

Avaliação da influência da massa molar e da composição de poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) sobre a miscibilidade de suas blendas com o poli(metacrilato de metila).

Renato Turchette e Maria Isabel Felisberti

INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP - Caixa postal: 6154 - CEP:13.083-970

e-mail - turchete@iqm.unicamp.br ou misabel@iqm.unicamp.br

Abstract

The aim of this work is the study of the miscibility of blends of poly(methylmetacrylate), (PMMA) and poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide), copolymers (ECO). A commercial ECO was fractionated and fractions with different compositions and molecular weight were obtained.

The PMMA blends and different ECO fractions were characterized by differential scanning calorimetry, DSC, the results indicate that the miscibility of PMMA and ECO copolymers is governed by the composition of copolymer.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo a determinação da janela de miscibilidade de blendas de poli(metacrilato de metila), PMMA, com copolímeros poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), ECO. O copolímero ECO comercial foi fracionado, obtendo-se frações com diferentes composições e massas molares.

As blendas de PMMA e das diferentes frações de ECO obtidos por *casting* foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os resultados indicam que a miscibilidade é governada principalmente pela composição do copolímero.

Palavras-chave: Fracionamento, Miscibilidade, Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), Poli(metacrilato de metila)

Introdução

A miscibilidade de blendas poliméricas é função da natureza dos polímeros e da sua massa molar. No que diz respeito a massa molar, o seu aumento geralmente causa uma diminuição da miscibilidade. Quanto à natureza química, polímeros contendo grupos capazes de interagir através de ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, são os que apresentam maior probabilidade de serem miscíveis entre si ¹.

Uma forma de promover a miscibilidade entre polímeros é a utilização de copolímeros. Assim, uma blenda entre A e B pode ser imiscível, mas a blenda entre A e BC pode ser miscível².

Normalmente os polímeros sintéticos apresentam uma distribuição de massas molares ampla, causada pela natureza estatística do processo de polimerização. Uma completa descrição da distribuição de massas molares é necessária para entender as propriedades físicas, mecânicas e reológicas de polímeros. Do ponto de vista tecnológico, a alta polidispersidade confere aos polímeros boas características de processabilidade e de propriedades do produto acabado. Do ponto de vista termodinâmico, a alta polidispersidade dificulta muitas vezes o entendimento e a discussão do comportamento de polímeros, principalmente em misturas. Desta forma, torna-se útil o fracionamento de polímeros, que além de proporcionar frações com diferentes massas molares, pode resultar em frações com diferentes composições, no caso de copolímeros.

O objetivo deste trabalho é a determinação da janela de miscibilidade do PMMA com copolímeros poli(epicloridrina-co-óxido de etileno). O ECO é um copolímero que apresenta ampla distribuição de massa molar e de composição, desta forma o fracionamento resulta em frações que diferem tanto em massa molar, como em composição. Na literatura é descrito que o poli(metacrilato de metila), PMMA, é miscível com a epicloridrina, e com o poli(óxido de etileno), PEO³, ainda que hajam controvérsias ⁴.

As frações de ECO obtidas a partir do fracionamento pela adição de não-solvente foram utilizadas para preparar as blendas com PMMA. A miscibilidade das blendas foi investigada por calorimetria diferencial de varredura, (DSC).

Experimental

Materiais Utilizados

Os materiais utilizados neste trabalho estão descritos na Tabela 1:

Tabela 1: Polímeros de partida

Material	Mn ^(a) Kg/mol	Mw/Mn ^(a)	Origem
ECO equimolar	130	10	Zeon-Chem.Inc
PMMA atático	41	2,5	Sintetizado em Laboratório ^(b)

(a) Dados obtidos por GPC.

(b) Polimerização radicalar em solução⁵.

Fracionamento por adição de um não-solvente (FS)

Foram preparadas soluções a 2 % m/V de ECO, em tetrahydrofurano, THF anidro. As soluções filtradas foram transferidas para funis de separação, aos quais adicionou-se alíquotas de não-solvente. Como não-solventes foram utilizadas a água e o etanol.

A precipitação do copolímero foi detectada pela turvação da solução e conseqüente separação de fases. A fase rica em polímero, foi recolhida, centrifugada a 2000 rpm por 20 minutos e lavada com álcool. Diferentes frações foram recolhidas com subsequentes adições de não-solvente. As frações foram secas a vácuo por 48 horas a temperatura ambiente.

Caracterização das frações de ECO

Foram realizadas análises de ressonância magnética nuclear (RMN¹H) à temperatura ambiente, nos espectrômetros de ressonância magnética nuclear Bruker AC 300/P e Varian Gemini 2000, com campo $\beta = 7,05$ Tesla, utilizando dimetilsulfóxido deuterado, DMSO-*d*₆, como solvente. A massa molar e sua distribuição foram determinadas por cromatografia de permeação em gel no cromatógrafo líquido de alta eficiência, com bomba de injeção Waters 510, injetor U6K, detector de índice de refração Waters 410, coluna de styragel HR 5E, com eficiência de separação na faixa de 2000 a 4×10^6 daltons, utilizando THF anidro como solvente.

Blendas de PMMA e de ECO

As blendas de PMMA e ECO, foram preparadas por “casting” a partir de soluções em THF anidro nas composições 20, 40, 60 e 80 % em massa. Após 48 horas de agitação as

soluções foram transferidas para placas de Petri e mantidas em uma câmara fechada sob fluxo lento e constante de argônio, com o objetivo de arrastar o solvente. Em seguida as blendas foram mantidas em estufa a vácuo por 8 horas a 70 °C, para a eliminação do solvente residual.

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada para avaliar a miscibilidade das blendas. Cerca de 10 mg de cada composição da blenda foram pesadas em porta amostras de alumínio. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio (fluxo de 50 cm³/min) no equipamento DSC 2910 TA Instruments, seguindo o programa de análise: temperatura inicial de -80 °C; rampa de aquecimento de 20 °C/min até 160 °C; isoterma de 3 minutos; rampa de resfriamento de 20 °C/min até -80 °C; isoterma de 10 minutos e rampa de aquecimento de 20 °C/min até 160 °C.

O primeiro aquecimento teve como objetivo eliminar a história térmica do material, desta forma, para fins analíticos, utilizou-se somente o segundo aquecimento.

Resultados e Discussão

Fracionamento por adição de um não solvente (FS)

Para diferenciar as frações obtidas com os dois não-solventes (água e etanol), adotou-se a seguinte convenção:

- O número que sucede a sigla “FS” refere-se ao não-solvente utilizado, sendo: 1 para a água, ou 2 para o etanol.
- O número que vem após o hífen representa a porcentagem volumétrica de não-solvente adicionado para obter a correspondente fração.

A caracterização por RMN¹H revelou que o copolímero foi fracionado por composição. A não resolução dos picos da PEPI, e a proximidade dos deslocamentos químicos dos hidrogênios dos segmentos epícloridrina e óxido de etileno, dificultou a análise quantitativa de algumas frações.

A epícloridrina, EPI, (Figura 1), possui um carbono assimétrico, podendo gerar diferentes acoplamentos de segmentos na polimerização. Isto é devido a possibilidade de quebra de uma das duas ligações (C-O), o grupo epoxi da EPI, gerando a unidade monomérica $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-$ denominada cabeça (H) ou o grupo $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2)\text{Cl}-$ denominado cauda (T)⁷.

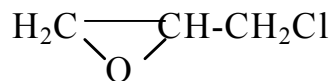


Figura 1: Estrutura da epicloridrina, EPI.

Na Tabela 2 encontram-se os deslocamentos químicos, as atribuições e constantes de acoplamento para as diferentes regioseqüências da PEPI⁷.

Tabela 2: Deslocamentos químicos, atribuições e constantes de acoplamento para diferentes regioseqüências da PEPI⁷.

Deslocamento Químico (ppm)	Segmento	Atribuição:	Constante de Acoplamento (Hz)
3,62	T-H:T-H e T-H:T-T	CH ₂ Cl	11,8
3,75	T-T:H-H e H-H:T-H	CH ₂	6,4
3,62	T-H:T-H e T-H:T-T		
3,51	T-T:H-H e T-H:T-T	CH ₂	6,7
3,66	T-T:H-H e H-H:T-H		
3,85	T-T:H-H e H-H:T-H	CH	5,6

Através da análise de RMN¹H, foi possível obter a razão molar de epicloridrina por óxido de etileno (EPI/EO), para o ECO e suas frações. O homopolímero de óxido de etileno, PEO, apresenta um único sinal em aproximadamente 3,5 ppm relativo aos hidrogênios metilênicos dos segmentos CH₂O⁶. A epicloridrina apresenta um espectro com sinais característicos na faixa de 3,65 a 3,80 ppm⁷.

Na Tabela 3 são apresentadas as características das frações de ECO.

Tabela 3: Caracterização das frações do copolímero ECO.

Fração	Razão molar EPI/EO	Mn ^(a) Kg/mol	Mw ^(a) Kg/mol	% em massa de cada fração
ECO	1,3	130	1450	—
FS1-16	2,1	242	2505	26
FS1-16,5	2,0	80	909	13
FS2-30	1,8	39	465	3,15
FS2-45	2,6	196	1560	1,7

(a) Dados obtidos por GPC.

A primeira fração obtida com o não-solvente etanol (FS2-30), apresentou-se parcialmente solúvel e por isso foi filtrada. Sendo assim a massa molar determinada corresponde apenas a fração solúvel. Este fato explica a menor massa molar da fração FS2-30 em relação à massa da fração FS2-45, quando se esperava justamente o contrário.

A água mostrou-se um não-solvente mais efetivo que o etanol na precipitação de ECO a partir de soluções de THF, pois menores volumes do primeiro resultaram em maior fração de precipitado. Entretanto, para ambos não-solventes não foi possível recuperar 50 % do polímero original. No fracionamento com água, após o recolhimento da fração FS1-16,5 a aparência da solução não mudou, mesmo com subseqüentes adições de água, não ocorrendo fracionamento. Obteve-se uma dispersão estável, sugerindo que a fração de moléculas ECO com menor massa molar é constituída predominantemente de segmentos de óxido de etileno, solúveis em água e em etanol.

Os dados da Tabela 3 evidenciam que o ECO além de ter sido fracionado por composição, também foi fracionado por massa molar. No fracionamento com etanol verificou-se que este foi mais eficiente que a água para fracionar por composição, pois foram obtidas frações desde razão molar EPI/EO 1,8 até 2,6; sendo que o ECO de partida apresentou razão 1,3.

Caracterização das Blendas

Na Figura 2 é apresentada a dependência da temperatura de transição vítrea, T_g e da largura da transição, com a composição das blendas ECO/PMMA.

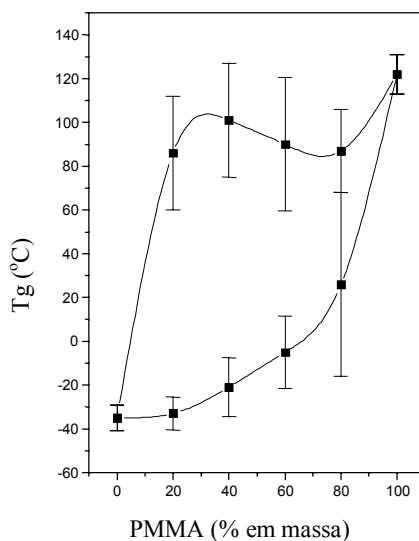


Figura 2: Dependência da T_g com a composição das blendas do ECO com PMMA. A barra indica a largura da transição.

As blendas PMMA/ECO apresentam duas transições vítreas, indicando a imiscibilidade em toda a faixa de composição. Entretanto as transições ocorrem em temperaturas intermediárias à dos componentes puros, sendo que o aumento do teor de PMMA nas blendas causou maior deslocamento das transições em relação à dos componentes puros.

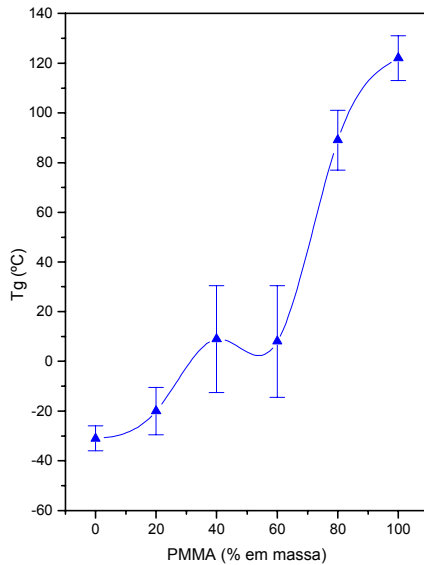


Figura 3: Dependência da Tg com a composição das blendas da fração FS1-16 com PMMA. A barra indica a largura da transição.

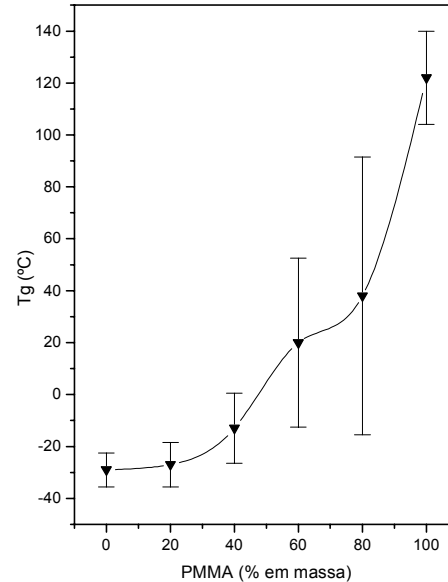


Figura 4: Dependência da Tg com a composição das blendas da fração FS1-16,5 com PMMA. A barra indica a largura da transição.

As blendas de PMMA com a fração FS1-16 (Figura 3), apresentam uma única transição vítrea, indicando miscibilidade. A fração FS1-16 é mais rica em epícloridrina do que o ECO-não fracionado, entretanto a massa molar da fração é maior. Este resultado mostra claramente, que o fator que governa a miscibilidade é a composição do ECO, e não sua massa molar, uma vez que é esperado uma diminuição da miscibilidade com o aumento da massa molar

A principal diferença entre as frações FS1-16 e FS1-16,5, é na massa molar (Tabela 3), entretanto o comportamento das blendas com PMMA é similar nos dois casos, (Figuras 3 e 4), reforçando a conclusão de que a miscibilidade das blendas de ECO e PMMA é mais afetada pela composição do que pela sua massa molar.

Na Figura 5 e 6 são apresentadas as dependências da Tg e da largura da transição com a composição das blendas de PMMA com as frações FS2-30 e FS2-45, respectivamente.

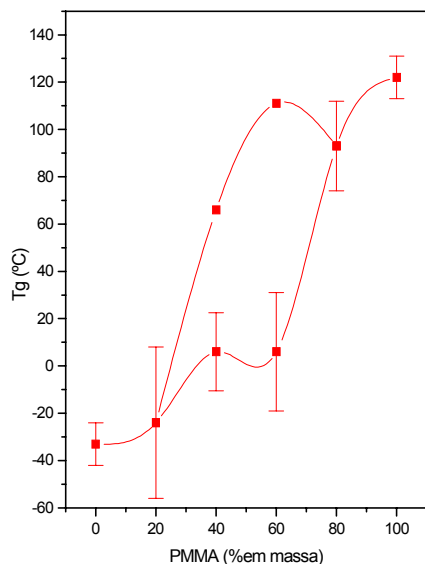


Figura 5: Dependência da Tg com a composição das blendas da fração FS2-30 com PMMA. A barra indica a largura da transição.

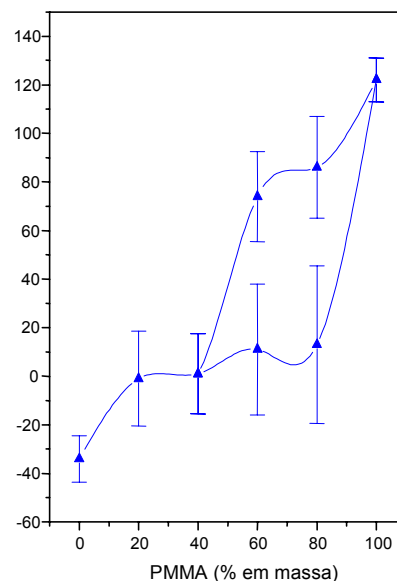


Figura 6: Dependência da Tg com a composição das blendas da fração FS2-45 com PMMA. A barra indica a largura da transição.

As frações FS2-30 e FS2-45, obtidas utilizando-se o etanol como não solvente, diferenciam-se entre si tanto em relação a massa molar como em composição, sendo que a fração FS2-30 apresenta tanto a massa molar como o teor de epícloridrina menores que a fração FS2-45. O comportamento das blendas com o PMMA (mostrado nas Figuras 5 e 6), é bastante similar, mostrando novamente que o fator determinante da miscibilidade é a composição do copolímero ECO.

Conclusões

A composição do copolímero ECO, assim como a sua massa molar, determinam a miscibilidade das blendas com o PMMA. Copolímeros de ECO com composição similar tem sua miscibilidade aumentada com a diminuição da massa molar da fração, como esperado. Por

outro lado, o aumento do teor de epícloridrina no copolímero ECO em geral resulta no aumento da miscibilidade com o PMMA.

Agradecimento

A Fapesp pelo apoio financeiro (processo nº 98/03536-7)

Referências Bibliográficas

- [1] Paul, D.R; Newman, S., *Polymer Blends*, Academic Press, NY, (1978).
- [2] Walsh, D. J.; *Polymer Blends* em “Comprehensive Polymer Science”; Allen, G.; Bevington, J. C.; (eds) 1ª; Pergamon Press, Great Britain; vol. 2; p 135-153 (1989)
- [3] Fernandes, A. C.; Barlow, J.W e Paul, D.R., *J. Appl. Polym. Sci.* 32, 5481 (1986).
- [4] Cabral, L. C.; em “Blendas de Poli(epícloridrina) e Poli(metacrilato de metila)” em *Dissertação de Mestrado*; Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química; Campinas, Brasil
- [5] Cooper. A. R, in *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons; New York; vol. 10; p. 1-2 (1986).
- [6] Haslam, J.; Willis, H. A.; Squirrel,D.C.M., “Identification and Analysis of Plastics”, Heyden, Londres, (1981).
- [7] Lindfors, K. R.; Pan, S.; Dreyfuss, P.; *Macromolecules.* 26, 2919 (1993).