

Dependência da Temperatura de Transição Vítrea com a composição de Blendas de Poli(óxido de etileno) com Poliepicloridrina e com Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)

M. A. DA SILVA*, M-A. DE PAOLI e M.I. FELISBERTI

INSTITUTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
CAIXA POSTAL 6154, 13083-970 CAMPINAS - SP
e-mail: marcias@iqm.unicamp.br

Introdução

O poli(óxido de etileno), PEO, é um polímero semicristalino, miscível com a poliepicloridrina, PEPI, e com o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), conforme determinado por estudos da depressão do ponto de fusão da fase cristalina das blends (Silva *et al.*, 1995). Apesar do parâmetro de interação polímero-polímero (χ) para as blends ser negativo, a temperatura de transição vítrea determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) praticamente não varia com a composição. Neste trabalho estudamos a dependência da transição com a composição através de uma técnica mais sensível para o estudo de relaxações, a Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).

Parte Experimental

Foram utilizados para o preparo das blends o PEO ($M_n = 1.0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$), a PEPI ($M_n = 1.0 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) e o [P(EPI-co-EO)] ($M_n = 2.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$). As blends foram preparadas por liofolização das misturas em benzeno. As misturas foram preparadas nas composições: 80, 60, 50, 40 e 20% em massa (%m) de PEO. Filmes das blends foram obtidos por prensagem a 130°C e por 5 min a 25 MPa e a 10 min a 50 MPa. As amostras foram caracterizadas por DMA, utilizando blends com dimensões de aproximadamente 6,0x0,7x5,0mm as quais foram submetidas à deformação senoidal de amplitude de 0,10mm a frequência de 1Hz, na faixa de temperatura de -100°C a 100°C, sob taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹.

Resultados e Discussão

Os ensaios de DMA foram realizados com o intuito de analisar o comportamento da transição vítrea com a composição das blends. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi tomada como a temperatura correspondente ao máximo das curvas de módulo de perda (E'') em função da temperatura.

As curvas de $\log E'' \times T$ para blends de PEO/PEPI com diferentes composições apresentam um único máximo indicando que as blends PEO/PEPI são miscíveis. Resultados similares foram obtidos para as blends de PEO/[P(EPI-co-EO)], conforme pode ser observado nas figuras 1 e 2. Para as blends de PEO com PEPI e com [P(EPI-co-EO)] observa-se o alargamento do pico das curvas $\log E'' \times T$ correspondente à T_g com o aumento da concentração do PEO. A própria transição vítrea do PEO é larga, devido à sua alta cristalinidade. Portanto, o alargamento da transição para estas blends com o aumento do teor de PEO é atribuído à presença de uma

fase cristalina.

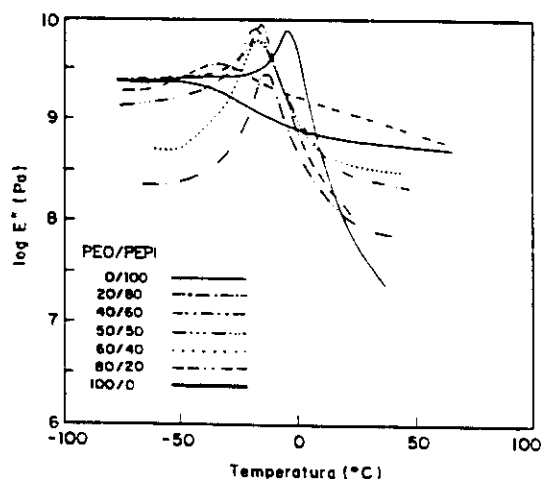


Figura 1. $\log E'' \times T$ para blends de PEO/PEPI com diferentes composições (frequência 1Hz).

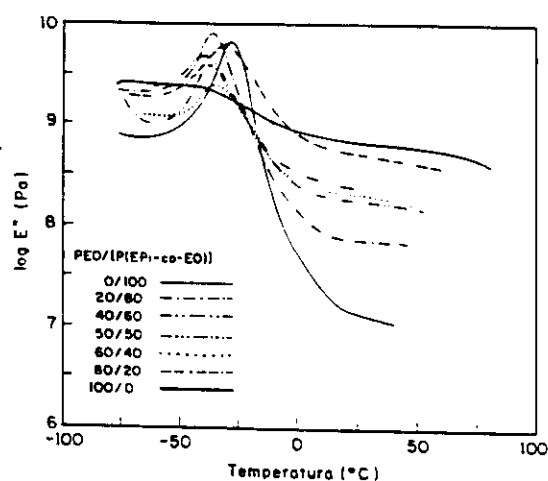


Figura 2. $\log E'' \times T$ para blends de PEO/[P(EPI-co-EO)] com diferentes composições (frequência 1Hz).

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as T_g em função da composição para blendas de PEO com PEPI e com [P(EPI-co-EO)], respectivamente. A composição da fase amorfa foi determinada a partir do grau de cristalinidade das blendas, obtidos por DSC (Silva *et al.*, 1994), e a partir dos valores da T_g em função da composição das blendas, determinada por DMA, assumindo dependência linear entre as duas variáveis.

TABELA 1: T_gS OBTIDAS POR DMA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO GLOBAL E DA COMPOSIÇÃO DA FASE AMORFA DE BLENDA DE PEO/PEPI, DETERMINADAS A PARTIR DE DADOS DE DMA E DSC.

PEO _c (%m)	T _g (°C)	PEO _(A) (%m)	PEO _(B) (%m)
0	-5	0	0
20	-15	20	23
40	-18	27	29
50	-19	34	31
60	-15	40	23
80	-34	59	64
100	-52	100	100

TABELA 2: T_gS OBTIDAS POR DMA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO GLOBAL E DA COMPOSIÇÃO DA FASE AMORFA DE BLENDA DE PEO/[P(EPI-co-EO)], DETERMINADAS A PARTIR DE DADOS DE DMA E DSC.

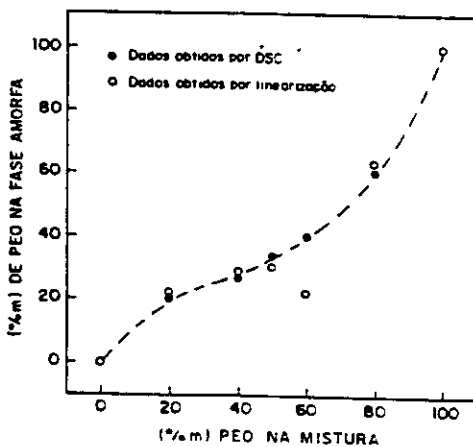
PEO _c (%m)	T _g (°C)	PEO _(A) (%m)	PEO _(B) (%m)
0	-28	0	0
20	-31	6	9
40	-36	21	31
50	-40	22	50
60	-38	25	41
80	-36	50	31
100	-52	100	100

g° composição global

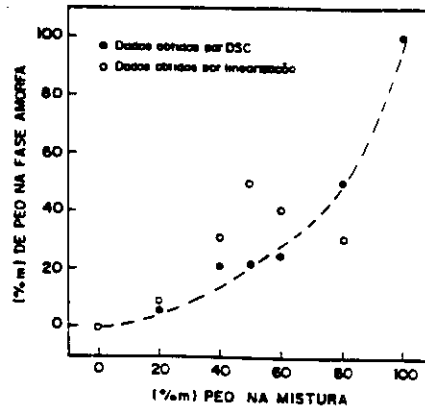
(A) Determinada a partir do grau de cristalinidade obtida no DSC.

(B) Determinada a partir da T_g (DMA)

Na figura 3 é mostrada a variação da composição da fase amorfa em função da composição global das misturas. Para blendas de PEO/PEPI há uma boa concordância entre as composições calculadas pelos diferentes métodos.



a)



b)

Figura 3. Variação da composição da fase amorfa em função da composição global para blendas de: a) PEO/PEPI e b) PEO/[P(EPI-co-EO)].

Entretanto, para as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] os resultados obtidos a partir da linearização da T_g são bastante dispersos, e os obtidos por dados calorimétricos mostram uma tendência bem definida: apresentam um desvio negativo em relação à linearidade.

Estes resultados são importantes porque mostram, em primeiro lugar, que a composição da fase amorfa varia em função da composição global da mistura, apesar da pequena variação na T_g. Em segundo lugar, a boa concordância entre os valores obtidos para a composição da fase amorfa através de dados de DMA e DSC, demonstra que a T_g para estas misturas (PEO/PEPI) deve variar linearmente com a composição. O mesmo não ocorre para misturas de [P(EPI-co-EO)] onde espera-se que a dependência de T_g com a composição apresente um desvio negativo da linearidade.

Agradecimentos

Este trabalho teve apoio financeiro da FAPESP.

Bibliografia

Silva, M.A., M-A. De Paoli, M.I. Felisberti. "Determinação do parâmetro de interação polímero-polímero (χ), em blendas de poli(óxido de etileno) com poliepicloridrina e com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno). Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, Outubro (1995).

Silva, M.A., "Blendas de poli(óxido de etileno) com poliepicloridrina e com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno): comportamento de fases, miscibilidade e morfologia". Tese de mestrado, março (1995).

Silva, M.A., M-A. De Paoli, M.I. Felisberti. "Phase behavior of poly(ethylene oxide)/polyepichlorohydrin blends. Anais do 4º SLAP/2º SIAP/6º IMC, 440-442 (1994).