

## COPOLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO COM ÁCIDO VINILFOSFÔNICO E DIMETIL ÉSTER DO ÁCIDO VINILFOSFÔNICO

Luis Eduardo Pais dos Santos e Maria Isabel Felisberti  
Instituto de Química, UNICAMP, C.P. 6154, 13083-970, Campinas, SP  
E-mail: leds@iqm.unicamp.br

*Abstracts: Copolymers of styrene with vinylphosphonic acid (VPA) and styrene with dimethylvinylphosphonate (DMVP) were obtained through radical polymerization. The VPA presence in the copolymer increased thermal stability as evaluated by TGA, and the glass transition temperature (Tg) as indicated by DSC analysis, but decrease the polymer chain length as showed GPC analysis. The DMVP in the copolymer, nonetheless, decrease Tg and molar weight, but increased thermal stability.*

Polímeros contendo átomos de fósforo em sua estrutura possuem diversas aplicações como retardantes de chama, resinas de troca iônica na adesão a metais e em biomateriais, entre outras. [1]

Neste trabalho foram preparados copolímeros de estireno com ácido vinilfosfônico (AVF) e com dimetil éster do ácido vinilfosfônico (DMEAVF).

Os copolímeros foram obtidos por polimerização radicalar em solução, a 95°C por 48 horas, em ampolas seladas sob vácuo contendo 0,1 mol% de peróxido de benzoila como iniciador. Copolímeros obtidos a partir de soluções contendo 100, 90, 80 e 70% de estireno com AVF e com DMEAVF em DMF e tolueno, respectivamente, foram precipitadas em metanol, e purificados por solubilização no solvente adequado para cada caso seguido de reprecipitação em metanol. Os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia na região do infra-vermelho com transformada de Fourier (FT-IR), por cromatografia por permeação em gel (GPC), por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por análise termogravimétrica (TGA).

Os espectros de infra-vermelho (figura 1) mostram a formação do copolímero de estireno e do dimetil éster do ácido vinilfosfônico P(S-co-DMEAVF), caracterizado pela presença de bandas entre 1.100 e 900  $\text{cm}^{-1}$  referentes a  $\nu$  (POC) e bandas em 1250  $\text{cm}^{-1}$  referentes a  $\nu$  (P=O) do éster [2] e de bandas em 3010, 3030 e 3040  $\text{cm}^{-1}$  referentes a  $\nu$  (CH aromático), bandas em 2920 e 2860  $\text{cm}^{-1}$  de  $\nu$  (C-H alifático), overtons e bandas de combinação de anel aromático monosubstituído em 1940, 1870, 1810 e 1740  $\text{cm}^{-1}$ , bandas em 1600, 1580 e 1490  $\text{cm}^{-1}$  referentes a  $\nu$  (C=C aromático) e em 760  $\text{cm}^{-1}$   $\delta$  (C-H).

Entretanto, no caso dos copolímeros de estireno com ácido vinilfosfônico P(S-co-AVF) não se observa bandas relativas ao ácido, indicando uma menor reatividade deste monômero frente a seu diéster. A insolubilidade do P(S-co-AVF) após ter sido aquecido a 145°C, o aumento da estabilidade térmica e o ligeiro aumento da temperatura de transição vítrea (tabela I), em relação ao poliestireno, indica que os produtos obtidos contém, ainda que em baixas concentrações, segmentos de AVF. A insolubilidade pode ser atribuída à reticulação dos copolímeros devido a reações de transesterificação do AVF.

Para os P(S-co-DMEAVF), a maior concentração do éster na solução monomérica promove a maior incorporação do éster ao copolímero e também a diminuição de sua massa molar. A estabilidade térmica do poliestireno aumenta com a inserção do DMEAVF, sendo este aumento independente da concentração do DMEAVF no copolímero. A Tg dos copolímeros diminuem com o aumento do teor do dimetil éster do ácido vinilfosfônico no copolímero (Tabela II).

Tabela I - Propriedades dos copolímeros de Estireno com Ácido vinil fosfônico.

Copolímero de Estireno e Ácido vinilfosfônico				
% de estireno de partida	GPC		TGA	DSC
	Mw (g/mol)	Mw/Mn	TDM *(°C)	Tg (°C)
100	127.000	2.4	416	112
90	131.000	2.5	428	113
80	91.000	2.2	429	115
70	60.000	1.8	428	118

\* TDM - Temperatura correspondente a taxa de decomposição máxima das amostras.

Tabela II - Propriedades dos copolímeros de Estireno com Dimetil éster do Ácido vinil fosfônico.

Copolímero de Estireno e Dimetil éster do Ácido vinilfosfônico				
% de estireno de partida	GPC		TGA	DSC
	Mw (g/mol)	Mw/Mn	TDM *(°C)	Tg (°C)
100	121.000	2.0	412	110
90	71.000	2.3	427	106
80	85.000	1.9	421	109
70	32.000	2.0	431	97

\* TDM - Temperatura correspondente a taxa de decomposição máxima das amostras.

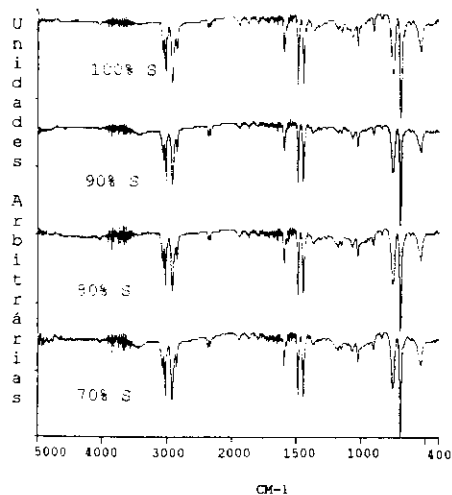


Figura 1 - Espectros no infra-vermelho dos copolímeros de estireno com ácido vinilfosfônico.

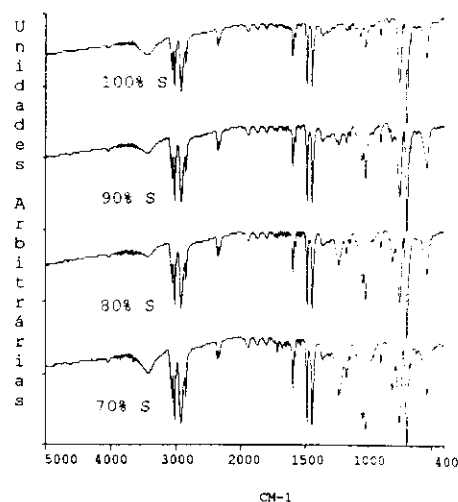


Figura 2 - Espectros no infra-vermelho dos copolímeros de estireno com dimetil éster do ácido vinilfosfônico.

#### Bibliografia:

- [1] - Weil, E.D.; "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; Ch. Kroschwitz, J.I. eds; Jonh Wiley & Sons; Vol.11; 2ª ed. Ed.; 1988; p.96-126.  
 [2] - Mitrasov, Y.N.; Anisinova, E.A. e Kormachev, V.V.; *Russ. J. of Gen. Chem.*; **66**; 212-217; (1996).

Agradecimentos: CNPq, e FAPESP.