



MÉTODOS ISOTÉRMICO E DINÂMICO APLICADOS AO ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE REDES DE POLI(METACRILATO DE METILA) E ELASTÔMEROS DE EPICLORIDRINA

Sandra Maria Rocha e Maria Isabel Felisberti
 Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
 C.P. 6154, 13.083-970 – Campinas -SP, Brasil
 e-mail: misabel@iqm.unicamp.br

Abstract: Modification of poly(methyl methacrylate) (PMMA) with poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) [P(EPI-co-EO)] was conducted by polymerization of methyl methacrylate in the presence of the elastomer. Methyl methacrylate was polymerized in presence of 0, 10, 20, 30 and 40 wt% of the elastomer, benzoyl peroxide, as initiator and 0, 1, 3 and 5 wt% ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), as crosslinker. The kinetics of the network formation was followed by DSC. The methods used for treatment of the data were: isothermal, Barret and Salla. The results were appraised and compared.

PALAVRAS-CHAVE: Poli(metacrilato de metila); elastômeros de epiclorigrina; cinética de polimerização; métodos analíticos

O conhecimento da cinética de formação de redes poliméricas tem sido muito útil para a compreensão da estrutura, da extensão da segregação de fases e da morfologia de materiais. Para sistemas poliméricos, as técnicas comumente utilizadas na avaliação da cinética da reação são as de análise térmica. Neste trabalho é estudada a cinética de polimerização e reticulação do metacrilato de metila em presença do elastômero poli(epiclorigrina-co-óxido de etileno, P(EPI-co-EO)), utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura. Os métodos utilizados para o tratamento dos dados obtidos por DSC foram os métodos: isotérmico, assumindo cinética de primeira ordem¹, Barret² e Salla³.

As misturas com diferentes composições (10, 20, 30 e 40 % em massa de elastômero) e teores de reticulante (0, 1, 3 e 5% em a massa de MMA) foram curadas no forno do DSC (DSC-2910 TA-Insturments), sendo acompanhado o calor de reação em experimentos conduzidos no modo dinâmico à taxa de 10°C/min e no modo isotérmico em três temperaturas diferentes, 70, 80 e 90°C por 60min.

Os dados dos ensaios dinâmicos foram avaliados segundo o método de Barret, que assume cinética de primeira ordem. Na figura 1 são apresentadas as curvas de $(\ln k \times 1/T)$ para a reação de polimerização e reticulação do metacrilato de metila, sendo notório o fato de que a expressão de Arrhenius para descrever a dependência da constante de velocidade com a temperatura não se aplica para toda a faixa de conversão. Entretanto, a conversão no ponto de gel, α_c , pode ser determinada assumindo-se como sendo a conversão correspondente ao ponto de máximo nas curvas de $(\ln k \times 1/T)$. No ponto de gel ocorre uma rápida recombinação das cadeias, levando à aceleração da reação. Os valores de α_c para o PMMA com diferentes densidades de reticulação estão na tabela 1.

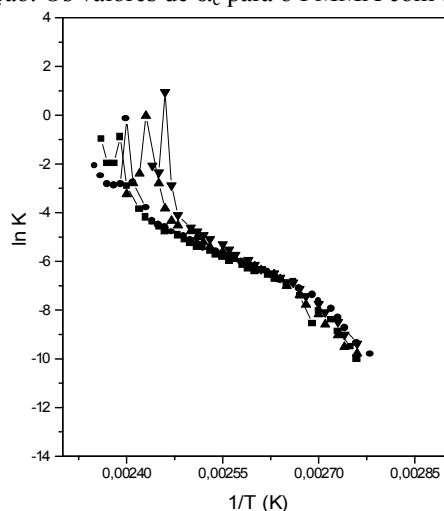


Figura 1. Curvas de $(\ln k \times 1/T)$ para PMMA: 0: (■), 1: (●), 3: (▲) e 5 (▼) % em massa de DEGMA.

Tabela 1. Conversão no ponto de gel (α_c) para a reação de polimerização e reticulação do PMMA, obtidos utilizando o método de Barret.

% DEGMA	α_c calc.	α_c exp.
0	1	0.98
1	0.98	0.80
3	0.97	0.74
5	0.94	0.65

Os valores de α_c obtidos experimentalmente são menores que os previstos teoricamente, o que é atribuído à maior reatividade do DEGMA frente ao MMA, conduzindo a microgelificação.

A energia de ativação foi obtida utilizando-se os três métodos para o tratamento dos dados, cujos valores estão sumarizados na tabela 2. De maneira geral, observa-se que os valores de energia de ativação obtidos por Barret são superiores aos obtidos pelo método isotérmico. A principal deficiência do método de Barret é assumir cinética de primeira ordem, o que é totalmente improvável para uma reação acompanhada por variação acentuada de viscosidade e até mesmo de estado. Entretanto, o método mostrou-se bastante útil, fornecendo informações sobre a gelificação. Os valores de E_a obtidos utilizando o método de velocidade inicial e de Salla para conversão a 10% são próximos para algumas misturas. O método de Salla tem a vantagem de não assumir ordem para a reação e desta forma considera efeitos como a variação da viscosidade e a segregação de fases. A partir dos resultados obtidos, é possível traçar um perfil da formação das redes de PMMA/P(EPI-co-EO): o DEGMA acelera a reação de polimerização do MMA, independente do teor do elastômero. A primeira etapa da reação envolve a formação de microgéis com alta densidade de reticulação, onde são incorporadas cadeias do elastômero. Concomitantemente à formação de microgéis, há a expulsão de material de baixa massa molar das redes formadas, criando regiões com diferentes composições, viscosidade e reatividade.

Tabela 2. Energia de ativação (E_a) obtidos nos métodos isotérmico, Barret e Salla.

% massa P(EPI-co-EO)	% massa DEGMA	E_a (kJ.mol ⁻¹)					
		MÉTODO					
		Isotérmico (0 < α < 10)	Barret (10 < α < 40)	Salla			
				α			
10	20	30	40				
0	0	51	100	71	69	68	67
	1	45	100	61	62	61	60
	3	26	122	64	50	50	51
	5	51	121	64	65	65	65
10	0	63	96	87	77	72	71
	1	67	134	53	57	60	68
	3	71	114	70	70	71	71
	5	67	126	54	56	58	62
20	0	30	98	66	65	64	63
	1	71	185	70	69	67	68
	3	62	116	81	79	78	81
	5	137	128	85	84	82	82
30	0	53	124	96	93	88	89
	1	74	202	28	39	40	45
	3	73	223	93	91	90	93
	5	114	143	60	65	73	71
40	0	61	144	51	53	56	57
	1	129	148	85	86	86	87
	3	83	177	81	81	85	87
	5	207	118	99	95	97	98

Desta análise conclui-se que nenhum dos métodos aplicados ao estudo proposto fornece informações definitivas a respeito da cinética de formação das redes. Entretanto, cada um apresenta alguma vantagem sobre o outro. O método isotérmico tem a vantagem de eliminar a interferência dos efeitos térmicos e de decomposição, enquanto que o método de Barret torna possível o conhecimento dos diferentes estágios de formação da rede, e o método de Salla fornece os valores da energia de ativação em função da conversão.

REFERÊNCIA

1. Sichina, W. J., DuPont Co. "Considerations in Modeling of Kinetics by Thermal Analysis", Wilmington, DE 19898.
2. Barret, K. E. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
3. Salla, J. M. e Ramis, X.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 453 (1994).
4. Rocha, S.M. e Felisberti, M.I., 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, CD-Rom (1997).