

Miscibilidade de Sistemas Poliméricos à Base de Poli(Metacrilato de Metila) e Poli(Óxido de Propileno-*b*-Óxido de Etileno)

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

Resumo: O grau de miscibilidade de misturas físicas e copolímeros graftizados de poli(metacrilato de metila) e poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno) foi comparado através das temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas por análise termo mecânica dinâmica. Tanto para as misturas físicas quanto para os copolímeros, foram observadas duas T_g 's devido à miscibilidade parcial das amostras analisadas. As misturas físicas apresentaram-se mais miscíveis que os copolímeros, quando comparando as amostras de mesma composição. A maior miscibilidade das misturas físicas em relação aos copolímeros é atribuída ao fator entrópico e à interação do grupo terminal de cadeia do polióxido (-OH) inexistente no copolímero.

Palavras-chave: Miscibilidade, copolímeros graftizados, mistura física, análise mecânica dinâmica, ressonância magnética nuclear.

INTRODUÇÃO

A síntese de copolímeros é de grande interesse do ponto de vista prático, por permitir a combinação de monômeros diferentes numa mesma molécula. Deste modo, torna-se possível preparar polímeros com propriedades especiais, isto é, propriedades características de cada segmento reunidas num só produto [1]. Da mesma forma, a mistura física de dois ou mais polímeros também é de grande interesse no sentido de obter uma combinação de novas propriedades sem, no entanto, sintetizar novas estruturas e, portanto, ser mais econômico[2].

A principal característica observada quando dois polímeros são misturados é que, na maioria dos casos, os componentes tendem a separar-se para formar um sistema heterogêneo. Apenas em um número limitado de casos de misturas de polímeros amorfo são

formadas misturas de uma única fase. Os termos miscibilidade e compatibilidade são comumente utilizados na literatura para descrever o comportamento de fases de misturas. Algumas vezes estes termos são considerados equivalentes. O termo compatibilidade descreve os sistemas poliméricos que apresentam separação de fases mas têm propriedades desejáveis e boa adesão entre as fases. O termo miscibilidade descreve os sistemas poliméricos (sólidos ou líquidos) que formam uma única fase. O critério de miscibilidade pode ter uma descrição termodinâmica precisa, isto é, a homogeneidade do sistema requer que a energia livre de Gibbs de mistura seja menor ou igual a zero, ou, pode ser

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \leq 0 \quad (1)$$

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

um conceito relativo, o qual depende do método de identificação utilizado [3-5].

Dentre os critérios usados para determinar a miscibilidade podem ser citados a transparência ótica de filmes, a temperatura de transição vítrea e as informações sobre relaxações fornecidas por ressonância magnética nuclear[1].

Diversos trabalhos foram publicados sobre mistura física e copolímeros de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com poli(óxido de etileno) (PEO) e poli(metacrilato de metila) com poli(óxido de propileno) (PPO). O objetivo principal desses estudos foi a avaliação da miscibilidade como uma função da massa molecular e do teor dos componentes[6-9].

Misturas físicas de PMMA e PEO apresentam-se miscíveis para composições contendo até 20% em massa de PEO e tornam-se imiscíveis na faixa de 25 a 50 % em massa de PEO. Misturas físicas de PMMA e PPO apresentam-se igualmente miscíveis para composições contendo até 20% em massa de PPO, entretanto, em copolímeros de PMMA graftizados com PPO a separação de fases não ocorre até um teor de 50% em massa de PPO [6-7,10].

OBJETIVO

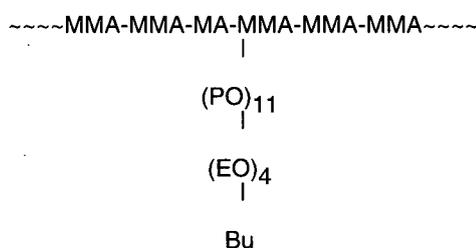
Este artigo tem como objetivo avaliar o grau de miscibilidade da mistura física em relação ao copolímero graftizado, para o sistema poli(metacrilato de metila)/poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno).

PARTE EXPERIMENTAL

O poli(metacrilato de metila) [PMMA] foi obtido da Aldrich e posteriormente caracterizado. O copolímero em bloco de poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno) [Bu(EO)₄(PO)₁₁OH], posteriormente utilizado na preparação do macromonômero, foi sintetizado anionicamente. Os copolímeros graftizados (Cop-C1, Cop-C2 e Cop-C3) foram sintetizados via radicais livres através da técnica de macromonômero: reação de metacrilato de metila com o macromonômero de metacrilato de poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno). A purificação foi realizada através de três precipitações sucessivas da solução de tolueno(solvente de todos os constituintes do sistema) em hexano (não solvente apenas para o copolímero graftizado)[11]. O Esquema 1 ilustra a estrutura dos copolímeros graftizados e a Tabela 1 mostra os dados de caracterização.

As misturas físicas de poli(metacrilato de metila)/poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno) foram preparadas em misturador do tipo Brabender, a ~140°C, nas composições 90/10, 80/20, 70/30 e 60/40.

Esquema 1: Estrutura dos copolímeros graftizados obtidos através da reação de metacrilato de metila com o macromonômero de metacrilato de poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno).



Os ensaios mecânico-dinâmicos foram realizados em um Analisador Termo Mecânico Dinâmico da Polymer Laboratories (PL-DMTA). Os filmes foram preparados em prensa a vácuo a 150°C. A placa obtida tinha a espessura de ~0,6 mm, da qual foram cortados os corpos de prova e medidos com paquímetro antes de acondicionados nas garras do equipamento: deformação em flexão com uma extremidade fixa e outra vibrante.

Tabela 1: Caracterização do poli(metacrilato de metila)[PMMA], poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno) [Bu(EO)₄(PO)₁₁OH] e poli(metacrilato de metila-*g*-[óxido de propileno-*b*-óxido de etileno]) [Cop-C1, Cop-C2 e Cop-C3].

Polímero	Teor de cadeia graftizada %m/m ^(a)	Massa molecular ^(b) g/mol	Polidispersão ^(d)
PMMA	-	65 700 ^(c)	-
Bu(EO) ₄ (PO) ₁₁ OH	-	900	1,28
Cop-C1	12	43 700	4,3
Cop-C2	15	65 700	4,1
Cop-C3	18	80 800	4,8

(a) Determinado por ressonância magnética nuclear ¹H.

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

(c) Determinado por viscosimetria, em tolueno, a 25°C.

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

As medidas foram realizadas com amplitude de deformação de 60µm sob atmosfera de nitrogênio, na faixa de -120 a 150°C, à frequência de 1 Hz e uma velocidade de aquecimento de 2°C/min.

As análises de ressonância magnética nuclear de carbono 13 foram realizadas no estado sólido. A frequência de observação utilizada foi de 75,4 MHz, com intervalo de 2,0 segundos entre os pulsos. Foi utilizada a técnica de polarização cruzada e rotação ao ângulo mágico (CP/MAS) com forte desacoplamento de hidrogênio. O tempo de contato da polarização cruzada foi de 1,0 mseg.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grau de miscibilidade foi avaliado através da análise de resultados de temperatura de transição vítrea (Tg) obtidos por análise termo-mecânico-dinâmica. Quanto mais próximos os dois valores de Tg observados para uma mesma amostra, maior o grau de miscibilidade entre os dois componentes da mistura ou entre a cadeia principal e as cadeias grafitizadas do copolímero. Segundo este conceito, os resultados mostram que os copolímeros grafitizados são parcialmente miscíveis e não apresentam uma variação significativa da miscibilidade em função do teor de cadeia grafitizada, na faixa de composição analisada (Tabela 2). A evidência sobre o efeito de interpenetração das fases e efeito plastificante do polióxido no poli(metacrilato de metila) já foi discutido pelos autores [5,12].

Tabela 2: Temperatura de transição vítrea (Tg) do poli(metacrilato de metila) e dos copolímeros grafitizados, obtidos através de análise termo-mecânico-dinâmica (tan δ ; 1Hz; 2°C/min)

Amostra	Teor de cadeia grafitizada (%p/p)	Tg (°C) (cadeia grafitizada)	Tg (°C) (cadeia principal)
PMMA	-	-	125
Cop-C1	12	26	118
Cop-C2	15	25	116
Cop-C3	18	23	114

Os resultados obtidos para as misturas físicas de PMMA e Bu(EO)₄(PO)₁₁OH estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3: Temperaturas de transição vítrea (Tg) das misturas físicas de PMMA com Bu(EO)₄(PO)₁₁OH, obtidas através de análise termo-mecânico-dinâmica (tan δ ; 1 Hz; 2°C/min)

Composição da mistura		Tg (°C)	
PMMA	Bu(EO) ₄ (PO) ₁₁ OH	(polióxido)	(PMMA)
100	0	-	125
90	10	5	80
80	20	10	77
70	30	1	56
60	40	-25	38
0	100	-36 ^(a)	

^(a)Valor da Tg mais elevada do Bu(EO)₄(PO)₁₁OH; referência [1]

A presença de duas Tg's significa que as misturas físicas preparadas também são parcialmente miscíveis e os valores das duas Tg's encontradas para cada mistura varia com a composição da mesma: quanto maior o teor de polióxido na mistura maior o grau de miscibilidade, para a faixa de composição estudada.

Os resultados de Tg foram obtidos através da interpretação de espectros de relaxamento. Os espectros de relaxamento obtidos para o poli(metacrilato de metila), Cop-C3 e uma mistura física de PMMA/Bu(EO)₄(PO)₁₁OH (60/40) são mostrados na Figura 1. Como a Tg da fase rica em polióxido aparece na mesma temperatura que a relaxação β do PMMA, é importante considerar a forma e posição do pico em torno desta temperatura. Comparando os picos das curvas do PMMA e do copolímero grafitizado (Cop-C3) em torno de 20°C, é possível observar um deslocamento da posição do pico. Esse deslocamento é melhor observado na mistura física de PMMA/polióxido (60/40) que apresenta o pico a -40°C. Por outro lado, a literatura [13-14] cita que a relaxação β não sofre deslocamento mesmo na presença de plastificante interno. Além disso, o pico que descreve a relaxação β do PMMA é bem largo, enquanto que o pico de Cop-C3, em torno da mesma temperatura é mais bem definido, característico de uma transição primária. E, uma relaxação mais significativa como a Tg é capaz de encobrir o pico de uma relaxação secundária, mais discreta. Tal discussão suporta a heterogeneidade apresentada pela amostra, detectada também por calorimetria de varredura diferencial (DSC) [5], método não sensível às relaxações secundárias.

Comparando os resultados obtidos para os copolímeros grafitizados Cop-C1 (12% em peso de cadeia grafitizada) e Cop-C3 (18% em peso de cadeia grafitizada), descritos na Tabela 2, com os resultados obtidos para as misturas físicas de PMMA/Bu(EO)₄(PO)₁₁OH (90/10) e (80/20), respectivamente, é possível observar que as duas Tg's das misturas físicas estão mais próximas que as duas Tg's dos copolímeros grafitizados. Este comportamento parece estar relacionado ao fator entrópico e à influência do grupo terminal de cadeia. Isto é, o fato das cadeias estarem apenas fisicamente misturadas contribui para um maior valor do termo entrópico (Equação 1), em relação ao copolímero grafitizado. E, do mesmo modo, como o copolímero em bloco Bu(EO)₄(PO)₁₁OH não teve o grupamento OH substituído para posterior reação de grafitização, ocorre uma boa interação deste com a cadeia do homopolímero de PMMA.

A influência de interações específicas sobre a miscibilidade de misturas tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores [15-18] e, tanto a espectrometria na região de infravermelho quanto a análise de ressonância magnética nuclear têm sido muito utilizadas na identificação de tais interações. A interação que ocorre entre o grupamento hidroxila (OH) do polióxido

com o grupamento carbonila (C=O) do PMMA pode ser observada através de uma análise comparativa de ressonância magnética nuclear (NMR).

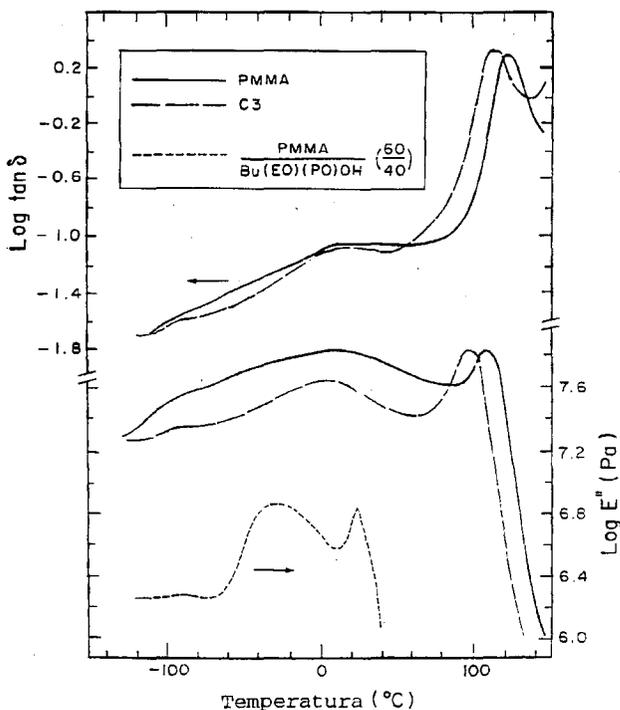


Figura 1: Curvas de-DMTA a 1 Hz para o poli(metacrilato de metila) (PMMA), copolímero grafitizado Cop-C3 e mistura física de PMMA/Bu(EO)₄(PO)₁₁OH (60/40)

A análise de NMR de sólidos, com a utilização das técnicas de polarização cruzada (CP), desacoplamento dipolar (DD) e rotação ao ângulo mágico (MAS) combinadas, permite a obtenção de informações sobre o deslocamento químico e mudança de interações típicas no espectro. A utilização de tais técnicas combinadas é de grande importância na resolução dos espectros obtidos por NMR no estado sólido por permitir a obtenção de espectros sem a interferência da anisotropia do deslocamento químico, além da remoção das fortes interações dipolares que existem entre os núcleos de carbono e próton [19-20].

A Figura 2 mostra o espectro de NMR C¹³ em solução do Bu(EO)₄(PO)₁₁OH. O pico centrado em 13,237 ppm é referente ao carbono do grupamento metila (CH₃) terminal de cadeia. Os picos em torno de 16 ppm são correspondentes ao carbono do grupamento metila (CH₃) da ramificação do óxido de propileno. Os três picos que aparecem em torno de 18 ppm são referentes aos carbonos dos grupamentos metilênicos (CH₂) que constituem o grupamento butila terminal de cadeia. Os picos em torno de 72 ppm são relativos aos carbonos dos grupamentos (CH₂ - O) e (CH - O) dos óxidos de etileno e propileno.

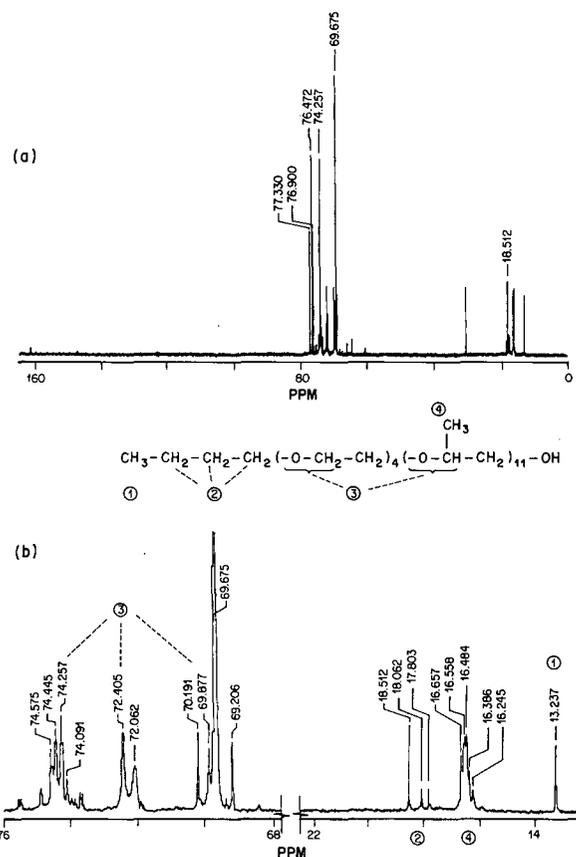


Figura 2: Espectro de ressonância magnética nuclear de C¹³ (solução). - (a) polióxido Bu(EO)₄(PO)₁₁OH; (b) espectro ampliado.

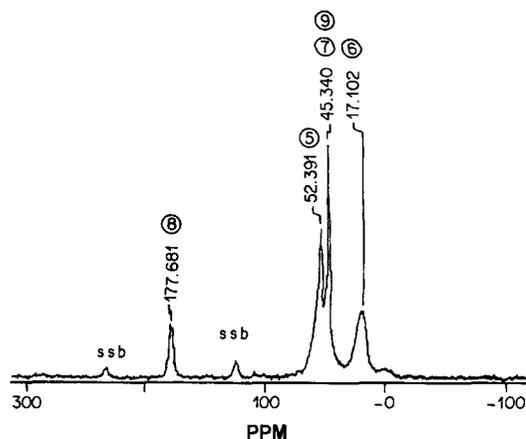
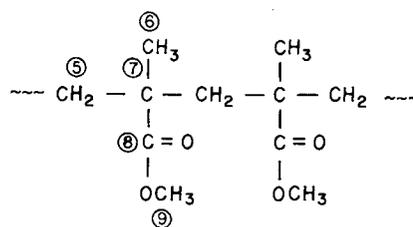


Figura 3: Espectro de ressonância magnética nuclear de C¹³ (estado sólido) do poli(metacrilato de metila).

A Figura 3 mostra o espectro de NMR (estado sólido) do PMMA, no qual é possível identificar o grupamento metila (CH_3) a 17,102 ppm, os grupamentos (C_α) e metoxi (OCH_3) sobrepostos em 45,340 ppm, o grupamento metilênico (CH_2) a 52,391 ppm e o grupamento carbonila ($\text{C}=\text{O}$) a 177,681 ppm. O espectro obtido para o copolímero grafitizado Cop-C3 (18% em massa de $\text{Bu}(\text{EO})_4(\text{PO})_{11}$) é mostrado na Figura 4a e pode ser observada a presença dos mesmos picos presentes no espectro do PMMA com ligeiro aumento da banda nas regiões de sobreposição com picos relativos ao $\text{Bu}(\text{EO})_4(\text{PO})_{11}$ e, ainda, o aparecimento do pico a 71,362 ppm referente aos grupamentos ($\text{CH}_2 - \text{O}$) e ($\text{CH} - \text{O}$) da cadeia grafitizada de polióxido.

Comparando o espectro obtido para o PMMA, o copolímero grafitizado Cop-C3 (18% em massa de

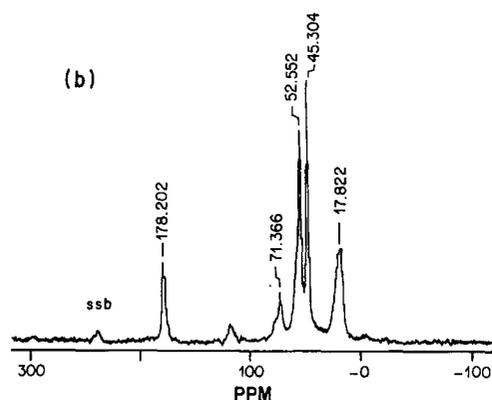
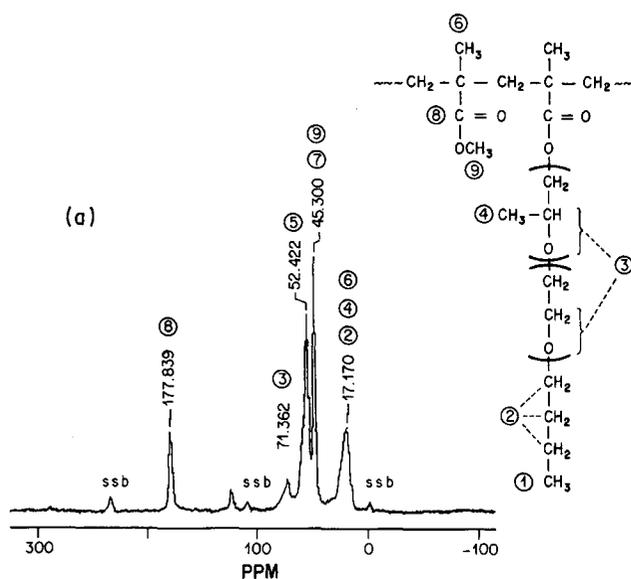


Figura 4: Espectro de ressonância magnética nuclear de C^{13} (estado sólido): (a) copolímero grafitizado Cop-C3; (b) mistura física de poli(metacrilato de metila)/ $\text{Bu}(\text{EO})_4(\text{PO})_{11}\text{OH}$ (80/20)

$\text{Bu}(\text{EO})_4(\text{PO})_{11}$) e a mistura física PMMA/ $\text{Bu}(\text{EO})_4(\text{PO})_{11}\text{OH}$ (80/20), uma grande semelhança nos picos pode ser observada, com exceção do pico relativo ao grupamento carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Ocorre uma variação de 0,16 ppm entre os picos do PMMA ($\text{C}=\text{O}$), a 177,68 ppm e do Cop-C3 ($\text{C}=\text{O}$), a 177,84. Este pequeno deslocamento químico é devido à variação do ambiente químico provocado pela presença da cadeia grafitizada sobre a carbonila, à qual se encontra ligada quimicamente. O pico resultante é uma média dos sinais das carbonilas (de éster com grupamento metila) com as poucas carbonilas ligadas à cadeia grafitizada. O mesmo ocorre com o pico da mistura física ($\text{C}=\text{O}$) que sofre uma variação no deslocamento químico (de 0,36 ppm, em relação ao pico do Cop-C3) em direção a mais altas frequências. A direção dessa variação (para mais alta frequência) indica que está ocorrendo uma desblindagem no campo magnético, a qual é característica de interações fortes tal como ponte de hidrogênio.

CONCLUSÕES

Copolímeros grafitizados de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno) apresentam miscibilidade parcial na faixa de composição analisada (10 a 20% em massa de polióxido). Do mesmo modo, misturas físicas dos mesmos componentes (PMMA e polióxido) também são parcialmente miscíveis. As misturas físicas apresentaram-se mais miscíveis que os copolímeros, quando comparando amostras de mesma composição. Esse maior grau de miscibilidade das misturas físicas é devido à contribuição favorável do fator entrópico e à interação do grupo terminal de cadeia do polióxido (OH) inexistente no copolímero.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Dr. Maria Inês B. Tavares e ao CENPES/Petrobrás pela realização das análises de NMR e ao CNPq e CEPG/UFRJ pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- LUCAS, E.F. - "Efeito da estrutura e composição sobre as propriedades físicas e químicas de copolímeros grafitizados de poli(metacrilato de metila) e poli(óxido de propileno-*b*-óxido de etileno)", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas-UFRJ (1994).
- [2]- COWIE, J.M.G. - "Miscibility" in Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, Ed. by Mark, Bikales, Overberger, Menges, John Wiley & Sons, New York, vol. suplement (1989).
- [3]- FLORY, P.J. - "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York (1953).

- [4]- KANG, H.S. - "Studies of miscibility and phase behavior in blends of two random copolymer", PhD. Thesis, University of Massachusetts (1987).
- [5]- LUCAS, E.F.; PORTER, R.S. - J. Appl. Polym. Sci., 49,1211 (1992).
- [6]- LIBERMANN, S.A.; GOMES, A.S.; MACCHI, E.M. - J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 2809 (1984).
- [7]- OLIVEIRA, C.F.; GOMES, A.S. - Polym. Bull., 22, 407 (1989).
- [8]- KIM, B.S.; PORTER, R.S. - J. Polym. Sci. B, Polym. Phys., 26, 2499 (1988).
- [9]- LEFEBVRE, J.M.R.; PORTER, R.S. - Polym. Eng. Sci., 27, 433 (1987).
- [10]- MACCHI, M.; LIBERMANN, S.A.; GOMES, A.S. - Makromol. Chem., 187, 573 (1986).
- [11]- OLIVEIRA, C.M.F.; LUCAS, E.F. - Polym. Bull., 24, 363 (1990).
- [12]- OLIVEIRA, C.M.F.; AMORIM, M.C.V.; LUCAS, E.F. - Polímeros: Ciência e Tecnologia, Abr/Jun, 29 (1992).
- [13]- HEIJBOER, J. - Inter. J. Polym. Mater., 6, 11 (1977).
- [14]- MCCRUM, N.G.; READ, B.E.; WILLIAMS, G. - "Anelastic and Dielectric Effect in Polymers Solids", John Wiley & Sons, New York (1967).
- [15]- JENEKHW, S.A.; ROBERTS, M.F. - Macromolecules, 26,4981 (1993).
- [16]- KWEI, T.K. - J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 22, 307 (1984).
- [17]- MENESTREL, C.L.; BHAGWAGAR, D.E.; PAINTER, P.C.; COLEMAN, M.M.; GRAF, J.F. Macromolecules, 25, 7101 (1992).
- [18]- TAKEGOSHI, K.; OHYA, Y.; HIKICHI, K. - Polym. J., 25, 59 (1993).
- [19]- TAVARES, M.I.B. - "Estudo de sistemas PVC com plastificantes, através da medida dos tempos de relaxação dos núcleos de próton e carbono-13", Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas, UFRJ (1991).
- [20]- FYFE, C.A. - "Solid-State NMR for Chemists", CFC Press, GUELPH (1983).