



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UFJR)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UFCEG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UFJR)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UFJR)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UFJR)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



SÍNTESE DE IPN DE POLIURETANA E POLI(METACRILATO DE METILA) PARA APLICAÇÃO COMO ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS

Maria M. de C. Forte^{1*}, Fernanda O. V. da Cunha^{1,2}, Diogo H. R. Melo¹, Walkiria S. Schlindewein²

^{1*} Laboratório de Materiais Poliméricos (LAPOL), Depto. de Materiais, Escola de Engenharia da UFRGS – Av. Osvaldo Aranha, 99/702 – 90035-190 Porto Alegre/RS – mmcforte@ufrgs.br; ² School of Applied Sciences, Chemistry Department, De Montfort University – wss@dmu.co.uk

Synthesis of polyurethane – poly(methyl methacrylate) for application as polymer electrolyte

New interpenetrate polymer networks (IPNs) electrolytes based on castor oil and polyethylene glycol polyurethane have been prepared. 2³ combinatorial experimental designs for the evaluation of the polymerisation were employed and the following reaction parameters were used as independent variables: polyethylene glycol molecular weight, polyethylene glycol concentration and methyl methacrylate concentration. The IPN membrane was swollen in plasticizer mixture of ethylene carbonate and propylene carbonate with 50:50 weight-ratio containing 10% w/w of LiClO₄. The films and cells were analysed by a.c. impedance, cyclic voltammetry and galvanic charge/discharge techniques. The electrodes used were activated carbon cloth and polypyrrole.

Introdução

Nos últimos anos têm crescido o interesse nos eletrólitos polímeros sólidos (SPE) baseados em matrizes de poliéter. Este tipo de polímero tem recebido atenção especial devido à possibilidade de aplicação em diversos dispositivos eletroquímicos a temperatura ambiente, tais como baterias, sensores, supercapacitores e células combustíveis. Existem muitas vantagens na utilização dos eletrólitos poliméricos: estes são flexíveis, livres de problemas de vazamento, resistentes ao choque e vibrações, e são capazes de operarem numa faixa de voltagem de 1 V a 4 V. Eletrólitos poliméricos são leves e não possuem restrições de forma.^[1-5]

Polióxido de etileno (POE) foi o primeiro polímero a ser usado como eletrólito, no início dos anos 70^[1], e continua sendo referência para os estudos de condutividade iônica devido ao seu poder de solvatação de vários sais iônicos, principalmente os sais de lítio. Entretanto, a condutividade do POE convencional não é satisfatória quando se trabalha a temperatura ambiente devido ao alto teor de cristalinidade deste polímero. Muitas modificações têm sido feitas nos eletrólitos de POE, assim como outras matrizes poliméricas têm sido estudadas com o objetivo de melhorar os valores de condutividade para aplicações a temperatura ambiente.^[6,7]

O objetivo deste trabalho foi sintetizar IPN a base de poliuretana de óleo de mamona e polietileno glicol e poli(metacrilato de metila) para aplicação como eletrólitos em supercapacitores.

Experimental

Materials

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, com exceção do iniciador peróxido de benzoíla (BPO) (*Delaware*) que foi seco em vácuo por uma hora e armazenado em atmosfera inerte. Foram utilizados óleo de mamona comercial (*Delaware*), polietileno glicol (PEG) com massa molar 400, 1500 e 6000 g·mol⁻¹ (*Synth*) e etileno glicol dimetacrilato (EGDMA) (*Aldrich*) Metacrilato de metila (MMA) e tolueno diisocianato (TDI), ambos doados pela *Tintas Renner DuPont*. Os plastificantes etileno carbonato (EC) e propileno carbonato (PC) (*Aldrich*), perclorato de lítio (LiClO₄) (*Aldrich*), tetrahidrofurano (THF) (*Fisher Chemicals*) e carbono ativado (*Calgon Carbon Corporation FMI/700*) foram utilizados como recebidos. O monômero de pirrol (*Aldrich*) foi destilado a vácuo e armazenado sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂).

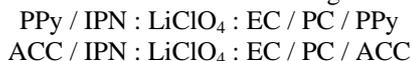
Síntese das IPNs CoPU/PMMAr

As sínteses das IPNs foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio. Após a preparação do copolímero (*CoPU*) de óleo de mamona e PEG 1500 e 6000 g·mol⁻¹ foi adicionado, no meio reacional, o MMA junto com 1% do iniciador BPO e 0,5% de EGDMA resultando na formação da IPN reticulada (*CoPU/PMMAr*). A reação foi conduzida sob agitação mecânica à temperatura de 70°C durante 30 min. Após este período o produto foi vertido em moldes de vidro e curado durante 24 horas a 70°C com rendimento de 77 ±6%.

Preparação das membranas e capacitores

As membranas de IPN foram inchadas em uma mistura de plastificantes, EC e PC (50/50% em massa), contendo LiClO₄ (10% em massa). Foram preparadas células de

capacitores com diferentes configurações de eletrodo/eletrolito. Os eletrodos usados foram polipirrol (PPy) e carbono ativado (ACC). A representação esquemática das células é mostrada a seguir:



Variáveis da síntese – tratamento estatístico

O tratamento estatístico dos dados de síntese foi feito através do software Statistic 4.3, no modo 'experimental design'. Este programa usa a tabela ANOVA unilateral para analisar os dados estatísticos. As variáveis independentes e níveis estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Variáveis independentes do projeto de experimentos

Variáveis Independentes	Nível baixo (-1)	Nível alto (+1)
Mn PEG (x)	1500	6000
% PEG (y)	20	50
% MMA (z)	20	40

Caracterização

As IPNs foram caracterizadas por infravermelho e calorimetria diferencial de varredura. As células de capacitores foram caracterizadas por análises de impedância a.c., voltametria cíclica e experimentos de carga–descarga.

Resultados e Discussão

A poliuretana utilizada na síntese da IPN é um copolímero de óleo de mamona, um triol utilizado para formar a rede de polímero, e o polietileno glicol, escolhido por possuir matriz polimérica semelhante ao POE. O sal de lítio é solúvel na matriz de IPN devido a complexação entre o lítio e os átomos de oxigênio presentes nos grupamentos éteres do PEG.

A significância das variáveis independentes: massa molar e concentrações de PEG e MMA foram avaliadas através do experimento fatorial do tipo 2^3 com uma repetição. As variáveis dependentes estudadas foram temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m), mostradas na Tabela 2.

Dentre as variáveis estudadas o teor de PEG é o fator mais significativo na variação da T_g do material. Quanto maior o teor de PEG menor é a temperatura de transição vítrea do material. Isto ocorre porque segmentos da cadeia de PEG possuem uma maior liberdade de movimento do que segmentos das cadeias das moléculas reticuladas do óleo de mamona.

As IPNs sintetizadas com 50% de PEG 6000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ainda apresentam um certo teor de cristalinidade, o que provavelmente afetará a condutividade iônica a temperatura ambiente.

Foram realizadas algumas análises para avaliar o potencial das IPNs sintetizadas como eletrolito polimérico com as membranas de IPN com 50% de PEG

com massa molar 1500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. As membranas apresentaram condutividade iônica em torno de $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e capacitância específica em torno de $7,8 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ e $27,2 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para células preparadas com eletrodos de polipirrol e carbono ativado, respectivamente.

Tabela 2 – Valores de T_g e T_m das IPNs em função das variáveis independentes estudadas

IPN	PEG [g/mol]	PEG [%]	PMMA [%]	T_g [°C]	T_m [°C]
1	1500	20	30	-23,8	-
2	1500	20	30	-24,6	-
3	1500	20	50	-25,5	-
4	1500	20	50	-26,4	-
5	1500	50	30	-35,9	-
6	1500	50	30	-39,8	-
7	1500	50	50	-40,1	-
8	1500	50	50	-38,7	-
9	6000	20	30	-9,6	-
10	6000	20	30	-11,3	-
11	6000	20	50	-27,6	-
12	6000	20	50	-27,4	-
13	6000	50	30	-54,5	44,8
14	6000	50	30	-50,2	44,3
15	6000	50	50	-50,1	43,5
16	6000	50	50	-49,2	42,9

As células estudadas através da voltametria cíclica apresentaram alta estabilidade e comportamento típico capacitivo no intervalo de $-1,0 \text{ V}/+1,0 \text{ V}$.

Conclusões

A temperatura de transição vítrea das IPNs sintetizadas é fortemente dependente do teor de polietileno glicol.

Os resultados das análises eletroquímicas das IPN indicam que essas membranas têm grande potencial para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e a CAPES (Nº BEX 0405/02-7).

Referências Bibliográficas

1. P.V. Wright, *Br. Polym. J.*, 1975, 7, 319.
2. S.E. Rowlands, PhD Thesis, De Montfort University, School of Applied Sciences, 2002.
3. R.J. Latham, S.E. Rowlands, W.S. Schlindwein, *Solid State Ionics*, 2002, 147, 243.
4. S.A. Hashmi, R.J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein, *Ionics*, 1997, 3, 177.
5. S.A. Hashmi, R.J. Latham, R.G. Linford, W.S. Schlindwein, *Polymer International*, 1998, 47, 28.
6. X. Liu, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 3982.
7. T. Osaka, X.Liu, M. Nojima, T. Momma, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, 146, 1724.