

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO POLI(ESTIRENO-CO-METACRILATO DE METILA)

Tiago R. Augustinho^{1*}, Sílvia A. C. Abarca¹, Ricardo A. F. Machado¹

1 - Departamento de Engenharia Química e Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis-SC - tiagoqmc@gmail.com

Resumo: O poliestireno (PS) é atualmente muito utilizado, pois apresenta algumas vantagens sobre seus concorrentes, entre elas é um material de mais baixo custo quando comparado com Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS) e com o Polietileno Tereftalato (PET), e tem o processamento mais fácil que o Polipropileno (PP). Na forma expandida (EPS), pode ser usado como protetor de equipamentos, isolante térmico, pranchas de flutuação, geladeiras isotérmicas, além de aplicações de baixo custo, como embalagens e descartáveis. Na busca de materiais mais resistentes e de menor custo, alguns materiais estão sendo desenvolvidos. Neste trabalho, foram realizadas reações de copolimerização por meio da polimerização em suspensão utilizando os monômeros estireno e metacrilato de metila (MMA) tendo o estireno em maior porcentagem em relação ao MMA. O MMA foi selecionado por ser um monômero que resulta em uma configuração polimérica mais resistente que o PS. A copolimerização foi comprovada pela realização de espectroscopia no infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA).

Palavras-chave: *Estireno, metacrilato de metila, copolímero, poli(estireno-co-metacrilato de metila)*

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (STYRENE-CO-METHYL METHACRYLATE)

Abstract: Polystyrene (PS) is nowadays commonly used due its advantages over competitors. PS presents a lower cost when compared with Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and with Polyethylene Tere-phthalate (PET), and can be easier processed than polypropylene (PP). At expandable form (EPS), can be used as projective equipment, thermal insulation, floating boards, refrigerators, isothermal, and low cost applications such as packaging and disposable material. Searching for more resistant materials and with a low cost, researches with copolymers materials are being developed. In this study, copolymerization reactions were carried out by suspension polymerization using monomers styrene and methyl methacrylate (MMA) with styrene. Styrene was in the highest percentage in relation to the MMA. The MMA was selected because is a monomer that presents a higher resistance than PS. The copolymerization was confirmed by performing infrared spectroscopy (IR), Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen (RMN¹H), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry (TGA).

Keywords: *Styrene, methyl methacrylate, copolymer, poly(styrene-co-methyl methacrylate)*

Introdução

O poliestireno (PS) é um polímero utilizado em diversos segmentos industriais, pois apresenta fácil processabilidade e baixo custo quando comparado a outros materiais. Entretanto, o PS possui baixa resistência a solventes orgânicos, o que prejudica sua aplicação em algumas áreas. Dessa forma, uma metodologia bastante empregada é a síntese de um copolímero, formado por dois ou mais monômeros, para obter produtos com características que com apenas um monômero não é possível. [1] O comportamento dos monômeros nas reações de copolimerização é especialmente

utilizado para o estudo do efeito da estrutura química na reatividade do mesmo. Esta técnica aumenta significativamente a quantidade de produtos que podem ser desenvolvidos, com as mais variáveis aplicações, explicando a grande quantidade de grupos de pesquisa atuando nesta área. [2]

O poli(metacrilato de metila) – PMMA, dentre os metacrilatos, é o que apresenta maiores possibilidades de aplicações tecnológicas. Suas características mais importantes são: a semelhança com o vidro, resistência a agentes atmosféricos, ao impacto e ao risco, aliados ao baixo custo e à alta transparência. A obtenção de novos materiais a partir do PMMA vem sendo investigada na tentativa de se obter materiais para fins específicos, com melhores propriedades físicas e mecânicas, e que sejam economicamente viáveis. [1]

De acordo com a literatura, sabe-se que o PMMA é mais resistente química e mecanicamente quando comparado com o PS [3], e a partir dessas informações, viu-se necessário um estudo para testar o comportamento desses dois materiais juntos, através de uma reação de polimerização em suspensão para a formação do copolímero poli(estireno-co-metacrilato de metila) - (STMMA).

Kothandaraman *et. al.* [4] estudaram o efeito dos catalizadores na síntese do STMMA por copolimerização Ziegler-Natta. Os parâmetros cinéticos foram determinados e revelaram a taxa de polimerização é de primeira ordem e o mecanismo de reação proposto foram via radicais livres para todos os catalisadores.

Utilizando os dois monômeros acima apresentados na reação de copolimerização em suspensão, forma-se o STMMA, de acordo com a Fig. 1, onde as unidades monoméricas podem estar alternadas ou ligadas em blocos no produto formado.

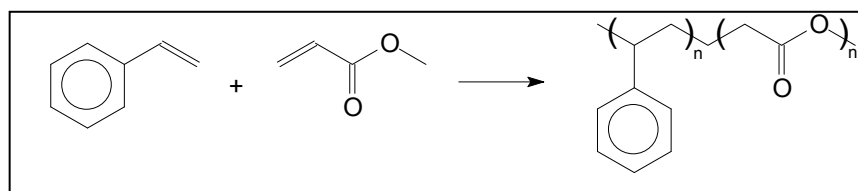


Figura 1. Reação de obtenção do STMMA

Com intuito de aumentar a resistência química do PS, este estudo tem como objetivo sintetizar o copolímero STMMA, avaliando a questão econômica e prática de todo processo.

Experimental

Todos os reagentes aqui descritos foram utilizados conforme foram recebidos. O monômero de estireno foi adquirido pela Innova S.A. contendo o inibidor p-terc-butilcatecol na concentração de 12 ppm e o metacrilato de metila fornecido pela empresa ARINOS Química, ambos com grau de pureza superior a 99,5%. Na fase contínua foi utilizada água destilada, o agente estabilizante

utilizado foi o poli(vinil pirrolidona), com valor K-90, (PVP K-90) e com peso molecular médio ponderal de 360.000 g/mol fornecido pela Termotécnica Ltda. O cloreto de sódio P.A. foi fornecido pela Vetec Química Fina. Como iniciador utilizou-se peróxido de benzoíla (BPO), com pureza de 75% e 5% de oxigênio ativo, Peróxido Butírico de Di-Carbonato de Di(4-terc-ciclohexil) (Perkadox 16[®]), e Peróxido de 2,5-Dimetil-2,5-Di(2-Etilhexanoil) Hexano (L256[®]) todos adquiridos da Akzo Nobel. O nitrogênio foi utilizado para inertizar o meio reacional, fornecido pela empresa AGA.

Síntese do copolímero STMMA

As reações de polimerização em suspensão foram realizadas em um reator de borossilicato com capacidade de 1 litro, frequência de agitação constante de 600rpm e temperatura reacional que varia de acordo com o iniciador utilizado. Primeiramente, foi adicionada água destilada no reator e em seguida foi feita a dissolução do cloreto de sódio (NaCl), com a finalidade de diminuir a solubilidade do MMA na água e ácido ascórbico como anti-oxidante, para remoção do oxigênio (inibidor da reação) em temperatura ambiente. Separadamente, uma solução contendo os monômeros e os iniciadores é preparada, e após completamente homogeneizada é adicionada ao reator. A partir desse momento, aumenta-se a temperatura até a temperatura reacional onde o iniciador atua mais efetivamente, esperando assim a formação do produto em forma de pérolas.

Espectroscopia no Infravermelho (IV)

As amostras dos produtos das reações foram analisadas pela técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho para determinar se houve a formação do copolímero. O espectro no infravermelho foi obtido de 4000 – 450cm⁻¹ com espectrofotômetro Spectrum One – FT-IR Spectrometer – Perkin Elmer, utilizando pastilhas de KBr.

Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H)

As amostras foram analisadas também por ressonância magnética nuclear de hidrogênio para determinar se o produto desejado foi formado, utilizando o equipamento BRUKER 250, como solvente, o clorofórmio deuterado mostrou ser o mais eficiente.

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os produtos foram ainda analisados por cromatografia de permeação em gel (GPC) para determinação da massa molar dos produtos obtidos, onde foi utilizado o cromatógrafo HPLC – Waters 510 – com detector de índice de refração Waters 410, utilizando as colunas Tosoh –

HAAS, Styragel HT e como fase estacionária, Polystyrene – divinylbenzene. As amostras foram dissolvidas em THF.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é uma grande ferramenta para a obtenção da Tg. Na curva de DSC, a Tg é caracterizada pela mudança de Cp (Calor específico: mudança da linha base, dado em J/g°C). A análise foi realizada no Laboratório de Farmácia no Departamento de Farmácia da UFSC. Foi utilizado um equipamento do modelo *DSC-50 Shimatzu*.

Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria nos permite medir a variação de uma substância em função da temperatura ou do tempo. Sendo assim, é um sistema com vasto campo de aplicação na caracterização do comportamento térmico dos materiais. Os resultados são apresentados sob forma de curva termogravimétrica (Tg), na qual a variação de massa é registrada em função da temperatura ou do tempo. As curvas de análise termogravimétrica (ATG) e a sua primeira derivada (DrATG) foram obtidas com uma termobalança Shimadzu (modelo ATG 50 Shimadzu, Kioto – Japão) em uma faixa de temperatura de 30°C a 800°C usando cadinho de platina e uma amostra de aproximadamente 5 mg, sob uma atmosfera de nitrogênio em fluxo de 50 ml/min em uma rampa de aquecimento de 10°C/min. A termobalança foi calibrada com um padrão de oxalato de cálcio.

Resultados e Discussão

As reações de copolimerização foram feitas utilizando 70% do monômero estireno e 30% de monômero metacrilato de metila. Foram testados dois sistemas diferentes, utilizando iniciadores distintos. Na Tabela 1 estão listados os sistemas utilizados, tempo de reação e massa molar.

Tabela 1. Sistemas testados

Sistema	Iniciador(es)	Tempo (h)	Massa Molar (Daltons)
1	L256	04:00	191.000
2	Perkadox 16 + BPO	06:30	211.000

Ambos os produtos foram obtidos na forma de pérolas, e a caracterização dos mesmos se tornam necessárias, pois precisa-se saber se o material obtido é realmente o que desejava-se ser produzido. Todas as análises realizadas, para os dois produtos, obtiveram resultados semelhantes, portanto apenas serão apresentados os resultados referentes ao sistema 1.

Mori [5] propôs que o espectro no infravermelho do copolímero STMMA na região de 1100 e 1300 cm^{-1} são principalmente características de bandas de absorção do componente metacrilato de metila, mas não é o mesmo para o homopolímero de MMA, sendo assim, o espectro no infravermelho não é um aditivo dos espectros do PMMA e poliestireno. Na Fig. 2a é mostrado o espectro na região do infravermelho do produto obtido da reação de copolimerização. Comprova-se que houve a formação do copolímero devido ao desaparecimento das bandas características de C=C de ambos os monômeros, sendo que para o estireno, se encontraria na região de 1625 cm^{-1} e para o metacrilato de metila aparece na região próxima a 1660 cm^{-1} . As bandas que deveriam se manter inalteradas, permaneceram, como as bandas em aproximadamente 3000 cm^{-1} referente a deformação axial do C-H do anel aromático presente no monômero de estireno, bem como a banda em 1725,40 cm^{-1} característica da deformação axial de carbonila de éster proveniente do monômero de metacrilato de metila. [6]

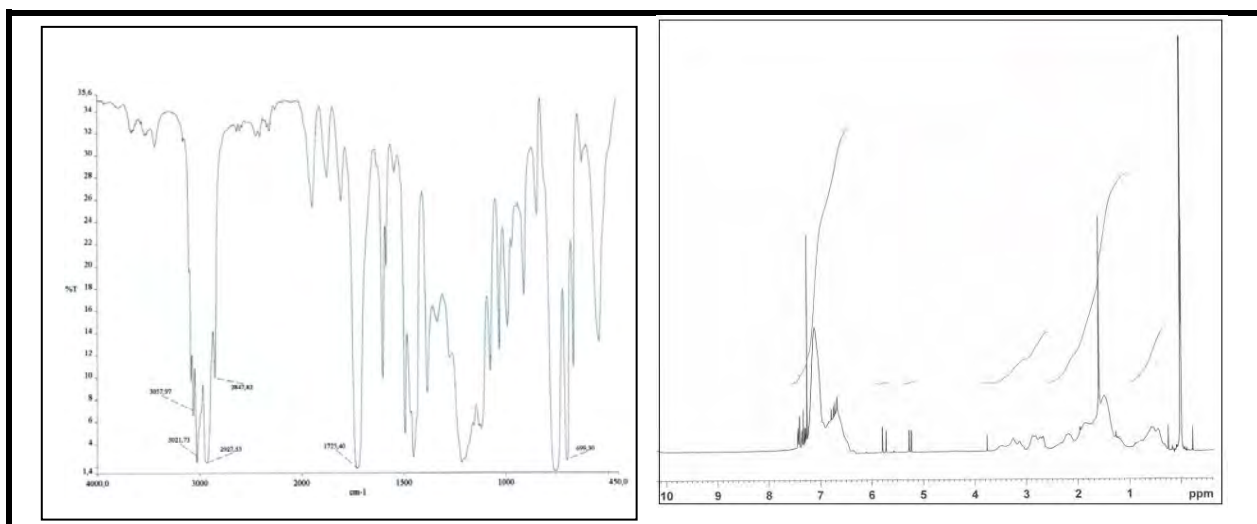


Figura 2. Espectros de (a) infravermelho e (b) ressonância magnética nuclear de hidrogênio do STMMA

O espectro RMN^1H , que aparece na Fig. 2b mostra que estes resultados estão de acordo com análise de infravermelho, pois os picos característicos de cada monômero estão presentes. O pico que aparece em aproximadamente zero ppm é referente ao padrão interno, tetrametilsilano (TMS). Já os picos que aparecem acima de 7 ppm são referentes aos hidrogênios do anel aromático do monômero de estireno, já o pico que está em aproximadamente 1,5 ppm provém do grupo metila do monômero de metacrilato de metila. Os picos que estão entre 5 e 6ppm indicam que as duplas ligações os picos do produto estão significativamente menores quando comparadas com espectros de seus monômeros. [6]

A análise termogravimétrica apresentou uma única curva de perda de massa significativa, em torno de 400 $^{\circ}\text{C}$, que pode ser atribuída a degradação da cadeia principal do copolímero [7], sem

a presença de homopolímeros no produto formado. As curvas de DSC para o STMMA apresentam uma única transição vítrea (T_g), localizada em temperaturas intermediárias as dos homopolímeros PS e MMA [8]. Para o PS, obteve-se o valor da T_g em aproximadamente 87°C. Já para o MMA, a T_g encontrada foi torno de 119°C, e por fim, a T_g determinada para o STMMA foi aproximadamente 104°C. Os resultados indicam, então, que o copolímero foi formado com sucesso, pois sua T_g encontra-se entre as T_g 's do PS e do MMA e sem a presença dos homopolímeros dos mesmos.

A fim de se definir o melhor sistema para continuação dos estudos, foi realizada uma dinâmica de conversão e os valores de mercado dos iniciadores foram pesquisados. Na dinâmica de conversão, o sistema com L256 se destacou, tendo conversão maior quando comparado ao outro sistema. Já os parâmetros econômicos mostraram que o valor do L256 é 45,56% mais barato quando comparado com o do Perkadox 16 e BPO.

Conclusões

De acordo com os resultados apresentados no presente trabalho, pode-se concluir que o copolímero desejado, poli(estireno-co-metacrilato de metila) foi obtido com sucesso, sendo que o sistema com L256 como iniciador se sobressaiu quando comparado com o outro sistema, predominantemente por questões econômicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro, a UFSC e ao Departamento de Engenharia Química e Alimentos pelo espaço cedido para realização do trabalho.

Referências Bibliográficas

1. E. B. Mano *Introdução a Polímeros*, Edgard Blücher LTDA, Rio de Janeiro, 1985.
2. G. Odian, *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
3. P. J. Dowding; B. Mariano *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2000, 161, 259-269.
4. Kothandaraman H.; Sangeetha D. *European Polymer Journal*, 2001, 37, 485-495.
5. S. Mori *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38, 547-555.
6. R. M. Silverstein; G. C. Bassler; T. C. Morrill *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Ed. Nova Guanabara, Rio de Janeiro, 2000.
7. K. Jalili; F. Abbasi; M. Nasiri; M. Ghasemi; E. Haddadi, *Journal of Cellular Plastics*, 2009, 45,197-218.
8. L. C. Cabral, Dissertação de mestrado, Universidade de Campinas, 1997.