

ESTUDO DA REATIVIDADE ENTRE COPOLÍMEROS POR REOMETRIA DE TORQUE

ARAÚJO, Jeane Paulino de^{1D}; AGRAWAL, Pankaj¹; MÉLO, Tomás Jeferson Alves de¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, PPG-CEMat, Campina Grande, Paraíba, tomas.jeferson@ufcg.edu.br

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a reatividade entre os copolímeros etileno/acrilato de metila (EMA), etileno/metacrilato de glicidila (EGMA) e etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila (EMA-GMA) com o copolímero polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) por meio da reometria de torque, analisando o efeito do tipo de copolímero e da temperatura. Observou-se que os copolímeros EGMA e EMA-GMA apresentaram reação com o PEGAA, indicada pelo aumento do torque no tempo, sendo mais pronunciada com o aumento da temperatura. As blendas EGMA/PEgAA apresentaram um maior nível de torque em todas as temperaturas estudadas na comparação com as blendas EMA-GMA/PEgAA.

PALAVRAS-CHAVE: reometria de torque, copolímeros, reatividade.

1. INTRODUÇÃO

A reatividade entre diferentes grupos funcionais de compostos químicos orgânicos de baixo peso molecular é bastante estudada na química orgânica e estes estudos servem de base para os compostos de alto peso molecular que podem conter grupos funcionais na sua estrutura, como polímeros. Um exemplo é a reatividade entre os grupos epóxi com grupos hidroxila e carboxila que poderá influenciar nas propriedades finais de produtos poliméricos obtidos pela mistura entre homopolímeros e/ou copolímeros contendo estes grupos funcionais.

Copolímeros contendo grupos epóxi em sua estrutura são frequentemente utilizados em blendas para modificar propriedades, especificamente, conferir maior tenacidade, melhorar a adesão na interface e estabilizar a morfologia.¹⁻⁴

Portanto, nesta pesquisa foi avaliada a reatividade entre copolímeros contendo grupos funcionais epóxi e carboxila por meio da reometria de torque em diferentes temperaturas.

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

Polietileno enxertado com 6% em massa de ácido acrílico (POLYBOND 1009), PEGAA, fornecido pela Crompton (Addivant). Etileno/acrilato de metila/metacrilato de glicidila, EMA-GMA, Lotader® AX8900, 8% em massa de metacrilato de glicidila e 24% de acrilato de metila. Etileno/metacrilato de glicidila, EGMA, Lotader® AX8840, 8% em massa de metacrilato de glicidila. Etileno/acrilato de metila, EMA, Lotryl® 29MA03, 27-31% em massa de acrilato de metila. Estes três últimos copolímeros foram fornecidos pela Arkema.

2.2. Métodos

A reometria de torque foi utilizada para produzir misturas e avaliar a ocorrência de possíveis reações químicas entre grupos funcionais presentes nos componentes destas misturas. Foi utilizado o reômetro de torque Haake PolyLab QC da ThermoScientific, com rotores do tipo roller, velocidade de 60 rpm, tempo de mistura de 10 min.

Foi avaliado primeiramente o efeito de três copolímeros em misturas com o PEGAA: EMA/PEgAA, EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, com concentração de 50% em massa de cada copolímero, a 210°C. Posteriormente o efeito da temperatura foi investigado utilizando três temperaturas, 180, 210 e 240°C, na reatividade de misturas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, numa concentração em massa de 50% de cada copolímero.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Efeito do tipo de copolímero (grupo funcional presente)

A Figura 1 apresenta as curvas de torque em função do tempo para os quatro copolímeros individualmente e para misturas de PEGAA com os demais copolímeros. Na Figura 1a é possível observar que todos os copolímeros apresentaram curvas de torque com o mesmo comportamento e, após 3 minutos, há uma estabilização no torque, indicando que não ocorreram mudanças significativas na massa molar até o final do tempo de processo. Observa-se na Figura 1b que a blenda EMA/PEGAA mantém o mesmo comportamento de torque dos copolímeros individualmente, enquanto que as blends EMA-GMA/PEGAA e EGMA/PEGAA apresentaram um aumento contínuo do torque no tempo. Estes resultados indicam a ocorrência de reações químicas entre o PEGAA com o EMA-GMA e com o EGMA, possivelmente envolvendo grupos carboxila do PEGAA com os grupos epóxi do EMA-GMA e do EGMA.

Verifica-se na Figura 1b que para a blenda EGMA/PEGAA o aumento do torque iniciou antes e foi mais pronunciado, mesmo contendo o igual teor de grupos GMA em relação ao EMA-GMA. Na Figura 2 observam-se as possíveis reações entre os grupos funcionais dos copolímeros durante a mistura. Os grupos epóxi, tanto do EGMA como do EMA-GMA, tendem a reagir com os grupos carboxila do PEGAA, gerando grupos éster e uma hidroxila não associada a grupos carboxila (Figura 2a). Esta hidroxila, por sua vez, pode reagir com grupos epóxi, ocasionando a extensão de cadeia, ramificação ou reticulação do material, com a formação de um grupo éter (Figura 2b). A reação dos grupos epóxi com grupos carboxila (esterificação) é mais rápida do que com grupos hidroxila (eterificação).^{2, 4}

Estudos utilizando polímeros ou oligômeros contendo esses mesmos grupos funcionais acima citados mostraram que o aumento do torque geralmente está associado a aumento da viscosidade, devido a reações que resultam na extensão de cadeia (formação de copolímeros *in situ*), ramificação ou reticulação e resultam no aumento da massa molar.^{3, 4} Como nesta análise reológica o copolímero EMA, contendo o grupo químico acrilato de metila (MA), não apresentou indícios de reação com o PEGAA, ou seja não houve mudanças no torque, portanto na continuação da pesquisa, somente foram utilizados os copolímeros EMA-GMA e o EGMA.

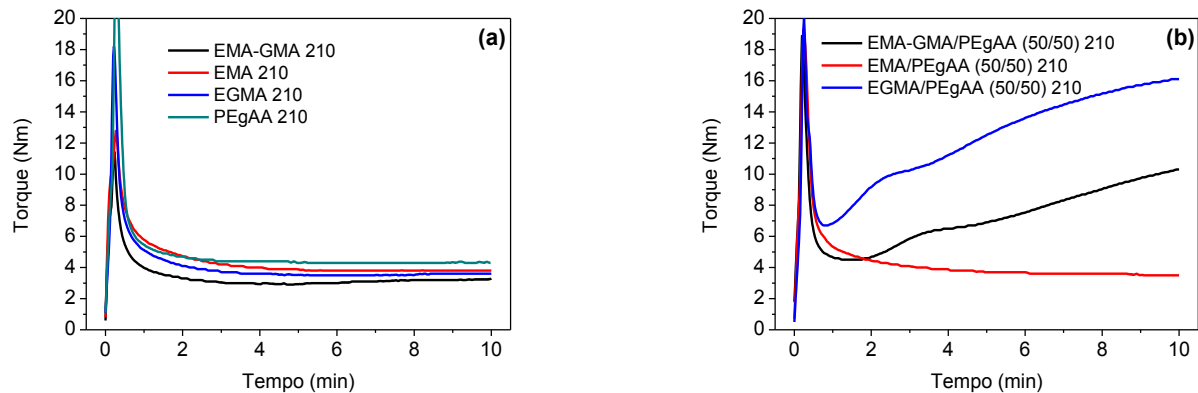


Figura 1 – Variação do torque em função do tempo para (a) EMA-GMA, EMA, EGMA e PEGAA, e para (b) blends binárias EMA-GMA/PEGAA, EMA/PEGAA e EGMA/PEGAA na proporção de 1:1 de cada copolímero, a 210°C.

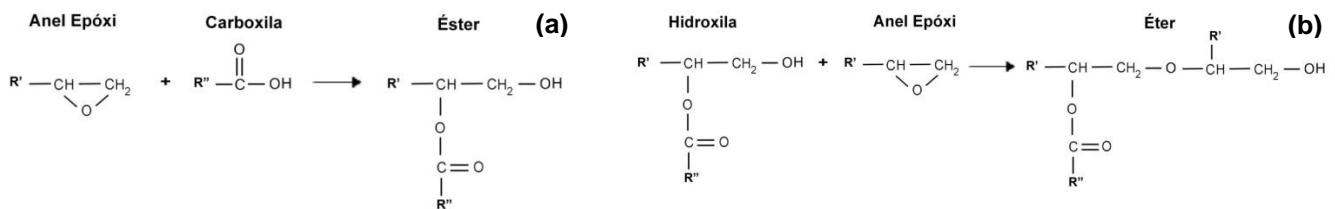


Figura 2 – Esquema das possíveis reações (a) do grupo epóxi do EGMA ou do EMA-GMA com grupo carboxila do PEGAA e (b) da hidroxila, produto da reação anterior, com o grupo epóxi do EGMA ou do EMA-GMA.²

3.2. Efeito da temperatura

A Figura 3 ilustra a variação do torque em função do tempo para as blendas binárias EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA na proporção de 1:1 de cada copolímero, a diferentes temperaturas, 180, 210 e 240°C. Observa-se na Figura 3 que para as blendas EGMA/PEgAA e EMA-GMA/PEgAA, houve um aumento do torque com o aumento da temperatura, chegando a duplicar o torque quando a temperatura foi elevada de 180 para 240°C, ao final do tempo do experimento. Observa-se também que a taxa de aumento do torque é maior com a temperatura, indicando maior reatividade entre os copolímeros. Liu *et al.* (2010), em misturas do terpolímero etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (EBA-GMA) com o ionômero de zinco do copolímero etileno/ácido metacrílico (EMAA-Zn), também constataram um aumento mais rápido do torque quando a temperatura utilizada passou de 185°C para 240°C.⁵

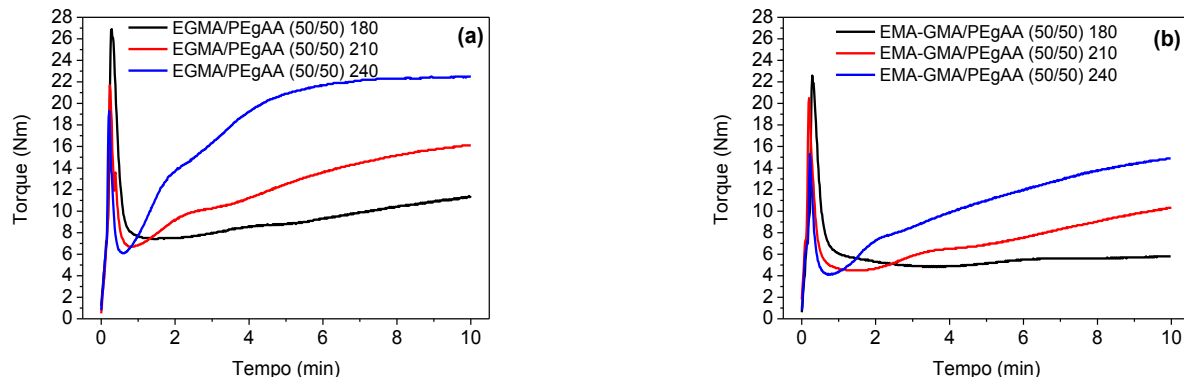


Figura 3 – Variação do torque em função do tempo para blendas (a) EGMA/PEgAA e (b) EMA-GMA/PEgAA na proporção de 1:1 de cada copolímero, a diferentes temperaturas (180, 210 e 240°C).

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos por reometria de torque indicaram que os copolímeros EGMA e EMA-GMA apresentaram indícios de reatividade com o PEgAA por meio do aumento do torque no tempo, devido a presença do grupo epóxi na estrutura dos mesmos. Observou-se que este aumento no torque foi mais pronunciado com o aumento da temperatura de 180 para 240°C. As blendas EGMA/PEgAA apresentaram um maior nível de torque em todas as temperaturas estudadas, na comparação com as blendas EMA-GMA/PEgAA.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq, pelo suporte financeiro, e aos fornecedores dos copolímeros, Addivant e Arkema.

5. REFERÊNCIAS

1. T. Abt; M. Sánchez-Soto A. M. de Ilarduya. *Eur. Polym. J.* 2012, 48, 163.
2. L. Canto; G. Mantovani; J. Covas; E. Hage L. Pessan. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 104, 102.
3. V. Ojijo S. S. Ray. *Polymer* 2015, 80, 1.
4. S. Wang; S. Pang; N. Xu; L. Pan Q. Lin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133,
5. H. Liu; F. Chen; B. Liu; G. Estep J. Zhang. *Macromolecules* 2010, 43, 6058.