

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

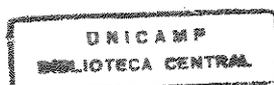
***BLENDAS DE POLI(EPICLORIDRINA) E  
POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE METILA)***

Lucila Cinthia Cabral

ORIENTADORA: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Isabel Felisberti

CAMPINAS-SP

1997



UNIVERSIDADE	BC
* CHAMADA:	
	Unicamp
	2112 b
	Es.
DMBO BC/	33183
ROC.	895/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
RECO	R\$ 11,00
ATA	26/03/98
* CPD	

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

-00107254-2

C112b Cabral, Lucila Cinthia  
Blendas de poli(epicloridrina) e poli(estireno-co-meta-  
-crilato de metila) / Lucila Cinthia Cabral - - Campinas,  
[SP : s.n.], 1997.

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Cam-  
pinas. Instituto de Química.

1. Polímeros. 2. Miscibilidade. 3. Copolimerização.  
I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Instituto de Química. III. Título.

*“Venham até a borda, ele disse.  
Eles disseram: Nós temos medo.  
Venham até a borda, ele insistiu.  
Eles foram.  
Ele os empurrou...  
E eles voaram.”*

*Guillaume Apollinaire*

*À minha família*  
*À minha mãe, Akemi*  
*Ao meu irmão, Edgar*  
*Por todo amor, apoio e segurança*

## **AGRADECIMENTOS**

- À Bel pela orientação segura, pela confiança e pela motivação durante o trabalho.
- Ao Prof. Fred Y. Fujiwara pela orientação nas análises de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.
- Ao Alexandre, pelo auxílio e pelas sugestões no tratamento dos espectros de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}.
- Aos funcionários da vidraria, Cláudio, Marcos e Fontana pela ajuda no desenvolvimento da parte experimental.
- Aos funcionários da biblioteca, em particular ao Nelson, ao Toninho e à Bel pela colaboração e pelo bom-humor.
- Às técnicas Renata, Cássia e Márcia pela colaboração nas análises instrumentais.
- Aos colegas de laboratório: Valéria, Silvana, Sandra, Macê, Luís Eduardo, Sílvia, Cleide, Eduardo, Ricardo, Fernando, Ítalo, Daniel, Maurício, Luís, Cristiane, Cristina, Simone e Roseli por toda ajuda, companheirismo e ótimo convívio.
- Aos amigos Lúcio, Deborah, Milene, Alexandre, Renato, Patrícia, Marcelo, Adriana, Toshio e Walmir pelas risadas, por todos os momentos compartilhados e pelas dicas.
- À Adriana, minha segunda mãe, por zelar por mim.
- À Chris, à Iarinha e à Nô, por estarem ao meu lado em todos esses anos de convivência.
- Ao CNPq pelo suporte financeiro.
- A todos que, de uma maneira ou outra, colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

## RESUMO

A miscibilidade em blendas em que pelo menos um dos componentes é um copolímero não pode ser explicada somente com base em interações favoráveis entre os diferentes componentes. Interações de natureza repulsiva entre as unidades monoméricas no copolímero têm sido apontadas como uma das causas do fenômeno de janela de miscibilidade.

Este trabalho teve como objetivo a determinação da janela de miscibilidade em blendas de poli(epicloridrina) (PEPI) com copolímeros de estireno e metacrilato de metila P(S-co-MMA). Para tanto, foram sintetizados copolímeros contendo teores de 10, 25, 50, 75 e 90% em mol de estireno através de polimerização radicalar em solução, além dos homopolímeros poliestireno (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA). Em seguida, foram preparadas as blendas destes polímeros com a PEPI nas composições de 20, 40, 50, 60 e 80% em massa deste material.

A caracterização das blendas através de Calorimetria Diferencial de Varredura mostrou a existência de miscibilidade parcial no sistema PEPI/PMMA e imiscibilidade no sistema PEPI/PS.

As blendas de PEPI com os copolímeros apresentaram miscibilidade até a concentração de 25% em mol de estireno, mas a presença deste monômero causou um alargamento da transição vítrea, caracterizando a microheterogeneidade destas misturas. Aumentando-se o teor de estireno até 75% em mol, foi observada separação de fases nas blendas, entretanto, misturas de PEPI com copolímeros contendo um teor ainda maior de estireno (90% em mol) apresentaram miscibilidade em determinadas composições. Os

efeitos observados foram explicados em função da miscibilidade parcial das blendas PEPI/PMMA e da distribuição dos monômeros nas cadeias dos copolímeros, e em termos de interações de natureza atrativa e repulsiva entre os monômeros no copolímero P(S-co-MMA) e a PEPI.

## ABSTRACTS

The miscibility of blends can not be explained by favorable interactions between the different components when at least one component is a copolymer. Repulsive interactions between monomeric units have been indicated as one of the reasons for the phenomenon of a miscibility window.

The purpose of this work was the determination of the miscibility window in blends of poly(epichlorohydrin) (PEPI) with copolymers of styrene and methyl methacrylate P(S-co-MMA). Thus, copolymers with concentrations of 10, 25, 50, 75 and 90 mole % of styrene were synthesized by radical polymerization in solution, as well as the homopolymers polystyrene and poly(methyl methacrylate). After that, blends of these polymers and PEPI with concentrations of 20, 40, 50, 60 and 80 wt % were prepared.

The characterization of the blends by Differential Scanning Calorimetry has shown the existence of partial miscibility in the system PEPI/PMMA and immiscibility in the system PEPI/PS.

Blends of PEPI and copolymers exhibited miscibility until 25 mole % of styrene, but the presence of this monomer caused the broadening of the glass transition, which characterizes the microheterogeneity of these mixtures. When the concentration of styrene was increased up to 75 mole %, phase separation was observed in the blends; however, mixtures of PEPI and copolymers containing and higher content of styrene (90 mole%) showed miscibility in some compositions. The effects observed were explained by the partial miscibility of the blends PEPI/PMMA, the monomer distribution in the copolymer chains, as

well as the repulsive and attractive interactions between the monomers in the P(S-co-MMA) copolymer and PEPI homopolymer.

## ÍNDICE

### I. INTRODUÇÃO

I.1.	Misturas poliméricas.....	1
I.2.	Copolímeros.....	4
I.3.	Blendas	
I.3.1.	Blendas de homopolímeros.....	9
I.3.2.	Blendas de homopolímeros e copolímeros.....	10
I.4.	Copolímeros de estireno e metacrilato de metila.....	16
I.5.	Blendas de poli(epicloridrina) com poliestireno e com poli(metacrilato de metila).....	18

<u>II. OBJETIVO</u> .....	20
---------------------------	----

### III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1.	Síntese dos copolímeros P(S-co-MMA) e dos homopolímeros PS e PMMA.....	21
III.2.	Caracterização dos copolímeros P(S-co-MMA) e dos homopolímeros PS e PMMA.....	23
III.3.	Purificação e caracterização da PEPI.....	23
III.4.	Preparação das blendas entre PEPI, P(S-co-MMA), PMMA e PS.....	24
III.5.	Caracterização das blendas.....	24

### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

<b>IV.1. Copolímeros de estireno e metacrilato de metila P(S-co-MMA)</b>	
IV.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (IV-FTIR).....	25
IV.1.2. Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 - RMN <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}.....	27

IV.1.3. Calorimetria diferencial de varredura e Medidas de densidade.....	31
IV.1.4. Massa molar e rendimento da reação.....	32
<b>IV.2. Blendas</b>	
IV.2.1. Blendas de PEPI com PS e PMMA.....	37
IV.2.2. Blendas de PEPI e P(S-co-MMA).....	46
<b>IV.3. Efeito da copolimerização na miscibilidade das blendas.....</b>	<b>54</b>
<b><u>V. CONCLUSÃO</u></b> .....	<b>58</b>
<b><u>VI. BIBLIOGRAFIA</u></b> .....	<b>59</b>
<b><u>VII. ANEXO</u></b> .....	<b>62</b>

## I. INTRODUÇÃO

### **I.1. Misturas poliméricas**

Durante as últimas décadas, as misturas poliméricas têm sido responsáveis pelo grande progresso científico e comercial observado na área de materiais, uma vez que este método de preparação oferece a vantagem de se obter polímeros com propriedades diferenciadas de um modo mais rápido e econômico do que a síntese de novos tipos de monômeros<sup>(1)</sup>. Dentre os principais tipos de materiais desenvolvidos incluem-se os copolímeros de enxertia, os copolímeros em bloco, as redes poliméricas interpenetrantes e as blendas poliméricas<sup>1</sup>.

A preparação de blendas, definidas como misturas físicas entre dois ou mais polímeros estruturalmente diferentes, é realizada por diversos motivos. Dentre estes podemos citar: a diminuição do custo de um polímero com bom desempenho através da sua diluição com um outro mais barato<sup>2</sup>, como no caso da blenda entre poli(óxido de fenileno) e poliestireno<sup>1</sup>; e a obtenção de materiais com propriedades específicas através da combinação entre polímeros com diferentes características. Por exemplo, pode-se obter um material mais resistente pela mistura entre um termoplástico e um elastômero, ou então um polímero anfifílico pela mistura entre cadeias hidrofílicas e hidrofóbicas.

Além disso, como as características de uma blenda variam em função da composição, uma mistura já existente pode ser facilmente modificada de maneira a atender às necessidades do usuário<sup>1</sup>.

Experimentalmente, elas podem ser preparadas por mistura mecânica, que é o método mais utilizado em escala industrial, ou dissolução dos

polímeros em um solvente comum, seguida de evaporação do solvente, liofilização ou precipitação em um não-solvente<sup>2</sup>.

As suas propriedades são afetadas de modo significativo pela miscibilidade entre as cadeias poliméricas, por isso os estudos sobre as interações que existem entre elas são importantes na medida que permitem controlar ou mesmo prever o comportamento de fases nestes sistemas<sup>1</sup>.

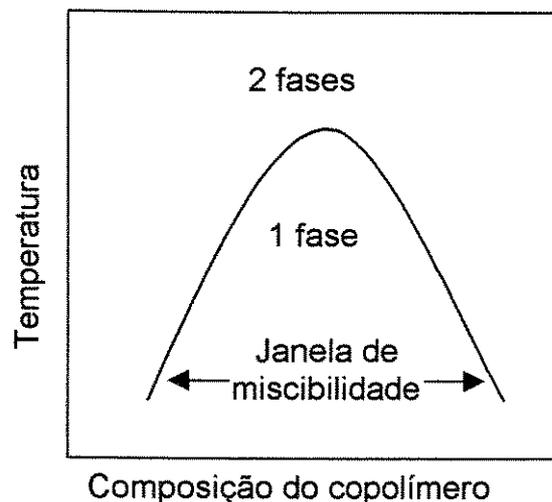
A definição de miscibilidade ainda é bastante controversa. De acordo com Ultracki<sup>2</sup>, uma blenda é considerada miscível apenas se ela apresentar homogeneidade em nível molecular e um valor negativo de energia livre de mistura ( $\Delta G < 0$ ), enquanto uma blenda imiscível é caracterizada por um valor positivo de energia livre de mistura.

Olabisi<sup>3</sup>, no entanto, considera que a miscibilidade também ocorre nos casos em que a mistura não apresenta claramente uma ou duas fases, mas encontra-se numa situação intermediária. Este tipo de comportamento pode ser decorrente de dois fatores: uma estrutura com duas fases contendo concentrações finitas e diferentes de cada componente, ou então uma mistura constituída de várias fases com concentrações diferentes.

Os exemplos da literatura mostram que a miscibilidade em blendas pode ser alcançada quando há interações que resultem em calor de mistura exotérmico, como por exemplo interações através de pontes de hidrogênio entre as cadeias.

Um outro modo de se promover a miscibilidade é pela mistura entre homopolímeros e copolímeros, mesmo que os homopolímeros em separado não tenham nenhum tipo de interação<sup>4</sup>. Por exemplo, o poli(metacrilato de metila) (PMMA) é imiscível tanto com o poliestireno quanto com a

poli(acrilonitrila), mas é miscível com o poli(estireno-co-acrilonitrila) quando a composição do copolímero contém de 9 à 39 % em massa de acrilonitrila<sup>5</sup>. O mesmo efeito ocorre em blendas de poli(cloreto de vinila) (PVC) e copolímeros de etileno/acetato de vinila (EVA)<sup>6</sup> ou butadieno/acrilonitrila<sup>7</sup>. A faixa de concentração em que a mistura é miscível é denominada "janela de miscibilidade" (Figura 1) e surge nos casos em que há uma grande repulsão entre as unidades monoméricas do copolímero. A introdução de um terceiro componente dilui este efeito, favorecendo a miscibilidade em uma certa composição<sup>4</sup>.



**Figura 1.** "Janela de miscibilidade" em blendas de homopolímeros com copolímeros.

A miscibilidade pode ser detectada experimentalmente através das propriedades óticas (transparência e opacidade) e por técnicas como análise térmica, espectroscopia na região do ultravioleta e do infravermelho, ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de varredura ou transmissão, entre outras<sup>1</sup>.

Dentre elas, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) é umas das mais utilizadas em virtude da sua rapidez, facilidade e por requerer pouca quantidade de amostra. As blendas miscíveis são caracterizadas por uma única temperatura de transição vítrea com um valor intermediário aos dos componentes puros; as blendas parcialmente miscíveis por transições em regiões deslocadas em relação às dos homopolímeros e as blendas imiscíveis por transições ocorrendo nas mesmas regiões dos homopolímeros. A limitação desta técnica está no fato de que ela não é capaz de detectar domínios menores que  $20\text{nm}^8$  nem resolver transições muito próximas, com uma diferença menor que  $20^\circ\text{C}^9$ .

## **I.2. Copolímeros**

A copolimerização é definida como uma reação na qual dois ou mais monômeros estruturalmente distintos são incorporados na mesma cadeia polimérica. Assim como a preparação de blendas, este método permite que sejam efetuadas mudanças sistemáticas nas propriedades dos polímeros, sendo por isso largamente utilizado na produção de polímeros comerciais e em estudos voltados à relação entre a estrutura e as propriedades. A copolimerização modifica a simetria da cadeia polimérica através da modulação das forças intra e intermoleculares, fazendo com que propriedades como ponto de fusão, temperatura de transição vítrea, cristalinidade, solubilidade, elasticidade, permeabilidade e reatividade química possam ser variadas<sup>10</sup>.

De acordo com a distribuição dos monômeros na cadeia, os copolímeros obtidos a partir dos comonômeros A e B podem ser classificados em<sup>10</sup>:

- \* Copolímeros aleatórios, nos quais os comonômeros têm uma distribuição randômica ao longo da cadeia



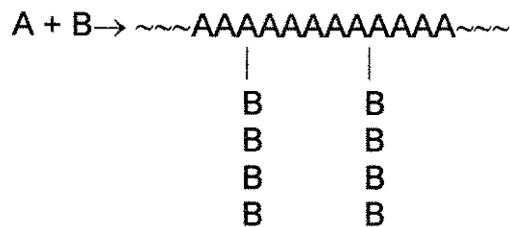
- \* Copolímeros alternados, nos quais as unidades monoméricas estão distribuídas em uma seqüência alternada



- \* Copolímeros bloco, nos quais seqüências lineares longas do comonômero A estão ligadas à seqüências lineares longas da comonômero B

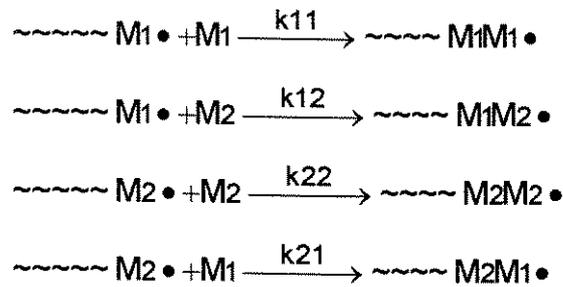


- \* Copolímeros de enxertia, nos quais cadeias de um comonômero estão pendentas na cadeia principal do outro



A obtenção de um determinado tipo de copolímero depende essencialmente do método de síntese utilizado, embora o conhecimento das razões de reatividade dos monômeros, definidas a seguir, possa indicar a seqüência preferencial dos monômeros nas cadeias dos copolímeros aleatórios.

Segundo o modelo terminal proposto por Mayo e cols.<sup>11</sup>, em uma reação de copolimerização radicalar existem quatro reações de propagação possíveis (  $M_1$  e  $M_2$  são os monômeros e  $k$  é a constante de velocidade):



De acordo com este modelo, as razões de consumo dos monômeros são dadas por

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1\bullet][M_1] + k_{21}[M_2\bullet][M_1] \quad (1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1\bullet][M_2] + k_{22}[M_2\bullet][M_2] \quad (2)$$

onde  $[M_1]$  e  $[M_2]$  são as concentrações dos monômeros e  $[M_1\bullet]$  e  $[M_2\bullet]$  são as concentrações das cadeias em crescimento com os radicais nas extremidades.

Dividindo (1) por (2) tem-se a razão molar de  $M_1$  e  $M_2$  no copolímero:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1\bullet][M_1] + k_{21}[M_2\bullet][M_1]}{k_{12}[M_1\bullet][M_2] + k_{22}[M_2\bullet][M_2]} \quad (3)$$

Assumindo que as concentrações de  $M_1\bullet$  e  $M_2\bullet$  obedecem o estado estacionário, ou seja,

$$k_{21}[M_2\bullet][M_1] = k_{12}[M_1\bullet][M_2] \quad (4)$$

Pode-se simplificar a equação (3), obtendo-se a seguinte expressão,

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2[M_2]} \quad (5)$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são as razões de reatividade, que relacionam a adição preferencial de um macroradical ao seu próprio monômero ou ao outro monômero e são definidas por

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \qquad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

De acordo com os valores destes parâmetros, podem ocorrer os seguintes casos<sup>10</sup>:

- $r_1=r_2=1$  ( $k_{11}=k_{12}$ ;  $k_{21}=k_{22}$ )

Neste caso, o radical não se adiciona preferencialmente a nenhum dos monômeros, por isso a distribuição dos grupos ocorre de forma aleatória.

A composição do copolímero é igual à composição inicial dos monômeros, de acordo com a simplificação obtida a partir da equação (5)

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

- $r_1=r_2=0$  ( $k_{11}=k_{22} \cong 0$ )

Nesta reação forma-se um copolímero predominantemente alternado, pois  $M_1$  adiciona-se de maneira preferencial ao  $M_2$  e vice-versa.

- $r_1>1$ ,  $r_2>1$  ( $k_{11}>k_{12}$ ;  $k_{22}>k_{21}$ )

Aqui os monômeros adicionam-se preferencialmente aos monômeros semelhantes, por isso há tendência de formação de blocos de homopolímeros ao longo da cadeia do copolímero.

- $r_1>1$ ;  $r_2<1$  ( $k_{11}>k_{12}$ ;  $k_{21}>k_{22}$ ) ou  $r_1<1$  e  $r_2>1$  ( $k_{11}<k_{12}$ ;  $k_{21}<k_{22}$ )

Neste caso há incorporação preferencial de um dos monômeros, ou seja, o copolímero será mais rico no monômero mais reativo.

As razões de reatividade são específicas para cada conjunto de monômeros e variam em função do método de polimerização, ou seja, os valores obtidos em uma polimerização em massa são diferentes daqueles obtidos em uma polimerização em solução<sup>12</sup>.

A obtenção destes parâmetros é feita através da análise da composição dos copolímeros preparados com diferentes teores iniciais de monômeros. A partir de análise elementar, marcação isotópica ou espectroscopia (RMN, IV ou UV) pode-se determinar a composição dos copolímeros e, assim, aplicar métodos gráficos ou computacionais para se calcular os valores com exatidão<sup>12</sup>.

Além da distribuição, o conhecimento das razões de reatividade permite também que se possa prever a composição do copolímero em função do teor inicial de monômeros.

Em geral, é mais conveniente expressar a equação (3) em termos de frações molares dos monômeros e dos copolímeros ao invés de concentrações molares<sup>13</sup>. Assim, a fração molar de  $M_1$  no meio reacional é dada por

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (6)$$

E a fração molar do monômero no copolímero é dada por

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (7)$$

Substituindo (6) e (7) em (5), obtém-se a seguinte expressão

$$F_1 = \frac{(r_1 - 1)f_1^2 + f_1}{(r_1 + r_2 - 2)f_1^2 + 2(1 - r_2)f_1 + r_2} \quad (8)$$

onde  $f_1$  e  $F_1$  são, respectivamente, a fração molar do monômero 1 no meio reacional e no copolímero.

Por exemplo, no copolímero de estireno (S) e acetato de vinila (VAc), aonde as razões de reatividade são  $r_S=55$  e  $r_{VAc}=0,01$ <sup>14</sup>, partindo-se de 80% em mol de VAc e 20% em mol de S, obtém-se no copolímero 5% e 95% em mol de

$V_{Ac}$  e  $S$ , respectivamente, mostrando que esta reação não é viável pelos métodos convencionais.

### I.3 Blendas

#### I.3.1 Blendas de Homopolímeros

A miscibilidade termodinâmica de blendas poliméricas requer que a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ), expressa na equação abaixo, seja negativa<sup>15</sup>.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (9)$$

Aqui,  $\Delta H_m$  é a variação de entalpia na mistura,  $\Delta S_m$  a variação de entropia na mistura e  $T$  a temperatura absoluta.

De acordo com a teoria desenvolvida por Flory-Huggins<sup>16</sup>, a entropia de mistura é um valor combinatorial definida como

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[ \frac{\phi_A \ln \phi_A}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B \ln \phi_B}{\tilde{V}_B} \right] \quad (10)$$

onde  $V_A$  e  $V_B$  são os volumes dos polímeros A e B,  $\phi_i$  a fração volumétrica de cada polímero  $i$  na mistura e  $\tilde{V}_i$  os seus volumes molares, relacionado com a massa molar e a densidade por  $M_i/\rho_i$ . Para simplificar, assume-se que cada componente é monodisperso.

O calor de mistura, por sua vez, é descrito como

$$\Delta H_m = (V_A + V_B)B\phi_A\phi_B \quad (11)$$

onde  $B$  corresponde à densidade de energia de interação binária e pode ser expresso também em função do parâmetro  $\chi$ , onde  $R$  é a constante dos gases

$$\frac{B}{RT} = \frac{\chi^A}{\tilde{V}_A} = \frac{\chi^B}{\tilde{V}_B} = \tilde{\chi}_{AB} \quad (12)$$

Devido à alta massa molar dos polímeros, as misturas entre eles envolvem pouca mudança de entropia, portanto a miscibilidade entre diferentes cadeias depende essencialmente do fator entálpico. Interações específicas entre as moléculas, tais como pontes de hidrogênio, interações dipolares, interações através de elétrons  $\pi$  ou formação de complexos de transferência de carga são responsáveis por uma entalpia negativa de mistura, que abaixa o valor de  $\Delta G_m$  e torna o sistema termodinamicamente mais estável, promovendo a miscibilidade<sup>2</sup>.

Outra condição necessária para a miscibilidade é a de que a derivada segunda da energia livre em relação à fração volumétrica seja positiva<sup>2</sup>

$$\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0 \quad (13)$$

Vários estudos demonstram a validade desta teoria ao detectar miscibilidade nas misturas entre polímeros contendo átomos de halogênio com outros contendo grupos carbonila. Por exemplo, o poli(cloreto de vinila) (PVC) e os copolímeros de cloreto de vinila/cloreto de vinilideno são miscíveis com diversos poliésteres e polímeros acrílicos devido às interações entre os seus grupos carbonila e os hidrogênios ligados aos átomos de cloro através da formação de pontes de hidrogênio<sup>17</sup>.

### **1.3.2 Blendas de homopolímeros e copolímeros**

A mistura de homopolímeros com copolímeros é uma outra maneira de se promover a miscibilidade em blendas, sem que estejam envolvidas interações fortes entre as cadeias<sup>4</sup>. Um homopolímero C, que é imiscível com

outros dois homopolímeros A e B, pode formar blendas miscíveis ao ser misturado com determinadas composições dos copolímeros entre os monômeros de A e B<sup>4</sup>.

A teoria de Flory-Huggins, ou mesmo um modelo mais refinado como a teoria de equação do estado, não são capazes de explicar este comportamento, pois elas consideram que a miscibilidade é um efeito decorrente apenas da formação de interações fortes entre os polímeros<sup>4,18</sup>.

Os primeiros estudos realizados no sentido de explicar este fenômeno de "janela de miscibilidade", levam em consideração não apenas as interações entre as cadeias, ou seja, os efeitos intermoleculares, mas também os efeitos intramoleculares entre as unidades do copolímero.

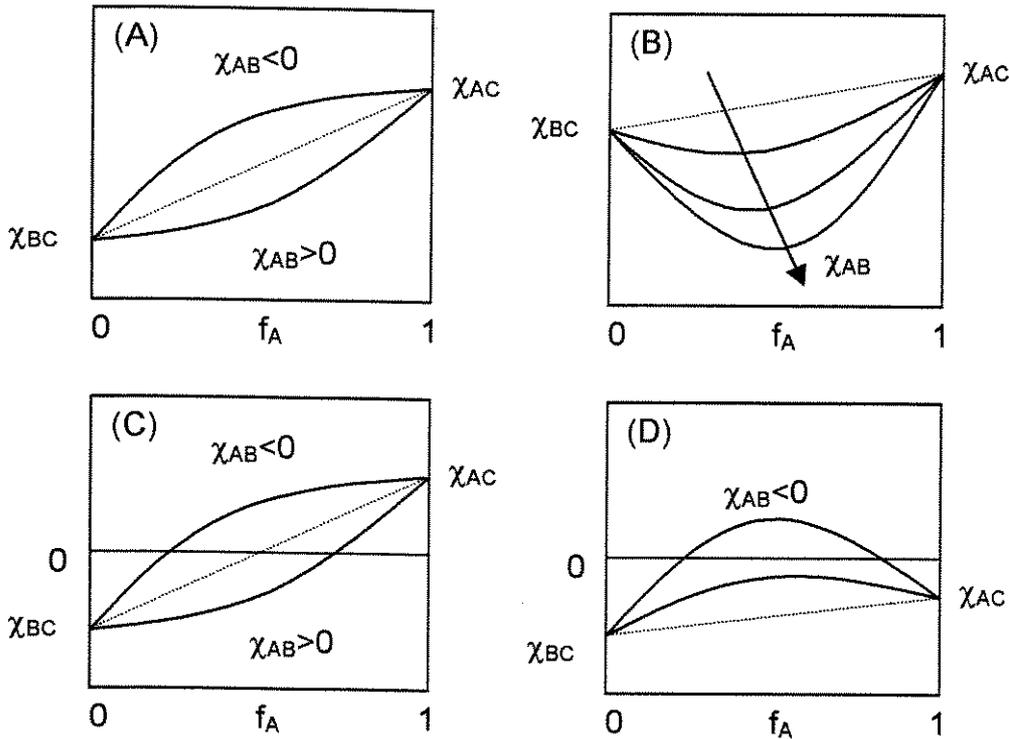
Paul e cols.<sup>4</sup> propuseram um modelo no qual o parâmetro de interação  $\chi$  para blendas envolvendo homopolímeros e copolímeros é igual a

$$\chi_{AB;C} = \chi_{AC}f_A + \chi_{BC}f_B - \chi_{AB}f_Af_B \quad (14)$$

Onde  $f_A$  e  $f_B$  são as frações volumétricas dos monômeros no copolímero.

Os dois primeiros termos do lado direito da equação indicam que há aditividade entre os parâmetros de interação do polímero C com os monômeros A e B, e o último termo está relacionado com a interação entre A e B no copolímero. É interessante notar que o valor de  $\chi_{AB;C}$  não depende da proporção dos dois polímeros na blenda, mas sim das frações molares dos diferentes monômeros.

De acordo com a magnitude e o sinal destes parâmetros, este modelo prevê quatro diferentes possibilidades, como ilustrado na Figura 2.



**Figura 2.** Diagramas de fases para diferentes valores de parâmetros de interação  $\chi_{AC}$ ,  $\chi_{BC}$  e  $\chi_{AB}$ . A linha tracejada corresponde ao caso no qual  $\chi_{AB} = 0$

- (A) Neste caso a blenda é imiscível, pois os parâmetros de interação entre os polímeros são positivos. Observa-se, entretanto, que o valor de  $\chi_{AB,C}$  não varia linearmente. Se  $\chi_{AB}$  for positivo, o valor de  $\chi$  será menor que o previsto pelo princípio da aditividade, e se  $\chi_{AB}$  for negativo, o valor será maior que o previsto.
- (B) Este caso descreve o fenômeno da “janela de miscibilidade”, pois, embora todos os parâmetros  $\chi$  sejam positivos, há uma região de miscibilidade quando o valor de  $\chi_{AB}$  obedecer a seguinte condição:

$$\chi_{AB} > (\sqrt{\chi_{AC}} + \sqrt{\chi_{BC}})^2 \quad (15)$$

Fisicamente, isto significa que há uma grande repulsão entre os monômeros A e B, e que a adição do polímero C serve para diluir este efeito desfavorável, resultando em um valor negativo de calor de reação (mistura exotérmica) mesmo que interações intermoleculares específicas não estejam envolvidas.

- (C) Este caso refere-se aos sistemas em que a mistura entre os homopolímeros B e C é miscível, mas entre os polímeros A e C não é. Como esperado, à medida que se aumenta a quantidade do monômero A no copolímero, surge um ponto em que a blenda não é mais miscível, e este valor depende do parâmetro  $\chi_{AB}$ , como pode ser observado.
- (D) Este caso descreve os sistemas totalmente miscíveis, nos quais todos os parâmetros são negativos. É interessante notar que este modelo prevê a possibilidade de separação de fases dependendo do valor de  $\chi_{AB}$ . Este efeito pode ocorrer quando há diluição das interações A-B, mais favoráveis, com as interações de C com A e B, menos favoráveis, levando à condição de mistura endotérmica. Experimentalmente, este tipo de comportamento ainda não foi observado.

Esta teoria, entretanto, não faz distinção entre os tipos de copolímeros utilizados nas misturas, por isso Balazs e cols.<sup>18</sup> aperfeiçoaram este modelo introduzindo um parâmetro  $\theta$  que permite a diferenciação entre copolímeros em bloco, aleatórios e alternados.

Foi considerado que a energia de interação entre um monômero do polímero C e o monômero A (ou B) do copolímero é afetada pelas unidades

vizinhas a este grupo, transformando os parâmetros  $\chi_{AC}$  e  $\chi_{BC}$  da equação (11) em outros oito parâmetros, como mostra o esquema a seguir

INTERAÇÕES A-C		INTERAÇÕES B-C	
Configuração	Parâmetro de interação	Configuração	Parâmetro de interação
B A ↔ C B	$\chi_{BAB;C}$	A B ↔ C A	$\chi_{ABA;C}$
B A ↔ C A	$\chi_{BAA;C}$	A B ↔ C B	$\chi_{ABB;C}$
A A ↔ C B	$\chi_{AAB;C}$	B B ↔ C A	$\chi_{BBA;C}$
A A ↔ C A	$\chi_{AAA;C}$	B B ↔ C B	$\chi_{BBB;C}$

Para diminuir o número de parâmetros e facilitar o uso do modelo, foram feitas as seguintes aproximações:

(i) Existem dois parâmetros médios  $\chi_{AC}$  e  $\chi_{BC}$  definidos como

$$\chi_{AC} \equiv \chi_{BAB;C} = \chi_{AAB;C} = \chi_{BAA;C} \neq \chi_{AAA;C} \quad (16)$$

$$\chi_{BC} \equiv \chi_{ABA;C} = \chi_{BBA;C} = \chi_{ABB;C} \neq \chi_{BBB;C} \quad (17)$$

(ii) Todas as interações A-B são iguais, tendo um valor médio  $\chi_{AB}$

A equação para o cálculo do parâmetro de interação binário  $\chi_{AB;C}$  passa então a ser descrita através das seguintes equações:

$$\chi_{AB;C} = \chi_{AC} f_A + \chi_{BC} f_B + \Delta\chi_A (f_{AA}^2 / f_A) + \Delta\chi_B (f_{BB}^2 / f_B) \quad (18)$$

$$\Delta\chi_A = \chi_{AAA;C} - \chi_{AC} \quad \text{e} \quad \Delta\chi_B = \chi_{BBB;C} - \chi_{BC} \quad (19)$$

Analisando-se a equação (19), pode-se observar que valores negativos de  $\Delta\chi_A$  e  $\Delta\chi_B$  implicam em interações AAA-C e BBB-C energeticamente mais favoráveis que os outros tipos de interação A-C e B-C, indicando que a miscibilidade entre homopolímeros e copolímeros bloco é favorecida. Por outro lado, valores positivos de  $\Delta\chi_A$  e  $\Delta\chi_B$  significam o contrário, ou seja, que as interações A-C e B-C são favorecidas em relação as demais, tornando a mistura com copolímeros aleatórios ou alternados mais favorecidas.

Cantow e cols.<sup>19</sup> consideraram que as aproximações feitas nas equações (16) e (17) são inconsistentes, e propuseram outras simplificações. Nas tríades com A no centro, assumiu-se que a diferença no parâmetro de interação entre AAA;C e AAB;C é igual àquela entre AAB;C e BAB;C, uma vez que em cada caso houve uma substituição de um A por um B. O mesmo tipo de consideração vale para as interações entre C e as tríades com B no centro. Os valores de  $\Delta\chi_A$  e  $\Delta\chi_B$  passam então a ser definidos como

$$\Delta\chi_A = \chi_{AAA;C} - \chi_{AAB;C} = \chi_{AAB;C} - \chi_{BAB;C} \quad (20)$$

$$\Delta\chi_B = \chi_{BBB;C} - \chi_{BBA;C} = \chi_{BBA;C} - \chi_{ABA;C} \quad (21)$$

Para especificar a distribuição dos monômeros e a composição dos copolímeros Balazs e cols.<sup>18</sup> introduziram os parâmetros  $\theta$  e  $\sigma$ . O primeiro está relacionado com a probabilidade de se encontrar grupos AB vizinhos ( $f_{AB}$ ), e o segundo com a quantidade de monômeros, como mostram as equações a seguir:

$$f_{AB} = 2\theta f_A f_B \quad (22)$$

$$f_A = 1/2(1+\sigma) \text{ e } f_B = 1/2(1-\sigma), \text{ onde } -1 \leq \sigma \leq 1$$

Para uma determinada composição, por exemplo  $f_A = f_B = 0,5$ ,  $\theta = 0$ ,  $1/2$  e  $1$  descrevem copolímeros bloco, aleatório e alternado, respectivamente.

Considerando este parâmetro de distribuição de monômeros, a equação (14) passa a ser reescrita da seguinte maneira para cada autor:

BALAZS<sup>18</sup>:

$$\chi_{AB;C} = \chi_{AC}f_A + \chi_{BC}f_B - \chi_{AB}f_Af_B + 2f_A(1/2 - \theta_B)\Delta\chi_A + 2f_B(1/2 - \theta_A)\Delta\chi_B \quad (23)$$

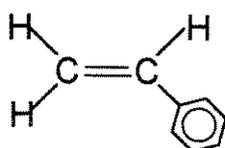
CANTOW<sup>19</sup>:

$$\chi_{AB;C} = f_A\chi_{AAA;C} + f_B\chi_{BBB;C} - f_Af_B\chi_{AB} - 4\theta f_Af_B(\Delta\chi_A - \Delta\chi_B) \quad (24)$$

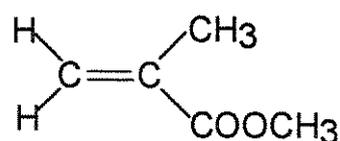
Experimentalmente, poucos estudos foram realizados no sentido de aplicar estas equações e verificar a validade destes modelos devido à dificuldade que existe em se determinar os valores exatos dos parâmetros de interação.

#### I.4 Copolímeros de estireno e metacrilato de metila P(S-co-MMA)

As moléculas de estireno (S) e metacrilato de metila (MMA) possuem as seguintes estruturas



Estireno



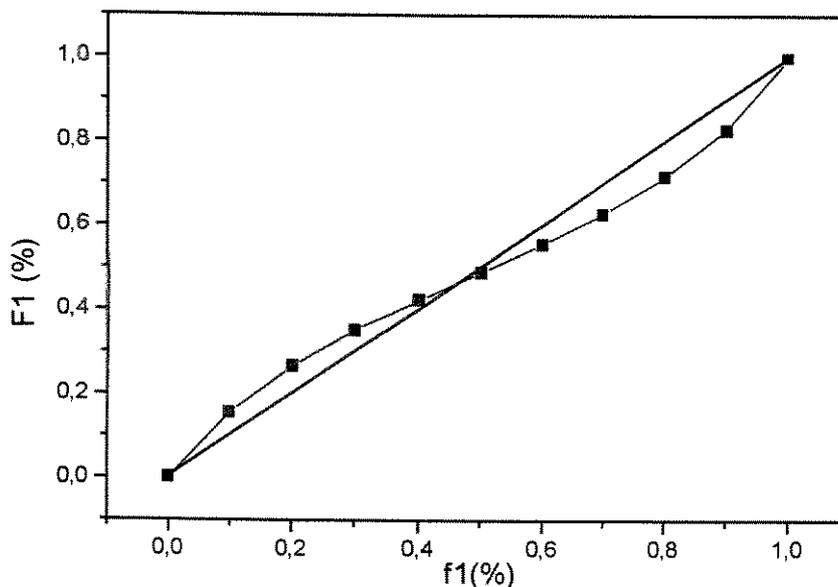
Metacrilato de metila

Os homopolímeros derivados destes monômeros, poli(estireno) (PS) e poli(metacrilato de metila) (PMMA), têm propriedades bem definidas e são largamente utilizados na indústria. Por exemplo, o PS, devido à sua fácil fabricação, tingimento, boa resistência à bases, ácidos, agentes oxidantes e redutores, é empregado na confecção de brinquedos, embalagens, resinas de troca iônica e resinas ABS. O PMMA, por causa da sua alta transparência e

resistência às intempéries, é utilizado em aplicações onde a transmissão de luz é necessária, como em lentes, mostradores e em confecção de jóias<sup>20</sup>.

A copolimerização conjunta destes monômeros é bastante conhecida na literatura. Dentre as vantagens destes copolímeros em relação ao PS incluem-se o aumento de resistência às intempéries e estabilidade à luz, maior transparência e dureza<sup>4</sup>. Além disso, a incorporação de pelo menos 30% em massa de estireno aumenta a estabilidade térmica deste material em relação ao poli(metacrilato de metila), que degrada em temperaturas superiores à 250°C por causa da sua despolimerização<sup>20</sup>.

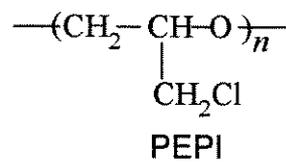
As suas razões de reatividade ( $r_S=0,52$  e  $r_{MMA}=0,46$ ) são parecidas, de modo que os copolímeros formados têm aproximadamente a mesma composição dos monômeros, como pode ser observado na Figura 3. Além disso, como estes valores se aproximam de zero, os monômeros tendem a se alternar na cadeia do copolímero<sup>20</sup>.



**Figura 3.** Curva de fração molar de MMA no copolímero ( $F_1$ ) em função da fração molar inicial de MMA ( $f_1$ ): (-) copolímero ideal, (■) copolímero P(S-co-MMA)

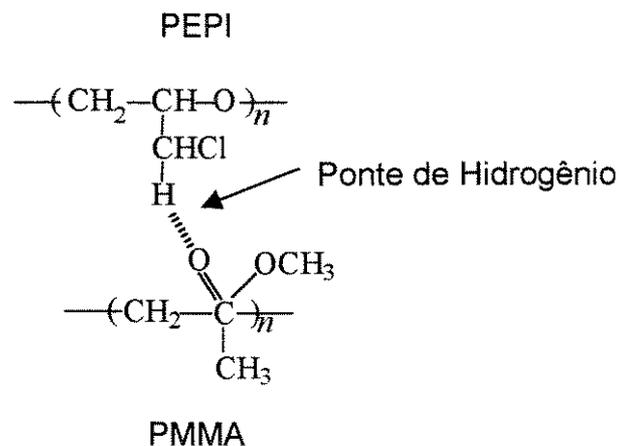
### I.5. Blendas de poli(epicloridrina) (PEPI) com poli(estireno) e poli(metacrilato de metila)

A poli(epicloridrina) (PEPI) é um elastômero resistente ao ozônio, óleo, calor, intempéries, pouco permeável à gases e, por causa da presença de cloro na sua estrutura, resistente à chama. Devido à estas características, este polímero é ideal para aplicações na indústria automobilística, como em combustíveis, óleos lubrificantes, mangueiras e tubos<sup>21,22</sup>.



Ela forma blendas miscíveis com diversos poliésteres alifáticos<sup>23</sup>, poliacrilatos<sup>24</sup> e polimetacrilatos, entre eles o PMMA<sup>25</sup>.

Como a PEPI tem dois grupos funcionais, um éter e um halogênio, a formação de pontes de hidrogênio pode ocorrer entre os hidrogênios ligados em ambos os locais e os grupos carbonila do PMMA, mas acredita-se que ela deva ocorrer preferencialmente no átomo ligado ao cloro, como no caso das blendas envolvendo PVC. Trabalhos mais recentes em sistemas de PEPI e PVAc confirmam este tipo de interação<sup>26</sup>.



A PEPI, entretanto, não é miscível com o PS, apresentando duas transições vítreas características dos componentes puros. Xie e cols.<sup>27</sup> realizaram estudos utilizando copolímeros por enxertia de ácido metacrílico-metacrilato de metila, de acrilamida e estireno, e de metacrilato de metila e estireno como compatibilizantes para esta blenda, obtendo valores de temperatura de transição vítrea deslocadas em relação aos dos componentes puros e melhora nas propriedades mecânicas.

## **II. OBJETIVO**

Baseado nos dados de literatura, onde blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com poli(epicloridrina) (PEPI) são miscíveis e onde blendas de poliestireno (PS) com poli(epicloridrina) (PEPI) ou PMMA são imiscíveis, propôs-se para este trabalho a determinação da janela de miscibilidade para as blendas poli(epicloridrina) (PEPI)/copolímeros de estireno-metacrilato de metila P(S-co-MMA), variando-se a composição do copolímero.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### **III.1. Síntese dos copolímeros P(S-co-MMA) e dos homopolímeros PS e PMMA**

Os monômeros de estireno (S) e metacrilato de metila (MMA), fornecidos pela Hoeschst, foram previamente purificados a partir de lavagem com solução de NaOH 5% para retirar os estabilizantes, seguida de lavagem com água até pH neutro e destilação à vácuo. O benzeno (Synth) foi tratado com sódio metálico e posteriormente destilado, e o peróxido de benzoíla (BPO), Aldrich, contendo 25% em massa de água, foi seco à vácuo.

O P(S-co-MMA) foi sintetizado através de polimerização radicalar em solução usando benzeno como solvente. Em uma ampola de 100 ml foram adicionados benzeno e os monômeros numa relação 2:1 (V/m) e, como iniciador, BPO à concentração de 0,5% mol em relação ao teor total de monômeros. Após a degaseificação da solução, a ampola foi selada e colocada em um banho a 60°C por 48h com agitação. O copolímero foi então precipitado em metanol, dissolvido em diclorometano e reprecipitado em metanol. A secagem foi feita à vácuo por 12h a 80°C. Foram preparados copolímeros nas proporções iniciais de 10, 25, 50, 75 e 90% em mol de S.

Os homopolímeros PS e PMMA foram sintetizados utilizando-se as mesmas condições da copolimerização.

#### **III.2. Caracterização dos copolímeros P(S-co-MMA) e dos homopolímeros PS e PMMA**

Os copolímeros e homopolímeros foram caracterizados através das seguintes técnicas:

### Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC 2910 – TA Instruments)

Cerca de 15 mg das amostras foram colocados em painéis de alumínio e, após o fechamento da panela, a tampa foi perfurada para permitir a liberação de qualquer resíduo de solvente. Para esta análise foi utilizado o seguinte programa:

- 1) aquecimento de  $-20$  a  $200^{\circ}\text{C}$  à taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 2) resfriamento até  $-20^{\circ}\text{C}$  à taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- 3) aquecimento de  $-20$  a  $200^{\circ}\text{C}$  à taxa de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Os dados apresentados neste trabalho correspondem ao 2º aquecimento

### Espectroscopia no Infravermelho (IV-FTIR Bomem MB Series):

As amostras foram dissolvidas em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e colocadas sobre janelas de KBr. Após o solvente ter sido evaporado com o auxílio de um secador, os filmes foram analisados na faixa espectral de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com dezesseis acumulações e resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ .

### Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 – RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Bruker modelo AC 300 - 300Mhz)

Aproximadamente 200mg das amostras foram dissolvidas em 4ml de uma mistura 1:1 de tetracloreto de carbono ( $\text{CCL}_4$ ) e clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), e colocadas em tubos de 10mm de diâmetro para a análise. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e com a técnica "inverse gated", que suprime o efeito nuclear Overhauser (NOE), e nas seguintes

condições: tempo de aquisição de 0,5 s; intervalo de aquisição de 5s, ângulo de pulso de 90° e número de acumulações variando de 1659 à 9100.

#### Cromatografia por Permeação em Gel (GPC Waters 150-CV)

Para esta análise foram utilizados cerca de 7mg de amostras e tetrahidrofurano (THF) como eluente. Os dados foram obtidos com um detector de índice de refração.

#### Medidas de densidade (picnômetro multivolume modelo 1305 da Micrometrics)

Nesta análise foi utilizado um picnômetro de deslocamento de gás (He) na temperatura ambiente de 23°C. Uma massa de ~700mg de polímero foi colocada na câmara de amostra, purgada 10 vezes com Hélio e pressurizada até ~20psi. Em seguida, abriu-se uma válvula e o gás foi expandido em uma outra câmara, que estava a 0 psi. Através de equações de balanço de massa pôde-se calcular o volume da amostra e, utilizando o valor de massa do polímero, determinou-se a densidade. As medidas foram feitas em duplicata.

### **III.3. Purificação e caracterização da PEPI**

A poli(epicloridrina) (PEPI) (Zeon Chem. Inc.) foi purificada através de dissolução em THF e precipitação em éter de petróleo, usando-se um volume cinco vezes maior que o da solução de PEPI em THF.

A PEPI purificada foi submetida à análise por GPC, utilizando-se THF como eluente, e DSC segundo o programa de análise descrito no item III.2., porém na faixa de temperatura de -80 a 200°C.

#### **III.4. Preparação das blendas entre PEPI, P(S-co-MMA), PMMA e PS**

As blendas de PEPI e P(S-co-MMA) e de PEPI e PS foram preparadas em solução, utilizando-se THF como solvente comum para estes polímeros, nas seguintes composições: 20, 40, 50, 60 e 80% em massa de PEPI.

As blendas de PEPI e PMMA foram preparadas também com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, além de THF, para se analisar o efeito da mudança de solvente na miscibilidade.

Após um período de 48h de mistura com agitação, as soluções foram transferidas para placas de Petri e o solvente foi arrastado por um fluxo lento e contínuo de nitrogênio. Em seguida, as blendas foram secas no vácuo à 120°C por 8h para eliminação do solvente residual.

#### **III.4. Caracterização das blendas**

A caracterização das blendas foi feita por DSC, utilizando-se o seguinte programa:

- 4) aquecimento de -80 a 200°C à taxa de 20°C/min
- 5) resfriamento até -80°C à taxa de 20°C/min
- 6) aquecimento de -80 a 200°C à taxa de 20°C/min

Os dados apresentados neste trabalho correspondem ao 2º aquecimento

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1. Copolímeros de estireno e metacrilato de metila P(S-co-MMA)

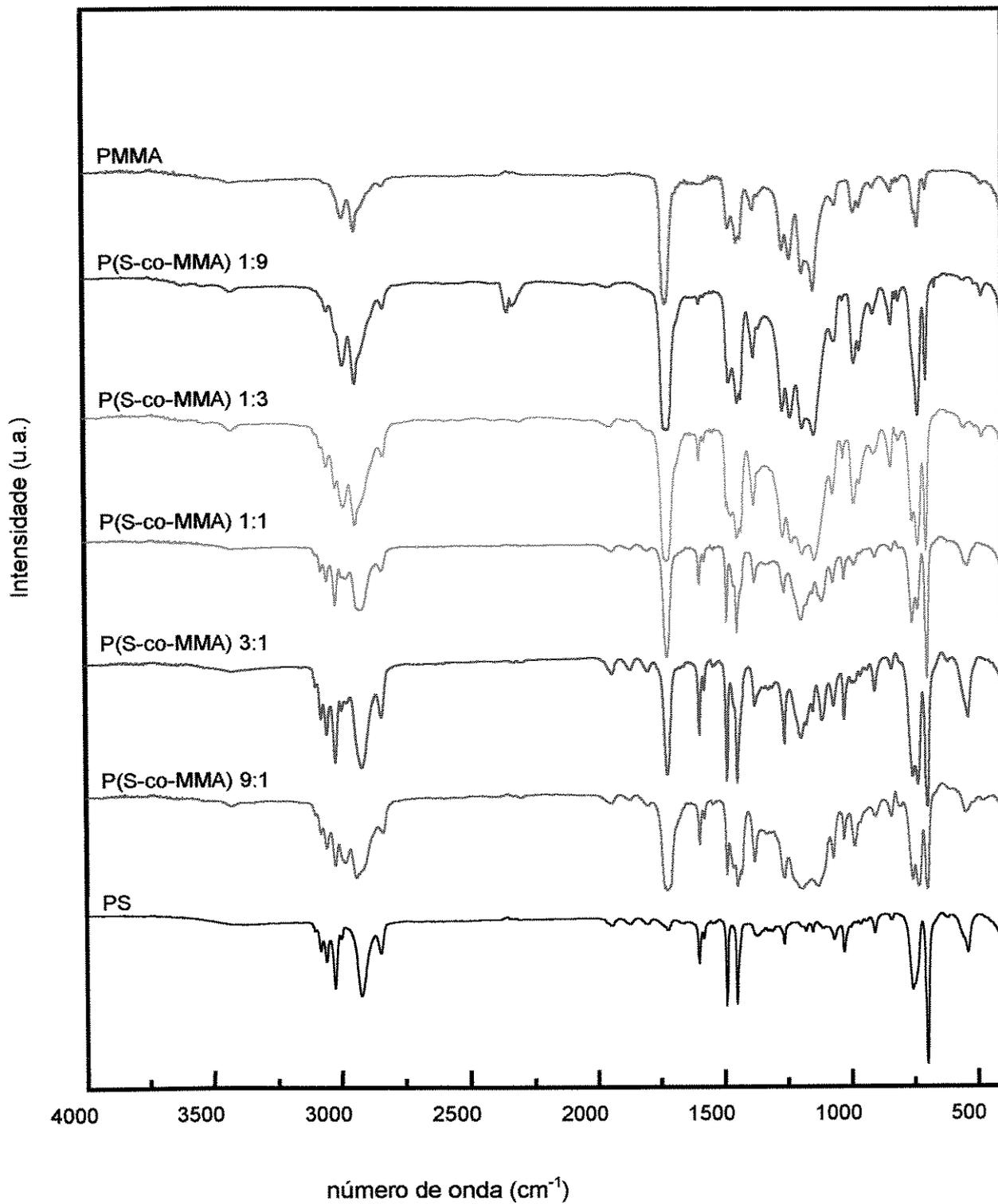
#### IV.1.1. Espectroscopia no infravermelho (IV-FTIR)

Na Figura 4 são mostrados os espectros de absorção dos copolímeros e homopolímeros na região do infravermelho. As principais bandas e suas atribuições encontram-se na Tabela I.

**Tabela I: Principais bandas de absorção no infravermelho de PS, PMMA e P(S-co-MMA)**

Código	Copolímero S (mol %)	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )				
		$\delta$ C-C	$\nu_{as}$ C-O-C	$\nu$ C=C anel	$\nu$ C=O	$\nu$ C-H anel aromático
PS	100			1601		3026
P(S-co-MMA) 9:1	90	1073	1117	1601	1728	3026
P(S-co-MMA) 3:1	75	1074	1118	1600	1728	3026
P(S-co-MMA) 1:1	50	1074	1134	1602	1732	3028
P(S-co-MMA) 1:3	25	1074	1145	1602	1730	3026
P(S-co-MMA) 1:9	10	1069	1148	1602	1731	
PMMA	0	1064	1150		1730	

Todos os espectros dos copolímeros apresentam bandas características do anel aromático do estireno<sup>28</sup> ao redor de 3000 e 1600 cm<sup>-1</sup>, e a banda característica do grupo carbonila<sup>28</sup> do MMA a 1730 cm<sup>-1</sup>, confirmando a copolimerização. Não se observou um deslocamento significativo destas bandas, indicando que estas absorções não dependem da distribuição dos monômeros na cadeia. Este efeito também foi observado em um estudo feito por Mori<sup>29</sup>.



**Figura 4.** Espectros na região do infravermelho para o PS, PMMA e para copolímeros P(S-co-MMA) com diferentes composições.

A banda em  $1064\text{ cm}^{-1}$  no PMMA é característica da conformação sindiotática do polímero<sup>30</sup>. Apesar dos espectros dos copolímeros também apresentarem esta banda em valores um pouco mais altos, não se pode atribuí-la à existência de seqüências sindiotáticas de MMA no copolímero, uma vez que no espectro do PS há uma banda similar na mesma região.

#### IV.1.2. Ressonância magnética nuclear de Carbono 13 - RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}

Para o cálculo da composição relativa dos monômeros foram utilizadas as áreas dos picos correspondentes ao grupo  $\alpha\text{CH}_3$  do MMA ( $\delta=23,0-16,5\text{ ppm}$ ) e ao carbono C<sub>1</sub> do anel aromático do S ( $\delta=147,5-143,5\text{ ppm}$ )<sup>31,32</sup>, normalmente utilizadas na literatura, uma vez que nestas regiões não há sobreposição dos picos atribuídos aos outros grupos, como ilustrada na Figura

5.

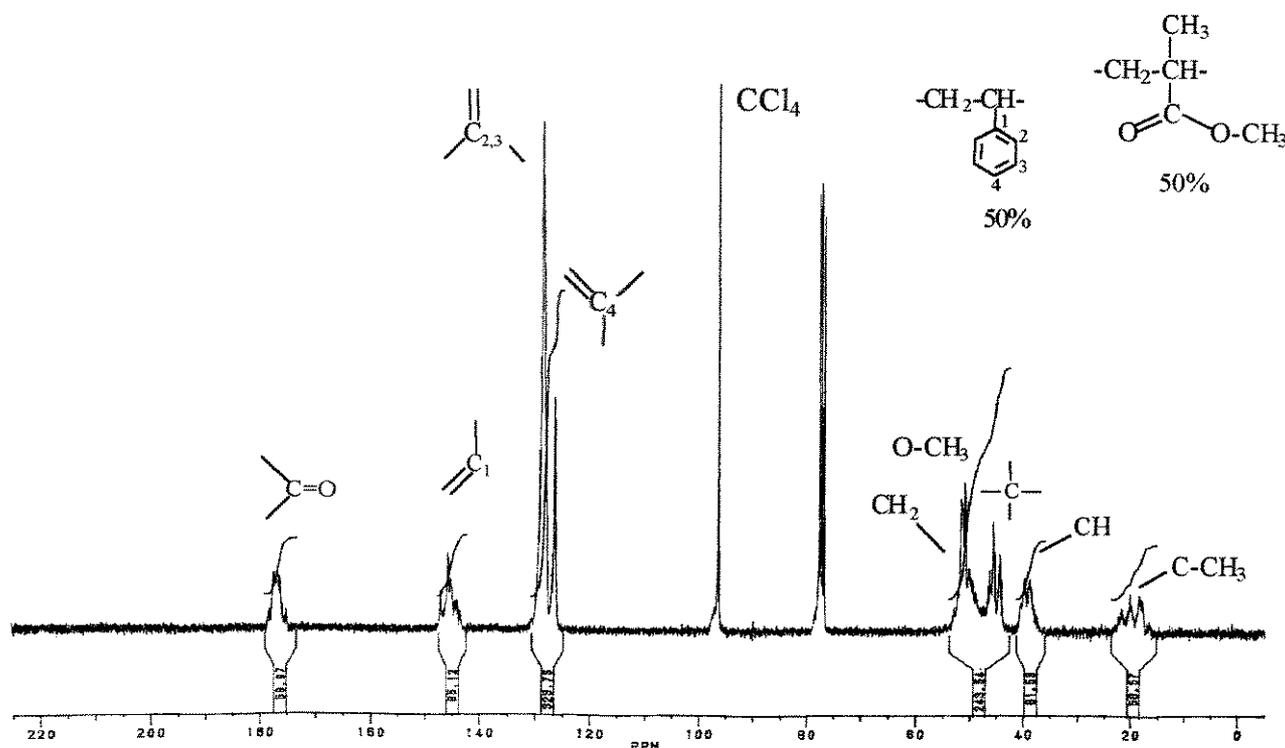


Figura 5. Espectro de RMN<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} para o copolímero de S e MMA na razão molar 1:1 em CCL<sub>4</sub>:CDCl<sub>3</sub> 1:1 à T ambiente.

Para efeito de comparação, foram também utilizadas no cálculo da composição as áreas dos picos referentes aos grupos C=O e aos carbonos C<sub>2,3,4</sub> do anel aromático, que têm uma intensidade maior. Os resultados obtidos encontram-se na tabela II.

**Tabela II: Composição relativa dos copolímeros**

Composição inicial	MMA (mol%)		
	Calculada <sup>(a)</sup>	Experimental (RMN <sup>13</sup> C { <sup>1</sup> H})	
		C <sub>2,3,4</sub> :C=O	C <sub>1</sub> :αCH <sub>3</sub>
0	0	0	0
10	16	13	12
25	30	27	31
50	49	48	46
75	67	73	72
90	83	89	89
100	100	100	100

(a) pela equação (8)

Como previsto pelo modelo de copolimerização terminal<sup>10</sup>, quanto maior o teor de metacrilato de metila, menor é a sua incorporação no copolímero.

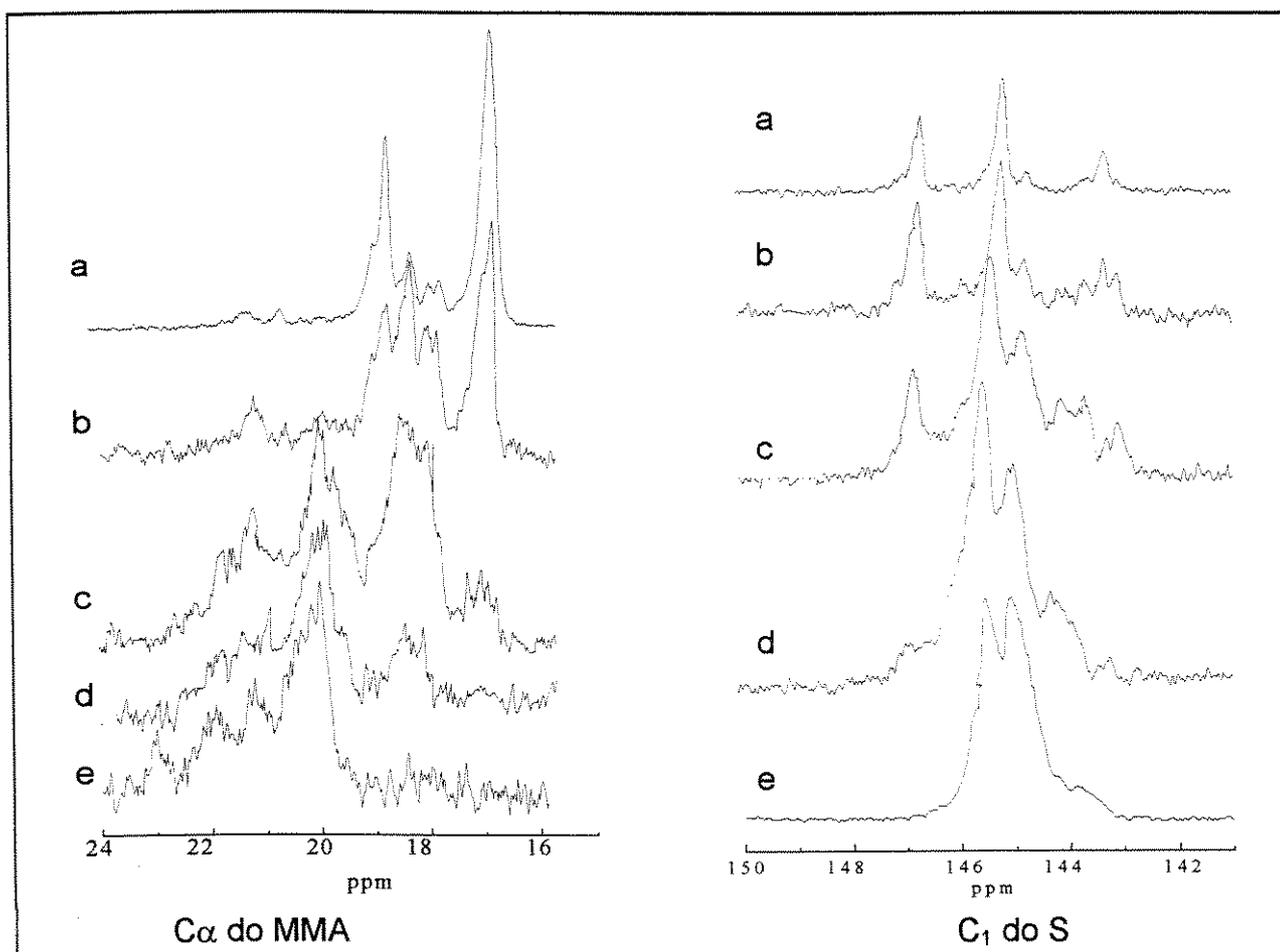
Comparando-se os espectros obtidos com os da literatura<sup>31</sup>, concluiu-se que a distribuição dos monômeros ocorreu de forma aleatória.

Esta técnica permite também a determinação da seqüência e da taticidade dos monômeros ao longo da cadeia. Existem dez tríades (seqüências de três monômeros) possíveis com o metacrilato de metila no centro (M), como mostra o esquema a seguir (o mesmo é válido para o estireno).

Cada tríade apresenta um deslocamento característico, mas pouco diferenciado em relação às outras tríades, tornando os picos parcialmente sobrepostos entre si, como pode ser visto na Figura 6

Taticidade	Triádes com M no centro		
	MMM	MMS (ou SMM)	SMS
Isotático (mm)	$\begin{array}{c} M & M & M \\   &   &   \\ - & - & - \\   &   &   \end{array}$	$\begin{array}{c} M & M & S \\   &   &   \\ - & - & - \\   &   &   \end{array}$	$\begin{array}{c} S & M & S \\   &   &   \\ - & - & - \\   &   &   \end{array}$
Atático (mr)	$\begin{array}{c} M & M & \\   &   &   \\ - & - & - \\   &   &   \\ & & M \end{array}$	$\begin{array}{c} M & M & \\   &   &   \\ - & - & - \\   &   &   \\ & & S \end{array}$	$\begin{array}{c} S & M & \\   &   &   \\ - & - & - \\   &   &   \\ & & S \end{array}$
Atático (rm)		$\begin{array}{c} & M & S \\   &   &   \\ - & - & - \\   &   &   \\ M & & \end{array}$	
Sindiotático rr	$\begin{array}{c} M & & M \\   & &   \\ - & & - \\   & &   \\ & & M \end{array}$	$\begin{array}{c} M & & S \\   & &   \\ - & & - \\   & &   \\ & & M \end{array}$	$\begin{array}{c} S & & S \\   & &   \\ - & & - \\   & &   \\ & & M \end{array}$

r=racêmica e m=meso



**Figura 6.** Região de deslocamento químico do carbono  $C_1$  do estireno e do carbono da  $\alpha$  metila do metacrilato de metila para: (a) P(S-co-MMA) 1:9, (b) P(S-co-MMA) 1:3, (c) P(S-co-MMA) 1:1, (d) P(S-co-MMA) 3:1 e (e) P(S-co-MMA) 9:1

Além da pequena diferença entre os deslocamentos correspondentes a cada grupo, a determinação quantitativa das tríades não foi possível devido a dificuldade existente na atribuição dos picos, já que a literatura a respeito é bastante controversa, apresentando pelo menos três maneiras de se fazê-la<sup>31,33,34</sup>.

Devido a estes fatores, a distribuição dos monômeros ao longo da cadeia foi feita apenas de modo qualitativo.

Aerdtts e cols.<sup>31</sup> determinaram que os deslocamentos das tríades de estireno na região do C<sub>1</sub> do anel aromático podem ser divididos predominantemente da seguinte maneira:

- $147,5 < \delta < 146,8 \rightarrow$  grupo MSM sindiotático
- $146,8 < \delta < 145,15 \rightarrow$  grupos SSS isotáticos e sindiotáticos
- $145,15 - 143,5 \rightarrow$  grupos SSM e MSM isotáticos

Na região do carbono  $\alpha$  do metacrilato de metila, foi feita a seguinte divisão:

- $23,0 < \delta < 21,2 \rightarrow$  grupos MMM e MMS isotáticos
- $21,2 < \delta < 17,8 \rightarrow$  grupos contendo monômeros alternados (SMM, SMS e MMS) sindiotáticos e isotáticos
- $17,8 < \delta < 16,5 \rightarrow$  grupo MMM sindiotático

Analisando-se os espectros obtidos, observa-se que nos copolímeros contendo maiores teores de estireno há predominância dos agrupamentos SSS e SSM, com quantidades mínimas de tríades MSM alternadas. Em composições mais pobres em estireno, pelo contrário, as tríades contendo monômeros alternados (MMS ou MSM) se destacam. A análise da região

das tríades com metacrilato de metila no centro mostrou o mesmo tipo de comportamento, ou seja, nas composições mais ricas neste monômero há uma quantidade maior de grupos sindiotáticos MMM, como já havia sido observado na análise de espectroscopia no infravermelho (banda em  $1064\text{cm}^{-1}$ ). As outras composições mostram que os monômeros se adicionaram preferencialmente de modo alternado, confirmando a distribuição prevista pelo modelo estatístico desenvolvido por Bovey baseado no modelo terminal de copolimerização radicalar<sup>35</sup>.

#### **IV.1.4. Massa Molar e Rendimento da reação**

Os dados referentes ao rendimento da reação e à análise por cromatografia por permeação em gel (GPC) encontram-se na Tabela III.

**Tabela III. Características dos polímeros PS, PMMA e P(S-co-MMA)**

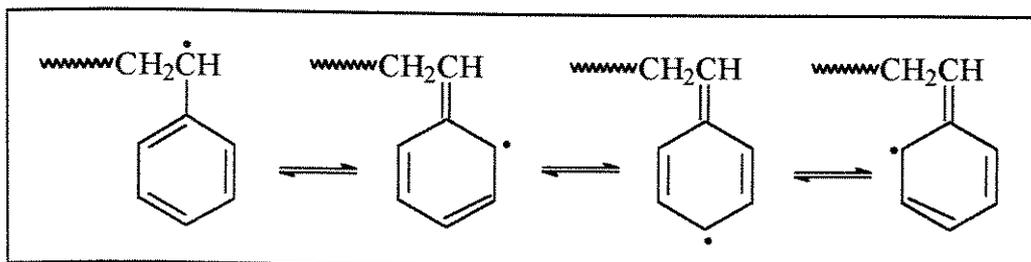
MMA (RMN <sup>13</sup> C)mol %	Mw <sup>(a)</sup> g/mol	U <sup>(a)</sup> Mw/Mn	Rendimento W%
0	62000	2,0	64
12	58000	2,0	68
31	62000	2,0	64
46	58000	2,0	80
72	74000	2,0	80
89	88000	2,5	88
100	103000	2,5	92

(a) GPC

Pode-se observar que a massa molar ponderada (Mw) dos copolímeros, bem como a sua polidispersão (U), não variam muito com a composição.

As reações envolvendo teores maiores de estireno foram as que apresentaram menores valores de rendimento. Este fato deve-se à

estabilização do radical livre no S através do anel aromático, como mostram as estruturas a seguir, o que diminui a velocidade da reação<sup>36</sup>.



#### IV.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura e Medidas de densidade

As curvas de DSC para os copolímeros apresentam uma única transição vítrea, localizada em temperaturas intermediárias as dos homopolímeros PS e PMMA, como pode ser visto na Figura 7. Os dados correspondentes as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e à variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) encontram-se na Tabela IV.

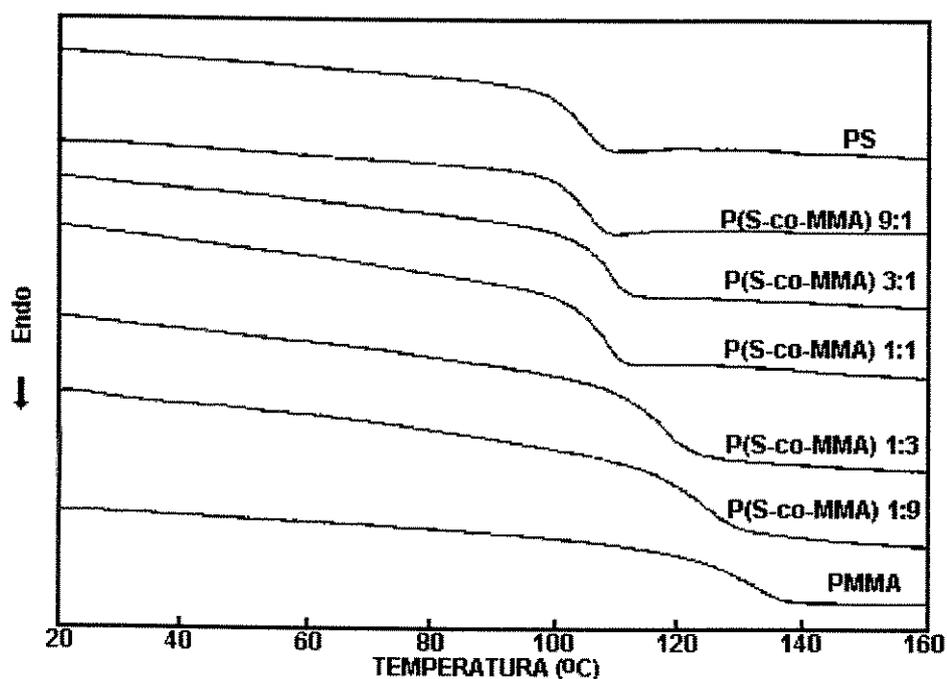


Figura 7. Curvas de DSC para PS, PMMA e P(S-co-MMA).

**Tabela IV. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) experimental e calculada, e variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) calculada e experimental para PS, PMMA e P(S-co-MMA)**

MMA <sup>(a)</sup> Mol(%)	$T_g^{(b)}$ (°C) Experimental	$T_g^{(c)}$ (°C) (calculada)	$\Delta C_p$ (exp) Jg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>	$\Delta C_p^{(d)}$ (calculada) Jg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
0	100		0,28	
12	103	102,4	0,29	0,278
31	105	106,2	0,32	0,275
46	104	109,2	0,32	0,27
72	114	114,4	0,39	0,265
89	115	117,8	0,35	0,262
100	120		0,26	

(a) determinado por RMN<sup>13</sup>C

(b) temperatura correspondente à meia altura

(c) calculada segundo a eq. 13

(d) calculada segundo a eq. 14

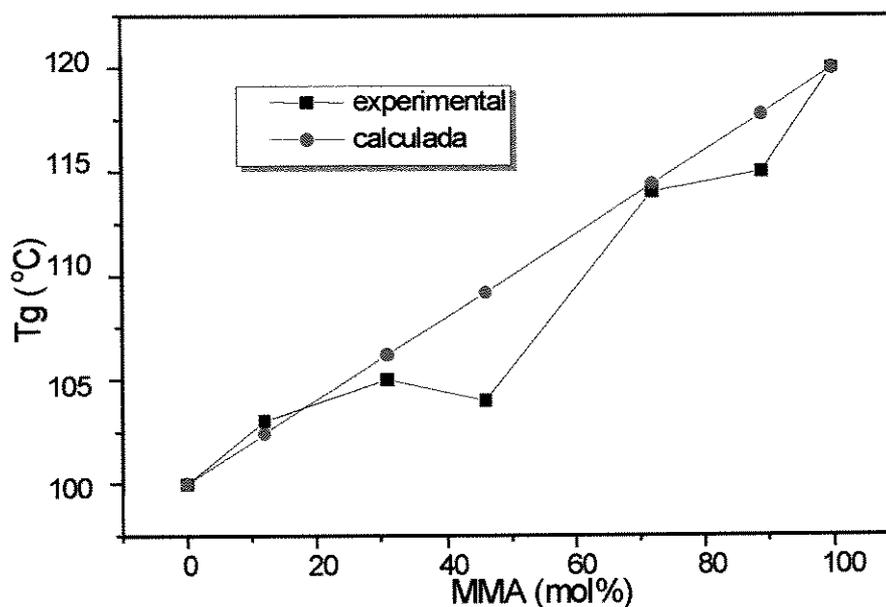
A existência de apenas uma transição vítrea confirma a distribuição aleatória dos monômeros, já observada por RMN<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H}, e indica também que não há formação de blocos grandes dos homopolímeros, o que seria evidenciado pela presença das suas respectivas transições.

A  $T_g$  dos copolímeros se desloca para valores maiores com o aumento da concentração dos segmentos rígidos de MMA, mas não apresenta um comportamento aditivo, como o esperado pela equação

$$T_g = x_1 T_{g1} + x_2 T_{g2} \quad (13)$$

onde  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea para o copolímero P(S-co-MMA),  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  são as temperaturas de transição vítrea para os polímeros puros e  $x_i$  é a fração molar do monômero  $i$ . Os valores obtidos através da equação 13 encontram-se na tabela IV.

No caso deste sistema, em particular, a curva da Tg em função da fração molar de MMA, vista na Figura 8 mostra um desvio de linearidade, também observada por Schneider e cols<sup>37</sup>, causada pela existência de interações de natureza repulsiva entre as unidades monoméricas, que provocam um aumento de volume livre na cadeia fazendo com que a transição vítrea ocorra antes que o previsto pelo comportamento teórico.



**Figura 8.** Tg em função da concentração de MMA no copolímero.

Em homopolímeros, a variação de capacidade calorífica representa a soma das contribuições de capacidade calorífica dos grupos químicos que compõem a unidade repetitiva e está associada à diferença de mobilidade da cadeia polimérica antes e depois da transição vítrea<sup>38</sup>. Antes da transição, o polímero encontra-se no estado vítreo e tem uma mobilidade limitada. Com o aquecimento a cadeia polimérica adquire mobilidade, ou seja, o número de graus de liberdade torna-se maior, ocasionando um aumento de capacidade calorífica. Estudos realizados com copolímeros e blends de homopolímeros mostraram que a aditividade de  $\Delta C_p$  também pode ocorrer nestes casos<sup>39,40</sup>.

Este valor de  $\Delta C_p$  pode ser calculado empiricamente pela seguinte relação linear

$$\Delta C_p(A,B) = m_A \Delta C_p(A) + m_B \Delta C_p(B) \quad (14)$$

onde  $\Delta C_p(A,B)$  é a capacidade calorífica do copolímero composto pelos monômeros A e B;  $\Delta C_p(i)$  é a capacidade calorífica do homopolímero i (A ou B) e  $m_i$  é a fração molar do monômero i no copolímero<sup>38</sup>. Os valores de  $\Delta C_p$  experimentais e calculados encontram-se na tabela IV e na Figura 9. Comparando-os, observa-se que esta aditividade ocorreu apenas nas amostra contendo 10 mol% de MMA. Para as demais composições observa-se valores de  $\Delta C_p$  maiores do que os previstos pela equação 14. Uma valor maior de  $\Delta C_p$  está associado a um ganho maior no número de graus de liberdade das cadeias poliméricas. Este fato pode estar indicando que nos copolímeros o volume livre é maior devido à baixa afinidade entre as unidades repetitivas, o que dificultaria o empacotamento entre as cadeias e propiciaria um aumento no número de graus de liberdade e, conseqüentemente, no valor de  $\Delta C_p$  à temperaturas acima da transição vítrea.

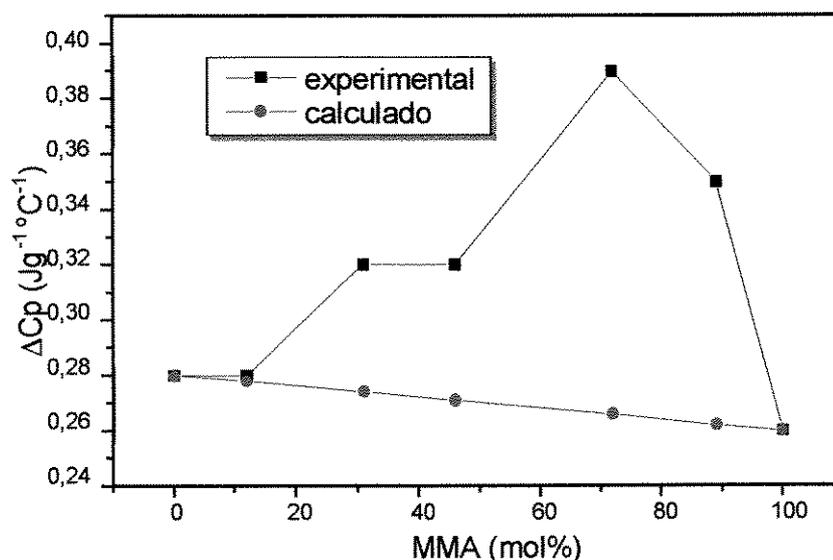


Figura 9.  $\Delta C_p$  em função da concentração de MMA no copolímero.

Os valores teóricos de densidade, novamente assumindo-se a densidade de volumes, foram estimados através da seguinte equação

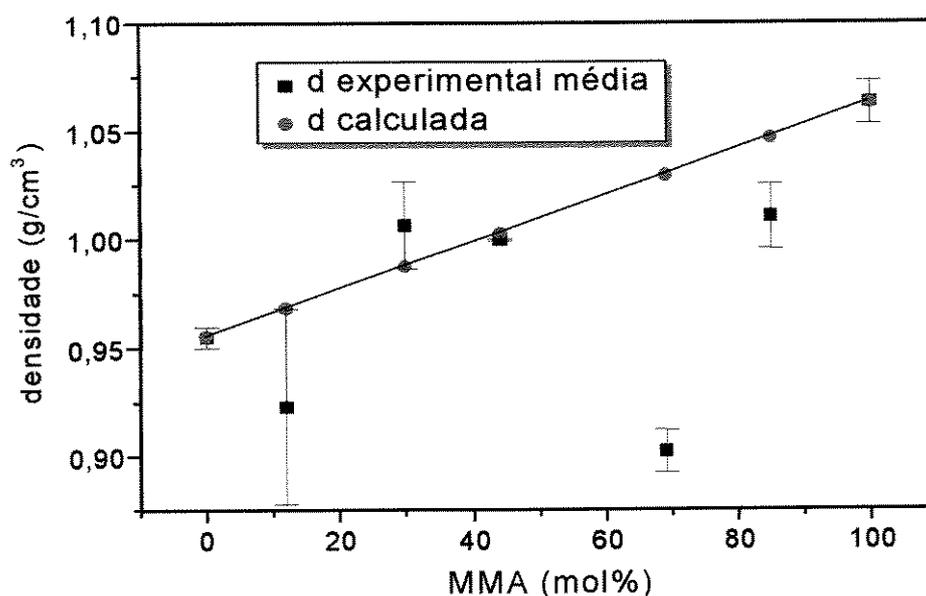
$$d = x_S d_{PS} + x_{MMA} d_{PMMA} \quad (15)$$

onde  $d$  é a densidade do copolímero,  $d_i$  a densidade do homopolímero  $i$  e  $x_i$  a fração em massa do monômero  $i$ . Os dados obtidos encontram-se na Tabela V

**Tabela V. Densidade de PS, PMMA e P(S-co-MMA)**

MMA Mol(%)	d experimental média	d calculada
0	0,955	
12	0,923	0,968
31	1,007	0,987
46	1,000	1,003
72	0,902	1,023
89	1,011	1,047
100	1,063	

Na Figura 10 é mostrada a dependência da densidade calculada e experimental com a composição dos copolímeros.



**Figura 10.** Densidade do copolímero em função da concentração de MMA

Observa-se que acima de 50 mol% em MMA a densidade dos copolímeros é menor do que a esperada considerando-se aditividade de volume. Isto implica que o volume livre no estado vítreo para estes copolímeros é maior do que o esperado para copolímeros aleatórios cujas as unidades monoméricas não diferem muito entre si com respeito a volume e a rigidez, e não apresentem interações relevantes entre elas.

A análise conjunta dos dados de densidade e  $\Delta C_p$  sugere alguns aspectos interessantes para os copolímeros P(S-co-MMA): copolímeros ricos em MMA apresentam maior volume livre no estado vítreo (densidade menor) e este, por sua vez, aumenta ainda mais na região de transição vítrea (elevado  $\Delta C_p$ ). As causas possíveis para estes efeitos seriam três: a presença de unidades estirênicas perturbaria o empacotamento das cadeias devido a presença do anel benzênico rígido; as interações de repulsão entre os monômeros e, finalmente, a combinação destas duas possibilidades.

## **IV.2. Blendas**

### **IV.2.2. Blendas de PEPI com PMMA e PS**

Os dados temperaturas e larguras de transição vítrea, obtidas a partir das curvas de DSC (Figura 11), além dos dados sobre o aspecto ótico para as blendas de PEPI e PMMA preparadas a partir de solução em THF, encontram-se na Tabela VI. A largura da transição vítrea ( $\Delta W$ ) é assumida como o intervalo entre o início e o final da transição, expresso em °C.

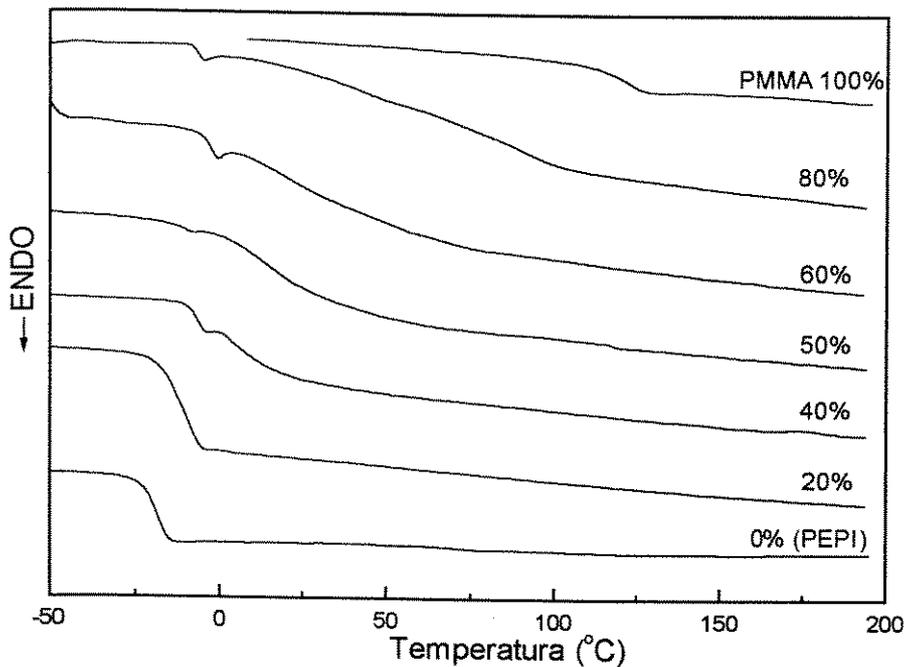


Figura 11. Curvas de DSC para blendas de PMMA e PEPI em THF

Tabela VI: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ) e aspecto óptico da blendas de PMMA e PEPI em THF

PMMA W(%)	$T_g^{(a)}$ (°C)	$\Delta W$ (°C)	Aspecto óptico
0	-20	8	Transparente
20	-11	13	Transparente
40	-11; 5	10; 27	Transparente
50	-13; 21; 118	11; 36; 10	Transparente
60	-5; 35	6; 51	Transparente
80	-7; 40; 89	4; 25; 39	Transparente
100	118	16	Transparente

(a) meia largura

Pelas análises de DSC, pode-se observar que somente a composição contendo 20 % em massa de PMMA apresentou uma única transição vítrea estreita e deslocada em relação à da PEPI pura, indicando que foi obtida uma mistura miscível nesta composição. Na composição com 40% em massa de

PMMA pode-se perceber a presença de duas fases com transições próximas, bem definidas, com valores deslocados em relação aos dos componentes puros, mostrando que esta mistura é parcialmente miscível. Com 50% em massa de PMMA, nota-se a existência de três transições, sendo que as duas com valores mais baixos encontram-se deslocadas em relação à transição da PEPI, e uma transição de baixa intensidade na região do PMMA (118°C), indicando que parte do PMMA não se misturou com a PEPI. Nas composições com teores maiores de PMMA (60 e 80%), pode-se também observar a miscibilidade parcial das misturas, pois foram detectadas pelo menos duas transições ocorrendo em faixas de temperatura intermediárias às da PEPI e do PMMA.

Apesar da heterogeneidade das misturas, os filmes obtidos são transparentes devido à semelhança de índice de refração entre os polímeros, 1,495 e 1,49, respectivamente, indicando que o aspecto visual não é um critério confiável de avaliação de miscibilidade neste sistema.

A miscibilidade entre polímeros é fortemente influenciada pelo tipo de solvente utilizado. Para se verificar se a imiscibilidade das blendas PEPI/PMMA não é devida ao THF, foram também preparadas blendas usando-se cloreto de metileno, que tem um parâmetro de solubilidade superior ao do THF ( $\delta_{\text{THF}}=18,6 \times 10^{-3}$ ,  $\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}=19,8 \times 10^{-3}$ ,  $\delta_{\text{PS}}=17,6-19,8 \times 10^{-3}$ ,  $\delta_{\text{PMMA}}=17,4-27,2 \times 10^{-3}$ ,  $\delta_{\text{PEPI}}=17,6-20,0 \times 10^{-3} (\text{J/m}^3)^{1/2}$ )<sup>41,42</sup>

Na Figura 12 são mostradas as curvas de DSC para estas misturas e na Tabela VII estão os dados referentes à transparência ótica e os resultados da análise térmica.

Tabela VII: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ) e aspecto ótico das blendas de PMMA e PEPI em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

PMMA W(%)	$T_g^{(a)}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta W$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Aspecto ótico
0	-20	8	transparente
20	-10; 69	18; 7	transparente
40	-10; 9	4; 27	transparente
50	11	46	transparente
60	-6; 113	21; 24	transparente
80	-6; 41; 112	4; 30; 29	transparente
100	118	16	transparente

(a) meia largura

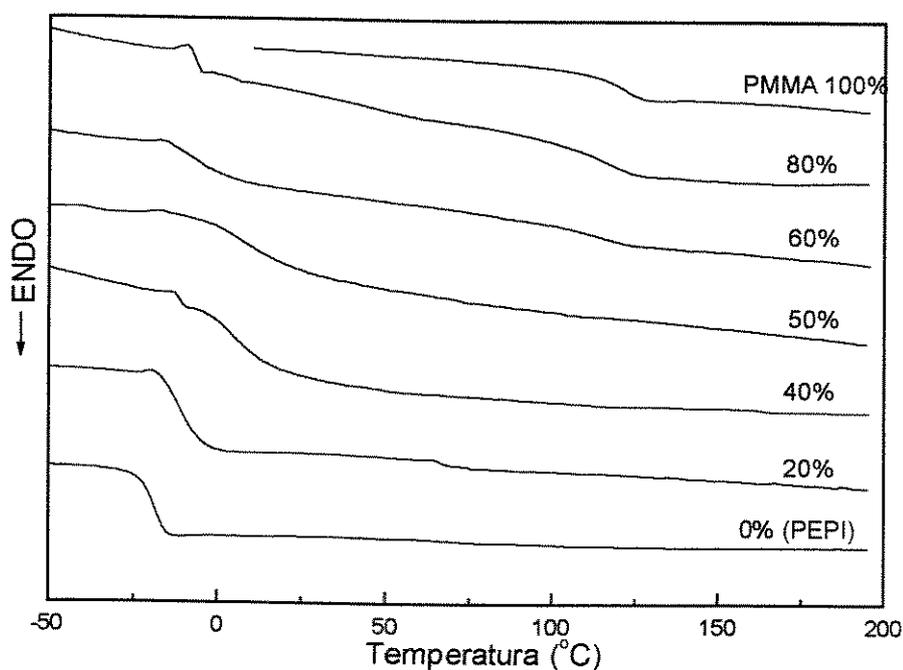


Figura 12. Curvas de DSC para blendas de PMMA e PEPI em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Pelos dados de DSC, pode-se observar que não há mudanças significativas na miscibilidade com a alteração do solvente, visto que, com exceção da composição de 50% em massa de PMMA, todas as outras apresentaram pelo menos duas fases. As mistura contendo 60 e 80% de PMMA mostram duas e três transições, respectivamente, com valores mais

próximos aos dos homopolímeros, sugerindo que a imiscibilidade é mais intensa nestas composições.

O efeito de solventes sobre a miscibilidade em blendas é conhecido e compreendido, como por exemplo, para blendas de poliestireno (PS) e poli(vinil metil éter) (PVME)<sup>43</sup>. Estas blendas apresentam uma única fase quando obtidas a partir de solução em THF, tolueno e benzeno, porém são heterogêneas quando obtidas a partir de soluções em clorofórmio e cloreto de metileno. Este efeito é explicado em termos de interações preferenciais entre um polímero com o solvente, resultando na solvatação preferencial deste e na segregação do outro polímero. Neste caso, a blenda obtida encontra-se em uma situação fora do equilíbrio termodinâmico. Se a evaporação do solvente for suficientemente lenta, a mistura poderá atingir o equilíbrio, restaurando a homogeneidade<sup>44</sup>.

As diferenças observadas nas curvas de DSC para as blendas PMMA/PEPI obtidas a partir de soluções em THF e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> provavelmente refletem as interações polímero-solvente. É importante ressaltar que se as blendas PMMA/PEPI estivessem fora do equilíbrio, o primeiro aquecimento no ensaio de análise térmica permitiria a restauração total ou parcial do equilíbrio, fazendo com que a curva obtida no segundo aquecimento da amostra apresentasse grande diferença em relação à curva obtida para o primeiro aquecimento. Isto, entretanto, não foi observado, o que indica fortemente a imiscibilidade das blendas PEPI/PMMA.

Fernandes e cols.<sup>25</sup> constataram anteriormente, através de análises de DSC e dinâmico-mecânica, a miscibilidade em blendas de PEPI e PMMA preparadas em solução e por mistura mecânica, bem como o alargamento da

transição vítrea. Este efeito foi atribuído às flutuações de composição que existem em misturas miscíveis, ou seja, à existência de segmentos de PEPI contendo mais ou menos PMMA ao redor, e não à segregação termodinâmica das fases. Higgins e cols.<sup>42</sup> também analisaram esta blenda através de outra técnica, o espalhamento de luz de ângulo baixo (SANS), e contestam esta interpretação. De acordo com este estudo, o alargamento da T<sub>g</sub> deve-se possivelmente à existência de fases separadas com diferentes T<sub>g</sub>s dentro da mistura polimérica, embora os autores não considerem esta hipótese conclusiva devido à complexidade do sistema. Em um outro trabalho desenvolvido por Reading e cols.<sup>45</sup>, onde foi utilizado a calorimetria diferencial de varredura modulada (MDSC), detectou-se a presença de duas transições largas em blendas contendo mais que 70% em PMMA, que foi atribuída à imiscibilidade entre os polímeros, mas também de maneira não conclusiva.

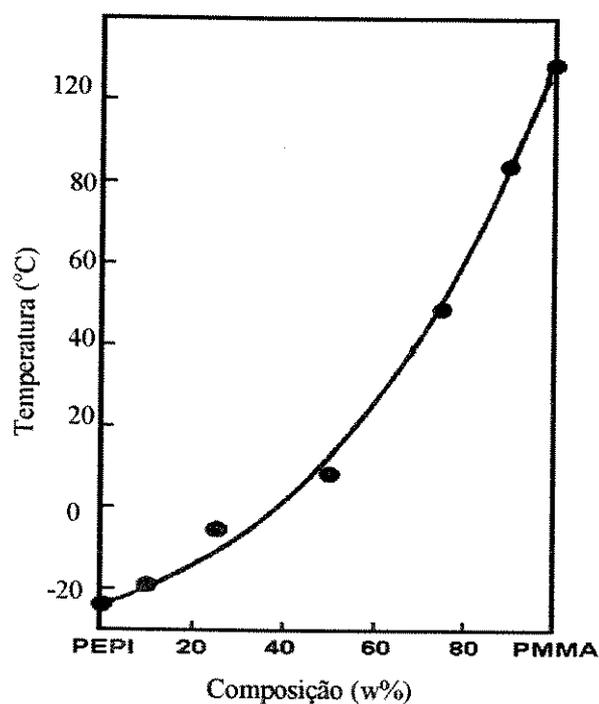
Os dados sobre as massas molares dos polímeros usados por estes autores, bem como os dos polímeros deste trabalho encontram-se na Tabela VIII.

**Tabela VIII. Massas molares dos polímeros PMMA e PEPI**

	PMMA		PEPI	
	Mw <sup>(a)</sup> (Kg/mol)	Mw/Mn <sup>(a)</sup>	Mw <sup>(a)</sup> (Kg/mol)	Mw/Mn <sup>(a)</sup>
<b>Fernandes<sup>25</sup></b>	130	2,5	555	2,0
<b>Higgins<sup>43</sup></b>	130	2,2	566	2,0
<b>Reading<sup>46</sup></b>	199	2,0	195	2,5
<b>Este trabalho</b>	103	2,5	627	3,7

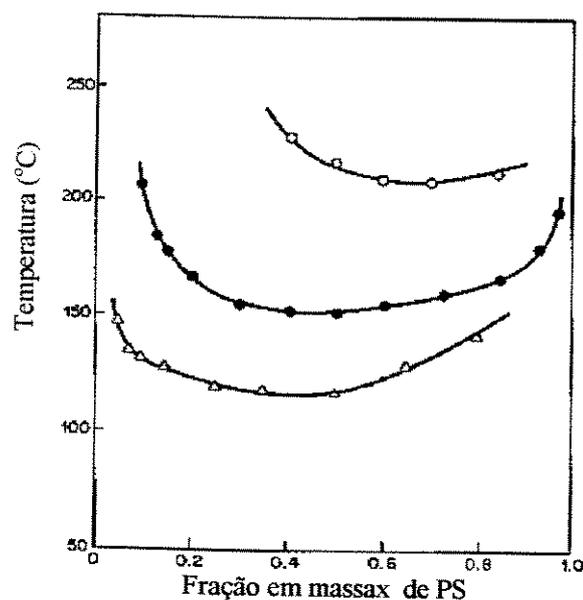
(a) determinada por GPC

A diferença entre o comportamento de fases observada pelos diferentes autores pode ser entendida em termos de massa molar. A blenda PMMA/PEPI tem sido discutida na literatura como apresentando um comportamento de fases do tipo LCST (temperatura crítica de solução inferior), como indicado esquematicamente na Figura 13<sup>46</sup>.



**Figura 13.** Diagrama de fases para a blenda PEPI/PMMA<sup>46</sup>.

A teoria de Flory-Huggins prevê a diminuição da janela de miscibilidade com o aumento da massa molar dos componentes de uma mistura polimérica, e este fato tem sido constatado experimentalmente, como pode ser visto na Figura 14 para a blenda PS/PVME<sup>47</sup>.



**Figura 14.** Diagramas de fases para blendas PS/PVME. A massa molar de PVME permanece constante e de B varia na seguinte ordem: (O)10000, (●)20400, (Δ)51000 correspondem às curvas no gráfico<sup>48</sup>.

Os dados da Tabela VIII mostram que não há uma grande diferença entre os valores de  $M_w$  para os polímeros usados por Fernandes e cols.<sup>25</sup>, Higgins e cols.<sup>42</sup> e neste trabalho. Entretanto, a polidispersão da PEPI usada neste trabalho é maior, significando que há cadeias maiores e menores do que as do elastômero dos demais autores. Parece razoável que a fração de uma massa molar maior seja então responsável pela imiscibilidade.

A miscibilidade parcial observada em algumas composições reforça esta idéia. As cadeias maiores não se solubilizam no PMMA, as de massa molar intermediária solubilizam-se parcialmente e as menores se solubilizam.

É interessante observar que no trabalho de Reading e cols.<sup>44</sup> há evidências de separação de fases, apesar da PEPI ter uma massa molar bastante inferior a dos demais trabalhos. Neste caso, provavelmente o aumento de massa molar do PMMA seja a causa da imiscibilidade.

As blendas de PEPI com PS mostram um comportamento de imiscibilidade total (Figura 15 e Tabela IX), pois em todas as composições são observadas duas transições nas mesmas regiões dos homopolímeros. Os filmes apresentam heterogeneidade em escala macroscópica, pois além de serem todos opacos, nas composições com teores maiores de PS pôde-se perceber a existência de fases elásticas macroscópicas, correspondentes à PEPI, mescladas com fases mais rígidas, correspondentes ao termoplástico.

A existência de picos endotérmicos ao redor de 0°C nas amostras contendo 80,60 e 50% de PS deve-se possivelmente à condensação de água no equipamento de DSC durante a etapa de resfriamento até -80°C, e não à umidade das amostras, pois elas foram exaustivamente secas antes de serem analisadas.

Os valores de variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) para estas blendas indicam que há segregação total de fases, pois os valores experimentais são muito próximos dos calculados com base apenas na proporção de cada componente da mistura.

**Tabela IX: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ), variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) calculada e experimental e aspecto ótico da blendas de PMMA e PS**

PS W(%)	$T_g^{(a)}$ (°C)	$\Delta W$ (°C)	$\Delta C_p$ (exp) $Jg^{-1}oC^{-1}$	$\Delta C_p$ (calculada) $Jg^{-1}oC^{-1}$	Aspecto ótico
0	-20	8	0,49		transparente
20	-18; 100	7; 10	0,13; 0,22	0,10; 0,22	opaco
40	-19; 109	8; 8	0,23; 0,20	0,20; 0,17	opaco
50	-19; 109	8; 10	0,26; 0,20	0,24; 0,14	opaco
60	-20; 108	9; 10	0,33; 0,14	0,29; 0,11	opaco
80	-20; 108	8; 10	0,43; 0,08	0,39; 0,06	opaco
100	100	29	0,28		transparente

(a) meia altura

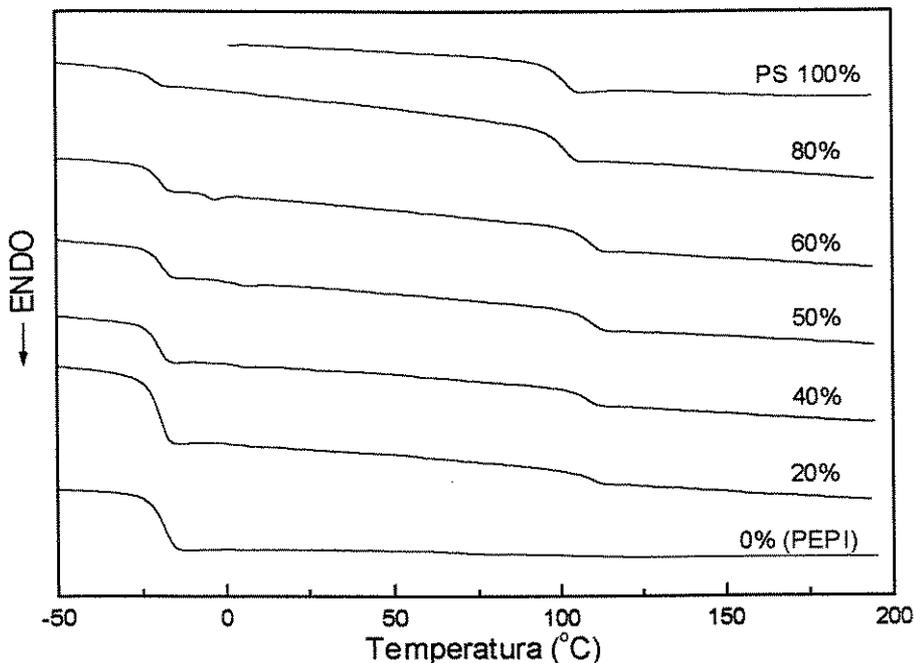


Figura 15. Curvas de DSC para blendas de PEPI e PS

#### **IV.2.2. Blendas de PEPI e P(S-co-MMA)**

Os dados referentes ao aspecto ótico, temperaturas de transição vítrea, larguras das transições e valores de capacidade caloríficas, obtidas a partir das curvas de DSC (Figuras 16 a 20) para as blendas de PEPI e P(S-co-MMA) encontram-se nas Tabelas X à XIV.

É importante destacar que como as massas molares e a polidispersão dos copolímeros não variam muito entre si (Tabela III), estes fatores não devem ser a causa da diferença observada para o comportamento de fases das blendas.

Tabela X: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ), variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) calculada e experimental e aspecto ótico da blendas de P(S-co-MMA) 1:9 e PEPI

P(S-co-MMA) W(%)	$T_g^{(a)}$ (°C)	$\Delta W$ (°C)	$\Delta C_p$ (exp) $Jg^{-1}°C^{-1}$	$\Delta C_p$ (calculada) $Jg^{-1}°C^{-1}$	Aspecto ótico
0	-20	8	0,49		transparente
20	-14	25	0,44	0,46	transparente
40	5	23	0,40	0,43	transparente
50	6	59	0,52	0,42	transparente
60	39	84	0,63	0,41	transparente
80	85	37	0,31	0,38	transparente
100	115	17	0,35		transparente

(a) meia largura

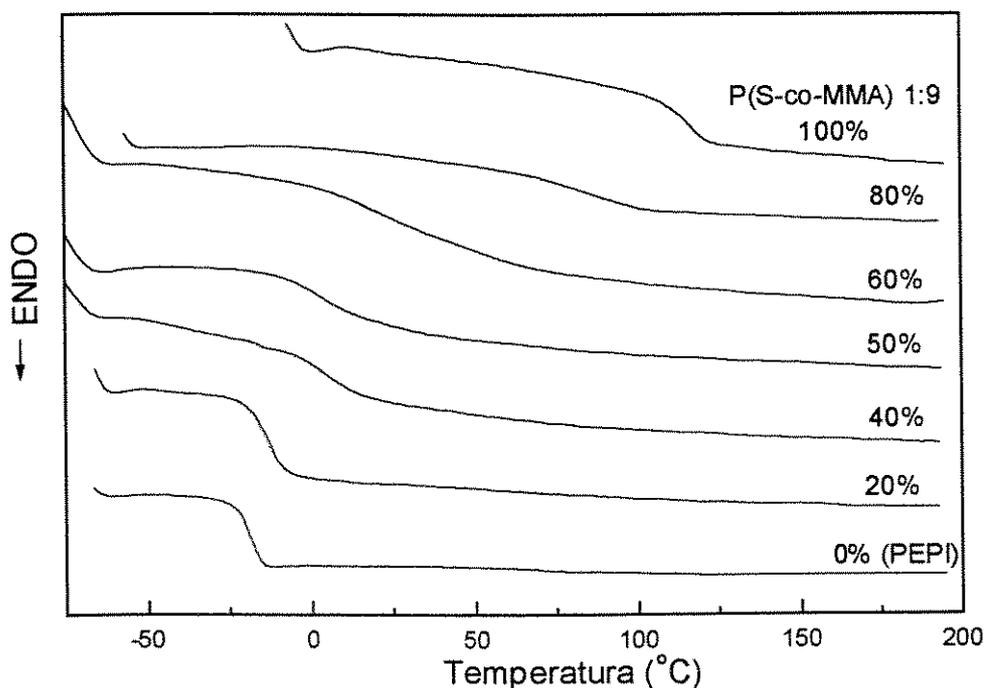


Figura 16: Curvas de DSC para as blendas (a) P(S-co-MMA) 1:9 e PEPI.

Tabela XI: Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ), variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) calculada e experimental e aspecto ótico da blendas de P(S-co-MMA) 1:3 e PEPI

P(S-co-MMA) W(%)	$T_g^{(a)}$ (°C)	$\Delta W$ (°C)	$\Delta C_p$ (exp) $Jg^{-1}C^{-1}$	$\Delta C_p$ (calculada) $Jg^{-1}C^{-1}$	Aspecto ótico
0	-20	8	0,49		transparente
20	-8	32	0,46	0,47	transparente
40	4	46	0,43	0,45	transparente
50	5	68	0,51	0,44	transparente
60	25	99	0,63	0,43	transparente
80	32	131	0,65	0,41	transparente
100	114	14	0,39		transparente

(a) meia largura

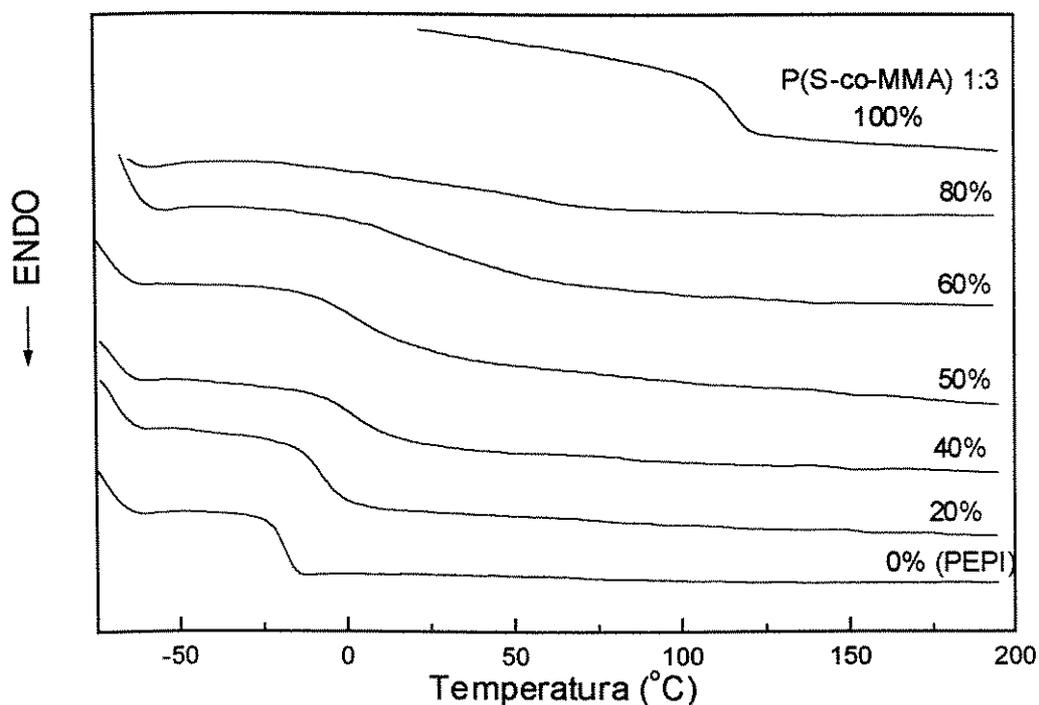


Figura 17: Curvas de DSC para as blendas P(S-co-MMA) 1:3 e PEPI

Para as blendas de PEPI com o copolímero contendo 90 e 75 mol em MMA (Figuras 16 e 17) observa-se uma única transição vítrea para todas as composições, indicando miscibilidade devido às interações entre os H  $\alpha$  da PEPI e os grupos carbonila do MMA. As transições são largas, especialmente nas blendas ricas em P(S-co-MMA), refletindo a existência de microheterogeneidades, causadas provavelmente pela alta massa molar da PEPI em relação a dos copolímeros.

Os dados de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) indicam que a regra da aditividade é obedecida nas blendas contendo 20, 40 e 80 % em massa de P(S-co-MMA) 1:9 e nas blendas com 20 e 40 % em massa de P(S-co-MMA)1:3. As outras composições mostram valores superiores aos calculados provavelmente devido à microheterogeneidade destes polímeros. A presença de diversos microambientes faz com que a capacidade calorífica total seja uma função das capacidades caloríficas de cada microambiente.

A transparência dos filmes condiz com os resultados da análise térmica, mas, como dito anteriormente, este critério deve ser avaliado com cuidado em virtude da proximidade dos índices de refração dos polímeros.

Blendas com o copolímero contendo 50 mol % em estireno e PEPI apresentam transições vítreas ainda mais largas, sendo que na composição de 80% e 60% em massa de P(S-co-MMA) 1:1 são observadas duas transições largas, deslocadas em relação as transições dos componentes puros (Tabela XII e Figura 18).

Tabela XII. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ) e aspecto ótico das blendas de P(S-co-MMA) 1:1 e PEPI

P(S-co-MMA) W(%)	$T_g^{(a)}$ (°C)	$\Delta W$ (°C)	Aspecto ótico
0	-20	8	transparente
20	-13	14	transparente
40	0;84	32; 34	opaco
50	25	74	opaco
60	47	100	opaco
80	23; 98	63; 20	opaco
100	104	8	transparente

(a) meia largura

Devido ao grande alargamento das transições, a determinação da variação da capacidade calorífica torna-se difícil e incerta, portanto, este parâmetro não foi determinado para as blendas de P(S-co-MMA) e PEPI.

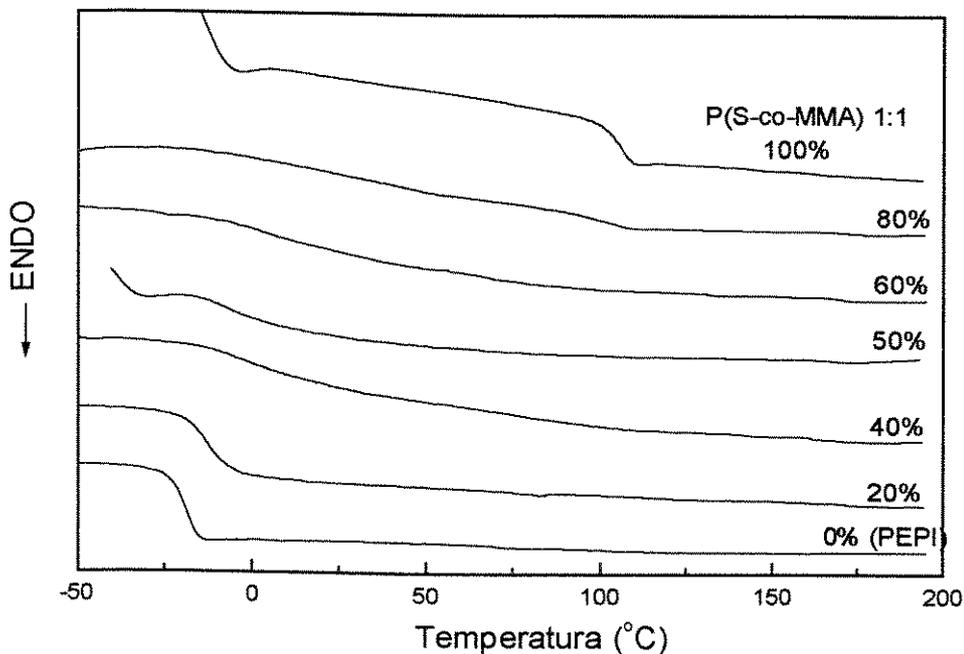


Figura 18. Curvas de DSC para a blenda P(s-co-MMA) 1:1 e PEPI.

Já copolímeros contendo 75 mol% em estireno são imiscíveis com a PEPI, pois são observadas duas transições vítreas bem definidas na região de transição dos polímeros puros para todas as composições (Tabela XIII e Figura

19). Além disso foram obtidos filmes opacos, característicos de sistemas heterogêneos.

A variação de capacidade calorífica mostrou um comportamento aditivo, comprovando a existência de duas fases distintas, sem microheterogeneidades.

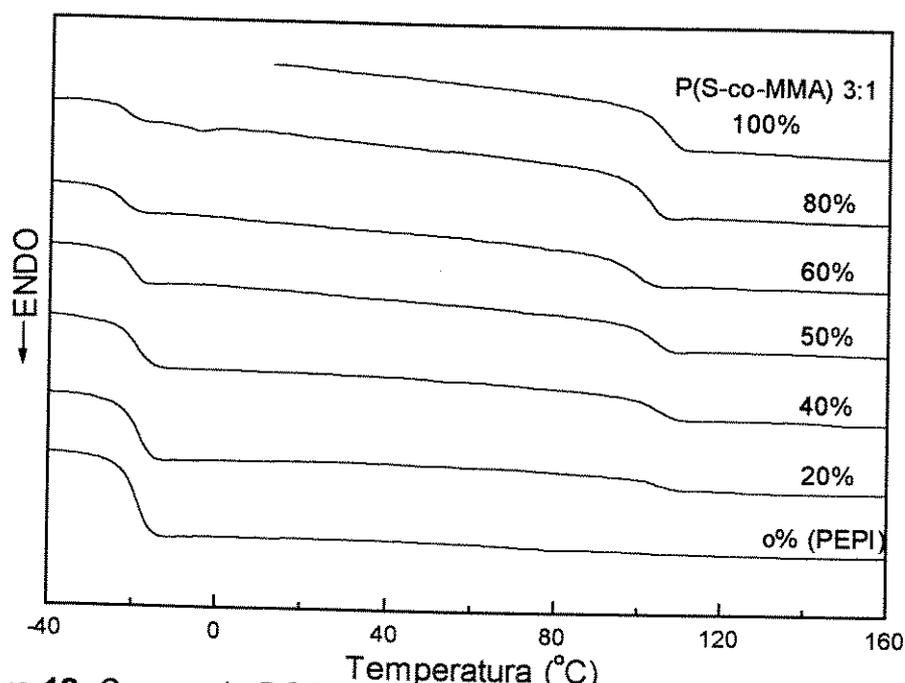


Figura 19. Curvas de DSC para a blenda P(S-co-MMA) 3:1 e PEPI.

Tabela XIII. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ), variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) calculada e experimental e aspecto óptico da blendas de P(S-co-MMA) 3:1 e PEPI

P(S-co-MMA) W(%)	$T_g^{(a)}$ (°C)	$\Delta W$ (°C)	$\Delta C_p$ (exp) $Jg^{-1}C^{-1}$	$\Delta C_p$ (calculada) $Jg^{-1}C^{-1}$	Aspecto ótico
0	-20	8	0,49	0,49	transparente
20	-20; 104	8; 9	0,39; 0,06	0,39; 0,06	opaco
40	-20; 104	8; 8	0,27; 0,12	0,29; 0,12	opaco
50	-22; 103	9; 9	0,22; 0,17	0,25; 0,16	opaco
60	-22; 97	7; 10	0,17; 0,20	0,20; 0,12	opaco
80	-21; 100	7; 10	0,084; 0,22	0,10; 0,25	opaco
100	105	13	0,31	0,31	transparente

(a) meia altura

As blendas com copolímeros contendo 90% de estireno, P(S-co-MMA) 9:1, mostraram-se imiscíveis com a PEPI até a composição de 50% em massa do copolímero, e apresentaram também aditividade de  $\Delta C_p$ . Blendas contendo 60 e 80% em massa do copolímero são transparentes e apresentam uma transição larga na região intermediária às transições dos dois polímeros (Tabela XIV e Figura 20), sugerindo a formação de misturas miscíveis.

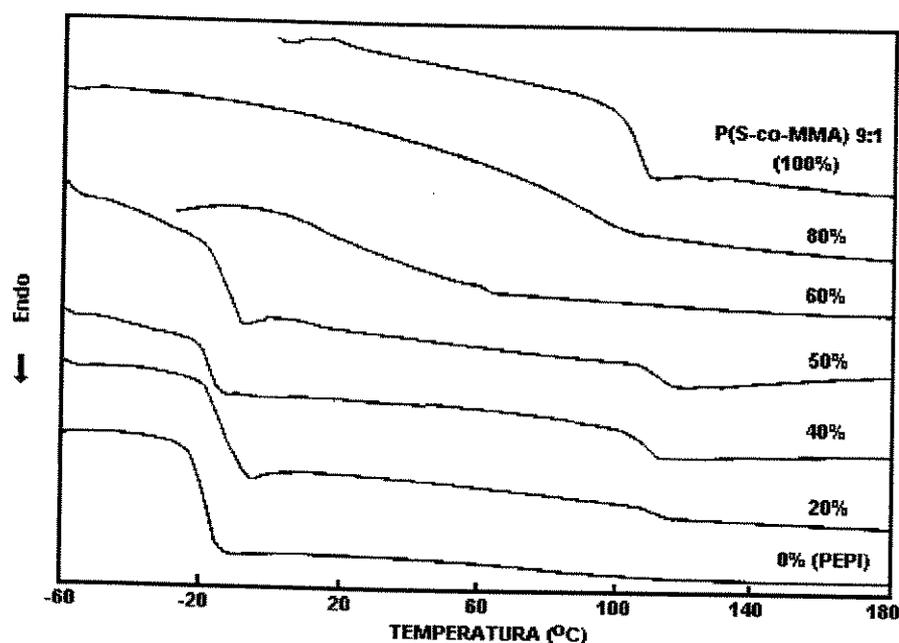


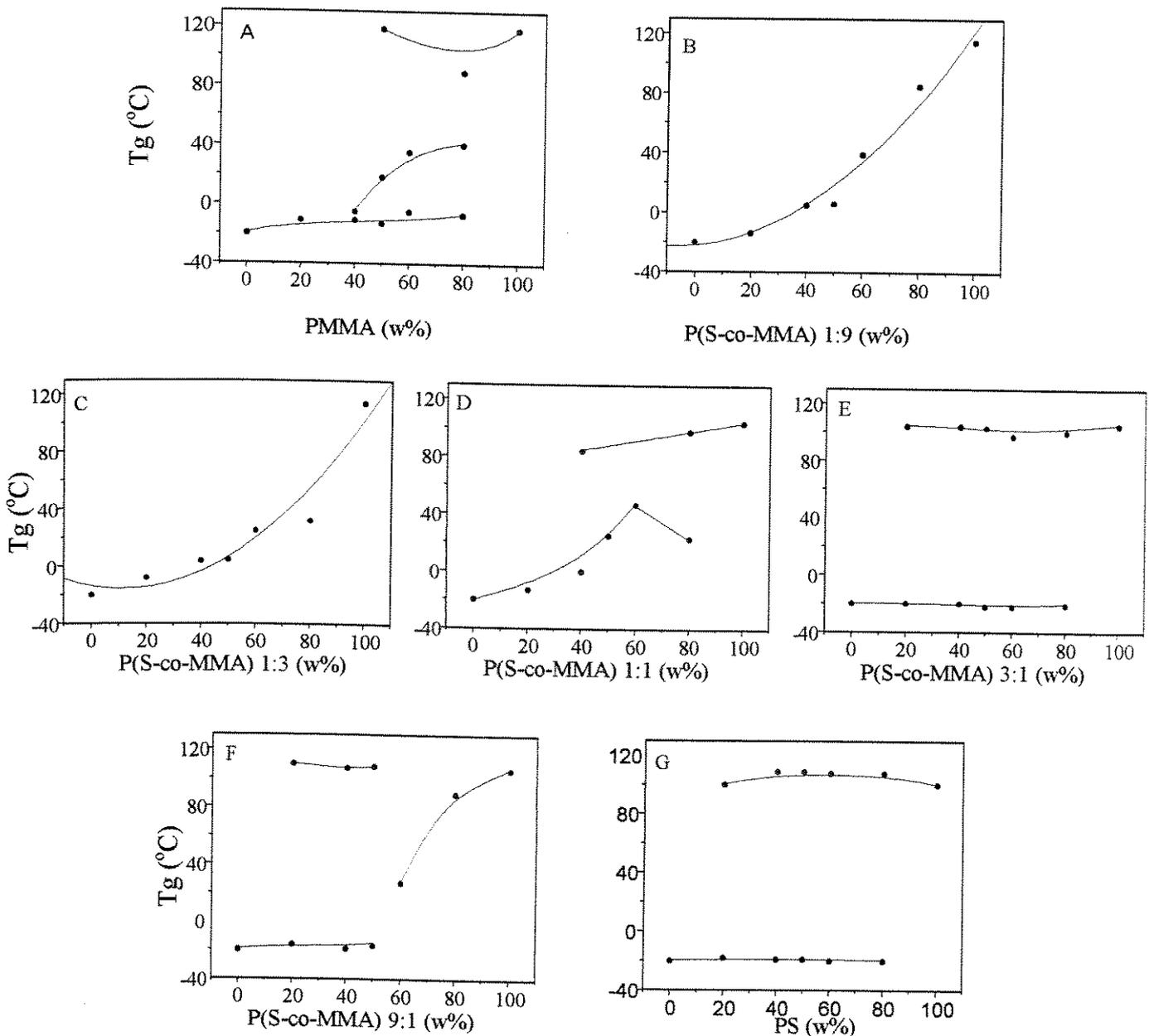
Figura 20: Curvas de DSC para a blenda P(S-co-MMA) 9:1 e PEPI

Tabela XIV. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), largura de transição ( $\Delta W$ ), variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) calculada e experimental e aspecto óptico da blendas de P(S-co-MMA) 9:1 e PEPI

P(S-co-MMA) W(%)	$T_g^{(a)}$ (°C)	$\Delta W$ (°C)	$\Delta C_p$ (exp) $Jg^{-1}C^{-1}$	$\Delta C_p$ (calculada) $Jg^{-1}C^{-1}$	Aspecto óptico
0	-20	8	0,49	0,49	transparente
20	-16; 110	13; 13	0,39; 0,05	0,31; 0,07	opaco
40	-19; 107	7; 11	0,24; 0,13	0,29; 0,14	opaco
50	-17; 108	8; 9	0,32; 0,10	0,25; 0,18	opaco
60	27	60	0,34	—	transparente
80	89	36	0,23	—	transparente
100	106	12	0,36	—	transparente

(a) meia altura

Os diagramas de miscibilidade para estas blendas encontram-se na Figura 21. Nas composições em que estas blendas são miscíveis, observa-se um desvio negativo da linearidade. Isto é causado pela presença do componente elastomérico, que dá mais mobilidade às cadeias do termoplástico.



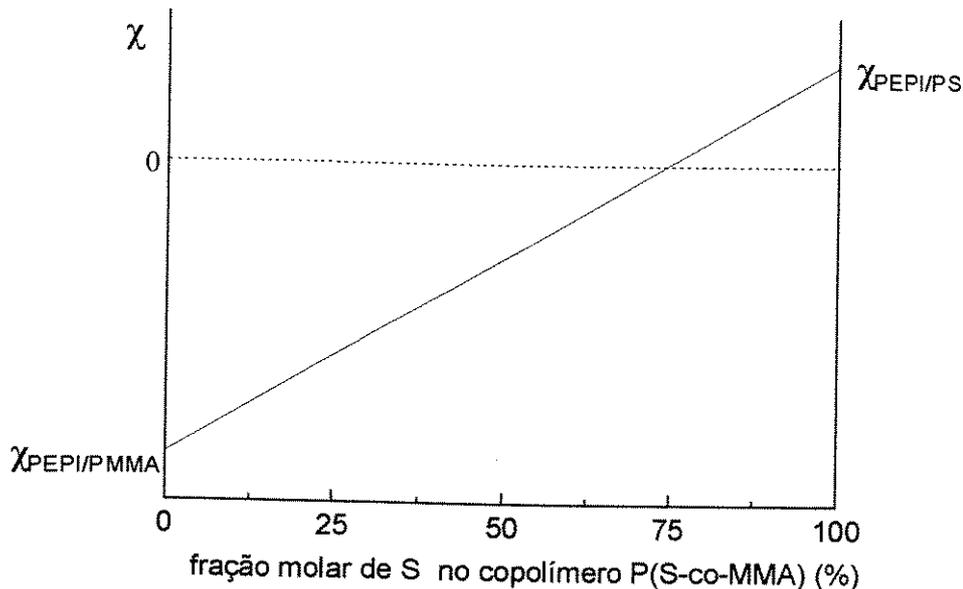
**Figura 21.** Diagramas de fase para as blendas de PEPI e (A) PMMA, (B) P(S-co-MMA) 1:9, (C) P(S-co-MMA) 1:3, (D) P(S-co-MMA) 1:1, (E) P(S-co-MMA) 3:1, (F) P(S-co-MMA) 9:1 e (G) PS

### IV.3. Efeito da copolimerização na miscibilidade das blendas

O modelo de Paul e cols.<sup>4</sup> para blendas de homopolímeros e copolímeros parte do princípio de que os parâmetros de interação  $\chi$  para os diferentes pares de polímeros é independente da composição da blenda, porém é dependente da composição do copolímero. Entretanto os resultados experimentais obtidos para as blendas PEPI/PMMA (Tabela VII) indicam forte dependência de  $\chi_{PEPI/PMMA}$  com a composição, o que se reflete na coexistência de fases miscíveis com composições definidas, as quais estão associadas diferentes temperaturas de transição vítreas. Os parâmetros de interação entre a PEPI e os segmentos de metacrilato de metila e os segmentos de estireno no copolímero,  $\chi_{PEPI/MMA}$  e  $\chi_{PEPI/S}$ , não são conhecidos e, segundo o modelo de Balazs e cols.<sup>18</sup> e de Cantow e cols.<sup>19</sup>, a distribuição dos monômeros na cadeia polimérica afeta estes valores. Como aproximação, foi considerada apenas a tendência de  $\chi_{PEPI/MMA}$  e  $\chi_{PEPI/S}$ , ou seja, se são positivos ou negativos, com base no comportamento de fases das blendas PEPI/PMMA e PEPI/PS. Assim, para blendas miscíveis de PEPI/PMMA foi atribuído um valor negativo para  $\chi_{PEPI/PMMA}$ . Para blendas PEPI/PMMA parcialmente miscíveis e blendas PEPI/PS foi atribuído um valor positivo para  $\chi$ . Este fato torna ainda mais complexa a interpretação do comportamento de fases das blendas PEPI/P(S-co-MMA).

O caso mais simples para se analisar é a mistura PEPI/P(S-co-MMA) contendo 80% do elastômero. Como a correspondente blenda PMMA PEPI é miscível, a ela deve estar associado um valor negativo de  $\chi_{PEPI/PMMA}$ . A mistura de PEPI com PS é imiscível, correspondendo a um valor positivo de

$\chi_{PEPI/PS}$ . Na Figura 22 é esquematizado o diagrama de fases para blendas de PEPI/P(S-co-MMA) contendo 80% do elastômero.

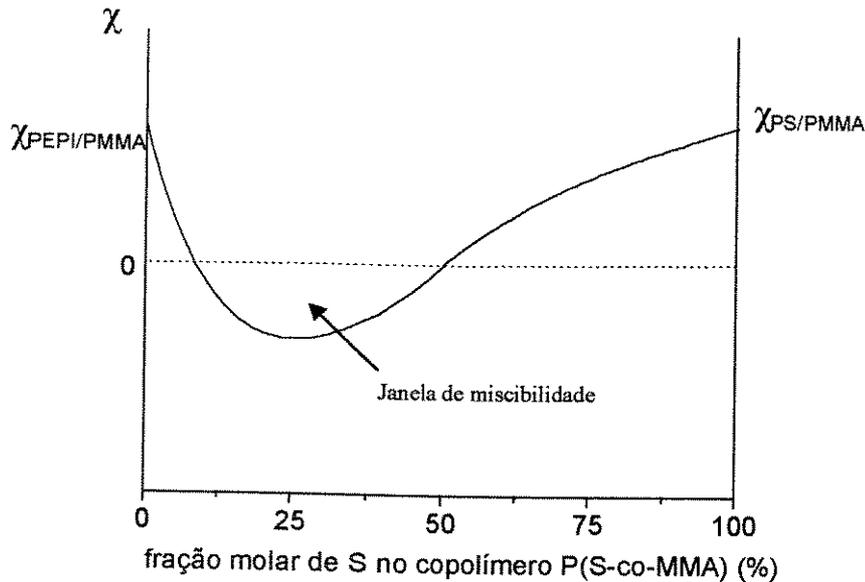


**Figura 22.** Diagrama de fases para a blenda PEPI/P(S-co-MMA) contendo 80% em massa de PEPI.

A linha cheia representa o comportamento aditivo dos parâmetros  $\chi_{PEPI/PMMA}$  e  $\chi_{PEPI/PS}$ . Experimentalmente, observou-se que blendas contendo 80% de PEPI são miscíveis, ou seja,  $\chi_{PEPI/P(S-co-MMA)} < 0$ , quando o copolímero contém menos que 75 mol% em estireno. Acima deste teor a blenda é imiscível ( $\chi_{PEPI/P(S-co-MMA)} > 0$ ). Este comportamento está de acordo com o previsto pelo modelo; com um provável desvio negativo do parâmetro  $\chi_{PEPI/P(S-co-MMA)}$  em relação à linearidade devido à forte repulsão entre as unidades de estireno e metacrilato de metila no copolímero, como evidenciado pelos dados de densidade e variação de capacidade calorífica.

Para blendas PEPI/PMMA contendo 60% em massa do elastômero, foi observado um caso de miscibilidade parcial (Tabela VII), com duas fases

coexistindo, sendo atribuído um valor positivo para  $\chi_{PEPI/PMMA}$ . Na Figura 23 tem-se uma representação esquemática do diagrama de fases para a mistura PEPI/P(S-co-MMA) contendo 60% em massa de PEPI em função da composição do copolímero.



**Figura 23.** Diagrama de fases para a blenda PEPI/P(S-co-MMA) contendo 60% em massa de PEPI.

Analisando os resultados de DSC para as blendas PEPI/P(S-co-MMA) pôde-se verificar que estas são miscíveis para teores de estireno menores que 50% em mol.

Pelo modelo de Paul e cols.<sup>4</sup>, nesta situação em que  $\chi_{PEPI/PMMA}$  e  $\chi_{PEPI/PS}$  são positivos, só haverá miscibilidade quando o parâmetro de interação do copolímero,  $\chi_{S/MMA}$ , obedecer a seguinte condição:

$$\chi_{S/MMA} > (\sqrt{\chi_{PEPI/PMMA}} + \sqrt{\chi_{PEPI/PS}})^2$$

A interação da PEPI com os monômeros de estireno e metacrilato de metila favorece a miscibilidade por diluir o efeito de repulsão entre eles criando a janela de miscibilidade observada.

O mesmo comportamento é observado para blendas PEPI/P(S-co-MMA) contendo menos de 60% em massa de PEPI.

Entretanto, considerar  $\chi_{PEPI/PMMA}$  positivo para misturas parcialmente miscíveis é uma aproximação grosseira, pois a cada fase miscível está associado um valor negativo para  $\chi$ . Muito provavelmente a miscibilidade parcial em blendas PEPI/PMMA é também responsável pela janela de miscibilidade na blendas de 20% e 40% em massa de PEPI com o copolímero contendo 90% em mol de estireno, uma vez que este comportamento não era esperado, visto que as blendas com um teor menor deste monômero (75% em mol) mostraram segregação de fases.

Outro efeito que o modelo de Paul e cols.<sup>4</sup> não considera é a distribuição dos monômeros no copolímero. Em um estudo de Winey e cols.<sup>48</sup> para blendas de PMMA com copolímeros P(S-co-MMA) aleatórios e alternados, observou-se que a blenda com o copolímero alternado apresentou miscibilidade até a composição de 60% em PMMA, e que a blenda com o copolímero aleatório apresentou uma janela de miscibilidade menor, de até 28% em PMMA, apesar deste copolímero ter uma distribuição dos monômeros predominantemente alternada. Esta grande diferença de faixa de miscibilidade indica que mesmo uma pequena variação na estrutura do copolímero pode alterar drasticamente as interações entre os polímeros e, portanto, a miscibilidade.

## V. CONCLUSÃO

Os copolímeros de estireno e metacrilato de metila, P(S-co-MMA), sintetizados em solução apresentam um caráter aleatório, de acordo com análises de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, mas com tendência a se alternar.

O comportamento da transição vítrea, da variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) e da densidade dos copolímeros indicam a baixa afinidade entre os monômeros de estireno e metacrilato de metila.

Blendas de PEPI e PMMA apresentaram miscibilidade parcial, a qual foi atribuída à elevada massa molar e distribuição da PEPI.

As blendas entre a PEPI e os copolímeros P(S-co-MMA) com distribuição aleatória dos monômeros mostraram um comportamento de fases muito complexo, existindo a janela de miscibilidade prevista pelo modelo de Paul e cols.<sup>4</sup>. Entretanto, este modelo esbarra com a miscibilidade parcial da mistura PEPI/PMMA, sendo que os parâmetros de interação referentes a cada uma das fases também deveriam ser considerados. Além disso, a distribuição dos monômeros no copolímero, que não pôde ser determinada experimentalmente, deve também influir no comportamento observado nas blendas PEPI/P(S-co-MMA).

---

---

**VI. BIBLIOGRAFIA**

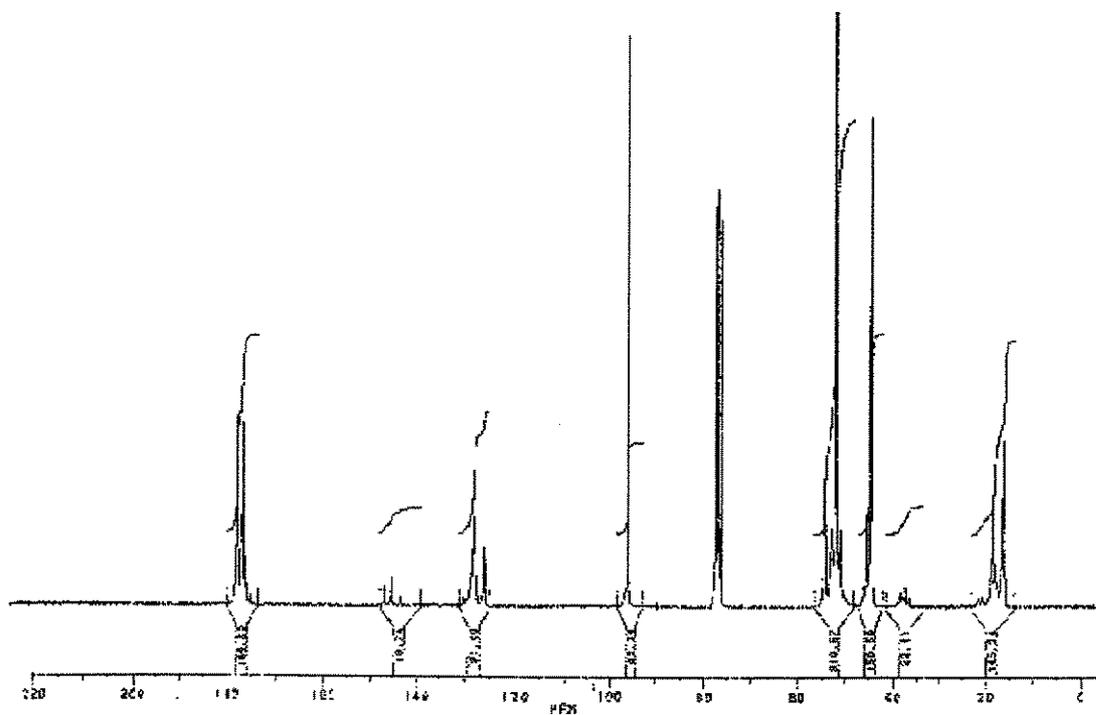
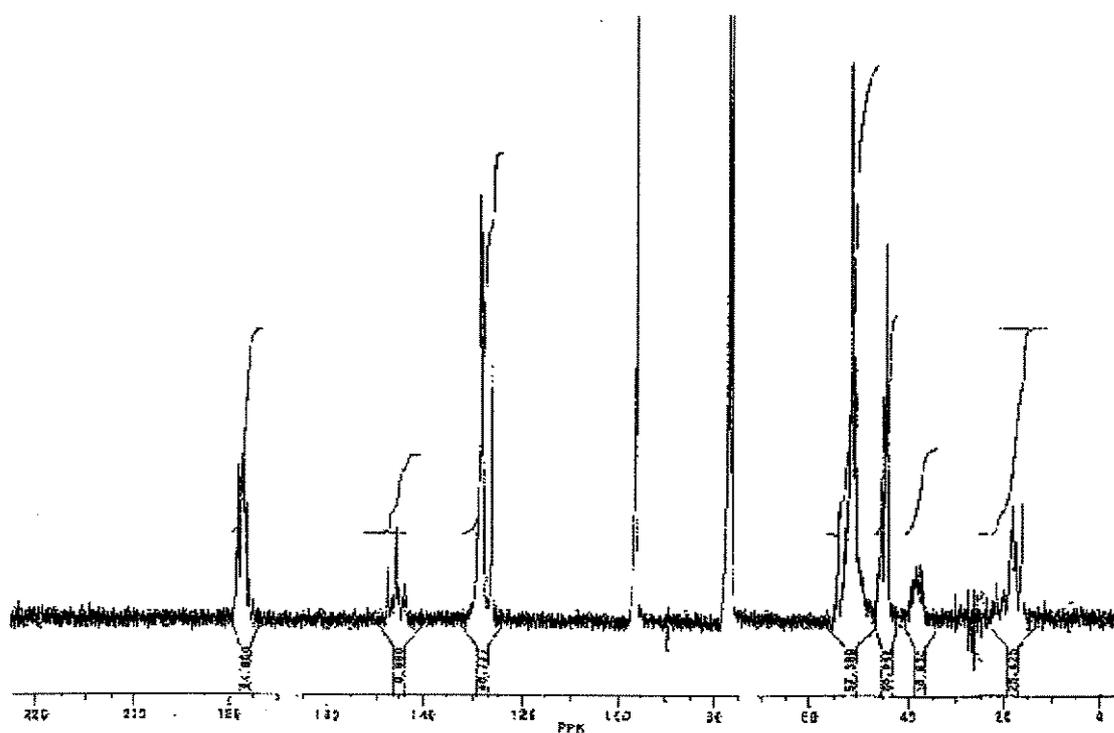
---

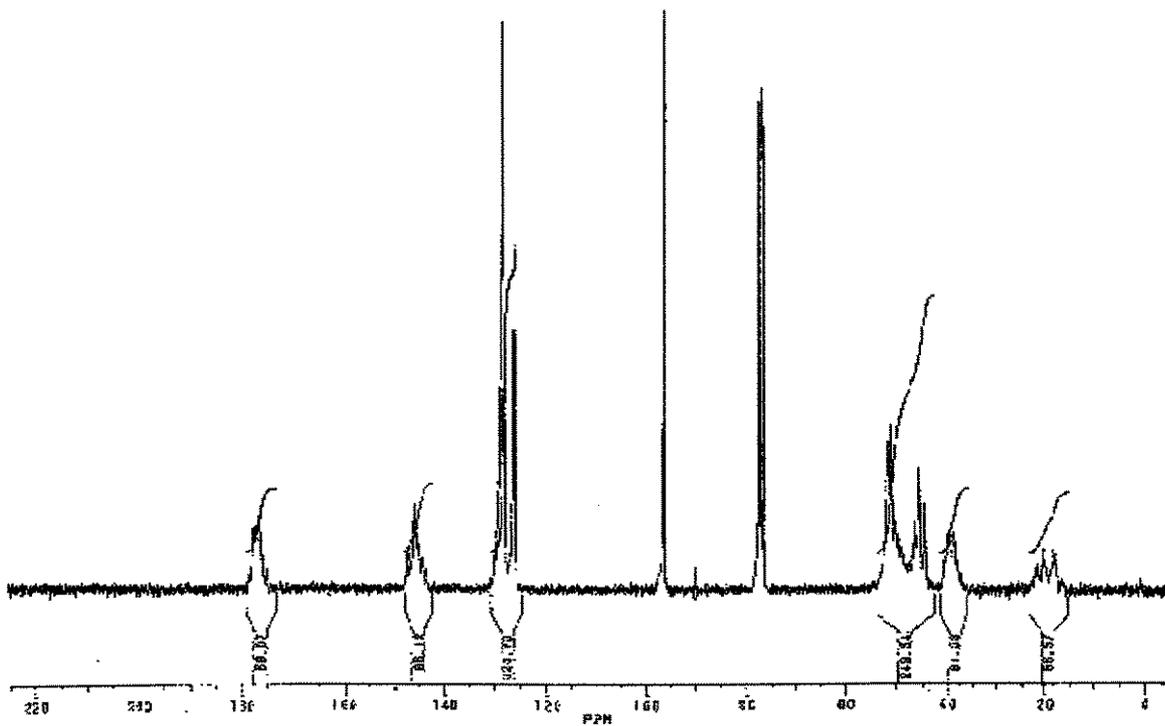
- [1]Paul, D. R.; Barlow, J. W. e Keskkula, H., em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, B. (eds.), 2<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1988, vol. 12, p.399
- [2]Ultracki, L. A., "Polymer alloys and blends", Hanser Publishers, Nova Iorque, 2 (1990)
- [3]Olabisi, O.; Robeson, L. M. e Shaw, M. T.; "Polymer-polymer miscibility", Academic Press, Nova Iorque, 1931 (1979)
- [4]Paul, D. R.; Barlow, J. W., *Polymer*, **25**, 487 (1984)
- [5]Stein, D. J.; Jung, R. H.; Illers, K. H. e Hendus, H., *Angew. Makrom. Chem.*, **36**, 89 (1974)
- [6]Hammer, C. F., *Macromolecules*, **4**, 69 (1971)
- [7]Zakrewski, G. A., *Polymer*, **14**, 347 (1973)
- [8]Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P., *Macromolecules*, **27**, 1489(1994)
- [9]Olabisi, O., *Polyblends*, em: "Encyclopedia of Chemical Technology",
- [10]Mayo, F. R. e Lewis, F. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2054 (1943)
- [11]Tyrrell, D. A., *Copolymerization*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, B. (eds.), 2<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1986, vol. 4, p.192
- [12]Mayo, F. R.; Walling, C.; Lewis, F. M. R. e Hulse, W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 523 (1948)
- [13]Odián, G., "Principles of polymerization", John Wiley & Sons, Nova Iorque, 428 (1981)
- [14]Meister, B. J. e Malanga, M. T., *Styrene Polymers*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, B. (eds.), 2<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1989, vol. 16, p.39
- [15]Cowie, J. M. G., *Miscibility*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, B. (eds.), 2<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1989, vol. suplementar, p.455
- [16]Flory, P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 549 (1953)

- 
- [17]Malik, T. M.; Prud'homme, *Macromolecules*, **16**, 311 (1983)
- [18]Balazs, A. C.; Sanchez, I. C.; Epstein, I. R.; Karazs, F. E. e MacKnight J., *Macromolecules*, **18**, 2188 (1985)
- [19]Cantow, H. J. e Schulz, O., *Polym. Bull.*, **15**, 499 (1986)
- [20]Seymor, R. B. e Carraher Jr., C. E. "Polymer Chemistry", 1<sup>o</sup> ed., Ed. Marcel Dekker Inc., Nova Iorque, 285 (1981)
- [21]Body, R. W. e Kyllingstad, V. L., *1,2 Epoxide Polymers*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, B. (eds.), 2<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1986, vol. 6, p.308
- [22]Dunn, J., *Rubber 3. Synthetic*, em: "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Elvers, B., Hawkins, S., Russey, W. e Schulz, G. (eds.), VCH, Weinheim, 1993, vol. A23, p.298
- [23]Fernandes, A. C.; Barlow, J. W. e Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 197 (1984)
- [24]Fernandes, A. C.; Barlow, J. W. e Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5481(1986)
- [25]Fernandes, A. C.; Barlow, J. W. e Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6073 (1986)
- [26]Quipeng, G., *Polymer Commun.*, **32**, 62 (1991)
- [27]Hongquan, X; Xin, C., *Polym. J.*, **20**(2), 153 (1988)
- [28]Bellamy, L. J., "The Infrared spectra of complex molecules", John Wiley & Sons, Londres, 54 e 130 (1954)
- [29]Mori, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 547 (1989)
- [30]Bovey, F. A., "Chain structure and conformation of molecules", Academic Press, Londres, 51 (1982)
- [31]Aerdt, A. M.; Haan, J. W. e German, A. L., *Macromolecules*, **26**, 1965 (1993)
- [32]Brar, A. S. e Kapur, G. S, *Polymer J.*, **20**(5), 371 (1988)
- [33]Katrisky, A. R.; Smith, A. e Weiss, D. E., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1547 (1974)
- [34]Kato, Y.; Ando, I. e Nishioka, A., *Nippon Kagaku Kaishi*, 501 (1975)
- [35]Bovey, F. A., *J. Polymer Sci.*, **62**, 197 (1962)
-

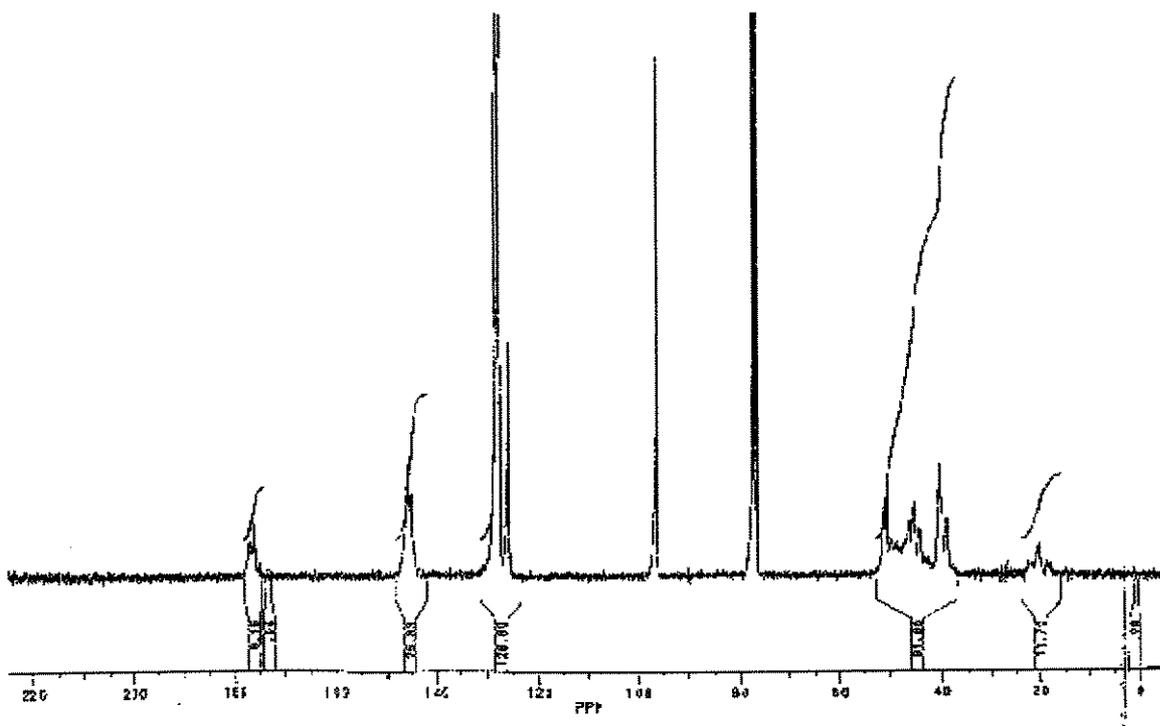
- 
- [36] Vollmert, B., "Polymer Chemistry", Ed. Spring-Verlag, Nova Iorque, 56 (1973)
- [37] Schneider, H. A.; Penzel, E. e Rieger, J., *Polymer*, **38** (2), 325 (1997)
- [38] Suzuki, H.; Nishio, Y.; Kimura, N.; Mathot, V. B. F.; Pijpers, M. F. J. e Murakami, Y., *Polymer*, **35**, 3698 (1994)
- [39] Bovey, F. A., *J. Polymer Sci.*, **62**, 197 (1962)
- [40] Gaur, U.; Cao, M.-Y. e Wunderlich, B., *J. Thermal Anal.*, **31**, 1319 (1986)
- [41] Brandup, J. e Immergut, E. H., "Handbook of Polymers, 3<sup>o</sup> ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1989
- [42] Clark, J. N.; Higgins, J. S., Kim, C. K. e Paul, D. R., *Polymer*, **33**(15), 3137 (1992)
- [43] Bank, M.; Leffingwell, J e Thiès, C., *Macromolecules*, **4**, 43 (1971)
- [44] Robard, A.; Patterson, D. e Delwai, G., *Macromolecules*, **10**, 707 (1977)
- [45] Reading, M.; Song, M.; Pollock, H. M., Hammiche, A. e Hourston, D. J., *Polymer*, **37**(25), 5661 (1996)
- [46] Qipeng, G., *Eur. Polym. J.*, **26**(2), 1333 (1990)
- [47] Paul, D. R. e Newman, S., "Polymer Blends", 1, Academic Press, Nova Iorque, 172 (1978)
- [48] Winey, K. I.; Berba, M. L. e Galvin, M., *Macromolecules*, **29**, 2868 (1996)

## VII ANEXO

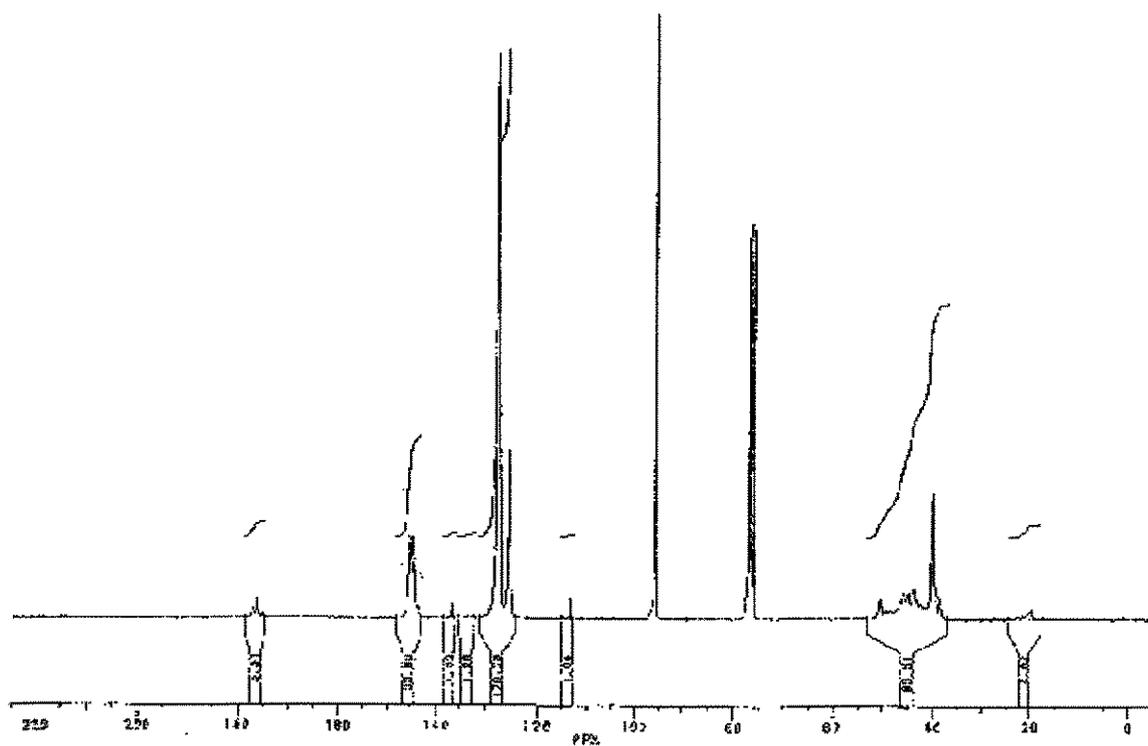
Espectros de Ressonância Magnética Nuclear – RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}Espectro de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} do copolímero P(S-co-MMA) 1:9Espectro de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} do copolímero P(S-co-MMA) 1:3



Espectro de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} do copolímero P(S-co-MMA) 1:1



Espectro de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} do copolímero P(S-co-MMA) 3:1



Espectro de RMN<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} do copolímero P(S-co-MMA) 9:1