

Anais do 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, São Paulo - SP (5-8 Outubro de 1993), pp



## SÍNTESE DE IPNs SIMULTÂNEAS PVAc-PDMS: CINÉTICA DE FORMAÇÃO E PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

Adriana N. R. Raimundo, M. Isabel Felisberti e  
I. Valéria P. Yoshida  
Instituto de Química - UNICAMP - Cx.P. 6154 -  
CEP 13081-970 - Campinas - SP



### SUMÁRIO

Redes poliméricas interpenetrantes (IPNs) de polidimetilsiloxano (PDMS) e poliacetato de vinila (PVAc) foram preparadas por polimerização simultânea. Para observar a influência da velocidade de cura dos componentes individuais sobre as propriedades das IPNs, o tempo de gelificação do PVAc e do PDMS foram obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e viscosimetria, respectivamente. Várias IPNs foram preparadas variando-se a composição do sistema, o grau de reticulação e a concentração do catalisador, e suas propriedades foram determinadas por análise dinâmico-mecânica (DMA). As IPNs apresentaram segregação de fases, sendo a fase contínua PDMS, com diferentes graus de interpenetração das cadeias, dependendo das condições de síntese. O melhor grau de interpenetração foi obtido quando se atingiu uma menor diferença entre o tempo de gelificação dos componentes individuais.

Polidimetilsiloxano, poliacetato de vinila, rede interpenetrante, propriedade dinâmico-mecânica, cinética de polimerização.

### INTRODUÇÃO

Uma rede polimérica interpenetrante (IPN) é a combinação de dois polímeros, ambos na forma de rede, onde pelo menos um componente é sintetizado e/ou reticulado na presença do outro. No processo de polimerização não é permitida ligação covalente entre os dois sistemas. Quando somente um dos polímeros é reticulado o material é chamado uma semi-IPN [1].

As IPNs podem ser classificadas, de acordo com o método de síntese, em IPN simultânea (SIN) e IPN sequencial (SIPN). Para SINs os dois monômeros são misturados e polimerizados ao mesmo tempo, por mecanismos independentes e não-interferentes; para SIPNs a primeira rede é sintetizada e intumescida com o segundo monômero, que é polimerizado e reticulado [2].

As IPNs possuem várias características interessantes quando comparadas com as blends correspondentes. A formação de IPNs é o único meio de misturar polímeros reticulados exibindo separação de fases limitada. A blendagem de polímeros resulta em uma morfologia multifásica devido à imiscibilidade termodinâmica dos polímeros. Entretanto, partindo-se de uma mistura homogênea de monômeros ou oligômeros, na qual a miscibilidade diminui com o aumento da conversão, a separação de fases pode ser cinética e topologicamente controlada pelo entrelaçamento permanente das cadeias [3].

Park e colaboradores [4] estudaram os vários fatores que controlam a extensão da miscibilidade em IPNs. Estes fatores são: a) miscibilidade dos componentes poliméricos, b) velocidade relativa da reação e formação da

rede, c) densidade de reticulação, d) fração em massa de cada componente polimérico, e) grau de polimerização no tempo de gelificação e f) mobilidade das cadeias poliméricas.

Para IPNs a segregação de fases pode ser controlada, mesmo em sistemas termodinamicamente imiscíveis. Segundo Williams e colaboradores [5], a segregação de fases é cineticamente impedida quando o ponto de gel é atingido antes do ponto crítico. Em SINs este controle é, normalmente, mais efetivo em relação à SIPN, mas pode ser otimizado conhecendo-se a cinética de polimerização e reticulação dos componentes individuais e das misturas.

Lipatov [6] estudou a cinética de polimerização/reticulação das redes individuais para explicar a organização na formação de IPNs. Segundo seus estudos, esta organização é explicada pela a) razão da velocidade de reticulação e formação das redes (formação do gel) e b) separação de fases no sistema em um determinado grau de conversão.

Polidimetilsiloxano (PDMS), com finais de cadeia funcionalizados com  $-SiMe_2OH$ , podem ser reticulados com agentes adequados, como por exemplo tetraetilortossilicato, num processo de cura via policondensação, envolvendo a eliminação de etanol. Esta cura pode ser acelerada pela adição de um catalisador, como o dibutil dilaurato de estanho (Sn). Neste sistema forma-se um complexo entre o alcoxisilano e o organoestanho, cuja formação é a etapa determinante da velocidade de cura [7].

Polissiloxanos, especialmente polidimetilsiloxano (PDMS), são materiais que apresentam uma combinação de propriedades que não são mostradas por nenhum outro material

polimérico. Estas propriedades incluem temperatura de transição vítrea extremamente baixa ( $\approx -120^{\circ}\text{C}$ ), alta flexibilidade da cadeia, boa estabilidade térmica, oxidativa e à radiação UV, alta permeabilidade a gases, baixa energia superficial, hidrofobicidade e biocompatibilidade. Apesar de suas propriedades únicas, polissiloxanos, em geral, são mecanicamente fracos para serem usados como polímeros [8].

Com o objetivo de melhorar as fracas propriedades mecânicas apresentadas pelo polidimetilssiloxano e, ao mesmo tempo, minimizar a segregação de fases observadas em blendas e copolímeros de siloxanos com polímeros orgânicos [8], estudou-se a síntese de SINS de poli(acetato de vinila) (PVAc)/ $\alpha,\omega$ -dihidroxi-polidimetil-siloxano (PDMS). A cinética de polimerização/reticulação das redes individuais foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e viscosimetria, permitindo a obtenção de parâmetros como tempo de indução, tempo de gelificação e velocidade da reação. As IPNs foram sintetizadas variando-se a composição do sistema, a concentração de catalisador e o grau de reticulação. A influência destas variáveis sobre as propriedades dinâmico-mecânicas foram estudadas.

#### METODOLOGIA

##### Materiais

Tetraetilortossilicato (TEOS), dibutil dilaurato de estanho (Sn) e PDMS ( $M_n=1600$  g/mol) foram doados pela Dow Corning do Brasil. Acetato de Vinila (AV), divinil benzeno (DVB) e dimetacrilato de etileno glicol (DEGMA) foram destilados sob vácuo para a remoção de estabilizantes. Azo-iso-butirolnitrila (AIBN) foi usado sem tratamento prévio.

##### Cinética de polimerização/reticulação

A cinética de polimerização/reticulação do AV foi acompanhada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC-analisador térmico Du Pont 9900). Os experimentos foram conduzidos isotermicamente em diferentes temperaturas. O AV foi polimerizado via radical livre usando-se 1,5% em massa de AIBN como iniciador e 1,0% em massa de reticulante (DVB ou DEGMA). A influência do PDMS na polimerização do AV foi analisada preparando-se soluções contendo 20 e 50% de PDMS.

O tempo de gelificação para o PDMS foi determinado por viscosimetria, utilizando-se um viscosímetro Brookfield a 80 e 90°C. A polimerização/reticulação do PDMS ocorre via policondensação, em presença de catalisador de Sn e TEOS como reticulante. A curva viscosimétrica foi obtida para várias amostras variando-se a concentração de catalisador (2,5 e 3,5% em massa) e a relação estequiométrica de PDMS:TEOS (2:1 e 4:1).

##### Síntese de IPNs

As IPNs foram preparadas por polimerização simultânea do AV e PDMS. Os dois produtos de partida foram misturados com os respectivos agentes reticulantes e agitados por um minuto para homogeneização. A mistura foi transferida para um tubo com 7mm de diâmetro, degasada e, então, o sistema selado

foi colocado a 80°C por 4 dias para polimerização/reticulação do AV e do PDMS, seguido de pós-cura a 120°C por 1 dia. Finalmente, as amostras foram colocadas a 100°C sob vácuo e, depois, mantidas por 1 dia na estufa (80°C) para secagem.

##### Caracterização das IPNs

As medidas dinâmico-mecânicas foram realizadas em um equipamento TA Instruments 983 de -150 a 100°C. As amostras cilíndricas (3,5mm de raio e 15-20mm de comprimento) foram submetidas à ensaio dinâmico-mecânico à frequência de 1Hz e amplitude de oscilação de 0,2mm.

As mesmas amostras foram analisadas por DSC, a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min, de -150 a 100°C.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### Cinética e tempo de gelificação

A técnica de DSC pode ser utilizada para estudar a cinética de polimerização, desde que a reação envolva troca de calor. A polimerização do AV é exotérmica e a quantidade de calor liberada na reação pode ser monitorada em função do tempo, em experimentos isotérmicos [9].

A partir dos termogramas apresentados na figura 1, pode-se analisar a influência do PDMS no tempo de indução e na constante de velocidade para a polimerização do AV. Observou-se que o tempo de indução aumenta com a concentração de PDMS no meio, devido à dificuldade imposta ao monômero AV de se difundir na solução. Os valores encontrados foram iguais a 43, 61 e 122 min, para a mistura com 0, 20 e 50% de PDMS, respectivamente. A constante de velocidade de 1º ordem para a etapa inicial da polimerização (até 25% de conversão) foi calculada segundo Tobolsky [10], sendo os valores encontrados da mesma ordem de grandeza.

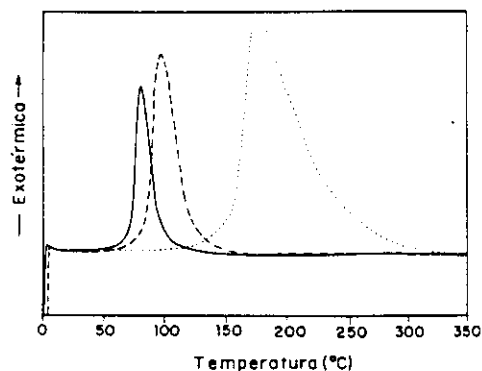


Figura 1. Termogramas para a polimerização/reticulação isotérmica a 80°C do AV na presença de 1,5% de AIBN, 1,0% de DVB e (—) 0% de PDMS, (---) 20% de PDMS e (—) 50% de PDMS.

Experimentos da cinética de polimerização do AV, nas mesmas condições descritas anteriormente, mas, substituindo-se o reticulante DVB por DEGMA, mostraram que o primeiro inibe a reação de polimerização deste monômero quando comparado com DEGMA (figura 2). O tempo de indução para a polimerização do AV a 80°C sem reticulante é de 3 min e na presença de 1,0% de DEGMA é igual a 6 min, enquanto com DVB este tempo aumenta para 43 min.

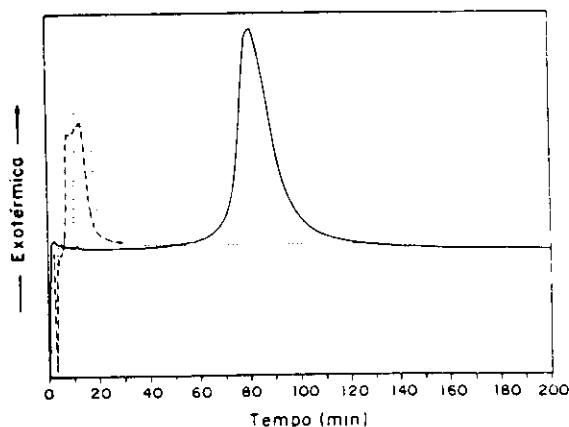


Figura 2. Termogramas para a polimerização isotérmica a 80°C do AV na presença de 1,5% de AIBN e (----) sem reticulante, (—) 1,0% DEGMA e (—) 1,0% DVB.

A polimerização/reticulação do PDMS via policondensação é uma reação que libera pouco calor e, também, a perda de massa (etanol) proveniente do processo de cura é pequena, dificultando o acompanhamento desta reação por análise térmica (TGA e DSC). Contudo, a mudança de viscosidade durante a reação é grande, podendo ser medida em função do tempo. A viscosidade da mistura muda insignificativamente antes da gelificação, mas aumenta abruptamente perto do ponto de gel (figura 3). Esta mudança brusca indica o tempo de gelificação para cada amostra.

A análise das curvas viscosimétricas, associadas a um tratamento quimiométrico (estudo estatístico de dados experimentais) [11] dos resultados obtidos para tempo de gelificação, em função de razão estequiométrica PDMS:TEOS, % de catalisador e temperatura permitiram que fossem apreciadas as influências destas variáveis no sistema. A variável temperatura influencia fortemente o tempo de gelificação do PDMS, ou seja, quanto maior a temperatura menor o tempo de gelificação. No entanto, mantendo-se a temperatura constante a 80°C é possível alterar a velocidade de cura variando-se a concentração do catalisador e do reticulante (tabela 1). O tempo de gelificação diminui com o aumento da concentração do catalisador e do reticulante.

Conhecendo-se a cinética de polimerização do AV e do PDMS, algumas IPNs foram preparadas variando-se o tempo de gelificação dos componentes individuais (tabela 1). Para o

AV a concentração de AIBN e de reticulante foi mantida igual a 1,5 e 1,0%, respectivamente.

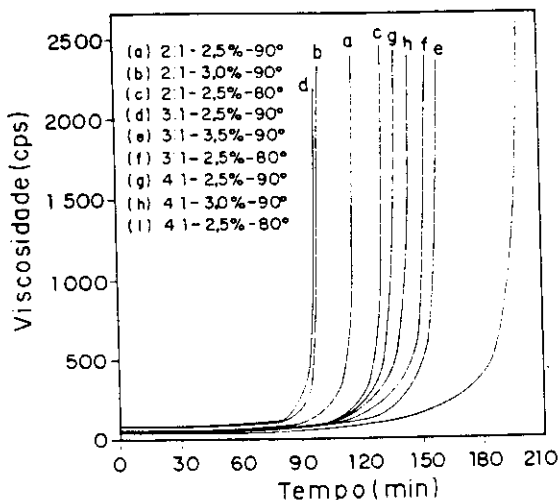


Figura 3. Medidas viscosimétricas durante a cura do PDMS. \* razão estequiométrica PDMS:TEOS, % de catalisador e temperatura, respectivamente.

Tabela 1. Tempo de gelificação dos componentes individuais e respectivas IPNs preparadas.

AV	AV t <sub>gel</sub> (min)	PDMS r.e. % Sn	PDMS t <sub>gel</sub> (min)	IPN	AV:PDMS na IPN
DVB	43	4:1 2,5%	120	1A	1:1
		2:1 3,5%	90	1B	
DEGMA	6	4:1 2,5%	120	2A	2:8
		2:1 5,5%	90	2B	
DVB	43	4:1 2,5%	120	3A	2:8
		2:1 3,5%	90	3B	
DEGMA	6	4:1 2,5%	120	4A	2:8
		2:1 3,5%	90	4B	

\*r.e.= razão estequiométrica PDMS:TEOS

#### Comportamento dinâmico-mecânico

As transições de fase obtidas para as IPNs foram determinadas pelo máximo no módulo de armazenamento (E') nos termogramas de DMA, e estão listadas na tabela 2. As transições abaixo de 0°C são características da fase PDMS, enquanto que a transição em aproximadamente 50°C caracteriza a temperatura de transição vítrea (T<sub>g2</sub>) para a fase PVAc. Para a fase PDMS observou-se três transições, sendo: temperatura de transição vítrea (T<sub>g1</sub>), temperatura de cristalização (T<sub>c</sub>) e temperatu-

ra de fusão ( $T_f$ ).

Tabela 2. Transições de fase para as IPNs ( $^{\circ}\text{C}$ ).

	$T_{g1}$	$T_c$	$T_f$	$T_g$
PDMS A*	-119	-98	-78	---
PDMS B*	-120	---	-74	---
IPN 1A	-123	-104	-87	+57
IPN 1B	-117	---	---	+61
IPN 2A	-117	---	-60	+45**
IPN 2B	-124	---	---	+49**
IPN 3A	-121	-101	-86	---
IPN 3B	-119	---	---	+36**
IPN 4A	-119	---	-67	---
IPN 4B	-121	-100	-78	---
PVAC*	---	---	---	+60

\* PDMS A - PDMS:TEOS=4:1 e 2,5% Sn

PDMS B - PDMS:TEOS=2:1 e 3,5% Sn

PVAC - reticulado com DVB

\*\* $T_g$  obtidas por DSC

O módulo de armazenamento ( $E'$ ) e o módulo de perda ( $E''$ ) obtidos por DMA para as IPNs acima são apresentados nas figuras 4-7. A figura 4 mostra as curvas de  $E'$  em função da temperatura para as amostras com 50% de PDMS e AV. A análise destes resultados para as IPNs 1A e 1B revelaram duas transições de fase, caracterizadas pela queda do módulo  $E'$  em função da temperatura e pelo aparecimento de um máximo nas curvas  $E''$  em função da temperatura (figura 5). A primeira transição corresponde à fase PDMS e a segunda à PVAC. As respostas acima de  $50^{\circ}\text{C}$  para as IPNs 2A e 2B não puderam ser obtidas devido às limitações impostas pelo equipamento. Para as IPNs com menor densidade de reticulação (1A e 2A) observou-se a cristalização do PDMS. A fase PDMS na amostra 2A apresentou duas transições, a  $-117^{\circ}\text{C}$  e a  $-60^{\circ}\text{C}$ , correspondentes à transição da fase amorfa  $T_g$  e à fusão da fase cristalina ( $T_f$ ), respectivamente, sendo este comportamento característico de uma rede de PDMS pura [7]. Já para a amostra 1A observou-se uma transição vítrea a  $-123^{\circ}\text{C}$ , seguida da cristalização ( $T_c=-104^{\circ}\text{C}$ ) e fusão ( $T_f=-87^{\circ}\text{C}$ ), caracterizada pelo aumento e queda dos módulos  $E'$  e  $E''$ , respectivamente. Este resultado mostrou que a IPN 2A cristalizou durante o resfriamento imposto à amostra para a medida, enquanto na IPN 1A, esta cristalização foi mais dificultada ocorrendo somente durante o ensaio dinâmico-mecânico. Para as IPNs a cristalização é influenciada por dois fatores: a densidade de reticulação e a segregação de fases. Uma vez que a densidade de reticulação é constante para estes dois sistemas, as diferenças observadas para o comportamento de cristalização devem ser conseqüências de diferentes graus de interpenetração das cadeias. Esta interpenetração refletiu também na  $T_g$  da fase PVAC, que ocorre a uma temperatura menor que a do PVAC reticulado (tabela 2). Segundo Park [4] a interpenetração das cadeias é otimizada quando a diferença entre o tempo de gelificação dos componentes individuais diminui. A tabela 1 mostra que esta diferença é menor para a IPN 1A, comparativamente à 2A e, assim como observado na figura 4, esta IPN apresentou um grau de interpenetração maior quando comparada com 2A. Quando o AV é reticulado com DEGMA

(IPN 2A), o PVAC atinge rapidamente o ponto de gel, o que correspondeu a uma precipitação deste polímero no meio PDMS. Para as IPNs 1B e 2B a densidade de reticulação é maior, comparadas com 1A e 2A, e a cristalização foi praticamente impedida. Quando a velocidade de formação da rede de AV é maior (2A), observou-se apenas uma pequena cristalização da amostra durante a medida, enquanto a IPN 1B não se cristalizou, indicando que, apesar de ocorrer segregação de fases, ainda assim houve um certo grau de interpenetração das cadeias.

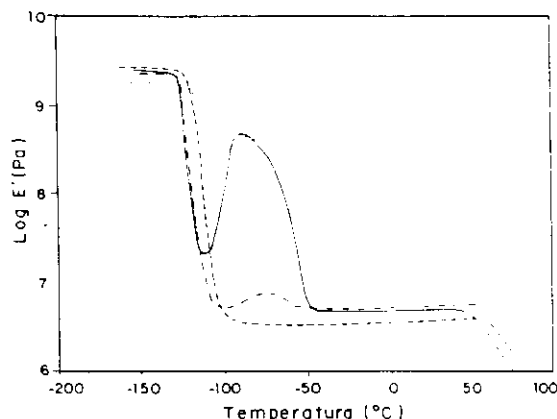


Figura 4: Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para as IPNs com 50% de PDMS e AV: (—) 1A; (---) 1B; (---) 2A e (- - -) 2B.

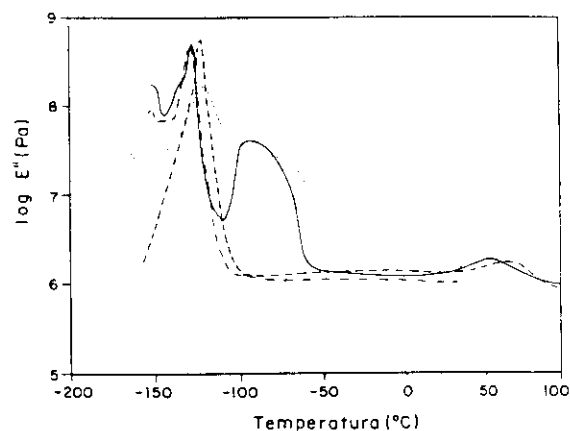


Figura 5: Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para as IPNs com 50% de PDMS e AV: (—) 1A; (---) 1B e (---) 2A; (- - -) 2B.

A figura 6 e 7 apresenta as curvas de  $E'$  e  $E''$ , respectivamente para as IPNs com 20% de AV e 80% de PDMS. A análise destes resultados corrobora as observações acima, e assim, quanto menor a velocidade de crescimento das cadeias de AV (3A e 3B) maior o entrelaçamento

com a rede de PDMS. Novamente, a IPN 3B com maior grau de reticulação apresentou maior interpenetração das cadeias.

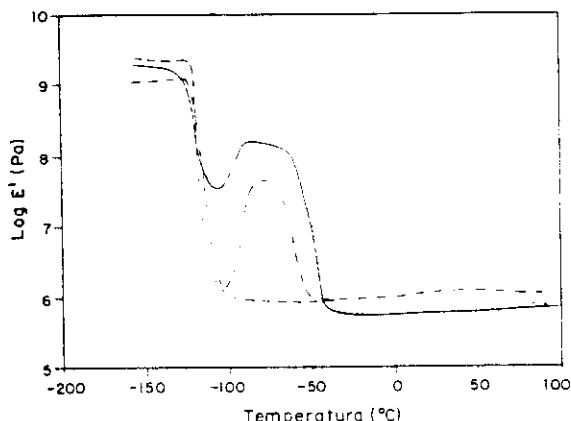


Figura 6: Módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura para as IPNs com 20% de AV e 80% de PDMS: (—) 3A; (---) 3B; (---) 4A e (- - -) 4B.

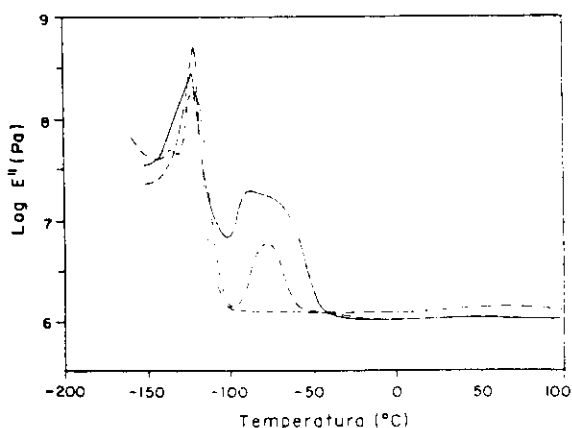


Figura 7: Módulo de perda ( $E''$ ) em função da temperatura para as IPNs com 20% de AV e 80% de PDMS: (—) 3A; (---) 3B; (---) 4A e (- - -) 4B.

A análise das curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ) em função da temperatura (figuras 4 e 6) permitiu ainda, conhecer a continuidade das fases. Para todas as IPNs a fase contínua é o PDMS, uma vez que o  $E'$  cai bruscamente da região de transição vítrea do PDMS ( $10^9$  Pa), para a região de comportamento elástico ( $10^6$  Pa). Apesar disso, as IPNs mostraram graus de entrelaçamento diferentes, como já discutido acima, dependendo das condições de síntese.

## CONCLUSÕES

A análise do comportamento dinâmico mecânico revelou que as IPNs preparadas apresentaram segregação de fases, sendo a fase contínua PDMS. Entretanto diferentes graus de interpenetração foram obtidos dependendo das condições de síntese.

Quanto menor a diferença entre os tempos de gelificação dos componentes individuais, maior o grau de interpenetração, sendo que as IPNs 1B e 3B, apesar de mostrarem segregação de fases, apresentaram um certo grau de interpenetração.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo auxílio recebido e à Dow Corning do Brasil.

## REFERÊNCIAS

- [1] KLEMPNER, D. - *Angew. Chem.*, 90, pp. 104 (1978).
- [2] SPERLING, L.H. - "Interpenetrating Polymer Network" in "Comprehensive Polymer Science", Cap. 13, G.C. EASTMON; A. LEDWITH; S. RUSSO; P. SIGWALT (eds.), Pergamon Press Oxford (1989).
- [3] FRISCH, K.C.; KLEMPNER, D.; XIAO, H.X. - *Polymer Engineering and Science*, 25, pp. 758, (1985).
- [4] PARK, I.H.; LEE, J.H.; KIM, S.C. *Polymer Bulletin*, 10, pp.126, (1983).
- [5] CUADRADO, T.R.; BORRAJO, J.; WILLIAMS, R.J.J. - *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 26, pp.1734, (1988).
- [6] LIPATOV, Y.S. - *JMS Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C30(2), pp. 209, (1990).
- [7] EBDON, J.R.; HOURSTON, D.J.; KLEIN, P.G. "Polyurethane-Polysiloxane Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks" in "Multicomponent Polymer Materials", Cap. 11, PAUL, D.R.; SPERLING, L.H. (eds.), Am. Chem. Soc. Washington (1986).
- [8] YILGOR, I.; STECKLE Jr. W.P.; YILGOR, E. FREELIN, R.G.; RIFFLE, J.S. - *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 27, pp.3673, (1989).
- [9] MOZE, A.; VISOVOSEK, I.; TATJANA, M.; CERNEC, F.; LAPANJE, S - *Die Makromolek Chem.*, 175, pp. 1507, (1974).
- [10] TOBOLSKY, A.V.; BAYSAL, B. - *J. Polym. Sci.*, 1, pp. 471, (1953).
- [11] CORNELL, J.A. - "Experiments with mixtures designs models and the analyses of mixture data", John Wiley & Sons, New York (1981).

## SUMMARY

Interpenetrating polymer networks (IPN's) of a combination of polydimethylsiloxane (PDMS) and polyvinyl acetate (PVAc) were prepared by the simultaneous polymerization process. To observe the effect of polymerization rate of individual components on the IPN's properties, the

polymerization kinetics of PVAc and PDMS were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and viscosimetry, respectively. IPN's were synthesized in varying weight ratios, with different crosslink density and concentration of initiator, and the properties were studied by dynamic mechanical analyses (DMA). IPN's showed phases separation with different degree of interlocking. When the difference between the gelation times of each component polymers become smaller, the probability of physical interlocking was higher.