



BLENDAS DE POLI(ESTIRENO) E POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE METILA)

Vinicius Serves* e Maria Isabel Felisberti
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Cx. Postal 6154 CEP: 13083-970 Campinas -SP
*g963374@iqm.unicamp.br

Abstract

The aim of this work is the determination of the miscibility window of PS and P(S-co-MMA) polymer blends. This was achieved using the optical properties of the blends and DSC technique, after thermal treatment. The results showed that the miscibility of these blends is determined by the composition of the copolymer rather than the proportion of the polymer in the blend, that is, copolymers blends rich in styrene are miscible with PS. Annealing proved efficient only for blends with copolymers rich in methyl methacrylate.

PALAVRAS-CHAVE:

Blendas; Miscibilidade, Tratamento Térmico; Transição Vítreá; PS e P(S-co-MMA)

É observado experimentalmente que copolímeros tendem a ser mais miscíveis com outros polímeros do que os correspondentes homopolímeros. A faixa de composição do copolímero e de suas blendas em que se observa miscibilidade é denominada “janela de miscibilidade”. Por exemplo, alguns copolímeros de etileno/acetato de vinila, EVA, são miscíveis com PVC, sendo que o polietileno e o poli(acetato de vinila) são imiscíveis com o PVC¹.

Este trabalho tem como objetivo a determinação da janela de miscibilidade da blendas de PS e P(S-co-MMA) através de aspectos óticos das blendas e da técnica instrumental de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

A temperatura de transição vítreá para o PS é de 100°C, enquanto que para os copolímeros ela varia com a composição, de 103 a 115 °C², o que dificulta a resolução das transições nas blendas.

A transição vítreá se manifesta em um experimento calorimétrico como um “degrau” na linha de base. Quando o estado vítreo é formado lentamente, ou o material vítreo é submetido a tratamento isotérmico a temperaturas ligeiramente abaixo da T_g, envelhecimento físico, a amostra ao ser aquecida em um experimento calorimétrico, irá absorver energia correspondente à diferença de entalpia entre o seu estado vítreo e a entalpia do estado vítreo formado nas mesmas condições experimentais (entalpia de excesso). Como consequência a transição vítreá se manifesta não só como um “degrau” na linha de base, mas também como um pico, cuja área corresponde a entalpia de excesso. O tratamento térmico portanto é uma importante ferramenta para a visualização de transições vítreas em blendas, cujos componentes apresentam temperatura de transição vítreá próximas.

O PS e os copolímeros P(S-co-MMA), foram sintetizados em laboratório através de polimerização radicalar em solução, utilizando-se benzeno como solvente. Foram preparados copolímeros nas proporções iniciais de 10, 25, 50, 75 e 90% em mol de estireno².

As blendas de PS e P(S-co-MMA), foram preparadas em solução, utilizando-se THF (tetrahidrofurano) como solvente comum para estes polímeros, nas seguintes composições 0, 20, 40, 60, 80 e 100% em massa de PS. Após um período de mistura sob agitação o solvente foi arrastado por um fluxo de nitrogênio.

Após a preparação das blendas, as mesmas foram submetidas ao tratamento térmico em estufa a 80 °C por um período 2 semanas.

A caracterização das blendas foi feita a partir de seu aspecto ótico e por Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC, utilizando-se um equipamento *DSC 2910 –TA Instruments*. O programa de análise por DSC utilizado foi o seguinte: aquecimento de 25 a 180°C à taxa de 20 °C/min, Isoterma de 5 minutos, resfriamento até 10 °C à taxa de 20 °C/min, isoterma de 5 minutos, aquecimento de 10 a 180°C à taxa de 20 °C/min.

Observando-se as características óticas das blendas, construiu-se um gráfico, onde pode-se visualizar com maior clareza as regiões ou janelas com diferentes graus de miscibilidade (Figura1).

No gráfico da Figura 1, a região de separação de fase microscópica é identificada nas amostras turvas e opacas e a região de separação de fase macroscópica pela características apresentadas nas micrografias da Figura 2. Pode-se observar pelos dados da Figura 1 que conforme a fração de MMA no copolímero aumenta, a blenda torna-se mais imiscível, o que é evidenciado pelo aumento das dimensões das fases observados na Figura 2.

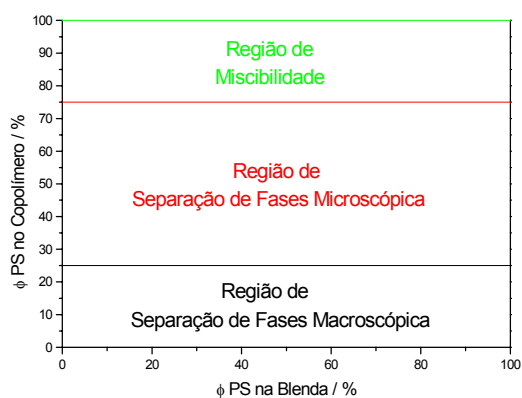


Figura 1: Comportamento de fases das blends baseado em aspectos óticos.

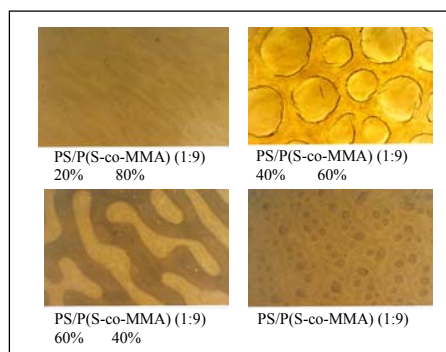


Figura 2: Micrografias de blends PS/P(S-co-MMA) (1:9) (aumento de 7x).

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de DSC para as amostras tratadas térmicamente. A curva correspondente ao primeiro aquecimento apresenta o pico de “excesso de entalpia”. Do ponto de vista de resolução das transições, o tratamento térmico foi eficaz apenas para as blends constituídas por P(S-co-MMA) com composições 1:3 e 1:9.

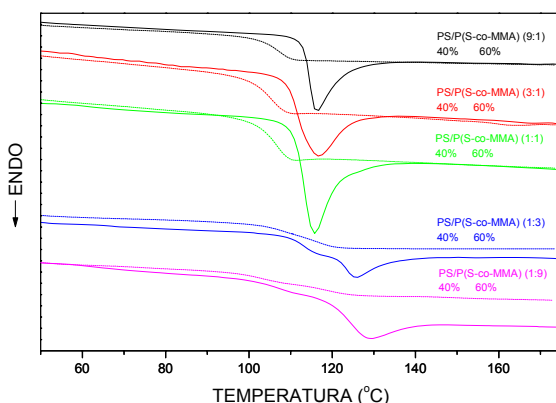


Figura 4: Curvas de DSC para blends PS/P(S-co-MMA), contendo 40% de PS e copolímeros de P(S-co-MMA) com diferentes composições. A linha sólida representa a curva de DSC após envelhecimento de 2 semanas a 80°C e a linha tracejada a segunda corrida, após a eliminação da história térmica.

CONCLUSÃO

O fenômeno de miscibilidade das blends PS/P(S-co-MMA) é comandado pela composição do copolímero e não da blenda, ou seja, blends ricas em PS são miscíveis com PS e o envelhecimento físico mostrou-se eficiente para a resolução de transições vítreas em blends, cujos componentes apresentam diferenças de T_g em torno de 15 °C.

REFERÊNCIA:

- Walsh, D. J.; “*Polymer Blends*” em “*Comprehensive Polymer Science*”; Allen, G. ; Bevington, J. C.; (eds) 1^a; Pergamon Press; Great Britain; vol. 2; pp. 135-153; (1989).
- Cabral, L. C.; “*Blendas Poli(epicloridrina) e Poli(estireno-co-metacrilato de metila)*” em “*Dissertação de mestrado*”; Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química; Campinas, Brasil; (1997).

AGRADECIMENTO: SAE – UNICAMP (PROC. N^o 15/98)..