

Estudo da Mobilidade Molecular da Mistura Física de EPDM/PP Atático

Naira M. da Silva e Maria Inês B. Tavares

Resumo: A mobilidade molecular de sistemas poliméricos pode ser avaliada através da calorimetria diferencial de varredura (DSC) pela determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da ressonância magnética nuclear (RMN) empregando medidas do tempo de relaxação longitudinal (spin-rede) no eixo rotatório. Estes parâmetros permitiram a detecção de movimentos globais e localizados das cadeias da mistura física EPDM/PPa, os quais estão relacionados ao tamanho dos domínios de compatibilidade.

Palavras-chave: EPDM, PP atático, Mistura física e RMN

INTRODUÇÃO

A caracterização da dinâmica molecular em sistemas poliméricos apresenta uma certa complexidade. A diferença entre as propriedades de um polímero a temperaturas abaixo e acima da T_g está relacionada a mobilidade de suas moléculas, e portanto, a diferença de tempos de relaxação. A transição vítrea é influenciada pelo processo de relaxação e tem sido utilizada na identificação da mobilidade molecular de polímeros e misturas de polímeros. Isto porque a T_g é característica destes materiais e depende da composição; estrutura molecular; peso molecular, configuração e tipo de interação [1-4].

A caracterização da compatibilidade em sistemas poliméricos heterogêneos através de DSC, também é capaz de informar sobre o comportamento de fases. Uma evidência experimental da compatibilidade em misturas de polímeros é a presença de uma única temperatura de transição vítrea, T_g , situada entre as T_g s dos componentes individuais da mistura. Para misturas de polímeros não compatíveis, nos quais ocorre segregação de fases, observa-se T_g s idênticas ou próximas àquelas dos correspondentes polímeros individuais. Para os polímeros que apresentam compatibilidade parcial são observadas T_g s a temperaturas deslocadas em relação a T_g dos polímeros puros. Este deslocamento é tanto maior quanto mais favoráveis forem as interações específicas de cada polímero, e neste último caso, é comum se verificar também o alargamento da transição vítrea, como um indício de microheterogeneidade [5].

A técnica de calorimetria diferencial de varredura, entretanto, não informa completamente a respeito da compatibilidade de polímeros em escala molecular. Quando o tamanho dos domínios de miscibilidade são menores que 150Å será detectada uma única T_g , mesmo que haja micro separação de fases entre os microdomínios das diferentes espécies monoméricas. Esta microheterogeneidade pode estar relacionada com variações de concentração e implica em uma mistura não homogênea ou não compatível a nível segmental [6].

A espectrometria de ressonância magnética nuclear tem sido um dos métodos mais eficazes na caracterização de misturas de polímeros, e permite uma avaliação detalhada sobre mobilidade e compatibilidade entre componentes poliméricos [7,8].

A utilização em conjunto das técnicas de polarização cruzada (CP)/rotação segundo ao ângulo mágico (MAS) e forte desacoplamento de hidrogênio (HPHD), gera um método que permite a obtenção de espectros de carbono-13 de alta-resolução no estado sólido. Apenas a técnica CP/MAS não é suficiente para a determinação da heterogeneidade microscópica, já que o comportamento dos spins nucleares de carbono-13 depende das características de relaxação do núcleo de hidrogênio a este acoplado. Todavia, uma varredura de espectros de carbono-13 com tempos de contato diferentes (VTC) propicia a detecção do tempo de relaxação do hidrogênio

Naira M. da Silva e Maria Inês B. Tavares* - (Instituto de Macromoléculas/UFRJ, CP 68525, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ).
(Enviar correspondência para *)

no eixo rotatório ($T_{1H\rho}$), o qual depende da mobilidade molecular do sistema. Este parâmetro é observado na faixa de frequência de KHz (menor do que a frequência do campo magnético externo - MHz) e é sensível a detecção da homogeneidade relativa a domínios de pequenos tamanhos de cadeia (2nm) [9,10].

Este trabalho teve o objetivo de estudar a mobilidade molecular do sistema EPDM/PPa através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura - pela determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , e por RMN - através da medida de $T_{1H\rho}$, por serem parâmetros que sofrem a influência direta da mobilidade das cadeias, processos de relaxação e tipo de interação. Este estudo propicia uma valiosa fonte de informações para a determinação da faixa de compatibilidade do sistema EPDM/PPa.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de elastômeros (EPDM A e EPDM B), obtidos por cortesia da Nitriflex S.A e o polipropileno atático cedido pela Polibrasil S.A., os quais apresentam as características físicas ilustradas na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1 - Caracterizações físicas do EPDM A, EPDM B e PPa obtidas por NMR e distribuição de peso molecular obtidas por SEC.

Amostra	E Peso%	P Peso%	EBN Peso%	M_w/M_n
EPDM A	58,8	39,7	1,5	2,8
EPDM B	62,4	30,4	7,2	11,8
PPa	-----	-----	----	6,5

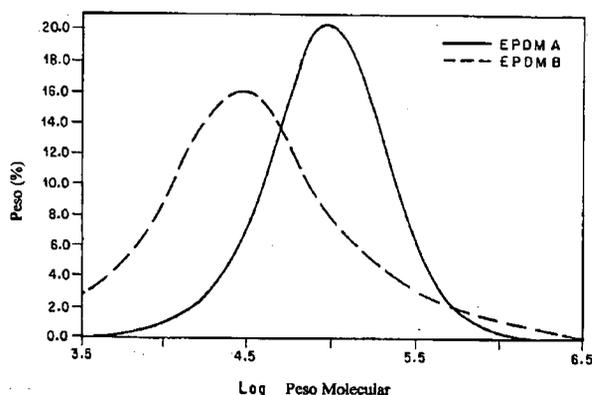


Figura 1 - Curvas de distribuição de peso molecular para o EPDM A e o EPDM B.

Preparação das Amostras

As misturas físicas dos polímeros utilizados neste trabalho foram obtidas em câmara de mistura interna de Plastógrafo Brabender à temperatura de 140°C, utilizando-se misturadores do tipo Roller mix operando à velocidade de 50 rpm e tempo de mistura de 20 minutos.

Caracterização física das amostras

Os resultados de calorimetria diferencial de varredura foram obtidos em DSC DuPont modelo 9900 operando à velocidade de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, na faixa de temperatura de -100 a 100°C.

Os espectros de RMN de carbono-13, utilizados para o cálculo do parâmetro $T_{1H\rho}$ foram obtidos através da técnica de CP/MAS com VTC. Este cálculo foi extraído do gráfico que relaciona o logaritmo da intensidade do sinal de RMN x tempo de contato (mili-segundos), conforme representado na Figura 2 [8,10]. O intervalo entre pulsos (delay) 2 segundos, e a faixa de tempo de contato variou de 200 a 8000 μ s (micro-segundos).

A expressão 1 é utilizada para o cálculo do parâmetro $T_{1H\rho}$:

$$S(t) = [1 - \exp(-t/T_{CP})] \exp(-t/T_{1\rho}) \quad (1)$$

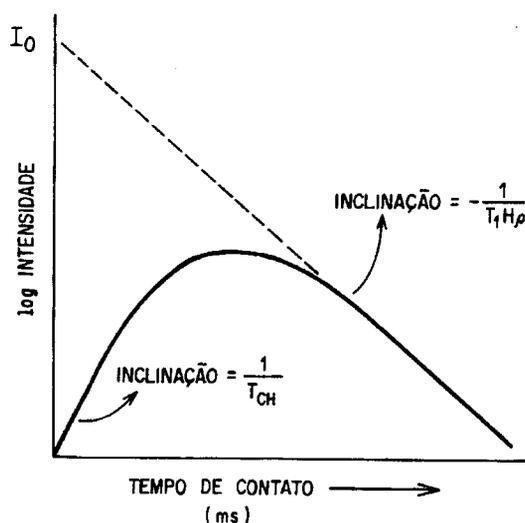


Figura 2 - Intensidade do sinal de RMN do núcleo de carbono-13 x tempo de contato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise da Mobilidade e Compatibilidade Molecular do Sistema EPDM/PPa através de DSC

As Figuras 3a e 3b ilustram as curvas de DSC obtidas para os elastômeros (EPDM A e EPDM B), PPa e suas

respectivas misturas.

Na Figura 3a estão assinaladas as transições de segunda ordem (T_g) para o sistema EPDM A/PPa. Para as composições EPDM A/PPa até 55/45 foram observadas apenas uma T_g localizada a temperaturas próximas a T_g do EPDM A.

Isto indicou que nesta faixa de composição há compatibilidade entre os componentes. Para composições EPDM A/PPa 50/50 a 30/70 foram detectadas duas T_g s o que é uma indicação de separação de fases.

A Figura 3b sugere que há compatibilidade entre as misturas EPDM B/PPa até 55/45 caracterizada pela presença de uma única T_g próxima a T_g do EPDM B. Para o sistema de EPDM B/PPa na proporção 50/50 verificou-

Tabela 2 - Resultados de DSC para o sistema EPDM-A/PPa

Sistema EPDM A/PPa	T_g (°C)
0/100	-16
100/0	-54
97/3	-53
90/10	-52
55/45	-49
50/50	-50 e -20
30/70	-49 e -12

Tabela 3 - Resultados de DSC para o sistema EPDM-B/PPa

Sistema EPDM B/PPa	T_g (°C)
0/100	-16
100/0	-49
97/3	-49
90/10	-48
55/45	-42
50/50	-44
30/70	-47 e -22

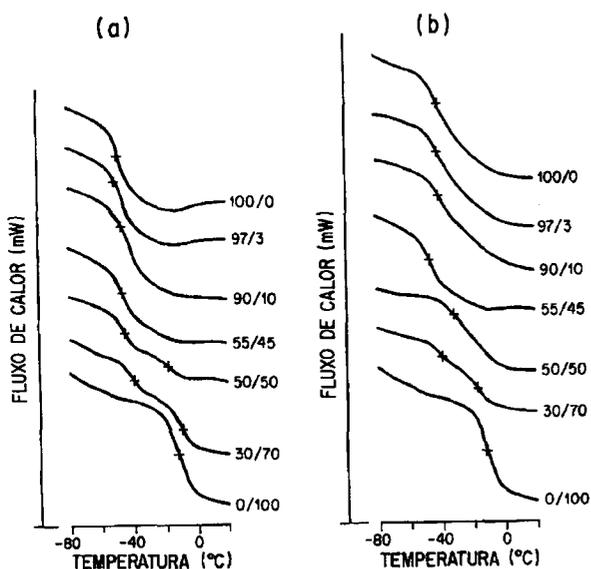


Figura 3 - a) Curvas de DSC para o sistema EPDM A/PPa.

b) Curvas de DSC para o sistema EPDM B/PPa.

se um alargamento da faixa de transição, o que tornou possível a determinação de um único valor para este parâmetro; isto indica que nesta composição possivelmente há o início da separação de fases. A mistura EPDM B/PPa 30/70 não deixou dúvidas na análise por DSC quanto a sua total incompatibilidade.

As Tabelas 2 e 3 mostram os valores médios obtidos para a T_g de EPDM A, EPDM B, PPa e suas respectivas misturas. Pela comparação entre as T_g s de EPDM A (-54°C) e EPDM B (-49°C) verificou-se que estes materiais possuem alta flexibilidade. O PPa ($T_g = -16^\circ\text{C}$) pode ser considerado como um plastificante polimérico, porém de mais baixa flexibilidade quando comparado aos elastômeros.

A mobilidade molecular do sistema EPDM/PPa pode ser estudada através de DSC, considerando a influência da concentração do plastificante, PPa, sobre a mobilidade destes materiais.

A função do plastificante é promover flexibilidade, diminuir a viscosidade do material no estado fluido, a T_g e o módulo de elasticidade [11,12]. Entretanto, no estudo desenvolvido para o sistema EPDM/PPa, o PPa pode ser classificado como plastificante tendo em vista a verificação dos efeitos da diminuição da viscosidade da mistura durante o processamento e a diminuição do módulo de elasticidade. Contudo, os valores de T_g registrados para os EPDMs puros permaneceram praticamente inalterados para as composições de mistura, o que foi associado a uma característica de plastificação, considerando a diferença entre as T_g s dos elastômeros e do polipropileno atático.

Análise da Mobilidade Molecular e Compatibilidade por RMN

A caracterização da mobilidade de misturas de polímeros ou de um sistema isolado, baseia-se na determinação do mecanismo de difusão dos spins nucleares.

A energia dissipada no processo de relaxação de um spin nuclear pode ser transmitida através da amostra devido a existência de uma forte interação dipolar entre os núcleos; isto ocorre somente se os núcleos estiverem relativamente próximos entre si. A relaxação da polarização do spin é capaz de indicar a proximidade espacial entre as cadeias poliméricas e, para misturas, a compatibilidade entre os componentes.

No caso do hidrogênio, a difusão dos spins é muito eficiente devido as fortes interações dipolares (H-H) existentes. O tempo de relaxação spin-rede do hidrogênio no eixo rotatório $T_{1H\rho}$, em sólidos, representa um valor médio do tempo de relaxação de todos os núcleos de hidrogênio.

Em materiais poliméricos, este valor é afetado pela proximidade entre as cadeias e será diferente do valor dos homopolímeros puros, para misturas homogêneas [13].

As Tabelas 4 e 5 listam os valores de $T_{1H\rho}$ medidos para o grupo CH_2 referente ao EPDM ($\delta = 30,65$ ppm) nos sistemas EPDM A/PPa e EPDM B/PPa, respectivamente. Para o polipropileno atático $T_{1H\rho}$ foi calculado com base no pico de maior intensidade (= 26,68 ppm).

Tabela 4 - Valores de $T_{1H\rho}$ para o sistema EPDM A/PPa

Sistema EPDM A/PPa (phr)	$T_{1H\rho}$ (ms)
0/100	2,6
100/0	3,5
95/5	4,1
75/25	4,7
70/30	4,0
65/35	4,4
60/40	3,0
55/45	3,2
50/50	1,1
30/70	2,4

phr - partes por 100 partes da resina.
ms - mili-segundos

Tabela 5 - Valores de $T_{1H\rho}$ para o sistema EPDM B/PPa

Sistema EPDM A/PPa (phr)	$T_{1H\rho}$ (ms)
0/100	2,6
100/0	5,7
95/5	4,1
75/25	4,3
70/30	4,5
65/35	4,3
60/40	4,1
55/45	2,6
50/50	2,5
30/70	2,5

É sabido que a medida de $T_{1H\rho}$ exprime o valor médio representativo da mobilidade molecular de uma amostra, e em uma mistura de polímeros, a faixa de composição para a qual é detectado um único valor para este parâmetro (representativo da média) corresponde ao domínio de compatibilidade do sistema [8,10,14,15-17].

Da análise dos valores de $T_{1H\rho}$ (Tabelas 4 e 5) foi observado que para o sistema EPDM A/PPa 97/3 a 65/35 os valores de $T_{1H\rho}$ representam um valor médio, porém diferente dos valores de $T_{1H\rho}$ detectados para os polímeros puros.

O mesmo foi observado para o sistema EPDM B/PPa 97/3 a 60/40. Os valores do parâmetro $T_{1H\rho}$ das misturas indicam que nos intervalos de composições estudados as amostras possuem um único domínio de mobilidade e como consequência apresentam compatibilidade.

CONCLUSÕES

Como as medidas de tempo de relaxação do hidrogênio no eixo rotatório são sensíveis a movimentos moleculares de cadeia pequena (segmentos curtos ou localizados), a faixa de compatibilidade delimitada por este parâmetro para os sistemas estudados, revelou que o sistema EPDM B/PPa apresenta maior extensão de compatibilidade até 55/45, enquanto que o sistema EPDM A/PPa mostrou-se compatível até 60/40.

A avaliação das compatibilidade analisada através da T_g e $T_{1H\rho}$ mostra a sensibilidade de $T_{1H\rho}$ quando comparado as medidas de T_g , já que houve maior delineamento dos limites de separação entre as fases dos sistemas estudados.

AGRADECIMENTOS

À Claudia Guimarães de Souza por cálculos realizados na Varian S.A., Palo Alto, USA.

À coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo patrocínio a este trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - TAVARES, M.I.B, MONTEIRO, E.E.C, HARRIS, R.K. AND KENWRIGHT, A - "NMR Study of Plasticized PVC" - em publicação.
- [2] - CHENG, H.N. - "NMR Characterization of Polymers" in Modern Methods of Polymer Characterization, eds., H.G. Barth and J.W. Mays, John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [3] - TURI, G.A. - "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, Inc., New York, 1981.
- [4] - J.R.FRIED - "Applications of Thermal Analysis" to the Study of Polymer Blends" in J.V. Dawkins - Developments in Polymer Characterization, Applied Science Publishers Ltd, New York, 1983.
- [5] - OLABISI; O. ROBENSON, L.M. AND SHAW, M.T. - "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1969.
- [6] - SILVA, N.M. - "Preparação da mistura física do terpolímero etileno-propileno- dieno/polipropileno atático e caracterização através de análise térmica e ressonância magnética nuclear", Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1994, 168p., (Mestrado).
- [7] - TAVARES, M.I.B. - "Estudos de Sistemas de PVC com Plastificantes Através da medida dos Tempos de Relaxação dos Núcleos de Próton e Carbono-13", Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1991, 222p., (Doutorado).
- [8] - TAVARES; M.I.B., MONTEIRO; E.E.C., KENWRIGHT, A. AND HARRIS, R.K. - Polymer Bulletin, 30, 677-684 (1993).
- [9] - CHIU, J. - J.Macromol.Sci.Chem., A8, 3-23 (1974).
- [10] - SCHAEFER; J. STEJSKAL, E.O. AND BUCHDAHL, R. - Macromolecules, 10, 384-405 (1977).
- [11] - MANLEY, T.R. - "Thermal Methods of Analysis". In C.W. Evans - Developments in Rubber and Rubber Composites, Applied Science Publishers LTD, London, 1983.
- [12] - FLYNN, J.H. - "Thermal Analysis" in H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger and G. Menges - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York, Supplement Volume, 1985.
- [13] - FENG; H., FENG, Z. AND SHEN, L. - Polymer, 34(12), 2516-2519 (1993).
- [14] - KALINOWSKI, K.O., BERGER, S. AND BRAWN, S. - "Carbon-13 NMR Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [15] - AXELSON, D.E. AND RUSSELL, K.E. - Polym.Sci., 11, 221-282 (1985).
- [16] - LEVI, G.C. AND NELSON, G.L. - "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists ", John Wiley & Sons , Inc., New York, 1972.
- [17] - SCHAEFER, J. AND STEJSKAL, E.O. IN LEVY, C.G. ed., "Topics in Carbon-13 NMR Spectroscopy", 3, John Wiley & Sons, New York, 1979.

Recebido em 09/05/94
Aprovado em 20/09/94