



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

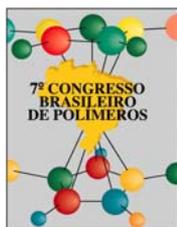
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



PROPRIEDADES TERMO-DINÂMICO-MECÂNICAS DE POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) EVA

Ronilson V. Barbosa^{1*}, Ricardo B. Neto¹, Raquel S. Mauler¹, Claudia G. Schneider¹, Carlos J. P. Gorga¹, Adriane G. Simanke¹

¹ Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da UFRGS – ronilson@iq.Ufrgs.br- Av. Bento Gonçalves, 9500 Agronomia. Porto Alegre, RS – CEP: 91.501-970, Instituto de Química, Universidade Federal do Paraná – Rua

Dynamic-Mechanical Properties of Modified Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)

In order to correlate the relaxation peaks observed in the thermal dynamic mechanical experiments with the structure of the poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), copolymers with different substitution in the carbonyl group were synthesized. EVA was hydrolyzed to obtain poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVAL) and it was esterified with formic, hexanoic and octanoic acid. The copolymers synthesized were characterized by infrared spectroscopy. In the DMTA, it was observed that two factors are important in the relaxation behavior of the EVA: the concentration and the type of the side group in the polymer.

Introdução

As propriedades dinâmico-mecânicas tais como módulo elástico, módulo de cisalhamento e tangente de delta permitem uma compreensão mais detalhada da estrutura molecular de um determinado polímero, com possibilidade de se conhecer a temperatura de transição vítrea, os processos de relaxações, grau de cristalinidade e as mudanças estruturais e morfológicas, entre outros parâmetros.¹ Mas apesar de todas estas possibilidades, ainda hoje poucas informações a respeito da estrutura e sua correlação com os processos de relaxação estão disponíveis.^{2,3,4}

Os polímeros amorfos apresentam uma mudança drástica em suas propriedades físicas quando a temperatura de transição vítrea é atingida. Já um polímero semi-cristalino apresenta um grau de organização em sua estrutura, suficiente para cristalizar segmentos de cadeia e apresentar uma temperatura de fusão.

A análise de uma curva de $\tan \delta$ versus temperatura de copolímeros EVA mostra picos que não são facilmente associados com sua estrutura molecular.^{2,3}

Este trabalho tem como intenção, através de uma série de copolímeros EVA modificados e com dois teores diferentes de ramificação (8 e 18 % wt), tentar correlacionar estes picos com as respectivas estruturas dos polímeros modificados.

Experimental

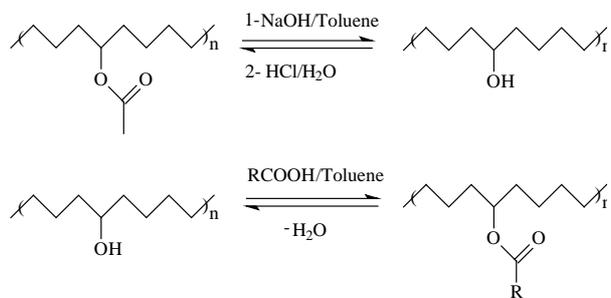
Hidrólise do EVA

A hidrólise do EVA (com 18 % wt de acetato de vinila) foi feita por solubilização do polímero em tolueno e adição de hidróxido de sódio solubilizado em etanol. O tempo de reação foi de 3 horas e a purificação do polímero obtido (EVAL 18% p/p de álcool vinílico) foi feita por lavagem do mesmo com ácido clorídrico e água.

Esterificação com ácido fórmico, ácido hexanóico e ácido octanóico

A esterificação foi feita por reação do polímero hidrolisado com os respectivos ácidos, solubilizado em tolueno à 110°C pelo período de 50 horas. A água formada foi retirada do sistema para aumentar o rendimento da reação. A purificação do polímero foi feita por lavagem do mesmo em metanol a quente até o polímero tornar-se branco.

A reação de preparação dos EVAs modificados pode ser vista no Esquema 1.



Esquema 1 – Síntese dos EVA modificados.

Preparo dos corpos de prova

Os filmes foram preparados por processo de prensagem a 190°C, por 5 minutos à uma pressão de 10 toneladas. Para realizar o preparo dos corpos de provas foi usado uma prensa Caver.

Análise das propriedades dinâmico-mecânicas

O experimento foi feito em analisador MK II (DMTA) em modo de tensão. As medidas foram feitas à 1 Hz, a faixa de temperatura utilizada entre -125°C e 150°C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/minuto.

Resultados e Discussão

Nas Figuras 1 e 2 podem ser vistas as curvas de $\tan \delta$ versus temperatura para as séries de EVA-8 e EVA-18 e seus copolímeros modificados. Comparando as duas figuras, é possível observar que as mesmas apresentam curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura bem diferenciadas, evidenciando a influência do teor de ramificação nas propriedades termo-dinâmico-mecânicas destes materiais.

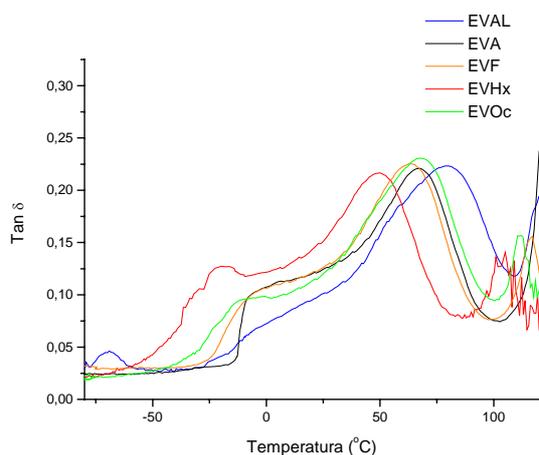


Figura 1 - Curvas de $\tan \delta$ versus temperatura de copolímeros EVA e EVA modificados, com 8 % em peso de comonômero.

Analisando a Figura 1, é possível observar que os copolímeros apresentam uma larga transição entre 0°C e 100°C, característica da transição α . O copolímero EVA apresenta máximo centrado em torno de 67°C e um ombro em torno de -10°C. Comportamento semelhante é observado para o EVHx e EVF. No copolímero EVHx, por sua vez, esta transição está deslocada para temperaturas mais baixas e observa-se o desenvolvimento de um pico em torno de -25°C, que pode estar associado à transição β . O EVAL apresenta esta transição em temperaturas mais elevadas e não se observa nenhum ombro em temperatura mais baixa.

No caso dos copolímeros com 18 % em peso de grupos laterais (Figura 2), a influência do tipo de ramificação nas propriedades termo-dinâmico-mecânicas é mais evidente. O copolímero EVA apresenta uma curva larga com máximos centrados em torno de 69°C e 29°C e um ombro em torno de 0°C. Nos demais copolímeros, é possível observar um deslocamento para temperaturas mais baixas à medida que aumenta o tamanho da ramificação. Diferentemente dos demais copolímeros, o EVAL apresenta uma transição em temperatura mais elevada (entre 50°C e 100°C), região característica da transição α e um pequeno pico em torno de 20°C. Este comportamento diferenciado provavelmente se deve ao fato deste copolímero apresentar uma ramificação curta (grupo OH) que pode participar do processo de cristalização. O mesmo não ocorre com os demais copolímeros que

apresentam os grupamentos OCOR. Através de DSC foi possível observar que o EVAL (com 8 e 18 %wt) apresenta T_m mais elevada do que os demais copolímeros com teores de ramificação semelhantes (ver Tabela 1). Estudos mais detalhados com variação da velocidade de cristalização destes copolímeros foram realizados e serão apresentados posteriormente.

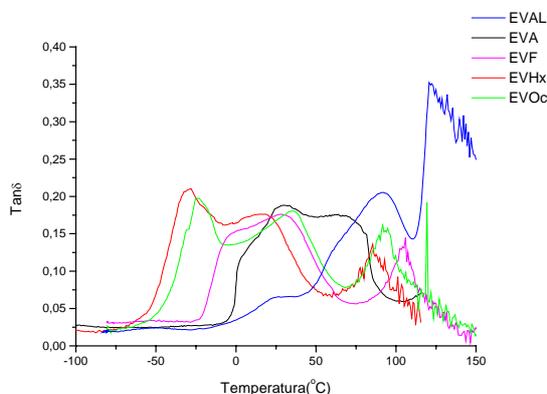


Figura 2 - Curvas de $\tan \delta$ versus temperatura de copolímeros EVA e EVA modificados, com 18 % em peso de comonômero.

Tabela 1- Temperatura e Calor de Fusão dos Copolímeros

Amostra	T_m (°C)	ΔH (J/g)
EVA 8%	98	80,5
EVAL 8%	110	89
EVF 8%	99	93,5
EVHx 8%	97,7	47
EVOc 8%	103	91
EVA 18%	87,6	64
EVAL 18%	110	110
EVF 18%	86,7	68,5
EVHx 18%	81	49,7
EVOc 18%	82	47

Conclusões

Pode-se concluir que a modificação química do EVA produz alterações na forma e na temperatura das transições observadas, remarcando a influência da estrutura do polímero nas mesmas.

Agradecimentos

CNPq, FAPERGS, PROPESQ, ANP/CTPETRO

Referências

1. McCrum, N.G.; Read, B. E.; Williams, G. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Dover Publications, New York, 1991.
2. Nielsen, L. E. *J. Polym. Sci.* 1960, 42, 357.
3. Woo, L., Ling, M. T. K., Westphal, S. P., *Therm. Acta* 1994, 243, 147.
4. Yamaki, S. B., Prado, E. A., Atvars, T. D. Z. *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 1811.