

Copolímeros em Bloco Termotrópicos Poliestireno-Poli(Metil-1,4-Dioxifenileno-4,4'-Dicarbonil-1,10-Dibenzoil-Oxi-Decano): 1. Síntese e Caracterização

Shu-Hui Wang, Fernanda M.B.Coutinho, Giancarlo Galli e Emo Chiellini

Resumo: Copolímeros em bloco líquido-cristalinos formados por blocos de poliestireno e poliéster líquido-cristalino foram obtidos por um processo em três etapas. Na primeira etapa, segmentos de poliéster líquido-cristalino flexível com estrutura regular foram sintetizados através do emprego de diácido carboxílico contendo um segmento decametileno, 4,4'-dicarboxi-1,10-dibenzoil-oxi-decano, na poliesterificação com metil-hidroquinona. Foram obtidos dois oligoésteres ($\overline{M}_w = 4500$ e 10000 g/mol) com grupos hidroxila terminais. Na segunda etapa, ambos os oligoésteres foram polimerizados com cloreto de 4,4'-azo-bis(4-cianopentanoíla) para formar dois macroiniciadores que, numa terceira etapa, foram empregados na polimerização via radicais livres do estireno, formando duas séries de copolímeros em bloco. Os copolímeros foram caracterizados por espectrometria FTIR, espectroscopia $^1\text{H-NMR}$ e cromatografia por permeação do gel.

Palavras-chave: *Polímero líquido-cristalino, copolímero em bloco, poliéster-b-poliestireno.*

Introdução

O emprego de poliésteres termotrópicos em misturas poliméricas sob fusão vem se tornando cada vez mais importante. Isto se deve à habilidade desses polímeros em desenvolver, sob tensão de fluxo, uma estrutura com cadeias poliméricas numa mesma conformação estendida, resultando em materiais com propriedades mecânicas superiores, especialmente alto módulo de tração¹. Além disso, devido a orientação dos segmentos rígidos durante o processamento, estes poliésteres são capazes de provocar um decréscimo na viscosidade do polímero matriz, mesmo quando presentes em pequenas concentrações. Entretanto, a melhora das propriedades mecânicas das misturas

polimérica é dependente de uma boa dispersão dos seus componentes, formando uma matriz polimérica contínua e uniforme.

As principais variáveis dos compatibilizantes potenciais para uma mistura imiscível são arquitetura molecular, grupamentos químicos e massa molecular. O mecanismo de ação de copolímeros em bloco como compatibilizante é cada vez melhor compreendido e o seu uso tem se mostrado eficiente no controle da dimensão de microfase de pares de polímeros imiscíveis². A polidispersão da massa molecular é uma característica essencial dos polímeros e copolímeros compatibilizantes, porque corresponde à distribuição de atividades superficiais correspondentes. Do ponto de vista termodinâmico o efeito benéfico da massa

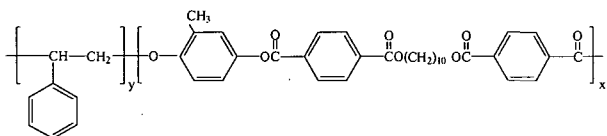
Shu-Hui Wang, Centro de Ciências e Tecnologia - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Av Alberto Lamego 2000, CEP 28015-620, Campos de Goytacazes, RJ, Fernanda M.B.Coutinho, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - Universidade Federal do Rio de Janeiro, CEP 21945-970, Rio de Janeiro, RJ, Caixa Postal 68525, Giancarlo Galli e Emo Chiellini, Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale - Università degli Studi di Pisa, Via Risorgimento 35, Pisa, Itália, 56160

molecular elevada na compatibilização aumenta continuamente³. Entretanto, nas misturas reais, devido ao tempo finito de processamento, cadeias muito longas muitas vezes não têm tempo suficiente para se difundirem até a interface. Assim em termos práticos, existe um tamanho ótimo de massa molecular que mantém o compromisso com o coeficiente de difusão do polímero nas condições de processo.

Além disso, os copoliésteres termotrópicos podem ter propriedades térmicas e mecânicas diversas dependendo do copolímero inserido. Polissulfona⁴⁻⁶ contendo blocos de polímero líquido-cristalino apresentou aumento de resistência mecânica e elevação da temperatura de amolecimento. A presença de grupos amida⁷ também leva a temperaturas de transição mais altas e alargamento da faixa de mesofase. Copolímeros em bloco poliéster-poliéter preparados e estudados por Maréchal e colaboradores⁸ apresentaram segregação de fase dependendo da massa molecular do bloco de poliéter. O comprimento dos blocos também é responsável por alterações no comportamento de fusão de copolímeros líquido-cristalinos^{9, 10}.

Um procedimento sintético para a obtenção de uma classe de copolímeros em bloco formados por blocos de poliestireno amorfo e poliéster líquido-cristalino semiflexível com separação de microfase foi descrito por Chiellini e colaboradores¹¹.

Neste trabalho, foram preparados copolímeros em bloco, com estrutura química similar, constituídos por blocos de poliestireno amorfo e poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano) com dois pesos moleculares distintos ($\bar{M}_w = 4500$ e 10000 g/mol). As etapas de síntese utilizadas permitiram a obtenção de polímeros contendo segmentos líquido-cristalinos flexíveis com estrutura e pesos moleculares perfeitamente controlados. Estas duas séries de copolímeros em bloco permitiram o estudo da influência das massas moleculares dos blocos sobre as propriedades desta classe de copolímeros:



copolímero em bloco poliéster-b-poliestireno

O homopoliéster com a mesma estrutura, poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano), mostrou-se semicristalino e capaz de formar uma mesofase nemática¹². Essas características mantiveram-se nos copolímeros estudados.

Experimental

Materiais

Ácido 4,4'-dicarboxi-1,10-dibenzoil-oxi-decano (1) foi preparado seguindo as etapas de reação descritas em outro trabalho¹² e resumidas na Figura 1.

Tereftalato de dibenzila foi obtida pela reação de 234 ml (2,25 moles) de álcool benzílico com 150 g (0,75 mol) de cloreto de tereftaloíla em 183 ml de piridina anidra e 300 ml de THF anidro. O produto foi precipitado pela adição de solução aquosa de Na_2CO_3 a 10%, filtrado e lavado com água destilada. Após secagem e recristalização em etanol a 95%, foram obtidos 248,2 g do produto puro (rendimento = 95,6%), com ponto de fusão de 96°C .

Tereftalato de monobenzila foi obtida pela reação de 248 g (0,72 mol) de tereftalato de dibenzila com 40 g de KOH em álcool benzílico, seguido de reação do produto salino com solução aquosa de HCl a 1,5% para formação do monoácido correspondente. O produto sólido branco foi filtrado e recristalizado em tolueno, obtendo-se 117,1 g (rendimento = 63,7%) de tereftalato de monobenzila com ponto de fusão de 181°C .

4,4'-Dibenzil-oxicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano. 30g (0,117 mol) de tereftalato de monobenzila e 45 ml de cloreto de tionila reagiram em presença de piridina formando o cloreto ácido correspondente. O cloreto ácido obtido foi posteriormente reagido com 9,6g (0,055 mol) de 1,10-decanodiol em mistura constituída de 35 ml de dioxano e 17 ml de piridina por 4 horas para formação de 33,6 g de 4,4'-dibenzil-oxicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano (rendimento = 93,9%), após cristalização em etanol a 95%.

Ácido 4,4'-dicarboxi-1,10-dibenzoil-oxi-decano (1). 33g (0,052 mol) de 4,4'-dibenzil-oxicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano foram tratadas com 200 ml de ácido trifluoroacético e 12 ml de ácido bromídrico a 33% em ácido acético, que resultaram em 22,5 g de ácido 4,4'-dicarboxi-1,10-dibenzoil-decano (1) (rendimento = 94,3%) com ponto de fusão de $231,7^\circ\text{C}$, após cristalização em mistura etanol:dioxano (3:1).

Todos os produtos foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética de próton a 200 MHz.

Metil-hidroquinona (2) foi purificada pela recristalização em tolueno.

Poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-decano)s com grupos hidroxila terminais, (3) e (4), com diferentes massas moleculares foram obtidos através do emprego de um excesso molar de metil-hidroquinona nas reações de policondensação usando as condições reacionais descritas em outro trabalho¹². O oligoéster 3 foi obtido pela condensação direta, a 120 °C, de 4 g (8,51 mmoles) de ácido 4,4'-dicarboxi-1,10-dibenzoil-oxi-decano (1) com 1,48 g (11,92 mmoles) de metil-hidroquinona em presença de cloreto de tosila (5,68 g, 29,8 mmoles), piridina (35 ml) e dimetil formamida (15 gotas). O produto obtido foi precipitado em grande excesso de metanol, filtrado e lavado com solução diluída de ácido clorídrico e após secagem, reprecipitado de solução de clorofórmio em metanol (rendimento = 92%).

O oligoéster 4 foi preparado empregando o mesmo procedimento. As quantidades de reagentes foram as seguintes: 4,97 g (26,09 mmol) de cloreto de tosila, 3,45 g (7,34 mmol) de ácido 4,4'-dicarboxi-1,10-dibenzoil-oxi-decano (1) e 1,09 g (8,81 mmol) de metil-hidroquinona. O rendimento foi de 98%.

4,4'-Azo-bis(cloreto de 4-cianopentanoíla) (5) foi obtido pela reação de 25 g de 4,4'-azo-bis(ácido 4-cianopentanóico) com excesso de cloreto de tionila (75 ml) sob atmosfera de nitrogênio¹³ (rendimento = 75%).

Macroiniciador 6 (ou 7) foi obtido pela reação do oligoéster 3 (ou 4) com 4,4'-azo-bis(cloreto de 4-cianopentanoíla) (5). 10 g (3,57 mmoles) do oligoéster 6 em 20 ml de clorofórmio e 3,5 ml de trietil-amina reagiram com uma quantidade total de 2,5 g (7,86 mmoles) de 5, adicionados em três etapas a 0 °C¹³. Ao final de 30 horas de reação a temperatura ambiente, a mistura reacional foi filtrada para eliminação do cloreto de trietil-amônio e o produto foi precipitado em metanol. O mesmo procedimento foi empregado para a preparação do macroiniciador 7, exceto que foram utilizados 9,0 g (1,67 mmoles) do oligoéster 4 para reagir com 1,16 g (3,67 mmoles) de 4,4'-azo-bis(cloreto de 4-cianopentanoíla) (5).

Poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano)-b-poliestireno com diferentes composições foram obtidos pela polimerização em solução de estireno em presença dos macroiniciadores 6 e 7 em diferentes concentrações

relativas. Ampolas contendo 70 ml de uma solução de THF com 2 g do macroiniciador 6 e concentrações variáveis de estireno foram submetidas a purga com nitrogênio e congeladas para degaseificação com auxílio de bomba de vácuo antes de serem seladas. A polimerização foi conduzida em banho de óleo a 70 °C por 20 horas. Foram realizadas polimerizações com concentrações de estireno de 3,64 g (0,5 M), 7,28 g (1,0 M), 10,92 g (1,5 M) e 21,84 g (3,0M) usando o macroiniciador 6. As copolimerizações com o macroiniciador 7 foram feitas nas mesmas condições e foram utilizadas concentrações de estireno de 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M e 3,0 M.

Os segmentos de poliestireno (16-23) dos copolímeros em bloco (8-15) foram recuperados através da dispersão de 0,5 g de copolímero em 70 ml de metanol em presença de 7,0 g de hidróxido de sódio seguida de aquecimento sob refluxo. A eliminação do poliéster dos copolímeros em bloco através da hidrólise foi acompanhada por espectroscopia no infravermelho.

Caracterização

Os produtos intermediários para síntese do poliéster foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho utilizando espectrômetro FTIR Perkin-Elmer 1600. Foram preparadas pastilhas de KBr das amostras e uma pastilha de KBr pura foi utilizada como "referência". Os copolímeros foram dissolvidos em clorofórmio e foram preparados filmes vazados sobre janelas de KBr.

A composição química dos copolímeros foi determinada através de ¹H-NMR utilizando um espectrômetro Gemini 200 da Varian. Os copolímeros foram dissolvidos em CDCl₃ e o sinal do clorofórmio a 7,25 δ foi usado como referência.

As massas moleculares foram determinadas por cromatografia por permeação do gel em THF, usando um cromatógrafo LC10 Perkin-Elmer equipado com um detector de índice de refração diferencial Jasco 830-RI e colunas Ultrastyrigel de 10³ e 10⁴ Å da Waters. Cromatogramas 3D foram obtidos com um cromatógrafo líquido Waters constituído de uma bomba de demanda 510, um detector de arranjo de diodos (photodiode array) PDA960 e colunas ultrastyrigel de 10³, 10⁴ e 10⁵ Å. Padrões de poliestireno monodispersos foram utilizados na calibração.

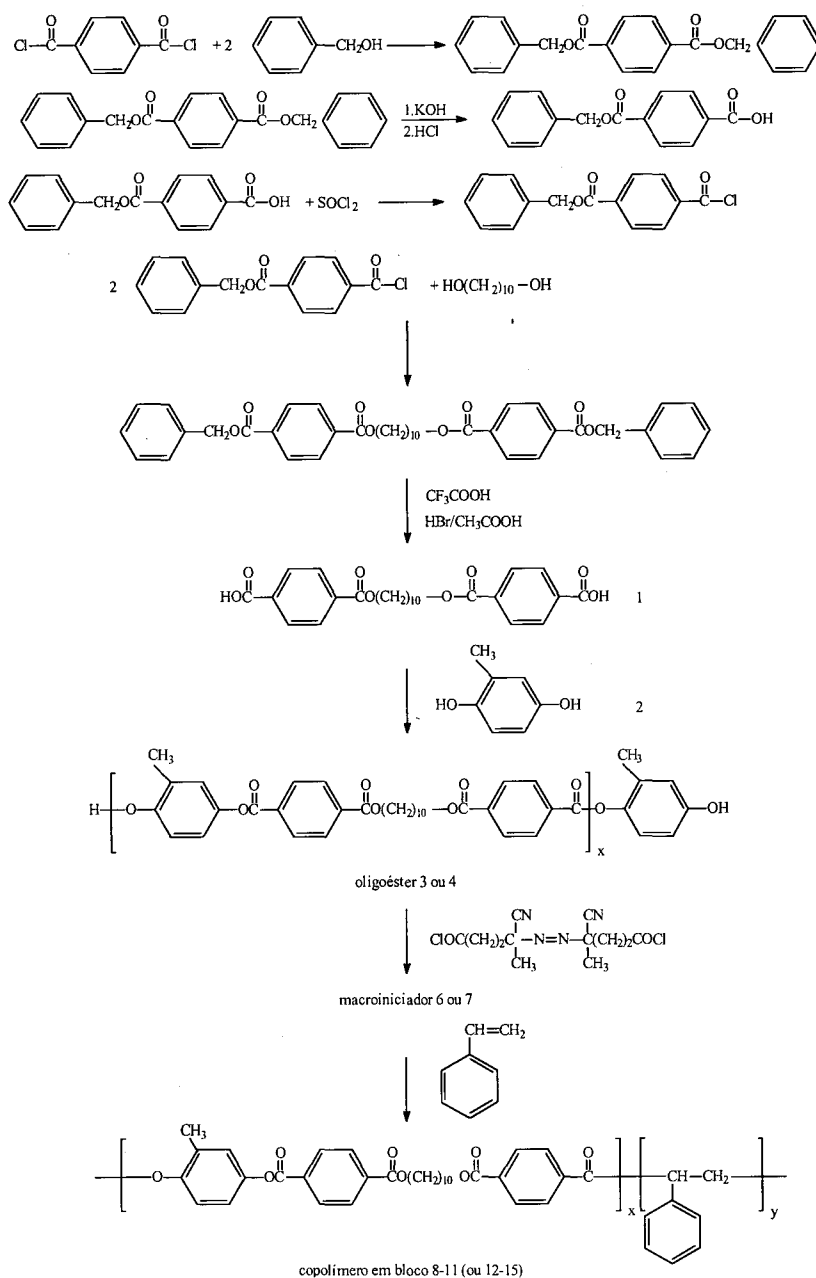


Figura 1. Representação esquemática da obtenção dos copolímeros em bloco 8-15

Resultados e Discussão

Foram preparadas duas séries de copolímero em bloco, poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano)-b-poliestireno, contendo dois segmentos de oligoéster com massas moleculares distintas, identificados como baixo PM ($\bar{M}_w = 4500\text{g/mol}$), 3, e alto PM ($\bar{M}_w = 10000$), 4, com diferentes concentrações do segmento de oligoéster e com diferentes massas moleculares. Os copolímeros em bloco 8-15 foram sintetizados segundo o esquema representado na Figura 1.

Os dois oligoésteres de diferentes massas moleculares, 3 e 4, foram primeiramente obtidos e reagidos com o cloreto de diacila 4,4'-azo-bis(cloreto de 4-cianopentanoila), 5, e formaram os macroiniciadores 6 e 7, que incorporaram quantidades variadas dos grupos azo termolábeis. Estes macro-iniciadores foram então empregados na iniciação da polimerização via radicais livres do estireno para produzir os copolímeros tribloco ABA e multibloco (AB) $_n$, sendo n menor ou igual a 3 segundo as análises de GPC dos copolímeros em bloco e dos segmentos de poliestireno recuperados através da hidrólise alcalina dos copolímeros.

Os rendimentos da reação total de copolimerização variaram de 10 a 15% após a extração com ciclo-hexano para separação do poliestireno homopolímero e eliminação do poliéster não reagido como resíduo de extração com a mistura solvente ciclo-hexano:tolueno (5:2) na temperatura de ebulição.

A determinação da concentração relativa dos dois segmentos poliméricos presentes nos copolímeros em bloco foi feita por espectroscopia de ressonância magnética de próton usando a integração dos hidrogênios na posição *orto* do anel benzênico, a 6,5 ppm, para quantificação do poliestireno presente, e a integração dos hidrogênios do grupamento óxido de metileno, a 4,4 ppm, para quantificação do oligoéster presente (Figura 2).

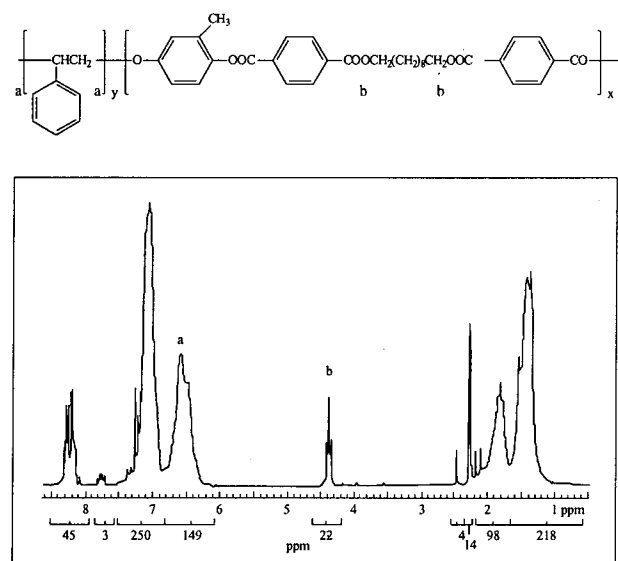


Figura 2. Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do copolímero em bloco 11, mostrando as áreas usadas para os cálculos de composição

Os cromatogramas de GPC correspondentes às reações de condensação entre o composto azo e os oligoésteres com hidroxila terminais (3 e 4), para a formação dos macroiniciadores (6 e 7), mostraram uma extensão da massa molecular com deslocamento da curva de GPC para valores mais altos de massa molecular. Massas moleculares mais elevadas também foram observadas para os copolímeros em bloco obtidos em presença de concentrações mais elevadas de estireno, conforme resultados obtidos por GPC (Figura 3 e 4). Os valores médios das massas moleculares aparecem nas Tabelas 1 e 2.

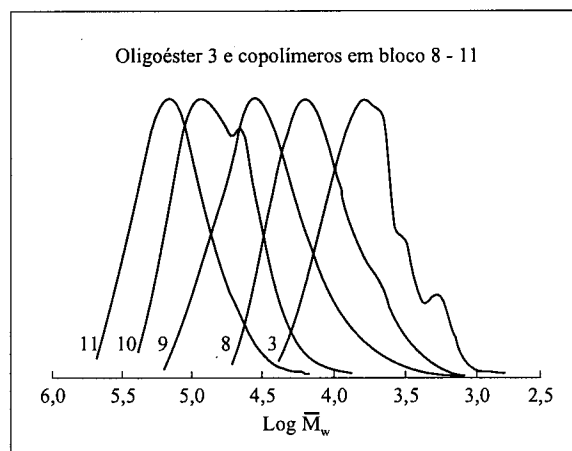


Figura 3. Curvas de GPC do oligoéster 3 e dos copolímeros em bloco derivados (8-11)

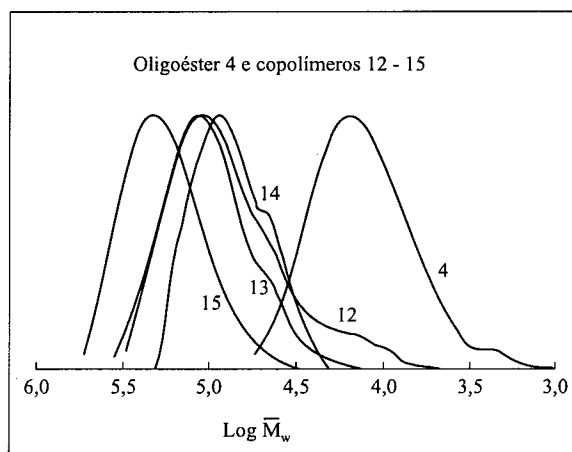


Figura 4. Curvas de GPC do oligoéster 4 e dos copolímeros em bloco derivados (12-15)

Tabela 1. Características físico-químicas do macroiniciador 6, dos copolímeros em bloco derivados do oligoéster 3 e dos blocos de poliestireno recuperados

Amostra	Oligoéster (%peso)	Copolímero em bloco \bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Amostra	Bloco de poliestireno \bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
3	100	4500	1,61	-	-	-
6	100	7000	1,66	-	-	-
8	63	10000	1,72	16	8000	1,39
9	39	21000	2,22	17	17500	1,73
10	29	54500	1,52	18	28500	1,71
11	16	110500	1,48	19	69500	1,63

As diferenças observadas no aumento da massa molecular com o aumento da concentração de estireno dependeram do tipo de macroiniciador utilizado. Nas mesmas concentrações de estireno, o macroiniciador 7, com massa molecular mais elevada, produziu copolímeros em bloco com massas moleculares mais elevadas que as observadas com o macroiniciador 6.

Tabela 2. Características físico-químicas do macroiniciador 7, dos copolímeros em bloco derivados do oligoéster 4 e dos blocos de poliestireno recuperados

Amostra	Oligoéster (%peso)	Copolímero em bloco \bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Amostra	Bloco de poliestireno \bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
4	100	10000	1,90	-	-	-
7	100	13000	1,76	-	-	-
12	38	57000	2,15	20	26500	1,75
13	37	86000	1,44	21	66000	1,67
14	36	68000	1,25	22	69500	1,83
15	28	191000	1,31	23	142500	1,70

Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito da viscosidade sobre o término de reação, com formação de produtos com massas moleculares mais elevadas em misturas reacionais com maior viscosidade.

Análises de GPC em três dimensões (3D) obtidas com detetor de arranjo de fotodiodos mostraram que os copolímeros não eram uniformes em concentração de poliéster (Figura 5), cujo máximo de absorção é $\lambda_{\max} \approx 240$ nm comparado com $\lambda_{\max} \approx 210$ nm do poliestireno.

Intensidades mais elevadas da absorção a $\lambda_{\max} \approx 240$ nm são observadas preferencialmente em volumes de exclusão mais elevados, indicando que a fração de massa molecular mais baixa contém maior concentração dos segmentos poliéster.

A identificação dos λ_{\max} correspondentes foi feita por análise dos homopolímeros.

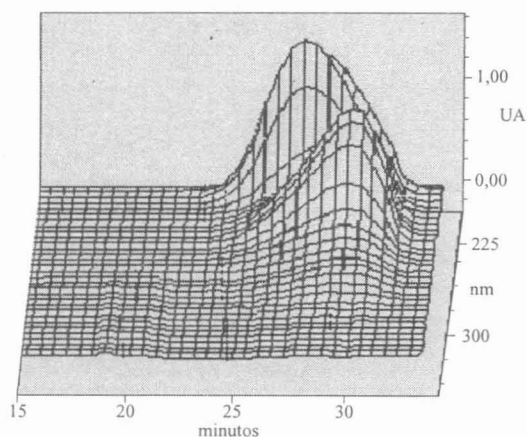


Figura 5. Cromatograma em três dimensões do copolímero 9, mostrando espectros na região do ultravioleta do poliéster ($\lambda_{\max} \approx 240$ nm) e do poliestireno ($\lambda_{\max} \approx 210$ nm) em função do tempo de eluição

Cada copolímero em bloco foi hidrolisado em meio alcalino para completa decomposição do bloco de poliéster para o isolamento do poliestireno correspondente (16-23).

Os blocos de poliestireno recuperados também foram caracterizados quanto à sua massa molecular por GPC.

Todos os blocos de poliestireno isolados após a hidrólise alcalina do copolímero apresentaram uma polidispersão que variou de 1,39 a 1,83, enquanto os copolímeros em bloco apresentaram maior faixa de variação, de 1,25 a 2,22, que foi função do tipo de macroiniciador e da concentração de estireno utilizados nas sínteses.

As massas moleculares determinadas para os segmentos de poliestireno presentes nos copolímeros foram também dependentes da concentração inicial de estireno (Figura 6). Massas moleculares mais elevadas foram observadas para concentrações maiores de estireno.

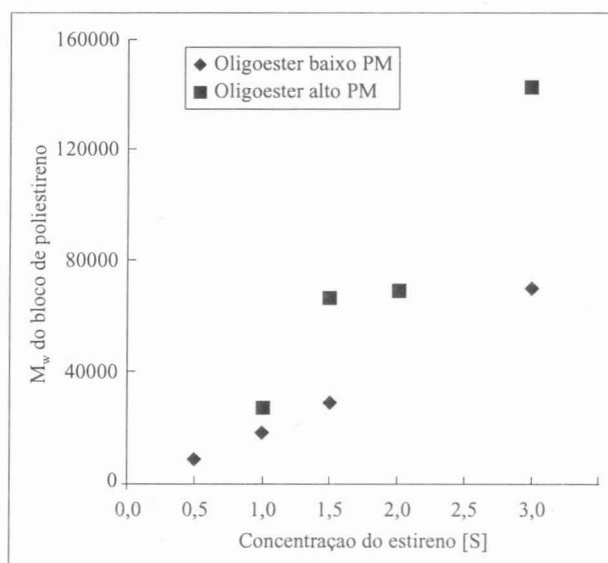


Figura 6. Variação da massa molecular (M_w) do segmento de poliestireno com a concentração inicial de estireno [S]

Conclusões

Foram preparados copolímeros em bloco termotrópicos, poli(metil-1,4-dioxifenileno-4,4'-dicarbonil-1,10-dibenzoil-oxi-decano)-b-poliestireno através de um processo sintético utilizando um macroiniciador com segmentos de oligoéster líquido-cristalino na polimerização via radicais livres de estireno.

Os copolímeros preparados apresentaram larga faixa de composição. As massas moleculares destes copolímeros em bloco cresceram com o aumento da concentração de estireno na solução de polimerização e com o aumento do peso molecular foram obtidos copolímeros com teores mais baixos de poliéster.

A distribuição dos segmentos de poliéster no copolímero não é homogênea e foi verificado que a fração do copolímero em bloco com massas moleculares inferiores apresenta maior concentração em comparação com a de massas moleculares mais elevadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CCDM/DEMa-UFSCar pela cromatografia em 3D, ao Ministério da Educação Italiano (MURST) pelo apoio financeiro. S.H.Wang agradece a CAPES pela bolsa de Doutorado e Fernanda M.B. Coutinho ao CNPq.

Referências Bibliográficas

1. Calundann, G.W.- "Industrial Development of Thermotropic Polyesters" em "High Performance Polymers : Their Origin and Deve-lopment", R.B.Seymour e G.S. Kirschenbaum (eds), Elsevier Science Publishing Co., Londres (1986)
2. Miles, I.S.; Rostami, S. (eds) - "Multicomponent Polymer Systems", Longman Scientific and Technical, Grã-Bretanha (1992)
3. Adedeji, A.; Jamieson; A.M. - Polymer, 34, 5038-5047 (1993)
4. Eckhardt, V.; Dicke, H.R. ; Bottenbruch, L. - Chem. Abstracts, 109, 55904x. (1988)
5. Aman, B.C.; Percec, V. - Chem. Abstracts, 109, 38341v (1988)
6. Percec, V.; Shaeffer, T.D. - "Thermotropic Polyester and Copolyester: a new Class of Main Chain Liquid Crystalline Polymers" em "Advances in Polymers Synthesis", B.Culbertson, E.J. Mcgraph (eds), Plenum, Nova York, 133-157 (1985)
7. Makaruk, L.; Polanska, H.; Wazinska, B.- Chem. Abstracts, 102, 204580y (1985)
8. Thuillier, P.; Tessier, M.; Maréchal, E. - Makromol. Chem., Macromol. Symp, 70/71, 37-45 (1993)
9. Heyde, G.; Heitz, W.; Karbach, A.; Wehrmann, R. - Makromol.Chem., 194, 2741-2758 (1993)
10. Kodaira, T; Mori, K. - Makromol. Chem, 193, 1331-1335 (1992)
11. Angeloni, A.S.; Bignozzi, M.C; Laus, M.; Chiellini, e.; Galli, G. Polym. Bull., 31, 387-392 (1993)
12. Farah, A.A; Galli, G; Chiellini, e.; Gallot, B. - Polymer J., 26, 728-737 (1994)
13. Wang, S.H. - "Estudo de sistemas poliméricos contendo mesofase de poliéster líquido-cris-talino", Rio de Janeiro, IMA/UF RJ, 1995, 162 p., (Doutorado)