

Compatibilização Reativa de Misturas Envolvendo Borracha Natural e Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)

Paulo Jansen, Ailton S. Gomes e Bluma G. Soares

Resumo: O efeito da adição de poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptopacetato de vinila) (EVASH) nas propriedades mecânicas de misturas envolvendo borracha natural (NR) e poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) foi investigado na presença ou não de agentes de vulcanização, como peróxido de dicumila (DCP) ou azo-bis-isobutironitrila (AIBN). A adição de EVASH aumenta a resistência à tração na ruptura e a dureza Shore A das misturas estudadas. Entretanto, o sistema combinado EVASH/DCP apresenta melhores resultados. A deformação na ruptura sofre um decréscimo com a adição de EVASH e/ou DCP, indicando aumento da reticulação no sistema. A reticulação na fase elastomérica foi confirmada a partir de experiências envolvendo extração seletiva da fase NR com n-hexano. A presença de EVASH ocasiona um aumento na estabilidade térmica da mistura, como pode ser observado por meio de ensaios de envelhecimento e análise termogravimétrica dos materiais.

Palavras-chave: Borracha natural, EVA, poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptopacetato de vinila), agente compatibilizante, propriedades mecânicas, estabilidade térmica

Introdução

Termoplásticos elastoméricos (TPE) são materiais que apresentam propriedades elastoméricas e ao mesmo tempo mantém as boas características de processamento dos plásticos¹. As pesquisas nesta área tiveram impulso definitivo na década de 60, com o desenvolvimento de copolímeros em bloco de estireno e butadieno, preparados a partir de técnicas de polimerização aniônica^{1,2}. Nesses copolímeros, a fase elastomérica não está quimicamente reticulada. Entretanto, o reforço do material é fornecido pelos segmentos rígidos do copolímero que se aglomeram

durante o resfriamento, formando domínios. Esses domínios são capazes de atuar como partículas reforçantes porque estão quimicamente ligados à fase elastomérica.

A utilização de misturas plástico/borracha na preparação de novos TPEs tem sido mais vantajosa devido à capacidade de combinação de diferentes elastômeros e termoplásticos sem a necessidade de reações de polimerização específicas para cada caso^{1,2}. Entretanto, devido à incompatibilidade dos componentes, esta técnica não é tarefa fácil. Para que tais misturas apresentem propriedades desejáveis, é importante que haja algum tipo de interação entre as

Paulo Jansen, Ailton S. Gomes e Bluma G. Soares, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21945-970, Rio de Janeiro - RJ.

fases. Essas interações são promovidas pela adição de substâncias capazes de atuar como uma ponte entre as duas fases poliméricas, reduzindo a tensão interfacial e permitindo a formação de domínios menores³. Considerando misturas envolvendo elastômeros, a literatura registra vários exemplos de compatibilização através da utilização de polímeros funcionalizados^{4,5}. Nesses casos, moléculas de um dos polímeros são deliberadamente funcionalizadas para permitir a formação de ligações químicas com moléculas do outro polímero. Esse processo de compatibilização é conhecido como compatibilização tecnológica ou reativa, na qual copolímeros em bloco ou grafitizados são formados *in situ* durante o processo de mistura dos componentes no estado fundido.

Propriedades mecânicas superiores em misturas envolvendo elastômeros e termoplásticos podem também ser alcançadas a partir da técnica de vulcanização dinâmica, que ocorre na fase elastomérica durante o processamento^{1,2}. Os autores sugerem que, durante a vulcanização dinâmica, a reticulação da fase elastomérica dá origem a uma morfologia estável em que os domínios elastoméricos estão ligados entre si, formando uma rede contínua. Devido a essas características, o material pode apresentar propriedades superiores sem a presença de agentes de compatibilização. De fato, a literatura registra alguns casos em que a utilização conjunta de agentes de compatibilização com vulcanização dinâmica empobrece as propriedades do material⁶.

Copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) com baixos teores de acetato de vinila são considerados termoplásticos e possuem alto grau de cristalinidade. Misturas de EVA com borracha natural têm sido estudadas com o objetivo de melhorar as características de processamento, além de aumentar a resistência do material à ação de agentes de degradação, como ozônio, radiações γ e ao envelhecimento térmico^{7,8}. Estudos registrados na literatura sugerem que esses polímeros formam sistemas incompatíveis⁷.

Recentemente nosso grupo de pesquisa publicou alguns resultados relacionados à compatibilização de borracha natural com EVA pela utilização de EVA modificado com grupos mercaptan^{9,10}. Tal EVA funcionalizado, também chamado de poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptoacetato de vinila) (EVASH) constitui um composto bastante versátil e foi empregado como precursor na síntese de copolímeros de EVA grafitizados com poliestireno^{11,13} ou poli(metacrilato de metila)^{13,14,15}. Além disto, EVASH foi capaz de atuar como

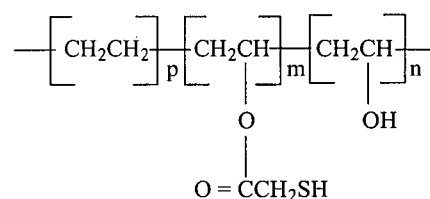
agente de compatibilização reativo em misturas de Nylon-6 com polietileno de baixa densidade^{10,16}. Considerando misturas NR/EVA, os grupos SH situados ao longo da cadeia principal de EVASH são capazes de reagir quimicamente com a fase elastomérica, promovendo uma boa dispersão dos componentes.

Neste artigo gostaríamos de apresentar alguns resultados recentes, relativos à utilização de promotores de radicais livres em misturas compatibilizadas de NR e EVA. Uma vez que a interação entre os grupos SH e a fase elastomérica é um processo envolvendo radicais livres, a utilização desses promotores poderá aumentar a interação entre as fases e, com isto, melhorar as propriedades finais do produto.

Experimental

Material

Borracha natural (NR) (SMR10, Malásia) (peso molecular = 580.000; densidade específica = 0.93 g/cm³) foi gentilmente cedida por Irwin. Copolímero de etileno-acetato de vinila (EVA) (conteúdo de acetato de vinila = 18 % em peso; índice de fluidez = 2,3 g/10 min) foi gentilmente cedido pela Petroquímica Triunfo S.A. EVA modificado com grupos mercaptan, também denominado poli(etileno-co-álcool vinílico-co-mercaptoacetato de vinila) (EVASH) foi preparado a partir da reação de esterificação de EVA hidrolisado (EVAL) com ácido mercaptoacético, segundo técnica descrita na literatura^{10,11}. Amostras com diferentes teores de grupos mercaptoacetato foram obtidas, variando-se o tempo de reação e a concentração inicial de ácido mercaptoacético¹⁰. A estrutura deste material é apresentada abaixo.



Preparação das misturas

As misturas foram preparadas em misturador de rolo do tipo Bertoff a 130 °C e 30 rpm. Inicialmente, NR foi introduzida no misturador e mastigada por 2 min. Em seguida, o agente compatibilizante (EVASH) e/ou agente de reticulação (DCP) foram adicionados e misturados

durante 1 min. [tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do DCP = 1,7 h a 130 °C]. Após a homogeneização total do sistema, EVA foi adicionado e a mistura foi processada por mais 2 min. As misturas foram moldadas por compressão a 150 °C durante 5 min e a 13,8 MPa, utilizando-se moldes de 150 x 150 x 3 mm, conforme técnica descrita na norma ASTM D3182-85.

Ensaio mecânicos e de envelhecimento

Os valores de resistência à tração na ruptura e deformação na ruptura foram determinados à temperatura ambiente, em máquina de ensaio Instron modelo 1101, TM-M, segundo técnica ASTM D638-77A. Dureza Shore A2 foi determinada com a ajuda do equipamento Shore Instrument and Mfg. Co., modelo A2, segundo técnica ASTM D2240-64T. Os ensaios de envelhecimento foram realizados em estufa com circulação forçada de ar a 70 °C, conforme descrito na norma ASTM D573-81.

Experiências com extração

Amostras prensadas, com dimensões de 15 x 15 x 2 mm, foram submetidas a extração seletiva da NR, utilizando-se n-hexano como solvente. Os corpos de provas foram pesados em balança de precisão e submetidos a processo de extração durante 48 horas em extrator de Soxhlet. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 70 °C até peso constante. Foram realizados cinco corpos de prova para cada composição. O teor de NR extraída foi determinado por diferença de peso antes e após o processo de extração.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados relativos às propriedades mecânicas de misturas NR/EVA (80:20 phr) contendo 5 phr de EVASH, em função do teor de grupos SH. Observa-se um aumento nos valores de tensão na ruptura, σ_B , com a adição de EVASH, mesmo quando o teor de SH é tão baixo quanto 4,56 mmol SH/ 100 g. O aumento da concentração destes grupos na cadeia de EVASH não influencia essa propriedade. Os valores de deformação na ruptura decrescem com a presença de EVASH, sugerindo a presença de reticulações na fase elastomérica, provavelmente devido à formação de ligações químicas entre os grupos SH e a fase NR. Este comportamento foi também observado na literatura, para misturas envolvendo NR e polietileno, compatibili-

zadas com polietileno modificado com anidrido maleico⁶.

As interações químicas entre a fase elastomérica e os grupos SH podem ser melhoradas pela adição de promotores de radicais livres, tais como peróxidos e azocompostos. De fato, a literatura registra alguns trabalhos envolvendo a reação de mercaptans com polihidrocarbonetos insaturados, na presença de promotores de radicais livres, como AIBN e peróxidos¹⁷. Além disso, estes compostos podem também atuar como agentes de vulcanização, promovendo um aumento das reticulações da fase elastomérica e, com isto, uma resistência mecânica maior. Dessa forma, resolveu-se avaliar a atuação de tais iniciadores de radicais livres em misturas compatibilizadas e não compatibilizadas envolvendo NR/EVA.

A Tabela 2 ilustra o efeito da concentração de DCP nas propriedades mecânicas de misturas NR / EVA (80:20 phr). Para este estudo foi utilizada uma

Tabela 1. Efeito do teor de SH em amostras de EVASH nas propriedades mecânicas de misturas NR/EVA^a.

| [SH] mmol/100 g | Grau de esterificação ^b , % | σ_B MPa | ϵ_B % | Dureza Shore A2 |
|-----------------|--|----------------|----------------|-----------------|
| 0 | 0 | 0,59 ± 0,03 | 620 ± 1,4 | 22 ± 0,6 |
| 4,56 | 2 | 0,85 ± 0,01 | 570 ± 1,9 | 18 ± 0,8 |
| 11,35 | 5 | 0,85 ± 0,05 | 560 ± 1,4 | 19 ± 0,7 |
| 22,52 | 10 | 0,86 ± 0,02 | 560 ± 1,8 | 20 ± 0,6 |
| 65,38 | 30 | 0,86 ± 0,01 | 550 ± 1,7 | 19 ± 0,5 |
| 143,3 | 70 | 0,86 ± 0,04 | 550 ± 1,3 | 19 ± 0,9 |
| 195,82 | 100 | 0,88 ± 0,01 | 530 ± 1,0 | 19 ± 0,5 |

a) NR/EVA = 80: 20 phr; EVASH = 5 phr.

b) Quantidade de ácido mercaptoacético incorporada, baseada na concentração inicial de OH existente no EVA hidrolisado utilizado na reação de esterificação (0.229 mol OH/100 g).

Tabela 2. Efeito da concentração de DCP nas propriedades mecânicas de misturas NR/EVA.

| NR phr | EVA phr | EVASH ^a phr | DCP phr | σ_B MPa | B % | Dureza Shore A2 |
|--------|---------|------------------------|---------|----------------|-----------|-----------------|
| 80 | 20 | 0 | 0 | 0,59 ± 0,03 | 620 ± 1,4 | 22 ± 0,6 |
| 80 | 20 | 5 | 0 | 0,88 ± 0,01 | 530 ± 1,0 | 19 ± 0,5 |
| 80 | 20 | 5 | 0,10 | 1,81 ± 0,02 | 520 ± 1,5 | 24 ± 0,6 |
| 80 | 20 | 5 | 0,14 | 2,81 ± 0,01 | 520 ± 1,7 | 26 ± 0,6 |
| 80 | 20 | 5 | 0,64 | 4,46 ± 0,03 | 470 ± 1,6 | 33 ± 0,7 |
| 80 | 20 | 5 | 0,74 | 5,41 ± 0,04 | 450 ± 1,9 | 46 ± 0,6 |
| 80 | 20 | 0 | 0,74 | 3,21 ± 0,11 | 550 ± 2,0 | 35 ± 0,5 |

a) EVASH contendo 195.82 mmol SH/ 100 g.

amostra de EVASH contendo 195,82 mmol SH /100 g. A adição de DCP em misturas contendo 5 phr de EVASH acarreta um aumento tanto da tensão na ruptura quanto da dureza Shore A. O aumento é proporcional à concentração de DCP. A mistura contendo apenas DCP apresenta resultados inferiores à da que contém o sistema combinado EVASH/DCP, para a mesma proporção de DCP (Tabela 2). Estes resultados sugerem que esse agente de reticulação atua também como ativador na compatibilização reativa das misturas em questão. A deformação na ruptura sofre um decréscimo acentuado no sistema combinado, indicando maior reticulação.

A utilização de AIBN como acelerador da compatibilização de EVASH ocasionou um empobrecimento da tensão na ruptura e dureza Shore A, como pode ser observado na Tabela 3. Este comportamento é atribuído à baixa temperatura de decomposição da AIBN. Na temperatura de trabalho, 130 °C, a decomposição muito rápida da AIBN dificulta o controle da reação.

A confirmação da reticulação da fase elástica pode ser feita a partir de experiências envolvendo extração seletiva desta fase com n-hexano. A Tabela 4 indica a porcentagem de NR extraída em função da compatibilização e/ou vulcanização. Para

Tabela 3. Efeito da concentração de AIBN nas propriedades mecânicas de misturas NR/EVA/EVASH.

| NR phr | EVA phr | EVASH ^a phr | AIBN phr | σ_B MPa | ϵ_B % | Dureza Shore A2 |
|--------|---------|------------------------|----------|----------------|----------------|-----------------|
| 80 | 20 | 0 | 0 | 0,59 ± 0,03 | 620 ± 1,4 | 22 ± 0,6 |
| 80 | 20 | 5 | 0 | 0,88 ± 0,01 | 530 ± 1,0 | 19 ± 0,5 |
| 80 | 20 | 5 | 0,10 | 0,42 ± 0,01 | 530 ± 2,4 | 23 ± 0,4 |
| 80 | 20 | 5 | 0,14 | 0,36 ± 0,02 | 550 ± 2,8 | 17 ± 0,4 |
| 80 | 20 | 5 | 0,64 | 0,35 ± 0,01 | 550 ± 1,6 | 12 ± 0,7 |
| 80 | 20 | 5 | 0,74 | 0,24 ± 0,03 | 570 ± 1,0 | 12 ± 0,7 |

a) EVASH contendo 195.82 mmol SH/ 100g

Tabela 4. Quantidade de NR extraída, a partir de extração seletiva com n-hexano, em misturas NR/EVA.

| NR phr | EVA phr | DCP phr | EVASH ^a phr | Quantidade de NR extraída, % |
|--------|---------|---------|------------------------|------------------------------|
| 80 | 20 | 0 | 0 | 89 ± 5 |
| 80 | 20 | 0 | 5 | 4 ± 3 |
| 80 | 20 | 0,7 | 5 | 2 ± 4 |
| 80 | 20 | 0,7 | 0 | 12 ± 5 |

a) EVASH contendo 195.82 mmol SH/ 100g.

a mistura NR/EVA (80:20 phr) preparada sem qualquer aditivo, a extração da fase NR foi quase total, indicando baixo teor de reticulação desta fase. A adição de EVASH resulta em um decréscimo acentuado na porcentagem de NR extraída, confirmando a formação de ligações cruzadas entre o agente compatibilizante e a fase NR. Resultado semelhante foi também observado com a utilização do sistema EVASH/DCP. Interessante notar que a reticulação com DCP puro não é tão efetiva como na presença de EVASH ou EVASH/DCP. EVASH só é capaz de reagir quimicamente com a fase NR. DCP, por outro lado, é considerado agente de vulcanização tanto para a fase elástica como para a fase EVA. Segundo a literatura, o peróxido possui afinidade maior com a fase EVA, mais polar⁸. Esta distribuição irregular do agente de vulcanização entre os componentes da mistura pode ser um dos fatores responsáveis pelo decréscimo na eficiência de reticulação da fase NR.

Estudo sobre a estabilidade térmica

Estudos relacionados à retenção nos valores de tensão na ruptura, em função do tempo de envelhecimento, para misturas NR/EVA (80:20 phr) contendo EVASH e/ou DCP são apresentados na Fig. 1. Misturas puras apresentam uma deterioração desta propriedade logo após um dia de exposição da amostra às condições de envelhecimento. Após o terceiro dia, os valores de tensão na ruptura decrescem ainda mais. A adição de EVASH e/ou DCP ocasiona um aumento na porcentagem de retenção dessa propriedade, indicando um processo de pós-cura no início do estágio de envelhecimento. Interessante notar todavia que o decréscimo nos valores de tensão na ruptura após dez dias de exposição ao calor e ao ar é bem menor para misturas contendo EVASH ou EVASH/DCP. A degradação da mistura contendo DCP puro é significativa logo após o segundo dia de ensaio. Estes resultados indicam que a presença de EVASH contribui também para uma estabilização térmica maior da mistura. Acredita-se que os grupos SH do EVASH capturem os radicais livres eventualmente formados durante o processo de envelhecimento, diminuindo a degradação na fase elástica. Acredita-se também que o EVASH promova uma maior dispersão entre as fases, aumentando a resistência à penetração de agentes oxidantes externos responsáveis pela degradação da amostra.

O efeito da adição de EVASH e/ou DCP na estabilidade térmica das misturas NR/EVA foi tam-

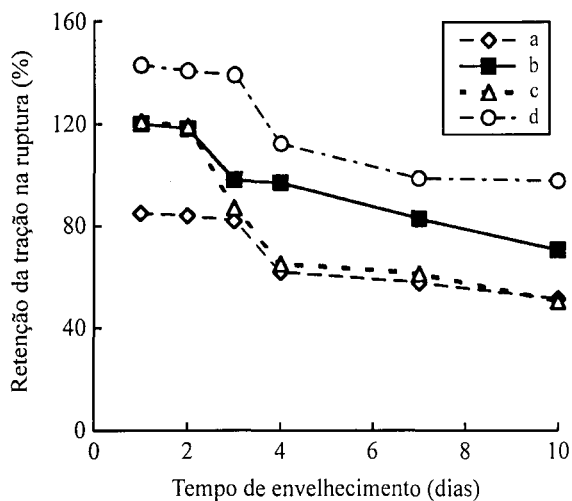


Figura 1. Retenção nos valores de tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento, para misturas NR/EVA (80:20 phr) (a) sem aditivos, (b) com EVASH (5 phr), (c) com DCP (0,7 phr) e (d) com EVASH/DCP (5:0,7 phr).

bém investigado por meio de análise termogravimétrica (TGA), cujos termogramas são mostrados na Fig. 2. A curva a ilustra a degradação do EVA puro, em que se observam dois patamares de degradação térmica, a cerca de 300 °C e a cerca de 420 °C, relativos ao grupo acetato e à cadeia principal, respectivamente. O início da degradação da borracha natural ocorre a uma temperatura mais elevada, porém a degradação total da cadeia acontece a uma temperatura inferior (Fig. 2, curva b). A mistura NR/EVA (80:20 phr) apresenta uma estabilidade térmica maior em relação aos componentes puros, como pode ser observado na curva c(---). Neste caso, o início da degradação ocorre a uma temperatura mais elevada do que o correspondente à NR ou aos grupos acetato na cadeia de EVA puro. Além disto, não se observa o patamar de degradação relativo aos grupos acetato. As curvas de degradação de misturas contendo DCP puro (Fig. 2, curva e) ou combinado com EVASH (Fig. 2, curva f) apresentam um perfil semelhante àquele observado para a mistura sem aditivos. As curvas superpõem-se totalmente. Interessante observar que quando se adiciona somente 5 phr de EVASH o início da degradação se desloca para temperaturas um pouco mais altas, confirmando o poder de estabilizante térmico deste compatibilizante (Fig. 2, curva d).

Os resultados relacionados às experiências de envelhecimento associados àqueles obtidos por análise termogravimétrica permitem sugerir que a adição de EVASH ocasiona um aumento na estabilidade térmica da mistura final.

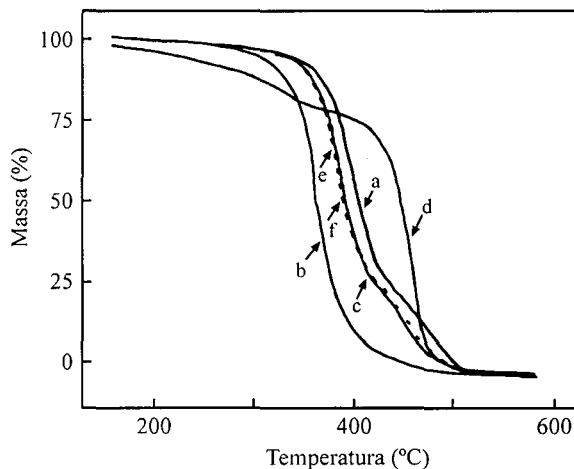


Figura 2. Termogramas de decomposição de (a) EVA, (b) borracha natural e de misturas NR/EVA [(80:20 phr) (c) pura e com (d) EVASH (5 phr)], (e) DCP (0,7 phr) e (f) EVASH/DCP (5:0,7 phr).

Conclusões

EVA modificado com grupos mercaptan é capaz de interagir quimicamente com a borracha natural, como pode ser constatado nas experiências envolvendo extração seletiva da fase borracha natural. Essas interações promovem um aumento nos valores de tensão e decréscimo na deformação em ruptura, como consequência das reticulações. A utilização de DCP como agente de reticulação promove melhor resistência do material, principalmente quando é empregado em conjunto com EVASH. A utilização de AIBN como acelerador da compatibilização de EVASH não forneceu os resultados desejados, provavelmente devido à baixa temperatura de decomposição da AIBN, em relação à temperatura de trabalho.

Sob a ação de oxigênio (ar) e temperatura (70 °C), misturas contendo EVASH e EVASH/DCP apresentam maior estabilidade térmica, provavelmente devido à capacidade dos grupos SH em captar os radicais livres formados durante o processo de envelhecimento. Tais características foram também confirmadas pela análise do peso molecular da borracha natural em misturas submetidas

Agradecimentos

Os autores agradecem às empresas Petroquímica Triunfo S.A. e Irwin pelo fornecimento das matérias-primas e às seguintes agências financiadoras de pesquisa e recursos humanos: CAPES, CNPq, PADCT-FINEP, CEPG-UFRJ.

Referências Bibliográficas

1. Coran, A.Y. - "Handbook of Elastomer-New Developments and Technology".
2. Browmick, A.K. and Stephens, H.I. - Eds Dekker, New York, Pag 249, (1988).
3. Legge, N.R., *Rubber Chem. Technol.*, 62, 529, (1989).
4. A.P. Plochoocki, S.S.; Dagli, R.D. Andrews, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 741, (1990).
5. Liu, N.C.; Baker, W.E., *Adv. Polym. Technol.*, 11, 249, (1992).
6. Burlett, D.J.; Lindt, J.T. - *Rubber Chem. Technol.*, 66, 411, (1993).
7. Choudhury, N.R.; Bhowmick, A.K. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1091, (1989).
8. Koshi, A. T.; Kuriakose, B.; Thomas, S. - *Polym. Degrad. Stabil.*, 36, 137, (1992).
9. Koshy, A.T.; Kuriakose, B.; Thomas, S.; Varghese, S. - *Polymer*, 34, 3428, (1993).
10. Jansen, P.; Silva, E.F.; Gomes, A.S.; Soares, B.G. - *Macromolecular Report*, A32, 671, (1995).
11. Jansen, P.; Amorim, M.; Gomes, A.S.; Soares, B.G. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, (1995).
12. Barbosa, R.V.; Gomes, A.S.; Soares, B. G. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1411, (1993).
13. Barbosa, R.V.; Moraes, M.A.R.; Gomes, A.S.; Soares, B.G. - *Macromolecular Report*, A32, 663-670, (1995).
14. Soares, B.G.; Barbosa, R.V.; Gomes, A.S. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abr/Jun, 19 - 24, (1992).
15. Moraes, M.A.R.; Barbosa, R.V.; Gomes, A.S.; Soares, B.G. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jul/set (ano IV, nº 3), 38, (1994).
16. Moraes, M.A.R., Moreira, A.C.F., Barbosa, R. V., Soares, B. G., *Macromolecules*, (1996), in press.
17. Silva, E.F. - Tese de Mestrado "Misturas de Nylon-6 / Polietileno de Baixa Densidade, Contendo EVA "Modificado com Grupos Mercaptan", Instituto de Macromoléculas, UFRJ, (1995).
18. Cunneen, J.I.; Moore, C.G.; Shephard, B.R. - *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 11, (1960).