

INFLUÊNCIA DA RETICULAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE FASES DAS MISTURAS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO)/POLI(EPICLORIDRINA) E POLI(ÓXIDO DE ETILENO)/POLI(EPICLORIDRINA-co-ÓXIDO DE ETILENO)

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

RESUMO

Blendas de poli(óxido de etileno) (PEO)/poli(epicloridrina) e blendas de PEO/poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) [P(EPI-co-EO)] foram preparadas por liofilização. A PEPI e a [P(EPI-co-EO)] foram reticuladas com p-fenileno diamina. A influência da reticulação sobre o comportamento de fases das misturas foi estudado através de DSC.

INTRODUÇÃO

O poli(óxido de etileno), PEO, é um polímero semicristalino com temperatura de fusão (T_m) a 77°C e temperatura de transição vítrea (T_g) a -50°C , que ao formar uma solução sólida com um sal de metal alcalino, por exemplo o LiClO_4 , apresenta a propriedade de condução iônica, com condutividade na faixa de 10^{-3} a 10^{-6} Scm^{-1} [1]. Esta propriedade é fortemente influenciada pelo grau de cristalinidade, pois a condução iônica se dá principalmente na fração amorfa. A cristalização é interpretada com base nas teorias clássicas de nucleação e crescimento, e transformação total [2], tendo sido um dos principais alvo de interesse no estudo de blendas semicristalinas, por ser um dos fatores determinantes das propriedades finais destes materiais. Recentemente, preparamos blendas de PEO com poli(epicloridrina), PEPI, e com o copolímero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), [P(EPI-co-EO)] objetivando a determinação do comportamento de fases.

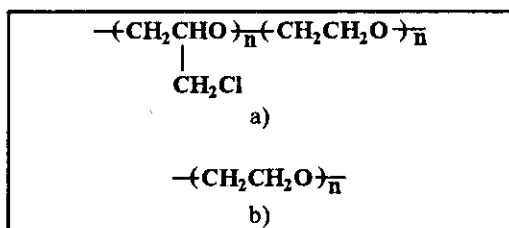


Figura 1 Estrutura química: a)[P(EPI-co-EO)]; b)PEO

Para ambos casos observamos miscibilidade para todas as proporções estudadas. O método de preparação das blendas (mistura mecânica por calandragem e liofilização de soluções dos polímeros em benzeno) afeta o grau de cristalinidade e a distribuição de tamanho de cristais [3]. O grau de cristalinidade das blendas de mesma composição é menor para o par PEO/PEPI comparativamente ao par PEO/[P(EPI-co-EO)] indicando a

maior miscibilidade para o primeiro caso [4]. A PEPI é um polímero amorfo com propriedades elastoméricas, apresentando (T_g) a -23°C . O copolímero [P(EPI-co-EO)] é semicristalino apresentando (T_g) a -42°C e (T_m) a 60°C . Ambos são passíveis de reticulação com agentes nucleofílicos tais como: diaminas, carbamatos, etc. Neste trabalho mostramos como a densidade de reticulação da fase elastomérica influencia a temperatura de fusão, grau de cristalinidade e miscibilidade de blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)].

PARTE EXPERIMENTAL

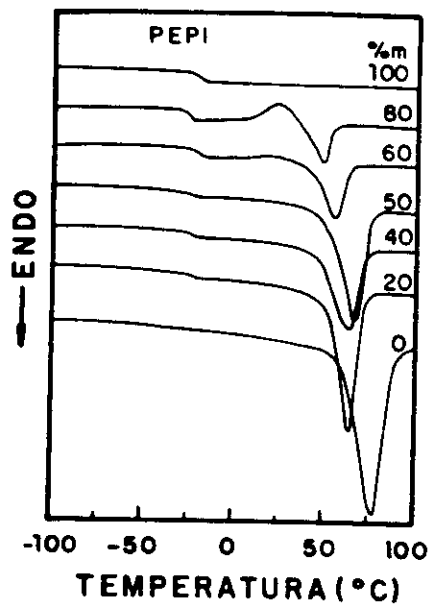
Para o preparo das blendas foram utilizados PEO (Aldrich, $M_n = 100\text{kg/mol}$), PEPI (Aldrich) e [P(EPI-co-EO)] (composição equimolar). A [P(EPI-co-EO)] foi purificada através de dissolução em tetrahydrofurano (p.a., Merck), precipitação em metanol (p.a., Merck) e secagem sob vácuo até massa constante. Foram preparadas blendas de PEP/PEPI e PEO/[PEPI-co-EO], nas seguintes composições: 80, 60, 50, 40, e 20% em massa de PEO. Os polímeros foram dissolvidos nas proporções desejadas em benzeno (p.a., Merck). As soluções resultantes foram liofilizadas e secas sob vácuo até massa constante. Para reticulação do elastômero foi adicionado 15mg de p-fenileno diamina (p-FDA). Após a mistura as blendas foram prensadas em uma prensa hidráulica (Schwling Siwa) por 15 minutos (5 min. a 25.10^6 Pa e 10 min. a 50.10^6 Pa) a 130°C . Os polímeros de partida, e as blendas com fração elastomérica reticulada foram caracterizadas através de DSC. As amostras foram submetidas ao seguinte programa de análise: 1) aquecimento das amostras até 100°C , 2) isoterma por 3 min., 3) rampa de resfriamento a $10^\circ\text{C/min. até } -100^\circ\text{C}$, 4) isoterma por 3 min., 5) rampa de aquecimento a $10^\circ\text{C/min. até } 100^\circ\text{C}$. Os resultados apresentados correspondem ao 2º aquecimento (etapa 5).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

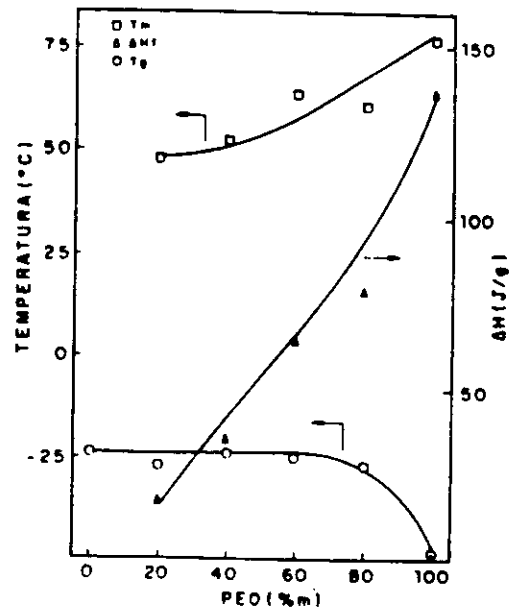
Na figura 2 são apresentados as curvas de DSC para as misturas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)]

reticuladas. Observa-se para ambos os casos uma única transição vítrea e um pico de fusão, indicando que as misturas são constituídas de uma fase amorfa homogênea e uma fase cristalina de PEO.

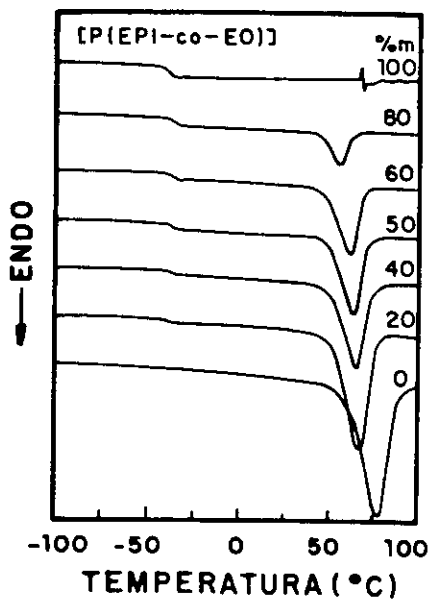
Os diagramas de fases para as misturas são mostrados na fig. 3.



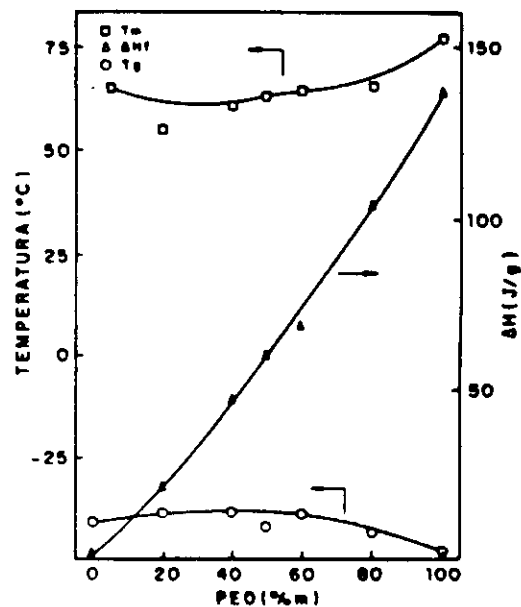
a)



a)



b)



b)

Figura 2 a) Termogramas de blendas PEPI/PEO, b) Termogramas de blendas [P(EPI-co-EO)]/PEO

Figura 3 Diagrama de fases de blendas: a) PEO/PEPI, b) PEO/[P(EPI-co-EO)]

A temperatura de fusão diminui de forma mais acentuada para as misturas contendo PEPI comparativamente às correspondentes com [P(EPI-co-EO)]. A temperatura de transição vítrea varia pouco com a composição apresentando um valor muito próximo da T_g da PEPI e [P(EPI-co-EO)], implicando que a fase amorfa para todas as composições globais é mais rica no componente elastomérico.

Nas tabelas 1 e 2 são apresentados os valores de T_g , T_m , ΔH_f e X_c para as misturas estudadas.

Tabela 1. Valores de T_g , T_m , X_c e ΔH_f para PEO/PEPI.

PEO (%m)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
0	-23,1	-	-	-
20	-27,8	47,9	17,4	9,27
40	-24,3	53,0	35,5	18,9
50	-31,0	65,3	82,1	43,7
60	-25,6	63,4	64,2	34,1
80	-27,3	61,4	78,9	42,0
100	-48,9	77,1	137,0	73,0

Tabela 2. Valores de T_g , T_m , X_c , ΔH_f para PEO/[P(EPI-co-EO)]

PEO (% m)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
0	-41,6	66,4	0,47	0,25
20	-38,4	54,8	21,9	11,6
40	-38,9	60,8	47,9	25,0
50	-41,9	62,7	60,4	32,1
60	-38,8	64,2	68,1	36,2
80	-43,4	65,6	104,1	55,4
100	-48,9	77,1	137,0	73,0

Na fig. 4 é mostrada a dependência da T_m com a composição, para blendas a base de PEPI e de [P(EPI-co-EO)], lineares e com a fase elastomérica reticulada [4].

A reticulação causa um abaixamento mais acentuado da T_m em relação às blendas, sendo este efeito mais significativo para blendas à base de PEPI.

A mesma tendência é verificada para o grau de cristalinidade (X_c) das misturas, onde X_c diminui com o aumento da concentração do elastômero, fig. 5.

É interessante observar que blendas PEO/PEPI contendo 20% em massa de PEO, são amorfas [4], enquanto que as misturas reticuladas de mesma composição apresentam fase cristalina com T_m a 47°C , fig. 4 e 5.

Analisando a curva de DSC (fig.2a) nota-se que esta amostra sofre cristalização durante o aquecimento, iniciando à temperatura de 10°C , seguida de fusão. Sabe-se que a miscibilidade de blendas diminui quando um ou mais componentes são reticulados. Assim a cristalização da

mistura PEO/PEPI (contendo 20% em massa de PEO reticulada), pode ser atribuída à diminuição de miscibilidade para este sistema devido à reticulação.

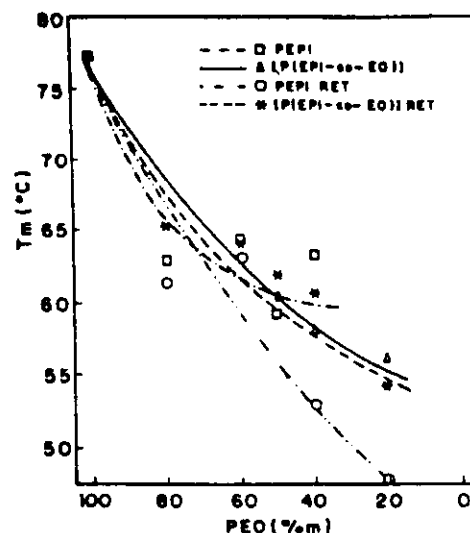


Figura 4 Dependência da T_m com a composição em blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] e as blendas correspondentes com a fase elastomérica reticulada.

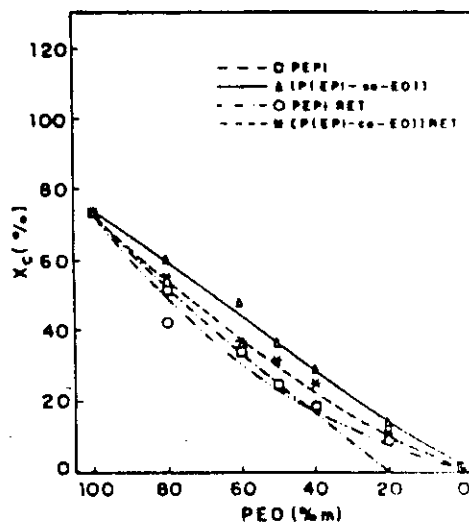


Figura 5 Dependência do X_c com a composição em blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] e as blendas correspondentes com a fase elastomérica reticulada.

CONCLUSÃO

A reticulação da fase elastomérica de misturas PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] afeta não só a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade, mas também a miscibilidade.

SUMMARY

Blends of Poly(ethylene oxide) (PEO)/Poly(epichlorohydrin) (PEPI) and PEO/Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) [P(EPI-co-EO)] were prepared by the freeze-drying method. The PEPI and [P(EPI-co-EO)] were crosslinked using p-phenylenediamine as crosslinker. The effect of crosslinking on the phase behavior of the blends were studied by DSC.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pela FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] BALLARD, D. G. H.; CHESHIRE, P.; MANRO, T. S. & PRZEWORSKI, J. E.; Macromol., v. 23, n. 5, p.1256-64, 1990.
- [2] MANRICH, S.; Cristalização e fusão de blendas constituídas por poliuretano acrilato (PUA) e resina epoxi (RE), Tese de Doutorado, UFSCar, 1993.
- [3] SILVA, M. A.; DE PAOLI, M. A.; FELISBERTI, M. I.; Blendas de poli(óxido de etileno) e poli(epicloridrina), Q.M. 80, Anais da 17ª Reunião Anual da SBQ, 1994.
- [4] SILVA, M. A.; DE PAOLI, M.A.; FELISBERTI, M. I.; Phase behavior of poly(ethylene oxide)/poly(epichlorohydrin) blends, 4ºSLAP/ 2ºSIAP / 6º-IMC, p. 440-2, 1994.