
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO**

**MODIFICAÇÃO DO POLI(METACRILATO DE METILA) COM
POLI(EPICLORIDRINA-co-ÓXIDO DE ETILENO): CINÉTICA DE
POLIMERIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR
ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA, ENSAIOS MECÂNICOS E DE
INTUMESCIMENTO**

Aluna: Sandra Maria Rocha

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Felisberti

Campinas

1998



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	
	R.582m
V.	Ex.
TOMBO BC/	39625
PROC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02-12-99

CM-00137160-4

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

R582m	<p>Rocha, Sandra Maria</p> <p>Modificação do Poli(metacrilato de metila) com Poli(epicloridrina-co-óxido de étileno): cinética de polimerização e caracterização estrutural por análise dinâmico-mecânica, ensaios mecânicos e de intumescimento / Sandra Maria Rocha. - - Campinas, SP: [s.n], 1999.</p> <p align="center">Orientador: Maria Isabel Felisberti .</p> <p align="center">Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.</p> <p align="center">1. Miscibilidade. 2. Blendas. 3. IPN. 4. Polimerização. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---



Aos meus pais Elza e Rocha.

Aos meus irmãos e sobrinhos.

À tia Graça.

AGRADECIMENTOS

- À Bel pela orientação, paciência e amizade.
- À Renata e à Cássia da análise térmica pela ajuda e convivência.
- Ao Elias, à Bel e ao André da secretaria de pós-graduação pela ajuda com a burocracia.
- Ao Iveraldo do setor de desenho pela atenção e colaboração.
- Ao pessoal da biblioteca, do xerox e das oficinas.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro.
- Ao pessoal do laboratório vizinho: Denise, Rita, Gislaine, Carminha, Jair, Maurício e Cobaia pela convivência agradável.
- Ao pessoal do meu laboratório: Silvana, Valéria, Lucila, Leds, Sílvia, Helena, Cleide, Cristiana, Bete, Renato, Vinícius, Regina, Larissa, Lílian, Antônio, Valéria Yoshida, MF, Roseli, Radô, Simone, Luís, Daniel, Fernando, Ricardo, Cristianinha, Cristina, Nádia, Marco, Rodrigo, Patrícia, Diva, André, e ainda, Adriana, Macê, Italo, Rodrigo e Valdir pelo alegre convívio, merendinhas e por terem ao longo desses quatro anos, tomado a execução desse trabalho tão agradável.
- À Neusa e à Claudete pela amizade.
- À minha família pelo incentivo e apoio.
- À "comunidade nordestina" pelos encontros gastronômicos, que ajudaram a aliviar a saudade.
- E a todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho.

RESUMO

A modificação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) [(P(EPI-co-EO))] foi realizada a partir da polimerização do metacrilato de metila (MMA) em presença do elastômero. Para tanto, misturas contendo 0, 10, 20, 30 e 40% do elastômero, peróxido de benzoíla, como iniciador, e dimetacrilato de etilenoglicol (DEGMA), como reticulante para o MMA, nas proporções de 0, 1, 3 e 5% em relação a massa de MMA foram polimerizadas à temperatura de 60 °C por 96 horas. A miscibilidade das misturas foi avaliada por análise dinâmico-mecânica (DMA), sendo observado para todas as composições o alargamento da transição vítrea em consequência da formação de microregiões com diferentes composições e densidades de reticulação. Ensaio de intumescimento possibilitaram a caracterização da rede, fornecendo junto com os resultados de DMA informações sobre a heterogeneidade das misturas, de composição e de densidade de reticulação. Também forneceu evidências sobre a possível reação de enxertia do elastômero no PMMA e sua participação como co-reticulante. A cinética de formação das redes foi acompanhada por DSC, avaliando-se a entalpia de reação, a conversão e a energia de ativação, em experimentos conduzidos nos modos dinâmico e isotérmico. Este estudo mostrou que o elastômero não só participa da reação de polimerização do MMA, como também influencia de forma complexa a cinética de cura. Ensaio mecânicos de flexão utilizando microamostras mostraram que misturas de mesma composição, mas com densidade de reticulação e formação de rede diferentes, apresentaram comportamento variando de tenaz à rígido.

ABSTRACT

The modification of poly(methyl methacrylate) (PMMA) with poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) [(P(EPI-co-EO))] is conducted with the polymerization of the methyl methacrylate in the presence of the elastomer. With this purpose, mixtures containing 0, 10, 20, 30 and 40 wt% of the elastomer, benzoyl peroxide as the initiator, and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), as the crosslinking agent for PMMA, in the proportions of 0, 1, 3 and 5 wt% in relation of the MMA weight are polymerized at 60 °C for 96 h. The miscibility of the mixtures is evaluated by dynamical-mechanical analysis (DMA) and for all compositions a broadening of the glass transition is observed. This profile is attributed to the formation of microregions with distinct compositions and crosslinking densities. The network was characterized by swelling experiments and DMA, as well. Those methods yielded information on the heterogeneity of composition and crosslinking densities of the mixtures. They also provided evidences on a possible graft polymerization between the elastomer and the PMMA and the elastomer participation as a crosslinker. There are also evidences, that the graft copolymerization between the elastomer and PMMA take a place during the network formation and that the elastomer participate as co-crosslinker for the PMMA. The kinetics of the network was followed by DSC and the reaction enthalpy, the conversion, and the activation energy were evaluated. These experiments were carried out in the dynamical and isothermal modes. This study showed that the elastomer not only participates in the MMA polymerization forming a grafting copolymer but also influences in a complex way, the cure kinetics. Flexural tests using microsamples showed that mixtures of the same composition, but with distinct crosslinking densities and network formation showed a behavior varying from tough to rigid.

ÍNDICE

I – INTRODUÇÃO	1
I.1 – Sistema em Estudo	4
II – AVALIAÇÃO DA MISCIBILIDADE E CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE PMMA/P(EPI-co-EO)	9
II.1 – Introdução	9
II.1.1 – Análise Dinâmico-Mecânica	9
II.1.2 – Ensaio de Intumescimento	11
II.2 – Experimental	14
II.2.1 - Obtenção das Misturas	14
II.2.2 – Análise Dinâmico-mecânica	14
II.2.3 – Ensaio de intumescimento	15
II.3 – Resultados	15
II.3.1 – Análise Dinâmico-mecânica	15
II.3.2 – Ensaio de Intumescimento	32
III – CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE REDE EM MISTURAS PMMA/P(EPI-co-EO)	40
III.1 – Introdução	40
III.2 – Experimental	46
III.3 – Resultados	47
III.3.1 – Método Dinâmico	47

III.3.2 – Método Isotérmico	57
IV – ENSAIOS MECÂNICOS	71
IV.1 – Introdução	71
IV.2 – Experimental	73
IV.3 – Resultados	74
V – CONCLUSÃO	82
VI – REFERÊNCIAS	85
ANEXO I	91

I – INTRODUÇÃO

Materials poliméricos têm apresentado considerável destaque nas últimas décadas devido às suas inúmeras aplicações nas mais diversas áreas. No entanto, apresentam uso prático limitado na forma de material puro, sendo a combinação de diferentes polímeros responsável pelo grande desenvolvimento da área de materiais.

Dentre os principais tipos de materiais desenvolvidos, incluem-se os copolímeros de enxertia, os copolímeros em bloco, as blendas e as redes poliméricas interpenetrantes (IPNs).

As blendas são definidas como misturas físicas de dois ou mais polímeros. As IPNs também são misturas de polímeros, porém estes se encontram na forma reticulada. A idéia de IPNs surgiu com a possibilidade do controle da extensão de segregação de fases e da morfologia através da reticulação. Muitos pares de polímeros são imiscíveis. Entretanto, seus respectivos monômeros ou oligômeros podem formar uma solução homogênea. As IPNs são obtidas, então, a partir de soluções homogêneas de monômeros, oligômeros e seus respectivos reticulantes. As IPNs são classificadas de acordo com o seu método de obtenção em seqüenciais e simultâneas. Nas IPNs seqüenciais, uma primeira rede (polímero reticulado) é intumescida pelos monômeros reticulante e iniciador da segunda rede, seguida da polimerização. Nas IPNs simultâneas, as duas redes são formadas simultaneamente, sendo que as reações envolvidas na formação de cada rede sejam independentes. No caso de apenas um componente se encontrar na forma reticulada, tem-se uma semi-IPN.

Durante a reação de polimerização e reticulação, a miscibilidade da mistura diminui, em decorrência do aumento da massa molar, resultando em separação de fases. Esta separação de fases pode ser cineticamente retardada e topologicamente restringida pela formação de uma estrutura

reticulada, resultando em um certo grau de mistura. Isto é chamado de "miscibilidade forçada" [1]. Uma questão que surge naturalmente é se há alguma limitação para melhorar a miscibilidade somente via reticulação, ou seja, se é possível obter IPNs homogêneas a partir de um certo par polimérico somente com a ajuda de reticulação.

Os fatores que controlam a extensão da miscibilidade foram estudados por Park e cols.[2] e os principais são: a densidade de reticulação [3], o método de polimerização e a miscibilidade dos componentes poliméricos, que é importante para que os monômeros ou os pré-polímeros formem soluções ou redes intumescidas durante a síntese[4]. Recentemente, Widmaier [5] estudou IPNs compostas de poliestireno reticulado e poli (α -metil estireno) linear, constatando que as IPNs exibiram uma forte tendência a separar fase uma vez que a maior parte apresentou duas temperaturas de transição vítrea (T_g), enquanto que as blendas lineares com mesma composição mostraram somente uma T_g [6, 7]. Neste caso, a reticulação induziu a separação de fases. Entretanto, Frisch e cols. [8] obtiveram algumas IPNs miscíveis partindo de pares poliméricos imiscíveis, concluindo que polímeros lineares imiscíveis podem tornar-se completamente miscíveis quando polimerizados e reticulados simultaneamente. Deste modo, alguns trabalhos [9, 10, 11, 12] tentam elucidar a função da reticulação sobre a miscibilidade de IPNs com fortes interações intercomponentes, onde a reticulação e as interações sejam independentemente controláveis. Coleman e cols. [13] estudaram os efeitos da reticulação sobre o grau de mistura de pares poliméricos com fortes interações intercomponentes, como o poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e resina fenólica, observando que ocorre separação de fases com o aumento da densidade de reticulação.

Como foi dito, muitos trabalhos [1, 9, 14, 15] tentam elucidar a função da reticulação na miscibilidade e propriedades destas misturas. Para

predizer as propriedades destes materiais, as suas características estruturais são extremamente importantes, e dependem da história do processo de formação da rede. Desta forma, o conhecimento da cinética de formação das redes, e seus efeitos sobre a segregação de fases e sobre a morfologia torna-se crucial para o entendimento e controle das propriedades de IPNs. Existem algumas teorias de formação de redes usadas para descrever as relações entre a massa molar dos polímeros e a conversão ou tempo de reação durante a reticulação. Essas teorias incluem métodos estatísticos e cinéticos [16-25], e simulações em espaços n-dimensionais, como o método da percolação [26, 27, 28].

Na última década, aproximações estatísticas tem sido usadas para descrever a gelificação polimérica. Esses modelos consideram as propriedades médias do sistema reacional e como resultados, não podem lidar com correlações a longas distâncias de uma maneira exata e direta, como a heterogeneidade resultante. Modelos baseados na descrição termodinâmica da energia livre de Flory-Huggins [29], tentam explicar a extensão dos efeitos da densidade de reticulação sobre a miscibilidade, como por exemplo, o modelo de Donatelli e cols. [30], explicando a formação de IPNs e semi-IPNs.

Um número considerável de evidências experimentais levam à conclusão de que a miscibilidade aparente entre os componentes de IPNs, cujas blendas correspondentes são heterogêneas, aumenta gradualmente com o acréscimo da densidade de reticulação da primeira ou da segunda rede [31]. Usualmente, em IPNs seqüenciais a influência da primeira rede é mais pronunciada. Sperling e cols. [32], Yeo e cols. [33] e Frisch e cols. [34], propuseram modelos para estimar as dimensões das fases em IPNs e a sua dependência com a densidade de reticulação.

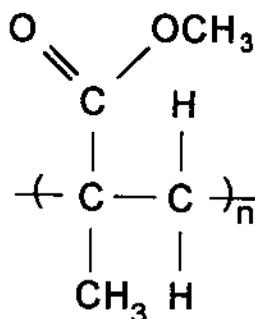
Williams e cols.[35, 36], com base na descrição termodinâmica da variação da energia livre de mistura, de acordo com a teoria de

Flory-Huggins, com a extensão da reação durante a síntese de IPNs simultânea e seqüencial e de semi-IPNs, concluíram que a polimerização seqüencial gera um sistema imiscível com menor extensão de segregação de fases do que a polimerização simultânea, uma vez que o gel intumescido pode segregar quase todo monômero inicial quando a gelificação é alcançada.

1.1 - SISTEMA EM ESTUDO

Neste trabalho são estudadas misturas de poli(metacrilato de metila), PMMA, com o elastômero poli(epicloridrina-co-óxido de etileno, P(EPI-co-EO)), com composição equimolar dos comonômeros. O MMA é polimerizado e reticulado em presença do elastômero.

Dentre os metacrilatos, o poli(metacrilato de metila) foi o que encontrou maior aplicação tecnológica devido às suas propriedades [37].



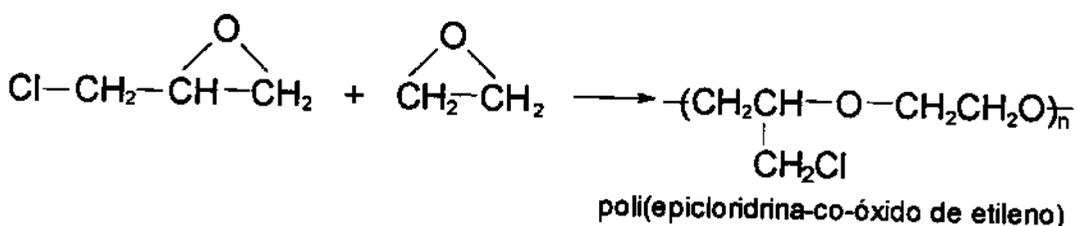
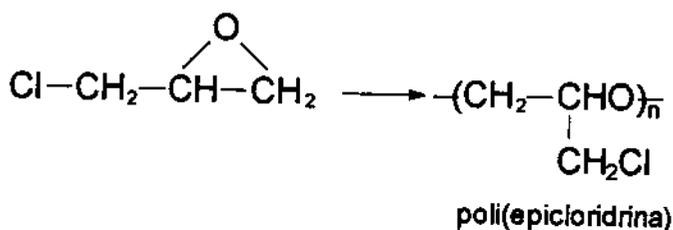
PMMA tem propriedades elétricas específicas que fazem dele único. Sua resistividade superficial é maior que a de muitos materiais, sendo que as suas características mais importantes são: semelhança ao vidro, resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco, aliados ao custo relativamente baixo, alta transparência e fácil processabilidade. Devido às suas características ópticas é usado em vidraças, painéis, letreiros e principalmente em outdoors, pois sua resistência à radiação solar é de suprema importância. Além disso, é comumente usado na fabricação de

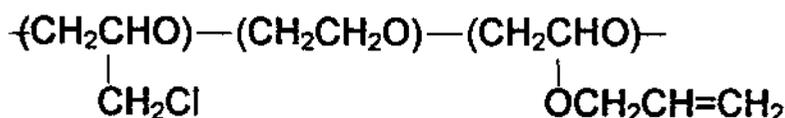
lentes de contato e na área odontológica. É conhecido comercialmente pelos nomes: perspex, lucite e plexiglas [38].

Apesar de suas inúmeras propriedades positivas, o PMMA é um polímero muito quebradiço necessitando de aditivos para as suas inúmeras aplicações. A obtenção de novos materiais a partir do PMMA vem sendo investigada na tentativa de se obter materiais para fins específicos, com melhores propriedades físicas e mecânicas, e que sejam economicamente viáveis [39].

A poli(epicloridrina), PEPI, é um importante elastômero industrial linear [40, 41], que de acordo com o método de obtenção, apresenta frações cristalinas e amorfas com diferentes taticidades. PEPI de alta massa molar foi primeiramente preparado pela Hércules em 1957 [42], mas só foi introduzido no mercado em 1965 com o nome de Herclor. Seu produto comercial geralmente é obtido pelo processo Vandenberg [43] e apresenta acoplamento predominantemente cauda-cauda.

Diferentes elastômeros podem ser obtidos a partir da epicloridrina: homopolímero, copolímero [44] e terpolímero [45]:

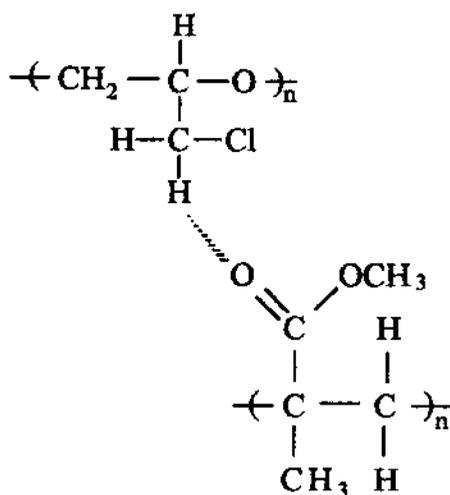




poli(epicloridrina-co-óxido de etileno-co-álquil glicidil éter

Dentre as inúmeras propriedades da PEPI, pode-se citar a boa resistência ao calor. O homopolímero, devido a sua resistência ao ozônio e aos óleos, é indicado para, vedantes, diafragmas, componentes de válvulas e bombas. O copolímero, pela sua flexibilidade e resistência a baixas temperaturas, é indicado para peças automotivas e de refrigeração, além de diafragmas de bombas, selantes e revestimentos de cilindros para impressão [46, 47]. O terpolímero é utilizado nos casos onde a reticulação do elastômero com sistemas à base de enxofre é desejada.

Blendas de poli(metacrilato de metila) com PEPI e P(EPI-co-EO) obtidas a partir de misturas em solução em um solvente comum tem sido estudadas através de técnicas de análise térmica [48-50], cujos resultados apontam para a miscibilidade, embora haja controvérsia quanto a esta miscibilidade [51, 52]. Em analogia ao estudo de blendas de poli(cloreto de vinila) (PVC) com PMMA, a miscibilidade é atribuída a interações envolvendo o grupo carbonila do PMMA e o hidrogênio α da PEPI [53]:



O estudo da miscibilidade em blendas poliméricas é de grande importância prática, uma vez que o grau de mistura e a estrutura das fases no estado sólido governam as propriedades físicas e químicas destes materiais.

Com base nos dados da literatura sobre a miscibilidade de blendas de PMMA com P(EPI-co-EO), este trabalho se propõe a avaliar a influência da densidade de reticulação do poli(metacrilato de metila) (PMMA) sobre a miscibilidade de misturas de PMMA com P(EO-co-EPI), obtidas a partir da polimerização *in situ* do MMA. O interesse por estudar as misturas de PMMA com elastômeros de epiclorigrina, além do fato delas serem relatadas na literatura, se baseia em:

- A combinação de polímero vítreo (PMMA) com elastômero pode resultar em um termoplástico tenacificado ou em um elastômero reforçado, dependendo da proporção entre eles, do comportamento de fases e da morfologia.
- Se a reticulação induz a segregação de fases em misturas não reticuladas miscíveis, talvez seja possível modificar as propriedades de impacto de termoplásticos induzindo-se a formação de uma fase elastomérica a partir da reticulação de uma mistura miscível. Neste caso, a vantagem seria a alta adesão entre as fases, em função da miscibilidade entre os componentes.

Para o estudo proposto, foram preparadas misturas com diferentes composições e densidades de reticulação.

A miscibilidade das misturas foram avaliadas por análise dinâmico-mecânica, DMA. As características da rede formada, como a densidade de reticulação e fração solúvel, foram determinadas a partir de ensaios de intumescimento. A cinética de formação das redes foi acompanhada por calorimetria diferencial de varredura, DSC, em experimentos conduzidos

nos modos dinâmico e isotérmico. E finalmente, as propriedades mecânicas das misturas foram determinadas a partir de ensaios de flexão, relacionadas à microestrutura do material.

O trabalho está dividido em capítulos, onde são abordados os seguintes aspectos: Capítulo II - Avaliação da miscibilidade e caracterização da rede formada por misturas PMMA/P(EPI-co-EO): neste capítulo são discutidos os resultados de análise dinâmico-mecânica e os ensaios de intumescimento; Capítulo III – Estudo cinético: neste capítulo são abordados os modelos e métodos para avaliação dos parâmetros cinéticos, e discutidos os resultados obtidos a partir da cura dinâmico e isotérmica, bem como os métodos utilizados para tratamento destes dados; Capítulo IV – Ensaio Mecânico de Flexão: este capítulo aborda os efeitos da reticulação do PMMA, sobre as propriedades mecânicas.

II - AVALIAÇÃO DA MISCIBILIDADE E CARACTERIZAÇÃO DAS REDES DE PMMA/P(EPI-co-EO)

II.1 – INTRODUÇÃO

A morfologia de sistemas poliméricos multifásicos, copolímeros, blendas e redes poliméricas interpenetrantes (IPNs), depende da cinética, do grau de polimerização e reticulação dos sistemas reativos, da miscibilidade e da dinâmica de separação de fases [54]. Os métodos comumente utilizados como critérios de miscibilidade para misturas poliméricas, são bastante discutidos. No entanto, o mais empregado, é a detecção de uma única temperatura de transição vítrea, obtida a partir de várias técnicas experimentais, dentre as quais, a calorimetria diferencial de varredura, DSC, e a análise dinâmico-mecânica, DMA [55, 56].

Por outro lado, em se tratando de material reticulado, a sua caracterização deve abranger aspectos como a densidade de reticulação e fração solúvel. Para sistemas multifásicos, a caracterização da rede pode ser muito útil para esclarecer questões relacionadas à segregação de fases e a morfologia. A forma mais simples de se caracterizar uma rede é através de ensaios de intumescimento.

II.1.1. - ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

A análise dinâmico-mecânica é uma das técnicas mais eficazes na avaliação do comportamento viscoelástico de misturas poliméricas e da miscibilidade.

O comportamento dinâmico-mecânico pode ser avaliado em experimentos envolvendo cisalhamento, tração ou flexão. De modo geral, a análise dinâmico-mecânica consiste na aplicação de uma tensão ou deformação oscilatória ou tensão de pequena amplitude em um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida ou a tensão,

respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura [57]. Normalmente, o material é submetido à uma deformação senoidal. Se o comportamento viscoelástico for linear, o material responderá a oscilação com uma tensão também senoidal, porém defasada de um ângulo δ em relação à deformação devido à dissipação de energia [58]. Através do DMA, podem ser medidos o módulo de armazenamento, E' , o módulo de perda, E'' , e o fator de perda ou damping, $\tan \delta$, que é a razão entre os módulos, ou seja: $\tan \delta = E''/E'$.

O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que é armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda reflete a energia mecânica convertida em calor produzido pelas relaxações que o material pode sofrer. Pode-se medir E' , E'' e $\tan \delta$ em função da temperatura, da frequência e do tempo.

A principal vantagem desta técnica sobre o DSC no estudo de transições, é que o DMA é cerca de 1000 vezes mais sensível na determinação de transições de fases, possibilitando a detecção de relaxações secundárias tais como as relaxações β e γ , que não podem ser detectadas por DSC [59]. A figura II.1 mostra uma curva típica do módulo de armazenamento, identificando as regiões com diferentes comportamentos. A região viscoelástica da curva corresponde à região de transição vítrea e está relacionada nas curvas do módulo de perda e fator de perda a um máximo, e com uma queda brusca na curva do módulo de armazenamento. Outras relaxações podem ocorrer no estado vítreo, isto é, em temperaturas menores do que a temperatura de transição vítrea, T_g . Estas relaxações são chamadas de relaxações secundárias, sendo designadas pelo alfabeto grego, β , γ etc., de acordo com a diminuição da temperatura.

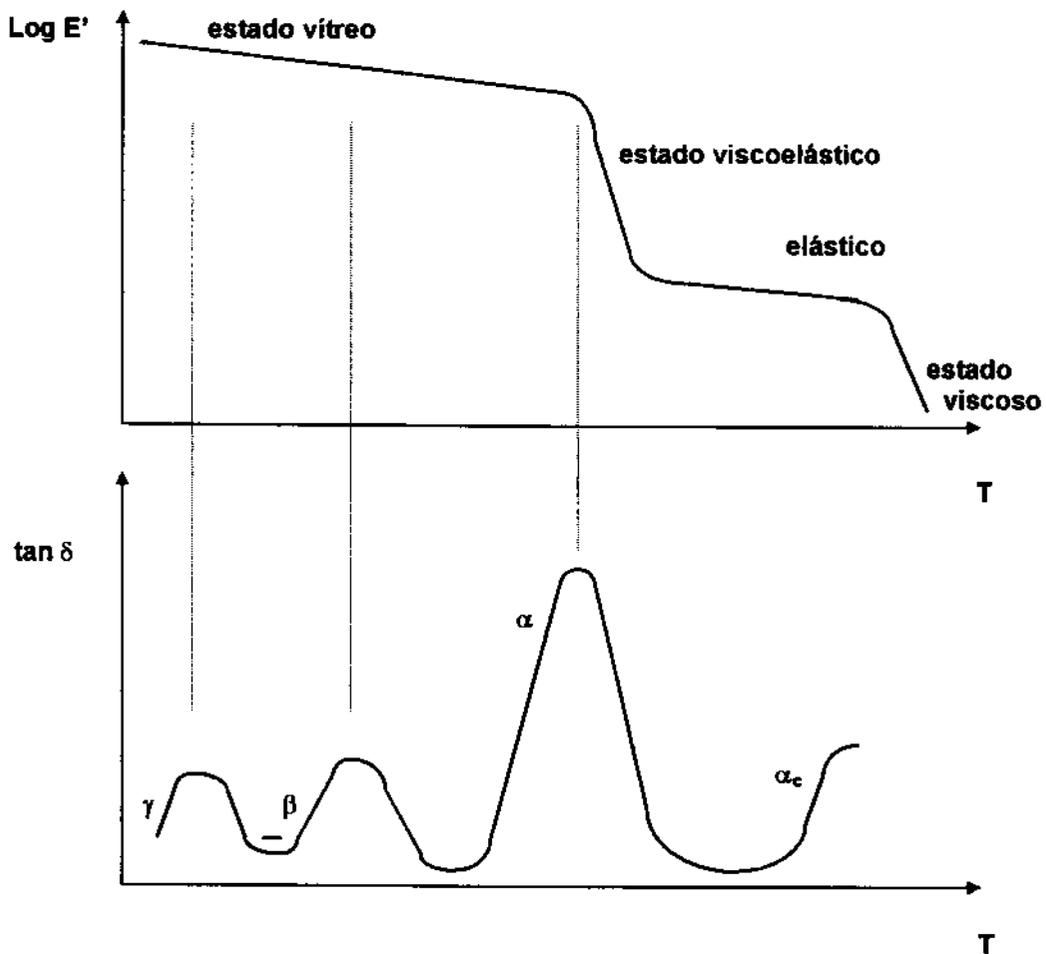


Figura II.1. Representação esquemática de curvas obtidas por DMA em função da temperatura para polímeros.

II.1.2 – ENSAIO DE INTUMESCIMENTO

Polímeros reticulados não dissolvem em nenhum solvente, uma vez que as cadeias estão ligadas umas às outras. Mas, na presença de solventes onde as cadeias lineares são solúveis, os polímeros reticulados intumescem, incorporando solvente enquanto as cadeias puderem ser distendidas.

A teoria do intumescimento foi desenvolvida por Flory e Rehner [60] e considera que o fenômeno é controlado por três forças: 1. a variação de entropia pela mistura solvente-polímero, 2. a variação de entropia conformacional causada pela redução no número de conformações das cadeias, em consequência de seu estiramento e 3. A entalpia de mistura do solvente e polímero.

O intumescimento depende do grau de interação entre as moléculas de solvente e do polímero, que pode ser relacionado com o parâmetro de interação solvente/polímero, χ .

Através de ensaios de intumescimento, podem ser determinadas a fração de material solúvel e a densidade de reticulação [61-63]. Com o intumescimento, ocorre um aumento no volume do polímero e de acordo com o modelo utilizado por Flory-Huggins [29], este aumento de volume deve ocorrer sem que haja variação na densidade do polímero (V_s). O volume do polímero intumescido pode ser obtido pela equação [64]:

$$V_s = m_o/\rho_1 + (m_s \cdot m_o)/\rho_2$$

onde m_o é a massa do polímero seco, m_s a massa do polímero intumescido e ρ_1 e ρ_2 as densidades do polímero e do solvente, respectivamente.

A razão entre o volume do polímero seco e do polímero intumescido fornece a fração volumétrica do polímero no gel intumescido [65]:

$$\varphi_2 = (M_o/\rho_2) / V_s$$

O coeficiente de intumescimento q , é dado pelo inverso da fração volumétrica (φ_2)[65]:

$$q = 1 / \varphi_2 = (v_o + n_1 v_1) / v_o$$

onde v_0 e v_1 são respectivamente, o volume molar do polímero seco e o volume molar do solvente.

A partir dos dados de coeficiente de intumescimento no equilíbrio, da densidade do polímero, do volume molar do solvente e do parâmetro de interação polímero-solvente, pode-se determinar M_c , que é a massa molar média entre os nós da rede polimérica [66]:

$$M_c = [(\rho_2 v_1 q^{5/3}) / (\frac{1}{2} - \chi_1)]$$

Normalmente, uma rede polimérica é caracterizada através do grau de intumescimento no equilíbrio (q), a fração solúvel do polímero (f_s) e a massa molar entre os nós da rede (M_c). Para o sistema em estudo estes parâmetros foram influenciados pela composição das misturas, pelo teor de reticulante e pela extensão da segregação de fases. No caso de IPNs, as características de intumescimento são de interesse, pois são intrínsecas de cada material, refletindo tanto a composição do material quanto o número de fases, o estado do material (vítreo ou elastomérico), a densidade de reticulação química e o entrelaçamento topológico [67].

A eficiência da extração de um dos componentes de uma mistura vai depender do grau de intumescimento, que é determinado pela afinidade polímero-solvente, e no caso de misturas reticuladas, pela densidade de reticulação e pela morfologia.

A literatura apresenta alguns estudos [67-71] utilizando ensaios de intumescimento para sistemas poliméricos multicomponentes, visando a obtenção das informações a nível estrutural e morfológico. Neste trabalho os ensaios de intumescimento foram realizados, em princípio, com o intuito de avaliar a densidade de reticulação, determinar a fração solúvel e a sua composição.

II.2 - EXPERIMENTAL

II.2.1 – OBTENÇÃO DAS MISTURAS

O P(EPI-co-EO) (Zeon Chemicals Inc.) foi purificado a partir da solubilização de cerca de 10 g do polímero em 50 ml de tetrahidrofurano (THF) – Merck, seguida de precipitação com um não-solvente, o éter de petróleo – Merck. O polímero foi seco sob vácuo até massa constante. O monômero metacrilato de metila, MMA, foi cedido pela Hoechst e destilado previamente ao uso.

Foram preparadas misturas de P(EPI-co-EO) com PMMA nas composições de 0, 10, 20, 30 e 40 % em massa de P(EPI-co-EO), usando-se peróxido de benzoíla (0,1 % em relação à massa do MMA) como iniciador e dimetacrilato de etilenoglicol (DEGMA) como reticulante para o MMA. Foram preparadas amostras com 0, 1, 3 e 5% de reticulante em relação a massa de MMA. O elastômero e os monômeros metacrílicos (MMA e DEGMA) foram misturados formando uma solução e levados para cura à 60°C por 96 horas em moldes de teflon e em seguida secos sob vácuo por 48 horas.

II.2.2 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

O estudo do comportamento viscoelástico e das relaxações secundárias foram realizados no analisador dinâmico-mecânico DMA 983 - TA Instruments, no intervalo de temperatura de -60 a 150 °C, sendo as amostras submetidas à deformação com amplitude de 0,2 mm à frequência de 1Hz. O aquecimento foi programado de forma a variar a temperatura de 3 em 3 °C, permanecendo a amostra o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico e realizar a medida.

II.2.3 – ENSAIO DE INTUMESCIMENTO

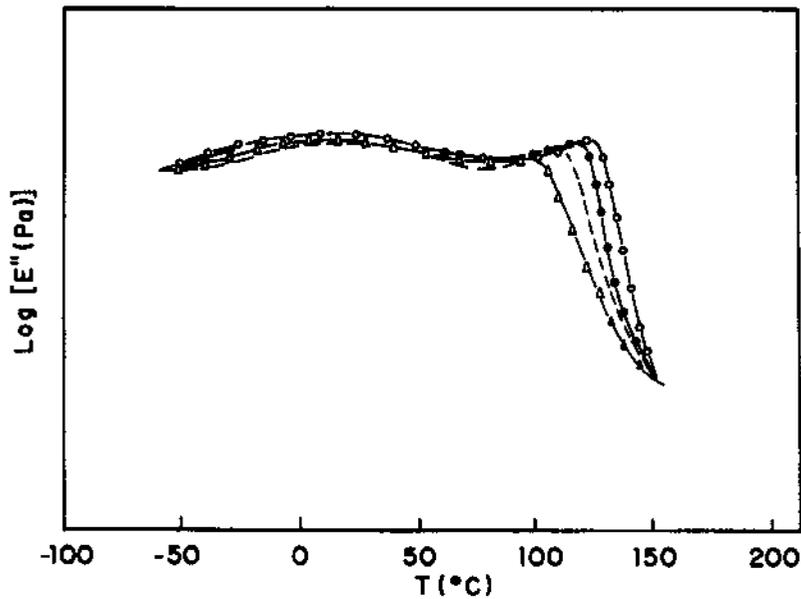
As amostras previamente pesadas foram colocadas em recipientes contendo tetrahidrofurano (Merck), sendo a variação da massa medida em função do tempo em uma balança analítica. Após o equilíbrio, as amostras intumescidas foram pesadas, secas sob vácuo e a seguir calculados o grau de intumescimento no equilíbrio (q) e a fração solúvel (f_s). A partir do material extraído foram obtidos filmes, que foram analisados por espectroscopia de absorção no infravermelho, na região entre 4000 e 450 cm^{-1} no equipamento Perkin Elmer 1600 series FTIR, obtendo-se a razão, "r", entre a intensidade relativa das bandas de absorção características do elastômero e do metacrilato. O experimento foi realizado em duplicata.

II.3 – RESULTADOS

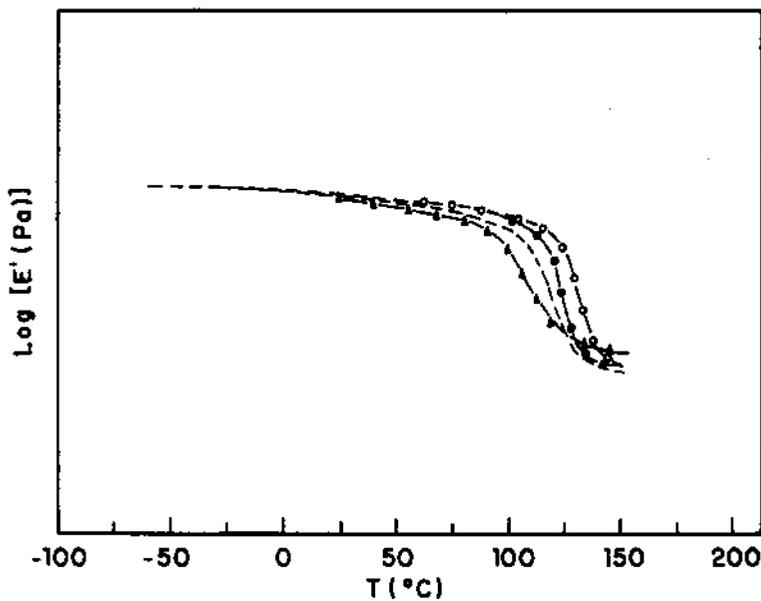
II.3.1 – ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

As misturas PMMA/P(EPI-co-EO) são transparentes independentemente da composição e teor de reticulante. Portanto, as misturas ou são miscíveis ou imiscíveis com fases com dimensões menores do que $\lambda/20$, onde λ é o comprimento de onda na faixa de luz visível.

As curvas do logaritmo do módulo de perda (E'') e do logaritmo do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PMMA com diferentes teores de reticulante são mostradas na figura II.2. As temperaturas correspondentes às transições foram assumidas como sendo aquelas correspondentes ao máximo dos picos observados nas curvas de $\text{Log } E'' \times T$, cujos valores, juntamente com os máximos das curvas de $\text{Log } \tan \delta \times T$, estão listados na tabela II.1. As curvas de $\text{Log } \tan \delta \times T$ para as amostras analisadas encontram-se no anexo I.



(a)



(b)

Figura II.2. Curvas de $\text{Log } E'' \times T$ (a) e $\text{Log } E' \times T$ (b) para o PMMA com diferentes teores de reticulante: 0 (---), 1 (●), 3 (○) e 5 (Δ) % em massa de DEGMA.

Tabela II.1. Temperaturas correspondentes às transições observadas para o PMMA com diferentes teores de reticulante.

% massa de DEGMA	T_{\max} (°C)	
	E''	$\tan \delta$
0	18; 108*	21; 126*
1	4; 118*	11; 129*
3	7; 123*	12; 135*
5	2; 99*	7; 114*

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

Como pode ser observado para o PMMA linear, a curva de $\text{Log } E' \times T$ apresenta somente uma queda acima de 100 °C, correspondente à transição vítrea. No entanto, a curva de $\text{Log } E'' \times T$ apresenta dois picos: um pico largo com máximo a 18 °C, atribuído à relaxação β e outro com máximo a 108 °C correspondente à transição vítrea. A transição β é uma relaxação de baixa magnitude, que tem pouca influência sobre o módulo de armazenamento e deste modo, sobre as propriedades macroscópicas do PMMA (material rígido na faixa de temperatura da transição β). Esta relaxação é atribuída à rotação do grupo éster carboxílico [72, 73]. Ainda para o PMMA, estudos de RMN e medidas dielétricas, revelaram relaxações rotacionais de grupos CH_3 e $-\text{OCH}_3$, sendo conhecidas como relaxação γ , ocorrendo a temperaturas inferiores à relaxação β [74, 75]. Já a transição vítrea envolve relaxações de vários segmentos da cadeia polimérica, acarretando em alterações no módulo de armazenamento e consequentemente nas propriedades macroscópicas.

Para as amostras reticuladas também são observados dois picos nas curvas de $\text{Log } E'' \times T$ (Figura II.2a). No entanto, o pico referente à transição vítrea desloca para temperaturas mais altas em decorrência da reticulação, para amostras contendo até 3% em massa do reticulante. A amostra com 5% em massa do reticulante DEGMA, apresenta temperaturas de transição inferiores às apresentadas pelo PMMA não reticulado. Isto não é esperado, uma vez que o aumento do teor de reticulante deveria tornar o material mais rígido, deslocando deste modo a T_g para valores mais altos. O módulo de armazenamento na região elástica também é afetado pela reticulação, sendo esperado que o aumento da densidade de reticulação cause o aumento do módulo elástico. Na figura II.3 são apresentados os valores do módulo de armazenamento (E') a 150 °C, obtidas das curvas da figura II.2b, juntamente com os valores da T_g em função do teor de reticulante. A temperatura de 150 °C foi escolhida justamente pelo fato do material estar na região de comportamento elástico, onde a influência da reticulação pode ser facilmente observada. O módulo a 150 °C para amostras de PMMA aumenta com o teor de reticulante indicando, em princípio, o aumento da densidade de reticulação. Portanto, não há uma explicação óbvia para a T_g da amostra com 5 % de reticulante ser inferior às demais amostras.

O que se nota nas curvas de $\text{Log } E' \times T$ é que a transição vítrea para a amostra com 5% de DEGMA é mais larga comparativamente às demais amostras. A largura de uma transição reflete o número de relaxações, ou seja, quanto mais larga uma transição, maior o número de relaxações. Em se tratando de PMMA reticulado, as diferentes relaxações poderiam estar associadas a modos de relaxações similares, porém com tempos de relaxação distintos em função da vizinhança dos grupos ou segmentos. Portanto, os resultados sugerem que principalmente na amostra com 5% de DEGMA haja regiões com diferentes densidades de reticulação. Esta ampla distribuição de tempos de relaxação, associada à ampla distribuição de reticulação ou microheterogeneidades, pode levar a distorções na

determinação da T_g , uma vez que ela é atribuída ao máximo da curva de $\text{Log } E'' \times T$. A relaxação secundária aparentemente é pouco influenciada pela reticulação.

De acordo com Crawford e cols. [76], em estudos com resinas epóxi, o M_c não tem praticamente nenhuma influência sobre a relaxação secundária de resinas epóxi, como o observado para o PMMA, entretanto controla a relaxação primária, que é associada à transição vítrea. Neste estudo, os valores obtidos para M_c e q diminuíram com o aumento do teor de reticulante, indicando um aumento da densidade de reticulação, que por sua vez causou o deslocamento da T_g para temperaturas mais altas.

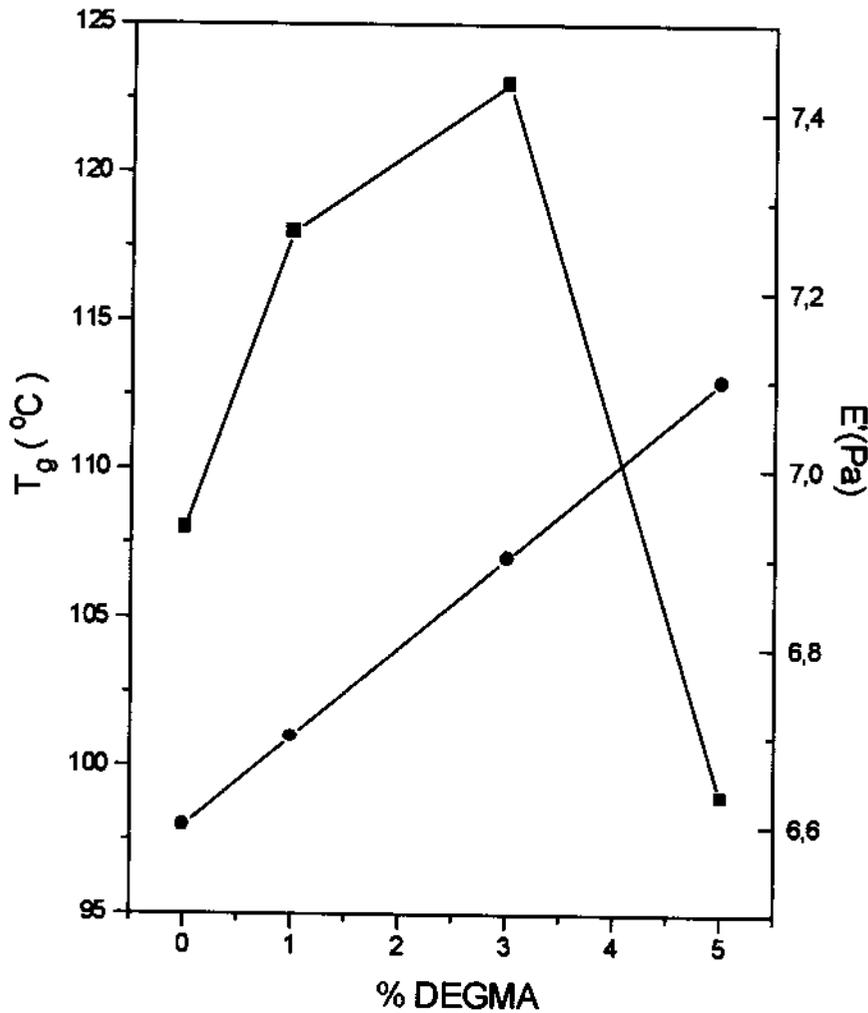
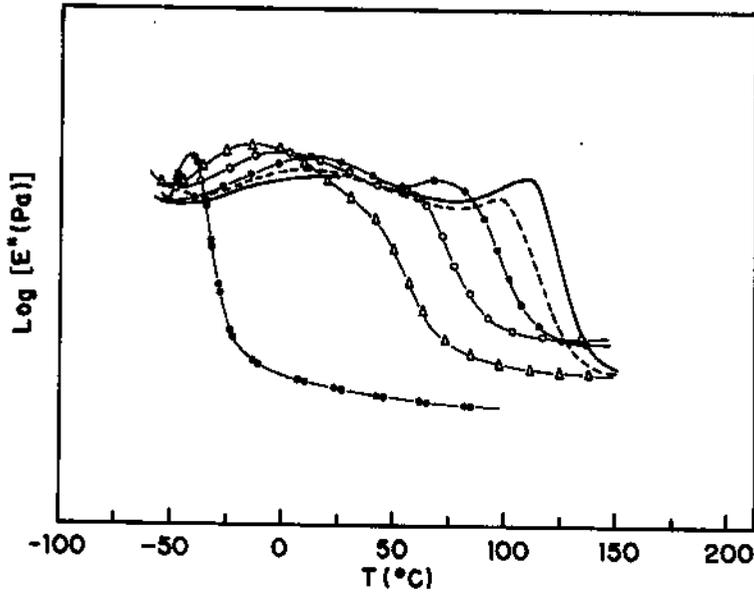
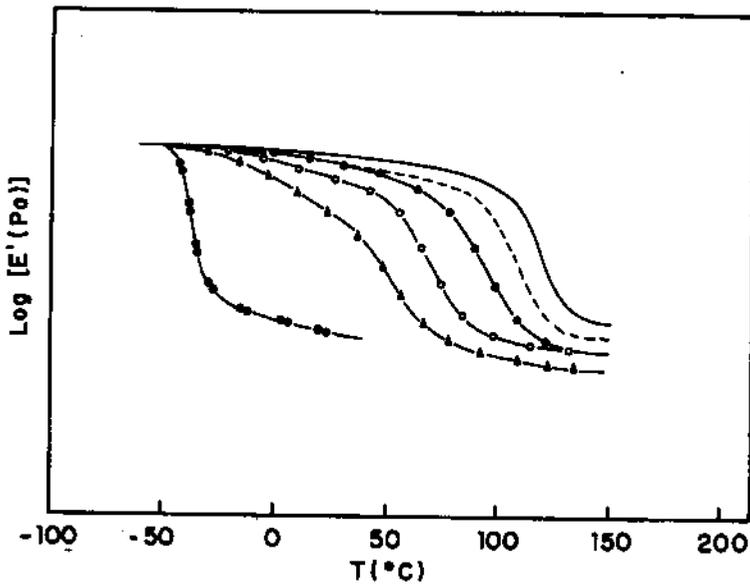


Figura II.3. Dependência da T_g (■) e do módulo de armazenamento (●) a 150 °C com o teor de reticulante para o PMMA.

Para o P(EPI-co-EO) puro, analisando-se as curvas de $\text{Log } E'$ e $\text{Log } E''$ em função da temperatura (Figura II.4), observa-se uma única transição, atribuída à transição vítrea (Tabela II.2). As curvas de $\text{Log } \tan \delta \times T$ para as amostras analisadas encontram-se no anexo I.



(a)



(b)

Figura II.4. Curvas de $\text{Log } E'' \times T$ (a) e $\text{Log } E' \times T$ (b) para as misturas lineares contendo: 0: (—), 10: (---), 20: (●), 30: (○) e 40: (Δ) e 100 (●●) % em massa de P(EPI-co-EO).

Tabela II.2. Transições observadas para o PMMA, o P(EPI-co-EO) e para as misturas PMMA/P(EPI-co-EO).

% massa de P(EPI-co-EO)	Temperaturas correspondentes aos máximos das curvas (°C)	
	E''	tan δ
0	18; 108	18; 126
10	10; 97	16; 118
20	12; 72	15; 111
30	0; 57	6; 84
40	-14; 42	-9; 63
100	-45	-36

Como pode ser observado na figura II.4, as curvas de módulo de perda para as blendas de PMMA/P(EPI-co-EO), ou seja, amostras sem reticulante, apresentam dois picos: o pico a temperatura mais alta é atribuído à transição vítrea, enquanto o pico a temperatura mais baixa é atribuído em parte à relaxação secundária do PMMA. Observa-se também, que a transição vítrea é deslocada para temperaturas mais baixas e sofre um alargamento com o aumento do teor do elastômero. A transição que ocorre a temperatura mais baixa, também é fortemente influenciada pela presença do elastômero e, se ela fosse apenas uma transição secundária, não deveria ser observada variação significativa nos valores de módulo de armazenamento na mesma faixa de temperatura, o que não é o caso (Figura II.4b). Portanto, sugere-se que esta transição tenha também uma contribuição de uma transição relativa a uma fase mais rica no elastômero,

ou seja, as blendas não são totalmente miscíveis. Na figura II.5 é apresentada a dependência das temperaturas relativas às transições em função do teor de P(EPI-co-EO). Observa-se o deslocamento das duas transições, tendendo à sobreposição, indicando mais uma vez que a transição que ocorre a temperatura mais baixa também é influenciada pela composição.

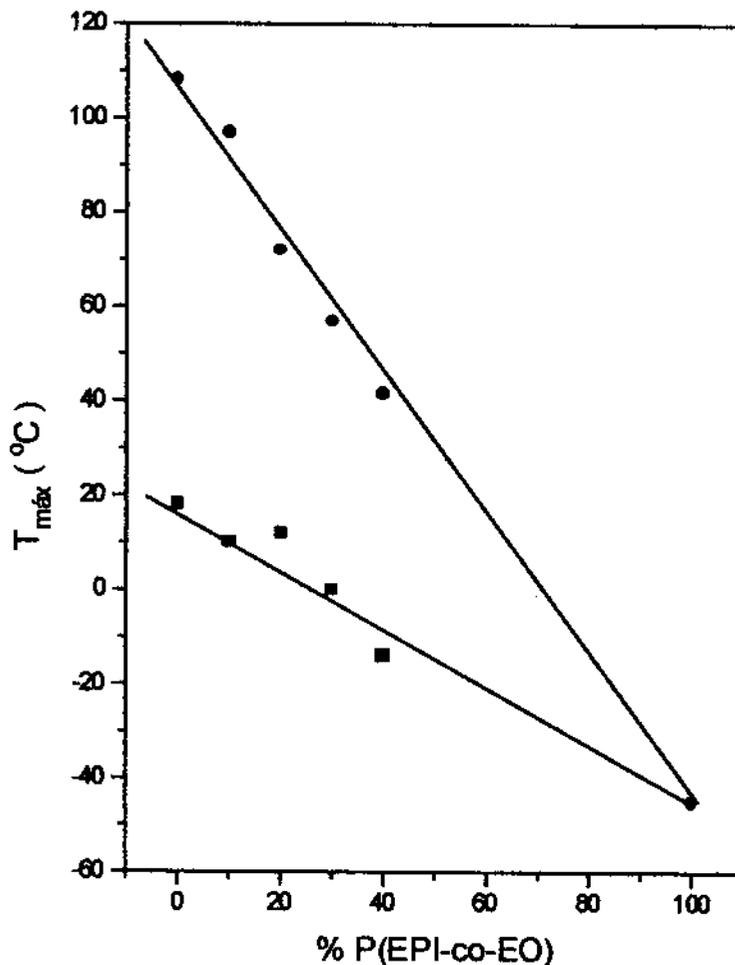


Figura II.5. Temperatura das transições correspondentes aos máximos dos picos das curvas de $\text{Log } E'' \times T$, para as misturas PMMA/P(EPI-co-EO).

Estes resultados aparentemente discordam dos obtidos por Fernandes e cols. [48-50], que consideram as blendas de PMMA com elastômeros de epiclorigrina miscíveis, mas vão em direção às conclusões obtidas por Higgins e cols. [51] através de medidas de espalhamento de neutrons de baixo ângulo, de que as misturas são imiscíveis. Temos ainda que considerar que a miscibilidade é afetada pela massa molar dos componentes da mistura e muitas vezes pelo método de preparação. Nos exemplos da literatura, as massas molares para os elastômeros de epiclorigrina são menores do que as usadas neste trabalho, e o método de preparação utilizado foi a dissolução dos polímeros em um solvente comum.

Em estudos de miscibilidade de blendas é comum a avaliação da transição vítrea. Poucos são os estudos que consideram as transições secundárias. Flores e cols. [77] estudaram o comportamento dinâmico-mecânico de blendas de PVC e PMMA na faixa de temperatura relativa a relaxação secundária destes dois polímeros, e concluíram que a miscibilidade da blenda parece ser uma função da escala de tempo do experimento, ou seja, a blenda apresenta comportamento de mistura heterogênea na região dos movimentos moleculares relacionados à relaxação β , mas comportamento de mistura homogênea na escala dos segmentos de cadeia responsáveis pela relaxação α . Isto é, a relaxação β pode ser decomposta em contribuições dos dois componentes puros pela variação de frequência, enquanto a relaxação α ou transição vítrea é única em toda a faixa de frequência avaliada.

No caso das blendas PMMA/P(EPI-co-EO) a avaliação da transição secundária, principalmente com relação à sua contribuição no módulo de armazenamento foi fundamental para demonstrar que se trata de uma sobreposição de transições: transição secundária e transição vítrea de uma fase rica em elastômero.

Com o intuito de avaliar a influência da reticulação do PMMA na miscibilidade do PMMA com P(EPI-co-EO), foram preparadas amostras com diferentes teores de reticulante para o PMMA. Observa-se nas curvas de $\text{Log } E'' \times T$ (Figura II.6 a II.9) para todas as composições estudadas o deslocamento e alargamento das transições. As temperaturas de transição referentes às amostras com diferentes teores de elastômero e diferentes teores de reticulante encontram-se na tabela II.3. As curvas de $\text{Log Tan } \delta \times T$ e $\text{Log } E' \times T$, encontram-se no anexo I.

Tabela II.3. Transições observadas para as misturas reticuladas de PMMA com P(EPI-co-EO), a partir das curvas de $\text{Log } E'' \times T$.

% DEGMA	% P(EPI-co-EO)				
	0	10	20	30	40
0	18; 108	10; 97	12; 72	0; 57	-14; 42
1	9; 115	12; 99	9; 87	9; 69	0; 57
3	12; 123	15; 102	12; 84	6; 75	-5; 66
5	12; 99	6; 111	9; 99	6; 84	0; 87

A partir dos dados da tabela II.3, foram construídos gráficos da temperatura em função do teor de reticulante para as transições que ocorrem em temperaturas mais baixas (Figura II.10a) e em temperaturas mais altas (Figura II.10b). Observa-se que as transições que ocorrem em temperaturas mais baixas são menos afetadas pelo teor de reticulante do que as transições que ocorrem em temperaturas mais altas. Além disso, o aumento da concentração de elastômero nas misturas torna mais acentuada a dependência da T_g com o teor de reticulante.

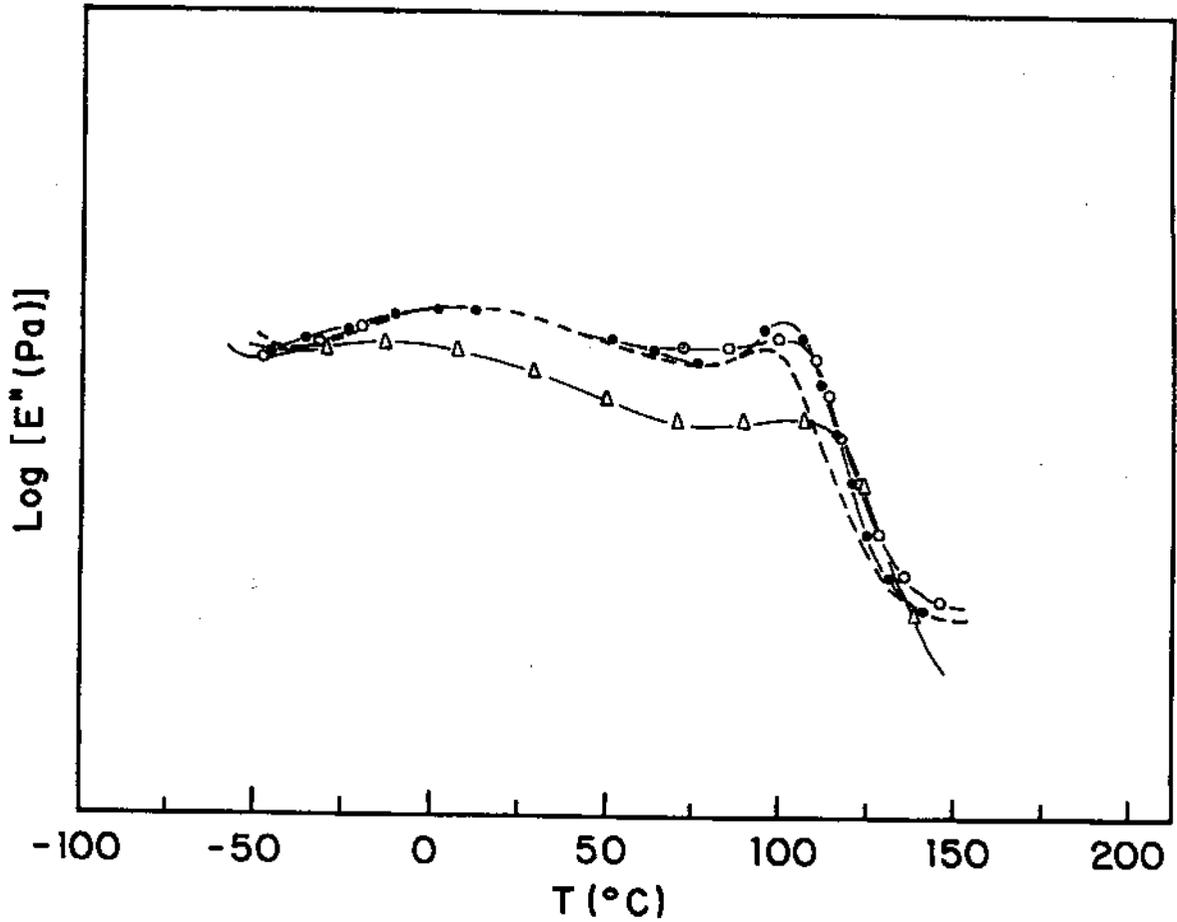


Figura II.6. Curvas de $\text{Log } E^* \times T$ para as misturas PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (—), 1: (●), 3: (○) e 5: (△) % em massa de reticulante.

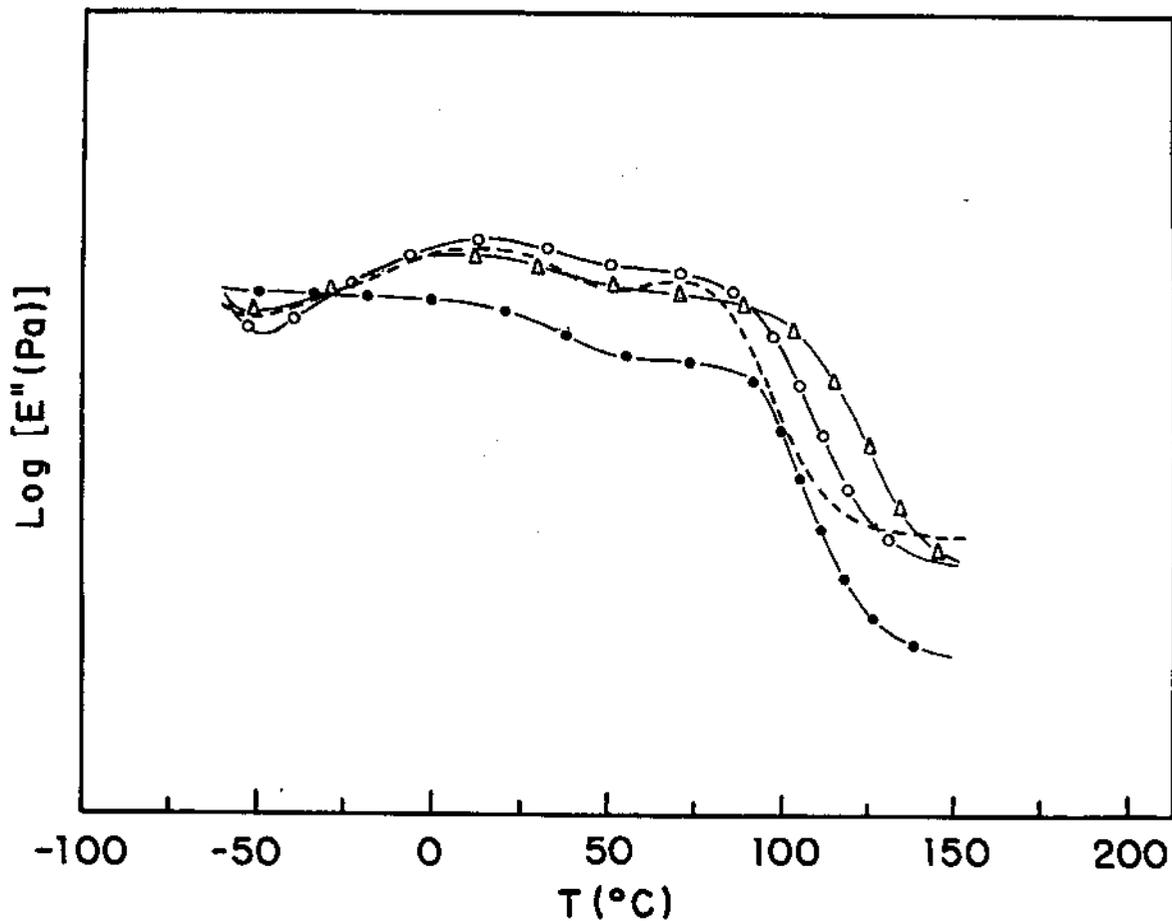


Figura II.7. Curvas de $\text{Log } E'' \times T$ para as misturas PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 20% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (—), 1: (●), 3: (○) e 5: (Δ) % em massa de reticulante.

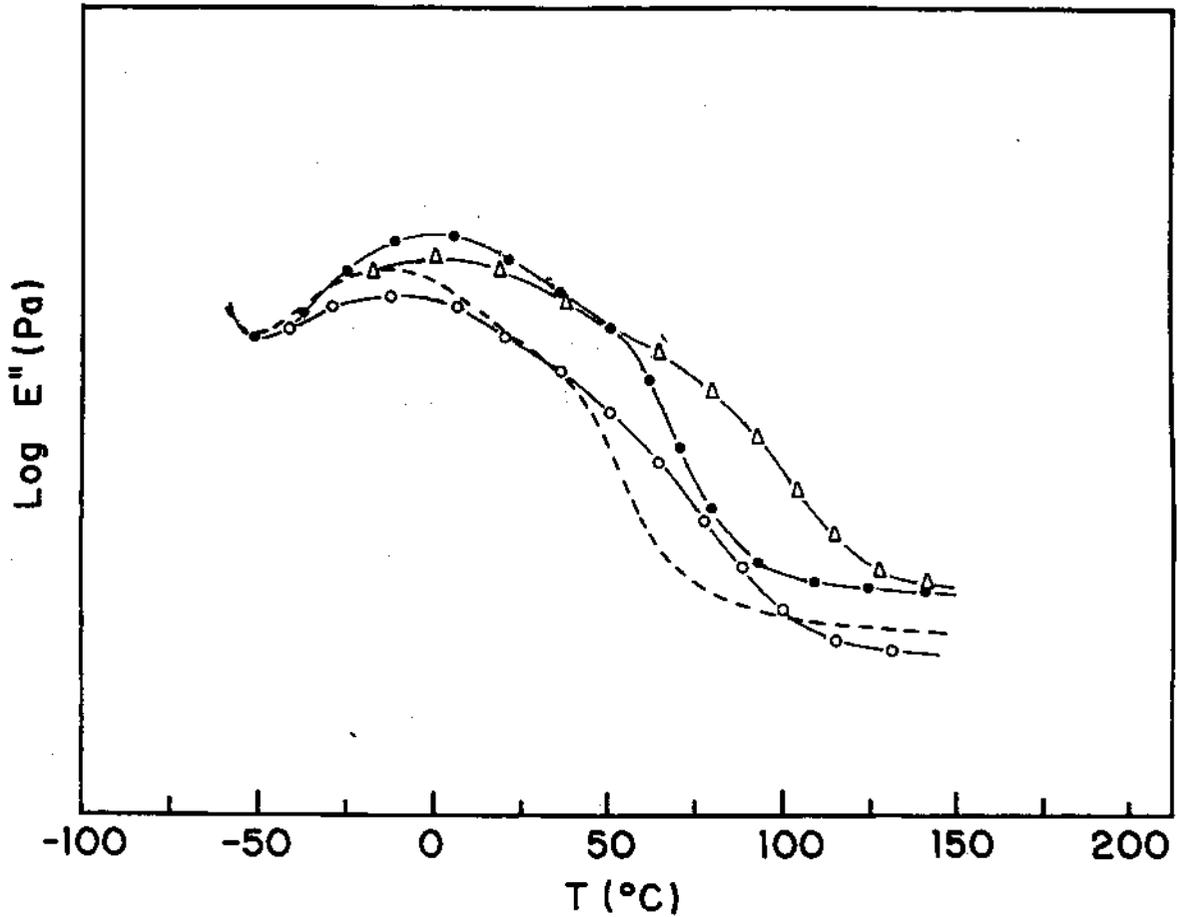


Figura II.8. Curvas de $\text{Log } E'' \times T$ para as misturas PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 30% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (---), 1: (●), 3: (○) e 5: (Δ) % em massa de reticulante.

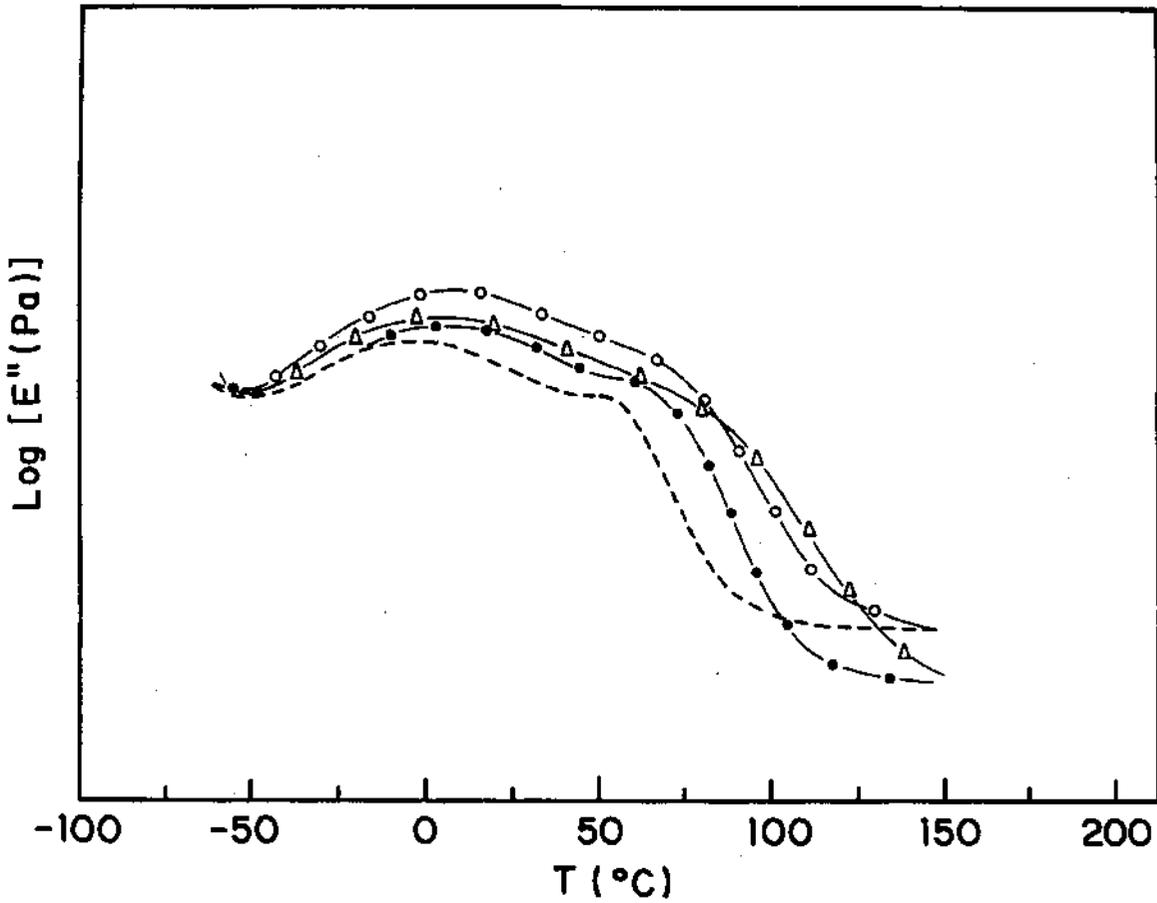
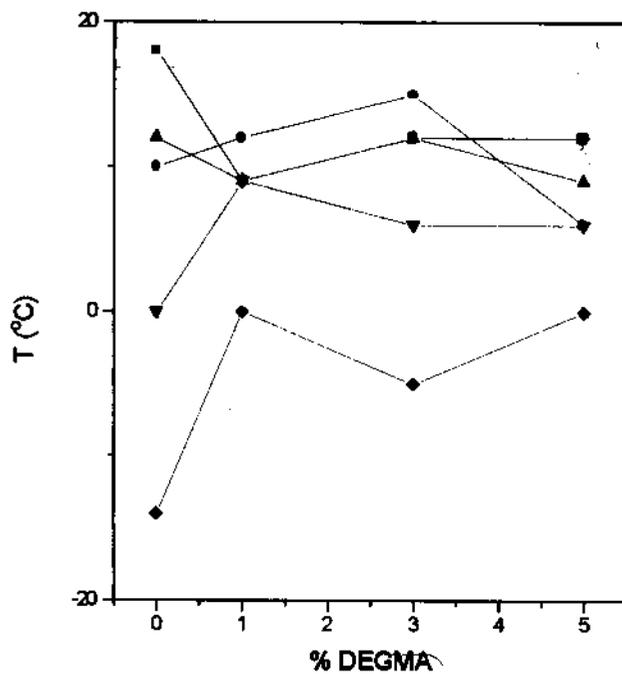
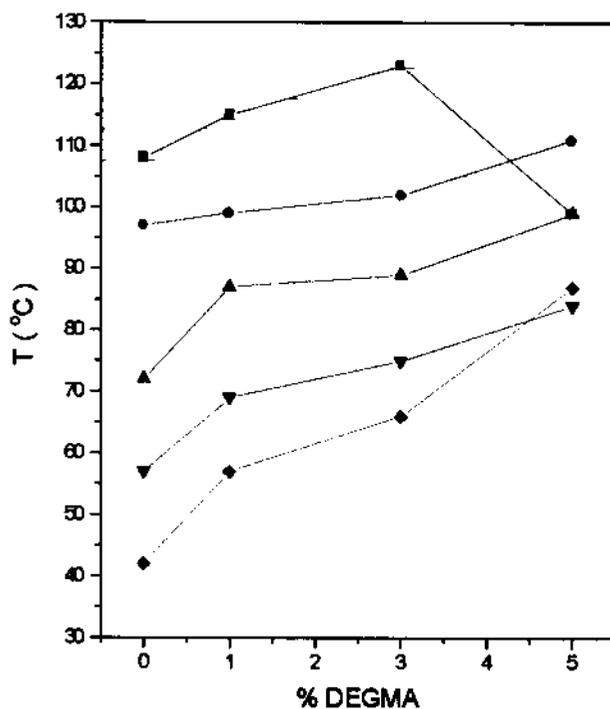


Figura II.9. Curvas de $\text{Log } E'' \times T$ para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 40% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (---), 1: (●), 3: (○) e 5: (Δ) % em massa de reticulante.



(a)



(b)

Figura II.10. Temperatura das transições em função do teor de DEGMA para as misturas contendo: 0 (■), 10 (●), 20 (▲), 30 (▼) e 40 (◆) % em massa de elastômero.

De maneira geral, os efeitos da reticulação no comportamento de fases das misturas PMMA/P(EPI-co-EO) podem ser resumidos em: 1. A transição a temperatura mais alta desloca-se para valores mais altos com o aumento da densidade de reticulação e o pico correspondente a ela na curva de $\text{Log } E'' \times T$ torna-se mais largo; 2. A transição a temperaturas mais baixas é menos afetada, tanto na posição como na intensidade. Porém, para blendas de mesma composição há um deslocamento da transição decorrente da reticulação, indicando que a fase a qual está associada esta transição, contém PMMA. Também são observadas alterações nas formas das curvas de $\text{Log } E'' \times T$, que sugerem segregação de fases das misturas induzida pela reticulação. Para a amostra contendo 40% do copolímero (Figura II.9), que já apresenta uma grande separação de fases no estado linear, a transição a temperaturas mais baixas sofre um alargamento, deslocando-se para temperaturas mais altas com aumento da densidade de reticulação e a transição vítrea da fase mais rica em PMMA sofre um deslocamento ainda mais pronunciado com o aumento do teor de reticulante em comparação às amostras contendo 10 % em massa do copolímero. Se levamos em consideração o efeito de diluentes na eficiência da reticulação, temos que as amostras com menores teores da borracha (menor concentração do diluente) deveriam apresentar maior densidade de reticulação e, portanto, uma maior dependência da T_g com a densidade de reticulação. Isto, entretanto, não acontece. A amostra com 40 % em massa de P(EPI-co-EO) é a que apresenta uma maior dependência da T_g com a densidade de reticulação em relação a amostra que só tem 10% em massa da borracha. Este resultado só pode ser entendido se assumirmos que o aumento da densidade de reticulação acarrete um aumento do grau de segregação de fases.

Com a reticulação do PMMA, observa-se para todas as composições o alargamento da transição vítrea, em consequência das microregiões que vão sendo formadas. Tem sido observado [78] que blendas 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 o elastômero, da rede de PMMA, cria regiões com diferentes composições, causando o alargamento da transição vítrea e o surgimento de novas transições associadas a novas fases. Entretanto no caso das misturas PMMA/P(EPI-co-EO), a segregação não é total, pois coexistem fases que são misturas homogêneas ou com gradiente de composição.

II.3.2. – ENSAIO DE INTUMESCIMENTO

Os dados obtidos nos ensaios de intumescimento, o coeficiente de intumescimento, q , e a fração solúvel, f_s , estão listados nas tabelas II.4 e II.5, respectivamente, e mostrados em gráficos em função do teor de DEGMA (Figuras II.11 e II.12).

Tabela II.4. Coeficiente de intumescimento (q) em função da composição e do teor de reticulante.

% massa DEGMA	q				
	% massa P(EPI-co-EO)				
	0	10	20	30	40
0	0	$3,00 \pm 0,02$	$8,00 \pm 0,01$	$21,00 \pm 0,02$	$8,00 \pm 0,01$
1	$1,10 \pm 0,01$	$1,40 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,01$	$2,60 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$
3	$1,20 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,01$	$1,60 \pm 0,01$	$2,30 \pm 0,02$	$2,00 \pm 0,01$
5	$1,00 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$	$1,50 \pm 0,01$	$2,00 \pm 0,02$	$2,30 \pm 0,01$

Tabela II.5. Fração solúvel (f_s) em função da composição e do teor de reticulante.

% massa DEGMA	% massa P(EPI-co-EO)			
	10	20	30	40
0	0,20± 0,01	0,60± 0,01	0,90± 0,01	0,70± 0,01
1	0,08± 0,01	0,07± 0,01	0,05± 0,01	0,15± 0,01
3	0,20± 0,01	0,10± 0,01	0,30± 0,01	0,15± 0,01
5	0,08± 0,01	0,10± 0,01	0,20± 0,01	0,15± 0,01

O coeficiente de intumescimento para o PMMA praticamente não varia com o teor de reticulante. Na tabela II.6 são apresentados os valores de M_c calculados a partir do q e calculados segundo a teoria de Flory-Rehner [60]. Este resultado não é esperado, pois o aumento do teor de reticulante deveria causar o aumento da densidade de reticulação, e portanto, a diminuição da capacidade de intumescimento. Uma possível explicação seria que a polimerização em *bulk* do MMA resultasse em reticulação. Entretanto, o PMMA linear sintetizado nas mesmas condições dos reticulados mostrou-se solúvel.

Tabela II.6. Valores de M_c para a reação de polimerização e reticulação do PMMA.

% DEGMA	M_c calc. ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_c exp. ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
0	-	-
1	18270	1890
3	6146	1557
5	3714	1532

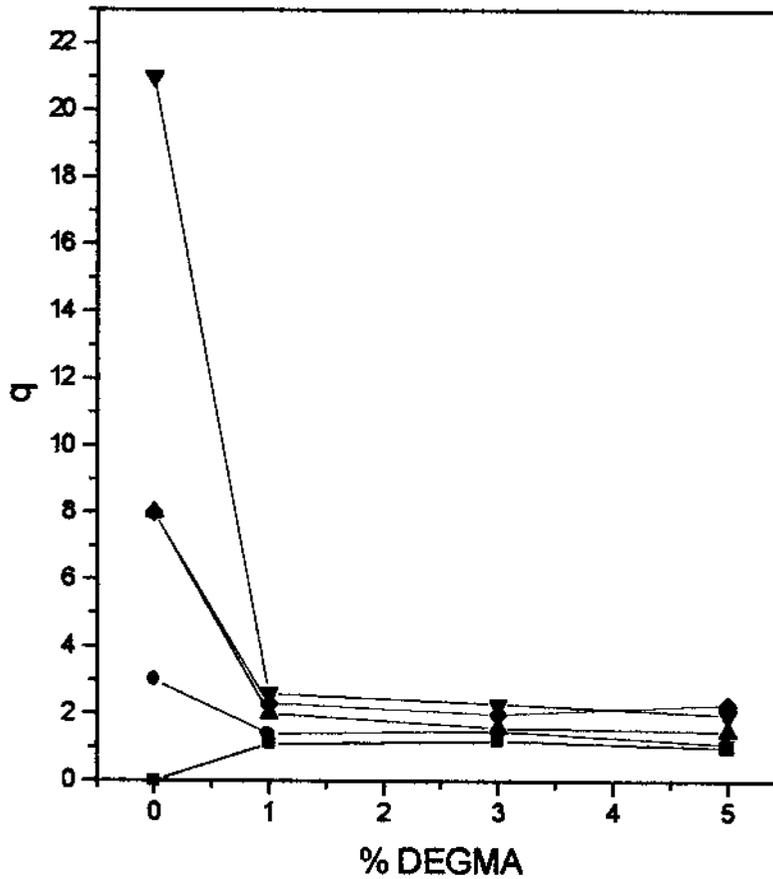


Figura II.11. Coeficiente de intumescimento (q) em função do teor de reticulante para as misturas contendo 0: (■), 10: (●), 20: (▲), 30: (▼) e 40: (◆) % de P(EPI-co-EO).

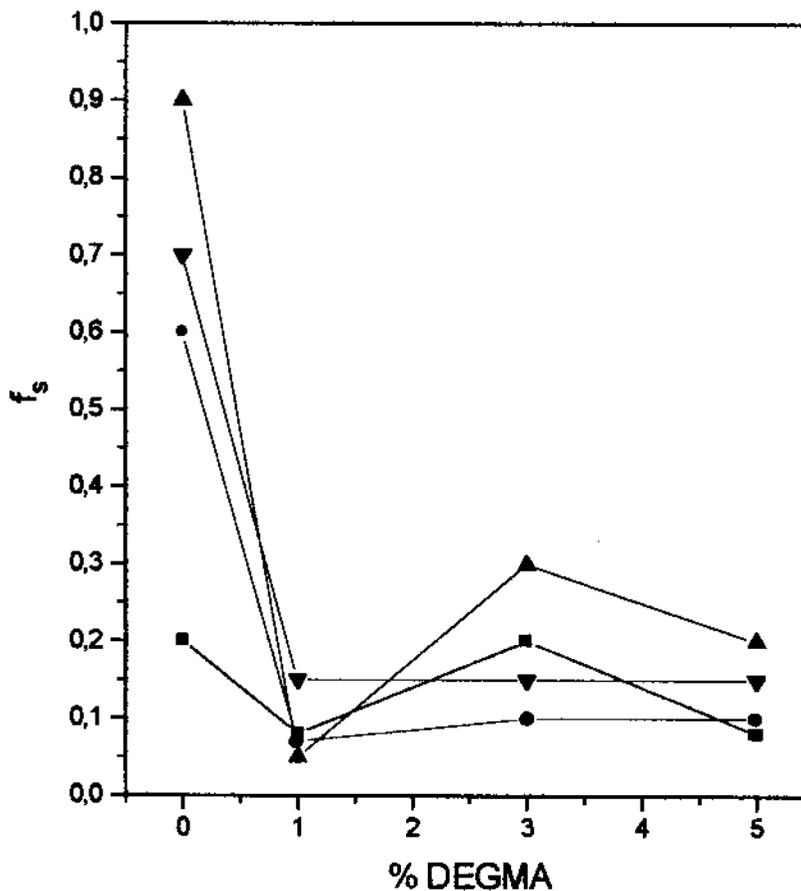


Figura II.12. Fração solúvel (f_s) em função do teor de DEGMA para as misturas contendo 10: (■), 20: (●), 30: (▲) e 40: (▼) % de P(EPI-co-EO).

Na polimerização e reticulação do MMA, são gerados grupos vinílicos e divinílicos, que poderão reagir formando ciclos, reticulações e reticulações múltiplas ou ainda, permanecer sem reagir [79, 80]. O ciclo é formado quando o macroradical ataca o grupo vinila na mesma cadeia, enquanto que a reticulação múltipla é formada quando um radical ataca uma dupla ligação de uma outra cadeia já conectada no radical em crescimento (Figura II.13) [81].

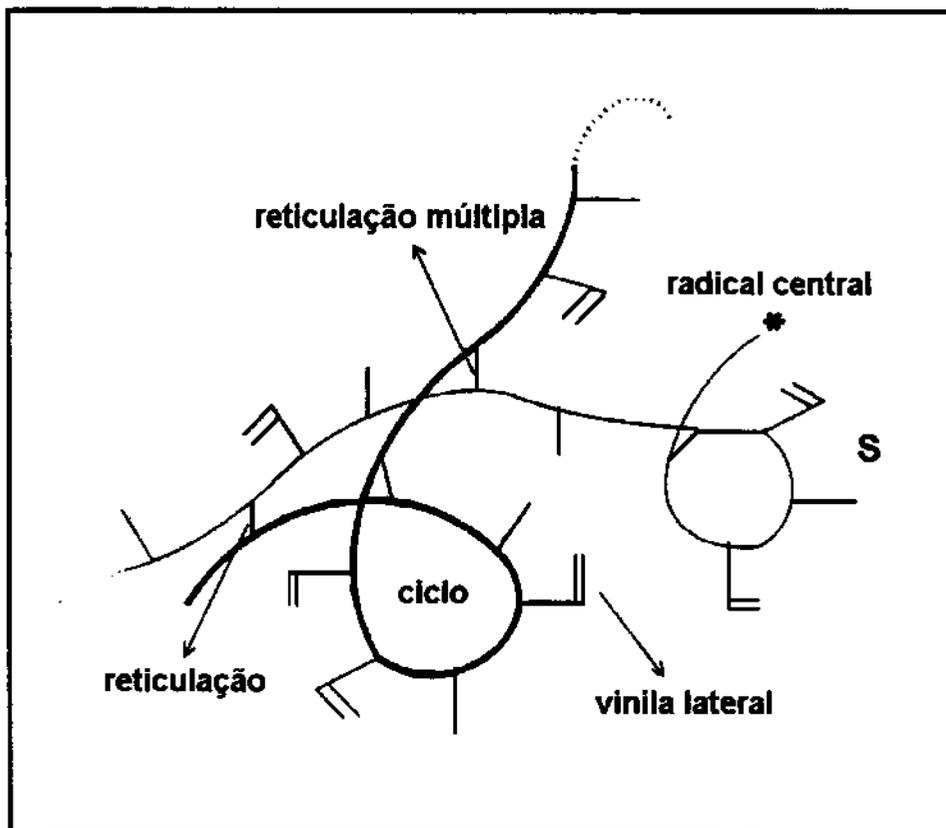


Figura II.13. Representação das reações envolvidas na reação de polimerização e reticulação do MMA [81].

De acordo com Naghash e cols. [79], as cadeias de PMMA em crescimento se tornam reticuladas internamente, apresentando uma estrutura próxima a um microgel, e durante a formação da rede, ocorrem reações entre estas partículas ou microgéis, levando a macrogelificação. Este fenômeno está relacionado à maior reatividade do DEGMA em relação ao MMA.

Para as misturas, observa-se um pequeno aumento de q com o aumento da concentração de elastômero, indicando que o elastômero atua como diluente para a reticulação do PMMA, diminuindo a sua densidade de

reticulação. Para as amostras de mesma composição, observa-se uma diminuição de q com o aumento da concentração de DEGMA (Figura II.11). A fração solúvel aumenta com o teor de elastômero, que é o polímero linear, porém é inferior ao conteúdo do elastômero para a maioria das misturas (Figura II.12). Mesmo para as misturas com PMMA linear, ou seja, obtidas sem reticulação, observa-se uma fração de material insolúvel. A fração solúvel diminui com o aumento do teor de elastômero.

Para as amostras contendo 20 e 40% em massa de elastômero, a fração solúvel independe da concentração de DEGMA, e é significativamente menor do que o teor da borracha (Figura II.12). Para a amostra com 10%, observa-se uma dependência complexa entre a fração solúvel e a concentração de DEGMA, que atinge valor máximo a 3% do reticulante. No entanto, independente do teor de DEGMA, a fração solúvel é maior do que a quantidade de elastômero presente nas amostras. A amostra com 30% de elastômero apresenta um comportamento similar às de 20 e 40%, mas na amostra com 3% de reticulante a fração solúvel é igual a quantidade de elastômero.

A fração extraída foi analisada por espectroscopia no infravermelho, obtendo-se a composição relativa (r), a partir da razão da intensidade relativa das bandas de absorção a 1750 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , que são bandas características do metacrilato e do elastômero, respectivamente, ou seja:

onde $r = I_A / I_B$ é a altura da banda de absorção correspondente ao $\nu_{C=O}$ do PMMA e I_B é a altura da banda de absorção correspondente do ν_{CH} do P(EPI-co-EO). Na figura II.14 é apresentada a dependência de r com a composição das misturas e com o teor de reticulante.

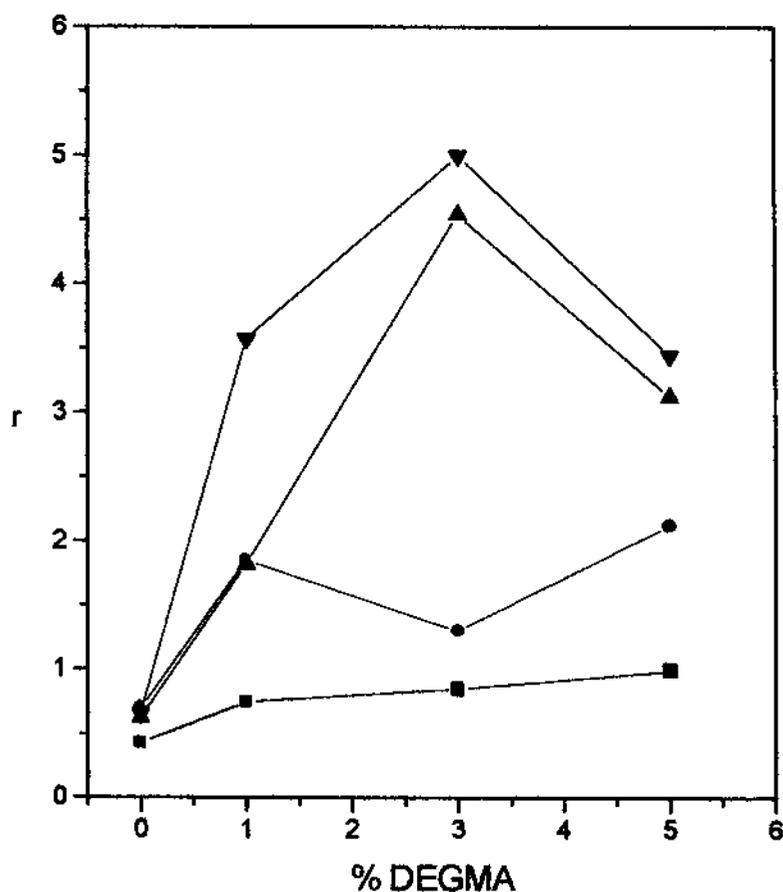


Figura II.14. Composição relativa (r) em função do teor de reticulante para as misturas originalmente contendo 10: (■), 20: (●), 30: (▲) e 40: (▼) % de P(EPI-co-EO).

Observa-se para as amostras lineares, que a composição do material extraído é praticamente independente da composição inicial, exceto para a amostra com 10% de elastômero. Com a reticulação, entretanto, há uma forte dependência da composição do material extraído com a reticulação e composição inicial das misturas.

O aumento do teor de elastômero nas misturas reticuladas afeta pouco o coeficiente de intumescimento (Tabela II.4), para um mesmo teor de reticulante, comparativamente à composição da fração solúvel (Figura II.12). Quanto maior o teor de elastômero, mais rica é a fração solúvel em PMMA. Este resultado indica que o elastômero prejudica ou diminui a eficiência da reticulação do PMMA. Por outro lado, os valores de q deveriam refletir esta interferência do elastômero na reticulação, apresentando uma dependência maior com a composição das misturas, o que não é verificado. As cadeias lineares são extraídas, enquanto que a fração reticulada apresenta equilíbrio de intumescimento que pouco varia com o teor de reticulante e de elastômero.

O fato da fração solúvel conter PMMA e ser inferior ao conteúdo de elastômero para algumas misturas mostra claramente que parte do P(EPI-co-EO) fica retido na rede insolúvel. Este fato, associado à presença da fração insolúvel em amostras sem reticulante, sugere que o elastômero reage com o PMMA, constituindo uma rede insolúvel.

Os resultados de intumescimento indicam, então, a presença de heterogeneidade nas misturas, também constatado por DMA, e sugerem a formação de copolímeros de enxertia PMMA-co-P(EPI-co-EO), que contribui para a formação da rede.

É importante ressaltar que as microheterogeneidades devem estar relacionadas a flutuações ou gradientes de concentração, pois não foi possível observar fases distintas através de microscopia eletrônica.

III - CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE REDE EM MISTURAS PMMA/P(EPI-co-EO)

III.1 - INTRODUÇÃO

O conhecimento da cinética de formação de redes poliméricas tem sido muito útil para a compreensão da estrutura, da extensão da segregação de fases e da morfologia de materiais.

Para sistemas poliméricos, as técnicas comumente utilizadas na avaliação da cinética da reação são de análise térmica.

A análise térmica inclui várias técnicas onde a propriedade de um material é medida em função do tempo ou da temperatura num sistema com um regime de temperatura controlada.

Dentre as técnicas de análise térmica, a calorimetria diferencial de varredura, DSC, é uma das mais utilizadas em estudos cinéticos, pois fornece informações quantitativas e qualitativas a respeito das mudanças físicas e químicas relacionadas a processos endotérmicos e exotérmicos, e/ou mudanças na capacidade calorífica dos materiais.

Os modelos cinéticos descrevem a mudança de alguma propriedade macroscópica com o tempo ou com a temperatura. Em muitos sistemas poliméricos, o conhecimento da velocidade da reação e o entendimento de como a velocidade varia com a temperatura são de extrema importância. O estudo cinético tem se tornado muito prático e efetivo com a utilização de técnicas de análise térmica. Entretanto, envolve muitos cálculos que são realizados de acordo com o modelo adequado ao experimento que está sendo aplicado. Dentre os principais métodos para a avaliação dos parâmetros cinéticos tem-se o de Borchardt & Daniels [82], o ASTM E-698 e o isotérmico [83], sintetizados na tabela III.1.

Tabela III.1. Modelos usualmente utilizados em estudos cinéticos

MÉTODO	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	APLICAÇÕES
Borchardt & Daniels Barret	Experimento dinâmico Uma única análise	Cura de termorígidos Polimerização de termoplásticos Decomposição de Termoplásticos
ASTM E-698	Mínimo de três análises a diferentes taxas de aquecimento	Cura de termorígidos Polimerização de termoplásticos Decomposição química
Isotérmico	Mínimo de três experimentos isotérmicos em temperaturas diferentes	Reações autocatalíticas Reações de ordem n

Os experimentos podem ser conduzidos em condições isotérmicas ou não-isotérmicas (modo dinâmico), cujos resultados devem ser expressos como a fração decomposta ou formada do material ou como a conversão (α) em função da temperatura ou do tempo.

Em muitos estudos cinéticos, a variação da concentração dos reagentes ou produtos com o tempo, é observada sob condições isotérmicas. Muitos experimentos são realizados em uma série de diferentes, mas, constantes temperaturas. A energia de ativação para o processo estudado é determinada a partir da dependência da constante de velocidade com a temperatura, segundo a equação de Arrhenius. O tempo gasto em uma série de experimentos isotérmicos é uma desvantagem a ser considerada, principalmente quando a quantidade de material é limitada. Por isso, tem sido dada atenção especial a estudos cinéticos onde as reações são conduzidas com temperaturas controladas, aumentando constantemente de acordo com o programa desejado [84].

Existem vários modelos teóricos e empíricos para representar as transformações observadas. Para cada modelo, a velocidade de reação pode ser expressa matematicamente por uma função $f(\alpha)$, onde α é a conversão. No entanto, não há uma correspondência direta de uma determinada equação matemática com um modelo, já que mais de um modelo pode ser descrito por uma mesma função matemática. A análise dos resultados experimentais de α em função do tempo (t) num experimento isotérmico, poderá indicar qual a forma matemática da função $f(\alpha)$, de acordo com a equação geral:

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha)$$

onde α é a conversão, t é o tempo, T é a temperatura e $f(\alpha)$ é a função que representa o modelo que descreve a cinética de reação. A dependência da constante de velocidade, $k(T)$, com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = A e^{-E_a/RT}$$

onde E_a é a energia de ativação, A é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases, e T a temperatura. Entretanto, a maioria das reações acontecem com absorção ou liberação de calor, afetando a temperatura do sistema, tornando conveniente trabalhar em condições não isotérmicas, nas quais as mudanças do material são medidas em função da temperatura (T), e os parâmetros cinéticos, k e E_a , serão determinados a partir das medidas de $d\alpha/dT$.

Bauduin e cols. [85] estudaram a polimerização em massa do metacrilato de metila (MMA) e do metacrilato de pentafluorofenila (MAPF) na presença de 2,2-azo-bis(2-metilpropionitrila) (AIBN) e de peroxidicarbonato de bis(4-terbutilciclohexila) por DSC no modo isotérmico. A velocidade global da reação de polimerização dos dois monômeros com

AIBN e do MAPF com os dois iniciadores foi calculada a partir da equação de Tobolsky [86]. Também foram encontradas a entalpia molar de polimerização e a energia de ativação. As entalpias de polimerização encontradas para os dois monômeros apresentaram valores próximos à 50 kJ.mol⁻¹ e energia de ativação de 85,5 ± 6,7 e 69,3 ± 5,7 kJ.mol⁻¹ para o MMA e MAPF, respectivamente.

Pimentel e Arbilla [87] simularam as transformações não-isotérmicas da liga metálica Cu-Al e do oxalato de cálcio monohidratado, utilizando diferentes modelos para tratamento de dados cinéticos. Os resultados obtidos foram confrontados com os experimentais, concluindo que os diferentes modelos para o tratamento dos dados conduzem a resultados similares.

Miranda e cols [88] estudaram a cinética de reticulação da resina epóxi DGEBA com três anidridos cíclicos na presença de trietilamina como iniciador, utilizando a técnica de DSC e método não-isotérmico. A energia de ativação da reação de reticulação do DGEBA foi determinada usando os métodos de Kissinger [89], Osawa [90], de meia largura [91, 92] e Barret [93], apresentando valores entre 60 e 100 kJ.mol⁻¹. Os valores obtidos pelos métodos meia largura, Kissinger e Osawa foram similares, mas diferiram significativamente dos obtidos pelo método de Barret, cujos valores da energia de ativação foram muito altos. A diferença foi atribuída à invalidez de assumir a ordem de reação como de primeira ordem e à dificuldade de exclusão da influência do efeito difusional na velocidade de reação, fato evitado pelos outros métodos. Entretanto, o método de Barret mostra-se especialmente útil, pois fornece informações relativas sobre os diferentes estágios da reação.

Durante muito tempo, houve controvérsias na literatura em torno do estudo da cinética de reações em condições não-isotérmicas, mas por outro lado, foi claramente demonstrado que as equações da cinética isotérmica

podem ser aplicadas à cinética dinâmica [88], por exemplo, para resinas epoxi.

O modelo de Barrett [93] assume que a área total do pico na curva de DSC, "A", (Figura III.1), corresponde ao calor total da reação, ΔH , enquanto que o calor liberado a um tempo t , corresponde à área parcial "a". Se assumirmos que a quantidade de calor liberado é proporcional ao número de moles que reagiram, n , tem-se:

$$a/A = n/n_0$$

então:

$$dn/dt = (dH/dt) \cdot (-n_0/A)$$

onde n_0 é o número de moles inicial do reagente. A quantidade de reagente presente em qualquer tempo t é dado por:

$$n' = n_0 - (n_0 a/A)$$

Da equação de velocidade dada por:

$$v = -dn/dt = k(n')^x$$

onde v é a velocidade de reação, k é a constante de velocidade e x é a ordem de reação, obtém-se a expressão da constante de velocidade:

$$k = (n_0/A)^{1-x} \cdot (dH/dt)/(A - a)^x$$

Para uma reação de primeira ordem:

$$k = (dH/dt)/(A - a)$$

O método de Barrett assume a reação como sendo de primeira ordem. Para reações que não seguem cinética de primeira ordem observa-se um desvio da linearidade para a curva de $\ln k$ versus $1/T$, ou seja, a

equação de Arrhenius não se aplica. Entretanto, o método fornece informações adicionais sobre a formação da rede, isto é, os processos de iniciação, gelificação e vitrificação [88].

No caso de experimentos dinâmicos onde a temperatura é variada, tem-se:

$$k = (dH/dt)(dt/dT)/(A - a)$$

Experimentalmente determina-se dH/dT , obtendo-se informações sobre a dependência de k com a temperatura e com a conversão.

A partir de experimentos isotérmicos, Salla e cols. [94] estudaram a influência de três aminas terciárias usadas como promotores na cinética de cura de resinas de poliéster insaturadas, catalisadas por um peróxido orgânico. O modelo cinético utilizado por Salla não pressupõe o conhecimento da equação de velocidade experimental $f(\alpha)$, porém assume que o mecanismo de reação a uma dada conversão independe da temperatura. Desta forma, o modelo estabelece uma relação linear entre o logaritmo do tempo necessário para atingir um determinado grau de cura ou conversão (α) com o inverso da temperatura de cura (T), de acordo com a expressão:

$$\ln t = A + E/RT \text{ (para um valor constante de } \alpha \text{)}$$

O modelo proposto tem sido utilizado para calcular a energia de ativação em função da conversão de acordo com o tipo e a quantidade de promotor utilizado. Através da relação entre o tempo (t) e a temperatura de cura (T), é possível prever valores de tempos de cura em diferentes temperaturas. Também é possível prever o processo de cura fora do intervalo de dados experimentais.

Os métodos utilizados para o tratamento dos dados obtidos por DSC para a polimerização do MMA em presença de P(EPI-co-EO) foram: o método isotérmico, o método de Barret e o método de Salla. Nenhum método fornece todas as informações necessárias a respeito da cinética de formação das redes. No entanto, cada um apresenta alguma vantagem sobre o outro. O método isotérmico tem a vantagem de eliminar a interferência dos efeitos térmicos e de decomposição, enquanto que o método de Barret torna possível o conhecimento dos diferentes estágios de formação da rede, e o método de Salla fornece os valores da energia de ativação em função da conversão.

III.2 – EXPERIMENTAL

A cinética de formação das redes foi avaliada a partir de dados obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC-analisador térmico TA 2910). Para tanto, foram preparadas misturas de poli(epicloridrina - co - óxido de etileno) [P(EPI-co-EO)] com o monômero metacrilato de metila (MMA) nas composições de 10, 20, 30 e 40 % em massa de elastômero, usando-se peróxido de benzoíla na proporção de 0,1 % em relação a massa de MMA, como iniciador e dimetacrilato de etilenoglicol (DEGMA) como reticulante para o MMA. Foram preparadas amostras com 0, 1, 3 e 5% em massa de reticulante em relação à massa de MMA. As misturas foram curadas no forno de um DSC, sendo acompanhado o calor de reação em experimentos conduzidos no modo dinâmico à taxa de 10°C/min e no modo isotérmico em três temperaturas diferentes, 70, 80 e 90°C por 60min. Após a cura isotérmica, cada amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, seguida de aquecimento à taxa de 10°C/min até 200°C, para se determinar um eventual calor de reação residual, que foi levado em consideração no cálculo da entalpia de reação total.

III.3 – RESULTADOS

III.3.1. MÉTODO DINÂMICO

Na etapa inicial do estudo cinético da reação de polimerização e reticulação do PMMA, os experimentos foram conduzidos no modo dinâmico, permitindo a determinação da entalpia de reação ($\Delta H_{\text{reação}}$), bem como da faixa de temperatura onde ocorre a reação. Na figura III.1, são apresentadas as curvas da cura dinâmica para o MMA com 0, 1, 3 e 5% em massa de DEGMA.

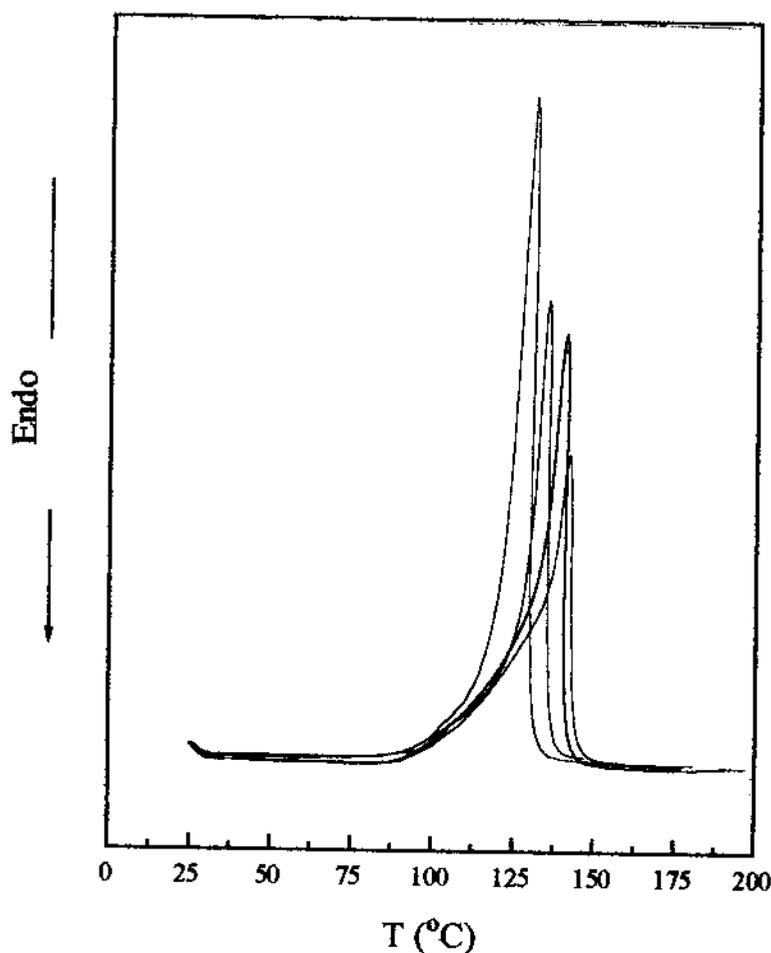


Figura III.1. Curvas da cura dinâmica do PMMA, em presença de diferentes teores de DEGMA: — 0, — 1, — 3 e — 5%.

A eficiência da técnica de DSC para a determinação do $\Delta H_{\text{reação}}$ depende da velocidade em que a reação ocorre. Assim para reações muito lentas, o erro envolvido na determinação é maior, porque parte da informação é perdida devido à própria sensibilidade do equipamento: se a reação é lenta, pouco calor é liberado ou absorvido em um tempo longo, e, portanto, pode não ser detectado. Este efeito é mais significativo em experimentos isotérmicos. Em experimentos dinâmicos as amostras são aquecidas a uma determinada taxa, fazendo com que a velocidade da reação vá aumentando em consequência do aumento da temperatura. No caso da cura de MMA com P(EPI-co-EO) conduzida isotermicamente, ocorre uma mudança no estado do material (líquido viscoso \rightarrow sólido vítreo), que acarreta uma significativa desaceleração da reação química. Trabalhando no modo dinâmico, o material praticamente passará de líquido viscoso a sólido elástico com uma queda da velocidade de reação menor do que no modo isotérmico devido ao aquecimento contínuo. Desta forma, o método dinâmico pode fornecer valores mais confiáveis sobre a entalpia de polimerização. Entretanto, é importante considerar a possibilidade de que a variação na temperatura conduza à modificações nos mecanismos das reações envolvidas ou mesmo à imiscibilidade termodinâmica, no caso das misturas.

Os dados obtidos para a entalpia de reação ($\Delta H_{\text{reação}}$) de polimerização e reticulação do MMA na ausência e na presença do elastômero e agente reticulante encontram-se na tabela III.2. Os valores de $\Delta H_{\text{reação}}$ para as misturas foram normalizados em relação à massa de MMA.

Os valores de $\Delta H_{\text{reação}}$ apresentam uma dependência complexa com a composição das misturas e com o teor de reticulante. As análises foram feitas em duplicata, e o desvio aparente calculado foi menor do que 1%.

Tabela III.2. Entalpia de reação obtida a partir da cura dinâmica do MMA na presença de P(EPI-co-EO), e de diferentes concentrações de reticulante.

% massa de P(EPI-co-EO)	ΔH (J/g MMA)			
	% massa de DEGMA			
	0	1	3	5
0	547 ± 3	611 ± 3	467 ± 2	598 ± 3
10	553 ± 3	488 ± 2	560 ± 3	600 ± 3
20	578 ± 3	500 ± 2	606 ± 3	623 ± 2
30	473 ± 2	420 ± 2	421 ± 2	476 ± 2
40	389 ± 2	522 ± 3	496 ± 2	740 ± 4

De maneira geral, podemos tirar as seguintes informações dos dados de $\Delta H_{\text{reação}}$: a entalpia de reação de polimerização do MMA na presença do elastômero aumenta para as amostras contendo 10 e 20% em massa de P(EPI-co-EO), diminuindo para as demais concentrações. Ou seja, a entalpia de reação do MMA em algumas composições de misturas é maior do que para o monômero puro. Este resultado só pode ser entendido se assumirmos que o elastômero participa da reação. Uma provável reação seria a abstração de átomos de hidrogênio da cadeia do elastômero por radicais monoméricos ou mesmo macroradicaís, ou ainda reações envolvendo o grupo clorometileno, formando um radical na cadeia elastomérica. Este radical poderia combinar com outros radicais ou reagir com monômeros conduzindo à enxertia do PMMA no elastômero e possivelmente a sua reticulação. Por outro lado, o aumento da concentração do elastômero acarreta aumento da viscosidade, o que limita a difusão de monômeros, podendo chegar a caso extremo de trapeamento de monômeros e radicais, impedindo que a conversão seja total. Esta hipótese explicaria a diminuição do $\Delta H_{\text{reação}}$ para amostras não reticuladas

contendo 30 e 40% em massa do elastômero. Assim, a reação de polimerização do MMA em presença do elastômero seria governada pela extensão da reação de enxertia e pela viscosidade do meio reacional, além dos fatores inerentes à homopolimerização do MMA.

No caso da reação de polimerização/reticulação do PMMA, o comportamento é ainda mais complexo: o $\Delta H_{\text{reação}}$ para a polimerização do MMA em presença de 1 e 5% em massa de reticulante é superior ao do MMA puro, enquanto que para a polimerização com 3% do reticulante, a entalpia é inferior ao MMA. Possíveis explicações estariam relacionadas com a formação do estado gel, com a densidade de reticulação e com a formação de microgéis (Capítulo II.3.2). Com o aumento da concentração do reticulante o ponto de gel deve ocorrer a conversões menores e a variação da densidade de reticulação com a conversão deverá ser maior. O aumento na densidade de reticulação provoca uma diminuição da capacidade da rede em comportar todo o monômero ainda por reagir. Como consequência, monômeros começam a ser expulsos da rede, criando regiões com diferentes densidades de reticulação. A variação da entalpia com o teor de reticulante deve estar refletindo variações na cinética da reação, como consequência da gelificação e expulsão do MMA da rede, que podem gerar estruturas com monômero aprisionado. Para misturas de MMA com o copolímero P(EPI-co-EO), a entalpia de reação assume valores mínimos para os teores de 1 e 3 % de reticulante para amostras com até 30% em massa do elastômero.

Os dados obtidos nos experimentos dinâmicos além de permitirem uma avaliação da entalpia de reação ($\Delta H_{\text{reação}}$), também foram utilizados para determinar a energia de ativação aplicando-se o método de Barret.

A partir dos dados obtidos da cura dinâmica, foram construídos gráficos de conversão em função da temperatura (Figura III.2), onde ficou

constatado o efeito catalítico do agente reticulante, DEGMA conforme observado por Naghash e cols. [79].

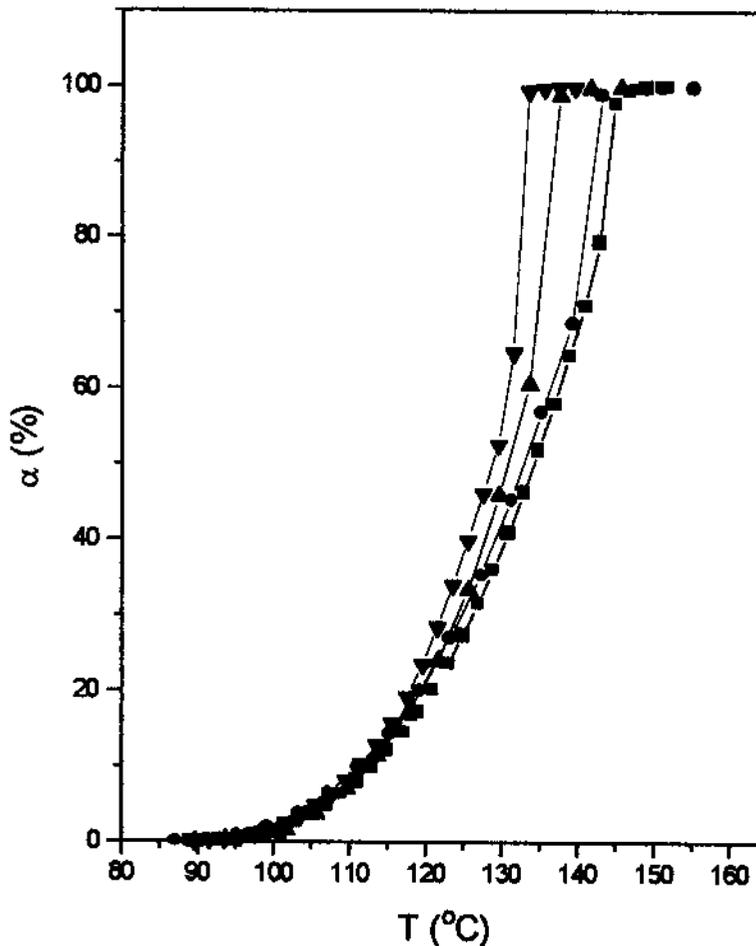


Figura III.2. Curvas de $\alpha \times T$ para o PMMA com diferentes teores de DEGMA: 0: (■), 1: (●), 3: (▲) e 5 (▼) % em massa.

A conversão "crítica", α_c , correspondente à gelificação, foi calculada segundo a teoria de Flory [29] para gelificação, e determinada experimentalmente a partir das curvas de $\ln k$ versus $1/T$ (Figura III.3). A teoria de gelificação de Flory para descrever o crescimento da cadeia

polimérica e a formação do gel, considera a funcionalidade dos monômeros, e a conversão no ponto de gel sendo dada pela expressão:

$$\alpha_c = (1 + 2\rho_c)$$

onde ρ_c é a densidade de reticulação.

Experimentalmente, o valor de α_c foi determinado assumido-se como sendo igual a conversão correspondente ao ponto de máximo nas curvas de $\ln k$ em função de $1/T$ (Figura III.3). No ponto de gel ocorre uma rápida recombinação das cadeias, levando à aceleração da reação. Os valores de α_c para o PMMA com diferentes densidades de reticulação estão na tabela III.3.

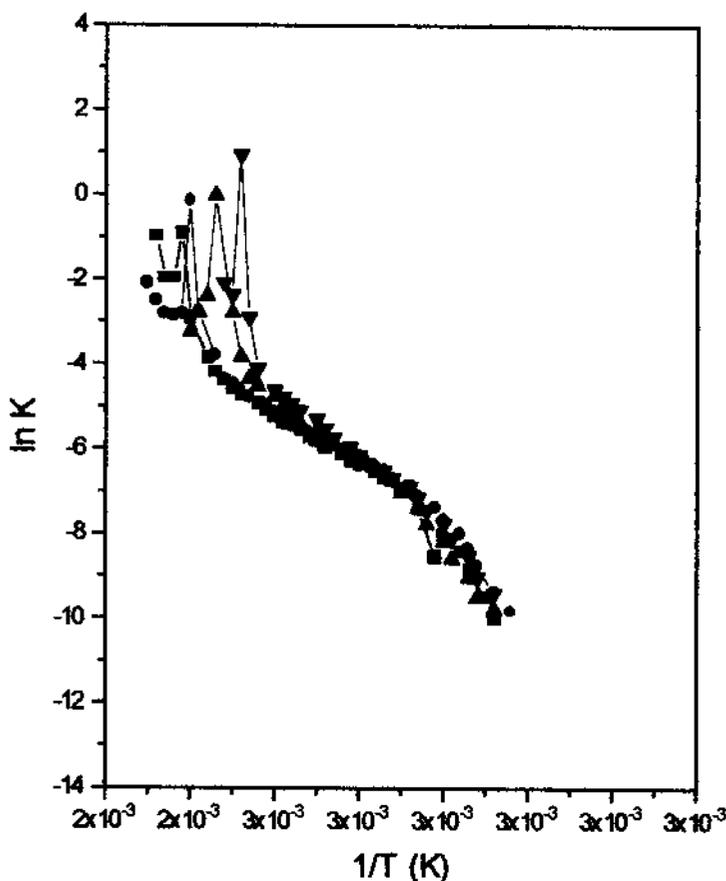


Figura III.3. Curvas de $\ln k \times 1/T$ do PMMA com diferentes teores de DEGMA: 0: (■), 1: (●), 3: (▲) e 5 (▼) % em massa.

Tabela III.3. Parâmetros cinéticos para a reação de polimerização e reticulação do PMMA, obtidos utilizando o método de Barrett.

% DEGMA	M_c calc. (g/mol)	M_c exp. (g/mol)	α_c calc.	α_c exp.	T_c (°C)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
0	-	-	1	0.98	145	100
1	18270	1890	0.98	0.80	141	100
3	6146	1557	0.97	0.74	135	122
5	3714	1532	0.94	0.65	132	121

A conversão no ponto de gel calculada diminui ligeiramente com o aumento do teor de reticulante, comparativamente aos dados experimentais. A massa molar média entre os nós da rede, M_c , determinada experimentalmente (Capítulo II.3.2), também é menor do que os valores calculados, considerando-se a funcionalidade e a proporção dos monômeros, implicando no fato de que a densidade de reticulação das redes do PMMA é maior do que a esperada. Embora tanto o α_c como o M_c experimentais sejam menores do que os valores previstos teoricamente, há uma correlação entre ambos. Se M_c é menor, isto significa que a gelificação deve ocorrer a valores de α_c menores. Ou seja, o comportamento observado seria análogo a de um sistema onde fosse utilizado uma maior quantidade de reticulante. Como o DEGMA é mais reativo que o MMA, a gelificação observada experimentalmente pode estar refletindo a microgelificação. Também observa-se que a temperatura no ponto crítico (T_c) diminui com o aumento do teor de reticulante.

A energia de ativação para a reação de polimerização e reticulação do MMA aumenta com o teor de reticulante, provavelmente devido a efeitos difusionais.

As curvas de $\ln k$ versus $1/T$ para as misturas lineares PMMA/P(EPI-co-EO) são mostradas na figura III.4, e os valores de α_c estão listados na

tabela III.4. Do mesmo modo que para o PMMA, observa-se no geral, que o valor de α_c das misturas diminui com o aumento do teor de reticulante. Isto pode estar relacionado, com a alta viscosidade do meio reacional.

Tabela III.4. Parâmetros cinéticos obtidos pelo método de Barrett para as misturas de PMMA e P(EPI-co-EO).

% P(EPI-co-EO)	% DEGMA	α_c	T_c (°C)	E_a (kJ.mol ⁻¹)
10	0	74	138	96
	1	59	122	134
	3	63	134	114
	5	63	130	126
20	0	75	138	98
	1	-	-	185
	3	59	134	116
	5	58	130	128
30	0	-	-	124
	1	53	119	202
	3	51	113	223
	5	47	112	143
40	0	-	-	144
	1	67	129	148
	3	52	119	177
	5	69	147	118

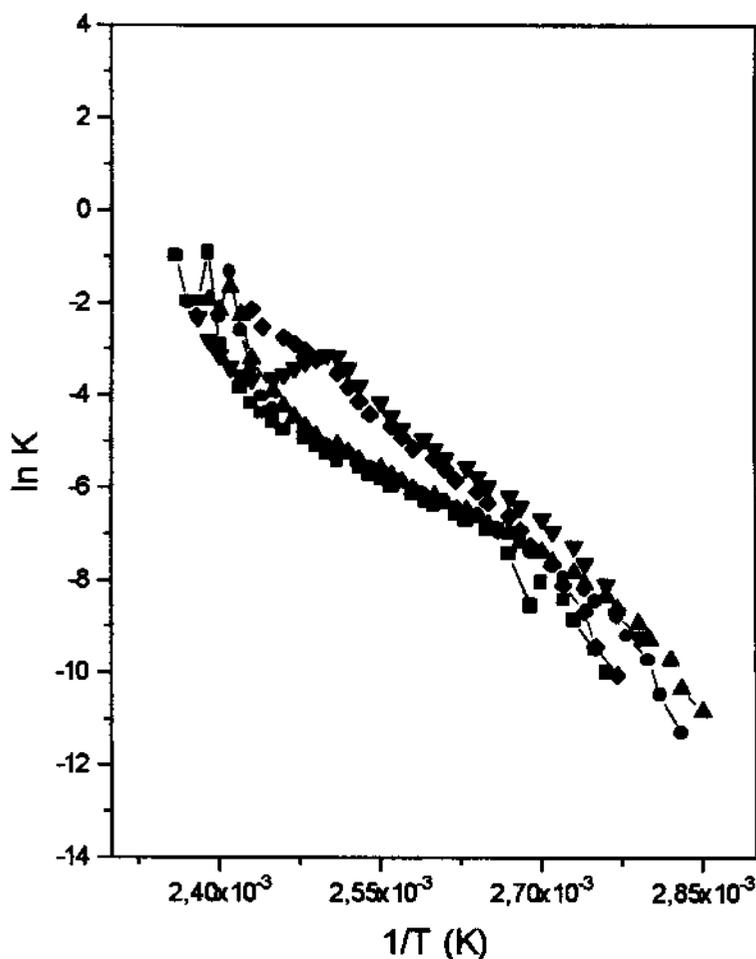


Figura III.4. Curvas de $\ln k \times 1/T$ das misturas lineares PMMA/P(EPI-coEO), contendo diferentes teores de elastômero: 0: (■), 10: (●), 20: (▲), 30:(▼) e 40 :(◆) % em massa.

A região linear ($10 < \alpha < 40\%$) da curva de $\ln k$ versus $1/T$ foi utilizada para a determinação da energia de ativação, cujos valores estão listados nas tabelas III.3 e III.4. Tanto para o PMMA, como para as

misturas, a tendência é que a energia de ativação seja maior para amostras reticuladas. Este comportamento indica mais uma vez, uma peculiaridade com respeito à influência da reatividade do agente reticulante sobre o processo de formação da rede. Por um lado, acelera a reação, diminuindo a temperatura de início da reação e o valor de T_c , mas causa também o aumento da energia de ativação. Aqui é importante lembrar que a faixa de conversão utilizada para o cálculo de energia de ativação foi de 10 a 40%, abaixo de α_c , antes da gelificação. Portanto para um mesmo teor de elastômero, a energia de ativação vai estar diretamente relacionada pelo balanço de dois fatores: a viscosidade do meio e a extensão da segregação de fases.

Estes dois fatores são dependentes entre si: a maior viscosidade pode dificultar e até mesmo impedir a segregação de fases em tempo real, entretanto, a segregação de fases pode originar fases com menor viscosidade, ricas em monômeros, onde a reação de polimerização será mais rápida. Como há evidências da formação de copolímeros de enxertia e reticulação PMMA-co-P(EPI-co-EO), a difusão das cadeias do elastômero de retículos densos é impedida, aumentando a probabilidade de que com o aumento de conversão e formação de microgéis, haja a expulsão preferencial do MMA, formando regiões não só com densidade de reticulação, mas também com composição diferenciada. Este modelo de formação da microestrutura de misturas de PMMA-P(EPI-co-EO) é sustentado pelas evidências dos ensaios de DMA e intumescimento: as misturas apresentam heterogeneidades tanto em relação à composição, como à distribuição da densidade de reticulação. Não há como prever qual dos fatores que influencia a cinética de reação irá predominar.

III.3.2 - MÉTODO ISOTÉRMICO

Reações radicalares normalmente são autocatalíticas, sendo que a sua cinética obedece a seguinte equação:

$$d\alpha/dt = -k(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

onde $d\alpha/dt$ é a velocidade da reação, α é a conversão no tempo t , k é a constante de velocidade específica e n é a ordem da reação. Os dois parâmetros básicos ($d\alpha/dt$ e α) necessários para a determinação de k são obtidos a partir das curvas de DSC, como as mostradas pela figura III.5, que correspondem à mistura contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO).

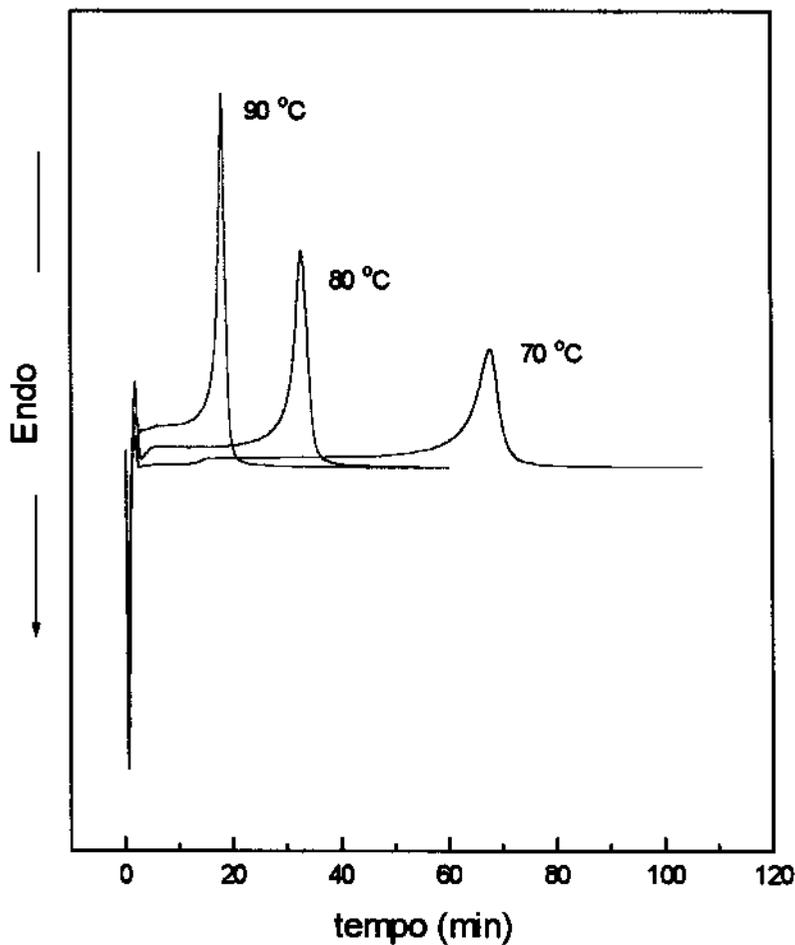


Figura III.5. Cura isotérmica a diferentes temperaturas da mistura PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO).

O método assume que o calor liberado ou absorvido em um dado intervalo de tempo (ΔH_t) é diretamente proporcional ao número de moles reagido durante este tempo. Deste modo:

$$\alpha = \Delta H_t / \Delta H_o \quad (2) \quad \text{e} \quad d\alpha/dt = (dH/dt) / \Delta H_o \quad (3)$$

sendo ΔH_t o calor liberado no tempo t e ΔH_o o calor envolvido em um experimento isotérmico. O modo isotérmico pode ser aplicado em reações

de ordem n ou autocatalíticas e tem como vantagem a minimização de efeitos relacionados à decomposição. Como a constante da velocidade da reação é uma função da temperatura, para o cálculo da energia de ativação são necessários pelo menos três experimentos isotérmicos em diferentes temperaturas. Na figura III.6 são mostradas as curvas de conversão para as misturas contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) em função do tempo.

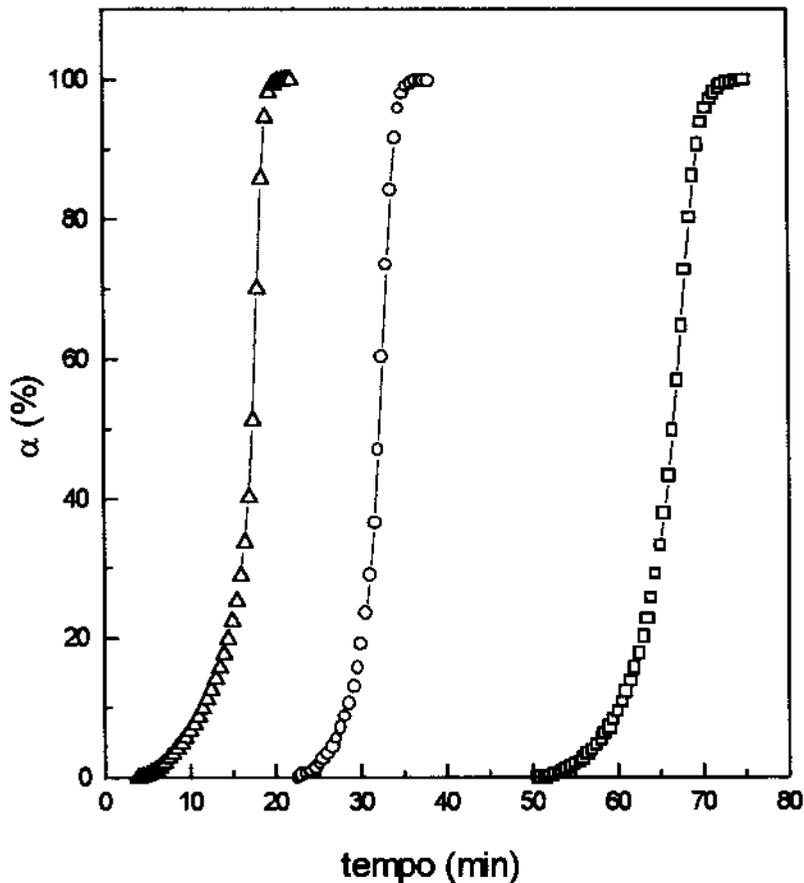


Figura III.6. Conversão em função do tempo da mistura contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) a partir da cura isotérmica em diferentes temperaturas: 70: (\square), 80: (o) e 90:(Δ) °C.

Para a análise dos resultados obtidos para a reação de reticulação do MMA, utilizou-se o método da velocidade inicial, assumindo-se a cinética

como sendo de 1ª ordem em relação à concentração de MMA para a faixa linear da curva de $\ln(1-\alpha)$ em função do tempo ($0 < \alpha < 10\%$). A ordem de reação deve variar com a conversão devido à própria natureza da reação (autocatalítica) e devido ao aumento da viscosidade do meio reacional. Quando o ponto de gel é atingido, a alta viscosidade do meio dificulta a mobilidade do MMA fazendo com que a cinética seja controlada por difusão. A curva de $\ln(1-\alpha)$ em função do tempo para a amostra contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) reticulada com 1% em massa de DEGMA, é mostrada na figura III.7.

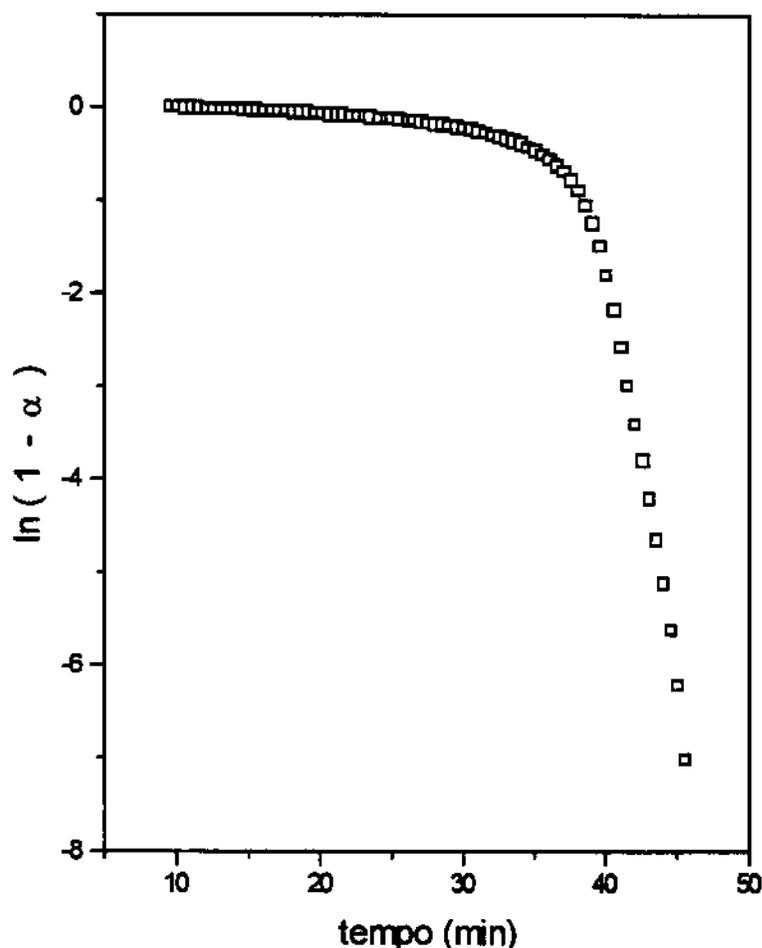


Figura III.7. $\ln(1-\alpha)$ em função do tempo para a mistura contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) e 1% em massa de DEGMA a 70°C.

Para uma reação que segue cinética de 1ª ordem, é válida a relação:

$$\ln(1 - \alpha) = -kt \quad (5)$$

Como critério para a escolha da região linear na curva $\ln(1-\alpha) \times t$, aplicou-se o método da regressão linear para diferentes intervalos de tempo, avaliando-se o coeficiente angular e principalmente o coeficiente linear, que deve ser zero, de acordo com a equação 5. Este critério possibilitou a padronização na escolha da região linear, mostrando-se reprodutível.

De um modo geral, constatou-se que a reação de cura do MMA na presença dos elastômeros segue cinética de primeira ordem no intervalo de conversão de 0 a 10%. O coeficiente angular da reta é o próprio valor da constante de velocidade k . A constante de velocidade foi determinada para três temperaturas diferentes, o que permitiu o cálculo da energia de ativação para a reação de polimerização. Os valores da energia de ativação das misturas de MMA com P(EPI-co-EO) estão mostrados nas tabela III.5.

Tabela III.5. Energia de ativação obtida no método isotérmico das misturas de PMMA e P(EPI-co-EO) com diferentes teores de reticulante.

% massa de P(EPI-co-EO)	Ea (kJ.mol ⁻¹)			
	% massa de DEGMA			
	0	1	3	5
0	51 ± 3	45 ± 3	26 ± 1	51 ± 3
10	63 ± 3	67 ± 4	71 ± 3	67 ± 4
20	30 ± 2	71 ± 4	62 ± 3	137 ± 7
30	53 ± 3	74 ± 4	73 ± 3	114 ± 5
40	61 ± 3	129 ± 6	83 ± 4	207 ± 10

Na ausência do elastômero, a energia de ativação (E_a) para a reação de polimerização/reticulação do MMA não varia com o teor de DEGMA, com exceção da amostra com 3% de reticulante, para a qual se observa uma diminuição acentuada no valor de E_a . Na figura III.8 são apresentadas as curvas de conversão por tempo ($\alpha \times t$) para a reação de polimerização do MMA em presença de diferentes teores de DEGMA. O aumento da concentração de DEGMA também causa a diminuição do tempo de indução para a reação (tempo necessário para que o processo inicie). A explicação para o fato de E_a não variar com o teor de reticulante, está justamente na faixa de conversão analisada no método isotérmico, que é inferior a 10%. Provavelmente, nesta faixa de conversão, efeitos relacionados à viscosidade e à segregação de fases ainda são pouco significativos, ao contrário dos resultados obtidos de acordo com o método de Barret.

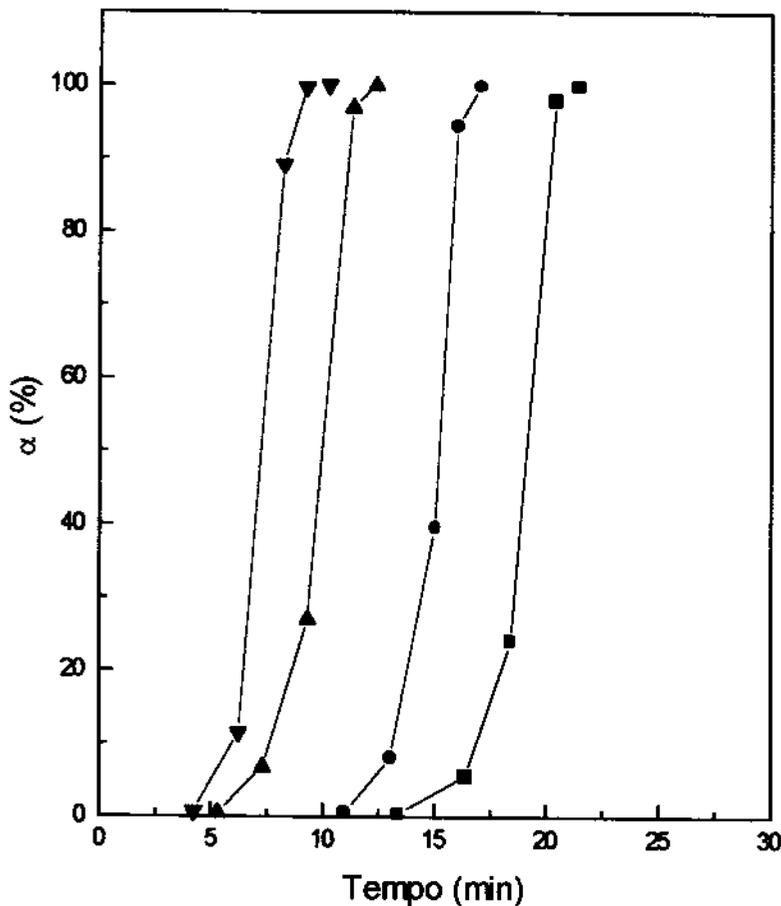


Figura III.8. Conversão *versus* tempo para reação de polimerização do MMA com diferentes teores de DEGMA: 0: (—), 1: (—), 3: (—) e 5 (—) % em massa, a 90°C.

As misturas lineares de MMA e P(EPI-co-EO), apresentam um comportamento distinto, apresentando energia de ativação maior do que o MMA (Figura III.9).

Para as amostras contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO), as energias de ativação são aproximadamente iguais, ou seja, é como se não houvesse a presença do reticulante no meio.

A amostra não reticulada, contendo 20% em massa de P(EPI-co-EO), apresenta energia de ativação menor em relação ao MMA. Esta diminuição pode estar relacionada à participação do elastômero na reação. A possível

reação elastômero/metacrilato também foi observada através da análise do $\Delta H_{\text{reação}}$, no modo dinâmico. Porém, a energia de ativação vai aumentando à medida que a concentração de DEGMA aumenta, possivelmente em função do aumento de viscosidade.

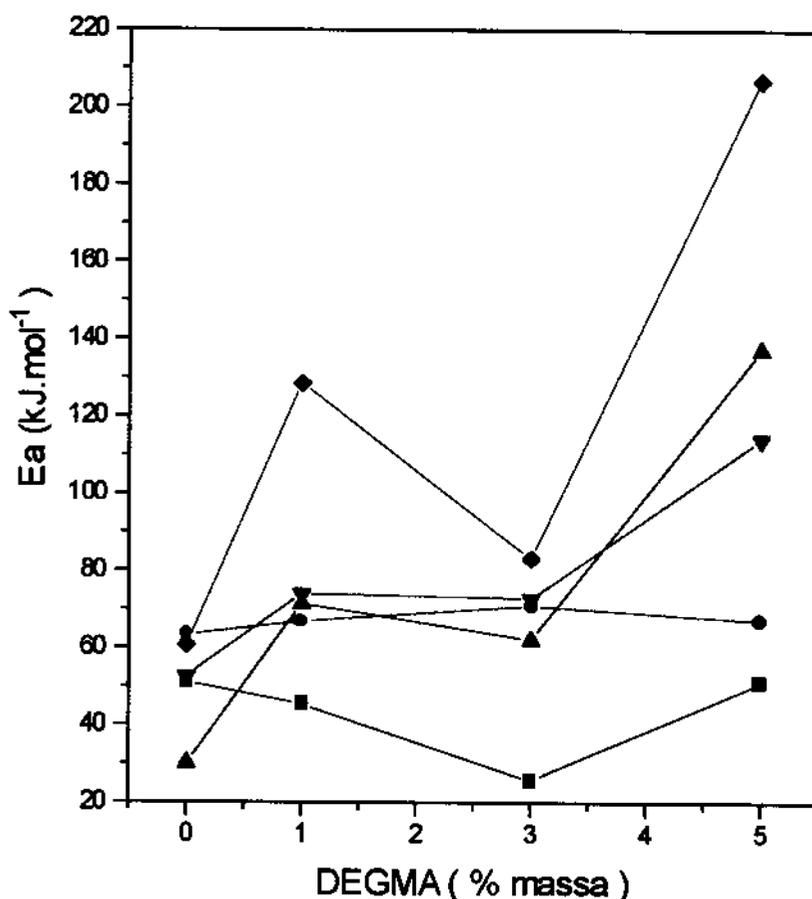


Figura III.9. Valores de energia de ativação (Ea), obtidos pelo método isotérmico em função do teor de DEGMA para as misturas contendo: 0: (■), 10: (●), 20: (▲), 30:(▼) e 40 : (◆) % de P(EPI-co-EO).

A amostra não reticulada, contendo 40% em massa de P(EPI-co-EO) apresenta energia de ativação praticamente igual ao do PMMA, ou seja, é como se não houvesse a presença do elastômero, e o efeito da viscosidade fosse compensado pela reação elastômero/metacrilato. Para as misturas reticuladas, há um aumento da E_a em relação ao PMMA com diferentes densidades de reticulação, talvez sendo mais uma vez consequência da alta viscosidade inicial das misturas em função da presença do elastômero.

Os dados obtidos na cura isotérmica também foram utilizados para calcular as energias de ativação em cada etapa de conversão de acordo com Salla.

A partir das curvas de α versus tempo em diferentes temperaturas de cura, foram obtidas as correlações tempo-temperatura para cada conversão como indicado na figura III.10, que como exemplo mostra as curvas de $\ln t$ versus $1/T$ para a amostra contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO).

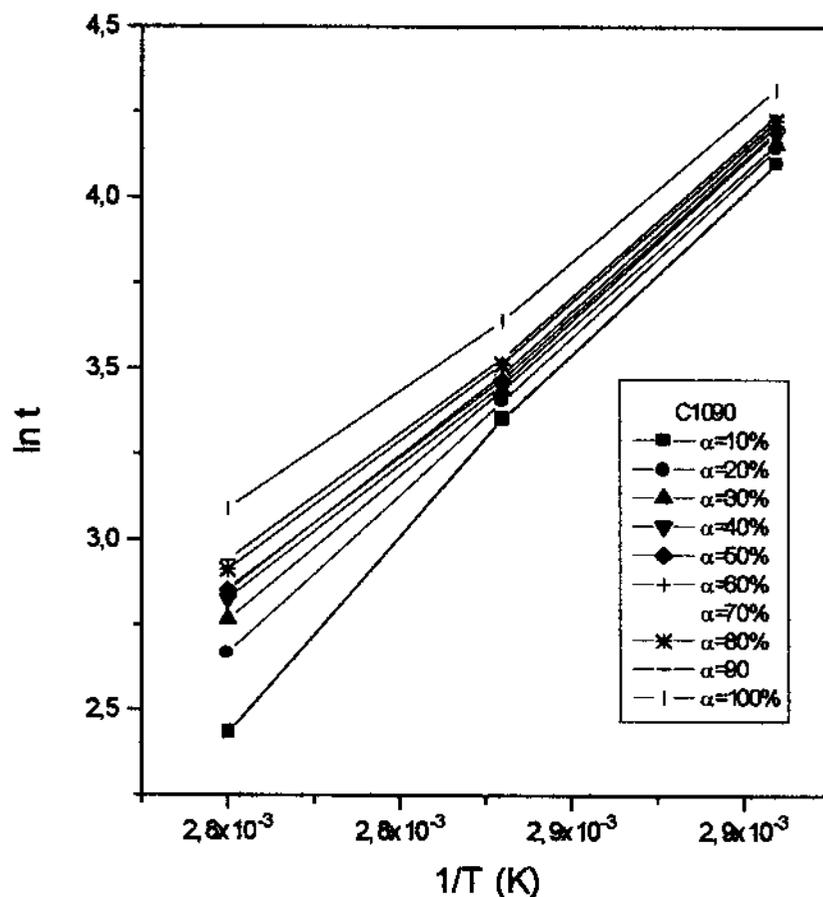


Figura III.10. Curvas de $\ln t$ versus $1/T$ para a amostra contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) e diferentes graus de conversão.

A energia de ativação é obtida a partir da inclinação das retas. A figura III.11 mostra a energia de ativação, E_a , em função da conversão para amostras contendo diferentes teores do reticulante DEGMA, correspondente à amostra com 10% de P(EPI-co-EO). A figura III.12 mostra a energia de ativação em função da conversão para as amostras com diferentes teores de DEGMA.

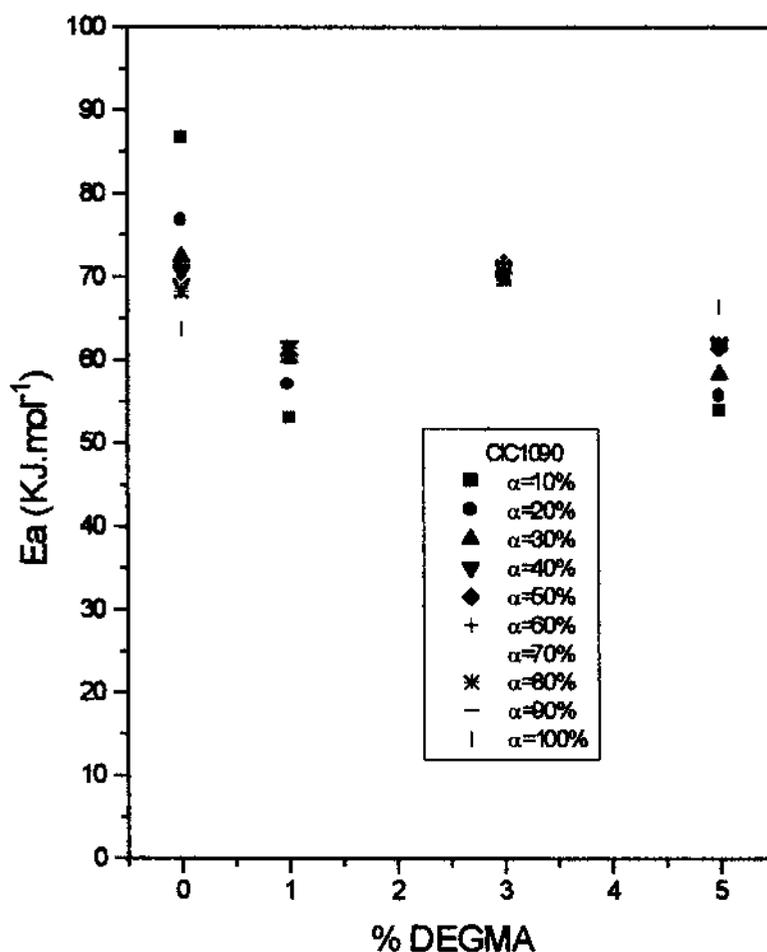
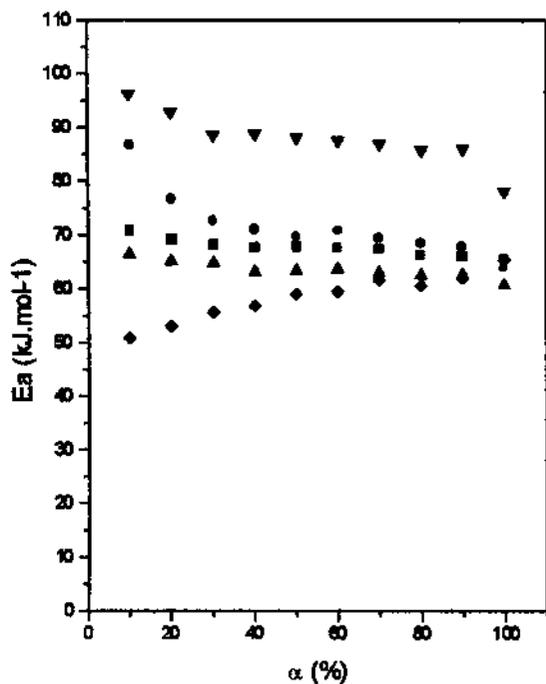
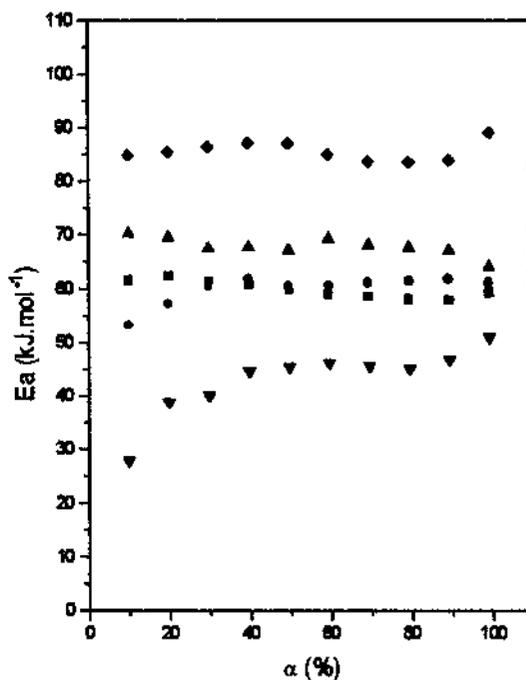


Figura III.11. Valores de energia de ativação (E_a), obtidos pelo método de Salla, em função do teor de DEGMA para 10% de P(EPI-co-EO) e diferentes graus de conversão.

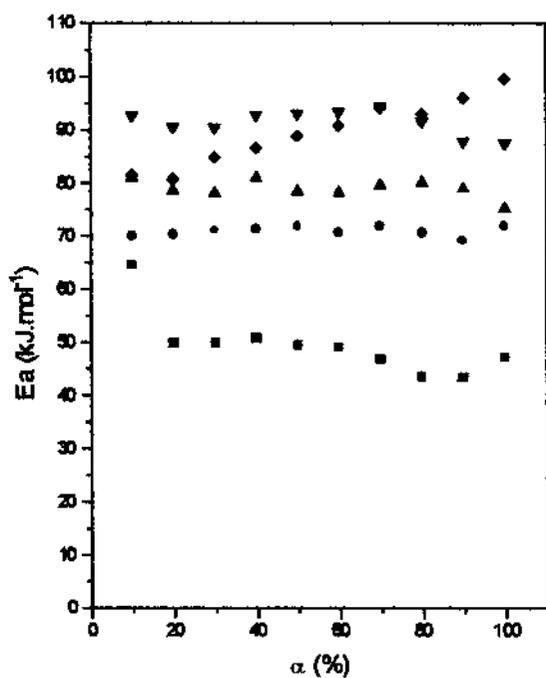
De maneira geral, o comportamento observado a partir dos resultados obtidos por este método, é similar ao observado anteriormente, com um modelo cinético de formação da rede no qual o elastômero participa da reação de polimerização e reticulação do MMA, catalisada pelo agente reticulante, DEGMA. No entanto, o comportamento cinético para diferentes composições e teores de reticulante é complexo, com influência de alguns fatores, como a extensão da segregação de fases, a participação do elastômero na reação e a diminuição da capacidade de intumescimento do polímero, em consequência da separação de fases, como já discutido.



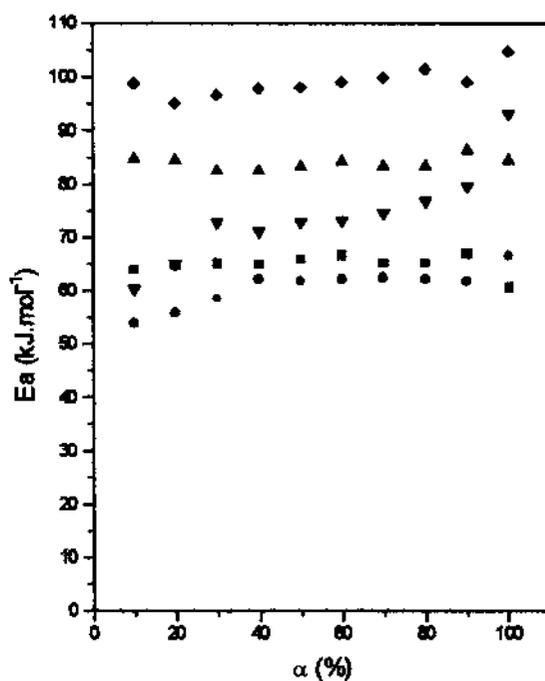
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura III.12. Energia de ativação obtidas pelo método de Salla em função da conversão para as misturas contendo: 0: (a), 1: (b), 3: (c) e 5: (d) % em massa de DEGMA e 0: (■), 10: (●), 20: (▲), 30:(▼) e 40 : (◆) % em massa de P(EPI-co-EO).

Os valores obtidos para a E_a através dos três métodos, estão sumarizados na tabela III.6.

Tabela III.6. Valores de E_a obtidos nos métodos isotérmico, Barret e Salla.

% massa P(EPI-co-EO)	% massa DEGMA	E_a (kJ.mol ⁻¹)					
		MÉTODO					
		Isotérmico (0 < α < 10)	Barret (10 < α < 40)	Salla			
				α			
10	20	30	40				
0	0	51	100	71	69	68	67
	1	45	100	61	62	61	60
	3	26	122	64	50	50	51
	5	51	121	64	65	65	65
10	0	63	96	87	77	72	71
	1	67	134	53	57	60	68
	3	71	114	70	70	71	71
	5	67	126	54	56	58	62
20	0	30	98	66	65	64	63
	1	71	185	70	69	67	68
	3	62	116	81	79	78	81
	5	137	128	85	84	82	82
30	0	53	124	96	93	88	89
	1	74	202	28	39	40	45
	3	73	223	93	91	90	93
	5	114	143	60	65	73	71
40	0	61	144	51	53	56	57
	1	129	148	85	86	86	87
	3	83	177	81	81	85	87
	5	207	118	99	95	97	98

Os valores de energia de ativação obtidos por Barrett são superiores aos obtidos pelo método isotérmico. A principal deficiência do método de Barrett é assumir cinética de primeira ordem, o que é totalmente improvável para uma reação acompanhada por variação acentuada de viscosidade e até mesmo de estado. Entretanto, o método mostrou-se bastante útil, fornecendo informações sobre a gelificação.

Os valores de E_p obtidos utilizando o método de velocidade inicial e de Salla para conversão a 10% são próximos para algumas misturas. O método de Salla tem a vantagem de não assumir ordem para a reação e desta forma considera efeitos como a variação da viscosidade, a segregação de fases e assim por diante.

Através dos resultados obtidos pelos três métodos, é possível traçar um perfil da formação das redes de PMMA/P(EPI-co-EO): o DEGMA acelera a reação de polimerização do MMA, independente do teor do elastômero. A primeira etapa da reação envolve a formação de microgéis com alta densidade de reticulação. Nestes microgéis, são incorporadas cadeias do elastômero. Concomitantemente à formação de microgéis, há a expulsão de material de baixa massa molar das redes formadas, criando regiões com diferentes composições, viscosidade e reatividade. As propriedades dinâmico-mecânicas e de intumescimento, refletem a complexidade da formação das redes.

IV - ENSAIOS MECÂNICOS

IV.1 –INTRODUÇÃO

Um dos principais fatores além do custo que determinam a utilização de materiais poliméricos, são as suas propriedades mecânicas. Por isso, para cada aplicação, é necessário o conhecimento a respeito do comportamento mecânico do material e de como este pode ser afetado por fatores como a massa molar, a copolimerização, a reticulação, cargas, as condições de processamento, etc.

Como propriedade mecânica entende-se o comportamento dos materiais frente às influências externas relacionadas à capacidade do material de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis, além de resistência à fratura.

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas por ensaios que indicam a dependência tensão-deformação.

Em ensaios para avaliar as propriedades mecânicas, o material é submetido à tensão, de cisalhamento, de torção, de compressão ou de flexão, sendo monitorada a deformação.

A deformação pode ser elástica ou plástica. A primeira é reversível, e desaparece quando a tensão é removida, e é praticamente proporcional à tensão aplicada. O módulo de elasticidade ou módulo de Young é a razão entre a tensão aplicada e a deformação elástica resultante. Este parâmetro está relacionado com a rigidez do material. A deformação plástica é uma deformação permanente provocada por tensões que ultrapassam o limite da elasticidade.

A deformação plástica é o resultado de um deslocamento permanente das moléculas que constituem o material e, portanto difere da deformação elástica onde as moléculas mantêm suas posições relativas. Materiais considerados frágeis não apresentam deformação plástica antes da ruptura. Um material dúctil tem um limite elástico além do qual ocorre a

deformação permanente. A capacidade que um material tem para resistir à deformação plástica é medida pela tensão de escoamento, determinada pela relação entre a força que inicia a deformação permanente e a área da seção transversal. A tenacidade é a medida da energia necessária para romper o material, e está relacionada com a área sob a curva tensão-deformação. A figura IV.1 apresenta as curvas que representam estes comportamentos. Os comportamentos de tensão-deformação, fluência, relaxação de tensão ou impacto são importantes na determinação da aplicação e limitação de materiais poliméricos.

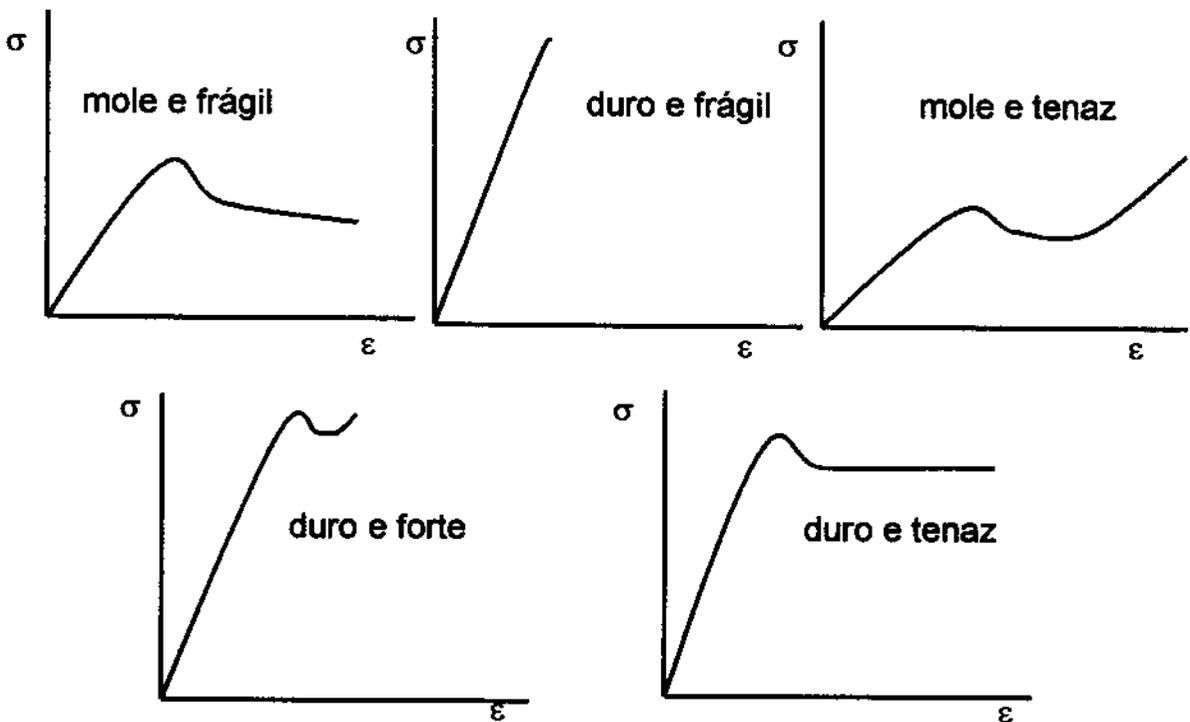


Figura IV.1. Curvas de tensão-deformação para vários tipos de materiais poliméricos.

As propriedades mecânicas de misturas poliméricas podem ser melhoradas pela formação de redes. No caso de IPNs, a formação de redes ou sistemas reticulados normalmente parte de misturas miscíveis de monômeros, oligômeros ou polímeros, que sofrerão reação de cura. Muitos

polímeros rígidos e quebradiços são modificados com elastômeros, dentre eles o poliestireno de alto impacto (HIPS), modificado com polibutadieno, visando a melhoria de sua resistência ao impacto.

PMMA é um material puramente sintético, exibindo excelentes propriedades, mas com a limitação da rigidez. Deste modo, Gangopadhyay e cols. prepararam IPNs e semi-IPNs de PMMA com borracha natural, visando a melhoria das propriedades do PMMA, através da combinação de um polímero duro (termoplástico) com um polímero mole (elastômero). Os produtos finais foram analisados por ensaios de tração e microscopia eletrônica de varredura, cujos resultados apontaram a melhoria das propriedades mecânicas, dentre elas a resistência à tração e tenacidade.

A análise termomecânica, TMA é uma técnica que mede a deformação sofrida por um material sob a ação de uma carga não oscilatória em função da temperatura. Os componentes de testes utilizados em um equipamento de TMA, permitem que os experimentos sejam conduzidos nos seguintes modos: expansão, compressão, flexão e extensão.

Dentre as aplicações do TMA, podemos citar a determinação da temperatura das transições, T_m e T_g , estados relativos de cura, cinética de cura e ainda, a determinação do coeficiente de expansão térmica (α) em função da temperatura, além de experimentos dilatométricos.

IV.2 - EXPERIMENTAL

Os ensaios mecânicos de flexão foram realizados em um analisador termomecânico TMA - 2040 da TA Instruments. Neste equipamento o limite de força que se pode aplicar sobre um material é de 1N, o que requer a utilização de microamostras. Os ensaios foram realizados a 23 °C, com força aplicada a uma taxa de 0,2 N/min. As espessuras e larguras das amostras foram mantidas em torno de 2,92 e 0,35 mm, respectivamente.

IV.3 - RESULTADOS

Na figura IV.2 são apresentadas as curvas tensão-deformação para amostras de PMMA com diferentes densidades de reticulação.

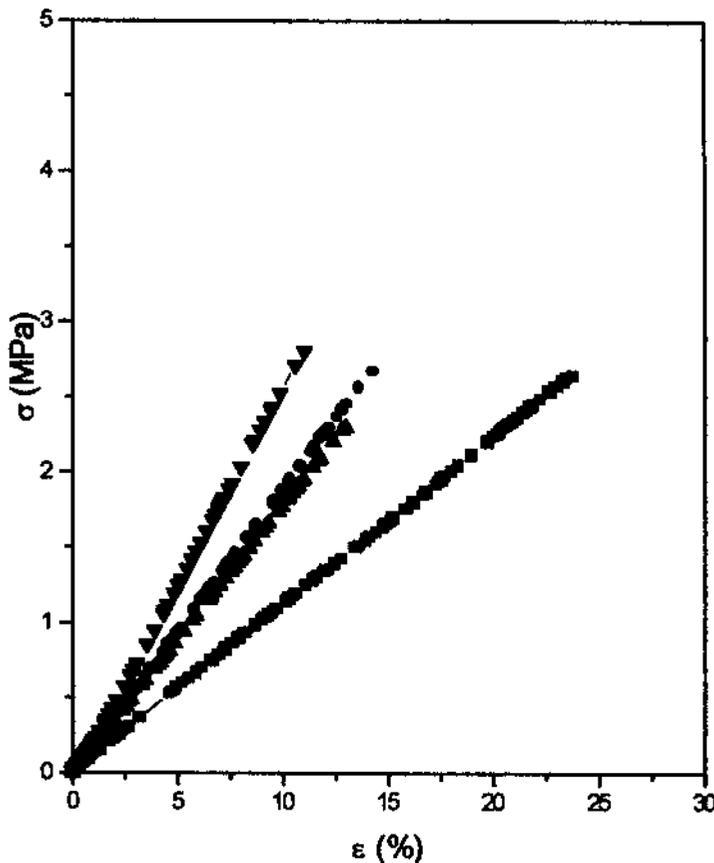


Figura IV.2. Curvas de tensão-deformação para o PMMA com diferentes densidades de reticulação: 0: (■) , 1: (●), 3: (▲) e 5%: (■).

Como pode ser observado, a reticulação do PMMA torna-o mais rígido e duro de acordo com o aumento da densidade de reticulação em relação ao PMMA não reticulado. No entanto, as amostras com 3 e 1% de reticulante tem um comportamento muito próximo.

Este aumento da dureza e rigidez era esperado, pois segundo a literatura [39], monômeros tetrafuncionais como o dimetacrilato de etilenoglicol tem encontrado uso em aplicações que exijam materiais de alta performance como a odontologia e mais recentemente tem encontrado uso como revestimento sobre metais para vídeo laser. A grande vantagem destes materiais é a sua baixa viscosidade, juntamente com a alta temperatura de transição vítrea, dureza e estabilidade térmica quando totalmente curados. Deste modo, DMAEG tem sido usado para formar redes altamente reticuladas com uma distribuição heterogênea de regiões com baixa e alta densidades de reticulação.

Os resultados obtidos dos ensaios de flexão são concordantes com os dados de DMA, que também indicaram o aumento da densidade de reticulação com o aumento do teor de DEGMA. Entretanto, os dados de intumescimento mostraram que não há diferença significativa na densidade de reticulação. Portanto, os ensaios de intumescimento devem refletir principalmente as características das microregiões com baixa densidade de reticulação, enquanto que as propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas refletem as propriedades de cada região.

As curvas obtidas em ensaios de flexão para amostras lineares PMMA/elastômero são apresentados na figura IV.3.

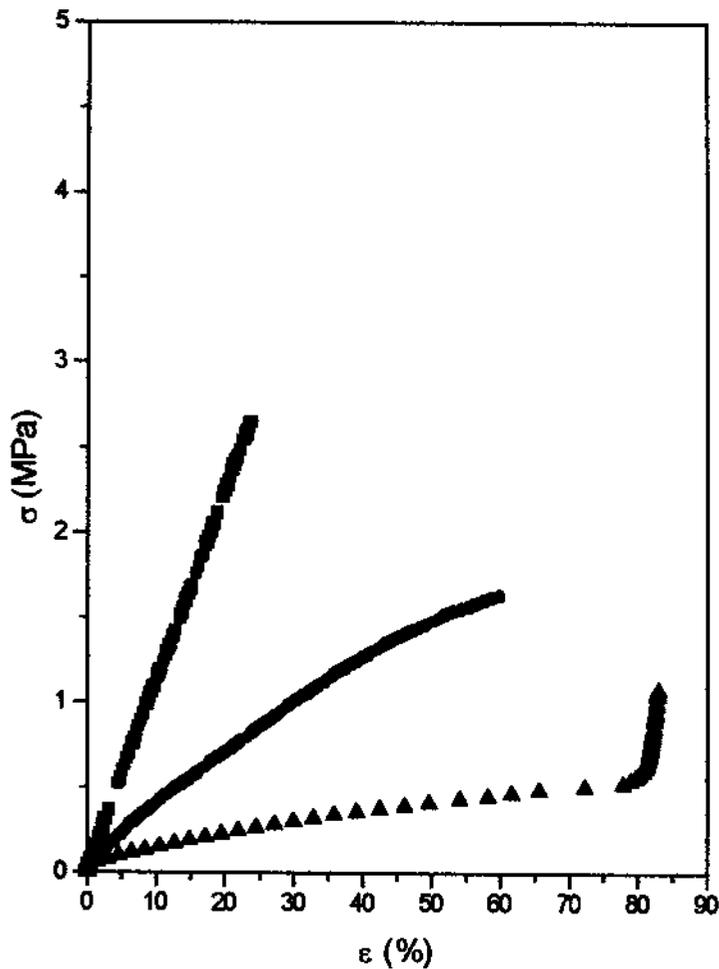


Figura IV.3. Curvas de tensão-deformação para as misturas sem reticulante contendo: 0: (■), 30: (●) e 40 %: (▲) de P(EPI-co-EO).

Como pode ser observado, a presença do elastômero causa mudanças distintas nas propriedades mecânicas do PMMA: as amostras contendo 30 e 40 % em massa de P(EPI-co-EO) são mais flexíveis e tenazes que o PMMA puro. As figuras IV.4, IV.5, IV.6 e IV.7 mostram as

curvas de tensão-deformação para as misturas com diferentes teores de reticulante e 10, 20, 30 e 40 % em massa do elastômero, respectivamente.

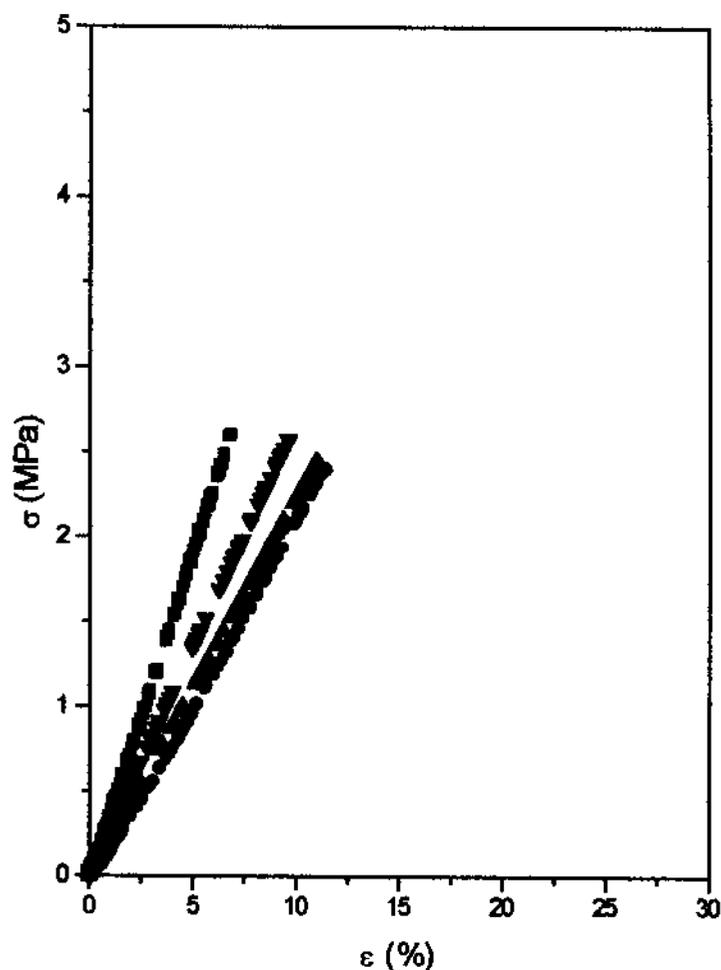


Figura IV.4. Curvas de tensão-deformação para a mistura PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 10% de P(EPI-co-EO) e : 0: (■) , 1: (●), 3: (▲) e 5 %: (▼) de reticulante.

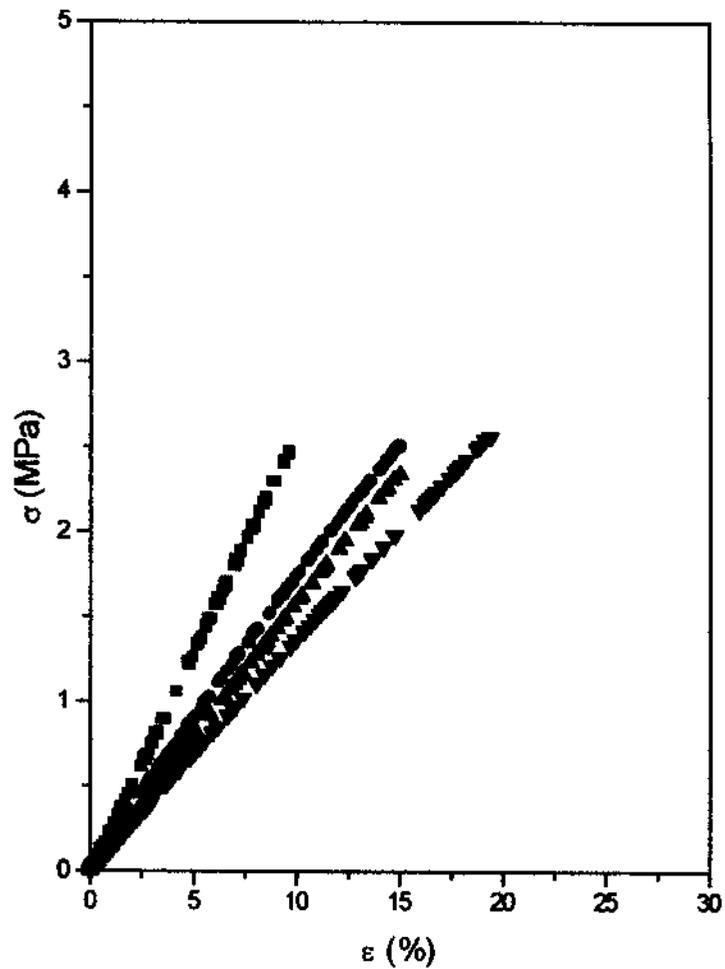


Figura IV.5. Curvas de tensão-deformação para a mistura PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 20% de P(EPI-co-EO) e : 0: (■) , 1: (●), 3: (▲) e 5 %: (▼) de reticulante.

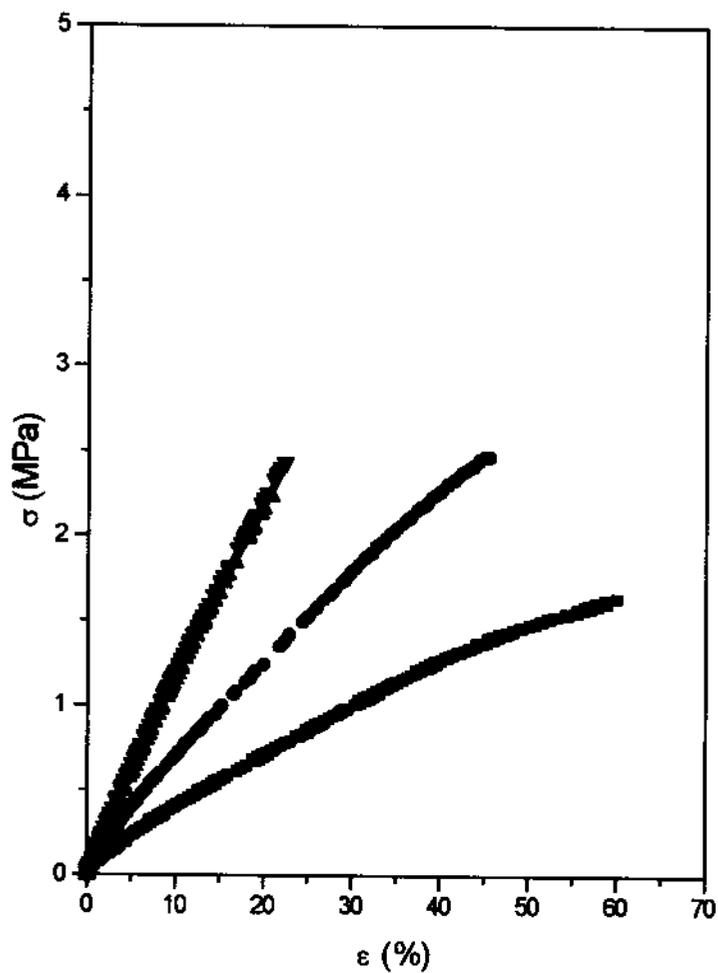


Figura IV.6. Curvas de tensão-deformação para a mistura PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 30% de P(EPI-co-EO) e : 0: (■) , 1: (●), 3: (▲) e 5 %: (▼) de reticulante.

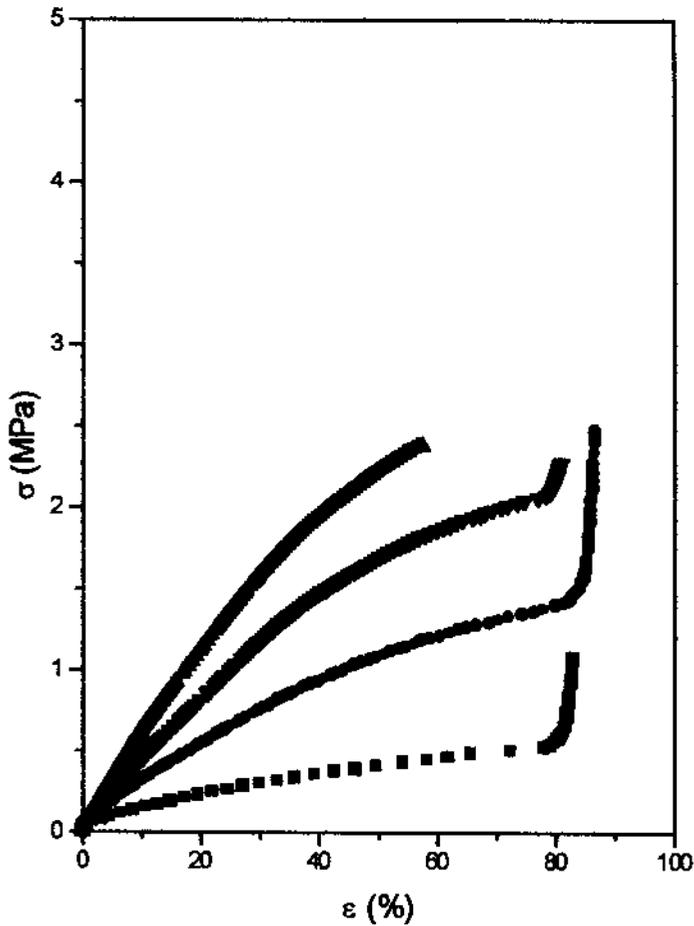


Figura IV.7. Curvas de tensão-deformação para a mistura PMMA/P(EPI-co-EO) contendo 40% de P(EPI-co-EO) e : 0: (■) , 1: (●), 3: (▲) e 5 %: (▼) de reticulante.

De maneira geral, observa-se para as amostras com 10 e 20 % de elastômero o mesmo comportamento frente à reticulação, ou seja, elas

permanecem rígidas, no entanto, deformam mais, tomando-se mais flexíveis na forma reticulada. Dentre as amostras reticuladas contendo 10% de P(EPI-co-EO), o aumento do teor de DEGMA faz com que a amostra enrijeça. Já com as amostras contendo 20% de elastômero, ocorre o contrário, ou seja, as amostras tornam-se mais flexíveis, apresentando uma queda no valor do módulo (inclinação da região linear da curva σ versus ϵ), com o aumento do teor de DEGMA. As amostras reticuladas contendo 30 e 40% de elastômero, entretanto, tornam-se mais rígidas em comparação com as misturas não reticuladas, sendo este efeito mais pronunciado em amostras com 40% de elastômero. O comportamento mecânico das misturas PMMA/PEPI-co-EO) reflete a composição das misturas, mas principalmente as microestruturas do material. Desta forma, parece viável o estabelecimento das propriedades a partir do controle das microestruturas.

V – CONCLUSÃO

As blendas PMMA/P(EPI-co-EO) obtidas por polimerização *in situ* do metacrilato de metila em presença do elastômero apresentam um comportamento dinâmico-mecânico que sugere a presença de microheterogeneidades. Além disso, o elastômero participa da reação formando copolímeros de enxertia e também como co-reticulante do PMMA.

Na figura V.1 é mostrada uma representação esquemática do modelo para descrever a formação de redes de PMMA/P(EPI-co-EO) do ponto de vista termodinâmico. A primeira etapa envolve a formação de misturas homogêneas de P(EPI-co-EO) com MMA, reticulante e iniciador, estando associada a ela uma variação de energia livre ΔG_{12} . A reação de polimerização do MMA ocorre via radicais livres, os quais reagem não só com monômeros, mas também com cadeias do elastômero formando em um primeiro momento copolímeros de enxertia, que podem vir a atuar como reticulante para o PMMA. A este processo de polimerização e formação da rede estará associada uma variação de energia livre à reação de polimerização do MMA, ΔG_{23} . O aumento da massa molar das cadeias de PMMA em crescimento tem como conseqüência a diminuição da miscibilidade. Além disso, a formação de uma estrutura tipo rede conduz a separação de fases devido à diminuição da capacidade de intumescimento da mesma com o aumento da densidade de reticulação. Estes dois fatores contribuem para a segregação de fases, cuja extensão depende da viscosidade do meio e do grau de enxertia. A esta etapa está associada a energia ΔG_{34} .

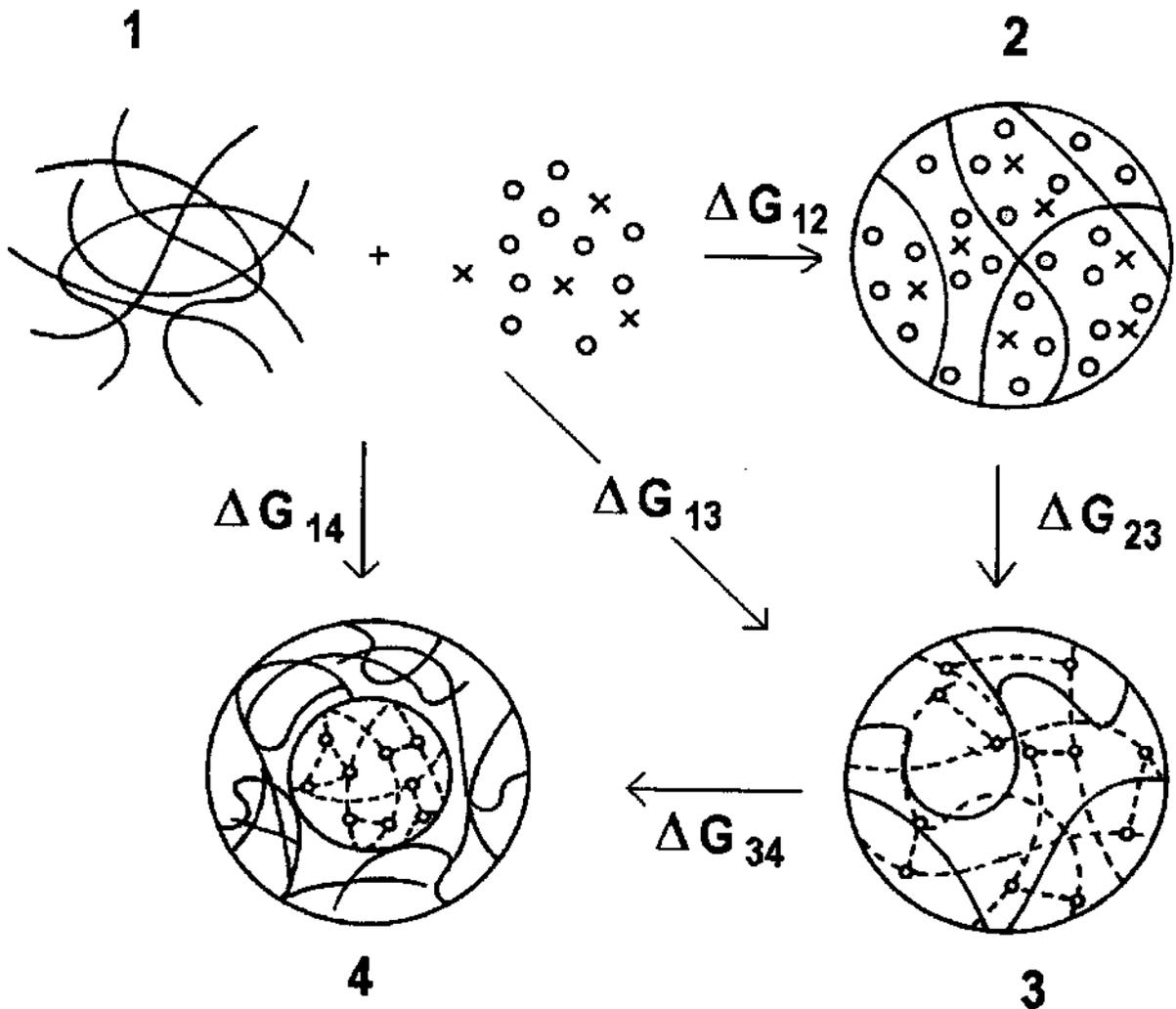


Figura V.1. Representação esquemática do modelo termodinâmico de formação de redes

A microestrutura resultante para as misturas vai depender, então, da extensão da enxertia, da conversão da reação e da densidade de reticulação atingida no limite de miscibilidade da mistura. Ou seja, a microestrutura é determinada pela cinética de formação da rede, que envolve a cinética de reação propriamente dita e a cinética de separação de fases. A separação de fases é limitada pela formação do copolímero de enxertia, portanto a extensão da segregação de fases deve ser inversamente proporcional ao grau de enxertia.

Como resultado, as redes de PMMA/P(EPI-co-EO) apresentam microestrutura única para cada condição de preparo e composição.

VI – REFERÊNCIAS

1. Xiao, H.; Jiang, M. e Yu, T., *Polymer*, **35** (25) (1991).
2. Frisch, K.C.; Klempner, D.; Hiao, H.X.; *Polym. Engin, and Sci.*, **25**, 758 (1985).
3. Park, J.H.; Lee, J.H.; Kim, S.C.. *Polymer Bulletin*, **10**, 126 (1983).
4. Donatelli, A.A.; Thomas, D.A.; Sperling, L.H., "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Sperling, L.H. end, Plenum, New York (1974).
5. Widmaier, J.M., *Macromolecules*, **24** (1991).
6. Saiki, J.; Cowie, J. e McEwen, I., *Polymer*, **24** (60) (1983).
7. Cowie, J. e McEwen, I., *Polymer*, **26** (1985).
8. Frisch, H.L.; Gebreyes, K e Frisch, C., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26** (1988).
9. Hourston, D. J. e Huson, M.G., *Journal of Appl. Polym. Sci.*, **45** (10) (1992).
10. Widmaier, J.M. e Tabka, M.T., *European Polymer Journal*, **28** (5) (1992).
11. Frisch, H., Klempner, D. e Yoon, H., *Macromolecules*, **13** (1980).
12. Bauer, B.; Briber, R. e Han, C., *Macromolecules*, **22** (1989).
13. Coleman, H.; Serman, C. e Painter, P., *Macromolecules*, **22** (1987).
14. G.S. Solt, Patente Britânica 728.508 (1955).
15. Millar, J.P., *J. Chem. Soc.*, 1311 (1960).
16. Aso, C., *J. Polym. Sci.*, **39**, 475(1959).
17. Dusek, K., "Developments in Polymerization"(Ed. R. N. Howard), Applied Science, London, p.143 (1983).
18. Fukuda, T.; Ma, Y-D e Inagaki, H., *Macromolecules*, **18**, 17 (1985).
19. Mikos, A. G.; Takoudis, C. G. e Peppas, N. A., *Macromolecules*, **19**, 2174 (1986).
20. Landin, D. T. e Macosko, C. W., *Macromolecules*, **21**, 846 (1988).

21. Tobita, H. e Hameetec, A. E., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **20**, 501 (1988).
22. Tobita, H. e Hameetec, A. E., *Macromolecules*, **22**, 3098 (1988).
23. Tobita, H. e Hameetec, A. E., *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **35**, 193 (1990).
24. Okay, O., *Polymer*, **35**, 796 (1994).
25. Okay, O., *Polymer*, **35**, 2613 (1994).
26. Bansil, R., Herrmann, H. J. e Stauffer, D., *Macromolecules*, **47**, 998 (1984).
27. Stauffer, D., Coniglio, A. e Adam, M. *Adv. Polym. Sci.*, **44**, 103 (1982).
28. Arzamerd, G. e Asua, J. M., *Macromolecules*, **28**, 7479 (1995).
29. Flory, P.J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Cornell (1953).
30. Donatelli, A. A.; Sperling, L. H. e Thomas, D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1189 (1977).
31. Xiao, H.; Jiang, M. e Yu, T., *Polymer*, **35** (25) (1994).
32. Sperling, H., Ultracki, L. A. e Klempner, D., "Interpenetrating Polymer Networks", *Advances in Chemistry series-239*, American Chemical Society (1994).
33. Yeo, J.; Sperling, L. e Thomas, D. *Polymer*, **24** (1983).
34. Frish, H. L. e Klempner, K. C., *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 8 (1985).
35. Willians, R. J. J.; Borrajo, J.; Adablo, H. E. e Rojas, A. J., *Adv. Chem. Ser.*, **208**, American Chemical Society, Washigton DC, p195 (1984).
36. Willians, J. J.; Quachado, T. R. e Bonajo, J.; *Jornal of Polym. Sci., Part B: Polymer Physics*, **26**, 1735 (1988).
37. Mano, H.B., "Introdução a Polímeros", Ed. Blücher Ltda.
38. Poh, B.T.; Org, B.T., *Eur. Polym. J.*, **20** (10), (1984).
39. Das, B. e Gangopadhyav, T.; *Eur. Polym. J.*, **28**, 8, 867 (1992).

40. Vandenberg, E.J., Kirk-Othmer, Enciclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley: New York, 1980.
41. Koenig, J.L., Chemical Microstructure of Polymer Chains, Wiley, New York (1980).
42. Vandenberg, E.J. (Hercules Inc.) US Patent 3158580 (1965).
43. Vandenberg, E.J. (Hercules Inc.) US Patent 3219591 (1965).
44. Bruch, M.D.; Cais, R.E., *Macromolecules*, **18**, 1253 (1985).
45. Dreyfuss, M.P., U.S. Pat. 3850, 85, Nov. 26 (1974).
46. Body, R.W. e Kyllingstad, V.L., 1,2 Epoxide Polymers in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, B. (eds.), 2º ed., John Wiley & Sons, Nova York, **6**, 308 (1986).
47. Dunn, J.; Rubber 3 Synthetic, in: "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Elvers, B.; Hawkins, S.; Russey, W and Schulz, G. (eds.), VCH, Weinheim, **A3**, 298 (1993).
48. Fernandes, A.C.; Barlow, J.W. e Paul, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 197 (1984).
49. Fernandes, A.C.; Barlow, J.W. e Paul, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5481 (1986).
50. Fernandes, A.C.; Barlow, J.W. e Paul, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6073 (1986).
51. Clark, J.N.; Higgins, J.S., *Polymer*, **33**, 15, 3137 (1992).
52. Hourston, D. J. e Song, M., *Polymer*, **37**, 35, 5661 (1996).
53. Quiping, G., *Polym. Commun.*, **32**, 62 (1991).
54. Utracki, L.A.; Thermodynamics and Kinetics of Phase Separation. In: Klempner, D., Sperling, L.H., Utracki, L.A. (Eds.). *Advances in Chemistry Series 239: Interpenetrating Polymer Networks*. Washington: American Chemical Society, p.77 (1991).
55. Walsh, D.J., Rostami, S., *Advances in Polymer Science*, **70**, 121 (1985).
56. Olabisi, O., Roberson, L.M. e Shaw, M.T.; "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press Inc., New York, p.19-64, 282-283 (1979).
57. Wetton, R.E., Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems, em: "Developments in Polymer Characterisation",

- Dawkins, J.V. (ed.), Elsevier Applied Sci. Publishers, London, p. 170-221 (1986).
58. Turi, E.A., Thermal Characterization of Polymers, New York, Academic Press (1994).
59. Wetton, R.E., Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems, em: "Developments in Polymer Characterisation", Dawkins, J.V. (ed.), Elsevier Applied Sci. Publishers, London, p. 170-221 (1986).
60. Flory, P.J. e Rehner, J., *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943).
61. Gent, A N., Liu, G.L. e Mazure, K.M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Phys.*, **32**, 271 (1994).
62. Tager, A., "Physical Chemistry of Polymers" Mir Publishers, Moscou (1978).
63. Billmeyer, F.W.Jr.; Bares, J.; Collins, E.A., "Experiments in Polymer Science", John Wiley & Sons, NY, 798 (1986).
64. Kodergin, Y.S.; Kulik, T.A. e Grigorento, T.I., *Plasticheskie Massy*, **1**, 58 (1993).
65. Fisum, V.; Zyuz, V.T.; Vashchenko, Y.N. e Sokolova, G.A., *Kauchuk i Rezina*, **1**, 26 (1993).
66. Huang, A. e Kinloch, A.J., *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 484 (1992).
67. Sambassivan, M.; Klein, A. e Sperlong, L. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1001 (1997).
68. Komar, S. A.; Thomas, S. e Kumanan, M. G.; *Polymer*, **38 (18)**, 4629 (1997).
69. Eroglu, M. S. e Güsen, O.; *Polymer*, **39(5)**, 1173 (1998).
70. Simon, G. P.; Allen, P. E. M. e Willians, D. R. G.; *Polym. E Eng. Sci.*, **31(20)**, 1483 (1991).
71. Rogavina, L.; Zhou, P. e Frisch, H. L.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Chem.*, **31**, 515 (1993).
72. Schmidt-Rohr, K.; Kulik, A.S.; Beckham, H.W.; Ohlemacher, A.; Pawelzik, U.; Boeffel, C. e Spess, H.W., *Macromolecules*, **27**, 4733 (1994).

73. Bartenev, G.M.; Lomovskoi, V.A.; Ovchinnikov, E. Yu; Karandashova, N. Yu e Tulinova, V.V., *Polymer Science, Série A*, **35**, 1386 (1993).
74. Juana, R.; Hernández, R.; Peña, J. J., Santamaría, A. e Cartázar, M.; *Macromolecules*, **27**, 6980 (1994).
75. Melot, D., Escaig, B.; Lefebvre, J. M.; Eustache, R. P. e Larpêtre, F. J.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics*, **32**, 249 (1994).
76. Crawford, E. e Lesser, A. J.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physic*, **36**, 1371 (1998).
77. Flores, R.; Perez, J.; Casiagnai, P.; Michel, A. e Cavallé, J. Y.; *J. Polym. Sci.*, **60**, 1439 (1996).
78. Privalko, V. P.; Azarenkow, V. P., Baibak, A. V., Konkanov, V. V.; Frisch, H.L. e Zhov, P., *Journal of Polymer Science, Part A*, **32**, 2625 (1994).
79. Naghash; Oguz, Okay e Yaga, Y.; *Polymer*, **38** (5), (1997).
80. Okay, O. e Naghash, H. J.; *Polymer Bulletin*, **33**, 665 (1994).
81. Okay, O.; Kurz, M.; Kutz, K. e Funke, W.; *Macromolecules*, **28**, 2728 (1995).
82. Borchardt, H. J. e Daniels, F.; *J. Chem. Ed.*, **33**, 103 (1956).
83. Sichina, W. J., DuPon Co. "Considerations in Modeling of Kinetics by Thermal Analysis", Wilmington, DE 19898.
84. Brown, M.E. e Philpots, J. of Chem. Educ., **55**, 9, 557 (1978).
85. Baudwin, G.; Pretrasanta; Rosseau, A. e Gramièr-Azena, D.; *Eur. Polym. J.* , **28**, 8, 923 (1992).
86. Tobololy, V. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5927 (1958).
87. Pimentel, A. S. e Arbilla, G.; *Química Nova*, **21** (3), 263 (1998).
88. Miranda, M. I. G. Bica, C. I. D. e Samios, D.; *Polymer*, **38** (19), 4843 (1997).
89. Kissinger, H. E.; *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
90. Osawa, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **11**, 1617 (1967).
91. Ojeda, T.; Liberman, S.; Amarim, R. e Samios, D.; *J. Polym. Eng.*, **16**, 105 (1996).

92. Miranda, M. I. G.; Tomedi, C.; Bricos, C. I. D. e Samios, D.; *Polymer*, **16**, 105 (1996).
93. Barret, K. E. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
94. Salla, J. M. e Ramis, X.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 453 (1994).

ANEXO I

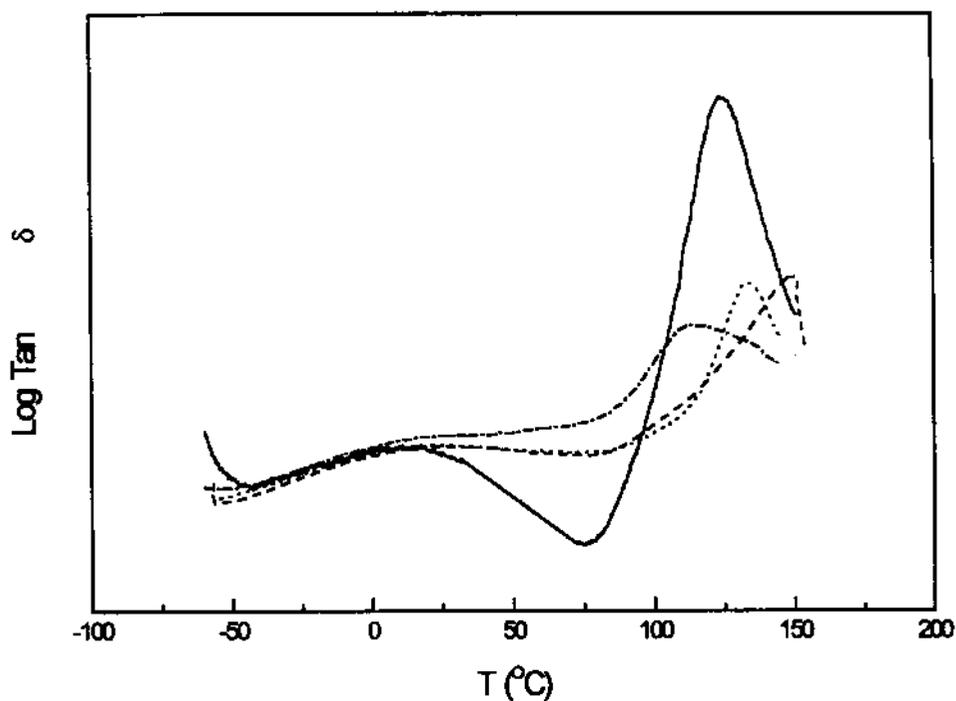


Figura I. Curvas de $\text{Log Tan } \delta \times T$ para o PMMA com diferentes teores de reticulante: 0 (—), 1 (---), 3 (—) e 5 (-.-) % em massa de DEGMA.

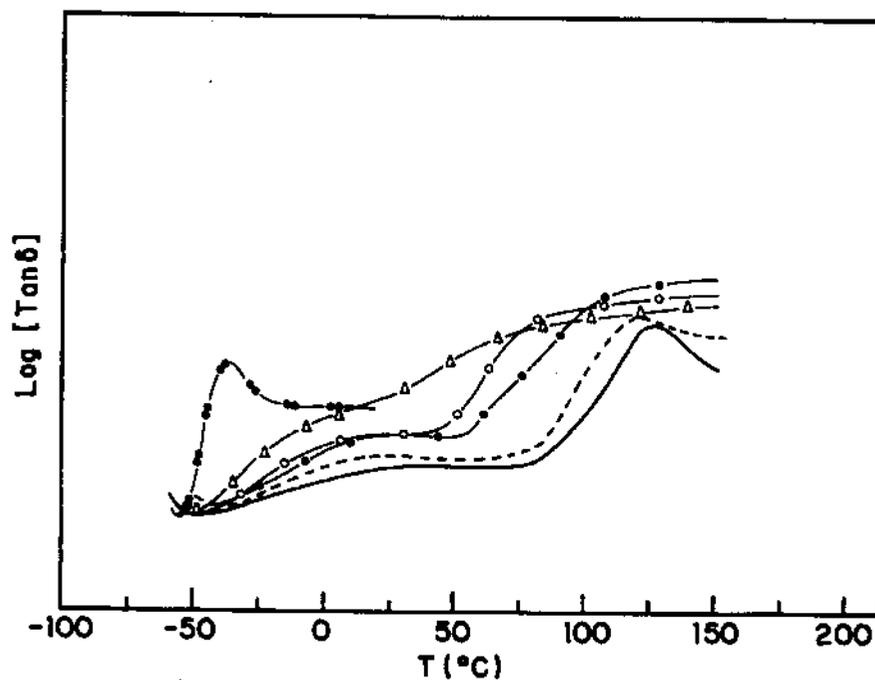


Figura II. Curvas de $\text{Log Tan } \delta \times T$ para as misturas lineares contendo: 0: (—), 10: (—), 20: (●), 30: (○) e 40: (Δ) e 100 (●●) % em massa de P(EPI-co-EO).

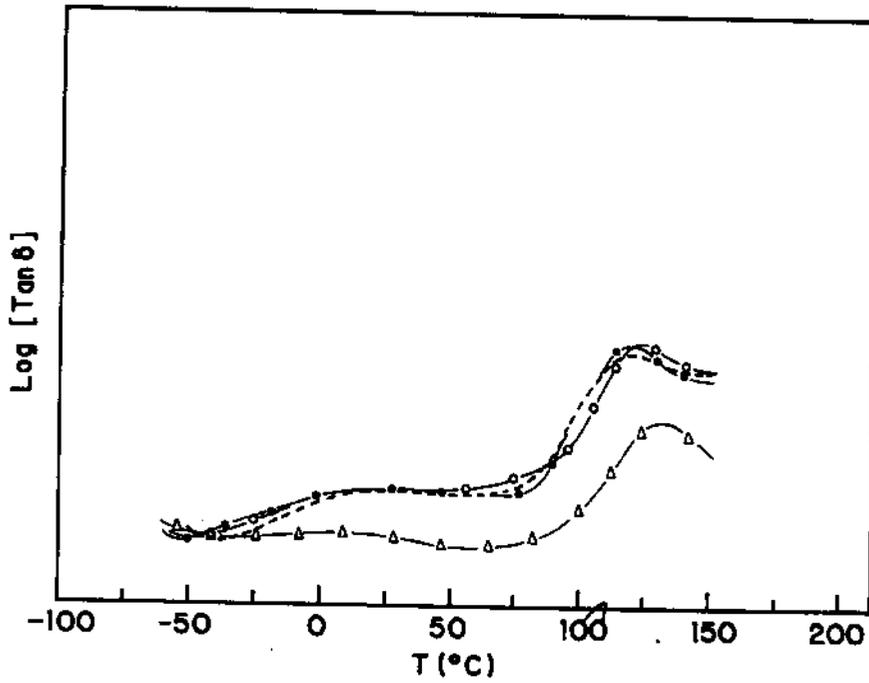


Figura III. Curvas de $\text{Log Tan } \delta \times T$ para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (—), 1: (●), 3: (○) e 5: (Δ) % em massa de reticulante.

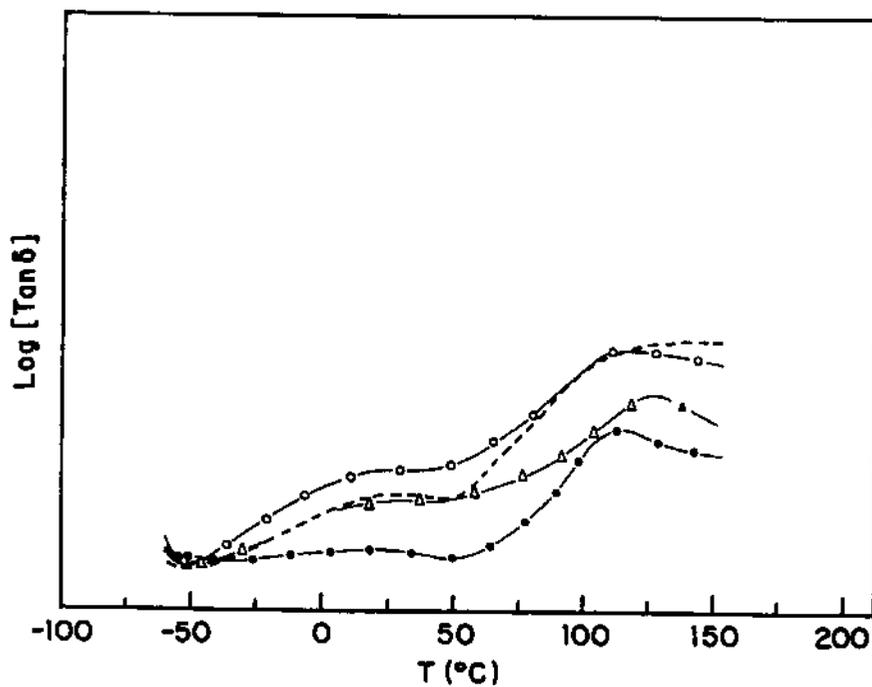


Figura IV. Curvas de $\text{Log Tan } \delta \times T$ para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 20% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (—), 1: (●), 3: (○) e 5: (Δ) % em massa de reticulante.

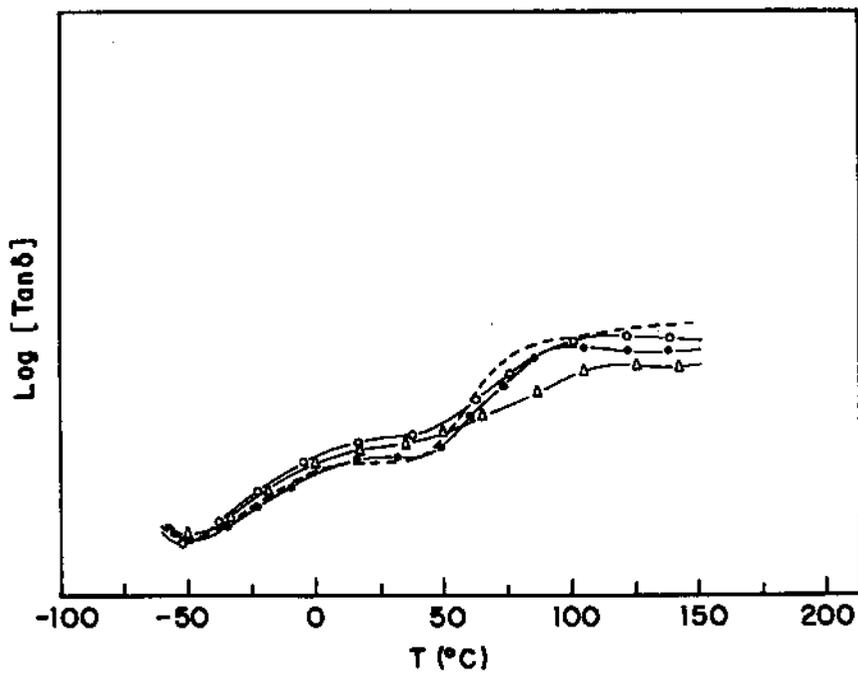


Figura V. Curvas de $\text{Log Tan } \delta \times T$ para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 30% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (---), 1: (●), 3: (○) e 5: (Δ) % em massa de reticulante.

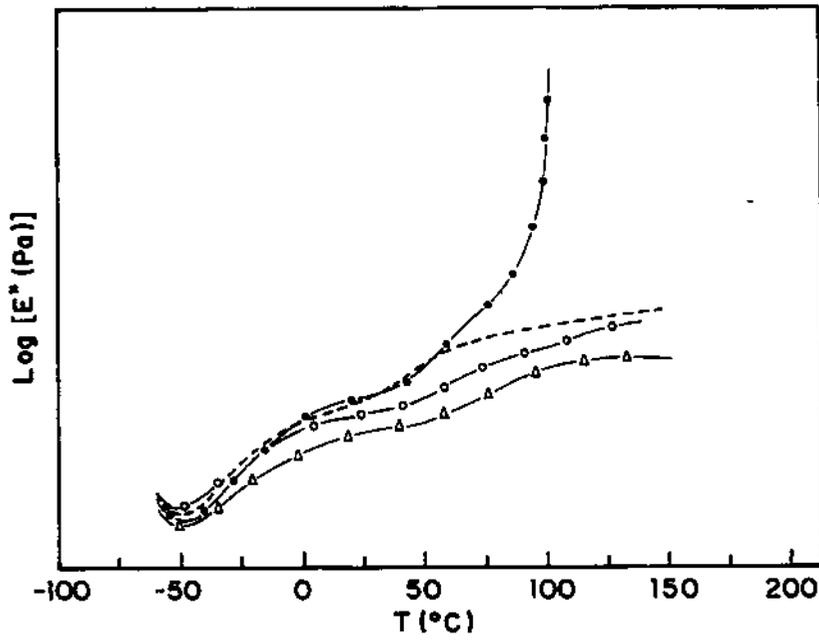


Figura VI. Curvas de Log Tan δ x T para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 40% em massa de P(EPI-co-EO) e 0: (—), 1: (●), 3: (○) e 5: (Δ) % em massa de reticulante.

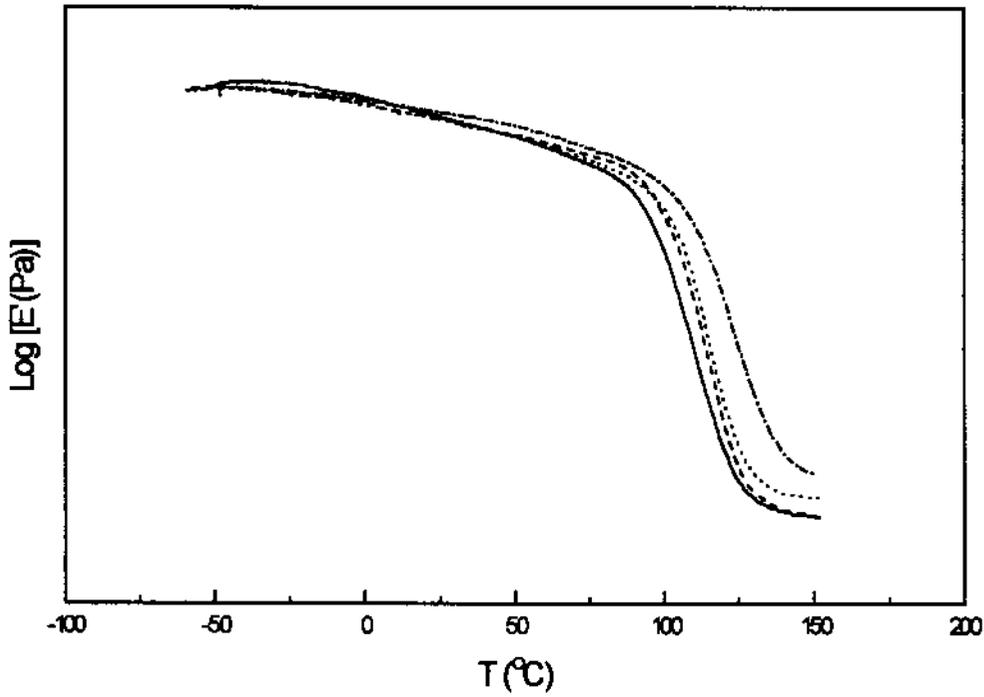


Figura V. Curvas de Log E' x T para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 10% em massa de P(EPI-co-EO) e : 0 (—), 1 (—), 3 (—) e 5 (---) % em massa de reticulante.

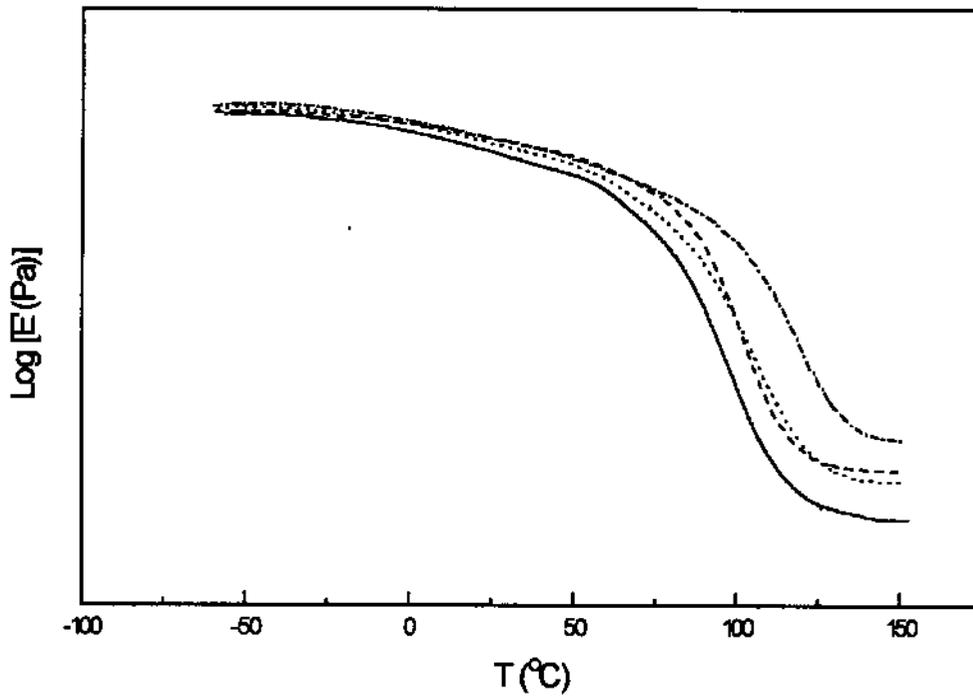


Figura VI. Curvas de Log E' x T para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 20% em massa de P(EPI-co-EO) e : 0 (—), 1 (---), 3 (—) e 5 (-·-) % em massa de reticulante.

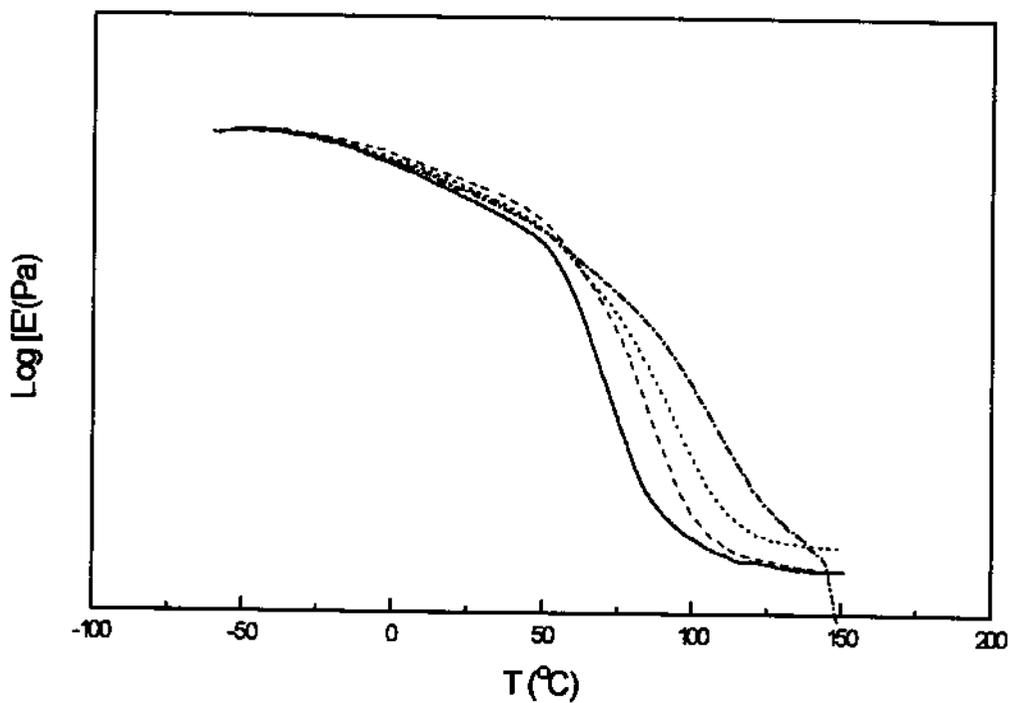


Figura VII. Curvas de Log E' x T para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 30% em massa de P(EPI-co-EO) e : 0 (—), 1 (—), 3 (—) e 5 (---) % em massa de reticulante.

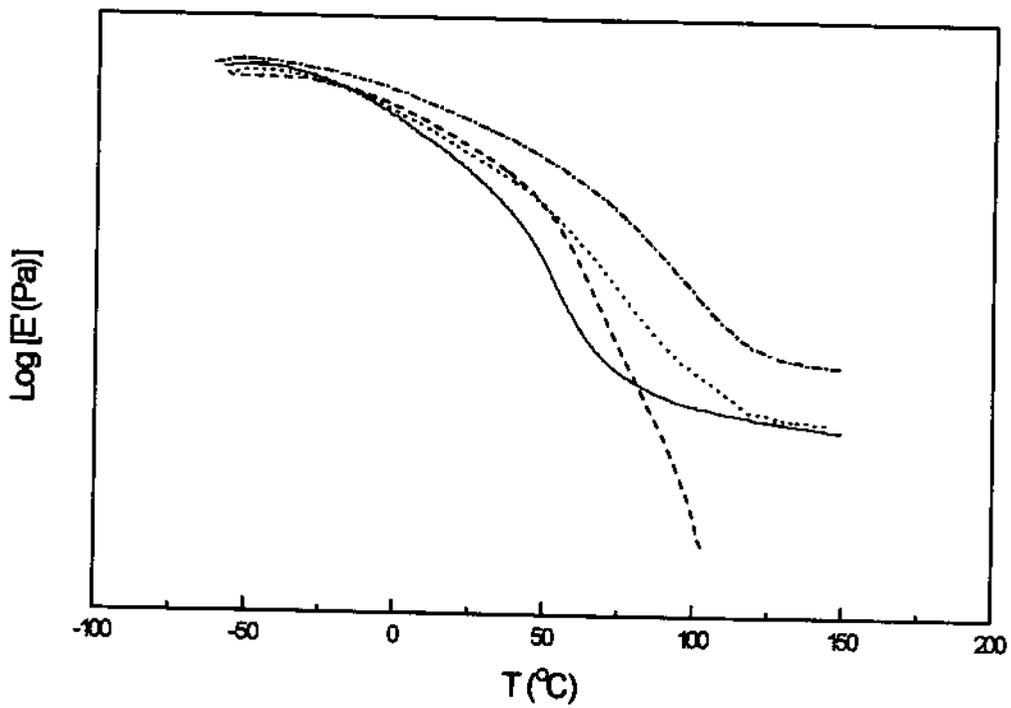


Figura VIII. Curvas de Log E' x T para as misturas PMMA/P(EPI-co-EPI) contendo 40% em massa de P(EPI-co-EO) e : 0 (—), 1 (---), 3 (—) e 5 (-.-) % em massa de reticulante.