



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

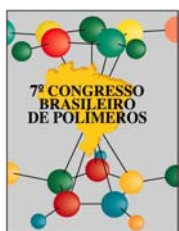
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	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 (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	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/UF RJ)	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/UF RJ)	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 E CARACTERIZAÇÃO DE SEMI-IPNs DE PANi E POLIURETANA A PARTIR DE ÓLEO DE MAMONA

Fernanda O. V. Cunha, Jéferson L.M. Machado, Celso C. Fornari, Maria M. C. Forte *

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)

Synthesis and characterization of Pani and castor oil polyurethane semi-IPN.

In this work was studied the synthesis of semi-IPN with polyurethane and a conductor polymer, polyaniline (PAni). Semi-IPNs with different PAni content were prepared using two methods of synthesis, bulk and solution reactions. In all preparation PAni doped with p-toluene sulfonic acid (p-TSA) was used. The films were characterized by infrared, thermal analysis and scanning electron microscopy (SEM). The semi-IPNs prepared with DMF solubilized PAni showed better mechanical properties and homogenization with the polyurethane.

Introdução

A principal dificuldade encontrada na utilização de polímeros condutores, tal como a polianilina (PAni), é a sua processabilidade^[1,2]. A incorporação de plásticos ou borrachas em polímeros condutores é uma forma de melhorar a processabilidade e as propriedades mecânicas dos polímeros condutores. Os compostos podem ser obtidos através de blendas físicas ou da síntese de redes interpenetrantes de polímeros (IPN)^[3]. O objetivo deste trabalho foi preparar IPNs sequenciais de poliuretana (PU), a partir de óleo de mamona e PAni, com propriedades mecânicas e elétricas diferenciadas.

Experimental

Materiais: As reações foram conduzidas sob atmosfera de N₂ e todos os reagentes foram utilizados sem purificação. Utilizou-se óleo de mamona (Delaware), tolueno diisocianato (TDI) (Renner), N,N-dimetilformamida (DMF) (Synth), ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA) (Vetec) e polianilina (PAni).

Síntese da poliuretana a partir do óleo de mamona
O óleo de mamona (68 g – 73 mmol) foi colocado em balão de três bocas, sobre o óleo foi adicionado o tolueno diisocianato (TDI) (25 g – 145 mmol) na razão molar NCO/OH = 2,0. A reação foi realizada com agitação mecânica (359 rpm) sob atmosfera de N₂ a 50° C durante 1 hora. O líquido viscoso obtido foi vertido em moldes de vidro e submetido a tratamento térmico de 70° C por 24 horas. Rendimento: 91 ±4%.

Síntese das semi IPNs de polianilina e poliuretana
A polianilina (PAni) foi dissolvida em DMF, filtrada, obtendo-se uma solução com concentração em torno de 1.5 g/l. A solução de PAni/DMF foi misturada ao óleo de mamona, e estes adicionados a um balão de três bocas, sendo então o solvente evaporado sob vácuo.

Após foi adicionado ác. p-tolueno sulfônico (dopante da Pani) e tolueno diisocianato (TDI) (25 g/145 mmol) na razão molar NCO/OH = 2,0. A reação foi realizada sob atmosfera de N₂ e agitação mecânica (200 rpm), à 50° C por 1 hora. O líquido viscoso obtido foi vertido em moldes de vidro e mantido à 70° C por 24 horas. Rendimento: 91 ±4%.

Caracterização das IPNs

As blendas foram caracterizadas por infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), testes de tensão e deformação e medidas de condutividade elétrica.

Resultados e Discussão

Foram realizadas análises de FTIR da PAni dedopada e dopada, da PU e das semi-IPNs contendo 2% de PAni. No espectro da Pani dedopada, foi possível observar as bandas características de absorção do grupamento amina e imina, deformação axial da ligação N-H em 3440 cm⁻¹, deformação angular da ligação N-H em 1583 cm⁻¹, deformação axial C-N em 1303 cm⁻¹ (amina aromática) e deformação axial C=N em 1494 cm⁻¹. Essa última se sobrepõe as bandas de deformação axial C=C do anel aromático. No espectro da PAni dopada, observa todas as bandas características da Pani dedopada mais uma banda larga em 1116 cm⁻¹, da deformação axial da ligação S=O ligada a nitrogênio, devido a dopagem da PAni.^[4]

O espectro de infravermelho da semi-IPN de PU e PAni, apresenta um alargamento na banda de deformação axial da ligação N-H, devido a presença de grupos aminas, banda características de aminas e iminas em 1583 cm⁻¹, 1303cm⁻¹ e em 1494 cm⁻¹, além da banda larga de intensidade forte em torno de 1120 cm⁻¹, referente deformação axial da ligação S=O. As

demaís absorções do espectro foram referentes à estrutura química do óleo de mamona ou do isocianato livre.^[4]

As semi-IPNs de poliuretana e PANi dopada com p-TSA foram preparadas de percentagem mássica de 1 a 8% de PANi. Os filmes foram preparados utilizando dois métodos de síntese diferentes, um utilizando solvente (DMF) para solubilizar a polianilina e, outro com polimerização em massa com PANi sólida no meio reacional.

Pelos termogramas de DSC não foi possível verificar variação significativa no valor da Tg dos materiais. Entretanto, pelas análises de TGA dos filmes de PANi solubilizada em DMF ocorre uma diminuição da temperatura de degradação com o aumento da concentração de PANi. Tal comportamento deve-se ao fato da temperatura de degradação da PANi 200°C ser menor que a temperatura de degradação da poliuretana pura.

Pelas análises de tensão deformação, realizadas no DMA, observou-se um pequeno decréscimo no valor do módulo de elasticidade para ambas IPNs com em torno de 1% de PANi e, após ocorreu um aumento deste sendo mais significativo para os filmes de IPN com PANi solubilizada em DMF em relação aquelas com PANi sólida ou não solubilizada, conforme mostra a Figura 1.

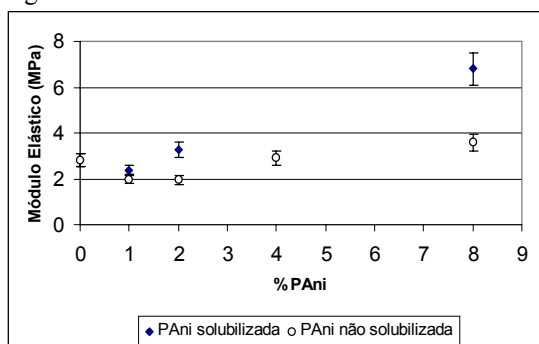


Figura 1 . Variação do módulo das IPNs com o teor de PANi

Filmes das IPNs com PANi dopada com p-TSA e solubilizada e não solubilizadas em DMF foram avaliados por MEV conforme mostrado nas microfotografias na Figura 2 (a) e Figura 2(b), respectivamente.

Comparando-se os filmes com 8% de PANi, constatou-se que naqueles com PANi não solubilizada há formação de glóbulos de PANi na matriz de PU. Aqueles com PANi solubilizada foram homogêneos verificando-se uma fragilização do filme devido ao fato da PANi formar uma espécie de “rede” dentro da PU. Tal fato confirma o resultado obtido nos testes mecânicos onde o filme da IPN com 8% de PANi solubilizada apresenta o valor de módulo três vezes maior que aquele com a mesma quantidade de PANi não solubilizada. Verificou-se o mesmo comportamento para IPNs com concentrações de PANi de 1, 2 e 4%, sendo que quanto maior a quantidade de PANi, maior o grau de imperfeições superficiais na

amostra, mostrando que a compatibilidade diminui com o aumento de PANi na matriz de poliuretana

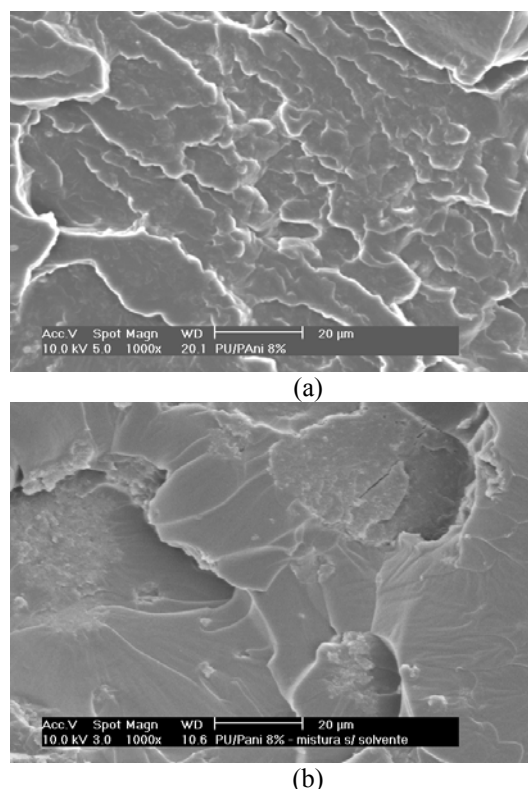


Figura 2 . Microfotografia de semi-IPN com 8% de PANi (a) solubilizada e (b) não solubilizada.

Conclusões

As semi-IPNs preparadas com a PANi solubilizadas em DMF são mais homogêneas e através das análises de MEV pode-se induzir que ocorre a interpenetração das cadeias da PANi e a rede de poliuretana de óleo de mamona. Esta constatação é reforçada pelos resultados obtidos nos testes de tensão e deformação e pelas análises de TGA.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e a CNPq.

Referências Bibliográficas

1. D.C. Liao, K.H. Hsieh, Y.C. Chern, K.S. Ho, *Synthetic Metals*, 1997, 87, 61.
2. H.Q. Xie, Y.M. Ma, J.S. Guo, *Synthetic Metals*, 2001, 123, 47.
3. J.A. Malmonge, C.S. Campoli, L.F. Malmonge, D.H.F. Kanda, L.H.C. Mattoso, G.O. Chierice, *Synthetic Metals*, 2001, 119, 87.
4. R. M. Silverstein, C.G. Bassler, T.C. Morrill, *Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.