

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

*AValiação DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E  
DO GRAU DE COMPATIBILIDADE DA BLEND A  
POLICLORETO DE VINILA (PVC) - COPOLÍMERO  
ETILENO - ACETATO DE VINILA (EVA).*

**WALDIR BARRETO BELFORT DA CRUZ**

**CAMPINA GRANDE - PARAÍBA**

**ABRIL - 1995**

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DO GRAU  
DE COMPATIBILIDADE DA BLENDAS POLICLORETO DE VINILA  
(PVC) - COPOLÍMERO ETILENO - ACETATO DE VINILA (EVA).**

Dissertação defendida e aprovada em 13 de Abril de 1995, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores:



**Dra. LAURA HECKER DE CARVALHO**

Professora Orientadora



**MSc. RÔMULO NAVARRO FEITOSA**

Examinador



**Dr. ANTÔNIO GOUVEIA DE SOUZA**

Examinador

Campina Grande, Abril de 1995.

**DIGITALIZAÇÃO:  
SISTEMOTECA - UFCG**

**WALDIR BARRETO BELFORT DA CRUZ**

Engenheiro de Materiais - UFPB - Campus II - Campina Grande (PB)

Engenheiro Químico - UFPB - Campus II - Campina Grande (PB)

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E DO GRAU DE  
COMPATIBILIDADE DA BLENDAS POLICLORETO DE VINILA (PVC) -  
COPOLÍMERO ETILENO-ACETATO DE VINILA (EVA)

*Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Química do  
Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre em Ciências.*

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TECNOLOGIA DOS MATERIAIS NÃO  
METÁLICOS

ORIENTADOR: Profa. Dra. LAURA HECKER DE CARVALHO

DEMA/UFPB/CCT

CO-ORIENTADOR: MSc. AGENOR COLLA

POLITENO Indústria e Comércio.

Campina Grande - Paraíba

Abril - 1995

## DEDICATÓRIA

*A Deus.*

*Aos meus pais e irmãos.*

*A Neuze.*

## AGRADECIMENTOS

- A Dra. Laura Hecker de Carvalho, pela ajuda e orientação.
- Ao MSc. Qui. Ind. Agenor Colla, pelo o estímulo e orientação.
- Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia e a Enga. Maria Lúcia Carvalho, do Laboratório de Termo-Química do DQ-UFPB, pela presteza e ajuda na realização de análises termogravimétricas (TGA).
- A MSc. Enga Márcia Vicenzy do CEPED-BA pela a ajuda nas análises térmicas (DSC e TGA).
- Ao Prof. Dr. Elias Hage (UFSCar), pela presteza e ajuda na realização das análises termo-mecânica-Dinâmica (DMTA).
- A Politeno, especialmente às pessoas dos Engs. Alpire Chaves e MSc. Cleantho Leite, pela oportunidade, estímulos e utilização dos equipamentos e laboratórios.
- A CAPES, pelo auxílio financeiro.
- Ao Prof. Dr. Kepler Borges, coordenador do mestrado em Eng. Química - UFPB, e demais funcionários, pela ajuda e amizade.
- Aos colegas do mestrado em Eng. Química, pela amizade e estímulos.
- Aos analistas químicos Humberto Albuquerque e Antônio Benedito (bené), pela amizade e orientação no uso dos equipamentos da Politeno.

BELFORT C., Waldir B., **Avaliação do comportamento reológico e do grau de compatibilidade da blenda Policloreto de Vinila (PVC) - Copolímero Etileno-Acetato de Vinila (EVA)** . Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande -PB, 105p. 1995.

## RESUMO

Blendas poliméricas têm grande interesse industrial por serem um método barato e eficiente de modificação das propriedades de polímeros. A escolha criteriosa dos componentes de uma blenda permite o ajuste das suas propriedades à fins específicos.

Os plastificantes convencionais empregados na aditivção do Policloreto de Vinila (PVC) apresentam problemas de migração, exudação e volatilização, provocando um empobrecimento das propriedades finais do produto. Visando minimizar este problema, o desempenho de aditivos poliméricos têm sido investigados.

No presente trabalho, avaliou-se as propriedades mecânicas, reológicas e o grau de compatibilidade de blendas de PVC plastificado / Copolímero Etileno-Acetato de Vinila (EVA). Os teores de Eva empregados variaram de 0 a 13% em peso, além disto variou-se o teor de acetato de vinila (VAc) dos copolímeros (20, 25, 28, 41 e 60 % em peso) e o seu peso molecular.

Os resultados indicam que a compatibilidade, processabilidade e propriedades mecânicas das blendas PVC plastificado (PVC\* ) / EVA foram melhorados com a utilização de copolímeros EVA contendo altos teores de Acetato de Vinila (VAc).

BELFORT C., Waldir B., **Avaliação do comportamento reológico e do grau de compatibilidade da blenda Policloreto de Vinila (PVC) - Copolímero Etileno-Acetato de Vinila (EVA)** , Universidade Federal da Paraíba - UFPB, Campina Grande - PB, 105p, 1995.

### ABSTRACT

Industry shows a great interest in studying polymer blends as a means of cheap and efficient modification of mechanical properties of polymeric systems. Criterious choice of blends components allows one to ajust its properties to specific purposes.

Conventional plasticizes used with PVC tend to migrate, exude and volatize during processing and use, which causes a decrease on the final properties of the product. In order to minimize this problem the performance of polymeric additives has been investigated.

In this work, mechanical and rheological properties, as well as the compatibility of plastified PVC/EVA blends with EVA contents varying from 0 - 13 % wt/wt were investigated. The effects of varying VAc contents (20 - 60%) as well as the molecular weight of the EVA copolymer properties were also determined.

Our results show that the compatibility, processability and mechanical properties of plasticized PVC ( PVC\* ) / EVA blends could be improved by employing EVA copolymers with high vinyl acetatye (VAc) contents.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01 - Limite de fase típica para mistura de dois componentes de baixo peso molecular ou um de alto peso molecular e outro de baixo peso molecular. O sistema apresenta comportamento UCST e então os dois componentes se misturam sob aquecimento.
- Figura 02 - Ilustração do número de possibilidade de arranjos em uma mistura de moléculas pequenas (A), uma solução polimérica (B), e uma mistura de polímeros (C). Cada cadeia polimérica contém nove segmentos das moléculas do solvente.
- Figura 03 - Limite de fase típica para mistura de dois componentes de alto peso molecular. O sistema apresenta comportamento LCST e então os dois componentes separam-se sob aquecimento.
- Figura 04 - Estrutura química do copolímero Etileno-Acetato de Vinila (EVA).
- Figura 05 - Estrutura química do Policloreto de Vinila (PVC).
- Figura 06 - Fluxograma de obtenção das amostras analisadas por reologia.
- Figura 07 - Fluxograma de obtenção das amostras utilizadas nos ensaios tênses e térmicos.
- Figura 08 - Reometria de torque da blenda BG-5.
- Figura 09 - Corpo de prova ASTM D-638 tipo IV para ensaio de resistência à tração.
- Figura 10 - Resistência à tração das Blendas PVC\* - EVA, BA e BC.
- Figura 11A - Resistência à tração das Blendas PVC\* -EVA, BE e BD.
- Figura 11B - Resistência à tração das Blendas PVC\* - EVA, BG e BF.
- Figura 12 - Elongação das Blendas PVC\* - EVA, BA e BC.
- Figura 13A - Elongação das Blendas PVC\* - EVA, BE e BD.
- Figura 13B - Elongação das Blendas PVC\* - EVA, BG e BF.
- Figura 14 - Comportamento da viscosidade (Poise) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) para as diversas blendas PVC\* - EVA, contendo 13% de EVA.



- Figura 15 - Comportamento da tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) as diversas blendas PVC\* - EVA, contendo 13% de EVA.
- Figura 16 - Reometria de torque do composto de PVC.
- Figura 17 - Reometria de torque da Blenda BA-5.
- Figura 18 - Reometria de torque da Blenda BC-5.
- Figura 19 - Reometria de torque da Blenda BG-5.
- Figura 20 - Curva termogravimétrica do composto de PVC.
- Figura 21 - Curva termogravimétrica do copolímero Etileno-Acetato de Vinila (RB-11).
- Figura 22 - Calorimetria exploratória diferencial do composto de PVC.
- Figura 23 - Calorimetria exploratória diferencial do copolímero VAE-510.
- Figura 24 - Calorimetria exploratória diferencial da blenda BA-5 (13% VAE-510).
- Figura 25 - Comportamento termo-dinâmico-mecânico da blenda BA-5 (13% VAE) e dos seus componentes individuais.
- Figura 26 - Comportamento termo-dinâmico-mecânico da blenda BD-5 (13% HM-2528) e dos seus componentes individuais.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 01 - Características dos copolímeros EVA.
- Tabela 02 - Composição básica do composto de PVC.
- Tabela 03 - Características do composto de PVC.
- Tabela 04 - Formulações das blendas PVC\* - EVA (pcr).
- Tabela 05 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de tração, em milímetros.
- Tabela 06 - Propriedades mecânicas das blendas PVC\* - EVA.
- Tabela 07 - Torque totalizado durante a preparação mecânica das blendas PVC\* - EVA.
- Tabela 08 - Teor de Acetato de Vinila (VAc) contido nos copolímeros EVA avaliados por termogravimetria.
- Tabela 09 - Parâmetros calorimétricos dos componentes individuais das blendas PVC\* - EVA.
- Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea das blendas PVC\* - EVA (13% EVA), avaliadas por DSC.
- Tabela 11 - Temperatura de transição vítrea das blendas PVC\* - EVA e de seus componentes individuais avaliados por DMTA e DSC.

## LISTA DE SÍMBOLOS

PVC	= Policloreto de Vinila
PVC*	= PVC plastificado
EVA	= Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila
VAc	= Acetato de Vinila
MFI	= Índice de fluidez
VAE-510	= Copolímero EVA contendo 60 % em peso VAc
RB-11	= Copolímero EVA contendo 41 % em peso de VAc
HM-2528	= Copolímero EVA contendo 28 % em peso de VAc e MFI = 25
HM-0728	= Copolímero EVA contendo 28 % em peso de VAc e MFI = 07
HM-150	= Copolímero EVA contendo 24 % em peso de VAc e MFI = 150
HM-30	= Copolímero EVA contendo 24 % em peso de VAc e MFI = 30
3019-PE	= Copolímero EVA contendo 19 % em peso de VAc e MFI = 0,3
E-VAc-SO <sub>2</sub>	= Copolímero Etileno-Acetato de Vinila-Dióxido de Enxofre
EVA-Cl	= Copolímero Etileno-Acetato de Vinila-Cloro
NBR	= Borracha Butadieno-Acrilonitrila
PVAc	= Poliacetato de Vinila
PEBD	= Polietileno de Baixa Densidade
2,4-DCP	= 2,4 Di-Cloro pentano
DOP	= Di-Octil Ftalato
DTA	= Análise Térmica Diferencial.
DMA	= Análise Dinâmico-Mecânica
DSC	= Calorimetria Exploratória Diferencial
E'	= Módulo dinâmico, módulo de armazenamento de energia
E''	= Módulo de perda, módulo de dissipação de energia
NMR	= Ressonância Magnética Nuclear
TMA	= Análise Termomecânica

DMTA = Análise Termo-Dinâmica-Mecânica

TGA = Termogravimetria

Tan  $\delta$  = Tangente de perda

Tg = Temperatura de transição vítrea

Tm = Temperatura de fusão cristalina

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	1
2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....	3
2.1 - INTRODUÇÃO .....	3
2.2 - DEFINIÇÃO DE BLENDS POLIMÉRICAS .....	3
2.3 - MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE EM BLENDS POLIMÉRICAS ..	4
2.4 - TERMODINÂMICA APLICADA À SOLUÇÕES .....	4
2.5 - INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE .....	11
2.6 - CRITÉRIOS USADOS PARA DETERMINAR A MISCIBILIDADE DE SISTEMAS POLIMÉRICOS .....	12
2.7 - MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETECTAR O ESTADO DE MISTURA DE BLENDS POLIMÉRICAS .....	13
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
4 - MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.1 - INTRODUÇÃO .....	25

4.2 - MATERIAIS .....	25
4.2.1 - COPOLÍMERO ETILENO - ACETATO DE VINILA (EVA) .....	25
4.2.2 - COMPOSTO DE POLICLORETO DE VINILA (PVC) .....	27
4.3 - MÉTODOS .....	29
4.3.1 - INTRODUÇÃO .....	29
4.3.2 - PREPARAÇÃO DAS BLENDA PVC - EVA .....	30
4.3.3 - ENSAIOS DE TRAÇÃO .....	36
4.3.4 - ENSAIOS REOLÓGICOS .....	37
4.3.5 - ENSAIOS TÉRMICOS .....	38
4.3.5.1 - INTRODUÇÃO .....	38
4.3.5.2 - TERMOGRAVIMETRIA. ....	39
4.3.5.3 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	40
4.3.5.4 - ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA .....	41
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1 - INTRODUÇÃO .....	43
5.2 - ENSAIOS MECÂNICOS .....	44
5.2.1 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA .....	44
5.2.2 - ELONGAÇÃO PORCENTUAL NA RUPTURA. ....	48
5.3 - ENSAIOS REOLÓGICOS. ....	51
5.3.1 - REOLOGIA CAPILAR. ....	52
5.3.2 - REOMETRIA DE TORQUE. ....	55
5.4 - ENSAIOS TÉRMICOS. ....	59
5.4.1 - TERMOGRAVIMETRIA .....	59
5.4.2 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL .....	62

5.4.3 - ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA). . . . .	68
6 - CONCLUSÕES . . . . .	72
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	73
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	74
ANEXO 01 - REOMETRIA DE TORQUE DAS BLENDS PVC - EVA. . . . .	81
ANEXO 02 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COPOLÍMEROS ETILENO-ACETATO DE VINILA . . . . .	83
ANEXO 03 - CURVAS CALORIMÉTRICA DAS BLENDS PVC-EVA E DE SEUS COMPONENTES INDIVIDUAIS . . . . .	88
ANEXO 04 - COMPORTAMENTO TERMO-DINÂMICO-MECÂNICO DAS BLENDS PVC-EVA E DE SEUS COMPONENTES INDIVIDUAIS . . . . .	92

## 1 - INTRODUÇÃO

O interesse no estudo sobre blendas poliméricas não é exclusivo da indústria, mas também estendido ao meio acadêmico. Isto se deve tanto às potencialidades econômicas da utilização de blendas quanto à necessidade de bem compreender os fenômenos de miscibilidade e separação de fases em blendas poliméricas, que são cruciais para o entendimento dos processos dinâmicos e termodinâmicos nos polímeros.

A produção de novos polímeros tornou-se um processo bastante dispendioso, envolvendo um longo tempo para o desenvolvimento do sistema de polimerização e de equipamentos adequados. Estima-se que o desenvolvimento de um novo polímero a partir do seu conceito básico até a etapa de planta piloto leve de 10 a 15 anos e os custos estimados na ordem de 10 a 50 milhões de dólares. A construção de uma planta industrial requer um gasto adicional entre 40 a 100 milhões de dólares (Utracki, 1987).

A produção de misturas (blendas e compósitos poliméricos) tornou-se o caminho mais barato e eficiente para se obter produtos poliméricos com propriedades específicas não encontradas nos homopolímeros. Este procedimento de modificação passou a gerar uma nova classe de produtos poliméricos, denominada de "POLYMER BLENDS" ou "POLYMER ALLOYS", em analogia a metais.

O Policloreto de Vinila, PVC, é um dos termoplásticos mais utilizados mundialmente na indústria de calçados, apresentando boas características de desempenho, tais como: boa estabilidade térmica e dimensional, boa resistência química, ser auto-extingüível, relativamente barato e bastante versátil. Uma ampla faixa de aplicação do PVC é conseguida a partir de formulações específicas com vários tipos de aditivos. A utilização de aditivos convencionais, plastificantes não poliméricos, apresenta problemas de migração, exudação, volatilização do plastificante provocando



um empobrecimento das propriedades mecânicas do produto final. Uma solução para este problema é a utilização de plastificantes permanentes, tipo poliméricos. É prática comum a utilização combinada de plastificantes "monoméricos" e poliméricos em aplicações comerciais. O copolímero Etileno-Acetato de Vinila (EVA) tem sido reportado como um possível plastificante permanente para o PVC (Olabisi, Robeson, 1979; Robeson, 1990).

O trabalho em questão visa avaliar a utilização do EVA como plastificante permanente em blendas de PVC\*-EVA, com o interesse de melhorar o processamento e conferir ao produto final uma aparência visual e tato mais próximo aos de um elastômero.

## **2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

### **2.1 - INTRODUÇÃO**

O objetivo desta secção é fornecer um embasamento teórico e conceitos básicos sobre o estudo de blendas poliméricas, que serão úteis para uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido. Serão abordados temas tais como: termodinâmica das soluções, critérios utilizados para determinar a miscibilidade polímero-polímero, e métodos usados na determinação do estado de mistura de blendas poliméricas.

### **2.2 - DEFINIÇÃO DE BLENDA POLIMÉRICAS**

Blendas poliméricas são misturas de polímeros obtidas por processos físicos de mistura, onde não há formação de ligações químicas covalentes entre os dois componentes, podendo entretanto existir ligações intermoleculares, tais como pontes de hidrogênio e ligações de Van-Der-Waals (Hage, 1989).

## 2.3 - MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE EM BLENDA POLIMÉRICAS

Uma blenda é dita miscível quando as moléculas dos componentes poliméricos se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação de fase. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em menor concentração é denominado soluto. 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 (Claúdio, 1986).

## 2.4 - TERMODINÂMICA APLICADA À SOLUÇÕES

O aspecto termodinâmico da mistura entre polímeros é muito importante para que seja compreendido por que dois polímeros dificilmente se misturam a níveis moleculares. Pode-se definir **solução** como uma mistura entre dois ou mais componentes em uma única fase. Quando um componente se dissolve num outro, as moléculas do soluto passam a ocupar posições na solução que normalmente estão ocupadas com moléculas de solvente (Billmeyer, 1971).

A expressão termodinâmica para qualquer variação de energia livre em uma mistura é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

Segundo as teorias termodinâmicas, para que ocorra a miscibilidade entre polímeros, é necessário que a variação de energia livre de mistura seja negativa quando os componentes da blenda são misturados, o que equivale, em termos matemáticos a:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (2.2)$$

onde  $\Delta G_m$  é a variação de energia livre da mistura,  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são as variações da entalpia e da entropia da mistura respectivamente, e T representa a temperatura absoluta em graus Kelvin (Rudin, 1982).

A abordagem termodinâmica que será apresentada nesta seção inicia-se com considerações sobre as misturas entre componentes de baixos pesos moleculares e se estende aos sistemas mais complexos de misturas entre polímeros, ou seja, a componentes de altos pesos moleculares.

Uma solução ideal é aquela onde as interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente possuem a mesma intensidade de energia. Numa solução ideal a lei de Raoult<sup>(01)</sup> é obedecida e a variação do volume da mistura ( $\Delta V_m$ ) e da entalpia da mistura ( $\Delta H_m$ ) são ambos iguais a zero. O mesmo se aplica para a variação de energia interna da mistura ( $\Delta U_m$ ) e para a variação de capacidade calorífica da mistura ( $\Delta C_p m$ ). É importante notar que a variação de entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ) e da energia livre da mistura ( $\Delta G_m$ ) não são nulas (Smith, Van Ness, 1980).

---

(01) Pressão de vapor parcial de cada componente ( $P_1, P_2$ ) na mistura é proporcional a sua fração molar ( $x_1, x_2$ ):  $\frac{P_1}{P_1^0} = x_1$ . Onde  $P_1$  é a pressão parcial do vapor do componente 1 na mistura e  $P_1^0$  é a pressão de vapor do componente 1 no estado puro.

A variação da energia livre,  $\Delta G$ , resultante da transferência de uma molécula do líquido 1 no estado puro, com pressão de vapor  $P_1^0$ , para uma solução ideal com pressão de vapor  $P_1$  é definida como:

$$\Delta G_1 = KT \ln\left(\frac{P_1}{P_1^0}\right) = KT \ln x_1 \quad (2.3)$$

onde  $K$  é a constante de Boltzmann,  $x_1$  é a fração molar do componente 1 (Billmeyer, 1971).

A variação total de energia livre quando ambos componentes são considerados é dado por:

$$\Delta G_m = N_1 \Delta G_1 + N_2 \Delta G_2 = KT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (2.4)$$

comparando as equações (2.1) e (2.4), e considerando as condições para uma solução ideal,  $\Delta H_m = 0$ , temos (Billmeyer, 1971; Haje, 1989; Olabisi, Robeson, 1979),

$$\Delta G_m = KT \sum_i N_i \ln x_i \quad (2.5)$$

e a variação de entropia de mistura é dado por

$$\Delta S_m = -K \sum_i N_i \ln x_i \quad (2.6)$$

Nos sistemas de baixo pesos moleculares a mistura ocorre devido ao grande ganho de entropia em relação ao estado inicial (não misturado). Observando a equação (2.1) fica evidente que um aumento na temperatura torna o termo entrópico ainda mais importante e incrementa o processo de mistura, promovendo uma diminuição da variação de energia livre ( $\Delta G_m$ ). Este comportamento mostrado na figura 01 é definido

como temperatura superior de solução crítica, isto é UCST - Upper Critical Solution Temperature (Fernández, 1990; Newman, Paul, 1978; Utracki, 1989).

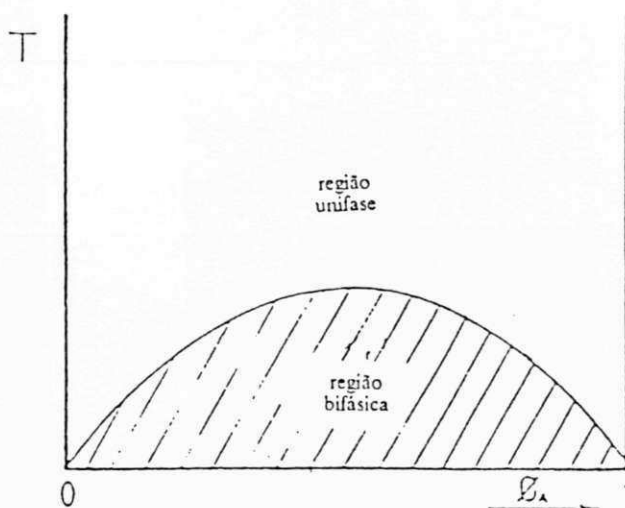


Figura 01 - Limite de fase típica para mistura de dois componentes de baixo peso molecular ou um de alto peso molecular e outro de baixo peso molecular. O sistema apresenta comportamento UCST e então os dois componentes se misturam sob aquecimento (Fernández, 1990).

Os desvios da idealidade nas soluções poliméricas (solvente-polímero) surgem em grande parte devido à grande diferença de tamanho entre os dois componentes, provocando uma sensível diminuição na variação de entropia da mistura das soluções poliméricas. Para que o conceito de entropia se torne mais claro, faremos uma analogia com uma esquema de quadriculados bidimensionais, onde cada quadrado é uma célula, figura 02. Numa solução ideal, compostos de tamanhos moleculares similares, podemos representar conforme observamos que os dois componentes podem se ordenar dentro do reticulado bidimensional em uma quantidade bastante grande de combinações.

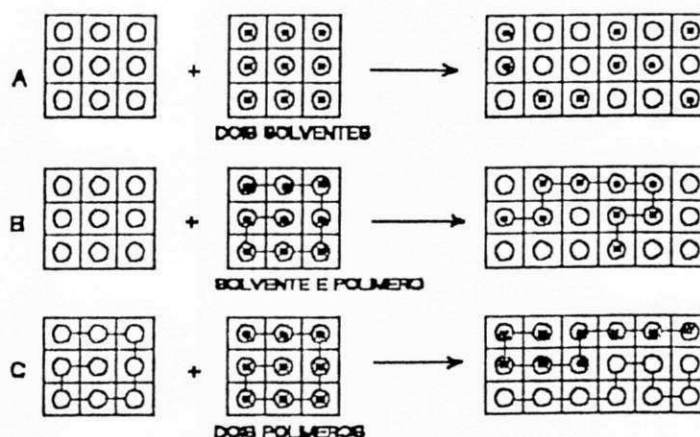


Figura 02 - Ilustração esquemática do número de possibilidades de arranjos em uma mistura de moléculas pequenas (A), uma solução polimérica (B), e uma mistura de polímeros (C). Cada cadeia polimérica contém nove segmentos de tamanhos equivalentes aos das moléculas do solvente (Olabisi, Robenson, 1979).

O ganho de entropia neste caso é unicamente devido ao diferente número de combinações que as moléculas do soluto e do solvente podem se arranjar no reticulado que representa a solução, conforme previsto pela lei de Boltzmann.

$$\Delta S_m = K \ln \Omega \quad (2.7)$$

Onde  $\Omega$  é o número total de maneiras de se combinar  $N_1$  moléculas de solvente e  $N_2$  moléculas de soluto num reticulado contendo  $N$  células, ( $N = N_1 + N_2$ ).  $\Omega$  apresenta um valor numérico elevado e pode ser obtido através da equação abaixo:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!N_2!} \quad (2.8)$$

o que implica em  $\Delta S_m$  com valor positivo e alto, portanto  $\Delta G_m$  apresenta tendência a ser negativo (Albuin et al., 1987; Billmeyer, 1971; Olabisi, Robeson, 1979; Haje, 1989).

O comportamento das soluções poliméricas desvia-se bastante das soluções ideais. Estes desvios são associados à entalpia de mistura ( $\Delta H_m \neq 0$ ) e ao fato de que o número de moléculas de solvente ( $N_1$ ) é muito maior do que o número de moléculas do soluto ( $N_2$ ). Neste caso, usando-se a analogia dos retículos, considera-se que a molécula polimérica é subdividida em segmentos com tamanhos equivalentes aos das moléculas de solvente e que cada segmento ocupa uma célula, figura 02 B. O número de maneiras pelas quais pode-se arranjar as moléculas de solvente e polímero ( $\Omega$ ) é drasticamente reduzido pois os segmentos do polímero estão interconectados e a alteração de um segmento força os outros a segui-lo, limitando assim sua liberdade. Isto equivale a dizer que soluções poliméricas apresentam uma variação de entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ) muito menor do que a das soluções contendo componentes de baixos pesos moleculares, ou seja, a variação de entalpia de mistura ( $\Delta H_m$ ) torna-se muito importante. O comportamento UCST mostrado na figura 01 também é aceito no caso de soluções poliméricas (solvente-polímero).

Ao se estender o raciocínio para soluções polímero-polímero, que são as blendas poliméricas, verifica-se que os possíveis arranjos das moléculas dos diferentes polímeros no reticulado bidimensional, figura 02 C, é ainda muito mais reduzido do que para o sistema solvente-polímero descrito acima. A variação de entropia de mistura ( $\Delta S_m$ ) é negligível e a condição termodinâmica para que ocorra a solução,  $\Delta G_m < 0$ , depende basicamente do termo entálpico ( $\Delta H_m$ ) da equação (2.1). Caso existam interações intermoleculares específicas entre os componentes da blanda polimérica, tais como ligações dipolo-dipolo e/ou pontes de hidrogênio, a mistura é espontânea, isto é, o valor de  $\Delta H_m$  é negativo, caso contrário o valor será positivo e a mistura não ocorrerá.

Segundo a equação (2.1) poder-se-ia esperar que um aumento de temperatura favorecesse a miscibilidade de blendas poliméricas pois, para temperaturas elevadas, poder-se-ia obter  $\Delta G_m < 0$  se  $T\Delta S_m > \Delta H_m$ . Observações experimentais mostram



justamente o oposto, isto é, blendas poliméricas tendem a segregar com o aumento de  $T$ , ou seja exibem um comportamento de temperatura inferior de solução crítica (LCST - Low Critical Solution Temperature) conforme a figura 03 (Olabisi, Robeson, 1979; Newman, Paul, 1978; Fernández, 1990). A explicação para este comportamento é atribuída a dois fatos:

- 1 - o processo de mistura em sistemas poliméricos, ao contrário dos sistemas de baixo peso molecular, não ocorre por ganho entrópico;
- 2 - o aquecimento provoca vibrações moleculares que enfraquecem ou anulam as interações intermoleculares específicas entre os componentes poliméricos, ou seja,  $\Delta H_m$  é positivo e a mistura desfavorável.

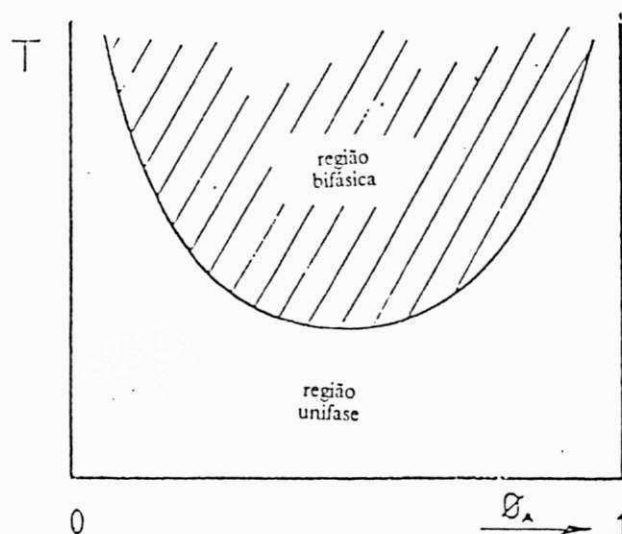


Figura 03 - Limite de fase típica para mistura de dois componentes de alto peso molecular. O sistema apresenta comportamento LCST e então os dois componentes separam-se sob aquecimento (Fernández, 1990).

Um caminho para investigar o grau de miscibilidade entre dois polímeros é a avaliação do  $\Delta H_m$  pela medição da quantidade de energia quando os dois componentes

são postos em contato. A utilização direta das espécies poliméricas no procedimento acima citado é inviável. Atualmente usa-se quantificar  $\Delta H_m$  a partir da utilização de substâncias de baixo peso molecular quimicamente análogas aos componentes poliméricos. Se estas substâncias análogas apresentam interações intermoleculares favoráveis ( $\Delta H_m < 0$ ), os polímeros serão miscíveis, caso contrário serão imiscíveis (Cruz-Ramos, 1989; Fernández, 1990).

## **2.5 - INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA MISCIBILIDADE E COMBATIBILIDADE**

Os polímeros denominados cristalinos na realidade são semi-cristalinos, ou seja, apresentam partes cristalinas e zonas amorfas que não se cristalizam. 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 bastantes diferentes. Quando utilizamos um polímero cristalino como integrante de uma blenda polimérica devemos estar conscientes que não poderemos ter um sistema miscível, desde que partimos de um sistema com duas fases. Este fato diminui a chance de obtermos um sistema compatível.

Geralmente as blendas compatíveis onde pelo menos um dos componentes é cristalizável são miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento estas blendas separam-se em duas ou mais fases; pondo em risco a compatibilidade do sistema. Isto porque, neste caso existirão inúmeras interfases dentro do sistema (Newman, Paul, 1978).

## 2.6 - CRITÉRIOS USADOS PARA DETERMINAR A MISCIBILIDADE DE SISTEMAS POLIMÉRICOS

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

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 inferiores àquelas dos componentes individuais.

A escolha de um critério para se estudar miscibilidade em blendas poliméricas é normalmente baseado na medida de alguma propriedade que mostra características de cada componente individual. Um dos primeiros critérios usados para estudar miscibilidade é a transparência ótica da mistura. Segundo este critério, uma mistura miscível é transparente enquanto que uma mistura imiscível é translúcida ou opaca. Ao utilizar-se este critério, deve-se tomar algumas precauções quando os filmes forem muito finos, ou quando os dois componentes apresentarem índices de refração semelhantes ou quando a fase dispersa apresentar dimensões menores que o comprimento de onda da luz, já que nestes casos, os filmes podem apresentar transparência.

Quando dois polímeros são misturados numa blenda, cada componente tem sua própria temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), a menos que as moléculas se encontrem intimamente misturadas (escala segmental). Neste caso a mistura apresentará um 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 vítrea cuja temperatura seja intermediária àquelas dos componentes isolados. A principal

limitação na utilização deste método ocorre quando ambos os componentes têm temperaturas de transição muito próximas.

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 (Olabisi, Robeson, 1979) :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (2.9)$$

onde  $w_1$  e  $w_2$  são as frações percentuais em massa dos respectivos componentes e  $T_g$ ,  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  são temperaturas de transição vítrea da blenda, do componente 1 e do componente 2, respectivamente. Uma outra equação para determinar  $T_g$  de uma blenda é a de GORDON-TAYLOR (Olabisi, Robeson, 1979):

$$T_g = \frac{K_1 w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}}{K_1 w_1 + w_2} \quad (2.10)$$

onde  $K_1$  é uma constante e  $w_1$  e  $T_{g1}$  como descritos acima.

## 2.7 - MÉTODOS UTILIZADOS PARA DETECTAR O ESTADO DE MISTURA DE BLENDA POLIMÉRICAS

Os métodos mais eficazes para se detectar e determinar o estado de mistura de blendas poliméricas baseiam-se em transparência ótica e análises térmicas.

A transparência ótica pode ser estudada e detectada através de duas técnicas principais: **microscopia** e **espalhamento**. A microscopia ótica é uma técnica onde observamos "in loco" se existe ou não a separação de fases. Porém, conforme mencionado anteriormente, deve-se tomar cuidado com a espessura dos filmes, índice

de refração dos componentes individuais e com as dimensões da fase dispersa para não se incorrer em erros de interpretação. O espalhamento é outra técnica para se observar a separação de fases, além de proporcionar o conhecimento do tamanhos das fases existentes. Existem vários tipos de métodos de espalhamento: **luz** , **nêutrons** e **raios-X**.

*Luz - Os componentes poliméricos devem apresentar diferença significativa entre seus índices de refração. O tamanho dos domínios formados durante a separação das fases devem ser da ordem de  $10^3 - 10^5$  nm. Técnica bastante difundida e barata.*

*Raios-X - Os componentes devem apresentar diferentes densidades eletrônicas. Capacidade de resolução da ordem de  $10^1 - 10^3$  nm. Técnica razoavelmente difundida e não muito cara.*

*Nêutrons - Técnica bastante potente (resolução  $10^1 - 10^3$ nm) porém extremamente cara e pouco difundida.*

Os métodos mais populares para detectar o estado de mistura de blendas poliméricas baseiam-se em análises térmicas capazes de detectar temperaturas de transição vítrea numa blenda polimérica. A Análise Térmica Diferencial (DTA) pode ser aplicada com essa finalidade, mas sua sensibilidade na detecção da Tg é limitada. Por outro lado, o calor específico dos polímeros exibe uma mudança na região de transição vítrea, desta forma métodos calorimétricos podem detectar o estado de mistura de blendas através do acompanhamento da variação do calor específico com a temperatura. O calorímetro mais popular para realizar este tipo de análise é o Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC).

Utilizando-se do critério de temperatura de transição vítrea (Tg), podemos aplicar vários métodos para determinar o estado de mistura nas blendas poliméricas. Um dos mais utilizados é a Análise Termo-Dinâmico-Mecânica (DMTA), que se baseia no fato de que o módulo dinâmico apresenta uma queda brusca quando atravessa a região de transição vítrea. Nesta técnica o princípio básico é manter um corpo de prova da blenda oscilando mecanicamente dentro de uma frequência pré-determinada e aquecendo-o a uma taxa constante. Observa-se o módulo dinâmico com a temperatura, e também a

dispersão (perda do módulo) com a temperatura. O resultado mostra adequadamente se o sistema é miscível ou não (Fernández, 1990; Olabisi, Robeson, 1979).



### 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde a década de trinta, quando começou a produção comercial dos primeiros termoplásticos, verificou-se um crescente desenvolvimento científico e tecnológico dos materiais poliméricos. Nas décadas subsequentes foram observados grandes avanços na síntese de novos monômeros, que aumentaram sensivelmente o número de polímeros com propriedades diferenciadas dos polímeros existentes até então. Durante este período de evolução tecnológica descobriu-se que misturando-se dois ou mais polímeros poder-se-ia produzir novos "grades" (especialidades) de materiais poliméricos.

O número de pares de polímeros miscíveis reportados até 1968, constava de um total de 12 combinações possíveis. OLABISI e ROBESON contabilizaram em 1979 um total de 180 pares de polímeros miscíveis. Hoje estima-se em mais de 500 as combinações de polímeros miscíveis. No entanto, a grande maioria das combinações possíveis de blendas poliméricas não são miscíveis, ocorrendo separação de fases.

Policloreto de Vinila, PVC, é um dos mais investigados componentes de blendas poliméricas. Um número significativo de estruturas poliméricas tem sido mencionada como miscível com o PVC. OLABISI e ROBESON (1979) oferecem a mais completa relação dos polímeros miscíveis com o PVC. Muitas destas blendas apresentam um potencial definido de miscibilidade em virtude das interações específicas envolvendo o hidrogênio  $\alpha$  do PVC (doador de prótons) em interações tipo pontes de hidrogênio.

O PVC rígido, sem nenhum plastificante, apresenta uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de cerca de 80 °C, tendo portanto uma temperatura de distorção térmica, HDT, baixa; limitando assim sua aplicação. A adição de polímeros de baixo  $T_g$  miscíveis com o PVC oferece uma plastificação permanente, enquanto a adição de



polímeros de alto Tg, miscíveis com o PVC produz um incremento na sua temperatura de distorção térmica.

Blendas de borracha Butadieno-Acrilonitrila, NBR, com Policloreto de Vinila, PVC, foram comercializadas bem antes do estudo sobre blendas poliméricas tornar-se popular. As primeiras observações acerca da miscibilidade entre misturas poliméricas foram realizadas na década de quarenta por Emmett (Olabisi, Robeson, 1979), que estudou a miscibilidade da blenda NBR-PVC. Esta blenda tem sido descrita na literatura técnica como sendo miscível, parcialmente miscível, e mesmo heterogênea (imiscível) dependendo das técnicas experimentais utilizadas para caracterizá-la (Olabisi, Robeson, 1979; Robeson, 1990). A borracha nitrilica continua sendo utilizada como plastificante permanente para o PVC.

As blendas PVC-EVA também têm sido amplamente estudadas durante estas últimas duas décadas. Do ponto de vista tecnológico, copolímeros EVA contendo determinadas proporções de Acetato de vinila, VAc, são utilizados como modificadores para o PVC (Olabisi, Robeson, 1979). Do ponto de vista fundamental a blenda PVC-EVA constitui-se em um dos primeiros exemplos publicados na literatura (Hammer, 1971; Robeson, 1990), na qual copolímeros formam blendas miscíveis com um outro polímero, quando os seus componentes individuais não o são. Neste caso, o PVC não é miscível com o Polietileno (PE), nem com o Poliacetato de Vinila (PVAc), mas forma misturas miscíveis com alguns dos seus copolímeros.

HARDT (1969) foi um dos primeiros pesquisadores a estudar a blenda PVC-EVA. Utilizando-se de testes de resistência ao impacto, Hardt analisou a sua flexibilidade e a plastificação e verificou que blendas contendo altas concentrações de EVA apresentavam segregação de fases, provocando sensível diminuição das propriedades mecânicas da blenda em relação ao PVC puro. As blendas contendo 5 - 8% EVA apresentaram maior flexibilidade, resultando no aumento da resistência ao impacto, mesmo a baixas temperaturas. Neste estudo Hardt utilizou copolímeros de EVA contendo várias concentrações de acetato vinil, sendo que o EVA (45% VAc)

apresentou melhor desempenho quanto ao incremento da resistência ao impacto das blendas testadas. Verificou-se também que apenas os copolímeros contendo altos teores de VAc (em torno de 60%), apresentaram compatibilidade com o PVC.

HAMMER (1970) realizou os primeiros estudos sobre a compatibilidade da blenda PVC-EVA através de métodos Dinâmico-Mecânicos, utilizando o equipamento denominado Pêndulo-Torção para determinar o módulo, ( $E$ ), e a tangente de perda, ( $\tan \delta$ ) das amostras. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $180^{\circ}\text{C}$ . Os resultados mostraram duas fases para as blendas contendo copolímero EVA com teores de VAc abaixo de 50% em peso, e uma única fase quando os EVAs utilizados apresentavam teores de VAc dentro da faixa de 65% a 70% em peso.

MARCINCIN et. al. (1972) realizaram estudos dinâmico-mecânicos sobre as propriedades das blendas PVC-EVA e PVC-EVA-Cl (Policloreto de Vinila - Copolímero Acetato de Vinila Clorado). As blendas PVC-EVA, com EVA contendo 45% em peso de VAc, foram investigadas variando-se as proporções de PVC e EVA e verificou-se que os módulos dinâmicos ( $E'$ ) e de perda ( $E''$ ), demonstram a presença de duas fases. Nas blendas PVC-EVA-Cl, com EVA contendo 38% em peso de Cl, observou-se um incremento da compatibilidade demonstrada pelo aparecimento de um único pico de  $G''$ , ocorrendo entre as temperaturas de transição de ambos os componentes.

HICKMAM e IKEDA (1973) utilizaram vários métodos para determinar a compatibilidade das blendas de Policloreto de Vinila (PVC) e Poli(Etileno-co-Acetato de Vinila-co-Dióxido de enxofre), ( $E/VA/SO_2$ ). Determinou-se através de microscopia ótica, estudos com Pêndulo-Torção (Análise Dinâmico-Mecânica) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) que as blendas contendo concentrações acima de 40% em peso de  $E/VA/SO_2$  (72,7/18,5/8,8), apresentam uma única temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e que a mesma segue a lei de FOX para copolímeros. Os dados experimentais das densidades foram levemente maiores do que aqueles calculados utilizando-se a aditividade do volume, demonstrando assim um melhor empacotamento das moléculas, refletido pela boa compatibilidade a nível molecular.

Estudos realizados por FELDMANN e RUSU (1974) envolvendo propriedades dielétricas, físico-mecânicas e análises térmicas das blendas PVC-EVA, com EVA contendo 45% em peso de VAc, apresentam a blenda PVC-EVA (1:1) como compatível com a mistura ocorrendo a nível de segmentos. Os resultados são evidenciados pelo surgimento de um único pico de tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta$ ), entre os picos dos componentes individuais da blenda.

RANBY e STORSTRÖM (1970) avaliaram filmes produzidos a partir de variadas composições da blenda PVC-EVA, EVA com 45% em peso de VAc. As propriedades dos filmes foram estudadas por permeabilidade a gases, utilizando-se o Hélio, Argônio e Dióxido de Carbono como gases penetrantes e por medidas de transmissão de luz. Os resultados demonstraram que a adição de pequenas quantidades de EVA ( $\leq 5\%$  em peso) provoca mudanças negligíveis na permeabilidade e na opacidade das blendas em relação ao PVC puro. A adição de uma quantidade maior de EVA provoca um considerável aumento da permeabilidade e da opacidade do filme, indicando que o PVC e o EVA (45% em peso de VAc) formam blendas incompatíveis e que ocorre uma inversão de fase, com o EVA passando a ser a fase contínua, envolvendo desta forma as partículas de PVC. A inversão de fase ocorre quando o teor de EVA encontra-se na faixa de 7% a 8% em peso na composição da blenda.

Em estudos posteriores, RANBY e SHUR (1975) avaliaram a permeabilidade de  $O_2$  e  $N_2$  em várias blendas de PVC-EVA preparadas mecanicamente, com o EVA contendo diferentes teores de VAc (45% e 65% em peso de VAc), obtidas a diferentes temperaturas de processamento (160°C e 180°C). Estas blendas também foram caracterizadas por Análise Dinâmico-Mecânica, medidas de densidade e difração de raios-X. Com os aumentos dos teores de VAc no EVA e da temperatura de processamento (calandragem), verificou-se um decréscimo da taxa de permeação (P) e da taxa de difusão (D). Além disso, os valores experimentais da densidade da blenda PVC-EVA (45% VAc) concordaram com os valores calculados assumindo-se a aditividade dos dois componentes, enquanto que nas blendas PVC-EVA (65% VAc) os

valores experimentais foram maiores do que os calculados. Os resultados foram interpretados como consequência do melhor empacotamento das moléculas e do aumento das interações entre o PVC e EVA devido à maior porcentagem de VAc no EVA, assim como ao aumento da temperatura de processamento que provoca maior gelificação das partículas de PVC e melhoria no processo de mistura dos polímeros. Testes de difração de raios-X não evidenciaram cristalinidade nas blendas estudadas.

Um sensível aumento dos valores de P (Taxa de permeação) e D (Taxa de difusão) foram observados nas blendas PVC-EVA (45% VAc) contendo 7,5% em peso de EVA. O mesmo não ocorreu com a blenda contendo o EVA com 65% VAc. Análises dinâmico-mecânicas mostraram que as blendas PVC-EVA (65% VAc) processadas a 160°C comportam-se como um sistema semi-compatível, apresentando uma máxima interação na composição 50/50. Quando a temperatura de processamento é maior que 180°C o nível de compatibilidade é aumentado, pois as partículas de PVC são gelificadas, provocando melhor grau de homogeneidade na mistura.

A utilização da Ressonância Magnética Nuclear (NMR), em estudos sobre polímeros normalmente se limita às análises dos processos de tempo de relaxação Spin-Spin ( $T_2$ ) e Spin-lattice ( $T_1$ ), como funções da temperatura e da composição. A técnica de NMR apresenta algumas vantagens em relação a análise dinâmico-mecânica, visto que o sinal poderá ser independente da forma e das interações das fases em mistura binárias. Isto permite uma decomposição multi-tempo no processo de relaxação, assim como melhor análise das fases constituintes da mistura. As magnitudes de  $T_1$  e  $T_2$  são influenciadas pelos movimentos moleculares (Newman, Paul, 1979; Olabisi, Robeson, 1979).

ELMQVIST e SVANSON (1975) mostraram que o RMN de linha larga (wide line) é um instrumento sensível na detecção de pequenas quantidades de uma fase mole embebida em uma matriz rígida. A razão disto é que a ressonância de prótons na fase mole é relativamente aguda quando comparada com a banda de ressonância dos prótons da matriz. A intensidade da banda da fase mole é bastante alta e evidente, mesmo a

baixas concentrações, como a 1%. Nestes estudos ELMQVIST e SVANSON utilizaram a blenda PVC (fase rígida) - EVA com 45% VAc (fase mole), com composições variando entre 3% a 7% de EVA na blenda. Observou-se uma solubilidade parcial do EVA no PVC, assim como uma quase completa separação dos componentes quando as amostras das blendas foram submetidas a tratamento térmico, 170°C, durante 40 minutos.

Em estudos posteriores ELMQVIST e SVANSON (1975), e ELMQVIST (1977) analisaram o grau de compatibilidade nas blendas PVC-EVA (45% VAc) obtidas através de precipitação de uma solução de PVC e EVA dissolvidos em Tetra-Hidro-Furano (THF), e em amostras de PVC enxertados (graftizados) em EVA, submetidos à calandragem a 170 °C. Os resultados confirmaram na amostra precipitada a existência de uma fase intermediária, isto é, uma fração de EVA solúvel em PVC, bem como a presença dos componentes individuais livres. Nas amostras polimerizadas por enxertia (graft polymerization) processadas em calandra verificou-se o mesmo fenômeno, reforçando assim a indicação de que o sistema PVC-EVA (45% VAc) é semi-compatível.

Em 1977, ELMQVIST e SVANSON utilizaram a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para investigar a compatibilidade das blendas PVC-EVA (45% VAc), contendo as seguintes porcentagens em peso de EVA: 7,5 ; 13 e 25%. As amostras foram obtidas por precipitação de solução de PVC e EVA em THF e também por enxertia (graftização) do PVC em EVA seguido de processamento em calandra. As duas temperaturas de transição vítrea encontradas para as blendas analisadas não coincidiram com aquelas dos componentes puros. O aumento do valor da menor Tg (EVA) e diminuição da Tg de maior valor (PVC) com o aumento do conteúdo de EVA nas blendas, indicam uma compatibilidade mútua.

Os métodos diéletricos para determinar a miscibilidade polímero-polímero são bastante similares aos métodos dinâmico-mecânicos. Neste caso a amostra é submetida a um campo elétrico alternado que produz uma polarização, a qual ficará atrasada em relação ao campo elétrico aplicado pelo mesmo ângulo de fase, dependendo do movimento molecular do sistema. A interpretação dos dados é similar aos métodos

dinâmico-mecânicos. Para que seja aplicado este método, os polímeros devem conter grupos polares, o que limita sensivelmente o uso desta técnica de análise à polímeros. A principal vantagem do método dielétrico sobre o método dinâmico-mecânico é a possibilidade de se utilizar uma ampla faixa de frequência na análise (Fernández, 1990).

RELLICK e RUNT (1985, 1986a, 1986b) utilizando métodos dielétricos realizaram estudos sobre a miscibilidade e o comportamento das fases na blenda PVC-EVA. Foram utilizados dois tipos de EVA, contendo 45 e 70% em peso de VAc. As blendas foram obtidas através da mistura de soluções contendo cada componente polimérico com THF, e posterior evaporação do solvente ao ar livre, obtendo-se assim amostras na forma de filmes. Nas blendas PVC-EVA (70% VAc) verificou-se a miscibilidade para as composições contendo teores acima de 25% em peso de EVA, e nas composições com teores de EVA menores de 25%, observou-se evidências da existência de duas fases. Nas blendas PVC-EVA (45% VAc) verificou-se miscibilidade apenas nas composições extremas, 5 e 90% de EVA, e nas composições intermediárias observou-se a presença de duas fases parcialmente miscíveis.

DEANIN e SHAH (1981, 1987) realizaram estudos sobre o sistema PVC-EVA, avaliando através das propriedades mecânicas e térmicas a influência do teor de VAc contido no EVA, assim como o índice de fluidez (MFI - melt flow index, que tem comportamento inverso ao do peso molecular) e a relação entre as composições das blendas PVC/EVA produzidas. Observou-se que para blendas de PVC/EVA com 0 - 25% de EVA (utilizado como modificador de impacto) o pico sinérgico ocorreu entre 5 - 15% de EVA. Contudo o aumento do teor de VAc no EVA deslocou o pico na direção da maior concentração de EVA e o tornou mais largo. Em estudos posteriores DEANIN et. al. (1987) avaliaram o grau de compatibilidade da blenda PVC-EVA através da técnica calorimetria diferencial de varredura (DSC). Foram testadas blendas com as seguintes composições PVC/EVA: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100, obtidas através de processos de mistura física (calandra, 168°C). Os copolímeros EVA utilizados apresentavam as seguintes concentrações de VAc; 09, 18, 28 e 51% em peso. Verificou-se

que o incremento do teor de VAc aumenta a polaridade do EVA, produzindo uma ligação interfacial entre as fases, provocando desta forma uma melhor miscibilidade entre os dois polímeros.

Em recente estudo, CRUZ-RAMOS e PAUL (1989) avaliaram as interações em blendas PVC-EVA utilizando-se de compostos de baixo peso molecular análogos aos polímeros. Assim, as diferentes composições de Acetato de Vinila no copolímero foram simulados através da mistura de Heptano com Acetato de Etila ou com vários outros Acetato de Alquila. Como modelo para o PVC foi escolhido o 2,4 Di-Cloro Pentano (2,4-DCP). Calores de mistura endotérmicos foram observados nas composições onde as blendas PVC-EVA apresentam separação de fases. Uma janela de miscibilidade foi observada nas blendas PVC-EVA onde o conteúdo de VAc contido no EVA varia entre 50 a 85% em peso. A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para acompanhar as características do grupo carbonila, C=O, quando as moléculas análogas foram colocadas em ambientes moleculares diferentes. Tal observação sugere a existência de três mecanismos governantes do comportamento das fases na blenda polimérica denominada como: a) forças dispersivas, b) quebra das interações dipolo-dipolo entre as carbonilas no EVA e c) uma interação específica entre os grupos C=O e CHCl, que foi identificada nos compostos análogos aos polímeros. Vale salientar que apenas o último mecanismo contribui exotérmicamente para a entalpia da mistura.

BRAUN et. al. (1991) investigaram interações específicas nas blendas binárias de Policloreto de Vinila (PVC) com copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila (EVA) através da observação das alterações da banda de absorção da carbonila (C=O) utilizando um espectrômetro infravermelho (FTIR - Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier) dotado de um atenuador de reflexão (ATR), o que possibilita a detecção de variações nas bandas de absorção da ordem de  $2\text{cm}^{-1}$ . Verificou-se através deste estudo que nas blendas homogêneas (miscíveis) ocorreu

uma alteração na banda de absorção da carbonila, enquanto que para as blendas heterogêneas (imiscíveis) não se observaram alterações da referida banda de absorção.



## **4 - MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 - INTRODUÇÃO**

Este capítulo está subdividido em duas partes. Na parte inicial, materiais, serão mencionados os componentes poliméricos utilizados na produção das blendas PVC\* - EVA, e algumas de suas propriedades e características. Na parte posterior, métodos, serão descritos a metodologia de preparação das blendas PVC\* - EVA e os ensaios utilizados para caracterizá-las.

### **4.2 - MATERIAIS**

#### **4.2.1 - COPOLÍMERO ETILENO - ACETATO DE VINILA (EVA)**

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

As principais características dos copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila, EVA, são as seguintes:

- Apresentam excelente flexibilidade e tenacidade.
- Apresentam elasticidade similar à borracha.
- Apresentam excelente transparência.

A estrutura química do EVA é mostrado na figura 04

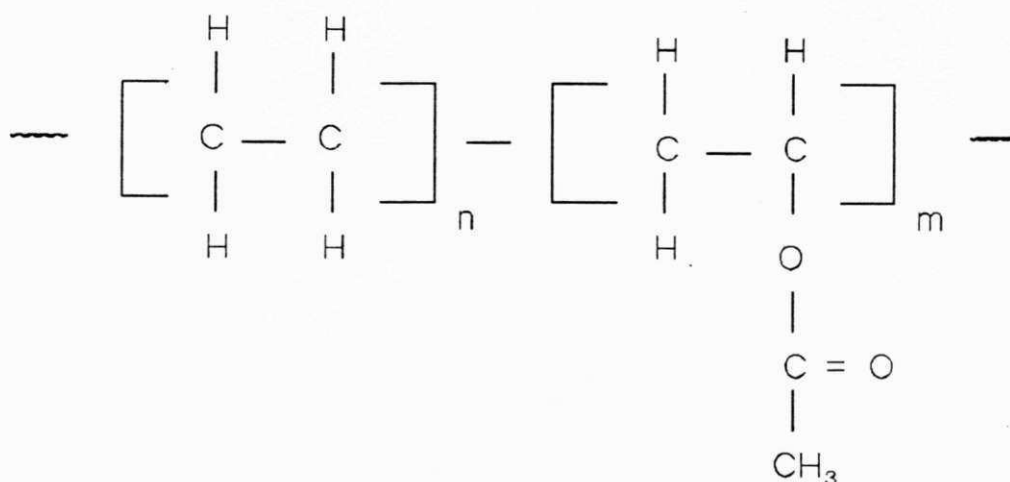


Figura 04 - Estrutura química do Copolímero Etileno - Acetato de Vinila (EVA).

As propriedades do EVA dependem basicamente de dois fatores:

- Conteúdo de Acetato de Vinila, VAc (% em peso).
- Índice de fluidez, MFI (g/10 min).

A medida que o teor de Acetato de Vinila (VAc) aumenta, suas propriedades tornam-se mais próximas às da borracha ou do PVC plastificado. Quando a proporção de VAc é baixa, o EVA apresenta propriedades similares ao PEBD.

Os copolímeros Etileno-Acetato de Vinila utilizados neste estudo foram fornecidos pela Politeño Indústria & Comércio S.A., Camaçari - BA.

A Tabela 01 apresenta as características dos copolímeros EVA utilizados neste trabalho. As propriedades mecânicas tabeladas referem-se a valores obtidos na ruptura das amostras.

Tabela 01 - Características dos copolímeros EVA.

POLÍMERO	% VAc	MFI (g/10 min)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Resist. Tração (MPa)	Elongação (%)
VAE-510	60	-	1,07	6,37	630
RB-11	41	60	0,98	3,92	1300
HM-2528	28	25	0,95	13,73	800
HM-0728	28	07	0,96	25,50	850
HM-150	24	150	0,94	7,85	740
HM-30	24	30	0,94	14,71	760

#### 4.2.2 - COMPOSTO DE POLICLORETO DE VINILA (PVC)

O Policloreto de Vinila, PVC, é um dos termoplásticos mais utilizados mundialmente na indústria de calçados, apresentando boas características de desempenho, tais como: boa estabilidade térmica e dimensional, boa resistência química, ser auto-extingüível. Uma ampla faixa de aplicação do PVC é obtida a partir de formulações específicas com vários tipos de aditivos. A composição básica do composto de PVC utilizados neste estudo é apresentada na tabela 02 e a estrutura química do polímero, na figura 05.

Tabela 02 - Composição básica do composto de PVC.

COMPOSIÇÃO BÁSICA DO COMPOSTO DE PVC	
COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO (PCR)
PVC SP-1100	100
DOP	40
DRAPEX 6.8	5 - 6
MAKESTAB 4100	2 - 3
AC. ESTEÁRICO	0,25 - 1,0

O DOP (DI-OCTIL FTALATO) é o plastificante utilizado. O DRAPEX 6.8 é um óleo de soja epoxidado e tem como função auxiliar na plastificação e na estabilidade térmica do composto. O MAKESTAB 4100 é um estabilizante organo-metálico (Estearato de Cádmio-Bário) que atua na inibição do HCl proveniente de dehidrocloração do PVC. O Ácido Esteárico é um auxiliar de processamento (lubrificante externo).

O composto de PVC foi fornecido pela Politeno Ind. & Comer. S.A., sendo que o fabricante do referido composto é a Cycian Sul Indústria de Plásticos Ltda. Na Tabela 03 observamos algumas propriedades do composto de PVC utilizado neste trabalho.

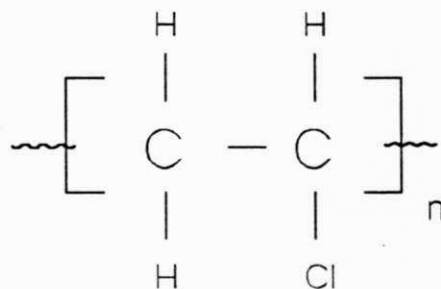


Figura 05 - Estrutura química do Policloreto de Vinila (PVC).

Tabela 03 - Característica do composto de PVC.

CARACTERÍSTICAS DO COMPOSTO DE PVC			
PROPRIEDADES	NORMA	UNIDADE	VALORES
Densidade	ASTM D-1505	$g/cm^3$	1,38
Resist. Tração	ASTM D-638	(MPa)	12,06
Elongação	ASTM D-638	%	274

### 4.3 - MÉTODOS

#### 4.3.1 - INTRODUÇÃO

Os polímeros apresentam uma ampla variedade de propriedades mecânicas comparados 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, tais como: peso molecular, ramificações e ligações cruzadas, cristalinidade e morfologia cristalina, copolimerização, plastificação, orientação molecular e influência de cargas ou reforços. Além disto, a variedade de propriedades mecânicas se deve a fatores externos tais como: temperatura, tempo, pressão, tipo de deformação e história térmica (comportamento térmico).

No caso de blendas poliméricas as propriedades mecânicas dependem não só dos constituintes individuais, mas também do processo de preparação das blendas, das condições de moldagem e do condicionamento dos corpos de provas para os ensaios. 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, etc.

A metodologia utilizada na preparação das blendas e as técnicas empregadas para caracterizá-las serão descritas abaixo.

#### **4.3.2 - PREPARAÇÃO DAS BLENDA PVC - EVA**

As blendas poliméricas podem ser classificadas segundo os métodos de obtenção (preparação). Existem três métodos principais para se obter blendas poliméricas: por solução; por reticulados poliméricos interpenetrantes e por processo mecânico. No presente trabalho, optou-se pelo processo mecânico de preparação tendo em vista a disponibilidade de equipamentos e o interesse industrial no desenvolvimento do produto.

Foram produzidas várias blendas PVC\* - EVA, conforme demonstra a Tabela 04. Os procedimentos de obtenção das amostras apresentados nas figuras 06 e 07 foram respectivamente utilizados na produção das blendas usadas nos testes reológicos e nos ensaios tênses e térmicos.

Código	BA1	BA2	BA3	BA4	BA5	BC1	BC2	BC3	BC4	BC5	BD1	BD2	BD3	BD4	BD5	BE1	BE2	BE3	BE4	BE5	BF1	BF2	BF3	BF4	BF5	BG1	BG3	BG5	
COMPOSTO PVC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
VAE-510	2,5	5,0	7,5	10	13																								
RB-11						2,5	5,0	7,5	10	13																			
HIM-2528											2,5	5,0	7,5	10	13														
HIM-0728																2,5	5,0	7,5	10	13									
HIM-150																					2,5	5,0	7,5	10	13				
HIM-30																										2,5	7,5	13	
3019-PE																													

Tabela 04 - Formulações das blendas PVC\* - EVA (pcr).

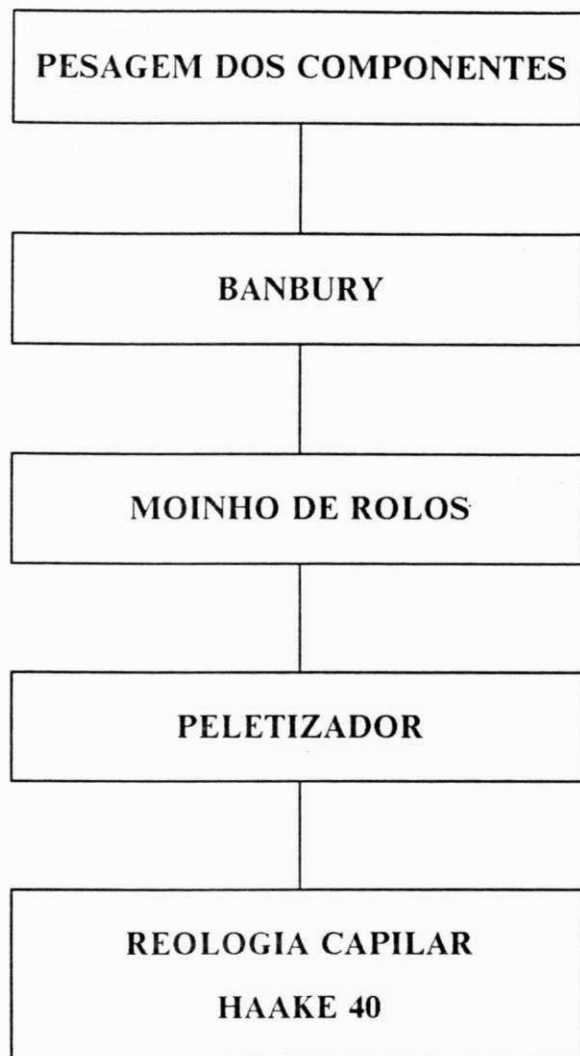


Figura 06 - Fluxograma de obtenção das amostras analisadas por reologia.





Figura 07 - Fluxograma de obtenção das amostras utilizadas nos ensaios tênses e térmicos.

O processo de obtenção das amostras testadas reológicamente consistiu da pesagem dos componentes das blendas em quantidades específicas para cada formulação. Em seguida, o composto de PVC foi vazado na câmara de mistura do banbury, estando a mesma com temperatura inicial em torno de 95°C. O composto de PVC sofre cisalhamento nesta faixa de temperatura durante 90 segundos, tempo necessário para iniciar o processo de plastificação do mesmo e só então o pistão é abaixado, promovendo desta maneira uma melhor plastificação. Nesta etapa do processo a temperatura da câmara deve estar na faixa dos 120°C e o tempo de processamento em torno dos 180 segundos (o acréscimo da temperatura é realizado pelo,

aquecimento dos equipamentos através de vapor e pelo cisalhamento da massa polimérica). Após 180 segundos foi adicionado o EVA e novamente o pistão abaixado para a obtenção de uma melhor mistura da massa polimérica. Após o tempo de 400 segundos a temperatura na câmara atinge de 125-130°C, e a descarga da massa é realizada. A massa polimérica foi então levada a um moinho de rolos (calandra), dotado de aquecimento e operando a uma temperatura de 130°C por 3 minutos. Os rolos operam com uma relação de velocidade de 1:1,2 de forma a proporcionar um melhor cisalhamento da massa e a adesão da manta em um dos rolos. Esta manta foi cortada e realimentada ao moinho de rolos para formar uma nova manta que foi finalmente cortada, resfriada a temperatura ambiente e posteriormente picotada em um peletizador. Os grânulos (pellets) assim obtidos foram embalados e posteriormente utilizados nos testes reológicos realizados em extrusora monorosca Haake Rheomex 254 com L/D = 25 apresentando o seguinte perfil de temperatura: 130°C zona 01, 140°C zona 02, 150°C zona 03 e 150°C na matriz capilar. Os equipamentos utilizados foram um misturador interno tipo banbury da marca FERREL, modelo BR com capacidade 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 e uma extrusora Haake Rheomex 254, acoplada a um reômetro de torque System 40 da Haake-Büchler.

As blendas submetidas a testes de tração, DSC e DMTA foram obtidas em misturador interno Rheomix 600. Isto devido à pequena quantidade de material necessária para realização dos testes, como também ao controle rígido e monitoramento constante da temperatura na câmara de mistura, RHEOMIX 600. O acompanhamento sistemático do torque e da temperatura da massa polimérica garante um melhor controle e o estabelecimento do real comportamento térmico do material obtido. As condições do processo de mistura (figura 07) foram as seguintes: massa total do material processado 51,75 g; temperatura da câmara de mistura 140°C, velocidade do rotor 40 RPM e tempo total de mistura de 07 minutos. O procedimento em termos gerais é idêntico ao anterior, com adição do composto de PVC seguido da adição do EVA após

verificação do início da plastificação do composto de PVC que ocorria entre 50 a 75 segundos de trabalho. O momento adequado à adição do EVA era determinado monitorando-se a curva de torque obtida com o equipamento e ilustrado na figura 08 (seta indica o momento da adição do copolímero EVA).

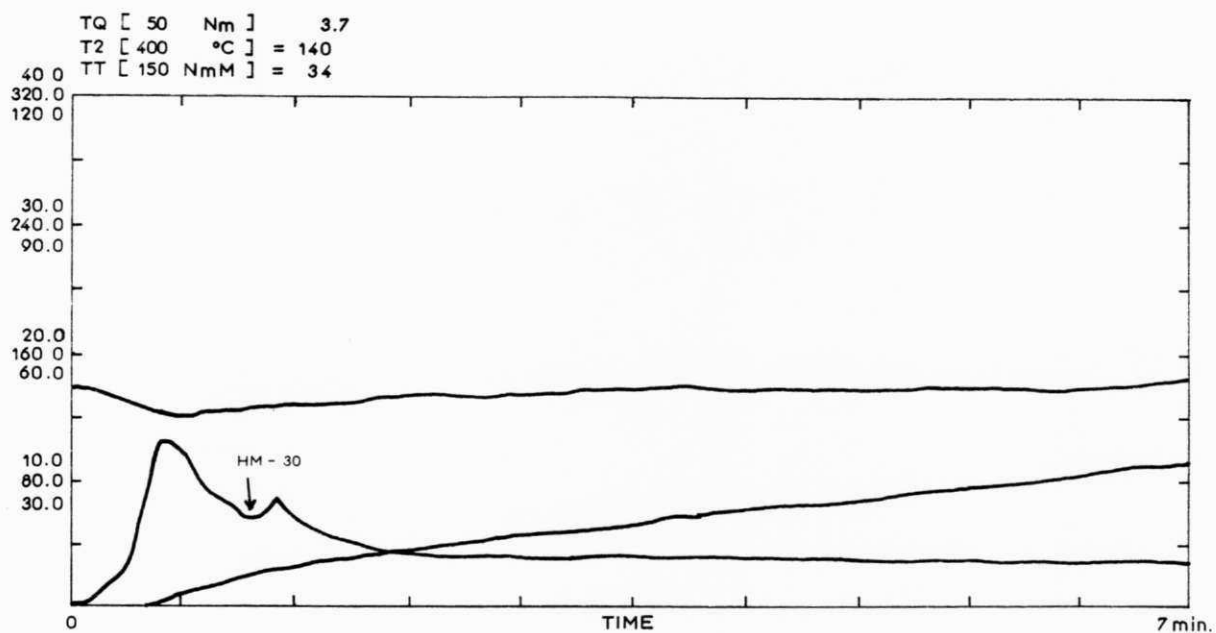


Figura 08 - Reometria de Torque da Blenda BG-5.

### 4.3.3 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

Seguiu-se a norma ASTM D-638 com corpos de prova do tipo IV em máquina universal de tração INSTRON com célula de carga de 50 Kg. A Tabela 05 fornece as dimensões do corpo de prova tipo IV. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ , e umidade relativa do ar de  $50 \pm 5\%$ , e com velocidade de ensaio de 500 mm/min.

Tabela 05 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de tração, em milímetros (mm).

DIMENSÕES	VALORES
W = Largura da secção estreita	13
L = Comprimento da secção estreita	57
Wo = Largura da secção larga	19
Lo = Comprimento total da amostra	165
D = Distância entre as garras no teste	115

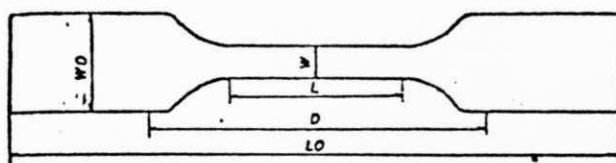


Figura 09 - Corpo de Prova ASTM D-638, tipo IV para ensaio de resistência a tração.

Os resultados apresentados para as propriedades mecânicas das diferentes blendas representam a média aritmética de pelo menos cinco determinações, sendo que os

valores que afastaram-se mais que 10% da média foram descartados e refeitos novos ensaios.

A obtenção dos corpos de prova para os ensaios de tração observou procedimento anteriormente descrito na figura 07, seguido da moldagem por compressão de uma placa, 13 x 13 cm com 3 mm de espessura, da blenda a ser analisada com posterior corte do corpo de prova através de um "Dumbell punch" com dimensões específicas, segundo a norma ASTM D638. Foram utilizadas, na confecção das placas, duas prensas hidráulicas da marca LUXOR, modelo LPB 35.15, sendo uma com aquecimento a vapor (moldagem por compressão) e outra com resfriamento a água (resfriamento da placa).

#### 4.3.4 - ENSAIOS REOLÓGICOS

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria, portanto é o estudo das respostas (deformações) de um material sujeito a uma determinada tensão ou vice-versa. Os polímeros no estado fundido apresentam características tanto de sólidos elásticos como de líquidos viscosos, portanto o conhecimento das propriedades reológicas dos sistemas poliméricos é de fundamental importância na obtenção das condições ideais de processamento.

Muitos são os tipos de reômetros ou viscosímetros capazes de realizar a caracterização reológica dos polímeros. Neste trabalho, optou-se especificamente pela técnica da reometria capilar em virtude da possibilidade de utilizar uma grande faixa de variação da taxa cisalhamento e da tensão de cisalhamento.

O reômetro de torque System 40 da Haake Büchler, permite a realização da reologia capilar de maneira contínua, por extrusão.

Os ensaios reológicos foram realizados utilizando-se uma extrusora monorosca Haake Rheomex 254 ( $L/D = 25$ ) acoplado a um capilar ( $L = 5,08$  mm e  $D = 0,0635$  mm), ambos interligados a um microcomputador. As análises reológicas das blendas PVC\* - EVA foram realizadas por extrusão com a extrusora operando com o seguinte

perfil de temperatura: 130°C zona 01, 140°C zona 02, 150°C zona 03 e 150°C na matriz capilar.

A estabilidade dinâmica das propriedades reológicas das blendas PVC\* - EVA foram determinadas no misturador interno RHEOMIX 600 utilizando-se rotores tipo roller com velocidade de rotação de 40 rpm e temperatura da câmara de 140°C. Foram monitoradas a temperatura do polímero fundido, o torque e torque totalizado durante o tempo necessário para se obter uma mistura completa. Neste estudo utilizou-se o reômetro de torque System 90 Haake Büchler do Laboratório de Engenharia de Materiais / DEMa - UFPB.

### **4.3.5 - ENSAIOS TÉRMICOS**

#### **4.3.5.1 - INTRODUÇÃO**

A análise térmica pode ser definida simplesmente como a medida de uma propriedade de um material em função da temperatura. Existem várias técnicas para a caracterização térmica de polímeros, dentre as quais se destacam: análise térmica diferencial (DTA), termogravimetria (TGA), análise termo-mecânica(TMA), análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA ou DMA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Nas técnicas DTA e DSC, a amostra e a referência são aquecidas a uma taxa constante e as transições (exo ou endotérmicas) sofridas pela amostra são registradas. A DTA mede a diferença de temperatura e a DSC a temperatura e a entalpia da transição. A TGA por sua vez, mede as alterações de peso da amostra em função da temperatura, principalmente a elevadas temperaturas. O efeito do aquecimento de uma amostra polimérica sob solicitação mecânica estática pode ser caracterizada por TMA. Nesta técnica, a amostra é submetida a uma tensão constante enquanto é aquecida a uma taxa constante. O mesmo princípio é aplicado através das técnicas DMTA e DMA,

onde o esforço mecânico é aplicado ciclicamente em função do tempo. Ambas as técnicas determinam como a rigidez da amostra é alterada em função do aumento da temperatura.

Nesta secção abordaremos as técnicas utilizadas neste trabalho, para caracterizar os polímeros e blendas produzidas, i.e, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial e análise termo-dinâmico-mecânica.

#### **4.3.5.2 - TERMOGRAVIMETRIA.**

Termogravimetria (TGA), é uma técnica dinâmica na qual a perda de peso de uma amostra é medida continuamente enquanto sua temperatura é aumentada a uma taxa de aquecimento constante. Alternativamente, a perda de peso pode ser medida como uma função do tempo a uma temperatura constante. O principal uso da TGA em polímeros tem sido nos estudos da decomposição e estabilidade térmica de materiais expostos em ar ou em atmosfera inerte. Sua utilização também é difundida nos estudos de reações no estado sólido, na caracterização de misturas, de voláteis e cinzas, nos fenômenos de absorção, adsorção e desorção, na determinação das taxas e calores latentes de evaporação e sublimação; nos estudos da degradação oxidativa, e determinação de volatilidade de plastificantes (Collins et. al., 1973; Jellinek, 1977).

Neste ensaio avaliou-se a volatilidade do Di-Octil Ftalato (DOP), utilizado como plastificante no composto de PVC, assim como a volatilização dos aditivos contidos nos copolímeros de etileno- acetato de vinila utilizados na produção das blendas.

O equipamento utilizado foi uma central analisadora térmica DU PONT modelo 9900 interligado a um microcomputador que contém o programador de temperatura e um sistema receptor e analisador de dados, onde estão interligados as células de DSC, TGA, TMA e DMA.

A termobalança Du Pont TGA-951 permite a utilização de taxas de vazão de ar de até 25 mL/s a uma pressão de uma atmosfera sem que a condição de fluxo mude de

laminar para turbulento. Pode-se utilizar amostras variando em peso de 0.5 a 500 mg e a temperatura máxima de operação é de 1200°C. Na realização dos ensaios utilizou-se amostras de 35 a 40 mg e a faixa de temperatura coberta pelo teste foi de 25°C a 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de ar sintético. Foram utilizadas panelas (porta-amostras) de alumínio. Amostras com peso maiores podem criar desvios na linearidade da elevação da temperatura devido à redução do gradiente térmico na amostra e também impedir a difusão dos gases despreendidos através da massa polimérica em análise.

Os ensaios da análise termogravimétrica foram realizados no CEPED, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia e no Laboratório de Termo-Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Sendo que, neste último o equipamento utilizado foi uma termobalança SHIMADZU TGA-50.

#### **4.3.5.3 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL**

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mede a diferença de energia requerida para manter tanto a amostra quanto o material inerte de referência à mesma temperatura (Basset et. al., 1981).

Polímeros exibem uma mudança na capacidade calorífica quando ultrapassam a região de transição vítrea. Logo, curvas calorimétricas diferenciais são gráficos da capacidade calorífica ( $C_p$ ) versus temperatura a partir da qual  $T_g$  pode ser definido como um ponto de inflexão ou descontinuidade da capacidade calorífica (Fernández, 1990).

Os ensaios foram realizados no CEPED, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Estado da Bahia, utilizando-se a célula DSC modelo 910 interligada a uma central analisadora térmica da Du Pont modelo 9900. Durante os estudos das blendas PVC\* - EVA utilizou-se uma célula especial para materiais poliméricos, onde a faixa de temperatura de operação pode variar de -150°C a 725°C. Na análise das blendas PVC\* - EVA e dos componentes individuais, composto de PVC e diversos "grades" de



EVA, utilizou-se a taxa de aquecimento de 20 °C/min. A quantidade de amostra analisadas durante cada teste foi em torno de 10 mg, e a faixa de temperatura investigada foi entre -70°C a 100°C.

#### 4.3.5.4 - ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA

Análises dinâmico-mecânicas têm sido amplamente utilizadas no estudo das propriedades dinâmico-mecânicas dos polímeros. Como resultado destas análises, a relação entre as propriedades dinâmicas e parâmetros estruturais (cristalinidade, orientação molecular, peso molecular, reticulação, copolimerização, plastificação, etc.) e variáveis ambientais ou externas (temperatura, pressão, tempo, frequência, tipo de deformação, etc.) podem ser esclarecidos. Este conhecimento do comportamento viscoelástico dos polímeros relacionados com sua estrutura molecular é necessário para o entendimento das suas propriedades finais e de processamento (Collins et. al., 1973; Murayama, 1978).

Para se determinar as propriedades dinâmico-mecânicas (tais como o módulo dinâmico  $E'$ , o módulo de perda  $E''$  e a tangente de perda  $\tan \delta$ ) usa-se técnicas, tais como as que utilizam vibrações livres (Pêndulo de Torção), ou vibrações forçadas (Reovibrômetro, DMA, DMTA). Estes parâmetros ( $E'$  e  $E''$ ) são dependentes do tempo e da temperatura. Portanto os experimentos dinâmico-mecânicos são normalmente realizados em um determinado intervalo de frequência a uma temperatura constante ou em intervalo de temperatura a uma frequência constante (Bretas, Haje, 1987; Collins et. al., 1973).

A utilização deste método baseia-se no fato do módulo dinâmico apresentar uma queda brusca na região de transição vítrea. Quando uma blenda polimérica binária está sujeita a um teste dinâmico-mecânico, dois picos separados de  $\tan \delta$  indicam um sistema contendo duas fases, onde cada pico representa o  $T_g$  de cada componente. No caso do

aparecimento de apenas um pico de  $\tan \delta$  intermediário entre os picos dos componentes individuais, tem-se uma blenda miscível.

O equipamento utilizado para a caracterização dinâmico-mecânica das blendas PVC\* - EVA foi um Analisador termo-dinâmico-mecânico PL-DMTA, da marca Polymer Laboratories, onde a  $\tan \delta$  é obtida com 0.0001 de precisão.

Os ensaios termo-dinâmico-mecânicos foram realizados nos laboratórios de análises térmicas de polímeros do Departamento de Eng. de Materiais - DEMA, da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar. Nas análises utilizou-se uma frequência de 01 Hz e a faixa de temperatura analisada foi entre  $-40^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$ .

## 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados e avaliados os dados experimentais obtidos referentes à caracterização das diversas blendas poliméricas PVC\* - EVA estudadas, bem como a de seus componentes individuais. A Tabela 06 mostra a formulação das diversas blendas investigadas, assim como os valores médios de suas propriedades tênses.

Analisou-se a influência do teor e peso molecular do EVA, como também o teor de Acetato de Vinila (VAc) dos diversos copolímeros de EVA na resistência à tração e alongação destas blendas.

A caracterização das blendas PVC\* - EVA, objeto deste estudo, foi feita por:

- a) ensaios mecânicos, onde determinou-se a resistência à tração e alongação na ruptura das amostras.
- b) reologia capilar, onde determinou-se a influência da taxa de cisalhamento na tensão de cisalhamento e viscosidade das amostras contendo 13% de copolímero EVA.
- c) testes de estabilidade dinâmica das propriedades reológicas das amostras na câmara de mistura Rheomix 600.
- d) análises térmicas, onde a miscibilidade das amostras foram determinadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA).

## 5.2 - ENSAIOS MECÂNICOS

Foram determinadas a resistência à tração (MPa) e a elongação porcentual (%) na ruptura para as diversas formulações da blenda PVC\* - EVA e os resultados tabulados. Os valores apresentados na tabela 06 referem-se a uma média aritmética de pelo menos 4 ensaios por ponto. O desvio padrão representa a dispersão dos dados.

### 5.2.1 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA RUPTURA

A análise dos resultados apresentados na Tabela 06 e ilustrados nas figuras 10 e 11 para a resistência à tração na ruptura<sup>(01)</sup> das blendas, mostram que:

- 1 - a resistência do composto de PVC é superior à de todas as blendas investigadas.
- 2 - para cada blenda específica, a resistência diminui à medida que aumenta o teor do copolímero EVA nas blendas.
- 3 - a resistência das blendas tende a ser tanto maior quanto maior for o teor de Acetato de Vinila presente no copolímero EVA (BA > BC > BD > BF).

---

(01) É a tensão aplicada ao corpo de prova quando ocorre a ruptura.

Tabela 06 - Propriedades mecânicas das blendas PVC\* - EVA.

Tipo EVA	MFI	% VAe	% EVA Blenda	Código Amosua	R. Tração Rupt. (MPa)	Desvio R. Ti. Rupt. (MPa)	Elongação (%)	Desvio Elongação (%)
---	---	---	0	PVCLC	12,00	0,10	274	4,5
			2,5	BA-1	11,51	0,16	295	7,7
			5,0	BA-2	11,03	0,51	320	3,6
VAE-510	-	60	7,5	BA-3	11,01	0,22	338	2,1
			10	BA-4	10,78	0,28	323	5,1
			13	BA-5	10,63	0,22	316	9,5
			2,5	BC-1	10,56	0,82	284	16,0
			5,0	BC-2	10,31	0,55	294	10,8
RB 11	60	41	7,5	BC-3	10,21	0,88	303	14,8
			10	BC-4	9,88	0,21	297,5	9,6
			13	BC-5	9,71	0,49	279	4,9
			2,5	BD-1	11,14	0,66	262,5	7,1
			5,0	BD-2	10,61	0,52	258,5	6,5
HM-2528	25	28	7,5	BD-3	10,15	0,49	257	5,9
			10	BD-4	8,96	0,59	231	7,3
			13	BD-5	7,04	0,17	218	14,6
			2,5	BE-1	11,18	0,15	260,7	4,4
			5,0	BE-2	10,77	0,43	264,5	3,2
HM-0728	07	28	7,5	BE-3	10,54	0,32	263,5	4,5
			10	BE-4	9,16	0,17	236,5	4,8
			13	BE-5	8,30	0,33	226	7,9
			2,5	BF-1	10,47	0,44	256	15,7
			5,0	BF-2	9,51	0,90	244	9,1
HM 150	150	24	7,5	BF-3	8,30	0,77	223	7,7
			10	BF-4	7,34	0,37	209	9,5
			13	BF-5	6,70	0,56	195	11,8
			2,5	BG-1	10,65	0,45	254	11,8
HM-20	30	24	7,5	BG-3	8,51	0,63	222	8,8
			13	BG-5	7,05	0,30	199	17,0

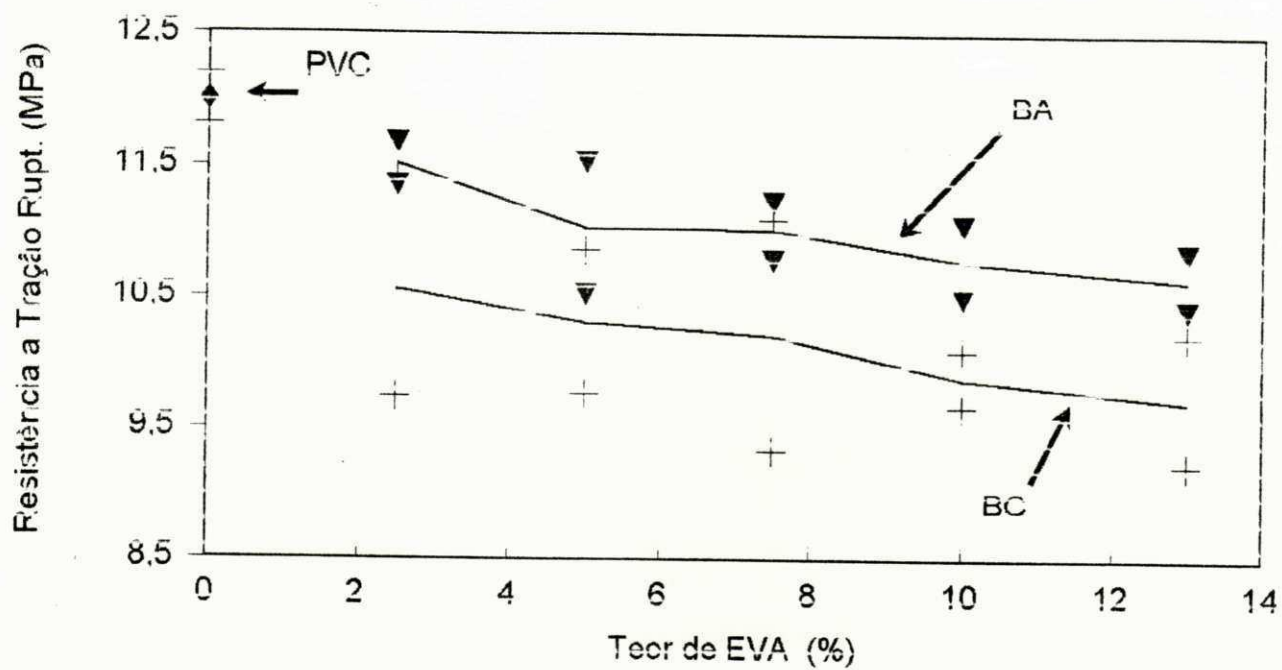


Figura 10 - Resistência a tração das Blendas PVC\* - EVA, BA e BC.

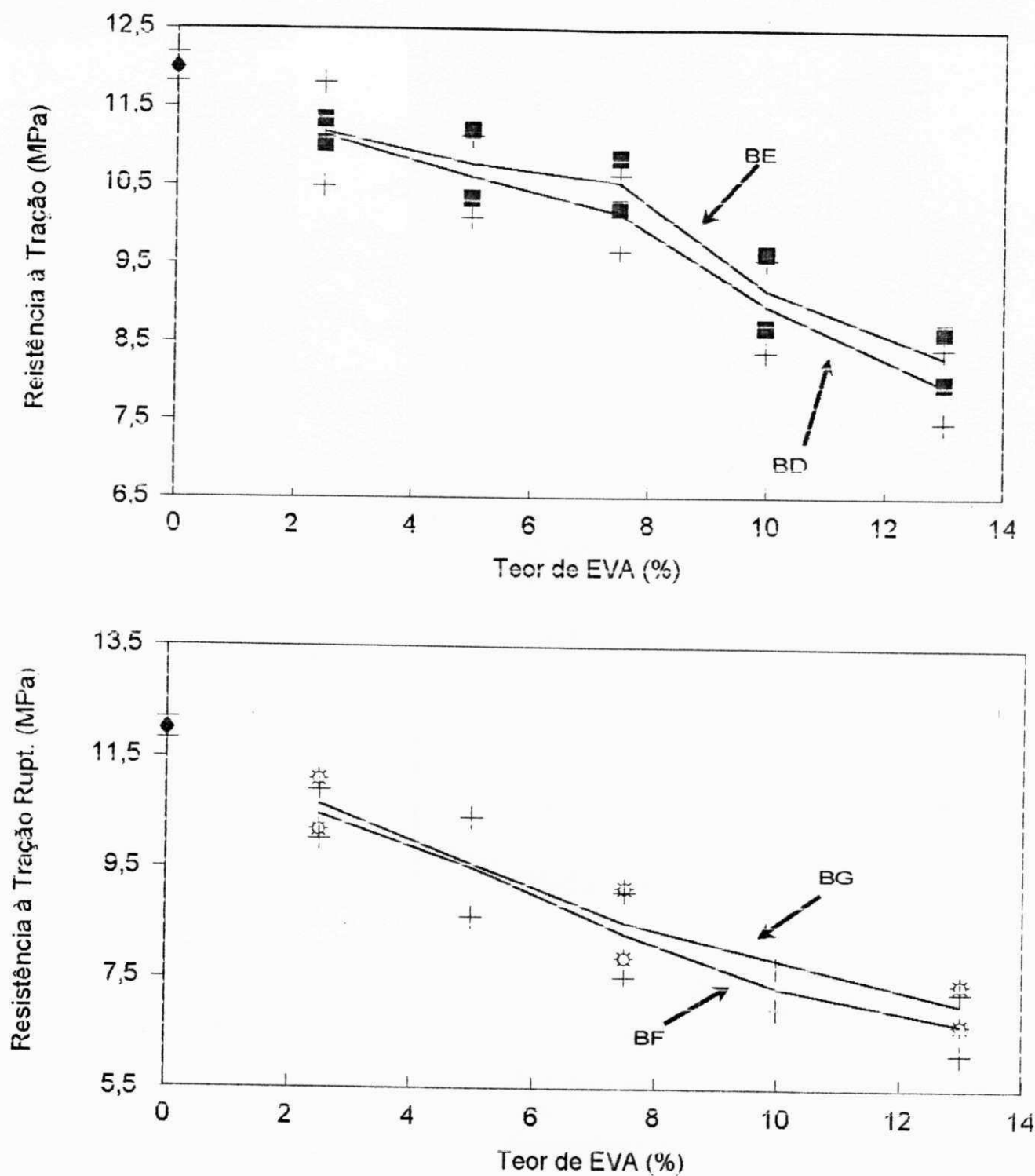


Figura 11 - Resistência a tração das Blendas PVC\* - EVA BE e BD (A), BG e BF (B).

A diminuição da resistência nas blendas em relação ao composto de PVC era esperada, visto que os copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila são bastante flexíveis e apresentam resistência à tração na ruptura substancialmente menores do que a do composto de PVC (vide Tabela 03). As blendas costumam apresentar valores intermediários aos das propriedades dos seus componentes individuais. A queda na resistência das blendas com o aumento da concentração do copolímero EVA segue o mesmo raciocínio. Um aumento da concentração do componente de menor resistência, no caso o copolímero EVA, provoca uma diminuição das propriedades mecânicas das blendas.

O fato das blendas de PVC\* - EVA apresentarem resistência crescente com o teor de acetato no copolímero é atribuído à melhor miscibilidade entre os seus componentes. Maiores teores de acetato de vinila no copolímero de EVA implicam num aumento da polaridade do EVA, favorecendo assim a sua miscibilidade com o composto de PVC, tornando o produto mais homogêneo e com melhores propriedades mecânicas. Estes resultados confirmam as pesquisas anteriores realizadas por Deanin e Shah (1983), Deanin et. al. (1987), Feldman e Rusu (1973).

O efeito do peso molecular dos copolímeros de EVA na resistência das blendas PVC\* - EVA foi analisado para dois tipos de copolímeros de EVA com mesmo teor de VAc e diferentes pesos moleculares (MFI), ficando evidenciado que a resistência das blendas aumenta levemente com a redução do MFI do copolímero. Isto é atribuído ao aumento do peso molecular do copolímero.

### **5.2.2 - ELONGAÇÃO PORCENTUAL NA RUPTURA.**

A análise dos resultados apresentados na Tabela 06 e ilustrados nas figuras 12 e 13, para a elongação porcentual na ruptura<sup>(01)</sup>, mostram que:

---

(01) É a elongação sofrida pelo corpo de prova no momento da ruptura.



- 1 - a elongação das blendas aumenta à medida que o teor de acetato de vinila contido no copolímero EVA aumenta ( $BA > BC > BD > BF$ ).
- 2 - para blendas contendo copolímero EVA com baixo teor de acetato de vinila (28 a 20% em peso de VAc), a elongação diminui à medida que aumenta-se a concentração do copolímero na blenda.

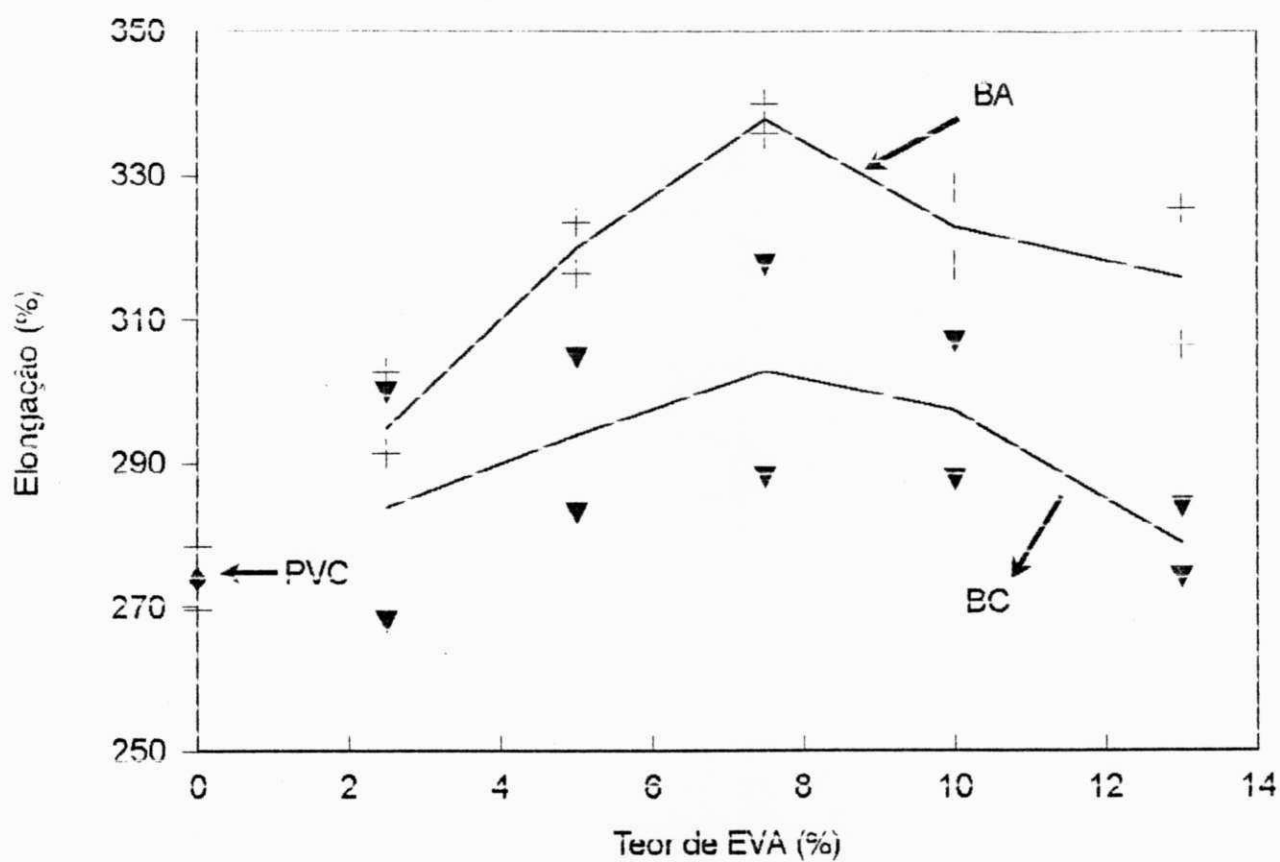


Figura 12 - Elongação percentual na ruptura das Blendas PVC\* - EVA, BA e BC.

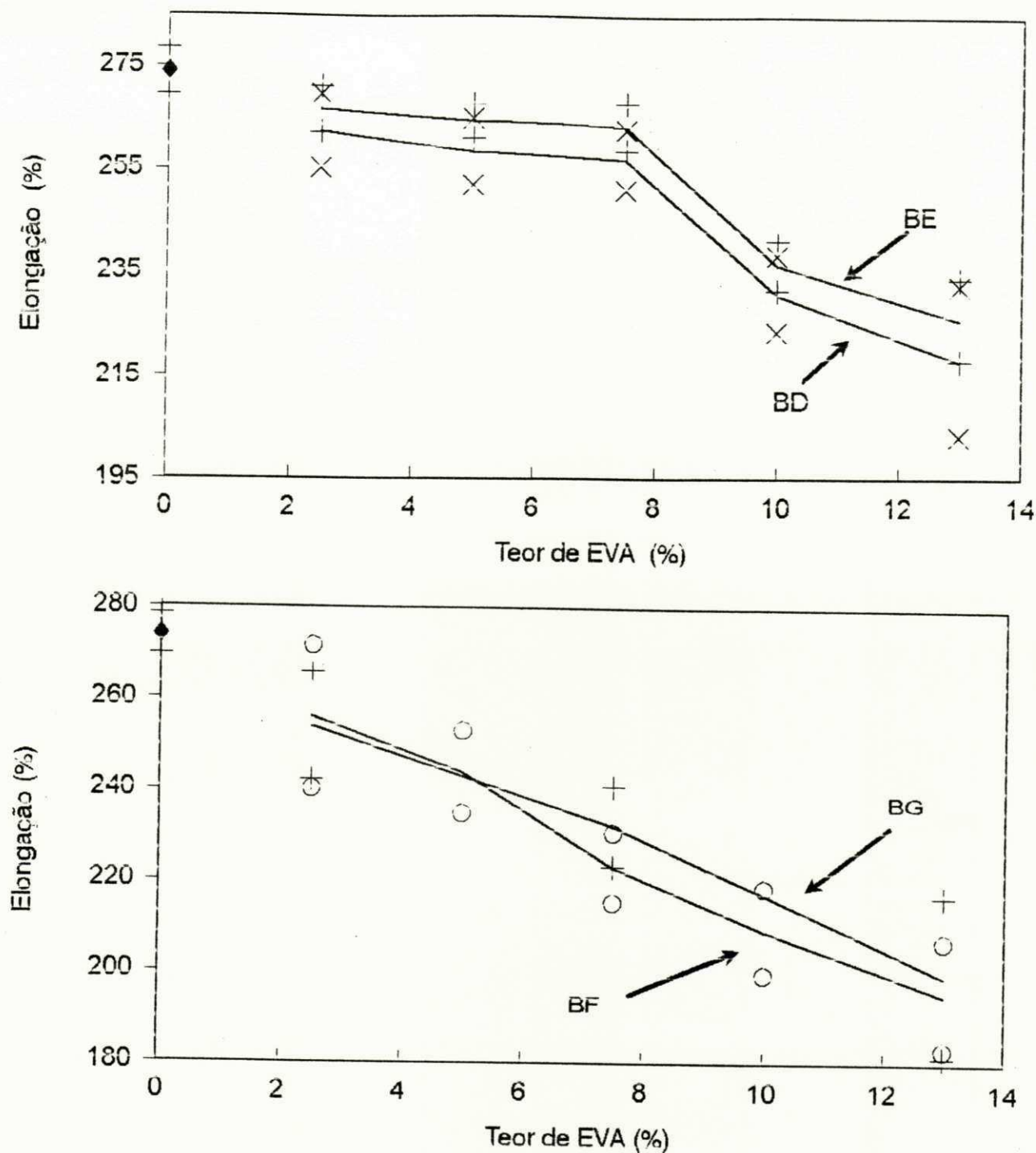


Figura 13 - Elongação das Blendas PVC\* - EVA BE e BD (A), BG e BF (B).

A elongação porcentual na ruptura das blendas PVC\* - EVA eleva-se com o aumento do teor de acetato contido no copolímero. Este acréscimo do teor de acetato

de vinila torna o copolímero mais polar, melhorando assim sua miscibilidade com o composto de PVC. Uma outra característica dos copolímeros EVA é a sua alta flexibilidade molecular, refletida na sua alta alongação porcentual na ruptura (vide Tabela 01).

As blendas contendo copolímero EVA com teor de acetato elevado apresentaram alongação porcentual superior à do composto de PVC, e aumentam com o incremento de até 7,5% de EVA, tendendo a decrescer com teores mais elevados de copolímero. Estes resultados indicam a existência de miscibilidade entre o composto de PVC e os copolímeros EVA que contêm teores elevados de Acetato de Vinila (VAc).

Para as blendas PVC\* - EVA formuladas a partir de copolímero EVA contendo teor de acetato de vinila menor ou igual a 28 % em peso (BD, BE, BF, BG), figura 13, a alongação porcentual é menor do que a do composto de PVC e diminui à medida que a concentração de copolímero aumenta, refletindo assim uma crescente heterogeneidade das blendas e conseqüente diminuição da alongação. As blendas ( $BE > BD > BF$ ) que contêm copolímero EVA de iguais teores de VAc e maiores pesos moleculares apresentaram alongação levemente maiores do que as blendas formuladas com copolímeros de menores pesos moleculares. Este comportamento é atribuído apenas ao fato do peso molecular incrementar a alongação dos materiais poliméricos.

### 5.3 - ENSAIOS REOLÓGICOS.

Na avaliação das características reológicas das blendas PVC\* - EVA utilizou-se as técnicas de reologia capilar e reometria de torque. Para estes estudos foram utilizadas apenas as formulações das blendas contendo 13% de copolímero EVA.

### 5.3.1 - REOLOGIA CAPILAR.

As propriedades reológicas mais importantes no processamento de polímeros foram analisadas para as blendas PVC\* - EVA contendo 13% de EVA. Estas propriedades são a viscosidade e a tensão de cisalhamento, as quais são dependentes da taxa de cisalhamento e da temperatura. Para estes testes reológicos manteve-se constante o parâmetro operacional temperatura, sendo que os perfis de temperatura utilizados na extrusora foram: 130°C na zona 01, 140°C na zona 02, 150°C na zona 03 e T4 = T3 na matriz capilar.

As figuras 14 e 15, ilustram respectivamente o comportamento da viscosidade (poise) e da tensão de cisalhamento (MPa) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) mantendo-se constante a temperatura do capilar em 150°C. Em ambas as figuras observa-se o comportamento pseudoplástico característico dos materiais poliméricos. Verifica-se também que todas as blendas apresentam viscosidade e tensão de cisalhamento menores do que as do composto de PVC na faixa de taxa de cisalhamento entre 1000 a 3000  $s^{-1}$ .

Em torno de 3500  $s^{-1}$ , tanto as blendas como o composto de PVC apresentam uma taxa de cisalhamento crítica, acima da qual observa-se uma tendência de comportamento newtoniano, com a viscosidade apresentando valores praticamente constantes. Os resultados de reologia capilar confirmam o comportamento plastificante do copolímero EVA nas blendas PVC\* - EVA, visto que sua incorporação melhora a processabilidade da blenda provocando uma diminuição da viscosidade (figura 14) e da tensão de cisalhamento (figura 15) necessárias ao seu processamento. O efeito global é o da redução no consumo de energia para processar o material bem como uma diminuição no tempo de plastificação do material, podendo ser utilizadas extrusoras com zonas de plastificação mais curtas.

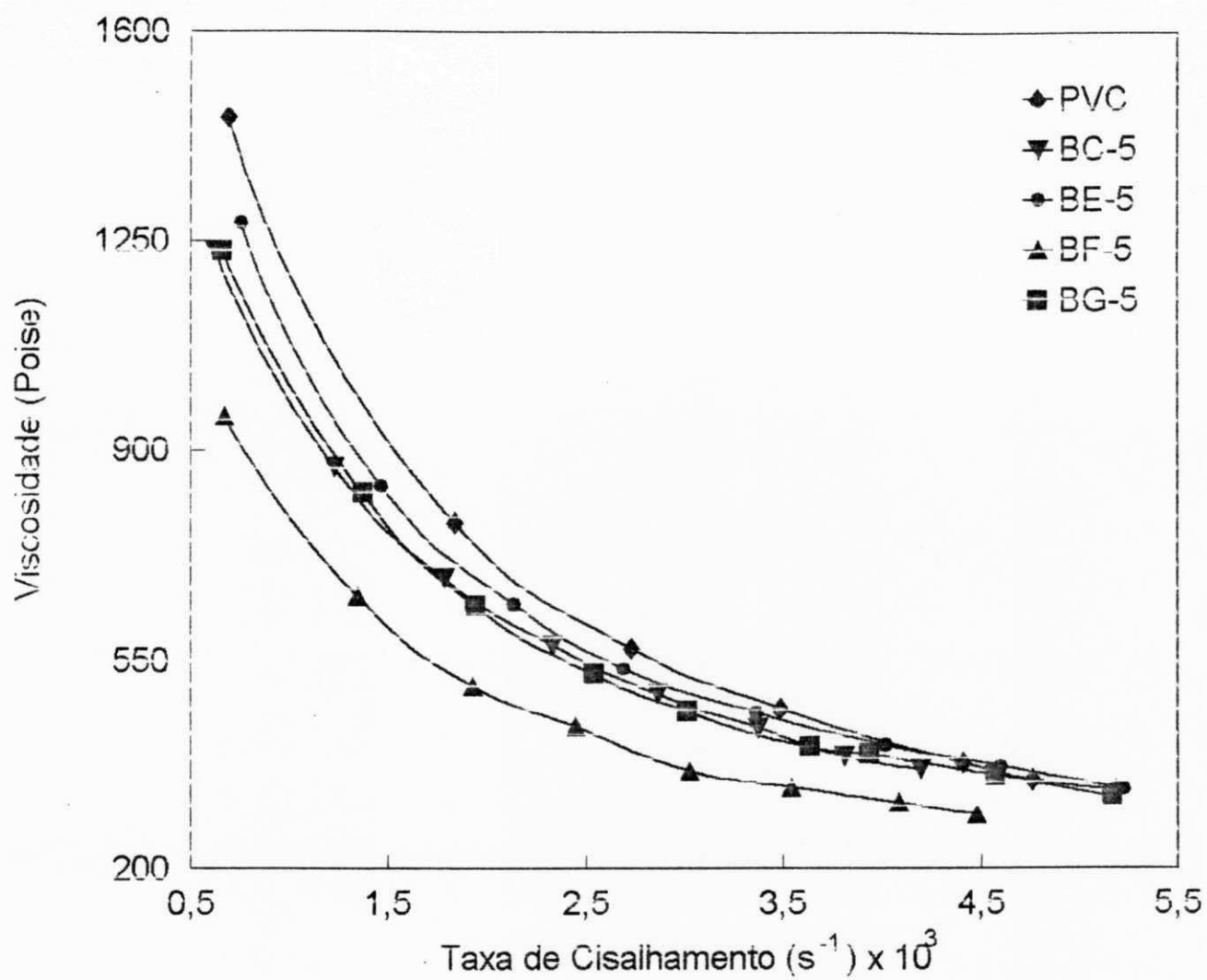


Figura 14 - Comportamento da viscosidade (Poise) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) para as diversas blendas PVC\* - EVA, contendo 13% de EVA.

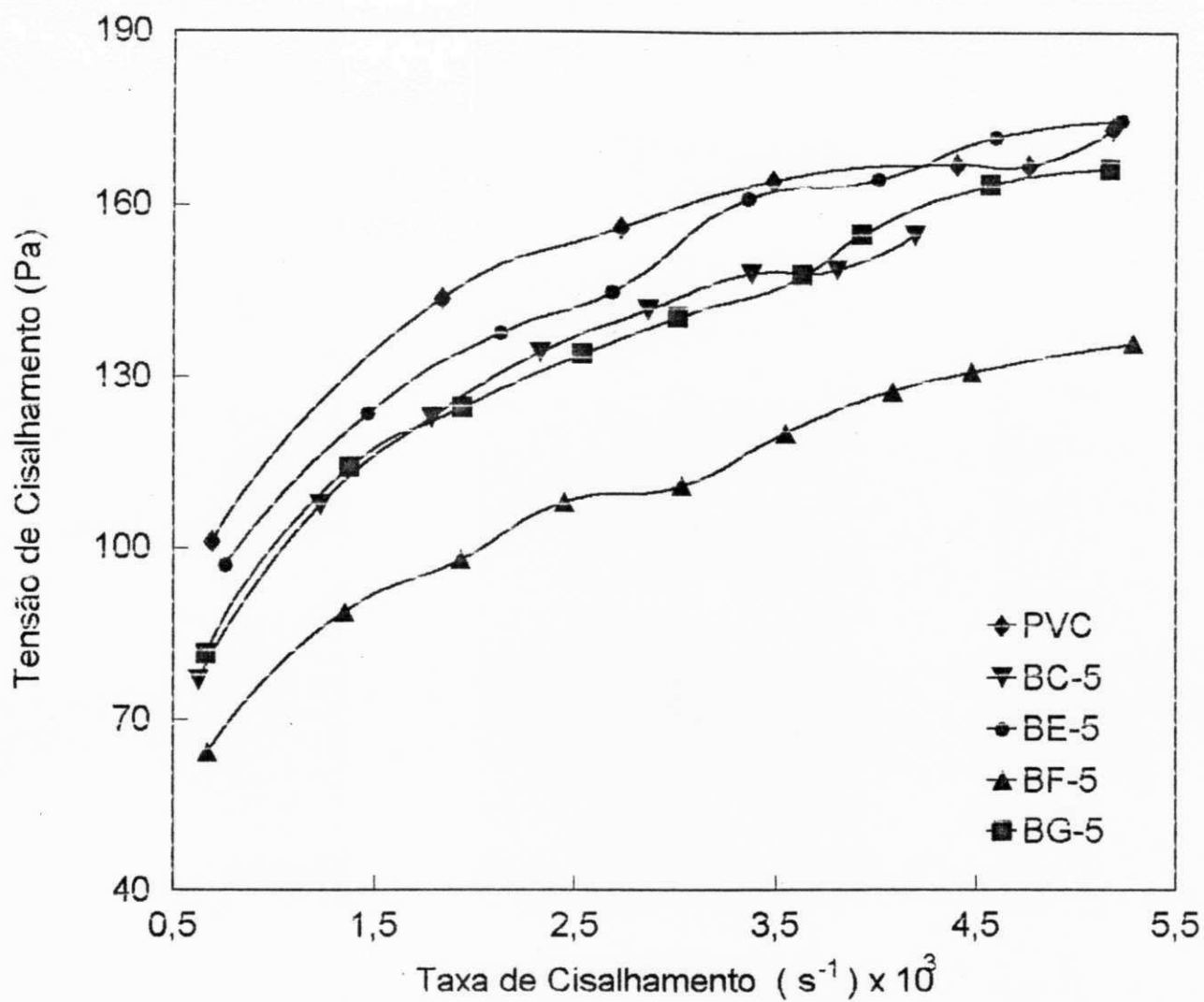


Figura 15 - Comportamento da tensão de cisalhamento (Pa) em função da taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) para as diversas blendas PVC\* - EVA, contendo 13% de EVA.

### 5.3.2 - REOMETRIA DE TORQUE.

Através da reometria de torque avaliou-se a estabilidade dinâmica das propriedades reológicas das blendas com 13% de copolímero EVA. Na Tabela 07, estão tabulados os valores do torque totalizado para cada amostra. Estes valores representam a energia total (Nm-m) de mistura gasta durante preparação mecânica das blendas. As figuras 16 a 19, mostram os reogramas para o composto de PVC e as blendas BA-5, BC-5 e BG-5. Os demais reogramas encontram-se no anexo 01.

Tabela 07 - Torque totalizado durante a preparação mecânica das blendas.

Amostra	EVA	VAc (%)	MFI	Torque Totalizado C/ 7 min mistura (Nm-m)
PVC	-	-	-	38
BA-5	VAE-510	60	-	46
BC-5	RB-11	41	60	28
BD-5	HM-2528	28	25	31
BE-5	HM-0728	28	07	32
BF-5	HM-150	24	150	29
BG-5	HM-30	24	30	34

Na Tabela 07, observa-se que em geral as blendas são mais facilmente processáveis, pois apresentam torque totalizado inferior ao do composto de PVC. A exceção foi a blenda BA-5, formulada a partir do VAE-510 que apresentou torque totalizado maior do que o apresentado pelo composto de PVC. Esta inversão de comportamento é explicada pela característica bem mais borrachosa do VAE-510, o que lhe confere uma maior viscosidade e dificuldades de processamento. Através dos reogramas da figura 17, 18 e 19 observa-se que a incorporação do VAE-510 ao composto

de PVC é mais difícil (lenta) do que a incorporação dos copolímeros EVA RB-11 (blenda BC-5) e HM-30 (blenda BG-5). Nestes dois últimos casos observa-se um tempo de incorporação menor e uma estabilização da curva de torque mais rápida.

A ausência de alterações no torque após o período de plastificação e mistura dos componentes garante a ausência de degradação do material durante o processamento nas condições experimentais empregadas neste trabalho.

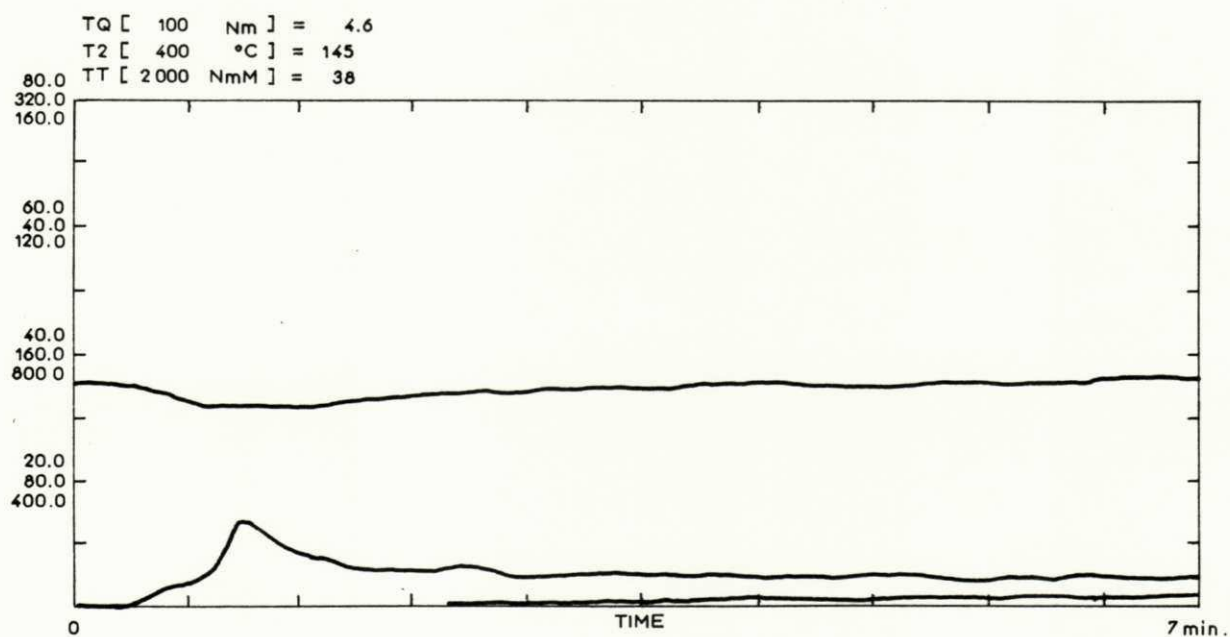


Figura 16 - Reometria de Torque do Composto de PVC.



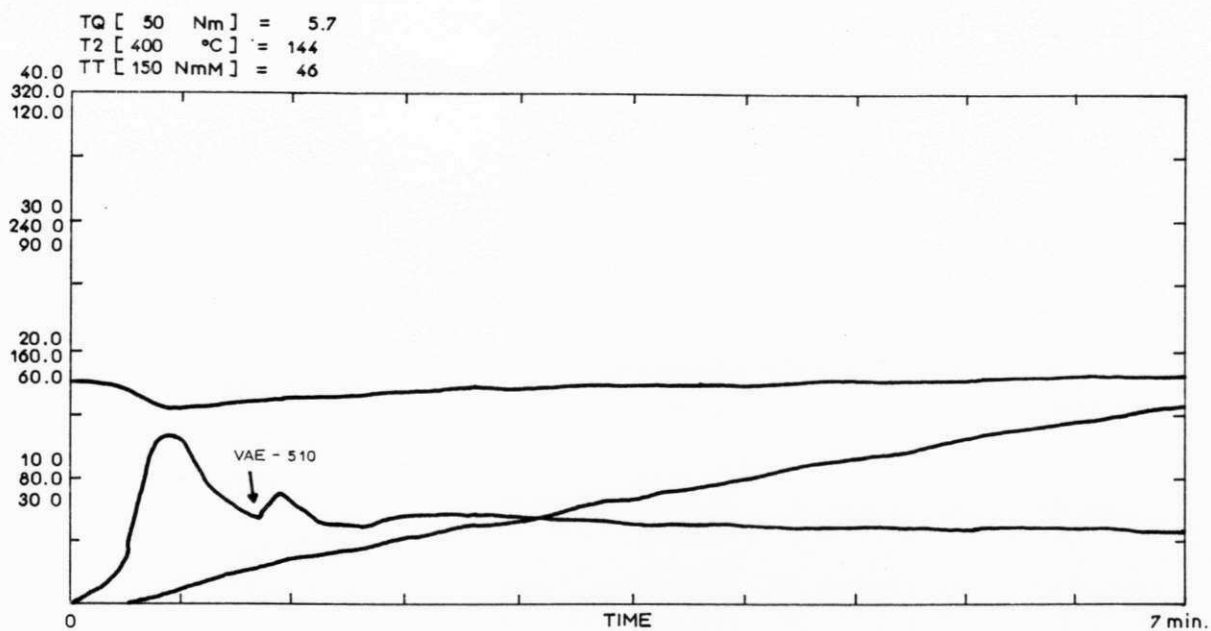


Figura 17 - Reometria de Torque da Blenda BA-5.

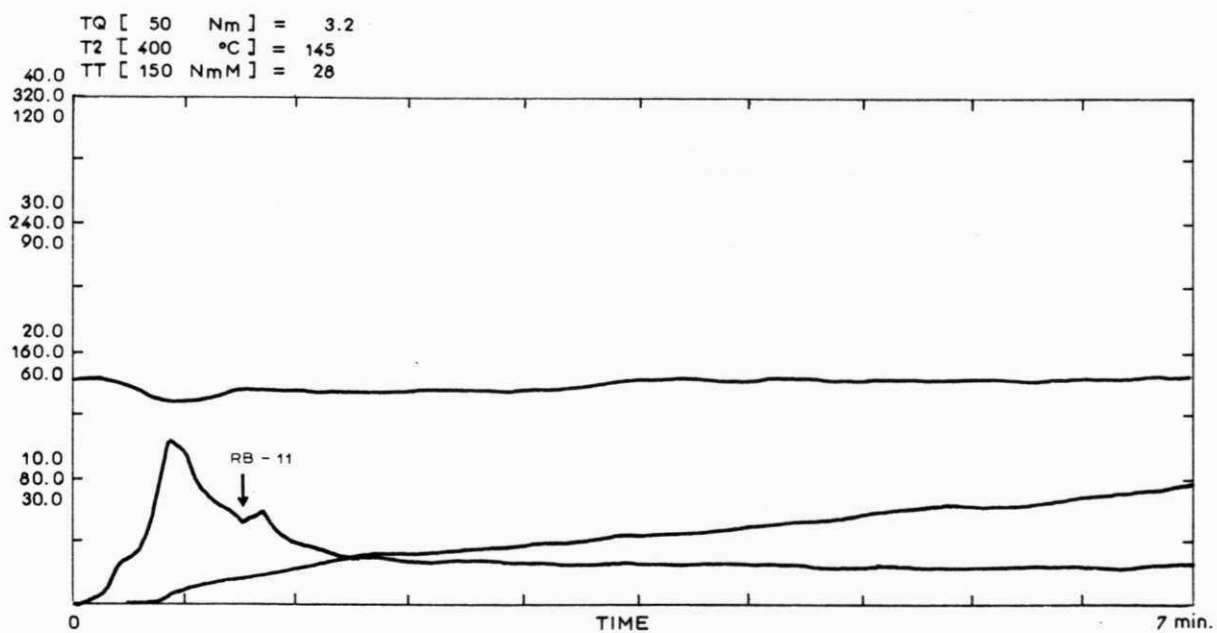


Figura 18 - Reometria de Torque da Blenda BC-5.

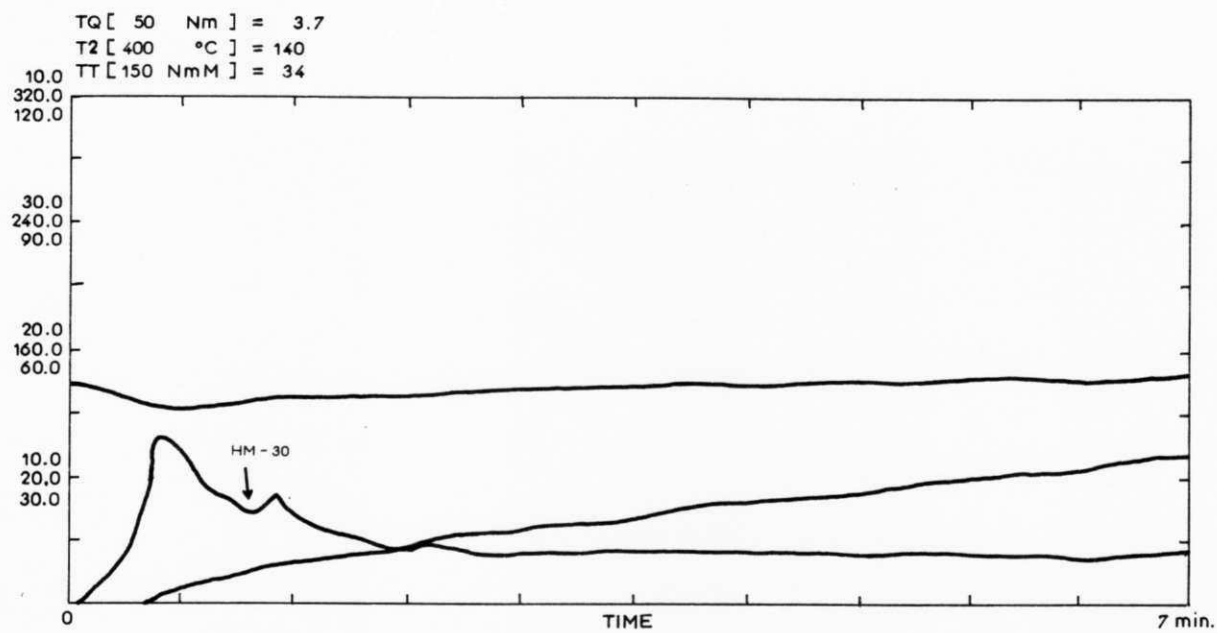


Figura 19 - Reometria de Torque da Blenda BG-5.

## 5.4 - ENSAIOS TÉRMICOS.

Em virtude da disponibilidade dos equipamentos bem como dos elevados custos das análises térmicas (DSC e DMTA), a avaliação do grau de miscibilidade por determinação de TG, restringiu-se apenas às blendas contendo 13% de copolímero EVA.

As técnicas de análises térmicas utilizada nas caracterização das blendas PVC\* - EVA e seus componentes individuais foram:

- termogravimetria (TGA), utilizada para avaliar a volatilização do plastificante primário Di-Octil Ftalato (DOP), contido nos copolímeros EVA.
- calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizada para avaliar o grau de miscibilidade entre os componentes das blendas PVC\* - EVA.
- análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA), usada também na avaliação do grau de miscibilidade entre os copolímeros EVA e o composto de PVC.

### 5.4.1 - TERMOGRAVIMETRIA

As figuras abaixo são de duas curvas termogravimétricas típicas obtidas neste trabalho. As demais curvas são apresentados no anexo 02. Esta técnica permite determinar o teor de DOP como também o teor de acetato de vinila de todos os copolímeros. Assim, a figura 20 ilustra o comportamento do composto de PVC sujeito a esta análise. Notam-se dois patamares de perda acentuada de peso: um na faixa de temperatura de 150 - 170°C com perda em torno de 12%, associada à volatilização do plastificante DOP e outro acima de 270°C característico da decomposição do Policloreto de Vinila (PVC), atribuído à reação de dehidrocloração (perda de ácido clorídrico, HCl), seguido por decomposição das unidades poliênicas a temperatura mais elevadas, na ordem de 420°C.

Sample: PVC PURO  
Size: 37.8130 mg  
Method: LMS TO 700 RAMP 10  
Comment: AQUECIMENTO EM AR SINTETICO

## TGA

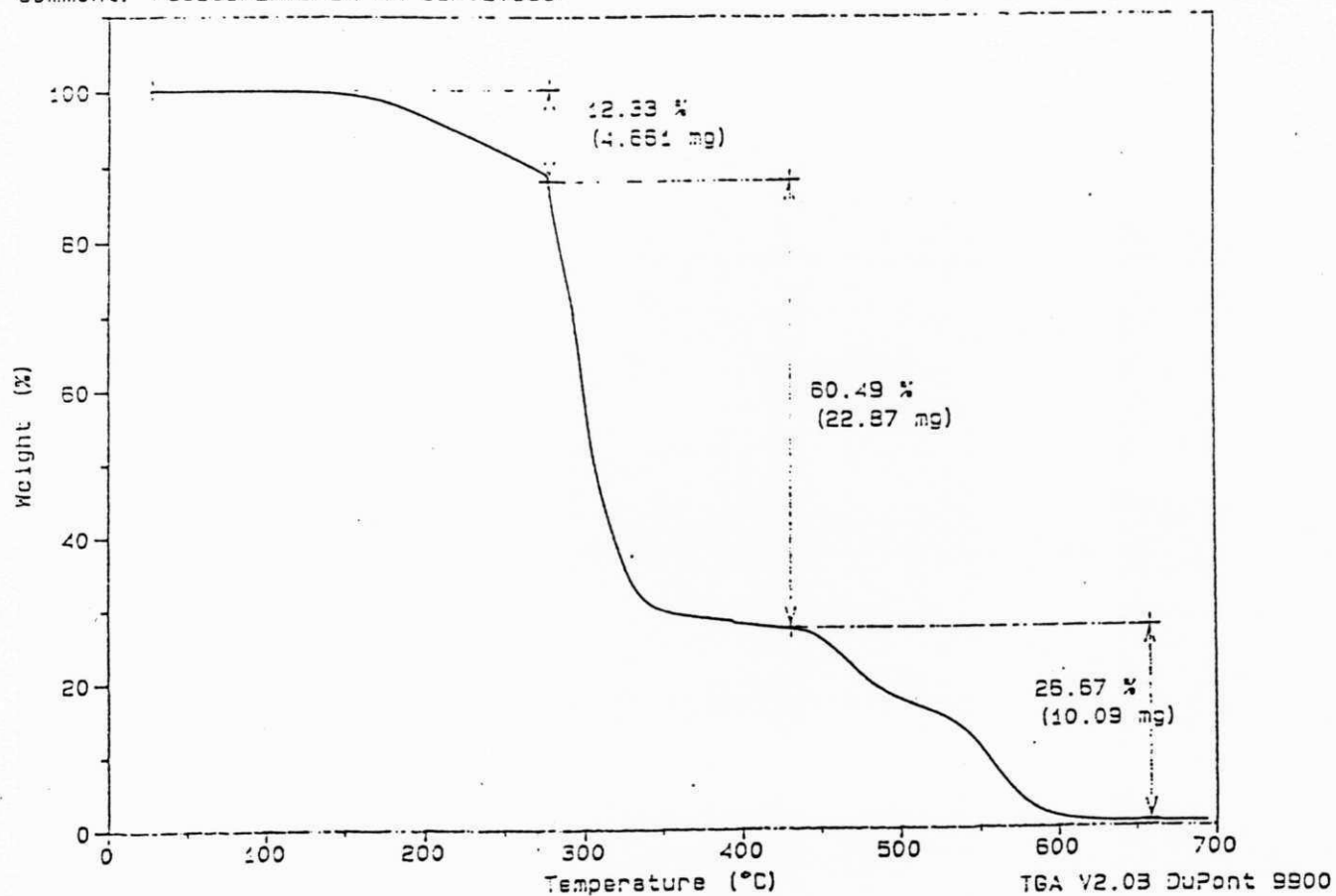


Figura 20 - Curva termogravimétrica do Composto de PVC.

As curvas termogravimétricas dos copolímeros EVA também caracterizam-se por dois patamares de decomposição térmica. A figura 21, ilustra este fato na curva do copolímero EVA RB-11. O primeiro é associado com a reação de desacetilação (perda do ácido acético, HCOOH) gerando duplas ligações na cadeia principal com um mecanismo de propagação que gera conjugações. O segundo estágio é a degradação dos poliênos em que há a despolimerização via radicais livres com rápido decréscimo do peso molecular.

Universidade Federal da Paraíba  
CCEN - Departamento de Química  
Laboratório de Termoquímica

Detector Type = SHIMADZU TGA - 50  
Sample Name = Copolímero EVA RB - 11

Weight = 11,41 mg.  
Cell = Aluminum  
Atmos Phc = Nitrogen  
Gds Flow = 20,0 ml/min.  
Rate (C/min.) 5.0

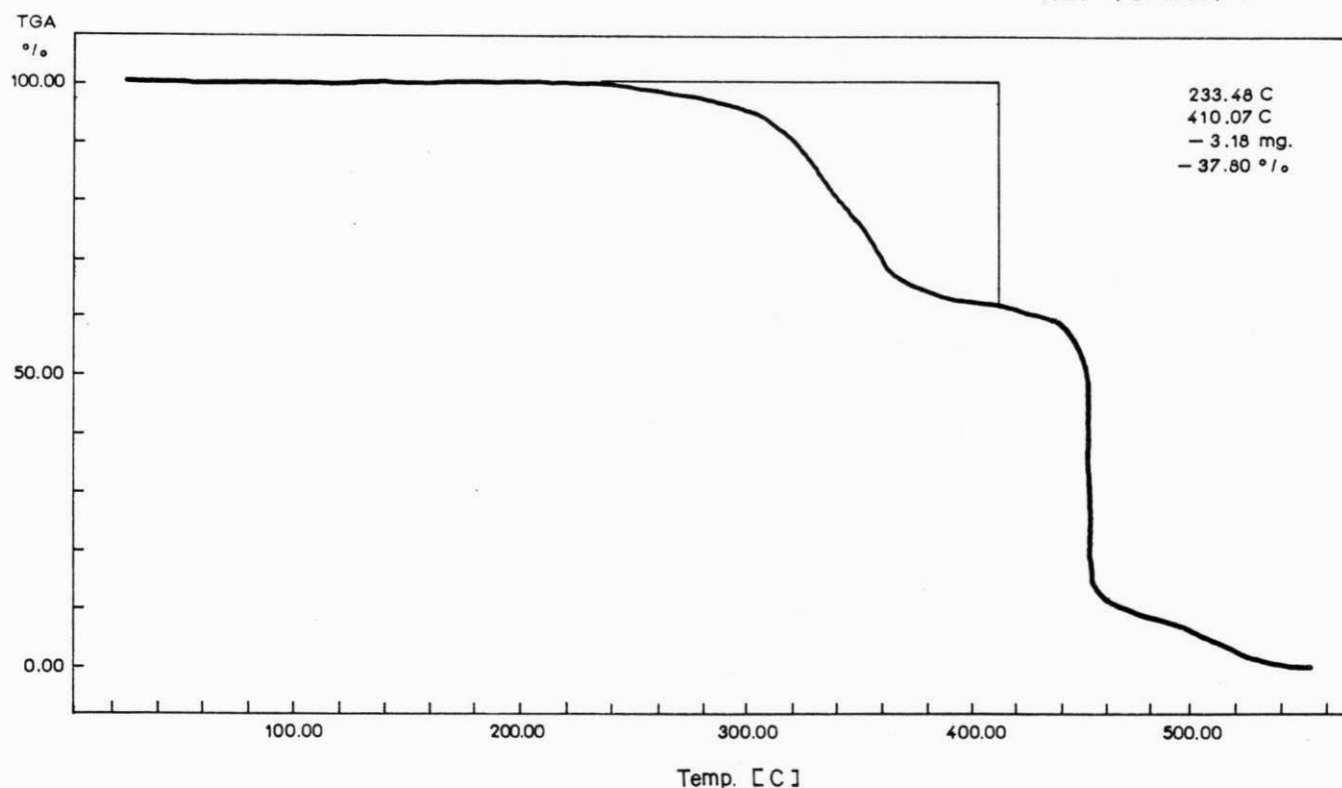


Figura 21 - Curva termogravimétrica do Copolímero Etileno-Acetato de Vinila (RB-11).

Na Tabela 08 são tabulados os teores de acetato de vinila contidos nos copolímeros EVA avaliados por termogravimetria. Os resultados confirmam valores anteriormente citados na Tabela 01.

Tabela 08 - Teor de VAc nos copolímeros EVA avaliados por termogravimetria.

COPOLÍMERO	% VAc (TGA)	% VAc reportado
VAE-510	59,5	<b>60</b>
RB-11	37,8	<b>41</b>
HM-2528	28,1	<b>28</b>
HM-0728	28,8	<b>28</b>
HM-150	25,6	<b>24</b>
HM-30	24,9	<b>24</b>

A perda de DOP na faixa de temperatura entre 150 - 270°C confirma a alta volatilidade dos plastificantes "monoméricos" em relação aos plastificantes poliméricos.

#### 5.4.2 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi usada para avaliar o grau de miscibilidade entre os componentes utilizados na confecção das blendas PVC\* - EVA. Para tanto, determinou-se a temperatura de transição vítrea das blendas e de seus componentes poliméricos individuais. Foi avaliada apenas as blendas contendo 13% em peso dos copolímeros VAE-510, RB-11 e HM-2528, ou seja, com teores de VAc de 60, 40 e 28%, respectivamente.

Na Tabela 09, são apresentados os resultados obtidos para o composto de PVC e para os copolímeros EVA. Os valores da temperatura de transição vítrea das blendas são apresentados na tabela 10.

Tabela 09 - Parâmetros calorimétricos dos componentes individuais das blendas PVC\* - EVA.

POLÍMERO	% VAc	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)
Composto de PVC	-	- 12,32	-	-
VAE-510	60	- 0,24	-	-
RB-11	41	- 19,73	49	13,46
HM-2528	28	- 18,85	70	10,58

Tabela 10 - Temperatura de transição vítrea das blendas PVC\* - EVA (13% EVA), avaliadas por DSC.

BLENDA	TIPO de EVA	T <sub>g</sub> (°C)
BA-5	VAE-510	- 7,74
BC-5	RB-11	- 13,31
BD-5	HM-2528	- 13,27

Os dados apresentados mostram que a blenda BA-5, formulada com o copolímero VAE-510 (60% de VAc), apresenta T<sub>g</sub> intermediária a apresentada pelos respectivos polímeros constituintes. Este comportamento é indicativo de miscibilidade entre o composto de PVC e o copolímero VAE-510.

Há limitações experimentais para a utilização da temperatura de transição vítrea como parâmetro para determinação da miscibilidade polímero-polímero, via calorimetria exploratória diferencial (DSC), quando a diferença entre as T<sub>g</sub> dos componentes individuais da blenda é menor que 20°C. Estas limitações são representadas pela superposição parcial das T<sub>g</sub> dos componentes, podendo causar distorções na determinação dos resultados. As demais blendas apresentam diferenças entre as T<sub>g</sub> dos

componentes individuais de cerca de 6 a 7°C, ou seja, bem inferiores aos 20°C necessários à separação clara das temperaturas de transição vítrea dos componentes. Os valores de T<sub>g</sub> determinados para estas blendas são próximos ao valor característico do composto de PVC, indicando assim uma imiscibilidade do sistema. Nas figuras 22, 23 e 24 observa-se as curvas calorimétricas do composto de PVC, VAE-510 e blenda BA-5.

Os resultados obtidos a partir das análises de DSC, embora sujeitos a limitações experimentais estão coerentes com dados de ELMQVIST e SVANSON (1977). Estes autores demonstraram que a miscibilidade entre o PVC e os copolímeros EVA aumenta com o teor de acetato de vinila. As demais curvas calorimétricas das blendas e seus componentes individuais são apresentados no anexo 03.



## DSC

Sample: PVC COMPOSTO  
Size: 10.4900 mg  
Method: 100 to 400 ramp 10  
Comment: DETERMINACAO DE Tg

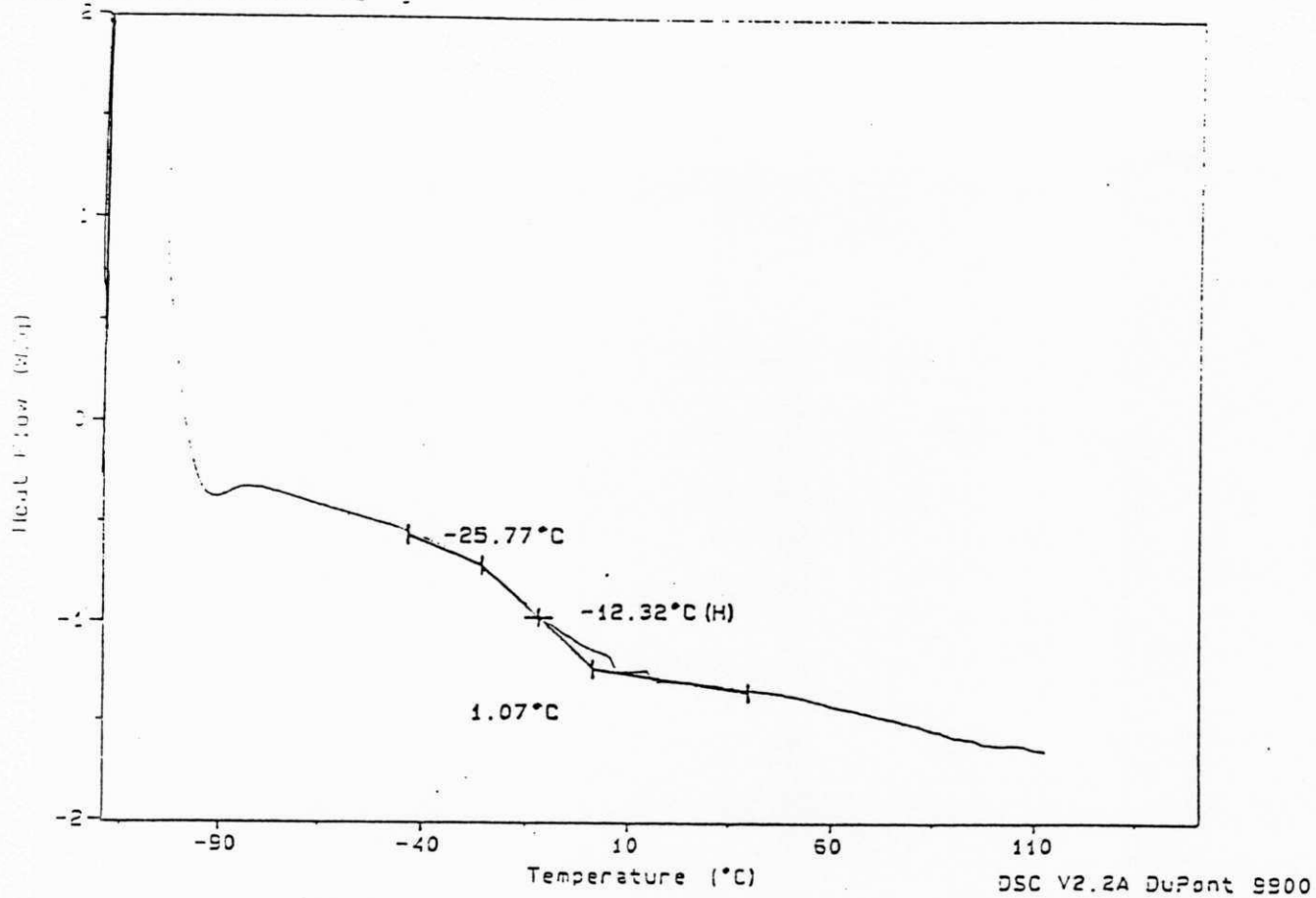


Figura 22 - Calorimetria exploratória diferencial do Composto de PVC.

Sample: VAE  
Size: 9.7800 mg  
Method: AHB TO 120 RAMP 20

DSC

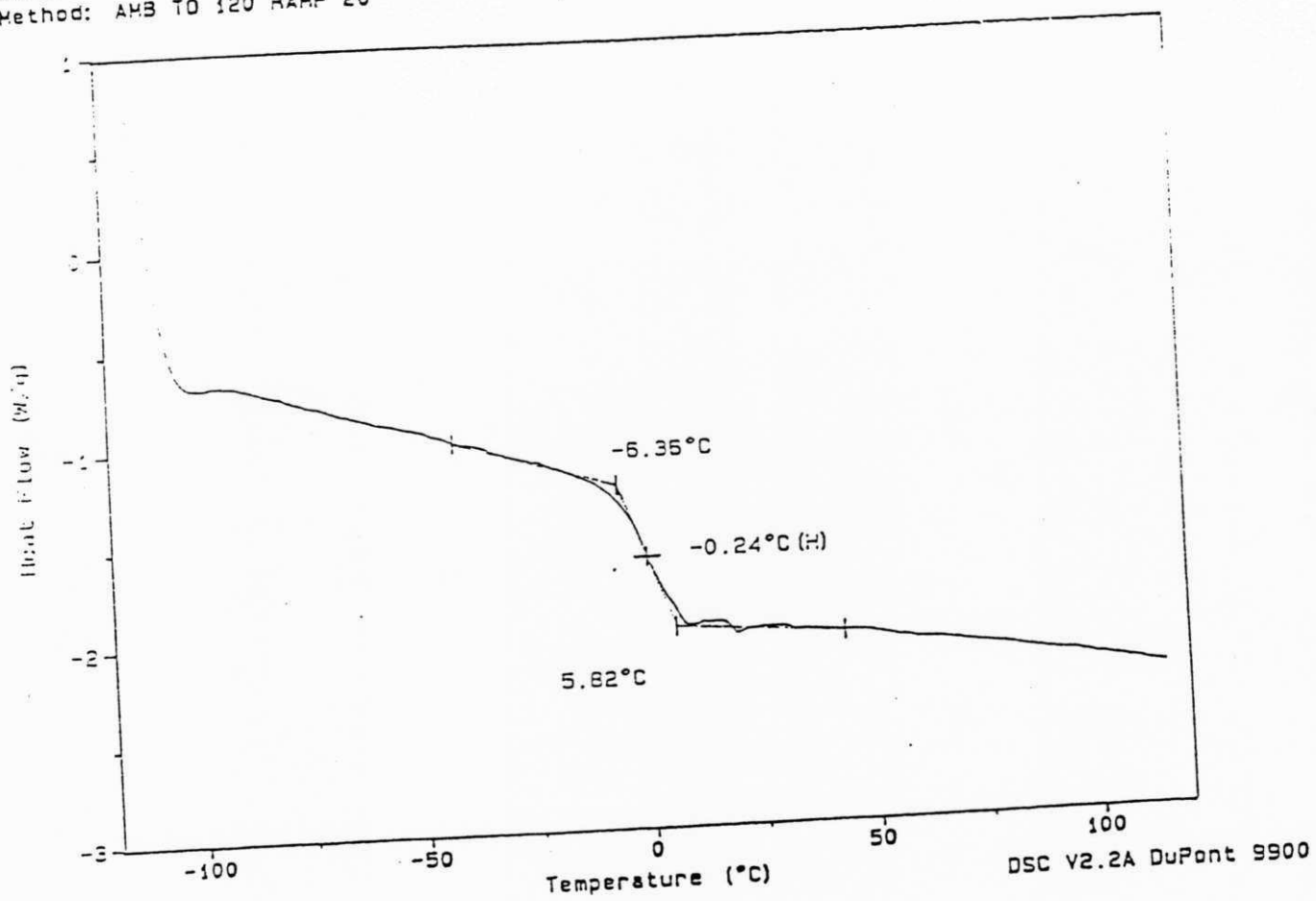


Figura 23 - Calorimetria exploratória diferencial do Copolímero VAE-510.

Sample: BLENDA PVC COMPOSTO + VAE 510  
Size: 8.2900 mg  
Method: 100 to end ramp 10  
Content: DETERMINACAO DE Tg

DSC

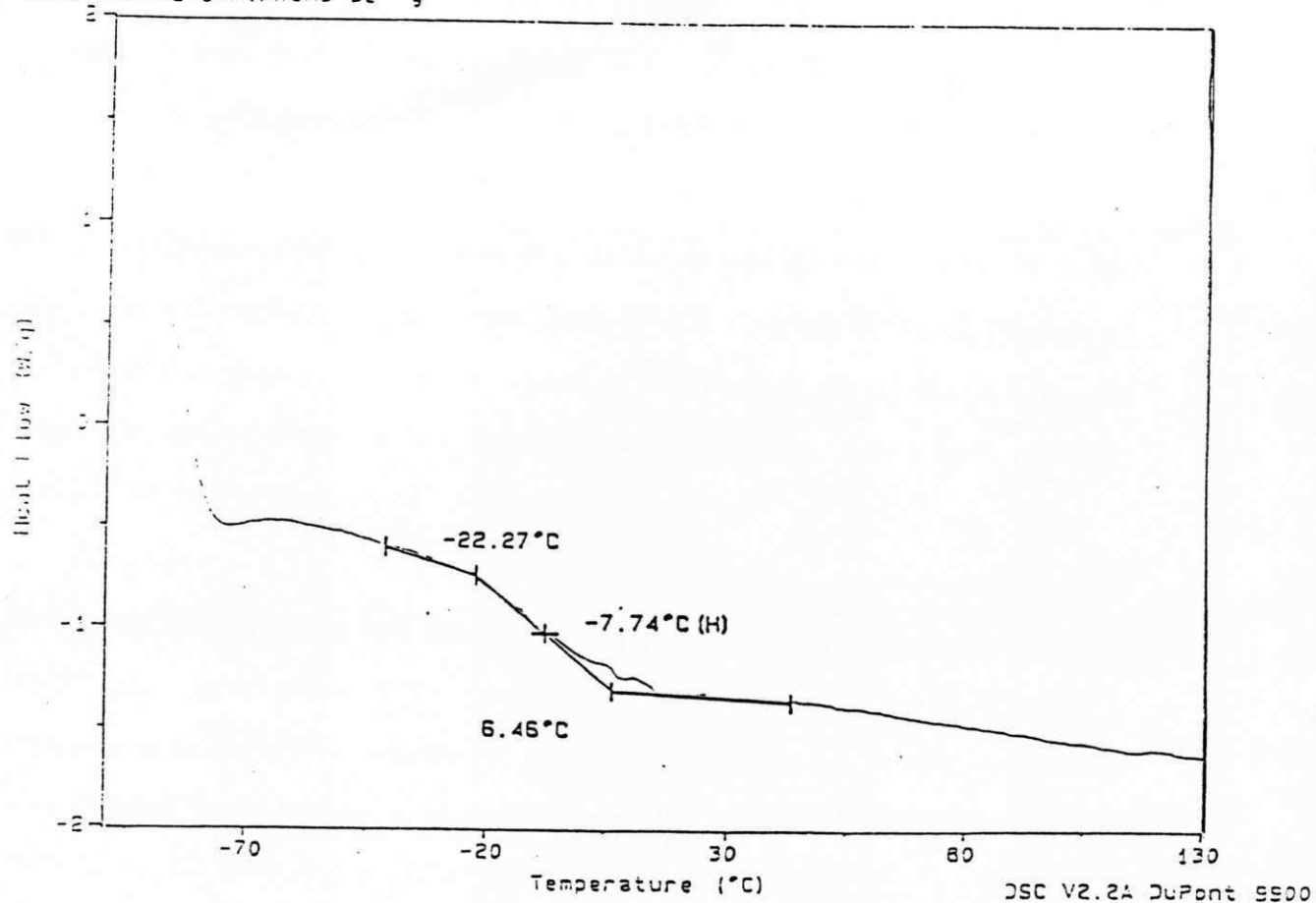


Figura 24 - Calorimetria exploratória diferencial da blenda BA-5 (13% de VAE-510).

### 5.4.3 - ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA).

A análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) foi utilizada para avaliar o grau de miscibilidade entre os componentes poliméricos das blendas PVC\* - EVA, para tanto determinou-se a temperatura de transição vítrea (Tg) a partir da avaliação da tangente de perda,  $\tan \delta$ . Observou-se também o módulo de armazenamento ( $E'$ ).

Nos polímeros cristalinos ou amorfos, observa-se uma queda no módulo dinâmico ( $E'$ ) a partir da região vítrea, enquanto que o módulo de perda ( $E''$ ) e a tangente de perda ( $\tan \delta$ ) exibem valores máximos na região de transição vítrea. Este fato torna a tangente de perda ( $\tan \delta$ ) o parâmetro mais adequado para medir a temperatura de transição vítrea de polímeros e blendas poliméricas.

O pico de  $\tan \delta$  é mais intenso para polímeros amorfos, ocorrendo uma diminuição da sua intensidade à medida que aumenta-se o grau de cristalinidade. Para os copolímeros heterogêneos e compostos contendo plastificante, o pico da  $\tan \delta$  apresenta-se de maneira acentuada em polímeros cristalinos, e a plastificação produz uma diminuição do módulo  $E'$  e um alargamento do pico da região de transição (Murayama, 1978; Nielsen, 1974; Ward, 1971).

As análises de DMTA das blendas foram comparadas com o composto de PVC que não foi submetido ao processamento na câmara Rheomix 600, desta maneira procurou-se determinar a eficiência dos copolímero EVA na eventual substituição do Di-Octil Ftalato volatilizado durante o processamento das blendas.

A figuras 25 e 26, ilustram o comportamento termo-dinâmico-mecânico para as blendas BA-5, BD-5 e seus respectivos componentes individuais. Na Tabela 11, estão tabulados os valores da temperatura de transição vítrea (tg) obtidos via DMTA e DSC, para as blendas PVC\* - EVA e os seus componentes poliméricos individuais. Variações de até 15 °C entre os valores de tg medido por DMTA em relação a valores obtido por

DSC são normais e inerentes das diferenças entre as técnicas ( Fernandez, 1990; Utracki, 1987). Contudo na presença de plastificante e copolímeros, esta variação é maior, visto que o pico de  $\tan \delta$  se alarga e torna a medida de  $T_g$  menos precisa. As curvas termo-dinâmico-mecânicas das demais blendas PVC\* - EVA são apresentadas no anexo 04.

Tabela 11 - Temperatura de transição vítrea das blendas PVC- EVA e seus componentes individuais avaliados por DMTA e DSC.

MATERIAL	T <sub>g</sub> (°C) DMTA	T <sub>g</sub> (°C) DSC
COMPOSTO PVC	11	- 12,3
VAE-510	12	- 0,24
BA-5	12	- 7,74
RB-11	- 11	- 19,73
BC-5	18	- 13,31
HM-2528	- 12	- 18,85
BD-5	14	- 13,27
HM-0728	- 12	-
BE-5	15	-
HM-150	- 12	-
BG-5	13	-

A figura 25, mostra que o DI-OCTIL FTALATO (DOP) é um plastificante pouco eficiente para o PVC, fato este comprovado com o alargamento do pico de  $\tan \delta$  na zona de transição vítrea. Este comportamento dificulta uma determinação precisa da temperatura de transição vítrea. Para o copolímero VAE-510 observa-se uma boa definição na  $\tan \delta$ , com a alta intensidade de pico refletindo a ausência de cristalinidade no copolímero.

Na figura 26, observa-se para o copolímero EVA HM-2528 um pico de  $\tan \delta$  bastante largo e com pouca intensidade refletindo assim o efeito da composição do

copolímero e da existência de cristalinidade. Na blenda BD-5 observa-se um deslocamento do pico da  $\tan \delta$  em relação à  $\tan \delta$  do composto de PVC. Este fato, reflete a ineficiência do copolímero HM-2528 na substituição do DOP volatilizado durante o processamento da blenda. No caso da blenda BA-5, figura 25, não se observa deslocamento do pico de  $\tan \delta$  em relação ao composto de PVC, caracterizando assim o copolímero VAE-510 como o mais eficiente na substituição do DOP volatilizado. Este comportamento confirma a ocorrência de miscibilidade entre o composto de PVC e o copolímero VAE-510.

## DMTA

Head: Combined 300°C

TITLE : EVA/PVC BLEND

FREQ : 1 Hz

SUBTITLE: PVC PURO

STRAIN : x4

OPERATOR: WALDIR/BCB

DIM: 16.00, 12.340, 3.740

FILENAME: 0001

DATE RUN: Jun/01/1993

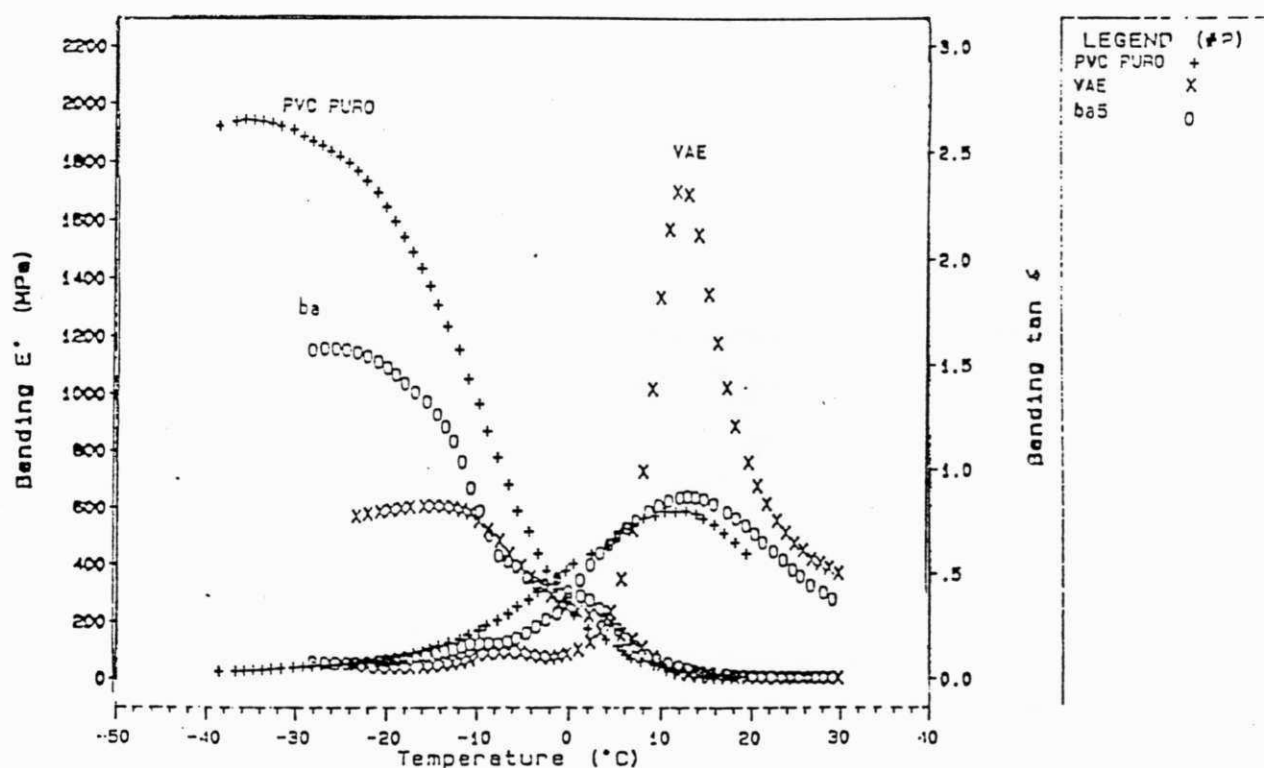


Figura 25 - Comportamento termo-dinâmico-mecânico da blenda BA-5 (13% VAE-510) e dos seus componentes individuais.

DMTA

Head: Combined 300°C

TITLE : EVA/PVC BLEND

SUBTITLE: PVC PURO

OPERATOR: WALDIR/BCB

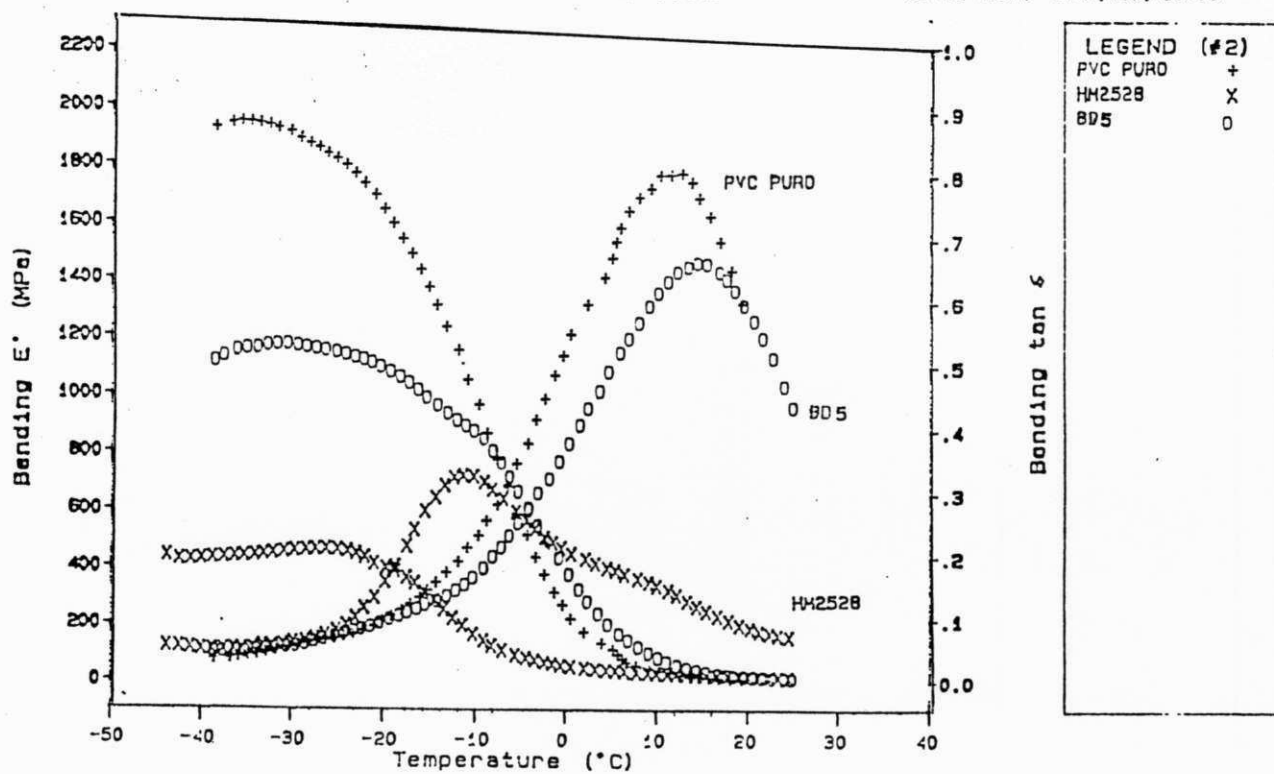
FILENAME: 0001

FREQ : 1 Hz

STRAIN : x4

DIM: 16.00, 12.340, 3.740

DATE RUN: Jun/01/1993



VERSION: V5.20

Figura 26 - Comportamento termo-dinâmico-mecânico da blenda BD-5 (13% HM-2528) e dos seus componentes individuais.

## 6 - CONCLUSÕES

A partir das avaliações dos resultados e ensaios mecânicos, reológicos e térmicos para as blendas PVC\* - EVA, conclui-se que:

1 - a miscibilidade entre o Composto de PVC e o Copolímero Etileno-Acetato de Vinila aumenta com o incremento do teor de Acetato de Vinila (VAc) no copolímero, comprovando pesquisas anteriores realizadas por ELMQVIST e SVANSON (1975 - 1977) e mais recentemente CRUZ-RAMOS e PAUL (1989).

2 - copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila contendo teor de Acetato de Vinila maiores do que 41%, são miscíveis com o Composto de PVC.

3 - a resistência a tração e a alongação percentual na ruptura das blendas PVC\* - EVA são maiores para as blendas que contém copolímeros EVA com altos teores de VAc.

4 - o copolímero EVA apresenta comportamento plastificante nas Blendas PVC\* - EVA proporcionando uma melhora na processabilidade através da redução da viscosidade e da taxa de cisalhamento, com conseqüente diminuição do consumo de energia durante o processamento do material.



## 7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando um maior conhecimento das blendas PVC\* - EVA, sugere-se o desenvolvimento dos seguintes trabalhos:

1- avaliar a interação PVC, plastificante primário (DOP) e plastificante secundário (EVA) nas blendas PVC\* -EVA, visando substituir o plastificante primário por plastificante secundário.

2- determinar faixa de compatibilidade variando o teor de VAc no EVA mantendo-se o mesmo peso molecular.

3- avaliar a blenda de PVC com o terpolímero EVA-CO (terpolímero Etileno-Acetato de Vinila-Monóxido de Carbono), visando aumentar a polaridade do EVA o que, em princípio, deve melhorar a compatibilidade do sistema PVC/EVA.

## 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUIN S., E. et. al., Macromoléculas en Solución. PNUD-UNESCO CHI - 84/006. Santiago (Chile),p.192, 1987.

BASSETT, J. et. al., Análise Inorgânica Quantitativa Vogel, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, p.630-645, 1981.

BIKALES, N. M., Characterization of Polymers: Enciclopedia Reprints - Wiley Interscience - John Wiley and Sons, New York, p.263, 1971.

BILLMEYER Jr., F. W., Textbook of Polymer Science, 2 ed - Wiley Interscience - John Wiley and Sons, New York, p.598, 1971.

BRAUN, D. et. al., FTIR Studies of Polar Interactions in Polymer Blends - Makromol. Chem., Macromol. Symp., n.52, p.105-111, 1991.

BRETAS, R. E. S.; HAJE Jr, E., Análise Dinâmico-Mecânica de Sistemas Conjugados. I Seminário de Caracterização de Sistemas Poliméricos, vol 01, Rio de Janeiro, p. 119-136, 1987.

BRYDSON, J. A., Flow Properties of Polymer Melts, Illffe Books - ButterWorth & Co. Ltd., London, p.185, 1970.

CLAÚDIO, J. L. Melchor., Dissertação de Mestrado - Estudo de Propriedades Mecânicas e da Morforlogia de Blendas Mecânicas Constituídas de Polipropileno Isotático (PPI) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 227p, 1986.

COGSWELL, F. N., Polymer Melt Rheology: A Guide for Industrial Practice, Godwin/Plastics and Rubber Institute, New York, 178p, 1981.

COLEMANN, Michael M. et. al., Hydrogen Bonding in Polymer Blends, 4. Blends Involvend Polymer Containing Methacrylic Acid and VinylPyridine Groups. Macromolecules, n.21, p.954-960, 1988.

COLLINS, E. A. et. al., Experiments in Polymer Science. Wiley Interscience - John Wiley and Sons, New York, 530p, 1973.

CRUZ-RAMOS, C. A.; PAUL, D. R., Evaluation of Interations in Blends of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer with Poly(Vinyl Chloride) Using Model Compounds. Macromolecules, n.22, p.1289-1300, 1989.

DEANIN, Rudolph D.; SHAH, Nikhil A., Polyblends of Polyvinyl Chloride with Ethylene/Vinyl Acetate Copolymers. ACS Org. Coatings & Plastics Chem., n.45, p.290-295, 1981.

DEANIN, Rudolph D. ET. AL., Polyblends of Polyvinyl Chloride with Ethylene/Vinyl Acetate Copolymers: Miscibility and Practical Properties. - Polym. Mater. Sci. Eng., v57, p.796-799, 1987.

ELMQVIST, C., NMR Investigation of Compatibility in Blends of Poly Vinyl Chloride and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer - II, European Polymer Journal, n.13, p.95-98, 1977.

ELMQVIST, C.; SVANSON, S. E., An NMR Investigation of Phase Relations in PVC (Poly Vinyl Chloride) - EVA (Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer) Blends with Impact Strength, Colloid & Polymer Sci., n. 253, p.327-328, 1975a.

--- An NMR Investigation of Compatibility in Blends of Poly Vinyl Chloride and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer, European Polymer Journal, n.11, p.789-793, 1975b.

--- Phase Relations in Poly(Vinyl Chloride) / Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends with Low Contents of the Eva Polymer, Journal of Applied Polymer Science, n.21, p.943-946, 1977.

--- A DSC Investigation of Compatibility in Blends of Poly Vinyl Chloride and Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer, European Polymer Journal, n.12, p.559-561, 1976.

EWING, G. W., Métodos Instrumentais de Análise Química, v 2, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, p.351-363, 1972.

FELDMAN, D.; RUSU, M., Studies on Poly Vinyl Chloride Compatibility with other Polymers-V, European Polymer Journal, n.10, p.41-44, 1974.

FERNANDEZ, M. L., Demixing in Polymer Blends, *Sci. Progress Oxford*, n.74, p.257-277, 1990.

GEVERT, T. U.; SVANSON, S. E., NMR Investigation of the Segmental Mobility of the Soft Phase of Impact Modified PVC, *European Polymer Journal*, n.19, p.673-677, 1983.

HAJE Jr., Elias., *Compósitos e Blendas Poliméricas - Instituto Latino-Americano de Tecnologia / IBM Brasil, Campinas - SP*, 203p, 1989.

HAMMER, C. F., Cooperative Molecular Motion in Blends of Poly(Vinyl Chloride) with Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers, *Macromolecules*, n.4, p. 69-71, 1971.

HARDT, D., Elastisation and Plasticisation of PVC with Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers, *Br. Polym. J.*, n.1, p.225-232, 1969.

HICKMAN, J. J.; IKEDA, R. M., Studies of Polymer Blends. I. Compatibility of Poly(Vinyl Chloride) and Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate-co-Sulfur Dióxido), *Journal of Polymer Science*, n.11, p.1713-1721, 1973.

JELLINEK, H. H. G., *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers - Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam*, p. 574-603, 1977.

KRAUSE, A. et. al., *Plastics Analysis Guide - Chemical and Instrumental Methods*, Hanser Publishes, Munique, p.215-283, 1983.

- MARCICIN, K. et. al., Study of Dynamic Properties of Poly(Vinyl Chloride)-Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Poly(Vinyl Chloride)-Chlorinated Ethylene Vinyl Acetate Copolymer Mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, n.16, p.2239-2247, 1972.
- MURAYAMA, Takayuki., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam , 231p, 1978.
- NEWMAN, S.; PAUL, D. R., *Polymer Blends*, Academic Press. Inc., vol 01 e 02, Orlando, 1978.
- NIELSEN, Lawrence E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Decker Inc., v. 01 e 02, New York, 556p, 1974.
- OLABISI, O.; ROBESON, L. M. *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press. Inc., London, 358p, 1979.
- RANBY, B.; SHUR, Y.J., Gas Permeation of Polymer Blends. I. PVC/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer (EVA), *Journal of Applied Polymer Science*, n.19, p.1337-1346, 1975.
- RANBY, B.; STORSTRÖM, H., Permeability and Phase Structure of PVC/EVA Systems, *Adv. Chem. Soc.*, n.99, p.107-118, 1970.
- RELLICK, G. S.; RUNT, J. P., Miscibility and Phase Behavior in EVA-PVC Blends from Measurements of Dielectric Loss Spectra, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, n.52, p.331-333, 1985.

--- A Dielectric Study of Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) - Poly(Vinyl Chloride) Blends.  
I. Miscibility and Phase Behavior, Journal of Polymer Science, n.24, p.279-302,  
1986a.

--- A Dielectric Study of Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) - Poly(Vinyl Chloride) Blends.  
II. Loss Curve Broadening and Correlation Parameters, Journal of Polymer  
Science, n.24, p.313-324, 1986b.

ROBESON, L. M., Miscible Polymer Blends Containing Poly(Vinyl Chloride), Journal  
of Vinyl Tecnology, n.12, p.89-94, 1990.

RUDIN, Alfred., The Elements of Polymer Science and Engeneering, Academic Press  
Inc., Orlando, p.428-465, 1982.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C. Introdução a Termodinâmica da Engenharia  
Química, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, p.237, 1980.

UTRACKI, L. A., Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, Hauser  
Publishes, New York, 350p, 1989.

--- Present and Future Trends in Polymer Blends Technology, Intern. Polymer  
Processsing, n.2, p.3-12, 1987.

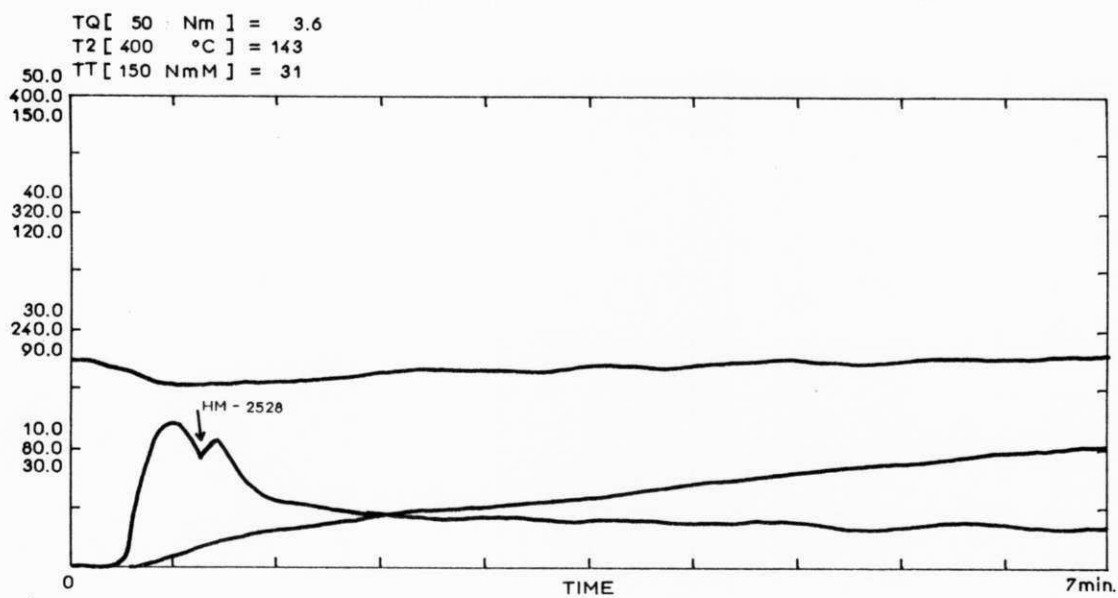
WARD, I. M., Mechanical Properties of Solid Polymers, Wiley Interscience - John  
Wiley & sons Ltd., London, 373p, 1971.

WETTON, R. E. et. al., The PL-Dynamic Mechanical Thermal Analyser and its Application to the Study of Polymer Transitions, Polymer Characterization Advances in Chemistry Series 203 - American Chemical Society, Washington, p.77-94, 1983.

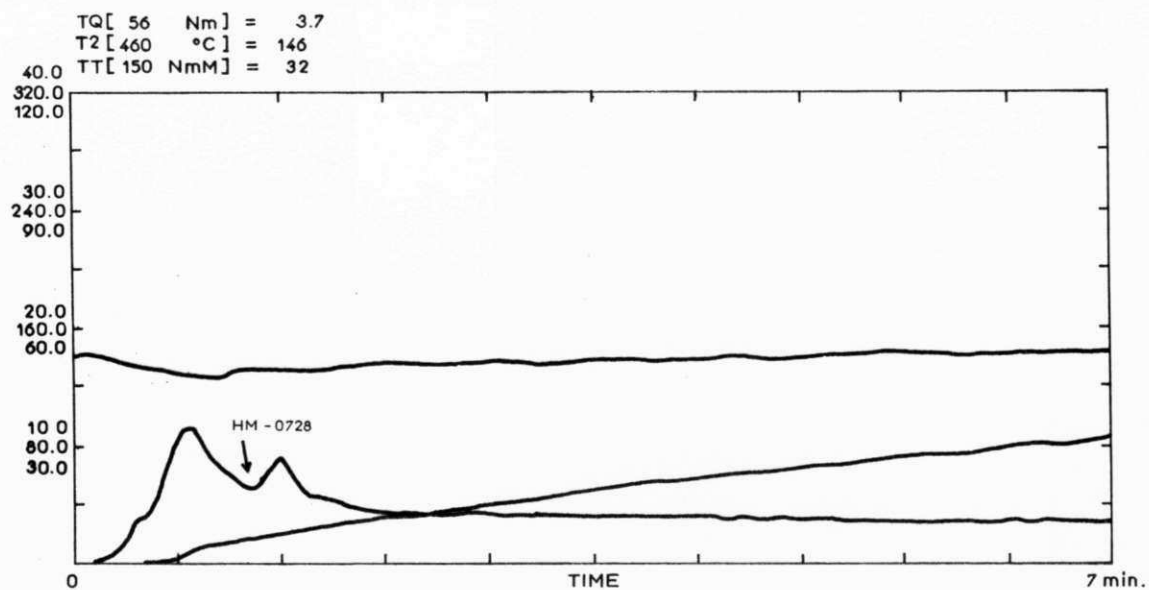
WRITE, J. L., Principles of Polymer Engineering Rheology, Wiley Interscience - John Wiley & Sons Inc., New York, 323p, 1990.



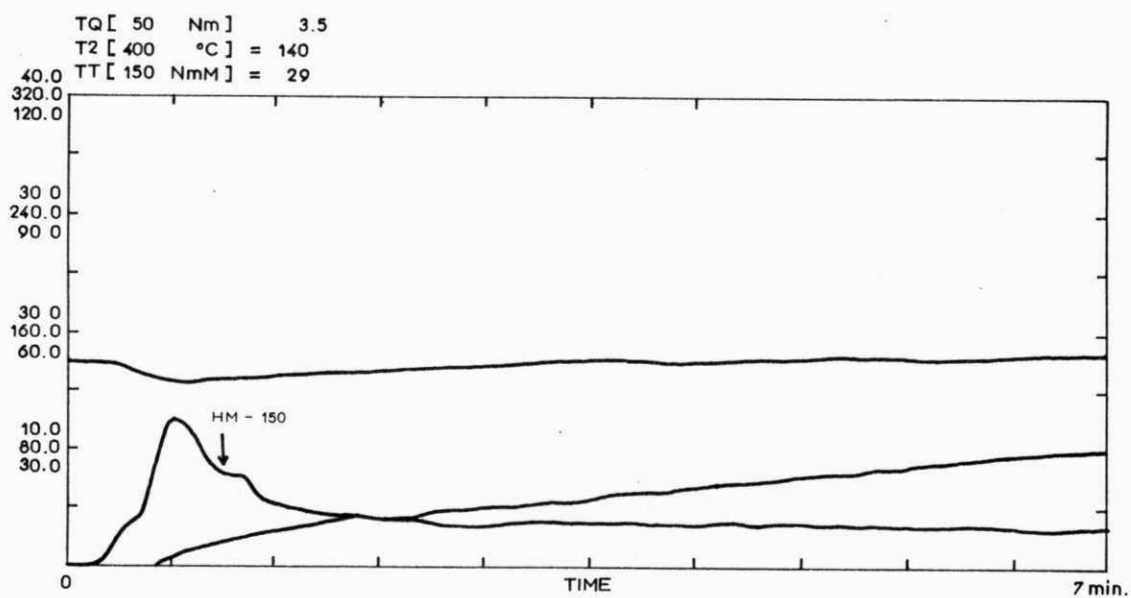
## ANEXO 01 - REOMETRIA DE TORQUE DAS BLENDA PVC - EVA.



Reometria de torque da blenda BD-5



Reometria de torque da blenda BE-5



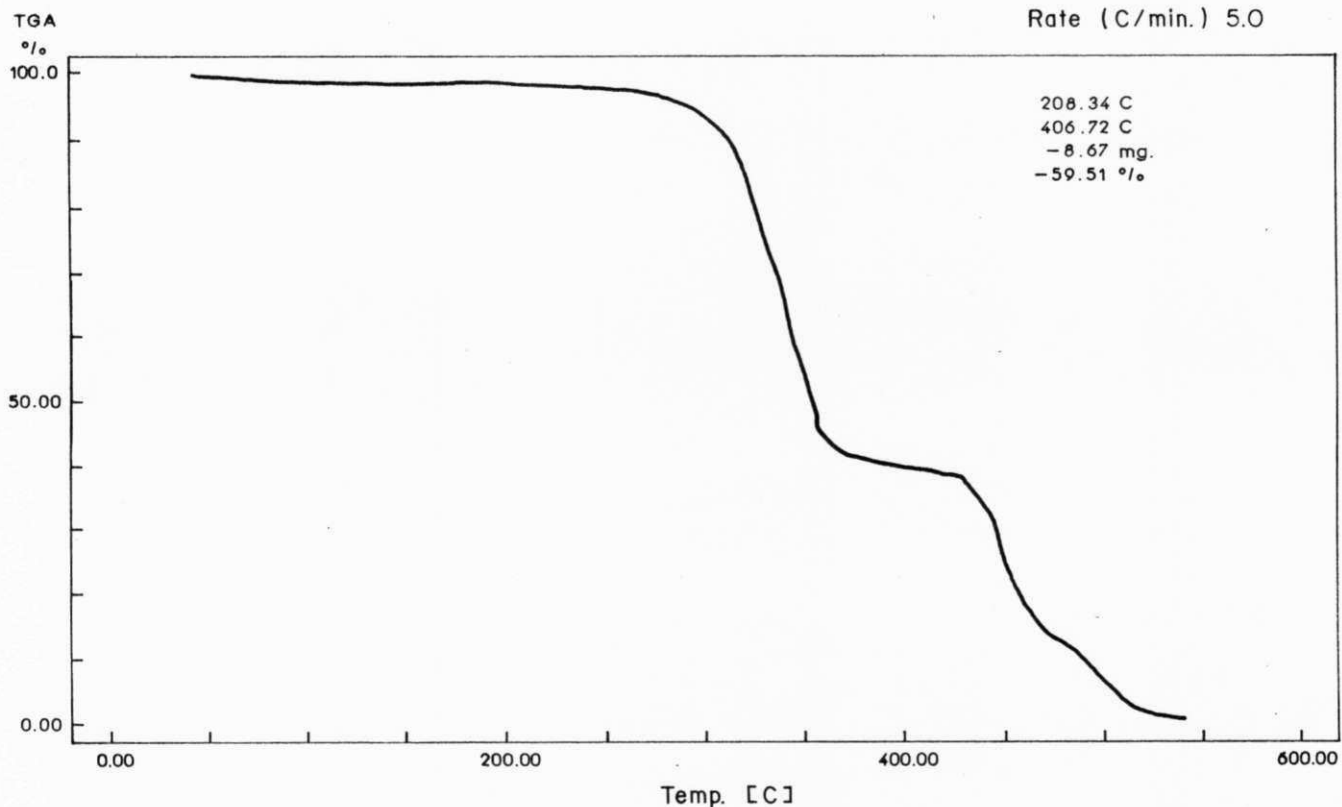
Reometria de torque da blenda BF-5

## ANEXO 02 - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DOS COPOLÍMEROS ETILENO-ACETATO DE VINILA

Universidade Federal da Paraíba  
CCEN - Departamento de Química  
Laboratório de Termoquímica

Detector Type = SHIMADZU TGA - 50  
Sample Name = Copolímero VAE 510

Weight = 14,57 mg.  
Cell = Aluminum  
Atmos Phc = Nitrogen  
Gds Flow = 20,0 ml/min.  
Rate (C/min.) 5.0

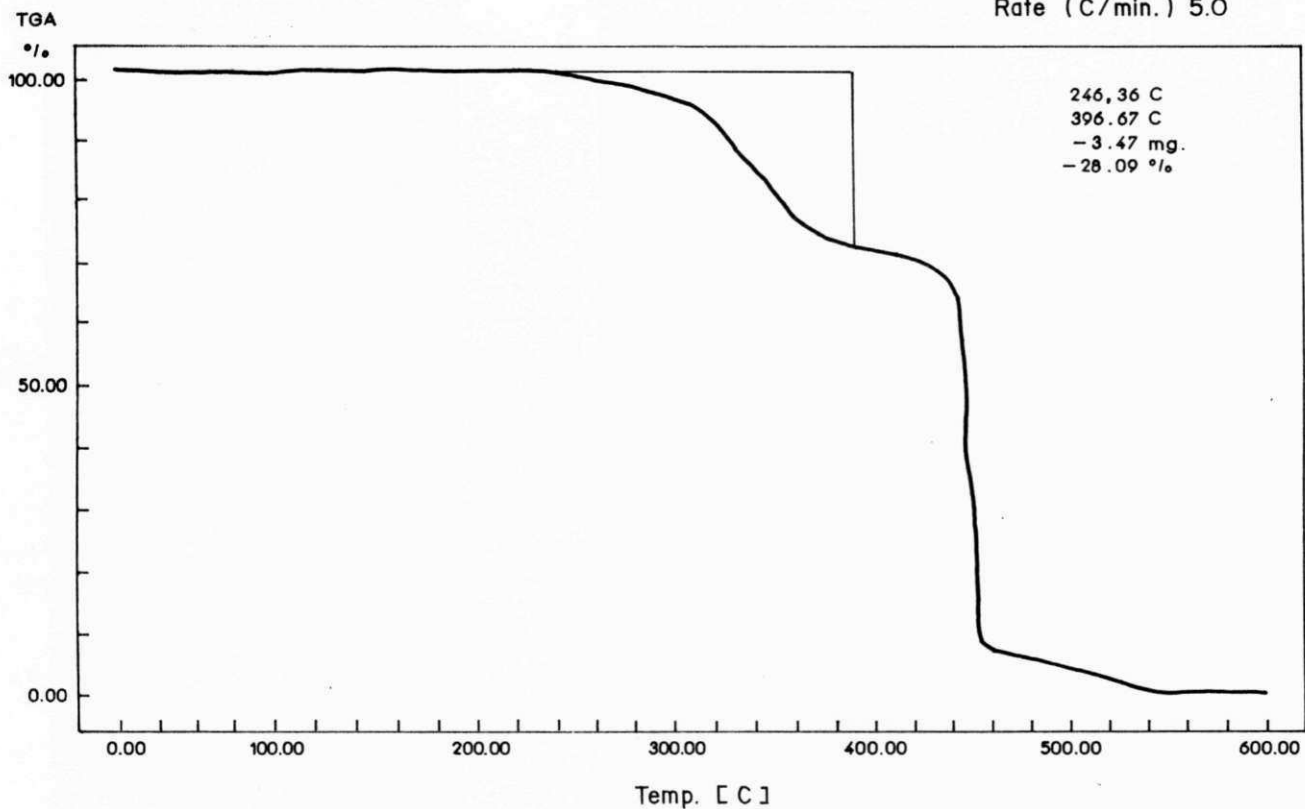


Curva termogravimétrica do copolímero VAE-510

Universidade Federal da Paraíba  
CCEN - Departamento de Química  
Laboratório de Termoquímica

Detector Type = SHIMADZU TGA - 50  
Sample Name = Copolímero EVA HM-2528

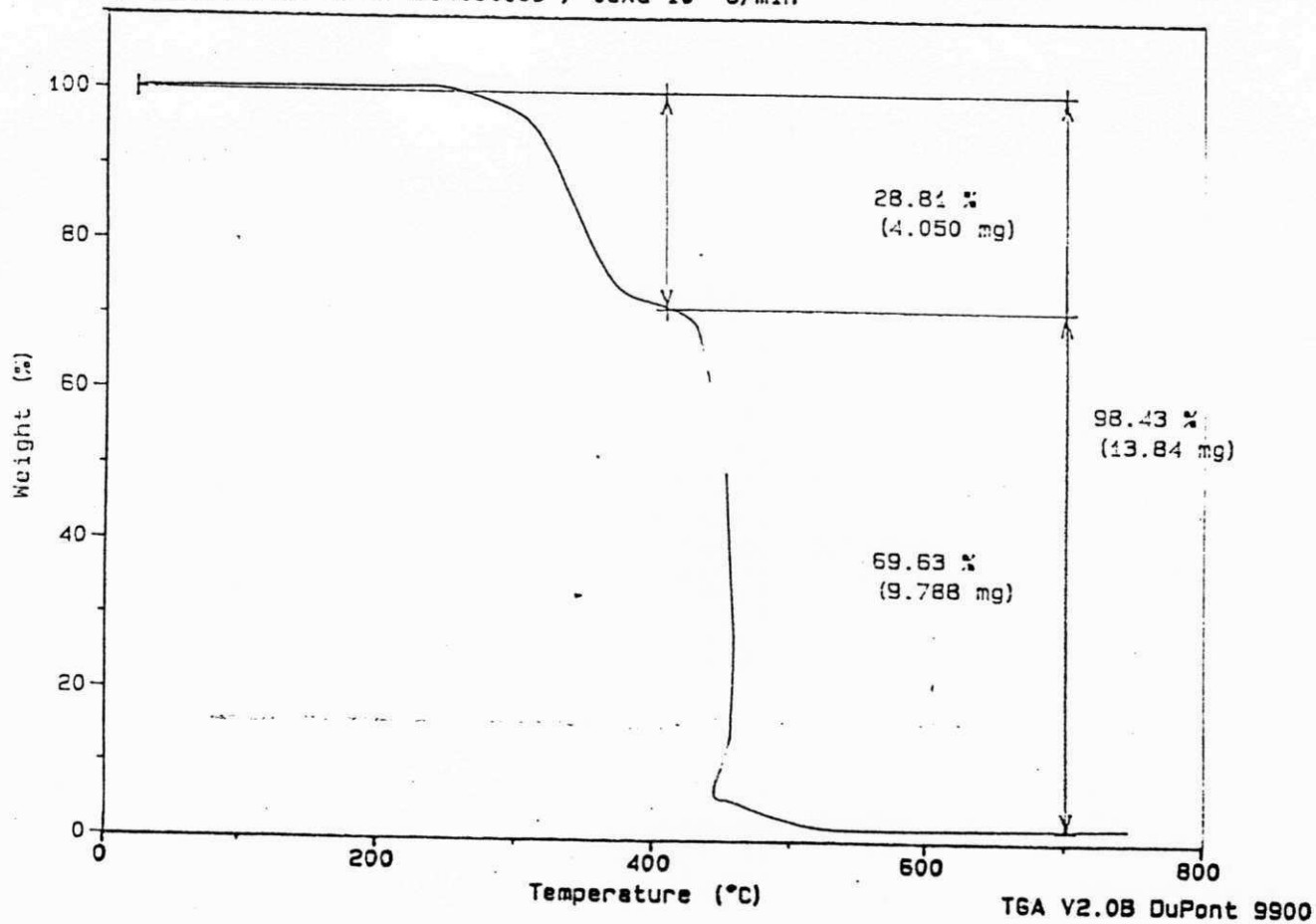
Weight = 12,3 mg.  
Cell = Aluminum  
Atmos Phc = Nitrogen  
Gas Flow = 20,0 ml/min.  
Rate (C/min.) 5.0



Curva termogravimétrica do copolímero HM-2528

Sample: EVA-0728  
Size: 14.0580 mg  
Method: AMB TO 700 RAMP 10  
Comment: aquecimento em ar sintético / taxa 10 °C/min

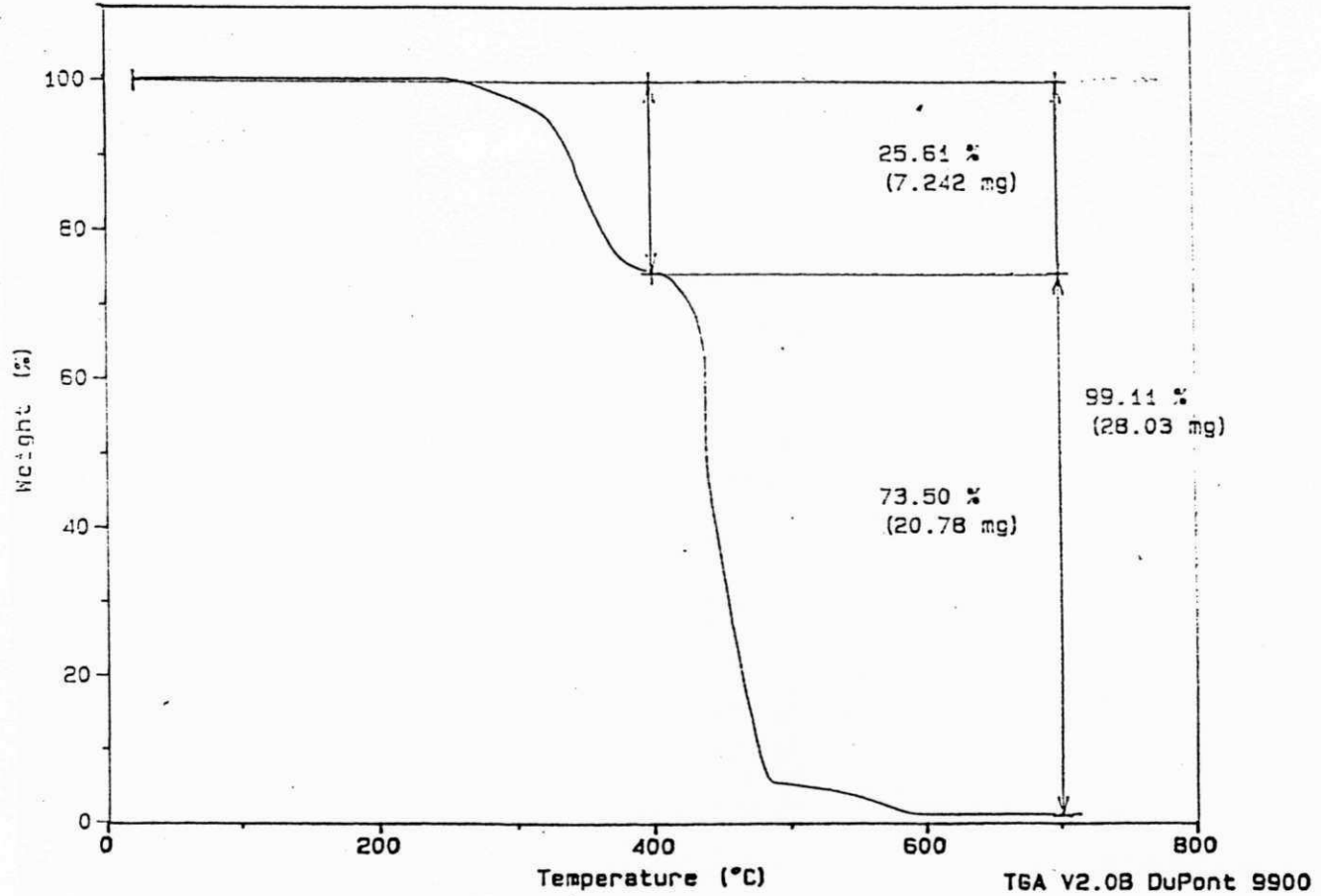
## TGA



Curva termogravimétrica do copolímero VAE-0728

Sample: HM 150  
Size: 28.2760 mg  
Method: AMB TO 700 RAMP 10  
Comment: aquecimento em ar sintético / taxa 10 °C/min

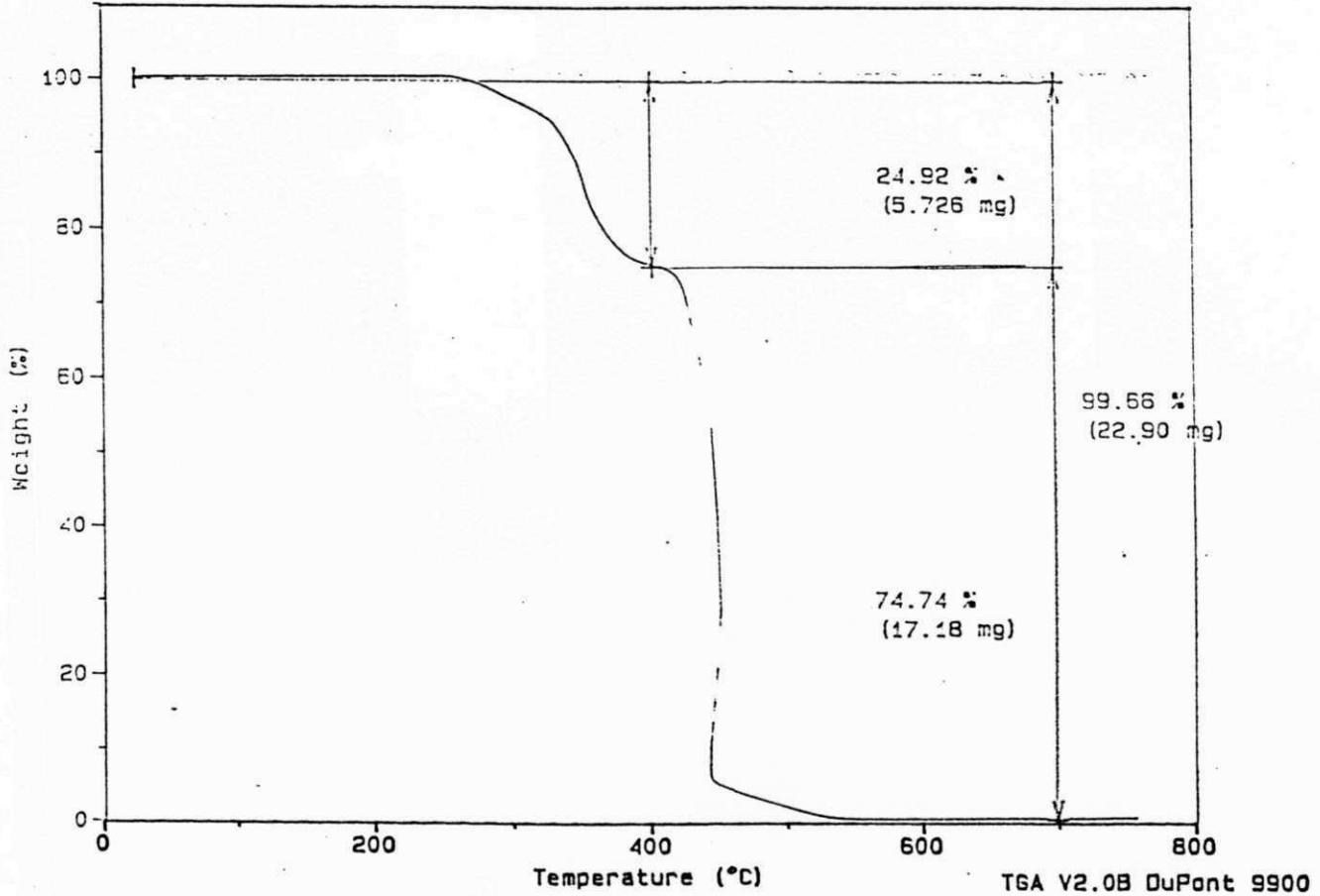
## TGA



Curva termogravimétrica do copolímero HM-150

Sample: HM 30  
Size: 22.9830 mg  
Method: AMS TO 700 RAMP 10  
Comment: aquecimento em ar sintético / taxa 10 °C/min

## TGA

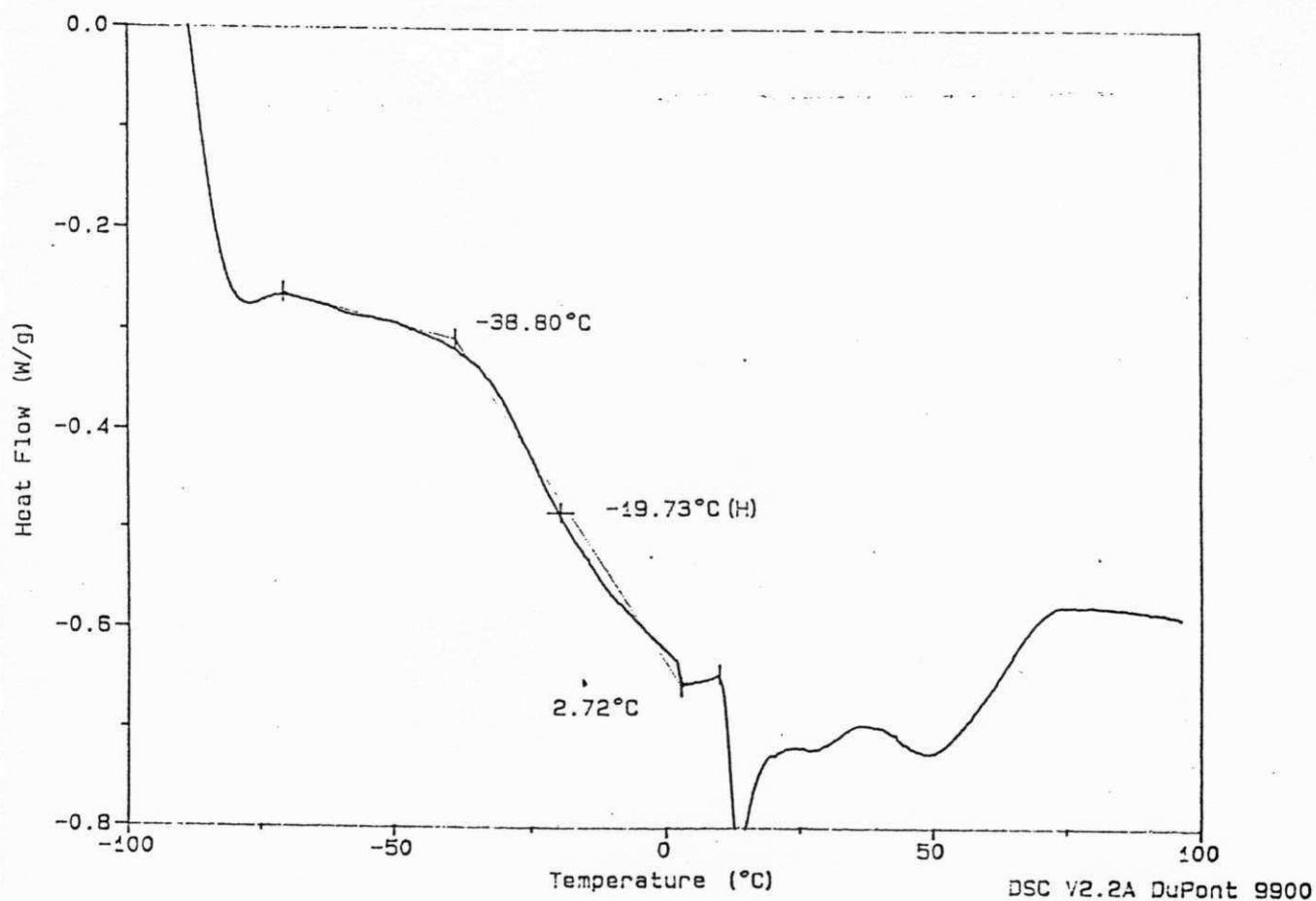


Curva termogravimétrica do copolímero HM-30

ANEXO 03 - CURVAS CALORIMÉTRICA DAS BLENIDAS  
PVC-EVA E DE SEUS COMPONENTES INDIVIDUAIS

Sample: RB11-2  
Size: 11.3700 mg  
Method: -70 TO 100 RAMP 20

DSC

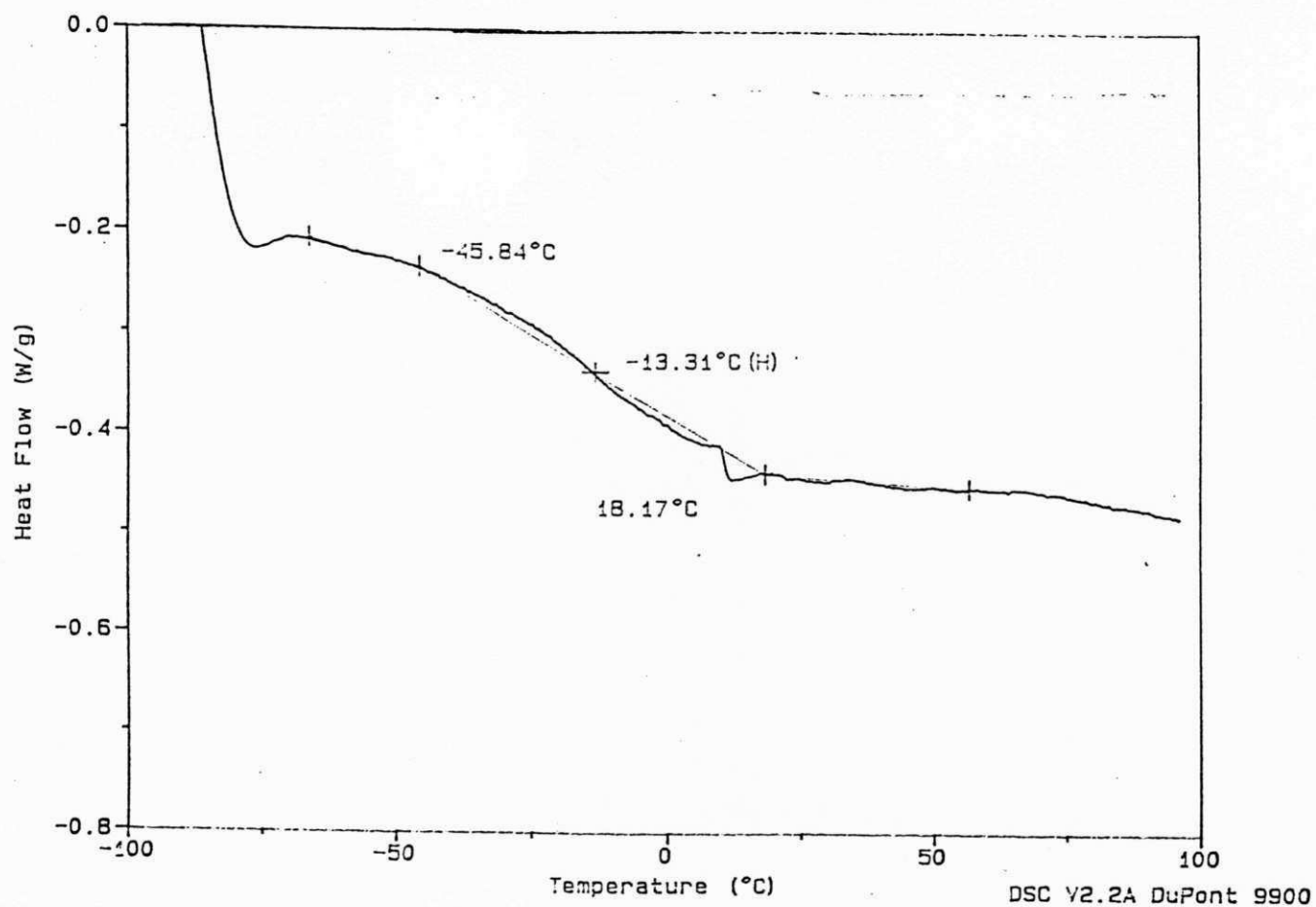


Curva calorimétrica do copolímero RB-11



Sample: BC3-2  
Size: 12.3300 mg  
Method: -70 TO 100 RAMP 20

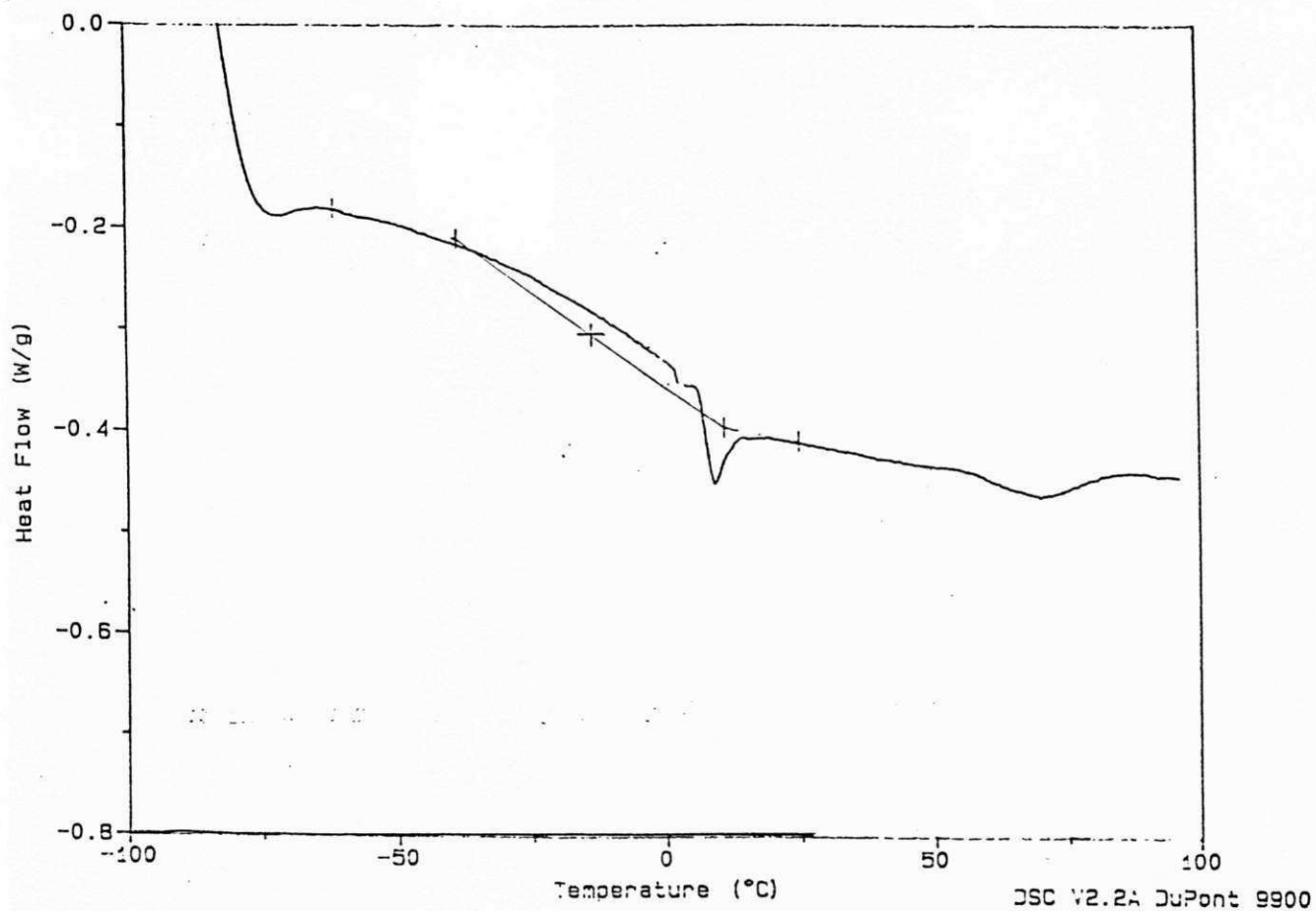
DSC



Curva calorimétrica da blenda BD-5

Sample: BD3-2  
Size: 16.4200 mg  
Method: -70 TO 100 RAMP 20

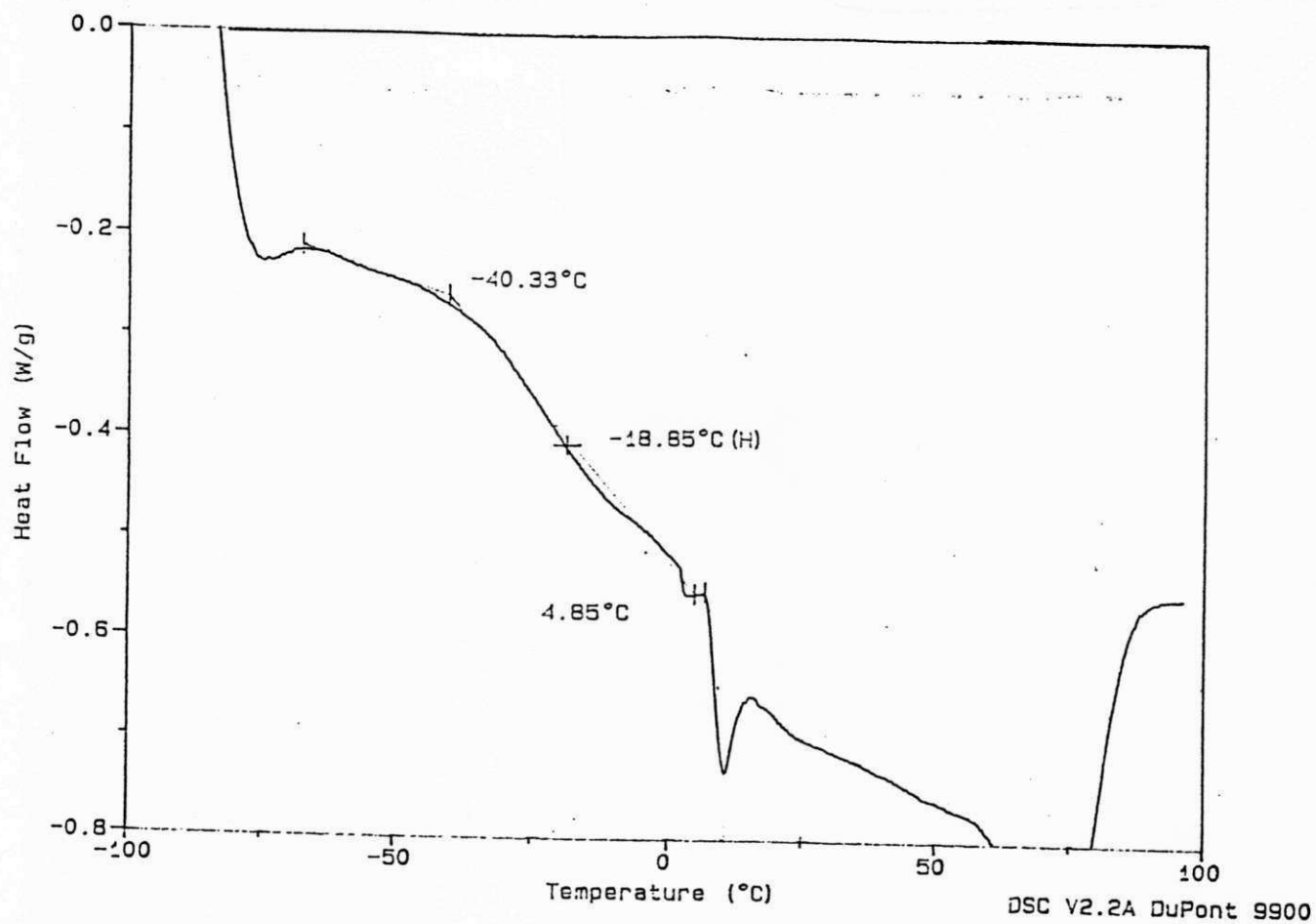
DSC



Curva Calorimétrica do copolímero HM-2528

Sample: HM2528  
Size: 10.0300 mg  
Method: -70 TO 100 RAMP 20

DSC



Curva calorimétrica da blenda BD-5

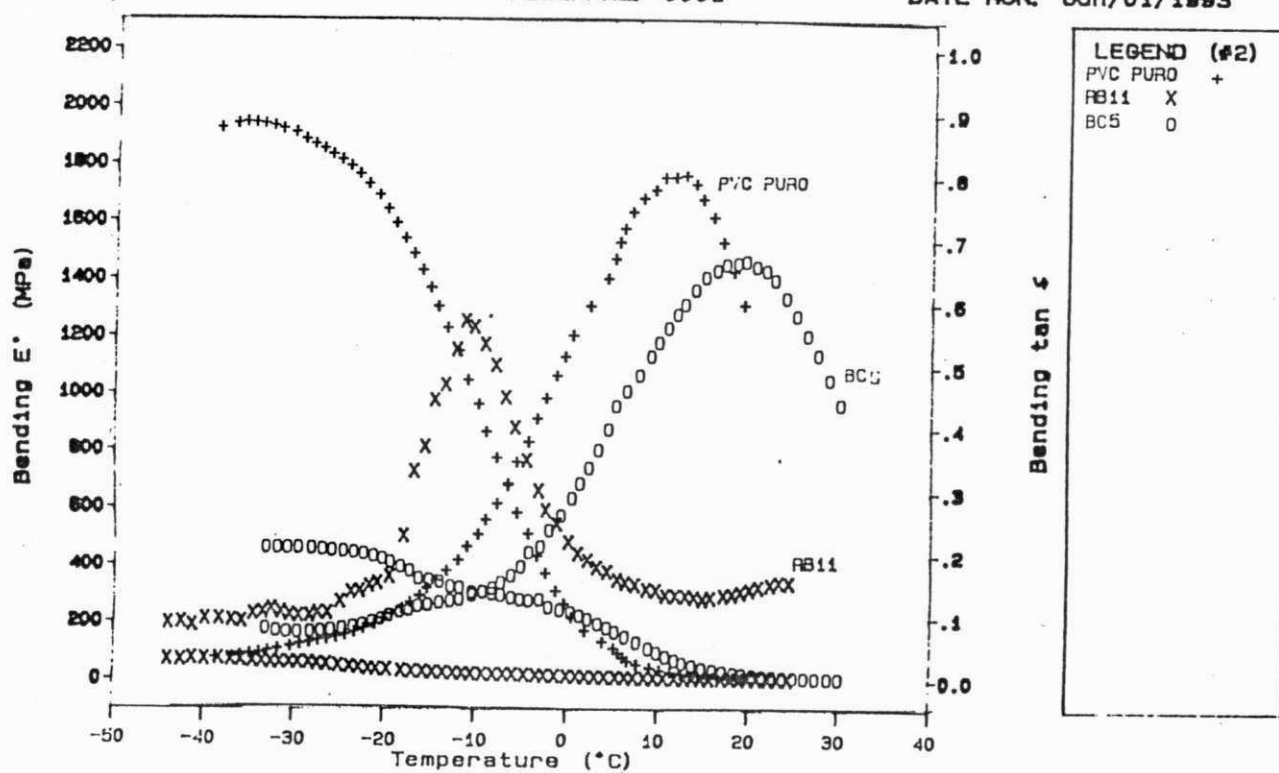
ANEXO 04 - COMPORTAMENTO TERMO-DINÂMICO-MECÂNICO  
 DAS BLENDA PVC-EVA E DE SEUS COMPONENTES  
 INDIVIDUAIS

DMTA

Head: Combined 300°C

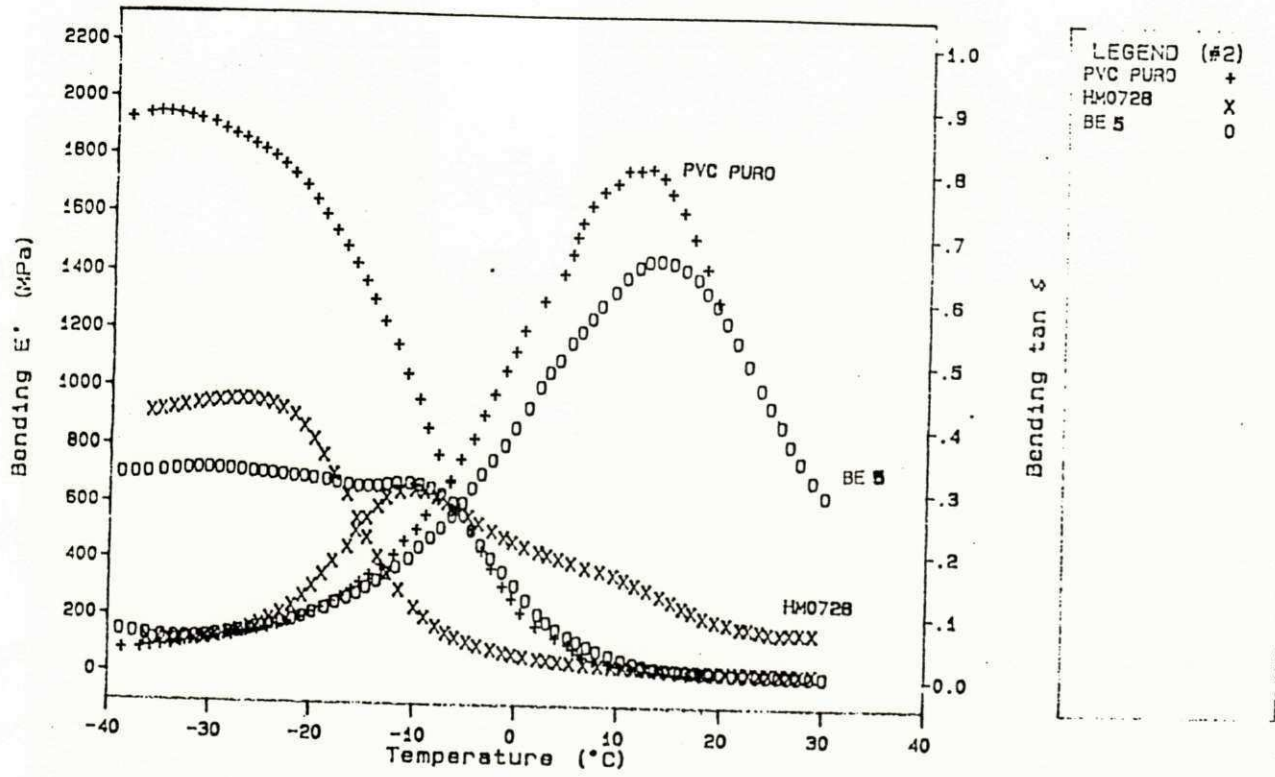
TITLE : EVA/PVC BLEND  
 SUBTITLE: PVC PURO  
 OPERATOR: WALDIR/BCB  
 FILENAME: 0001

FREQ : 1 Hz  
 STRAIN : x4  
 DIM: 16.00, 12.340, 3.740  
 DATE RUN: Jun/01/1993



VERSION: V3.20

Blenda BC-5 e seus componentes individuais



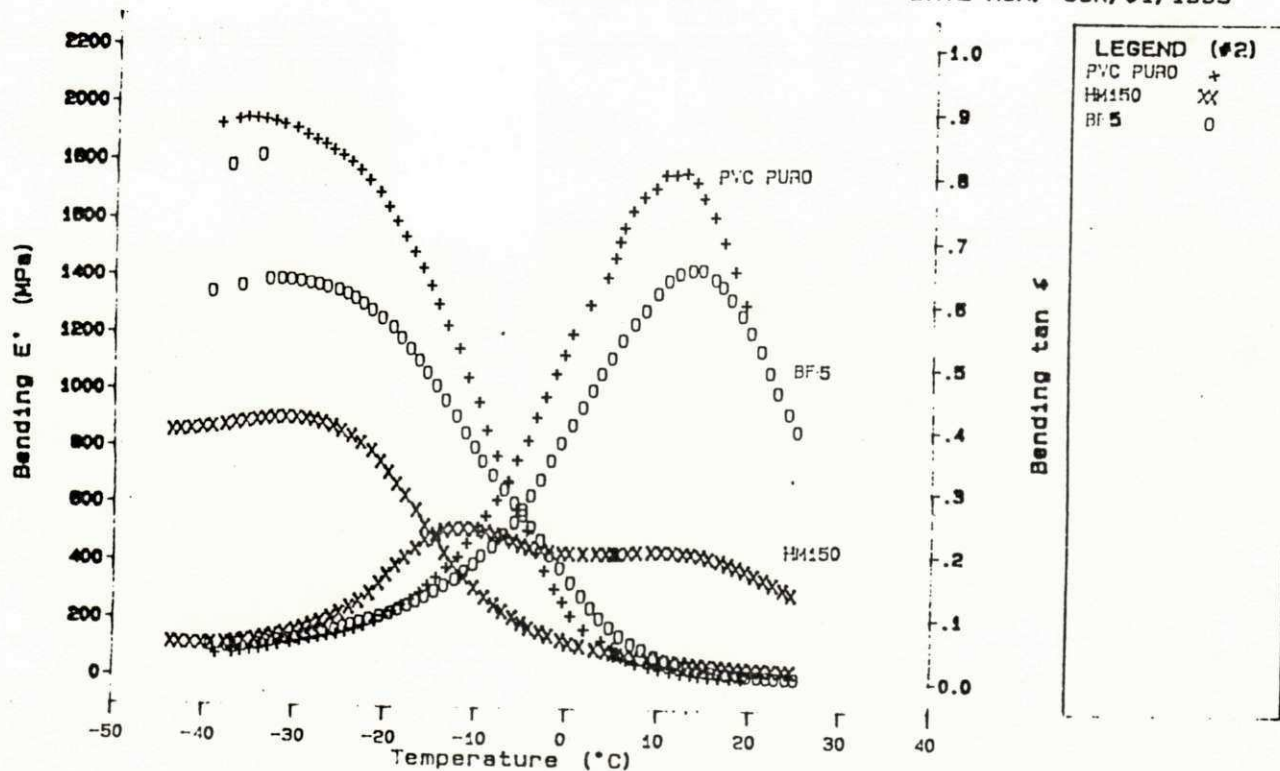
Blenda BE-5 e seus componentes individuais

# DMTA

Head: Combined 300°C

TITLE : EVA/PVC BLEND  
 SUBTITLE: PVC PURO  
 OPERATOR: WALDIR/BCB  
 FILENAME: 0001

FREQ : 1 Hz  
 STRAIN : x4  
 DIM: 16.00, 12.340, 3.740  
 DATE RUN: Jun/01/1993



Blenda BF-5 e seus componentes individuais