

Análise do Comportamento de Fases de Poli(Metacrilato de Metila) Graftizado com Polióxidos

Clara Marize F. Oliveira*, Marcia Christina V. Amorim e Elizabete F. Lucas

Resumo - Este trabalho descreve a síntese de copolímeros graftizados de poli(metacrilato de metila) com poli(óxido de etileno) e poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) via técnica de macromonômero e sua caracterização. Através de análise térmica, foi constatada a diminuição da Tg correspondente à fase rígida devido à presença de cadeia lateral flexível e que o comportamento de fases desses copolímeros é função do percentual, composição química e estrutura da cadeia graftizada.

Palavras-chaves : copolímeros graftizados, comportamento de fases, poli (metacrilato de metila), polióxidos, compatibilidade.

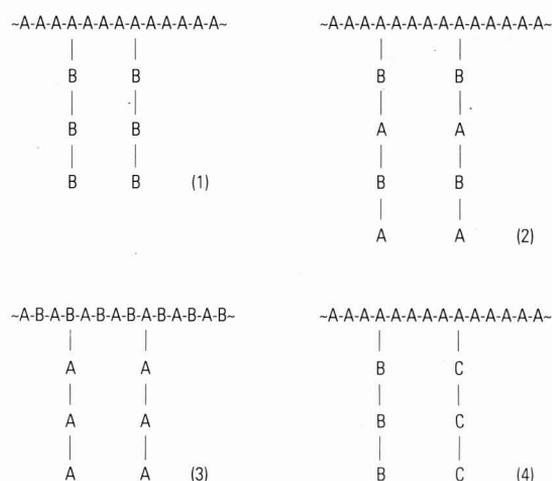
INTRODUÇÃO

Um copolímero graftizado é constituído de uma molécula linear de polímero (cadeia principal), à qual são ligados, em intervalos, longos ramos de segmentos poliméricos (cadeias graftizadas).

Um copolímero graftizado de monômero M1 e M2 é denominado poli(M1-g-M2) onde M1 se refere à cadeia principal e M2 à cadeia graftizada. Um copolímero bigraftizado de monômeros M1, M2 e M3 é chamado poli (M1-g-M2-g-M3) onde M1 representa a cadeia principal e M2 e M3 são cadeias graftizadas diferentes entre si. O material polimérico resultante, apresenta características da cadeia e das cadeias graftizadas [1-3].

Os vários métodos de síntese de copolímeros graftizados podem ser agrupados de acordo com o mecanismo envolvido na reação: aniônica, catiônica e radical livre, ou pelo procedimento de síntese utilizado [1,4]. Nesse caso, os procedimentos de síntese podem ser divididos em três tipos diferentes dos quais o mais utilizado recentemente é o método de copolimerização de um monômero e um macromonômero [5]. O termo macromonômero é definido como um polímero ou oligôme-

Esquema 1: Representação esquemática de copolímeros graftizados A,B,C.



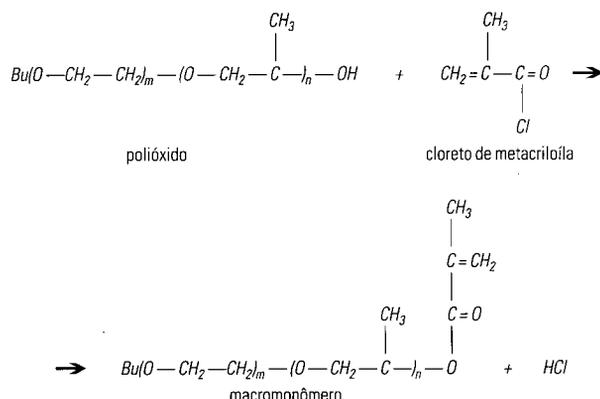
- (1) Cadeia principal e cadeias graftizadas homopoliméricas.
- (2) Cadeia principal homopolimérica e cadeias graftizadas copoliméricas.
- (3) Cadeia principal copoliméricas e cadeias graftizadas homopoliméricas.
- (4) Cadeia principal e dois tipos de cadeias graftizadas homopoliméricas.

Clara Marize F. Oliveira*, Marcia Christina V. Amorim e Elizabete F. Lucas - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. Postal 68525, Rio de Janeiro - RJ, Tel: (021) 270 1035 (enviar correspondência para*)

purificado por destilação a vácuo. Azobisisobutironitrila (AIBN) foi recristalizada de metanol. Tolueno e benzeno foram secos por destilação sobre sódio.

Preparação dos macromônômeros

Os polióxidos com terminação reativa de metacrilato foram preparados separadamente pela reação de cloreto de metacrilato com PPO, PEO e PEOppo [11-12], exemplificado abaixo para BuPEppo:



Copolimerização do macromônômero com metacrilato de metila

Metacrilato de metila, macromônômero, benzeno e AIBN foram introduzidos em um sistema de polimerização sob fluxo de nitrogênio (3 minutos). O volume de solvente foi cerca de duas vezes o volume total de monômeros e AIBN foi usado na concentração de 0,3 mol/100 moles de monômero. A polimerização ocorreu sob aquecimento a 80°C por 48 horas. A solução viscosa resultante foi vertida em excesso de n-hexano e o precipitado branco foi filtrado e seco a vácuo. O copolímero dissolvido em tolueno foi purificado por reprecipitação em n-hexano, filtrado e seco em vácuo.

Caracterização

Os pesos moleculares numérico médio dos polímeros (M_n) foram determinados utilizando a técnica de osmometria de pressão de vapor (VPO) num equipamento — Wescan 232 Å, em tolueno a 60°C. A cromatografia de permeação em gel dos polióxidos foi realizada em cromatógrafo Micronal equipado com colunas de 50-100-500 Å usando

THF como eluente e os cromatogramas foram calibrados contra amostras padrão de poli(óxido de etileno). Para os copolímeros, foi utilizado um cromatógrafo de permeação em gel — Waters 200, com colunas de 500-3000-10000-300000 Å, usando THF como eluente e amostras padrão de poliestireno foram usadas para calibração. Espectros de infravermelho foram registrados em espectrômetro FTIR Nicolet-740 e os espectros de ¹H NMR foram registrados em espectrômetro Bruker AC 200 MHz (polióxidos) e em espectrômetro Varian VXR-300 (copolímeros graftizados).

A análise térmica dos copolímeros foi feita por calorimetria diferencial de varredura, utilizando um calorímetro DSC-2 da Perkin Elmer. Tanto as amostras líquidas como as sólidas foram aquecidas a 20°C/min partindo de -130°C até +160°C, sob corrente de nitrogênio de 60 ml/min. Ao alcançar a temperatura de +160°C, as amostras foram rapidamente resfriadas até -130°C e novamente aquecidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os polióxidos utilizados na síntese dos macromônômeros foram caracterizados para estabelecer o peso molecular e os copolímeros em bloco foram analisados para estabelecer o número de unidades repetidas de óxido de etileno e óxido de propileno através de espectroscopia de ¹H NMR (Tabela 1).

A formação dos macromônômeros foi observada por espectroscopia de infravermelho. O espectro do macromônômero exibe uma banda de absorção característica de carbonila de éster a 1720 cm⁻¹ devido à presença do grupo terminal de metacrilato ausente no espectro dos polióxidos.

Os macromônômeros foram copolimerizados com metacrilato de metila, purificados por sucessivas reprecipitações em tolueno/hexano e analisados por GPC. Nenhum pico na região de baixo peso molecular, referente à presença de macromônômero não reagido, foi observado.

A formação dos copolímeros graftizados também foi observada por espectroscopia de infravermelho, como mostra a figura 2. O espectro de infravermelho do macromônômero (Fig.2b) exibe uma banda de absorção a 1720 cm⁻¹ característica de carbonila de éster e absorções a 2962-2872 cm⁻¹ (deformação axial simétrica do grupo CH₃) e 1150 cm⁻¹ (deformação assimétrica de C - O - C). O espectro do poli (metacrilato de metila) (Fig. 2a) mostra bandas a 2930 cm⁻¹ (deformação simétrica de -CH₂-) e a 1160 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica de -C-C=O).

TABELA 1 - CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÓXIDOS

Polióxido	Peso molecular			Unidades repetidas ^c	
	$M_n^{(a)}$	$M_w/M_n^{(a)}$	$M_n^{(b)}$	EO	PO
HO—PEO—OH	—	—	1080	23	—
HO—PPO—OH	—	—	900	—	15
HO—PPO—OH	—	—	2470	—	43
BuPEOPPO—OH	835	1,28	920	4	11
BuPPOPEO—OH	747	1,23	900	6	10

(a) Determinado por GPC. (b) Determinado por VPO. (c) Determinado por ¹H NMR

O espectro do copolímero graftizado (Fig. 2c) mostra o alargamento dos picos a 2950 cm⁻¹ 1150 cm⁻¹ devido às absorções tanto da cadeia principal de metacrilato de metila quanto das cadeias graftizadas de polióxido.

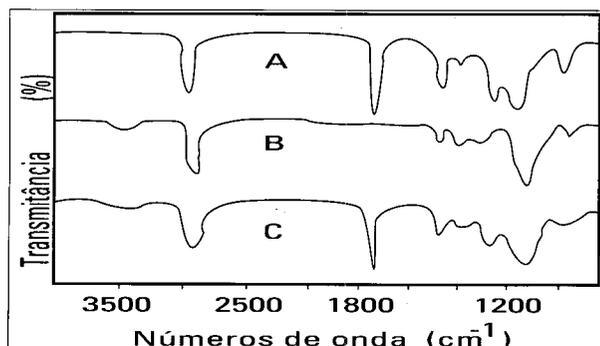


Fig. 2 - Espectro de infravermelho de PMMA (A); macromônomo (B); copolímero (C).

A análise quantitativa da composição do copolímero graftizado pode ser obtida das intensidades dos picos do espectro de ¹H NMR (Figura 3). Para o copolímero graftizado com poli(óxido de propileno) o cálculo pode ser efetuado de acordo com as equações:

$$A \propto 6X + N - 3$$

$$B \propto 2X$$

onde X é o número médio de unidades de MMA entre duas cadeias graftizadas; N é o número de prótons no PPO; A é a soma das áreas dos picos a, c e d; e B é a área do pico b.

Para o poli(óxido de propileno) tendo M_n = 2470, n=42, N=253 e

$$A/B = 3 + 125/X$$

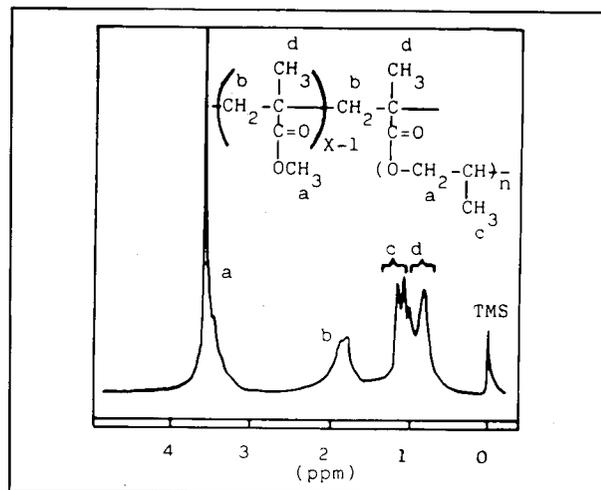


Fig. 3 - Espectro de ¹H NMR do poli (metacrilato de metila-g-óxido de propileno) em CDCl₃.

TABELA 2: TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO VÍTRIA DOS COPOLÍMEROS

Polímero	Cadeia Graftizada	Porcentagem de Cadeia Graftizada a	M _n ^b	Tg(°C) ^c	
PMMA	—	—	14.300		115
PEO	—	—	1.080	-40	
PPO(1000)	—	—	900	-74	
PPO(2000)	—	—	2.470	-74	
BuPEOPPO	—	—	920	-71	-36
BuPPOPEO	—	—	900	-73	-35
C1	PEO	7	28.000*	-30	99
C2	"	13	16.000*	-35	97
C3	"	18	27.000*	-30	90
C4	PPO(1000)	4	6.700*	-65	100
C5	"	16	21.000*	-45	80
C6	"	25	22.000*	-55	75
C7	PPO(2000)	20	32.700		88
C8	"	23	35.700		83
C9	"	32	38.700		55
C10	BuPEOPPO	12	43.700	10	114
C11	"	15	65.700	5	113
C12	"	18	80.800	3	106
C13	BuPPOPEO	11	78.400	16	110
C14	"	14	84.500	14	106
C15	"	20	67.300	12	97
		PEO PPO			
C16	PEO e PPO	6 6	57.400	-45	115
C17	"	10 7	60.400	-45	95
C18	"	13 14	62.300	-50	85

(a) Determinado por ¹H NMR. (b) Determinado por VPO. (c) Determinado por DSC.

* Determinado por GPC.

A porcentagem de poli (óxido de propileno) no copolímero é: 100 M/Ms

onde Ms é o peso molecular da unidade repetida (representada na Figura 3) de acordo com a equação:

$$M_s = 100 X - 31 + M$$

onde 31 é o peso molecular do grupo -OCH₃ e M é o peso molecular médio das cadeias de poli (óxido de propileno). A porcentagem de poli (óxido de propileno) no copolímero é, então, 247000/Ms.

Cálculos semelhantes são utilizados para a determinação da composição dos copolímeros de poli(óxido de etileno) [13], para os bigraftizados de poli (óxido de etileno) e poli (óxido de propileno) [13] e para os copolímeros cuja cadeia graftizada é constituída de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) [11].

O resumo dos dados de caracterização dos copolímeros se encontram na Tabela 2.

Pode-se observar que a graftização tem o efeito de flexibilizar a cadeia rígida de PMMA cuja Tg sofre um decréscimo que se torna mais acentuado com o aumento do número de cadeias graftizadas introduzidas no polímero. Esse efeito é notado, em diferentes intensidades, para todos os tipos de cadeia graftizada.

De uma forma geral, os copolímeros com cadeias graftizadas de PPO apresentam valores mais baixos da Tg relacionada à cadeia rígida. Duas razões podem ser atribuídas para esse comportamento: maior flexibilidade da cadeia de PPO quando comparada à cadeia de PEO e maior compatibilidade entre PPO e PMMA.

Comparando os copolímeros bigraftizados (cadeias laterais de PEO e PPO, estrutura III) e os que possuem cadeias graftizadas em bloco (PEO-b-PPO, estruturas IV e V) pode-se concluir que essa diferença estrutural não afeta o comportamento da Tg (A comparação entre os copolímeros com cadeias graftizadas distintas deve sempre ser feita entre aqueles que possuem valores aproximados de percentual de cadeia graftizada).

Já a diferença estrutural existente entre os copolímeros com cadeias graftizadas em bloco, as quais possuem o mesmo peso molecular (estruturas IV e V), afeta sensivelmente a Tg. Os copolímeros que possuem óxido de etileno ligado à cadeia principal (estrutura V) sofre uma maior redução na Tg correspondente à parte rígida, que o copolímero que possui óxido de propileno ligado à cadeia principal. Isso sugere que os copolímeros de estrutura V apresentam um maior grau de compatibilidade. Nesse caso, a cadeia de poli (óxido de propileno) mais compatível com a cadeia de poli (metacrilato de metila) auxilia na compatibilização da cadeia de poli (óxido de etileno) localizado entre as duas. Por outro lado, na estrutura IV, onde a cadeia de poli (óxido de etileno) encontra-se na extremidade, o grau de compatibilidade observado é menor.

Os copolímeros graftizados apresentaram duas Tg's localizadas entre as Tg's da cadeia principal e da cadeia graftizada. Estes resultados sugerem uma compatibilidade par-

cial entre os polímeros que constituem as cadeias principal e graftizadas, existindo mais que uma desprezível solubilidade de um componente na fase segregada do outro. Quanto mais próximos estão os dois valores de Tg observados para uma mesma amostra, maior o grau de compatibilidade entre a cadeia principal e as graftizadas. Os resultados obtidos mostram que quanto maior a porcentagem de cadeia graftizada, menor o grau de compatibilidade do sistema. Neste caso, o segmento macio (cadeia graftizada) tem o efeito de diminuir a Tg da fase rica em PMMA. E, por outro lado, o PMMA (cadeia principal rígida) tem o efeito de reduzir a mobilidade da cadeia graftizada, levando a um aumento da Tg correspondente a esta fase. Esse comportamento é mais evidente nos copolímeros C10 a C18 (Tabela 2).

CONCLUSÃO

A incorporação de polímeros flexíveis através de graftização em polímeros rígidos leva a uma diminuição da Tg relacionada à fase rígida. Essa variação é função do percentual, composição química e estrutura da cadeia graftizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, FAPERJ e CEPG/UFRJ.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – OLIVEIRA, C.M.F. — "Síntese e caracterização de poli(metacrilato de metila-g-óxido de propileno)" Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1987, (Doutorado).
- 2 – GING, H.H.; HSAO, L.C. — *Die Angew. Makromol. Chem.*, 172, 195-205, (1989).
- 3 – SPERLING, L.H. — *ACS Polym. Prepr.*, 14, 958-963, (1973).
- 4 – AMORIM, M.C.V. — "Síntese e caracterização de poli (metacrilato de metila-g-óxido de etileno-g-óxido de propileno)" Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1990, (Mestrado).
- 5 – VARGAS, J.A.; FRANTA, E.; REMPP, P. — *Makromol. Chem.*, 182, 2603-2604, (1981).
- 6 – CHUJO, YAMASHITA, Y. — "Macromonomers", em "Telechelic Polymers: Synthesis and Applications", Ed. by E.J. Goethals, CRC Press, Inc., Florida, (1989).
- 7 – LUCAS, E.F. — "Síntese e caracterização de poli (metacrilato de metila-g-[óxido de etileno-b-óxido de propileno]) e estudo de sua adsorção na interface água-tolueno" Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1990, (Mestrado).
- 8 – YAN, F.; DEJARDIN, P.; FRERE, Y.; GRAMAIN, P. — *Makromol. Chem.*, 191, 1197, (1990).
- 9 – REMPP, P.; FRANTA, E. — *Polym. Prepr.*, 27, 181, (1986).
- 10 – WOLLMERT, B. — "Polymer Chemistry", Springer-Verlag, New York (1973).
- 11 – OLIVEIRA, C.M.F.; LUCAS, E.F. — *Polymer Bulletin*, 24, 363-370 (1990).
- 12 – OLIVEIRA, C.N.F.; GOMES, A.S. — *Polymer Bulletin*, 22, 407-411 (1989).
- 13 – AMORIM, M.C.; OLIVEIRA, C.M.F. — *Eur Polym. J.*, aceito para publicação.