



BLENDAS DE POLI(ETILENO-co-ÁLCOOL VINÍLICO) (EVOH) E POLIMETACRILATOS:

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES

Débora Nislyama e Maria Isabel Felisberti *

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - Unicamp
Caixa Postal 6154, CEP 13084-862, Campinas - SP, Brasil
*misabel@iqm.unicamp.br

Palavras-chave: Blendas - EVOH - Polimetacrilatos - Miscibilidade.

INTRODUÇÃO

O EVOH é um copolímero atáctico e semicristalino, apresenta alta estabilidade térmica, alta resistência química e excelente flexibilidade. Possui segmentos hidrofílicos, álcool vinílico, e segmentos hidrofóbicos, etileno. Tem sido utilizado como embalagem para alimentos por apresentar excelentes propriedades como barreira a gás, além de ser inofensivo à saúde (aprovado pelo FDA). O EVOH é uma excelente alternativa no caso de misturas com polímeros hidrofílicos, que tendem a ser higroscópicos, devido ao grupo etileno ser caracteristicamente hidrofóbico. Entretanto, o EVOH apresenta um limitado comportamento de miscibilidade quando misturado com outros polímeros, devido as hidroxilas de sua estrutura estarem fortemente associadas umas as outras. Os polímeros que contêm carbonilas em sua estrutura, como os polimetacrilatos são fortes candidatas a promoverem possíveis interações específicas, como ligações de hidrogênio, com as hidroxilas do copolímero EVOH. O poli(metacrilato de metila-co-vinil fenol), PMMAPh, possui, além de carbonilas, os grupos fênis que são capazes de interagir com os segmentos hidrofílicos do EVOH.

EXPERIMENTAL

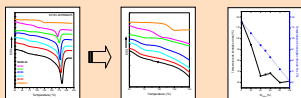
Casting:
Blendas EVOH-32/PMMAPh (0, 20, 40, 50, 60, 80, 100% em massa de EVOH-32)

Solução Polimérica → Evaporação → Filme

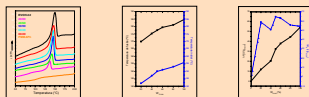
Caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura (MDSC - TA Instruments)

- ✓ Aquecimento de 0° a 220° à taxa de 20°C/min
- ✓ Resfriamento até 0°C à taxa de 20°C, seguido de isotermia por 5 minutos
- ✓ Aquecimento de 0°C a 220°C à taxa de 20°C/min

RESULTADOS



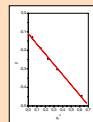
- ✓ Observa-se uma transição vítrea à temperatura intermediária às transições vítreas dos polímeros puros ⇒ sistema miscível.
- ✓ Depressão da temperatura de fusão com o aumento da concentração de PMMAPh.
- ✓ A equação de Fox: $T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$ possibilita a estimativa da temperatura de transição vítrea, como mostra a figura 3.
- ✓ Desvio negativo em relação à previsão de Fox, indicio da diminuição do volume livre da mistura, provavelmente em função da natureza das interações intermoleculares.



- ✓ As curvas para o EVOH e suas blendas apresentam um pico endotérmico referente à cristalização. No caso das blendas, este pico desloca-se para temperaturas menores.
- ✓ Conforme se aumenta a proporção do polímero amorfo, a temperatura inicial de cristalização diminui, o que indica o retardamento na cristalização do EVOH, ou seja, a taxa de nucleação do polímero cristalino é diminuída.
- ✓ Com relação à fusão, nota-se o deslocamento da temperatura de fusão com o aumento da concentração do polímero amorfo.
- ✓ Os valores das entalpias de cristalização das blendas são crescentes com o aumento da fase semicristalina. Estes mesmos parâmetros normalizados com respeito ao teor de EVOH variam em torno do valor observado para o EVOH puro, com tendência a diminuir com o aumento do teor de PMMAPh, o que indica que a mistura interfere na cristalização de EVOH.

A depressão do ponto de fusão com a composição das misturas é dada pela equação de Nishi-Wang:

$$(1/T_m - 1/T_m^0) = - (RV_2 / \Delta H_{21} V_u) [\ln \Phi_2 / m_2 + (1/m_2 - 1/m_1) \Phi_1 + \chi_{12} \Phi_2]$$



- ✓ O fato de o gráfico $(1/T_m - 1/T_m^0)$ versus Φ_2 ser linear indica que χ é independente da composição.
- ✓ A inclinação da reta corresponde ao χ_{12} , cujo valor encontrado é de -0.55.

CONCLUSÕES

A presença de uma única transição vítrea intermediária à transição dos polímeros puros, a diminuição do volume livre previsto por Fox devido às ligações de hidrogênio, a depressão do ponto de fusão devido à presença do polímero semicristalino e o sinal negativo do parâmetro χ obtido pela equação de Nishi-Wang são fortes indícios da miscibilidade das blendas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a:

