

RELAXAÇÕES EM BLENDA DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVAI) E POLI(VINIL PIRROLIDONA) (PVP).

Silvana Navarro Cassu, Maria Isabel Felisberti.

Instituto de Química - Unicamp - Cx. Postal 6154, 13083-970, Campinas - SP

Summary: Blends of crystallizable poly(vinyl alcohol) (PVAI) with poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) made from aqueous solution appear to be miscible in the whole composition range according to a single glass transition temperature (T_g) showed by DSC. However, DSC results show broad T_g s for the homopolymers and blends, indicating the possible presence of microheterogeneity in the system. From DMA results one can observe secondary relaxations which can be assigned to hydrogen bonding disassociation between two hydroxyl groups in PVAI and/or between a PVP carbonyl group and a PVAI hydroxyl group.

INTRODUÇÃO

O PVAI e o PVP são polímeros miscíveis entre si e solúveis em água. A miscibilidade é atribuída a interações do tipo pontes de hidrogênio, entre os grupos hidroxila do PVAI e carbonila do PVP.

Enquanto o PVP é um polímero amorfo, o PVAI apresenta cristalinidade, a qual esta associada ao grau de hidrólise desse polímero. Neste trabalho, estudou-se as relaxações em blendas de PVAI/PVP, através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA).

PARTE EXPERIMENTAL

As blendas foram preparadas pela dissolução de PVAI 99 % hidrolisado ($1,24 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹) (PVAI 99), PVAL 88 % hidrolisado ($1,27 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹) (PVAI 88) e PVP ($3,6 \cdot 10^5$ g.mol⁻¹) em água. As soluções de PVAI e PVP foram misturadas nas proporções desejadas, sendo os filmes obtidos a partir da remoção do solvente, em placas de petri, a 80°C. As medidas de DSC foram realizadas utilizando-se um DSC 2910 Du Pont Instruments, na faixa de temperatura de 0 a 250°C sob taxa de aquecimento de 20°C/min. Em ensaios dinâmico-mecânicos, amostras com dimensões de aproximadamente 2,00 x 0,10 x 10,00 mm foram submetidas a deformação senoidal de 0,20mm de amplitude, frequência de 1 Hz, taxa de aquecimento de 3°C/min, na faixa de temperatura de -50 a 250°C, em um DMA 983 TA Instruments.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de DSC para os diferentes pares de blendas, PVAI 88/PVP e PVAI 99/PVP, mostram uma única temperatura de transição vítrea (T_g), que ocorre em temperaturas intermediárias em relação à temperatura de transição vítrea dos homopolímeros (Fig. 1). Tanto os homopolímeros quanto as blendas, apresentam transições vítreas largas (entre 20 e 50°C), indicando a existência de múltiplas relaxações, as quais podem estar relacionadas à presença de microambientes.

A possível existência de diferentes microambientes nestas blendas, deve estar relacionada às interações por pontes de hidrogênio que ocorrem em pelo menos quatro ambientes distintos: 1) região cristalina, constituída por grupos hidroxila organizados em redes; 2) interface cristalina-amorfa, onde há interações entre grupos hidroxila, ligados à região cristalina, e grupos hidroxila ou carbonila presentes na região amorfa; 3) região amorfa, onde dois tipos diferentes de interações podem estar presentes: carbonila-hidroxila, hidroxila-hidroxila [1]. A presença de microambientes fica ainda mais evidente pela análise dos dados de

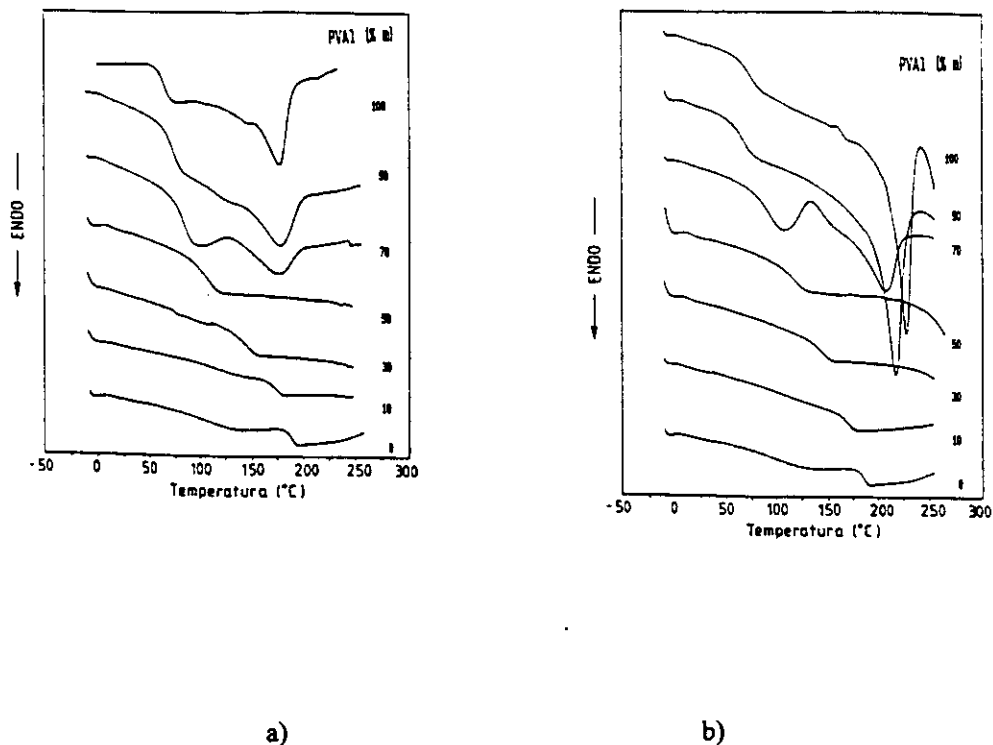


Figura 1. Curvas de DSC para os diferentes pares de blendas: a) PVAI 88/PVP e b) PVAI 99/PVP.

DMA. Na Fig.2 encontram-se as curvas de DMA, módulo de perda (E'') em função da temperatura, obtidas para os pares de blendas de PVAI 88/PVP e PVAI 99/PVP.

O PVAI 99 apresenta uma relaxação mais intensa a 86°C atribuída à transição vítrea, um ombro a 50°C e outras relaxações a temperaturas acima de 130°C correspondentes ao processo de fusão da fase cristalina. Analisando-se a curva correspondente a amostra que contém PVAI 99/PVP 7.3, observa-se que há um ombro de baixa intensidade na região de 50°C, uma relaxação a 86°C e a relaxação atribuída à transição vítrea a 125°C. Enquanto que

no caso da blenda PVAI 99/PVP 1:1, observa-se uma relaxação a 55°C, um ombro de baixa intensidade na região de 86°C e a transição vítrea a 138°C. Esta inversão na intensidade das relaxações em temperaturas abaixo da Tg deve-se relacionar a diferença de microambientes existentes no sistema de acordo com a composição. Assim, o par PVAI 99/PVP 7:3 que apresenta maior grau de cristalinidade (12%) que a amostra 1:1 (não apresenta cristalinidade mensurável pelo DSC), apresenta um ombro que deve estar associado à relaxações envolvendo a quebra de interações por pontes de hidrogênio na região amorfa, e uma relaxação de maior intensidade, em maior temperatura, devido a quebra de interações por pontes de hidrogênio na interface cristalina-amorfa. Enquanto que no par PVAI 99/PVP 1:1, observa-se a inversão na intensidade dessas relaxações, sugerindo o aumento da porcentagem amorfa e diminuição da interface cristalina-amorfa nessa composição indicando, portanto, que ainda há cristalinidade nesse par, o que não foi possível detectar através do DSC.

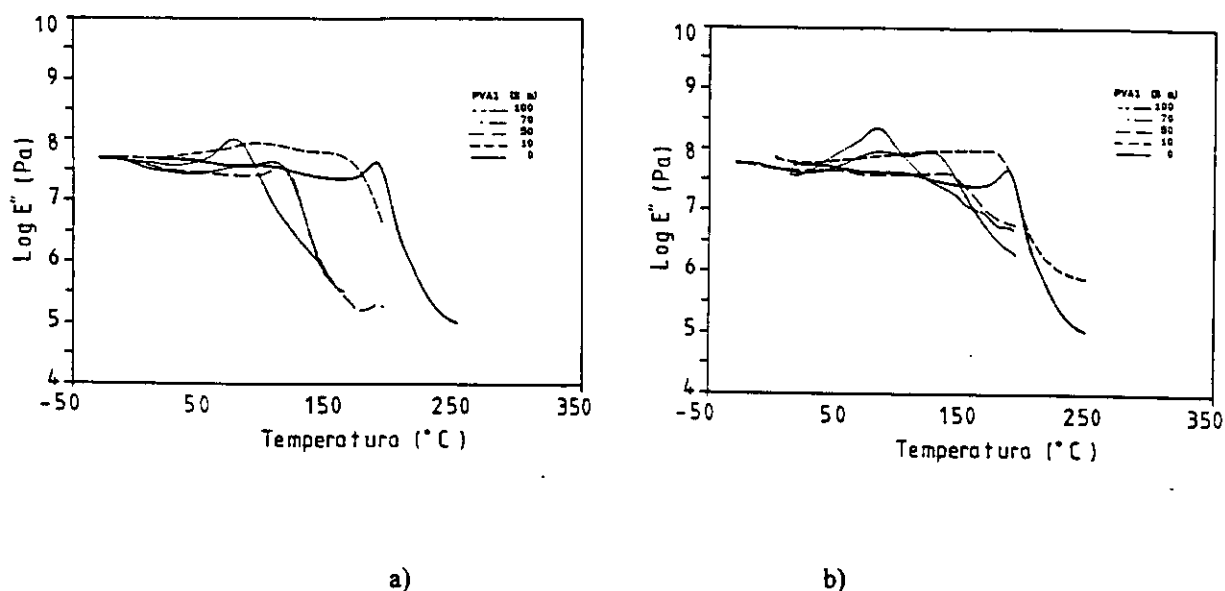


Figura 2. Curvas de DMA para os pares de blendas: a) PVAI 88/PVP e PVAI 99/PVP.

Esse mesmo efeito deve estar presente no homopolímero PVAI 88, onde observa-se uma relaxação na região de 50°C, e a Tg a 75°C. Assim como no caso das blendas a relaxação a temperaturas mais baixas deve estar associada a relaxações envolvendo a quebra de interações por pontes de hidrogênio da região amorfa entre os grupos hidroxila e hidroxila-carbonila, e a relaxação devido a quebra de interações por pontes de hidrogênio presentes na interface cristalina-amorfa, deve ocorrer a temperaturas maiores.

Como o PVAI 88, possui menor grau de cristalinidade (22%) que o PVAI 99 (29%), as relaxações devido a interface cristalina-amorfa são deslocadas para temperaturas menores. Assim, no caso das blendas PVAI 88/PVP 7:3, observa-se apenas uma relaxação larga, que se estende de 45 a 75°C, que deve estar relacionada a sobreposição das duas relaxações distintas, enquanto que no caso do par 1:1, observa-se apenas um ombro na região de 50°C, indicando que a esta composição não há mais cristalinidade neste sistema detectável pela técnica de DMA.

Os pares que contém PVAI 88 - PVAI 99/PVP 1:9, apresentam uma relaxação larga antecedendo a Tg, com máximo a aproximadamente 110°C. Neste caso este processo de relaxação deve-se aos movimentos moleculares localizados ou ainda a mudanças conformacionais presentes no PVP [2], como pode ser visto na curva de log E" do PVP puro.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ping, Z., Nguyen, Q.T. e Néel, J. *Makromol.Chem.*, 189,437 (1988).
- [2] Colmenero, J. Alegria, A., Alberdi, J.M., de Val, J.J., Ucar, G.