

BLENDAS DE POLI(EPICLORIDRINA) E POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE METILA): INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO COPOLÍMERO NA MISCIBILIDADE

Lucila Cinthia Cabral e Maria Isabel Felisberti
 Instituto de Química, Unicamp, C.P. 6154, CEP 13083-970, Campinas, SP
 E-mail: lucila@iqm.unicamp.br

RESUMO

A miscibilidade de poli(epicloridrina) (PECH) com poli(estireno-co-metacrilato de metila), P(S-co-MMA), com diferentes composições (10, 25, 50, 75 e 90 mol % de estireno), foi estudada através de Calorimetria Diferencial de Varredura.

Blendas de PECH com P(S-co-MMA) contendo até 50 mol % de estireno são miscíveis, porém a transição vítrea torna-se mais larga como consequência do desenvolvimento de microheterogeneidades. Copolímeros com alto teor de estireno são imiscíveis com PECH.

Palavras Chave: PECH, P(S-co-MMA), miscibilidade

INTRODUÇÃO

A poli(epicloridrina) (PECH), um polímero elastomérico de fórmula estrutural $-(OCH_2-CH(CH_2Cl))_n-$, forma blendas miscíveis com o poli(metacrilato de metila) (PMMA) devido às interações do tipo ponte de hidrogênio entre os hidrogênios α da PECH e os grupos carbonila do PMMA. Estas blendas apresentam também comportamento de LCST acima de 250°C⁽¹⁾.

Não há, entretanto, nenhuma interação entre a PECH e o poli(estireno) (PS), tornando-os imiscíveis⁽²⁾.

Neste trabalho determinou-se a janela de miscibilidade no sistema formado por blendas de PECH com copolímeros aleatórios de estireno e metacrilato de metila, P(S-co-MMA), variando-se tanto a composição dos copolímeros, quanto das blendas.

Estes copolímeros são amplamente estudados na literatura^(3,4,5,6), pois as razões de reatividade dos monômeros ($r_S=0,52$ e $r_{MMA}=0,47$) permitem que a composição do copolímero seja aproximadamente igual à composição dos monômeros⁽⁷⁾. Entre as vantagens destes copolímeros em relação ao PS, incluem-se a melhora na resistência às intempéries e na estabilidade à luz, a maior transparência e dureza⁽⁷⁾.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e Caracterização dos Copolímeros.

Os reagentes iniciais estireno (S) e metacrilato de metila foram previamente purificados. O P(S-co-MMA) foi sintetizado em solução com benzeno em uma ampola de 100 ml usando-se uma relação de 2:1 de

ABSTRACTS

Miscibility of poly(epichlorohydrin) (PECH) with poly(styrene-co-methyl methacrylate), P(S-coMMA), with different compositions (10, 25, 50, 75 and 90 mol % of styrene), has been studied by Differential Scanning Calorimetry.

Blends of PECH with P(S-co-MMA) having until 50 mol % of styrene are miscible, but the glass transition becomes larger as a consequence of the developing of microheterogeneitys. Copolymers with high content of styrene are immiscible with PECH.

Key words: PECH, P(S-co-MMA), miscibility

solvente: monômeros (m/V) e, como iniciador, peróxido de benzoila à concentração de 0,5 mol% em relação ao teor total de monômeros. Após a degaseificação, a ampola foi selada e colocada em um banho à 60°C por 48h. O copolímero foi precipitado em metanol, novamente dissolvido em diclorometano e reprecipitado em metanol. A secagem foi feita à vácuo por 12h à 80°C.

Foram preparados copolímeros nas proporções iniciais de 10, 25, 50, 75 e 90% em mol de MMA. A caracterização foi feita por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), onde as amostras foram aquecidas de -20 à 200°C à taxa de 20°C/min, Espectroscopia de Infra-Vermelho (IV-FTIR), RMN¹³C, RMN¹H e Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).

Preparação e Caracterização das Blendas.

A poli(epicloridrina) (PECH) foi purificada através de dissolução em THF e precipitação em éter de petróleo.

As blendas foram preparadas em solução, usando THF como solvente comum para a PECH e o P(S-co-MMA) nas seguintes composições: 20, 40, 50, 60 e 80% em massa de PECH. O solvente foi evaporado em atmosfera de nitrogênio e as blendas foram secas sob vácuo à 120°C por 8h. A caracterização foi feita por DSC, aquecendo-se as amostras de -80 à 200°C à uma taxa de 20°C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Copolímeros P(S-co-MMA). Na figura 1 são mostrados os espectros de IV dos copolímeros de solução (MMA).

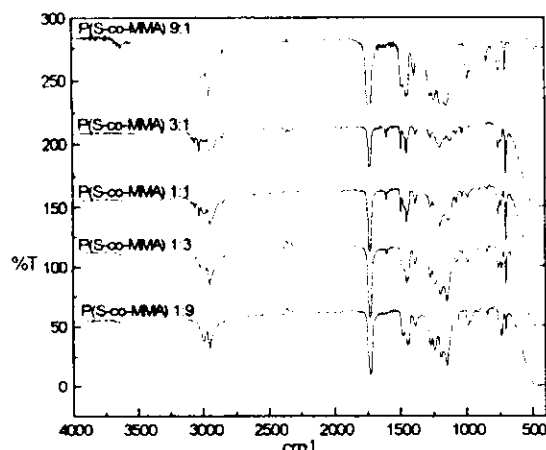


Figura 1: Espectros de IV do P(S-co-MMA)

Os espectros apresentam bandas características do anel aromático do estireno ao redor de 3000 e 1600 cm^{-1} , e a banda característica do grupo carbonila do MMA a 1730 cm^{-1} .

As curvas de DSC para os copolímeros apresentam uma única transição vítrea (tabela I), indicando que não há formação de blocos dos homopolímeros, mas que os monômeros estão distribuídos aleatoriamente ou alternadamente nas cadeias. Comparando-se os espectros de RMN¹H e RMN¹³C com os da literatura^(3,4), pôde-se concluir que essa distribuição deu-se de forma aleatória.

Tabela I: Características dos copolímeros P(S-co-MMA)

MMA (comp.inicial) mol(%)	S/MMA relação molar	Tg ^(a) (°C)	Mn ^(b) g/mol	U ^(b) Mw/Mn
10	9:1	106	29000	2,0
25	3:1	105	31000	2,0
50	1:1	104	29000	2,0
75	1:3	114	37000	2,0
90	1:9	115	35000	2,5

(a) temperatura correspondente à meia altura

(b) GPC

Blendas de PECH com P(S-co-MMA). As temperaturas de transição vítrea, bem como as larguras das transições, obtidas a partir das curvas de DSC para as blendas de PECH com P(S-co-MMA), encontram-se nas tabelas de II a VI.

A largura da transição vítrea é assumida como o intervalo entre o início e o final da transição, expresso em °C.

Para as blendas de PECH com o copolímero contendo 90 e 75 mol % em MMA (tabelas II e III) observa-se uma única transição vítrea para todas as

composições, indicando miscibilidade devido às interações entre os H α da PECH e os grupos carbonila do MMA. No entanto, o aumento do teor de estireno no copolímero causa o alargamento da transição vítrea para blendas ricas em P(S-co-MMA). Esse alargamento reflete a microheterogeneidade destas blendas.

Tabela II: Blendas de P(S-co-MMA) 1:9 e PECH

P(S-co-MMA) W(%)	Tg ^(a) (°C)	Δ Tg (°C)
0	-20	8
20	-14	25
40	5	23
50	6	59
60	39	84
80	85	37
100	115	17

(a) meia largura

Tabela III: Blendas de P(S-co-MMA) 1:3 e PECH

P(S-co-MMA) W(%)	Tg ^(a) (°C)	Δ Tg (°C)
0	-20	8
20	-6	14
40	4,5	22
50	9	54
60	23	61
80	35	92
100	114	10

(a) meia largura

Blendas com o copolímero contendo 50 mol % em estireno e PECH apresentam transições vitreas ainda mais largas, sendo que a composição de 20% em massa de PECH são observadas duas transições largas, deslocadas em relação as dos componentes puros (tabela IV).

Tabela IV: Blendas de P(S-co-MMA) 1:1 e PECH

P(S-co-MMA) W(%)	Tg ^(a) (°C)	Δ Tg (°C)
0	-20	8
20	-13	14
40	15	46
50	25	74
60	47	100
80	23;98	63;20
100	104	8

(a) meia largura

Já copolímeros contendo 75 e 90 mol % em estireno são imiscíveis com a PECH, pois são observadas duas transições vítreas bem definidas na região de transição dos polímeros puros para todas as composições (tabelas V e VI).

Tabela V: Blendas de P(S-co-MMA) 3:1 e PECH

P(S-co-MMA) W(%)	Tg ^[a] (°C)	ΔTg (°C)
0	-20	8
20	-20;104	8;9
40	-20;104	8;8
50	-22;103	9;9
60	-22;97	7;10
80	-21;100	7;10
100	105	13

(a) meia altura

Tabela IV: Blendas de P(S-co-MMA) 9:1 e PECH

P(S-co-MMA) W(%)	Tg ^[a] (°C)	ΔTg (°C)
0	-20	8
20	-16;110	13;13
40	-19;107	7;11
50	-17;108	8;9
60	-13;94	4;21
80	-13;95	4;-
100	106	20

(a) meia altura

Na figura 2 são apresentados os diagramas de fases para as blendas miscíveis. Observa-se em todos os casos um desvio negativo do comportamento da Tg com a composição das blendas em relação à linearidade

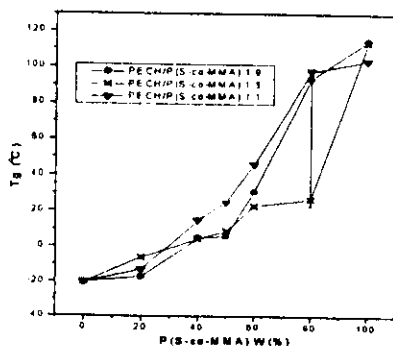


Figura 2: Diagramas de fases para blendas de PECH com P(S-co-MMA)

CONCLUSÕES

Blendas de P(S-co-MMA) com PECH são miscíveis até a concentração de 50 mol % de estireno. Entretanto, a presença do estireno causa alargamento da transição vítrea, caracterizando a microheterogeneidade das misturas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à FAPESP (Proc. nº9311330-9), pelo suporte financeiro, e à Dinaco pelo fornecimento da PECH.

REFERÊNCIAS

- (1) QIPENG, G., *Eur. Polym. J.*, (1988), **20**(2), 1333-1336
- (2) HONGQUAN, X.; XIN, C., *Polym. J.*, (1988), **20**(2), 153-158
- (3) KATRITSKY, A. S.; KAPUR, G. S.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1974), 1547
- (4) AERDTS, A.R.; HAAN, J.W.; GERMAN, A.L., *Macromolecules*, (1993), **26**, 1965-1971
- (5) SUZUKI, H.; NISHIO, Y.; KIMURA, N.; MATHOT, V.B.F.; PIJPERS, M.F.J.; MURAKAMI, Y., *Polymer*, (1994), **35**, 3698-3702
- (6) BRAR, A.S.; KAPUR, G.S.; *Polym. J.*, (1988), **20**(5), 371-376
- (7) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **16**, John Wiley & Sons, Nova Iorque, (1989), 39