

DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE INTERAÇÃO POLÍMERO-POLÍMERO (χ) EM
BLENDAS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) COM POLI(EPICLORIDRINA) E COM
POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO)

Márcia Aparecida da Silva, Marco-Aurelio De Paoli & Maria Isabel Felisberti
Instituto de Química - UNICAMP, C.P. 6154 - 13081-970 - Campinas - S.P.

ABSTRACT

The miscibility of poly(ethylene oxide), PEO, with poly(epichlorohydrin), PEPI and poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide), [P(EPI-co-EO)], blends was studied by DSC. The samples were prepared by freeze-drying. The criterion used to evaluate the miscibility of the blends was the melting point depression of the crystalline PEO phase as a function of the composition. The equilibrium melting points were determined by the Hoffman-Weeks method. The χ polymer-polymer interaction parameters were obtained using the Nishi-Wang equation. The results show that χ is dependent on the composition, being negative for all compositions studied, thus indicating the miscibility of the mixtures.

INTRODUÇÃO

Os principais estudos envolvendo blendas são voltados para a melhoria de suas propriedades físicas e físico-químicas e de processamento comparadas às propriedades dos polímeros puros [1]. O poli(óxido de etileno), PEO, é um polímero semicristalino, onde o material estudado apresentou temperatura de transição vítrea (T_g) a -50°C e temperatura de fusão (T_f) a 67°C . A poli(epicloridrina), PEPI, e o copolímero com óxido de etileno, poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), [P(EPI-co-EO)] são elastômeros sendo que os materiais estudados apresentam T_g a -23°C e -42°C respectivamente. Através da equação de Nishi-Wang [3] que relaciona as temperaturas de fusão no equilíbrio (T_m^e) com a composição de uma mistura polimérica, é possível se determinar o parâmetro de interação polímero-polímero (χ) onde valores negativos caracterizam a miscibilidade termodinâmica das blendas. Neste trabalho determinou-se (χ) utilizando-se a equação de Nishi-Wang para blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)].

PARTE EXPERIMENTAL

Preparou-se blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] com 80, 60, 50, 40 e 20% em massa (%m) de PEO. Adicionou-se 5% m de estearato de zinco, 1% m de BHT e 6 mL de benzeno por grama de amostra. Posteriormente as misturas em benzeno foram liofilizadas e secas sob vácuo até massa constante. As blendas obtidas foram aquecidas a 130°C e prensadas por 5min a 25MPa e 10min a 50MPa. A cristalização isotérmica foi acompanhada por DSC; pesou-se cerca de 12mg do PEO e das blendas e seguiu-se o seguinte programa de análise: 1) aquecimento até 100°C; 2) isoterma por 5min; 3) resfriamento rápido até a temperatura de cristalização (T_c); 4) isoterma por 20min; 5) resfriamento até 20°C; 6) rampa de aquecimento a 10°C.min⁻¹ até 100°C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A miscibilidade termodinâmica no estado fundido, pode ser avaliada pela depressão do ponto de fusão no equilíbrio das blendas, que é causada pela diminuição do potencial

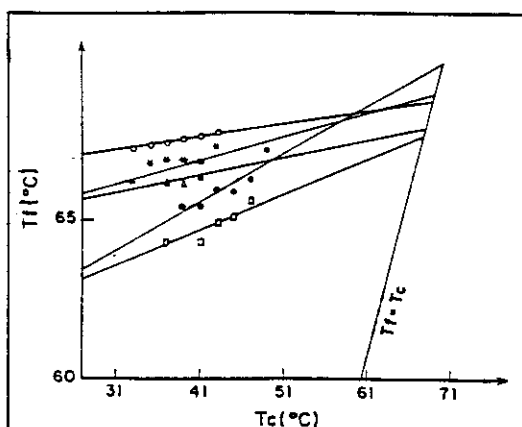
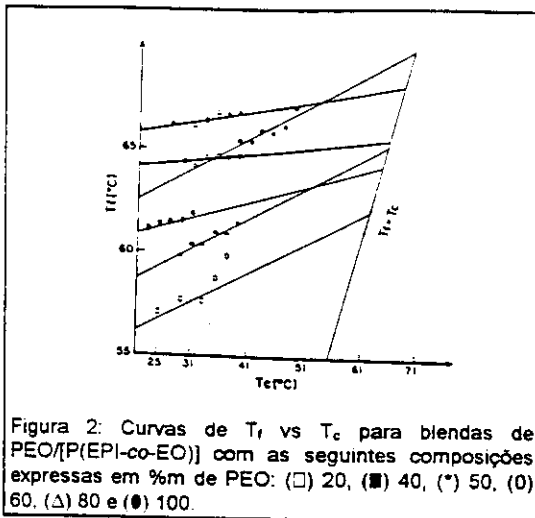


Figura 1: Curvas de T_f vs T_c para blendas de PEO/PEPI com as seguintes composições em %m de PEO: (□) 40, (*) 50, (○) 60, (Δ) 80 e (●) 100.

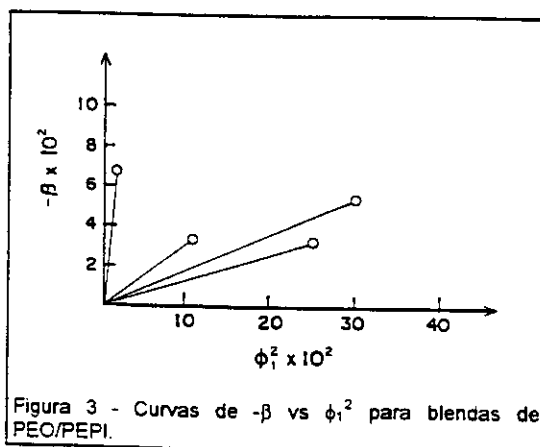
químico com a adição de um diluente miscível [5]. As temperaturas de fusão no equilíbrio para o PEO puro (T_{fe}^0) e para as blendas (T_{fe}) foram determinadas baseadas no procedimento de Hoffman-Weeks [4], com o objetivo de diminuir a contribuição morfológica na depressão da temperatura de fusão. As temperaturas de fusão (T_f) foram graficadas em função das temperaturas de cristalização (T_c), e extrapolou-se a reta obtida até $T_f = T_c$ obtendo-se na intersecção as temperaturas de fusão no equilíbrio para

o PEO (T_{fe}^0) e para a fase cristalina de PEO na blenda (T_{fe}), conforme as figuras 1 e 2. Nishi-Wang [3] partindo da equação de Flory, derivaram uma relação para a dependência da T_f de um polímero semicristalino com a concentração de um diluente polimérico, equação:

$$-\left[\frac{\Delta H_{2u} V_{1u}}{R V_{2u}} (T_{fe}^{0-1} - T_{fe}^{-1})\right] + \ln \phi_2 / m_2 + (m_2^{-1} - m_1^{-1}) \phi_1 = -\beta = \chi_{12} \phi_1^2$$



respectivamente. O χ_{12} é parâmetro de interação polímero-polímero. Para as diferentes composições graficou-se o termo $-\beta$ vs ϕ_1^2 e traçou-se as retas, da origem até cada ponto, como pode ser visto nas figuras 3 e 4. A inclinação de cada uma das retas corresponde ao χ_{12} para cada composição. Os valores de R e ΔH_f utilizados foram de $8,31 \text{ J.mol}^{-1}$ e $9,79 \times 10^4 \text{ J.mol}^{-1}$ de unidade repetitiva respectivamente.



Os subscritos 1 e 2 referem-se ao polímero cristalizável e não cristalizável, respectivamente; o subscrito u indica que é por mol de unidade repetitiva; m é o grau de polimerização; V é o volume molar; ΔH_f é a entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino; R é a constante universal dos gases; ϕ é a fração volumétrica; T_{fe} e T_{fe}^0 são as temperaturas de fusão no equilíbrio expressas em Kelvin, para as blendas e para o polímero semicristalino puro,

Na tabela I são listados os valores de χ_{12} para as blendas de PEO com PEPI e com [(EPI-co-EO)]. Os valores de χ_{12} em função da composição indicam interações exotérmicas favoráveis entre PEPI e [P(EPI-co-EO)] com PEO. Quando a reta constituída pelos pontos provenientes das diferentes composições passa pela origem, significa que o χ_{12} é independente da composição. Pode-se observar (fig. 3) no caso das blendas de PEO com PEPI

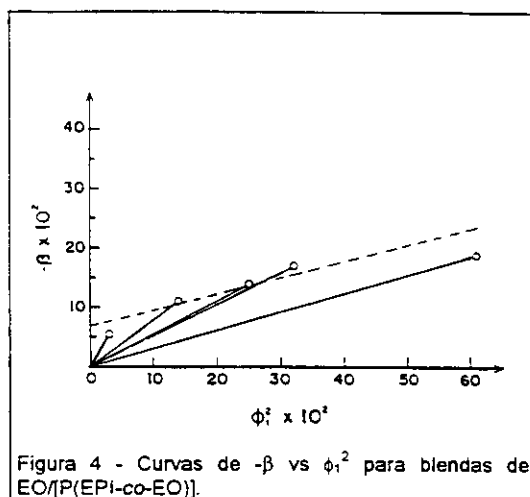


Figura 4 - Curvas de $-\beta$ vs ϕ_1^2 para blendas de EO/[P(EPI-co-EO)].

que os pontos são dispersos indicando que a miscibilidade é dependente da composição. Já no caso das blendas de PEO com [P(EPI-co-EO)] é possível calcular χ_{12} assumindo que esta seja independente da composição (linha pontilhada da fig. 4) obtendo-se o valor de $-0,22$. O coeficiente linear da reta encontrado foi de $-7,3 \times 10^{-2}$, que apesar de próximo da origem, indica um desvio de um comportamento com relação ao previsto pela equação de Nishi-Wang.

Tabela I: Valores de χ_{12} para blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)]

%m PEO	20	40	50	60	80
χ_{12} (PEO/PEPI)	-	-0,12	-0,07	-0,14	-1,15
χ_{12} (PEO/[P(EPI-co-EO)])	-0,32	-0,52	-0,55	-0,79	-1,8

Normalmente encontra-se na literatura explicações para este desvio, atribuindo-o à fatores morfológicos e cinéticos como recristalização, segregação, etc. No caso das blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)] há a possibilidade de interações do tipo dipolos, as quais podem ser responsáveis pela dependência de χ_{12} com a composição das misturas.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Marcos, J.I.; Orlandi, E.; Zerbi, G.; *Polymer*, 31 (1990) 1899.
- [2] Mc Cormick, C.L.; Bock, J. Schulz, D.N.; Water-Soluble Polymers em: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F., Bikales, N.M.; Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwitz, J.I., (eds), 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 17, p 755.
- [3] Nishi, T., Wang, T.T., *Macromolecules*, 8 (1975) 909.
- [4] Hoffman, J.D., Weeks, J.J., *J. Res. NBS Phys. and Chem.*, 66 (1962) 13.
- [5] Kyu, T., Hu, S.R., Stein, R.S., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 25(1987) 89.