

PROPRIEDADES DINÂMICAS DE SEMI-IPNs DE PEPI E DE PMMA

Sandra Maria Rocha e Maria Isabel Felisberti
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
CP 6154, CEP 13083-970, Campinas-SP
E-mail: rocha @ iqm.unicamp.br

RESUMO

Blendas e semi-IPNs de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poliepicloridrina (PEPI) foram preparadas a partir da solubilização da PEPI (nas proporções em massa de 10, 20, 30 e 40%) no monômero metacrílico contendo peróxido de benzoila como iniciador da polimerização e dimetacrilato de etileno glicol (0, 1, 3 e 5% em relação ao teor de monômero) como reticulante. A miscibilidade das semi-IPNs foi estudada em função da composição e da densidade de reticulação. Observou-se uma única Tg para todas as blendas e no caso das semi-IPNs, um alargamento das transições, como consequência da microheterogeneidade da mistura.

Palavras-chaves: semi-IPNs, DMA, reticulação

ABSTRACT

Semi-interpenetrating polymer networks and linear blends of poly(epichlorohydrin) (PECH) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) were prepared from solution of PECH (10, 20, 30 and 40 wt %) in the methacrylate monomer containing benzoyl peroxide as initiator and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) at different concentrations as crosslinker. The miscibility of semi-IPNs was studied as a function of mixture composition and crosslinking density by dynamic mechanical analysis (DMA). The blends and semi-IPNs present only one glass transition, but for the semi-IPNs the transition is broad indicating microheterogeneity.

Key words: semi-IPNs, DMA, crosslinking

INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos são de extrema importância no mundo moderno devido à sua grande aplicação em uma variedade de áreas. No entanto, raramente apresentam uso prático na forma de material puro. Vários aditivos podem estar presentes, nos quais estão incluídos pigmentos, antioxidantes, retardantes de chama e um segundo polímero. A coexistência de dois ou mais polímeros como um copolímero ou uma blenda muitas vezes modifica as características individuais dos homopolímeros, tomando possível sua aplicação para uma determinada finalidade⁽¹⁾.

As blendas, definidas como mistura física de dois ou mais polímeros, têm sido úteis para a obtenção de materiais de alta performance com propriedades não encontradas num simples polímero, podendo ser obtidas a partir de soluções num solvente comum aos componentes da blenda, por mistura mecânica dos polímeros no estado fundido ou por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPNs).

Uma rede polimérica interpenetrante é a combinação de dois ou mais polímeros, ambos na forma de rede, sendo que pelo menos um é sintetizado e/ou reticulado na presença do outro, por mecanismos não interferentes. A interpenetração é de natureza física, de modo que não deva existir nenhuma ligação química entre as redes. Dependendo do método de síntese, as IPNs podem ser classificadas em

simultâneas (SINs) e sequenciais (SIPNs). Quando somente um dos polímeros é reticulado, é chamada de semi-IPN.

A polimerização simultânea envolve a mistura de monômeros de baixa massa molar e os seus respectivos agentes reticulantes, onde a polimerização e a reticulação ocorrem simultaneamente. As IPNs sequenciais são preparadas intumescendo um polímero reticulado com o segundo monômero que contém o agente reticulante, seguindo-se a polimerização do segundo monômero.

Assim como nas misturas simples, nestes sistemas poliméricos usualmente ocorre heterogeneidade devido a imiscibilidade dos componentes, resultando em separação de fases que pode ser cinética e topologicamente controlada pelo entrelaçamento das cadeias⁽²⁾. Os fatores que controlam a extensão da miscibilidade foram estudados por Park e cols.⁽³⁾ e os principais são: a densidade de reticulação, o método de polimerização e a miscibilidade dos componentes poliméricos, que é importante para que os monômeros ou pré-polímeros formem soluções ou redes intumescidas durante a síntese.

O crescente interesse no estudo de IPNs está associado com o efeito favorável da estrutura reticulada na miscibilidade. Sabe-se que muitos pares poliméricos são imiscíveis devido à entalpia da mistura desfavorável e a uma pequena contribuição entrópica.

Entretanto, no processo de obtenção de uma IPN, a presença da estrutura reticulada pode retardar o processo de separação de fase, resultando em um grau de mistura. Isto é chamado de *miscibilidade forçada*.

Deste modo, muitos trabalhos tentam elucidar a função da reticulação sobre a miscibilidade de IPNs. Enquanto em misturas imiscíveis a reticulação pode atuar como impedimento físico para separação de fase, tem sido observado que em misturas de polímeros lineares imiscíveis a reticulação pode causar a segregação de fases. Coleman e cols.⁽⁴⁾ estudaram os efeitos da reticulação sobre o grau de mistura de pares poliméricos com fortes interações como poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e resina fenólica, observando que ocorre separação de fase com o aumento da reticulação. Jiang e cols.⁽⁵⁾ fizeram estudo semelhante em IPNs de poliestireno (PS) e poli(acrilato de butila) (PBA). Outro estudo foi feito por Frisch e cols.⁽⁶⁾ sobre o comportamento de fases de IPNs e semi-IPNs de poli(carbonato uretano) e poli(metacrilato de metila) (PMMA), cujas blendas lineares são miscíveis e as IPNs imiscíveis.

Neste trabalho são preparadas blendas de PMMA e PEPI por polimerização *in situ* e semi-IPNs em que o PMMA é reticulado, avaliando-se a influência do método de preparo da blenda e da densidade de reticulação sobre a miscibilidade.

EXPERIMENTAL

A PEPI foi purificada dissolvendo-a em THF (: 10% em massa), seguida de filtração e precipitação em éter de petróleo. O monômero metacrilato de metila, MMA, foi destilado previamente ao uso.

Obtenção das Semi-IPNs. Foram preparadas blendas e semi-IPNs de PEPI e PMMA nas composições de 10, 20, 30 e 40% em massa de PEPI, usando-se peróxido de benzoíla como iniciador e dimetacrilato de etilenoglicol (DEGMA) como reticulante para o MMA. Foram preparadas amostras com 1, 3 e 5% de reticulante em relação a massa de MMA. A PEPI e os monômeros metacrílicos (MMA e DEGMA) foram misturados, levados para cura a 60°C por 72h em moldes de teflon e em seguida secos sob vácuo por 48h.

Análise dinâmico-mecânica. Os ensaios foram realizados no analisador dinâmico-mecânico DMA 938 - TA Instruments, no intervalo de temperatura de 60 a 150°C, sendo as amostras submetidas à deformação com amplitude de 0,2mm, à frequência de 1 Hz. O aquecimento foi programado de forma a variar a temperatura de 3 em 3°C, permanecendo a amostra a cada temperatura o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico e mecânico e realizar a medida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios dinâmico-mecânicos das semi-IPNs forneceram as curvas correspondentes ao módulo de perda (E'') em função da temperatura mostradas na figura 1.

Como pode ser observado, as curvas mostram duas relaxações, sendo a de menor temperatura atribuída às relaxações secundárias do PMMA, e a que ocorre a temperaturas maiores à transição vítrea da mistura. Com o aumento da concentração de PEPI, ocorre o alargamento e o abaixamento da transição vítrea da blenda, até a completa sobreposição da relaxação secundária e da transição vítrea, como pode ser observado para a blenda contendo 40% em massa de PEPI. O comportamento de fases das blendas de PEPI e PMMA obtidas por polimerização *in situ* é similar ao observado para mistura mecânica ou em solução destes dois polímeros⁽⁷⁾, ou seja, as blendas são miscíveis, apresentando uma única T_g . Na Tabela I, são apresentados os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e demais relaxações obtidas das curvas $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$. A T_g foi assumida como a temperatura correspondente aos máximos das curvas de $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$. A T_g varia linearmente com a composição das blendas, como pode ser observado na figura 2.

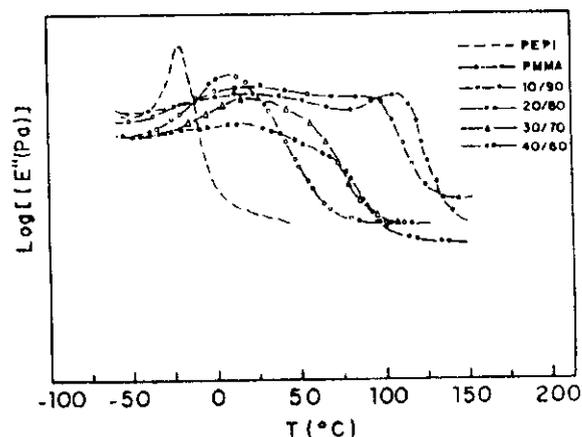


Figura 1: Curvas de $E'' \times T$ das blendas de PEPI e PMMA.

Tabela I: Transições observadas para as blendas de PEPI e PMMA

% em massa de PEPI	T_g (°C) E''	T_g (°C) $\tan \delta$
0	21; 108*	21; 126*
10	18; 93*	18; 108*
20	15; 75*	-24; 90*
30	21; 63*	21; 84
40	9	9; 57
100	-21	-18

* Transição vítrea, as demais temperaturas referem-se às relaxações secundárias do PMMA

Com a reticulação do MMA, observa-se para todas as composições o alargamento da transição vítrea. Na figura 3 são mostradas as curvas de $\log E'' \times T$ para as misturas contendo 30% em massa de PEPI sem reticulante e com 1, 3 e 5% em massa de reticulante. Tem sido observado⁽⁶⁾ que blends miscíveis podem segregar fases quando um ou todos os componentes são reticulados. Este fato pode ser facilmente entendido, lembrando-se que a capacidade de intumescimento do polímero diminui com o aumento da densidade de reticulação. A exclusão do polímero linear, no caso a PEPI, da rede de PMMA, cria regiões com diferentes composições, causando o alargamento da transição vítrea. É necessário observar que a concentração de 1% em massa de reticulante parece haver uma segregação mais extensa que se reflete em picos mais definidos em faixas de temperatura próximas às transições dos componentes puros.

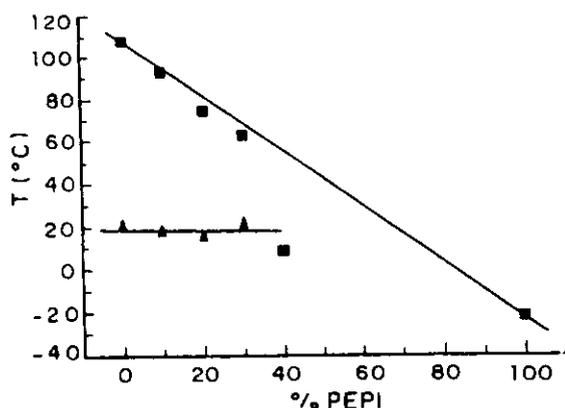


Figura 2: Temperatura de transição vítrea para as blends de PMMA e PEPI. Valores obtidos das curvas de $\log E'' \times T$. (\square - Tg e Δ - relaxação secundária do PMMA).

Em IPNs, além das interações entre os componentes e da densidade de reticulação, deve-se considerar também a cinética de formação das redes para compreender o comportamento de fases das mesmas. O DEGMA atua como inibidor em reações de polimerização⁽⁹⁾, de forma que o aumento de sua concentração retarda a reação, conduzindo a um sistema com maior densidade de reticulação. Como a interação entre PMMA e PEPI é suficiente para promover a miscibilidade, a separação de fases é consequência da reticulação ou da diminuição da capacidade de intumescimento da PEPI com PMMA. No caso de uma cinética mais lenta de formação da semi-IPN, há uma maior possibilidade de formação de uma rede de PMMA com distribuição mais homogênea de pontos de reticulação. Caso contrário, a reação rápida conduz a uma rede com regiões com alta densidade de reticulação e outras com baixa. Isto é suficiente para criar microregiões diferenciadas. Este modelo explica os

resultados observados por DMA para as semi-IPNs com diferentes densidades de reticulação.

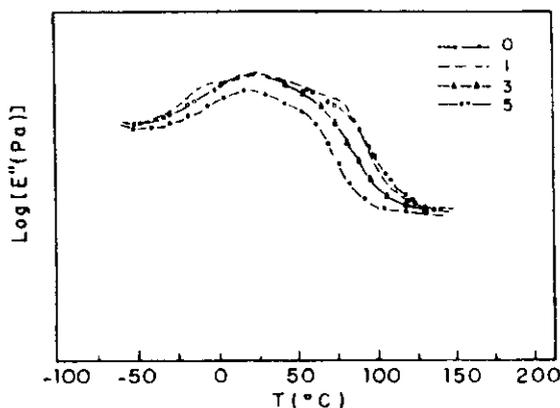


Figura 3. Curvas de $E'' \times T$ da semi-IPN com 30% em massa de PEPI, contendo 1, 3 e 5% de reticulante.

CONCLUSÕES

Blendas de PMMA e PEPI, obtidas por polimerização *in situ* do MMA, e as semi-IPNs apresentam uma única transição vítrea, indicando miscibilidade. Porém, a reticulação do PMMA causa o alargamento da transição vítrea como consequência da microheterogeneidade das misturas.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPESP (Proc. N° 93/1330-9) e Dinaco.

REFERÊNCIAS

- (1) MCNEEL, I.C., *Eur. Polym. J.*, 3, p. 409 (1966).
- (2) FRISCH, K. C.; KLEMPNER, D.; HIAO H. X.; *Polymer Engineering and Science*, 25, 758 (1985).
- (3) PARX, J. H.; LEE, J. H.; KIM, S. C.; *Polymer Bulletin*, 10, 126 (1983).
- (4) COLEMAN, H.; SENMAN, C. AND PAINTER, P.; *Macromolecules*, 20, 226 (1987).
- (5) JIANG, M.; XIAO, H.; JIN, X. AND YU, T.; *Polymer Bulletin*, 23, 103 (1990).
- (6) FRICH, H. L.; ZHOU, P.; FRICH, K. C.; XIAO, X. H.; HUANG, M. W. AND GHIRADELLA, H.; *Journal of Polymer Science, Part A*, 29, 1031 (1991).
- (7) FERNANDES, A. C.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1931 (1984).
- (8) PRIVALKO, V. P.; AZARENKOW, V. P.; BAIBAK, A. V.; KONKANOV, V. V.; FRISCH, H. L. AND ZHOV, P.; *Journal of Polymer Science, Part A*, 32, 2625 (1994).
- (9) RAIMUNDO, A. N. R.; YOSHIDA, I. V. P. E FELISBERTI, M. I.; 16a. Reunião Anual da SBQ, Caxambu, Resumos, QM-08 (1993).