

Avaliação da Composição de Terpolímeros de Estireno-Anidrido Maleico-Acrilonitrila.

Regina de J. Santos, Bluma G. Soares e Ailton S. Gomes.

Resumo - Reações de terpolimerização envolvendo estireno, anidrido maleico e acrilonitrila foram investigadas, com o objetivo de estudar o efeito da conversão e da carga de monômeros na distribuição de composição deste terpolímero. As reações foram realizadas em solução e na presença de AIBN como iniciador. Estireno, monômero com caráter doador de elétrons, apresentou distribuição mais estreita de composição em todas as condições estudadas. Anidrido maleico e acrilonitrila apresentaram teores diferentes de incorporação, apesar do caráter aceptor de elétrons destes dois monômeros. A incorporação do primeiro é maior, mesmo quando em menor proporção ou a conversões mais baixas, provocando heterogeneidade de composição no produto final.

Palavras-chave - Terpolimerização, Estireno, Anidrido Maleico, Acrilonitrila e Distribuição de composições.

INTRODUÇÃO

Reações de copolimerização permitem a síntese de uma série de materiais diferentes, através de mudanças na natureza química e proporção relativa dos monômeros envolvidos. Do ponto de vista tecnológico, o controle da composição de um copolímero constitui uma etapa importante para a obtenção de materiais com propriedades desejadas. Em reações de copolimerização, exceto copolimerizações azeotrópicas, a composição do copolímero varia em relação à composição da carga de monômeros, à medida que a conversão aumenta. Para uso comercial, entretanto, é desejável um controle maior da distribuição da composição no copolímero, uma vez que a heterogeneidade na composição pode afetar profundamente a qualidade do produto final obtido e, conseqüentemente, a sua aplicação [1].

Reações de copolimerização envolvendo monômeros com características polares distintas conduzem

normalmente à formação de copolímeros alternados, como discutido na literatura [2]. Anidrido maleico (MA) e acrilonitrila (AN), por exemplo, dão origem a copolímeros altamente alternados quando copolimerizados isoladamente com estireno (ST) [3].

O comportamento de sistemas envolvendo três monômeros pode, entretanto, não obedecer a este critério. Recentemente, em nossos laboratórios, foi desenvolvido um estudo da terpolimerização de estireno-anidrido maleico-acrilonitrila [4]. Experiências realizadas com composições diferentes de comonômeros na carga revelaram a inexistência de divisão de propagação entre ST e os monômeros MA e AN, apesar do caráter doador de elétrons do estireno e do caráter aceptor dos outros dois monômeros (MA e AN) [4].

Terpolímeros de estireno - anidrido maleico - acrilonitrila possuem excelentes propriedades, devido à

Regina de J. Santos, Bluma G. Soares e Ailton S. Gomes*. Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ. CEP 21945-970. (enviar correspondência para*)

combinação destes monômeros: ST proporciona excelente moldabilidade, enquanto que o MA é responsável pela resistência térmica, resistência à tração e tenacidade [5] e AN confere resistência a solventes. O balanço adequado destes três monômeros determina as propriedades finais do produto obtido.

Como discutido anteriormente, a qualidade do terpolímero obtido é profundamente influenciada pela composição química e distribuição desta composição. A copolimerização azeotrópica permite a obtenção de copolímeros com distribuição bem estreita de composição.

Para o sistema ST-MA-AN, entretanto, não existe composição azeotrópica [6].

O objetivo deste trabalho é estudar a distribuição de composição deste terpolímero em função da conversão e da carga de monômeros.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais. Estireno (ST) (doador pela NITRIFLEX) foi lavado com solução aquosa de hidróxido de sódio para eliminação de inibidores e, em seguida, destilado à pressão reduzida. Anidrido maleico (MA) (doador pela CIQUINE) foi recristalizado em benzeno. Acrilonitrila (AN) (doador pela NITRIFLEX) foi destilada sob gotas de ácido fosfórico. Azobisisobutironitrila (AIBN), usada como iniciador, foi recristalizada em metanol.

Polimerização. Os monômeros previamente purificados foram polimerizados em solução, à temperatura de 60°C, em atmosfera de nitrogênio. 2-butanona foi utilizada como solvente, numa fração em peso de 0,7 e AIBN, como iniciador numa concentração de 0,3 mol%. Após o tempo de reação pré-fixado, os polímeros foram precipitados em metanol, filtrados e secos em estufa a vácuo, a 50° C até peso constante. A conversão foi determinada por gravimetria.

Composição dos terpolímeros. O teor de AN nos terpolímeros foi determinado pela análise de nitrogênio total, utilizando-se o método de Kjeldahl aplicado a polímeros [7]. O teor de MA foi determinado por titulação volumétrica, utilizando solução metanólica 0,1N de hidróxido de sódio e fenolftaleína como indicador [8]. O teor de ST foi calculado por diferença.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para não favorecer a incorporação diferenciada de qualquer dos três monômeros, o estudo da distribuição de composição do terpolímero de ST-MA-AN com a conversão foi realizado inicialmente com composição equimolar de monômeros na carga. De acordo com os resultados apresentados na Figura 1, observa-se um desvio da composição de terpolímero em favor de MA, logo no início da copolimerização. À medida que a reação prossegue, a carga instantânea se torna mais rica em AN favorecendo a sua incorporação no terpolímero. Na composição cumulativa do terpolímero, entretanto, o teor de MA é muito maior do que o de AN.

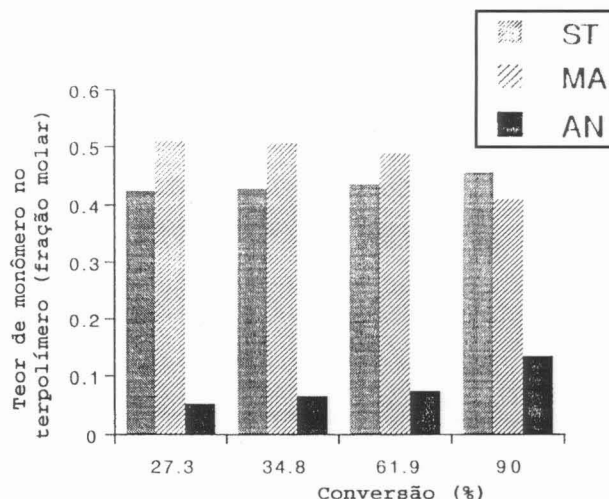


Fig. 1: Distribuição de composição de terpolímeros de ST-MA-AN (1:1:1 molar) em função da conversão.

Este perfil de distribuição de composição do terpolímero continua sendo observado, mesmo quando o teor de MA na carga é reduzido à metade, como mostra a Figura 2. A incorporação de MA é cerca de cinco vezes maior do que a incorporação de AN para conversões menores do que 50% e quase duas vezes maior para conversão de 83%.

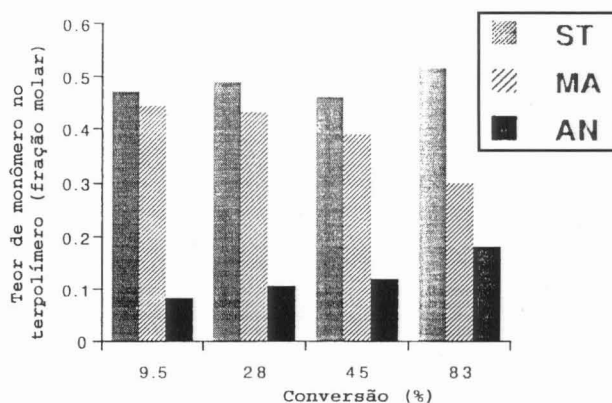


Fig. 2: Distribuição de composição de terpolímeros de ST-MA-AN (1:0.5:1 molar) em função da conversão.

A composição do terpolímero pode ser prevista com boa probabilidade, com base nas razões de reatividade dos pares de comonômeros envolvidos [9]. De acordo com estes cálculos, terpolímeros de ST-MA-AN deveriam conter 50 mol% de ST, sendo o restante distribuído entre os outros dois monômeros [10]. Nossos resultados demonstraram que, neste sistema, o MA é incorporado em muito maior proporção do que AN, mesmo em casos onde a composição na carga favoreça a incorporação de AN [4].

A Figura 3 apresenta as curvas de conversão em função do tempo de polimerização para as duas condições estudadas. Devido à sua grande reatividade, o teor de MA na carga influencia também a velocidade da reação. O sistema com maior teor de MA na carga

apresenta maiores valores de conversão, considerando o mesmo tempo de reação.

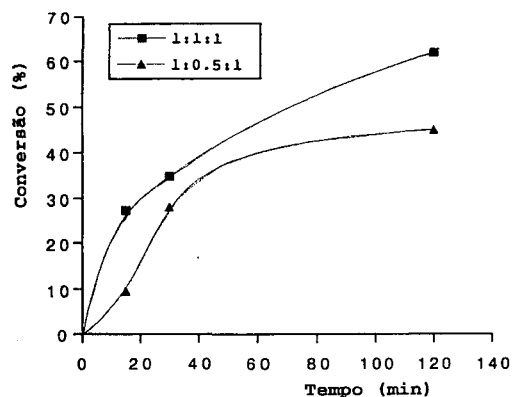


Fig. 3: Curvas de conversão em função do tempo de terpolímeros de ST-MA-AN com diferentes composições molares na carga.

A maior incorporação do anidrido maleico é devida à formação de um complexo de transferências de carga mais forte com o estireno do que aquele formado entre a acrilonitrila e o estireno [2].

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam que a distribuição de composição de estireno no terpolímero é a mais estreita e independe da conversão ou da proporção de MA na carga. Considerando a incorporação dos monômeros com característicasceptoras (MA e AN), observa-se uma competitividade entre eles, sendo a incorporação de MA no copolímero muito maior do que a de AN.

Reações conduzidas a conversões mais baixas apresentam um desvio de composição, em favor de MA, sugerindo que este monômero não só é incorporado em maior quantidade como também reage mais rapidamente, provocando uma certa heterogeneidade na composição do terpolímero obtido.

Estudos relacionando a distribuição de composição de terpolímeros com as propriedades mecânicas do material estão sendo realizados e serão apresentados posteriormente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Djalma S. Cabral (IN-UFRJ) pelo apoio técnico, ao CNPq, CAPES, CEPG-UFRJ e PADCT-FINEP pelo apoio financeiro e à CIQUINE e NITRIFLEX pelo fornecimento das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

- 1- MEISTER, B.J. E MALANGA, M.T- Encyclopedia of Polymer Science Engineering, vol.16, pp. 38, John Wiley & Sons, New York (1989).
- 2- ODIAN, G- "Principles of Polymerization", 2nd ed, pp. 460, John Wiley & Sons, New York (1989).

- 3 - ZENG, W. e SHIROTA, Y- Macromolecules, 22,4204 (1989).
- 4 - SANTOS, R. J., SOARES, B.G, GOMES, A. S. - "Copolymerization of styrene, maleic anhydride and acrylonitrile up to high conversion" , Die Makromol. Chem , in press.
- 5 - SANTOS, R. J., SOARES, B. G ., GOMES, A. S.- Anais do 2^o Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo - SP, pp. 521.
- 6 - KRESSLER, J., BIEGER, W, HORVATH, B, SCHMIDT-NAAKE, G- J. Macromol. Sci.Chem, 24, 681 (1987).
- 7 - WELCHER, F. J.- "Standard Methods of Chemical Analysis", 6^a ed., vol II, Part B, D Van Nostrand Co, Princeton (1963).
- 8 - GARRET , E. R, GUILLE, R. L. - J. AM. CHEM. SOC, 73, 4533 (1951).
- 9 - MAYO, F. R, LEWIS, F. M, - J. AM. CHEM. SOC, 67, 1701 (1945).
- 10 - FLORJANCZYK, Z., KRAWIEC, W. - Die Makromol. Chem , 189, 53 (1988).

Recebido em 18/12/93

Aprovado em 25/02/94