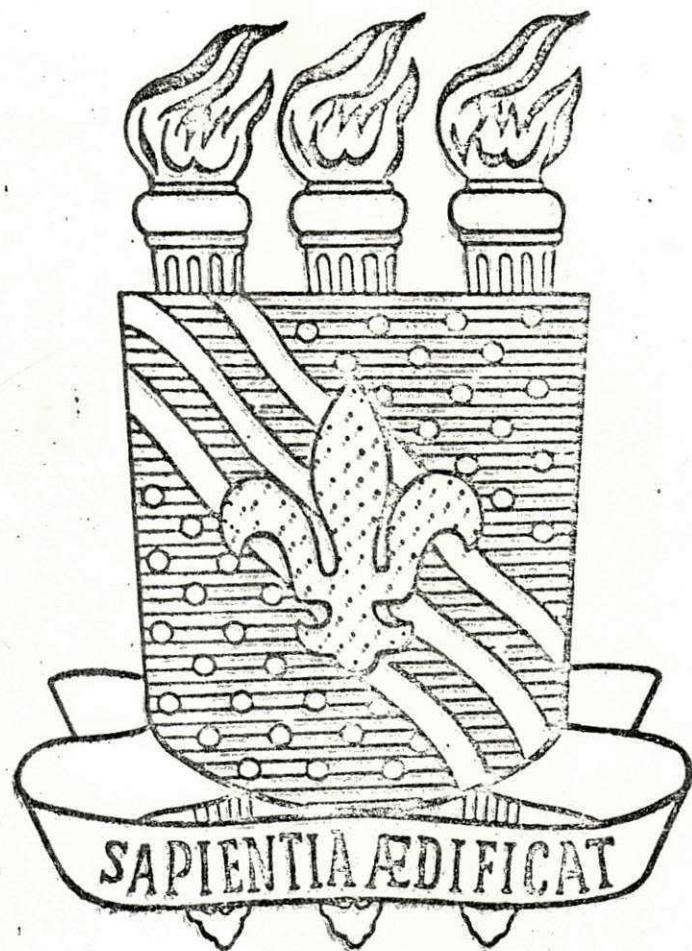


Universidade Federal da Paraíba
PRÓ-REITORIA PARA ASSUNTOS DO INTERIOR
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



ESTÁGIO INTEGRADO

LOCAL DO ESTÁGIO: POLITENO INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A.

ALUNO : WALDIR BARRETO BELFORT DA CRUZ

MATRÍCULA : 8711209-3 CURSO : ENG. de MATERIAIS

TEMA DO TRABALHO: PROJETO BLENDÁ EVA/PSAI

AV. APRIGIO VELOSO, 882-BODOCÔNGO 58.100-CAMPINA GRANDE-PARAÍBA
FONE (083)321-7222-RAMAL 430/431 - CXP10057



Biblioteca Setorial do CDSA. Abril de 2021.

Sumé - PB

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CCT/PRAI/UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CAMPUS II - BLOCO CH - CX. POSTAL 10057
FONE (083) 321-7722 - RAMAL: 430 • 431
TELEX (083) 3191 - CIDADE UNIVERSITÁRIA
58.100 - Campina Grande - Paraíba

MEMO/Nº 021/91

Campina Grande, 27 de fevereiro de 1991.

Ilma. Sra,

Albanisa Eulálio Raposo

MD. Coordenadora do CFS

Nesta:

Sra. Coordenadora:

Estamos passando às mãos de Vossa Senhoria, o Relatório de Estágio Supervisionado do aluno WALDIR BARRETO BELFORT DA CRUZ, matrícula 8711209-3. Informamos ainda que o referido aluno realizou seu estágio na Politecnica da Cidade de Caruaru, e na defesa de seu estágio obteve nota 8,0 (oitvo).

Atenciosamente,


Minerva Pelinca da Paz

Secretaria do DCC.

D E C L A R A Ç Ã O

Declaramos para os devidos fins que o Sr. Waldir Barreto Belfort da Cruz, portador da carteira de identidade nº 1.908.595- SSP/Ba., estudante de Engenharia de Materiais na Universidade Federal da Paraíba, estagiou em nossa Empresa na área de Produtos e Aplicações durante o período de 09 de abril a 08 de setembro de 1990.

Camaçari, 07 de fevereiro de 1990.


ABILSON FONSECA COSTA
Ch. Setor Relações Industriais

*Apurado
8,6 (oito e seis centavos)*

*Assinado
Fco de Jesus Pauderma.*

S E D E

Rua Benzeno, 2391 - Complexo Básico
COPEC - Tel.: (071)832-4444 - Telex: (071)1419
CEP: 42.810 - Camaçari - BA

ESCRITÓRIO RIO

Av. Rio Branco, 181-sls.604 E 605
Tel.: (021)210-1345 - Telex: (021)23297
CEP: 20.040 - Rio de Janeiro - RJ

ESCRITÓRIO SÃO PAULO

Av. Paulista, 1754 - CONJ. 9 - B
Tel.: (011)288-5122 - Telex: (011)25700
CEP: 01.310 - São Paulo - SP

ESCRITÓRIO RECIFE

Av. Domingos Ferreira, 2222 - sala 102
Tel.: (081)325-0399 - Telex: (081)4016
CEP: 50.000 - Recife - PE

RELATORIO SOBRE PROJETO BLENDA EVA/PSAI

Por: Waldir Barreto Belfort da Cruz

Data: 09/10/90

Índice de assuntos

Agradecimentos

Resumo

Índice de figuras e tabelas

Símbolos e abreviaturas

1-INTRODUÇÃO

1.1-Considerações gerais

2-REVISÃO E LITERATURA

2.1-Blendas poliméricas

2.1.1-Definição de blendas poliméricas

2.1.2-Miscibilidade e compatibilidade em blendas poliméricas

2.1.3-Influência da cristalinidade na miscibilidade
e compatibilidade de blendas poliméricas2.1.4-Critérios usados para determinar miscibilidade
polímero-polímero2.1.5-Métodos usados para detectar o estado de mistura de
blendas poliméricas

2.1.6-Métodos para melhorar a compatibilidade entre polímeros

3-MATERIAIS E MÉTODOS

3.1-O poliestireno

3.1.1-Características gerais

3.1.2-Estrutura do poliestireno

3.1.3-Propriedades do poliestireno

3.2-O copolímero etileno-vinil acetato (EVA)

3.2.1-Características gerais

3.2.2-Estrutura do EVA

3.2.3-Propriedades do EVA

3.3-Propriedades das blendas EVA/PSAI

3.3.1-Introdução

3.3.2-Métodos de preparação das blendas EVA/PSAI

3.3.3-Preparação de corpos de prova

3.3.4-Ensaio de resistência ao impacto

3.3.5-Determinação da temperatura de amolecimento Vicat

3.3.6-Determinação do índice de fluidez

3.3.7-Determinação de densidade do fundido

3.3.8-Determinação do teor de VA nos agentes de compatibilização

4-CARACTERISTICAS DAS BLENDAS EVA/PSAI

4.1-Introdução

4.2-Via reticulação, utilizando peróxidos

4.3-Via reação química polímero-polímero

4.3.1-Com o Cloreto de PS funcionalizado e EVA semi-saponificado

4.3.2-Reação de Estireno com EVA modificado com ácido Tioglicolico

4.4-Via copolimerização

4.5-Via graft polímero-monômero

5-RESULTADOS E DISCUSÃO

6-CONCLUSÃO

7-SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

9-ANEXO (FIGURAS E TABELAS)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a POLITENO INDÚSTRIA e COMÉRCIO S/A pela valiosa colaboração no desenvolvimento deste trabalho, no qual foi o orgão de apoio fundamental na realização do mesmo, permitindo assim a oportunidade de ampliar meus conhecimentos tecnológicos como aluno do Curso de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, UFPB , Campus II Campina Grande.

Agradeço ao pessoal do SEPAC/DIPED da POLITENO e ao Prof. MSc RÔMULO NAVARRO FEITOSA pela orientação e estímulos, tão necessários à execução deste trabalho científico.

RESUMO

Uma das aplicações do PSAI, poliestireno alto impacto, é a confecção de embalagens para produtos congelados, contudo o PSAI apresenta uma baixa resistência ao impacto nestas condições de uso. A tentativa de produzir uma blenda EVA/PSAI visa diminuir ou mesmo minimizar os problemas de resistência ao impacto destas embalagens nas referidas condições.

As propriedades físicas e mecânicas, principalmente o índice de fluidex, ponto de amolecimento VICAT e resistência ao impacto da blenda EVA/PSAI foram estudadas. Além disto foi verificado a influência da adição de agentes de compatibilização, que foram obtidos via reticulação, via reação química polímero-polímero, via copolimerização e via graftização.

Notou-se através das propriedades acima citadas que as blendas EVA/PSAI apresentam problemas de segregação de fases, e que a utilização dos citados agentes de compatibilização, surfactantes até aqui destados, não contribuiram para minimizar sensivelmente o problema, não melhorando desta maneira as propriedades mecânicas da blenda EVA/PSAI.

ABSTRACT

One of the applying of the HIPS, High Impact Polystyrene, is the manufacture of packing for frozen products, however the HIPS presents a low strength to the impact in this condition of usage the effort of producing one blend EVA/HIPS aims to diminish or even try to reduce the problems of the strength to the impact of this packings in these conditions.

The phisics and mechanics properties, principally the Melt Index, Vicat soft point and blend blend EVA/HIPS strength impact were studied. Besides it was checked influence of the adding of the compatibility agents, that were obtained through reticulation, through chemisc reaction polymer-polymer through copolymerization and through graftization.

It was observed that through the properties above the blend EVA/HIPS presents problems of segregation of phases, and that the usage of the compatibility agents cited, surfactants unfill here tested, didn't contributed to diminish the problem, and so didn't get the mechanics properties of blend EVA/HIPS better.

ÍNDICE DE FIGURAS E TABELAS

- Fig 1 - Espectro de Infravermelho Padrão do Poliestireno.
- Fig 2 - Espectro de Infravermelho Padrão do Copolímero Etileno Vinil Acetato.
- Fig 3 - Esquema do Mecanismo do Bambury.
- Fig 4 - Equipamento para Determinação do Melt Index. Índice de Fluidez.
- Tab 1 - Propriedades físicas do PSAI.
- Tab 2 - Propriedades físicas do EVA.
- Tab 3 - Blendas EVA/PSAI utilizando agente de comp. via reticulação (ACR-1).
- Tab 4 - Blendas EVA/PSAI com agente de comp. 4, via reticulação EVA/SSBR (ACR-4).
- Tab 5 - Blendas EVA/PSAI com agente de comp. via reação química.
- Tab 6 - Blendas EVA/PSAI, sem uso de surfactante.
- Tab 7 - Blendas EVA/PSAI utilizando agente de comp. obtido via copolimerização.
- Tab 8 - Blendas EVA/PSAI utilizando agente de comp. obtido via graftização.
- Tab 9 - Agentes de compatibilização sintetizados via graftização.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- ATD - Análise Térmica Diferencial.
- C.P. - Corpo de Prova.
- CPB - Companhia de Polímeros da Bahia.
- DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura.
- EDN - Estireno do Nordeste.
- EVA - Copolímero Etíleno-Vinil Acetato.
- MI - Índice de Fluidez.
- PEBD - Polietileno de Baixa Densidade.
- PS - Poliestireno.
- PSAI - Poliestireno Alto Impacto.
- Tg - Temperatura de Transição Vitrínea.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

O objetivo principal deste estudo é detectar o nível de mistura e compatibilidade da blenda polimérica constituída de poliestireno alto impacto (PSAI)/copolímero de etileno vinil acetato (EVA), através do estudo das propriedades físicas e mecânicas, principalmente o índice de fluidex, o ponto de amolecimento Vicat e a resistência ao impacto.

A utilização de agentes de compatibilização, surfactantes, tende a melhorar a compatibilização entre os componentes da blenda. Neste estudo foram desenvolvidos alguns surfactantes e verificado sua influência na melhoria da performance das blendas EVA/PSAI.

O desenvolvimento desta blenda visa uma aplicação no mercado de embalagens de frangos e carnes congeladas, sendo que as mesmas ficam submetidas à temperaturas de -20 a -25°C, sendo portanto crítica a utilização de PSAI puro na confecção destas embalagens, visto que a estas temperaturas é comum ocorrerem fraturas nas mesmas. O EVA é uma alternativa para tentar minimizar ou eliminar estes problemas nas referidas condições de temperatura.

2 - REVISÃO E LITERATURA

2.1 - BLENDAS POLIMÉRICAS

2.1.1 - DEFINIÇÃO DE BLENDAS POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas são misturas de polímeros realizadas por processos físicos de mistura, onde não ocorre a presença de ligações químicas covalentes entre os dois componentes; podendo entretanto existir ligações intermoleculares, tais como: pontes de Hidrogênio, ligações de Van-Der-Waals.

2.1.2- MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE EM BLENDAS POLIMÉRICAS

Uma blenda é dita miscível quando as moléculas dos componentes poliméricos se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação entre as moléculas (segregação de fases). Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero num outro, onde o polímero em menor concentração é denominado de soluto e o em maior concentração é denominado de solvente. O melhor sinônimo para miscibilidade deve ser **solubilidade**.

O termo compatibilidade tem sido quase que exclusivamente usado na tecnologia de blendas poliméricas e é mais abrangente que a **miscibilidade**. Enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros onde ocorre a mistura a níveis moleculares, a compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Um sistema de polímeros pode não ser miscível, mas pode ser compatível.

Um sistema incompatível é aquele cujas propriedades desejadas estão bem abaixo dos valores de ambos os polímeros em separado. A mistura produz uma blenda com características inferiores aos dois polímeros.

2.1.3- INFLUÊNCIA DA CRYSTALINIDADE NA MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE DE BLENDAS POLIMÉRICAS

Os polímeros chamados cristalinos na realidade nunca são totalmente cristalinos, sempre existe uma parte amorfa que não se cristaliza. Portanto este tipo de polímero por si só apresenta um sistema com duas fases, ou seja, cristalina e amorfa. Cada uma destas fases possuindo características e propriedades bastante diferentes. Quando utilizamos um polímero cristalino como integrante de uma blenda polimérica devemos estar conscientes que não poderemos ter um sistema miscível desde que estamos partindo de um sistema com duas

fases. Este fato diminui a chance de obtermos um sistema compatível.

Geralmente as blendas compatíveis onde pelo menos um componente é cristalizável são miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento estas blendas separam-se em duas ou mais fases. O grande problema neste caso é que vão existir inúmeras interfaces dentro do sistema o que coloca em risco a compatibilidade deste sistema. As concentrações de tensão ocorrem nas interfaces.

A morfologia microscópica do polímero cristalino é representada pelos esferolitos. Esferolitos são formados pelo crescimento de cristalitos, em forma de fibrilas, na direção radial de uma esfera. Os esferolitos têm vital importância no que diz respeito às propriedades mecânicas, pois em suas interfaces se concentram a maior parte das tensões, portanto, o tamanho do esferolito está intimamente relacionado com resistência à tração, resistência ao impacto, etc.

2.1.4- CRITÉRIOS USADOS PARA DETERMINAR MISCIBILIDADE POLÍMERO-POLÍMERO

Os estados de mistura de uma blenda polimérica podem ser qualitativamente classificados como: **miscível, compatível, incompatível e imiscível**.

O estado mais improvável seria uma mistura miscível e homogênea dos componentes. Uma blenda compatível poderia estar no estado imiscível, entretanto as fases teriam alguma interação específica ou alguma mistura parcial nos contornos das fases. Uma blenda incompatível é aquela que é imiscível e leva a propriedades finais bem abaixo daquelas dos componentes individuais.

A escolha de um critério para se estudar miscibilidade em blendas poliméricas é normalmente baseada na medida de alguma propriedade que mostra características de cada componente. Um dos primeiros critérios usados para estudar miscibilidade é a

transparência ótica da mistura. Através deste critério, uma mistura miscível é transparente enquanto que uma mistura imiscível é translúcida ou opaca, contudo deve-se tomar cuidados quando os filmes forem muito finos, ou quando os dois polímeros imiscíveis tiverem o mesmo índice de refração, ou quando a fase dispersa tiver dimensões menores que o comprimento de onda da luz.

Quando dois polímeros são misturados numa blenda, cada componente tem sua própria temperatura de transição vítreia, a menos que as moléculas se encontrem misturadas numa escala de segmentos. Neste caso a mistura resultará num único T_g intermediário aos dos polímeros individuais. É por esta razão que um dos critérios menos ambíguo em miscibilidade polímero-polímero é detectar uma única transição vítreia cuja temperatura é intermediária àquelas dos componentes isolados. A principal limitação na utilidade deste método ocorre quando ambos componentes tem temperaturas de transição vítreia, T_g , muito próxima.

Quando a blenda polimérica é miscível a correlação entre a T_g da blenda e a composição pode ser determinada. Uma das mais simples correlações é a equação de FOX:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}}$$

onde w_1, w_2 são frações em massa dos respectivos componentes e T_g, T_{g_1} e T_{g_2} são temperaturas de transição vítreia da blenda, do componente 1 e do componente 2, respectivamente. Uma outra equação para determinar T_g de uma blenda é a equação de GORDON-TAYLOR:

$$T_g = \frac{K_1 w_1 T_{g_1} + w_2 T_{g_2}}{K_1 w_1 + w_2}$$

onde K_1 é uma constante.

2.1.5- MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETECTAR O ESTADO DE MISTURA DE BLENDAS POLIMÉRICAS

Utilizando-se do critério de temperatura de transição vítreia podemos aplicar vários métodos. Um dos métodos usando este critério é a análise termo-dinâmico-mecânica. Este método é usado baseando-se no fato que o módulo dinâmico apresenta uma queda brusca quando atravessa a região de transição vítreia. O princípio básico neste método é manter um corpo de prova da blenda oscilando mecanicamente dentro de uma frequência pré-determinada e aquecendo este corpo de prova a uma taxa constante. Observa-se o módulo dinâmico com a temperatura, e, também a dispersão com a temperatura. O resultado mostra adequadamente se o sistema é miscível ou não.

Instrumentos baseados em análise térmica podem ser usados para detectar temperaturas de transição vítreia (T_g) numa blenda polimérica. A análise térmica diferencial (ATD) pode ser aplicada com essa finalidade, mas sua sensibilidade na detecção do T_g é limitante. Por outro lado, o calor específico dos polímeros exibe uma mudança quando passando através da região de transição vítreia. Assim métodos calorimétricos podem detectar a mudança no calor específico com a variação da temperatura. O calorímetro mais popular para realizar este tipo de ensaio é o DSC (Calorimetria Diferencial de Varredura).

O DSC pode também ser aplicado nos estudos de miscibilidade polímero-polímero, usando a depressão da temperatura de fusão como critério. A curva do DSC além de indicar o degrau referente ao T_g também mostra o pico de fusão no caso da blenda possuir um componente cristalizável.

A transparência ótica, outro critério de miscibilidade, pode ser estudado e detectado através de duas técnicas principais: **microscopia e espalhamento**. A microscopia ótica ou eletrônica é uma técnica onde observamos "in loco" se existe ou não a separação de fase. O espalhamento é outra técnica para observar se existe ou não separação de fases, além

de proporcionar o tamanho das fases. Existem vários tipos de métodos de espalhamento: **luz, neutron e raios-x.**

2.1.6-MÉTODOS PARA MELHORAR A COMPATIBILIDADE ENTRE POLÍMEROS

O comportamento mecânico de uma blenda polimérica pode ser considerado como o único critério para se estudar compatibilidade em blendas. A relação entre a propriedade mecânica e a composição tem sido frequentemente usada no estudo de compatibilidade de blendas poliméricas. O comportamento de uma propriedade mecânica versus composição pode ser classificado como: **aditivo, sinergético e incompatível.**

As blendas poliméricas consideradas incompatíveis sofrem um fenômeno de segregação quando misturadas. O aumento do grau de compatibilidade ocorre quando esta segregação é prevenida.

Um dos procedimentos para permitir um sistema compatível é retardar a segregação resfriando rapidamente a mistura fundida. Isto só será possível quando ambos componentes tiverem a temperatura de transição vitrea acima da temperatura ambiente. Uma das principais inconveniências deste procedimento é que se a mistura for posteriormente aquecida acima da temperatura de transição vitrea poderá acontecer a segregação.

A segregação poderá também ser prevenida promovendo um processo de ligações cruzadas entre os componentes. As forças primárias geradas por esse processo impedem que as fases possam ser criadas após a mistura, sendo a principal inconveniência deste processo o fato de que a blenda possa a não ser mais termoplástica.

Nos casos onde a separação de fases não possa ser prevenida existe um meio para melhorar o grau de compatibilidade, isto é, a utilização de "agentes compatibilizantes" também denominados de surfactantes. Estes agentes vão fisicamente se localizar nas interfaces dos componentes. Assim, os agentes compatibilizantes vão evitar uma demasiada concentração de tensões nas interfaces. Estes agentes

compatibilizantes são geralmente baseados em copolímeros obtidos através de monômeros de ambos componentes.

O processo de graftização ou enxerto também tem sido utilizado para melhorar o grau de compatibilidade.

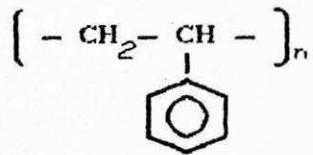
3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- O POLIESTIRENO

3.1.1- CARACTERÍSTICAS GERAIS

Polímero termoplástico sintetizado a partir do monômero estireno, o poliestireno puro forma um plástico duro, vítreo, frágil e transparente denominado poliestireno "cristal", embora não apresente cristalinidade; o poliestireno modificado fisicamente ou quimicamente (durante o processo de síntese) com borrachas (principalmente o polibutadieno) para aumentar a resistência ao impacto do plástico é denominado poliestireno de médio ao alto impacto, dependendo do teor de borracha. O poliestireno de alto impacto contém em torno de 8% de borracha.

3.1.2- ESTRUTURA DO POLIESTIRENO



O espectro nº 1 , fig 01 , mostra o espectro de infravermelho padrão do poliestireno, e os respectivos picos são relacionados abaixo:

- 3040cm⁻¹ a 2820cm⁻¹: região de deformação axial de C-H aromático e metíleno (-CH₂-)
- 1670cm⁻¹ a 1940cm⁻¹: harmônicas ou frequências de combinação

- 1600cm^{-1} , 1490cm^{-1} , 1442cm^{-1} : região de deformação axial das ligações C=C do anel aromático
- 750cm^{-1} : região de deformação angular fora do plano C-H
- 700cm^{-1} : região de deformação angular simétrica das ligações C=C do anel

3.1.3-PROPRIEDADES DO POLIESTIRENO

O poliestireno é um polímero linear, sendo produzido comercialmente na forma atáctica. Como a maioria dos polímeros o poliestireno é relativamente inerte quimicamente, sendo bastante resistente a alcalis, halogénos ácidos, agentes oxidantes e de redutores.

O poliestireno apresenta boa processabilidade, e suas propriedades óticas são excelentes e também é um bom isolante elétrico, sendo que seus maiores defeitos nas propriedades mecânicas são sua fragilidade e a relativa baixa temperatura de deflexão térmica, em torno de $82 - 88^\circ\text{C}$, o que impede que artigos de poliestireno sejam esterilizados.

O PSAI utilizado no projeto de blendas EVA/PSAI foi fornecido pela EDN, Estireno do Nordeste, sendo suas especificações encontradas na tabela 01. O PSAI utilizado foram o EDN - 477 e o T - 1102.

3.2- COPOLIMERO ETILENO-VINIL ACETATO (EVA)

3.2.1- CARACTERÍSTICAS GERAIS

O EVA é um copolímero obtido por copolimerização a alta pressão de etileno e acetato de vinila, em condições de síntese análogas à do homopolímero (PEBD), e as propriedades das resinas obtidas extendem-se desde características similares ao PEBD, polietileno de baixa densidade, até a borracha sintética.

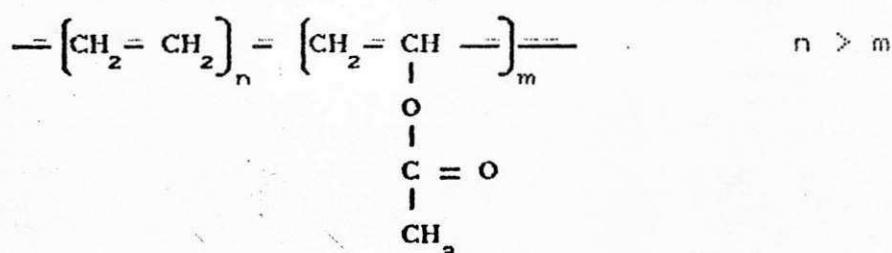
As principais características dos copolímeros de

etileno-vinil acetato (EVA) são as seguintes:

- Apresentam excelente flexibilidade e tenacidade: as propriedades mecânicas mantêm-se mesmo a baixas temperaturas.
- Apresentam elasticidade similar à borracha.
- Apresentam excelente transparência.
- São atóxicos.

3.2.2- ESTRUTURA DO EVA.

O acetato de vinila (VA) é o principal comonomero randomico usado na copolimerização de etileno, sendo que os produtos obtidos apresentam características distintas do homopolímero etilênico. A introdução do acetato de vinila na cadeia do polímero pode ser representada pela seguinte estrutura.



No espectro nº 2, fig 02 ,é mostrado o espectro de infravermelho padrão do EVA, e os respectivos picos são relacionados abaixo:

- 2905cm^{-1} e 2820cm^{-1} :região de deformação axial de C-H , estando incluído nesta região deformação axial assimétrica de CH_3 , deformação simétrica de CH_3 , deformação assimétrica de $-\text{CH}_2-$ e deformação simétrica de $-\text{CH}-$.
- 1725cm^{-1} :deformação axial de C=O
- 1455cm^{-1} :deformação angular simétrica de C-H dos $-\text{CH}_2-$
- 1360cm^{-1} :deformação angular simétrica de C-H do $-\text{CH}_3$

- 1235cm^{-1} : deformação axial de - (OCOCH₃)
- 720cm^{-1} : deformação angular simétrica de - CH₂ -

3.2.3- PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO EVA

Para a realização do projeto blenda EVA/PSAI, o EVA foi fornecido pela Polímero, sendo suas especificações mostradas na tabela 02 , ver em anexo.

As propriedades do EVA dependem basicamente de dois fatores:

- conteúdo de acetato de vinila (%)
- índice de fluidez ,MI (gr/10min)

A medida que o teor de acetato de vinila aumenta,suas propriedades tornam-se mais próximas à borracha ou PVC plastificado. Quando o conteúdo de acetato de vinila é baixo, o EVA apresenta propriedades similares ao polietileno de baixa densidade.

O EVA apresenta aplicações típicas na confecção de embalagens, na indústria têxtil, indústria calçadista,etc.

3.3- PROPRIEDADES DAS BLENDES EVA/PSAI

3.3.1- INTRODUÇÃO

Os polímeros apresentam uma ampla variedade de propriedades mecânicas comparadas a outros materiais.Os mesmos variam de líquidos e borrachas flexíveis a sólidos duros e rígidos. Esta variedade depende de um grande número de fatores estruturais como: peso molecular, ramificação e ligações cruzadas, cristalinidade e morfologia cristalina, copolimerização, plastificação, orientação molecular e influência de cargas ou reforçamentos. Além disto, a variedade de propriedades mecânicas se devem a fatores externos tais como temperatura, tempo, pressão, tipo de deformação e história térmica.

No caso de blendas poliméricas, as propriedades mecânicas

dependem do processo de preparação das blendas, das condições de moldagem e do condicionamento dos corpos de provas para os ensaios mecânicos, além do meio de mistura. Estas condições determinam a influência de fatores externos como temperatura, tempo, tipo de deformação e história térmica que por sua vez influenciam fatores estruturais, como cristalinidade e morfologia cristalina, ligações cruzadas, etc.

3.3.2- MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DAS BLENDAS EVA/PSAI

As blendas poliméricas podem ser classificadas segundo os métodos de obtenção (preparação), sendo assim existem três métodos principais para se obterem blendas poliméricas: por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes e por processo mecânico. No caso, optamos pelo processo mecânico de preparação das blendas EVA/PSAI.

O processo consiste na pesagem dos componentes das blendas, na quantidade específica para cada formulação. Em seguida o PSAI é adicionado à câmara de mistura do Banbury, estando a mesma com temperatura de 95°C. O PSAI sofre cisalhamento nesta faixa de temperatura durante o tempo necessário para promover a plastificação do mesmo, então o pistão é abaixado, promovendo desta maneira uma melhor plastificação. Nesta etapa do processo a temperatura da câmara deve estar na faixa de 130°C e o tempo de processamento em torno dos 230 seg (o acréscimo da temperatura é realizado pelo aquecimento dos equipamentos através de vapor). Com 250 seg são adicionados os surfactante e o EVA, novamente o pistão é abaixado de maneira a promover uma melhor mistura da massa polimérica. Com o tempo de 400 seg a temperatura na câmara deve ser de 150°C, e a descarga da massa é realizada com 500 seg. A massa polimérica é então levada a um moinho de rolos, devidamente aquecidos e com velocidades diferentes, de forma a proporcionar um melhor cisalhamento da massa e a adesão da manta em um dos rolos. Esta manta é cortada e misturada novamente para formar uma nova

manta, facilitando assim a distribuição dos elementos interfacial através do sistema. A nova manta é finalmente cortada e posteriormente picotada em um peletizador. Os pelets são embalados para posterior utilização na confeção dos corpos de provas das blendas. A faixa de temperatura utilizada no moinho de rolos foi de 145°C. O procedimento descrito acima foi utilizado na preparação de todas as blendas com excessão daquelas que utilizaram surfactantes obtidos via reação química polímero-monômero e as que não continham surfactantes. Tabela 06. Os equipamentos utilizados foram um misturador interno tipo Banbury, fio 03 da marca FERREL, modelo BR com capacidade na câmara de mistura de 1,2 litros, um moinho de rolos da marca LUXOR, modelo MBL-150, e um peletizador HORAI'S produzido pela HORAI IRON WORKS CO. LTD.

Nas blendas produzidas com os surfactantes obtidos via reação química polímero-monômero foi utilizada uma metodologia diferente, visto que disponhamos de uma quantidade pequena de surfactante. Utilizamos de uma pequena extrusora de rosca simples, dotada de 3 zonas de aquecimento. O processo consiste da mistura de todos os materiais constituintes da blenda a ser produzida e alimentação do mesmo à extrusora através do funil de alimentação. O material é então comprimido por mecanismo induzido de arraste e então é fundido, propiciando assim uma mistura dos componentes poliméricos. A massa fundida é então passada por uma matriz plana, produzindo assim uma folha do material polimérico. Esta folha é posteriormente peletizada e seus pelets são novamente passados na extrusora, nas mesmas condições anteriores, promovendo uma melhor homogeneidade do material. Novamente a massa resultante foi peletizada e embalada tendo em vista uma posterior preparação dos corpos de provas.

Os surfactantes obtidos via reticulação química foram preparados por mistura mecânica dos materiais constituintes, utilizando-se do banbury, rolo misturador e do peletizador. A reticulação do mesmo ocorreu através da passagem do material

aquecimento, a saber 150°C, 160°C e 170°C nas zonas 1,2 e 3 respectivamente; e uma rotação da rosca de 50 rpm. Foi utilizado o reómetro de torque da marca HAAKE-BUCHLER, modelo system 40 para promover a reticulação do surfactante citado acima.

Os surfactantes obtidos via reação química polímero-polímero foram desenvolvidos e produzidos no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e portanto não dispomos de informações detalhadas acerca do processo de obtenção dos mesmos. O procedimento usado para obter os agentes via graft polímero-monômero e via copolimerização já foram descritos anteriormente.

3.3.3- PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os procedimentos utilizados na confecção dos corpos de prova das blendas EVA/PSAI foram os seguintes: moldagem por compressão de uma placa da blenda a ser analisada, com posterior corte da placa de tal maneira que se obtivesse o corpo de prova nas dimensões padronizadas, pelas normas técnicas. Este procedimento foi utilizado na produção dos corpos de provas das blendas, que utilizaram surfactantes a partir de reações químicas polímero-polímero e das blendas que não continham surfactantes. Foram utilizadas duas prensas hidráulicas da marca LUXOR, modelo LFB 35.15, sendo uma com aquecimento e outra com resfriamento. O outro procedimento consistia da moldagem por injeção do corpo de prova e foi utilizado na confecção dos corpos das demais blendas, sendo que os mesmos foram injetados pela EDN nas mesmas condições usadas para confecionar corpos de prova de PSAI puro.

3.3.4- ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO

O ensaio de resistência ao impacto é um dos primeiros e é até hoje um dos ensaios mais empregados para o estudo de fratura frágil nos materiais. Esse ensaio, às vezes denominado

ensaio de choque, é um ensaio dinâmico usado para materiais utilizados em baixas temperaturas, como teste de aceitação do material.

O resultado do ensaio é apenas uma medida da energia absorvida e não fornece indicações seguras sobre o comportamento do material ao choque em geral, o que seria possível se pudesse ensaiar uma peça inteira sob as condições práticas.

O corpo de prova padronizado é provido de um entalhe para localizar a sua ruptura e produzir um estado triaxial de tensões, quando ele é submetido a uma flexão por impacto, produzida por um martelo pendular. A energia que o corpo de prova absorve, para se deformar e romper é medida pela diferença entre a altura atingida pelo martelo antes e após o impacto, multiplicada pelo peso do martelo. Quanto menor for a energia absorvida, mais frágil será o comportamento do material àquela solicitação dinâmica.

O corpo de prova tipo IZOD é engastado na máquina de ensaio, sendo o martelo montado na extremidade de um pêndulo e ajustado num ponto, de tal maneira que sua energia cinética, no ponto de impacto, tenha um valor fixo e especificado. O martelo é solto batendo no corpo de prova num local determinado. Depois de romper o corpo de prova, o martelo sobe até uma altura que é inversamente proporcional à energia absorvida para deformar e romper o corpo de prova. Assim, quanto menor for a altura atingida pelo martelo, mais energia o corpo de prova terá absorvido. Os testes de resistência ao impacto foram realizados na CPB, Companhia de Polímeros da Bahia, e pela EDN, Estireno do Nordeste.

3.3.5- DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT

Uma propriedade térmica de grande interesse é a temperatura de amolecimento de um plástico. As diversas maneiras de medir esta propriedade incluem a observação da temperatura na qual um

penetrador (agulha) fixado sobre a superfície do corpo de prova e submetido a um carregamento específico penetra uma distância específica no material analisado (ponto de amolecimento Vicat); ou a utilização de uma barra que mantém o corpo de prova sob flexão constante, deformando-o de maneira específica, medindo então a temperatura na qual ocorre esta deformação (temperatura de deformação). Foi adotado por nós o teste da temperatura de amolecimento Vicat.

Os dados obtidos por este teste não devem ser usados para prever as propriedades de materiais plásticos a elevadas temperaturas, exceto nas aplicações onde os fatores tempo, temperatura, método de carregamento são similares a aqueles utilizados no teste.

O corpo de prova deve ter pelo menos 10 mm² de área e não menos que 2,5 mm de espessura e deve ser submetido a um penetrador (agulha) de forma cilíndrica cuja secção circular da ponta seja de 1.00 ± 0.015 mm². O penetrador é colocado em contato com a superfície do corpo de prova de maneira a ficar perpendicular à superfície do mesmo, e deve esta livre de carregamento. Em seguida é aplicada uma carga específica ao penetrador e a penetração do mesmo no corpo de prova é acompanhado pelo dial gauge, posteriormente o marcador (dial gauge) é zerado.

O corpo de prova e o penetrador são imersos em um banho de óleo, no caso utilizamos silicone, e a temperatura do banho é aumentada a uma taxa específica.

O ponto de amolecimento Vicat é definido como a temperatura na qual a agulha (penetrador) penetra 1 mm no corpo de prova. A norma DIN 53460 (ASTM - D 1525) determina que a força aplicada sobre o penetrador seja de 9.81 N, o que implica numa carga mássica de 1.00 Kg. A taxa de crescimento de temperatura deve ser de $50 \pm 5^\circ\text{C}/\text{h}$, sendo esta a taxa utilizada durante a realização do teste.

3.3.6- DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ (MI)

A determinação do índice de fluidez, MI, é um dos testes mais usados no estudo de polímeros e o mesmo existe em um número de variantes grande de acordo com o tipo de polímero e peso molecular. Embora amplamente usado, o teste apresenta limitações, entretanto nos dá meios de controle de qualidade sobre termoplásticos que tenham viscosidades relativamente baixa, sem contudo indicar uniformidade de outras propriedades. O MI não se enquadra como uma propriedade fundamental do polímero.

O princípio empregado é a determinação da taxa de polímero fundido através de um orifício especificado pelo método descrito no JIS K 6760-1971.

O melt indexer é composto de um cilindro, tendo um orifício na parte inferior, um pistão no qual se carrega certo peso e a parte de aquecimento, onde a temperatura é controlada, fig 4.

A matriz é feita de metal, com diâmetro externo de 9.5 ± 0.03 mm, diâmetro interno de 2.09 a 2.10 mm e altura de 7.98 a 8.03 mm. A carga aplicada deve ser mantida a $190 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

Durante a realização do teste foram utilizados: uma balança analítica, com sensibilidade de 1 mg, um cronômetro e um cortador.

O processo consiste na pessagem de 5 gr da amostra a ser analisada e posterior colocação da mesma dentro do cilindro que se encontra no patamar de temperatura específica ($190 \pm 0.5^\circ\text{C}$) para a realização do teste. A amostra é extrudada durante os 5 min iniciais do teste, é cortada e lançada fora, em seguida são cortadas novas amostras extrudadas, marcando-se o tempo de extrusão de cada amostra cortada. As amostras cortadas são pesadas para posterior cálculo do índice de fluidez, segundo a formula abaixo descrita.

$$MI = \frac{A \times 0.6}{T}$$

onde $M_I = \text{Índice de fluidez (gr/10min)}$
 $A = \text{Peso da amostra extrudada (mg)}$
 $T = \text{Tempo de extrusão da amostra (seg)}$

3.6.1 - DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE DO FUNDIDO

O equipamento utilizado para determinar a densidade do fundido das blendas EVA/PSA1 foi o mesmo utilizado para determinar o M_I das mesmas. O equipamento constituído de um cilindro com diâmetro interno de 0.95 cm. o que propicia uma área da secção circular de 0.706 cm^2 . A blenda analisada é extrudada através de uma matriz inserida no cilindro. Durante o processo de extrusão realiza-se, com ajuda de um paquímetro, a medida inicial da altura do peso e ao final do corte da amostra extrudada realiza-se uma nova medida da altura do peso. A variação da altura do peso é a altura (comprimento) da amostra extrudada. Com este dados (comprimento da amostra extrudada e área da secção circular do cilindro) calculamos o volume da amostra.

As amostras extrudadas são pesadas, e posteriormente são calculadas as densidades das mesmas. As condições de temperatura utilizada na determinação de densidade do fundido foram as mesmas usadas para determinação de M_I , e a massa inicial de amostra colocada no interior do cilindro de aquecimento foi de 6 gr para cada blenda analisada.

3.3.8 - DETERMINAÇÃO DO TEOR DE VA NOS AGENTES DE COMPATIBILIZAÇÃO

Este teste visa determinar o teor de acetato de vinila nos agentes de compatibilização sintetizados via copolimerização e via graftização. A amostra é decomposta por aquecimento, resultando na separação do acetato de vinila com ácido acético. O ácido é coletado em água destilada e a solução é titulada usando hidróxido de sódio padronizado. Este método é aplicado

para copolímeros contendo até 40% de acetato de vinila.

Durante a realização do teste foram usados os seguintes equipamentos: pirolisador plástico TSK fabricado pela TOYO SODA Manuf. Co. Ltd., balança analítica com precisão de 0.1 mg, vidrarias (erlenmeyer, bureta, beckers, provetas, etc..), também foram utilizados os seguintes reagentes: hidróxido de sódio 0.1 N, nitrogênio de alta pureza, solução de pirogalol, graxa de silicone, fenolftaleina 1%, água destilada e cloreto de cálcio.

O procedimento do teste consiste da montagem do equipamento, colocando graxa de silicone nas juntas de vidro. É realizado a regulagem do fluxo de nitrogênio para 0.4 l/min. certificando-se de que não ocorra vazamento nas juntas e que a corrente gás passe por solução de pirogalol e em um dessecante (cloreto de sódio).

A amostra é então pesada, em torno de 0.6 gr com precisão de 0.1 mg, e colocada em uma cápsula de alumínio que é inserida dentro do tubo de vidro de teste que é conectado em seguida aos tubos de absorção. Adiciona-se água destilada a cada tubo de absorção até a marca, e então coloca o tubo de teste no forno e seta-se o "time" por 20 min e inicia-se a pirolise.

Após 20 min, desliga-se o "timer", retira-se o tubo de teste do forno e vaza-se a solução do tubo de absorção em um erlenmeyer adicionando-se algumas gotas de fenolftaleina à mesma. Titula-se o conteúdo do erlenmeyer com NaOH 0.1N, anotando o volume gasto até a solução torna-se rosa claro.

O cálculo do teor de VA é realizado através da formula descrita abaixo:

$$\text{Acetato de Vinila (\% peso)} = \frac{V \times F \times 0.86}{m}$$

onde: V = volume de NaOH 0.1 N (ml)

F = fator da solução de NaOH 0.1 N

m = massa do material analisado (gr)

4- CARACTERÍSTICAS DE BLENDS DE EVA/PSAI

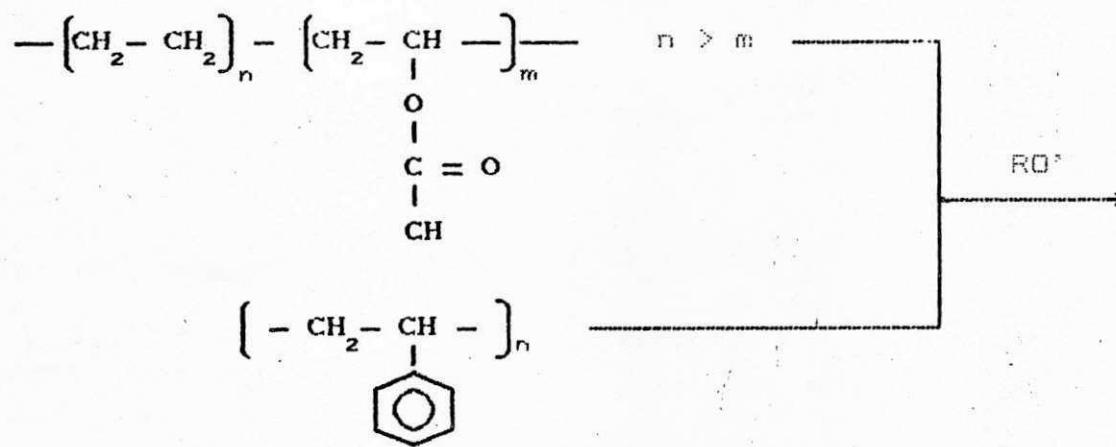
4.1- INTRODUÇÃO

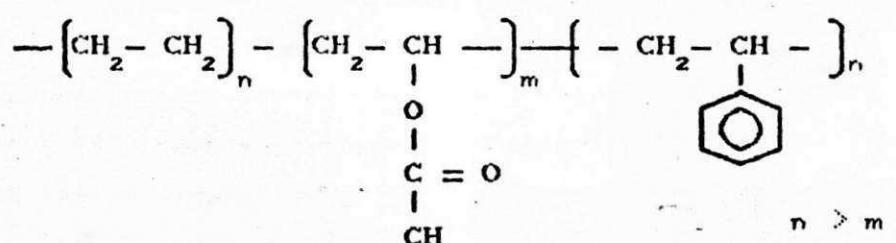
Anteriormente foram testadas blends de EVA/PSAI onde o EVA utilizado foi o EVA 3019 PE, contudo os resultados de resistência ao impacto destas blends não foram bons, visto que ocorria o fenômeno da segregação de fases devido a incompatibilidade dos materiais.

Visando melhorar a compatibilidade do EVA com o PSAI, foram desenvolvidos alguns agentes de compatibilização, também denominados de surfactantes. Normalmente estes surfactantes têm estruturas em bloco e apresentam alguma semelhança química com os polímeros a serem blendados. Os caminhos seguidos para a obtenção destes surfactantes foram os seguintes:

- via reticulação, utilizando peróxidos
- via reação química polímero-polímero
- via copolimerização
- via graft polímero-monômero

4.2- VIA RETICULAÇÃO , UTILIZANDO PERÓXIDO





Por este processo foram preparados os agentes abaixo descritos:

- agente de compatibilizacao 1 (ACR-1)

EVA HM - 2528	= 70%
PSAI	= 30%
Peróxido	= 200ppm

Foram preparadas algumas blendas utilizando-se este surfactante, ver tabela 3 em anexo. Verificou-se que a resistência ao impacto não foi melhorada, e estudos posteriores mostraram que o PS na presença de peróxidos não sofre reticulação, antes pelo contrário, sofre degradação diminuindo assim ainda mais a resistência ao impacto do mesmo.

- agente de compatibilizacao 4 (ACR-4)

EVA HM - 150	= 50%
SSBR	= 50%
Perkadox 14/40	= 500ppm
Estearina	= 1500ppm

Com este surfactante foram preparadas diversas blendas EVA/PSAI, conforme é mostrado na tabela 4, ver anexo.

Foram utilizados dois tipos de SSBR na preparação deste surfactante, sendo que o tipo convencional SSBR-4525 contendo 25% de estireno foi empregado nas blendas de formulações

1,2,3,4,5. O SSBR-B30/4548 do tipo blocado contendo 48% de estireno total, sendo 30% em bloco, foi usado nas blendas de formulações 6,7,8. Ambos os SSBR utilizados na obtenção deste surfactante são produzido pela COPERBO, Companhia Pernambucana de Borracha.

Verificou-se que não ocorreu melhoria na resistência ao impacto do PSAI quando da presença do surfactante obtido a partir do SSBR-4525, e que os valores de MI, índice de fluidez, e temperatura de amolecimento Vicat mantiveram-se bastante próximos, fato este esperado pois não ocorreu variação do peso molecular dos polímeros blendados. No entanto, quando foi utilizado o outro tipo de SSBR verificou-se um sensível acréscimo na resistência ao impacto, compreendido pelo fato da estrutura blocada possibilitar um descrescimento do impedimento estérico. Verificou-se também que com o aumento do teor de EVA ocorre uma diminuição da resistência ao impacto, indicando assim que o surfactante desenvolvido não atende ao propósito de servir de elo entre o EVA e o PSAI. O acréscimo da resistência deve-se então (na formulação 6) a presença do SSBR blocado que é o melhor "aditivo" para melhorar a resistência ao impacto do PS. Verificamos também as blendas que utilizaram surfactantes a base do SSBR-B30/4548 apresentaram índice de fluidez maior devido o peso molecular deste ser bem maior que o outro SSBR.

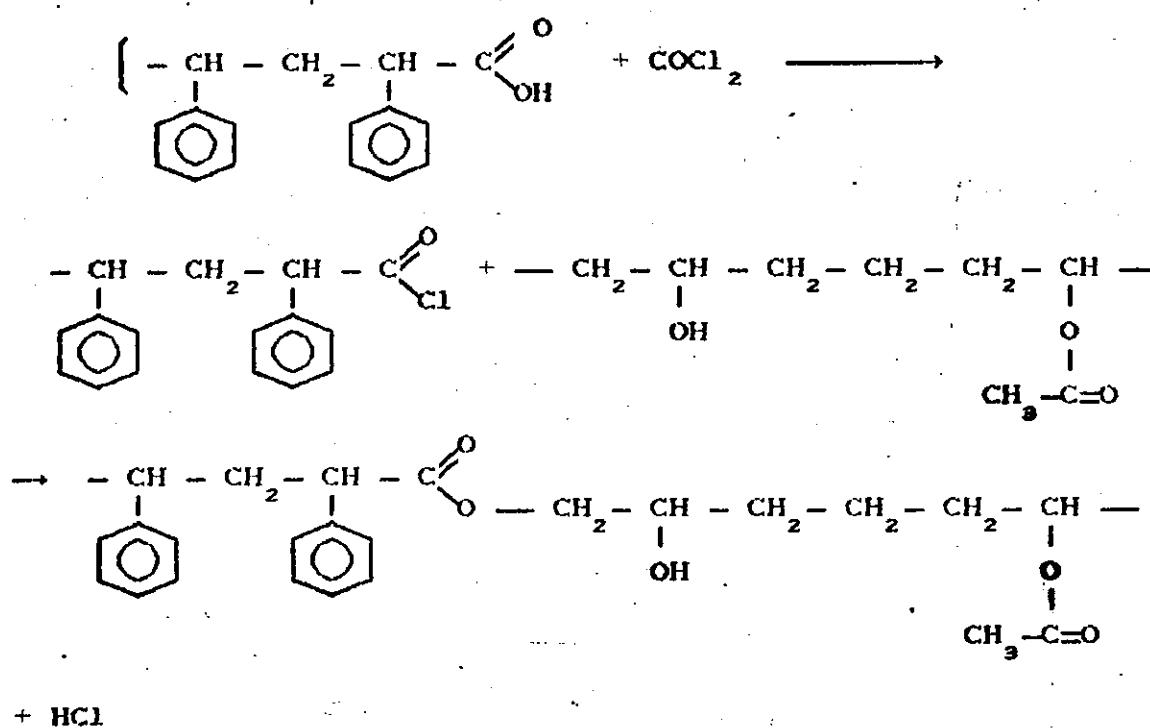
4.3- VIA REAÇÃO QUÍMICA POLÍMERO - MONÔMERO

O desenvolvimento de agentes de compatibilização, surfactantes, via reação química polímero-monômero é um trabalho conjunto da Politeno/SEPAC (setor de produtos e aplicações) com o Instituto de Química da UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro). O processo consistia na reação de um poliestireno funcionalizado com um EVA possuidor de grupos reativos. Estas reações foram realizadas das seguintes maneiras:

- com o cloreto do poliestireno funcionalizado e EVA semi-saponificado (agentes RG-27, RG-29, RG-30).

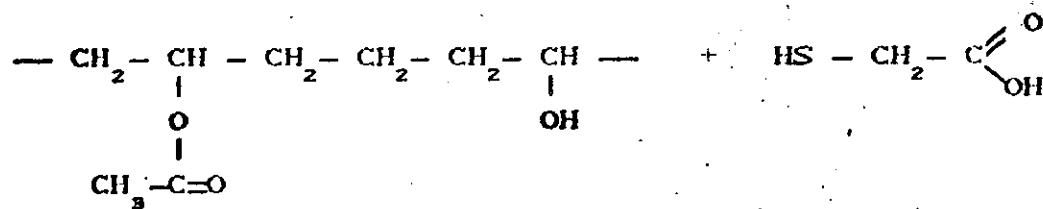
- reação do estireno com EVA modificado com ácido tioglicolico (agentes RG-28, RG-31).

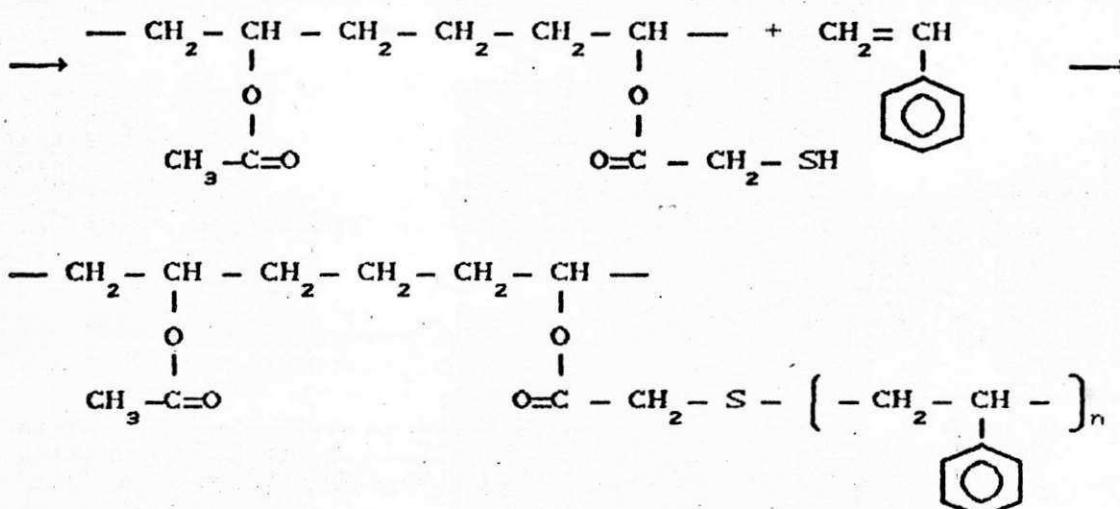
4.3.1- COM O CLORETO DO PS FUNCIONALIZADO E EVA SEMI-SAPONIFICADO. (RG-27, RG-29, RG-30)



Os agentes RG-27, RG-29, RG-30 foram obtidos a partir de PS com pesos moleculares de 25000, 10000 e 3000 respectivamente. As blendas obtidas utilizando-se estes agentes de compatibilização estão descritas na tabela 5, ver anexo.

4.3.2- REAÇÃO DO ESTIRENO COM EVA MODIFICADO COM ÁCIDO TIOGLICOLICO. (RG-28, RG-31)

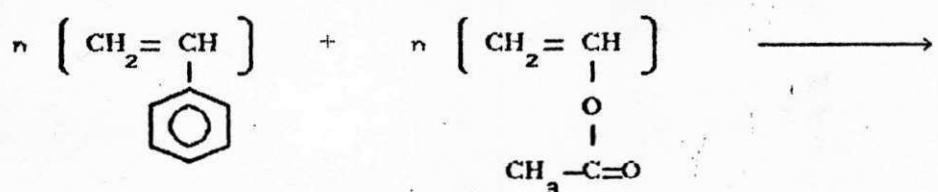


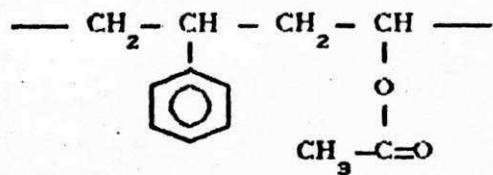


As blendas obtidas utilizando estes agentes de compatibilização estão contidas na tabela 5, ver em anexo. Foram obtidos agentes de compatibilização RG - 31 com as seguintes características. RG - 31A obtido num tempo de reação de 24 horas, e o RG - 31B obtido num tempo de 48 horas.

Observou-se através dos resultados de resistência ao impacto que não houve melhora das propriedades das blendas EVA/PSAI em relação ao PSAI puro, o que indica uma separação de fase entre os polímeros constituintes da blenda. A temperatura de amolecimento Vicat e a densidade do fundido variaram pouco de blenda (formulação) para blenda.

4.4- VIA COPOLIMERIZAÇÃO





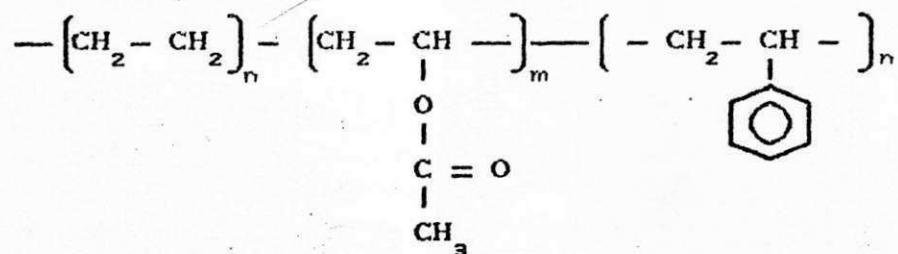
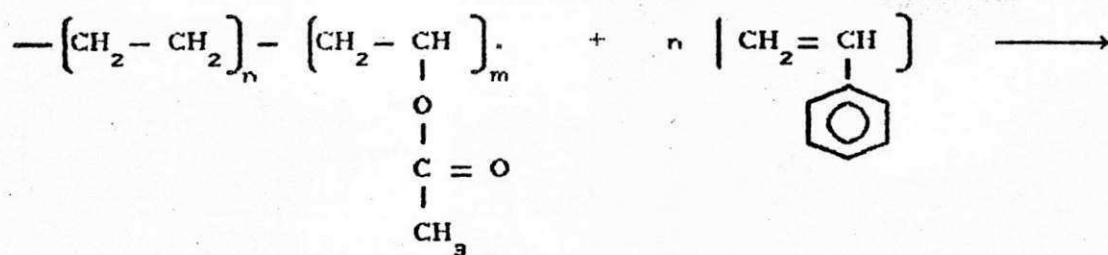
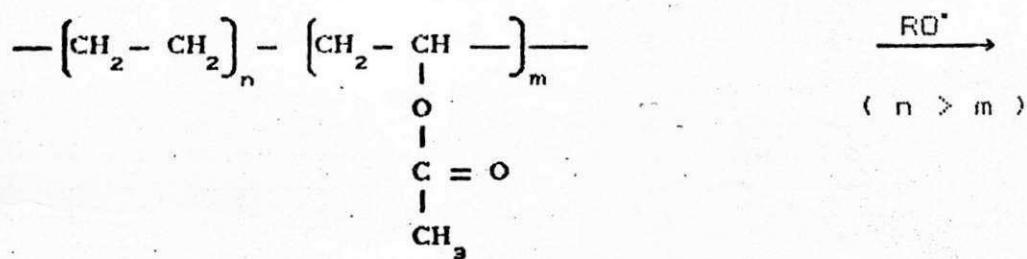
O processo consiste na polimerização de monômero de estireno e acetato de vinila, tendo como objetivo a formação de um copolímero de blocos de polivinil acetato e poliestireno. As regiões quimicamente semelhantes serviriam como pontes de ligação entre os polímeros misturados. O processo adotado para a obtenção deste copolímero foi a polimerização em suspensão, visto que ambos os polímeros são polimerizáveis desta maneira, além do processo ocorrer em condições brandas. Existem dificuldades na obtenção deste copolímero, entre as quais destacamos:

- A grande reatividade do monômero de estireno em relação ao do acetato de vinila.
- A solubilidade do PS no monômero de acetato de vinila.
- A volatilidade do acetato de vinila, requerendo assim um sistema fechado com agitação eficiente para propiciar uma boa suspensão do acetato e evitar a evaporação.

A polimerização ocorreu em suspensão (água e álcool polivinílico) com agitação constante e temperatura na faixa de 95°C a 105°C. Foi adicionado um iniciador de polimerização, o AIBN.

Uma blenda foi produzida utilizando-se deste tipo de surfactante, ver tabela 07 em anexo. O resultado de RI foi bastante inferior ao obtido com PSAI puro, indicando desta forma que o surfactante obtido não apresenta boa performance na ação de compatibilizar EVA/PSAI.

4.5- VIA GRAFT POLÍMERO-MONÔMERO



O processo usado foi a polimerização em suspensão, utilizando-se tolueno, com agitação constante e temperatura em torno de 95 °C a 105 °C. Foi adicionado um iniciador de polimerização, o AIBN.

As vantagens e desvantagens deste processo já foram esclarecidas no tópico anterior.

Foram produzidas algumas blendas utilizando-se os surfactantes sintetizados via graft, ver tabela 8 em anexo. Verificou-se através dos dados de RI que as blendas não apresentaram sinergismo em suas propriedades, o que levaramos a concluir que os surfactantes empregados não propiciaram uma melhora da compatibilização e nem minimizaram as segregações de

fases entre o EVA e o PSAI. Na formulação N não foi possível determinar a resistência ao impacto pois o corpo de prova apresentou-se bastante flexível, fato esperado devido a grande percentagem de EVA. A tabela 9 mostra as composições dos agentes de compatibilização sintetizados via graft; infelizmente não dispomos de métodos de análise para verificar se foi obtido realmente um graft ou apenas uma reação de polimerização de estireno em mistura com EVA, contudo decidiu-se pela produção das blendas e pelo exame das mesmas através de suas propriedades físicas.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

A incompatibilidade entre o EVA e o PSAI é notoriamente evidenciada quando da observação dos resultados de resistência ao impacto das blendas EVA/PSAI produzidas sem o uso de surfactantes, tabela 6, sendo que o aumento da percentagem de EVA na blenda leva as propriedades mecânicas a níveis bastante baixos.

A utilização de surfactantes nas blendas EVA/PSAI visou melhorar a compatibilidade entre o EVA e o PSAI. As blendas que utilizaram surfactantes sintetizados via reticulação, principalmente aquelas que usaram o ACR-4, produzido a partir do SSBR - B30/4548, apresentaram boa resistência ao impacto, ver tabela 4, enquanto aquelas que utilizaram o ACR-1 como surfactante não apresentam melhoria na resistência ao impacto.

As blendas que utilizaram surfactantes obtidos via reação química polímero-monômero, tabela 5, de maneira geral não apresentaram aumento da resistência ao impacto em relação ao PSAI puro, contudo destacamos a boa performance das blendas R-H, R-A que utilizaram os surfactantes RG-28 e RG-31-B respectivamente, pois apresentaram valores de resistência ao impacto um pouco acima a do PSAI processado nas mesmas condições.

As blendas produzidas com surfactantes obtidos via graftização e via copolimerização, tabelas 8 e 7

respectivamente, não apresentaram bons resultados de resistência ao impacto, indicado desta forma que os surfactantes até aqui produzidos não se mostraram eficientes na ação de melhorar a compatibilidade entre o EVA e o PSAI.

A temperatura de amolecimento VICAT sofreu pouca variação de blenda para blenda, assim como o MI.

6- CONCLUSÃO

De maneira geral os surfactantes até aqui testados não apresentaram resultados satisfatórios no que se refere a melhoria da compatibilidade entre o EVA e PSAI, não contribuindo desta forma para o aumento da resistência ao impacto da blenda EVA/PSAI em relação ao PSAI puro.

O surfactante ACR-4 , sintetizado via reticulação de SSBR e EVA, quando usando o SSBR - B30/4845, apresentou boa eficiência quando utilizado na obtenção de blendas EVA/PSAI, aumentando a resistência ao impacto das mesmas em relação ao PSAI puro processado nas mesmas condições. Os agentes RG-28 e RG-31-B, sintetizados via reação química , também apresentaram boa eficiência , propiciando um leve aumento da resistência ao impacto da blenda EVA/PSAI .

7- SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- a) Um estudo completo das blendas EVA/PSAI utilizando os surfactantes ACR-4, RG-28 e RG 31-B , procurando localizar em qual composição ocorre o maior sinergismo entre as propriedades.
- b) Um estudo completo sobre as propriedades de fluxo no estado fundido em todas as blendas obtidas, determinando taxa e tensão de cisalhamento, melhor perfil de velocidade de extrusão, etc..
- c) verificar a influência do índice de fluidez nas propriedades mecânicas das blendas EVA/PSAI.

B- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Elias HAGE Jr. "Acostila do Curso de Blendas Poliméricas." POLITECNO - Camaçari. (1987).
- F. W. BILLMEYER Jr.. "Textbook of Polymer Science." John Wiley & Sons. Inc. New York (1971).
- J. A. BRYDSON. "Plastics Materials." Butterwort & Co. Ltd. (1970).
- J. L. M. CLÁUDIO. "Estudo de propriedades mecânicas e da morfologia de blendas poliméricas constituídas de Poliisobuteno Isotáctico e Polietileno de Baixa Densidade." Tese de Mestrado do DEMA/UFSCar - São Carlos / São Paulo. (1986).
- PAUL. D. R. & NEWMAN. S. "Polymer Blends. v 1.2." New York. Academic. (1978).
- R. P. BROWN. "Handbook of Plastics Test Methods." George Godwin Ltd. (1981).
- S. A. de SOUZA. "Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos." Editora Edgard Blücher Ltd. (1982).
- Sumitomo HEVA Production Technology, SUMITOMO CHEMICAL CO.,Ltd. (1988).

89 Polkano

A-N-E-X-O-S

TAB 1: PROPRIEDADES FISICAS DO PSAI

PROPRIEDADES	UNIDADES	METODO ASTM	VALORES TIPICOS
RESISTENCIA AO IMPACTO - Izod	cm ^{kgf/cm}	D-256	9.8
RESISTENCIA A TRACAO NO PTO DE RUPTURA	kgf/cm ²	D-638	235
TEMPERATURA DE AQUECIMENTO VCAT	°C	D-3525	100
DENSIDADE	gr/cm ³	D-792	1.01

TAB 2: PROPRIEDADES FISICAS DOS EVAS

PROPRIEDADES	UNIDADE	MÉTODO DE TESTE	RESINAS		
			3019 PE	HH-30	HH-150
TEOR DE VA FLUIDIZ	%	JCS K 4730-73	19	20	20
RESISTENCIA A TENSÃO	kg/cm ²	ASTM D-638-72	200	-	-
PONTO DE AMOLECIMENTO VICAT	C	ASTM D-1525-76	59	46	37

TAB 3: BLENDAS EVA/PSAI UTILIZANDO AGENTE DE COMP. VIA RETICULACAO (ACR-1)

CONDICOES	FORM-1A	FORM-1B	FORM-1C	FORM-1D	FORM-1E
3019 PE (%)	0	8	8	8	9
PSAI (%)	100	90	90	90	91
AG.COMP.1 (%)	0	2	2	2	0
MI (gr/10min)	0.58	0.55	0.47	0.47	0
x RI (kg*cm/cm)	8.71	7.06	7.83	7.35	7.26
VICAT (C)	97	98.5	100	98.5	98.5
TENSÃO (kgf/mm ²)	3.44	1.88	1.84	1.91	1.77

FORM-1A: PSAI PURO EXTRUDADO NA SOFRADORA

FORM-1B: MISTURA FEITA NA SOFRADORA SEM RETICULACAO PREVIA DO AGENTE

FORM-1C: MISTURA FEITA NO BANBURY COM AGENTE PREVIAMENTE RETICULADO

FORM-1D: MISTURA FEITA NA SOFRADORA COM AGENTE PREVIAMENTE RETICULADO

FORM-1E: MISTURA FEITA NO BANBURY

ACR-1 : EVA-HM 2529 = 70%

PSAI (BAIXO PM) = 30%

PERKADDX 14/90 = 200ppm

**TAB 4: BLENDAS EVA/PSAI UTILIZANDO AGENTE DE COMP. VIA
RETICULACAO EVA/SSBR (ACR-4)**

CONDICOES	FORM-1	FORM-2	FORM-3	FORM-4	FORM-5	FORM-6	FORM-7	FORM-8	FORM-9
HM-150(%)	0	0	0	0	0	0	5	10	15
AG.COMP.4(%)	5	10	15	20	25	30	25	20	0
PSAI (%)	95	90	85	80	75	70	70	70	70
EVA TOTAL(%)	2.5	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	30
MI(kg/10min)	0.422	0.404	0.352	0.385	0.40	0.11	0.12	0.46	3.39
RI(kgf*cm/cm)	8.78	8.13	7.58	6.76	6.11	11.99	11.84	9.05	2.56
VICAT (C)	98	99	98.5	99	98	97.5	96	96	-

AGENTE DE COMPATIBILIZACAO 4: EVA- HM 150 = 50%
 (ACR-4) SSBR = 50%
 PERKADOX 14/40 = 500ppm
 ESTEARINA = 150ppm

TAB 5: BLENDAS EVA/PSAI UTILIZANDO AGENTE DE COMP.

VIA REACAO QUIMICA

SURFACTANTE	CODIGO	EVA-HM 150	PSAI	SURFACT.	TEOR SURF.	DENSIDADE	VICAT	R. IMPACTO	MJ(ar/10min)	AR	DR
		(gr)	(gr)	(gr)	(%)	(gr/cm ³)	(C)	(kgf*cm/cm)			
RG-31-A	R-B	15	270	15	5	0.95	96	6.77	0.75	0.77	
RG-31-A	R-G	15	282	3	1	0.944	99	6.88	0.72	0.70	
RG-31-B	R-A	0	285	15	5	0.964	96	7.85	0.57	0.61	
RG-30	R-F	15	270	15	5	0.944	98	6.00	1.20	0.91	
RG-30	R-E	15	282	3	1	0.949	99.5	6.79	0.84	0.72	
RG-29	R-D	15	270	15	5	0.948	98	4.75	0.93	0.85	
RG-29	R-C	15	282	3	1	0.953	99	6.67	0.69	0.69	
RG-28	R-H	15	282	3	1	0.951	99	7.93	0.68	0.63	
RG-27	R-J	15	270	15	5	0.945	96.5	5.95	1.11	0.86	
RG-27	R-I	15	282	3	1	0.945	100	6.85	0.93	0.63	

TAB 6: BLENDAS EVA/PSAI, SEM USO DE SURFACTANTE

CÓDIGO BLENDÁ	EVA-HM 150 (gr)	TEOR EVA (%)	PSAI (gr)	DENSIDADE (gr/cm³)	VICAT (C.)	R.IMPACTO (kg*cm/cm)	MI (gr/10min) A.R. D.R.
B-1	0	0	300	0.96	99	7.86	0.84 0.84
B-2	15	5	285	0.949	100	6.06	1.03 1.04
B-3	30	10	270	0.945	99.5	5.97	1.12 1.05
B-4	45	15	255	0.943	100	4.55	1.87 1.70
B-5	60	20	240	0.925	100.5	4.45	3.26 3.3

TAB 7 : BLEND DE EVA/PSAI UTILIZANDO AGENTE
VIA COPOLIMERIZACAO

FORMULACAO	-	K
PSAI (%)	-	83
EVA-HM 150 (%)	-	15
AG.PAVANES 12 (%)	-	2
RI (kgf*cm/cm)	-	4.56
MI (gr/10min)	-	**
VICAT (C)	-	**

** Estas propriedades nao foram medidas.

**TAB 8: BLENDAS EVA/PSAI UTILIZANDO AGENTE DE COMP.
OBTIDO VIA GRAFTIZACAO**

CONDICOES	I	L	M	N	O	P	Q	R	S
PSAI (gr)		890	890	100	860	850	870	860	890
HM - 150 (gr)		100	100	890	100	100	100	100	100
AGENT. COMP. (gr)		10 ACG-2	10 ACG-3	10 ACG-4	20 ACG-10	50 ACG-11	30 ACG-12	40 ACG-13	10 ACG-13
(gr/10min)		0.82	0.84	-	0.44	0.61	0.67	0.24	0.43
RI (kgf*cm/cm)		5.67	5.67	C.P. FLEX	6.22	6.59	2.45	6.27	4.69

TAB 9: AGENTES DE COMP. SINTETIZADOS VIA GRAFTIZACAO

CONDICOES	: ACG-2 : ACG-3 : ACG-4 : ACR-10 : ACS-11 : ACG-12 : ACG-13
EVA HM-150 (gr)	: 10 : - : - : 30 : 30 : : :
ESTIRENO (ml)	: 10 : 10 : 10 : 15 : - : 15 : 12.5
ACRILONITRILA (ml)	: - : - : - : - : 25 : 15 : 12.5
PEBD G-B03 (gr)	: - : - : 10 : - : - : - : -
PEBD - 4022 (gr)	: - : 10 : - : - : - : - : -
TOLUENO (ml)	: 100 : 100 : 100 : 300 : 300 : 300 : 300
METANOL (ml)	: 200 : 100 : 100 : 300 : 300 : 300 : 300
AMONIACAL (gr)	: 0.1 : 0.1 : 0.1 : 0.1 : 0.1 : 0.1 : 0.1
DVB (ml)	: - : - : - : 15 : 5 : 5 : 5
EVA HM-30 (gr)	: - : - : - : - : - : 30 : 30
TEOR VA (%)	: - : - : 11 : 16.79 : 12.24 : 12.92 : 14.52

Fig 1 - Espectro de Infravermelho Padrão do Poliestireno.

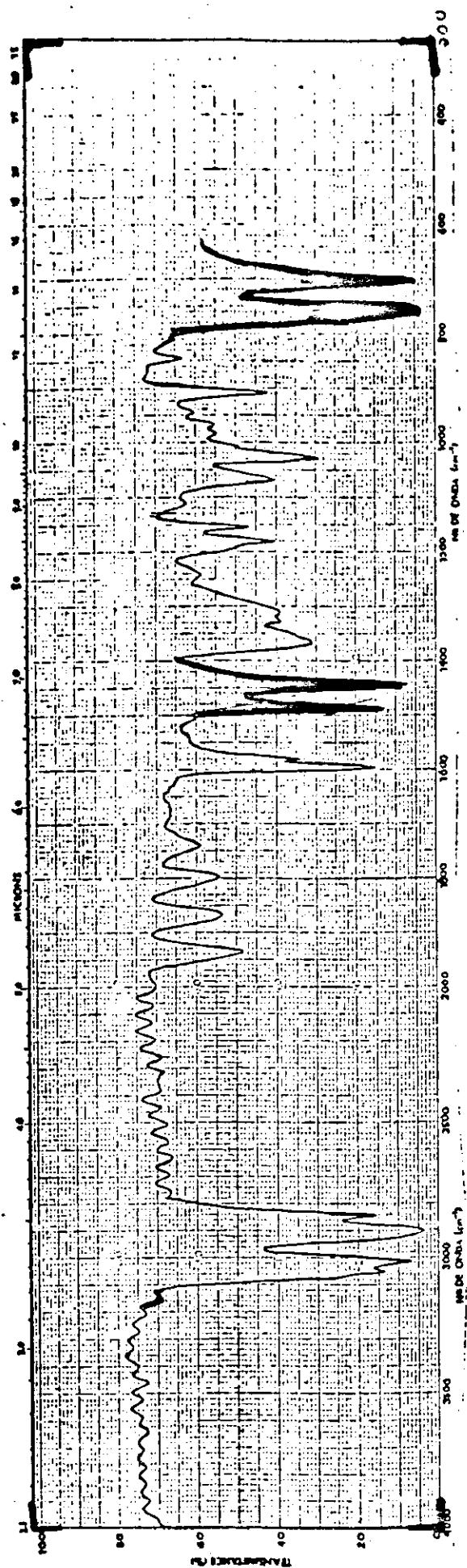
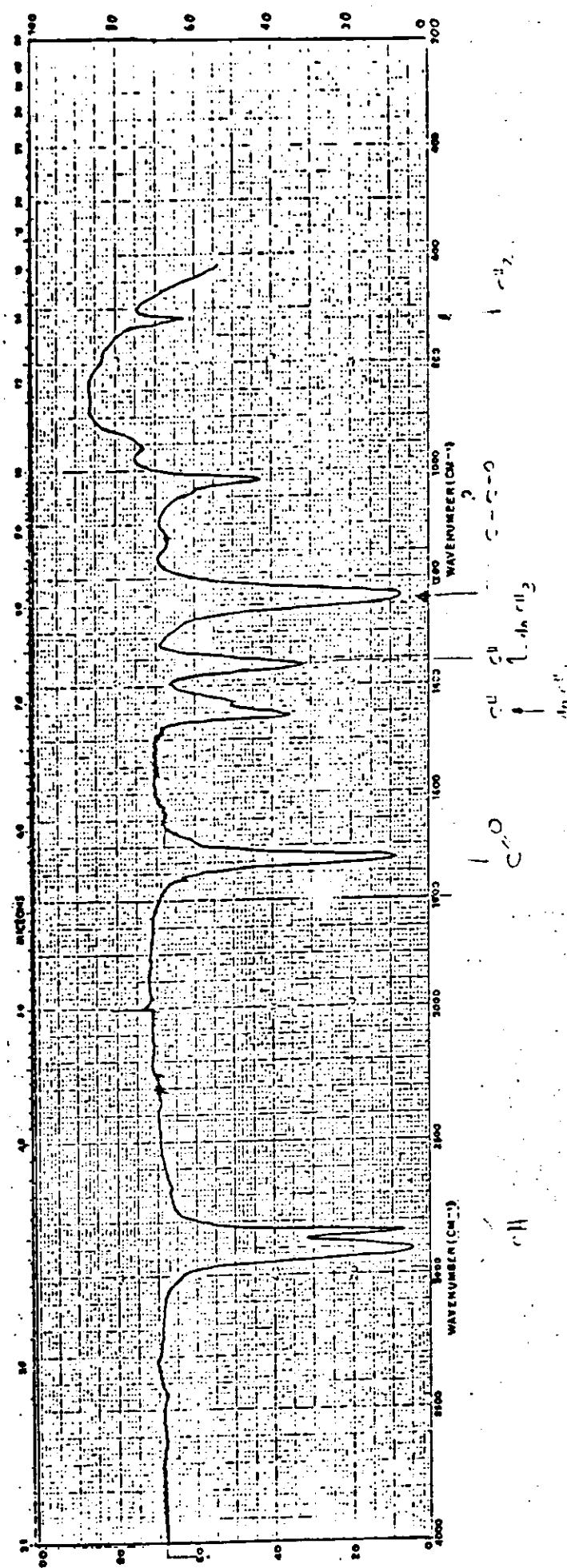


Fig 2 - Espectro de Infravermelho Padrão do Copolímero
Etileno-Vinil Acetato.



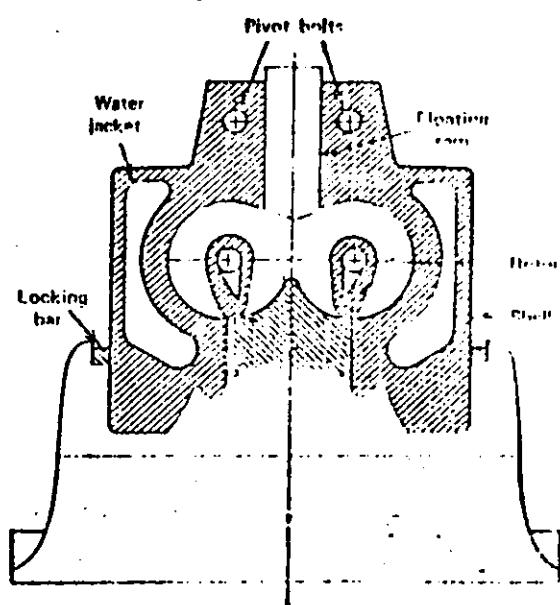
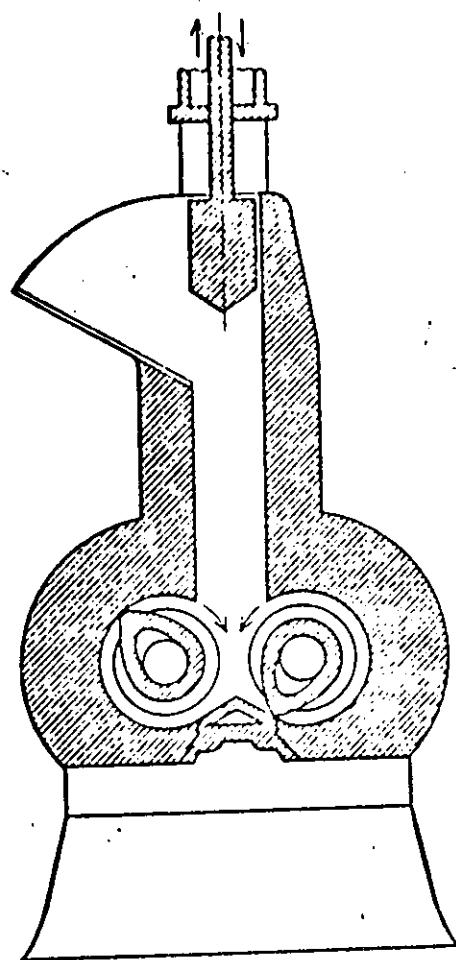


Fig 3 - Esquema do Mecanismo do Bambury.

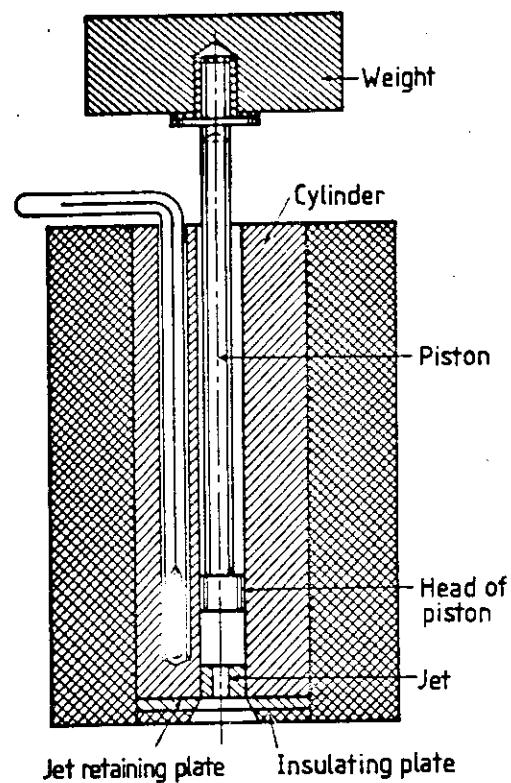


Fig 4 - Equipamento para Determinação do Melt Index. Índice de Fluidez.