



ANÁLISE TÉRMICA DAS BLENIDAS DE PUR/POMA

William F. Alves^{1*}, Darcy H. F. Kanda², José A. Malmonge², Luiz H. C. Mattoso³

¹Universidade Federal de São Carlos UFSCar – Caixa Postal 676, 13560-905 São Carlos/SP, ferreira@cnpdia.embrapa.br; ²Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, FEIS, Depto de Física e Química, darcy@dfq.feis.unesp.br, mal@dfq.feis.unesp.br; ³Embrapa Instrumentação Agropecuária-mattoso@cnpdia.embrapa.br

Thermal analysis of PUR/POMA blend

Free standing films of blends from Polyurethane (PUR) based on castor oil and poly(*o*-metoxyanilina) (POMA) were obtained by casting and characterized by thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The water loss from POMA phase was observed to PUR/POMA blend in the range of 25 to 100°C and polymer degradation above 250°C. The glass transition temperature (T_g) shift to low temperature with increasing POMA content due to plasticizer effect of the polyol. The blends store modulus increase with increasing POMA content above T_g temperature. This effect was attributed to chemical bound between the polymers and the stiffness of POMA chains.

Introdução

A polianilina e os seus derivados são materiais promissores para diversas aplicações considerando as suas propriedades ópticas, elétricas e por apresentarem boa estabilidade química em condições ambientais^{1,2,3}, no entanto, limitadas para algumas aplicações se consideradas as suas propriedades mecânicas. Uma das alternativas para contornar esta deficiência é fazer blendas de polianilina com um polímero que apresente boa propriedade mecânica^{1,2}. Assim pode-se obter um material com potencialidade em aplicações como dissipadores eletrostáticos, blindagem contra interferência eletromagnética (EMI) e de radio frequência (EFI), eletrodos, protetor contra corrosão e sensores.

Neste trabalho, blendas de poli(*o*-metoxianilina) (POMA) com poliuretano derivado do óleo de mamona (PUR), foram obtidas por *casting* e analisadas por meio das técnicas de Análise termogravimétrica (TGA) e Análise termo-dinâmico-mecânico (DMTA). Estas técnicas permitiram estudar a estabilidade térmica e mecânica das amostras.

Experimental

Síntese química da POMA

A Poli(*o*-metoxianilina) foi sintetizada quimicamente usando persulfato de amônio em meio ácido aquoso de HCl 1,0 M HCl na temperatura entre 0°C e 20°C como descrito na literatura⁴. A razão molar de monômero oxidante foi de 4:1. A desdopagem foi feita usando hidróxido de amônio 0,1 M.

Preparação das blendas

Solução estoque de POMA dissolvida em clorofórmio na concentração de 3% foi misturada com poliól previamente pesado e deixada por aproximadamente 10 minutos sob agitação constante (solução 1). Em seguida a solução 1 foi misturada com o pré-polímero, também previamente pesado, e a solução final deixada sob agitação também por aproximadamente 10 min. Os filmes foram obtidos derramando a solução final em lâminas de vidros previamente colocadas numa estufa com circulação de ar. Após 24 horas, as lâminas foram imersas em água à temperatura ambiente e após 5 horas de imersão os filmes já “soltos” foram colocados entre folhas de papel para absorção da água. A relação entre as massas do pré-polímero e do poliól foi sempre de 10/7. As relações em massa de PUR/POMA foram determinadas antes da mistura das soluções. Os filmes de poliuretano foram obtidos seguindo o mesmo procedimento utilizado para obter as blendas, com o poliól e o pré-polímero, ambos previamente dissolvidos em clorofórmio. O pré-polímero (F329) e o poliól (21L) foram fornecidos pelo grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (IQSC-USP). Pequenos pedaços de filme de POMA foram obtidos seguindo o mesmo procedimento.

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas, no intervalo de temperatura de 25 °C a 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, usando gás inerte (N₂), e vazão de 60 mL min⁻¹. Usou-se cadinho de platina como porta-amostra.

Análise termo-dinâmico-mecânico (DMTA)

As análises termo-dinâmico-mecânico foram feitas na faixa de temperatura de -100° C a 150° C com a taxa de aquecimento de 5° C/min e frequência de 1 Hz. A distância entre pontos de contato variaram em torno de 15 a 17 mm e as espessuras dos filmes entre 10 a 100 µm.

Resultados e Discussão

Análise termogravimétrica (TGA)

A figura 1 ilustra as curvas termogravimétricas para o poliuretano, a POMA e para as blendas. Verifica-se a ocorrência de três processos de perda de massa para a POMA. O primeiro, no

intervalo de 25 °C a 100 °C, é atribuído à saída de moléculas de água (4%)^{3,5} O segundo e o terceiro, no intervalo de 110 °C a 280 °C e de 310 °C a 600 °C, respectivamente, que são atribuídos à degradação estrutural do polímero^{3,6}. O poliuretano apresentou uma degradação a qual teve início em 250 °C, estando completamente degradada em 500 °C. Para as blendas, com o aumento do conteúdo de POMA, ocorreu um aumento de perda de massa no intervalo de 25° C a 100° C, atribuído a saída de molécula de água que foi absorvida pela POMA quando as lâminas foram deixadas imersas em água para a retirada dos filmes. O mesmo procedimento foi adotado para os filmes de PUR e, no entanto estes não apresentaram perda neste intervalo de temperatura. É observado também um aumento na quantidade de cinzas à medida que o conteúdo de POMA aumenta. A perda iniciada a partir de 250 °C é atribuída à degradação de ambos os polímeros sendo mais acentuada à medida que o conteúdo de POMA diminui.

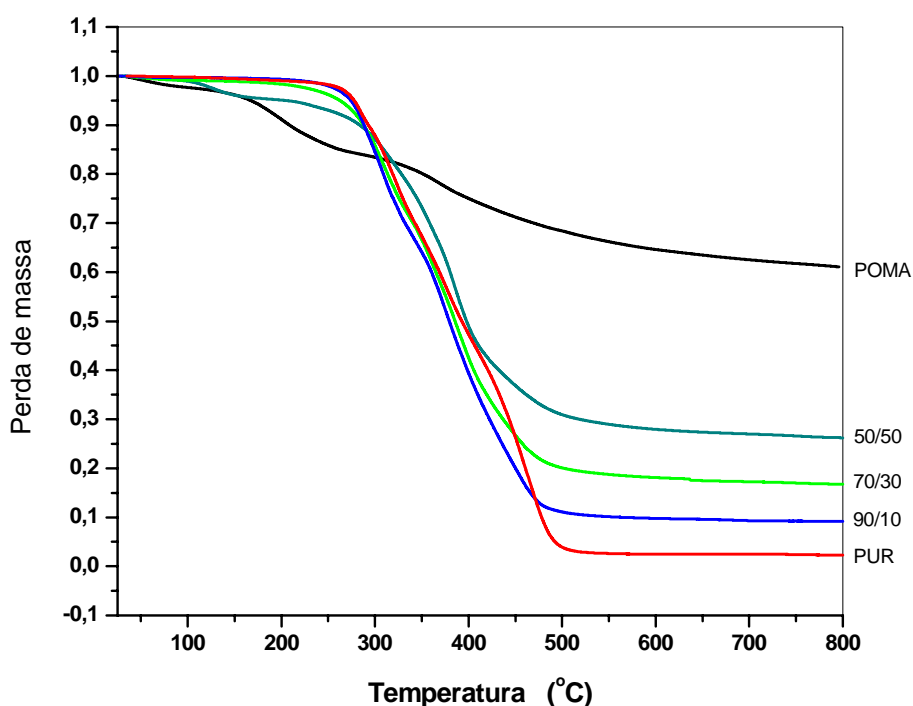


Figura 1 - Curvas termogravimétricas da POMA, das blendas de PUR/POMA com composição (m/m) 90/10, 70/30 e 50/50 e da poliuretano.

Análise termo-dinâmico-mecânico (DMTA)

Na figura 2 têm-se as curvas de $\tan \delta$ em função da temperatura e na tabela 1 os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e do pico de $\tan \delta$, obtidos da figura 2. Observa-se um deslocamento da T_g para mais baixa temperatura com o aumento do conteúdo de POMA. Em trabalho anterior⁶ verificou-se a ocorrência da reação química entre o grupo isocianato do pré-polímero com o grupo amina da POMA. Com isso ocorre a sobra de poliól na blenda que atuando como plastificante, causa o deslocamento da T_g . Verifica-se também que a adição da POMA

resultou em um decréscimo da altura do pico da transição uma vez que ela é oriunda da fase Poliuretana.

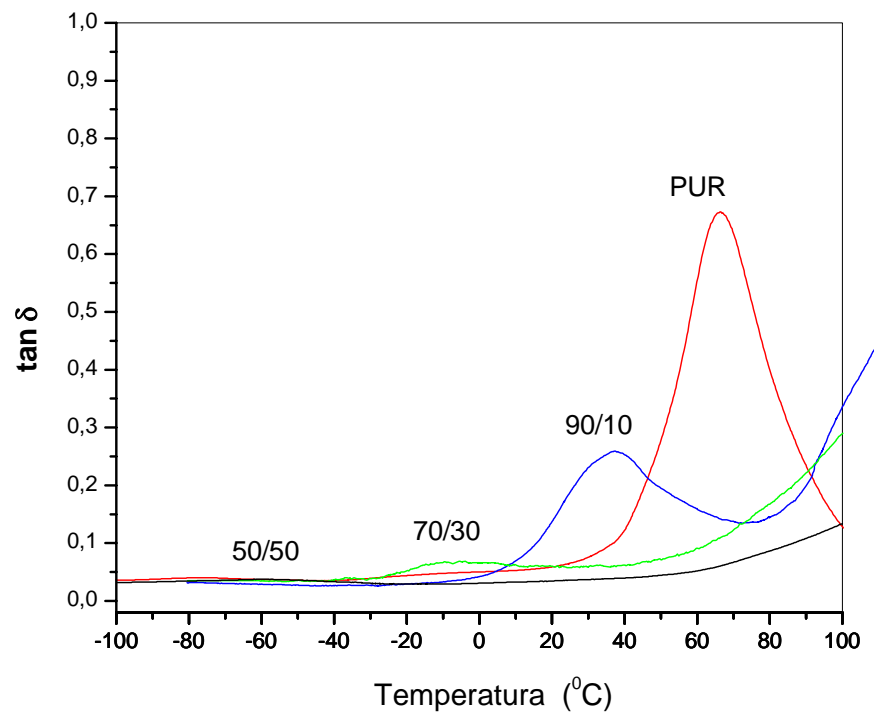


Figura 2 - Curva de DMTA $\tan \delta$ vs. Temperatura, para filmes de PUR e Blendas PUR/POMA. Taxa de aquecimento de 5 °C/min e frequência de 1 Hz.

Tabela 1 - Valores de $\tan \delta$ e T_g dos filmes e blendas da Figura 2

PUR/POMA	$\tan \delta$	T_g (°C)
100/00	0,67	66
90/10	0,25	37
70/30	0,04	-7
50/50	0,03	-58

A Figura 3, ilustra as curvas do módulo de armazenamento E' em função da temperatura. Observa-se, que para temperatura abaixo de T_g (região elástica) a intensidade do módulo de armazenamento permaneceu basicamente inalterado independente do conteúdo de POMA. Acima de T_g , na região plástica, observa-se um aumento do módulo de armazenamento em função do conteúdo de POMA. Acredita-se que o excesso de poliól deva estar na fase poliuretana fazendo com que ocorra uma variação da T_g , como visto anteriormente. Por outro lado, o fato das cadeias da POMA serem mais rígidas e também por interagir quimicamente com o poliuretano, o

comportamento mecânico passa a ser fortemente influenciado pela presença da POMA, acima das transições vítreas das blendas.

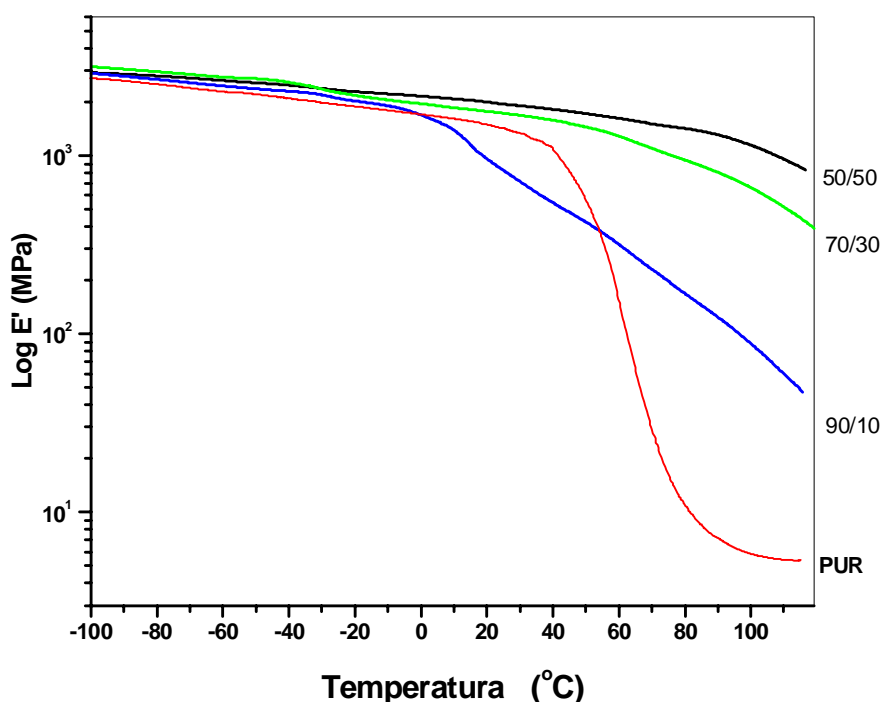


Figura 3 – Curva do log E' vs. Temperatura para o poliuretano e as blendas . Taxa de aquecimento de 5 °C/min e frequência de 1 Hz.

Conclusões

As blendas apresentaram uma perda de massa no intervalo de 25°C a 100°C atribuída à saída da água absorvida pela fase POMA e outra iniciada a partir de 250°C atribuída à degradação de ambos os polímeros componentes da blenda. O deslocamento da transição vítrea para mais baixa temperatura com o aumento do conteúdo de POMA foi atribuído ao efeito plastificante produzido pelo poliól em excesso. O módulo de armazenamento, acima da transição vítrea, aumentou com o aumento do conteúdo de POMA, fato este atribuído a interação química entre os polímeros e a rigidez da cadeia da POMA.

Referências

- ¹ F.D.R. Amado; L.F. Rodrigues Jr.; M.M.C. Forte; C.A. Ferreira *Polym. Eng. Sci.* 2006, 46, 1485.
- ² E. Carone; L. D'Ilario; A. Martinelli *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 86, 1259.
- ³ M. C. Gupta, S. S. Umare *Macromolecules*, 1992, 25, 138.
- ⁴ L. H. C. Mattoso; L. F. Malmonge *Polymer* 1999, 36(2), 245.

⁵ W. A. Gazotti; M. A. De Paoli Jr. *Synth. Met.* 1996, 80, 263.

⁶ W. F. Alves; D. H. F. Kanda; L. F. Malmonge; J. A. Malmonge; L. H. C. Mattoso *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.