

# POLIMERIZAÇÃO CATIÔNICA DE INDENO E FUNCIONALIZAÇÃO VIA SULFONAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE MEMBRANAS CATIÔNICAS

Cibele Lauxen, Bruna Santos, Fábio José B. Brum, Maria Madalena C. Forte

Laboratório de Materiais Poliméricos, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre - RS - Brasil  
Caixa Postal 15010 - \*cibelelk@gmail.com

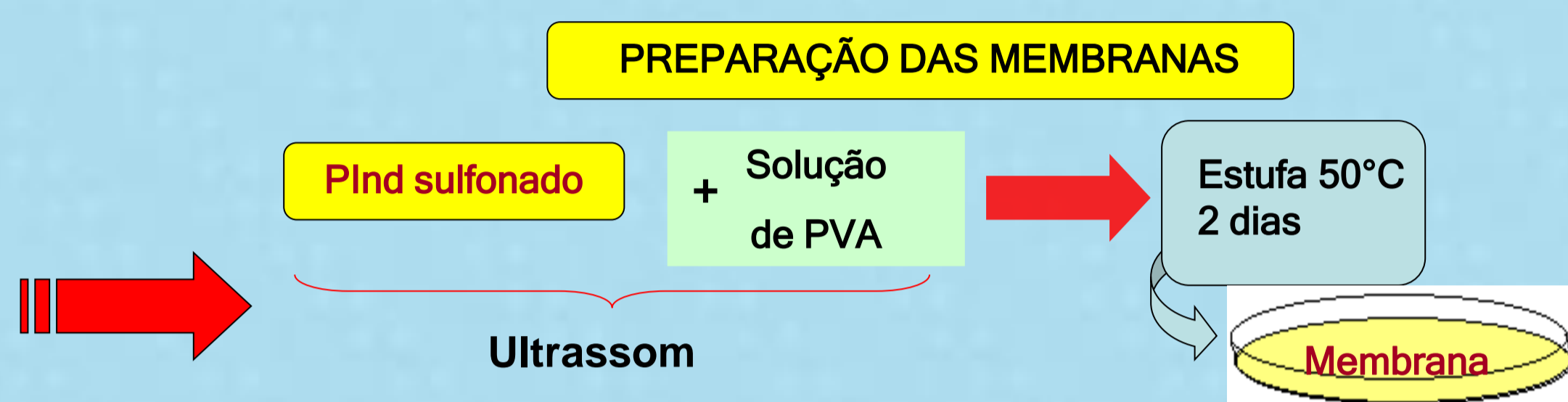
## INTRODUÇÃO

Monômeros com ligação vinílica como indeno (Ind) e seus derivados podem ser polimerizados por catalisadores ácidos [1]. Trabalhos publicados nas últimas duas décadas apresentam dados sobre a polimerização de indeno utilizando catalisador do tipo Friedel-Crafts em baixas temperaturas [2]. A massa molar média ( $M_n$ ) dos polímeros obtidos por polimerização catiônica depende do tipo e quantidade de catalisador, como também do mecanismo de reação que pode ser catiônica controlada ou viva em função do sistema catalítico empregado [3]. Atualmente o desenvolvimento de novos polímeros polieletrólitos tem-se tornado de extrema importância, principalmente em relação a aplicação em células a combustível para o funcionamento em temperaturas superiores a 100°C. A sulfonação de polímeros [4] com estrutura química estável a altas temperaturas tem se mostrado uma opção versátil na obtenção de polímeros polieletrólitos. O objetivo deste trabalho é obter homo e copolímeros de indeno com alta massa molar e alta temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), para uso como precursor na obtenção de polieletrólitos. Os polímeros obtidos foram caracterizados por infravermelho (FTIR), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), calorimetria (DSC) e termogravimetria (TGA). As membranas de PlndS/PVA reticuladas com ácido cítrico (ACIT) e ácido sulfossuccínico (SSA) foram caracterizadas por análise de capacidade de troca iônica (IEC), grau de inchamento e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

## EXPERIMENTAL

### Síntese dos polímeros e sulfonação

A reação de polimerização foi realizada em reator de vidro de 250mL utilizando-se como solvente dicloroetano (92 mL) na temperatura de -20°C. A polimerização foi finalizada adicionando-se no meio reacional (40 mL) de uma solução de hidróxido de sódio a 20%. Foram sulfonados grades de poli(indeno) com grau de sulfonação com 14%, 18%, 34%, 54% e 96%. A reação de sulfonação foi realizada utilizando ácido clorosulfônico como agente sulfonante, e o grau de sulfonação foi determinado através de titulometria.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Plnd sintetizado apresentou grau de conversão de 80%, massa molar numérica média ( $M_n$ ) igual a  $33 \times 10^3$  g/mol, polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) de 2,1 e  $T_g$  igual a 207°C. A Figura 1 apresenta a curva endotérmica de DSC para o Plnd sintetizado, este valor está de acordo com o apresentado na literatura [1].

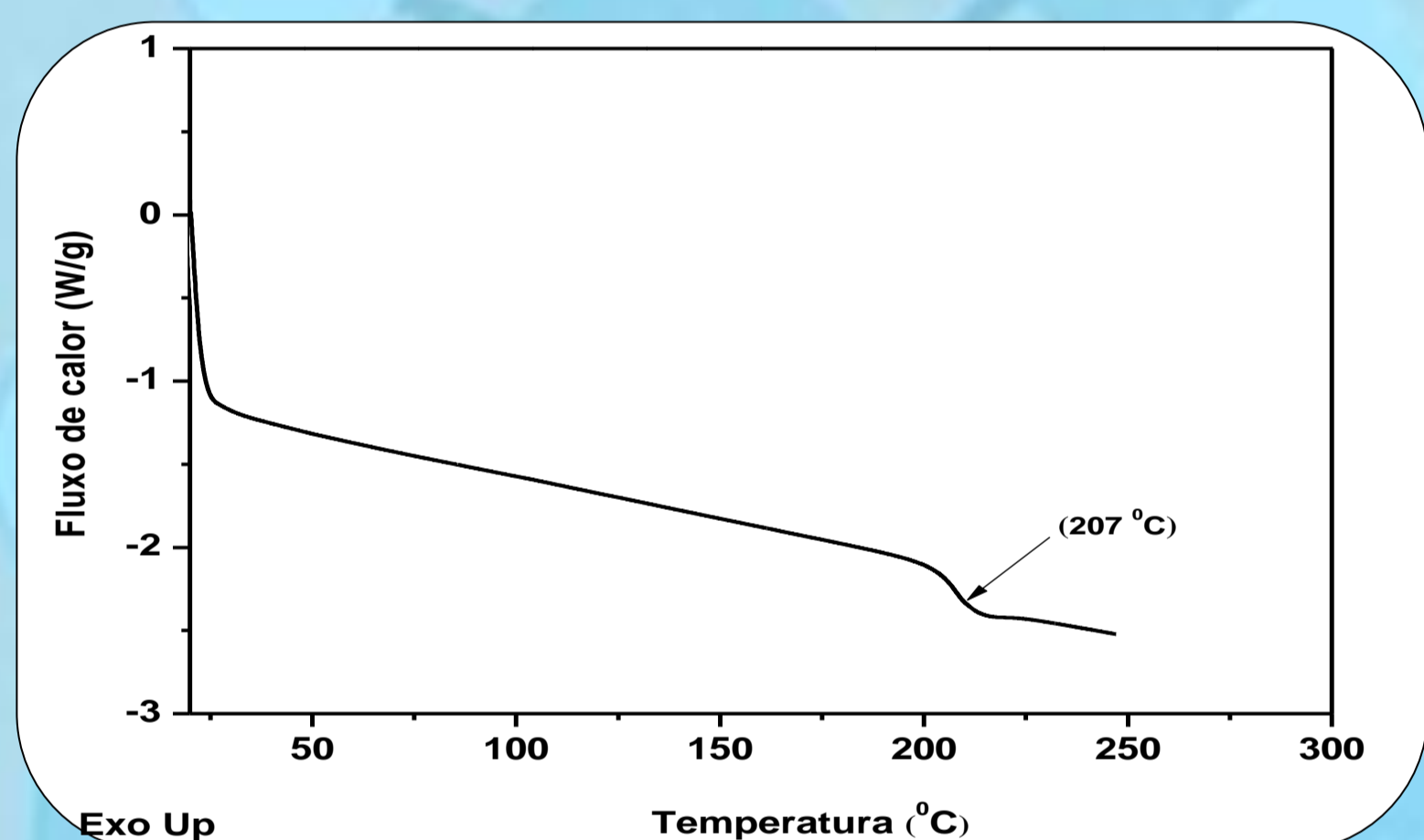


Figura 1. Curva endotérmica de DSC do Plnd.

A Figura 2 apresenta comparativamente os espectros de FT-IR de amostras de poli(indeno) (Plnd) e do poli(indeno) sulfonado. Os picos de absorção em 1156, 1127, 1034 e 1006  $\text{cm}^{-1}$  são característicos das vibrações de estiramento de grupos sulfônicos, e o pico em 1130  $\text{cm}^{-1}$  é relativo ao estiramento do grupo S=O do ácido sulfônico. A banda de absorção superior a 3000  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do poli(indeno) pode ser atribuída ao estiramento do grupo OH presente na molécula dos polímeros, devido ao processo de terminação de cadeia, e a presença de moléculas de água. Já no polieletrólito é devido ao alto grau de hidrofiliabilidade dos mesmos e a banda de absorção nesta faixa sofre um alargamento considerável devido a presença de OH de grupo ácido.

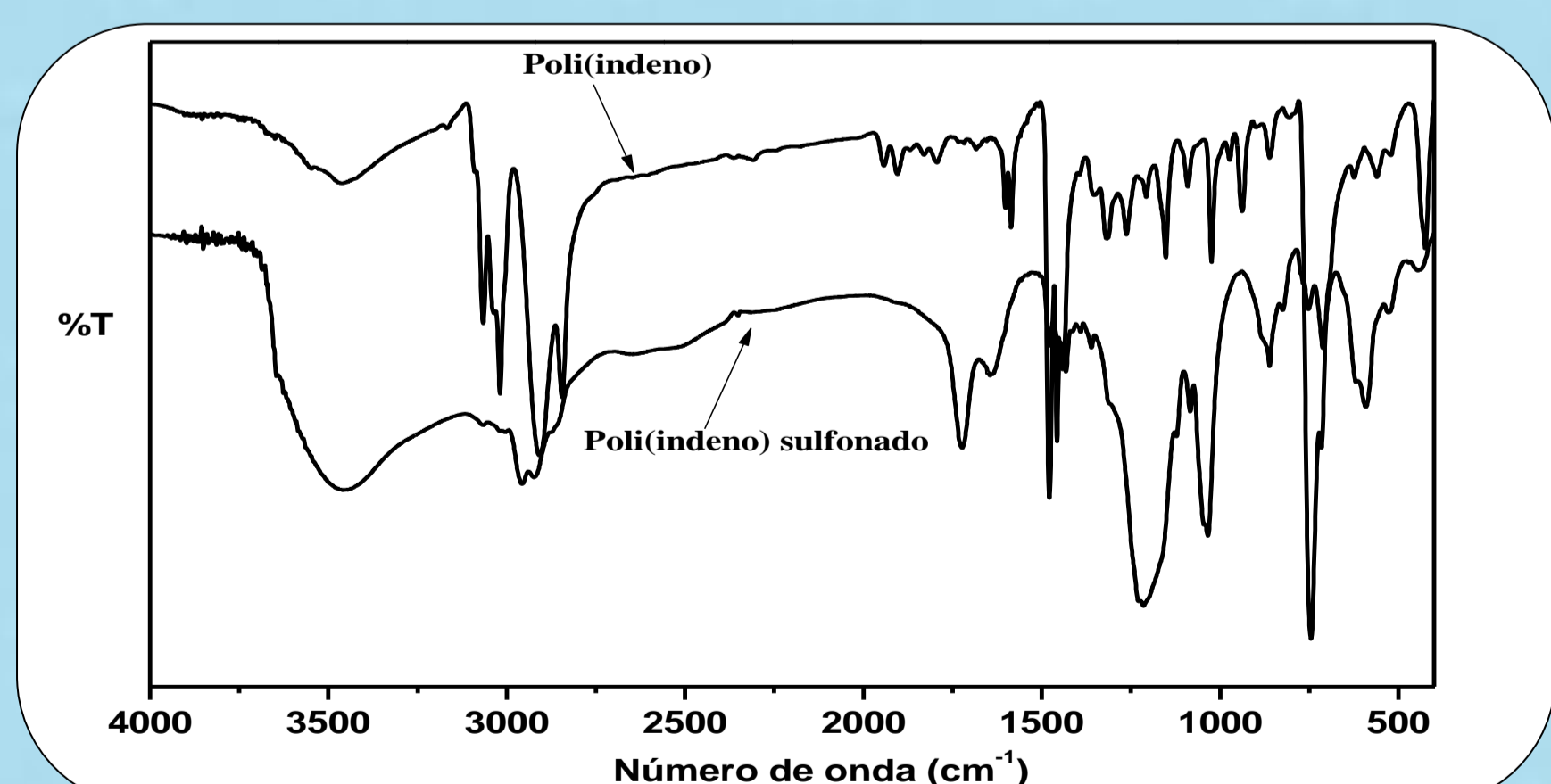


Figura 2.. Espectros de FT-IR do precursor e respectivo polieletrólito: (a) poli(indeno) e poli(indeno) sulfonado.

A Figura 3 e a Tabela 1 apresentam as perdas de massa do poli(indeno) e polieletrólitos e a temperatura de decomposição máxima. O poli(indeno) é estável à temperatura próximo de 250°C, quando ocorre uma degradação em um único estágio tendo como temperatura de decomposição máxima 429°C e perda de massa superior a 99%.

Tabela 1. Temperatura máxima ( $T_{d,máx}$ ) dos picos da derivada de perda de massa do poli(indeno) e dos respectivos polieletrólitos

Amostra	$T_{d,máx}$ (°C)/Evento			
	1º	2º	3º	4º
Poli(indeno)	429	---	---	---
Plnds 14%	229	389	---	---
Plnds 54%	93	293	368	---
Plnds 96%	91	221	301	394

Para os polímeros funcionalizados a perda de massa entre 90 - 94°C é devido à saída de água dos polieletrólitos, já que estes estão altamente hidrofóbicos, e a perda de massa entre 220 - 300°C (em torno de 23%) tem sido atribuído à degradação dos grupos sulfônicos. A perda de massa em 367 - 390°C é relativa à degradação da cadeia polimérica. O Plnd com alto grau de funcionalização (96%) apresentou um quarto estágio de degradação este fato pode estar associado à reações cruzadas que podem ter ocorrido durante a sulfonação.

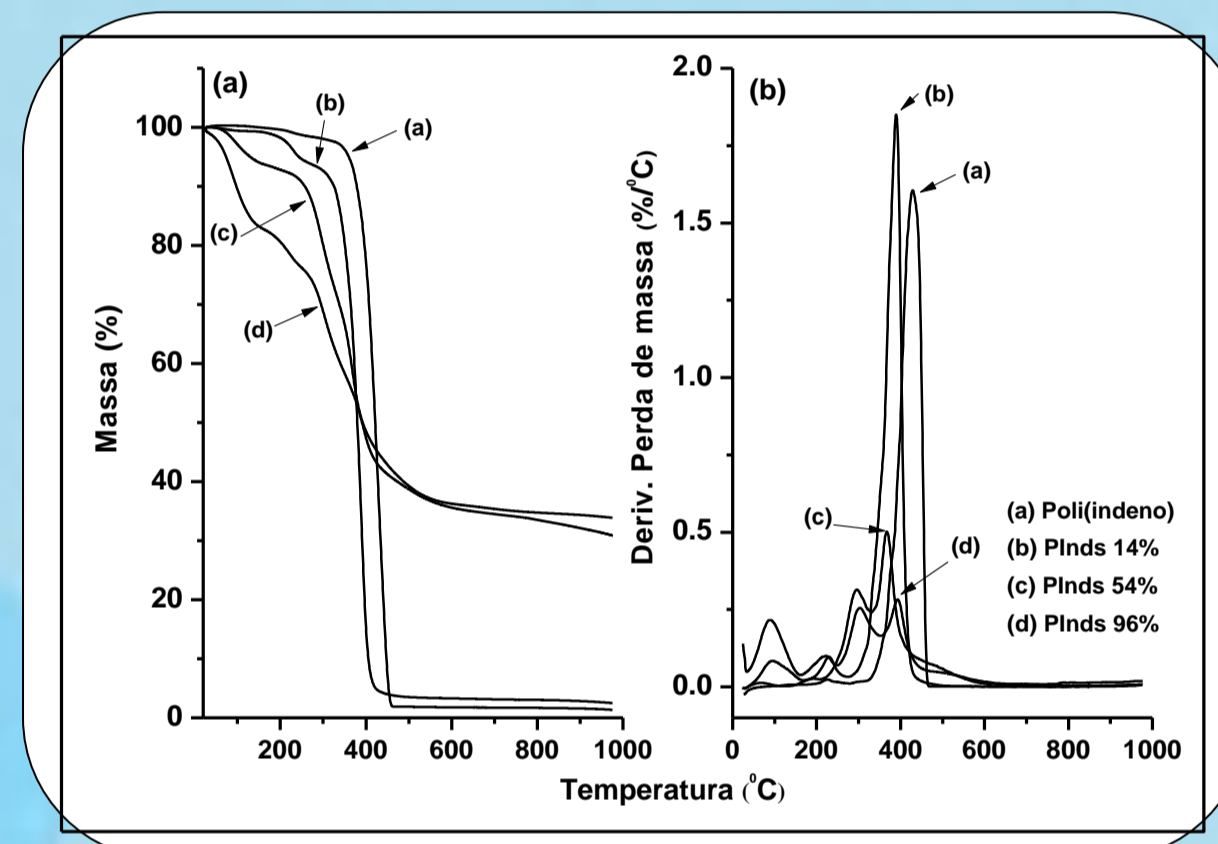


Figura 3.. Termograma de TGA do poli(indeno) e dos respectivos polieletrólitos.

A Tabela 2 apresenta os valores do grau de sulfonação (DS), da espessura, capacidade de troca iônica (IEC), grau de inchamento a 25°C e condutividade das membranas estudadas. As membranas reticuladas na presença de SSA apresentaram menores valores de inchamento e maior condutividade. As membranas preparadas com SSA apresentaram maior IEC, visto que a concentração de grupos sulfônicos nestas membranas foi maior, pois o SSA apresenta além do grupo carboxílico, também o grupo sulfônico. No caso da reação de reticulação e formação do éster, os grupos carboxílicos serão os centros reativos e neste caso os grupos sulfônicos funcionam como catalisadores da reação, ficando livres para funcionarem como grupos protogênicos. As membranas apresentaram condutividade dentro da mesma ordem de grandeza da membrana Nafion® 5,21 x 10<sup>-7</sup>.

Tabela 2. Valores de DS, espessura, IEC, grau de inchamento, e EIE das membranas

Membranas	DS (%)	Espessura (mm)	IEC (meq/g)	Grado de inchamento (%)	EIE ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
MPInd SSA	54	0,90	2,12	34,21	$5,00 \times 10^{-5}$
MPInd ACIT	54	0,84	2,21	80,15	$8,96 \times 10^{-7}$
MPInd SSA + ACIT	54	0,89	2,38	36,54	$5,57 \times 10^{-6}$

## CONCLUSÕES

- ⇒ Poli(indeno) foi preparado via mecanismo catiônico com alta conversão utilizando como catalisador um ácido de Lewis, neste caso  $\text{AlCl}_3$ ;
- ⇒ A reação de sulfonação com ácido clorosulfônico foi relativamente simples e poli(indeno) com variado grau de sulfonação foi sintetizado;
- ⇒ Houve excelente interação entre o PVA, os agentes de reticulação e o poli(indeno) sulfonado possibilitando a obtenção de membranas homogêneas e flexíveis com baixo grau de inchamento e condutividade semelhante a Nafion®;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Shokyoku, I. Nobuyuki, T. Akira, Y. Hitoshi, H. Toshinobu. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002. 40(14): p. 2449-2457.
- [2] Givehchi, M. Tardi, A. Polton, P. Sigwalt. Macromolecules, 2000. 33(3): p. 710-716.
- [3] Wang, V. Bennevault-Celton, B. Cheng, H. Cheradame. European Polymer Journal, 2007. 43(3): p. 1083-1090.
- [4] BIANCA, P. P.; SENA, M. E. SULFONATED POLY(ETHER IMIDE): A versatile route to prepare functionalized polymers by homogenous sulfonation. Materials Letters, 2007. 61: p. 2540-2543.

## AGRADECIMENTOS

