

Complexação em Solução de Poli (Metacrilato de Metila-g-Óxido de Etileno) e Poli (Metacrilato de Metila-g-Óxido de Propileno) com Picrato de Potássio

Kátia M. Novack, Nadir B. Sanches, Clara Marize F. Oliveira*

Resumo: Copolímeros de poli (metacrilato de metila) graftizados com poli (óxido de etileno) e poli (óxido de propileno) de diferentes pesos moleculares foram sintetizados pela técnica de macromônômero. Através de extração com solventes imiscíveis foi observado que os copolímeros, devido a presença de cadeias graftizadas de polióxido, complexam com picrato de potássio e que a eficiência de complexação está relacionada ao percentual e estrutura da cadeia graftizada.

Palavras-Chave: Copolímeros graftizados, polióxidos, complexação.

INTRODUÇÃO

A capacidade de complexação de poliéteres cíclicos e acíclicos com vários sais metálicos, principalmente com metais alcalinos e alcalinos terrosos é bastante conhecida. O interesse pelos complexos poliméricos formados com metais tem aumentado consideravelmente devido a aplicação desses complexos como eletrólitos sólidos em baterias de alta densidade de energia. Alguns trabalhos citados na literatura tentaram verificar a eficiência de complexação de copolímeros contendo poliéteres em sua estrutura [1-3]. Poli (óxido de propileno) tem sido mais utilizado do que outros poliéteres devido a ser amorfo evitando os complicados efeitos da cristalinidade [4-6].

As propriedades dos polímeros na presença e ausência de sais podem ser investigadas de modo a detectar a ocorrência de complexação. Essas propriedades são: grau de

cristalinidade, observado por difração de raios X [7], solubilidade [3], propriedades mecânicas (8), temperaturas de fusão e de transição vítrea [1, 2, 7], viscosidade [3], deslocamentos químicos observados por RMN [9], ponto de neblina das soluções [3], mudanças espectrais observadas por espectroscopia no infravermelho [1], RAMAN [9] e ultravioleta [10], condutividade iônica [7], propriedades calorimétricas [11] e elétricas [12]. Partição dos sais complexados de poliéteres cíclicos e acíclicos entre água e solventes imiscíveis pode ser utilizado como medida da tendência de complexação [13].

OBJETIVO

Este trabalho investiga a eficiência de complexação em solução de poli (metacrilato de metila-g-óxido de etileno)

Kátia M. Novack, Nadir B. Sanches e Clara Marize F. Oliveira* — Instituto de Macromoléculas, UFRJ, tel. (021) 270-1035, Caixa Postal 68525, Rio de Janeiro, RJ (enviar correspondência para*).

e poli (metacrilato de metila-g-óxido de propileno) com picrato de potássio. A complexação ocorre entre as cadeias grafitizadas dos polióxidos e o potássio. Para realizar este trabalho foi escolhida a técnica de extração com picrato metálico utilizando solventes imiscíveis [14, 15].

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Poli (óxido de etileno) (PEO) e poli (óxido de propileno) (PPO) foram secos azeotropicamente em tolueno. Os macromônmeros foram preparados pela reação dos polióxidos e cloreto de metacrilato [16]. Azobisisobutironitrila (AIBN) foi recristalizada de metanol. Metacrilato de metila foi purificado por destilação a vácuo para remoção do inibidor. Piridina e clorofórmio foram destilados. Tolueno e benzeno foram secos por destilação sobre sódio. Ácido pícrico foi recristalizado de uma mistura de etanol e água. Cloreto de metileno e hidróxido de potássio foram usados como recebidos.

Síntese e purificação dos copolímeros grafitizados

Os copolímeros foram obtidos pela polimerização via radicais livres do monômero metacrilato de metila e dos macromônmeros metacrilato de poli (óxido de etileno) e metacrilato de poli (óxido de propileno), respectivamente, em benzeno, a 80°C, durante 48 horas, sob atmosfera de nitrogênio. A solução viscosa resultante foi vertida em excesso de n-hexano e o precipitado branco foi filtrado e seco a vácuo.

Os copolímeros derivados do macromônmero metacrilato de poli (óxido de etileno) foram purificados por reprecipitação de acetona em água destilada, filtrados e secos a vácuo. A pureza do produto final foi confirmada através de cromatografia de permeação em gel (GPC).

Os copolímeros derivados do macromônmero metacrilato de poli (óxido de propileno) foram purificados por reprecipitação de tolueno em n-hexano, filtrados e secos a vácuo.

Caracterização dos copolímeros grafitizados

Os pesos moleculares numéricos médio (\bar{M}_n) foram medidos em osmômetro de pressão de vapor (VPO) Wescan 232 A, em tolueno a 60°C. Os espectros no infravermelho foram obtidos em espectrômetro FTIR 1720 X e os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro Brucker AC 200 MHz.

Extração dos polímeros com picrato de potássio

A capacidade de complexação das amostras de copolímeros e polióxidos foi determinada por extração com

solução de picrato de potássio. Foram preparadas várias soluções dos copolímeros em cloreto de metileno na faixa de concentração de 0,01-2,5% p/p. Solução aquosa de picrato de potássio ($6,5 \times 10^{-5}M$) foi obtida pela adição de quantidade adequada de ácido pícrico a uma solução de hidróxido de potássio previamente padronizada. Volumes iguais (5 ml) da solução de picrato e do copolímero foram colocados em um tubo de ensaio com tampa e misturados em um misturador do tipo Vortex durante três minutos. Após a separação das fases, a fase aquosa foi isolada e analisada por espectroscopia na região do ultravioleta entre 450 e 300 nm, usando espectrômetro do tipo Varian-Cary 17. A quantidade de picrato de potássio extraída pelos polímeros é a diferença entre a concentração de picrato na fase aquosa após a extração [Cf] e a concentração de picrato na solução original [Co], de acordo com a Equação 1.

$$\text{Picrato de potássio extraído (\%)} = \frac{[Co] - [Cf]}{[Co]} \cdot 100 \quad (1)$$

A concentração de picrato de potássio [c] foi obtida da Equação 2. A absorvância utilizada nos cálculos da concentração é a absorvância máxima em 354 nm.

$$A = Ebc \quad (2)$$

onde: A = absorvância em 354 nm
E = absorvidade molar ou coeficiente de extinção molar ($cm^{-1} M^{-1}$)
b = caminho ótico (cm)

O espectro na região do ultravioleta foi obtido através de diluições da solução de picrato de potássio original e o coeficiente de extinção molar foi determinado pelo cálculo do coeficiente angular da linha reta obtida no gráfico de absorvância contra concentração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições de síntese e a caracterização dos copolímeros utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 1.

Na síntese do macromônmero metacrilato de poli (óxido de etileno) foi observado que existe uma tendência à formação de gel quando é armazenado por poucos dias, mesmo a baixa temperatura. Para eliminar esse problema, o macromônmero foi sintetizado e imediatamente usado na reação de copolimerização. A formação de gel quando o macromônmero é de peso molecular baixo pode ser atribuída ao mais alto número de insaturações em determinada massa de macromônmero.

Os espectros na região do infravermelho dos copolímeros sintetizados mostraram alargamento das bandas na região de 2900-2950 cm^{-1} (deformação axial simétrica $-CH_2-$) 1100-

1125 cm⁻¹ (deformação axial assimétrica C-O-C) e 1150 cm⁻¹

(deformação axial assimétrica C—C  (Fig. 1). O efeito do

alongamento das bandas indica maior incorporação dos polióxidos ao poli (metacrilato de metila).

TABELA 1

COPOLIMERIZAÇÃO VIA RADICAIS LIVRES DE MACROMONOMEROS DE POLI (ÓXIDO DE ETILENO) (PEO) (M₁) E POLI (ÓXIDO DE PROPILENO) (PPO) (M₂) COM METACRILATO DE METILA (M₃)

Reação	Alimentação		Copolímeros grafitizados					
	PEO-M ₁ (g)	PPO-M ₂ (g)	M _n ^a	M _w ^b	X ^c	n _g ^d	PEO ^e (%)	PPO ^e (%)
R1	7,2	—	52726	20402	197	2,6	3,3	—
R2	4,8	—	29613	22033	214	1,3	3,1	—
R3	3,6	—	55908	16746	161	3,3	4,1	—
R4	—	8,2	31513	7743	67	4	—	14
R5	—	11,0	60611	5643	46	11	—	19
R6	—	16,4	17856	3543	25	5	—	29

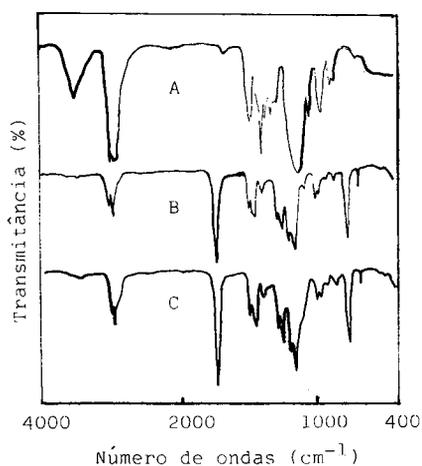


Fig. 1 – Espectros na região do infravermelho de poli (óxido de propileno) (A), poli (metacrilato de metila) (B) e copolímero R6 da Tabela 1 (C).

Condições experimentais: metacrilato de metila – 18,8 g (na reação com PEO) e 30 g (na reação com PPO); temperatura: 80°C; solvente: benzeno; iniciador: AIBN (0,3 mol%/monômeros); tempo de reação: 48 h; reação R1-R3: \bar{M}_n de PEO=680; reação R4-R6: \bar{M}_n de PPO=1040.

^a Determinado por VPO; ^b peso molecular da unidade repetida do copolímero, determinado por espectroscopia de RMN [17,18]; ^c número médio da unidade de metacrilato de metila por cada cadeia grafitizada de polióxido, determinado por espectroscopia de RMN [17,18]; ^d número mé-

dio de cadeias grafitizadas por cada molécula de copolímero, determinado por espectroscopia de RMN, ^e determinado por espectroscopia de RMN dos dados de Mr, X e n_g [17,18].

A espectrometria de ressonância magnética de próton foi utilizada na determinação da composição dos copolímeros, conforme descrito detalhadamente em trabalho anterior [19].

O espectro do copolímero R3 da Tabela 1 apresenta prótons metílicos do poli (metacrilato de metila) (PMMA) a 0,9 ppm, prótons metilênicos do PMMA a 1,8 ppm; prótons metílicos (-OCH₃) como também prótons metilênicos (-OCH₂-) do PEO a 3,6 ppm. No espectro do copolímero R6, os prótons metílicos do PMMA e do PPO estão localizados na mesma região (1,0 ppm), acontecendo também com os prótons metilênicos (-OCH₂-) e metínicos (-OCH-) do PPO e os prótons metílicos (-OCH₃) do PMMA (3,6 ppm). Os espectros estão apresentados na Figura 2.

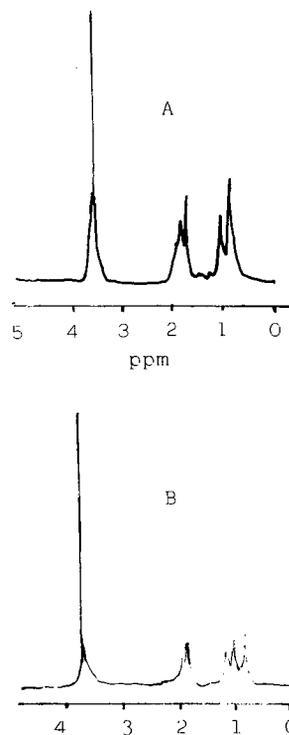


Fig. 2 – Espectros de ¹H NMR de poli (metacrilato de metila-g-óxido de etileno) (R3 da Tabela 1) (A) e poli (metacrilato de metila-g-óxido de propileno) (R6 da Tabela 1) (B) em CDC1₃.

A quantidade de picrato de potássio extraída pelos polímeros pode ser obtida através da determinação indireta usando a fase aquosa ou pela determinação direta pela análise da fase orgânica. A determinação direta foi utilizada em alguns casos apenas para comparar resultados, mas devido a alta pressão de vapor do cloreto de metileno foi escolhido o método indireto.

A técnica de extração usando solventes imiscíveis foi escolhida, neste trabalho, para avaliar a eficiência de extração dos copolímeros por serem esses copolímeros insolúveis em água, o mesmo ocorrendo com o homopolímero PPO. O PEO, ao contrário, é solúvel em água podendo ocorrer erros na determinação de picrato que realmente complexa com o homopolímero. Após a extração, a fase aquosa foi evaporada de modo a detectar a presença do polímero. O espectro no infravermelho do resíduo final não revelou a presença de bandas características do copolímero. No caso das amostras de PEO, os espectros dos resíduos mostraram bandas características do homopolímero na fase aquosa.

As Figuras 3 e 4 foram obtidas considerando a percentagem de picrato de potássio extraído e a concentração da solução de polímero em cloreto de metileno. Como pode ser observado nessas figuras, a percentagem de metal extraído aumenta quando a concentração de polímero em solução aumenta, até permanecer constante a concentrações mais altas. Comparando as figuras pode ser também observado que o PEO atua mais eficientemente na complexação do metal do que o PPO, o que pode ser atribuído ao impedimento estérico causado pelo grupamento metila do PPO.

A eficiência de complexação dos polímeros foi baseada na percentagem de picrato metálico extraída por determinada massa de polímero, levando em consideração que, no caso dos copolímeros, apenas os polióxidos atuam efetivamente na complexação do metal enquanto que o poli (metacrilato de metila) age como suporte.

CONCLUSÃO

Copolímeros possuindo cadeias graftizadas de poli (óxido de etileno) ou poli (óxido de propileno) formam complexos em solução na presença de picrato de potássio e a eficiência de complexação está relacionada ao percentual e a estrutura da cadeia graftizada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq, CAPES, FAPERJ e CEPG/UFRJ.

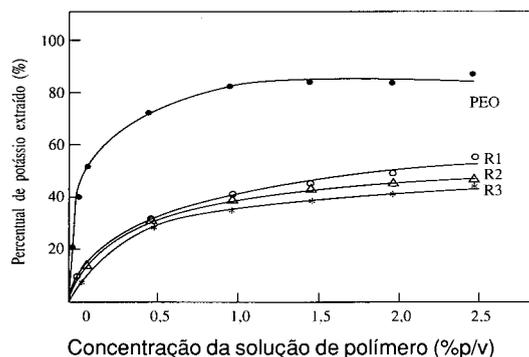


Fig. 3 – Percentagem de picrato de potássio extraído para a fase orgânica por PEO e copolímeros derivados desse homopolímero (17). Solvente: CH_2Cl_2 ; temperatura 25°C .

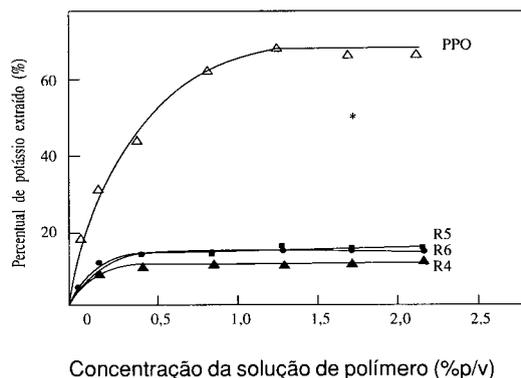


Fig. 4 – Percentagem de picrato de potássio extraído para a fase orgânica por PPO e copolímeros derivados desse homopolímero (18). Solvente: CH_2Cl_2 ; temperatura: 25°C .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – PERAMUNAGE, D.; FERNANDEZ, J.E.; RUBIO, L.H.G. - *Macromol.*, 22, 2845 (1989).
- 2 – XIA, D.W.; SMID, J.-J. *Polym. Sci.: Polym. Letters*, 22, 617 (1984).
- 3 – NWANKWO, S.; XIA, D.W.; SMID, J.-J. *Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 26, 581 (1988).
- 4 – SHEN, Z.; WU, J. - *Polym. J.*, 22, 283 (1990).
- 5 – WATANABE, M.; IKIDA, J.; SHINOHARA, I. — *Polym. J.*, 15, 65 (1983).
- 6 – JAMES, D.B.; WETTON, R.E.; BROWN, D.S. — *Polym.*, 20, 187 (1979).
- 7 – XIE, H.Q.; XIE, D.; LIU, J. — *Polym. Plast. Techn. Eng*, 28, 355 (1989).
- 8 – CHIANG, C.K.; BAUER, B.J.; BRIBER, R.M.; DAVIS, G.T. — *Polym. Commun.*, 28, 34 (1987).
- 9 – BEKTUROV, Y.A.; KUDAIBERGENOV, S.Y.; USHANOV, V.Z.; SALTIBAYEVA, S.S. — *Polym. Sci. USSR*, 29, 190 (1987).
- 10 – PEDERSEN, C.J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 26 (7017).
- 11 – DAOUST, H.; CLOUTIER, B. — *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 20, 221 (1988).
- 12 – WETTON, R.E.; JAMES, D.B. — *ACS Polym. Prep.*, 19 (2) 353 (1978).
- 13 – HUANG, S.J.; TRZASKO, P.T. — *ACS Polym. Prep.*, 23 (2) 113 (1982).
- 14 – FRENSDORFF, H.K. — *J. Polym. Chem. Soc.*, 93, 4684 (1971).
- 15 – PEDERSEN, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 391 (1967).
- 16 – OLIVEIRA, C.M.F.; GOMES, A.S. — *Polym. Bull.*, 22, 401 (1989).
- 17 – SANCHES, N.B. — “Estudo da eficiência de complexação de poli (metacrilato de metila-g-óxido de etileno) com picrato de potássio”, Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1990 (Mestrado).
- 18 – NOVACK, K.M. — “Estudo do comportamento em solução de poli (metacrilato de metila-g-óxido de propileno) em presença de sais metálicos”, Rio de Janeiro, IMA/UFRJ, 1991 (Mestrado).
- 19 – OLIVEIRA, C.M.F.; AMORIM, M.C.V.; LUCAS, E.F. — *Pol. Ciên. Tec.*, Abr/Jun, 29 (1992).

Recebido em 01 de setembro de 1992

Aprovado em 16 de março de 1993