Blendas ternárias de PEO, poli(acrilonitrila-*co*-acrilato de metila) e poli(4-vinilfenol-*co*-hidroxietil metacrilato): análise térmica e espectroscópica.

Erika Famini Silva (IC), Robson Pacheco Pereira (PQ), Ana Maria Rocco (PQ). <*amrocco@eq.ufrj.br*>

Grupo de Materiais Condutores e Energia, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Palavras Chave: *blendas, PEO, diagrama de fases.*

Introdução

O poli(óxido de etileno) (PEO) é um polímero que apresenta algumas propriedades para aplicação como membrana de troca protônica em Células a Combustível (CC), porém, como desvantagem, é solúvel em água. Poli(nitrilas) também mostraram potencial aplicação em CC, apresentando condução protônica pelo mecanismo de *hopping*. Visando otimizar propriedades de membranas baseadas em blendas de PEO, blendas ternárias com poli(acrilonitrila-*co*-acrilato de metila) (P(AN-AM)) e poli(4-vinilfenol-*co*-2-hydroxietil metacrilato) (PVPh-HEM) são estudadas no presente trabalho.

A miscibilidade de blendas ternárias PEO/P(AN-AM)/PVPh-HEM foi avaliada através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR).

Resultados e Discussão

Blendas PEO/P(AN-AM)/PVPh-HEM contendo 5% em PVPh-HEM foram preparadas dissolvendo-se os polímeros em N,N-dimetilformamida sob agitação e aquecimento. Membranas destas blendas foram obtidas por *casting* sobre placas de Petry de Teflon.

A partir das curvas de DSC foram obtidas as temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m), bem como a variação de entalpia de fusão (ΔH_m) para cada composição estudada. Estes valores foram utilizados na construção do diagrama de fases mostrado na Figura 1.

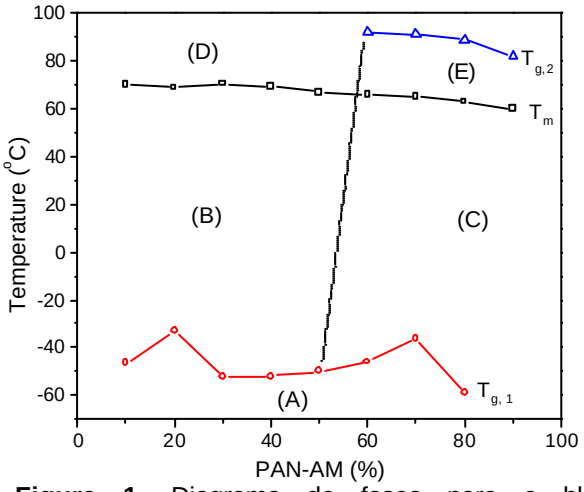

Figura 1. Diagrama de fases para a blenda PEO/P(AN-AM)/PVPh-HEM.

A análise de DSC evidenciou a miscibilidade da blenda para concentrações de P(AN-AM) até 50 % em massa. Blendas contendo 60 % ou mais neste polímero apresentam uma segunda T_g, acima da temperatura de fusão da fase cristalina do PEO.

No diagrama de fases da Figura 1, as linhas de T_g delimitam regiões vítreas, enquanto a linha de T_m delimita regiões sólidas/líquidas. Pode-se perceber, a partir da Figura 1, três regiões miscíveis: uma vítrea (A), uma viscoelástica (B) e outra líquida (D). Na região (C) encontram-se em equilíbrio uma fase viscoelástica e uma fase vítrea, a qual passa a um sistema líquido-vítreo em equilíbrio na região (E), acima da linha de T_m.

A variação de T_m e ΔH_m com a concentração de P(AN-AM) na blenda é semelhante àquela observada para a blenda binária PEO/P(AN-AM). Ocorre, no entanto, com a adição de apenas 5% de PVPh-HEM, um aumento na janela de miscibilidade entre os componentes. Na Tabela 1 encontram-se os valores de ΔH_m para as blendas ternárias e binárias.

Tabela 1. Valores de ΔH_m para blendas PEO/P(AN-AM)/PVPh-HEM (5%) e PEO/P(AN-AM) (em J/g).

P(AN-AM) (%)	ΔH_m (Ternária)	ΔH_m (binária)
10	139	132
20	98	106
30	104	122
40	102	98
50	56	63
60	49	87
70	28	30
80	20	14
90	10	10

A análise dos espectros FTIR dos sistemas indicou, mesmo para a baixa concentração de PVPh-HEM empregada, a presença de grupos OH em interação *via* ligação hidrogênio e grupos C=O livres. Estes dados, conjuntamente com os resultados de DSC, permitem estabelecer um modelo no qual o PVPh-HEM na blenda promova um efeito "reticulador", atuando com grupos OH (fenol e hidroxi) como centros ácidos de interação com grupos éter (PEO) [1] e nitrila (P(AN-AM)). A maior miscibilidade do sistema em relação à blenda binária deve-se, especialmente, à interação ácido-base, mediada pelo PVPh-HEM, entre os componentes.

Conclusões

A presença do PVPh-HEM na blenda promove um efeito "reticulador", aumentando a janela de miscibilidade e otimizando as propriedades do sistema para as aplicações almejadas.

Agradecimentos

CNPq (PIBIC), FAPERJ

[1] Rocco AM; Bielschowsky CE; Pereira RP, *Polymer* **2003**, *44*, 361.