

Influência do Sistema Diluente dos Monômeros nas Propriedades dos Copolímeros à Base de Estireno e Divinilbenzeno Obtidos Através de Polimerização em Suspensão

Denilson Rabelo e Fernanda M. B. Coutinho*

Resumo: Foram sintetizados copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno através de polimerização em suspensão utilizando heptano e tolueno como diluentes. Diferentes estruturas porosas foram obtidas com a modificação dos parâmetros reacionais: razão tolueno/heptano, diluição e teor de DVB. A razão tolueno/heptano foi o fator que mais contribuiu para formação de resinas macroporosas. A adição de pequenas frações de tolueno ao heptano puro alterou significativamente a porosidade dos copolímeros enquanto que pequenas frações de heptano adicionadas ao tolueno puro não provocaram mudanças sensíveis aos métodos de caracterização empregados.

Palavras-Chaves: Copolímeros de estireno e divinilbenzeno, resinas gel, resinas macroporosas, polimerização em suspensão.

INTRODUÇÃO

Os copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno são largamente utilizados como suportes de resinas de troca iônica, em colunas de cromatografia de permeação em gel e de cromatografia em fase gasosa [1, 2]. Mais recentemente, o interesse pelo uso destes materiais como adsorventes de compostos orgânicos em controle de poluição e como suportes de catalisadores heterogêneos tem aumentado. Cada aplicação específica desses copolímeros depende da sua estrutura morfológica.

A estrutura morfológica dos copolímeros pode ser do tipo gel ou do tipo macroporosa. As resinas gel são chamadas

microrreticulares ou microporosas, pois apresentam uma microporosidade ou porosidade gel no estado inchado, que equivale a distância entre as cadeias poliméricas. Enquanto que as resinas macroporosas ou macrorreticulares apresentam uma porosidade não-gel constituída de cavidades e canais entre aglomerados de partículas gel [1, 5].

A morfologia é convenientemente modificada pela polimerização dos monômeros na presença de compostos inertes, denominados diluentes. Os diluentes são classificados, de acordo com a afinidade termodinâmica pelo copolímero, como solvatantes e não-solvatantes. O primeiro grupo, normalmente, produz resinas do tipo gel ou com baixo volume total de poros, enquanto o segundo gera re-

Denilson Rabelo e Fernanda M. B. Coutinho* — Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro - CP 68.525, CEP 21945-970 - Rio de Janeiro - RJ. (mandar correspondência para *)

sinas macroporosas. Assim, durante a polimerização, dependendo do tipo de diluente, ocorre uma separação de fases em maior ou menor grau, que depende também da quantidade de diluente e do grau de ligações cruzadas [6]. A combinação de diluentes solvatantes e não-solvatantes gera um sistema diluente com afinidade intermediária pelo copolímero. Portanto, pode-se esperar que os copolímeros sintetizados na presença destas misturas devam ter características intermediárias [6, 7].

O objetivo deste trabalho foi verificar como varia a morfologia dos copolímeros com a razão diluente solvatante/diluente não-solvatante, diluição inicial e o teor de DVB no sistema tolueno-heptano.

EXPERIMENTAL

Síntese dos copolímeros

Os monômeros (estireno e divinilbenzeno) foram purificados por destilação sob pressão reduzida. O iniciador azo-bis-isobutironitrila (AIBN) foi recristalizado a partir de solução metanólica. Os conteúdos dos diluentes tolueno e heptano foram expressos como percentagem em volume da mistura de monômeros.

O agente de suspensão utilizado foi uma mistura de gelatina (0,06% em relação à água) e hidroxietilcelulose (0,15% em relação à água). Cloreto de sódio (0,6% em relação à água) foi utilizado para promover o efeito "salting-out" na solução. A razão fase aquosa/ fase orgânica foi 4/1 para todas as reações.

A polimerização foi realizada em suspensão aquosa a 70°C durante 24 horas. O copolímero foi obtido em forma de pérolas, as quais foram lavadas com etanol ou acetona para retirada do diluente. Posteriormente, as pérolas foram lavadas com água destilada e peneiradas, sendo separada a fração com diâmetro na faixa de 0,177 - 0,297 mm para caracterização.

CARACTERIZAÇÃO

A densidade aparente (d_a) foi determinada pelo método do cilindro graduado [8]. O volume específico total de poros (V_p) e a distribuição de tamanho de poros foram determinados por porosimetria de mercúrio. O volume específico total de tolueno retido (V_{TT}) foi determinado pelo método de centrifugação [9]. A retenção total de tolueno expressa em volume de solvente por grama de polímero pode ter três tipos de contribuições: retenção por preenchimento dos poros fixos, retenção pelo afastamento dos núcleos poliméricos com a solvatação de cadeias internucleares; e retenção pelo inchamento dos núcleos poliméricos com a solvatação das cadeias nucleares [10]. As duas últimas contribuições são devido à solvatação das cadeias poliméricas internucleares e nucleares e podem ser ava-

liadas por um único parâmetro, o volume específico de tolueno retido devido à solvatação das cadeias poliméricas (V_{TS}) dado por:

$$V_{TS} = V_{TT} - V_p$$

onde, V_{TT} é o volume específico total de tolueno retido e V_p é o volume específico total de poros.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os efeitos da razão tolueno/heptano e da diluição nas características dos copolímeros. De modo geral, o volume específico total de poros (V_p) aumentou e a densidade aparente (d_a) diminuiu com o aumento da fração de heptano e da diluição dos monômeros. Através destes resultados verifica-se que em algumas situações prevaleceu o efeito solvatante do tolueno e em outras prevaleceu o efeito não-solvatante do heptano.

As resinas com teor de heptano até 25% apresentaram características do tipo gel (baixo V_p e transparência) em praticamente todos os graus de diluição. As resinas preparadas com teor de heptano de 85% ou mais alto foram macroporosas para todos os graus de diluição testados. O efeito da diluição nos valores de V_p e d_a foi muito maior para as resinas preparadas com altas proporções de heptano (85 e 100%) do que para resinas preparadas com baixas proporções (até 25%). Pode-se concluir que quanto maior o caráter solvatante de mistura de diluentes, menor foi o efeito da diluição sobre o volume de poros e a densidade aparente das resinas, ou seja, menor foi a tendência à separação de fases durante a polimerização. Com uma razão tolueno/heptano intermediária (45/55) o comportamento do sistema variou com o grau de diluição considerado, as resinas apresentaram características do tipo gel a 60 e 120% de diluição e características macroporosas a 200%.

A análise do inchamento determinado pelo método da centrifugação para resinas com diferentes porosidades como apresentadas na Tabela 1 é complexa, pois o volume específico total de tolueno retido (V_{TT}) pode ter três tipos de contribuição: retenção devido ao preenchimento dos poros fixos; retenção devido à solvatação das cadeias internucleares que provoca o afastamento dos núcleos tornando maior o espaço disponível no interior das pérolas; retenção devido ao inchamento dos núcleos poliméricos. Para resinas do tipo gel ou microporosas a retenção de tolueno é praticamente devido apenas ao inchamento dos núcleos poliméricos, enquanto que para resinas mesoporosas e macroporosas os três tipos de contribuição para retenção de tolueno podem ocorrer.

A Tabela 1 mostra que, em geral, quanto maior é o valor de V_p das resinas maior foi o valor de V_{TT} . Isto ocorreu devido à retenção de tolueno por preenchimento dos poros fixos. Portanto, os valores de V_{TT} são inadequados para ▶

comparação das propriedades de inchamento das resinas com diferentes porosidades.

O volume de tolueno retido devido à solvatação das cadeias poliméricas (V_{TS}) pode ajudar na avaliação da maior ou menor rigidez das resinas em contato com um bom solvente, embora os valores de V_{TS} possam ser resultantes de dois tipos diferentes de contribuição: o afastamento dos núcleos poliméricos e o inchamento dos mesmos. A 120 e 200% de diluição tem-se que as resinas preparadas com 85 e 100% de heptano apresentaram os menores valores de V_{TS} , ou seja, incharam menos que as resinas preparadas com menores proporções de heptano. A 60% de diluição os valores de V_{TS} não variaram muito com o tipo de resina obtida. Como os valores de V_{TS} são expressos em volume de tolueno retido por grama de polímero e as resinas tipo gel não retêm tolueno por afastamento dos núcleos, pode-se afirmar que mesmo a 60% de diluição os núcleos poliméricos das resinas macroporosas (teores de heptano 85 e 100%) incharam menos que os núcleos das resinas tipo gel (teores de heptano até 55%)

De um modo geral, os valores de V_{TS} das resinas aumentaram com a diluição para todos tipos de sistemas de diluentes. Para as resinas tipo gel (teor de heptano até 25%) este aumento de V_{TS} pode ser atribuído ao fato das cadeias poliméricas tornarem-se menos emaranhadas, quando em presença de maior quantidade de diluente solvatante, conseqüentemente, copolímeros sob formas cada vez mais expandidas foram obtidos [11]. Para resinas preparadas com maiores teores de heptano, o aumento de V_{TS} com a diluição, provavelmente, é devido à maior contribuição da retenção por afastamento dos núcleos, pois as porosidades aumentaram com a diluição e a expansão das cadeias nucleares na presença de um mau solvente é pouco provável.

A Tabela 2 mostra a influência da razão Tol/Hep e da diluição na distribuição de tamanhos de raios de poro. O aumento da proporção de heptano e da diluição deslocou a distribuição de raios de poro para faixas maiores, isto é, aumentou o raio médio de poro.

Algumas resinas com aspecto gel (transparentes) apresentaram distribuições de raios de poro semelhantes, mesmo quando as diluições e as razões Tol/Hep foram diferentes. Por exemplo, as resinas preparadas com 60% de diluição / 55% de heptano, 120% de diluição / 55% de heptano, 200% de diluição / 0% de heptano e 200% de diluição / 25% de heptano apresentaram distribuições de raios de poros muito parecidas. Em todas estas resinas, a faixa de raios de poro de 208 a 625 Å, que caracteriza uma resina macroporosa, representou menos de 15% do volume total de poros.

A Tabela 2 mostra também que pequenas frações de tolueno adicionadas ao heptano puro alteraram efetivamente as distribuições de tamanho de poro. As resinas obtidas com 85 e 100% de heptano apresentaram distribuições diferentes em todos os graus de diluição empregados neste trabalho. Por outro lado, as resinas obtidas com 0 e 25% de heptano apresentaram estruturas porosas semelhantes,

indicando que pequenas porções de heptano adicionadas ao tolueno puro não afetaram a porosidade.

O aumento do grau de diluição inicial na síntese dos copolímeros em presença de tolueno pode levar a um aumento do volume total de poros sem contudo alterar muito a distribuição de tamanhos de poro.

Das Figuras 1 e 2 observa-se que o aumento do grau de ligações cruzadas ou não afetou ou provocou decréscimo na densidade aparente dependendo da razão Tol/Hep e do grau de diluição. A 120% de diluição as densidades aparentes das resinas preparadas com teor de heptano até 25% não se alteraram com o aumento do teor de DVB, enquanto que com teores de heptano maiores que 55% houve um decréscimo nas densidades aparentes com aumento do grau de ligações cruzadas. A 200% de diluição as densidades aparentes das resinas preparadas com teor de heptano até 25% apresentaram um leve decréscimo com o aumento do teor de DVB. Nesta diluição, as densidades das resinas preparadas com maiores proporções de heptano (85 e 100%) não foram afetadas pelo aumento do grau de ligações cruzadas, enquanto que para o teor de heptano de 55% a densidade diminuiu até certo valor permanecendo constante após um novo aumento da concentração de DVB. Estes dados sugerem que os sistemas de diluentes menos solvatantes apresentam concentrações críticas de DVB e de diluente a partir dos quais o aumento do teor de DVB não afeta a densidade aparente das resinas.

TABELA 1

INFLUÊNCIA DA RAZÃO TOLUENO/HEPTANO E DA DILUIÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS DOS COPOLÍMEROS COM 40% DE DVB

Diluição	Tol/Hep (%)	d_a (g/cm ³)	V_P (cm ³ /g)	V_{TT} (cm ³ /g)	V_{TS} (cm ³ /g)	A.O.
60	100/0	0,66	0,0	0,80	0,80	T
	75/25	0,66	0,0	0,78	0,78	T
	45/55	0,63	0,02	0,82	0,80	T
	15/85	0,50	0,31	1,00	0,69	O
	0/100	0,44	0,50	1,29	0,79	O
120	100/0	0,63	0,0	1,41	1,41	T
	75/25	0,63	0,0	1,48	1,48	T
	45/55	0,61	0,07	1,32	1,25	T
	15/85	0,37	0,70	1,61	0,91	O
	0/100	0,32	1,01	2,02	1,01	O
200	100/0	0,58	0,14	2,15	2,01	T
	75/25	0,59	0,22	2,46	2,24	T
	45/55	0,43	0,54	2,57	2,03	O
	15/85	0,29	1,23	2,77	1,54	O
	0/100	0,20	2,19	3,40	1,21	O

- d_a = densidade aparente
 V_P = volume específico total de poros
 V_{TT} = volume específico total de tolueno retido
 V_{TS} = volume específico de tolueno retido devido à solvatação das cadeias poliméricas
A.O. = aspecto ótico
O = opaca
T = transparente

TABELA 2

**INFLUÊNCIA DA RAZÃO TOLUENO/HEPTANO
E DA DILUIÇÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE
RAIOS DE PORO DE COPOLÍMEROS COM 40% DE DVB**

Diluição	Tol/Hep (%)	Distribuição de raios de poro (%) (a)				
		50-104	104-208	208-625	625-1250	1250-7500
60	100/0	*	*	*	*	*
	75/25	*	*	*	*	*
	45/55	60	19	12	3	2
	15/85	43	26	24	5	2
	0/100	34	27	31	3	3
120	100/0	*	*	*	*	*
	75/25	*	*	*	*	*
	45/55	66	17	11	1	1
	15/85	26	21	38	9	4
	0/100	22	17	35	15	9
200%	100/0	62	20	13	4	*
	75/25	53	27	12	3	1
	45/55	31	26	35	4	2
	15/85	16	14	34	24	11
	0/100	10	8	20	15	39

(a) % em volume em relação ao volume de poros total.

Os limites de raios de poro estão expressos em Å

* Não foram detectados poros com raios dentro destes limites.

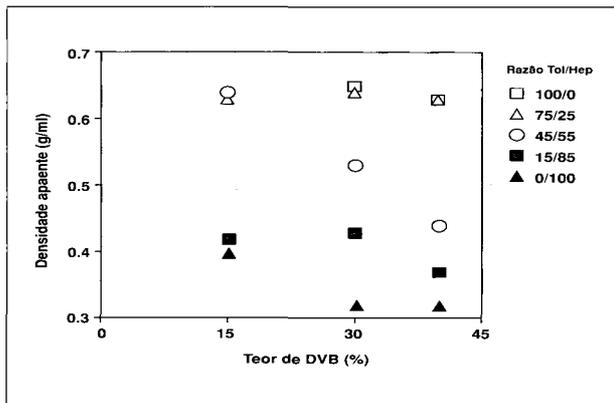


Fig. 1 -Variação da densidade aparente com o teor de DVB e da razão tolueno/heptano em 120% de diluição.

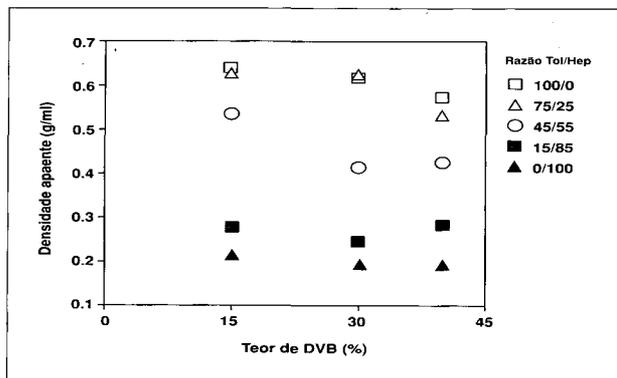


Fig. 2 -Variação da densidade aparente com o teor de DVB e da razão tolueno/heptano em 200% de diluição.

CONCLUSÃO

Copolímeros com uma grande variedade de estruturas morfológicas podem ser obtidos variando-se as condições de reação: razão tolueno/heptano, grau de diluição e teor de DVB. Devendo-se ter em mente que, quanto maior a afinidade da mistura de diluentes pelo copolímero, maiores são os graus de diluição e de ligações cruzadas necessários para garantir a separação de fases, ou seja, a formação de estruturas porosas permanentes. As propriedades de inchamento das resinas em um bom solvente dependem diretamente da estrutura morfológica e, portanto, das condições de síntese. Dependendo da razão tolueno/heptano, pode-se aumentar o volume total de poros sem alterar muito a distribuição de tamanhos de raios de poro. A adição de pequenas frações de tolueno ao heptano puro, alterou efetivamente a porosidade das resinas enquanto que pequenas porções de heptano adicionadas ao tolueno puro não provocaram alterações significativas na porosidade desses materiais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Conselho de Ensino para Graduados e Pesquisa (CEPG/UFRJ) e a Nitriflex S.A. pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - SEDEREL, W.L.; DE JONG, G.L. — J. Appl. Polym. Sci., 17, 2835-2846 (1973).
- 2 - GLOCKNER, G. — "Polymer Characterization by Liquid Chromatography", Elsevier, New York (1987).
- 3 - JACOBELLI, H.; BARTHOLIN, M.; GUYOT, A. — J. Appl. Polym. Sci., 23, 927-939 (1979).
- 4 - SHERRINGTON, D.C. — Nouv. J. Chim., 6, 661-672 (1982).
- 5 - KUN, K.A.; KUNIN, R. — J. Polym. Sci., Part A, 6, 2689-2701 (1968).
- 6 - POINESCU, J.C.; BELDIE, C. — Angew. Makromol. Chem., 164, 45-58 (1988).
- 7 - OKAY, O. — Angew. Makromol. Chem., 151, 1-13 (1988).
- 8 - ASTM — D 1895, "Apparent Density, Bulk Factor and Pourability of Plastic Materials" — 1979 Annual Book of ASTM Standards, Part 35, Plastics General Test Methods, Nomenclature, ASTM, Philadelphia, (1979).
- 9 - PEPPER, K.W. — J. Appl. Chem., 1, 124-132 (1951).
- 10 - MILLAR, J.R.; SMITH, D.G.; MARR, W.E.; KRESSMAN, T.R.E. — J. Chem. Soc., 218-225 (1963).
- 11 - MOORE, J.C. — J. Polym. Sci., Part A, 2, 835-843 (1964). ●

Recebido em 16 de novembro de 1992

Aprovado em 11 de janeiro de 1993.