BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

20519

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

**POLIURETANAS: CARACTERIZAÇÃO, AVALIAÇÃO ESTRUTURAL
E EFEITO INDUZIDO PELA RADIAÇÃO GAMA**

Laércio Gomes Lage

Tese de Doutorado

ORIENTADOR: Prof. Dr. Yoshio Kawano

SÃO PAULO

2003

DEDALUS - Acervo - CQ

30100005608

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Lage, Laércio Gomes

L174p Poliuretanas: caracterização, avaliação estrutural e
efeito induzido pela radiação gama / Laércio Gomes
Lage. -- São Paulo, 2003.
144p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Kawano, Yoshio

1. Polímero : Caracterização : Química orgânica
2. Espectroscopia no infravermelho 3. Espectroscopia Raman
4. Análise térmica : Química 5. Polímero : Irradiação :
Química orgânica I. T. II. Kawano, Yoshio, orientador.

547.84 CDD

***"Poliuretanas: caracterização,
avaliação estrutural e efeito induzido
pela radiação gama"***

LAÉRCIO GOMES LAGE

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. JIVALDO DO ROSÁRIO MATOS
IQ – USP

Profa. Dra. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ – USP

Profa. Dra. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS
IQ – UNICAMP

Profa. Dra. MARIA ISABEL FELISBERTI
IQ – UNICAMP

SÃO PAULO
26 DE AGOSTO 2003.

*“Não vês que somos viajantes?
E tu me perguntas: - Que é viajar?
Eu respondo com duas palavras:
- É avançar!
Experimentas isso em ti.
Que nunca te satisfaças com aquilo que és.
Avança sempre! Não fiques parado no caminho.”*

Sto. Agostinho

354-430

*“Os químicos são uma estranha classe de
mortais que procuram seus prazeres entre a fuligem e o
fogo, peçonhas e pobreza; entretanto, entre todos estes
males, eu posso viver tão docemente que poderia morrer
se trocasse de lugar com o rei da Pérsia.”*

Johannes Joachim Becker

1635-1682

À

*Renata, amor e cúmplice de todas as horas,
meus pais Amélia e Manoel, meu porto seguro,
e meus irmãos Sandra, Ricardo e Vera, otimismo e exemplo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, sem o qual nada faz sentido em minha vida.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, exemplo de ser humano a ser seguido, com quem tive o prazer de trabalhar.

Aos professores deste Instituto, em especial pelo agradável convívio com os professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM): Prof. Dalva Lúcia, Márcia Temperini, Mauro Ribeiro, Oswaldo Sala, Paulo Sérgio e Paola Corio.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Caracterização de Polímeros: Adriana, Beatriz, Ednardo, Hector, Luiz Cláudio, Nalvo, Patrícia, Rita, Roseni, Selma(s), Sérgio e Valdir.

À Air Products Brasil Ltda. pela doação do catalisador utilizado no projeto.

À Prof. Luci Diva Machado (IPEN) pela irradiação das amostras e sugestões e Marina Maizato (INCOR) pela doação das amostras comerciais.

À dpUnion Instrumentação Analítica e Científica, em especial à Cíntia, Rafael, Frederico, Sérgio e Rita, pela grande colaboração na confecção final das figuras de análise térmica.

À minha irmã Sandra, pela valiosa ajuda com a confecção de algumas figuras da tese.

À Prof. Liliana Marzoratti (IQ-USP) pelas valiosas discussões e sugestões.

Aos Prof. Luiz Henrique Catalani, Omar El Seoud e Mário Politi e Dr. Paulo Rodrigues e Patrícia Ponce (IQ-USP), Prof. Marcos Eberlin e Dr. Adão Sabino (IQ-UNICAMP), pela disponibilidade.

Aos amigos e colegas do LEM, não os nomeio todos, sob pena de esquecer de alguém.

Aos funcionários do IQ, em especial à Elzita, Nivaldo, Paulo, Vanda e Valério, pela convivência e colaboração para que a realização deste trabalho fosse possível.

Aos amigos César, Greg, Luciano, Makoto, Márcia, Marcos, Mariana, Paula e Sofia, companheiros de sempre.

À FAPESP pela bolsa concedida e auxílio financeiro e ao IQ-USP pelas instalações.

SUMÁRIO

	Página
Lista de abreviações	iv
Lista de símbolos	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
1. Apresentação	1
2. Poliuretanas e ionômeros	3
2.1. Histórico	3
2.2. Síntese de PUR	5
2.2.1. Química do isocianato	5
2.2.2. Polimerização	7
2.3. Propriedades e aplicações	10
2.4. Ionômeros de PUR	13
2.5. Interesses	17
2.6. Objetivos	20
2.7. Referências bibliográficas	21
3. Técnicas de caracterização utilizadas	24
3.1. Análise elementar	24
3.2. Espectroscopia vibracional	26
3.2.1. Espectroscopia fotoacústica no IR (PAS-IR)	28
3.2.2. Espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)	30
3.3. Análise térmica	31
3.3.1. Termogravimetria (TG)	31
3.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	37
3.4. Referências bibliográficas	40
4. Materiais e métodos	42
4.1. Materiais e procedimentos	42
4.1.1. Síntese da PUR	42
4.1.2. Síntese da PUR sulfonada	46

4.1.3. Troca iônica da PUR sulfonada (contra-íons: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+})	46
4.2. Caracterização	48
4.2.1. Análise elementar	48
4.2.2. Espectros vibracionais	48
4.2.3. Análise térmica	49
4.3. Cinética de decomposição térmica das PUR	50
4.4. Referências bibliográficas	51
5. Resultados e discussão	52
5.1. Monômeros	52
5.1.1. Análise elementar	52
5.1.2. Espectros vibracionais dos monômeros	54
5.1.3. DSC do PTMO e BES	66
5.1.4. TG do PTMO e BES	69
5.2. PUR	71
5.2.1. Espectroscopia vibracional	71
5.2.2. Análise elementar	76
5.2.3. DSC	79
5.2.4. TG	81
5.2.4.1. Cinética de decomposição térmica por TG	85
5.3. PUR sulfonada	91
5.3.1. Espectroscopia vibracional	91
5.3.2. Análise elementar	94
5.3.3. DSC	96
5.3.4. TG	97
5.3.4.1. Cinética de decomposição térmica por TG	101
5.4. PUR sulfonada substituída por cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+}) ...	106
5.4.1. Espectroscopia vibracional	106
5.4.2. DSC	107
5.4.3. TG	109
5.4.3.1. Cinética de decomposição térmica por TG da PUR sulfonada substituída com K^+	112

5.5. Referências bibliográficas	116
6. Irradiação de poliuretanas por radiação gama	120
6.1. Radiações de alta energia	120
6.2. Irradiação de poliuretanas	122
6.3. Materiais e métodos	124
6.4. Resultados e discussão	125
6.4.1. Espectroscopia vibracional	125
6.4.2. DSC	129
6.4.3. TG	135
6.5. Referências bibliográficas	141
7. Conclusões	142

LISTA DE ABREVIações

ASTM: American Society for Testing Materials

BD: 1,4-butanodiol

BES: N,N-bis(2-hidroxietil)2-ácido aminoetanossulfônico

CRTA: análise térmica à velocidade (razão) constante

DBTDL: dibutilbis[(1-oxododecil)-oxi]estanho

DEA: dietanolamina

DMAC: N,N-dimetilacetamida

DMSO: dimetilsulfóxido

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTA: análise térmica diferencial

DTG: derivada primeira da curva TG

ESR: ressonância de spin eletrônico

F: forte

f: fraco

GC-MS: cromatografia à gás acoplado à espectrometria de massas

HDI: diisocianato de hexametileno

HMDI: 1,1'-metilenobis(4-isocianatocicloexano)

IPDI: 5-isocianato-1-(metilisocianato)-1,3,3'-trimetilcicloexano

IR: infravermelho

ISI: Institute for Scientific Information

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LC-PUR: poliuretana de cristal líquido

MALDI: ionização a laser auxiliada por matriz

MDI: 1,1'-metilenobis(4-isocianatobenzeno)

mf: muito fraco

NIR: infravermelho próximo

o: ombro

PA-IR: fotoacústico no infravermelho

PAS-IR: espectroscopia fotoacústica no infravermelho

PBLH: polibutadieno líquido hidroxilado

PEO: polioxietileno

PPO: polioxipropileno

PTMO: α -hidro- ω -hidroxipoli(oxi-1,4-butanodiil)

PUR: poliuretana

SANS: espalhamento de nêutrons a baixo ângulo

SAXS: espalhamento de raios X a baixo ângulo

TDI: 2,4- ou 2,6-diisocianato de 1-metilbenzeno

TG: termogravimetria

TG-GC: termogravimetria acoplada à cromatografia a gás

TG-MS: termogravimetria acoplada à espectrometria de massas

USPTO: United States Patent and Trademark Office

UV: ultravioleta

UV-VIS: ultravioleta-visível

VOC: composto orgânico volátil

LISTA DE SÍMBOLOS

A: fator pré-exponencial de Arrhenius
 A_i : fator pré-exponencial de Arrhenius nas condições iniciais
b: coeficiente linear do gráfico de Kissinger
c: velocidade da luz no vácuo
 C_p : capacidade calorífica à pressão constante
d: desvio aparente
D: difusividade térmica da amostra
E: campo elétrico
 E_a : energia de ativação
H: entalpia; segmento rígido
k: constante de velocidade
L: profundidade da amostra
m: massa; estado inicial
 m_0 : massa de repouso do elétron
 m_i : massa inicial
n: ordem de reação; estado final
q: razão de aquecimento; coordenada de deslocamento
 q_i : razão de aquecimento inicial
 q_{min} : razão de aquecimento mínima, obtida no máximo da curva DTG
res: resolução
R: constante dos gases
s: sensibilidade
S: entropia; segmento flexível
t: tempo
T: temperatura
 T_g : temperatura de transição vítrea
 T_i : temperatura inicial de decomposição
 T_{max} : temperatura obtida no máximo da velocidade de perda de massa
 T_p : temperatura de pico
 T_t : temperatura de transição

v : velocidade do espelho móvel
 V : energia potencial; volume
 w : fração em massa
 x_c : porcentagem de cristalinidade
 x_{PTMO} : fração em massa de α -hidro- ω -hidroxipoli(oxi-1,4-butanodiil)
 y : valor obtido
 $\hat{y}$: valor esperado
 $\overline{M}_n$: massa molar numérica média
 α_{ij} : tensor de polarizabilidade da molécula
 α : conversão
 γ : deformação angular fora do plano
 δ : deformação angular no plano
 $\Delta H_{fus,DSC}$: variação de entalpia de fusão obtida por meio da curva DSC
 $\Delta H'_{fus}$: variação de entalpia de fusão multiplicada pela fração molar
 $\Delta H_{fus,100\%}$: variação de entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino
 ΔT_d : intervalo de temperaturas de decomposição
 μ : momento de transição de dipolo elétrico; potencial químico
 $\bar{\nu}$: número de ondas da radiação
 ν_s : estiramento simétrico
 ν_a : estiramento anti-simétrico
 ρ : "rocking"
 τ : "twisting"
 ψ_m : função de onda do estado inicial
 ψ_n : função de onda do estado final
 ω : "wagging"
 $d\tau$: elemento de volume
 $\frac{d\alpha}{dt}$: velocidade de conversão (perda ou ganho de massa)

RESUMO

Poliuretana (PUR) é uma classe de polímeros que possui grupos uretânicos $[-O-C(=O)-NH-]$ em sua estrutura e encontra diversas aplicações, inclusive na área biomédica. Esta versatilidade é devida ao uso de diferentes monômeros em sua síntese. O uso de isocianatos cicloalifáticos, um dos monômeros da PUR, é mais vantajoso em aplicações que requeiram uma maior estabilidade térmica e à radiação ultravioleta e maior resistência à hidrólise. Quando processadas inapropriadamente, as PUR baseadas em isocianatos aromáticos produzem compostos carcinogênicos, fato não observado para as PUR com isocianatos cicloalifáticos. Visando a aplicação biomédica, a PUR tem sido modificada através da incorporação de grupos iônicos à cadeia polimérica, formando ionômeros. A esterilização de materiais de uso biomédico é feita pelo emprego de óxido de etileno ou da radiação gama. Neste trabalho, visou-se a síntese e caracterização da PUR e do ionômero sulfonado desta, baseadas em isocianato cicloalifático, além do estudo do efeito da radiação gama nos polímeros. Foi observado através da espectroscopia vibracional e análise elementar que se formam ligações de alofanato, uma ramificação da PUR linear. Comparando-se a PUR sintetizada com uma amostra comercial de PUR linear de uso biomédico, amorfa, verificou-se que a primeira apresentava cristalinidade. O estudo da cinética de decomposição térmica da PUR permitiu estabelecer o mecanismo com o qual acontece a decomposição. A estabilidade térmica e cristalinidade da PUR sulfonada são maiores que para a PUR, devendo estar relacionadas à contribuição dos grupos sulfonato. A PUR sulfonada tem um maior tempo de vida estimado que a PUR, nas temperaturas estudadas. A irradiação das amostras permitiu a verificação da oxidação do segmento do poliol e/ou extensor de cadeia, por meio da diminuição de intensidade das bandas relacionadas a este segmento nos espectros vibracionais e diminuição da cristalinidade por DSC.

ABSTRACT

Polyurethane (PUR) is a class of polymers that possesses urethane groups $[O-C(=O)-NH-]$ in its structure and that find many applications, including biomedical ones. This variety is due to the use of different monomers in its synthesis. The use of aliphatic isocyanates, one of PUR monomers, is more valuable in applications that demand stability to UV radiation, resistance to hydrolysis, and a greater thermal stability. The aromatic isocyanate-based PUR produces, when processed incorrectly, carcinogenic compounds, a fact that is not observed in the cycloaliphatic isocyanate-based PUR. The PUR modification to use it in biomedical artifacts has been made, among some procedures, through the incorporation of ionic groups into the polymer chain, forming ionomers. The biomedical materials sterilization is made employing ethylene oxide or gamma radiation. The objectives of this work are the synthesis and characterization of PUR and its sulfonated ionomer, both based on a cycloaliphatic isocyanate, as well as the study of the effect of gamma radiation in the polymers. It has been observed the formation of allophanate linkages through the analysis of vibrational spectra and elemental analysis data. Comparing the synthesized PUR and a commercial, amorphous, linear PUR used in biomedical artifacts, it has been noted that the former has crystallinity. The kinetic study of thermal decomposition of PUR allowed to establish the decomposition mechanism of PUR. The thermal stability and crystallinity of sulfonated PUR are greater than of PUR, probably due to the contribution of sulfonic groups. The lifetime of sulfonated PUR is greater than that of PUR, in the temperature range studied. The samples irradiation has permitted the observation of poliol and/or chain extender oxidation, by means of the decreasing of the intensity of the vibrational bands related to these groups and the decreasing of crystallinity in DSC.

1. APRESENTAÇÃO

As poliuretanas (PUR) compreendem uma classe de polímeros cuja característica é a presença de grupos uretânicos em sua estrutura. Esta classe de polímeros encontra grande interesse devido à ampla utilização em diversas áreas, com aplicações industriais, domésticas, biomédicas e aeroespaciais. Dentre algumas destas aplicações pode-se destacar: espumas para isolamento térmico e acústico, adesivos, coberturas, pranchas de surfe, solados de calçados, propelentes de foguetes, peças diversas de automóveis (pára-choques, painéis, bancos), balões intra-aórticos e partes do coração artificial.

O grande desafio na área de materiais de uso biomédico é a obtenção de vasos para circulação sangüínea com diâmetro interno menor que 0,5 mm, que possuam compatibilidade sangüínea e de tecidos (biocompatibilidade) e não possibilitem a formação de trombos. Diversas tentativas tem sido feitas, entre elas a funcionalização química de polímeros. Como a PUR possui propriedades mecânicas adequadas e é um material biocompatível, embora possibilite a formação de trombos, pensou-se em inserir grupos iônicos como cadeias laterais curtas no polímero, produzindo os chamados ionômeros, que conferem uma mudança de algumas propriedades destes polímeros, dentre elas a possível inibição de formação de trombos. Uma melhor explanação sobre estes pontos será dada no próximo capítulo.

A esterilização de materiais de uso biomédico é feita comumente por dois modos distintos: 1. o emprego de óxido de etileno (gasoso); 2. a irradiação do material com radiação de alta energia (feixe de elétrons ou radiação gama). Daí surge o interesse do estudo dos efeitos da radiação de alta energia nos polímeros.

Nesta tese serão abordados, no capítulo 2, aspectos gerais de poliuretanas e ionômeros. O capítulo 3 apresenta uma breve explanação dos fundamentos das técnicas utilizadas neste trabalho e o capítulo 4 trata do procedimento experimental, bem como dos materiais e equipamentos utilizados. O capítulo 5 apresenta os resultados experimentais e a discussão destes, enquanto que no capítulo 6 serão abordados os aspectos referentes à irradiação de amostras com radiação de alta energia (radiação gama). Por fim, no capítulo 7 encontram-se as conclusões gerais do trabalho.

2. POLIURETANAS E IONÔMEROS

2.1. Histórico

Poliuretana (PUR) é o nome dado a uma classe de polímeros, conhecida anteriormente como policarbamato.¹⁻⁴ O nome tem sua origem no carbamato de etila, um éster-amida do ácido carbâmico (Figura 2.1, a e b), também chamado de uretana. Há uma certa controvérsia em relação ao nome dessa classe em língua portuguesa, que é comumente chamada de poliuretano.^{3,5} Como estes polímeros são derivados da uretana e não do uretano, será adotada a denominação poliuretana, embora ambas as formas sejam aceitas atualmente.⁶ Um outro problema está na abreviatura, onde alguns utilizam a sigla PU. Adotaremos a sigla PUR, segundo as normas da IUPAC.⁷ Esta classe de polímeros tem como característica a presença de ligações uretânicas na sua estrutura (Figura 2.1.c).

Figura 2.1: a. ácido carbâmico; b. uretana; c. ligação uretânica.

Segundo dados de 2000, o consumo mundial da PUR foi de $8,5 \times 10^9$ kg, sendo o 6º polímero mais vendido (em massa).⁸ Na América Latina, em 2001, teve-se um consumo de $6,0 \times 10^8$ kg, sendo o Brasil responsável por cerca de 50% deste total. A previsão de consumo mundial para 2004 é de $9,5 \times 10^9$ kg.

A química dos isocianatos, principal monômero da PUR, já era conhecida desde 1849, quando Wurtz sintetizou os primeiros isocianatos alifáticos e descreveu a formação da uretana.^{1,3,9} A primeira síntese de isocianatos importante do ponto de vista comercial/industrial foi feita por Hentschel em 1884. As PUR foram desenvolvidas quase 90 anos depois da primeira síntese a partir do isocianato por Otto Bayer e colaboradores na Alemanha, em 1937, para a companhia I.G. Farbenindustrie (atual Bayer A.G.). Estes visavam produzir fibras que pudessem substituir as fibras de poliamida (náilon), sem infringir a patente da Du Pont. Os primeiros esforços da equipe de O. Bayer levaram à síntese da poliuréia, pela reação de hexano-bis(1,6-diisocianato) com hexano-bis(1,6-diamina), que não era um produto adequado à preparação de fibras e plásticos. A reação de hexano-bis(1,6-diisocianato) e 1,4-butanodiol produziu a PUR, denominada comercialmente de “Perlon U” que possuía propriedades interessantes para a produção de cerdas. Entretanto, o produto obtido não teve o sucesso comercial esperado, com vendas tímidas na Alemanha e menores ainda nos EUA.

O desenvolvimento de outras reações levou a perceber uma aplicação muito mais ampla destes polímeros: no início da década de 40 desenvolveram-se elastômeros na Alemanha e Inglaterra e ionômeros na Alemanha; no início da década de 50 desenvolveram-se as espumas, dentre as maiores aplicações comerciais.

Nas últimas duas décadas foram obtidas várias outras poliuretanas com diferentes características, dentre as quais destacam-se as pesquisas

em PUR de cristal líquido (LC-PUR)¹⁰ e a atenção especial que tem-se dado às blendas e compósitos com PUR¹¹⁻¹² e PUR sintetizadas com monômeros extraídos de fontes naturais renováveis (vegetais),¹³⁻¹⁵ como alternativa aos derivados do petróleo. Também na área de ionômeros investiu-se em processos sem solvente e PUR solúveis em água,¹⁶⁻¹⁷ diminuindo a emissão de VOCs (compostos orgânicos voláteis) na atmosfera.

2.2. Síntese da PUR

A reação de polimerização da PUR consiste numa poliadição de isocianatos e compostos orgânicos hidroxilados, ambos com funcionalidade mínima igual a dois, ou seja, dois grupos reativos por molécula. Antes de abordar a síntese propriamente dita, torna-se necessário explanar a química do isocianato.

2.2.1. Química do isocianato

A Figura 2.2 (p. 6) ilustra as principais reações dos isocianatos envolvidos em síntese de PUR.

Quando comparada a reatividade das substâncias que reagem com o isocianato, temos a seguinte ordem:¹⁸ $R-NH_2 > Ar-NH_2 > R-OH \text{ primário} > H_2O > R-OH \text{ secundário} > ArOH > RCOOH$ e $R-NH-C(=O)-NH-R' > R-NH-C(=O)-R' > R-NH-C(=O)-O-R'$, onde RNH_2 é uma amina primária alifática, $ArNH_2$ uma amina primária aromática, $R-OH$ um composto onde a hidroxila está ligada a um carbono primário ou secundário, $ArOH$ um fenol, $RCOOH$ um ácido carboxílico, $R-NH-C(=O)-NH-R'$ uma uréia, $R-NH-C(=O)-R'$ uma amida e $R-NH-C(=O)-O-R'$ uma uretana.

Figura 2.2. Principais reações do isocianato em síntese de PUR.

Segundo Vilar,³ a 30 °C, as reações mais rápidas do isocianato são as que ocorrem com água, formando amina, e com amina, formando uréia,

seguidas das reações com compostos orgânicos hidroxilados, formando uretana e, por fim, as reações com uréia, formando biureto, e com uretana, formando alofanato. Stevens ⁴ afirma em seu livro que em excesso de diisocianato e altas temperaturas, a formação de alofanato é muito provável. Mark et al.¹⁹ garantem que a formação de alofanato e biureto se dá somente acima de 100 °C. Heintz et al.²⁰ quantificaram a reação de isocianato e poliol nas temperaturas de 108 °C e 145 °C e verificaram a formação de alofanato, ainda que em baixa quantidade na primeira temperatura de estudo.

2.2.2. Polimerização

Como dito anteriormente, o processo de polimerização da PUR é uma poliadição, onde comumente reagem-se isocianatos de funcionalidade (número de sítios reativos por molécula) maior ou igual a dois com compostos orgânicos hidroxilados também de funcionalidade maior ou igual a dois. Se a funcionalidade dos monômeros for maior que dois, há a produção de PUR com ligações cruzadas.

A Figura 2.3 exemplifica a reação de polimerização da PUR com funcionalidade dos reagentes mínima (dois):

Figura 2.3. Reação de polimerização da PUR.

Cerca de 95 % dos isocianatos utilizados na síntese da PUR são derivados dos isômeros do diisocianato de tolueno (2,4- ou 2,6-*diisocianato de 1-metilbenzeno*), conhecidos respectivamente como 2,4-TDI e 2,6-TDI, e dos isômeros do diisocianato de difenilmetano [*1,1'- metilenobis(4-isocianato*

benzeno); 1-isocianato-2-(4-isocianatofenil)metilbenzeno; 1,1'-metilenobis(2-isocianatobenzeno)], respectivamente com as siglas 4,4'-MDI, 2,4-MDI e 2,2'-MDI, sendo o MDI o mais consumido no mundo.³ As razões para o amplo uso destes sistemas estão na maior reatividade destes compostos frente aos isocianatos alifáticos e nos menores custos de obtenção.

Outros isocianatos comerciais importantes são o diisocianato de hexametileno [1,6-diisocianatoexano; (HDI)], o MDI hidrogenado [1,1'-metilenobis(4-isocianatocicloexano); (HMDI)] e o diisocianato de isoforona [5-isocianato-1-(metil-isocianato)-1,3,3'-trimetilcicloexano; (IPDI)], o primeiro sendo alifático e os outros dois cicloalifáticos. A Figura 2.4 apresenta a estrutura de alguns destes isocianatos.

Figura 2.4. Isocianatos utilizados em síntese de PUR.

Os isocianatos aromáticos reagem mais rapidamente que os alifáticos.^{3,18} Deve-se ressaltar que dependendo da geometria da molécula, no caso dos diisocianatos, a reatividade de cada um dos grupos isocianato pode ser diferente.

Em relação aos compostos hidroxilados, pode-se dividi-los em duas categorias: 1. cadeia curta; e 2. cadeia longa (oligômeros/polímeros). Os de cadeia curta são, em geral, di- ou tri-funcionais, com massa molar não excedendo 400 g mol^{-1} . Os pertencentes a esta categoria são chamados de extensores de cadeia, quando possuem funcionalidade dois, ou formadores de ligações cruzadas, com funcionalidade três. Os extensores de cadeia possibilitam a separação da PUR em microdomínios semicristalinos (rígidos) e amorfos (flexíveis), que conferem determinadas propriedades físicas e químicas específicas à PUR. Dentre estes compostos, podemos destacar: 1,4-butanodiol (BD), dietanolamina (DEA) e glicerina (Figura 2.5). A segunda categoria, de cadeia longa, é denominada poliol e pode ser subdividida em polióis poliéteres e polióis poliésteres. São oligômeros ou polímeros com massa molar acima de 400 g mol^{-1} e, como o nome diz, são ésteres ou éteres, dos quais se destacam: polietilenoglicol [polioxietileno, (PEO)] , politetrametilenoglicol [(polioxibutileno, (PTMO)], polipropilenoglicol [polioxipropileno, (PPO)], poli(adipato de butila) e poli(tereftalato de etila). Também figuram nesta categoria os óleos de mamona e soja, que estão entre os polióis de fontes renováveis, e o polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) (Figura 2.5).

Figura 2.5. Extensores de cadeia e polióis comumente utilizados em síntese de PUR.

2.3. Propriedades e aplicações

Visando a aplicação final da PUR, os monômeros são escolhidos a fim de proporcionar determinadas características ao produto. Uma das escolhas se refere à funcionalidade do isocianato e do poliol, outra delas à massa molar do poliol, e ainda outra à inserção ou não do extensor de cadeia. Do uso de diferentes monômeros, produzem-se polímeros lineares, lineares segmentados, e reticulados, como ilustrado na Figura 2.6. Em função disto, divide-se a PUR em três grupos: espumas rígidas, espumas flexíveis e elastômeros.²¹

Figura 2.6. Representação de diferentes estruturas de PUR (adaptado de Nabeth et al.²¹).

As PUR reticuladas ou espumas rígidas são obtidas com a inserção de isocianatos e/ou compostos hidroxilados com funcionalidade maior que

dois, conferindo rigidez à estrutura. Os polióis usados são de cadeia curta, com massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) entre 250 e 1.000 g mol⁻¹.

As espumas flexíveis (PUR linear segmentada) consistem de isocianato e/ou polioli com funcionalidade três e na inserção de extensores de cadeia. Os polióis tem $\overline{M}_n$ entre 1.000 e 6.000 g mol⁻¹.

Os elastômeros também são um tipo de PUR linear segmentada, cuja diferença está na funcionalidade dos monômeros (igual a dois). São copolímeros lineares de bloco, com uma estrutura do tipo [HS]_n, onde H ("hard") é o segmento rígido e S ("soft") o segmento flexível, como ilustra a Figura 2.7. O extensor de cadeia é o responsável pela segregação dos domínios rígido e flexível, sendo o segmento rígido assim denominado por formar regiões semicristalinas no polímero, onde através de ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos uretânicos intercadeias (-NH...O=C-), se formam tais segmentos, constituídos pelos isocianatos e extensores de cadeia. O segmento flexível compreende a parte amorfa do polímero, contendo a estrutura do polioli.

Figura 2.7. PUR segmentada elastomérica (adaptado de Nabeth et al.²¹).

Conforme dito anteriormente, uma característica das PUR é a presença de ligações de hidrogênio, entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio da uretana e o oxigênio da carbonila da uretana (interação intermolecular) ou do grupo éster ou éter (interação intra e intermolecular). A separação entre microdomínios é responsável pelas características mecânicas da PUR.

A PUR é termicamente estável até aproximadamente 250 °C, em atmosfera inerte. Demonstrou-se que a temperatura de decomposição inicial depende do tipo de isocianato e poliol utilizados na síntese, cuja ordem é a seguinte: ²² isocianato aril-poliol aril < isocianato alquil-poliol aril < isocianato aril-poliol alquil < isocianato alquil-poliol alquil.

Algumas PUR possuem também boa compatibilidade sangüínea e com os tecidos que, aliadas às características mecânicas, possibilitam seu emprego como material de uso biomédico.²³

A gama de diferentes monômeros que permite sintetizar o polímero de acordo com o uso do produto, colocam a PUR como o polímero mais versátil em relação à aplicação, que dentre outras, são: tintas, adesivos, construção civil, isolantes acústicos e térmicos, utensílios domésticos, transportes, brinquedos, propelente de foguetes, vestuário, revestimentos, fibras, embalagens, implantes em seres humanos, balões intra-aórticos, catéteres e coração artificial.^{1-4,23} Estas últimas aplicações são particularmente importantes, pois o emprego de materiais na área de uso biomédico exige intensa pesquisa na caracterização e biocompatibilização.

2.4. Ionômeros de PUR

Uma das definições de ionômeros é que estes são polímeros com grupos iônicos ligados quimicamente à cadeia polimérica, como ramificações desta, com conteúdo máximo de 15% em mol.²⁴⁻²⁵ Esta classe de polímeros difere da dos polieletrólitos, que contém grupos iônicos até 100% em mol. Estas definições dos termos ionômero e polieletrólito têm um certo grau de incerteza, pois há ionômeros que se comportam como polieletrólitos em alguns solventes, especialmente aqueles com alta constante dielétrica, o que deixa o limite de definição (15%) indeterminado. Eisenberg e Rinaudo²³ propuseram a definição de ionômeros como polímeros em que as propriedades são governadas por interações iônicas em regiões discretas do material (agregados iônicos) e polieletrólitos como materiais cujas propriedades em solução com solventes de alta constante dielétrica são governados por interações eletrostáticas a distâncias maiores que as dimensões moleculares.

Os ionômeros podem ser classificados em anionômeros, cationômeros e zwitterionômeros. Esta classificação é feita em função do grupo iônico ligado ao grupo lateral do polímero, e.g., se for um grupo com carga negativa, então ele é um anionômero; se ambas as cargas estão presentes no polímero, então ele é um zwitterionômero. Os ionômeros investigados e comercialmente disponíveis são copolímeros de cadeias orgânicas de etileno, estireno, butadieno ou fluorocarbono e de grupos iônicos como o ácido sulfônico ou carboxílico (anionômero). Os grupos iônicos podem ser neutralizados na forma de sais de sódio, zinco, bário etc.

O desenvolvimento de ionômeros de PUR de 1976 até o início de junho de 2003 é muito maior na área de patentes do que em artigos científicos indexados. O número de patentes registradas nos EUA no *United States Patent and Trademark Office (USPTO)* foi de 2365, representando 94,9% do total de publicações, enquanto que os artigos científicos indexados

no *Institute for Scientific Information (ISI)* foi de 137, representando os restantes 5,1%.²⁶⁻²⁷ Esta comparação leva em conta somente as patentes registradas nos EUA, excluindo as européias e japonesas, dentre outras, enquanto que os artigos estão em nível mundial, embora haja também um número de revistas científicas não-indexadas.

Os ionômeros apresentam variação na estrutura e propriedades físicas em relação ao precursor não-iônico.²⁸ Há um aumento da elasticidade, resistência ao impacto e grau de absorção de água do material. A modificação destas propriedades resulta da agregação dos íons no interior da matriz polimérica orgânica, de baixa constante dielétrica, formando domínios iônicos, que passam a atuar como ligações cruzadas de origem eletrostática. Esta agregação pode formar multipletos constituídos de alguns pares iônicos ou agregados maiores, denominados “clusters”. O tamanho e número de agregados, bem como o efeito das interações iônicas nas propriedades do material são dependentes do tipo de substrato polimérico (elastômero ou termoplástico), dos grupos iônicos, do conteúdo iônico, grau de neutralização e tipo de contra-íon.

A agregação de íons em ionômeros foi confirmada por evidências experimentais, através de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS), espectroscopia Raman e infravermelho (IR) e medidas das propriedades mecânicas e elétricas. A evidência mais direta foi a observação de um pico no difratograma SAXS do ionômero, que não estava presente no difratograma SAXS do polímero-base. A este pico denominou-se pico iônico, que independe da presença de cristalinidade do polímero, cujas características são enumeradas a seguir: (1) o pico iônico ocorre em todos os ionômeros, independente da natureza do contra-íon; (2) a magnitude e a localização do pico dependem do contra-íon; (3) é relativamente insensível ao efeito da variação da temperatura; (4) desaparece ou desloca para ângulos menores quando o ionômero está saturado com água.

Uma série de modelos estruturais foi desenvolvida como tentativa para explicação da origem do pico iônico.²⁸⁻²⁹ Um dos primeiros apresentados postulava a existência de multipletos arranjados numa estrutura paracristalina, onde os agregados estão a uma distância regular entre si. Outro deles foi o “casca-carço” (“shell-core”), onde um “cluster” desidratado de aproximadamente 0,1 nm de raio (“core”) é circundado por uma camada de cadeias de polímero (“shell”). Outro modelo é o lamelar, baseado conceitualmente no “casca-carço”, mas com uma geometria diferente: a lamela central é rica em grupos iônicos, envolvida por lamelas de cadeias de polímero. Um outro modelo descreve os agregados iônicos como esferas rígidas, que se encontram no mesmo grau de ordem de um líquido. Um esquema de alguns destes modelos está dado na Figura 2.8.

Figura 2.8. Modelos estruturais de ionômeros: a. modelo de interferência entre agregados; b. modelo “shell-core”; e c. modelo lamelar (reproduzido de Almeida²⁹).

A preparação dos ionômeros de PUR pode ser feita a partir da copolimerização direta ou da modificação química do polímero (funcionalização).³⁰

Os cationômeros de PUR podem ser obtidos segundo o esquema abaixo (Figura 2.9). Apresentam adesão a substratos aniônicos, como couro e vidro.

Figura 2.9. Reação de formação do cationômero de PUR.

A síntese de zwitterionômeros e anionômeros de PUR via funcionalização pode ser obtida, dentre outros processos, conforme ilustrado na Figura 2.10.

Figura 2.10. Reações de formação do zwitterionômero e anionômero de PUR via funcionalização.

2.5. Interesses

O uso de isocianatos alifáticos, embora menos comum que os aromáticos, é mais vantajoso em aplicações que requeiram uma maior estabilidade à radiação ultravioleta (UV), maior resistência à hidrólise e maior estabilidade térmica.²³ Os três estereoisômeros do HMDI (Figura 2.11) são diretamente comparáveis ao seu análogo insaturado, o MDI (Figura 2.4, p. 8): enquanto que os segmentos rígidos baseados em HMDI não são prontamente cristalizáveis, os baseados em MDI o são, levando a um decréscimo em certas propriedades mecânicas das PUR baseadas no primeiro. O HMDI é utilizado na PUR elastomérica de aplicação biomédica desenvolvida pela empresa Thermo Electron Corporation, EUA, em 1979. Estas PUR foram chamadas de “segunda geração” das PUR de grau biomédico, batizadas de Tecoflex®.²³ Além da maior estabilidade à radiação UV, estes polímeros não formam, quando processados inapropriadamente, compostos carcinogênicos.^{23,31} As PUR baseadas em MDI quando processadas inapropriadamente, decompõe-se termicamente formando a metilenodianilina, listada como carcinogênica. Outra vantagem das PUR contendo HMDI sobre as com MDI é que a processabilidade das primeiras ocorre em temperaturas mais baixas que as últimas, resultando em economia no consumo de energia.

Figura 2.11. Estereoisômeros do HMDI.

O uso de politetrametilenoglicol como poliol, 1,4-butanodiol como extensor de cadeia e dibutildilaurato de estanho como catalisador, visou a obtenção de polímeros com estrutura química análoga à Tecoflex.

Quando sangue entra em contato com uma superfície polimérica, há a deposição de proteínas do plasma, plaquetas e outras substâncias envolvidas na formação e crescimento do trombo.³² A extensão da trombose desenvolvida é determinada em parte pela natureza da superfície polimérica exposta ao sangue. Uma das tentativas de uso corrente é o recobrimento da superfície polimérica com heparina, uma macromolécula com grupos sulfato, que diminui a deposição de substâncias para a formação do trombo. A incorporação de grupos iônicos na matriz polimérica, em especial os grupos sulfonato, que se assemelham quimicamente aos grupos sulfato da heparina, tornou-se uma outra forma de tentar amenizar a formação de trombos. As substâncias envolvidas na formação e desenvolvimento de tais trombos são carregadas negativamente, o que impediria a sua deposição na superfície do polímero, devido à repulsão eletrostática.

Silver et al.³³⁻³⁴ avaliaram que a substituição do hidrogênio ligado ao nitrogênio uretânico por grupos sulfonato melhorou as características antitrombogênicas de materiais de uso biomédico, baseadas em politetrametilenoglicol, quando comparadas ao polímero sem a inserção destes grupos iônicos, embora em materiais baseados em polietilenoglicol, a sulfonação teve o efeito oposto. Isto foi atribuído ao arranjo estrutural diferente das PUR e a uma provável diferença de solubilidade entre os polióis. Na PUR baseada em polietilenoglicol, os domínios iônicos estariam arrançados no interior da PUR, circundados pelas cadeias do polímero, que são hidrofílicas, enquanto que na PUR baseada em politetrametilenoglicol, os grupos iônicos estariam no exterior, blindando as cadeias hidrofóbicas do polímero e repelindo as proteínas responsáveis pela coagulação sangüínea.

Hourston et al.³⁵ estudaram o efeito do grau de neutralização, o tipo de grupamento iônico e do contra-íon em ionômeros de PUR, mostrando que a separação entre os segmentos rígido e flexível era função do processo de neutralização utilizado, o grau de ionização, o contra-íon e o tipo de componente iônico, sendo que os ionômeros com grupos carboxilato possuíam uma maior resistência mecânica do que os que possuíam grupos sulfonato.

Flemming et al.³⁶ estudaram o crescimento bacteriano em PUR funcionalizadas (sulfonada, fosfonada, fosfonada zwitteriônica e aminada quaternária), mostrando que as duas primeiras não possuíam boa resistência bacteriana, enquanto que as duas últimas se mostraram bactericidas. Também verificando a atividade antibacteriana em ionômeros carboxilados de PUR, Jayakumar et al.³⁷ utilizaram como contra-íons Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Estes últimos dois exibiram maior atividade inibitória, sendo sugerido o seu uso como revestimento antibacteriano, embora contra-indicado devido à possível migração dos cátions de metais pesados. Yang et al.³⁸ mostraram o efeito de diferentes contra-íons em ionômeros de poliuretana-uréia, como tamanho de partícula, presença de ligações de hidrogênio, condutividade elétrica e propriedades mecânicas e antibacterianas.

Num estudo com ionômeros de PUR baseados em PTMO, HMDI e extensores de cadeia como 1,4-butanodiol, um composto sulfonado ou carboxilado, Chen et al.³⁹ observaram que tais polímeros eram amorfos, com o segmento rígido empacotado de maneira desordenada e com domínios de tamanho reduzido. Também foi observado que o grupo sulfonato possuía maior afinidade à água que o grupo carboxilato. O uso de um diol sulfonado na copolimerização fornece um controle melhor sobre a posição e o conteúdo de grupos sulfônicos quando comparada à técnica de enxertia (funcionalização).⁴⁰

O processo de esterilização de materiais biomédicos pode ser feito por agentes químicos, vapor pressurizado (autoclave) ou irradiação com raios gama.⁴¹ O uso de autoclave ou radiação gama pode induzir decomposição ou formação de ligações cruzadas no material. O óxido de etileno, como agente de esterilização química, permanece em quantidades significativas na PUR,⁴¹⁻⁴³ que é um possível mutagênico e carcinogênico. As mudanças na estrutura do material por radiação gama dependem da dose aplicada.

2.6. Objetivos

Os objetivos deste trabalho são a síntese de PUR lineares segmentadas baseadas nos monômeros utilizados na síntese da PUR comercial Tecoflex: um isocianato cicloalifático (HMDI), um poliol poliéter (PTMO) e um extensor de cadeia (BD), e a caracterização destas; a obtenção de ionômeros de PUR, com os mesmos monômeros acima e um extensor de cadeia sulfonado (BES), sua caracterização, e o efeito da inserção de diferentes contra-íons; e o estudo do efeito da radiação de alta energia (raios gama) nas amostras. O entendimento da físico-química de tais sistemas é essencial antes de vislumbrar uma possível aplicação.

2.7. Referências Bibliográficas

1. Frisch, K.C.; Klemperer, D. *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J.C., ed.; Pergamon: Oxford, Inglaterra, 1989; vol. 5, cap. 24.
2. Ulrich, H. *Introduction to Industrial Polymers*; Hanser: Nova Iorque, EUA, 1982; cap. 12.
3. Vilar, W.D. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*; Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 2ª ed., 1999.
4. Stevens, M.P. *Polymer Chemistry – An Introduction*; Oxford University: Nova Iorque, EUA, 1999; 378-381, 467.
5. Mano, E.B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*; Edgard Blücher, São Paulo, 1991.
6. Houaiss, A.; Villar, M.S.; Franco, F.M.M. *Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa*; Objetiva: Rio de Janeiro, 2001.
7. Allegra, G.; Bareiss, R.E.; Bikales, N.M.; Jenkins, A.D.; Kratochvil, P.; Mita, I.; Papisov, I.M.; Suter, U.W. *Pure & Appl. Chem.* **1987**, 59, 691.
8. <http://www.poliuretanos.com.br>, acessado em 16/06/2003.
9. Wegener, G.; Brandt, M.; Duda, L.; Hofmann, J.; Kleszczewski, B.; Koch, D.; Kumpf, R.-J.; Orzesek, H.; Pirkl, H.-G.; Six, C.; Steinlein, C.; Weisbeck, M. *Appl. Catal. A: General* **2001**, 221, 303.
10. Iimura, K.; Koide, N.; Ohta, R.; Takeda, M. *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 2569.
11. Ahn, T.O.; Jung, S.; Lee, J.; Jeong, H.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2363.
12. Tien, Y.I.; Wei, K.H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1741.
13. Bhunia, H.P.; Jana, R.N.; Basak, A.; Lenka, S.; Nando, G.B. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1998**, 36, 391.
14. Chian, K.S.; Gan, L.H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 68, 509.
15. Javni, I.; Zhang, W.; Petrović, Z.S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 2912.
16. Coutinho, F.M.B.; Alves, L.S.; Delpech, M.C. *An. Assoc. Bras. Quím.* **1998**, 47, 255.

17. Barni, A.; Levi, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 716.
18. Frisch, K.C.; Klemperer, D. *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J.C., ed.; Pergamon: Oxford, Inglaterra, 1989; vol. 6, 171.
19. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Kroschwitz, J.I., ed.; John Wiley & Sons: Nova Iorque, EUA, 2^a ed., 1988, 252-253.
20. Heintz, A.M.; Duffy, D.J.; Hsu, S.L. *Macromolecules* **2003**, 36, 2695.
21. Nabeth, B.; Corniglion, I.; Pascault, J.P. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1996**, 34, 401.
22. Song, Y.M.; Chen, W.C.; Yu, T.L.; Linliu, K.; Tseng, Y.H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 62, 827.
23. Lelah, M.D.; Cooper, S.L. *Polyurethanes in Medicine*; CRC: Boca Raton, EUA, 1986.
24. Eisenberg, A.; Kim, J.S. *Introduction to Ionomers*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, EUA, 1998; cap. 1.
25. Lopes, L.; Andrade, C.T. *Rev. Quím. Ind.* **1993**, 694, 21.
26. <http://www.uspto.gov>, acessado em 16/06/2003.
27. <http://isi1.isiknowledge.com/portalcgi>, acessado em 16/06/2003
28. Lantman, C.W.; MacKnight, W.J.; Lundberg, R.D. *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J.C., ed.; Pergamon: Oxford, Inglaterra, 1989; vol. 2, cap. 25.
29. Almeida, S.H.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1996.
30. Dieterich, D.; Keberle, W.; Witt, H. *Angew. Chem.* **1970**, 82, 53.
31. Brown, D.L. Apresentado em Medical Plastics'88 Conference, Oxford, Inglaterra; setembro de 1988.
32. Lelah, M.D.; Pierce, J.A.; Lambrecht, L.K.; Cooper, S.L. *J. Colloid Interface Sci.* **1985**, 104, 422.
33. Silver, J.H.; Marchant, J.W.; Cooper, S.L. *J. Biomed. Mat. Res.* **1993**, 27, 1443.
34. Silver, J.H.; Karayianni, E.; Cooper, S.L. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 178, 219.

35. Hourston, D.J.; Williams, G.D.; Satguru, R.; Padget, J.C.; Pears, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 556.
36. Flemming, R.G.; Capelli, C.C.; Cooper, S.L.; Proctor, R.A. *Biomaterials* **2000**, *21*, 273.
37. Jayakumar, R.; Rajkumar, M.; Nagendran, R.; Nanjudan, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1194.
38. Yang, J.-E.; Kong, J.-S.; Park, S.-W.; Lee, D.-J.; Kim, H.-D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2375.
39. Chen, K.-Y.; Kuo, J.-F.; Chen, C.-Y. *Biomaterials* **2000**, *21*, 161.
40. Okkema, A.Z.; Visser, S.A.; Cooper, S.L. *J. Biomed. Mater. Res.* **1991**, *25*, 1371.
41. Shintani, H.; Kikuchi, H.; Nakamura, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41*, 661.
42. Shintani, H.; Nakamura, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 1979.
43. Abraham, G.A.; Frontini, P.M.; Cuadrado, T.R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 1193.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

3.1. Análise elementar¹⁻²

A análise elementar visa determinar quantitativamente os elementos constituintes de um composto, geralmente em termos percentuais de massa. Com os resultados desta análise calcula-se a fórmula centesimal ou mínima do composto.

A análise em equipamentos automatizados é comumente feita para os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio, enxofre e nitrogênio. O princípio de análise é a decomposição do composto em altas temperaturas, convertendo os elementos de interesse em moléculas gasosas, separadas por uma coluna cromatográfica e detectando tais moléculas por um detector de condutividade térmica.

Um esquema do aparato utilizado neste trabalho está dado na Figura 3.1 (p. 25). A amostra é oxidada em atmosfera de oxigênio sob condições estáticas, produzindo uma mistura de $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ e $\text{N}_x\text{O}_{y(g)}$. Após algum tempo, estes gases são misturados a uma corrente de $\text{He}_{(g)}$, que os transporta a um tubo redutor de $\text{Cu}_{(s)}$ à alta temperatura, que reduz os $\text{N}_x\text{O}_{y(g)}$ a $\text{N}_{2(g)}$, removendo também o $\text{O}_{2(g)}$ pela formação de $\text{CuO}_{(s)}$. O $\text{CuO}_{(s)}$ formado converte o $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{CO}_{2(g)}$. Os halogênios são removidos por uma coluna de lã de $\text{Ag}_{(s)}$. Os gases são então levados a uma câmara de mistura e esta mistura homogênea é analisada através de três pares de detectores de condutividade térmica, cada par constituindo um dispositivo. A água é absorvida num tubo contendo $\text{MgClO}_{4(s)}$, entre o primeiro e segundo detectores (primeiro par), e o sinal diferencial de condutividade térmica é medido, sendo proporcional à quantidade de hidrogênio na amostra. Da mesma forma, entre o terceiro e quarto detectores é absorvido o $\text{CO}_{2(g)}$ e o sinal diferencial é medido, proporcional à quantidade de

carbono. O gás restante, uma mistura de $\text{He}_{(g)}$ e $\text{N}_{2(g)}$, passa pelo terceiro par de detectores. O sinal deste par é comparado a um par de referência, onde só passa $\text{He}_{(g)}$ puro, e a diferença dos sinais é relacionada à quantidade de nitrogênio.

Figura 3.1. Esquema do equipamento de análise elementar de C, H e N da marca PerkinElmer (adaptado de Skoog e Leary ²).

A análise de enxofre se dá por outro método: titulação de $\text{SO}_4^{2-}{}_{(aq)}$ por $\text{BaClO}_{4(aq)}$. Para converter o enxofre em sulfato, usa-se o frasco de Schoeniger, que consiste de um frasco de Erlenmeyer com uma rolha com um furo central, dentro do qual está um tubo de vidro acoplado a um suprimento de $\text{O}_{2(g)}$ na extremidade superior e com um pedaço de Pt enrolado na extremidade inferior. Faz-se a combustão da amostra no interior deste frasco. O $\text{SO}_{3(g)}$ formado é absorvido em água e o sulfato resultante titulado, formando um precipitado de $\text{BaSO}_{4(s)}$.

3.2. Espectroscopia vibracional³⁻¹²

As técnicas espectroscópicas permitem a obtenção de informações estruturais sobre átomos e moléculas. As informações vibracionais de moléculas podem ser obtidas através de três técnicas principais: espectroscopia de absorção no IR, espalhamento Raman e espalhamento inelástico de nêutrons. A última técnica não é muito difundida devido aos custos e dimensões do equipamento serem relativamente grandes, além da fonte de nêutrons para o espalhamento ser geralmente um reator nuclear.

Uma molécula em seu estado fundamental pode interagir com a radiação eletromagnética por duas formas distintas. Se a radiação possui a mesma frequência que uma das vibrações normais, geralmente na região do IR, pode ocorrer a absorção desta radiação pela molécula, desde que os vetores campo elétrico e momento dipolar não sejam ortogonais. Esta energia absorvida será posteriormente dissipada pela molécula por transferência de calor para outras moléculas, ou seja, por um decaimento não-radiativo. Um espectro de absorção no IR de um material é obtido quando a radiação de frequência no IR passa através da amostra e determina-se qual fração é absorvida nesta frequência dentro de um intervalo espectral particular. A outra forma pela qual a molécula interage se dá pelo fenômeno de espalhamento, com ou sem mudança na energia da radiação incidente. O espalhamento elástico da radiação incidente, sem mudança em sua energia, é chamado de espalhamento Rayleigh. O espalhamento inelástico, com mudança na energia da radiação, é chamado de espalhamento Raman e a mudança na energia é igual à energia vibracional da molécula. O espalhamento Raman mais intenso ocorre a energias menores que a da radiação incidente e é conhecido como espalhamento Raman Stokes; o menos intenso (a energias maiores) é chamado de Raman anti-Stokes. A Figura 3.2 esquematiza os diagramas dos níveis de energia vibracional em termos das transições de uma

molécula, onde V é a energia potencial da molécula e q a coordenada de deslocamento.

Figura 3.2. Absorção no IR e espalhamentos elástico (Rayleigh) e inelástico da radiação (Raman anti-Stokes e Stokes) (adaptado de Schrader e Moore ¹²).

Algumas vibrações normais de uma molécula, embora não todas, podem ser observadas pela espectroscopia no IR, sendo chamadas de ativas no IR. Temos a mesma situação para a espectroscopia Raman.

Para que uma transição possa ser observada no IR, o momento de transição da molécula tem de ser diferente de zero. Pela mecânica quântica, a transição entre 2 estados m e n é descrita por:

$$\mu_{nm} = \int \psi_n^* \mu \psi_m d\tau \quad (3.1)$$

onde μ é o momento de transição de dipolo elétrico, ψ_m e ψ_n são funções de onda dos estados inicial m e final n e $d\tau$ o elemento de volume.

As regras de seleção para o espalhamento Raman são diferentes das de absorção de radiação no IR, em razão de serem fenômenos físicos

diferentes. No espalhamento Raman a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação (polarizabilidade). Para haver uma transição, deve haver uma variação da polarizabilidade com a vibração, ou seja, a integral:

$$(\alpha_{ij})_{nm} = \int \psi_n^* \alpha_{ij} \psi_m d\tau \quad (3.2)$$

deve ser diferente de zero; α_{ij} é o tensor polarizabilidade da molécula.

3.2.1. Espectroscopia fotoacústica no IR (PAS-IR)

O efeito fotoacústico foi descrito por Alexander G. Bell em 1880. A espectroscopia fotoacústica no IR (PAS-IR) baseia-se no princípio de que a absorção de radiação IR modulada incidente na superfície de uma amostra causará uma alternância de ciclos de aquecimento e resfriamento, conforme a absorção da radiação pela amostra, gerando uma onda térmica. Uma vez que esta onda térmica atinge a superfície da amostra, ela faz com que o gás que preenche a célula se aqueça, causando sua expansão. Este gás é, em geral, hélio, pois é o gás que possui a maior condutividade térmica. Esta expansão gera uma onda de pressão através do gás, detectado como uma onda sonora por um microfone. O sinal elétrico do microfone é convertido em interferograma e posteriormente em espectro. Um esquema da célula fotoacústica está dado na Figura 3.3.

Figura 3.3. Esquema do acessório fotoacústico no IR (adaptado de Smith ⁸).

As vantagens do uso deste acessório é que ele pode, ao menos em teoria, trabalhar com qualquer tipo de amostra (sólida, líquida ou gasosa) que possa ser armazenado na célula, podendo ser chamada de técnica universal. Outras vantagens são: preparação mínima (ou nenhuma) da amostra; ensaio não-destrutivo, pois a amostra pode ser reutilizada para outros ensaios; e a capacidade de estudar amostras opacas.

Quanto às limitações desta técnica, tem-se: baixa relação sinal/ruído por varredura, o que pode ser aumentada através do aumento do número de varreduras; saturação fotoacústica relacionada à alta absorção de radiação pela amostra, minimizando tal efeito através do uso de amostras mais finas; aumento artificial no sinal devido à dilatação térmica da amostra; e aumento das fontes de calor em amostras heterogêneas devido à reflexão de luz.

No espectrômetro convencional com transformada de Fourier o sinal num espectro PA-IR é mais forte a números de onda mais baixos (menor frequência) que num espectro de transmissão. Este fenômeno é devido à penetração maior da radiação infravermelha na amostra em números de onda mais baixos, fenômeno este equacionado por:

$$L = \left(\frac{D}{2\pi\nu\bar{\nu}} \right) \quad (3.3)$$

onde L é a profundidade da amostra, definida como a profundidade onde se origina 63% da onda térmica que chega à superfície, D a difusividade térmica da amostra, $2\pi\nu\bar{\nu}$ a frequência de modulação da radiação, sendo ν a velocidade do espelho móvel e $\bar{\nu}$ o número de ondas da radiação IR. Como se pode notar, a profundidade de penetração da radiação IR na amostra depende da frequência da radiação e, quanto menor a frequência, maior a penetração e maior a intensidade do sinal.

3.2.2. Espectroscopia Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)

As vantagens da espectroscopia Raman em relação à absorção no infravermelho são: nenhuma restrição quanto a tamanho, forma ou fase da amostra, análise de soluções aquosas (a água é fraca espalhadora, mas absorve consideravelmente a radiação infravermelha) e regras de seleção menos restritivas (espectros mais ricos). As desvantagens são a fluorescência, que é um processo muito mais eficiente que o espalhamento Raman em termos de fótons (1 em cada 10^8 fótons são espalhados, enquanto cada fóton produzido na fluorescência produz decaimento), e a fotodecomposição da amostra, por absorção da radiação laser.

O comprimento de onda da radiação excitante utilizada na espectroscopia Raman é, em geral, na região do visível (VIS), também sendo utilizadas na região do UV e do infravermelho próximo (NIR). Quando ocorre a excitação, o processo de emissão por fluorescência se dá na região do UV-VIS. Deslocando a radiação excitante para regiões de mais baixa energia, como no NIR, a excitação eletrônica da espécie fluorescente (amostra ou contaminante) é evitada.

Os espectrômetros Raman por transformada de Fourier utilizam como radiação excitante, em geral, um laser de Nd:YAG (neodímio e silicato de ítrio e alumínio), em 1064 nm (NIR), fora da região de excitação da fluorescência (UV-VIS). Por este motivo, a fluorescência é praticamente ausente. Uma outra vantagem em relação aos espectrômetros dispersivos, que operam com radiação excitante no visível, é a possibilidade de obtenção de espectros de amostras escuras, que absorvem radiação visível. A desvantagem da técnica FT-Raman para sólidos que absorvam radiação na região do infravermelho próximo é a emissão de fundo devido a efeitos térmicos de absorção da radiação. Para soluções aquosas a desvantagem é a dificuldade de análise devido à absorção de parte da radiação

infravermelha pela água, o que não ocorre no espalhamento Raman com excitação na região do visível.

3.3. Análise térmica ¹³⁻²³

A análise térmica é um conjunto de técnicas na qual uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura.¹³

3.3.1. Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, numa atmosfera específica.

Os efeitos do aquecimento até a decomposição em materiais poliméricos variam muito com a natureza química dos polímeros. Atingida a excitação térmica, as ligações covalentes das cadeias poliméricas movimentam-se vibracionalmente até a ruptura e formam uma diversidade de fragmentos de radicais ou pequenas moléculas, que podem reagir ou quebrar novamente.

O comportamento térmico de materiais pode ser conhecido desde que haja informações sobre cinética e mecanismos de decomposição. Neste enfoque, a TG é uma ferramenta muito importante para tal estudo, especialmente na obtenção de parâmetros cinéticos tais como fator pré-exponencial, energia de ativação e ordem de reação, mas não dá, por si só, informações sobre o mecanismo de decomposição. Quando acoplada a outras técnicas, como ao espectrômetro IR (TG-IR), ao espectrômetro de

massa (TG-MS) ou ao cromatógrafo a gás (TG-GC), é possível obter informações sobre o(s) mecanismo(s) de decomposição do material.

Fatores relacionados a características da amostra e instrumentais podem afetar um experimento de TG: massa e empacotamento da amostra, atmosfera empregada, razão de aquecimento e natureza do cadinho. Os parâmetros cinéticos calculados, ao contrário do que se pode supor, não são intrínsecos à amostra estudada, mas a um sistema que envolve a amostra, as condições experimentais e o método de cálculo empregado.

Tradicionalmente, os métodos envolvidos na obtenção de parâmetros cinéticos de decomposição térmica por TG eram o isotérmico ou o dinâmico, este último com razão de aquecimento constante. O dinâmico oferece a vantagem de ser mais rápido, embora para uma boa resolução, isto é, uma boa separação de eventos que ocorrem em temperaturas próximas, tenha de ser utilizada uma razão de aquecimento baixa, o que implica num longo tempo de aquisição.

A TG de alta resolução, técnica que diminui o tempo de aquisição do experimento e ainda apresenta uma melhor resolução, possui dois outros modos não-isotérmicos de operação: razão de aquecimento variável e taxa de reação constante. No primeiro modo, a razão de aquecimento é dinamicamente variada a fim de maximizar a resolução e, no segundo, a razão de aquecimento é variada a fim de manter uma velocidade de reação constante.

O modo de razão de aquecimento variável reduz, em função da resolução escolhida, a razão de aquecimento somente quando necessário, entre um mínimo fixo ($10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) até a razão de aquecimento máxima especificada, sendo um método mais rápido que as outras técnicas. Se a velocidade de reação aumenta, a razão de aquecimento diminui e vice-

versa. Os parâmetros que podem afetar a razão de aquecimento, controláveis pelo operador, são:

$$q = f(q_i, \frac{d\alpha}{dt}, res, s) \quad (3.4)$$

A equação (3.4) dá o algoritmo pelo qual a razão de aquecimento q é controlada. Nesta equação, q é função da razão de aquecimento inicial q_i , da velocidade de reação $\frac{d\alpha}{dt}$, da resolução res e da sensibilidade s . A resolução varia de 0 a 8; se a escolhida for 0, a razão de aquecimento é constante e quando a resolução aumenta, o aparelho reage a menores mudanças na taxa de perda de massa. A sensibilidade controla a magnitude de resposta relativa a mudanças na velocidade de reação. Como a razão de aquecimento é reduzida quando a velocidade de reação aumenta, a primeira deve ser mínima quando a velocidade de reação é máxima. A Figura 3.4 (p. 34) ilustra a curva TG, a derivada primeira desta em relação à temperatura (DTG) e a variação da razão de aquecimento durante o processo de perda de massa de uma amostra de PUR.

Todo este modo de operação faz parte de um princípio mais geral, desenvolvido por Rouqueroi,²⁰ chamado “Constant Rate Thermal Analysis” (CRTA). No princípio normal de funcionamento das técnicas de análise térmica, os parâmetros experimentais são pré-definidos e a resposta é obtida em função desta escolha. No CRTA, a resposta é função, além das variáveis citadas na equação (3.4), da temperatura do sistema, o que provoca também uma variação na razão de aquecimento q .

Figura 3.4. Curvas TG (—), DTG (---) e q (---) da PUR em atmosfera de nitrogênio (20 °C min⁻¹, resolução 3).

Um método para o cálculo de parâmetros cinéticos através do modo de razão de aquecimento variável foi proposto por Seferis e Salin¹⁶ como uma adaptação do método desenvolvido por Kissinger,¹⁷ cuja equação básica é:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.5)$$

onde a constante de velocidade k é somente função da temperatura absoluta T , enquanto que $f(\alpha)$ é função da conversão α , que pode ser definida como:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (3.6)$$

onde m_i é a massa da amostra no início do evento, m_t a massa em qualquer tempo t (no caso, foi escolhida a massa no tempo em que a velocidade de reação é máxima) e m_f a massa no final do evento.

Geralmente, assume-se que a constante de velocidade k segue a expressão de Arrhenius e que $f(\alpha)$ segue uma cinética de n -ésima ordem, isto é:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} (1-\alpha)^n \quad (3.7)$$

onde A é o fator pré-exponencial, E_a a energia de ativação, R a constante dos gases e n a ordem de reação.

Fazendo uso do método proposto por Kissinger ¹⁷ e com todas as deduções e simplificações necessárias,²¹ chega-se a:

$$\ln\left(\frac{q}{T^2}\right) = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \ln\left[\left(\frac{AR}{E_a}\right)n(1-\alpha)^{n-1}\right] \quad (3.8)$$

A partir da equação acima, um gráfico de $\ln\left(\frac{q}{T^2}\right)$ vs. $\frac{1}{T}$, tomados na velocidade máxima de perda de massa (máximo da curva DTG), possibilita o cálculo da energia de ativação E_a , dada pelo coeficiente angular da reta, e o fator pré-exponencial A do coeficiente linear, desde que a ordem de reação n seja conhecida. Para o cálculo de n tem-se:

$$n = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)^{-1} \left(\frac{E_a q}{R}\right) e^{-\left[\left(\frac{E_a}{RT}\right)(1-\alpha)\right]} e^b \quad (3.9)$$

onde b é o coeficiente linear de $\ln\left(\frac{q}{T^2}\right)$ vs. $\frac{1}{T}$.

Dos dados experimentais, determina-se a temperatura absoluta T , a razão de aquecimento q na velocidade máxima de perda de massa (razão

de aquecimento mínima), $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ e α . Uma série de experimentos é necessária a fim de obter-se E_a e uma vez determinada, um único experimento possibilita obter A e n .

Uma outra adaptação do método de Kissinger,¹⁷ feita por Dobkowski e Rudnick,¹⁸ permite a estimativa do tempo de vida do polímero, a partir dos dados iniciais de decomposição térmica. Nestas condições não há conversão ($\alpha=0$) e, utilizando-se a aproximação de que a ordem de reação seja 1, temos semelhantemente à equação (3.8):

$$\ln\left(\frac{q_i}{T_i^2}\right) = \left(\frac{-E_a}{R}\right)\left(\frac{1}{T_i}\right) + \ln\left(\frac{A_i R}{E_a}\right) \quad (3.10)$$

onde o sub-índice i indica que os dados tomados são os do início da decomposição. O tempo de vida t do polímero é dado por:

$$t = \left(\frac{1}{A_i}\right) e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.11)$$

onde T é a temperatura de interesse.

A temperatura do início da decomposição T_i é determinada a partir da curva DTG, no ponto onde esta deixa de ser zero.

3.3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica na qual a diferença de energia entre uma substância e uma referência termicamente inerte é medida em função da temperatura ou tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, numa atmosfera específica.

Há dois tipos de aparelhos DSC:

1. DSC por compensação de potência, onde a amostra e a referência são aquecidas separada e individualmente e a diferença de temperatura entre estas é mantida próxima a zero, medindo-se a diferença de potência elétrica necessária para manter estas temperaturas próximas;
2. DSC por fluxo de calor, onde a amostra e a referência são aquecidas na mesma fonte e a diferença de temperatura é medida. Este sinal é convertido em diferença de potência. Este tipo de aparelho é o utilizado neste trabalho.

O primeiro tipo adota a convenção termodinâmica, onde a absorção de calor pela amostra é apresentada na parte superior da linha base da curva DSC (pico ascendente, endotérmico) e a liberação de calor na parte inferior (pico descendente, exotérmico). O segundo tipo de aparelho adota a convenção da análise térmica diferencial (DTA), onde a diferença positiva de temperatura entre a amostra e a referência (pico ascendente) significa liberação de calor pela amostra e a diferença de temperatura negativa (pico descendente) significa absorção de calor pela amostra.

A DSC é uma técnica útil para determinar transições térmicas em polímeros, bem como as temperaturas e entalpia envolvidas nesta transições. Em polímeros, as transições térmicas comuns são a transição vítrea, fusão e cristalização.

A temperatura de transição vítrea é a temperatura associada à mudança na capacidade calorífica entre um “sólido” vítreo e um sólido amorfo. Quando se tem um sólido quebradiço, vítreo, e este é aquecido acima da temperatura de transição vítrea, há um aumento do volume que possibilita um maior movimento molecular, sem mudança na estrutura, portanto não envolvendo calor latente. O processo é endotérmico, pois é necessário o fornecimento de energia para romper a barreira de energia potencial intramolecular. Na DSC, aparece como uma mudança de linha base.

A temperatura de fusão é aquela em que toda a cristalinidade desaparece ou a temperatura máxima em que a rede cristalina é estável. Como a transição vítrea, é uma transição endotérmica. Basicamente, não se pode medi-la quando o polímero não possui cristalinidade ou há uma alta densidade de ligações cruzadas no polímero, que quando aquecido decompõe-se.

A temperatura de cristalização é aquela em que as cadeias do polímero, depois deste estar fundido, movem-se livremente e, ao serem resfriadas controladamente, rearranjam-se em estruturas mais regulares (cristalitos), produzindo um pico exotérmico.

De acordo com a classificação de Ehrenfest,²³ temos dois tipos de transição de fase, de primeira e de segunda ordem. Na Figura 3.5 (p. 39) estão mostradas as mudanças das propriedades termodinâmicas acompanhando as transições.

Uma transição de fase de primeira ordem é aquela em que as derivadas primeiras do potencial químico em relação à pressão e temperatura são descontínuas na transição. Isto se deve ao fato de haver variações na entalpia e volume, mudando as tangentes da curva de potencial químico em função da pressão ou temperatura, antes e depois da

transição. A transição de fase de primeira ordem também é caracterizada pela capacidade calorífica a pressão constante ser infinita na temperatura de transição. Nesta categoria se encontram transições como fusão e cristalização.

Uma transição de fase de segunda ordem é aquela em que a derivada primeira do potencial químico em relação à temperatura é contínua, mas a derivada segunda é descontínua. A derivada primeira contínua significa que o volume e a entalpia não mudam durante a transição. A capacidade calorífica é descontínua na transição, mas não se torna infinita neste ponto. A transição vítrea é uma transição de segunda ordem.

Figura 3.5. Transições de fase segundo a classificação de Ehrenfest, mostrando a variação de volume (V), entalpia (H), potencial químico (μ), entropia (S) e capacidade calorífica a pressão constante (C_p) em função da temperatura (T_t é a temperatura de transição): a. transição de primeira ordem; b. transição de segunda ordem (reproduzido de Atkins ²³).

3.4. Referências Bibliográficas

1. Amaral, L. *Química Orgânica*; Moderna: São Paulo, 2^a ed., 1985; 6-10.
2. Skoog, D.A.; Leary, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College: Fort Worth, EUA, 4^a ed., 1992; 695-696.
3. Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; Unesp: São Paulo, 1996; 1-37.
4. Bower, D.I.; Maddams, W.F. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*; University Press: Cambridge, Inglaterra, 1989; 1-40, 212-214, 258-261.
5. Koenig, J.L. *Spectroscopy of Polymers*; ACS Professional Reference Book: Washington D.C., EUA, 1992; 1-135.
6. Eisberg, R.M.; Resnick, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*; Campus: Rio de Janeiro, 4^a ed., 1986, 59-66.
7. McClelland, J.F.; Jones, R.W.; Luo, S.; Seaverson, L.M. *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*; Coleman, P.B., ed.; CRC, Boca Raton, EUA, 1993; cap. 5.
8. Smith, B.C. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; CRC, Boca Raton, EUA, 1996; 130-136.
9. Chase, D.B. *Fourier Transform Raman Spectroscopy: From Concept to Experiment*; Chase, D.B.; Rabolt, J.F., ed.; Academic: San Diego, EUA, 1994, cap. 1.
10. Chalmers, J.M.; Dent, G. *Industrial Analysis with Vibrational Spectroscopy*; The Royal Society of Chemistry, Oxford: Inglaterra, 1997; 15, 66, 187.
11. Xue, G. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 313.
12. Schrader, B.; Moore, D.S. *Pure & Appl. Chem.* **1997**, 69, 1451.
13. Wendlandt, W.W.M. *Thermal Analysis*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, EUA, 3^a ed., 1986.

14. Haines, P.J. *Thermal Methods of Analysis – Principles, Applications and Problems*; Blackie Academic & Professional: Glasgow, Inglaterra, 1995; 22-118.
15. Denq, B.-L.; Chiu, W.-Y.; Lin, K.-F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1855.
16. Salin, I.M.; Seferis, J.C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47, 847.
17. Kissinger, H.E. *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702.
18. Dobkowski, Z.; Rudnick, E. *J. Thermal Anal.* **1997**, 48, 1393.
19. Gill, P.S.; Sauerbrunn, S.R.; Crowe, B.S. *J. Thermal Anal.* **1992**, 38, 255.
20. Rouquerol, J. *J. Thermal Anal.* **1973**, 5, 203.
21. Lage, L.G. *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1999.
22. Wunderlich, B. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Turi, E.A., ed.; Academic Press: Orlando, EUA, 1981; cap. 2.
23. Atkins, P.W. *Physical Chemistry*; Oxford University: Oxford, Inglaterra, 5ª ed., 1994; 200-203.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata do desenvolvimento experimental das etapas cujos resultados estão discutidos no capítulo 5. A irradiação das amostras será descrita no capítulo 6, em conjunto com os resultados.

4.1. Materiais e procedimentos

4.1.1. Síntese da PUR

Os reagentes (monômeros e catalisador) utilizados na síntese da PUR, com composição análoga ao polímero Tecoflex, e da PUR sulfonada estão enumerados na Tabela 4.1 (p. 43). As estruturas dos compostos relacionados na Tabela 4.1 estão dadas na Figura 4.1.

Figura 4.1. Reagentes utilizados na síntese de PUR.

Tabela 4.1. Características dos reagentes usados na síntese de PUR e do ionômero.

Nome oficial	Nome usual/ comercial	Sigla	Características	Fabricante	Condições de uso
<i>1,1'-metilenobis(4-isocianatocicloexano)</i>	metileno diisocianato hidrogenado	HMDI	80%, mistura de isômeros	Aldrich	manipulado em atmosfera de nitrogênio
<i>α-hidro-ω-hidroxipoli(oxi-1,4-butanodiol)</i>	politetrametileno- glicol / Terathane® 1000	PTMO	$\overline{M}_n =$ 954 g mol ⁻¹	Aldrich	seco em estufa a vácuo por 72 h
<i>1,4-butanodiol</i>	butanodiol	BD	-	Aldrich	destilado e armazenado sob peneira molecular do tipo Lynde 4A (Acros)
<i>dibutildis[(1-oxododecil)-oxi]estanho</i>	dibutildilaurato de estanho/ DABCO® T-12	DBTDL	-	Air Products	usado conforme recebido
<i>N,N-bis(2-hidroxietil)-2-ácido aminoetanossulfônico</i>	-	BES	-	Sigma	seco em estufa a vácuo por 72 h

A reação de polimerização foi realizada em N,N'-dimetilacetamida (DMAC, Riedel-de Hën), previamente seca em sílica-gel, durante um período mínimo de 12 h, destilada sob pressão reduzida e conservada em peneira molecular do tipo Lynde 4A.¹ A peneira molecular era previamente ativada em estufa com circulação de ar a 200 °C por 6 h.

Utilizando a razão molar de 2:1:1 de HMDI:PTMO:BD e o procedimento baseado nos descritos por Chen et al.² e Skarja e Brash³, adicionou-se gota a gota, sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica, num balão de quatro bocas, uma solução de PTMO ($1,00 \times 10^{-3}$ mol) e $w = 0,7\%$ de DBTDL em DMAC ($c = 19,36 \text{ mg mL}^{-1}$) a uma solução de HMDI ($2,05 \times 10^{-3}$ mol) em DMAC ($c = 21,51 \text{ mg mL}^{-1}$), a uma temperatura de 60 °C. Aumentou-se a temperatura para 70 °C e deixou-se reagir sob agitação contínua e atmosfera inerte por 3 h. Adicionou-se gota a gota, então, uma solução de BD ($1,00 \times 10^{-3}$ mol) em DMAC ($c = 3,740 \text{ mg mL}^{-1}$), aumentando-se a temperatura do sistema para 90 °C e deixando reagir por mais 3 h. O aparato de síntese está reproduzido na Figura 4.2 (p. 45). Deve-se ressaltar que após cada adição de reagente, lavava-se o funil de adição com uma determinada quantidade de DMAC, para não haver resíduos nas paredes do funil. Precipitou-se o polímero em água desionizada ($V \approx 400 \text{ mL}$) e centrifugou-se e filtrou-se a solução. Após a filtração, secou-se o polímero em estufa a vácuo a 80 °C por 120 h, no mínimo, a fim de remover o solvente residual.

As equações das reações que descrevem a síntese da PUR estão dadas na Figura 4.3 (p. 45).

Figura 4.2. Aparato de síntese das PUR (reproduzido de Yeon et al.⁴⁾)

Figura 4.3. Equações das reações para a síntese da PUR.

4.1.2. Síntese da PUR sulfonada

Os materiais são os mesmos descritos no item anterior, com a inclusão de mais dois componentes:

- BES;
- *dimetilsulfóxido* (DMSO, Riedel-de Hæn), destilado sob pressão reduzida e conservado sob peneira molecular do tipo Lynde 4 A.

A relação utilizada foi HMDI:PTMO:BES:BD = 4:2:1:1, sendo que a primeira etapa da reação foi semelhante à descrita no item anterior. A segunda etapa foi a adição de BES ($1,00 \times 10^{-3}$ mol) dissolvido em DMSO ($c = 10,66 \text{ mg mL}^{-1}$) elevando-se a temperatura para 90°C e deixando-se reagir por 3 h. Adicionou-se então o BD e deixou-se reagir por mais 3 h. Precipitou-se o polímero em água desionizada ($V \approx 600 \text{ mL}$), centrifugou-se, filtrou-se e secou-se em estufa a vácuo a 80°C por 120 h, no mínimo, para remover o solvente residual. As equações das reações para a síntese da PUR sulfonada estão dadas na Figura 4.4 (p. 47).

4.1.3. Troca iônica da PUR sulfonada (contra-íons: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+})

A substituição iônica se deu pela dissolução da PUR sulfonada em DMAC e uma quantidade molar em ligeiro excesso em relação ao total de grupos sulfônicos dos acetatos de: lítio (Aldrich), sódio (Synth), potássio (Synth) e cálcio (Nuclear). Agitou-se a solução durante 24 h à temperatura ambiente e precipitou-se o polímero com a adição de água desionizada. Colocou-se a amostra em estufa a vácuo a 80°C por 72 h.

Figura 4.4. Equações das reações para a síntese da PUR sulfonada.

4.2. Caracterização

4.2.1. Análise elementar

As porcentagens de C, H e N da PUR e da PUR sulfonada foram determinadas num equipamento Elemental Analyser CHN 2400 da marca PerkinElmer na Central Analítica do IQ-USP. A porcentagem de S da PUR sulfonada foi determinada através da titulação volumétrica do sulfato formado com uma solução aquosa de íons bário, também na Central Analítica do IQ-USP.

4.2.2. Espectros vibracionais

As amostras utilizadas para a obtenção de espectros vibracionais estavam na forma de pó e não sofreram nenhum tratamento térmico adicional.

Espectros utilizando a célula fotoacústica foram obtidos num espectrômetro DA 3.16 da marca Bomem, equipado com acessório fotoacústico modelo 200 da marca MTEC. Foram coadicionados 64 espectros com resolução de 4 cm^{-1} . A velocidade do espelho móvel foi de $0,05\text{ cm s}^{-1}$ e a abertura do obturador foi 10 mm. A célula foi purgada com He por 3 minutos, antes da obtenção dos espectros, a fim de eliminar vapor d'água e dióxido de carbono. O espectro de referência foi feito utilizando um compósito de borracha e carvão.

Os espectros Raman foram obtidos num espectrômetro Raman Imaging Microscope – System 3000, da marca Renishaw, equipado com *laser* de He-Ne da Spectra Physics, com radiação excitante em 632,82 nm, registrando-os de 200 a 3500 cm^{-1} . A abertura da fenda foi de $50\text{ }\mu\text{m}$. Também foram obtidos espectros num espectrômetro FTS 100 da marca Bruker, equipado com *laser*

de Nd:YAG, com radiação excitante em 1.064 nm, registrando-os de 100 a 3500 cm^{-1} .

4.2.3. Análise térmica

As amostras utilizadas nos experimentos de análise térmica tinham a forma de pó e não sofreram nenhum tratamento térmico adicional.

As curvas TG/DTG foram obtidas para todos os materiais num aparelho Hi-Res TGA 2950 da marca TA Instruments, com nitrogênio como gás de purga, numa vazão constante de 40 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ para a termobalança e de 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ para o forno, da temperatura ambiente até 600 °C, com razão de aquecimento de 20 °C min^{-1} , resolução 3 e sensibilidade 1. A massa das amostras foi de 2,0 a 3,0 mg e o cadinho utilizado foi o de platina. Para fins de comparação, obteve-se as curvas TG dos polímeros em atmosfera de ar sintético (79% de N_2 e 21% de O_2), utilizando as mesmas condições acima descritas. Os valores de temperatura foram calibrados utilizando padrões de In, Zn e Al, segundo o manual do fabricante.⁵

As curvas DSC foram obtidas num equipamento DSC 10 da marca TA Instruments, usando os métodos recomendados pela ASTM,⁶⁻⁷ descritos a seguir:

Para determinação da transição vítrea:

1. temperatura inicial: 30 °C;
2. razão de aquecimento 20 °C min^{-1} até 200 °C;
3. isoterma por 10 min;
4. razão de resfriamento 20 °C min^{-1} até -60 °C;
5. isoterma por 10 min;
6. razão de aquecimento 20 °C min^{-1} até 200 °C;

7. temperatura final: 30 °C.

Para determinação da fusão e cristalização:

8. temperatura inicial: 30 °C;

9. razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ até 200 °C;

10. isoterma por 10 min;

11. razão de resfriamento 5 °C min⁻¹ até -60 °C;

12. isoterma por 10 min;

13. razão de aquecimento 10 °C min⁻¹ até 200 °C;

14. temperatura final: 30 °C.

Deve-se ressaltar que os passos 1 a 3 são necessários para eliminar a chamada história térmica do polímero. Entre as duas determinações (passos 7 e 8) são necessárias as mudanças de alguns parâmetros no aparelho, calibrado de acordo com a razão de aquecimento a ser empregada. A massa das amostras foi em torno de 6,0 mg e a cápsula foi a semi-hermética de Al, utilizando como referência uma cápsula semi-hermética vazia de Al. Os valores de entalpia e temperatura foram calibrados utilizando padrões de In e Sn.

4.3. Cinética de decomposição térmica das PUR

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos de decomposição das PUR sintetizadas (PUR, PUR sulfonada-H⁺ e PUR sulfonada-K⁺), utilizaram-se duas séries diferentes, para fins de comparação dos dados:

1. razão de aquecimento inicial 20 °C min⁻¹, resoluções 2, 3, 4 e 5, sensibilidade 1;

2. razão de aquecimento 1, 2, 5 e 10 °C min⁻¹, sem resolução variável, sensibilidade 1.

A massa de amostra utilizada foi em torno de 3 mg, atmosfera de nitrogênio e cadinho de Pt.

4.4. Referências bibliográficas

1. Armarego, W.L.F.; Perrin, D.D. *Purification of Laboratory Chemicals*, Reed Educational and Professional: Oxford, Inglaterra, 4^a ed.,1997; 192-193.
2. Chen, K. -Y.; Kuo, J. -F.; Chen, C. -Y. *Biomaterials* **2000**, 21, 161.
3. Skarja, G. A.; Brash, J. L. *J. Biomed. Mater. Res.* **1997**, 34, 439.
4. Yeon, K.-H.; Lee, J.-W.; Lee, J.-S.; Moon, S.-H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1773.
5. Manual do operador TGA 2950 da TA Instruments.
6. ASTM D 3418-75.
7. ASTM D 3417-75.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Monômeros

5.1.1. Análise elementar

Os dados de análise elementar de C, H, N e S dos monômeros empregados nas sínteses da PUR e da PUR sulfonada são apresentados na Tabela 5.1. A fim de obtermos um parâmetro de comparação entre os dados da substância pura e da analisada, definimos *desvio aparente* **d** como o percentual da diferença em módulo entre o valor obtido **y** (experimental) e o valor esperado **ŷ** (fórmula química), dividido pelo valor esperado, para cada elemento:

$$d = \left| \frac{y - \hat{y}}{\hat{y}} \right| \times 100\% \quad (5.1)$$

Tabela 5.1. Análise elementar de C, H, N e S dos monômeros e desvio aparente (valores entre parênteses são os das substâncias puras).

Reagente	C/%	H/%	N/%	S/%
HMDI	68,9 (68,7)	8,23 (8,45)	10,8 (10,7)	- -
d/%	0,320	2,60	1,22	-
PTMO	64,9 (65,4)	10,8 (11,2)	0,300 -	- -
d/%	0,750	2,95	-	-
BD	51,7 (53,3)	10,9 (11,2)	0,220 -	- -
d/%	3,08	2,68	-	-
BES	34,0 (33,8)	6,83 (7,09)	6,53 (6,57)	15,1 (15,0)
d/%	0,562	3,67	0,579	0,599

O hidrogênio, por ser o elemento mais leve, é o que apresenta maior desvio aparente em todas as determinações, visto que uma pequena variação em sua quantidade representa um desvio aparente maior. Os elementos mais pesados, como carbono, nitrogênio e enxofre, são os que apresentam menor desvio aparente. Devido à grande quantidade de carbono presente nos reagentes verifica-se, com exceção do BD, que o desvio aparente deste é o menor dentre todos os outros elementos, já que uma pequena variação na quantidade é menos perceptível no resultado final do desvio aparente.

Os monômeros que não tem nitrogênio em sua composição (BD e PTMO) apresentaram teores baixos deste elemento ($\leq 0,3\%$) em sua análise, valores estes que estão abaixo do erro experimental associado à técnica, que é cerca de 0,5% (para cada elemento, segundo informações do catálogo do equipamento). Na Tabela 5.2 estão calculadas as fórmulas mínimas das substâncias, a partir dos dados da Tabela 5.1 (p. 52).

Tabela 5.2. Fórmulas mínimas obtidas a partir da análise elemental *.

Reagente	Fórmula mínima experimental	Fórmula mínima do monômero puro
HMDI	$C_{7,60}H_{10,8}N_{1,02}O_{1,00}$	$C_{7,50}H_{11,0}N_{1,00}O_{1,00}$
PTMO**	$C_{3,61}H_{7,19}O_{1,00}$	$C_{3,71}H_{7,57}O_{1,00}$
BD	$C_{1,84}H_{4,62}O_{1,00}$	$C_{2,00}H_{5,00}O_{1,00}$
BES	$C_{6,08}H_{14,5}N_{1,00}O_{5,03}S_{1,02}$	$C_{6,00}H_{15,0}N_{1,00}O_{5,00}S_{1,00}$

* considerando-se a porcentagem de oxigênio como a diferença do total.

** $\overline{M}_n \sim 955 \text{ g mol}^{-1}$.

As análises dos monômeros se aproximam do valor esperado, isto é, da substância pura. Mesmo apresentando desvio aparente para o carbono mais alto em relação aos demais monômeros, o BD apresenta fórmula mínima bem próxima do esperado.

Constatamos através dos resultados de análise elementar que os monômeros utilizados na síntese das PUR têm pureza superior à pureza garantida pelo fabricante.

A pequena variação observada no PTMO é decorrente deste ser um oligômero, com uma distribuição de cadeias de diferentes tamanhos, com diferentes massas molares, conforme atestado por experimentos de MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization*; em português, Ionização a Laser Auxiliada por Matriz), uma técnica de espectrometria de massa que determina distribuições de massa especialmente em macromoléculas.¹ Tais dados não serão mostrados nem discutidos neste trabalho.

5.1.2. Espectros vibracionais dos monômeros

A análise dos espectros vibracionais dos monômeros é importante, pois auxilia na interpretação dos espectros dos polímeros. Para que a atribuição de espectros vibracionais de uma dada molécula possa ser feita adequadamente, deve-se realizar a análise de coordenadas normais, que descrevem os modos normais de vibração.² Tal análise é trabalhosa e grande parte das moléculas abordadas neste trabalho possui número muito grande de átomos para a realização de cálculos. Associa-se, então, à cada banda observada no espectro, uma dada vibração, o que é uma aproximação, pois há contribuição de uma série de movimentos vibracionais que originam aquela banda. Tal atribuição é baseada em comparação com moléculas com grupos funcionais semelhantes cujas bandas foram adequadamente atribuídas.

Os espectros vibracionais Raman e fotoacústico no IR do HMDI estão dados nas Figuras 5.1 e 5.2 (p. 56), respectivamente. Estes espectros foram comparados aos espectros retirados da biblioteca Aldrich na internet.³ Nota-se que no espectro fotoacústico no IR (PA-IR) tem-se bandas fortes na região de 2300 cm^{-1} , correspondentes às vibrações do grupo -N=C=O e do

CO₂ (marcadas no espectro com um asterisco), proveniente da possível reação de formação de carbodiimida e CO₂ a partir do diisocianato ⁴ (Figura 5.3, p. 56). Parte do CO₂ também poderia ser absorvido pela amostra diretamente da atmosfera, durante o manuseio desta para a obtenção do espectro. Tais bandas não são observadas no espectro da biblioteca Aldrich. Como a posição das bandas da impureza parece ser reproduzível, ou seja, outros espectros obtidos em datas e condições diferentes também apresentaram estas bandas, embora com intensidades relativas diferentes, o que deve ocorrer é a reação de formação da carbodiimida, onde o CO₂ ficaria solubilizado no monômero, sem perdas para a atmosfera, o que explicaria os resultados de análise elementar. A carbodiimida substituída por dois anéis de cicloexano, substância com estrutura similar ao possível composto formado excetuando-se os grupos isocianato das extremidades, possui duas bandas (uma intensa e um ombro desta) na região de 2150 a 2100 cm⁻¹, um pouco abaixo da banda de estiramento anti-simétrico do isocianato, em 2279 cm⁻¹, conforme mostrado em Colthup et al.⁵ Estas duas bandas da carbodiimida devem contribuir para a intensidade da banda do isocianato em 2279 cm⁻¹, relativamente larga (de 2100 a 2300 cm⁻¹). No espectro Raman, o CO₂ normalmente apresenta duas bandas intensificadas devido à ressonância de Fermi, em 1286 cm⁻¹ (primeira harmônica da deformação angular no plano) e 1388 cm⁻¹ (estiramento simétrico); no entanto, tais bandas não foram observadas no espectro Raman do HMDI.

Figura 5.1. Espectro Raman do HMDI.

Figura 5.2. Espectro PA-IR do HMDI.

isocianato + isocianato $\longrightarrow$ carbodiimida + dióxido de carbono

Figura 5.3. Equação da reação de formação da carbodiimida.

A observação de uma banda na região entre 810 e 780 cm^{-1} (783 cm^{-1} no IR e 780 ou 791 cm^{-1} no Raman), confirma que os anéis de cicloexano estão predominantemente na conformação de cadeira (mais estável à temperatura ambiente). Uma banda entre 825 e 815 cm^{-1} configuraria a presença da configuração de barco, banda esta observada no espectro Raman (817 cm^{-1}), porém com intensidade muito menor à atribuída à conformação cadeira.⁶ À temperatura ambiente, estima-se que a conformação de cadeira corresponda a 99% da quantidade em equilíbrio e a conformação de barco 1%.⁷

Nos espectros vibracionais também é comum o surgimento de bandas de combinação (soma ou diferença de frequências vibracionais, resultando numa nova banda) e bandas harmônicas (com aproximadamente o dobro, triplo, quádruplo, etc. da frequência fundamental).² Tais bandas são observadas devido à anarmonicidade elétrica do oscilador (molécula). A frequência das bandas harmônicas é determinada pela anarmonicidade mecânica do oscilador. As bandas de combinação ou harmônicas têm, normalmente, intensidade menor que a das fundamentais que as originam. Todavia, quando a frequência da banda de combinação ou harmônica se situa muito próxima da frequência de uma banda fundamental e a espécie de simetria desta banda é a mesma de uma das componentes da banda de combinação ou harmônica, ocorre uma intensificação da banda de combinação ou harmônica em questão, conhecida como ressonância de Fermi. Há uma perturbação dos níveis de energia das bandas, ocorrendo uma repulsão entre as bandas, deslocando o nível inferior para menor frequência e o nível superior para maior frequência que o esperado. Tal efeito é observado, no espectro Raman do HMDI, para a banda na região de 2700 cm^{-1} , sendo esta a primeira harmônica da deformação angular no plano dos grupos CH_2 .

A tentativa de atribuição dos modos vibracionais, bem como o número de ondas das bandas, estão listados na Tabela 5.3. As abreviações utilizadas na Tabela 5.3 e em todas as outras referentes à espectroscopia vibracional são as mesmas adotadas por Roeges:⁸

- Intensidade relativa da banda: **mf** = muito fraca; **f** = fraca; **m** = média; **F** = forte e **o** = ombro;

- Vibrações: ν_a = estiramento anti-simétrico; ν_s = estiramento simétrico; γ = deformação angular fora do plano; δ = deformação angular no plano; τ = “twisting”; ρ = “rocking” e ω = “wagging”.

Tabela 5.3. Número de ondas vibracionais (cm^{-1}) das bandas do HMDI, intensidades relativas e tentativa de atribuição.^{5-6,8-11}

Raman	IR	Tentativa de atribuição
210 (f)		
246 (f)		
274 (f)		
461 (f)		deformação esquelética
470 (f)		
530 (mf)		
577 (f)	578 (m)	γ (-N=C=O)
608 (f)		
666 (f)	658 (f)	
780 (m)	782 (f)	ν_s (C-C anel cadeira)
791 (m)		ν (CN)
817 (f)		ν_s (C-C anel barco)
901 (mf)	902 (m)	ν_a (C-C anel)
928 (mf)	926 (f)	γ (CH)
980 (mf)	981 (f)	
1029 (m)	1027 (f)	ν (C-C anel)

Raman	IR	Tentativa de atribuição
1059 (f)		
1078 (f)		
1100 (f)		
1122 (mf)		
1151 (f)	1150 (f)	
1194 (f)		
1205 (mf)		
1259 (m)		ω (CH ₂)
1307 (f)		
	1326 (f)	ν (C-C anel)
1352 (m)	1362 (f)	δ (CH ₂) / ν_s (-N=C=O)
1441 (F)	1447 (m)	δ (CH ₂)
1459 (o)		
	2101 (f)	
	2274 (F)	ν_a (-N=C=O) / ν_a (-N=C=N-)
2682 (mf)		
2721 (mf)		harmônica δ (CH ₂)
2859 (F)	2854 (m)	ν_s (CH ₂)
2943 (F)	2933 (m)	ν_a (CH ₂)

Por sua semelhança estrutural, serão abordados os espectros vibracionais do PTMO e BD de forma conjunta (Figuras 5.4 a 5.7, p. 60 e 61). A Tabela 5.4 (p. 62) exibe o número de ondas vibracionais observados e a tentativa de atribuição das bandas.

Figura 5.4. Espectro Raman do BD.

Figura 5.5. Espectro PA-IR do BD.

Figura 5.6. Espectro Raman do PTMO.

Figura 5.7. Espectro PA-IR do PTMO.

Tabela 5.4. Número de ondas vibracionais (cm^{-1}) das bandas do BD e do PTMO, intensidades relativas e tentativa de atribuição.^{5-6,8-11}

BD		PTMO		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	
329 (f)				
356 (f)				deformação esquelética
		426 (f)		deformação esquelética
444 (f)				δ (C-O)
505 (mf)				δ (C-O)
		516 (mf)		δ (C-O)
536 (mf)			545 (f)	δ (C-O)
649 (mf)	647 (m)			γ (OH)
757 (mf)		747 (mf)	743 (f)	ω (OH c/ ligação de H)
819 (m)		827 (f)	824 (f)	ρ (CH ₂)
865 (o)				
884 (m)	885 (f)	884 (mf)		ρ (CH ₂)
917 (mf)				
947 (mf)	949 (m)			ρ (CH ₂ OH)
		966 (mf)	960 (f)	ν_s (COC)
1004 (f)	1012 (o)			ν (C-C)
1050 (o)		1048 (f)	1038 (o)	ν (C-O)
1064 (m)	1057 (F)			ν (C-O)
		1118 (f)	1120 (F)	ν_a (COC)
		1139 (m)		ν_a (COC)
1175 (mf)	1177 (f)			
1221(mf)	1223 (f)		1208 (f)	τ (CH ₂)
	1265 (o)	1259 (f)	1243 (f)	ω (CH ₂) / τ (CH ₂ OH)
1288 (m)		1287 (m)	1299 (f)	ω (CH ₂) / δ (CH ₂)
1368 (mf)	1378 (F)	1366 (mf)	1370 (m)	ω (CH ₂ OH)
1434 (m)	1439 (F)	1446 (m)	1446 (f)	δ (OH) / δ (CH ₂)
	1476 (F)	1484 (m)	1484 (f)	δ (CH ₂ OH)

BD		PTMO		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	
2734 (mf)	2749 (o)	2739 (f)	2733 (f)	$\nu_s(\text{CH}_2\text{OH})$
		2801 (m)	2794 (m)	$\nu_a(\text{CH}_2\text{OH})$
2886 (F)	2872 (F)	2864 (F)	2858 (F)	$\nu_s(\text{CH}_2)$
2916 (F)	2940 (F)	2926 (F)	2942 (F)	$\nu_a(\text{CH}_2)$
3348 (mf)	3327 (F)		3468 (f)	$\nu(\text{OH c/ ligação de H})$

No espectro IR do BD verifica-se a presença de bandas finas na região de 1450 a 1600 cm^{-1} e de 3600 cm^{-1} a 3900 cm^{-1} , que representam o espectro ro-vibracional da água, que deve estar presente como contaminante, já que o BD é higroscópico. O espectro da biblioteca Aldrich no IR tem perfil semelhante, excetuando-se estas bandas da água.³ No espectro Raman, observa-se um pequeno deslocamento de todas as bandas para a região de menor número de ondas, cerca de 10 cm^{-1} menor.³ Não se observam as bandas de água no espectro Raman pois esta é fraca espalhadora, isto é, a variação da polarizabilidade da água com o campo elétrico da radiação excitante é pequena, gerando bandas de intensidade muito fraca.

O espectro PA-IR do PTMO tem perfil semelhante ao obtido por McCarthy et al.,¹⁰ embora com maior intensidade das bandas no primeiro e a banda em 3468 cm^{-1} se apresenta muito fraca neste último. Os grupos OH nos espectros do PTMO têm uma intensidade relativa bem menor que os grupos OH nos espectros do BD, pois são grupos terminais de cadeias mais longas, estando numa concentração menor que no BD.

Os espectros vibracionais do BES, monômero utilizado na síntese da PUR sulfonada, estão nas Figuras 5.8 e 5.9 (p. 64). Na Tabela 5.5 (p. 65) estão o número de ondas vibracionais e a tentativa de atribuição das bandas observadas.

Figura 5.8. Espectro Raman do BES.

Figura 5.9. Espectro PA-IR do BES.

Tabela 5.5. Número de ondas vibracionais (cm^{-1}) das bandas do BES, intensidades relativas e tentativa de atribuição.^{5-6,8-9,11-12}

Raman	IR	Tentativa de atribuição
352 (f)		τ (OH) / ω (NCC) / ρ (NCC) / ρ (SO ₂)
494 (f)	495 (m)	δ (NCC)
531 (m)	525 (m)	ω (SO ₂)
593 (f)	594 (m)	δ (SO ₂)
	651 (F)	γ (OH) / ν (S=O)
	735 (F)	ν (CC)
762 (m)	762 (m)	ν_s (OSO)
863 (f)	863 (m)	ν_s (NCC) / ν_a (OSO)
895 (m)	893 (m)	ν (C-S)
964 (f)	963 (m)	ρ (CH ₂ OH)
1040 (F)	1043 (F)	ν_s (SO ₃ hidratado)
1092 (mf)	1094 (F)	ν (C-O)
1166 (mf)		
	1178 (F)	
	1211 (F)	ν_a (SO ₃ hidratado)
1241 (mf)		ν_a (NCC)
	1331 (F)	
1379 (f)	1379 (o)	δ (OH)
	1418 (F)	δ (CH ₂)
1468 (o)	1469 (m)	δ (CH ₂)
	2650 (f)	ν (OH sulfônico)
2755 (mf)	2746 (f)	ν_s (CH ₂)
2855 (mf)	2845 (m)	ν_a (CH ₂)
2900 (mf)	2896 (m)	ν (OH sulfônico)
2932 (f)	2924 (m)	ν_s (CH ₂)
2957 (m)	2954 (m)	ν_a (CH ₂)
2984 (m)	2977 (m)	ν (OH)

Raman	IR	Tentativa de atribuição
3011 (f)	3007 (m)	ν (OH)
3034 (mf)	3051 (F)	ν (OH)
3351 (mf)	3353 (F)	ν (OH alcoóxi com ligação de H)
3408 (mf)	3395 (F)	ν (OH alcoóxi livre)

No espectro Raman do BES há uma banda de intensidade forte em 1040 cm^{-1} (estiramento simétrico do SO_3^-), que deve estar presente no espectro do polímero. O espectro Raman tem perfil semelhante ao da biblioteca Aldrich. No IR, observa-se uma diferença na intensidade relativa das bandas do CH_2 entre espectros da biblioteca Aldrich,³ devido a quantidade de óleo mineral (Nujol) utilizada, e destes para o espectro PA-IR, que apresenta um número maior de bandas. Tais diferenças são devido ao modo de preparo da amostra. As frequências de vibração do grupo sulfonato são afetadas pelo contra-íon e pelo grau de hidratação. Como os ácidos sulfônicos hidratam facilmente, certas bandas dos grupos sulfônicos são deslocadas para frequências menores devido à hidratação. Dependendo do grau de hidratação, a região do estiramento anti-simétrico do sulfonato situa-se entre 1350 e 1340 cm^{-1} (anidro) e entre 1230 e 1120 cm^{-1} (hidratado); o estiramento simétrico é situado entre 1230 e 1120 cm^{-1} (anidro) e entre 1120 e 1025 cm^{-1} (hidratado).^{5,12}

5.1.3. DSC do PTMO e BES

Em virtude de o PTMO ser um oligômero, estudou-se o seu comportamento térmico por meio da DSC para verificar se existem contribuições das transições térmicas das PUR sintetizadas. A Figura 5.10 (p. 67) ilustra as curvas DSC nos modos de aquecimento e resfriamento do PTMO.

Figura 5.10. Curvas DSC do PTMO nos modos de: *a.* resfriamento a 5 °C min⁻¹; *b.* aquecimento a 10 °C min⁻¹ (2º aquecimento).

Os três picos endotérmicos observados na região entre -7 e 35 °C, durante o aquecimento indicam que o oligômero apresenta cristalinidade, com $\Delta H = 25,1 \text{ J g}^{-1}$. A presença de mais de um pico de fusão em polímeros semicristalinos foi observada para outros sistemas, como o polipropileno, poli(tereftalato de etileno), poliestireno sindiotático e isotático, dentre outros.¹³ Uma das explicações de tal fenômeno é a presença de diferentes fases, por exemplo, α - e β -esferulitos no caso do polipropileno. Um outro modelo proposto relaciona o pico de maior intensidade a um processo de cristalização primária e o de menor intensidade a uma cristalização secundária.

Também é observado um pico exotérmico durante o resfriamento, entre 8 e -12 °C, devido à cristalização do PTMO. Martin et al.¹⁴ verificaram a existência de cristalinidade em vários polióis usados em síntese de PUR, inclusive o PTMO, por meio de DSC. A transição vítrea do PTMO ocorre na região de -96 °C,¹⁴ abaixo do limite do aparelho utilizado em nossos experimentos.

O grau de cristalinidade de um polímero semicristalino pode ser calculado por DSC, baseado no modelo simplificado de duas fases, uma cristalina e uma amorfa. A estimativa do grau de cristalinidade se baseia na razão entre as entalpias de fusão da amostra e da mesma substância 100% cristalina (calculada). Utilizando o procedimento adotado por Garret et al.,¹⁵ tomando-se por base o valor calculado para o PTMO 100% cristalino (201 J g^{-1})¹⁵, foi possível estimar a cristalinidade do PTMO através de:

$$x_c = \frac{\Delta H'_{fus}}{\Delta H_{fus,100\%}} \cdot 100\% \quad (5.2)$$

e

$$\Delta H'_{fus} = x_{PTMO} \cdot \Delta H_{fus,DSC} \quad (5.3)$$

onde x_c é o grau de cristalinidade, $\Delta H'_{fus}$ é o valor de entalpia de fusão medida por DSC ($\Delta H_{fus,DSC}$) multiplicada pela fração molar do PTMO (x_{PTMO}) presente na amostra, $\Delta H_{fus,100\%}$ a entalpia estimada para o PTMO 100% cristalino. Como neste caso $x_{PTMO} = 1$, o grau de cristalinidade calculado é $x_c = 12\%$.

No caso do BES, estudou-se o comportamento térmico para verificar se havia alguma cristalinidade nesta substância e se as transições observadas contribuirão na PUR sulfonada. Na Figura 5.11 estão ilustradas as curvas DSC nos modos de aquecimento e resfriamento do BES (p. 69).

O BES apresenta também dois picos endotérmicos durante o aquecimento: entre -40 e 8°C e entre 20 e 35°C , com um pico de cristalização de difícil determinação devido ao ruído.

Figura 5.11. Curvas DSC do BES nos modos de: *a.* resfriamento a 5 °C min⁻¹; *b.* aquecimento a 10 °C min⁻¹ (2° aquecimento).

5.1.4. TG do PTMO e BES

Observou-se a estabilidade térmica do PTMO e do BES através da TG. As curvas TG e DTG em nitrogênio destes compostos estão ilustradas nas Figuras 5.12 e 5.13 (p. 70), respectivamente.

O PTMO se decompõe em duas etapas, entre 235 e 420 °C. Na temperatura de 600 °C a quantidade de resíduo é de 1,05%.

Figura 5.12. Curvas TG e DTG do PTMO em atmosfera de nitrogênio ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resolução 3).

O BES se decompõe em três etapas, entre 223 e 400 °C. Entre 400 e 600 °C uma lenta e gradativa perda de massa devido à eliminação de parte do material carbonáceo formado nas etapas anteriores. Na temperatura de 600 °C a quantidade de resíduo é de 27,6%.

Figura 5.13. Curvas TG e DTG do BES em atmosfera de nitrogênio ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resolução 3).

5.2. PUR

5.2.1. Espectroscopia vibracional

No caso de polímeros, o cálculo de coordenadas normais não é simples devido ao grande número de átomos e o que se faz, na prática, é tratar cada grupo funcional presente na macromolécula como se fosse isolado da estrutura total. A atribuição de frequências dos espectros vibracionais neste caso se dá por comparação com as frequências dos espectros de outras macromoléculas de estrutura semelhante, de monômeros e outras moléculas-modelo. Deste modo, a atribuição de todas as frequências observadas nos espectros torna-se uma tarefa árdua e nem sempre possível de ser realizada sem ambiguidade.

Nos espectros vibracionais de PUR há a presença de bandas características de ligações peptídicas, chamadas de bandas amida. Tais bandas também estão presentes em aminoácidos, proteínas, amidas e poliamidas. O grupo amida forma um plano entre seus átomos, devido ao efeito de ressonância, conforme mostrado na Figura 5.14 (p. 72). Estas bandas são classificadas em:^{8,16-17}

- amida A: ν (N-H);
- amida B: primeira harmônica da banda amida II (vide abaixo), intensificada pela ressonância de Fermi com a banda amida A;
- amida I: ν (C=O);
- amida II: δ (NH) + ν (CN);
- amida III: ν (CN) + δ (NH);
- amida IV: δ (O=C-N);
- amida V: γ (NH);
- amida VI: γ (C=O);
- amida VII: τ (O=C-N-H)

Figura 5.14. Plano formado pelo grupo amida (adaptado de Tu ¹⁶).

Um outro ponto característico dos espectros da PUR é a presença de ligações de hidrogênio entre o hidrogênio uretânico e o oxigênio da carbonila uretânica de outra cadeia ou de outro segmento da macromolécula (interação inter ou intramolecular, respectivamente), ou ainda do oxigênio do grupo éster ou éter do polioli (interação intra e intermolecular). Conforme mostrado na Figura 5.14, não há a possibilidade de formação de ligação de hidrogênio no mesmo grupo uretânico (intramolecular), pois o hidrogênio e o oxigênio estão em sítios opostos na uretana.

Os espectros Raman e PA-IR da PUR estão ilustrados nas Figuras 5.15 e 5.16 (p. 73), respectivamente. O número de ondas das bandas vibracionais observadas, bem como uma tentativa de atribuição das mesmas, estão na Tabela 5.6 (p. 74). A tentativa de atribuição apresentada nesta tabela se baseia nos trabalhos de alguns autores que têm usado moléculas-modelo de uretanas aromáticas e alifáticas de cadeia linear para a realização dos cálculos de coordenadas normais.^{19-20,25}

Figura 5.15. Espectro Raman da PUR.

Figura 5.16. Espectro PA-IR da PUR.

Tabela 5.6. Número de ondas vibracionais (cm^{-1}) das bandas da PUR, intensidades relativas e tentativa de atribuição.^{5-6,8-11,16-25}

Raman	IR	Tentativa de atribuição
	638 (m)	amida IV / amida VI
	738 (mf)	amida V
772 (o)	777 (f)	γ [C(=O)-O] / amida VII
800 (m)		ν_s (CC anel)
893 (mf)	898 (f)	ν_a (CC anel)
929 (mf)	930 (f)	γ (CH)
969 (f)	962 (o)	
981 (f)	980 (m)	ν_s (COC)
	1003 (o)	
1033 (m)	1047 (o)	ν (C-O)
1102 (f)	1115 (F)	ν_a (COC)
1150 (f)		
	1227 (F)	ν (CN)
	1245 (F)	ν [C(=O)-O]
1262 (m)	1268 (m)	ω (CH ₂)
1294 (m)		amida III
	1321 (m)	ν (CC anel)
1353 (m)	1369 (m)	ω (CH ₂)
	1412 (f)	
1437 (F)	1448 (m)	δ (CH ₂)
1480 (m)		δ (CH ₂)
	1551 (F)	
	1563 (F)	amida II
1648 (mf)	1631 (F)	ν (C=O alofanato)
	1700 (F)	ν (C=O c/ ligação de H)
	1720 (F)	amida I
2799 (f)	2797 (m)	combinação
2855 (F)	2858 (F)	ν_s (CH ₂)

Raman	IR	Tentativa de atribuição
2923 (F)	2930 (F)	ν_a (CH ₂)
	3333 (m)	amida A

Quando comparados os espectros PA-IR da PUR e da Tecoflex (Figura 5.17), nota-se que não há as bandas em torno de 1560 e 1630 cm⁻¹ no espectro da amostra comercial (bandas assinaladas na Figura 5.17. a), atribuídas respectivamente à amida II [δ (NH) + ν (CN)] e ν (C=O) de alofanato, biureto e/ou uréia. Não há a formação de aminas durante a síntese, responsáveis pela presença de biureto e uréia, portanto estas bandas devem estar associadas ao alofanato. Isto produz uma PUR ramificada, ao contrário da Tecoflex que é uma PUR linear. O espectro no IR de um alofanato ²⁶ apresenta uma banda na região de aproximadamente 1630 cm⁻¹, enquanto que os espectros de biureto ⁵ e uréia ⁵ apresentam tal banda numa região de maior frequência.

Figura 5.17. Espectros PA-IR: a. Tecoflex EG-80A; b. PUR

A banda amida III, em torno de 1295 cm^{-1} é ativa somente no Raman, enquanto que a banda amida II, em torno de 1560 cm^{-1} , é ativa somente no IR.

Na região da banda amida I é comum o aparecimento de um dubleto, que é explicado devido à formação de ligações de hidrogênio: a banda de maior frequência é a da carbonila livre, enquanto que a de menor frequência é a do oxigênio carbonílico ligado ao hidrogênio uretânico. Este fenômeno também é observado na banda amida A [$\nu(\text{NH})$]. A ligação de hidrogênio enfraquece a ligação C=O e N-H, diminuindo a constante de força da ligação que é diretamente proporcional à frequência da vibração. Como a banda amida A é larga, não se observou o dubleto característico relativo ao estiramento do NH livre e com ligação de hidrogênio. Também não foi observada a banda amida B, que deveria estar na região próxima a 3100 cm^{-1} .

5.2.2. Análise elementar

Os dados de análise elementar da PUR estão na Tabela 5.7 (p. 77). Para a realização dos cálculos de composição percentual, tem-se como ponto de partida a fórmula mínima dos reagentes analisados na seção 5.1.1 (p. 52-53) e de que a taxa de conversão dos monômeros em polímero é total. Esta última hipótese é passível de comprovação, embora seja este o procedimento comumente adotado na literatura. Conforme demonstrado nos espectros IR na seção anterior, verificou-se que a PUR produzida não é linear e, portanto, calculou-se também os valores percentuais dos elementos da PUR com ligações alofanato. Também são apresentados para fins de comparação os valores de desvio aparente obtidos a partir dos dados das sínteses de Yeon et al.²³ e Chen et al.²⁴

Tabela 5.7 Análise elementar de C, H e N da PUR e desvio aparente*.

Amostra	C/%	H/%	N/%
PUR			
obtido	66,7	10,0	5,16
esperado (linear)	65,8	10,3	3,57
alofanato	66,2	9,72	4,82
$d_{linear}/\%$	1,37	3,00	44,5
$d_{alofanato}/\%$	0,801	0,517	7,05
Yeon et al.²³			
$d/\%$	1,00	7,50	0,00
Chen et al.²⁴			
$d/\%$	0,167	0,195	1,98

* $\overline{M}_n$ (PTMO) $\sim 955 \text{ g mol}^{-1}$

Os cálculos envolvendo o grupo alofanato consideraram a composição da PUR como 3 HMDI:1 PTMO :1 BD, cuja relação estequiométrica para a síntese da PUR linear era 2 HMDI:1 PTMO:1 BD, ou seja, parte do PTMO e do BD não reagiu devido ao consumo de HMDI pela reação com a uretana. A reação de polimerização deve ter ocorrido segundo o esquema proposto na Figura 5.18 (p. 78).

Figura 5.18. Equações das prováveis reações de polimerização da PUR com formação de alofanato.

Observa-se que, especialmente em relação ao nitrogênio, os valores produzidos pela presença de ligações alofanato possuem um desvio aparente muito menor que a PUR linear. Comparando-se os valores percentuais de carbono e hidrogênio, verifica-se que estes têm menor desvio aparente que os obtidos pelos autores citados acima. No trabalho de Yeon et al.,²³ estes valores apresentam um certo teor de enxofre, que é incompatível com a classificação dada pelos autores à amostra, onde não haveria a incorporação do BES.

A formação do alofanato é citada por Stevens²⁷ como muito comum em síntese de PUR acima da temperatura ambiente. Mark et al.²⁸ asseguram que a formação de alofanato e biureto se dá acima de 100 °C e Heintz et al.²⁹ afirmam que a formação de alofanato abaixo de 108 °C é muito baixa. Tal reação não foi observada por Yeon et al.,²³ Chen et al.,²⁴

Grasel e Cooper³⁰ e Okkema et al..³¹ Postula-se que a reação de formação do alofanato é devida ao excesso de diisocianato ou à baixa reatividade do diisocianato com os grupos hidroxila, que passaria a reagir com a uretana, formando o alofanato, embora na escala de reatividade do isocianato apresentada na seção 2.2.1 (p. 5) a uretana é o grupo menos reativo com o isocianato.

5.2.3. DSC

As curvas DSC da PUR estão na Figura 5.19 (p. 80). A curva DSC da PUR no modo de aquecimento apresenta um pico endotérmico entre aproximadamente -20 e 25 °C, mesma região da fusão do PTMO, conforme mostrado na Figura 5.20 (p.80). No modo de resfriamento, observam-se dois picos exotérmicos de cristalização entre 0 e -25 °C. Este comportamento pode estar relacionado à cristalização de duas fases diferentes ou de processos de cristalização primária e secundária. Tal observação permite inferir que o segmento flexível, comumente associado ao PTMO, apresenta baixa cristalinidade, enquanto que o segmento rígido, associado ao isocianato e extensor de cadeia, não apresenta cristalinidade alguma. O fato do segmento rígido não apresentar cristalinidade pode se explicar devido a dois fatores: a baixa porcentagem do isômero *trans-trans* do HMDI, principal responsável pela formação de domínios cristalinos na PUR através das ligações de hidrogênio uretânicas,³² e as ligações alofanato formadas, que diminuem a quantidade de grupos uretânicos disponíveis para a formação de ligações de hidrogênio. Em PUR derivadas do HMDI, tal fato já foi relatado por Chen et al.²⁴ e Lelah e Cooper.³³

Calculando-se a cristalinidade do polímero conforme explicado na seção 5.1.3 (p. 68), considerando-se que o PTMO é o responsável pela cristalinidade observada, usando-se $x_{PTMO} = 0,2$, determinada a partir da composição elementar da PUR, e $\Delta H_{fus,DSC} = 41 \text{ J g}^{-1}$ da PUR, obteve-se um valor de $x_c = 4,1\%$.

Figura 5.19. Curvas DSC da PUR nos modos de: a. resfriamento a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$; b. aquecimento a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (2° aquecimento).

Figura 5.20. Curvas DSC no modo de aquecimento a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (2° aquecimento) de: a. PTMO; b. PUR.

Seymour e Cooper³⁴ verificaram em PUR aromáticas a presença de 3 regiões distintas na curva DSC: a primeira em torno de 70°C , estaria

relacionada à mistura dos segmentos rígido e flexível, bem como a segunda transição, em torno de 160 °C, enquanto que a terceira, em torno de 185 °C, estaria relacionada à fusão do segmento rígido da PUR. Foi verificado também que o tratamento térmico possibilitava o deslocamento da primeira transição para a região da segunda, tornando-as uma única transição observada. Como dito acima, não foram observadas nenhuma destas 3 regiões descritas, devido à diferente estrutura formada pela PUR.

5.2.4. TG

As curvas TG da PUR em atmosfera de nitrogênio e ar sintético estão dadas na Figura 5.21, enquanto que as curvas DTG correspondentes estão na Figura 5.22 (p.82). Os dados de ambas estão listados na Tabela 5.8 (p. 82).

Figura 5.21. Curvas TG de PUR em atmosfera de nitrogênio (—) e ar sintético (----) (20 °C min⁻¹, resolução 3).

Figura 5.22. Curvas DTG de PUR em atmosfera de nitrogênio (—) e ar sintético (---) ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resolução 3).

Tabela 5.8. Dados de decomposição térmica da PUR em diferentes atmosferas a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e resolução 3 (α : porcentagem de massa perdida; ΔT_d : intervalo de temperatura de decomposição).

Atmosfera	α / %	ΔT_d / $^{\circ}\text{C}$	Resíduo a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ / %
N_2	43,5	254-349	
	53,0	349-600	3,5
ar sintético	31,6	163-350	
	11,0	350-397	
	34,5	397-480	
	18,1	480-600	4,8

As PUR, em geral, se decompõem em duas ou três etapas em atmosfera inerte.³⁵⁻⁴³ Existe uma certa diferença entre as temperaturas de decomposição apresentadas na literatura, devida principalmente a diferenças estruturais das amostras estudadas.

A PUR apresenta duas etapas de decomposição térmica em atmosfera de nitrogênio, sendo que a primeira corresponde a 43,5% de

perda de massa e a segunda a 53,0%, com um resíduo de 3,5%. Em ar sintético, o perfil de decomposição possui quatro etapas, cujo mecanismo deve ser mais complexo que o da decomposição em nitrogênio. Aparentemente, a primeira etapa de decomposição em nitrogênio se dividiria em duas quando ocorre em ar sintético, pois a quantidade de massa perdida é aproximadamente igual (42,6% em ar e 43,5% em nitrogênio); a segunda etapa em nitrogênio também se dividiria em duas (52,6% em ar e 53,0% em nitrogênio), embora apresentem temperaturas de decomposição deslocadas.

O espectro PA-IR do produto resultante da primeira etapa de decomposição da PUR em nitrogênio (isoterma a 290 °C em nitrogênio durante 2 h) é mostrado na Figura 5.23. Pela análise deste espectro e do espectro do PTMO, nota-se que estes tem um perfil semelhante, a exceção das bandas em 1660 e 1704 cm^{-1} , presentes no espectro do primeiro. Tais bandas devem ser resíduo da uretana e/ou alofanato. Isto indica que o segmento uretânico do polímero se decompõe inicialmente. Não foi possível a obtenção do espectro do resíduo a 600 °C.

Figura 5.23. Espectros PA-IR: a. PUR após decomposição a 290 °C em nitrogênio; b. PTMO.

A decomposição da PUR em atmosfera inerte inicia-se em 254 °C, temperatura esta cerca de 20 °C acima da qual o PTMO se decompõe. Pelos cálculos baseados na composição da PUR (3 HMDI:1 PTMO:1 BD), verificou-se que a primeira etapa corresponderia à decomposição do segmento contendo HMDI (43,0% contra 43,5% da curva TG) e a segunda etapa à decomposição do PTMO e BD (57,0% contra 53,0% da curva TG) ou do PTMO exclusivamente (52,0%), desconsiderando-se o resíduo (cerca de 3,5%).

Na literatura existem alguns mecanismos propostos pelos quais as PUR podem se decompor termicamente:³⁵⁻³⁷

- 1) cisão (dissociação), formando os precursores:

- 2) dissociação via um estado de transição com um anel de 6 membros:

- 3) saída de CO₂, via um estado de transição com um anel de 4 membros:

O mecanismo de decomposição mais aceito é o (1), que é a reação de depolimerização da PUR,³⁵⁻³⁷ confirmado pela observação do espectro da Figura 5.23 (p. 83).

Ravey e Pearce ³⁷ estudaram a decomposição térmica de espumas de PUR com ligações biureto por meio de pirólise acoplada à cromatografia a gás, GC-MS, TG e análise elementar e propuseram que ambos os mecanismos (1) e (2) ocorrem, embora o primeiro seja mais rápido que o segundo.

5.2.4.1. Cinética de decomposição térmica por TG

As curvas TG de decomposição térmica da PUR obtidas em diferentes condições de razão de aquecimento estão dadas nas Figuras 5.24 (p. 85) e 5.25 (p. 86), respectivamente com razão de aquecimento constante e com resolução variável. Os dados de cinética de decomposição térmica da PUR estão na Tabela 5.9 (p. 87). A Figura 5.26 (p.86) mostra um exemplo de gráfico de $\ln\left(\frac{q}{T^2}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right)$, donde são calculados os parâmetros cinéticos da Tabela 5.9.

Figura 5.24. Curvas TG de PUR em atmosfera de nitrogênio com as seguintes razões de aquecimento: (—) 1 °C min⁻¹; (---) 2 °C min⁻¹; (·····) 5 °C min⁻¹; (-·-·-) 10 °C min⁻¹.

Figura 5.25. Curvas TG de PUR em atmosfera de nitrogênio a 20 °C min⁻¹ com diferentes resoluções: (—) 2; (---) 3; (— · — · —) 4; (·····) 5.

Figura 5.26. Gráfico de $\ln\left(\frac{q}{T^2}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right)$ para a primeira etapa de decomposição da PUR em atmosfera de nitrogênio, com resolução variável.

Tabela 5.9. Parâmetros cinéticos calculados a partir do método de Salin e Seferis⁴⁴ (q_i : razão de aquecimento especificada pelo operador; res : resolução; q_{min} : razão de aquecimento mínima; T_{max} : temperatura absoluta no máximo de perda de massa; E_a : energia de ativação; n : ordem de reação; A : fator pré-exponencial de Arrhenius).

$q_i / \text{K min}^{-1}$	res	$q_{min} / \text{K min}^{-1}$	T_{max} / K	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	n	$\log A$	Etapa
20	2	9,4	605	153	0,65	12,8	1
	3	3,7	589		0,52	12,8	
	4	1,6	571		0,73	12,8	
	5	0,48	557		0,42	12,9	
10	-	10	599	150	0,76	12,8	1
5	-	5,0	590		0,53	12,7	
2	-	2,0	566		0,70	12,7	
1	-	1,0	564		0,82	12,7	
20	2	11	686	167	1,7	12,3	2
	3	5,0	678		0,7	12,2	
	4	2,2	651		2,0	12,3	
	5	0,96	646		1,7	12,3	
10	-	10	681	206	1,8	15,2	2
5	-	5,0	682		3,7	14,8	
2	-	2,0	662		2,5	14,9	
1	-	1,0	652		2,7	14,9	

Dos dados da Tabela 5.9, nota-se o efeito da resolução na razão de aquecimento e na temperatura do máximo de perda de massa, que diminuem à medida que a resolução aumenta, de acordo com o princípio da técnica. As energias de ativação calculadas para a primeira etapa de decomposição são próximas, enquanto que para a segunda são maiores para os experimentos com razão de aquecimento constante, que tem uma dispersão dos dados maior para esta etapa. A ordem de reação para a primeira etapa é aproximadamente igual a 1; na segunda etapa a variação é muito grande, não devendo haver significado físico algum neste parâmetro.

Segundo Denq et al.,⁴⁵ reações de ordem zero, em polímeros, são aquelas em que há a cisão dos meros da extremidade da cadeia (depolymerização ou *unzipping*), de primeira ordem aquelas em que ocorre a quebra aleatória das ligações da cadeia principal e de segunda ordem aquelas em que dois segmentos poliméricos colidem simultaneamente, cindindo parte da cadeia.

Os valores de energia de ativação são concordantes com valores obtidos para as amostras comerciais Tecoflex,⁴⁰ análogos estruturais das PUR deste trabalho: na primeira etapa de decomposição, entre 108 e 156 kJ mol⁻¹ e, na segunda etapa, entre 151 e 226 kJ mol⁻¹. Kutty et al.,⁴¹ Corrêa et al.⁴² e Suhara et al.⁴³ mostraram que nas condições iniciais de decomposição, a reação é de primeira ordem, o que concorda com os valores calculados para a primeira etapa de decomposição.

A Tabela 5.10 mostra os resultados calculados a partir do método desenvolvido por Dobkowski e Rudnick (método D&R).⁴⁶

Tabela 5.10. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados considerando as condições iniciais de decomposição térmica da PUR.

$q_i / \text{K min}^{-1}$	T_i / K	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A_i$
1	464	117	12,1
2	473		
5	486		
10	499		

Por se tratarem de modelos diferentes e de estágios diferentes da reação (o produto de decomposição é diferente em cada um dos estágios), além da cinética de difusão do material, os valores de energia de ativação para o início de decomposição são menores que os valores da mesma na temperatura do máximo de decomposição da primeira etapa.

Na Tabela 5.11 está o cálculo de tempo de vida da PUR, conforme o método D&R.

Tabela 5.11. Tempo de vida da PUR calculada segundo o método D&R (a: ano; d: dia)

T/°C	t
25	6,2 x 10 ² a
50	16 a
100	17 d
150	4,5 h
200	8,0 min

O tempo de vida no método D&R é definido como o critério de falha no qual há o início de perda de massa na dada temperatura. Isto é particularmente útil na avaliação de tempo-temperatura de processamento de materiais poliméricos. As suposições envolvidas neste modelo são: 1. a reação de decomposição térmica nas condições iniciais segue uma cinética de primeira ordem, o que é atestada pela ordem de reação calculada na Tabela 5.9 (p. 87) para a primeira etapa de decomposição; 2. a variação de massa é muito próxima a zero, o que é particularmente verdadeiro no caso da T_i ; 3. a extrapolação de dados obtidos a altas temperaturas (p. ex. em torno de 250 °C) para regiões de temperaturas mais baixas (p. ex. a 25 °C) não leva em conta possíveis transições de fase envolvidas no intervalo entre estas temperaturas, além da linearidade da equação de Arrhenius ser válida, em geral, em intervalos estreitos de temperatura.⁴⁶⁻⁵¹

Há muitas discussões na literatura a respeito da cinética de decomposição térmica de sólidos.⁴⁸⁻⁵⁵ Um dos pontos de controvérsia é a respeito dos modelos desenvolvidos para tais estudos fazerem uso dos mesmos parâmetros de cinética de reações de fase gasosa. Um outro ponto é o emprego da cinética isotérmica ou não-isotérmica (dinâmica) ou da aplicação de um método integral ou diferencial de cálculo. Há ainda aqueles que defendem que não há significado físico algum para os parâmetros cinéticos calculados, tendo apenas um significado matemático. O método D&R foi criticado em artigo publicado por Budrugaac,⁵⁴ artigo que foi respondido pelos autores do método.⁵⁵

5.3. PUR sulfonada

5.3.1. Espectroscopia vibracional

Os espectros vibracionais da PUR sulfonada estão dados nas Figuras 5.27 e 5.28 (p. 92). As bandas de estiramento do sulfonato, especialmente a do estiramento simétrico no espectro Raman, que tinha uma intensidade forte no espectro do BES, não aparece tão forte, devido especialmente à baixa concentração de grupos sulfonato na amostra (razão molar cerca de 0,1 calculada a partir da composição do polímero, como será explicado na seção seguinte). Além disso, há a banda muito forte do estiramento COC dos grupos éter e uretânicos na região de 1040 a 1120 cm^{-1} , que se superpõe à banda do sulfonato.

Utilizando-se a banda em 1320 cm^{-1} como referência,¹⁰ banda atribuída ao $\nu(\text{CC anel})$, comparou-se as intensidades relativas das bandas no espectro PA-IR da PUR e PUR sulfonada:

- bandas mais intensas da PUR: 1550, 1560, 1630 e 3336 cm^{-1} ;
- bandas mais intensas da PUR sulfonada: 960, 982, 1036, 1114, 1228, 1245, 1271, 1352, 1445, 1692, 1714, 1720 e 2796 cm^{-1} .

O resultado observado foi o mesmo quando utilizou-se a banda em 900 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_s(\text{CC do anel})$. As bandas mais intensas no espectro da PUR são as correspondentes ao alofanato e bandas amida A e II, enquanto que o da PUR sulfonada são as correspondentes aos grupos COC, sulfonato, amida I e grupo CH_2 .

Figura 5.27. Espectro Raman da PUR sulfonada.

Figura 5.28. Espectro PA-IR da PUR sulfonada.

Tabela 5.12. Número de ondas vibracionais (cm^{-1}) das bandas da PUR sulfonada, intensidades relativas e tentativa de atribuição.^{5-6,8-12,16-25,30-32}

Raman	IR	Tentativa de atribuição
626 (m)		amida IV / amida VI
	774 (f)	ν_s (OSO)
799 (m)		ν_s (CC anel)
828 (m)		ρ (CH_2)
896 (f)	897 (f)	ν_a (CC anel)
	960 (f)	
984 (f)	982 (m)	ν_s (COC)
1036 (m)	1037 (o)	ν_s (SO_3)
1105 (f)	1114 (F)	ν_a (COC)
1152 (f)		
	1228 (F)	ν (CN)
	1245 (F)	ν [C(=O)-O] / ν_a (SO_3)
1262 (m)	1271 (f)	ω (CH_2)
1296 (m)		amida III
1304 (f)		
	1319 (f)	ν (CC anel)
1352 (m)	1352 (m)	ω (CH_2)
1441 (m)	1445 (m)	δ (CH_2)
1479 (o)		δ (CH_2)
	1552 (F)	amida II
1649 (f)	1628 (F)	ν (C=O alofanato)
	1692 (m)	ν (C=O c/ ligação de H)
	1714 (m)	ν (C=O c/ ligação de H)
	1720 (m)	amida I
2803 (f)	2796 (f)	combinação
2854 (F)	2852 (m)	ν_s (CH_2)
2926 (F)	2926 (F)	ν_a (CH_2)
	3349 (F)	amida A

Em geral, os estudos de espectroscopia vibracional dos ionômeros de PUR se dão pela análise das bandas amida A, amida I e as respectivas bandas com ligação de hidrogênio - verifica-se a relação de intensidades entre as bandas livre e com ligação de hidrogênio, a fim de avaliar se o grau de ligação de hidrogênio da carbonila diminuiu, ou seja, se parte dos hidrogênios uretânicos que estavam envolvidos na ligação de hidrogênio com a carbonila passaram agora a interagir com os grupos sulfônicos.^{23,28-30} Nos espectros da PUR sulfonada, observou-se um aumento da intensidade da carbonila livre (1720 cm^{-1} , banda amida I) em relação à carbonila com ligação de hidrogênio (1714 e 1692 cm^{-1}). Não foi possível observar a variação de intensidade na banda amida A, devido ao fato de ser uma banda larga e forte.

5.3.2. Análise elementar

Os dados de análise elementar da PUR sulfonada estão na Tabela 5.13 (p. 95). Também nos espectros IR da PUR sulfonada observam-se as bandas do alofanato, o que indica que os cálculos da composição devem levar em conta as mesmas premissas usadas na PUR (seção 5.2.2, p. 76). Os valores de desvio aparente obtidos a partir dos dados das sínteses de Yeon et al.²³ e Chen et al.²⁴ também são apresentados.

Tabela 5.13 Análise elementar de C, H, N e S da PUR sulfonada e desvio aparente*.

Amostra	C/%	H/%	N/%	S/%
PUR sulfonada				
obtido	65,5	10,2	4,27	0,610
esperado (linear)	64,1	10,1	3,81	1,00
alofanato	66,2	10,1	4,55	0,660
$d_{linear}/\%$	2,18	0,990	12,1	39,0
$d_{alofanato}/\%$	1,06	0,990	6,15	7,58
Yeon et al.²³				
$d/\%$	2,80-2,91	3,85-8,86	8,93-10,7	11,4-58,3
Chen et al.²⁴				
$d/\%$	0,800	2,12	13,6	1,05

* $\overline{M}_n$ (PTMO) $\sim 955 \text{ g mol}^{-1}$

Nota-se da Tabela 5.13 que os valores de desvio aparente levando em conta as ligações alofanato são menores que os valores para a PUR sulfonada linear. Os valores obtidos por Yeon et al.²³ são todos acima do desvio aparente da PUR sulfonada e vale ressaltar que o intervalo colocado na Tabela 5.13 refere-se a várias proporções de BES utilizadas na síntese da PUR aromática sulfonada.

Pelos cálculos feitos a partir dos dados da Tabela 5.13, pode-se supor que a composição da PUR sulfonada seja a seguinte: 6 HMDI:2 PTMO:1 BES: 1BD, sendo que para a síntese do polímero foi usada a seguinte proporção: 4 HMDI:2 PTMO:1 BES:1 BD. Novamente, o HMDI reage com a uretana formada, produzindo alofanato. A reação de polimerização deve ser similar à proposta na Figura 5.18 (p. 78), substituindo-se uma das moléculas de BD por BES.

A análise elementar não é muito utilizada por diversos autores para caracterização dos ionômeros, sendo que muitos se limitam a analisar a

quantidade de S presente na amostra. Jayakumar et al.⁵⁶ apresenta somente os valores percentuais de C, H e S, não apresentando os valores percentuais de N, que são os que permitem avaliar se há reações laterais ou não, conforme discutido acima.

5.3.3. DSC

As curvas DSC da PUR sulfonada e da PUR no modo de aquecimento e resfriamento estão ilustradas nas Figuras 5.29 e 5.30 (p. 96 e 97), respectivamente. O perfil destas curvas parece estar mais associado ao PTMO que ao BES. No modo de aquecimento pode ser observado o pico de fusão da espécie entre -25 e 20 °C e no resfriamento o pico exotérmico da cristalização entre 0 e -30 °C. O grau de cristalinidade calculado para a PUR sulfonada, a partir da fração molar do PTMO ($x_{\text{PTMO}} = 0,2$) e $\Delta H_{\text{fus,DSC}} = 45,0$ J g⁻¹ é $x_c = 4,5\%$, praticamente igual ao da PUR (4,1%), principalmente quando considera-se a incerteza no cálculo da área das curvas DSC (entalpias), indicando que esta diferença não é significativa.

Figura 5.29. Curvas DSC de aquecimento a 10 °C min⁻¹ de: a. PUR sulfonada; b. PUR.

Figura 5.30. Curvas DSC de resfriamento a $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de: a. PUR sulfonada; b. PUR.

5.3.4. TG

A PUR sulfonada apresentou, em atmosfera de nitrogênio, três etapas de decomposição térmica (curva TG na Figura 5.31 e DTG na Figura 5.32, p. 98), diferentemente da PUR que apresentou apenas duas (Figura 5.33, p. 99). Em atmosfera de ar sintético, esta também apresentou quatro etapas (curva TG na Figura 5.31 e DTG na Figura 5.32, p. 98), como a PUR (Figura 5.34, p. 99). Os dados de decomposição térmica estão na Tabela 5.14 (p. 100).

O critério de estabilidade térmica adotado considera como a temperatura inicial de decomposição, tomada como o ponto na curva DTG onde esta deixa de ser zero.

Figura 5.31. Curvas TG da PUR sulfonada em atmosfera de nitrogênio (—) e ar sintético (---) ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resolução 3).

Figura 5.32. Curvas DTG da PUR sulfonada em atmosfera de nitrogênio (—) e ar sintético (---) ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resolução 3).

Figura 5.33. Curvas DTG da PUR (—) e da PUR sulfonada (---) em atmosfera de nitrogênio ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resolução 3).

Figura 5.34. Curvas DTG da PUR (—) e da PUR sulfonada (---) em atmosfera de ar sintético ($20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, resolução 3).

Tabela 5.14. Dados de decomposição térmica da PUR sulfonada em diferentes atmosferas a 20 °C min⁻¹ e resolução 3 (α : porcentagem de massa perdida; ΔT_d : intervalo de temperaturas de decomposição).

Atmosfera	α / %	ΔT_d / °C	Resíduo a 600 °C / %
N ₂	22,5	262-335	3,0
	58,9	335-424	
	15,6	424-600	
ar sintético	44,6	175-372	4,4
	25,1	372-434	
	9,28	434-478	
	16,6	478-600	

Pelos dados da Tabela 5.14 e Figuras 5.33 e 5.34 (p. 99), nota-se que a PUR sulfonada é mais resistente termicamente que a PUR, isto é, decompõe-se a uma temperatura inicial maior. O espectro PA-IR da amostra após a decomposição a 290 °C em atmosfera de nitrogênio está mostrado na Figura 5.35 (p. 101). Este espectro mostra ser bem mais complexo que o espectro da PUR parcialmente decomposta (Figura 5.23 a, p. 83): são observadas as bandas do PTMO, bem como bandas do segmento uretânico e do grupo sulfonato.

Mequanint et al.⁵⁷ estudaram a decomposição térmica por TG de um ionômero fosfatado de PUR e verificaram que, em atmosfera de nitrogênio, o polímero se decompunha em 3 etapas, sendo que a primeira correspondia à decomposição do segmento fosfatado, que ocorria a temperaturas mais baixas que a decomposição da PUR sem este segmento, e que este funcionava como uma espécie de retardante de chama, aumentando a quantidade de resíduo ao final do experimento. Em atmosfera de ar, o perfil das curvas TG era semelhante ao das curvas em nitrogênio.

Figura 5.35. Espectro PA-IR da PUR sulfonada após decomposição a 290°C.

5.3.4.1. Cinética de decomposição térmica por TG

Os dados de cinética de decomposição térmica em nitrogênio da PUR sulfonada estão na Tabela 5.15 (p. 103). Nas Figuras 5.36 e 5.37 (p. 102) estão ilustradas as curvas TG da PUR sulfonada com razão de aquecimento constante e com resolução variável, respectivamente.

Figura 5.36. Curvas TG de PUR sulfonada em atmosfera de nitrogênio com as seguintes razões de aquecimento: (—) $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; (---) $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; (-----) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; (— · —) $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.37. Curvas TG de PUR sulfonada em atmosfera de nitrogênio a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com diferentes resoluções: (—) 2; (---) 3; (-----) 4; (— · —) 5.

Tabela 5.15. Parâmetros cinéticos calculados a partir do método de Salin e Seferis⁴⁴.

$q_i/\text{K min}^{-1}$	res	$q_{min}/\text{K min}^{-1}$	T_{max}/K	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	n	$\log A$	Etapa
20	2	13	608	147	1,0	12,5	1
	3	7,4	590		0,68	12,5	
	4	3,4	578		0,65	12,5	
	5	1,2	563		0,76	12,5	
10	-	10	592	153	1,1	13,2	1
5	-	5,0	582		0,94	13,2	
2	-	2,0	562		0,96	13,3	
1	-	1,0	557		0,89	13,3	
20	2	12	648	180	0,38	14,3	2
	3	5,2	629		0,93	14,3	
	4	2,1	612		0,85	14,3	
	5	0,58	598		0,86	14,3	
10	-	10	641	197	1,5	15,8	2
5	-	5,0	631		1,4	15,8	
2	-	2,0	612		0,59	15,8	
1	-	1,0	605		0,79	15,8	
20	2	10	677	210	3,1	16,0	3
	3	5,0	663		3,0	16,1	
	4	2,1	650		3,3	16,0	
	5	0,72	633		3,6	16,1	
10	-	10	676	165	2,3	12,4	3
5	-	5,0	662		3,2	12,4	
2	-	2,0	644		4,6	12,7	
1	-	1,0	631		4,7	12,7	

A análise destes dados permite verificar que somente a primeira etapa tem ordem de reação em torno de 1; a segunda e terceira etapas possuem uma variação grande nos valores de ordem de reação. Quanto às energias de ativação, a primeira etapa apresenta valores bem próximos para os

experimentos com e sem resolução, como no caso da PUR, enquanto que as outras duas etapas já apresentam valores um pouco mais dispersos.

A Tabela 5.16 mostra os resultados calculados a partir do método desenvolvido por Dobkowski e Rudnick (método D&R).⁴⁶

Tabela 5.16. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados considerando as condições iniciais de decomposição térmica da PUR sulfonada.

$q_i / \text{K min}^{-1}$	T_i / K	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A_i$
1	467	120	12,2
2	493		
5	496		
10	499		

O valor de energia de ativação é muito próximo ao valor obtido nas mesmas condições para a decomposição da PUR (117 kJ mol^{-1}).

Na Tabela 5.17 está o cálculo de tempo de vida da PUR sulfonada, conforme o método D&R.

Tabela 5.17. Tempo de vida da PUR sulfonada calculada segundo o método D&R (a: ano; d: dia)

$T/^{\circ}\text{C}$	t
25	$1,2 \times 10^3 \text{ a}$
50	28 a
100	26 d
150	6,5 h
200	11 min

Comparando-se os tempos de vida calculados para a PUR sulfonada e para a PUR (Tabela 5.11, p. 89) vemos que a PUR sulfonada possui um tempo de vida maior (quase o dobro para temperaturas menores de 100°C). A sulfonação da PUR confere uma maior durabilidade ao polímero, levando em conta que as aproximações do modelo discutidas na seção 5.2.4.1 (p. 89) sejam verdadeiras.

5.4. PUR sulfonada substituída por cátions (Li^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+})

5.4.1. Espectroscopia vibracional

Conforme citado anteriormente,^{5,8,12} é de se esperar que a banda de estiramento do grupo sulfonato seja ligeiramente afetada com a substituição do contra-íon. Observou-se um pequeno deslocamento do número de ondas da banda de estiramento simétrico do sulfonato, em torno de 1035 cm^{-1} , em função do cátion substituinte (Tabela 5.18 na p. 104 e Figuras 5.38 e 5.39). Esta variação, no entanto, é pequena e pouco precisa, pois trata-se de uma banda relativamente larga. Trabalhos envolvendo outros ionômeros sulfonados⁵⁸⁻⁶⁰ indicam que a mudança do cátion gera uma diferente interação com o grupo sulfonato e tão mais forte a interação, menor a frequência do estiramento.

Figura 5.38. Espectro Raman da PUR sulfonada substituída: a. H^+ ; b. Li^+ ; c. Na^+ ; d. K^+ ; e. Ca^{2+}

Figura 5.39. Espectro PA-IR da PUR sulfonada substituída: a. H^+ ; b. Li^+ ; c. Na^+ ; d. K^+ ; e. Ca^{2+}

Tabela 5.18. Número de ondas (cm^{-1}) da banda de estiramento simétrico do sulfonato em função do contra-íon.

Amostra	Raman	IR
PUR sulfonada- H^+	1033	1036
PUR sulfonada- Li^+	1037	1041
PUR sulfonada- Na^+	1035	1039
PUR sulfonada- K^+	1034	1038
PUR sulfonada- Ca^{2+}	1036	1040

Segundo os dados da Tabela 5.18, a interação com o grupo sulfonato se dá em função do tamanho do íon: quanto maior o íon, menor a interação, isto é, menor o deslocamento observado. Os raios iônicos, dados em pm, são: Li^+ , 60; Na^+ , 95; Ca^{2+} , 99; K^+ , 133.

5.4.2. DSC

A mudança dos cátions na PUR sulfonada produziu deslocamentos nas temperaturas do pico, tanto de cristalização quanto de fusão, bem como nos valores de entalpia (Figura 5.40, p. 108). A Tabela 5.19 (p. 109) mostra os dados obtidos das curvas DSC das amostras com diferentes cátions, bem como os dados do PTMO e da PUR. Os valores de entalpia mostrados seguem a convenção termodinâmica (endotérmico: absorção de calor, sinal positivo).

Figura 5.40. Curvas DSC no modo de aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (2° aquecimento) das PUR sulfonadas com diferentes contra-íons: (—) H^{+} ; (---) Li^{+} ; (— — —) Na^{+} ; (— — —) K^{+} ; (-□-) Ca^{2+} .

O baixo teor de sulfonação (cerca de 10%) e a substituição pelos diferentes contra-íons afetam pouco as temperaturas de fusão das amostras, bem como as respectivas entalpias (Tabela 5.19, p. 109). A PUR sulfonada- Li^{+} possui entalpia de transição ligeiramente maior em relação às PUR sulfonadas com outros contra-íons, possivelmente com uma interação maior dos íons Li^{+} com o segmento de PTMO, fato observado por Wang et al.,⁶¹ embora dentro do erro experimental isto não ser relevante. A variação do grau de cristalinidade para os outros cátions, no entanto, é muito pequena em relação à PUR sulfonada- H^{+} . Provavelmente, os cátions não desempenham um papel determinante em tal propriedade, devendo o Li^{+} ter uma interação pouco maior com o PTMO.

Tabela 5.19. Temperaturas do pico de fusão (T_p), entalpia de transição (ΔH) e grau de cristalinidade das amostras ($\Delta H_{\text{fus},100\%} = 201 \text{ J g}^{-1}$).

Amostra/transição	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$	$x_c/\%$
PTMO			
fusão	18 ± 2	25 ± 2	12 ± 1
PUR			
fusão	14 ± 1	41 ± 4	$4,1 \pm 0,4$
PUR sulfonada- H^+			
fusão	12 ± 1	45 ± 4	$4,5 \pm 4$
PUR sulfonada- Li^+			
fusão	15 ± 1	53 ± 5	$5,2 \pm 0,5$
PUR sulfonada- Na^+			
fusão	13 ± 1	47 ± 5	$4,7 \pm 0,4$
PUR sulfonada- K^+			
fusão	13 ± 1	47 ± 5	$4,7 \pm 0,4$
PUR sulfonada- Ca^{2+}			
fusão	14 ± 1	48 ± 5	$4,8 \pm 0,5$

Chen et al.²⁴ observaram as transições vítreas para o PTMO (-85°C), para a PUR baseada em HMDI, PTMO e BD (-61°C) e para o ionômero de PUR baseado em HMDI, BES, PTMO e BD (-76°C), todas estas temperaturas abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado neste estudo.

5.4.3. TG

Diferentemente da PUR sulfonada tendo o H^+ como contra-íon, as PUR sulfonadas com contra-íons metálicos apresentaram duas etapas de decomposição em nitrogênio (Figura 5.41, p. 110). Em ar sintético o comportamento foi semelhante à PUR sulfonada- H^+ (Figura 5.42, p. 110). A

Tabela 5.20 (p. 111) mostra os dados de decomposição térmica da PUR e PUR sulfonada com os diferentes contra-íons.

Figura 5.41. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, res. 3 e atmosfera de nitrogênio das PUR sulfonadas com diferentes contra-íons: (—) H^+ ; (---) Li^+ ; (-----) Na^+ ; (-·-·-) K^+ ; (-□-) Ca^{2+} .

Figura 5.42. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, res. 3 e atmosfera de ar sintético das PUR sulfonadas com diferentes contra-íons: (—) H^+ ; (---) Li^+ ; (-----) Na^+ ; (-·-·-) K^+ e (-□-) Ca^{2+} .

Tabela 5.20. Dados de decomposição térmica das diferentes PUR.

Amostra	T _i (N ₂) / °C	T _i (ar) / °C	Resíduo (N ₂) / %	Resíduo (ar) / %
PUR	254	163	3,5	5,4
PUR sulfonada-H ⁺	262	175	3,0	3,8
PUR sulfonada-Li ⁺	261	181	2,0	3,3
PUR sulfonada-Na ⁺	260	191	2,2	2,6
PUR sulfonada-K ⁺	258	205	1,6	2,8
PUR sulfonada-Ca ²⁺	260	193	2,5	-1,5

A estabilidade térmica em nitrogênio é aproximadamente a mesma para os ionômeros, dado o intervalo de temperatura e a precisão da determinação das temperaturas de decomposição inicial. Em ar sintético, a estabilidade térmica segue a ordem: PUR<H<Li<Na<Ca<K, indicando que quanto maior o raio iônico, maior a estabilidade térmica. A quantidade de resíduo não possui uma variação definida em função do contra-íon. A PUR sulfonada com Ca²⁺ como contra-íon apresentou um ganho de massa ao final do experimento em atmosfera de ar sintético, provavelmente devido à formação de algum óxido metálico e/ou resíduo carbonáceo.

A troca de íons em ionômeros de PUR resulta numa variação na temperatura de decomposição em função do íon presente, conforme observado por Jayakumar et al.⁵⁶

5.4.3.1. Cinética de decomposição térmica por TG da PUR sulfonada substituída com K^+

As Figuras 5.43 e 5.44 (p. 112 e 113, respectivamente) ilustram as curvas TG da PUR sulfonada substituída com K^+ obtidas em diferentes condições de aquecimento e resolução, respectivamente. A Tabela 5.21 (p. 114) apresenta os parâmetros cinéticos calculados para a decomposição da PUR sulfonada com K^+ como contra-íon.

Figura 5.43. Curvas TG de PUR sulfonada- K^+ em atmosfera de nitrogênio com as seguintes razões de aquecimento: (—) $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; (---) $2\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; (— · — · —) $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; (— · — · —) $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 5.44. Curvas TG de PUR sulfonada- K^+ em atmosfera de nitrogênio a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com diferentes resoluções: (—) 2; (- - -) 3; (- - - -) 4; (-·-·-·-) 5.

Tabela 5.21. Parâmetros cinéticos calculados a partir do método de Salin e Seferis.⁴⁴

$q_i / \text{K min}^{-1}$	res	$q_{min} / \text{K min}^{-1}$	T_{max} / K	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	n	$\log A$	Etapa
20	2	11	617	128	1,5	10,5	1
	3	5,8	597		1,7	10,6	
	4	2,3	575		1,8	10,6	
	5	0,69	562		3,3	10,5	
10	-	10	610	124	1,5	10,1	1
5	-	5,0	606		1,6	10,0	
2	-	2,0	581		1,7	10,0	
1	-	1,0	564		1,3	10,1	
20	2	11	683	231	4,7	17,3	2
	3	6,0	664		2,0	17,6	
	4	2,7	659		2,8	17,5	
	5	1,0	651		4,0	17,2	
10	-	10	686	200	3,6	14,8	2
5	-	5,0	663		2,4	15,0	
2	-	2,0	662		3,0	14,7	
1	-	1,0	644		2,5	14,9	

Verifica-se que as energias de ativação para a primeira etapa de decomposição são bem mais baixas que as energias de ativação da PUR e da PUR sulfonada com H^+ como contra-íon. Os valores de ordem de reação calculados têm uma gama de valores muito diversos, o que não deve configurar um parâmetro cinético com significado físico claro.

A Tabela 5.22 (p. 115) mostra os resultados calculados a partir do método D&R.⁴⁵

Tabela 5.22. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados considerando as condições iniciais de decomposição térmica da PUR sulfonada-K⁺.

$q_i / \text{K min}^{-1}$	T_i / K	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\log A_i$
1	483	85,5	7,88
2	499		
5	515		
10	537		

Na Tabela 5.23 está o cálculo de tempo de vida da PUR sulfonada-K⁺, conforme o método D&R.

Tabela 5.23. Tempo de vida da PUR sulfonada-K⁺ calculada segundo o método D&R (a: ano; d: dia)

$T/^\circ\text{C}$	t
25	23 a
50	1,6 a
100	8,4 d
150	7,7 h
200	36 min

O valor de energia de ativação é o mais baixo dentre as amostras estudadas. Comparando-se os tempos de vida desta PUR sulfonada-K⁺, a partir de 150 °C, esta passa a ter um tempo de vida maior que a PUR e a PUR sulfonada-H⁺. Aparentemente, o decaimento exponencial passa a produzir um efeito menor a temperaturas mais altas, prevalecendo o termo do inverso do fator pré-exponencial, o que explica esta inversão a partir de 150 °C. Um dos problemas pode ser o ajuste do modelo, tanto a esta quanto às outras amostras. Os valores produzidos pelo método D&R para a PUR e PUR sulfonada foram próximos, enquanto que para a PUR sulfonada-K⁺ foram bem diferentes aos outros dois polímeros.

5.5. Referências bibliográficas

1. Lattimer, R.P.; Polce, M.J.; Wesdemiotis, C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1998**, 48, 1.
2. Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; Unesp: São Paulo, 1995.
3. www.sigmaaldrich.com, acessado em 20/06/03.
4. Vilar, W.D. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*; Vilar Consultoria: Rio de Janeiro, 2ª ed., 1999.
5. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wilberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Academic Press: Nova Iorque, EUA, 1964.
6. Lambert, J.B.; Shurvell, H.F.; Vervit, L.; Cooks, R.G.; Stout, G.H. *Organic Structural Analysis*; Macmillan: Nova Iorque, EUA, 1976; cap. 4-5.
7. Amaral, L. *Química Orgânica*; Moderna: São Paulo, 2ª ed., 1985; cap. 6.
8. Roeges, N.P.G. *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Compounds*; John Wiley & Sons: Chichester, Inglaterra, 1995.
9. Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S. *Introduction to Spectroscopy: a Guide for Students of Organic Chemistry*; Harcourt Brace College: Fort Worth, EUA, 2ª ed., 1996; cap. 1-2;
10. McCarthy, S.J.; Meijs, G.F.; Mitchell, N.; Gunatillake, P.A.; Heath, G.; Brandwood, A.; Schindhelm, K. *Biomaterials* **1997**, 18, 1387.
11. Nakanishi, K.; Solomon, P.H. *Infrared Absorption Spectroscopy*; Holden-Day: São Francisco, EUA, 2ª ed., 1977.
12. Socrates, G. *Infrared Characteristic Group Frequencies*; John Wiley & Sons: Chichester, Inglaterra, 1980; cap. 16.
13. Mai, K.; Wang, K.; Zeng, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 1608.
14. Martin, D.J.; Meijs, G.F.; Renwick, G.M.; Gunatillake, P.A.; McCarthy, S.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 557.
15. Garret, J.T.; Xu, R.; Cho, J.; Runt, J. *Polymer* **2003**, 44, 2711.

16. Tu, A.T. *Raman Spectroscopy in Biology*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, EUA, 1982; 65-80.
17. Diem, M. *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, EUA, 1993; 204-260.
18. Bower, D.I.; Madams, W.F. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*; University Press: Cambridge, Inglaterra, 1989; 1-40, 212-214, 258-261.
19. Maklakov, L.I.; Furer, V.L.; Alekseev, V.V.; Furer, A.L. *Zh. Prikl. Spekt.* **1979**, 31, 691.
20. Miller, C.E. *Spectrochim. Acta* **1993**, 49A, 621-632.
21. Bezerra, B.A.N. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo; São Paulo, 1996.
22. Lage, L.G. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo; São Paulo, 1999.
23. Yeon, K.-H.; Lee, J.-W.; Lee, J.-S.; Moon, S.-H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1773.
24. Chen, K.-Y.; Kuo, J.-F.; Chen, C.-Y. *Biomaterials* **2000**, 21, 161.
25. Zavodov, I.A.; Maklakov, L.I.; Atovmyan, E.G. *Spectrochim. Acta* **1999**, 29A, 923.
26. *Sadtler Commercial Spectra. Infrared Grating Collection*; Sadtler Research Laboratories: Filadélfia, EUA, 1985.
27. Stevens, M.P. *Polymer Chemistry – An Introduction*; Oxford University: Nova Iorque, EUA, 1999; 378-381, 467.
28. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Kroschwitz, J.I., ed.; John Wiley & Sons: Nova Iorque, EUA, 2ª ed., 1988, 252-253.
29. Heintz, A.M.; Duffy, D.J.; Hsu, S.L. *Macromolecules* **2003**, 36, 2695.
30. Grasel, T.G.; Cooper, S.L. *J. Biomed. Mater. Res.* **1989**, 23, 311.
31. Okkema, A.Z.; Visser, S.A.; Cooper, S.L. *J. Biomed. Mater. Res.* **1991**, 25, 1371.
32. Seneker, S.D.; Born, L.; Schmelzer, H.G.; Eisenbach, C.D.; Fischer, K. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, 270, 543.

33. Lelah, M.D.; Cooper, S.L. *Polyurethanes in Medicine*; CRC: Boca Raton, EUA, 1986.
34. Seymour, R.W.; Cooper, S.L. *Macromolecules* **1973**, 6, 48.
35. Petrović, Z.S.; Zavargo, Z.; Flynn, J.H.; MacKnight, W.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 1087.
36. Grassie, N.; Zulfikar, M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1563.
37. Ravey, M.; Pearce, E.M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 47.
38. Gradwell, M.H.S.; Hourston, D.J.; Pabunruang, T.; Schafer, F.-U.; Reading, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 70, 287.
39. Bajsić, E.G.; Rek, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 864.
40. Lage, L.G.; Kawano, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 910.
41. Kutty, S.K.N.; Chaki, T.K.; Nando, G.B. *Polym. Degrad. Stabil.* **1992**, 38, 187.
42. Corrêa, R.A.; Nunes, R.C.R.; Lourenço, V.L. *Polym. Degrad. Stabil.* **1996**, 52, 245.
43. Suhara, F.; Kutty, S.K.N.; Nando, G.B. *Polym. Degrad. Stabil.* **1998**, 61, 9.
44. Salin, I.M.; Seferis, J.C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, 47, 847.
45. Denq, B.-L.; Chiu, W.Y.; Lin, K.-F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1855.
46. Dobkowski, Z.; Rudnick, E. *J. Thermal Anal.* **1997**, 48, 1393.
47. Laidler, K.J. *Chemical Kinetics*; HarperCollins: Nova Iorque, EUA, 3^a ed., 1987; cap. 2-3.
48. Flynn, J.H. *J. Thermal Anal.* **1988**, 34, 367.
49. Flynn, J.H. *J. Thermal Anal.* **1990**, 36, 1579.
50. Maciejewski, M. *J. Thermal Anal.* **1992**, 38, 51.
51. Flynn, J.H. *J. Thermal Anal.* **1995**, 44, 499.
52. Budrugaec, P.; Petre, A.L.; Segal, E. *J. Thermal Anal.* **1996**, 47, 123.
53. Brown, M.E. *J. Thermal Anal.* **1997**, 49, 17.
54. Budrugaec, P. *J. Thermal Anal. Calorim.* **2001**, 65, 309.
55. Dobkowski, Z.; Rudnick, E. *J. Thermal Anal. Calorim.* **2002**, 69, 693.

56. Jayakumar, R.; Rajkumar, M.; Nagendran, R.; Nanjudan, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 1194.
57. Mequanint, K.; Sanderson, R.; Pasch, H. *Polym. Degrad. Stabil.* **2002**, *77*, 121.
58. Almeida, S.H. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
59. Machado Júnior, C.N. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
60. Delgado, P.G.; Lage, L.G.; Kawano, Y. Trabalho apresentado na 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, QM-170.
61. Wang, H.-H.; Gen, C.-T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 797.

6. IRRADIAÇÃO DE POLIURETANAS POR RADIAÇÃO GAMA

6.1. Radiações de alta energia

As radiações de alta energia compreendem as radiações eletromagnéticas de comprimento de onda menor que 100 Å, ou seja, aquelas situadas na região dos raios X, raios gama e raios cósmicos.¹ Uma das características destas radiações é a de causar uma possível ionização da amostra que as absorve, sendo denominada por este motivo radiação ionizante. Este nome é aplicado tanto à radiação com energia suficiente para produzir um par iônico (ionização) quanto à radiação com energia para produzir excitação eletrônica.²

A radiação ionizante pode ser dividida em duas categorias:

1. diretamente ionizantes – aquelas produzidas por partículas carregadas com energia suficiente para produzir ionização por colisão (elétrons, prótons, partículas alfa e íons pesados);
2. indiretamente ionizantes – aquelas produzidas por partículas eletricamente neutras, como fótons (raios X e gama) - que liberam elétrons secundários - e nêutrons - que liberam núcleos carregados secundários - que por sua vez produzem as excitações e ionizações da amostra.

A principal diferença entre a radiação direta e indiretamente ionizantes é que a última possui um baixo número relativo de colisões, com grande perda de energia por colisão, enquanto que a primeira possui um alto número de colisões, com pequena perda de energia por colisão.

As interações de fótons altamente energéticos com materiais podem se dar por três formas:

1. absorção fotoelétrica, onde o fóton transfere toda a sua energia a um dos elétrons mais internos do átomo, ejetando-o com uma determinada energia cinética. A vacância criada na camada atômica interna é preenchida por um elétron de uma órbita mais externa, com emissão de um fóton na região dos raios X, cuja energia é correspondente à diferença entre os dois níveis eletrônicos.

2. espalhamento Compton, onde o fóton que interage com um elétron da camada externa é espalhado, e este último é ejetado.

3. produção de pares, quando o fóton possui uma energia maior que duas vezes a energia da massa de repouso do elétron ($E > 2m_0c^2$, onde m_0 é a massa de repouso do elétron e c a velocidade da luz no vácuo) para converter espontaneamente em um par elétron-pósitron no campo do núcleo atômico. Esta energia é transferida à amostra e cria-se um positrônio, um estágio anterior ao aniquilamento do elétron pela sua anti-partícula, o pósitron.

Denomina-se dose absorvida a quantidade infinitesimal de energia absorvida por um elemento infinitesimal de massa da amostra. O radionuclídeo ^{60}Co emite, por decaimento radioativo, dois fótons de raios gama de energias 1,17 e 1,33 MeV ($1,87 \times 10^{-13}$ e $2,13 \times 10^{-13}$ J, respectivamente). A atividade da fonte ou taxa de desintegração é o número de desintegrações do radionuclídeo por unidade de tempo. A fonte de ^{60}Co emite, a cada desintegração, 100% de fótons, tem um tempo de meia-vida de 5,3 anos, com 12% de redução anual de atividade.

A vantagem do uso da fonte de ^{60}Co em relação à outra fonte de raios gama comumente usada, a de $^{137}\text{CsCl}$, é que a penetração da radiação na amostra é maior e a uniformidade da dose absorvida também. Em relação ao feixe de elétrons, a fonte de raios gama é mais uniforme e também a penetração da radiação é maior.

6.2. Irradiação de poliuretanas

O uso de radiação de alta energia para esterilização de materiais biomédicos tem sido cada vez maior em relação ao óxido de etileno. Um material esterilizado com óxido de etileno pode gerar problemas ao paciente se houver a liberação de gás eventualmente aprisionado no interior do material.

Na literatura existem vários estudos sobre a interação da radiação com PUR, especialmente as derivadas de isocianato aromático.³⁻¹³ Um tipo de análise muito comum é o do envelhecimento acelerado com radiação UV e vapor d'água, a fim de verificar determinadas características do polímero sob intemperismo. Verificou-se a formação de estruturas quinônicas e oxidação da parte flexível.^{3-7,14-17}

Os efeitos da radiação ionizante (raios X, raios gama e feixe de elétrons) em PUR têm sido estudados.⁸⁻¹³ Ravat et al.⁸ analisaram o efeito de PUR irradiada por feixe de elétrons através de espectroscopia no infravermelho. Foi observado o decréscimo das intensidades das bandas de estiramento NH, CH₂ simétrico e anti-simétrico e C=O com ligação de hidrogênio, e o surgimento da banda de estiramento OH, devido à oxidação da amostra. Mecanismos de formação dos produtos foram propostos. Cooke et al.⁹ pesquisaram o efeito induzido por raios X numa PUR com poliéster como segmento flexível, estudando os radicais formados por ressonância de spin eletrônico (ESR). Pierpoint et al.¹⁰ estudaram o envelhecimento da mesma PUR comercial do trabalho de Cooke et al.⁹ usando feixe de elétrons e radiação gama com várias taxas de dose, em presença e ausência de oxigênio. Concluiu-se que há a formação de ligações cruzadas, tanto em presença quanto em ausência de oxigênio, e que alguns radicais podem reagir com oxigênio, formando radicais peróxi mais estáveis. Shintani et al.¹¹ investigaram as mudanças da PUR após irradiação com raios gama. Amostras com extensor de cadeia 1,4-butanodiol

sofreram degradação, enquanto que amostras sem extensor de cadeia sofreram reticulação. Foi obtida uma relação linear entre a dose de irradiação e o conteúdo residual de radical. Num estudo posterior, Shintani e Nakamura ¹² verificaram o efeito da irradiação de PUR com radiação gama e concluíram que a formação de ligações cruzadas se dá no segmento flexível de PTMO. Para a PUR sintetizada somente com a parte rígida, a formação de ligação cruzada se deu pelo nitrogênio uretânico. Abraham et al. ¹³ estudaram os efeitos de dois processos de esterilização diferentes (radiação gama e óxido de etileno) em dois tipos de PUR comerciais: uma poli(éter-uretana-uréia) aromática e uma poli(uretana-carbonato) alifática. O processo de esterilização por radiação induziu decréscimo na massa molar, aumento na cristalinidade do segmento flexível e na histerese e tensão residuais. As mudanças surgiram a partir da dose de 25 kGy (25 J kg⁻¹). As temperaturas de transição vítrea (T_g) foram afetadas de forma oposta: as PUR aromáticas diminuíram a T_g , enquanto que as PUR alifáticas aumentaram, provavelmente devido à diferença de estrutura química entre elas.

6.3. Materiais e métodos

As PUR irradiadas são as mesmas analisadas no capítulo anterior, mais a amostra comercial Tecoflex EG-80A, produzida pela Thermedics, EUA. As amostras sintetizadas foram irradiadas na forma de pó, obtidos por moagem num almofariz com pistilo, ambos de ágata, enquanto que a amostra comercial foi irradiada na forma de grão, como recebida.

As amostras foram irradiadas dentro de sacos plásticos selados de polietileno no Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CTR-IPEN) numa fonte de ^{60}Co , tipo Gamma-cell 220, da marca Atomic Energy of Canada Ltd., com atividade de 5925 Ci ($2,192 \times 10^{14}$ Bq) e taxa de dose de $4,9 \text{ kGy h}^{-1}$, nas seguintes doses: 25, 50 e 100 kGy.

Os espectros vibracionais foram obtidos nas mesmas condições descritas no capítulo 4, assim como os experimentos de análise térmica (DSC e TG) foram realizados da mesma maneira.

6.4. Resultados e discussão

6.4.1. Espectroscopia vibracional

Os espectros PA-IR foram analisados horas após a irradiação e 7 dias depois. Nos espectros das amostras Tecoflex não houve mudança significativa na posição nem na intensidade relativa das bandas vibracionais. Quanto a PUR e PUR sulfonada, observaram-se mudanças na intensidade relativa da banda em torno de 1715 cm^{-1} , que não estava presente no espectro da amostra logo após a irradiação e que surgiu no espectro após 1 semana, em todas as doses. Isto pode se dar devido a um rearranjo das ligações de hidrogênio no interior da amostra em função do tempo, constituindo um equilíbrio dinâmico.⁸ Para o ionômero, observa-se ainda um aumento na intensidade das bandas em 1037 cm^{-1} .

Quando comparadas as amostras irradiadas com as não-irradiadas, duas semanas após a irradiação, quando não se observou mais mudanças espectrais, usando como referência a banda na região de 1320 cm^{-1} ,¹⁸ tem-se para os espectros vibracionais PA-IR e Raman:

PUR

- dose de 25 kGy: diminuiu a intensidade relativa das bandas em 1115 cm^{-1} (IR) e $1294, 1437, 2799, 2855, 2923\text{ cm}^{-1}$ (Raman);
- dose de 50 kGy: diminuiu a intensidade relativa das bandas em $1115, 1227, 1245$ e 1369 cm^{-1} (IR) e $2799, 2855, 2923\text{ cm}^{-1}$ (Raman);
- dose de 100 kGy: diminuiu a intensidade relativa das bandas em $777, 898, 1115, 1227, 1245$ e 1369 cm^{-1} (IR) e $1294, 1437, 2799, 2855$ e 2923 cm^{-1} (Raman).

PUR sulfonada

- dose de 25 kGy: diminuiu a intensidade relativa das bandas em 1037, 1114, 1228 e 1352 cm^{-1} (IR) e 1296, 1441, 2803, 2854 e 2926 cm^{-1} (Raman);
- dose de 50 kGy: diminuiu a intensidade relativa da banda em 1037 cm^{-1} (IR) e 1296, 1441, 2803, 2854 e 2926 cm^{-1} (Raman);
- dose de 100 kGy: diminuiu a intensidade relativa das bandas em 780, 897, 1114, 1352, 1532 cm^{-1} (IR) e 1296, 1441, 2803, 2854 e 2926 cm^{-1} (Raman).

Tecoflex

- dose de 25 kGy: diminuiu a intensidade relativa da banda em 780, 900, 1370, 1530, 2800, 2859, 2935 e 3316 (IR) e 2800, 2865 e 2923 cm^{-1} (Raman);
- dose de 50 kGy: diminuiu a intensidade relativa das bandas em 780, 900, 1370, 1450, 1667, 2859, 2935 e 3316 cm^{-1} e aumentou em 1697 e 1717 cm^{-1} (IR) e diminuiu em 2800, 2865 e 2923 cm^{-1} (Raman);
- dose de 100 kGy: diminuiu a intensidade relativa das bandas em 780, 900, 1370, 1450, 1667, 2859, 2935 e 3316 cm^{-1} e aumentou em 1697 cm^{-1} (IR) e diminuiu em 2800, 2865 e 2923 cm^{-1} (Raman).

Nas Figuras 6.1 a 6.3 (p. 128 e 129) são apresentados os espectros PA-IR das amostras irradiadas e não-irradiadas (original). De acordo com a tentativa de atribuição de frequências realizada no capítulo anterior para os espectros das amostras não-irradiadas, passaremos a discutir o efeito da dose de irradiação nas amostras.

Na PUR, nota-se que a partir de 25 kGy há a degradação de parte do PTMO, diminuindo a intensidade da banda de estiramento COC. Com doses maiores, de 50 e 100 kGy, nota-se além da banda discutida acima, a diminuição da intensidade das bandas de amida II, V e VII e de estiramento CN e NH, todas envolvendo o grupo uretânico, e as bandas de deformação

angular no plano e “*wagging*” dos grupos CH_2 , além das bandas de estiramento anti-simétrico do C-C do anel e estiramento C-O. Isto indica que além da degradação dos segmentos originários do PTMO e BD, este primeiro responsável pela cristalinidade observada na PUR por DSC, também há uma certa degradação do grupo uretânico. Cabe ressaltar a observação do surgimento de um ombro da banda em 3300 cm^{-1} , na região de $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, proveniente da oxidação do polímero e formação de grupos OH. Isto está de acordo com as observações feitas por Ravat et al.⁸

Para a PUR sulfonada, as observações foram semelhantes, devendo incluir ainda a diminuição na intensidade da banda em 1037 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico dos grupos sulfonato, em todas as doses.

Para a Tecoflex, verifica-se o mesmo efeito da PUR, embora seja observada ainda a diminuição nas bandas de estiramento simétrico e anti-simétrico dos grupos CH_2 nos espectros IR. Observou-se também um aumento na intensidade das bandas em 1697 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=O com ligação de hidrogênio, e 1701 cm^{-1} , banda amida I, a partir da dose de 50 kGy. Isto se deve a um reordenamento das ligações de hidrogênio na amostra, fato também observado por Ravat et al.⁸.

Figura 6.1. Espectros PA-IR da PUR: a. original; b. 25 kGy; c. 50 kGy; d. 100 kGy.

Figura 6.2. Espectros PA-IR da PUR sulfonada: a. original; b. 25 kGy; c. 50 kGy; d. 100 kGy.

Figura 6.3. Espectros PA-IR da Tecoflex EG-80A: a. original; b. 25 kGy; c. 50 kGy; d. 100 kGy.

6.4.2. DSC

As curvas DSC das amostras irradiadas tinham as seguintes características que as diferenciam das amostras não-irradiadas: durante o primeiro aquecimento, a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, dependendo da dose, algumas amostras liberaram uma grande quantidade de calor, em temperaturas acima de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na dose de 25 kGy, a PUR sulfonada e a Tecoflex; na dose de 50 kGy, a PUR e a PUR sulfonada; e na dose de 100 kGy, a PUR e a PUR sulfonada. Tal liberação de calor pode estar associada à recombinação de radicais que podem estar presentes na amostra. Tal fenômeno também é conhecido como cura e é observado na vulcanização da borracha e outros elastômeros. O fato da Tecoflex irradiada a 50 e 100 kGy não apresentar esta liberação de calor pode estar relacionada ao intervalo de tempo em que foram realizadas as análises (intervalo de algumas horas) e a estabilidade dos radicais, ou seja, pode ser que em doses maiores os radicais já teriam se recombinado, antes da execução do

experimento. Ao analisarmos este fenômeno em conjunto com as curvas TG (Figuras 6.11 a 6.16, p. 136 a 138), verificamos que durante este processo não há perda de voláteis (massa) nesta região de temperaturas. As Figuras 6.4 a 6.6 (p. 130 e 131) ilustram o comportamento das amostras irradiadas durante o primeiro aquecimento. Nas Figuras 6.7 e 6.8 (p. 132) estão ilustradas as curvas DSC das amostras de PUR e PUR sulfonadas irradiadas. A Tecoflex é amorfa e não apresenta transição no intervalo estudado. A Tabela 6.1 (p. 134) contém as temperaturas de transição e os valores de entalpia calculados, bem como a porcentagem de cristalinidade das amostras. A porcentagem de cristalinidade da PUR e PUR sulfonada em função da dose de irradiação está dada nas Figuras 6.9 e 6.10 (p. 133).

Figura 6.4. Curvas DSC no modo de aquecimento a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ das PUR não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (- - -) 50 kGy; (- - - -) 100 kGy.

Figura 6.5. Curvas DSC no modo de aquecimento a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ das PUR sulfonadas não irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (····) 50 kGy; (-·-·-·) 100 kGy.

Figura 6.6. Curvas DSC no modo de aquecimento a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ das PUR Tecoflex não irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (····) 50 kGy; (-·-·-·) 100 kGy.

Figura 6.7. Curvas DSC no modo de aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (2° aquecimento) das PUR não irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (— · — · —) 100 kGy.

Figura 6.8. Curvas DSC no modo de aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (2° aquecimento) das PUR sulfonadas não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (— · — · —) 100 kGy.

Figura 6.9. Porcentagem de cristalinidade calculada em função da dose irradiada para a PUR.

Figura 6.10. Porcentagem de cristalinidade calculada em função da dose irradiada para a PUR sulfonada.

Tabela 6.1. Temperaturas do pico de fusão (T_p), entalpia de transição (ΔH) e grau de cristalinidade das amostras ($\Delta H_{fus,100\%}=201 \text{ J g}^{-1}$).

Amostra/transição	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/\text{J g}^{-1}$	$x_c/\%$
PTMO			
fusão	18 ± 2	25 ± 2	12 ± 1
PUR			
fusão	12 ± 1	41 ± 4	$4,1 \pm 0,4$
PUR 25 kGy			
fusão	7 ± 1	35 ± 3	$3,5 \pm 0,3$
PUR 50 kGy			
fusão	5 ± 1	30 ± 2	$3,0 \pm 0,3$
PUR 100 kGy			
fusão	2 ± 1	25 ± 2	$2,5 \pm 0,2$
PUR sulfonada- H^+			
fusão	12 ± 1	45 ± 4	$4,5 \pm 0,4$
PUR sulf. 25 kGy			
fusão	10 ± 1	34 ± 3	$3,4 \pm 0,3$
PUR sulf. 50 kGy			
fusão	8 ± 1	33 ± 3	$3,3 \pm 0,3$
PUR sulf. 100 kGy			
fusão	5 ± 1	30 ± 3	$3,0 \pm 0,3$

Verifica-se que o aumento da dose de irradiação provoca um deslocamento para temperaturas mais baixas nas temperaturas de fusão e de cristalização, bem como uma diminuição na variação de entalpia associada a estas transições, com conseqüente diminuição no grau de cristalinidade, embora tal efeito seja pequeno perante o erro experimental. De acordo com o observado nos espectros vibracionais, onde há oxidação dos grupos CH_2 , especialmente do PTMO, isto diminuiria a cristalinidade do polímero. A decomposição de parte do polímero contribui para a observação deste efeito.

Observou-se que o grau de cristalinidade decai exponencialmente com a dose de irradiação, sendo este decaimento mais acentuado para a PUR sulfonada que para a PUR (Figuras 6.9 e 6.10, p. 133).

6.4.3. TG

A PUR irradiada apresentou de 3 a 4 etapas de decomposição em nitrogênio e de 5 a 6 etapas em ar sintético, contra 2 em nitrogênio e 4 em ar sintético da PUR não-irradiada, como mostrado nas Figuras 6.11 e 6.12 (p. 136)

A PUR sulfonada apresentou 4 etapas em nitrogênio e de 6 a 7 em ar, contra 3 e 4, respectivamente, da PUR sulfonada não-irradiada (Figuras 6.13 e 6.14, p. 137).

A Tecoflex apresentou 2 etapas de decomposição em nitrogênio, tanto a irradiada quanto a não-irradiada, e de 4 a 6 em ar para a irradiada, contra 4 da não-irradiada (Figuras 6.15 e 6.16, p. 138).

Os dados de TG estão na Tabela 6.2 (p. 139). Para comparação foram inseridos também os dados das amostras não-irradiadas.

Figura 6.11. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e res. 3 em atmosfera de nitrogênio das PUR não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (— -- —) 100 kGy.

Figura 6.12. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e res. 3 em atmosfera de ar sintético das PUR não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (— -- —) 100 kGy.

Figura 6.13. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e res. 3 em atmosfera de nitrogênio das PUR sulfonadas não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (----) 100 kGy.

Figura 6.14. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e res. 3 em atmosfera de ar sintético das PUR sulfonadas não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (----) 100 kGy.

Figura 6.15. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e res. 3 em atmosfera de nitrogênio das PUR Tecoflex não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (---) 100 kGy.

Figura 6.16. Curvas TG a $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e res. 3 em atmosfera de ar sintético das PUR Tecoflex não-irradiada e irradiadas: (—) não-irradiada; (---) 25 kGy; (---) 50 kGy; (---) 100 kGy.

Tabela 6.2. Dados de decomposição térmica das PUR irradiadas e não-irradiadas.

Amostra	T _i (N ₂) / °C	T _i (ar) / °C	Resíduo (N ₂) / %	Resíduo (ar) / %
PUR	254	163	3,5	5,4
PUR 25 kGy	252	151	4,1	3,0
PUR 50 kGy	252	143	4,9	2,1
PUR 100 kGy	260	144	6,8	3,0
PUR sulfonada-H ⁺	262	175	3,0	3,8
PUR sulf. 25 kGy	254	207	5,9	5,2
PUR sulf. 50 kGy	253	214	6,5	6,4
PUR sulf. 100 kGy	264	221	6,1	3,3
Tecoflex	246	242	6,2	6,2
Tecoflex 25 kGy	256	233	4,9	2,9
Tecoflex 50 kGy	249	231	5,1	4,2
Tecoflex 100 kGy	252	222	4,7	1,6

A Tabela 6.2 mostra uma variação nas temperaturas de início de decomposição que não estão relacionadas linearmente com a dose de irradiação.

Em atmosfera inerte, vemos que as amostras irradiadas a 100 kGy têm estabilidade térmica maior que as amostras não-irradiadas e isto deve estar relacionado à formação de ligações cruzadas nestes polímeros durante o processo de irradiação, o que daria uma estabilidade térmica e quantidade de resíduo maior que as amostras originais. Isto é válido para as amostras de PUR e PUR sulfonada. Quanto à amostra Tecoflex irradiada a 100 kGy, a quantidade de resíduo observada é menor que a da amostra Tecoflex não-irradiada. Nas outras doses observa-se um decréscimo na estabilidade térmica das amostras em relação à amostra não-irradiada.

Em atmosfera oxidante (ar sintético), a estabilidade térmica diminui para a PUR, com diminuição da quantidade de resíduo, o que indica que as ligações cruzadas neste polímero são mais susceptíveis ao ataque por oxigênio do que o polímero original. No caso da PUR sulfonada, devido à presença dos grupos sulfonato, a estabilidade térmica aumentou, o que indica que as ligações cruzadas formadas são de natureza diferente, sendo estas mais resistentes ao ataque oxidante, produzindo quantidade de resíduo maior que a amostra original, com exceção da PUR sulfonada irradiada a 100 kGy. A Tecoflex possui uma estabilidade térmica em atmosfera de ar sintético maior em relação às PUR sintetizadas, provavelmente devido à presença de aditivos em sua composição, conforme reportado por McCarthy et al..¹⁸ A Tecoflex, assim como a PUR, tem uma diminuição na estabilidade térmica em função da dose de irradiação, bem como a diminuição na quantidade de resíduo.

6.5. Referências bibliográficas

1. Atkins, P.W. *Physical Chemistry*; Oxford University: Oxford, Inglaterra, 5ª ed., 1994, 1-17.
2. Biggin, H.C.; Charlesby, A.; Halls, N.A.; Harrison, N. *Irradiation Effects on Polymers*; Clegg, D.W.; Collyer, A.A., ed.; Elsevier Applied Science: Londres, Inglaterra, 1991; cap.1-2, 6, 8.
3. Newman, C.R.; Forciniti, D. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3346.
4. Irusta, L.; Fernandez-Berridi, M.J. *Polymer* **2000**, *41*, 3297.
5. Holland, S.; Laurent, J.-L. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *73*, 2525.
6. Irusta, L.; Fernandez-Berridi, M.J. *Polymer* **1999**, *40*, 4821.
7. Wilhelm, C.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L. *Polymer* **1998**, *39*, 1223.
8. Ravat, B.; Gschwind, R.; Grivet, M.; Duverger, E.; Chambaudet, A.; Makovicka, L. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **2000**, *160*, 499.
9. Cooke, D.W.; Muenchausen, R.E.; Bennett, B.L.; Orlor, E.B.; Wroblewski, D.A.; Smith, M.E.; Jahan, M.S.; Thomas, D.E. *Radiat. Phys. Chem.* **1999**, *55*, 1.
10. Pierpoint, S.; Silverman, J.; Al-Sheikhly, M. *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, *62*, 163.
11. Shintani, H.; Kikuchi, H.; Nakamura, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41*, 661.
12. Shintani, H.; Nakamura, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 1979.
13. Abraham, G.A.; Frontini, P.M.; Cuadrado, T.R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 1193.
14. Wilhelm, C.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L. *Polymer* **1998**, *39*, 5973.
15. Wilhelm, C.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L. *Polymer* **1997**, *38*, 4019.
16. Irusta, L.; Fernandez-Berridi, M.J. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *63*, 113.
17. Zhang, R.; Chen, H.; Cao, H.; Huang, C.-M.; Mallon, P.E.; Li, Y.; He, Y.; Sandreczki, T.C.; Jean, Y.C.; Suzuki, R.; Ohdaira, T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **2001**, *39*, 2035.
18. McCarthy, S.J.; Meijs, G.F.; Mitchell, N.; Gunatillake, P.A.; Heath, G.; Brandwood, A.; Schindhelm, K. *Biomaterials* **1997**, *18*, 1387.

7. CONCLUSÕES

Na síntese da PUR e da PUR sulfonada a partir do isocianato cicloalifático e do poliol poliéter a técnica de análise elementar em conjunto com a espectroscopia vibracional indicou a formação de estruturas de alofanato. Os espectros vibracionais dos monômeros foram úteis no auxílio da interpretação dos espectros dos polímeros.

A cristalinidade observada para as PUR é devida à cristalinidade do poliol utilizado na síntese, pois os perfis das curvas DSC são semelhantes, bem como a região da temperatura de transição. A pequena diferença observada para a porcentagem de cristalinidade calculada para a PUR sulfonada em relação à PUR deve estar relacionada à presença dos grupos sulfonato na primeira. Não foi observada nenhuma transição na região atribuída ao segmento rígido, em torno de 150 °C, explicada pelo fato da baixa porcentagem do isômero *trans,trans* do HMDI, além da formação de ligações de alofanato, que dificultariam o alinhamento das cadeias por ligações de hidrogênio, formando domínios semicristalinos.

A PUR apresenta estabilidade térmica maior que a PUR comercial Tecoflex EG-80A em atmosfera de nitrogênio. Em ar sintético, a Tecoflex possui uma estabilidade térmica notadamente maior, devido aos aditivos presentes em sua composição. Os valores de energia de ativação calculados para a PUR estão condizentes com os calculados anteriormente para a Tecoflex. Quanto aos tempos de vida, a amostra Tecoflex possui tempos de vida maiores que a PUR. A fusão observada para a PUR não é observada para a Tecoflex, indicando que esta última é totalmente amorfa.

A estabilidade térmica da PUR sulfonada com diferentes contra-íons é maior que para a PUR, tanto em atmosfera de nitrogênio quanto em ar sintético. Entre as PUR sulfonadas com diferentes contra-íons, a estabilidade térmica é aproximadamente a mesma em nitrogênio e varia em função do tamanho do cátion para o ar sintético, sendo a amostra mais estável quanto maior o seu raio iônico ($H^+ < Li^+ < Na^+ < Ca^{2+} < K^+$), devido às diferentes interações dos cátions com os grupos sulfônicos.

A análise dos espectros vibracionais da PUR sulfonada com diferentes contra-íons permitiu verificar uma tendência de variação da banda do estiramento simétrico do grupo sulfonato, embora tal variação seja pequena e pouco precisa, dada a largura da banda analisada.

A variação do grau de cristalinidade para a PUR sulfonada em função dos contra-íons foi pequena, provavelmente porque estes não desempenham papel determinante nesta propriedade.

Os estudos de cinética de decomposição térmica das PUR em atmosfera de nitrogênio indicaram uma maior estabilidade térmica da PUR sulfonada- H^+ em relação à PUR. O tempo de vida calculado foi maior para a PUR sulfonada- H^+ que para a PUR. Na primeira etapa de decomposição das PUR estudadas, foi verificado que a ordem de reação era aproximadamente um, o que possibilitou o uso do modelo D&R para o cálculo dos tempos de vida. O mecanismo de decomposição da PUR por TG foi relacionado ao mecanismo de depolimerização, sendo que a decomposição se inicia pelas estruturas relacionadas ao isocianato, permanecendo como produto majoritário após a primeira etapa de decomposição a parte relativa ao poliol. Com relação à PUR sulfonada- K^+ , que apresentou tempos de vida inferiores tanto aos da PUR quanto aos da PUR sulfonada- H^+ houve uma inversão dos tempos de vida a temperaturas mais altas, mas isto deve estar relacionado a um problema de ajuste dos dados desta amostra ao modelo calculado.

A irradiação das PUR por radiação gama acima da dose recomendada para a esterilização de materiais (entre 10 e 25 kGy), permitiu verificar que o segmento que sofre alteração é o originário do polioli e/ou extensor de cadeia. A PUR sulfonada foi a amostra em que se verificou um maior efeito da radiação, já a partir da dose de 25 kGy, dado pelas temperaturas e entalpias de transição envolvidas, variação do grau de cristalinidade e temperaturas iniciais de decomposição em nitrogênio e ar sintético. Tal efeito pode ser relacionado à decomposição da parte relativa ao PTMO ser maior na PUR sulfonada, onde os grupos sulfônicos e uretânicos, mais polares, estariam voltados para a parte interna do polímero e a parte apolar (PTMO) estaria voltada para a superfície; na PUR tal efeito deve existir, mas deve ser menor em virtude da ausência dos grupos sulfonato.

A formação de alofanato, numa reação paralela à da polimerização da PUR, provavelmente afetou a incorporação dos segmentos iônicos ao polímero. As mudanças nas propriedades observadas para a PUR sulfonada não são grandes em relação às da PUR; em outros ionômeros, observam-se mudanças mais drásticas, e.g., o politetrafluoroetileno e o ionômero Nafion, o poliestireno e o poliestireno sulfonado.

A observação da formação de alofanato em condições de temperatura baixa (60 °C), reação consecutiva que impede a obtenção de PUR linear e a incorporação de maior quantidade de grupos sulfonato na PUR sulfonada é, dentre os trabalhos apresentados na literatura, o que diferencia esta tese de doutorado.