

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Caracterização de poli(*m*-fenileno isoftalamida) modificado
com 2-iodo-1-etanol**

Sandra Cruz dos Santos

Pelotas, outubro de 2010

Sandra Cruz dos Santos

**Caracterização de poli(*m*-fenileno isoftalamida) modificado com
2-iodo-1-etanol**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia

Pelotas, outubro de 2010

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “**Caracterização de poli(*m*-fenileno isoftalamida) modificado com 2-iodo-1-etanol**”, de autoria de Sandra Cruz dos Santos.

Banca examinadora:

.....
Prof. Dra. Irene Teresinha Santos Garcia (Orientadora)

.....
Prof. Dr. Marcos Antônio Villetti (IF/UFSM)

.....
Prof. Dr. Geonir Machado Siqueira (DQO/UFPEL)

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me dado força em todos os momentos desta jornada, iluminando o meu caminho, nunca permitindo a interrupção deste sonho.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo apoio financeiro para esse trabalho (proc.n°.577442/2008).

À Professora Irene Teresinha Santos Garcia, pelo empenho e profissionalismo no qual me orientou nesse período de aprendizado e pelas inesquecíveis lições de vida.

Aos professores Marcos Villetti, Nádyá Pesce, Luciano Amarante e suas equipes que contribuíram no desenvolvimento do meu trabalho, auxiliando na discussão dos resultados e na realização de análises.

A minha família, meus amores, pelo apoio incessante.

As minhas amigas, colegas de trabalho e de laboratório, pela amizade demonstrada ao longo dos anos.

À colega Lara Loguercio por toda a colaboração.

RESUMO

Título: **Caracterização de poli(*m*-fenileno isoftalamida) modificado com 2-iodo-1-etanol**

Autor: Sandra Cruz dos Santos

Orientadora: Profa. Dr^a Irene Teresinha Santos Garcia

Poli(*m*-fenileno isoftalamida) é uma poliamida aromática e constitui uma importante classe de polímeros que, nas últimas décadas, têm atraído grande interesse de diversos grupos de pesquisa. Esse fato se justifica, não só pelo alto desempenho do material, mas, também, pelo seu comportamento físico-químico peculiar. A excelente estabilidade térmica e química permite seu uso como isolante elétrico e térmico. A dificuldade de processamento é devida a sua alta temperatura de transição vítrea, cristalinidade e inércia química. Poucos sistemas, entre eles *N,N*-dimetilformamida (DMF) com 5% m/V LiCl, são capazes de dissolver esse material. Neste trabalho, foi realizado o tratamento do polímero com o íon dimetilsulfóxido de sódio e posterior reação com 2-iodo-1-etanol. A substituição de 56% do hidrogênio do grupo NH pelo álcool foi confirmada através de técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear de ¹H. O polímero modificado apresenta cor rosa, menor massa molar e é amorfo até 400 °C, apresentando estabilidade térmica similar ao polímero não modificado. A mesma quantidade de material substituído dissolve mais rapidamente que o original e necessita de uma menor concentração de LiCl (1,5%) em DMF. Podem ser observados dois tipos de comportamentos em solução. Em concentrações acima da concentração de agregação crítica (cac), ocorre aumento de viscosidade com a concentração, bem como dos tempos de relaxação. Em concentrações menores que a cac, foi observada a diminuição da viscosidade e dos tempos de relaxação com o aumento da concentração. Esse comportamento é explicado pela capacidade do sistema em modificar a força iônica do meio.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Pelotas, 07 de outubro de 2010

ABSTRACT

Title: **Characterization of poly(*m*-phenylene isophthalamide) modified with 2-iodine-1-ethanol**

Author: Sandra Cruz dos Santos

Advisor: Dr. Irene Teresinha Santos Garcia

Poly(*m*-phenylene isophthalamide) an aromatic polyamide, belong to an important class of polymers which, in the last decades, have called attention of many research groups. This fact is justified not just by the high performance of this material, but, also, by its unique physical chemical behavior. The excellent thermal stability and chemical stability is responsible for its use as thermal and electrical insulator. The difficulty of processing is due the high glass transition temperature, crystallinity and chemical inertia. Few systems as *N,N*-dimethylformamide (DMF) with 5% w/V LiCl, are able to dissolve this polymer. In this work, the polymer was treated with dimsyl sodium ion and posterior reaction with 2-iodine-1-ethanol. The NH hydrogen substitution by the alcohol group was 56% and was confirmed through infrared and magnetic resonance techniques. The modified polymer present pink color, decrease of molecular weight and is amorphous up to 400 °C and presents thermal stability similar to the unmodified polymer. The improvement of the solubility rate is observed and the substituted material is soluble in DMF with lower concentration of LiCl (1.5%). It can be observed two different behaviors in solution. At concentrations higher than the critical aggregation concentration (*cac*), viscosity and relaxation times increase with concentration. At concentrations lower than *cac*, the viscosity and relaxation time decrease with increasing of concentration. This fact can be explained by the capacity of the polymer modify the ionic strength of the media.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Pelotas, 7th october 2010

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
ÍNDICE	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XI
Capítulo 1: Introdução	1
Capítulo 2: Revisão da literatura	3
2.1. Estado da arte	3
2.2 Propriedades específicas do poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida).....	6
2.3 Técnicas de caracterização	8
Capítulo 3: Metodologia	21
3.1. Materiais.....	21
3.2. Caracterização estrutural	22
3.3. Caracterização térmica.....	24
3.4. Caracterização dos polímeros em solução de DMF/LiCl-1,5%	25
Capítulo 4: Resultados e discussão	27
4.1. Caracterização estrutural	27
4.2. Caracterização térmica.....	33

4.3. Caracterização dos polímeros em solução de DMF/LiCl-1,5%	39
Capítulo 5: Conclusões	50
Capítulo 6: Sugestões para trabalhos futuros	51
Referências	52

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação da unidade estrutural da poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida).....	6
Figura 2: Curva genérica para um experimento DSC: I) mudança de linha de base sem pico (transição vítrea); II e III) picos endotérmicos (fusão); IV) pico exotérmico..	8
Figura 3: Representações dos regimes de concentrações: (a) diluído; (b) semi-diluído; (c) concentrado.....	11
Figura 4: Valores de η_{inh} para diferentes arquiteturas poliméricas.....	19
Figura 5: Reação de substituição de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida).....	23
Figura 6: Representação do viscosímetro capilar tipo Cannon Frenske.....	25
Figura 7: Espectros de FTIR para poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído: a) 4000 a 2500 cm^{-1} e b) 2000 a 600 cm^{-1}	28
Figura 8: Espectros de RMN de ^1H do poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído.....	30
Figura 9: Imagens obtidas por MEV para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) depositados em substrato de Si 100 com aumento de: a) 200, b) 500 e c) 1000 vezes.....	30
Figura 10: Imagens obtidas por MEV para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído depositados em substrato de Si 100 com aumento de: a) 200, b) 500 e c) 1000 vezes.....	31
Figura 11: Espectros de U.V./vis. obtido para as soluções de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5% (5g polímero para 100mL de solução).....	32
Figura 12: TGA/DTGA de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) modificado em atmosfera de N_2 (10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....	34
Figura 13: Espectros de infravermelho dos resíduos de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído a 25, 98, 174, 260, 473, 606, 778 e 900 $^\circ\text{C}$	37
Figura 14: Termograma de DSC para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) em atmosfera de N_2 (10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....	38
Figura 15: Termograma de DSC para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído em atmosfera de N_2 (10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....	38

Figura 16: Viscosidade em função da concentração de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5% a 20°C.	41
Figura 17: Condutividade para as soluções de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5%.	43
Figura 18: Gráfico de Zimm para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) em DMF/LiCl-1,5%, K=1.	44
Figura 19: Gráfico de Zimm para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5%, K=3.	45
Figura 20: FCTs normalizadas para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) para as concentrações: a) 0,3 mg·mL ⁻¹ , b) 0,6 mg·mL ⁻¹ , c) 1,2 mg·mL ⁻¹ , d) 2,4 mg·mL ⁻¹ , e) 3,0 mg·mL ⁻¹ , em DMF/LiCl-1,5%.	46
Figura 21: FCTs normalizadas para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído para as concentrações: a) 2,0 mg·mL ⁻¹ , b) 4,0 mg·mL ⁻¹ , c) 6,0 mg·mL ⁻¹ , d) 8,0 mg·mL ⁻¹ , em DMF/LiCl-1,5%.	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida).....	7
Tabela 2: Valores de ζ para partículas com topologias típicas.	20
Tabela 3: Reagentes utilizados.	21
Tabela 4: Bandas de FTIR características do poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida).....	27
Tabela 5: Absorbâncias, 541nm, das soluções de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5%.	33
Tabela 6: Perda de massa para poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído entre 25 e 900 °C.....	34
Tabela 7: Temperaturas de detecção dos produtos da pirólise do poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida).....	36
Tabela 8: Tempo médio de escoamento (t), viscosidade (η), viscosidades relativa (η_{rel}), específica (η_{esp}) e reduzida (η_{red}) para poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) a 20 °C...	40
Tabela 9: Tempo médio de escoamento (t), viscosidade (η), viscosidades relativa (η_{rel}), específica (η_{esp}) e reduzida (η_{red}) para poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído a 20 °C.	40
Tabela 10: Valores de M_w (massa molar), R_g (raio de giro) ζ_2 (segundo coeficiente virial) obtidos por SLS para soluções de poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) (1,0-6,0 mg·mL ⁻¹) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído (0,2-4,0 mg·mL ⁻¹) em DMF/LiCl-1,5%.	45
Tabela 11: Coeficiente de difusão translacional aparente D_{app} , raio hidrodinâmico (R_h) e frequência de relaxação (Γ) para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído.....	48
Tabela 12: ρ calculado para o poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) e poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído.....	49

Capítulo 1

Introdução

Poli(*m*-fenileno isoftalamida) é uma poliamida aromática e constitui uma importante classe de polímeros, que nas últimas décadas têm atraído grande interesse de vários grupos de pesquisa. Esse fato se justifica, não só pelo alto desempenho do material, mas, também, pelo seu comportamento físico-químico peculiar.

Esses polímeros apresentam alta resistência, cristalinidade e resistência química, boa estabilidade dimensional e baixo coeficiente de expansão térmica linear, o que os tornam atraentes materiais de engenharia de alto desempenho. Este polímero por apresentar excelente estabilidade térmica e química é utilizado como isolante elétrico e térmico.

Por ser cristalino esse material se comporta como polímero liotrópico formando estruturas líquido cristalinas em soluções diluídas.

A dificuldade de processamento deste material é devida a sua alta temperatura de transição vítrea, alta cristalinidade e inércia química, que proporcionam pouca interação com outros sistemas, sendo rígido e solúvel apenas em ácido sulfúrico concentrado, N,N-dimetilacetamida/5%LiCl e N,N-dimetilformamida/5%LiCl.

A fim de melhorar a processabilidade do polímero, várias estratégias têm sido adotadas. Podemos citar a incorporação de grandes substituintes laterais termicamente estáveis, inserção de terminações reativas, formação de copolímeros em blocos com outros sistemas flexíveis e inserção de substituintes no anel aromático. Essas modificações reduzem interações intercadeias, diminuindo a cristalinidade do sistema, melhorando, assim, a solubilidade.

Neste trabalho, foi realizado o tratamento do poli(*m*-fenileno isoftalamida) com o íon dimetilsulfóxido de sódio e posterior reação com 2-iodo-1-etanol. O produto foi caracterizado através de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e espectroscopia de ultravioleta/visível. Foi realizada, também, a caracterização térmica por análise

termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial. A caracterização morfológica ocorreu nos sistemas na forma de filmes depositados em substrato de silício por microscopia eletrônica de varredura. O estudo do comportamento do polímero em solução de dimetilformamida/LiCl foi realizado pelas técnicas de espalhamento de luz estático e dinâmico, incremento do índice de refração, viscosidade e condutividade.

Capítulo 2

Revisão da literatura

Este capítulo traz uma revisão da literatura, envolvendo a aplicação e a modificação de poli(*m*-fenileno isoftalamida) e as técnicas utilizadas neste trabalho.

2.1. Estado da arte

Poliâmidas aromáticas (aramidas) formam uma família importante de polímeros, que nas últimas décadas tem atraído grande interesse de muitos grupos de pesquisa, tanto no ambiente acadêmico como industrial, não só pelo alto desempenho como materiais estruturais, mas também, por suas propriedades químicas peculiares. A presença de ambos os grupos, aromáticos e amida, *meta* ou *para* orientados ao longo da cadeia, permite que as propriedades térmica, mecânica e estrutural variem consideravelmente de uma estrutura para outra¹.

Esses polímeros apresentam alta resistência, cristalinidade e resistência química, boa estabilidade dimensional e baixo coeficiente de expansão térmica linear, o que os tornam atraentes materiais de engenharia de alto desempenho.

Em geral, a cristalinidade da cadeia de uma macromolécula define o comportamento do polímero em soluções (em concentrações adequadas). Poli(*p*-fenileno tereftalamida), é um polímero cristalino apenas solúvel em ácido sulfúrico concentrado, enquanto que o poli(*m*-fenileno isoftalamida) é um polímero com menor cristalinidade, por isso solúvel em uma gama maior de solventes como ácido sulfúrico concentrado, N,N-dimetilacetamida/5%LiCl, N,N-dimetilformamida/5%LiCl¹. Seu uso como material de alto desempenho é devido à excelente estabilidade termo-oxidativa, propriedades isolantes, alta resistência a solvente e resistência mecânica elevada^{2, 3, 4, 5, 6}.

Uma revisão abordando polímeros rígidos resistentes a altas temperaturas foi realizada por Chae e Kumar⁷. Segundo esses autores, muitas poliâmidas são polímeros cristalinos líquidos liotrópicos. Polímeros liotrópicos exibem cristalinidade

em solução em função da concentração do polímero. Poli(*p*-fenileno tereftalamida) é um polímero liotrópico e forma estrutura cristalina em solução⁸.

A interação entre o polímero e o solvente é importante durante o processamento do material, afetando a qualidade final⁹. A fim de melhorar a processabilidade deste polímero, várias estratégias têm sido adotadas nas últimas décadas. Podemos citar a incorporação de grandes substituintes laterais termicamente estáveis, mas flexíveis. Essas modificações reduzem as interações entre as cadeias melhorando a solubilidade, pois contribui para a redução da temperatura de transição vítrea e da cristalinidade¹⁰.

Por exemplo, é sabido que a inserção dos grupos N-alil nos grupamentos amida NH diminuem a rigidez da cadeia polimérica, aumentando ao mesmo tempo, a sua solubilidade em solventes orgânicos através da diminuição das interações de hidrogênio^{11, 12}.

Reações de derivatização de poli(*m*-fenileno isoftalamida) com ácido bromo acético fornecem a substituição do hidrogênio ligado aos grupos NH por grupamentos carboxílicos. Esse tipo de tratamento aumenta a atividade química da fibra, devido à introdução de COOH, que melhora a molhabilidade da fibra com resinas adesivas¹³.

Suzuki e colaboradores¹⁴ estudaram a N-alquilação, como benzilação e alilação, de poli(*m*-fenileno isoftalamida) em *N*-metil-2-pirrolidona. Halogenetos de alquila, como o brometo de benzila e brometo de alila reagiram com poli(*m*-fenileno isoftalamida) metalado (-N⁻Na⁺). A massa molar de poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído diminui com as reações de alquilação.

Cavalleri e colaboradores¹⁵ estudaram a síntese de copolímeros a partir de segmentos flexíveis produzindo copolímeros com sequências tri, di e multibloco com comprimento de bloco variável. Nesse artigo são determinadas as concentrações críticas desses copolímeros em soluções de N,N-dimetilacetamida contendo 3% LiCl. A região da concentração crítica, mesofase, foi estudada por reconhecer sequências muito mais flexíveis do que o previsto.

Zeng e colaboradores² estudaram a modificação da fibra aramídica através da incorporação de grupos volumosos, como ftalonitrila, à cadeia principal do sistema polimérico. O impedimento estérico, ocasionado por esses grupos volumosos ligados à cadeia, afeta a cristalização do polímero, aumentando, assim, sua solubilidade.

A morfologia de fibras obtidas a partir de poli(*m*-fenileno isoftalamida) solubilizado no líquido iônico, cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazol, foi estudada por Zhao e colaboradores⁹. As propriedades físicas da fibra foram comparadas com as dissolvidas em dimetilacetamida (DMAC). As fibras obtidas através da dissolução do polímero no líquido iônico apresentaram-se mais compactas e com melhor resistência mecânica.

Além, da modificação química do poli(*m*-fenileno isoftalamida) com o objetivo de melhorar o processamento desse material, outros estudos foram realizados durante as últimas décadas.

Estudos têm apresentado a utilização desta fibra aramídica para a formação de produtos antimicrobianos^{1, 16}. Através da cloração, este produto é capaz de oxidar a superfície da célula de microorganismos patogênicos, destruindo-os pela formação de *n*-halaminas. Blendas de poli(*m*-fenileno isoftalamida) com cotton são fabricadas com o objetivo de produzir tecidos retardantes de chamas mais confortáveis¹⁷. Misturas poliméricas de nylon-6 com poli(*m*-fenileno isoftalamida) dissolvidos em ácido sulfúrico e em ácido *p*-aminofenilacético foram preparadas e avaliadas quanto às suas propriedades mecânicas e térmicas. Foi verificada maior resistência mecânica e térmica das blendas com o aumento da concentração do poli(*m*-fenileno isoftalamida) em ambos os solventes avaliados¹⁸.

Poli(*m*-fenileno isoftalamida) apresenta dificuldade para ser tingido. Para melhorar as características do tingimento, aumentando a fixação do corante, diversos solventes têm sido estudados com a finalidade de provocar desordem nas cadeias poliméricas. O tratamento prévio da fibra aramídica com solventes orgânicos como dimetilformamida, dimetilacetamida, e dimetilsulfóxido podem favorecer a criação de estruturas desorganizadas aumentando a capacidade de tingimento^{19,20}.

Devido a sua estabilidade térmica e suas propriedades físico-químicas poli(*m*-fenileno isoftalamida) vem sendo utilizado como isolante em transformadores em substituição *papel Kraft*, cujos constituintes principais consistem em fibras de celulose, hemicelulose e lignina. O *papel Nomex*[®], nome comercial do polímero, da DuPont, vem sendo utilizado em transformadores, visando aumentar a sua potência nominal através do uso de sistemas de isolamento híbrido, que consiste na troca de papel celulósico por *Nomex*[®]. Neste sistema as áreas mais frias do transformador são isoladas com os tradicionais papéis celulósicos, enquanto que o material isolante é aplicado nas áreas mais quentes, resultando em um transformador com

95 °C de elevação de temperatura nos enrolamentos. Esse material apresenta alta resistência mecânica, baixo alongamento, alta resistência ao calor e alta resistência a meios com características ácidas ou básicas²¹.

2.2 Propriedades específicas do poli(*m*-fenileno isoftalamida)

Desde sua síntese, em 1963, a poliamida poli(*m*-fenileno isoftalamida) tem sido empregada, pura ou modificada, para diferentes propósitos.

Poli(*m*-fenileno isoftalamida), representada na Figura 1, é uma fibra aromática que apresenta grande estabilidade térmica e química sendo usada como isolante elétrico, em motores e geradores, isolante térmico, em vestuários, e como retardante de chama, em uniformes^{5, 6, 13, 19}.

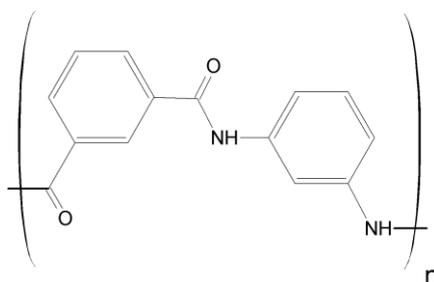


Figura 1: Representação da unidade estrutural da poli(*m*-fenileno isoftalamida).

Essa fibra é empregada na fabricação de tecidos retardantes de chama devido a sua excelente propriedade têxtil e à característica de não se derreter e só se carbonizar a temperaturas próximas aos 400°C. É utilizada na confecção dos trajes de bombeiros, trabalhadores de empresas petroquímicas, siderúrgicas e de militares, entre outros. Também, é empregada na fabricação de filtros para gases quentes, tecidos de uso industrial, reforço de mangueiras e cintas engomadas e em isolamentos elétricos, dadas as suas propriedades isolantes²². Na Tabela 1 estão apresentadas as principais propriedades do poli(*m*-fenileno isoftalamida).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do poli(*m*-fenileno isoftalamida)²³.

<i>Propriedades</i>	<i>Condição</i>	<i>Valor</i>
Temperatura de transição vítrea	Taxa de aquecimento: 2 K·min ⁻¹	553 K
Capacidade Térmica	298 K	0,29 kJ·K ⁻¹ ·mol ⁻¹
Coeficiente de difusão	Mw: 4,3-112 kg·mol ⁻¹ , 3% de LiCl em DMF, 298 K	6,19-0,82 m ² ·s ⁻¹
Viscosidade inerente (η_{inh})	30°C, 0,5 g de fibra em 100 mL ácido de H ₂ SO ₄ concentrado	1,86-2,11 dL·g ⁻¹
Temperatura de fusão	TDA transição	708 K
Resistividade	Umidade relativa 50%	1016 ohm·cm
Condutividade térmica		0,13 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹
Resistência à tração	298 K	54-68 MPa
Alongamento na ruptura	298 K	20-30 %
Incremento do índice de refração	DMA+5%LiCl (546nm)	0,219-0,200 mL·g ⁻¹
Solubilidade	H ₂ SO ₄ concentrado, dimetilacetamida/LiCl5%, dimetilformamida/LiCl-5% 5g da fibra/100 mL de solvente	

2.3 Técnicas de caracterização

2.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica que mede mudanças no fluxo de calor associado às transições dos materiais. Esta técnica é amplamente utilizada para a caracterização térmica de materiais poliméricos, e permite a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de degradação, variações de entalpia de reações químicas e de fusão cristalina desses materiais. As medidas de DSC fornecem dados qualitativos e quantitativos, Figura 2, sobre processos exo e endotérmicos.

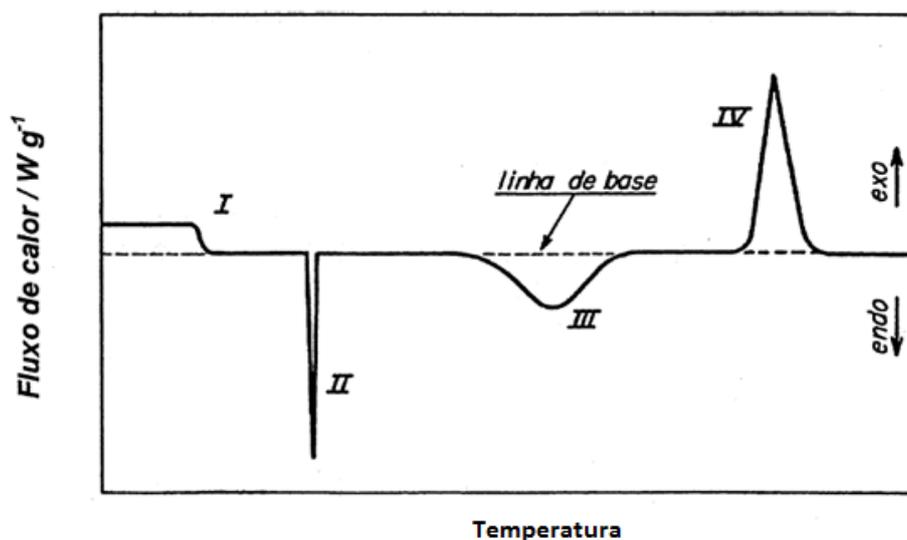


Figura 2: Curva genérica para um experimento DSC: I) mudança de linha de base sem pico (transição vítrea); II e III) picos endotérmicos (fusão); IV) pico exotérmico²⁴.

Uma massa de amostra é pesada e colocada em um cadinho, geralmente de alumínio²⁵, o sistema é submetido a um programa de aquecimento e/ou resfriamento a uma taxa controlada. A atmosfera em que o sistema está imerso é importante e geralmente utiliza-se fluxo de N_2 gasoso.

A técnica de DSC pode ser usada para fornecer indicações aproximadas qualitativas sobre a miscibilidade de misturas de polímeros, desde que as temperaturas inerentes da transição, dos componentes dessa sejam suficientemente distintas.

Um resumo dos principais eventos térmicos observados em DSC e sua forma característica foi apresentado por Gordon²⁴, que os classificou de acordo com sua origem física ou química e sua natureza exotérmica ou endotérmica.

A área do pico em uma curva DSC relaciona-se com as energias dos processos e, desta forma, permite a determinação quantitativa de um evento físico-químico, como a variação de entalpia.

A variação de entalpia é calculada a partir da Equação 1²⁴:

$$\text{---} \qquad \qquad \qquad \text{Equação 1}$$

Onde, m é a massa utilizada na análise, M é a massa molar do polímero, β é a taxa de aquecimento utilizada, T_i e T_f são, respectivamente, as temperaturas inicial e final e Q é o fluxo de calor.

O percentual de cristalinidade, X_c , de uma amostra pode ser obtido comparando-se o seu valor de entalpia de fusão, ΔH_f , com o valor da entalpia de fusão do polímero 100% cristalino (na verdade uma aproximação), ΔH_f^0 , como na relação:

$$\text{---} \qquad \qquad \qquad \text{Equação 2}$$

A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma transição termodinâmica de segunda ordem que se caracteriza pelo aumento repentino da capacidade térmica do material com o aumento da temperatura, requerendo maior energia, para igualar a temperatura entre amostra e referência.

A fusão de substâncias puras caracteriza-se por ocorrer em temperatura constante. Polímeros semicristalinos apresentam uma faixa de temperatura em que ocorre a fusão. Durante a fusão, é necessária uma maior quantidade de calor para manter a mostra na mesma temperatura que a referência. A T_m então se caracteriza por um pico de fusão endotérmico, sendo uma transição termodinâmica de primeira ordem²⁶.

2.3.2. Viscosimetria

O método de viscosimetria capilar foi utilizado para a determinação das viscosidades das soluções poliméricas estudadas. A viscosidade intrínseca de uma solução polimérica está relacionada com a massa molar viscosimétrica média, através da equação de Mark-Houwink, aplicada a um polímero não fracionado, segundo a equação²⁷:

Equação 3

Onde K e a são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é obtida pela extrapolação da viscosidade reduzida (η_{red}) de soluções diluídas para a concentração zero. Os valores de viscosidade reduzida (η_{red}) são graficados em função da concentração do polímero no solvente. Extrapolando-se a reta para concentração nula, obtém-se o valor da viscosidade intrínseca $[\eta]$:

Equação 4

Os valores de viscosidade relativa, viscosidade específica, viscosidade reduzida e viscosidade inerente são obtidos pelas seguintes equações.

Viscosidade relativa:

— (adimensional)

Equação 5

t = tempo de escoamento da solução

t_0 = tempo de escoamento do solvente puro

Viscosidade específica:

—

Equação 6

Viscosidade reduzida:

—

Equação 7

C = concentração da solução

Viscosidade inerente:

—

Equação 8

Outro parâmetro que pode ser obtido é a concentração crítica, C^* . Existem três regimes dinâmicos de concentração para uma solução polimérica: diluído, semi-diluído e concentrado, Figura 3. A concentração crítica é uma região de concentração, que separa os regimes. Basicamente, a diferença entre os regimes está relacionada às interações das macromoléculas em solução.

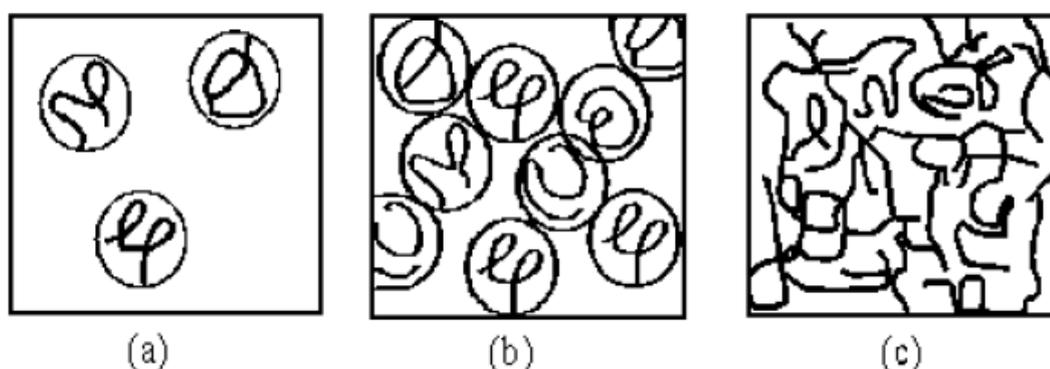


Figura 3: Representações dos regimes de concentrações: (a) diluído; (b) semi-diluído; (c) concentrado²⁸.

Pode-se definir o regime diluído como sendo a concentração na qual a probabilidade de existir interação entre as macromoléculas em solução é muito pequena. Por sua vez, na transição deste regime para soluções mais concentradas, nas quais ocorre interpenetração dos novelos poliméricos, o sistema passa por uma concentração intermediária, denominada concentração crítica (C^*), dependente da massa molecular do polímero.

Pela viscosimetria, a C^* pode ser obtida pelo recíproco da viscosidade intrínseca²⁹:

Equação 9

De acordo com este modelo, uma solução que possui uma concentração maior que a concentração crítica se encontra no regime semidiluído. Neste regime espera-se uma mudança drástica nas propriedades da solução. Existem outras definições para a concentração crítica, as convenções abaixo são aceitas para cadeias lineares flexíveis²⁸.

$$\text{—————} \quad \text{Equação 10}$$

$$\text{—————} \quad \text{Equação 11}$$

$$\text{———— (bom solvente)} \quad \text{Equação 12}$$

Onde, M é a massa molar do polímero, N_A é o número de Avogadro, A_2 é o segundo coeficiente virial, r_g e r_h são, respectivamente, o raio de giro e o raio hidrodinâmico da molécula polimérica. Nas Equações 10, 11 e 12 os polímeros são tomados como esferas equivalentes e em C^* é resultante das interações termodinâmicas.

2.3.3 Determinação do incremento do índice de refração específico

Índice de refração é uma propriedade física útil na caracterização e identificação de líquidos, ou para indicar a sua pureza. É definido como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo e na substância analisada³⁰.

A razão de Rayleigh, aplicada em medidas de espalhamento de luz, depende da polarizabilidade da macromolécula que, por sua vez é função do incremento do índice de refração. Este comportamento seletivo justifica o contraste existente entre variados polímeros em determinado solvente³¹.

A variação do índice de refração em função da concentração é dada segundo a Equação:

$$\text{—————} \quad \text{Equação 13}$$

n_{sp} é calculado a partir da variação de tensão medida para o polímero em solução em determinada concentração e o solvente puro.

Equação 14

Aqui Δn é a diferença entre o índice de refração entre as duas células; k é uma constante da calibração; ΔV é o ganho de tensão ajustado que é gerado pela diferença do índice de refração; e n_0 é o índice de refração de referência para o solvente.

Colocando-se em gráfico os valores de Δn versus c e extrapolando-se à concentração zero, obtém-se o incremento do índice de refração específico.

A determinação do incremento do índice de refração específico Δn é feita utilizando um refratômetro diferencial. Um feixe de luz monocromática atravessa uma célula, que possui dois compartimentos e é montada sobre um dispositivo giratório. Estes compartimentos são separados entre si por uma janela posicionada a um determinado ângulo. Um dos compartimentos da célula contém apenas solvente e é denominado lado de referência. O outro lado da célula contém a solução polimérica. Esse sistema é termostatizado.

2.3.5. Espectroscopia de correlação de fótons

A espectroscopia de correlação de fótons é um método não destrutivo para o estudo de fluídos complexos, incluindo soluções de polímeros e biopolímeros, suspensões coloidais, sistemas micelares e nanopartículas de uma forma geral. Por tratar-se de uma metodologia que utiliza luz visível como fonte de energia, e ângulos de observação facilmente obtidos, para detecção da luz espalhada, pode-se dimensionar partículas em solução ou suspensão com tamanhos entre 2 nm e 500 nm.

A técnica de espalhamento de luz (LS) está relacionada com a interação entre a radiação visível do espectro eletromagnético com a matéria. Quando uma onda eletromagnética atinge uma determinada substância, faz surgir um dipolo induzido oscilante. O espelhamento de luz pode ser descrito como a emissão secundária de radiação eletromagnética produzida por este dipolo induzido oscilante. Essa polarização oscila com a mesma frequência da radiação incidente servindo como uma fonte que espalha pequenas quantidades de radiação em todas as direções.

A amostra a ser analisada é colocada em uma pequena célula de vidro, e esta é inserida em uma cuba, também de vidro, que está preenchida com um solvente com índice de refração similar ao do vidro (tolueno, $n_0 = 1,497$ ou decahidronaftaleno, $n_0 = 1,469$). Um feixe de luz laser, monocromático e polarizado incide sobre a amostra e a pequena intensidade de luz espalhada é detectada, através de um sistema de detecção, colocado a um determinado ângulo θ em relação ao feixe de radiação incidente.

A luz incidente de comprimento de onda λ_0 , e intensidade I_0 , que atinge a amostra produzindo uma intensidade de luz espalhada I , é captada por um detector D , situado a uma distancia A da mesma (podendo variar a direção da detecção). A quantidade “ q ” é dita “vetor de espalhamento” e é definida por:

Equação 15

Onde \mathbf{e} é o vetor de luz espalhada, e \mathbf{i} é o vetor luz incidente, no plano de espalhamento. Na maioria dos experimentos com polímeros em que se utiliza a técnica de espalhamento de luz, a frequência da radiação permanece praticamente inalterada:

Equação 16

Desta forma q pode ser expresso em função do ângulo de espalhamento de Rayleigh, desde que a dimensão da partícula sob análise seja bem menor do que

32

Equação 17

2.3.5.1 Espalhamento de luz estático (SLS)

O espalhamento de luz estático é utilizado para a caracterização de polímeros fornecendo a massa molar ponderal média M_w , o segundo coeficiente virial A_2 e o raio de giro R_g , quando conhecido o incremento do índice de refração Δn do sistema polímero-solvente. A expansão do novelo polimérico e as propriedades termodinâmicas da solução dependem das interações polímero-solvente, o segundo coeficiente virial e o raio de giro serão dependentes do solvente³³.

Como os parâmetros α , β e γ são propriedades estáticas da macromolécula solvatada, não dependem da dinâmica Browniana da cadeia resultante das forças de fricção entre segmentos da cadeia e solvente. Para que toda a luz espalhada seja proveniente das moléculas em solução e não de corpos estranhos é essencial que as amostras estejam totalmente livres de poeira. As amostras são centrifugadas e filtradas antes das medidas de espalhamento de luz.

Informações a respeito dos sistemas em estudo, como formação de agregados de elevada massa molar ou de estruturas cristalinas, podem ser obtidas através da análise de variações na flutuação da intensidade de luz espalhada ao longo do tempo. A maneira mais correta de se analisar a intensidade média de luz espalhada por um sistema, é através da Razão de Rayleigh ().

$$\frac{I_{\text{excesso}}}{I_{\text{primária}}} = \frac{K}{r^2} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 c$$

Equação 18

Onde r é a distância entre o detector e o volume de espalhamento, I_{excesso} é a intensidade em excesso da luz espalhada e $I_{\text{primária}}$ a intensidade primária.

Ao escrevermos a mudança na polarizabilidade α do meio espalhante como uma mudança no índice de refração n e aplicando-se a expansão virial da pressão osmótica, obtemos de uma forma mais conveniente:

$$\frac{dn}{dc} = \frac{K}{r^2} c$$

Equação 19

Esta equação é válida somente para partículas com raio do novelo polimérico menor que λ , onde λ é o comprimento de onda da luz incidente.

K é uma constante, denominada contraste ótico e é dada por:

$$K = \frac{2\pi^2}{3} \frac{(n^2 - 1)^2}{n^6} \frac{1}{V_0}$$

Equação 20

Onde n é o índice de refração do meio, λ é o comprimento de onda do feixe incidente no vácuo e N_A é o número de Avogrado e Δn é o incremento do índice de refração.

A Equação 19 representa a relação básica para a determinação de massa molar através do espalhamento de luz. Para sistemas polidispersos, a massa molar ponderal média deve ser levada em consideração. Portanto:

—

Equação 21

E dividindo ambos os lados da equação acima por obtém-se:

— ———

Equação 22

Os coeficientes viriais descrevem o afastamento da equação limite (Equação 19) causado pelas interações intermoleculares à concentração finita. O terceiro coeficiente virial, por ser muito pequeno pode ser desprezado.

O segundo coeficiente virial tem sido calculado com base na densidade média do segmento em torno do seu centro de massa. Aproximações de Flory e Tamford²⁸ baseadas na probabilidade de cadeias localizadas em volumes não ocupados da solução conduzem a:

———

Equação 23

Onde M_w é a massa molar do soluto e v_2 é o parâmetro que descreve o volume excluído.

O volume excluído pela partícula depende da forma ou conformação da cadeia solvatada e pode ser expresso em termos de uma geometria regular. O volume de uma esfera é definido como:

—

Equação 24

Onde R é o raio da esfera. A adição de uma segunda partícula ao mesmo volume da solução contribui com a primeira, mas pode somente se aproximar a uma distância $2R$ da primeira. O volume excluído pode ser então escrito como:

———

Equação 25

E o segundo coeficiente virial para uma partícula esférica é reescrito pela relação:

—————

Equação 26

O que indica que o parâmetro v_2 pode ser usado para estimar um tamanho médio de partícula.

O segundo coeficiente virial pode, como consequência, ser descrito em termos das forças entre o solvente e a cadeia polimérica, ou seja, interações polímero-polímero e polímero-solvente. Se a interação polímero-solvente é grande, o novelo estará estendido e o solvente é bom e, neste caso, possui um valor positivo. Por outro lado, se as forças polímero-polímero dominam as interações na solução, o segundo coeficiente virial e o volume excluído serão negativos e o solvente será considerado um solvente pobre.

Outro parâmetro determinado por esta técnica é o raio de giro, r_g , sendo definido como a média quadrática de todos os segmentos de polímero em relação ao seu centro de massa:

$$r_g^2 = \frac{\sum_{i=1}^N r_i^2}{N} \quad \text{Equação 27}$$

$$r_g^2 = \frac{\sum_{i=1}^N m_i r_i^2}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad \text{Equação 28}$$

Onde r_i é a distância do segmento i da cadeia ao centro de massa do polímero, m_i é a fração mássica da partícula i com massa m_i .

Zimm³³ calculou a intensidade da luz espalhada por uma solução polimérica diluída em um bom solvente, no qual a interação de volume excluído é importante. O método de Zimm é um método rotineiro importante para a caracterização de soluções poliméricas, fornecendo informações imediatas sobre a massa molar, o tamanho, a forma e as interações dos polímeros em solução.

Correções devido às interações intramoleculares feitas por Zimm fornecem:

$$P(q) = P(q) \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{q^2}{q_m^2} \right) \right] \quad \text{Equação 29}$$

Se o tamanho da partícula for maior que λ , diferentes pontos da mesma molécula espalharão luz com diferença de fase levando ao efeito de interferência destrutiva. Portanto é introduzido na Equação 19 o chamado fator de forma $P(q)$ ou também chamado de fator de interferência intramolecular para levar em conta a geometria da molécula. Somente no ângulo $\theta = 0$ não teremos interferência destrutiva e $P(q)=1$.

Os valores da massa molar ponderal média, do segundo coeficiente virial e do raio de giro podem ser obtidos pelo método de Zimm. Este método é aplicado

traçando-se um gráfico — versus — , onde k é uma constante arbitrária utilizada para garantir a separação gráfica das curvas de espalhamento individuais, obtidas a diferentes concentrações. Extrapolando-se os dados para (onde não há decréscimo na intensidade da luz espalhada, fator de forma $P_{(q)}=1$) e obtém-se o inverso da massa molar ponderal média como resultado da intersecção no eixo das coordenadas. Das inclinações das retas obtidas para e , obtém-se o raio de giro e o segundo coeficiente virial, respectivamente.

2.3.5.1 Espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) é eficaz para detectar flutuações de concentração e densidade em uma amostra devido ao movimento das partículas espalhantes (movimento Browniano). O número de fótons que entra no detector é gravado e analisado por meio de um correlador digital. O sinal da radiação é, assim, adquirido na forma de uma função de correlação temporal (FCT). O resultado desta transformação é uma distribuição de tempos de relaxação, frequência de relaxação (, que pode consistir de um pico ou de vários picos, correspondendo à presença de uma única população de partículas, ou a diferentes populações de partículas em uma mesma amostra, respectivamente.

Do valor de , pode-se determinar, quantitativamente, o coeficiente de difusão translacional, , da partícula por meio da relação com o vetor de espalhamento .

$$\text{---} \quad \text{Equação 30}$$

Este coeficiente de difusão translacional pode ser usado para determinar algumas propriedades moleculares de soluções e dispersões. Em geral têm-se que:

$$\text{---} \quad \text{Equação 31}$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$) e ζ é o coeficiente de fricção molecular, que para partículas esféricas, não interativas tem um valor de $\zeta = 6\pi\eta r$, onde η é a viscosidade do solvente, T a temperatura e r o diâmetro hidrodinâmico. A equação Stokes-Einstein, determina, por fim o raio hidrodinâmico:

Equação 32

O ρ reflete um tamanho aparente da partícula, levando-se em conta sua hidratação ou solvatação.

A forma da partícula espalhante pode ser estimada combinando-se os resultados de espalhamento de luz estático e dinâmico através do cálculo do parâmetro sensitivo à forma, ρ , dado através da equação:

Equação 33

A Figura 4 procura ilustrar as diferenças entre o raio de giro e o raio hidrodinâmico relativos a um novelo polimérico em solução. A linha pontilhada representa a dimensão R_g e a linha cheia a dimensão R_h .

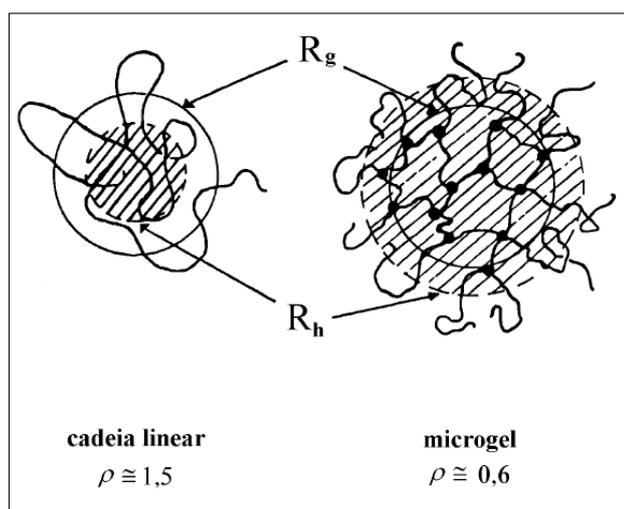


Figura 4: Valores de ρ para diferentes arquiteturas poliméricas²⁸.

O valor desse parâmetro adimensional conduz a uma importante indicação da topologia da partícula espalhante, especialmente para partículas pequenas (entre 20-100nm). A Tabela 2 mostra os valores de ρ calculados, teoricamente, para as topologias mais importantes.

Tabela 2: Valores de ζ para partículas com topologias típicas²⁸.

Topologia	
Esfera rígida homogênea	0,774
Novelo linear, monodisperso (condições Θ)	1,54
Novelo linear, polidisperso (condições Θ)	1,73
Novelo linear, monodisperso (bom solvente)	1,78
Novelo linear, polidisperso (bom solvente)	2,05
Esfera oca	1,0
Microgel	0,6
Bastão rígido (hastes)	>2

2.3.5.3. Tratamento dos dados

A função de correlação para as soluções e dispersões de partículas espalhantes não monodispersas é dada por uma distribuição de exponenciais, que podem ser representadas como uma integral de Laplace:

Equação 34

Onde, ω é a frequência de relaxação, τ é o tempo entre uma medida de intensidade. Vários métodos matemáticos foram desenvolvidos para a solução da equação e conseqüentemente para a obtenção da função de distribuição da taxa de relaxação. Uma das mais úteis aproximações no DLS para sistemas polidispersos é o método dos cumulantes³⁴. O método utilizado neste trabalho baseia-se na transformada inversa de Laplace com o objetivo de se obter τ através da análise de histograma e pelo método de amostragem exponencial com a utilização do programa CONTIM³³.

Capítulo 3

Metodologia

Nesta dissertação, foi estudada a influência da modificação de poli(*m*-fenileno isoftalamida) com 2-iodo-1-etanol nas propriedades químicas e estruturais. Primeiramente, foi realizada a caracterização do material através de análise térmica, química e morfológica comparando-se o material tratado com o polímero não substituído. Após, foi feito um estudo do comportamento desses materiais em solução.

3.1. Materiais

Poli(*m*-fenileno isoftalamida), marca Aldrich, utilizado na forma de fibra, com densidade de $1,38 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e ponto de fusão de 435°C foi pré-tratado antes de sua aplicação. Os demais reagentes, apresentados na Tabela 3, foram usados sem purificação.

Tabela 3: Reagentes utilizados.

Reagente	Teor (%)	Densidade ³⁵ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Ponto de ebulição ³⁵ ($^\circ\text{C}$)	Marca
Dimetilformamida	99,4	0,9505	153	Aldrich
Hidreto de sódio seco	95,0	0,92	>225 $^\circ\text{C}$	Aldrich
Dimetilsulfóxido	99,9	1,10	189	Synth
2-iodo-1-etanol	99,0	2,202	172 - 175	Aldrich
Propanona	99,5	0,7900	56,2	Synth
Cloreto de lítio	99,0	2,070	1360	Merck

3.1.1. *Pré-tratamento de poli(m-fenileno isoftalamida)*

A fibra de poli(*m*-fenileno isoftalamida) antes da etapa de modificação com 2-iodo-1-etanol foi purificada para retirar os resíduos industriais através de extração em acetona por 24 horas. Após foi lavada com água destilada e metanol e seca em estufa a 100°C por duas horas¹³.

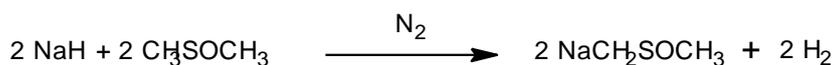
3.1.2. *Reação com 2-iodo-1-etanol*

Primeiramente reagiu-se 150 mL de DMSO com 0,1 mol de NaH para formação do íon dimetilsulfóxido de sódio de coloração amarelo pálido. A mistura foi aquecida com agitação a 70-75°C, sob atmosfera de nitrogênio, até a evolução de gás cessar³⁶, 50 minutos. A essa solução foram adicionadas 6g da fibra purificada, conforme o item 3.1.1., e a reação ocorreu a 30°C por 3 horas; a seguir foi adicionado $2,5 \times 10^{-2}$ mol de 2-iodo-1-etanol a 50°C e agitado por 48 horas. A reação é apresentada na Figura 5. A purificação do material foi realizada através de precipitação fracionada em água destilada.

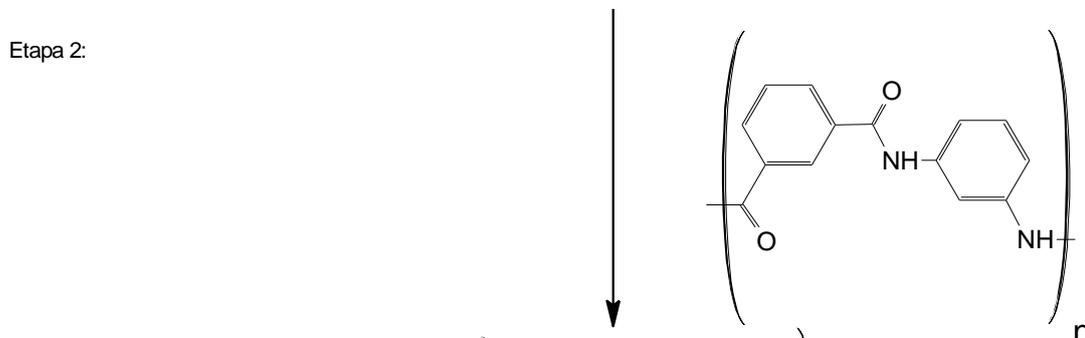
3.2. **Caracterização estrutural**

O sucesso da síntese foi comprovado através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). As análises de FTIR foram realizadas em pastilhas de KBr em um espectrômetro IR Prestige-21 do Instituto de Química e Geociências da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), no modo transmitância, com sessenta e quatro varreduras entre 4000 e 500 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} . As análises de RMN ^1H foram realizadas em DMSO deuterado com 5% de LiCl no equipamento Varian, modelo Innovate – 300MHz do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Etapa 1:



Etapa 2:



Etapa 3:

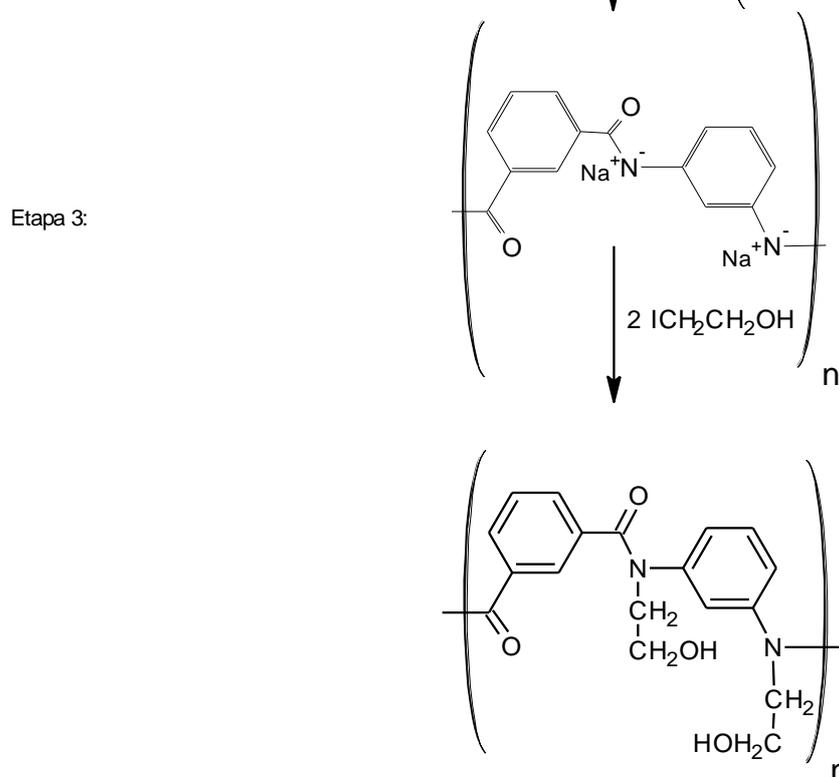


Figura 5: Reação de substituição de poli(*m*-fenileno isoftalamida).

As medidas de espectroscopia de ultravioleta/visível foram realizadas em um equipamento T80UV/VIS, PG Instruments LTD, entre 200 e 800 nm, com cubeta de quartzo no Laboratório de bioquímica da UFPEL.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada na forma de filmes finos depositados sobre substrato de silício. Foram preparadas soluções dos polímeros em dimetilformamida/5,0%LiCl como solvente. Essas soluções foram depositadas na forma de filmes, em substrato de Si de 20 Ω cm, para o estudo da interação polímero-substrato. As soluções foram mantidas sob

agitação até dissolução do material polimérico. Antes do processo de deposição as amostras foram deaeradas. Os filmes foram depositados por *spin coating* (1500 rpm, 30 segundos) sobre os substratos de silício e recozidos, em estufa à vácuo, a 110 ± 5 °C por uma hora para eliminar o solvente e aumentar a adesão ao substrato.

Para a confecção dos filmes os *wafers* de silício, utilizados como substrato, foram limpos em quatro etapas: a primeira etapa consiste em deixar o silício em THF (tetrahidrofurano) por dez minutos para remoção de resíduos orgânicos; posteriormente foram colocados, por quinze minutos, em ácido fluorídrico para a remoção de óxidos que se depositaram na superfície; na terceira etapa o substrato foi imerso em Extran® 30% durante 15 minutos; na quarta, em ácido nítrico 10% por 15 minutos. Após, foram lavados com água deionizada e limpos com jato de nitrogênio. Antes da etapa de deposição, os *wafers* eram secos em estufa a 110 °C para eliminação da umidade.

Para as análises de microscopia eletrônica de varredura o substrato depositado foi fixado no suporte metálico e então metalizado com 50 nm de ouro, com o propósito de deixar o material com boa condutividade. A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura foi feita em um microscópio, Shimadzu SSX-550, com uma tensão de aceleração de 12-15 kV, no Centro de Microscopia da UFPEL.

3.3. Caracterização térmica

Foi realizada a caracterização térmica dos polímeros em estado sólido para comparação da estabilidade térmica do poli(*m*-fenileno isoftalamida) em relação ao substituído. As caracterizações térmicas dos polímeros foram feitas através de análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises de TGA foram realizadas em um TGA50H, da Shimadzu, no Laboratório de Físico-Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), entre 20 e 700 °C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C·min⁻¹, sob fluxo de 50 mL·min⁻¹ de N₂. A massa de cada amostra foi de, aproximadamente, 5,0 mg. Já as análises de DSC foram realizadas em um DSC Q20 da TA Instruments, com velocidade de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, (N₂ 50 mL·min⁻¹) no Laboratório de Análise Térmica da UFRGS.

3.4. Caracterização dos polímeros em solução de dimetilformamida/LiCl-1,5%

O estudo em solução em dimetilformamida e cloreto de lítio como agente de co-solubilização foi realizado pelas técnicas de espalhamento de luz estático (SLS) e dinâmico (DLS), incremento do índice de refração, viscosidade e condutividade.

As soluções de poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído foram preparadas em dimetilformamida/LiCl-1,5%. As concentrações das soluções variaram de 0,2 a 10,0 mg·mL⁻¹ para o polímero substituído e de 0,2 a 3,0 mg·mL⁻¹ para o polímero sem tratamento.

As viscosidades das soluções foram determinadas utilizando-se um viscosímetro de Cannon Frenske 200. O banho termostático foi ajustado para 20 °C para os ensaios. Foram feitas, para cada amostra, três determinações de tempo de escoamento. As amostras a serem ensaiadas, no viscosímetro, foram preparadas a partir de solução 10,0 mg·mL⁻¹ de poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5%. O ensaio iniciou com o carregamento do bulbo D com 10,0 mL do solvente (DMF/LiCl-1,5%) pelo tubo A do viscosímetro, Figura 6.

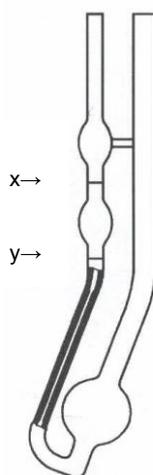


Figura 6: Representação do viscosímetro capilar tipo Cannon Frenske.

Após o período de 5 minutos, para a estabilização da temperatura, o solvente foi sugado por intermédio de uma seringa para dentro do bulbo do viscosímetro com as marcações *x* e *y*. O tempo que o solvente levou para escoar no bulbo, da

marcação x para y (Figura 6) foi cronometrado (t_0). O procedimento para a cronometragem do tempo de escoamento do solvente no bulbo foi realizado duas vezes.

As condutividades das soluções foram determinadas em um condutivímetro portátil Handy calibrado com solução de cloreto potássio $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. As análises de viscosidade e condutividade foram realizadas no Instituto de Química e Geociências da UFPel na temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

As medidas de espalhamento de luz foram feitas utilizando-se uma fonte de luz laser He-Ne 35 mW Spectra Physics (modelo 127 com $\lambda_0=632,8 \text{ nm}$) acoplado a um goniômetro Brookhaven Instruments B1200M e um sistema de detecção B19863, com polarizador de luz. Na cuba foi utilizada decalina como líquido de imersão, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções e o solvente foram centrifugados a 3000 rpm por 30 minutos e filtrados com filtro Millipore[®] de PTFE, porosidade $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, 13mm de diâmetro.

O incremento do índice de refração (dn/dc), foi determinado em um refratômetro diferencial BI-DNDC da Brookhaven Instruments Corporation, com um *software* DNDC W Windows[™], a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. As soluções e o solvente foram filtrados conforme descrito para a técnica de espalhamento de luz.

As medidas de espalhamento de luz, bem como do incremento do índice de refração foram realizadas no Laboratório de Instrumentação e Dinâmica Molecular da UFRGS.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1. Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos polímeros foi feita por análises de FTIR e RMN. O espectro de FTIR do poli(*m*-fenileno isoftalamida) foi caracterizado pelas absorbâncias apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Bandas de FTIR características do poli(*m*-fenileno isoftalamida).

Absorção (cm ⁻¹)	Estrutura poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) ^{37, 38}
3500-3400	Vibrações de deformação axial de N-H em uma amida secundária
3065	Vibrações de deformação axial de C-H em composto insaturado
1650	Vibrações de deformação axial de C=O (usualmente designado como banda amida I)
1610	Deformação axial de C=C aromático
1550-1510	Interação entre a deformação angular do N-H e a deformação axial de C-N no grupo C-N-H (também conhecida como banda amida II)
1425	Deformação axial de C-N
1330	Interação entre a deformação angular de N-H e a deformação axial de C-N
1305	Deformação axial de C-N aromático
1240	Interação entre a deformação angular de N-H, a deformação axial de C-N, e deformação axial de C-C (banda amida III)
781,685	Vibrações C-H fora do plano de anéis aromáticos <i>m</i> -substituídos
800-666	Deformação angular simétrica fora do plano do grupamento N-H (banda larga de intensidade média)

Os espectros de infravermelho do poli(*m*-fenileno isoftalamida) e substituído com 2-iodo-1-etanol são apresentados na Figura 7.

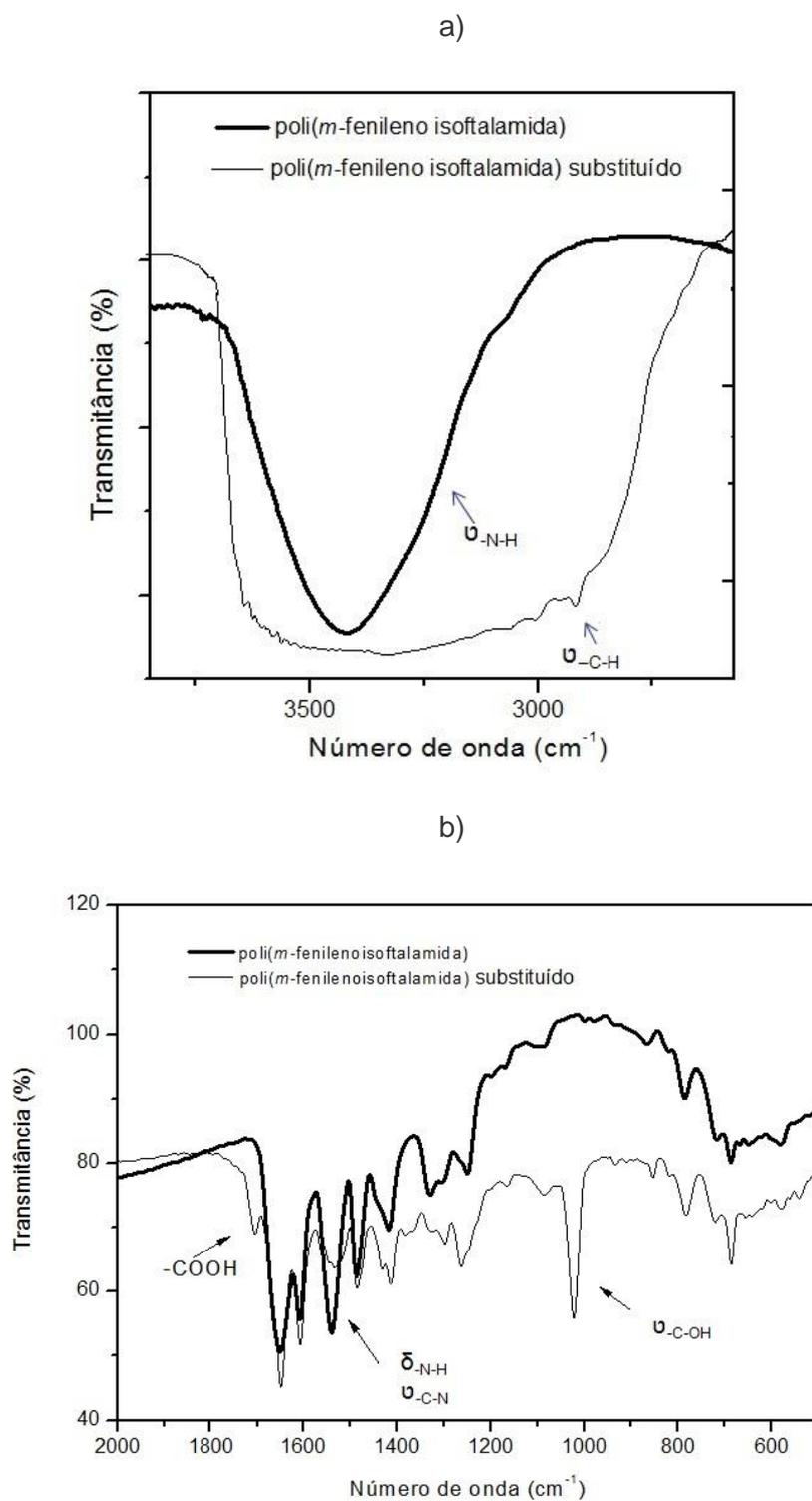


Figura 7: Espectros de FTIR para poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído: a) 4000 a 2500 cm^{-1} e b) 2000 a 600 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR do poli(*m*-fenileno isoftalamida) mostram uma banda característica de deformação axial de N-H em 3400 cm^{-1} , já o polímero modificado apresentou uma banda larga indicando uma superposição das bandas de NH e OH ($3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$). A banda em 1540 cm^{-1} , banda amida II, encontrada também, para o polímero tratado, mostra que não houve substituição total. A evidência da substituição é indicada através da banda em 1020 cm^{-1} , característica de deformação axial, C-O, em álcool primário e pelo aparecimento de uma banda em 2960 cm^{-1} característico de grupos -CH_2 . Também, no espectro do polímero tratado, foi observada uma banda em 1650 cm^{-1} característica de deformação axial de ácido carboxílico, que pôde ser detectada devido ao maior número de terminações na molécula polimérica, indicando, assim, redução da massa molar do material substituído em relação ao polímero sem tratamento.

O espectro de RMN de ^1H do poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído, realizado em d-DMSO, a temperatura de 25°C , está apresentado na Figura 8. O pico situado em 2,5 é característico de d-DMSO e está sobreposto aos hidrogênios do grupo N- CH_2 . A substituição do H proveniente do grupamento NH pelo grupamento $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ é evidenciada pelo pico em 3,5 ppm característico de um H típico de grupamento álcool, sobreposto com CH_2 . Em 6,3 ppm é observado o pico característico de H de grupamento amina. E 7-9 ppm estão os hidrogênios do anel aromático. O pico em 10,5 ppm devido ao H de grupo NH, mostra que a substituição não foi total. O cálculo da porcentagem de substituição pode ser feito de duas formas: a) pela inserção de um padrão externo, por exemplo, acetado de sódio, para que possa vir a ser calculada a porcentagem de substituição sem o risco de se cometer equívocos; b) aproximada, através da comparação entre áreas do pico N-H de amida no polímero não substituído em relação à mesma área do polímero substituído. Como fator de normalização os picos dos H aromáticos foram utilizados. Foi obtido 56% de substituição.

As imagens obtidas por MEV para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído estão apresentadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

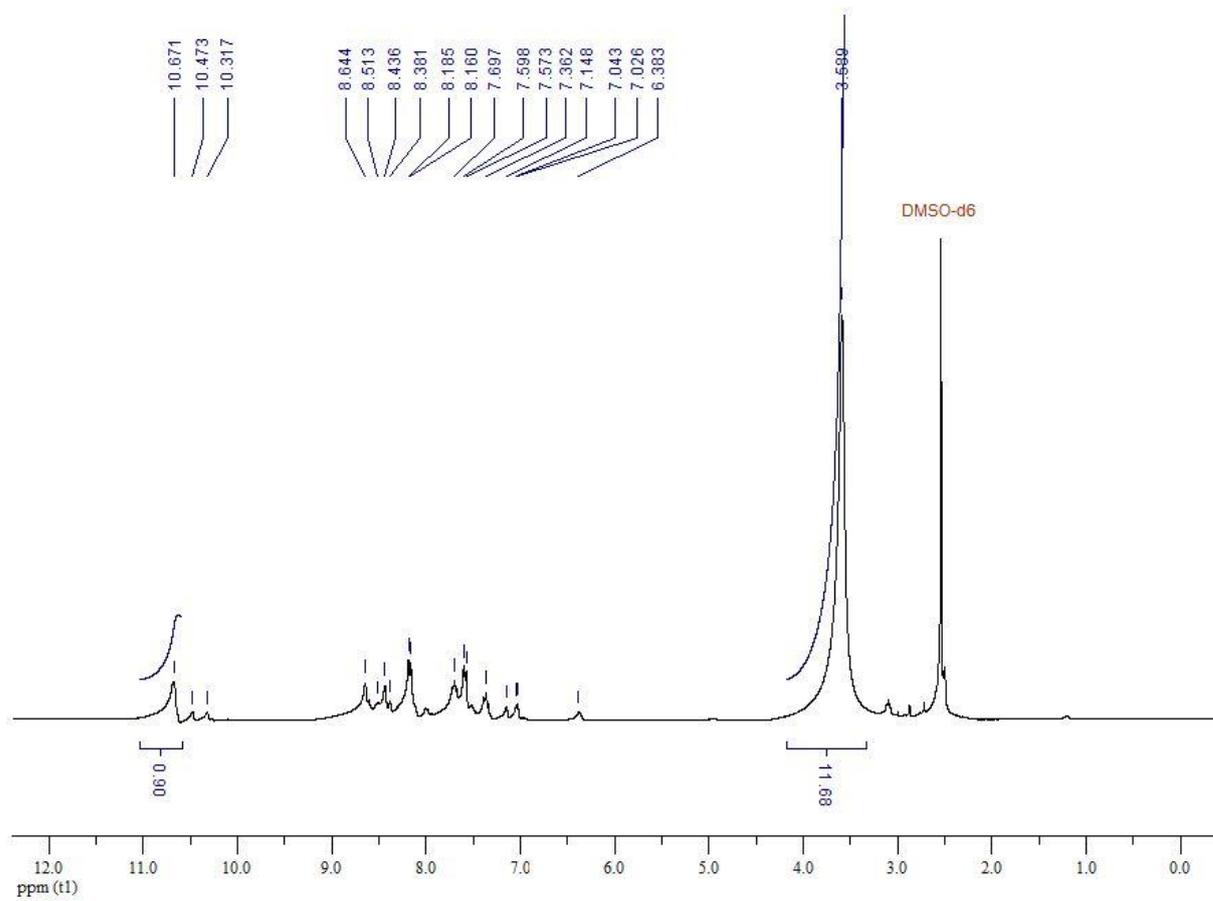


Figura 8: Espectros de RMN de ^1H do poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído.

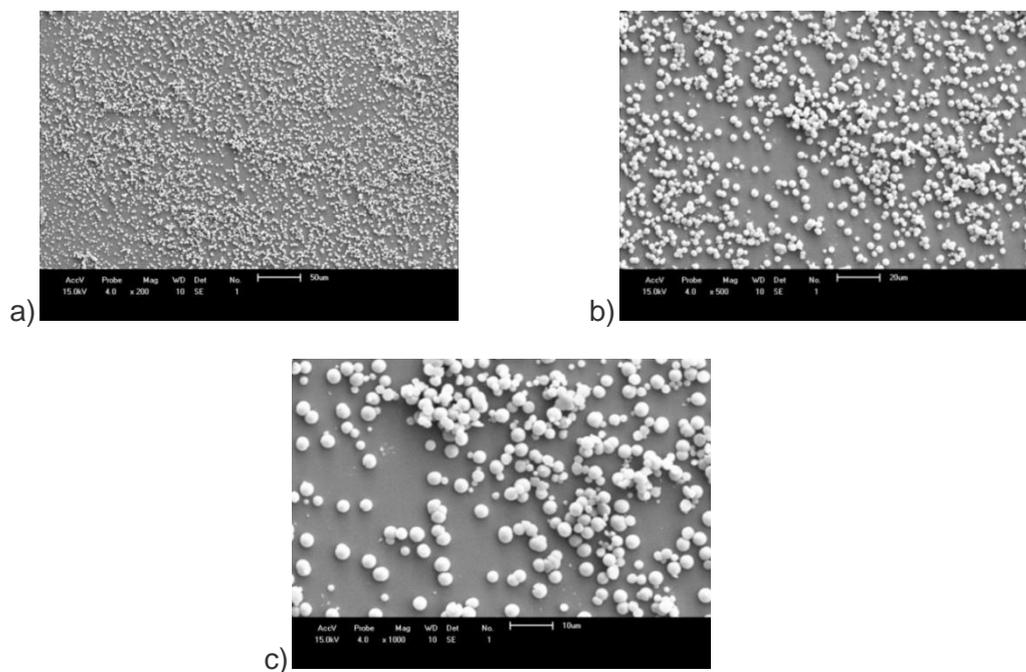


Figura 9: Imagens obtidas por MEV para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) depositados em substrato de Si 100 com aumento de: a) 200, b) 500 e c) 1000 vezes.

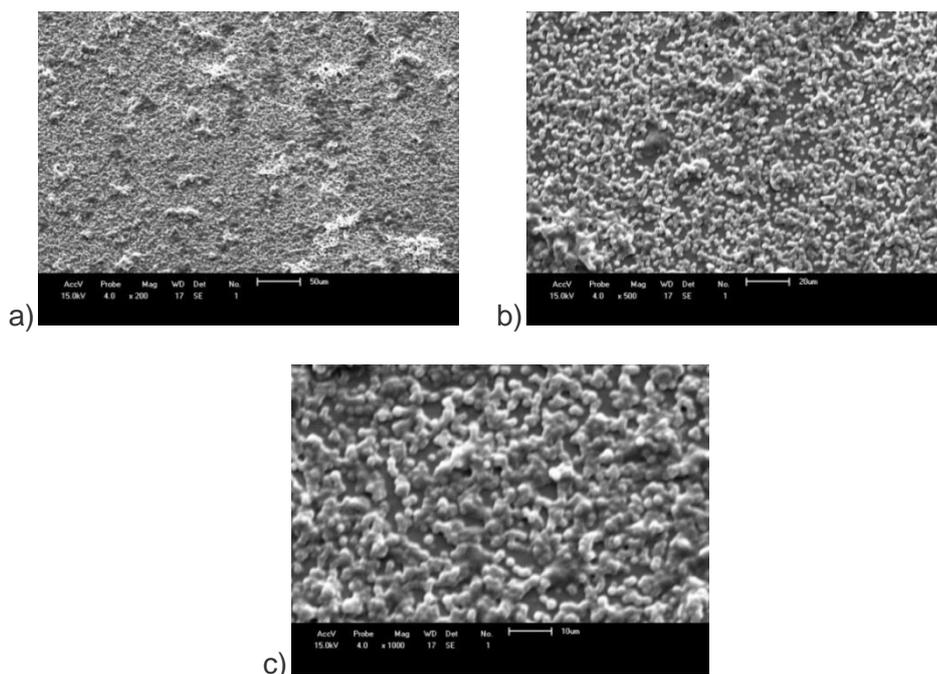


Figura 10: Imagens obtidas por MEV para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído depositados em substrato de Si 100 com aumento de: a) 200, b) 500 e c) 1000 vezes.

Com as imagens pode-se verificar que o material tratado tem maior afinidade com a superfície de silício que o material não substituído. O material não substituído apresenta baixa interação com o substrato com ângulo de contato maior do que 45° formando esferas bem definidas, já o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído apresenta uma melhor interação com o substrato de silício por ser mais hidrofílico.

Uma das primeiras modificações observadas no polímero tratado foi a mudança de coloração. O polímero, em solução de DMF/LiCl, inicialmente incolor, após a substituição, tornou-se rosa e absorvedor em comprimento de onda maior do que o sistema original. A partir destas constatações que as propriedades ópticas dos polímeros foram investigadas com mais rigor.

Os espectros do poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído são mostrados na Figura 11.

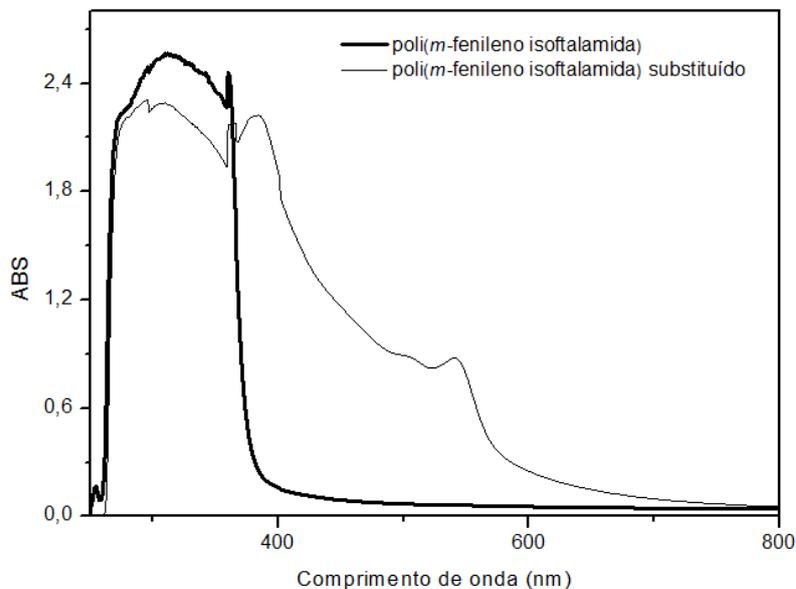


Figura 11: Espectros de U.V./vis. obtido para as soluções de poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5% (5g polímero para 100mL de solução).

O espectro do poli(*m*-fenileno isoftalamida) apresenta duas bandas de absorção no UV: em 314 nm e 380 nm. Essas bandas se originam do sistema aromático de orbitais com elétrons π . Para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído estas bandas também ocorrem, porém, também ocorrem bandas na região do visível, que podem ser devido a interação do sistema π do anel com as hidroxilas (ligações de hidrogênio não clássica).

Uma banda larga em 540 nm pode ser vista no espectro do polímero substituído. Também, para o polímero substituído foi realizado, em 540 nm, estudo da absorvância versus concentração. As absorvâncias obtidas para as soluções estudadas são apresentadas na Tabela 5.

Ao graficarmos a concentração das soluções em função da absorvância, a 540nm, observou-se um comportamento linear, com $r^2 = 0,995$.

$$y = 0,114x$$

Equação 35

A absorvidade molar calculada para este o comprimento de onda foi de $7,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Tabela 5: Absorbâncias, 541nm, das soluções de poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5%.

Concentração (mg·mL ⁻¹)	ABS
4,0	0,429
6,0	0,674
8,0	0,912
9,0	1,055
10,0	1,142

4.2. Caracterização térmica

A estabilidade térmica e as transições que envolvem os polímeros poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Figura 12 mostra um perfil de perda de massa, bem como a primeira derivada desta curva (DTGA) para o polímero original e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído.

A partir das curvas termogravimétricas obtivemos as temperaturas máximas para as perdas de massa, Tabela 6.

O termograma do poli(*m*-fenileno isoftalamida) apresenta como primeira curva uma perda de massa igual a 3,7% devida a liberação da umidade adsorvida numa faixa da temperatura ambiente até 135 °C. A perda de massa é acompanhada por um pico mínimo em 68,2 °C da curva de DTGA.

Até 400 °C não há alterações de massa consideráveis, evidenciando estabilidade térmica do poli(*m*-fenileno isoftalamida). As reações de degradação térmica poli(*m*-fenileno isoftalamida) realizadas foram estudadas por Rodil na faixa de temperatura de temperatura ambiente a 900 °C por pirólise, cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Essa pequena perda de massa, conforme Rodil³⁸, se deve principalmente a liberação de moléculas de água, que formam ligações de hidrogênio com os grupos amida, presentes na rede cristalina.

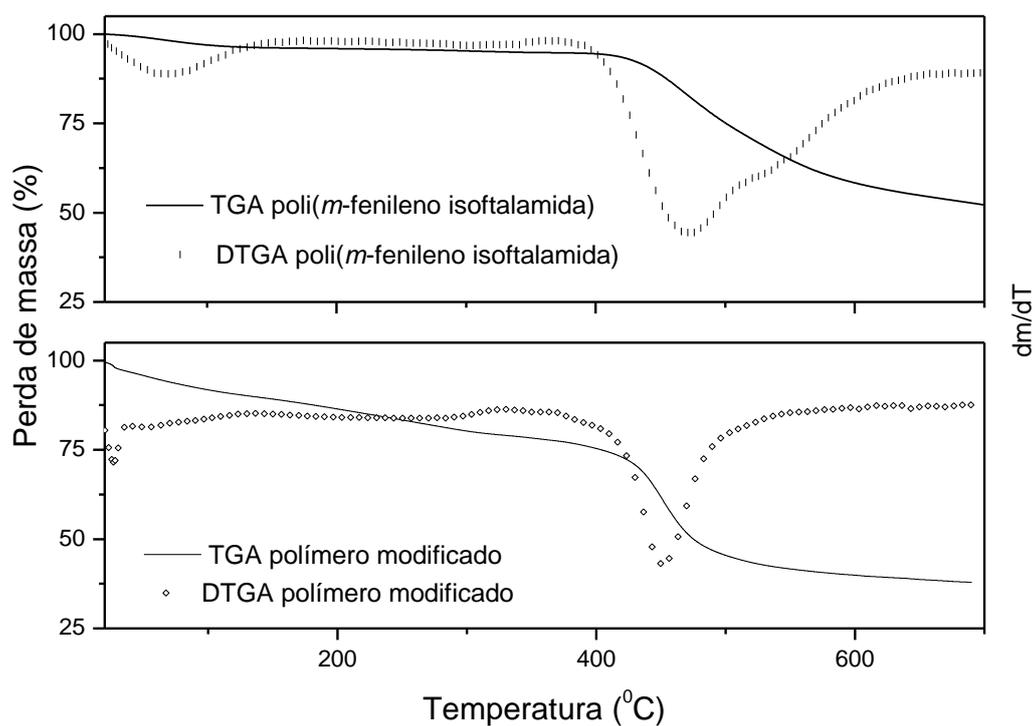


Figura 12: TGA/DTGA de poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) modificado em atmosfera de N₂ (10 °C·min⁻¹).

Tabela 6: Perda de massa para poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído entre 25 e 900 °C.

Temperatura (°C)	poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida)		poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído	
	% massa perdida	Tmin DTGA (°C)	% massa perdida	Tmin DTGA (°C)
25 – 135	3,7	68,2	10,9	30
135 – 400	1,78	-	14,5	-
400 – 510	21,7	473,3	31,0	451
510 – 640	17,41	-	6,4	-
640 – 900	12,9	-	-	-

A perda de massa principal começa em cerca de 400 °C com eliminação de matéria volátil, e a tendência da curva mostra que mesmo a temperaturas superiores a 900°C ainda restam, aproximadamente, 40 % de resíduo sólido resultante da pirólise do poli(*m*-fenileno isoftalamida). Duas etapas são observadas na curva termogravimétrica nos intervalos de temperatura entre 400 e 510 °C e entre 510 e 640 °C. Os dois picos na região de temperatura compreendida entre 400 e 640 °C sugerem a existência de diferentes mecanismos de decomposição em função da temperatura com a formação de compostos gasosos e voláteis. No primeiro intervalo de temperatura, ocorrem as quebras de ligações amídicas originando cadeias de poliaramidas mais curtas. Já para o próximo intervalo, ocorre a ruptura das ligações amídicas (processo endotérmico) juntamente com reações de policondensação (processo exotérmico) formando novos monômeros aromáticos³⁸.

A partir de 640 °C a curva de TGA mostra uma perda de massa pequena, mas contínua, que persiste mesmo em 900 °C. Segundo Rodil nesta etapa ocorre desidrogenação das estruturas aromáticas, até a degradação do esqueleto do material a carbono amorfo.

Os produtos de decomposição iniciais do poli(*m*-fenileno isoftalamida) que aparecem abaixo de 400 °C, são o dióxido de carbono e a água. A 400 °C são detectados o ácido benzóico e 1,3 fenilenodiamina. A benzonitrila, anilina, benzanilina, N-(3-aminofenil) benzamida, bem como, monóxido de carbono e benzeno são produzidos na faixa de temperatura de 430 - 450 °C. A formação destes produtos aumenta rapidamente na faixa de temperatura de 450 - 550 °C. A isoftalonitrila é observada a 475 °C e o ácido cianídrico é detectado acima de 550 °C, assim como outros produtos secundários, tais como, tolueno, 3-tolunitrila, bifenil, 3-aminobifenil e 3-cianobifenil, conforme Tabela 7.

O termograma do poli(*m*-fenileno isoftalamida) modificado apresenta como primeira curva uma perda de massa igual a 10,9% devida a liberação da umidade adsorvida numa faixa entre 25 a 135 °C. Na faixa de temperatura compreendida entre 135 a 400 °C ocorreu uma perda de massa de 14,5%, devido principalmente a liberação de moléculas de água, que formam ligações de hidrogênio com os grupos amida, presentes na rede cristalina e a perda das ligações do grupo álcool inserido na cadeia polimérica. A perda de massa principal, 31%, começa a 400 °C e vai até 510 °C, com eliminação de matéria volátil, e a tendência da curva mostra que

mesmo a temperaturas superiores a 700°C ainda restam aproximadamente 37 % de resíduo sólido.

Tabela 7: Temperaturas de detecção dos produtos da pirólise do poli(*m*-fenileno isoftalamida)²¹.

Temperatura (°C)	Produtos
300-400	Água, gás carbônico
400	Ácido benzóico, 1,3-fenilenodiamina
430	Benzonitrila, anilina, benzanilina, <i>N</i> -(3-aminofenil)benzamida
450	Hidrogênio, monóxido de carbono, benzeno
475-500	Isoftalonitrila
550-650	Tolueno, 3-tolunitrila, bifenil, 3-aminobifenil, 3-cianobifenil, metano, eteno, etano, propeno, ácido cianídrico

Conforme os termogramas analisados percebe-se que o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído apresenta uma diminuição da estabilidade térmica em relação ao polímero puro.

A degradação térmica, do poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído também foi estudada por FTIR nos intervalos de temperatura entre 20-900 °C. A Figura 13, apresenta os espectros de infravermelho obtidos a partir do resíduo para cada etapa de temperatura estudada.

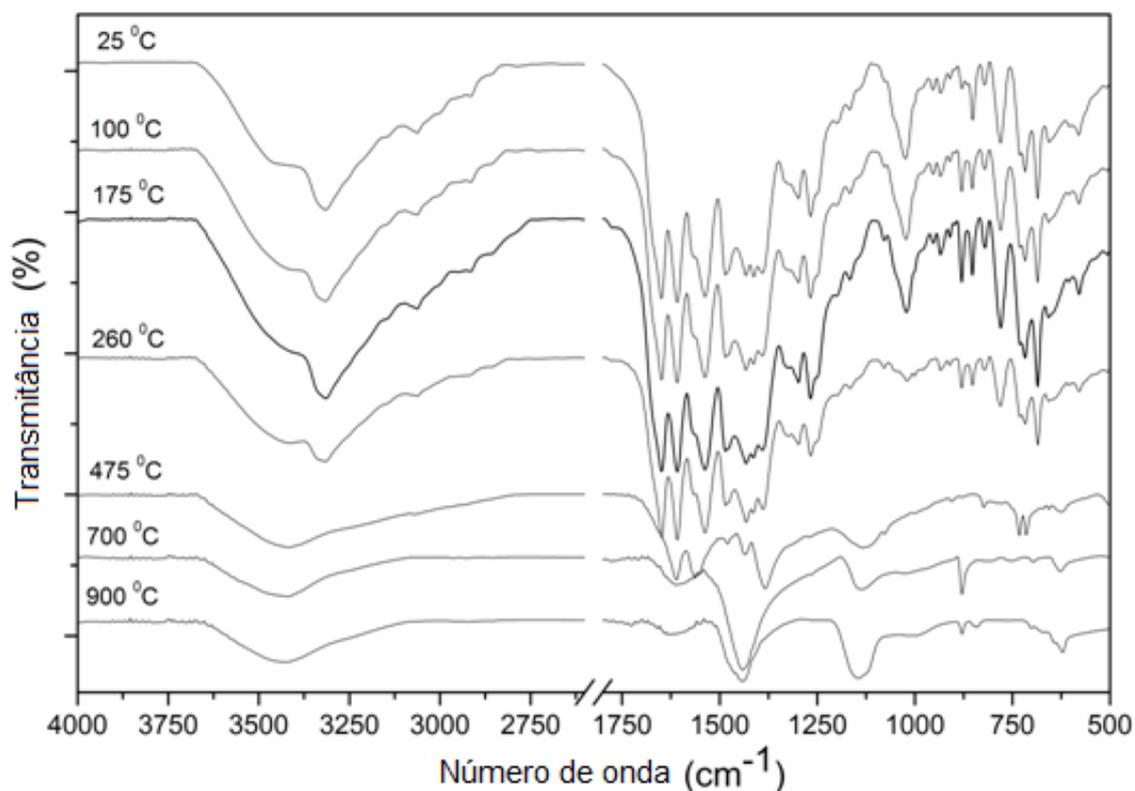


Figura 13: Espectros de infravermelho dos resíduos de poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído a 25, 98, 174, 260, 473, 606, 778 e 900 °C.

Conforme os espectros, até 260 °C as bandas não sofrem alterações significativas, com exceção da banda em 1020 cm^{-1} , referente às ligações do C-OH, que diminui fortemente até seu total desaparecimento a 473 °C. O desaparecimento dessa banda de álcool está de acordo com a perda de massa mostrada pelo TGA nesse intervalo. No intervalo entre 473-606 °C as bandas são severamente alteradas. A partir de 600 °C as bandas do grupo amida desaparecem completamente. Em contraste, uma banda centrada em 1608, devido às ligações aromáticas C=C, fica mais visível com o aumento da temperatura. Finalmente, a 900 °C, o espectro de FTIR mostra bandas de absorção de carbono amorfo.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial do poli(*m*-fenileno isoftalamida) original e substituído foram obtidas no intervalo de temperatura de 25 a 400°C em atmosfera de nitrogênio. A Figura 14 apresenta o termograma de DSC do poli(*m*-fenileno isoftalamida) sem tratamento e a Figura 15 do material substituído.

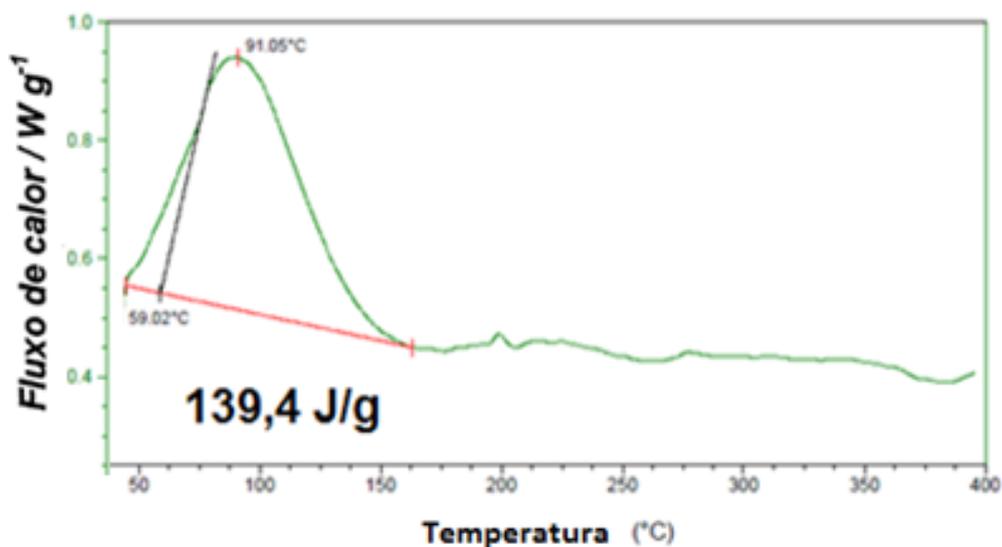


Figura 14: Termograma de DSC para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) em atmosfera de N₂ (10 °C·min⁻¹).

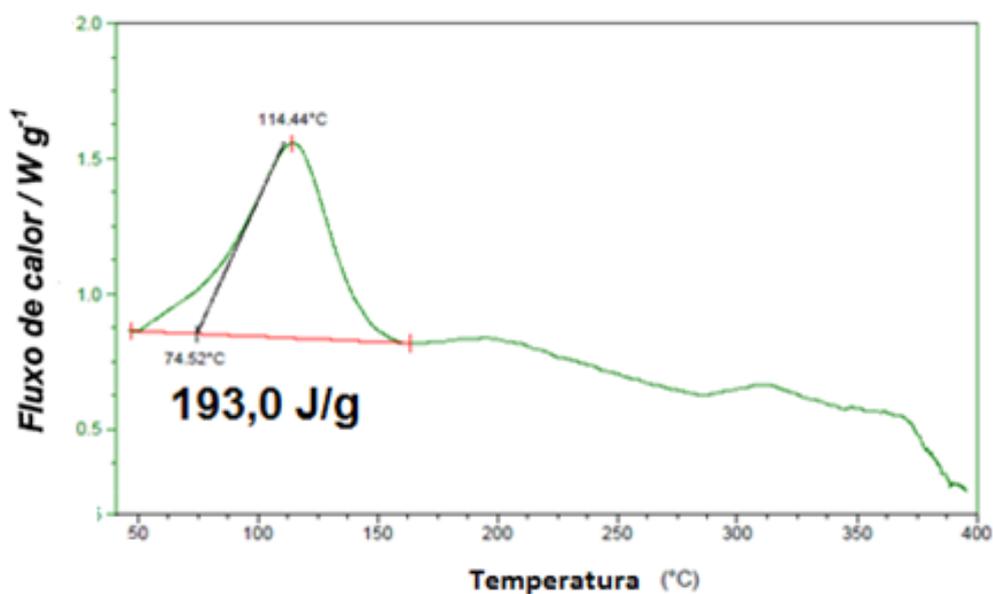


Figura 15: Termograma de DSC para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em atmosfera de N₂ (10 °C·min⁻¹).

As análises de DSC revelam um significativo pico endotérmico, atribuído a presença do grupo etOH contribuindo caráter higroscópico. Confirmado pelo valor de entalpia calculado em relação ao material original. Entre 25 a 400 °C em atmosfera de N₂ o polímero modificado é amorfo.

4.3. Caracterização dos polímeros em solução de dimetilformamida/LiCl-1,5%

Poucas substâncias são capazes de solubilizar poli(*m*-fenileno isoftalamida). Ácido sulfúrico concentrado, N,N-dimetilacetamida (DMAc) e DMF, são as mais citadas na literatura, sendo necessária a adição de 5,0% de LiCl aos solventes orgânicos²³. Testes de solubilidade indicaram que o tempo para total solubilização do poli(*m*-fenileno isoftalamida) a uma concentração de 50 mg·mL⁻¹ em DMF/LiCl-5% é de, aproximadamente, 24 horas.

Para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) tratado com 2-iodo-1-etanol o tempo, bem como, a quantidade de LiCl são relativamente menores que os exigidos para o polímero não substituído. Após o tratamento foi verificado que a adição de DMF com 1,5% de LiCl e agitação por 30 minutos a temperatura ambiente são suficientes para a solubilização do polímero tratado. Por isso todos os ensaios foram realizados utilizando DMF/LiCl-1,5% como solvente para o polímero tratado. O aumento da solubilidade em solventes orgânicos devido à substituição do H do grupo N-H por outros substituintes é um fenômeno já observado por outros autores^{10, 11, 12}. A possível explicação do aumento da solubilidade é a solvatação do grupo ligante e/ou o efeito perturbador do grupo pendente na interação intercadeias, permitindo maior interação entre o solvente e cadeia individualmente.

A determinação da viscosidade das soluções foi realizada com o objetivo de se obter o efeito da concentração da solução polimérica no escoamento do material. O tempo médio de escoamento do solvente/LiCl1,5% (t_0) no bulbo foi de 366,5 s; para o DMF foi de 276 s.

Com isso pode-se calcular a viscosidade do DMF/LiCl-1,5% em relação ao DMF. A viscosidade para o DMF, com 99,4% de pureza e densidade igual a 0,9505 g cm⁻³, encontrada na literatura foi de 0,889 mPa·s a 20 °C³⁹. Portanto, a viscosidade para o DMF/LiCl-1,5% será:

$$\frac{\eta_{\text{DMF/LiCl-1,5\%}}}{\eta_{\text{DMF}}} = \frac{t_0}{t_{\text{DMF/LiCl-1,5\%}}} \quad \text{Equação 36}$$

Onde, $\eta_{\text{DMF/LiCl-1,5\%}}$ é a viscosidade do solvente a 20 °C, t_0 é o tempo de escoamento do solvente e $t_{\text{DMF/LiCl-1,5\%}}$ o tempo de escoamento do solvente com LiCl. Assim, $\eta_{\text{DMF/LiCl-1,5\%}}$ será igual a 1,180 mPa·s a 20 °C.

O procedimento descrito anteriormente para o solvente foi seguido para a determinação dos tempos de escoamento (t) das soluções poliméricas em diversas concentrações no bulbo do viscosímetro utilizando o DMF/LiCl-1,5% como sistema solvente.

A viscosidade de cada solução polimérica para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído foi calculada para cada concentração a partir dos tempos médios de escoamento em relação ao DMF, Tabela 8 e 9.

Tabela 8: Tempo médio de escoamento (t), viscosidade (η), viscosidades relativa (η_{rel}), específica (η_{esp}) e reduzida (η_{red}) para poli(*m*-fenileno isoftalamida) a 20 °C.

Concentração (mg·mL ⁻¹)	t (s)	η (mPa·s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL·g ⁻¹)
0,3	350,0	1,127	1,250	0,2500	8,333
0,6	370,0	1,192	1,321	0,3214	5,357
0,9	396,0	1,276	1,414	0,4143	4,603
1,2	411,0	1,324	1,468	0,4678	3,899
2,4	437,0	1,408	1,561	0,5607	2,336
2,7	443,0	1,427	1,582	0,5821	2,156
3,0	461,0	1,485	1,646	0,6464	2,154

Tabela 9: Tempo médio de escoamento (t), viscosidade (η), viscosidades relativa (η_{rel}), específica (η_{esp}) e reduzida (η_{red}) para poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído a 20 °C.

Concentração (mg·mL ⁻¹)	t (s)	η (mPa·s)	η_{rel}	η_{esp}	η_{red} (dL·g ⁻¹)
0,5	341,5	1,098	1,236	0,236	4,710
1,0	340,5	1,095	1,232	0,232	2,319
2,0	343,5	1,105	1,243	0,243	1,214
3,0	344,0	1,108	1,246	0,2463	0,8213
4,0	352,0	1,134	1,275	0,2753	0,6884
6,0	361,5	1,164	1,309	0,3097	0,5163
8,0	362,5	1,168	1,313	0,3134	0,3918
9,0	365,0	1,176	1,322	0,3225	0,3583
10,0	381,5	1,229	1,382	0,3822	0,3823

Os valores das viscosidades em mPa·s a 20 °C e das concentrações das soluções poliméricas estão representados no gráfico $c \times \eta$, Figura 16.

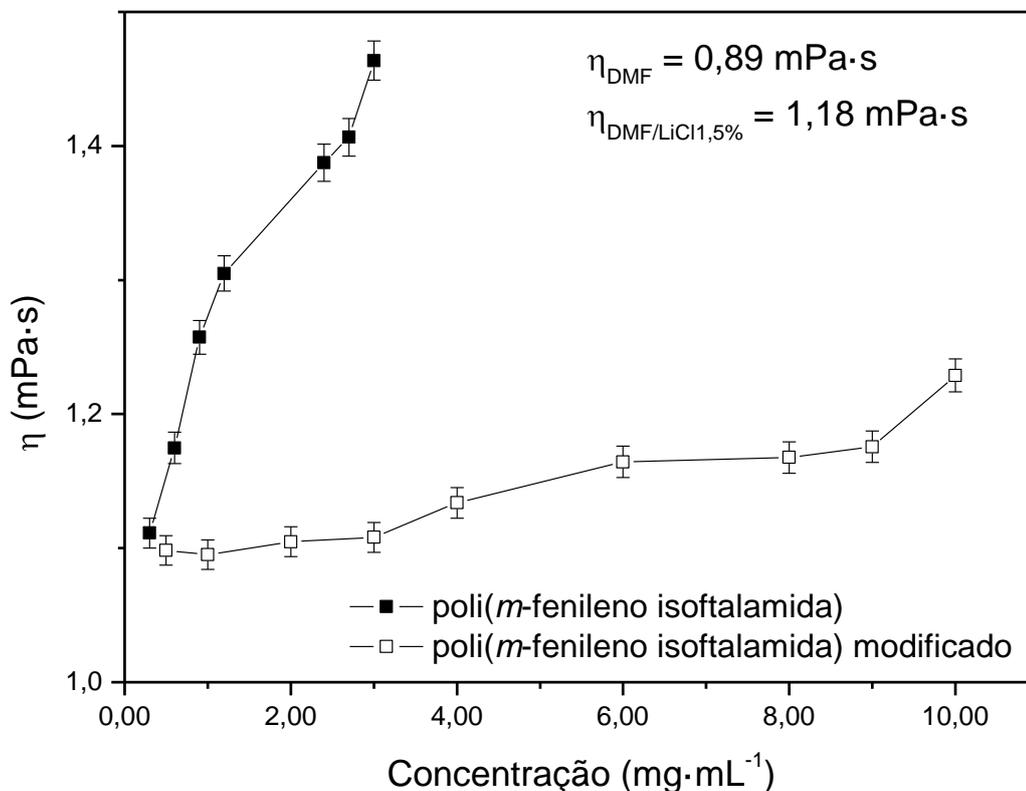


Figura 16: Viscosidade em função da concentração de poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5% a 20°C.

A viscosidade do poli(*m*-fenileno isoftalamida) é maior que o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído na mesma concentração, por isso foram estudados diferentes intervalos de concentração, para melhor ajuste dos resultados quando comparados ao solvente+LiCl. Para o polímero substituído foi observado que, entre as concentrações 3,0 e 4,0 mg·mL⁻¹, a viscosidade do material foi menor que a viscosidade do solvente+LiCl. Entre as concentrações 4,0 e 9,0 mg·mL⁻¹, foi observado uma faixa contínua, com resultado semelhante à viscosidade do solvente+LiCl e após essa concentração valores de viscosidades maiores. Já para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) até aproximadamente 0,6 mg·mL⁻¹ os resultados da viscosidade são inferiores a viscosidade do DMF/LiCl-1,5% e acima dessa concentração a viscosidade tende a aumentar.

A viscosidade intrínseca foi obtida pela extrapolação das viscosidades reduzidas das soluções poliméricas para a concentração zero e a massa molar foi determinada usando a equação de Mark-Houwink.

Para o polímero substituído a viscosidade intrínseca encontrada foi 1,276 dL·g⁻¹ e para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) 9,481 dL·g⁻¹, sendo 7,5 vezes maior que a do polímero substituído.

Substituindo na Equação 3 os valores das viscosidades intrínsecas e usando os parâmetros k e a aplicados por Cavalleri¹⁵, as massas molares () do poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído foram:

poli(*m*-fenileno isoftalamida):

poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído:

Pela viscosimetria, a C^* pode ser obtida pelo recíproco da viscosidade intrínseca. A concentração crítica calculada para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído foi de 1,05 e 7,84 mg·mL⁻¹, respectivamente. Com os resultados da viscosidade pode-se perceber que para as concentrações acima da crítica há uma tendência de valores maiores que a viscosidade encontrada para o solvente.

Como o cloreto de lítio organiza o solvente, sendo fortemente solvatado pelo mesmo, ocasiona um aumento da viscosidade da solução. Considerando que o polímero pode interagir com LiCl fixando-o a sua estrutura, a viscosidade reduzida tende a diminuir a medida que a concentração do polímero aumenta, até ultrapassar a região de concentração crítica do sistema. Essa hipótese está de acordo com as medidas de condutividade observadas Figura 17, onde ocorre uma diminuição dos valores com aumento da concentração do polímero.

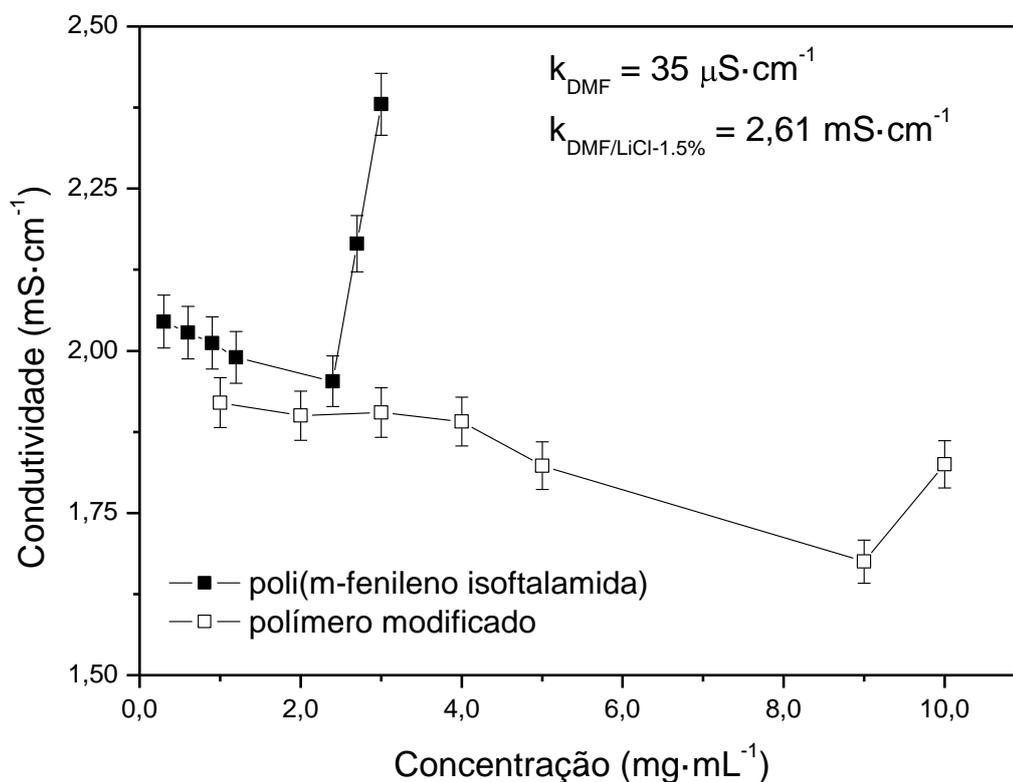


Figura 17: Condutividade para as soluções de poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5%.

Pode-se verificar também que acima da concentração crítica a condutividade tende a aumentar com o aumento da concentração para o polímero substituído. Para o polímero original o aumento da condutividade é um pouco acima da concentração crítica, a partir de 2,5 mg·mL⁻¹ e a tendência da condutividade é aumentar ultrapassando a do sistema DMF/LiCl-1,5% em concentrações menores quando comparado as soluções de poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído.

Uma tentativa de explicar esse comportamento seria que o polímero, quando em baixas concentrações, agiria sequestrando íons lítio e cloreto da solução, diminuindo a condutividade e viscosidade do meio. Em elevadas concentrações, a formação de agregados permitiria a expulsão desses íons fazendo com que a força iônica e condutividade da solução aumentassem.

Para o estudo de espalhamento de luz primeiramente, foi determinado o incremento do índice de refração específico das soluções estudadas. O valor de para o polímero substituído em DMF/LiCl-1,5% foi $1,605 \cdot 10^{-1} \pm 7,9 \cdot 10^{-6}$.

Para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) os valores de incremento do índice de refração são 0,245 e 0,219-0,200 sendo DMA e DMA/LiCl-1,5% como solventes²³, respectivamente. O polímero substituído apresenta menor incremento do índice de refração com a concentração. O polímero original tem maior devido ao maior tamanho dos agregados e maior massa molar.

O espalhamento de luz estático foi realizado variando-se o ângulo de observação de 35° a 145° para cada concentração, em intervalos de 15°.

Os resultados do espalhamento de luz estático (SLS) foram obtidos pelo método de Zimm. As Figuras 18 e 19 mostram os gráficos de Zimm obtidos para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído, respectivamente, usando DMF/LiCl-1,5% como solvente. Na Tabela 10 encontram-se os parâmetros obtidos por SLS, como a massa molar média ponderal, o raio de giro e o segundo coeficiente virial calculados para as mesmas concentrações.

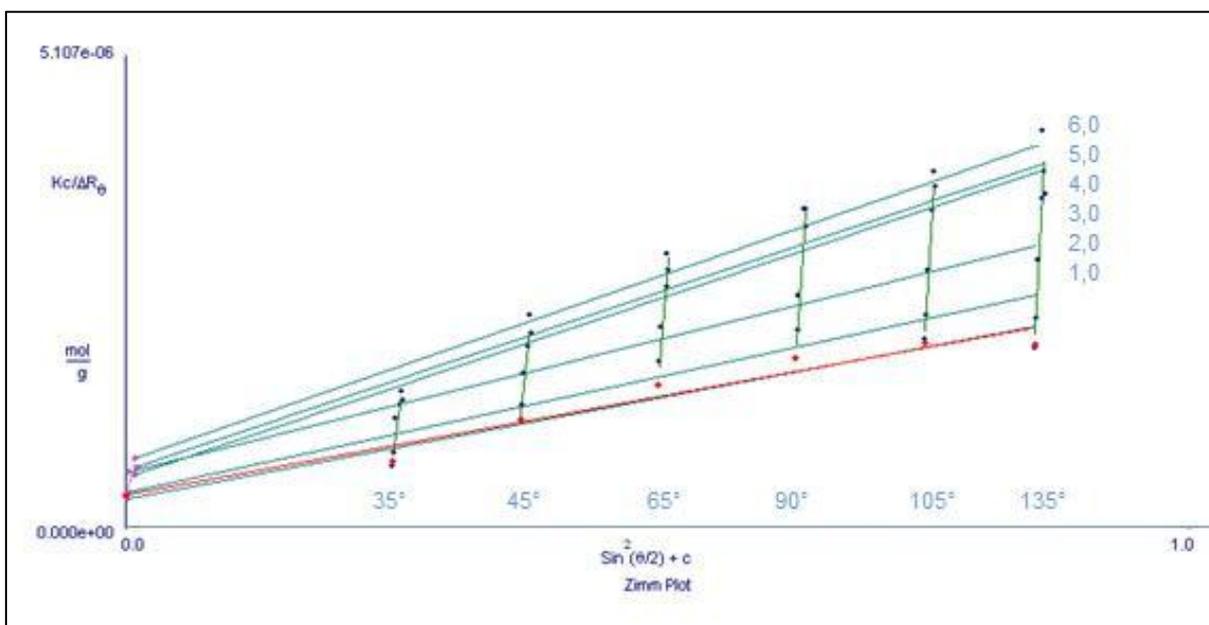


Figura 18: Gráfico de Zimm para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) em DMF/LiCl-1,5%, K=1.

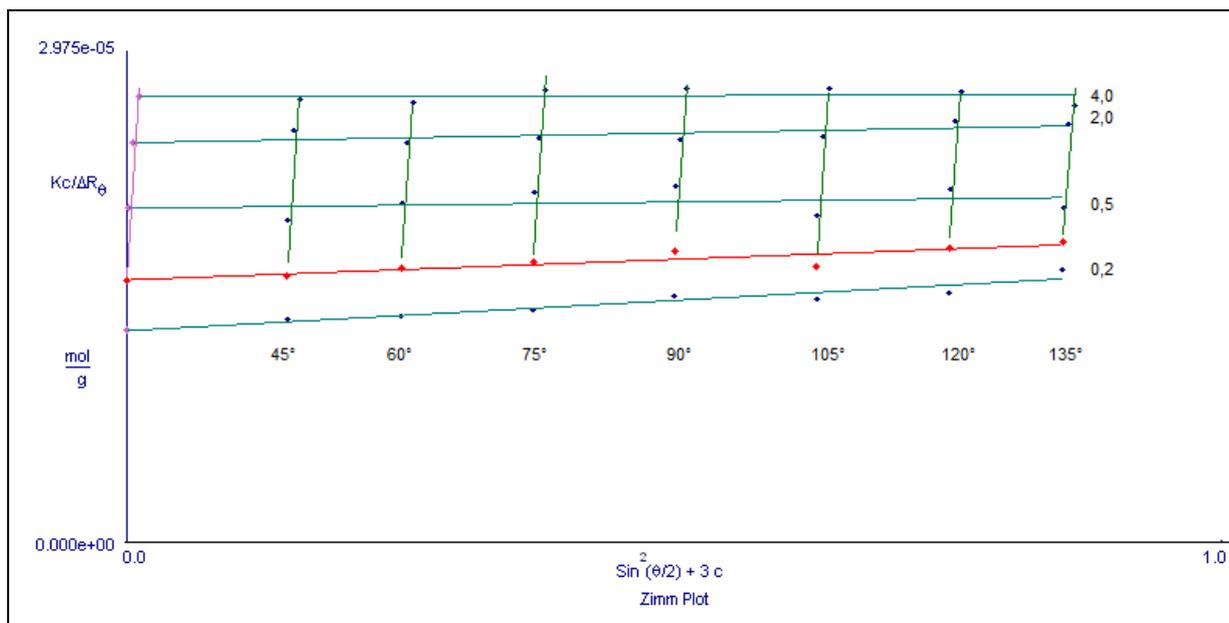


Figura 19: Gráfico de Zimm para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em DMF/LiCl-1,5%, $K=3$.

A concentração crítica pode ser calculada a partir da Equação 10. Utilizando-se os dados extraídos da Tabela 10 o valor encontrado para a para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) foi de $0,27 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ e para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído foi de $1,62 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Tabela 10: Valores de (massa molar), (raio de giro) r_g (segundo coeficiente virial) obtidos por SLS para soluções de poli(*m*-fenileno isoftalamida) ($1,0\text{-}6,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído ($0,2\text{-}4,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) em DMF/LiCl-1,5%.

	($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	(nm)	A_2 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}\cdot\text{g}^{-2}$)
Poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida)	$2,8\cdot 10^6$	160	$1,78\cdot 10^{-5}$
Poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído	$6,31\cdot 10^4$	24,2	$1,55\cdot 10^{-3}$

Os valores de A_2 positivo indicam uma boa interação entre o polímero e o solvente. Comparando-se os resultados do A_2 pode-se verificar maior coeficiente virial para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído em relação ao não substituído, indicando melhor interação polímero-solvente do primeiro.

Usualmente um polímero apresenta diferentes valores de R_g para diferentes solventes. A cadeia polimérica estará mais estendida, isto é, apresentará um R_g maior em um melhor solvente. Para o sistema em estudo o material substituído apresenta menores raio de giro e massa molar, confirmando os dados de viscosidade que apresentam menor viscosidade para o polímero substituído em mesma concentrações.

As medidas da intensidade de luz espalhada no modo dinâmico foram realizadas com ângulo de observação de 90° . As funções de correlação temporal de intensidade normalizadas (FCTs) obtidas através do espalhamento de luz dinâmico para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído podem ser vistas nas Figuras 20 e 21.

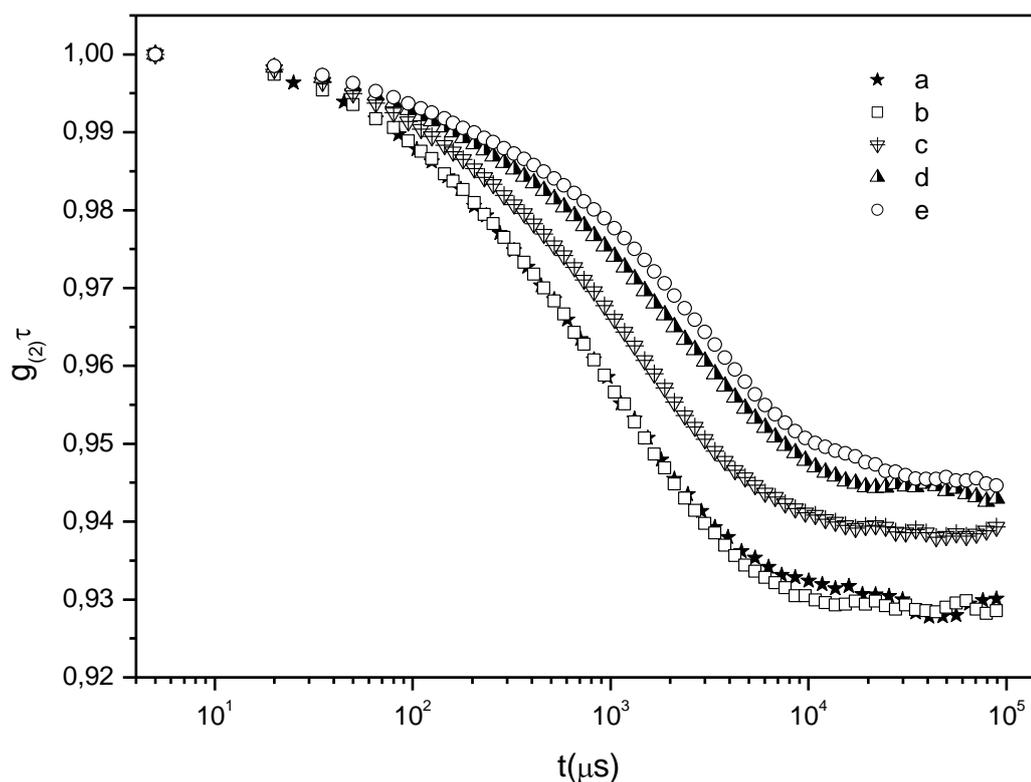


Figura 20: FCTs normalizadas para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) para as concentrações: a) $0,3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, b) $0,6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, c) $1,2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, d) $2,4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, e) $3,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, em DMF/LiCl-1,5%.

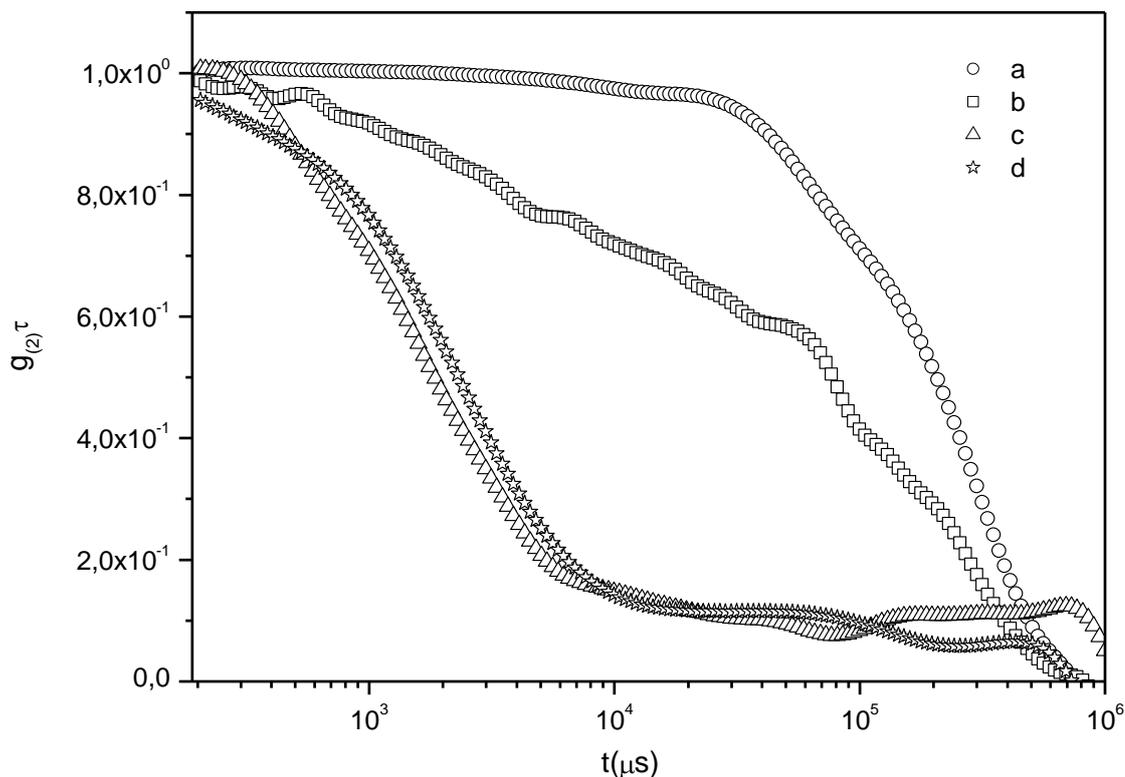


Figura 21: FCTs normalizadas para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído para as concentrações: a) $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, b) $4,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, c) $6,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, d) $8,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, em DMF/LiCl-1,5%.

As FCTs para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) apresentaram um decaimento exponencial simples, indicando assim que a dinâmica observada neste caso é relativa à difusão das cadeias poliméricas em solução. As soluções de poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído no regime de menor concentração (menor que $2,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) não apresentaram função de correlação, já acima da concentração crítica apresentaram dois decaimentos exponenciais, indicando dois modos de relaxação, ou seja sugerindo dois processos dinâmicos. O processo mais lento, verificado nas concentrações $2,0$ e $4,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, indica que a dinâmica da rede domina o sistema. A esta dinâmica está associada à autodifusão da rede formada. À medida que os valores de concentração aumentam, a dinâmica predominante no sistema passa a ser a de modo rápido, relacionado a um processo de equilíbrio, relativo a um movimento característico de expansão e contração da rede (swelling-deswelling),

denominado de coeficiente de difusão do gel³³. Mas essas medidas podem estar sujeitas a artefatos.

Com os resultados obtidos pelo CONTIM para as soluções em regime semi-diluído pôde-se calcular o coeficiente de difusão translacional aparente (D) e, conseqüentemente, o raio hidrodinâmico dos polímeros em solução, através da relação de Stokes-Einstein (Equação 32). Na Tabela 11 estão apresentados os resultados calculados pelo CONTIM.

Foram verificadas duas regiões para as concentrações estudadas, sendo a primeira com tamanhos menores de raio hidrodinâmico e a segunda com raios maiores indicando a presença de agregados. Na Tabela 11 estão apresentados somente os resultados da primeira região, já que os resultados para os agregados, com tamanhos de maiores que 700 nm, não são confiáveis pela técnica de DLS.

Tabela 11: Coeficiente de difusão translacional aparente, raio hidrodinâmico (λ) e freqüência de relaxação (Γ) para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído.

	Concentração (mg·mL ⁻¹)	(nm)	(cm ² ·s ⁻¹)	Γ (s ⁻¹)
	1,0	128	$3,7 \times 10^{-9}$	150
	2,0	196	$3,7 \times 10^{-9}$	149
poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida)	4,0	210	$8,3 \times 10^{-10}$	33
	8,0	312	$2,2 \times 10^{-9}$	90
	10,0	322	$2,1 \times 10^{-9}$	86
	4,0	63	$2,3 \times 10^{-10}$	3,0
poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído	6,0	60	$3,9 \times 10^{-10}$	4,6
	9,0	214	$2,2 \times 10^{-9}$	34

A forma da partícula espalhante pode ser estimada combinando-se os resultados de espalhamento de luz estático e dinâmico através do cálculo do parâmetro sensitivo à forma, ρ . Os valores do parâmetro ρ obtidos neste trabalho estão listados na tabela Tabela 12.

Tabela 12: ρ calculado para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) e poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído.

	Amostra (mg·mL ⁻¹)	
poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida)	1,0	1,25
	2,0	0,82
	4,0	0,76
	8,0	0,51
	10,0	0,50
poli(<i>m</i> -fenileno isoftalamida) substituído	4,0	0,38
	6,0	0,40
	9,0	0,11

Nesses sistemas a organização das cadeias poliméricas varia conforme a concentração. Para a região de menor concentração do polímero sem tratamento os resultados indicam uma organização em forma de esferas ocas (1,25), passando por esferas rígidas homogêneas a microgel (ρ entre 1,0 e 0,6), conforme aumento da concentração do polímero na solução de DMF/LiCl-1,5%. Já para o poli(*m*-fenileno isoftalamida) substituído os resultados indicam organização na forma de microgel (ρ menor que 0,6).

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, foi realizado o tratamento de poli(*m*-fenileno isoftalamida) com o íon dimetilsulfóxido de sódio e posterior reação com 2-iodo-1-etanol.

Além da caracterização estrutural do material foi realizado o estudo do comportamento desse polímero em solução de dimetilformamida/LiCl por ser de extrema importância o conhecimento da interação entre polímero e solvente.

A substituição do hidrogênio do grupo NH pelo álcool foi de 56%, confirmada através de técnicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio. O polímero substituído apresentou modificação na sua cor passando de branco para rosa. O polímero substituído é amorfo até 400 °C em atmosfera de nitrogênio apresentando estabilidade térmica similar ao polímero não modificado.

Foi observada a diminuição da massa molar do material substituído, de $2,8 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ no polímero original para $6,31 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ no material substituído. A dissolução de poli(*m*-fenileno isoftalamida) ocorreu mais rapidamente para o material substituído e foi verificada também, que o novo material é solúvel em DMF com menor concentração de LiCl (1,5%). O polímero substituído apresentou em solução de DMF/LiCl 1,5% forma de microgel.

As determinações de viscosidade, condutividade e espalhamento de luz mostram dois comportamentos diferentes, um de baixa concentração e presença de agregados a concentrações maiores. Esse comportamento pode ser atribuído, à capacidade do polímero modificar a força iônica da solução.

O polímero, quando em baixas concentrações, captaria os íons lítio e cloreto da solução, diminuindo a condutividade e viscosidade do meio. Em elevadas concentrações, a formação de agregados permitiria a expulsão desses íons fazendo com que a força iônica e condutividade da solução aumentassem.

Capítulo 6

Sugestões para trabalhos futuros

Investigar a estruturação do material modificado em solução através de medidas de espalhamento de raios X em ângulo rasante e microscopia eletrônica de transmissão.

Aprofundar as medidas de espalhamento de luz para caracterizar a formação de agregados em função do tempo, temperatura e força iônica do meio.

Caracterizar, por determinação de pressão osmótica das soluções, o número de espécies em solução. Essa medida permitiria correlacionar as espécies presentes no sistema com a condutividade e, dessa forma inferir se os íons lítio encontram-se presos ao polímero em baixas concentrações e qual o efeito da elevação da concentração do sistema.

Caracterizar o efeito de outros substituintes, por exemplo, RCOOH na estrutura do poli(*m*-fenileno isoftalamida) e verificar a influência desse grupo na estabilidade do sistema em solução.

Caracterizar o comportamento de blendas desse material, principalmente com polímeros flexíveis.

Este trabalho foi apresentado nos seguintes eventos:

- XI Encontro de Pós-Graduação, realizado na UFPEL, 2009;
- XVIII Congresso de Iniciação Científica, realizado na UFPEL, 2009;
- XVII Encontro de Química da Região Sul, realizado na FURG, 2009;
- XII International Macromolecular Colloquium end 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, realizado em Gramado, 2010;

Referências

- [1] Sun Y, Sun G. *Ind. Eng. Chem. Res* 2004;43:5015-5020.
- [2] Zeng, K, Hong H, Zhou S, Wu D, Miao P, Huang Z, Yang G. *Polymer* 2009;50:5002–5006.
- [3] Su F-H, Zhang Z-Z, Guo F, Wang K, Liu W-M. *Materials Science an Engeneiring A* 2006;424:333-339.
- [4] Su F-H, Zhang Z-Z, Guo F, Wang K, Liu W-M. *Materials Science an Engeneiring A* 2006;430:307-313.
- [5] Horrocks AR. *Polymer Degradation and Stability* 2010;xxx:1-16.
- [6] Gu H. *Materials and Design* 2009;30:4324–4327.
- [7] Chae HG, Kumar S. *Journal of Applied Polymer Science* 2006;100:791-802.
- [8] Chen BK, Tsay SY, Chen JY. *Polymer* 2005;46:8624-8633.
- [9] Zhao T, Wang H, Zhang Y, Wang B, Jiang J. *Int. J. Mol. Sci.* 2007;8:680-685.
- [10] Sadavarte NV, Avadhani CV, Naik PV, Wadgaonkar PP. *European Polymer Journal* 2010;46:1307–1315.
- [11] Burch RR, Sweeny W, Schmidt H-W, Kim YH. *Macromolecules* 1990;23:1065-1072.
- [12] Russo S, Bianchi E, Congiu A, Mariani A, Mendichi R. *Macromolecules* 2000;33:4390-4397.
- [13] Su F-H, Zhang Z-Z, Guo F., Wang K, Liu W-M. *Materials Science and Engineering A.* 2006;416:126-133.
- [14] Suzuki K, Ikeda I, Yamamoto I, Okubo M. *Polymer Engineering and Science* 1996;36:1410-1413.

-
- [15] Cavalleri P, Ciferri A, Dell'Erba C, Novi M, Purevsuren B. *Macromolecules* 1997;30:3513-3518.
- [16] Akdag A, Kocer HB, Worley SD, Broughton RM, Webb TR, Bray TH. *J. Phys. Chem. B* 2007;111:5581-5586.
- [17] Yang H, Yang CQ. *Journal of Fire Sciences* 2007;25:424-446.
- [18] Lin M-F, Wang H-H. *Journal of Fire Sciences* 1991;10:569-572.
- [19] Wang C-C, Chen C-C. *Textile Research Journal* 2003;73:395-400.
- [20] Johnson JR. Dyeing and fire retardant treatment for nomex; United States Patent 4752300, 06/21/1988.
- [21] Quadros, AM. **Papel Nomex® utilizado em transformadores: avaliação das características e degradação térmica.** 2006. Dissertação (Mestrado) - UFSC.
- [22] Site da internet. Disponível em: <<http://www.premiodupont.org.htm>> Acesso em 20/05/2010.
- [23] MARK, JE. *Physical Properties of Polymers Handbook*. AIP Press: New York, 1999.
- [24] Bernal C, Boldarini AC, Breviglieri ST, Cavalheiro ETG. *Química Nova* 2002;25:849-855.
- [25] Souza, MR. **Blenda de poli(tereftalato de etileno) com polietileno de baixa densidade.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [26] Mayler, M. **Biossensores de Colesterol baseados no sistema poli(álcool vinílico)/ftalocianina.** 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.
- [27] Moreira JC, Silva IF, Wang SH, Balogh DT. *Polímeros* 2004;14:80-82.

-
- [28] Rodembusch, FS. **Espalhamento de luz estático e dinâmico em polímeros do tipo metacrilato fluorescentes por TPIEE**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [29] Físico-Química Experimental II. Disponível em: <Quimica.UFSC.br:QMC5409 Acesso: 19/03/2010.
- [30] Refração. Disponível em: <www.qmc.ufsc.br/organica/aula02/refracao.html> Acesso: 10/08/2010.
- [31] Silva, SA. **Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [32] Huglin, MB. *Light Scattering from Polymer Solution*; Academic Press Inc.: Londres, 1972.
- [33] Pecora R, Berne BJ. *Dynamic Light Scattering with applications to Chemistry, Biology and Physics*; John Wiley and Sons: New York, 1976.
- [34] Koppel, DE. *J. Chem. Phys* 1972;57:4813-4817.
- [35] Propriedades dos Reagentes. Disponível em <<http://www.merck.de/en/index.html>> Acesso: 02/08/2010.
- [36] Corey EJ, Chaykovsky M. *J. Am. Chem. Soc.* 1965;87:1345-1353.
- [37] Rodil, SV, Alonso AM, Tascón JMD. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2001;58:105-115.
- [38] Rodil, SV, Alonso AM, Paredes JI, Tascón JMD. *Chem. Mater* 2001;13:4297-4304.
- [39] Garcia JMB, López AG, Torres AC, Baltazar AE, Silva GAI. *J. Chem. Eng. Data* 2008;53:1024–1027.