

Miscibilidade de Blendas de Poliestireno com Polímeros de Silício.

Moisés M. Werlang, Marco A. de Araújo, Suzana P. Nunes e Inez Valéria P. Yoshida.

Resumo: Blendas poliméricas constituídas de polímeros de silício e poliestireno, PS, foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura, SEM, e análise dinâmico-mecânica, DMA. As misturas com poli(tetrametilsilfenileno-siloxano), PTMPS, ricas em PS, tiveram sua morfologia caracterizada por domínios globulares de PTMPS dispersos na matriz de poliestireno. Uma morfologia típica de inversão de fases foi observada para a blenda PS/PTMPS 50/50. Constatou-se miscibilidade para as blendas de PS com poli(dimetilsilfenileno), PDSP, em todas as composições estudadas.

Palavras-chave: *Blendas, poliestireno, polímeros de silício, morfologia.*

Introdução

Um considerável investimento em pesquisa tem sido feito nos últimos anos com o objetivo de se obter novos materiais poliméricos. Paralelo à síntese de polímeros a partir de novos monômeros, largamente explorada, os esforços tem sido direcionados para a obtenção de sistemas poliméricos multicomponentes, como compósitos, redes poliméricas interpenetrantes, blendas poliméricas e copolímeros em bloco. O desenvolvimento de misturas de dois ou mais polímeros teve grande impulso nas últimas duas décadas^[1-6]. Mais recentemente, uma contribuição inovativa e versátil para o desenvolvimento de materiais surgiu com a introdução de híbridos^[7] de polímeros orgânicos e inorgânicos, área a qual os grupos envolvidos neste trabalho se dedicam há vários anos^[8-15]. A grande vantagem é a possibilidade de combinar propriedades complementares de materiais orgânicos e inorgânicos, permitindo, por exemplo, melhorar a resistência à

abrasão e à degradação de polímeros orgânicos, inibir seu intumescimento na presença de solventes, variar em grande escala, as propriedades ópticas. Como materiais híbridos são descritos na literatura sistemas tais como misturas de polímeros orgânicos lineares com polímeros inorgânicos preparados por processo sol-gel, bem como redes contendo segmentos de polímeros orgânicos e inorgânicos covalentemente ligados. Segmentos inorgânicos contêm em grande parte silício, embora titânio e zircônio sejam também utilizados.

Este desenvolvimento crescente dos materiais híbridos tem provocado a retomada de interesse por polímeros contendo silício como alternativa para novos materiais. Embora poli(dimetilsiloxano)^[16-19] seja largamente empregado nas mais variadas aplicações, outros polímeros de silício têm sido relativamente pouco explorados, principalmente no que diz respeito a blendas destes materiais. West e colaboradores^[20] descreveram o estudo de misturas de polissilanos com

poliestireno ou polipropileno, verificando um aumento da condutividade elétrica de superfície, da dureza e da estabilidade à luz ultra-violeta, em relação aos correspondentes polímeros orgânicos. Mac Knight e colaboradores^[21] estudaram blendas de elastômeros derivados de silfenileno-siloxanos, funcionalizados com grupos vinila, e SBR ou SBS. Estas blendas não se mostraram miscíveis, e o comportamento esperado pela “Regra das Misturas” foi observado na degradação térmica das mesmas.

Em trabalho recente Werlang e colaboradores^[22] estudaram blendas de poli(tetrametilsilfenileno-siloxano), PTMPS, ou poli(dimetilsilfenileno), PDSP, e PS ou PPE, preparadas por evaporação de solventes de soluções diluídas, por microscopia eletrônica de transmissão, TEM, e calorimetria diferencial de varredura, DSC. Verificou-se que as misturas PS/PTMPS, PPE/PTMPS formam pares imiscíveis, enquanto que PPE/PDSP e PS/PDSP são miscíveis na temperatura ambiente. A morfologia se alterou com o tratamento a temperaturas elevadas. A evaporação do solvente pode, em muitos casos, influenciar significativamente a morfologia dos filmes, inclusive favorecendo a cristalização. Na tentativa de minimizar este efeito prepararam-se neste trabalho, blendas de PS e PTMPS ou PDSP, por fusão, seguido de um rápido processo de resfriamento, avaliando-se a morfologia resultante por microscopia eletrônica de varredura. As condições de obtenção das amostras deveriam também desfavorecer a cristalização, permitindo melhor avaliação das temperaturas de transição vítrea, agora por análise dinâmico-mecânica.

Experimental

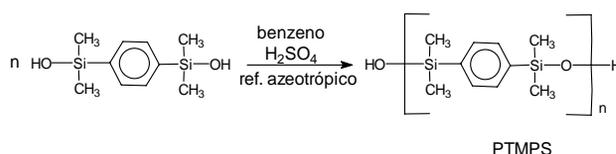
Materials

PS ($M_n = 170 \times 10^3$ g/mol, $M_w/M_n=1,40$), fornecido pela BASF, foi purificado por reprecipitação em etanol e seco sob vácuo. Poli(tetrametilsilfenileno-siloxano), PTMPS, e poli(dimetilsilfenileno), PDSP, foram sintetizados em laboratório sob atmosfera inerte. Dimetildiclorossilano (Aldrich) foi destilado previamente ao uso, em presença de CaH_2 . 1,4-dibromobenzeno (Aldrich), bromobenzeno (Carlo Erba) e raspas de magnésio (Riedel-de-Haen) foram usados sem tratamento prévio. Todos os solventes utilizados foram previamente destilados, e, em alguns casos, secos.

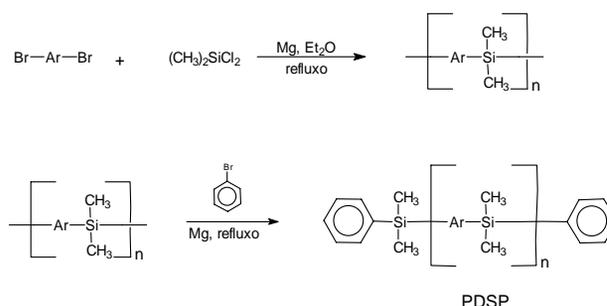
Preparação dos polímeros de silício

O PTMPS foi preparado pela policondensação de 1,4-bis-(hidroxidimetilsilil)benzeno, em benzeno, numa reação catalisada por H_2SO_4 , em condições de refluxo azeotrópico, segundo o procedimento descrito por Pittman^[23]. O polímero resultante apresentou-se como um sólido branco com as seguintes características: $M_n=108 \times 10^3$ g/mol; $M_w/M_n=1,57$; espectro infravermelho com as principais absorções em 3380 cm^{-1} (vO-H); 3049 cm^{-1} (vC-H, arila); 2958 e 2870 cm^{-1} (vC-H, CH_3); 1380 e 1250 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 1134 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$, Si-arila); 1073 cm^{-1} (vSi-O-Si); 834 cm^{-1} (δCH_3) e 782 cm^{-1} (vSi-C); RMN ^1H : 0,30 ppm ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 7,0 a 7,5 ppm (H fenila); RMN ^{29}Si : -1,3 ppm^[24] (Esquema 1).

O PDSP foi sintetizado por policondensação do intermediário di-Grignard de 1,4-fenileno, com $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ^[24]. O polímero resultante apresentou-se como um sólido branco com as seguintes características: $M_n=800$ g/mol; espectro infravermelho com as principais absorções em 3048 cm^{-1} (vC-H, fenila); 2948 e 2865 cm^{-1} (vC-H, CH_3); 1360 e 1246 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 1130 cm^{-1} ($\delta\text{C-H}$, Si-fenila); 832 cm^{-1} (δCH_3) e 762 cm^{-1} (vSi-C); RMN ^{29}Si : -8,9 ppm^[24] (Esquema2).



Esquema 1. Preparação do PTMPS



Esquema 2. Preparação do PDSP

Preparação das Blendas

Os homopolímeros PS, PTMPS e PDSP foram dissolvidos separadamente em benzeno (2% m/v) e em seguida foram misturados de forma a se obter soluções contendo 2, 5, 10, 20 e 50 % em massa do polímero de silício. Estas soluções foram filtradas e a seguir

liofilizadas. O material assim obtido foi prensado a 180°C, durante 10 minutos, sob pressão de 25 MPa, sendo então resfriado rapidamente em N₂ líquido, e armazenado à temperatura ambiente até se efetuar as medidas.

Microscopia Eletrônica de Varredura, SEM

Amostras dos filmes das blendas anteriormente descritas foram fraturadas em N₂ líquido, sendo em seguida metalizadas com ouro, num metalizador BAL-TEC, MED 020 e observadas num microscópio eletrônico de varredura JEOL T-300, com voltagem de aceleração de 20 kV.

Análise Dinâmico-Mecânica, DMA

As análises dinâmico-mecânicas foram efetuadas num analisador térmico TA Instruments DMA 983, a uma frequência de 1Hz e amplitude de 0,20 mm. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min. Os corpos de prova foram construídos com as dimensões de 5,7 x 3,4 x 1,3 mm.

Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC

O experimento de calorimetria diferencial de varredura foi efetuado num equipamento DSC, TA Instruments, modelo 2910, de -120 a 200 °C, à taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo de N₂.

Resultados e Discussão

PTMPS e PDSP foram obtidos como polímeros parcialmente cristalinos, ambos com 45% de cristalinidade, conforme determinações efetuadas por raios-X de pó. A Tabela 1 sumariza as principais características físicas dos polímeros envolvidos nas blendas.

Os filmes das blendas PS/PTMPS obtidos por fusão são opacos, evidenciando separação macroscópica de fases. As análises efetuadas por SEM indicaram a presença de domínios globulares de PTMPS dispersos na matriz de PS, conforme pode

Tabela 1. Principais características físicas dos polímeros utilizados nas blendas.

Polímero	Mn	Mw/Mn	Tg (°C)	Tm (°C)
PS	170000	1,40	113	—
PTMPS	108000	1,57	-15	129
PDSP	800	—	15	100-160 ^a

^a Faixa larga de fusão, medida por DSC, com picos em 137 e 148 °C.

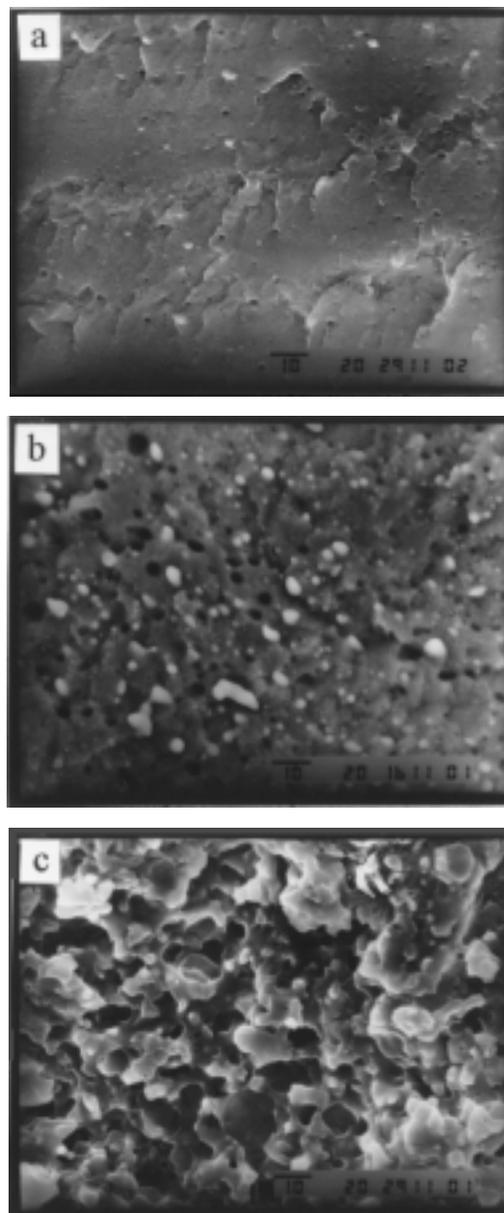


Figura 1. Micrografias obtidas por SEM das blendas PS/PTMPS: (a) 90/10; (b) 80/20; (c) 50/50.

ser observado na Figura 1. O tamanho destes domínios aumentou com a quantidade de PTMPS nas blendas. Estas micrografias revelaram também, que há baixa adesividade entre as fases, pois os domínios de PTMPS se desprenderam da matriz polimérica durante o processo de fratura dos filmes em N₂ líquido. Na micrografia apresentada na Figura 1c, não se observam domínios de PTMPS dispersos na matriz de PS, mas sim duas fases entrelaçadas, evidenciando a condição de inversão de fases.

Os resultados dos experimentos efetuados por DMA, mostraram que as misturas contendo baixos teores de PTMPS, apresentaram transições vítreas características do PTMPS e do PS puros, em aproxima-

Tabela 2. Valores das temperaturas de transições vítreas das blendas, obtidos por DMA.

Composição	PS/PTMPS	PS/PDSP
98/02	-15 ; 113	113
95/05	-15 ; 114	110
90/10	-15 ; 113	108
80/20	-15 ; 118	97
50/50	3 ; 120	—

damente $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de 113 a $118\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, correspondentes aos máximos da curva de $\log E''$ em função da temperatura (Tabela 2). Estes resultados são característicos de sistemas imiscíveis^[1]. Curvas típicas destes sistemas podem ser observadas na Figura 2.

Para a blenda PS/PTMPS 50/50, foram ainda observadas duas relaxações: uma muito larga, centralizada em 3°C e outra a 120°C , correspondentes às transições vítreas das fases do PTMSP e do PS, respectivamente. O aumento observado nas temperaturas destas transições pode ser devido ao alto grau de cristalinidade do PTMPS. A presença de cristalitos deste último reduz a mobilidade da fase amorfa, levando inclusive a um alargamento da faixa da transi-

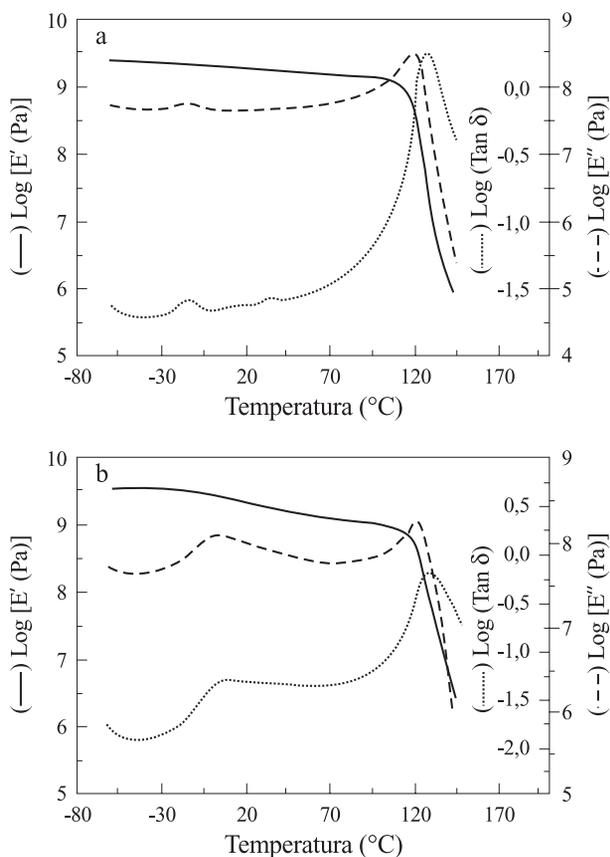


Figura 2. Curvas obtidas por análise dinâmico-mecânica para blendas de PS/PTMPS: (a) 80/20; (b) 50/50

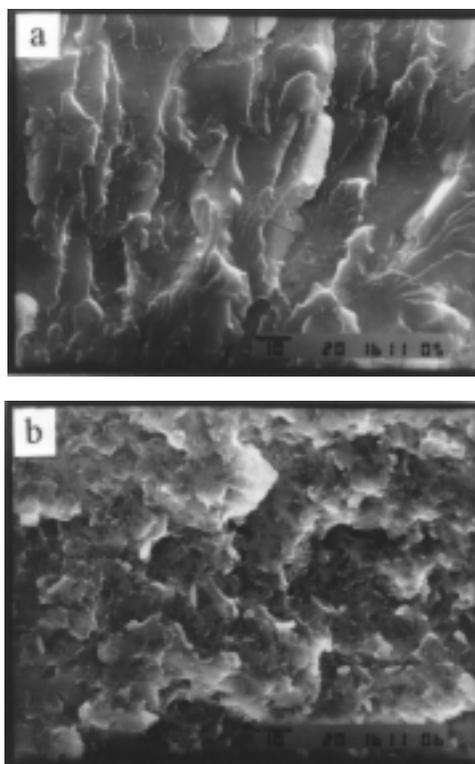


Figura 3. Micrografias obtidas por SEM das blendas PS/PDSP: (a) 80/20; (b) 50/50

ção vítrea. Neste caso, o resfriamento rápido após a fusão não foi suficiente para tornar o material amorfo, conforme comprovado pelo pico de fusão a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$, atribuído ao PTMPS, por DSC.

Na Figura 2b observou-se ainda a queda acentuada do módulo de armazenamento ($\log E'$) próximo à temperatura de transição vítrea do PS, indicando ser este a matriz polimérica.

No caso das blendas PS/PDSP, os filmes obtidos por fusão foram transparentes em todas as composições estudadas. A análise por SEM revelou a presença de uma única fase, conforme pode ser observado nas micrografias da Figura 3.

O estudo destas misturas efetuado por DMA, mostrou a presença de uma única transição vítrea para este sistema, cuja temperatura diminui com o aumento da quantidade de PDSP nas blendas, conforme apresentado na Tabela 2. Curvas típicas observadas por DMA encontram-se na Figura 4. Estes resultados também sugerem miscibilidade para este sistema, concordando com as observações efetuadas por SEM. Entretanto, os experimentos de DMA só puderam ser efetuados em misturas contendo até 20% de PDSP, pois as demais amostras apresentaram-se muito quebradiças.

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam então, que as blendas de PS/PDSP se comportam

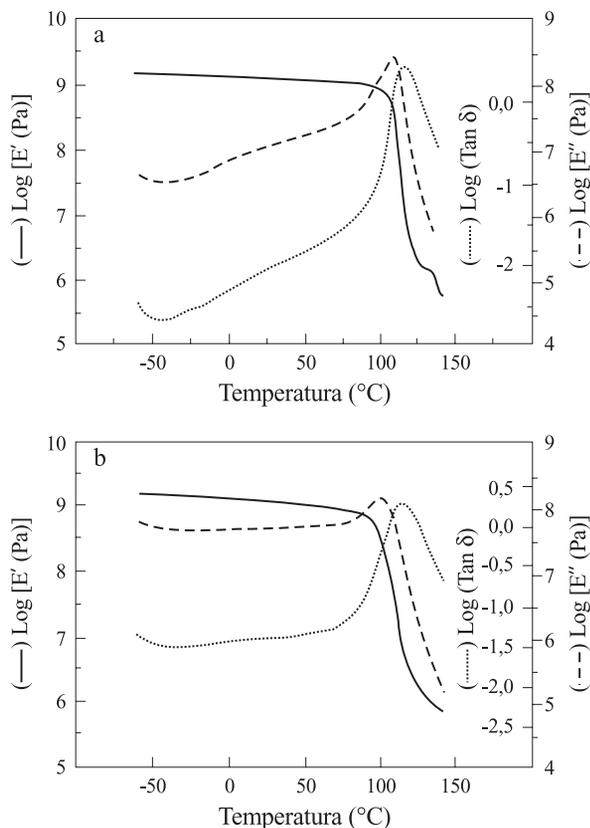


Figura 4. Curvas obtidas por análise dinâmico-mecânica para blendas de PS/PDSP: (a) 90/10; (b) 80/20

como um sistema miscível, nas condições experimentais estudadas. Este fato confirma os resultados obtidos anteriormente para blendas de PDSP com PS de baixa massa molar, à temperatura ambiente, preparadas por solução e analisadas por DSC. A baixa massa do PDSP contribui para a miscibilidade do sistema, seja qual for o método de preparação, porém as diferenças estruturais entre PDSP e PTMPS não podem ser desconsideradas. A blenda PDSP/PS pode estar sujeita a interações similares àquelas atribuídas na literatura aos anéis aromáticos de PS e PPE^[5,6]. A presença do oxigênio na cadeia de PTMPS, porém, parece desfavorecer a interação com o PS.

Conclusões

No estudo de blendas poliméricas preparadas por fusão de misturas de PS e PTMPS ou PDSP, pode-se concluir que o sistema PS/PDSP é miscível em toda a faixa de composição estudada, enquanto as misturas PS/PTMPS são imiscíveis.

Agradecimentos:

CNPq, FAPESP, FAPERGS, Ipiranga Petroquímica

Referências Bibliográficas

1. Utracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", New York, Hanser, 1989.
2. Siqueira, D. F.; Bruns, R. E.; Nunes, S. P., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Ano III, Nº 2, 15 (1993).
3. Simielli, E. R., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Ano III, Nº 1, 45 (1993).
4. Djordjevic, M. B.; Porter, R. S., *Polym. Eng. and Sci.*, 23, 650 (1983).
5. Wellinchoff, S. T.; Koenig, J. L.; Baer, E., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 15, 1913 (1977).
6. Feng, H.; Feng, Z.; Ruan, H.; Shen, L., *Macromolecules*, 25, 5981 (1992).
7. Loy, D. A.; Shea, K. J., *Chem. Ver.* 95, 1431 (1995).
8. Silveira, K. F.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P. *Polymer* 36, 1425 (1995).
9. Nunes, S. P.; Schultz, J.; Peinemann, K. V. *J. Mater. Sci. Lett.* 15, 1139 (1996).
10. Zoppi, R. A.; Fonseca, C. M. N. P.; De Paoli, M. A.; Nunes, S. P. *Acta Polym.* 48, 131 (1997).
11. Zoppi, R. A.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P. *Polymer* 39, 1309 (1997).
12. Zoppi, R. A.; Nunes, S. P. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 7, 27 (1997).
13. Zoppi, R. A.; Castro, C. R.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P. *Polymer*, in press.
14. Zoppi, R. A.; Nunes, S. P. *Polymer*, in press.
15. Zoppi, R. A.; Nunes, S. P. *J. Electroanal. Chem.*, in press.
16. Bajaj, P.; Gupta, D. C.; Varshney, S. K. *Polym. Eng. Sci.* 33, 820 (1983).
17. Santra, R. N.; Roy, S.; Bhowmick, A. K.; Nando, G. B., *Polym. Eng. Sci.*, 33, 1352 (1993).
18. Yanagase, A.; Ito, M.; Yamamoto, N.; Ishikawa, M., *J. Appl. Polym. Sci.* 62, 1387 (1996).
19. Kole, S.; Roy, S.; Bhowmick, A. K., *Polymer* 35, 3423 (1994).
20. Asuke, T.; Chien-Hua, Y.; West, R., *Macromolecules*, 27, 3023 (1994).
21. Zhu, H. D.; Kantor, W.; Macknight, W. J., *Macromolecules* 31, 850 (1998).
22. Werlang, M. M.; Araújo, M. A. de; Nunes, S. P.; Yoshida, I. V. P., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 35, 2609 (1997).
23. Pittman, C.; Patterson, W. J.; McManus, S. P., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 14, 1715 (1976).
24. Werlang, M. M.; Araújo, M. A. de; Yoshida, I. V. P. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 5, 75 (1995).
25. Eisenbach, C. D.; Hofmann, J.; Macnight, W. J., *Macromolecules* 27, 3162 (1994).

Recebido: 30/07/98

Aprovado: 09/10/98