

# Efeito da Adição de Copolímero Graftizado nas Propriedades Mecânicas e Reológicas de Poliestireno

Ronilson V. Barbosa, Bluma G. Soares, Ailton S. Gomes e José Antônio C. Covas

**Resumo** - Poli(etileno-co-acetato de vinila-g-estireno) (EVA-g-PS) foi utilizado em mistura com poliestireno com objetivo de melhorar as suas propriedades mecânicas. O copolímero graftizado foi sintetizado via técnica de radical livre, usando EVASH como agente de transferência de cadeia. Observou-se o aumento na elongação até a ruptura, na energia até a ruptura e na resiliência com a adição de 1 pcr de copolímero graftizado RG36. A resposta mecânica mostrou ser sensível à concentração do agente interfacial, ao seu peso molecular e/ou à razão PS/EVA no poliestireno graftizado. O comportamento mecânico e a morfologia do material sugerem uma boa adesão entre os componentes da mistura. Não se detectaram mudanças significativas no comportamento reológico do material, em condições relevantes para o processamento, com a adição dos copolímeros graftizados.

**Palavras-chave:** Poliestireno, copolímeros graftizados, agentes compatibilizantes, copolímeros de etileno acetato de vinila.

## INTRODUÇÃO

O poliestireno comercial (PS) é caracterizado pela sua transparência, ausência de cor, facilidade de processamento, estabilidade térmica, baixa densidade, alto módulo, excelentes propriedades elétricas e baixo custo. No entanto, as propriedades mecânicas ligadas à ductilidade e resiliência, são reconhecidamente limitadas.

As propriedades superiores do HIPS (poliestireno de alto impacto) estão relacionadas principalmente com a presença de polibutadieno quimicamente ligado à matriz de PS através de reações de graftização entre as cadeias do PS em crescimento e a borracha. Durante a polimerização e o processamento, ocorre uma oclusão da fase contínua nas partículas de borracha, aumentando o volume efetivo da fase elastomérica. Esta morfologia é, provavelmente, um dos fatores responsáveis pelo seu elevado desempenho mecânico [1-3]. A preparação do

HIPS envolve a graftização "in situ", que torna compatíveis duas fases poliméricas imiscíveis. Outros exemplos industrialmente importantes onde um aumento da resistência ao impacto de polímeros frágeis é alcançado através da adição de uma fase elastomérica incluem a adição de poli(butadieno-g-estireno-co-acrilonita) em poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN) [4], de poli(etileno-co-propileno-co-diciclopentadieno) (EPDM) em "nylon 6" [5] e poli(butadieno-g-metacrilato de metila-co-estireno) em poli(metacrilato de metila) (PMMA) [6]. Os copolímeros graftizados formados por este processo são, entretanto, difíceis de serem caracterizados e o controle da morfologia do produto final é limitado.

A ação de copolímeros graftizados, ou em bloco, nas propriedades mecânicas de polímeros frágeis, está relacionada ao diâmetro da partícula de elastômero e à

**Ronilson V. Barbosa, Bluma G. Soares\*, Ailton S. Gomes,** Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cx.P.: 68.525, 21945-900 - Rio de Janeiro, RJ; **José Antônio C. Covas,** DEP, Universidade do Minho, Braga, Portugal, atualmente no Depto. de Eng. de Materiais - UFSCar, Cx. Postal 676, 13565-905 São Carlos, SP (enviar correspondência para \*)

adesão elastômero-matriz. Estes dois fatores estão interrelacionados e precisam ser cuidadosamente controlados. No entanto, os estudos sobre a resiliência têm gerado resultados inconsistentes, aparentemente devido ao controle inadequado destes dois fatores [7]. Tais agentes interfaciais, se preparados separadamente e depois adicionados à matriz durante o processamento, podem fornecer resultados mais interessantes, tanto do ponto de vista industrial como acadêmico, devido à facilidade de controle da sua composição.

Dada a importância tecnológica dos polímeros de alto impacto, foi objetivo deste trabalho estudar o efeito da adição de copolímeros graftizados EVA-g-PS nas propriedades mecânicas e reológicas de poliestireno. Considerando as propriedades elastoméricas do EVA, espera-se que o copolímero graftizado EVA-g-PS exerça uma função semelhante àquela observada em materiais como HIPS e ABS. Além disso, a utilização de um copolímero de estrutura definida permitirá um maior controle das propriedades.

## EXPERIMENTAL

### Materiais

Poliestireno (PS) (Polystyrol-143-E) (gentilmente cedido pela BASF) foi empregado nas misturas. EVA com 18% de acetato de vinila (gentilmente fornecido pela Petroquímica Triunfo SA) foi usado na preparação do copolímero. O copolímero graftizado EVA-g-PS foi preparado por método descrito por Barbosa e et al.[8-9].

### Preparação das Misturas

As misturas foram feitas em extrusora laboratorial Leistritz LSM 30-34 de duplos parafusos engrenados operando de modo corrotatório com vazão de cerca de 6 Kg/h e temperatura de fundido de 205°C. Os fios assim extrudados foram refrigerados em tina com água a 10°C secos por convecção forçada e granulados a frio. Posteriormente, procedeu-se uma nova secagem em estufa de circulação de ar a 60°C por 3 horas.

As misturas foram injetadas em injetora "Krauss Maffei" com 60 toneladas de força de fecho, produzindo

**Tabela 1** - Características dos Copolímeros Graftizados

Exp. Nº	St (mol)	Conversão de Estireno graft homopol. (%)	Mn PS graft <sup>b</sup> (x 10 <sup>-3</sup> )	Relação EVA/PS no Copolímero <sup>c</sup> (em peso)	Eficiência da Graftização <sup>d</sup> (%)
RG36	4,37	70 22	136,4	0,35	2,5
RG44	2,63	50 25	18,8	0,97	6,9

a) Condições de síntese: tempo 48 h, temp.= 60°C; EVASH= 100g(0,0778 mol SH); tolueno=1,5 litros; AIBN= 0,0274 mol.

b) Determinado após a hidrólise do copolímero graftizado.

c) relação obtida por gravimetria.

d) calculada a partir do número de moles inicial de SH.

corpos de prova normalizados para ensaio de tração. Os ensaios de tração foram executados em máquina universal "Instron" serie 4500, em ambiente condicionado, à velocidade de 50 mm/min, sendo a distância inicial entre as garras de 100 mm.

Os estudos envolvendo comportamento reológico das misturas foram realizados em reômetro capilar Rosand RH-7, de pistão duplo (para execução da correção de Bagley), utilizando fieiras com diâmetro de 1 mm e velocidades de descida do pistão variando entre 1 e 400 mm/min, a que correspondem taxas de cisalhamento de 1 s<sup>-1</sup> a 10.000 s<sup>-1</sup>, respectivamente. Obtiveram-se curvas de fluxo a 175°C, 190°C e 205°C.

Estudou-se a morfologia em microscópio eletrônico Laeca-5360, sendo os corpos de prova preparados por fratura após refrigeração em nitrogênio líquido.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentadas as características dos copolímeros graftizados usados neste trabalho.

### Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas das misturas obtidas, bem como dos polímeros de partida, são apresentadas na Tabela 2. Nota-se um acréscimo em todos os parâmetros medidos, exceto tensão na ruptura, com a adição de apenas 1 pcr do agente RG-36, em relação ao PS puro. O aumento da proporção do copolímero ocasionou um ligeiro aumento nas propriedades mecânicas, particularmente energia até ruptura e tenacidade.

Propriedades como deformação, energia até a ruptura e tenacidade apresentaram um aumento significativo com a adição de 5 pcr do copolímero graftizado RG44. Por outro lado, a tensão na ruptura e módulo elástico apresentam valores inferiores. As curvas de tensão versus deformação correspondentes, apresentadas na Figura 1, indicam uma eficiência maior do copolímero RG44 como modificador de impacto do PS. O estudo do comportamento ao impacto, atualmente em curso, poderá confirmar estes resultados. Esta eficiência pode

**Tabela 2** - Propriedades Mecânicas do PS e suas Misturas com EVA-g-PS

	PS	PS/RG36 (100/1pcr) <sup>a</sup>	PS/RG36 (100/5pcr) <sup>a</sup>	PS/RG44 (100/5pcr) <sup>a</sup>
Deformação na Ruptura (%)	2,1 ± 0,1	2,6 ± 0,3	3,1 ± 0,2	21,8 ± 1,1
Tensão na Ruptura (MPa)	44,0 ± 0,3	42,8 ± 1,2	42,0 ± 0,4	26,2 ± 0,3
Módulo Elástico (MPa)	2664 ± 54	2932 ± 36	2941 ± 59	2466 ± 29
Energia até Ruptura (J)	2,2 ± 0,1	3,1 ± 0,5	4,0 ± 0,4	23,5 ± 1,3
Tenacidade (MPa)	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,9	5,8 ± 0,3

a) proporção em partes por cem de poliestireno.

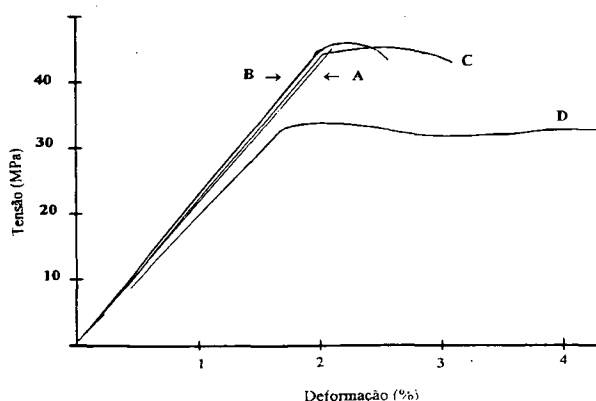


Figura 1 - Tensão versus deformação de (A) poliestireno e misturas, (B) PS/RG36 (100/1), (C) PS/RG36 (100/5) e (D) PS/RG44 (100/5).

estar relacionada com a maior proporção de EVA no copolímero graftizado, como mostra a Tabela 1. Os resultados sugerem que a cadeia principal de EVA no copolímero atua de forma semelhante a outros elastômeros na matriz de polímeros frágeis. As cadeias graftizadas de PS são responsáveis pela adesão entre a matriz de PS e a fase elastomérica, permitindo um alívio de tensão através do controle do crescimento das fissuras quando o material é submetido a uma tensão externa.

### PROPRIEDADES REOLÓGICAS

A dependência da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento nas temperaturas de 175°C, 190°C e 205°C, para o PS e suas misturas 5 pcr de EVA-g-PS está ilustrada nas Figuras 2, 3 e 4, respectivamente. Em todos os casos estudados, a viscosidade diminui com o aumento na taxa de cisalhamento, caracterizando um comportamento do tipo pseudoplástico, que pode ser descrito razoavelmente pela lei de potência (com n, índice

da lei de potência, variando entre 0,26 a 0,45). A adição do copolímero graftizado não promoveu mudanças sensíveis no comportamento reológico do material devido, provavelmente, ao baixo teor de copolímero utilizado. Como o declive das curvas é pouco afetado pela temperatura, pode descrever-se o efeito desta variável na viscosidade por uma lei tipo Arrhenius.

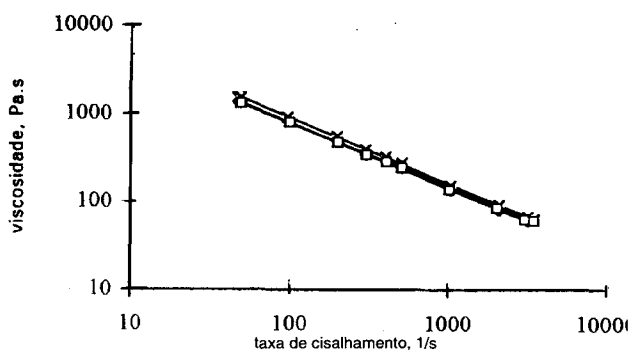


Figura 2. Comportamento reológico de (◆) PS, (×) PS/RG36 e (□) PS/RG44, na temperatura de 175°C

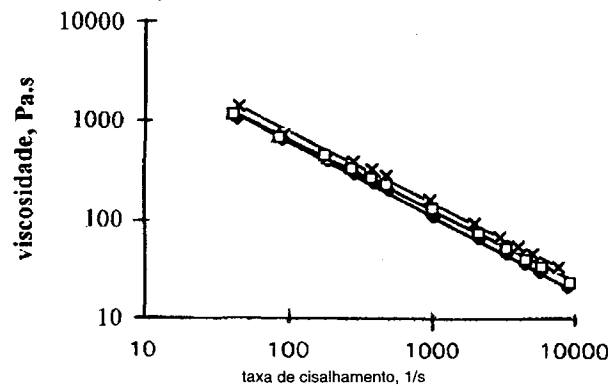


Figura 3. Comportamento reológico de (◆) PS, (×) PS/RG36 e (□) PS/RG44, na temperatura de 190°C.

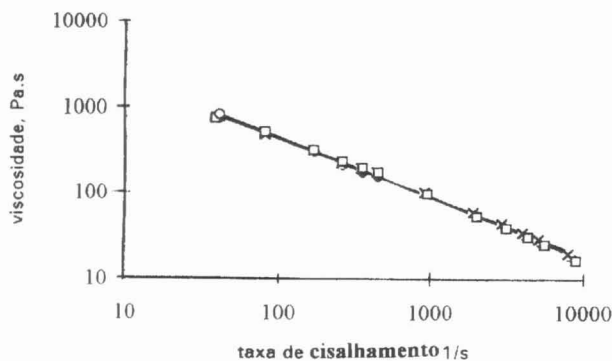


Figura 4. Comportamento reológico de (◆) PS, (×) PS/RG36 e (□) PS/RG44, na temperatura de 205°C.

### Morfologia

A análise morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura mostra uma boa adesão entre a matriz e o copolímero graftizado. Como se pode observar na Figura 5, a fase dispersa se rompe acompanhando a fratura.

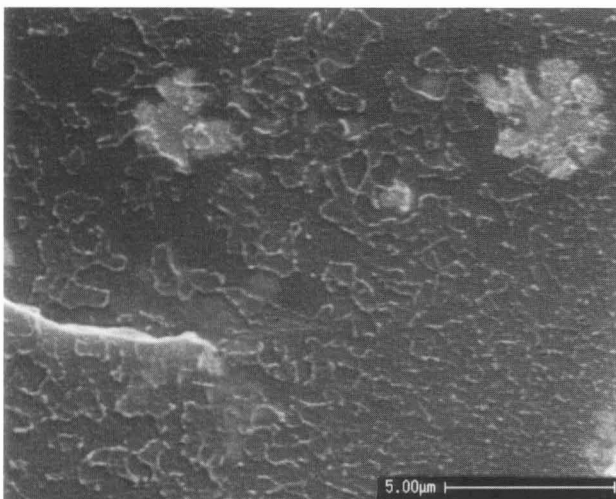


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura mistura PS/EVA-g-PS (RG36) (100/5).

### CONCLUSÃO

Os resultados apresentados indicam a capacidade dos copolímeros graftizados em aumentar as propriedades mecânicas do poliestireno. Embora seja discutida por vários autores, a importância do peso molecular dos segmentos do copolímero em bloco e/ou graftizados na sua atuação como agente compatibilizante, acredita-se que a maior eficiência do copolímero RG44 na capacidade de deformação do material seja atribuída à maior proporção da fase elastomérica (EVA) neste copolímero (relação EVA/PS =0,95).

A adição do RG36 na mistura promoveu um aumento nos valores de módulo elástico, provavelmente devido à maior proporção de poliestireno nas cadeias do copolímero e consequente decréscimo na concentração da fase elastomérica. De qualquer forma, os resultados sugerem adesão entre a matriz e os copolímeros graftizados. Estas sugestões estão sujeitas a futuras confirmações. Para se chegar a conclusões definitivas a respeito da influência da estrutura do agente interfacial nas propriedades do material final, estudos adicionais envolvendo copolímeros com frequência de graftização e pesos moleculares diferentes estão em andamento, bem como ensaios de resistência ao impacto associados às análises de fratura dos materiais.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao: CENPES-Petrobrás pelo suporte técnico, à Petroquímica Triunfo pelo fornecimento do EVA e a CAPES, CNPq, PADCT-FINEP, CEPG-UFRJ pelo suporte financeiro.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SODERQUIST, M. E.; DION, R. P. - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering - Second Edition - Volume 16 - Page 88-97, Wille-Intersc. Public.
- [2] FREEGUARD, G.F. - Br. Polymer J. 6, 205 (1974);3- A. Echte, Angew. Makromol. Chem. 58/59 (846), 175 (1977).
- [4] KIM, B.K. ; SHIN, G.H. - Journal of Applied Polymer Science, vol. 48, 945-941(1993)
- [5] BORGGREVE, R. J.; GAYMANS, R.J.; SCHUIJER, J.; HOUSL, J.F.I. - Polymer, 1987, vol 28, agosto, 1489-1496.
- [6] FOWLER, M.E.; KESKULA, H.; PAUL, D.R.- Polymer, 1987, vol 28, setembro, 1703-1711
- [7] WU, S. - Polymer, 1985, vol 26, november 1985.
- [8] BARBOSA, R. V.; SOARES, B. G. ; GOMES, A.S. - Journal of Applied Polymer Science, vol. 47, 1411-1418 (1993).
- [9] GOMES, A.S., BARBOSA, R.V., SOARES, B.G. - Polímeros, abril/jun, 19-24, 1992