



IONÔMEROS E POLIELETRÓLITOS A PARTIR DE POLI(ESTIRENO-CO- VINIL FOSFONATO DE DIMETILA)

Luís Eduardo Pais dos Santos* e Maria Isabel Felisberti
Instituto de Química – UNICAMP / Cidade Universitária Zeferino Vaz – Campinas/SP
CP 6154, CEP 13084-970

- E-mail: leds@iqm.unicamp.br

Abstract

Modification and control of polymer properties using ionic functional groups have received a considerable attention in the recent years. It is now well established that the introduction of small amounts of salt groups into hydrocarbon polymer can significantly modify physical and chemical behavior of the resultant polymer. For these purpose copolymers based on styrene and dimethyl vinylphosphonate P(S-co-DMVP) have been prepared by bulk polymerization and their corresponding ionomers and polyelectrolytes were obtained by basic hydrolysis. The synthesis and properties of polymers and your salts will be described.

PALAVRAS -CHAVE

Polímeros funcionalizados, Poli(estireno-co-vinilfosfonato de dimetila), ionômeros e polieletrólitos.

INTRODUÇÃO

Polímeros contendo fósforo estão sendo pesquisados com o intuito de serem obtidos novos materiais, que visam a melhoria de propriedades como resistência à chama, como resinas de troca iônica através da utilização de ionômeros e de polieletrólitos fosforados, como resinas de emprego odontológico, etc.. Polímeros fosforados podem, ainda, ser utilizados em blendas como compatibilizantes.

Ionômeros são polímeros contendo até 15% de unidades iônicas em sua estrutura. Acima de 15% em mol de unidades iônicas o polímero é classificado como um polieletrólito. Unidades iônicas em polímeros alteram substancialmente propriedades físicas e químicas, sendo a sua inserção em polímeros convencionais muito estudada.

Neste estudo, copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dimetila P(S-co-DMVP), obtidos por polimerização radicalar em *bulk* [1], contendo a razão S/DMVP de 90/10, 70/30, 50/50 e 30/70 foram submetidos à hidrólise básica com hidróxido de sódio com o intuito de serem obtidos os correspondentes copolímeros de estireno e vinilfosfonato de sódio, variando-se assim o comportamento e as propriedades dos polímeros.

As composições dos copolímeros utilizados na hidrólise foram determinadas por ressonância magnética nuclear de próton (RMN¹H) no aparelho *VARIAN GEMINI 300 P*, e estes são apresentados na tabela 1, juntamente com o rendimento de polimerização e a massa molar (Mw).

Tabela 1 – Resultados dos polímeros obtidos.

% de estireno na mistura	% de estireno nos polímeros	Rendimento da polimerização (%)	Massa molar (Mw) x 10 ³ g/mol
100	100	98	220
90	94	97.5	155
70	84	90	99.4
50	70	45	37.2
30	61	25	13.5
10	34	10	-
0	0	70	38

Os dados expostos na tabela 1, mostram que a inserção de estireno nos copolímeros apresenta-se sempre maior que os valores da mistura que deram origem aos polímeros, indicando que a razão de reatividade do monômero estireno é maior que o vinilfosfonato de dimetila [2]. A presença do monômero fosforado resulta em decréscimo no rendimento das reações e também nos valores das massas molares dos polímeros obtidos. Os ensaios calorimétricos de DSC mostram que a presença de grupos fosforados acima de 30% em mol no polímero diminui a Tg dos polímeros.

A hidrólise dos copolímeros foi conduzida em meio orgânico utilizando-se solução de álcool benzílico com 5% de NaOH, mantendo-se a razão de OH⁻ / POCH₃ igual a 16/1. A solução foi deixada a 90°C por dois dias. Após a hidrólise o polímero foi purificado por dissolução e precipitação em solventes apropriados e submetidos a secagem sob vácuo por 2 dias a temperatura de 100°C. O comportamento com respeito à solubilidade dos polímeros obtidos foi fortemente alterado pela presença de unidades iônicas nos polímeros. Os copolímeros hidrolisados foram caracterizados através de espectroscopia infra vermelho, *BOMEM MB SERIES, Modelo B100*, calorimetria

diferencial de varredura, DSC DSC 2910 TA Instruments e Análise termogravimétrica, *Thermogravimetric Analyser 2950 e 2050 TA Instruments*.

A presença de grupos iônicos nos polímeros pode ser avaliada e caracterizada através dos espectros na região do infra-vermelho, onde as amostras não hidrolisadas apresentam absorções entre 1100 e 900 cm^{-1} referentes à estiramentos P-O-C, a banda em 1250 cm^{-1} referente ao estiramento P=O e em 3400 cm^{-1} referente à estiramento OH. As amostras hidrolisadas apresentam mudança substancial no espectro com o alargamento da banda referente à PO^-Na^+ e POH com comprimentos de onda entre 2500 e 3700 cm^{-1} e, o aparecimento de fortes absorções na região entre 1250 e 1750 cm^{-1} referentes à P-O-C e P=O.

As amostras hidrolisadas demonstraram incremento nas temperaturas de transição vítrea se comparadas às amostras não hidrolisadas, sendo este aumento entendido como um enriquecimento das cadeias ocasionados pelas interações entre as regiões iônicas dos copolímeros. As amostras com menores teores em unidades fosforadas apresentam duas Tgs, podendo tal fato ser compreendido como uma distribuição não homogênea dos comonômeros nas cadeias poliméricas. A Tg mais baixa referente a cadeias mais ricas em estireno e às cadeias com mais alto teor de fosfonatos iônicos apresentam Tg superior. Na tabela 2 são apresentados os valores das temperaturas de transição vítrea dos copolímeros antes e após hidrólise, as temperaturas onde as amostras perdem 5% em massa (TP5) e também o teor de resíduos (RES) das amostras a temperatura de 900°C, obtidas em experimentos termogravimétricos em atmosfera inerte.

A presença de grupos fosforados de forma geral diminui a estabilidade térmica das amostras, havendo um decréscimo da temperatura em que as amostras apresentam 5% de perda em massa. As amostras de copolímeros não apresentam comportamento térmico superior ao homopolímero de estireno.

Tabela 2 – Temperaturas de transição vítrea das amostras com e sem hidrólise.

% de Estireno na mistura	Tg (°C) dos polímeros de S e DMVP		Estabilidade térmica dos polímeros			
	Sem hidrólise	Hidrolisadas	TP5* antes hidrólise	TP5* após hidrólise	RES* antes hidrólise	RES* após hidrólise
100	111	-	383	-	0	-
90	112	103 e 126	362	300	2	3
70	114	127 e 171	366	300	2	13
50	106	198	342	355	2	30
30	103	210	328	385	5	36
10	85	-	378	-	11	-
0	74	-	335	-	23	62

TP5* – Temperatura correspondente à perda de 5% em massa e RES* - Resíduo.

A estabilidade térmica dos copolímeros antes e após a hidrólise apresenta um comportamento complexo em relação ao teor de unidades fosforadas, amostras ricas em unidades fosforadas tem sua estabilidade térmica melhorada após hidrólise, sendo o inverso observado para amostras ricas em estireno. O teor de resíduos final a 900°C mostra comportamento esperado, uma vez que o aumento do teor de fosforados aumenta o teor de resíduos, e a hidrólise básica proporciona um acréscimo ao teor de resíduos final, pois unidades OCH_3 e OH foram substituídas por grupos iônicos contendo sódio.

CONCLUSÃO

Copolímeros de estireno e vinilfosfonato de dimetila foram sintetizados e posteriormente hidrolisados originando-se materiais com propriedades físicas e químicas diferenciadas. A presença de grupos fosforados diminui a Tg, a massa molar Mw e a estabilidade térmica das amostras, porém após a hidrólise ocorre o aumento acentuado na Tg e aumento no teor de resíduos, o que pode lhe conferir aumento na resistência a chama.

REFERÊNCIAS

- [1] Santos, L.E.P. e Felisberti, M.I., “Copolimerização de Estireno com Ácido vinilfosfônico e com Dimetil Éster do Ácido vinilfosfônico”, 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, BA, 1997.
 [2] Santos, L.E.P. e Felisberti, M.I., “Copolimerização de estireno e vinil fosfonato de dimetila”, VI Simposio Latino American de Polímeros, SLAP'98 / V Congresso Iberoamericano de Polímeros, CIP'98 / IV Simposio Chileno de Físicoquímica de Polímeros, Viña del Mar, Chile, 1998.

AGRADECIMENTO

CNPq e HOECHST do Brasil.