

Estudo da Degradação Térmica de Copolímeros Graftizados de Poli (metacrilato de metila) e Poli (óxido etileno-b-óxido de propileno)

Elizabete F. Lucas*, Clara Marize F. Oliveira e Roger S. Porter

Resumo: A influência de cadeias graftizadas de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) (PEO-b-PPO) na degradação térmica da cadeia principal de poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi estudada através de análise termogravimétrica (TGA) e do sistema em série de pirólise-cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa (Py-GC-MS). Para fins comparativos, misturas físicas de PMMA e PEO-b-PPO também foram analisadas. A degradação dos copolímeros graftizados teve início na cadeia graftizada, a uma temperatura mais baixa que a degradação do homopolímero de PMMA, e ocorreu em três etapas. A estrutura química dos copolímeros graftizados exerceu influência direta sobre a estabilidade térmica do sistema.

Palavras-Chave: Pirólise, termogravimetria, copolímeros graftizados, Poli(metacrilato de metila), Poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno).

INTRODUÇÃO

Copolímeros graftizados de poli(metacrilato de metila-g-óxido de propileno-b-óxido de etileno) e poli(metacrilato de metila-g-óxido de etileno-b-óxido de propileno) constituídos de sequências químicas distintas, apresentam separação de fase intramolecular e se comportam como um agente tensoativo [1-2]. Dependendo da aplicação de cada polímero, o estudo de sua estabilidade térmica se torna muito importante.

O processo e temperatura inicial de degradação são características de cada homopolímero [3]. Entretanto, a introdução de um comonômero na molécula do homopolímero pode afetar drasticamente sua estabilidade térmica e o mecanismo de degradação [4].

Elizabete F. Lucas* e Clara Marize F. Oliveira — Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. Postal 68525, 21945-970, Rio de Janeiro-RJ **Roger S. Porter** — Polymer Science and Engineering Department, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, 01003.

OBJETIVO

Este trabalho descreve a influência que cadeias graftizadas de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) exercem sobre a degradação térmica da cadeia principal de poli(metacrilato de metila).

PARTE EXPERIMENTAL

Os copolímeros graftizados utilizados neste trabalho foram obtidos por polimerização via radicais livres [5]. A razão molar monômero/AIBN utilizada na polimerização foi de 330. Todas as amostras de polímero foram secas em estufa a vácuo e armazenadas em dessecador. A estrutura dos dois tipos de copolímeros graftizados utilizados nas

análises são representadas a seguir e os dados de caracterização encontram-se resumidos na Tabela 1.

COPOLÍMEROS C1,C2 E C3	COPOLÍMEROS C4,C5 E C6
$\sim\sim\sim\text{MMA-MMA-MMA-MMA}\sim\sim\sim$ (PO) ₁₁ (EO) ₄ Bu	$\sim\sim\sim\text{MMA-MMA-MMA-MMA}\sim\sim\sim$ (EO) ₆ (PO) ₁₀ Bu
MMA= mero de metacrilato de metila PO= mero de óxido de propileno EO= mero de óxido de etileno Bu= n-butila	

Os demais polimetacrilatos foram obtidos de fonte comercial: PMMA da Sp² Scientific Polymer Products; poli(metacrilato de etila) da Aldrich; e poli(metacrilato de t-butila) da Polysciences.

Os resultados das análises de calorimetria diferencial de varredura foram obtidos num DSC-4 da Perkin Elmer com interface para um programa de tratamento de dados (TADS). As análises termogravimétricas foram realizadas num TGS-2 da Perkin Elmer também conectado a uma estação de tratamento de dados e controlador de temperatura. Todas as análises de DSC e TGA foram realizadas sob fluxo de nitrogênio de 0,1 l/min e taxa de aquecimento de 20°C/min. Os dados finais de porcentagem de perda de peso (para o TGA) e fluxo de calor em W.g⁻¹ (para o DSC) foram plotados em função da temperatura.

TABELA 1

CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS GRAFTIZADOS

COPOLÍMERO	TIPO DE CADEIA GRAFTIZADA %p/p ^(a)	TEOR DE CADEIA GRAFTIZADA	$\bar{M}_n^{(b)}$	$\bar{M}_w^{(c)}$
C1	Bu(EO)(PO)	12	43700	114000
C2	"	15	65700	123000
C3	"	18	80800	175000
C4	Bu(PO)(EO)	11	78400	131000
C5	"	14	84500	147000
C6	"	20	67300	150000

(a) Determinado por ressonância magnética nuclear de próton.

(b) Determinado por osmometria de pressão de vapor em tolueno a 25°C.

(c) Determinado por cromatografia de permeação em gel em tetra-hidrofurano.

O sistema acoplado em série de pirólise-cromatografia em fase gasosa-espectrometria de massa era composto por um Piroprobe HP 18580A da Hewlett Packard um cro-

matógrafo de gás HP 5890A também da Hewlett Packard e um espectrômetro de massa 5970 operando a 70 e V.

Todas as amostras submetidas à pirólise atingiram a temperatura final de 800°C em menos de 30s. O cromatógrafo de gás era constituído de uma coluna capilar de sílica de 25m x 0,21mm d.i. (diâmetro interno) com um filme de 0,11mm de espessura. As análises foram realizadas a uma temperatura inicial de 40°C (2min) e final de 280°C e taxa de aquecimento de 20°C/min.

Os espectros de massa foram obtidos da média dos sinais com posterior subtração do espectro de base. Os espectros de massa finais foram obtidos a partir de amostras preparadas de dois modos distintos: (1) 1mg de polímero foi dissolvido em 1 ml de clorofórmio e esta solução analisada no sistema Py-GC-MS; (2) Alguns gases desprendidos na decomposição do material no TGA foram coletados em tolueno e analisados por GC-MS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As primeiras análises termogravimétricas realizadas neste trabalho foram com o homopolímero de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e com os dois copolímeros em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno [Bu(EO)₄(PO)₁₁OH e Bu(PO)₁₀(EO)₆OH] que constituem as cadeias graftizadas nos copolímeros finais (C1 a C6). Como pode ser observado na Figura 1, os resultados estão de acordo com a literatura [6-7]. A análise da curva de TGA descrita pela degradação do PMMA mostra boa estabilidade deste homopolímero abaixo de 250°C. Acima desta temperatura a amostra começa a se degradar, ou melhor, é o início da despolimerização a qual produz quase que 100% do monômetro de metacrilato de metila (MMA). Este fato foi comprovado através da análise do PMMA no sistema Py-GC-

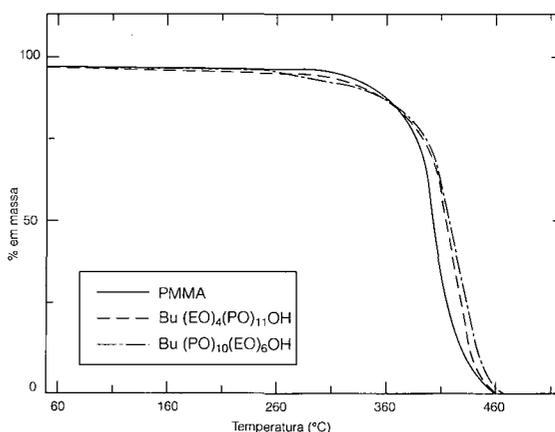


Fig. 1 - Curva termogravimétrica do homopolímero de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e dos copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) [2].

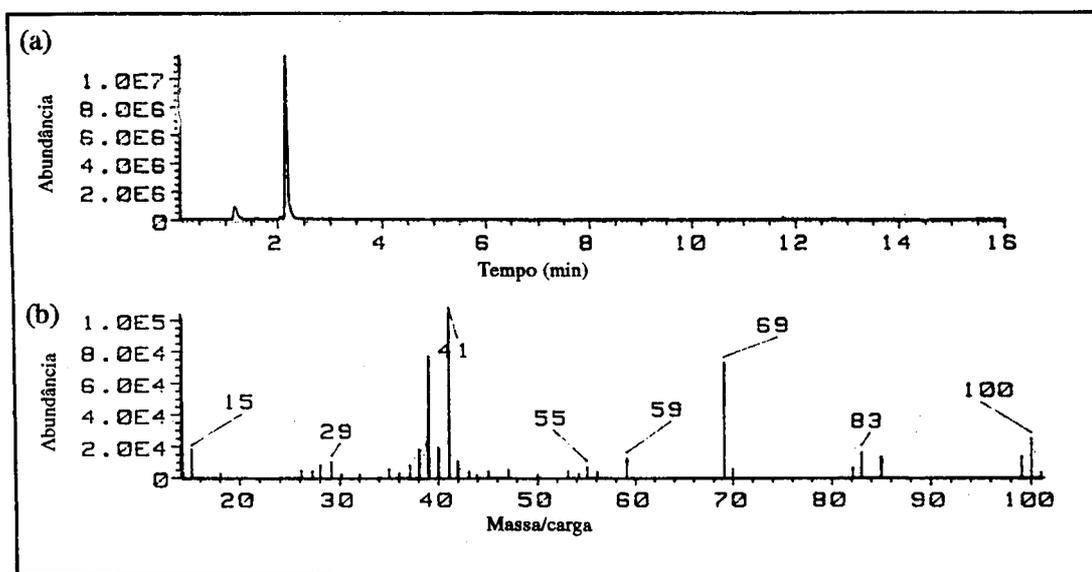


Fig 2: - (a) Cromatograma do poli(metacrilato de metila) após pirólise. (b) Espectro de massa do produto principal detectado a 2.2 minutos (metacrilato de metila).

MS: o cromatograma (Figura 2a) mostra um pico principal que analisado por espectrometria de massa (Figura 2b) confirmou a formação de MMA. O espectro de massa foi identificado por comparação com a análise de uma amostra padrão de MMA e por comparação com espectros padrões citados na literatura [8]. A decomposição dos copolímeros em bloco EO/PO (Figura 1) começa a uma temperatura mais baixa que a do PMMA, isto é, PMMA é termicamente mais estável que copolímeros em bloco EO/PO, nas mesmas condições. A cerca de 160°C, os copolímeros EO/PO começam a degradar e esta degradação inicial (cerca de 10% de perda de peso) se estende até 370°C. Há uma pequena diferença na temperatura inicial de decomposição dos dois copolímeros em bloco EO/PO: Bu(PO)₁₀(EO)₆OH começa a degradar a uma temperatura mais alta que Bu(EO)₄(PO)₁₁OH e este comportamento também está de acordo com a literatura [9] que cita o poli(óxido de etileno) como sendo mais estável que o poli(óxido de propileno), o qual possui átomos de hidrogênio ligados a carbono terciário e isto, de um modo geral, causa uma menor estabilidade. No caso do copolímero em bloco, a razão das unidades EO/PO é determinante na estabilidade térmica a mais baixas temperaturas.

A análise dos copolímeros graftizados através de TGA mostrou que o perfil da curva é bastante diferente do que foi encontrado para o PMMA e PEO-b-PPO. A degradação ocorreu em 3 estágios e a temperatura que marca o início da degradação é inferior à do PMMA (Figura 3), mas comparável a do copolímero em bloco EO/PO. Isto sugere que a degradação começou na cadeia graftizada.

Algumas investigações foram necessárias para explicar a temperatura de decomposição e os 3 estágios característicos tanto nas análises de TGA (Figura 3) quanto nas análises de DSC (Figura 4) e estas ainda fornecem a informação sobre a caráter endotérmico do processo de degradação.

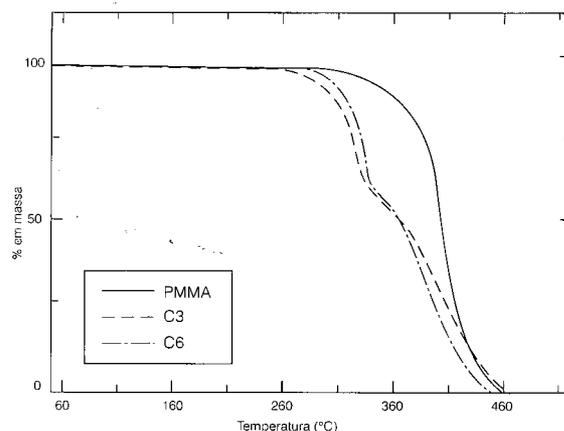


Fig. 3: - Curvas termogravimétricas do homopolímero de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e dos copolímeros graftizados C3 e C6 [2]

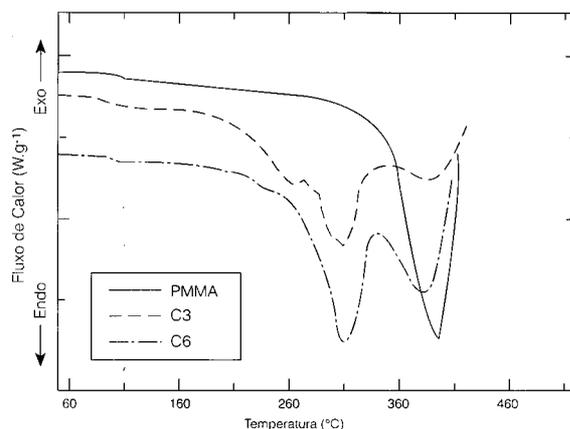


Fig. 4: - Curvas térmicas do homopolímero de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e dos copolímeros graftizados C3 e C6.

O primeiro estágio corresponde à degradação de PMMA de baixo peso molecular. Isto foi confirmado através da realização de várias análises com o copolímero graftizado a taxas de aquecimento variadas. Os resultados mostraram que o primeiro estágio depende da taxa de aquecimento e tende a desaparecer nos ensaios com taxa de aquecimento em torno de 50°C/min.

Para tentar explicar a ocorrência dos outros dois estágios, duas misturas físicas de PMMA com PEO-b-PPO foram analisadas através de TGA. As curvas resultantes dessas análises (Figura 5) apresentam uma forma semelhante às do PMMA e PEO-b-PPO puros, não apresentando a descontinuidade, em torno de 360°C, observada nas curvas do copolímeros (Figura 3). Estes resultados sugerem que ocorre uma reação no elo de ligação da cadeia principal de poli(metacrilato de metila) com a cadeia graftizada de polióxidos levando, assim a ocorrência de mais um estágio.

Os produtos gerados nos 2º e 3º estágios da decomposição do copolímero C3 através do TGA foram coletados em tolueno e analisados por GC/MS. É necessário esclarecer

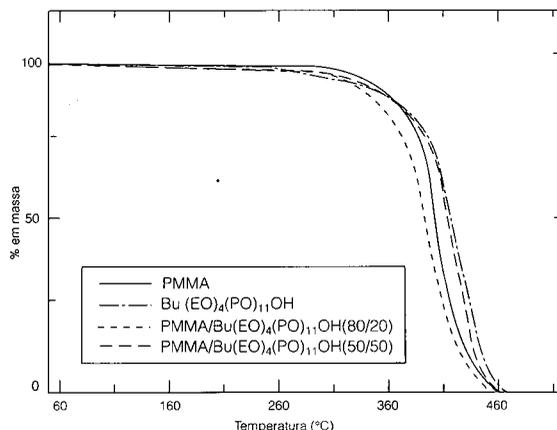


Fig. 5: - Curvas termogravimétricas de poli(metacrilato de metila) (PMMA), do copolímero em bloco de poli(óxido de etileno) e etileno) e poli(óxido de propileno) [PEO-b-PPO] e suas misturas físicas [2].

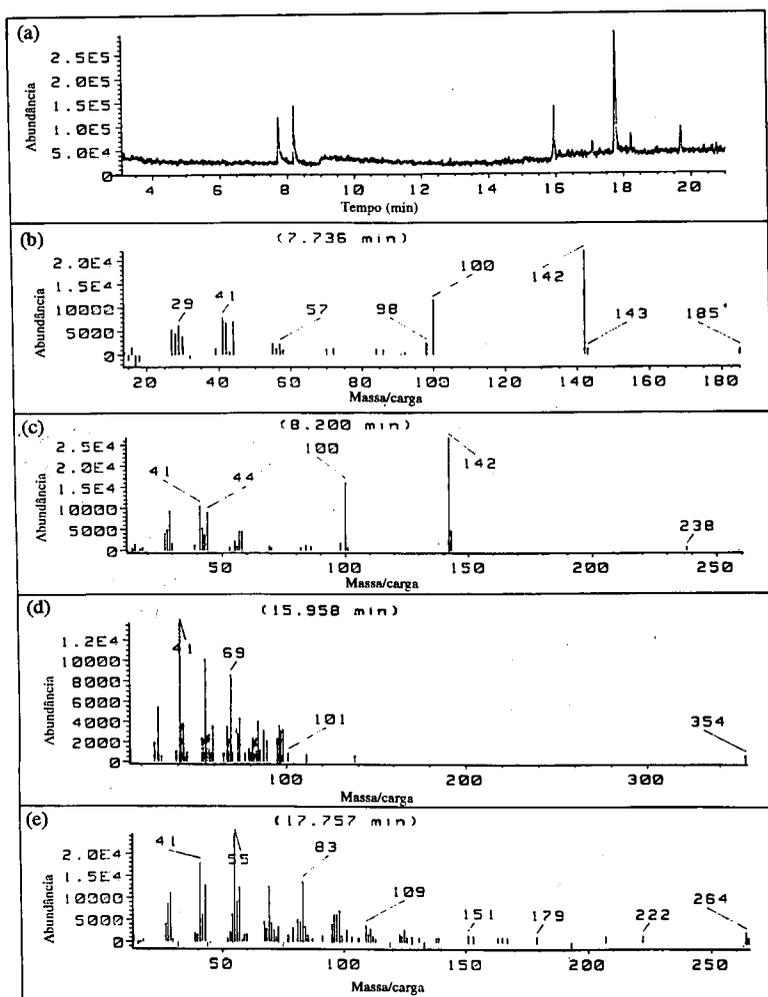


Fig. 6: - (a) Cromatograma dos produtos voláteis gerados no processo de degradação (TGA) do copolímero graftizado C3. (b), (c), (d) e (e) Espectros de massa dos produtos de abundância mais significativa.

que não foi possível capturar todos os gases despreendidos durante a degradação, mas os resultados ajudam a confirmar conclusões obtidas através da análise das curvas de TGA. Uma quantidade significativa de MMA foi encontrada em ambos os estágios: no 2º estágio, MMA foi produzido juntamente com outros compostos; no 3º estágio, mais de 80% dos gases coletados foi de MMA, não sendo observado nenhum outro pico significativo. Isto indica que a produção de MMA se sobrepõe do 2º para o 3º estágio. A Figura 6a mostra o cromatograma dos produtos gerados no 2º estágio e os respectivos espectros de massa. (Observe que o espectro foi ampliado e não aparece o pico referente ao MMA nos primeiros 2,5 minutos, que estaria bem maior e mais largo). Analisando o espectro de massa do produto detectado a 7,7 min. (Figura 6b) pode ser sugerido que a decomposição térmica do copolímero C3 (TGA; 20°C/min; fluxo de N₂ = 0,1 l/mim) produz o composto 1 (Figura 7).

Partindo do espectro de massa obtido, algumas considerações foram feitas até a conclusão da estrutura mais provável. O espectro de massa abaixo de m/z=100 (m/z= massa/carga da espécie iônica) é similar ao do MMA. A possibilidade deste produto ser um dímero de MMA foi descartada pois a decomposição do PMMA nas mesmas condições do copolímero C3 gera somente monômero e Snyder [10] quando estudou a pirólise oxidativa de vários polimetacrilatos mostrou que o PMMA (em condições experimentais específicas) apresenta picos a m/z= 141, relativo a uma molécula de dímero (PM=200) após a perda de um grupamento COOCH₃ (PM=59), e m/z=115, 127 e 155 originários de outros modos de clivagem molecular. A composição elementar de íons pode ser deduzida através de um método útil e simples que se baseia na presença de isótopos de abundância natural conhecida. A probabilidade de ocorrência de átomos de carbono 13 (¹³C) em relação a átomos de ¹²C é de 1,1% [11]. Deste modo, o número de átomos de carbono presentes no composto em questão pode ser calculado com base na abundância relativa dos

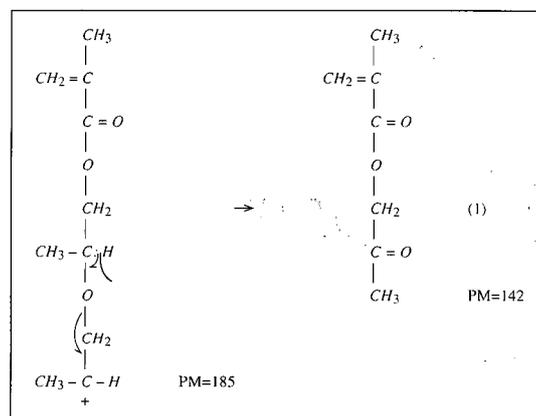


Fig. 7: - Fórmula estrutural deduzida para o espectro de massa da Figura 6a.

picos a m/z=142 e m/z= 143 e utilizando a Equação 1,

$$\left(\frac{[A+1]}{[A]}\right) \times 100 = n^{\circ}C \times 1.1 \quad (1)$$

onde A é m/z e n^oC é o número de átomos de carbono que constitui o composto em estudo. Como as abundâncias relativas dos picos a m/z=142 e 143 são, respectivamente, 100 e 70, o resultado para o número de átomos de carbono é 6,4. Dos cálculos apresentados, pode-se concluir que o composto possui 6 ou 7 átomos de carbono em sua estrutura (composto 1).

Os compostos com tempos de retenção acima de 15 minutos (Figuras 6c, 6d e 6e) são de difícil interpretação devido a reações de recombinação que ocorrem no porta amostra do TGA. A ocorrência dessas reações secundárias pode ser comprovada através da análise Py-GC-MS de duas amostras: (1) uma amostra de copolímero C3; (2) resíduo no porta amostra após ser interrompida a análise termogravimétrica do copolímero C3 a 350°C (fim do 2º estágio). Esse resíduo (Figura 8b) é constituído de um maior número de produtos que a amostra C3 apenas pi-

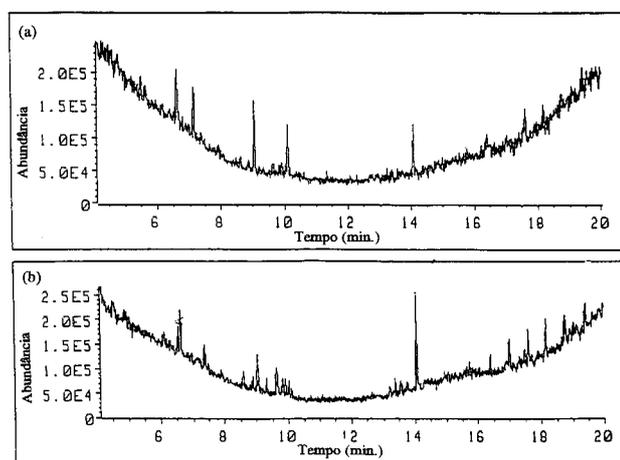


Fig. 8: - (a) Cromatograma do copolímero grafitizado C3, após pirólise. (b) Cromatograma do resíduo no porta amostra do TGA (análise interrompida a ~ 350°C), após pirólise.

rolisada diretamente no sistema Py-GC-MS (Figura 8a). Os espectros de massa dos produtos da pirólise de C3 (Figura 8a) mostram, além de MMA próprio da degradação da cadeia principal de PMMA, a presença de éteres e aldeídos próprios da decomposição da cadeia graftizada de PEO-b-PPO.

As curvas de TGA obtidas pela degradação dos copolímeros graftizados C3 e C6 (Figura 3) apresentam uma pequena diferença. C3 é mais estável que C6 a mais baixa temperatura e isso pode ser explicado em função da maior estabilidade da cadeia graftizada na mesma temperatura. A diferença no platô formado por C3 e por C6 em torno de 360°C está relacionada à reação dos grupamentos éster que conectam a cadeia principal à graftizada. Alguns autores [4,12], ao estudar o mecanismo de decomposição de polimetacrilatos tais como o poli(metacrilato de etila) (PEMA) e o poli(metacrilato de t-butila) (PtBMA), sugeriram que ocorre uma reação no grupo éster através de um estado de transição envolvendo um anel de seis membros.

Nos dois casos, a reação ocorre através de um mecanismo envolvendo interação entre o grupamento carbonila e os átomos de hidrogênio do carbono β do grupamento éster. A probabilidade de interação é maior na estrutura de C3 uma vez que o óxido de propileno apresenta 5 átomos de hidrogênio em carbonos β e o óxido de etileno apresenta apenas 2 (Figura 9). Para tentar elucidar a influência do número de átomos de hidrogênio em carbono β sobre o ta-

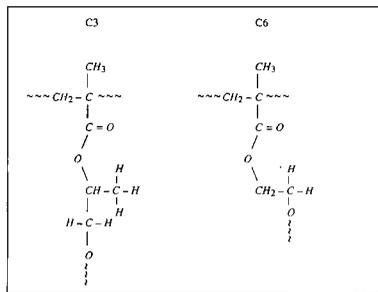


Fig. 9: - Representação estrutural dos copolímeros graftizados C3 e C6, respectivamente, com 5 hidrogênios em carbono β e com apenas 2 hidrogênios em carbono β.

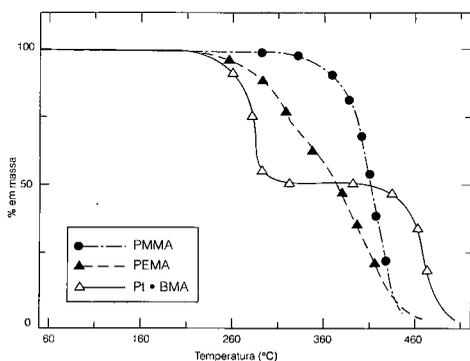


Fig. 10: - Curvas termogravimétricas do poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(metacrilato de etila) (PEMA) e poli(metacrilato de t-butila) (PtBMA) [2].

manho do platô, foram analisadas no TGA amostras de PEMA e PtBMA. Os resultados dessas análises (Figura 10) mostram que a degradação de ambos é representada por uma curva com mais de uma inclinação. O PtBMA, com um maior número de átomos de hidrogênio em carbono β, apresenta menor estabilidade a mais baixa temperatura e um platô mais significativo entre os dois últimos estágios. Diante deste resultado, pode-se concluir que as diferenças observadas nas curvas de TGA do C3 e C6 (platô e inversão da estabilidade a mais altas temperaturas) estão relacionadas a reação no grupo éster pendente.

A composição dos copolímeros graftizados, na faixa analisada, parece não influenciar significativamente a curva de degradação térmica. Os resultados obtidos sobre estudo mostram que a curva de degradação do TGA está mais relacionada com o peso molecular do copolímero do que com a sua composição, isto é, a estabilidade aumenta com o aumento do peso molecular do copolímero graftizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Química Analítica da Universidade de Massachusetts por permitir o uso do sistema Py-GC-MS e ao CNPq e CEPG/UF RJ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - LUCAS E.F.; OLIVEIRA,.; GOMES A.S.- J. Appl. Polym. Sci., 46, 733 (1992).
- 2 - LUCAS, E.F.; PORTER, R.S.- J. Appl. Polym. Sci., aceito para publicação.
- 3 - WRIGHT, W.W.- "Dev. Polym. Deg. 3". Applied Science Publishers, London, 1981, pp.1.
- 4 - GRASSIE, N.; SCOTT, G.- "Polymer Degradation and Stabilisation", Cambridge University Press, Cambridge, 1985, pp.55.
- 5 - OLIVEIRA, C.M.; LUCAS, E.F.- Polym. Bull., 24,363 (1990).
- 6 - SANTACESARIA, E.; GELOSA, D.; DISERIO, M.; TESSEIER, R.- J. Appl. Polym. Sci., 42,2053 (1991).
- 7 - JONES, G.K.; GHEI, A.R.; FARRINGTON, G.C.- Macromolecules, 24,3285 (1991).
- 8 - Mass Spectrometry Data Centre, "Eight peak Index of Mass Spectra", Second edition, vol.1 tables 1, 1974, pp.49.
- 9 - McNEILL, I.C.- Eur. Polym. J., 4,21 (1968).
- 10 - SNYDER, A.P.- Anal. Appl. Pyrolysis, 17,127 (1990).
- 11 - McLAFFERTY, F.W., "Interpretation of Mass Spectra", University Science Books, California, 1980.
- 12 - BARRAL, E.M.; PORTER, R.S.; JOHNSON, J.F.- Anal Chem., 35,73 (1963)

Recebido em 6 de fevereiro de 1993

Aprovado em 17 de maio de 1993