

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

**OBTENÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IPNS
COMPOSTAS DE POLIURETANO E POLIESTIRENO**

Fabício Celso

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2003

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGEM

**OBTENÇÃO, FUNCIONALIZAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE IPNS
COMPOSTAS DE POLIURETANO E POLIESTIRENO**

Fabício Celso

Engenheiro de Plásticos

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

2003

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Roni Fábio Dalla Costa – Engenharia de Plásticos / ULBRA

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira – DEMAT/EE/UFRGS

Prof. Dr. César Liberato Petzhold– IQ/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho às pessoas insatisfeitas
que buscam tornar este mundo melhor.

AGRADECIMENTOS

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu reconhecimento.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

À professora Maria Madalena de Camargo Forte, pelo estímulo e pela orientação e idealização deste trabalho.

Ao professor Roni Fábio Dalla Costa, pelo apoio, incentivo e discussões, servindo de ótimo exemplo a ser seguido.

Aos meus ilustres amigos do Bloco Só Deussabe, da minha cidade natal de Sarandi, pelos momentos de descontração e pela amizade sempre incondicional.

Ao pessoal do LAPOL, Álvaro, Franco, Giovane, Grassi e Miguel, pelo ambiente de descontração e pelas úteis discussões. Fernanda, pelo estudo pioneiro no LAPOL sobre as IPNs e pelos ensinamentos que me proporcionaste, meu muito obrigado. Márcia, Celso e Letícia, pelos ensinamentos e incentivo. Sandro, por compartilhar diversas dúvidas, anseios e problemas, assim como soluções. Mordini, Veronese e Daniel, pelos momentos de descontração e pelo auxílio em diversos momentos. Ana Paula, Diogo, Gemelli, Gustavo, Jéferson, Jorge, Micheli e Pedro, nossos bolsistas, pela paciência e presteza com que sempre me atenderam.

Ao pessoal do LACOR, pela excelente interação, proporcionando um ótimo ambiente para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha companheira Gabriela Perry e sua família, pelo apoio sempre presente.

À minha família, que além de me possibilitar chegar até aqui, sempre me apóia a seguir adiante.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1	Introdução..... 1
2	Revisão Bibliográfica.....3
2.1	Redes de Polímeros Interpenetrantes - IPNs.....3
2.1.1	Tipos de IPNs.....4
2.1.2	Desenvolvimento das IPNs.....7
2.1.3	Separação de fase em sistemas poliméricos multicomponente..... 12
2.1.4	Compatibilidade entre polímeros.....14
2.1.5	Fatores que afetam as características de uma IPN..... 16
2.2	Síntese de IPNs.....17
2.2.1	IPNs seqüenciais de poliuretano/poliestireno e poliuretano/poli(metacrilato de metila).....17
2.2.2	IPNs simultâneas de poliuretano/poliestireno.....21
2.2.3	IPNs produzidas com óleo de mamona modificado.....24
2.2.4	IPNs seqüenciais de poliuretano/poli(acrilato de metila) carregadas com polianilina.....24
2.3	Desenvolvimento de membranas poliméricas.....27
2.3.1	Membranas poliméricas produzidas a partir de ionômeros.....29
2.3.2	Membranas poliméricas obtidas pela funcionalização de polímeros.....32
2.3.3	Síntese de IPNs com características especiais.....34
2.3.3.1	IPNs utilizadas como membranas para pervaporação.....34
2.3.3.2	IPNs utilizadas como eletrólitos poliméricos sólidos.....42
3	Objetivo.....44
4	Experimental.....45
4.1	Materiais.....45
4.2	Procedimentos e condições de síntese para obtenção das IPNs ..45
4.3	Funcionalização das IPNs.....46
4.4	Caracterização das IPNs.....47
4.4.1	Planejamento experimental.....48
4.4.2	Estabilidade térmica das IPNs.....48

4.4.3	Transições térmicas das IPNs.....	48
4.4.4	Comportamento Dinâmico-Mecânico das IPNs.....	49
4.4.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
4.4.6	Inchamento das IPNs em solvente orgânico	50
4.4.7	Absorção de água das IPNs funcionalizadas	51
4.4.8	Capacidade de troca iônica das IPNs funcionalizadas.....	51
5	Resultados e Discussão	52
5.1	Comentários Gerais	52
5.2	Obtenção das IPNs segundo projeto de experimentos	55
5.2.1	Planejamento experimental segundo a composição das IPNs	56
5.2.1.1	Avaliação do comportamento térmico	58
5.2.1.2	Avaliação das propriedades mecânicas	64
5.2.1.3	Avaliação do inchamento	67
5.2.2	Planejamento experimental segundo a razão molar NCO/OH.....	69
5.3	Funcionalização das IPNs para obtenção das membranas	77
5.3.1	Sulfonação dos filmes de IPNs.....	78
5.3.2	Absorção de água e capacidade de troca iônica das membranas de IPN	82
5.3.3	Considerações Finais	86
6	Conclusão.....	88
7	Trabalhos futuros.....	90
8	Referências Bibliográficas	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – (a) blenda polimérica, (b) copolímero grafitizado, (c) copolímero em bloco, (d) semi-IPN, (e) IPN, (f) polímero reticulado A-B [1]	5
Figura 2 – (a) estrutura idealizada de uma IPN, (b) semi-IPN, (c) IPN grafitizada, (d) IPN de fases separadas [1]	7
Figura 3 – Comportamento da região de transição vítrea das IPNs compostas de PU/PS em diversas proporções [9]	19
Figura 4 – Ensaio de Tensão <i>versus</i> Deformação de dez IPNs compostas de PU/PS [10]	20
Figura 5 – Variação das propriedades mecânicas das Semi-IPNs conforme o teor de estireno. (a) Propriedades de tração e resistência ao cisalhamento. (b) <i>Wear Index</i> e Dureza Shore A [28]	22
Figura 6 – Variação das propriedades mecânicas das IPNs conforme o teor de divinilbenzeno. (a) Propriedades de tração e resistência ao cisalhamento. (b) <i>Wear Index</i> e Dureza Shore A [28]	23
Figura 7 – Efeito do teor de Polianilina (% em massa) na resistência à tração (a) e na deformação percentual (b) das IPNs sintetizadas [33]	25
Figura 8 – Variação da constante dielétrica (a) e do fator de dissipação (b) conforme o teor de Polianilina (% em massa) nas IPNs sintetizadas [33]	26
Figura 9 – Estrutura química do ionômero poli(etileno-co-ácido metacrílico) em sua forma de sal de sódio (Surlyn®) [44]	29
Figura 10 – Representação do efeito do calor sobre as cadeias de um ionômero [44]	30
Figura 11 – Estrutura química das membranas Nafion® e Dow Membrane®	32
Figura 12 – Representação esquemática da produção de membranas catiônicas de poli(estireno-co-divinilbenzeno)	33
Figura 13 – Variação da $\tan \delta$ <i>versus</i> Temperatura, para IPNs de mesma composição sintetizadas em diversas pressões [15]	35

Figura 14 – Variação da $\tan \delta$ versus Temperatura para IPNs simultâneas de diversas composições e sintetizadas à pressão ambiente e a 10000 kgf/cm ² [15]	36
Figura 15 – Taxa de equilíbrio de inchamento conforme a composição do solvente, para IPNs simultâneas compostas de 50%PU/50%OS, sintetizadas à pressão atmosférica (□) e 10000 kgf/cm ² (○). Solvente: água/etanol [15]	37
Figura 16 – Efeito do teor de poliestireno na taxa de permeação das membranas [16]	38
Figura 17 – Efeito do teor de poliestireno no fator de separação das membranas [16]	39
Figura 18 – Permeação versus teor de PU (% em massa) para diversas composições de solvente [19]	40
Figura 19 – Permeabilidade (○) e Fator de Separação (●) versus teor de 4-VP (% em massa) na membrana [23]	41
Figura 20 – Dependência da condutividade iônica conforme a temperatura, para filmes de IPNs compostas de Cr-MOE ₁₂ M/PMMA com diferentes teores de PMMA, após inchamento em solução 1M de LiClO ₄ em carbonato de etileno/dimetileno, durante 4h: (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 35, (e) 50 e (f) 60% em massa de PMMA [32]	43
Figura 21 – Representação da estrutura química do óleo de mamona.	52
Figura 22 – Termograma de TGA da amostra IPN 1. Taxa de aquecimento 20C/min, atmosfera de N ₂ .	59
Figura 23 – Derivadas de perda de massa dos termogramas das IPNs e dos componentes puros: (■- - -) IPN 1, (□- - -) IPN 4 e (○- - -) IPN 7; (●---) PU 2 e (◆---) COP 1	60
Figura 24 – Termograma de DSC das amostras IPN 1 (■), IPN 4 (●) e IPN 7 (◆)	62
Figura 25 – Variação da $\tan \delta$ com a temperatura das IPNs sintetizadas no primeiro experimento: (---) IPN 1, (---) IPN 2, (---) IPN 3, (---) IPN 4, (---) IPN 5, (---) IPN 6, (- -) IPN 7, (- -) IPN 8 e (- -) IPN 9	65

- Figura 26 – Tensão *versus* deformação das IPNs sintetizadas no primeiro experimento: (---) IPN 1, (---) IPN 2, (---) IPN 3, (●---) IPN 4, (■---) IPN 5, (◆---) IPN 6, (- -) IPN 7, (- -) IPN 8 e (- -) IPN 9 _____ 66
- Figura 27 – Inchamento das IPNs *versus* tempo, das amostras contendo teores de DVB igual a 2,25% (● - IPN 1); 7,5% (■ - IPN 4) e 12,75% (◆ - IPN 7) _____ 68
- Figura 28 – Variação da Tan δ com a temperatura das IPNs e dos PUs sintetizados no segundo experimento: (●-) IPN 13, (■-) IPN 14, (◆--) IPN 15, (--) PU 1, (--) PU 2, (--) PU 3 _____ 73
- Figura 29 – Tensão *versus* deformação das amostras (●- - -) IPN 17; (■- - -) IPN 18; (◆- - -) IPN 19; (○---) PU 1; (□---) PU 2 e (◇---) PU 3__ 74
- Figura 30 – Variação do módulo de armazenamento com a temperatura das amostras submetidas ao procedimento de cura em duas temperaturas: (●----) IPN 15 (70°C); (■----) IPN 15 C, (○- - -) PU 3 (70°C) e (□- - -) PU 3 C (120°C) _____ 75
- Figura 31 – Variação da Tan δ com a temperatura da IPN 15 curada a (●----) 70°C e (□- - -) 120°C _____ 76
- Figura 32 – Micrografias de MEV da IPN 10 (a) e IPN 12 (b) _____ 77
- Figura 33 – Representação esquemática do inchamento e da sulfonação das IPNs _____ 79
- Figura 34 – Variação da derivada da perda de massa da IPN 12 após distintos procedimentos de sulfonação e lavagem _____ 81
- Figura 35 – Variação do módulo de armazenamento com a temperatura de filmes da IPN 12 submetidos a diferentes tempos de sulfonação: (○- -) IPN 12 não sulfonada; (●---) 60 minutos; (■---) 90 minutos e (◆---) 120 minutos _____ 82
- Figura 36 – Absorção de água das amostras da IPN 19 submetidas a diferentes tipos de cura, sulfonadas ou não _____ 83
- Figura 37 – Absorção de água dos filmes (■)IPN 12 Sulf (24% DVB)12 e (●)IPN 14 Sulf (12% DVB) *versus* tempo de sulfonação _____ 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quadro demonstrativo dos ensaios realizados com as IPNs e IPNs sulfonadas _____	47
Tabela 2 – Composição das IPNs sintetizadas _____	53
Tabela 3 – Fatores controláveis mantidos constantes _____	56
Tabela 4 – Níveis das variáveis independentes da síntese de IPNs _____	56
Tabela 5 – Significância das variáveis independentes na síntese das IPNs (1 a 9) _____	57
Tabela 6 – Temperatura de degradação máxima das IPNs de números 1, 4 e 7 e dos componentes puros _____	61
Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea e temperatura máxima dos picos exotérmicos das IPNs e dos componentes puros _____	63
Tabela 8 – Inchamento das IPNs em 1,2 dicloroetano em função do tempo	67
Tabela 9 – Fatores controláveis mantidos constantes no segundo planejamento experimental _____	69
Tabela 10 – Matriz experimental das variáveis independentes da síntese de IPNs e do poliuretano puro _____	70
Tabela 11 – Significância das variáveis independentes na síntese das IPNs (17 a 19) do segundo planejamento experimental _____	70
Tabela 12 – Temperatura dos pontos de máximo de E" e de Tan δ das amostras de PU e IPNs _____	72
Tabela 13 – Composição das IPNs submetidas à sulfonação _____	78
Tabela 14 – Temperaturas e percentuais de perda de massa da IPN 12 submetida a distintos procedimentos de sulfonação e lavagem _	80
Tabela 15 – Propriedades de membranas catiônicas comerciais, de membranas de polifosfazeno sulfonado e da IPN 19 sulfonada _	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

4 – VP – 4 – Vinilpiridina

δ_1 – Parâmetro de solubilidade do componente 1

δ_2 – Parâmetro de solubilidade do componente 2

ΔG_M – Entropia de mistura

ΔH_M – Entalpia de mistura

AIBN – Azo-bis-isobutironitrila

BC – Cloreto de benzílo

BPO – Peróxido de benzoíla

DET – Transferência de energia direta não radioativa

DMA – Análise dinâmico – mecânica

DSC – Calorimetria diferencial exploratória

DVB – Divinilbenzeno

EGDMA – Etileno glicol dimetacrilato

H₁₂MDI – 4,4' – Diciclohexilmetano diisocianato

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

HIPS – Poliestireno de alto impacto

HTPB – Polibutadieno hidroxilado

IPN – Rede de polímeros interpenetrantes

MDI – Difenilmetano diisocianato

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MOE_nM – Metóxioligo(oxietileno) metacrilato

PEG – Poli(etileno glicol)

PTMEG – Poli(tetrametileno glicol)

PVA – Poli (álcool vinílico)

SBR – Copolímero de estireno-butadieno

SEBS – Poli (estireno-(etileno-co-butileno)-estireno)

SPE – Eletrólito polimérico sólido

TDI – 2,4 – Tolueno diisocianato

TEGDM – Tetraetileno glicol dimetacrilato

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

TMP – Trimetilol propano

v_1 – Fração volumétrica do componente 1

v_2 – Fração volumétrica do componente 2

V – Volume molar de mistura

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo verificar as possibilidades de desenvolvimento de membranas poliméricas a partir de redes de polímeros interpenetrantes (IPNs) compostas de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona e de copolímero de poli(estireno-co-divinilbenzeno).

Filmes de IPNs foram funcionalizados através da sulfonação, utilizando sulfato de acetila como reagente, a fim de se produzirem membranas íon-seletivas do tipo catiônicas. Os materiais poliméricos produzidos, sulfonados ou não, foram estudados através de um conjunto de métodos termoanalíticos (TGA, DSC, DMA), microscopia eletrônica de varredura e avaliados quanto à resistência química e mecânica. As IPNs sulfonadas foram avaliadas quanto seu comportamento de absorção de água e quanto à capacidade de troca iônica.

Os resultados mostraram que a concentração dos componentes das IPNs afeta suas propriedades e que as condições de sulfonação afetam as características das membranas produzidas.

ABSTRACT

The aim of this work was to verify the possibilities of development of polymeric membranes from interpenetrating polymer networks (IPNs) of castor oil polyurethane and styrene-divinylbenzene copolymer

IPN films were functionalized by through sulfonation with acetyl sulfate in order to produce cation-selective membranes. The polymeric materials obtained were investigated through thermoanalysis (TGA, DSC and DMA) and electron scanning microscopy, and were evaluated on mechanical and chemical resistance. The sulfonated IPNs were characterized in terms of water swelling and ion exchange capability.

The concentration of the components in the IPN play an important role on the properties of the final material and the sulfonation reaction conditions also show influence on the characteristics of the membranes.

1 Introdução

Desde o momento da descoberta dos polímeros até o início de sua utilização como materiais de engenharia passaram-se mais de cinquenta anos. Com a alta velocidade de desenvolvimento de tecnologias nas últimas décadas, uma grande diversidade de polímeros foi desenvolvida, e atualmente outros estão em desenvolvimento, abrangendo um grande campo de aplicação.

Uma vez que a variedade de polímeros disponível em nível mundial é muito grande e que as aplicações possíveis são igualmente vastas, uma estratégia sensata deve ser utilizada na escolha de um polímero para uma aplicação específica. Para se ter uma idéia, em uma família de um mesmo polímero, derivada de um único monômero, são possíveis diversas aplicações. Quando são consideradas as misturas poliméricas, então o espectro de possibilidades aumenta sensivelmente. As blendas, copolímeros em bloco e grafitizados, compósitos, ionômeros e redes de polímeros interpenetrantes são considerados misturas poliméricas uma vez que todos geralmente apresentam separação de fases, em maior ou menor grau.

As misturas poliméricas começaram a ser desenvolvidas devido à necessidade de novos materiais poliméricos, que apresentassem propriedades superiores ou diversas em relação aos polímeros puros. Assim, para uma determinada aplicação, definem-se os requisitos necessários a serem atingidos pelo material e especificam-se os seus prováveis componentes, estudando-se a interação entre eles.

O desenvolvimento de processos de separação, para separação, concentração ou isolamento de produtos, levou ao surgimento de técnicas de separação por membranas poliméricas. A possibilidade de se produzir membranas poliméricas com características específicas inspirou o direcionamento deste trabalho para o desenvolvimento de IPNs com características que as tornassem passíveis de utilização como membranas íon-seletivas do tipo catiônicas. Apesar do grande desenvolvimento da indústria de polímeros, existem poucos polímeros que podem

ser utilizados comercialmente na forma de membranas em processos de separação de líquidos e gases.

A utilização de um polímero para a produção de membranas para um determinado processo requer propriedades específicas. Estas propriedades dificilmente são verificadas em polímeros comerciais, havendo a necessidade, na maioria das vezes, de procedimentos complementares para que o polímero se torne adequado e aplicável como membrana.

Neste trabalho foi utilizada uma mistura polimérica denominada de rede de polímeros interpenetrantes (IPNs) onde, basicamente, um polímero foi sintetizado e/ou reticulado na presença de outro. A fim de se compreender as interações que ocorrem nas misturas poliméricas na forma de IPNs, foram estudadas diversas variáveis que atuam na modificação das características dos materiais produzidos, como concentração de componentes e as condições de reação de cura. Para tornar as IPNs aptas ao uso como membranas catiônicas, algumas amostras foram sulfonadas para funcionalização de filmes destas, tendo sido avaliados IPNs com composições distintas e o tempo da reação de sulfonação.

Nesta dissertação buscou-se o desenvolvimento de membranas poliméricas catiônicas a partir de IPNs compostas de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona e do poli(estireno-co-divinilbenzeno) através da sulfonação dos filmes produzidos com sulfato de acetila.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Redes de Polímeros Interpenetrantes - IPNs

Uma rede de polímeros interpenetrante (*Interpenetrating Polymer Network* – IPN) pode ser definida como uma combinação de dois polímeros com estrutura em rede, com pelo menos um deles sintetizado e/ou reticulado na presença imediata do outro. Uma IPN difere das blendas poliméricas e dos copolímeros em bloco e/ou grafitizados devido a duas características principais: (1) Uma IPN incha na presença de solventes, não sendo dissolvida, e (2) não apresenta fenômeno de fluência ou de fluxo viscoso [1].

Polímeros podem ser sintetizados com estruturas lineares, ramificadas ou reticulados ou, ainda, uma combinação das três. Como exemplos extremos, o polietileno de alta densidade é um polímero estritamente linear, e o diamante serve como modelo de um material altamente reticulado [1].

Uma reticulação química pode ser definida como uma ligação covalente em um meio de funcionalidade maior que dois, com os segmentos de cadeia geralmente se estendendo até outros pontos de reticulação, formando assim uma rede. Os polímeros ramificados apresentam extremidades livres nos finais de cadeia e no polímero reticulado as reticulações se estendem por todo o material. Dessa forma, um polímero ramificado que apresente uma alta massa molar e uma distribuição de massas molares larga é solúvel, enquanto o polímero reticulado apenas apresenta inchamento em solvente, sendo que o percentual de inchamento será maior ou menor dependendo da afinidade entre solvente/polímero [2-3].

As reticulações físicas são devidas às forças de interação intermoleculares, entrelaçamentos e morfologia, que unem fortemente duas ou mais macromoléculas. Esse tipo de reticulação pode ocorrer devido a três situações: a) formação de domínios cristalinos em um polímero semi-cristalino, b) formação de domínios vítreos ou cristalinos em um copolímero em bloco, e 3) formação de domínios iônicos em um ionômero. Normalmente, as forças das reticulações físicas podem ser reduzidas ou superadas através do aumento de temperatura, de forma que tais

materiais se comportam como termoplásticos. Os entrelaçamentos entre as cadeias também atuam como um tipo de reticulação física. Em um polímero linear ou ramificado, os entrelaçamentos podem se desfazer, sendo muito transientes. Contudo, tanto as reticulações químicas como as físicas podem limitar a movimentação de segmentos, apresentando efeito nas propriedades finais do material.

2.1.1 Tipos de IPNs

As redes de polímeros interpenetrantes (IPNs) consistem de um material polimérico contendo dois polímeros, ambos reticulados, ou não, com a restrição prática de síntese e/ou reticulação de um deles na presença do outro. A partir dessa restrição, classifica-se as IPNs segundo a maneira pela qual os polímeros são incorporados durante a síntese. Tal incorporação pode ser realizada de duas maneiras: seqüencial ou simultânea. Numa síntese com incorporação seqüencial, faz-se a reação de síntese com reticulação do primeiro polímero (I). O segundo monômero, com iniciador e agente de reticulação é utilizado para o inchamento do polímero I, e se procede a segunda polimerização com formação do segundo polímero (II) interpenetrado no polímero I. Na síntese com incorporação simultânea, é utilizada uma solução composta por ambos monômeros e respectivos iniciadores e agentes de reticulação. Esses são polimerizados simultaneamente através de mecanismos de polimerização distintos, como por exemplo polimerização em etapas na obtenção do polímero I e polimerização via radical livre para obtenção do polímero II [1].

A Figura 1 mostra esquematicamente seis maneiras de combinação possíveis entre dois polímeros, sendo a) uma blenda polimérica com ausência de ligações covalentes; b) um copolímero grafitizado; c) um copolímero em bloco; d) uma semi-IPN, com um polímero reticulado e outro linear; e) uma IPN, com ambos os polímeros reticulados; f) um polímero reticulado A-B, no qual as cadeias de A estão interligadas através de B. Note-se que em (f) tem-se reticulação química entre dois

polímeros com formação de uma rede, enquanto (e) apresenta duas redes independentes.

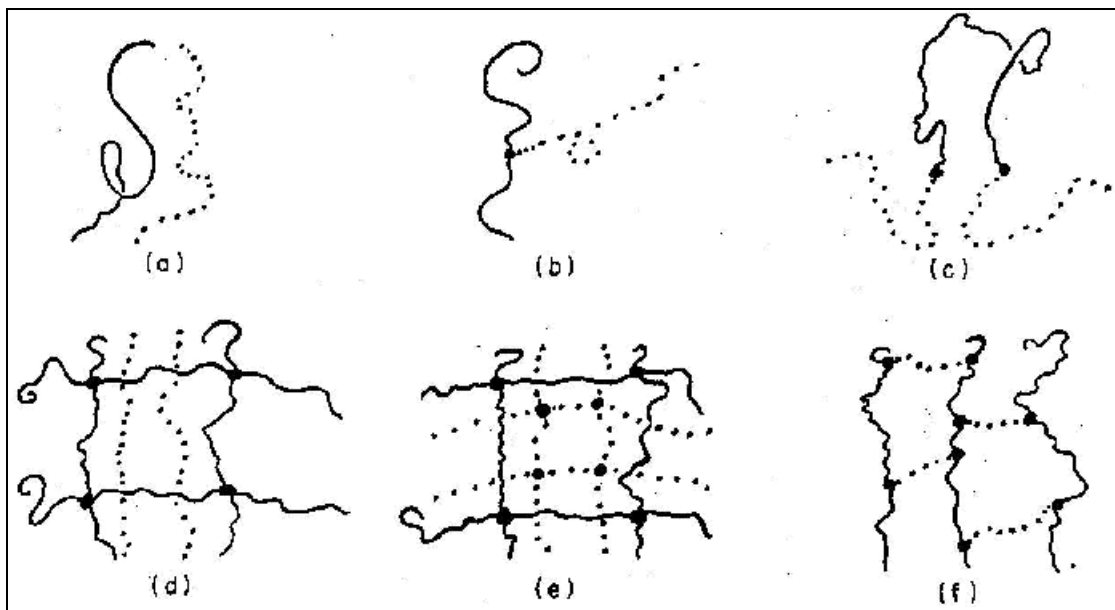


Figura 1 – (a) blenda polimérica, (b) copolímero grafitizado, (c) copolímero em bloco, (d) semi-IPN, (e) IPN, (f) polímero reticulado A-B [1]

Além da classificação segundo a forma de incorporação do segundo polímero no primeiro, as IPNs também são classificadas de acordo com o tipo de polímero que constitui cada uma das redes, conforme descrito a seguir:

IPN – É composta por dois polímeros reticulados, interpenetrados;

Homo-IPN – É um tipo especial de IPN na qual o mesmo polímero é utilizado para a formação de ambas as redes e a interpenetração é feita de maneira seqüencial. Devido à sua reduzida (ou ausente) formação de domínios, as homo-IPNs são utilizadas como modelos de redes para o estudo da presença ou não de reticulações físicas, além de outros fatores, como a predominância de uma rede sobre a outra.

Semi-IPN – É composta por um polímero reticulado e um polímero linear ou ramificado interpenetrado no primeiro. Se o primeiro polímero é reticulado e o segundo linear, o produto é denominado semi-IPN do primeiro tipo, ou simplesmente semi-I. Uma semi-IPN do segundo tipo, ou semi-II, resulta da síntese do primeiro polímero linear e do segundo polímero em forma de rede. Essa forma de

classificação em semi-I ou semi-II é utilizada no caso de polimerizações seqüenciais. Caso as sínteses ocorram de forma simultânea, é utilizado o termo pseudo-IPN, com pseudo-I e pseudo-II classificadas de maneira idêntica às semi-IPNs;

IPN tipo látex ou latex-IPN – É obtida através de polimerização em emulsão. A morfologia da IPN depende de como os componentes são polimerizados. Ambos monômeros podem ser adicionados ao mesmo tempo, o que tenderá a produzir uma morfologia de partículas mais uniforme (IPN simultânea). Os monômeros podem também ser adicionados em estágios, com o monômero I polimerizado para formar um látex e o monômero II disperso neste (IPN seqüencial).

IPN termoplástica – É obtida a partir de copolímeros em bloco, ionômeros e polímeros semi-cristalinos, apresentam reticulações físicas devido a sua morfologia, sendo IPNs processáveis e passíveis de reprocessamento. Geralmente são produzidas através de misturas mecânicas no estado fundido ou misturas em reator.

Na Figura 2 pode-se verificar esquematicamente a diferenciação entre a estrutura física de IPNs. Embora nas considerações teóricas seja assumida a formação de uma estrutura compreendida por duas redes, cada uma com ligações ou reticulações independentes formando uma IPN (a), a rede pode ser produzida em apenas um dos polímeros, formando uma semi-IPN (b). Para tais modelos teóricos, se desconsidera ainda a ocorrência de grafitação (variável conforme diversos parâmetros de síntese) entre uma rede e outra com pontos de ligação entre estas gerando uma IPN grafitada (c). A separação de fases leva à formação de uma IPN com domínios (d) [1].

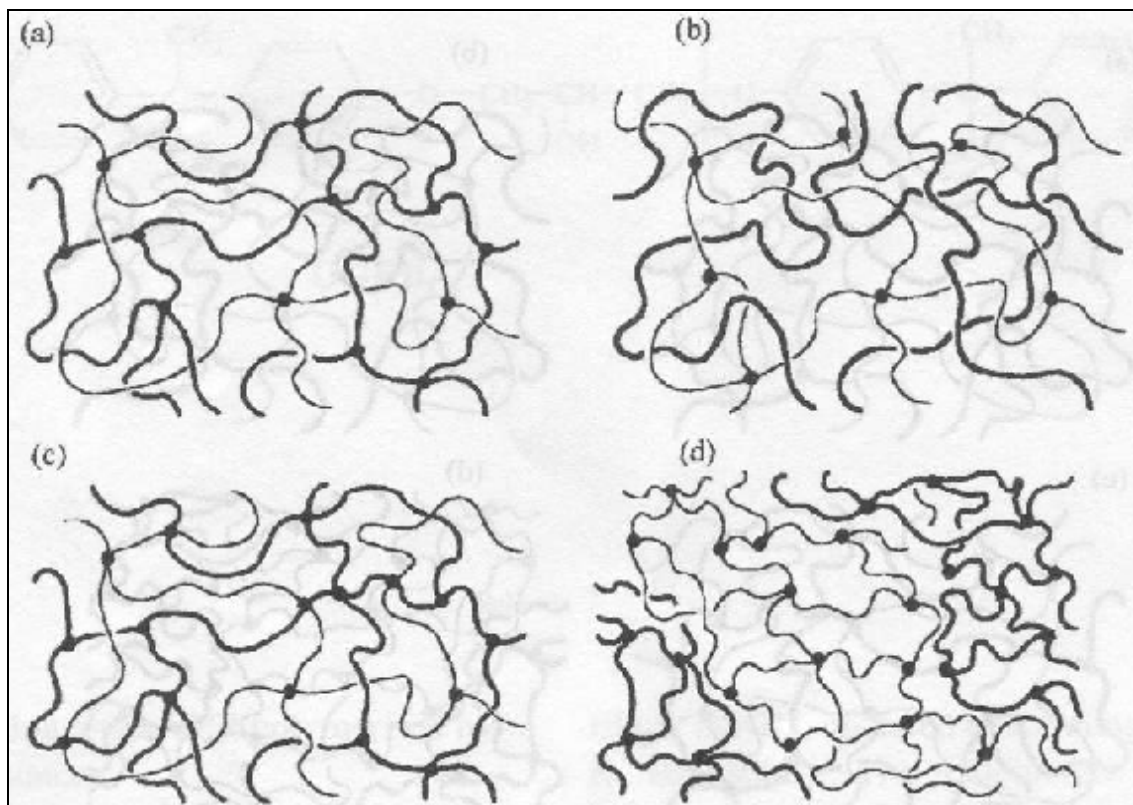


Figura 2 – (a) estrutura idealizada de uma IPN, (b) semi-IPN, (c) IPN grafitzada, (d) IPN de fases separadas [1]

2.1.2 Desenvolvimento das IPNs

De forma similar a outras áreas científicas e de engenharia, é difícil se demarcar o ponto exato a época de origem das idéias que levaram ao desenvolvimento das IPNs. Conforme uma revisão feita por Sperling [1], pode-se resumir o desenvolvimento das IPNs até o início dos anos 80 como a seguir:

Aylsworth, em 1914, produziu o primeiro material polimérico com estrutura em forma de IPN, antes mesmo da conceituação formal da idéia das IPNs, compreendendo uma mistura de borracha natural, enxofre e resinas fenol-formaldeído para a fabricação de discos fonográficos .

Millar, em 1960, foi quem introduziu o termo IPN, sendo o primeiro pesquisador a estudar sistematicamente as propriedades das IPNs. Através da produção de homo-IPNs de poliestireno reticulado com divinilbenzeno, avaliou a

aplicação das IPNs como material de troca iônica, desenvolvendo as propriedades de troca iônica seletiva baseada na exclusão por tamanho de íon.

Lipatov, em 1967, realizou estudos sobre as regiões de interface das IPNs, ocasionadas pela incompatibilidade termodinâmica, considerando IPNs como compósitos polímero/polímero, onde a segunda rede constituiria um enchimento para a primeira rede.

Klempner e colaboradores, nos anos 70, estudaram sistematicamente IPNs compostas de poliuretano e poli(metacrilato de metila). Os trabalhos realizados tratam da relação entre as proporções dos componentes e diversos aspectos relacionados com as IPNs produzidas, tais como: síntese e morfologia [4]; comportamento da temperatura de transição vítrea e variação na densidade das IPNs [5]; propriedades viscoelásticas [6]; propriedades elétricas, como a resistividade [7]; e as propriedades de uso em engenharia apresentadas por tais materiais [8].

Sperling, no início dos anos 70, desenvolveu trabalhos relacionados a misturas poliméricas finamente divididas. A idéia de redes interpenetrantes foi então pensada como uma forma de suprimir uma separação grosseira de fase. Em 1975, Sperling e colaboradores estudaram IPNs compostas de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona como polímero I e de poli(metacrilato de metila) ou poliestireno como polímero II, avaliando as propriedades mecânicas dos materiais produzidos [9]. O mesmo grupo de trabalho, em 1977, realizou estudos na síntese e caracterização de IPNs produzidas com poliuretano a partir do óleo de mamona e com poliestireno, avaliando a morfologia e as propriedades mecânicas das IPNs produzidas [10].

Kim e colaboradores, em 1975, realizaram estudos com IPNs compostas de poliuretano e poliestireno, a fim de verificar a influência da quantidade de cada polímero nas características das IPNs produzidas [11].

A partir dos anos 80, as IPNs deixaram de ser somente estudadas como uma forma de se misturar polímeros e passaram a ser consideradas para diversas aplicações onde são empregados materiais poliméricos compostos por mais de uma fase.

Lee e Kim, em meados dos anos 80, estudaram IPNs [12], semi-IPNs e blendas [13] compostas de poliuretano e poliestireno, verificando a influência da síntese à alta pressão na morfologia e no comportamento da temperatura de transição vítrea das IPNs produzidas. O efeito da variação na proporção entre os componentes das IPNs também foi estudado [14]. Na mesma época, IPNs compostas de poliuretano hidrofílico e poliestireno hidrofóbico sintetizadas à alta pressão foram estudadas em relação à morfologia, propriedades dinâmico-mecânicas e comportamento de inchamento em diversas proporções da mistura água/etanol [15], resultando na obtenção de membranas para o processo de separação por pervaporação de água/etanol [16].

Petty-Weeks e colaboradores avaliaram IPNs compostas de poli(álcool vinílico) dopado com ácido fosfórico e ácido metacrílico/metileno-bis-acrilamida, objetivando a produção de eletrólitos poliméricos no estado sólido, utilizados em sensores para hidrogênio e transistores microeletroquímicos contendo polianilina [17].

S. K. Kim e S. C. Kim, nos anos 90, estudaram a síntese simultânea de IPNs compostas de poliuretano e poliestireno na presença um solvente comum aos dois polímeros, avaliando as características dos materiais produzidos em relação à separação de fases, morfologia, densidade, temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica [18].

Y. K. Lee e colaboradores estudaram membranas poliméricas catiônicas/aniônicas, obtidas a partir de IPNs compostas de poliuretano, ácido acrílico e metacrilato de metila para utilização no processo de separação por pervaporação de água/etanol, avaliando as características das membranas em relação à composição das IPNs e à concentração das porções iônicas nas membranas [19].

D. S. Lee e colaboradores desenvolveram estudos referentes ao transporte de gases em membranas poliméricas produzidas a partir de IPNs compostas de poliuretano e poliestireno. Foram avaliados os efeitos da temperatura de síntese, da proporção entre componentes, do peso molecular e do tipo de isocianato em relação à permeabilidade dos gases oxigênio e nitrogênio [20]. Membranas preparadas na forma de IPNs, semi-IPNs e blendas foram estudadas pelo grupo de Lee, com o

objetivo de verificar o efeito das reticulações na permeabilidade dos materiais produzidos [21].

Ali e Hourston produziram IPNs termoplásticas a partir do copolímero em bloco de poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) e do ionômero de poli(estireno-co-metacrilato de sódio). Neste estudo foi avaliada a influência de fatores como condições de mistura, composição dos copolímeros, pesos moleculares e grau de neutralização do ionômero na morfologia dos materiais produzidos. Os pesquisadores verificaram que a neutralização das IPNs causa mudanças significativas na morfologia de tais IPNs e que a interpenetração se apresenta claramente evidente nas mesmas [22].

Huang e Lai estudaram IPNs compostas de poliuretano, polibutadieno e poli(vinil piridina) para obtenção de membranas aplicáveis no processo de separação por pervaporação de misturas água/etanol. Foram investigados os efeitos da variação entre os componentes hidrofílico-hidrofóbico e do grau de reticulação sobre as propriedades morfológicas, de adsorção e de transporte [23].

Allcock e colaboradores estudaram IPNs formadas a partir de polifosfazeno e poliestireno, poli(metacrilato de metila), poli(acrilonitrila), poli(ácido acrílico) e poli(dimetilsiloxano) com relação à compatibilidade de fase entre tais polímeros a fim de desenvolver novos materiais poliméricos e identificar novas possibilidades de aplicação [24].

Yang e colaboradores produziram IPNs seqüenciais e simultâneas compostas de poliuretano e poli(acrilatos) a fim de verificar suas características interfaciais. A morfologia foi estudada através de microscopia eletrônica de transmissão e ensaios dinâmico-mecânicos [25]. A miscibilidade de fases foi avaliada através da técnica de fluorescência denominada transferência de energia direta não-radioativa (DET) [26].

Gupta e Srivastava utilizaram ionômeros de poliestireno produzidos a partir de poli(estireno-co-ácido metacrílico) para a obtenção de IPNs, sendo avaliado o efeito da concentração do ionômero na reticulação, na estabilidade térmica e na separação de fase dos materiais estudados. Esta forma de combinação de ionômeros com polímeros de estrutura tridimensional, conduzindo à formação de uma IPN

ionomérica, constitui um método promissor para a obtenção de novos materiais poliméricos multifásicos [27].

Bai e colaboradores avaliaram IPNs simultâneas, compostas de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona e poli(estireno-co-divinilbenzeno), a fim de compreender o efeito dos diferentes fatores de síntese e processamento nas propriedades mecânicas destas. Os pesquisadores objetivavam o desenvolvimento de materiais de baixo custo para utilização na fabricação de solados de calçados [28].

Han e Kim avaliaram a morfologia e propriedades mecânicas de IPNs e semi-IPNs compostas por copolímeros em bloco de poli(estireno-b-butadieno-b-estireno) e copolímeros aleatórios de metacrilato de metila e n-butil acrilato a fim de produzir novas IPNs com propriedades superiores [29].

Athawale e Kolekar estudaram as diferenças entre a utilização do óleo de mamona convencional e modificado com polioli (óleo de mamona transesterificado) na obtenção de IPNs compostas de poliuretano e metacrilato de metila. As propriedades mecânicas e químicas dos materiais produzidos foram avaliadas a fim de comparar o efeito da modificação do óleo com polioli em relação ao óleo convencional [30].

Hourston e colaboradores estudaram IPNs que contêm grupos iônicos, compostas de poliuretano e poliestireno/poli(ácido acrílico), avaliando as propriedades mecânicas e a morfologia, a fim de investigar as mudanças viscoelásticas e morfológicas advindas da introdução dos grupos iônicos. As interações iônicas foram utilizadas na tentativa de controlar a morfologia da IPN, auxiliando no desenvolvimento de um material com características de alta dissipação de energia mecânica numa ampla faixa de temperatura [31].

Hou e Siow estudaram um novo tipo de eletrólito polimérico sólido através da obtenção de IPNs compostas de metóxioligo(oxietileno) metacrilato (MOE_nM) e poli(metacrilato de metila) em relação aos parâmetros de síntese e condutividade iônica, para aplicação em dispositivos eletroquímicos, como as baterias de lítio [32].

Jeevanana e Siddaramaiah desenvolveram estudos com IPNs compostas de poliuretano e poli(acrilato de metila) carregadas com polianilina. Foram avaliadas a densidade, resistência à tração, alongação percentual na ruptura, dureza superficial, condutividade elétrica, constante dielétrica, resistência química, estabilidade térmica e a morfologia com o objetivo de melhorar a processabilidade e as propriedades dos polímeros reticulados [33].

Dueñas e colaboradores avaliaram as características de miscibilidade de IPNs seqüenciais, compostas de poli(acrilato de butila) e poli(metacrilato de butila) através de técnicas dielétricas e dinâmico-mecânicas, a fim de estudar o fenômeno de compatibilidade forçada entre tais polímeros e verificar seu efeito nos movimentos de conformação local das cadeias poliméricas [34].

Kamal e Srivastava desenvolveram estudos na síntese e caracterização de IPNs compostas de poli(estireno-co-acrilonitrila) e poli(acrilato arsênico), avaliando a influência da proporção entre os componentes a fim de produzirem IPNs com alta resistência mecânica [35].

Xie e Guo avaliaram os efeitos das condições de síntese nas propriedades mecânicas de IPNs elastoméricas, compostas de poliuretano a partir do óleo de mamona modificado com poliéter e polibutadieno, interpenetrados por poli(acrilonitrila) e poliestireno. O objetivo do trabalho foi à obtenção de IPNs com características elastoméricas, com a síntese realizada à temperatura ambiente através da combinação de segmentos flexíveis ao óleo de mamona na rede de poliuretano para a formação das IPNs. [36].

Mesmo com a utilização do termo IPN sugerido por Millar, muitos trabalhos que descrevem este tipo de materiais não contêm em seu título explicitamente os termos “redes de polímeros interpenetrantes (*interpenetrating polymer network*)”, de forma que há uma certa dificuldade em se identificar rapidamente diversos artigos científicos e patentes relativos às IPNs.

2.1.3 Separação de fase em sistemas poliméricos multicomponente

O comportamento diferenciado dos materiais formados através da combinação de diversos componentes usualmente é uma consequência da sua morfologia e deriva da natureza de separação de fase que ocorre em tais materiais. Blendas poliméricas, copolímeros em bloco e grafitizados, IPNs e compósitos são materiais interessantes para diversas aplicações, tanto quando morfologicamente homogêneos ou heterogêneos. Quando tais materiais são heterogêneos, ocorre a presença de duas fases imiscíveis, sendo de especial relevância a consideração dos aspectos referentes à continuidade de fase, tamanho de domínios e interação molecular na interface das fases, pois todos determinam um padrão de comportamento mecânico do material polimérico multicomponente [1].

Enquanto a maioria dos copolímeros é considerada como materiais homogêneos, grande parte das IPNs, dos materiais compósitos e das blendas são materiais heterogêneos. Uma breve descrição dessas três classes de materiais heterogêneos é descrita a seguir:

- **Compósitos:** formados por uma fase contínua, denominada matriz, sendo um material polimérico, e uma fase dispersa, normalmente um agente de reforço (fibras, materiais particulados).

- **Blendas:** formadas pela mistura de dois ou mais polímeros sem que haja ligação química entre os componentes.

- **IPNs:** formadas pela combinação de dois ou mais polímeros na forma de rede, com pelo menos um deles sintetizado e/ou reticulado na presença imediata do outro.

As reticulações em um sistema polimérico multicomponente proporcionam características como aquelas de materiais termorrígidos: larga faixa de temperatura de transição vítrea (T_g), insolubilidade química, e algumas propriedades mecânicas superiores, como por exemplo, a ausência do fenômeno de fluência [1].

Em relação às blendas, pode-se salientar três pontos principais característicos das IPNs [1]:

- 1º) IPNs proporcionam um meio de controle da separação de fase que ocorre em sistemas multicomponente. O controle da separação de fase permite que

materiais multifásicos sejam feitos de forma a apresentar propriedades mecânicas, de permeação e ópticas superiores;

2º) Através do uso de sistemas multicomponente, há o potencial de se obter materiais com uma vasta gama de propriedades e possibilidade de gerar efeito sinérgico sobre estas;

3º) O uso de polímeros em forma de rede (reticulados) proporciona a produção de materiais insolúveis, embora passíveis de inchamento em solventes apropriados.

2.1.4 Compatibilidade entre polímeros

A maioria das combinações entre dois polímeros leva à formação de duas fases imiscíveis. Enquanto as blendas são usualmente heterogêneas, é importante notar que a separação de fases ocorre mesmo quando cadeias poliméricas estão unidas como no caso dos copolímeros grafitizados ou em bloco [1].

A incompatibilidade entre dois polímeros, digamos Polímero I e Polímero II, é devida à baixa entropia de mistura das misturas poliméricas. A energia livre de Gibbs de mistura, ΔG_M , é dada pela equação $\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M$, onde ΔH_M e ΔS_M representam, respectivamente, a entalpia e a entropia de mistura. Diversos pesquisadores (Trompa^a, Scott^b, Krause^c, Inoue^d *et al*, Meier^e, e Donatelli^f *et al*) apresentaram tratamentos termodinâmicos básicos para a entropia de mistura de sistemas poliméricos [1].

A equação de Gibbs pode ser expressa mais explicitamente em termos da estrutura molecular de cadeia e interações, sendo $\Delta G_M = V (\delta_1 - \delta_2)^2 v_1 v_2 + RT (n_1 \ln$

^a H. Tompa, *Polymer Solutions*, Butterworth, London (1956)

^b R. L. Scott, *J. Chem. Phys.* **17**, 279 (1949)

^c S. Crause, in *Colloidal and Morphological Behavior of Block Copolymers*, G. E. Molau, Ed. Plenum, New York (1971)

^d T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto, and H. Kawai, in *Block Copolymers*, S. L. Aggarwal, Ed. Plenum, New York (1970)

^e D. J. Meier, *J. Polym. Sci.*, **26C**, 81 (1969)

^f A. A. Donatelli, L. H. Sperling, and D. A. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1189 (1977)

$v_1 + n_2 \ln v_2$), onde V corresponde ao volume molar de mistura, δ_1 e δ_2 representam os parâmetros de solubilidade, n_1 e n_2 representam o número de moles e v_1 e v_2 representam as frações volumétricas, respectivamente, dos dois componentes. O primeiro termo à direita da igualdade equivale ao calor de mistura e o segundo equivale à entropia de mistura [1].

O termo ΔH_M na primeira equação é usualmente positivo para espécies moleculares apolares, atuando contrariamente à mistura, sendo válido tanto para macromoléculas como para pequenas moléculas. De um modo geral, as possibilidades de misturas termodinâmicas podem dar-se de três maneiras [1]:

- a) Para duas espécies de moléculas pequenas quando misturadas, se ΔS_M for geralmente maior que o calor de mistura, de forma que ΔG_M seja negativo, apenas uma fase é formada;
- b) Para duas espécies macromoleculares, normalmente ΔS_M tende a ser menor que ΔH_M e ΔG_M é positivo, resultando em duas fases;
- c) Para o caso de uma macromolécula e uma molécula pequena (uma solução polimérica, por exemplo), os dois termos da primeira equação são aproximadamente da mesma magnitude, de forma que uma miscibilidade total pode ser obtida. Os valores dos parâmetros de solubilidade (segunda equação) das espécies apresentam valores próximos, resultando em um valor baixo para o termo de ΔH_M e um valor negativo para ΔG_M .

Numa IPN, mesmo que as condições termodinâmicas entre seus componentes proporcionem as condições para separação de fase, ela nem sempre ocorre. A termodinâmica dita que os componentes podem apresentar separação de fase, entretanto, pela formação de redes interpenetrantes, as condições para que ocorra a separação de fase são suprimidas e os componentes são impedidos de formar fases separadas. Assim, nas IPNs tem-se o controle da separação de fase em uma mistura multicomponente pela formação de redes [37]. No entanto, a maioria das IPNs apresentam separação de fase assim como suas blendas correspondentes devido à baixa entropia de mistura e calor de mistura positivo. Entretanto, a formação de estruturas em rede restringem significativamente o tamanho dos domínios presente nas IPNs [1].

A possibilidade de obtenção de materiais macroscopicamente homogêneos (tamanhos de domínios muito reduzidos) a partir de polímeros imiscíveis mostra a grande importância de se obter os sistemas poliméricos na forma de IPNs, apresentando características ímpares de comportamento e/ou melhora de propriedades específicas [38].

2.1.5 Fatores que afetam as características de uma IPN

O ponto principal com relação às características das IPNs diz respeito ao tamanho dos domínios de fase, que é afetado pela continuidade destas. Numa blenda polimérica imiscível, freqüentemente ocorre separação de fases separadas com domínios da ordem de micrômetros e o material apresenta uma interação interfacial muito pobre. Por isso, tais blends apresentam propriedades mecânicas inferiores e aparência opaca. No caso dos domínios das IPNs, sua ordem de grandeza fica em torno de 10–100 nanômetros, proporcionando transparência óptica e uma maior interface entre os dois componentes da mistura. Um componente divide o outro componente em pequenos domínios e, mesmo havendo duas fases distintas, pode ser observado que ambas as fases são contínuas, de modo que há uma quantidade significativa de componentes semicompatibilizados em uma IPN [37].

O grau de reticulação afeta a morfologia de uma IPN seqüencial. Com o aumento da densidade de reticulação do primeiro componente, o tamanho do domínio do segundo componente diminui. Para uma IPN simultânea, as variáveis de reação importantes são a velocidade de polimerização e a razão de reticulação entre o agente de reticulação e o monômero, apresentando influência nas propriedades finais do material produzido. Independentemente de como a IPN seja produzida, a quantidade de cada componente também influencia as características finais do material [37].

A continuidade das fases em uma IPN dita as suas propriedades, especialmente a difusão e permeação de gases e líquidos, inchamento em solventes, resistência à tração e módulo elástico, entre outras propriedades mecânicas. A continuidade de fase é afetada por diversas variáveis que controlam o

tamanho de domínio, como a densidade de reticulação e a quantidade de cada componente. Várias IPNs apresentam continuidade dupla-fase, o que significa que ambas as fases são contínuas através da amostra macroscópica. Esta continuidade somente é possível se quantidades significativas de cada um dos componentes são adicionadas à IPN [37].

2.2 Síntese de IPNs

2.2.1 IPNs seqüenciais de poliuretano/poliestireno e poliuretano/poli(metacrilato de metila)

Sperling e colaboradores [1,9,10] realizaram a síntese e a caracterização de IPNs seqüenciais de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona como polímero I e de poli(metacrilato de metila) ou poliestireno como polímero II.

Na síntese das IPNs contendo poli(metacrilato de metila), o polímero I foi produzido pela reticulação do óleo de mamona com enxofre. O óleo foi aquecido cuidadosamente a 190°C para não haver degradação do mesmo, sendo adicionado o enxofre e a mistura agitada vigorosamente durante 30 minutos, período durante o qual o enxofre reagiu com o óleo e a coloração mudou gradualmente de laranja claro para escuro. A viscosidade da mistura aumentou rapidamente nos últimos 10 minutos de reação. A mistura foi colocada em placas de vidro previamente tratadas com agente desmoldante. As placas foram aquecidas a 140°C, sendo curadas durante 10 horas nessa temperatura. O segundo monômero, metacrilato de metila contendo 0,5% de azo-bis-isobutironitrila (AIBN) e 0,5% de tetraetileno glicol dimetacrilato (TEGDM) (agente de reticulação) foi utilizado para inchamento do poliuretano, e a polimerização foi realizada durante 72 horas a 45°C.

Na síntese das IPNs contendo estireno, o polímero I foi produzido pela reticulação do óleo de mamona com 2,4-tolueno diisocianato (TDI). Uma vez que o TDI se hidrolisa significativamente na presença de traços de umidade, foi utilizado óleo de mamona seco. A reação entre o óleo e o TDI é exotérmica e bolhas são

formadas na mistura reacional. Os voláteis contidos no óleo, que evaporam conforme a temperatura da reação aumenta, e a agitação do meio contribuem para a produção de bolhas, as quais ficam presas na mistura conforme a viscosidade aumenta. Para produzir elastômeros sem bolhas, a reação foi conduzida em dois estágios:

- I) O óleo foi misturado em um excesso de TDI (esse excesso relativo à razão molar NCO/OH maior que 1.0) na temperatura ambiente para produzir um pré-polímero. A mistura foi fortemente agitada durante uma hora e as bolhas presentes foram removidas através da aplicação de vácuo durante 15 minutos. O produto resultante é líquido límpido, altamente viscoso, sem bolhas.
- II) O pré-polímero foi misturado com o óleo seco com uma razão molar NCO/OH pré-determinada, sendo reticulado com óleo em excesso. A mistura foi agitada fortemente durante 20 minutos e aplicado vácuo durante 15 minutos, sendo colocada no molde e aquecida durante duas horas a 130°C para o término da reação. Após resfriamento até a temperatura ambiente o material foi retirado do molde. O produto resultante é um elastômero transparente e rígido, com o módulo dependente da razão molar NCO/OH.

O segundo monômero composto por estireno com 0,4% de peróxido de benzóila (BPO) como iniciador e 1% de divinilbenzeno (DVB) como agente de reticulação foi utilizado para inchamento do poliuretano, e a polimerização foi realizada com radiação ultravioleta durante 24 horas na temperatura ambiente.

Com relação às IPNs produzidas, o grupo de Sperling [9,10] verificou que o módulo de cisalhamento muito baixo do elastômero e o fato de sua Tg se deslocar para temperaturas superiores com o aumento do poli(metacrilato de metila) sugere formação incompleta da rede. Esta conclusão é consistente com a utilização de uma pequena quantidade de enxofre na formação do poliuretano, sendo que aparentemente muito material de baixa massa molar não é incorporado na sua rede. Além disso, a modificação no formato da curva do módulo de cisalhamento com o aumento da quantidade de elastômero em relação ao poli(metacrilato de metila)

sugere uma extensiva grafitação, ou fina extensão de mistura molecular, ou ainda, ambas, como pode ser observado na Figura 3 [9].

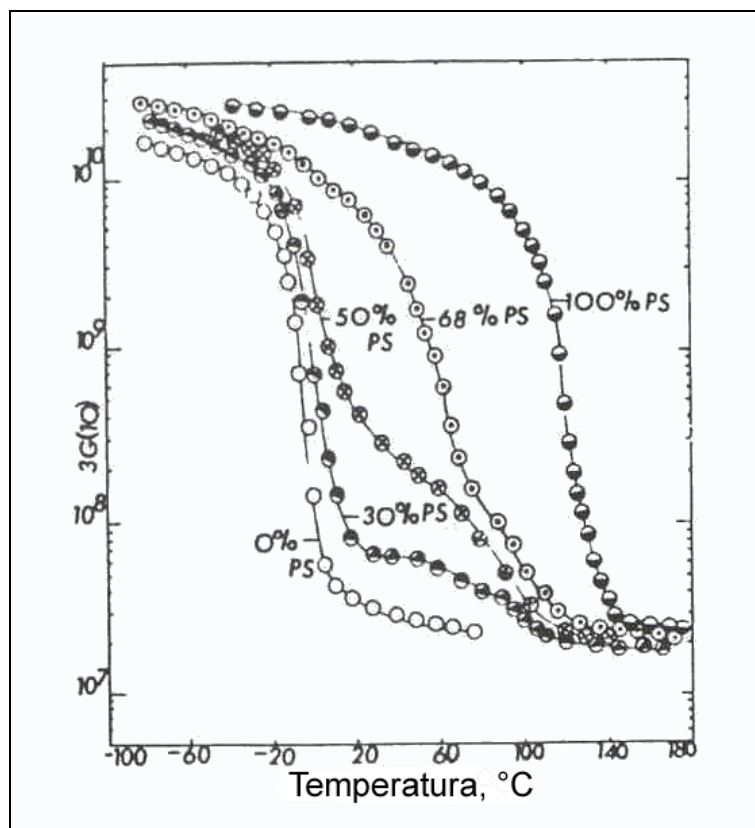


Figura 3 – Comportamento da região de transição vítrea das IPNs compostas de PU/PS em diversas proporções [9]

O elastômero produzido a partir do óleo de mamona é flexível e resistente, com pouco ou nenhum óleo remanescente. As IPNs preparadas com poliuretano obtido a partir do óleo de mamona e poliestireno apresentam certa transparência e são resistentes. Dependendo da composição, podem ser produzidos materiais poliméricos tanto com características de plásticos de alta resistência mecânica como elastômeros reforçados. O poliuretano produzido a partir do óleo de mamona apresentou T_g em torno de -25°C . As IPNs apresentaram separação de fase significativa, mas incompleta, talvez de natureza complexa, demonstrado nas composições de mistura intermediárias. A composição 50/50 apresentou uma transição próxima à do poliuretano e outra transição intermediária entre a temperatura do poliuretano e do poliestireno.

As curvas de tensão *versus* deformação das IPNs compostas de poliuretano e poliestireno, mostraram que com o aumento do grau de reticulação as amostras se tornam mais rígidas e resistentes e, que a continuidade de fase do poliestireno aparentemente aumenta, como ilustrado pela Figura 4 [10].

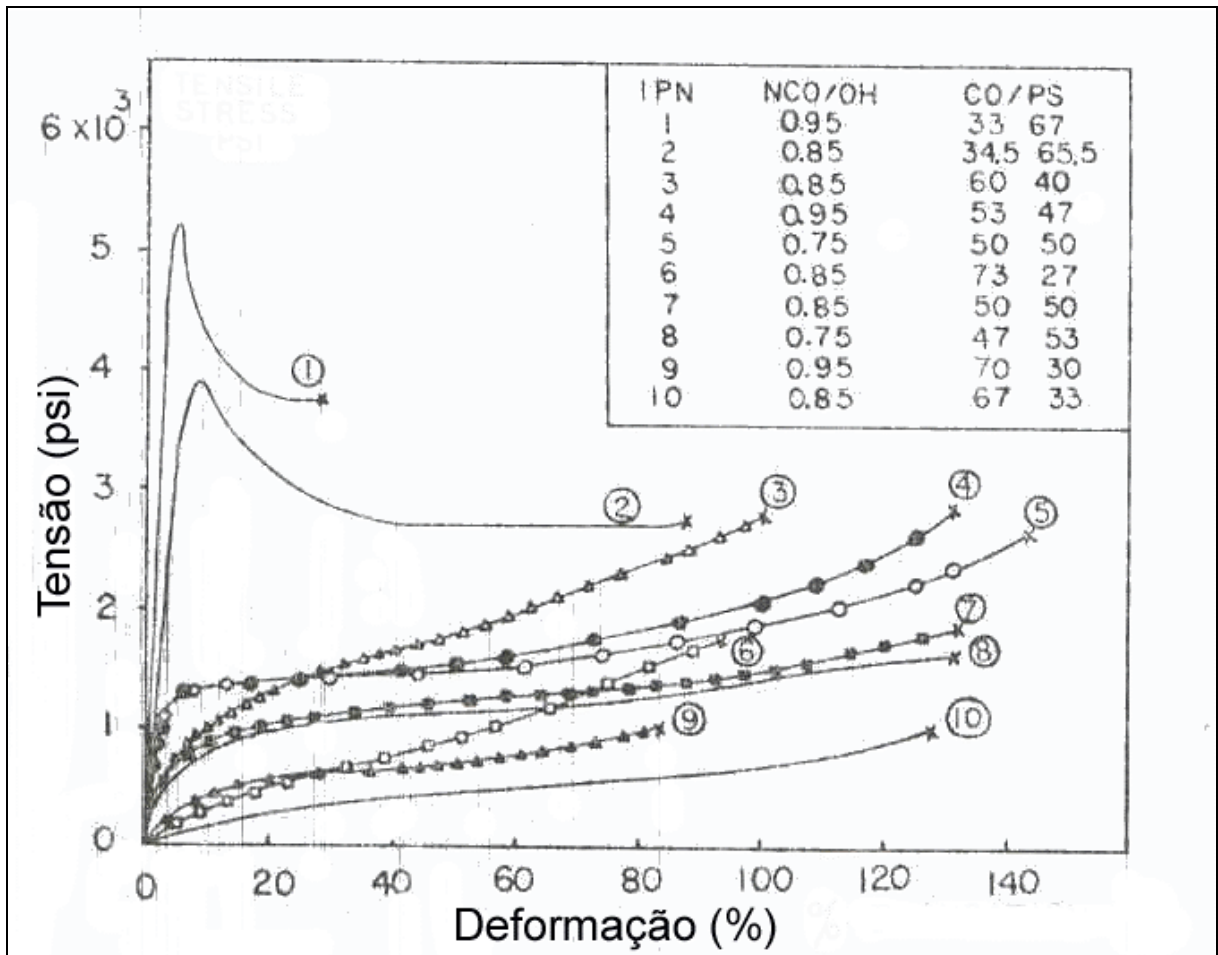


Figura 4 – Ensaio de Tensão *versus* Deformação de dez IPNs compostas de PU/PS [10]

Algumas IPNs apresentaram comportamento semelhante ao poliestireno de alto impacto (HIPS). Durante os ensaios de tensão *versus* deformação, todas as amostras apresentaram ruptura a partir de um mecanismo de micro-fissuras. Múltiplas fissuras, causadas pelos domínios do poliuretano, aumentam a resistência através do aumento da dissipação de energia de fratura do material.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão [1] mostraram domínios de fase significativamente menores do que aqueles apresentados por IPNs

compostas de copolímero SBR e poliestireno^{a,b}. A diminuição da reticulação no componente elastomérico ou o aumento da quantidade desse componente causa um aumento no tamanho dos domínios do poliestireno. Conforme as teorias dos plásticos reforçados por elastômeros^{c,d,e,f,g,h}, tais domínios provavelmente são muito pequenos para a ocorrência de um comportamento mecânico otimizado. Com a diminuição da reticulação do poliuretano pode ser obtida uma melhor performance, embora mesmo os poliuretanos produzidos sem otimização tenham apresentado resistência mecânica surpreendente.

2.2.2 IPNs simultâneas de poliuretano/poliestireno

Buscando o desenvolvimento de materiais de baixo custo utilizados para fabricação de solados de calçados, Bai e colaboradores produziram IPNs simultâneas a partir do óleo de mamona e poli(estireno-co-divinilbenzeno) [28]. Semi-IPNs foram produzidas pela mistura de óleo de mamona, difenil metano diisocianato (MDI), estireno e BPO (0,5% em massa relativa à quantidade de estireno). O poliuretano foi formado na presença do estireno durante 24 horas à temperatura ambiente, utilizando moldes fechados. O estireno foi então polimerizado durante 24 horas a 80°C. IPNs foram produzidas através do mesmo procedimento e com a adição de DVB em diversas proporções (0,5%, 1%, 5% e 10%) em massa relativa à quantidade de estireno. As semi-IPNs com percentual de estireno acima de 25% apresentaram melhoras significativas nas propriedades, sendo observada a formação de duas fases. Percentuais de estireno acima de 40% ocasionam menores alongações na ruptura, devido às reticulações internas do poliuretano, o que foi confirmado pelos ensaios de inchamento e extração de solvente. Na Figura 5 [28]

^a A.A. Donatelli, D.A. Thomas, and H.L. Sperling, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 101 (1972)

^b A.A. Donatelli, H.L. Sperling, and D.A. Thomas, in *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks*, L.H. Sperling, Ed. Plenum, New York, 1974

^c M. Matsuo, *Jap. Plast.*, **2**, 6 (July 1968)

^d M. Baer, U.S. Pats. 3.041.306; 3.041.308; 3.041.309 (1962)

^e S. Newman and S. Strella, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2297 (1965)

^f J.L. Amos, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 1 (1974)

^g C.B. Bucknall and I.C. Drinkwater, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1800 (1973)

^h R.P. Kambour and R.W. Kopp, *J. Polym. Sci. A-2*, **7**, 183 (1969)

são mostradas as propriedades mecânicas das Semi-IPNs conforme o teor de estireno (% em massa).

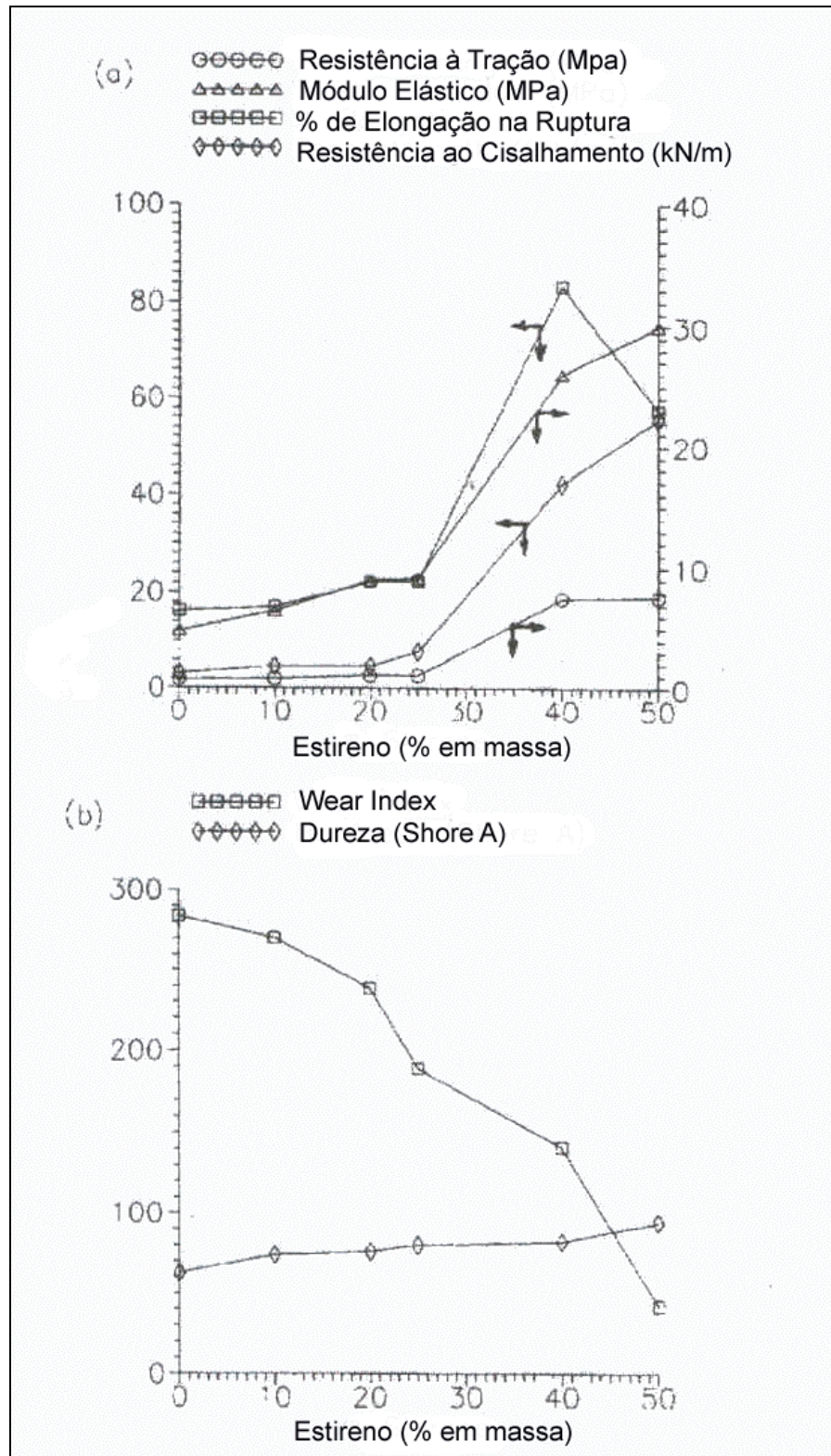


Figura 5 – Variação das propriedades mecânicas das Semi-IPNs conforme o teor de estireno. (a) Propriedades de tração e resistência ao cisalhamento. (b) *Wear Index* e Dureza Shore A [28]

Para as IPNs, mesmo pequenas quantidades do agente de reticulação (DVB) ocasionaram melhoras significativas nas suas propriedades mecânicas, como pode ser visto na Figura 6 [28], que mostra a variação das propriedades mecânicas das IPNs conforme o teor de divinilbenzeno.

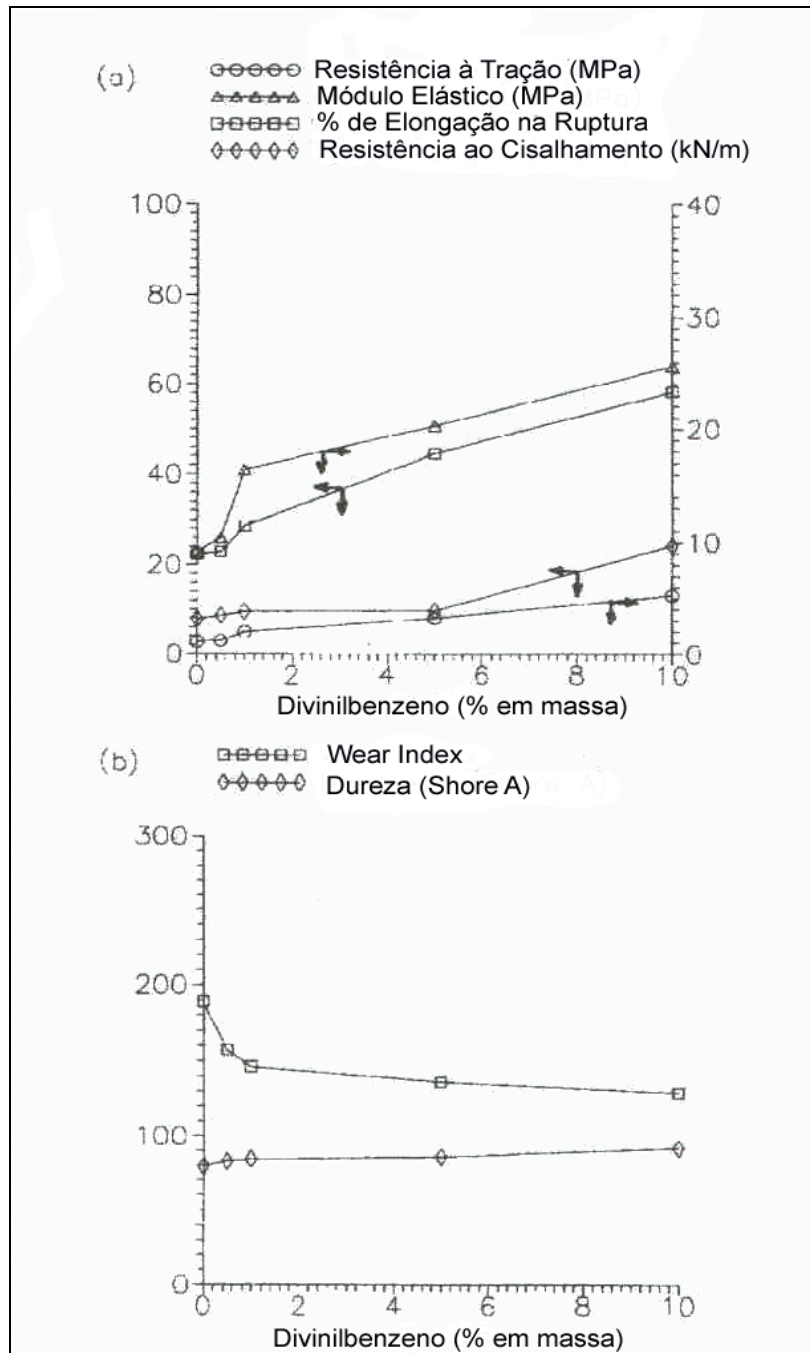


Figura 6 – Variação das propriedades mecânicas das IPNs conforme o teor de divinilbenzeno. (a) Propriedades de tração e resistência ao cisalhamento. (b) *Wear Index* e Dureza Shore A [28]

Tanto semi-IPNs como IPNs apresentaram propriedades que as tornam candidatas a materiais promissores com aplicação para uso na fabricação de solados de calçados.

2.2.3 IPNs produzidas com óleo de mamona modificado

As diferenças entre a utilização do óleo de mamona convencional e modificado com polioli na obtenção de IPNs compostas de poliuretano e metacrilato de metila foram avaliadas por Athawale e Kolekar [30]. O óleo de mamona foi modificado pela transesterificação com glicerol e com uma mistura de óleo de linhaça e glicerol. IPNs seqüenciais foram preparadas pela mistura de pré-polímeros de poliuretano contendo diversas razões molares NCO/OH com metacrilato de metila, 1% de EGDMA, como agente de reticulação, e 0,5% de BPO como iniciador. A mistura foi colocada em um balão de reação e agitada vigorosamente durante dois minutos à temperatura ambiente. A temperatura foi aumentada para 70°C a fim de iniciar a polimerização do metacrilato de metila. Após uma hora de reação, a mistura foi colocada nos moldes e disposta em uma estufa para cura, inicialmente durante 24 horas a 70°C, e posteriormente durante 4 horas a 120°C. Os resultados obtidos mostraram que a modificação do óleo de mamona ocasiona melhoras significativas nas propriedades mecânicas e químicas na obtenção de IPNs, em relação ao óleo de mamona não modificado. Além disso, utilizando o conceito de IPNs, é possível projetar um material mais adequado aos requisitos de uma aplicação final específica.

2.2.4 IPNs seqüenciais de poliuretano/poli(acrilato de metila) carregadas com polianilina

Estudos com IPNs compostas de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona e poli(acrilato de metila) carregadas com polianilina, foram desenvolvidos por Jeevanana e Siddaramaiah, com o objetivo de melhorar a processabilidade e as propriedades dos polímeros reticulados que contêm polianilina [33]. A polianilina foi sintetizada utilizando ácido clorídrico como dopante. As IPNs foram produzidas pela mistura do óleo de mamona e hexametileno diisocianato (HMDI) com acrilato de

metila, 1% de EGDMA como agente de reticulação e 0,4% de BPO como iniciador em um balão de reação. A mistura foi agitada e foram adicionadas diferentes porcentagens de polianilina (5%, 10%, 15% e 20%). Com este método, até 20% de polianilina pode ser incorporada convenientemente no sistema poliuretano/poli(acrilato de metila) (50/50). Acima de 20% de adição de polianilina a polimerização não ocorre de forma apropriada e as IPNs se tornam frágeis. As misturas homogêneas foram colocadas em moldes de vidro, mantidas durante 24 horas à temperatura ambiente e então submetidas a tratamento térmico durante 12 horas a 80°C para polimerização do monômero acrílico. Os resultados obtidos mostraram que a utilização da polianilina nas IPNs aumenta a resistência à tração do material, como mostrado na Figura 7 [33], que apresenta o efeito do percentual em massa de polianilina nas propriedades mecânicas das IPNs produzidas.

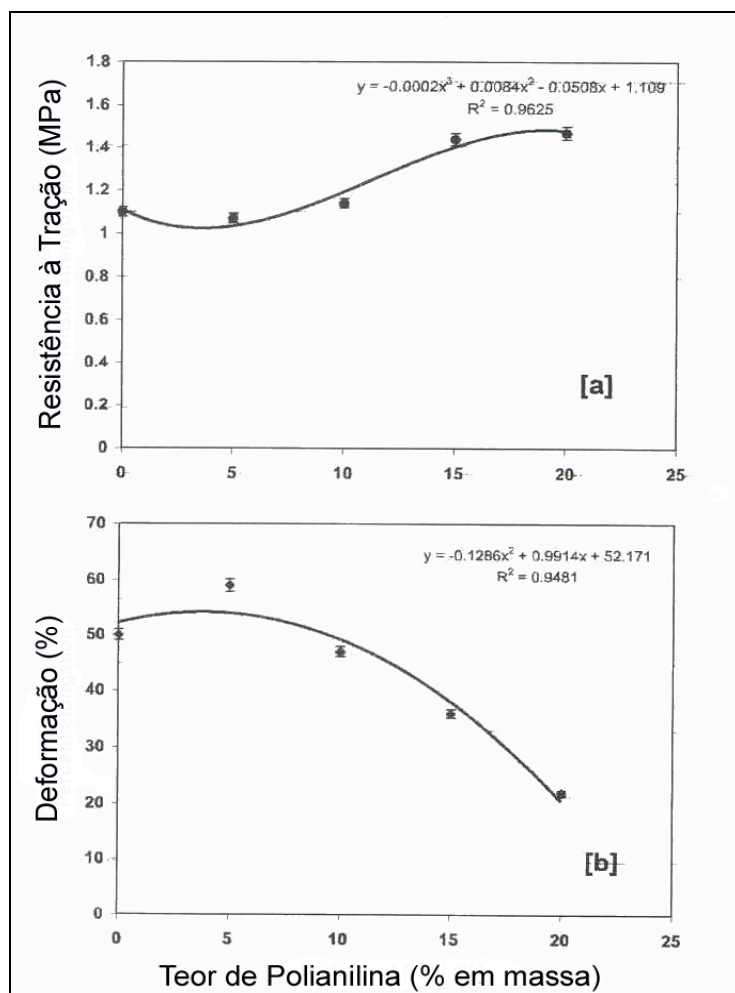


Figura 7 – Efeito do teor de Polianilina (% em massa) na resistência à tração (a) e na deformação percentual (b) das IPNs sintetizadas [33]

As propriedades elétricas apresentaram resultados superiores para maiores proporções de polianilina nas IPNs, como esperado pelos pesquisadores, conforme mostra a Figura 7 [33], que apresenta a variação das propriedades elétricas com a variação da quantidade de polianilina na IPN.

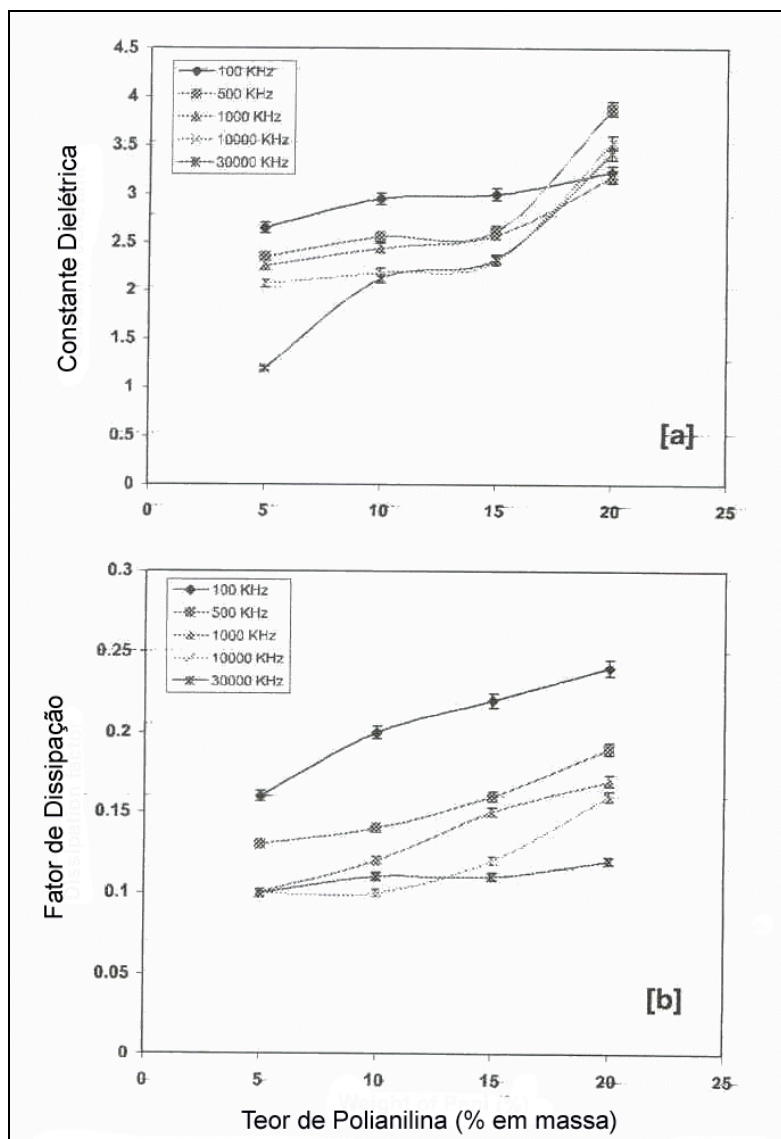


Figura 8 – Variação da constante dielétrica (a) e do fator de dissipação (b) conforme o teor de Polianilina (% em massa) nas IPNs sintetizadas [33]

Os resultados obtidos indicam que a polianilina atua tanto como carga de reforço como condutora na matriz de poliuretano/poli(acrilato de metila).

2.3 Desenvolvimento de membranas poliméricas

As membranas poliméricas apresentam diversas aplicações que estão relacionadas às características inerentes do material utilizado em sua fabricação. Tanto os materiais poliméricos como os procedimentos utilizados na produção das membranas conduzem ao desenvolvimento de materiais com propriedades específicas. Mesmo com o atual desenvolvimento da indústria de polímeros, existem poucos polímeros comerciais que podem ser utilizados como membranas nas diversas aplicações onde estas são necessárias. Evidentemente, a utilização de um polímero para a produção de membranas para um determinado processo requer propriedades específicas. Essas propriedades dificilmente são apresentadas por polímeros comerciais, havendo a necessidade, na maioria das vezes, de se modificar e/ou misturar polímeros para que o material se torne adequado ao seu papel como membrana.

Entre as formas de se misturar polímeros para a produção de membranas, destacam-se as blends, as IPNs e a copolimerização. Tais misturas objetivam a formação de polímeros contendo grupos iônicos, denominados ionômeros, que apresentam importância fundamental no desenvolvimento de membranas com características especiais.

Os procedimentos complementares para a produção de membranas poliméricas compreendem geralmente reações de funcionalização do polímero, para que este contenha os grupos funcionais que propiciem sua utilização como membrana.

As membranas poliméricas geralmente são empregadas em processos de separação como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, diálise, eletrodialise, osmose reversa, permeação gasosa e pervaporação [39]. Entretanto, o uso das membranas poliméricas não está restrito apenas aos processos de separação. Estas também são utilizadas para outras aplicações, a exemplo de fontes alternativas de energia, como as células a combustível de hidrogênio gasoso e metanol líquido, atuando como material condutor de prótons [40].

A utilização de membranas na técnica de eletrodialise, por exemplo, está ligada ao uso das membranas de troca iônica (também denominadas membranas íon seletivas), sejam elas catiônicas (grupos $-\text{SO}_3^-$ $-\text{COO}^-$ $-\text{PO}_3^{2-}$ $-\text{HPO}_2\text{N}^-$ $-\text{AsO}_3^{2-}$ $-\text{SeO}_3^-$) ou aniônicas (grupos $-\text{H}_3\text{N}^+$ $-\text{RH}_2\text{N}^+$ $-\text{R}_2\text{HN}^+$ $-\text{R}_3\text{N}^+$ $-\text{R}_3\text{P}^+$ $-\text{R}_2\text{S}^+$). Para esta aplicação, as principais características desejadas na membrana são [39]:

- Permeabilidade: facilidade com que os íons atravessam a membrana. É medida pelo transporte iônico;
- Seletividade: habilidade de deixar passar pela membrana somente cátions (catiônica) ou somente ânions (aniônica). Uma membrana catiônica, por exemplo, deve ser altamente permeável a cátions, mas impermeável a ânions;
- Boa resistência mecânica e estabilidade dimensional: a membrana deve ser mecanicamente forte e apresentar um baixo grau de inchamento ou encolhimento durante a transição de soluções diluídas a concentradas;
- Alta estabilidade química: a membrana deve ser estável na faixa de pH de 0 a 14 e, ainda, na presença de agentes oxidantes.

Existe certa dificuldade em otimizar as propriedades das membranas de troca iônica, porque os parâmetros que determinam as diferentes propriedades muitas vezes têm efeitos opostos. Por exemplo, um alto grau de reticulação melhora as propriedades mecânicas da membrana, mas também aumenta sua resistência elétrica. Uma alta concentração de cargas iônicas fixas na matriz da membrana leva a uma baixa resistência elétrica, mas, em geral, produz um alto grau de inchamento com baixa estabilidade dimensional. As propriedades das membranas de troca iônica são determinadas por dois parâmetros, a saber, o tipo de matriz polimérica utilizada como base e o tipo e concentração dos grupos iônicos fixados. A matriz polimérica base determina em grande parte a estabilidade mecânica, química e térmica da membrana. O tipo e a concentração das cargas iônicas fixadas determinam a seletividade, a permeabilidade e a resistência elétrica, mas também apresentam efeito significativo nas propriedades mecânicas da membrana.

2.3.1 Membranas poliméricas produzidas a partir de ionômeros

O termo ionômero foi introduzido em 1960 quando a companhia Du Pont desenvolveu as resinas denominadas Surlyn® [41], que são copolímeros de etileno com pequenas quantidades de ácido metacrílico, na forma de sais de sódio e zinco. A Figura 9 mostra a estrutura química do ionômero Surlyn® em sua forma de sal de sódio.

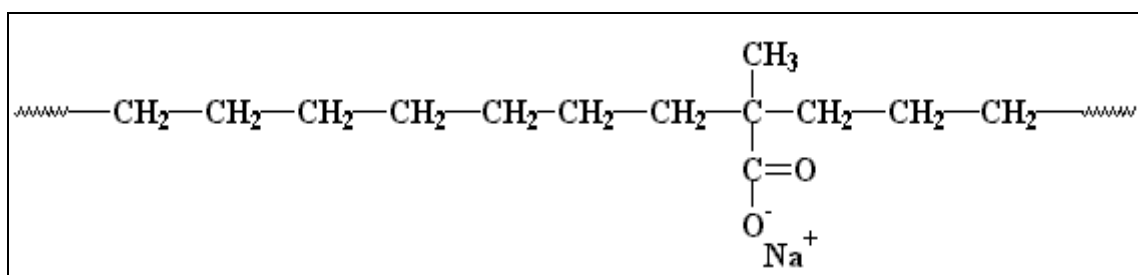


Figura 9 – Estrutura química do ionômero poli(etileno-co-ácido metacrílico) em sua forma de sal de sódio (Surlyn®) [44]

Os ionômeros compreendem um tipo especial de polieletrólitos insolúveis, mas passíveis de inchamento em água e são produzidos pela introdução de grupos iônicos nas cadeias de um polímero apolar, causando efeitos significativos na estrutura desses materiais e, conseqüentemente, afetando suas propriedades. Os ionômeros são empregados em diversas aplicações, incluindo membranas permisseletivas (utilizadas em processos de separação e células a combustíveis), como elastômeros termoplásticos, filmes e embalagens, e agentes compatibilizantes para blendas poliméricas. Em todas essas aplicações, as interações dos grupos iônicos e a morfologia resultante são críticas para o estabelecimento de propriedades singulares no material [42].

Os grupos iônicos são introduzidos nas cadeias poliméricas em pequenas proporções (até 15% em mol), uma vez que, dependendo do tipo do grupo iônico introduzido na cadeia polimérica, este pode causar tanto um aumento na Tg do polímero, chegando até suprimir o ponto de amolecimento do material [41], como tornar o polímero solúvel em água, formando um polieletrólito [43]. Os grupos iônicos são atraídos entre si, apresentando tendência de agrupamento, propiciando assim a

possibilidade da presença de reticulações físicas nos ionômeros. Quando um ionômero é submetido ao aumento de temperatura seus grupos iônicos perdem atração entre si, e as cadeias poliméricas ficam livres para se movimentarem. Estas características proporcionam ao polímero propriedades de elastômero e a processabilidade de um termoplástico, sendo que tais ionômeros geralmente são denominados elastômeros termoplásticos [44]. Uma representação ilustrativa do efeito do aumento de temperatura sobre as cadeias de um ionômero está apresentada esquematicamente na Figura 10.

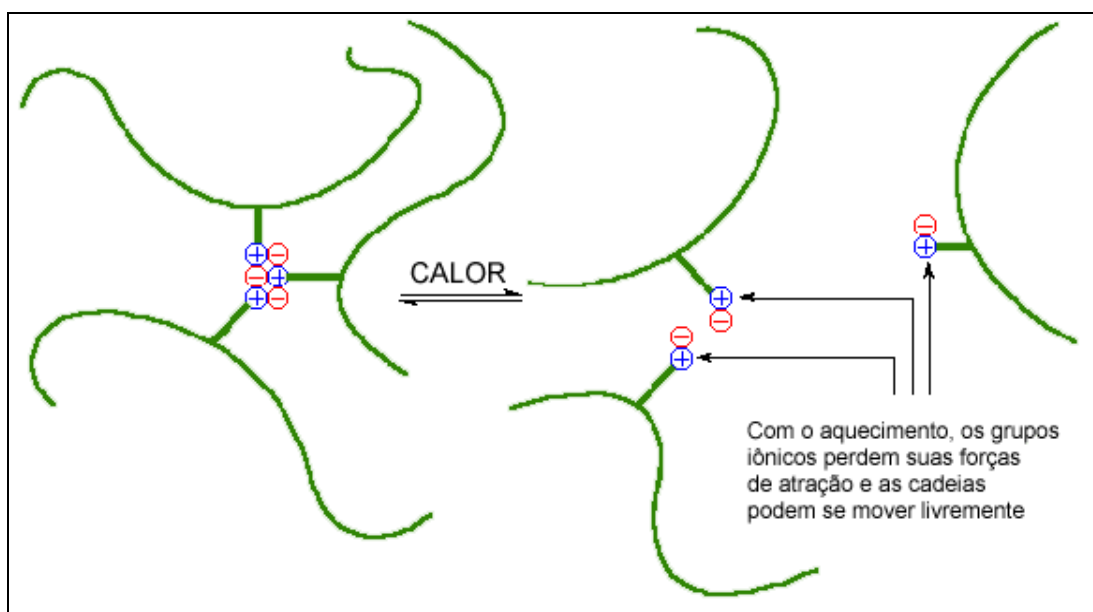


Figura 10 – Representação do efeito do calor sobre as cadeias de um ionômero [44]

Duas rotas são geralmente empregadas para a obtenção de ionômeros [42]: (1) copolimerização de um monômero com baixo percentual de funcionalização com um comonômero olefínico insaturado ou (2) funcionalização direta de um filme polimérico pré-formado. A maioria dos ionômeros contém grupos carboxilato ou sulfonato. Os que contêm grupos carboxilato são preparados pela copolimerização direta de ácido acrílico ou metacrílico com etileno, estireno ou comonômeros similares, através de copolimerização via radical livre. Para aqueles que contêm grupos sulfonato, a funcionalização de um filme polimérico pré-formado é conduzida através de um reagente de sulfonação. Como exemplo de obtenção de ionômeros, pode-se citar um dos trabalhos de Weiss e colaboradores [45], onde um copolímero tribloco de poli(estireno-(etileno-co-butileno)-estireno) (SEBS), preparado por

polimerização aniônica, foi funcionalizado de acordo com o procedimento de sulfonação desenvolvido por Makowski e colaboradores [46]. Os ionômeros produzidos apresentaram maior estabilidade quanto à degradação térmica em atmosfera oxidativa e maior hidrofiliabilidade do que os copolímeros de origem. Fortes associações intermoleculares se mostraram presentes pela formação de reticulações físicas de natureza iônica, indicando o uso de tais materiais em aplicações como elastômeros termoplásticos para uso em altas temperaturas, com propriedades superiores às do SEBS.

Um dos materiais mais conhecidos e utilizados como membrana em células a combustível e em processos de separação, é o ionômero perfluorado Nafion®, desenvolvido nos anos 60 pela companhia Du Pont, que apresenta alta estabilidade química e propriedades mecânicas excelentes [47,48]. Sua síntese é bastante complexa e exige condições especiais. No caso da utilização em células a combustível, as membranas Nafion® constituem um dos poucos materiais comercialmente disponíveis, competindo praticamente apenas com as membranas parcialmente fluoradas produzidas pela companhia Ballard que consistem de α,β,β -trifluoroestireno não modificado e modificado com radicais funcionalizados, tanto por sulfonação como por fosfatação [40]. Para outras aplicações, como nos processos de separação, a companhia Dow também produziu um ionômero perfluorado, denominado de Dow Membrane® e que apresenta cadeias poliméricas laterais mais curtas do que a Nafion®. As estruturas químicas das membranas iônicas perfluoradas produzidas pelas companhias Du Pont e Dow estão apresentadas na Figura 11.

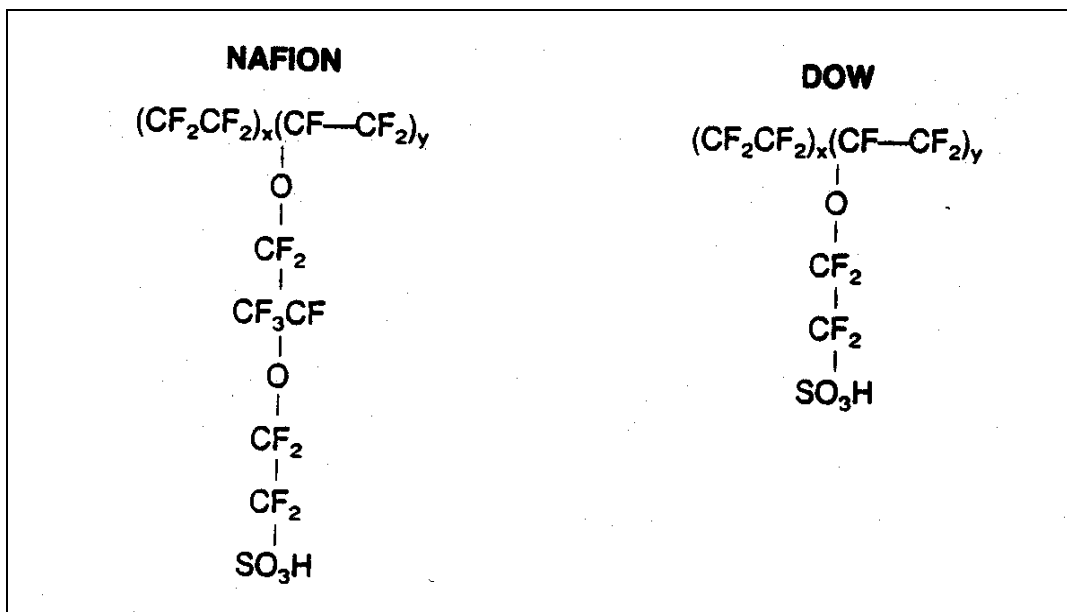


Figura 11 – Estrutura química das membranas Nafion® e Dow Membrane®

Uma vez que a aplicação desses materiais como membranas está relacionada com suas características e estas dependem da estrutura molecular e morfológica dos ionômeros, Tant e colaboradores [49] avaliaram os ionômeros perfluorados de cadeia curta (Dow Membrane®) e os de cadeia longa (Nafion®), verificando que o tamanho das cadeias laterais constitui uma variável, dentre outras, pela qual pode-se controlar as propriedades das membranas produzidas.

2.3.2 Membranas poliméricas obtidas pela funcionalização de polímeros

A funcionalização de um filme polimérico pré-formado pode ser utilizada para a obtenção de membranas a partir de uma grande variedade de polímeros. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Lee e Kim que introduziram grupos funcionais em IPNs através da quaternização de grupos amina terciários a fim de produzirem membranas poliméricas aplicáveis no processo de separação por pervaporação de água/etanol [16,19].

Geralmente a funcionalização de filmes poliméricos para produção de membranas catiônicas é realizada através da sulfonação, e esta pode ser conduzida

utilizando ácido sulfúrico concentrado [50-54], ácido cloro sulfônico [55-60] ou sulfato de acetila [61-65]. Uma representação esquemática do procedimento de produção de membranas catiônicas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) é mostrado na Figura 12, onde inicialmente é obtido o copolímero de estireno e divinilbenzeno e posteriormente realizada sua sulfonação utilizando ácido sulfúrico [39].

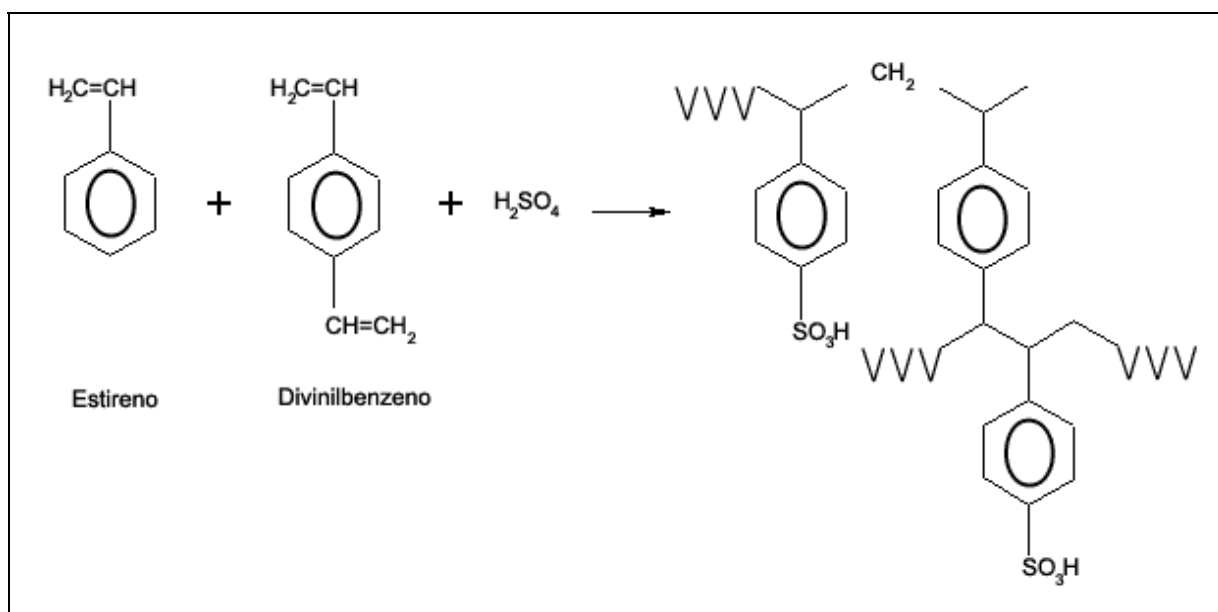


Figura 12 – Representação esquemática da produção de membranas catiônicas de poli(estireno-co-divinilbenzeno)

Como exemplo de sulfonação utilizando sulfato de acetila, pode-se citar o trabalho de Mokrini e Acosta [64], que desenvolveram um trabalho comparativo entre copolímeros em bloco lineares poli(butadieno-estireno) seletivamente hidrogenado) e copolímeros em bloco tipo estrela (poli(butadieno-estireno) estrela com quatro braços), denominados Calprene®, da companhia Repsol. Foram produzidas membranas condutoras de prótons para células a combustível a partir da obtenção de ionômeros através da sulfonação das unidades repetitivas de estireno com sulfato de acetila, seguindo o procedimento desenvolvido por Makowski e colaboradores [46]. Um conjunto de testes de membranas foi utilizado para verificar as diferenças de desempenho em simulações com células a combustíveis. As principais conclusões desse estudo apontam melhor performance dos copolímeros lineares em relação aos copolímeros estrela. Os autores sugerem a otimização do conjunto de testes e redução da espessura do filme polimérico (para diminuir a perda

de resistência elétrica), bem como melhor compreensão das relações entre estrutura dos polímeros e suas propriedades de transporte, como pontos necessários para melhorar a performance de tais ionômeros para aplicação como eletrólitos poliméricos sólidos.

2.3.3 Síntese de IPNs com características especiais

Muitas IPNs têm sido desenvolvidas de maneira a melhorar suas propriedades em relação a aplicações específicas. A seguir estão apresentados os desenvolvimentos recentes relacionados com a obtenção e otimização de IPNs para formação de membranas poliméricas utilizadas em algumas de suas áreas de aplicação.

2.3.3.1 IPNs utilizadas como membranas para pervaporação

A pervaporação é um processo de separação por membrana que pode ser utilizado para separar misturas líquidas. A mistura a ser separada fica em contato com um dos lados de uma membrana polimérica. O permeado é removido no estado gasoso pelo lado oposto da membrana, que é mantido sob vácuo ou sob o fluxo de um gás inerte. Este processo apresenta potencial de uso em áreas onde as técnicas de destilação convencionais são difíceis de serem aplicadas, como o fracionamento de misturas azeotrópicas ou misturas isoméricas [16,19].

Membranas produzidas a partir de IPNs foram desenvolvidas por Lee e Kim, utilizando poliuretano hidrofílico e poliestireno hidrofóbico [15]. A síntese de IPNs simultâneas foi realizada sob alta pressão com o objetivo de estudar o efeito da pressão na morfologia, nas propriedades dinâmico-mecânicas e no comportamento de inchamento em água/etanol, de forma a se conhecer a síntese para desenvolver membranas aplicáveis no processo de pervaporação de água/etanol.

A Figura 13 [15] mostra a variação das propriedades dinâmico-mecânicas ($\tan \delta$) com a temperatura, para IPNs de mesma composição, sintetizadas em diversas pressões.

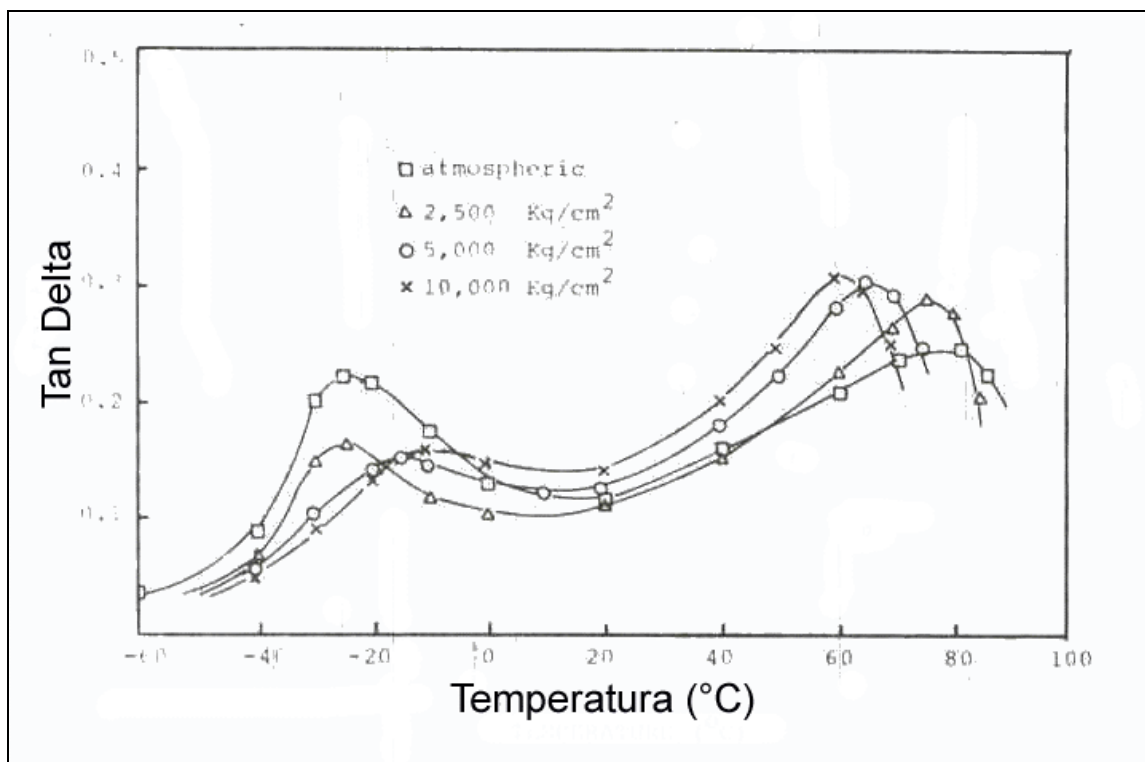


Figura 13 – Variação da $\tan \delta$ versus Temperatura, para IPNs de mesma composição sintetizadas em diversas pressões [15]

Lee e Kim produziram inicialmente um pré-polímero de poliuretano a partir de uma mistura de poli (tetrametileno glicol) (PTMEG) e poli(etileno glicol) (PEG) com hexametileno diisocianato (HDI) e com trimetilol propano (TMP) como agente de reticulação e dibutil dilurato como catalisador [16]. As IPNs foram produzidas pela mistura do pré-polímero, do seu agente de reticulação e iniciador com estireno, divinilbenzeno e peróxido de benzoíla. A mistura foi colocada numa cápsula de reação para a síntese sob alta pressão, sendo esta cápsula inserida em um molde de alta pressão. A polimerização foi realizada durante 24 horas a 80°C, sob uma pressão de 10000 kg/cm², a fim de se estudar o efeito da síntese à alta pressão nas características das IPNs.

Na Figura 14 [15] é apresentada a variação das propriedades dinâmico-mecânicas ($\text{Tan } \delta$) com a temperatura, para IPNs de diversas composições, sintetizadas à pressão atmosférica e a 10000 kgf/cm^2 .

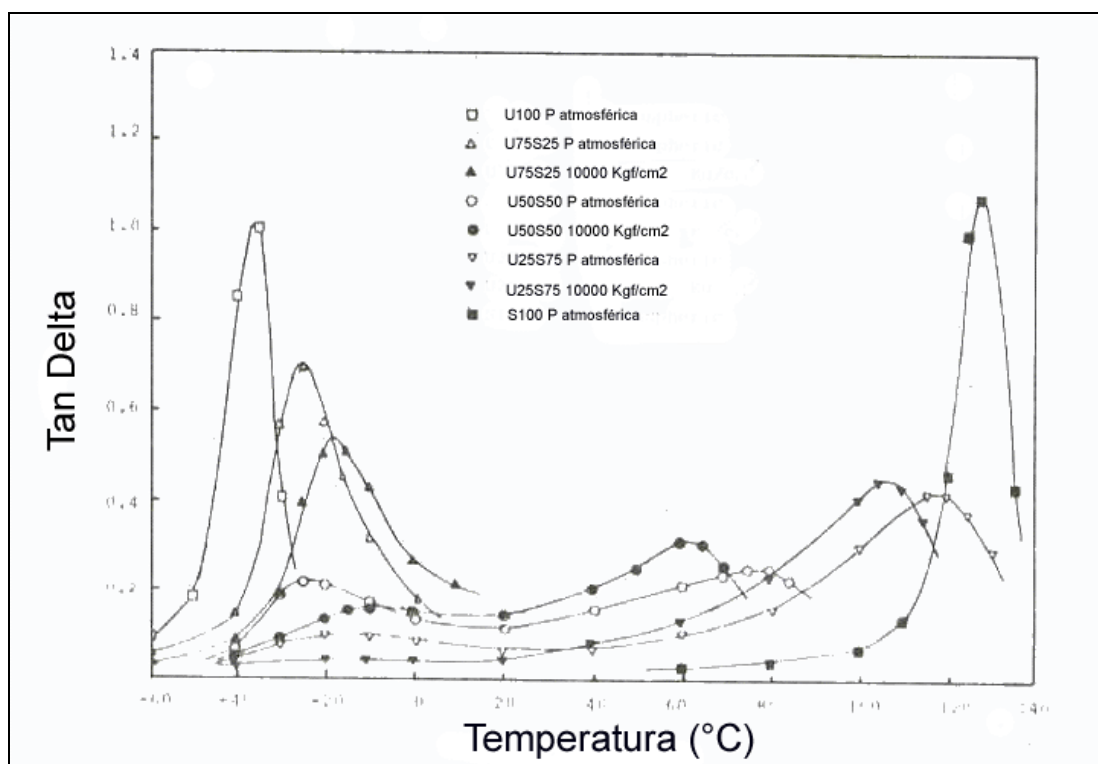


Figura 14 – Variação da $\text{Tan } \delta$ versus Temperatura para IPNs simultâneas de diversas composições e sintetizadas à pressão ambiente e a 10000 kgf/cm^2 [15]

A principal caracterização das IPNs produzidas está relacionada ao seu inchamento, uma vez que a aplicação em questão corresponde à pervaporação de água/etanol. Nas misturas poliméricas que contêm micro-domínios hidrofílicos e hidrofóbicos, este último forma reticulações físicas quando inchado em água, de forma que é possível controlar o seu percentual de inchamento. É esperado que com o aumento da reticulação física, ou seja, domínios hidrofóbicos, o percentual de inchamento seja reduzido. A continuidade de fase e o tamanho dos domínios das fases têm então um papel importante na determinação do comportamento de inchamento de IPNs simultâneas compostas de polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos. Quando tais IPNs são inchadas em água ou etanol, o agente de inchamento se difunde através da fase hidrofílica. Numa composição fixa, as IPNs diminuem o percentual de inchamento em água conforme o aumento dos domínios hidrofóbicos, assim como com o aumento do grau de interpenetração. A síntese em alta pressão

diminui o percentual de inchamento, o que indica um aumento do grau de interpenetração. Para diversas composições da mistura água/etanol, as IPNs sintetizadas em alta pressão apresentaram um valor máximo de inchamento para a quantidade de etanol em torno de 75-85% na mistura, como apresentado na Figura 15 [15], que mostra a variação do grau de inchamento conforme o teor de etanol na solução, para IPNs sintetizadas à pressão atmosférica e a 10000 kgf/cm².

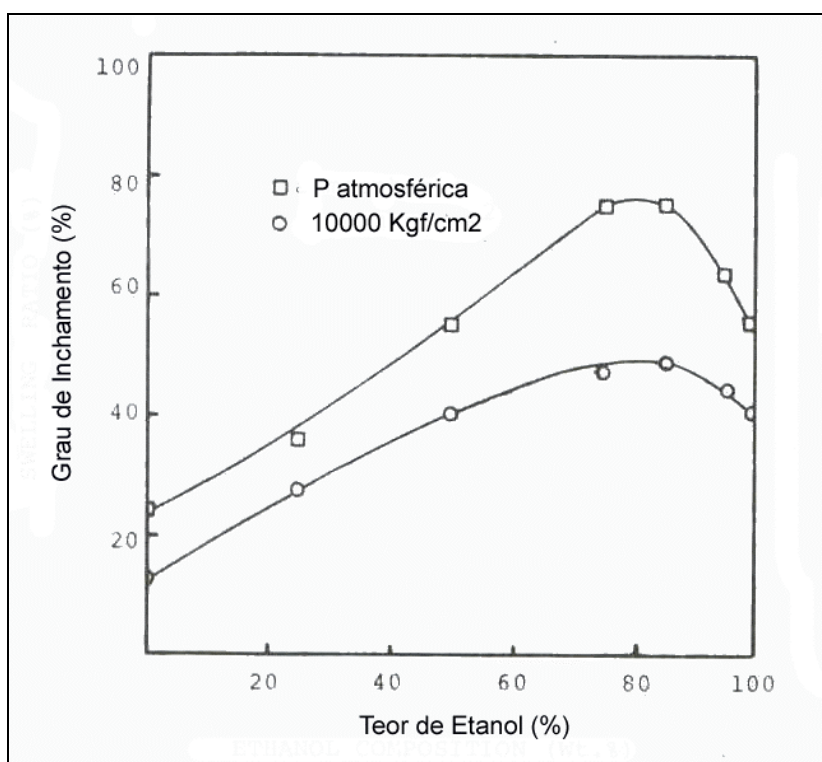


Figura 15 – Taxa de equilíbrio de inchamento conforme a composição do solvente, para IPNs simultâneas compostas de 50%PU/50%OS, sintetizadas à pressão atmosférica (□) e 10000 kgf/cm² (○). Solvente: água/etanol [15]

Um dos principais resultados obtidos pelos pesquisadores foi que o comportamento de inchamento das IPNs mostrou ser fortemente influenciado pelo grau de interpenetração e pela estrutura de fase dos materiais.

Aplicando os procedimentos de síntese de IPNs anteriormente utilizados [15] e realizando a funcionalização das mesmas, Lee e Kim produziram e caracterizaram membranas poliméricas aplicáveis no processo de separação por pervaporação de água/etanol [16]. Grupos funcionais com cargas catiônicas foram introduzidos nas redes de poliuretano das IPNs através da quaternização de grupos amina terciários a fim de se obter redes de poliuretano hidrofílicas. A quaternização foi realizada

através do inchamento até o equilíbrio em cloreto de benzílo durante 24 horas a 40°C. As amostras resultantes foram imersas em acetona para extrair o agente de funcionalização não reagido, sendo posteriormente secas sob vácuo durante três horas a 50°C. Os resultados mostraram que o inchamento máximo das IPNs ocorre em solução contendo 70% de etanol, com percentual de inchamento da membrana menor que o calculado teoricamente. Tais resultados sugerem que os domínios de poliestireno suprimem o inchamento da matriz de poliuretano. Comparando-se as membranas produzidas a partir das IPNs com membranas de poliuretano, foi verificado a mesma tendência de inchamento máximo em solução contendo 70% de etanol. Entretanto, as membranas de poliuretano apresentaram maior inchamento do que as membranas de IPNs. Em relação aos testes de pervaporação, as membranas de IPNs apresentaram maior seletividade e menor permeabilidade que as membranas de poliuretano. Esses resultados inferem que, para as membranas de IPNs, a diminuição do percentual de inchamento reduz a taxa de permeação e suprime a plastificação da membrana, melhorando assim sua seletividade. Os resultados relativos ao efeito da quantidade de poliestireno nas membranas de IPNs sobre a taxa de permeação indicaram que o aumento deste da membrana reduz a taxa de permeação, apresentando valores inferiores aos calculados, como mostrado na Figura 16 [16], que apresenta o efeito do teor de poliestireno (% em massa) na taxa de permeação das membranas.

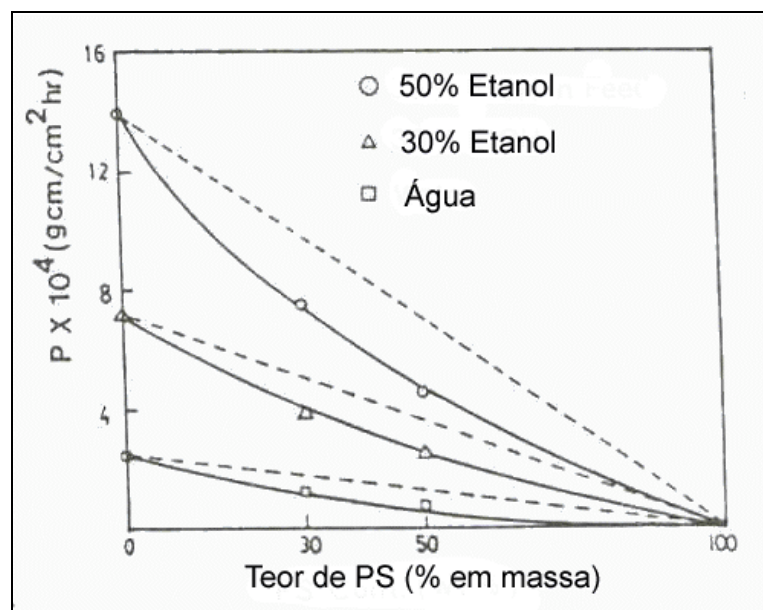


Figura 16 – Efeito do teor de poliestireno na taxa de permeação das membranas [16]

O fator de separação foi maior com o aumento do percentual de poliestireno, conforme apresentado na , que mostra o efeito do teor de poliestireno (% em massa) no fator de separação das membranas.

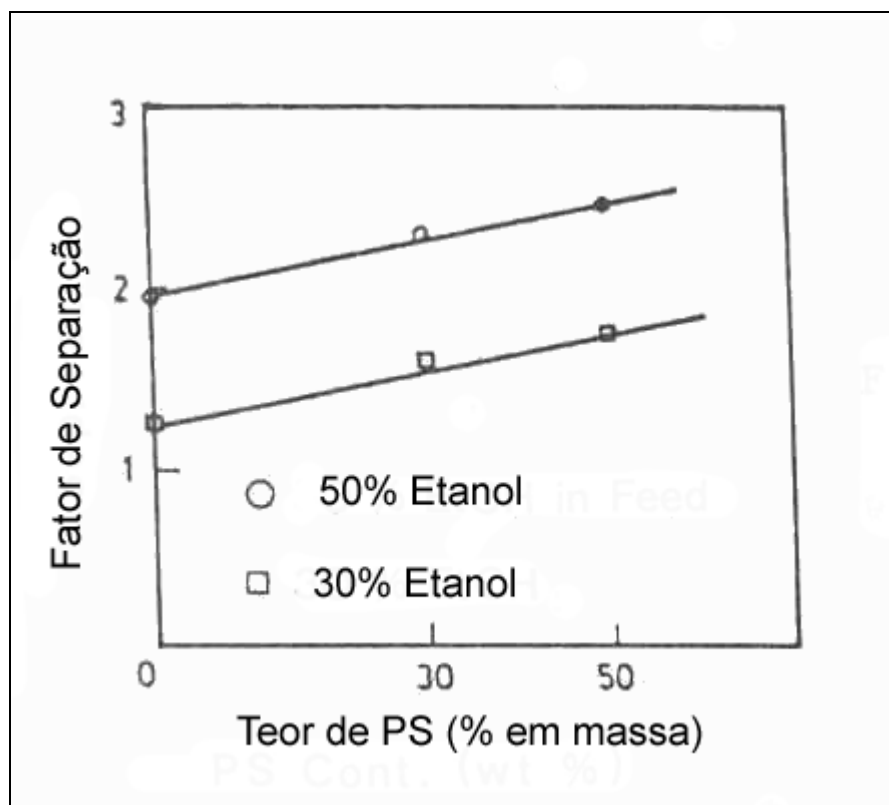


Figura 17 – Efeito do teor de poliestireno no fator de separação das membranas [16]

Segundo os pesquisadores, isso é consequência do fato dos domínios hidrofóbicos do poliestireno suprimirem o efeito de plastificação devido à restrição ao inchamento, o que se reflete em última instância no aumento do percentual de difusividade de água e etanol através da membrana.

Em outro trabalho do mesmo grupo, foram desenvolvidas membranas poliméricas catiônicas/aniônicas, obtidas a partir de IPNs compostas de poliuretano, ácido acrílico e metacrilato de metila, para utilização em processo de separação por pervaporação de água/etanol [19]. O poliuretano com grupos funcionais catiônicos foi preparado pela quaternização de aminas terciárias a partir de *N*-metildietanolamina, e o copolímero acrílico com grupos aniônicos foi produzido a partir do ácido acrílico, sendo usado respectivamente como componente catiônico e aniônico. Conforme o aumento do teor de poliuretano na membrana, maior é a taxa

de permeação, como apresentado na Figura 18 [19], que mostra a variação da permeação conforme o teor de PU na membrana.

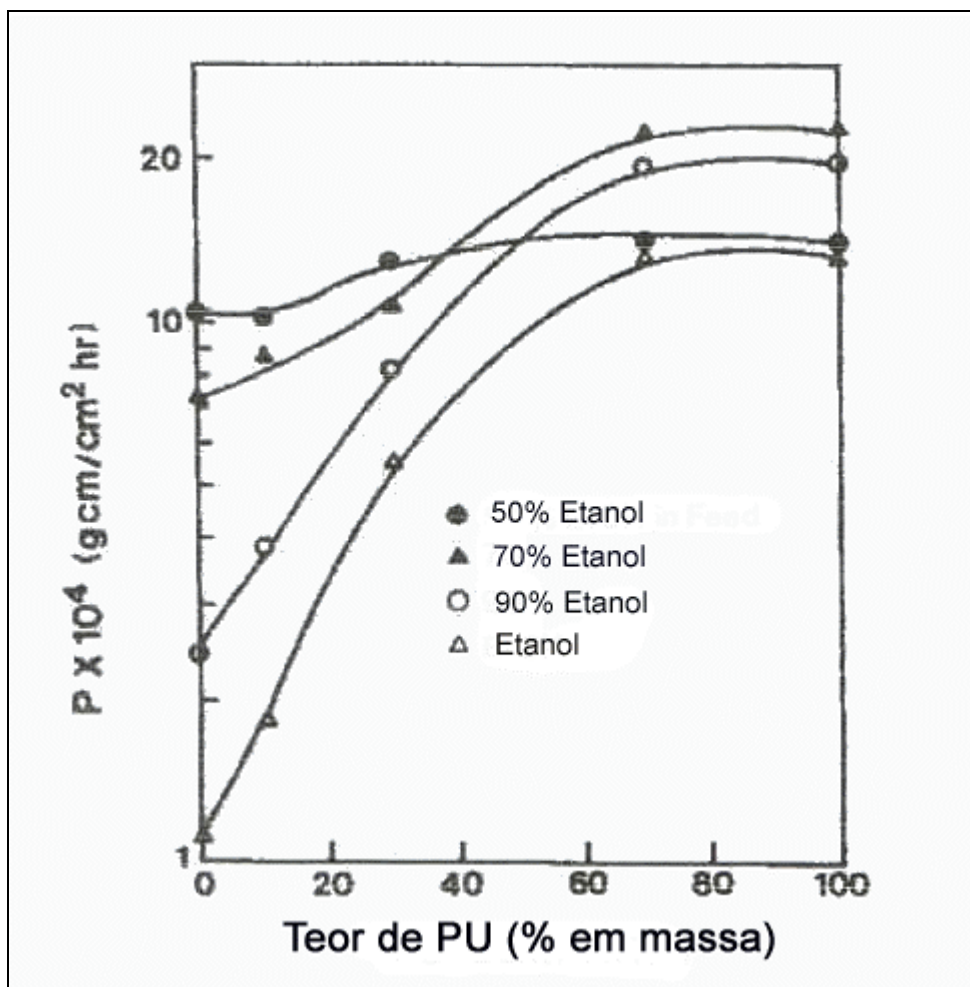


Figura 18 – Permeação versus teor de PU (% em massa) para diversas composições de solvente [19]

A membrana aniônica apresentou maior seletividade do que a catiônica devido à absorção seletiva de água. A quantidade de grupos iônicos na membrana mostrou ser um fator importante para separação otimizada de água, com a concentração de grupos iônicos afetando o percentual de inchamento e a afinidade da água em relação à membrana.

Também com o objetivo de obter membranas para pervaporação de água/etanol, Huang e Lai sintetizaram IPNs compostas de poliuretano, polibutadieno e poli(vinil piridina) [23]. As membranas de IPNs foram preparadas utilizando um pré-polímero de poliuretano composto por polibutadieno com hidroxila terminal (HTPB) e

4,4'-diciclohexilmetano (H_{12} MDI). O pré-polímero foi reticulado com peróxido de benzofila (BPO) e foi utilizado 4-vinil piridina (4-VP) reticulado com divinilbenzeno (DVB) para formação das IPNs seqüenciais. A 4-VP foi utilizada por seu caráter hidrofílico, a fim de aumentar a seletividade em relação à água para soluções de água/etanol concentradas. Inicialmente foi utilizado 1% em massa de BPO (relativo à quantidade de PU) misturado com o pré-polímero de poliuretano, com a reação realizada durante 6 horas a 65°C. Então, BPO, 4-VP e DVB foram adicionados à solução de poliuretano, sendo misturados durante 20 minutos. A mistura foi vertida em uma placa de vidro, com o solvente da solução sendo evaporado sob vácuo durante 24 horas a 60°C. As membranas secas foram retiradas das placas de vidro após serem imersas em água deionizada gelada durante diversas horas. Antes dos testes, as membranas foram secas sob vácuo e armazenadas em condições de 50% de umidade relativa e 25°C, durante cinco dias. Os resultados obtidos mostraram que a permeabilidade aumenta com o aumento do percentual de 4-VP (devido a um maior percentual de inchamento das membranas) e diminui com o aumento da temperatura da solução água/etanol. A variação da permeabilidade e do fator de separação conforme o teor de 4-VP na membrana é apresentada na Figura 19 [23].

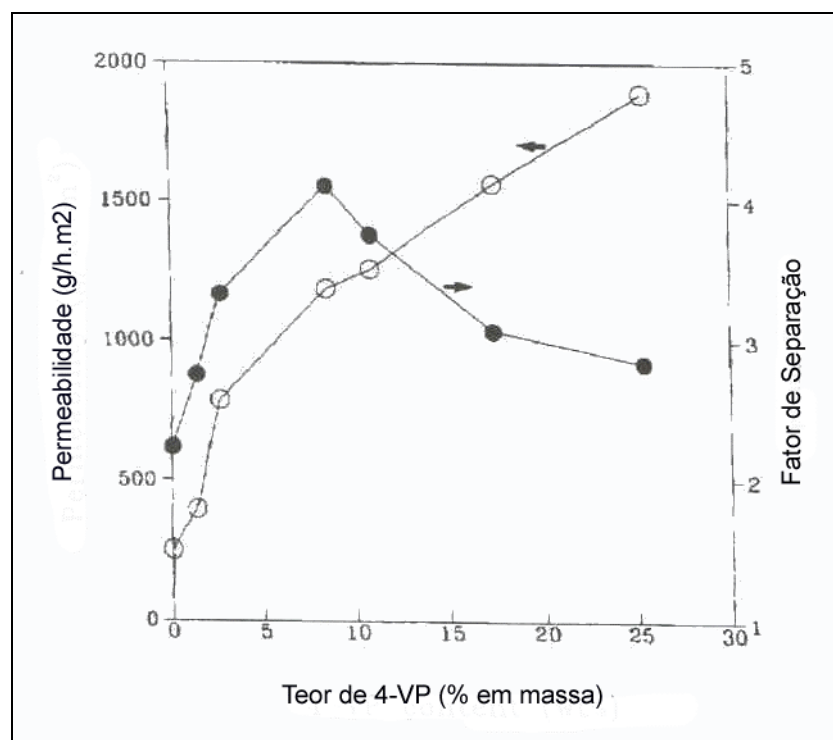


Figura 19 – Permeabilidade (○) e Fator de Separação (●) versus teor de 4-VP (% em massa) na membrana [23]

2.3.3.2 IPNs utilizadas como eletrólitos poliméricos sólidos

Com o objetivo de melhorar a estabilidade e a performance de sensores de hidrogênio para análise “*on-line*”, produzidos a partir de eletrólitos poliméricos, Petty-Weeks e colaboradores [17] modificaram blendas poliméricas condutoras de prótons à base de poli(álcool vinílico) (PVA) e ácido fosfórico (H_3PO_4). Membranas poliméricas insolúveis em água, com resistência mecânica melhorada e com alta condutividade foram produzidas através do desenvolvimento de IPNs contendo PVA/ H_3PO_4 . Para formação das IPNs, foi utilizado ácido metacrílico/metileno-bis-acrilamida. As IPNs produzidas foram tratadas através de irradiação e via tratamento térmico. Os filmes de IPN tratados por irradiação foram preparados através da mistura de soluções aquosas de PVA/ H_3PO_4 e ácido acrílico/metileno-bis-acrilamida, deixando-se o solvente evaporar nas condições do ambiente. Os filmes foram expostos então a um feixe de raios eletromagnéticos “*E-beam*” (*Energy Sciences Electrocurtain*) durante diversos tempos e doses. Os filmes de IPN submetidos ao tratamento térmico foram obtidos a partir de soluções idênticas às descritas acima, apenas com a adição de azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador, o qual não se dissolve completamente na solução monomérica. Duas horas a $75^\circ C$ foram suficientes para formação dos filmes secos. Uma vez que esta mistura é uma emulsão, a moldagem a partir de soluções aquosas concentradas resulta em heterogeneidade do filme.

Os sensores de hidrogênio são fabricados sobre um substrato de vidro poroso, recoberto por um eletrodo na forma de pó. Para produção do sensor a partir de IPNs, uma solução aquosa de poli(álcool vinílico), ácido metacrílico e metileno-bis-acrilamida foi vertida sobre o substrato. Uma consideração importante quando se derrama uma solução polimérica sobre um substrato poroso, diz respeito às interações de molhamento entre solução e substrato, bem como a viscosidade. As condições de deposição do eletrodo foram ajustadas para reduzir o molhamento. Após a evaporação do solvente o sensor foi inicialmente irradiado e posteriormente recebeu uma camada de deposição de platina sobre a membrana polimérica. De um modo geral, as modificações nas blendas condutoras de prótons de PVA/ H_3PO_4 através da formação de IPNs se mostrou uma maneira fácil e eficaz de produzir

membranas com condutividade específica e que atendem os requisitos mecânicos para a aplicação em sensores de hidrogênio.

Hou e Siow avaliaram um novo tipo de eletrólito polimérico sólido (SPE), estudando IPNs compostas de metóxioligo(oxietileno) metacrilato (MOE_nM) e poli(metacrilato de metila), buscando o desenvolvimento de um material para uso em baterias de lítio [32]. As IPNs foram produzidas utilizando-se filmes de MEO_nM reticulado, imersos em uma solução contendo metacrilato de metila, 5% em massa de 1,4- dimetacrilato butenodiol como agente de reticulação e 1% em mol de AIBN como iniciador. A análise térmica das IPNs mostrou que a interpenetração do poli(metacrilato de metila) no MOE_nM reticulado eliminou sua cristalização. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que as IPNs apresentam separação de fase. Os resultados de condutividade iônica demonstraram que eletrólitos poliméricos sólidos produzidos a partir de IPNs apresentam potencial para aplicações em diversos dispositivos eletroquímicos, o que pode ser visto na Figura 20 [32], que apresenta a dependência da condutividade iônica em relação à temperatura, para filmes de IPNs com diversos teores de PMMA.

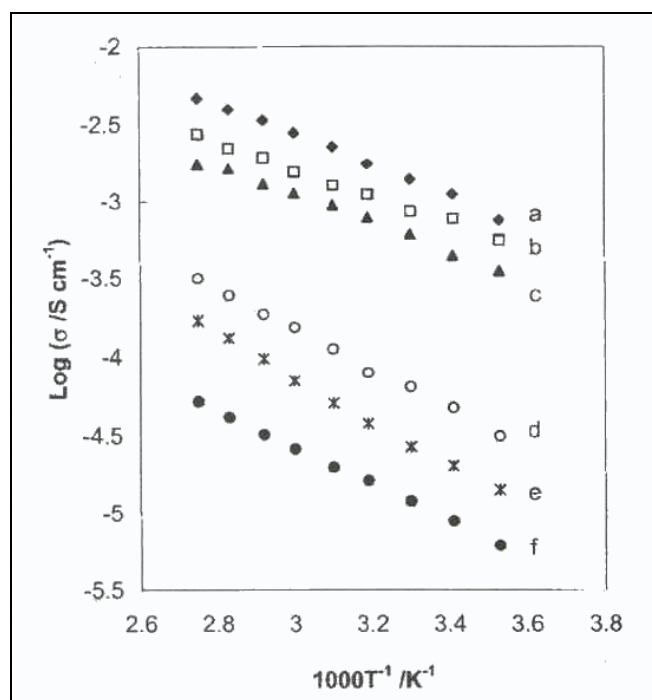


Figura 20 – Dependência da condutividade iônica conforme a temperatura, para filmes de IPNs compostas de Cr- MOE_{12}M /PMMA com diferentes teores de PMMA, após inchamento em solução 1M de LiClO_4 em carbonato de etileno/dimetileno, durante 4h: (a) 0, (b) 10, (c) 25, (d) 35, (e) 50 e (f) 60% em massa de PMMA [32]

3 Objetivo

O objetivo desta dissertação de mestrado foi à obtenção de IPNs com potencial para o desenvolvimento de ionômeros e a avaliação da possibilidade de uso de tais materiais na produção de membranas poliméricas íon-seletivas do tipo catiônicas.

Para a obtenção das IPNs foi utilizado um planejamento de experimentos do tipo fatorial. A seguinte sistemática de trabalho foi adotada para seleção das IPNs para aplicação como membranas:

- Obtenção de IPNs produzidas de acordo com um planejamento de experimentos;
- Caracterização das IPNs
- Seleção da composição de IPN a ser submetida ao procedimento de sulfonação para obtenção da membrana;
- Caracterização das IPNs sulfonadas.

4 Experimental

4.1 *Materials*

Neste trabalho foram utilizados, na obtenção das IPNs, óleo de mamona (Delaware), 2,4 diisocianato de tolueno – TDI, doado pela empresa Renner Sayerlack S.A. – Unidade Tintas Renner, estireno, da empresa Innova S.A., divinilbenzeno (Aldrich) e peróxido de benzoíla – BPO (Delaware).

O sulfato de acetila, reagente utilizado na sulfonação das IPNs, foi produzido a partir de uma mistura de ácido sulfúrico (Nuclear) e anidrido acético (Nuclear) em 1,2-dicloroetano (Vetec). Água deionizada e álcool etílico técnico foram utilizados na lavagem dos filmes de IPNs. Uma solução 1M de ácido clorídrico (Nuclear), uma solução 1M de cloreto de sódio (Nuclear) e uma solução 0,01M de carbonato de sódio (Nuclear) foram utilizadas para verificação qualitativa do procedimento de sulfonação e determinação da capacidade de troca iônica das IPNs sulfonadas.

4.2 *Procedimentos e condições de síntese para obtenção das IPNs*

As IPNs foram produzidas na forma de IPNs e semi-IPNs através da polimerização seqüencial dos componentes. Elastômero de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona e copolímero vítreo de poli(estireno-co-divinilbenzeno) foram produzidos em diversas composições para fins comparativos.

As sínteses das IPNs foram realizadas conforme o procedimento a seguir:

(1) Definidas as proporções entre os componentes, foram adicionados óleo de mamona e tolueno diisocianato em um balão de três bocas, com capacidade para 250mL conectado a uma linha de vácuo/gás inerte (nitrogênio). A reação foi realizada a temperatura de 50°C durante 45min.

(2) Decorrido o tempo inicial (45min), procedeu-se à adição de estireno, de divinilbenzeno e de peróxido de benzoíla, no balão de 250mL através de um funil de

adição previamente preparado. A temperatura do meio foi elevada para 70°C e a reação foi mantida nesta temperatura durante 20 min.

(3) A mistura líquida resultante foi vertida em placas de Petri, as quais foram dispostas numa estufa a vácuo para a reação de cura do material. Foram utilizados dois procedimentos de cura. O primeiro a 70°C durante 24h, e o segundo a 120°C durante 4h.

Para obtenção dos polímeros base, ou seja, o poliuretano a partir do óleo de mamona e o copolímero de poli(estireno-co-divinilbenzeno), foram realizados apenas os procedimentos (1) e (3), e (2) respectivamente. Tanto para as IPNs como para as semi-IPNs à base de poliuretano foram realizados os três procedimentos, sendo que para a produção das semi-IPNs não foi utilizado agente de reticulação (divinilbenzeno) na síntese do segundo componente.

4.3 Funcionalização das IPNs

A sulfonação das IPNs foi realizada com sulfato de acetila, preparado de forma análoga àquela utilizada por Weiss e colaboradores [45]. Em um copo de Becker com capacidade para 100ml, colocado em um banho termostático e mantido entre -10 e 0°C, adicionou-se 7,36ml de anidrido acético e 39,57ml de 1,2 dicloroetano. Após a temperatura se manter estável e na faixa mencionada, adicionou-se lentamente 2,8ml de ácido sulfúrico, sendo obtida uma solução límpida e transparente. O reagente de sulfonação (sulfato de acetila), dessa forma obtido, foi utilizado logo após sua preparação. Essas quantidades de reagentes foram utilizadas para funcionalização de 1g de filme de IPN, inchado em 70ml de 1,2 dicloroetano.

Filmes de IPNs compostas de poliuretano e de poli(estireno-co-divinilbenzeno), foram inicialmente inchados em 1,2 dicloroetano à temperatura ambiente durante 2 horas. Após o inchamento, foi adicionado ao meio o reagente de sulfonação, sulfato de acetila. Os filmes funcionalizados foram retirados após 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos de reação, a temperatura ambiente. As IPNs sulfonadas

foram lavadas vigorosamente inicialmente com álcool etílico comercial e posteriormente com água deionizada. A lavagem com água deionizada em ebulição foi também avaliada. Os filmes foram armazenados em água deionizada. O êxito no procedimento de sulfonação foi avaliado qualitativamente através da imersão dos filmes em uma solução 1M de cloreto de sódio e pela verificação da diminuição do valor de pH da solução após dois dias.

4.4 Caracterização das IPNs

As IPNs produzidas foram analisadas por um conjunto de técnicas termoanalíticas, microscopia eletrônica, testes de inchamento em solvente orgânico, absorção de água e capacidade de troca iônica.

As técnicas utilizadas para caracterização das IPNs não sulfonadas compreendem métodos termoanalíticos (TGA, DSC e DMA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de inchamento em solvente orgânico. Para as IPNs sulfonadas, foram realizados ensaios de TGA, DMA, absorção de água e capacidade de troca iônica. A Tabela 1 mostra os ensaios realizados nas IPNs e nas IPNs sulfonadas.

Tabela 1 – Quadro demonstrativo dos ensaios realizados com as IPNs e IPNs sulfonadas

Técnica/Amostra	IPN	IPN Sulfonada
TGA	SIM	SIM
DSC	SIM	NÃO
DMA Tensão x Deformação	SIM	NÃO
DMA Variação do Módulo	SIM	SIM
MEV	SIM	NÃO
Inchamento em solvente	SIM	NÃO
Absorção de água	SIM	SIM
Capacidade de troca iônica	NÃO	SIM

4.4.1 Planejamento experimental

Para a realização das sínteses das IPNs foi utilizada uma metodologia baseada em projeto de experimentos do tipo fatorial. Os métodos estatísticos podem ser aplicados amplamente nas mais diversas áreas científicas e industriais. Tal metodologia permite a obtenção de um ajuste otimizado das condições experimentais, de forma a se maximizar o desempenho de uma propriedade específica ou mesmo de um conjunto de propriedades, de forma econômica (pequeno número de experimentos) e eficiente (dados precisos). Também é possível verificar interações sinérgicas que porventura possam ocorrer entre as variáveis em estudo [66,67,68,69]. Esta metodologia foi empregada para avaliação da influência dos parâmetros de síntese utilizados na obtenção das IPNs.

4.4.2 Estabilidade térmica das IPNs

A análise termogravimétrica (TGA) compreende um método termoanalítico que possibilita o acompanhamento da variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. A variação na massa da amostra pode ser ocasionada por transformações químicas ou físicas como, por exemplo, perda de voláteis, decomposição, vaporização, oxidação, etc. [70,71].

Esta técnica foi utilizada para analisar a decomposição térmica das IPNs em relação à concentração de seus componentes. As análises foram realizadas em atmosfera inerte de gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até a temperatura de 1000°C. O equipamento utilizado foi um Analisador Termogravimétrico TGA 2050 TA Instruments.

4.4.3 Transições térmicas das IPNs

A calorimetria diferencial exploratória (DSC) é um método termoanalítico que possibilita avaliar mudanças físicas e químicas de uma amostra durante o seu aquecimento ou resfriamento. As transformações que ocorrem na amostra podem envolver absorção de calor, no caso de um processo endotérmico, ou liberação de calor, no caso de um processo exotérmico. Esta técnica possibilita verificar a quantidade de calor envolvido nas transições térmicas da amostra, possibilitando a determinação da capacidade calorífica, calores de transição, calores de reação e temperaturas de transição, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão dos materiais poliméricos [70,71].

Esta técnica foi empregada para estudar a influência da composição das IPNs na sua temperatura de transição vítrea (Tg). As análises foram realizadas em porta-amostras não-herméticos, com circulação de gás nitrogênio no forno, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura de -100°C até a temperatura de 200°C. O equipamento utilizado foi um calorímetro diferencial exploratório DSC 2010 TA Instruments.

4.4.4 Comportamento Dinâmico-Mecânico das IPNs

A análise dinâmico-mecânica (DMA) compreende um método termoanalítico que possibilita a avaliação das propriedades viscoelásticas de polímeros através da aplicação de forças de tensão (tração e compressão), cisalhamento e flexão sobre uma amostra. Através dos ensaios de DMA é possível avaliar o comportamento do módulo elástico, dos módulos de armazenamento (E' , G'), dos módulos de perda (E'' , G''), da tangente de delta ($\tan \delta$) que corresponde à razão entre os módulos de perda e armazenamento ($\tan \delta = E''/E'$), da fluência e da relaxação da tensão em polímeros [70,71].

O comportamento dinâmico mecânico dos polímeros foi avaliado através dos eventos térmicos observados com a variação de temperatura. As análises de DMA foram realizadas com o suporte para filmes (*clamp film*) em dois modos distintos de operação: força controlada e multi frequência. Os corpos de prova utilizados foram cortados nas dimensões de aproximadamente 20 mm de comprimento por 8 mm de

largura, com a espessura variável. O equipamento utilizado foi um analisador dinâmico-mecânico DMA 2980 TA Instruments.

No modo força controlada, o método de análise consistiu na aplicação de uma rampa ascendente de força de 2N/min, de 0 até 18N, com uma força de pré-tensionamento de 0,01N, em temperatura constante de 30°C. Esta análise foi realizada para obtenção de curvas de Tensão x Deformação.

No modo multi freqüência, o método de análise consistiu na variação da temperatura, de -125°C a 200°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min, na freqüência de 1Hz, com amplitude de 10µm e com força de pré-tensionamento de 0,01N. Esta análise foi realizada para obtenção de curvas de variação do módulo de tensão em relação à temperatura. Os correspondentes módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), bem como a razão entre os dois módulos, E''/E', expressa pela tangente de Delta, Tan δ foram obtidos.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As IPNs foram estudadas em relação às variações em sua morfologia conforme a composição. Foram utilizados corpos de prova fraturados em temperatura sub-ambiente (banho em nitrogênio líquido). O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 20, com as seguintes condições de análise: Voltagem 10.0kV, Spot 5.0, WD 5 e aumento de 1500x.

4.4.6 Inchamento das IPNs em solvente orgânico

Para os testes de inchamento, foram cortados três corpos de prova de cada amostra, nas dimensões de 30mm de comprimento por 10mm de largura, com a espessura variável entre 0,4mm – 1,5mm. As amostras foram mantidas em uma estufa com temperatura controlada a 45°C. As medições de massa foram realizadas

nas amostras antes da imersão no solvente e após 20, 40, 60, 80, 100 e 120 minutos de imersão.

4.4.7 Absorção de água das IPNs funcionalizadas

Para determinação do percentual de absorção de água das IPNs sulfonadas foram utilizados filmes de 10mm de comprimento por 7mm de largura, com espessura variável entre 0,4mm – 1,5mm. As amostras foram pesadas úmidas e após 48 horas em estufa a 70°C com determinação da massa dos filmes secos.

4.4.8 Capacidade de troca iônica das IPNs funcionalizadas

Para avaliação da capacidade de troca iônica das IPNs sulfonadas os filmes funcionalizados foram inicialmente secos em estufa a vácuo durante 48 horas a 70°C para remover a água absorvida e posteriormente imersos em uma solução 1M de HCl durante 72 horas. Após a imersão em HCl, as IPNs foram lavadas durante 1 hora com água deionizada e imersas em uma solução 1M de NaCl durante 1 semana. A capacidade de troca iônica foi então determinada através da titulação da solução final com uma solução de 0,01 M de carbonato de sódio (Na_2CO_3) utilizando alaranjado de metila como indicador e calculada em miliequivalentes de H^+ por grama de membrana seca (meq/g)

5 Resultados e Discussão

5.1 Comentários Gerais

Os resultados obtidos nesta dissertação estão apresentados e discutidos segundo a síntese e características das IPNs de poliuretano produzido a partir do óleo de mamona e do copolímero de poli(estireno-co-divinilbenzeno). Após estudos iniciais, foram definidas algumas composições específicas para as IPNs a serem submetidas ao procedimento de sulfonação com sulfato de acetila, para obtenção das IPNs funcionalizadas.

O óleo de mamona consiste em um monômero natural, oriundo de fonte renovável. O óleo do tipo comercial consiste de triglicérides, contendo 90% de ácido ricinoleico e 10% de ácido não funcional [9]. Sua funcionalidade efetiva de hidroxilas está em torno de 2,7, sendo estas hidroxilas utilizadas para formação de poliuretano reticulado através de uma reação em etapas [72]. A Figura 21 mostra a estrutura química do óleo de mamona.

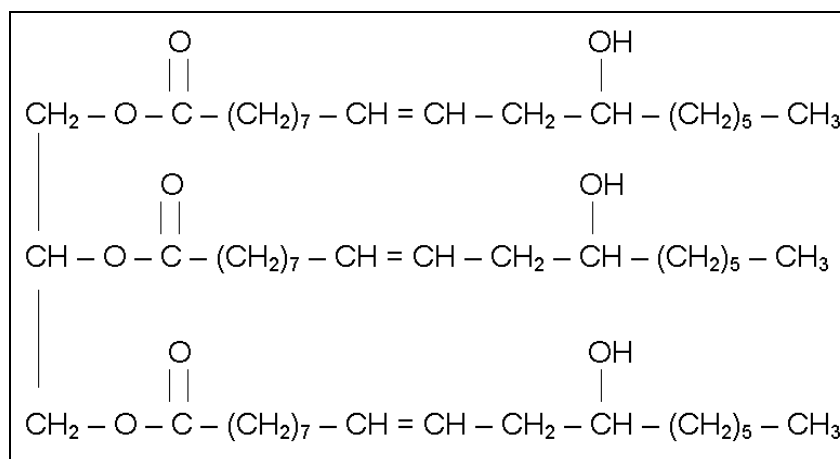


Figura 21 – Representação da estrutura química do óleo de mamona.

No trabalho desenvolvido, estudou-se a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades térmicas, mecânicas e químicas das IPNs produzidas.

As IPNs sintetizadas compreendem full-IPNs de poliuretano e poli(estireno-co-divinilbenzeno). Os componentes puros, o poliuretano e o poli(estireno-co-divinilbenzeno), também foram sintetizados para fins de comparação de suas características em relação às IPNs formadas.

A Tabela 2 apresenta os materiais poliméricos obtidos segundo a composição dos componentes e a codificação utilizada para sua identificação.

Tabela 2 – Composição das IPNs sintetizadas

Código	NCO/OH	%TDI ^a	%Óleo ^a	%Estireno ^b	%DVB ^b	%Elastomérico ^c	%Vítreo ^d
IPN 1	1,2	19,55	65,45	12,75	2,25	85	15
IPN 2	1,2	19,55	65,45	14,25	0,75	85	15
IPN 3	1,2	19,55	65,45	14,925	0,075	85	15
IPN 4	1,2	11,5	38,5	42,5	7,5	50	50
IPN 5	1,2	11,5	38,5	47,5	2,5	50	50
IPN 6	1,2	11,5	38,5	49,75	0,25	50	50
IPN 7	1,2	3,45	11,55	72,25	12,75	15	85
IPN 8	1,2	3,45	11,55	80,75	4,25	15	85
IPN 9	1,2	3,45	11,55	84,575	0,425	15	85
IPN 10	1,2	18,4	61,6	19	1	80	20
IPN 11	1,2	18,4	61,6	14	6	80	20
IPN 12	1,2	4,6	15,4	56	24	20	80
IPN 13	0,9	3,6	16,4	68	12	20	80
IPN 14	1,2	4,6	15,4	68	12	20	80
IPN 15	1,5	5,4	14,6	68	12	20	80

PU 1	0,9	18	82	0	0	100	0
PU 2	1,2	23	77	0	0	100	0
PU 3	1,5	27	73	0	0	100	0
COP 1	-	0	0	97	3	0	100
COP 2	-	0	0	70	30	0	100

Percentual em massa correspondente ao % TDI e óleo

- a) Percentual em massa correspondente ao % PS e DVB
- b) Percentual em massa do componente elastomérico (flexível) na IPN
- c) Percentual em massa do componente vítreo (rígido) na IPN

As IPNs contendo de 15 a 85% do componente elastomérico em relação ao vítreo serão mais rígidas ou flexíveis dependendo da composição relativa entre estes. O componente elastomérico, ou seja, o poliuretano, confere flexibilidade à IPN, enquanto o componente vítreo, o copolímero de estireno-divinilbenzeno, confere rigidez a esta. Portanto, as IPNs, devido ao procedimento da sua síntese, apresentam cadeias poliméricas flexíveis interpenetradas com cadeias poliméricas rígidas.

As IPNs são formadas por cadeias reticuladas de poliuretano interpenetradas em cadeias reticuladas de poli(estireno-co-divinilbenzeno). O procedimento de síntese dos polímeros de forma seqüencial foi escolhido devido à possibilidade de proporcionar o controle da morfologia das IPNs através da extensão de reticulação de seus componentes [37].

A utilização de gás inerte durante a síntese das IPNs e componentes puros se fez necessária devido à formação de bolhas na etapa de reação de policondensação para formação do poliuretano. Para obtenção das amostras contendo apenas poliuretano foi utilizado vácuo tanto durante a síntese no balão de reação quanto durante o procedimento de cura na estufa. Nos trabalhos do grupo de Sperling [9,10] foram utilizados dois estágios para polimerização do poliuretano, também com o objetivo de evitar bolhas.

5.2 Obtenção das IPNs segundo projeto de experimentos

Os projetos de experimentos estatísticos estão embasados no estudo da combinação simultânea de diversos fatores pela utilização de uma matriz experimental. Quando bem conduzidos, possibilitam a verificação dos fatores significativos e possíveis sinergismos entre eles. Como vantagens principais destacam-se a possibilidade de análise das interações entre cada um dos fatores e o número reduzido de experimentos [66,67,68].

Embora o planejamento de experimentos contemple a combinação de todas as possibilidades entre fatores, em diferentes níveis, muitas vezes o projeto pode se tornar inviável do ponto de vista econômico, principalmente quando são realizadas repetições para obtenção de resultados mais apurados. Assim, é necessária uma escolha adequada dos parâmetros de reação como objeto de estudo. Neste trabalho foram utilizados, como ponto de partida, estudos anteriores feitos no laboratório sobre obtenção de IPNs compostas de poliuretano obtido a partir do óleo de mamona e poli(metacrilato de metila) [73,74]. Alguns fatores foram selecionados a partir de referências bibliográficas, como o tempo e a temperatura de reação, bem como tempo e temperatura de cura do poliuretano.

No planejamento experimental, fatores controláveis são denominados variáveis independentes do sistema e a variável dependente ou variável de resposta corresponde à medida que está sendo investigada.

Um dos projetos experimentais mais simples consiste no projeto do tipo fatorial envolvendo somente dois níveis para cada um dos fatores, denominados de planejamentos fatoriais n^K , onde n está relacionado ao número de níveis utilizados e K está relacionado ao número de fatores analisados.

Neste trabalho o planejamento fatorial foi utilizado durante duas etapas, optando-se por estudar o efeito da reticulação no primeiro componente (elastomérico) e no segundo componente (vítreo) separadamente, de forma a se evitar a ocorrência de efeito sinérgico entre ambos, considerando que a reticulação no componente elastomérico é controlada pela proporção entre o óleo de mamona e

o TDI e a reticulação no componente vítreo, pela proporção entre o estireno e o DVB.

O tratamento estatístico dos dados foi realizado através da elaboração da tabela de análise da variância (ANOVA) e os resultados obtidos indicaram que o percentual dos componentes na IPN influencia suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Também foi observado que o grau de reticulação no segundo componente influencia o percentual de inchamento das IPNs, conforme será discutido nos tópicos seguintes.

5.2.1 Planejamento experimental segundo a composição das IPNs

Na primeira etapa, foi executado um planejamento fatorial do tipo 3^2 tendo como variáveis controladas o percentual do componente elastomérico e o percentual em massa de divinilbenzeno na IPN. A Tabela 3 mostra os fatores controláveis mantidos constantes e a Tabela 4 apresenta os níveis das variáveis independentes, da síntese das IPNs.

Tabela 3 – Fatores controláveis mantidos constantes

Razão Molar de TDI	1,2
Forma de incorporação	Seqüencial
Temperatura da síntese	50°C (PU) / 70°C (PS/DVB)
Tempo da síntese	45 min (PU) / 20 min (PS/DVB)
Tratamento térmico (cura)	70°C / 24 h

Tabela 4 – Níveis das variáveis independentes da síntese de IPNs

Variável independente	Nível Baixo (-1)	Nível Médio 0	Nível Alto (+1)
% Elastomérico	15	50	85
%DVB	0,5	5	15

A Tabela 5 mostra os fatores significativos na síntese das IPNs de 1 a 9.

Tabela 5 – Significância das variáveis independentes na síntese das IPNs (1 a 9)

Variável Dependente	Variável Independente	F tabelado	F calculado	Fator significativo?
Tg DSC	A	3,55	4,35	Sim
	B	3,55	1,19	Não
	A x B	2,93	1,73	Não
Tg DMA ^a	A	3,55	3,01	Não
	B	3,55	1,45	Não
	A x B	2,93	2,27	Não
Tg DMA ^b	A	3,55	4,42	Sim
	B	3,55	1,2	Não
	A x B	2,93	1,68	Não
DMA TxD ^c	A	3,55	8,15	Sim
	B	3,55	0,32	Não
	A x B	2,93	0,26	Não
Inchamento ^d	A	3,55	0,43	Não
	B	3,55	1,29	Não
	A x B	2,93	3,63	Sim
Perda de Massa ^e	A	3,55	4,09	Sim
	B	3,55	1,66	Não
	A x B	2,93	1,62	Não

a) Correspondente ao ponto máximo no módulo de perda

b) Correspondente ao ponto máximo em Tan Delta

c) Correspondente ao valor de tensão na deformação de 2%

d) Correspondente ao tempo de 20 minutos

e) Correspondente ao pico em mais alta temperatura na derivada de perda de massa no TGA

A = % em massa de componente elastomérico

B = % em massa de DVB no componente vítreo

As variáveis de resposta, utilizadas para avaliação dos fatores significativos na síntese das IPNs de números 1 a 9, foram os valores da Tg obtidos por DSC e

DMA, os percentuais de perda de massa obtidos por TGA e o inchamento em dicloroetano. A quantidade do componente elastomérico na IPN é um fator significativo na Tg verificada por DSC e pelo pico de máximo da Tan Delta, no comportamento mecânico verificado por DMA e na degradação térmica verificada por TGA. A quantidade de divinilbenzeno no componente vítreo e a quantidade do componente elastomérico afetam de maneira sinérgica o inchamento das IPNs em dicloroetano.

Pelo estudo da significância das variáveis independentes do primeiro planejamento experimental (Tabela 5), verificou-se que a relação entre o componente elastomérico e o componente vítreo das IPNs apresenta maior influência em suas propriedades.

5.2.1.1 Avaliação do comportamento térmico

Ensaio de termogravimetria foram realizados com o objetivo de se verificar a estabilidade térmica dos materiais produzidos, verificando-se a influência da quantidade relativa dos componentes elastomérico e vítreo no comportamento de degradação térmica das IPNs. As IPNs produzidas apresentaram estabilidade quanto à perda de massa até temperaturas próximas a 200°C, o que demonstra que houve uma boa ou total conversão dos materiais de partida nos componentes, quer seja elastomérico (poliuretano) ou vítreo (poli(estireno-co-divinilbenzeno)).

A Figura 22 mostra o termograma de TGA da amostra IPN 1 contendo as curvas da perda de massa e da derivada da perda de massa em função da temperatura.

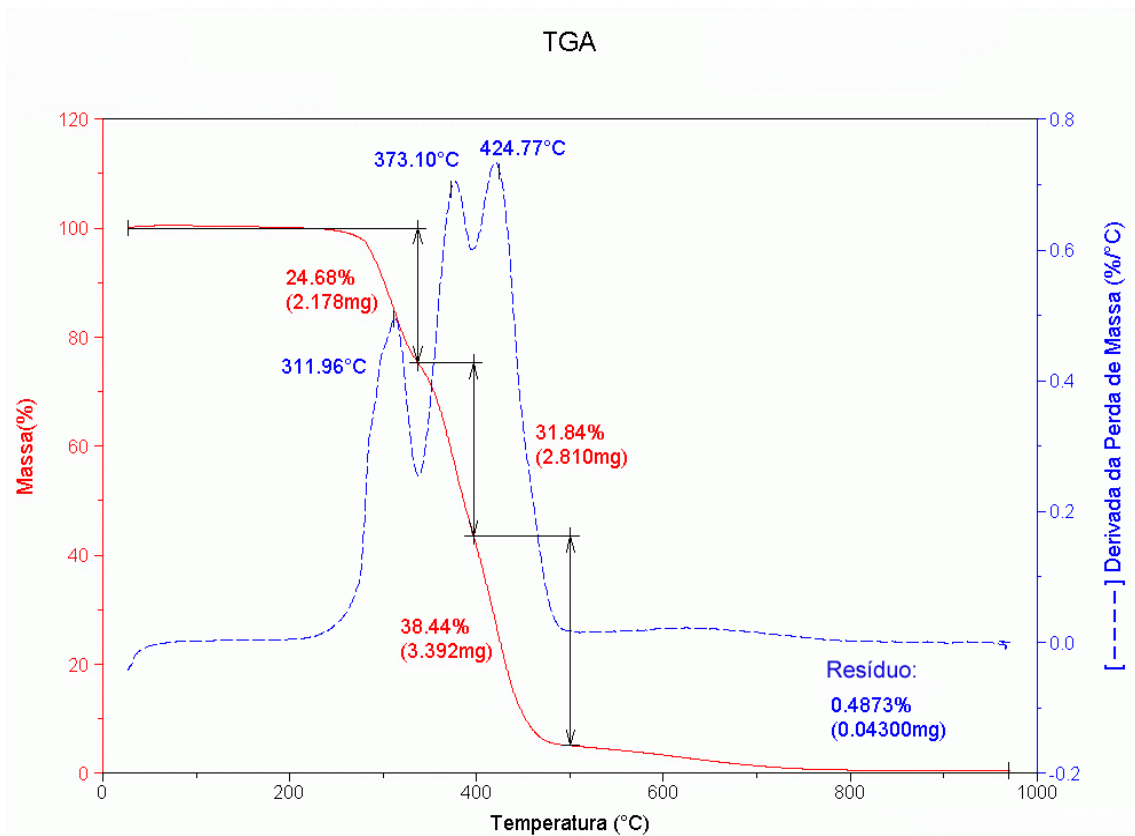


Figura 22 – Termograma de TGA da amostra IPN 1. Taxa de aquecimento 20C/min, atmosfera de N₂.

Para a IPN 1, assim como para as demais, verificou-se que as amostras avaliadas por TGA (IPNs de número 1 a 9, PU 2 e COP 1) apresentam decomposição na faixa de 200 a 600°C. Observou-se pela curva da derivada de massa três picos de degradação térmica próximos a 311, 373 e 424°C com perda de massa em torno de 25, 38 e 32%, respectivamente.

Na Figura 23 são mostradas as derivadas das curvas de perda de massa do termograma de TGA das amostras PU 2, IPN 1, IPN 4, IPN 7 e COP 1.

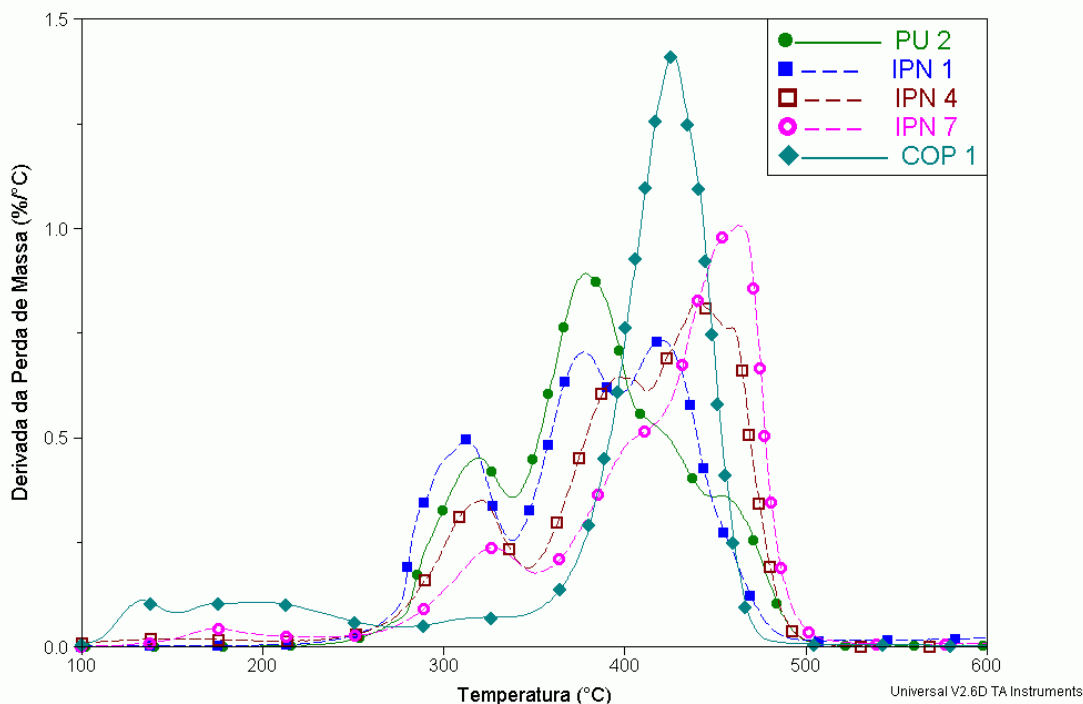


Figura 23 – Derivadas de perda de massa dos termogramas das IPNs e dos componentes puros: (■---) IPN 1, (□---) IPN 4 e (O---) IPN 7; (●---) PU 2 e (◆---) COP 1

A amostra do copolímero de estireno-divinilbenzeno (COP 1) apresenta dois picos de perda de massa com taxa máxima de decomposição a 133°C e 426°C, enquanto que as amostras de IPNs apresentam três picos na curva da derivada de massa que variam de intensidade conforme a proporção entre os componentes da IPN. O primeiro pico de perda de massa de 18% (133°C) para o copolímero de estireno-divinilbenzeno é atribuído à presença de estireno e/ou divinilbenzeno não rigidizados, enquanto o segundo pico de perda de massa de 78% é atribuído à degradação térmica das cadeias principais do copolímero.

O poliuretano puro apresenta dois picos na derivada da perda de massa, a 314°C e 380°C e um ombro a 461°C. O primeiro pico da curva de perda de massa de 21% pode ser atribuído à perda de componentes através da quebra das ligações entre NCO/OH, enquanto o segundo pico de perda de massa de 75%, juntamente com o ombro de 12% de perda de massa, são atribuídos à degradação das cadeias do elastômero.

As IPNs apresentaram três picos de perda de massa, intermediários àqueles dos componentes puros. Os dois primeiros picos podem ser atribuídos ao componente elastomérico da IPN, enquanto o terceiro pode ser atribuído à presença do componente vítreo.

Os resultados obtidos pela técnica de TGA, apresentados na Tabela 6, mostram as temperaturas nas quais a taxa de perda de massa das IPNs produzidas com diferentes quantidades de poliuretano e dos componentes puros é máxima.

Tabela 6 – Temperatura de degradação máxima das IPNs de números 1, 4 e 7 e dos componentes puros

Código	%Vítreo	%Estireno	%DVB	T (°C) / Perda de Massa (%)			Resíduo (%)
				1° Pico	2° Pico	3° Pico	
PU 2	0	0	0	314 / 18,1	380 / 74,2	461 / 7,2	0,53
IPN 1	15	12,75	2,25	312 / 24,2	373 / 31,4	425 / 43,9	0,49
IPN 4	50	42,5	7,5	320 / 20,4	389 / 32,8	438 / 45,6	1,15
IPN 7	85	72,25	12,75	173 / 5,4	324 / 15,3	464 / 77,5	1,93
COP 1	100	97	3	133 / 18,3	425 / 78,7	N. A.	2,94

N. A.) Não apresenta 3° pico

Verificou-se que a quantidade de poliuretano na IPN é um fator significativo, observando-se um aumento da temperatura de degradação com a diminuição da quantidade do componente elastomérico na IPN. O comportamento de degradação térmica das amostras mostra um deslocamento da temperatura máxima dos picos de perda de massa para valores superiores. Tal comportamento pode ser atribuído à maior interação entre os componentes poliméricos que formam a rede interpenetrante.

Assim, pode-se dizer que a interpenetração das redes dos polímeros desloca a temperatura máxima de decomposição da IPN para temperaturas superiores em relação aos componentes puros, o que pode ser usado como indicação da formação das redes interpenetrantes.

Ensaio de DSC com as IPNs foram realizados com o objetivo de se determinar a Tg das mesmas, uma vez que estas serão utilizadas na forma de filmes flexíveis. Verificou-se também a ocorrência ou não de outras transições térmicas nos materiais produzidos.

A temperatura de transição vítrea (Tg) das IPNs são semelhantes, sendo verificada também a presença de picos exotérmicos, devido provavelmente à ocorrência de reticulação no componente vítreo das mesmas. Tais picos exotérmicos são mais intensos para IPNs com menores percentuais de poliuretano.

A Figura 24 apresenta as curvas de DSC das amostras IPN 1, IPN 4 e IPN 7, nas quais se verifica a influência da quantidade relativa dos componentes das IPNs no seu comportamento térmico.

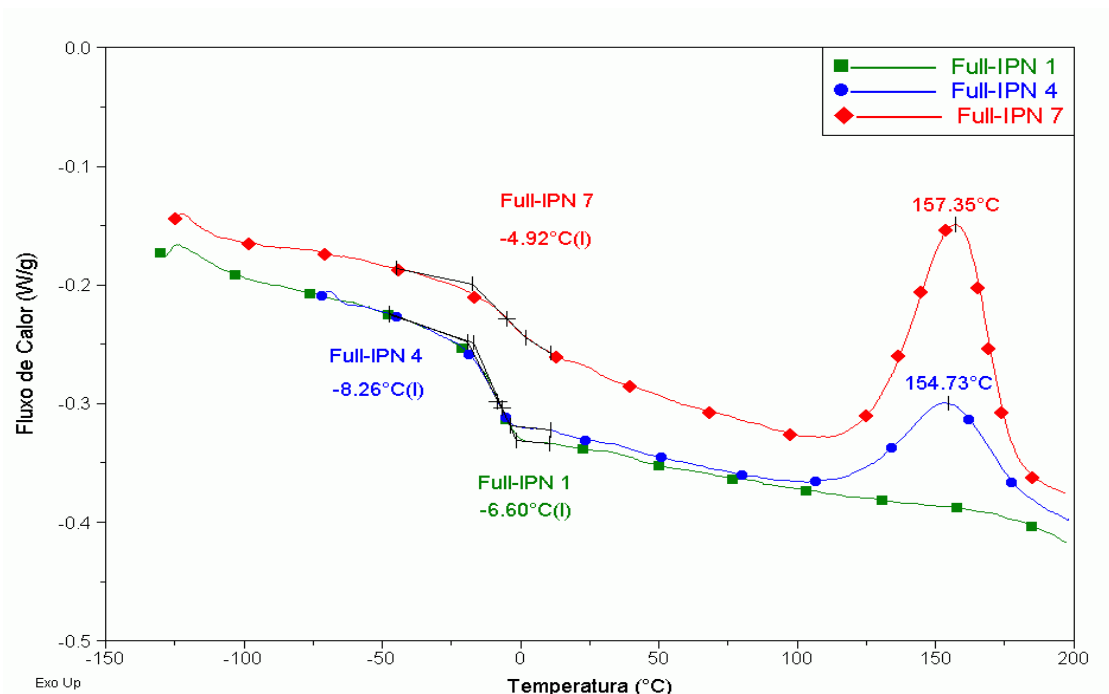


Figura 24 – Termograma de DSC das amostras IPN 1 (■), IPN 4 (●) e IPN 7 (◆)

A Tg das IPNs contendo maior quantidade de poliuretano, 85% e 50% (IPN 1 e IPN 4), ocorre na mesma faixa de temperatura com uma transição melhor definida, enquanto que a IPN com menor quantidade de poliuretano, 15% (IPN 7), apresenta a Tg em uma temperatura levemente superior e menos definida. Os picos exotérmicos ocorrem em temperaturas superiores, com máximo em torno de 150°C. Estes aumentam de intensidade conforme aumenta a quantidade de divinilbenzeno na IPN, e a sua ocorrência é atribuída então à reticulação do componente vítreo, ou seja, do copolímero de estireno-divinilbenzeno, devido à alta temperatura. Assim, quanto maior a proporção do componente vítreo na IPN, maior será o pico exotérmico.

Uma vez que a relação NCO/OH do poliuretano é mantida constante, a diminuição da quantidade de poliuretano na IPN é que causa uma variação na sua Tg devido à diminuição do componente flexível na mesma. Essa ocorre portanto em temperaturas superiores à do poliuretano puro, em torno de -17°C, e aumenta com a diminuição da quantidade do componente elastomérico ou aumento do componente rígido (poli(estireno-co-divinilbenzeno) na IPN. Essa observação foi válida para todas as IPNs, em comparação ao poliuretano puro e copolímero estireno-divinilbenzeno. Na Tabela 7 são apresentados os valores da Tg e da temperatura máxima dos picos exotérmicos das IPNs e a Tg dos polímeros puros utilizados na sua síntese.

Tabela 7 – Temperatura de transição vítrea e temperatura máxima dos picos exotérmicos das IPNs e dos componentes puros

Código	Composição			Tg DSC (°C)	Pico Exotérmico (°C)
	%Elastomérico	%Estireno	%DVB		
PU 2	100	0	0	-17,16	Não apresenta
IPN 1	85	12,75	2,25	-6,6	Não apresenta
IPN 2	85	14,25	0,75	-8,34	Não apresenta
IPN 3	85	14,925	0,075	-5,83	Não apresenta
IPN 4	50	42,5	7,5	-8,26	154,73
IPN 5	50	47,5	2,5	4,13	166,08
IPN 6	50	49,75	0,25	-5,18	Não apresenta
IPN 7	15	72,25	12,75	-4,92	157,35
IPN 8	15	80,75	4,25	-30,97	154,71
IPN 9	15	84,575	0,425	-22,46	156,26
COP 1	0	97	3	58,6	123,03

Embora apenas o % Elastomérico tenha se mostrado como fator significativo nos ensaios de DSC, as amostras IPN 8 e IPN 9 apresentam valores de Tg abaixo daquele observado para o poliuretano puro.

5.2.1.2 Avaliação das propriedades mecânicas

Ensaio dinâmico-mecânico permite o estabelecimento de relações entre a estrutura e as propriedades de misturas poliméricas [31]. Neste trabalho, tais ensaios foram realizados com o objetivo de verificar a influência das condições de síntese no comportamento dinâmico-mecânico dos materiais produzidos.

Os ensaios dinâmico-mecânicos utilizam métodos que compreendem a variação da temperatura e/ou da frequência, medindo-se a quantidade de energia armazenada (módulo de armazenamento) e a quantidade de energia dissipada (módulo de perda) na forma de calor pelo material. A razão entre os módulos de armazenamento e perda, denominada tangente Delta ($\tan \delta$), permite avaliar a diferença entre as componentes elástica e viscosa do material em estudo. O módulo de armazenamento (E') corresponde à resposta elástica, sendo que quanto mais rígido for o material, maior será seu módulo de armazenamento. O módulo de perda (E'') corresponde à resposta viscosa, de maneira que quanto mais viscoso maior o módulo de perda do material, e maior sua capacidade em dissipar a energia mecânica.

A avaliação dinâmico-mecânica dos materiais poliméricos é de fundamental importância quando considerados para utilização como membranas, uma vez que nessa aplicação estarão sujeitos a esforços mecânicos cíclicos.

A Figura 25 mostra o termograma de DMA com as curvas de $\tan \delta$ das amostras do primeiro planejamento experimental.

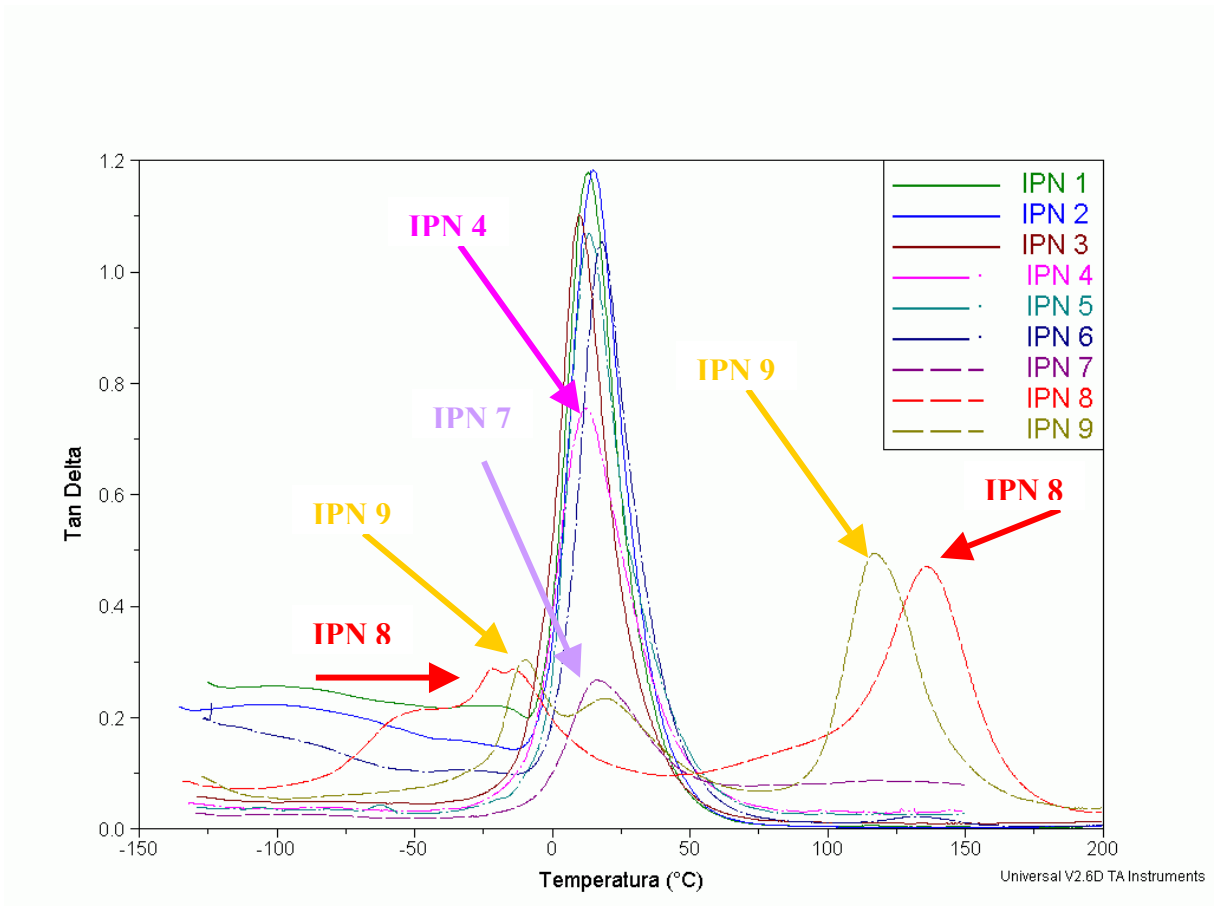


Figura 25 – Variação da Tan δ com a temperatura das IPNs sintetizadas no primeiro experimento: (---) IPN 1, (---) IPN 2, (---) IPN 3, (---) IPN 4, (---) IPN 5, (---) IPN 6, (- -) IPN 7, (- -) IPN 8 e (- -) IPN 9

Conforme mostrado na Figura 25, as IPNs com menor percentual (15%) de componente vítreo (IPN 1, IPN2 e IPN 3) apresentam apenas um pico de máximo em Tan δ , com a capacidade de dissipação de energia diminuindo com a diminuição do agente de reticulação do componente vítreo. Para as IPNs contendo 50% de componente vítreo, observa-se que o aumento no % DVB ocasiona uma diminuição na Tan δ (especificamente para a IPN 4, destacada na figura), o que indica um material com menor capacidade de dissipação de energia, sendo a amostra IPN 4 a mais rígida do grupo contendo 50% de componente vítreo. Para a IPN 7 (destacada na figura) nota-se uma considerável redução na capacidade de dissipação de energia e a presença de apenas um pico de Tan δ , indicando a presença de uma única fase. Para as amostras IPN 8 e IPN 9 (destacadas na figura), nota-se separação de fase, com picos distintos relativos ao componente elastomérico e ao componente vítreo. Portanto, pode-se inferir que, além da quantidade de

componente elastomérico na IPN, a quantidade do agente de reticulação do componente vítreo afeta as propriedades da IPN produzida. É importante notar que a verificação do pico correspondente ao componente vítreo é possível devido à sensibilidade da técnica termoanalítica empregada, ou seja, DMA, que é muito mais sensível para este tipo de verificação do que a técnica de DSC.

Resultados semelhantes foram observados para o mesmo conjunto de amostras, quando submetidas a ensaios de Tensão *versus* Deformação, no mesmo equipamento de DMA, como mostrado na Figura 26.

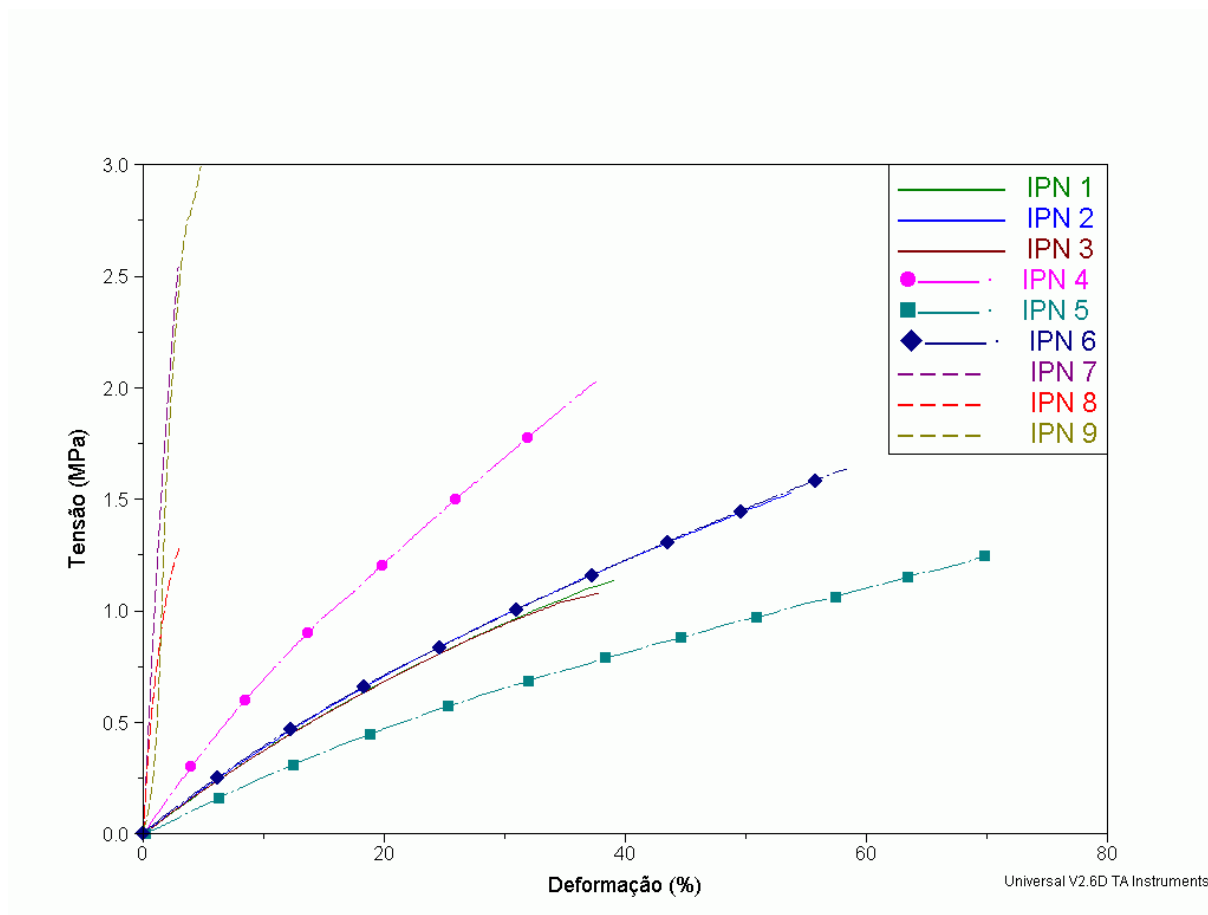


Figura 26 –Tensão *versus* deformação das IPNs sintetizadas no primeiro experimento: (---) IPN 1, (---) IPN 2, (---) IPN 3, (●---) IPN 4, (■---) IPN 5, (◆---) IPN 6, (---) IPN 7, (---) IPN 8 e (---) IPN 9

Como mostrado na Figura 26, as amostras contendo maior quantidade de componente vítreo (IPN 7, IPN 8 e IPN 9) apresentam maior módulo elástico e, além disso, o aumento da quantidade de agente de reticulação aumenta o módulo elástico. Para as amostras contendo 50% de componente vítreo, verificou-se um comportamento não esperado para a amostra IPN 6, que apresenta módulo elástico

intermediário entre as amostras IPN 4 e IPN 5, o que pode ser devido a quantidade relativamente baixa de agente de reticulação contida na IPN 6. Finalmente, para as amostras contendo 15% de componente vítreo (IPN 1, IPN 2 e IPN 3), verificou-se um comportamento para as três amostras.

5.2.1.3 Avaliação do inchamento

O inchamento das IPNs foi avaliado com o objetivo de se verificar a sua capacidade de absorção de solvente pela imersão de filmes destas em 1,2-dicloroetano (DCE), sendo este utilizado na reação de sulfonação das mesmas. A seleção da composição da IPN a ser sulfonada teve como principal objetivo a manutenção das características mecânicas dos filmes após o procedimento de sulfonação.

Também através desses ensaios, determinou-se o tempo de imersão no solvente, no qual o percentual de inchamento já não aumentasse de forma significativa. A Tabela 8 apresenta os valores de inchamento em 1,2- dicloroetano para tempos crescentes de imersão do filme de IPN no solvente.

Tabela 8 – Inchamento das IPNs em 1,2 dicloroetano em função do tempo

Código	%Elastomérico	%Estireno	%DVB	Inchamento (%)					
				20'	40'	60'	80'	100'	120'
IPN 1	85	12,75	2,25	114	161	189	189	175	188
IPN 2	85	14,25	0,75	173	193	197	196	196	197
IPN 3	85	14,925	0,075	63	109	154	165	124	142
IPN 4	50	42,5	7,5	88	126	158	161	144	159
IPN 5	50	47,5	2,5	94	128	177	189	139	168
IPN 6	50	49,75	0,25	95	144	188	195	177	191
IPN 7	15	72,25	12,75	42	54	66	64	57	64
IPN 8	15	80,75	4,25	79	96	98	95	102	98
IPN 9	15	84,575	0,425	249	359	437	417	373	417

Foram avaliadas as amostras IPN de números 1 a 9, sendo que a concentração de agente de reticulação do componente vítreo apresentou grande significância no controle do percentual de inchamento observado.

De um modo geral, o aumento da quantidade de divinilbenzeno no componente vítreo das IPNs causa um menor inchamento no solvente. Entretanto, especificamente para a amostra IPN 3, nota-se que mesmo com uma pequena quantidade de divinilbenzeno, o inchamento é relativamente pequeno, sendo o menor entre as amostras que contêm 85% do componente elastomérico. Sendo assim, esse comportamento pode ser atribuído à solubilização, e conseqüente transferência de massa para a solução de dicloroetano, de parte do componente vítreo, o qual é constituído principalmente de estireno na composição da IPN 3.

A Figura 27 mostra as curvas do percentual de inchamento em função do tempo para as amostras IPN 1, IPN 4 e IPN 7.

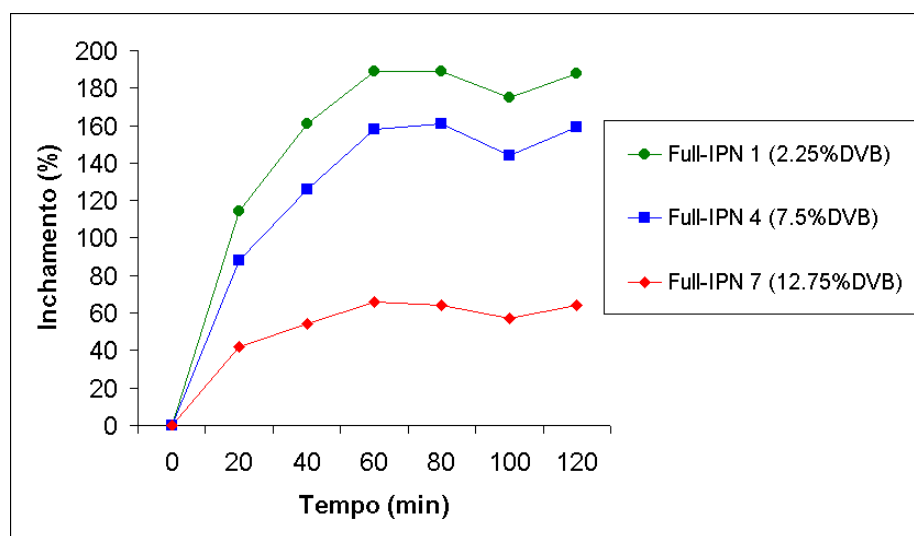


Figura 27 – Inchamento das IPNs *versus* tempo, das amostras contendo teores de DVB igual a 2,25% (● - IPN 1); 7,5% (■ - IPN 4) e 12,75% (◆ - IPN 7)

IPNs contendo maior concentração de agente de reticulação apresentaram menor percentual de inchamento e, conseqüentemente, apresentaram uma tendência maior em manter sua integridade. Para IPNs com pequenas concentrações de divinilbenzeno, ocorreu uma rápida deterioração das mesmas, inicialmente com o surgimento de trincas e posteriormente com a quebra dos filmes, quando procedida a evaporação do solvente. Devido a sua polaridade, o DCE

ocasionou um elevado percentual de inchamento, mesmo para as IPNs de maiores graus de reticulação.

Pelo inchamento das IPNs verificou-se que o tempo de 60 minutos é suficiente para que não ocorra mais absorção significativa de solvente pela IPN. Entretanto, para as amostras que foram sulfonadas, optou-se por realizar o inchamento durante 120 minutos, para se evitar a ocorrência de um inchamento eventual durante a reação de sulfonação.

5.2.2 Planejamento experimental segundo a razão molar NCO/OH

Na segunda etapa experimental, foi utilizado um planejamento fatorial, com o estudo de dois fatores controláveis, a razão molar NCO/OH, em três níveis (0.9, 1.2 e 1.5) e a obtenção ou não de IPN. A Tabela 9 mostra os fatores controláveis mantidos constantes no segundo planejamento experimental.

Tabela 9 – Fatores controláveis mantidos constantes no segundo planejamento experimental

Composição da IPN	20%PU / 68%PS-12%DVB
Forma de incorporação	Seqüencial
Temperatura da síntese	50°C (PU) / 70°C (PS/DVB)
Tempo da síntese	45 min (PU) / 20 min (PS/DVB)
Tratamento térmico (cura)	70°C / 24 h – 120°C / 4h

A Tabela 10 apresenta a matriz experimental utilizada no mesmo planejamento, onde estão mostradas as variáveis independentes.

Tabela 10 – Matriz experimental das variáveis independentes da síntese de IPNs e do poliuretano puro

Variável independente	Nível Baixo (-1)	Nível Médio 0	Nível Alto (+1)
Razão Molar NCO/OH	0,9	1,2	1,5
Tipo de polímero	PU	-	IPN

Na síntese das IPNs de números 13 a 15 e para os poliuretanos de números 1 a 3, as variáveis de resposta correspondem ao comportamento mecânico de tração observado nas curvas de tensão *versus* deformação obtidas por DMA e a variação da Tg, observados por DMA. Na Tabela 11 estão apresentados os fatores significativos na síntese destas IPNs.

Tabela 11 – Significância das variáveis independentes na síntese das IPNs (17 a 19) do segundo planejamento experimental

Variável Dependente	Variável Independente	F tabelado	F calculado	Fator significativo?
Tg DMA ^a	A	3,89	5,65	Sim
	B	4,75	12,8	Sim
	A x B	3,89	-5,7	Não
Tg DMA ^b	A	3,89	5,6	Sim
	B	4,75	59,59	Sim
	A x B	3,89	-29,39	Não
DMA TxD ^c	A	3,89	2,31	Não
	B	4,75	52,38	Sim
	A x B	3,89	-22,5	Não

a) Correspondente ao ponto máximo no módulo de perda

b) Correspondente ao ponto máximo em Tan Delta

c) Correspondente ao valor de tensão na deformação de 2%

A = Razão Molar NCO/OH

B = Tipo de polímero (PU ou IPN)

A razão molar NCO/OH na IPN influencia significativamente a Tg observada por DMA, tanto no pico de máximo do módulo de perda como no pico de máximo de $\text{Tan } \delta$. A formação de IPN em relação ao poliuretano puro apresentou influência significativa na Tg e no comportamento mecânico, ambos avaliados por DMA.

A definição da Tg pelo valor de máximo da $\text{Tan } \delta$ é muito comum na literatura, principalmente porque a mesma pode ser visualizada mais facilmente do que nos correspondentes E' e E'' . Entretanto, existem alguns argumentos a favor da definição da Tg através do valor máximo de E'' em vez do máximo da curva de $\text{Tan } \delta$ [75]:

- 1- E'' é uma medida da energia dissipada, e a temperatura onde esta é máxima é a temperatura de transição vítrea. A temperatura onde a razão entre as energias armazenada e dissipada ($\text{Tan } \delta$) exhibe um máximo corresponde apenas a uma variável derivada, do ponto de vista físico;
- 2- A temperatura onde E'' atinge seu valor máximo não depende se o material é puro ou se está numa mistura. O valor máximo de $\text{Tan } \delta$ apresenta comportamento distinto, no caso do componente puro apresentar um máximo em temperatura superior a apresentada pelo componente quando em uma mistura;
- 3- A temperatura onde $\text{Tan } \delta$ é máxima, especialmente para o caso de transições vítreas difíceis de serem observadas, não tem correspondência com a temperatura de amolecimento onde os módulos de cisalhamento ou de tensão atingem baixos valores.

As considerações acerca da determinação da Tg através de ensaios dinâmico-mecânicos são referidas especificamente à utilização de equipamentos com solicitações de cisalhamento (pêndulo de torção). Uma vez que o equipamento utilizado nos ensaios dinâmico-mecânicos neste trabalho atua com solicitações de tensão, foram considerados para estimar o valor da Tg do material os valores onde o módulo de perda (E'') atinge seu valor máximo bem como os valores onde $\text{Tan } \delta$ atinge seu máximo. Uma vez que as condições de teste (taxa de aquecimento, frequência, etc) influenciam tanto o valor de máximo da curva de E'' como aquele de $\text{Tan } \delta$ e, conseqüentemente, da Tg observada, as condições utilizadas nos ensaios foram mantidas constantes conforme descrito na parte experimental deste trabalho.

Assim, através dos picos máximos nas curvas de módulo de perda (E'') e nas curvas de $\text{Tan } \delta$, *versus* temperatura, foram observadas as variações da T_g conforme a Razão Molar NCO/OH para IPNs e poliuretanos puros.

A Tabela 12 mostra os valores de temperatura para os pontos de máximo em E'' e em $\text{Tan } \delta$ para amostras de poliuretano puro (PU 1, 2 e 3) e IPNs (IPN 17, 18 e 19).

Tabela 12 – Temperatura dos pontos de máximo de E'' e de $\text{Tan } \delta$ das amostras de PU e IPNs

Amostra	Ponto de máximo da curva ($^{\circ}\text{C}$)	
	E''	Tan Delta
IPN 13 (0,9 NCO/OH)	-10,40	-4,00
IPN 14 (1,2 NCO/OH)	7,36	17,92
IPN 15 (1,5 NCO/OH)	23,33	43,42
PU 1 (0,9 NCO/OH)	-16,53	-4,92
PU 2 (1,2 NCO/OH)	8,83	21,28
PU 3 (1,5 NCO/OH)	13,78	28,44

Com relação à extensão de reticulação, tanto para as IPNs como para os PUs, um aumento na razão molar NCO/OH provoca um deslocamento no valor de máximo, tanto em E'' como para a $\text{Tan } \delta$.

A Figura 28 mostra um termograma de DMA com as curvas de $\text{Tan } \delta$, *versus* temperatura, para as IPNs e PUs obtidos no planejamento experimento 2.

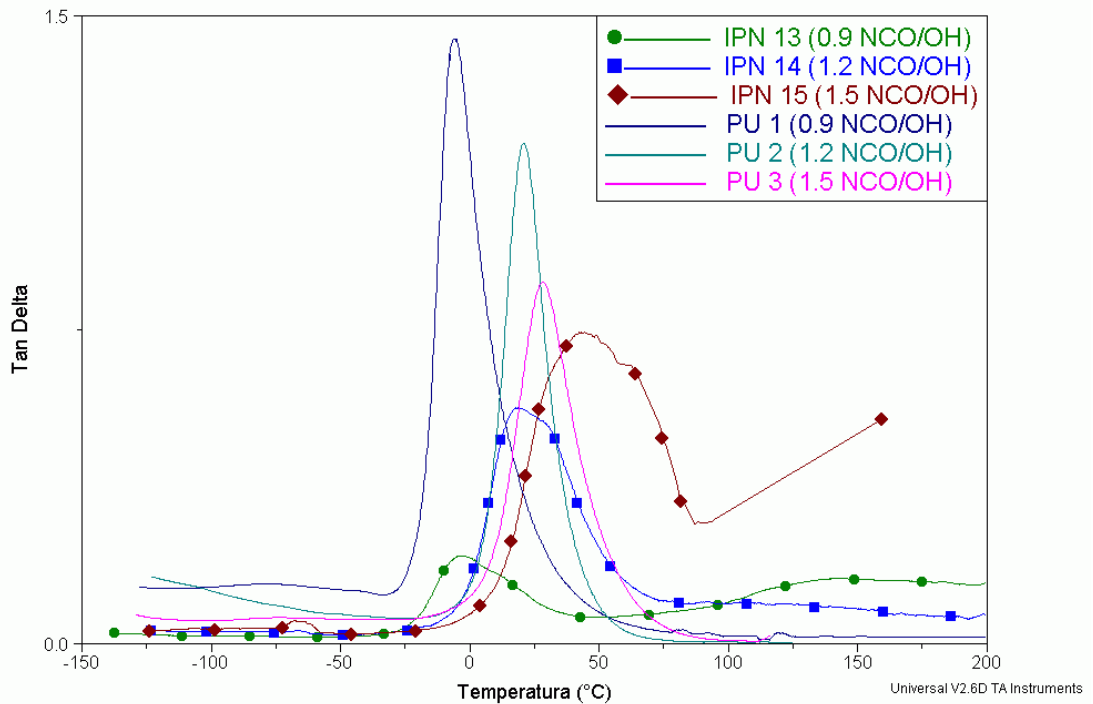


Figura 28 – Variação da Tan δ com a temperatura das IPNs e dos PUs sintetizados no segundo experimento: (●) IPN 13, (■) IPN 14, (◆) IPN 15, (—) PU 1, (—) PU 2, (—) PU 3

Os resultados mostram que a Tg se desloca para temperaturas mais altas com o aumento de reticulação no elastômero, tanto nas IPNs como nos PUs puros. Além disso, na Figura 28 verifica-se que a capacidade de dissipação de energia (*damping*) dos materiais sintetizados se comporta de maneira diferente conforme o tipo de polímero. Enquanto que para os PUs, o aumento do grau de reticulação diminui o *damping*, para as IPNs, maior grau de reticulação implica em maior *damping*. Essa observação está de acordo com a literatura [9,38] e indica que o aumento do grau de reticulação do primeiro componente da IPN aumenta a interpenetração entre os polímeros que a constituem.

O comportamento dos polímeros obtidos no segundo planejamento experimental quando submetidas a esforço de tração, foi avaliado em ensaios de Tensão *versus* Deformação, no equipamento de DMA operando de acordo com o estabelecido na parte experimental do trabalho.

A Figura 29 mostra a influência da razão molar NCO/OH do componente elastomérico no comportamento mecânico de tração das IPNs (IPN 13, IPN 14 e IPN 15) e dos elastômeros de poliuretano puro (PU 1, PU 2 e PU 3).

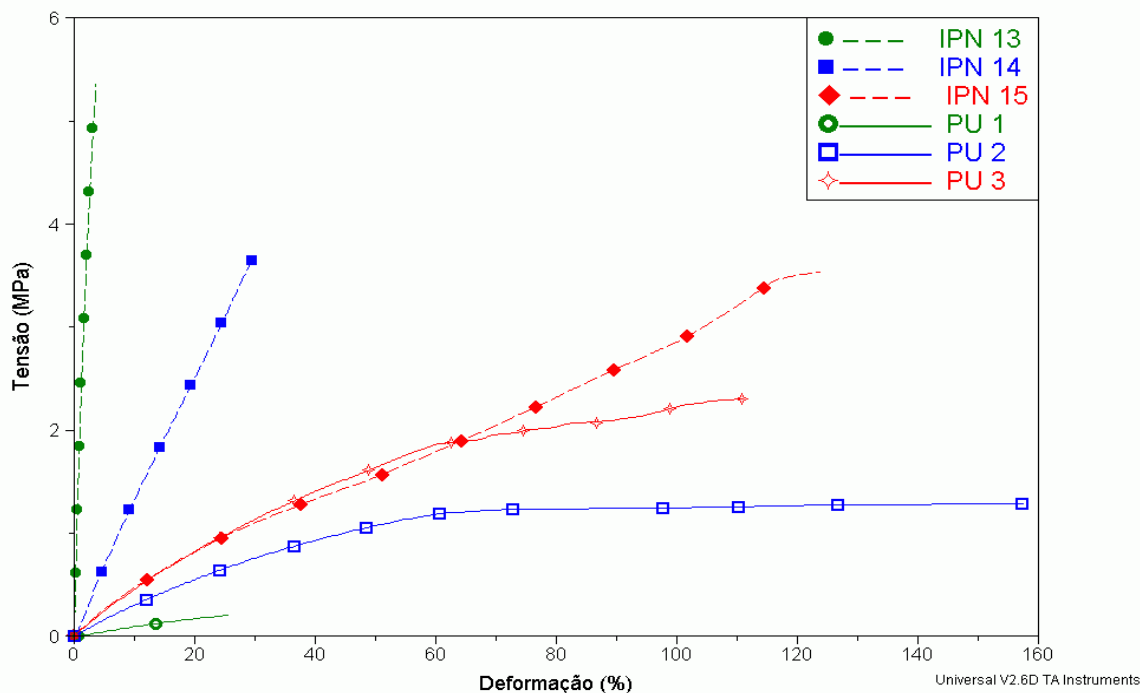


Figura 29 –Tensão versus deformação das amostras (●- - -) IPN 17; (■- - -) IPN 18; (◆- - -) IPN 19; (○---) PU 1; (□---) PU 2 e (◇---) PU 3

Uma vez que o grau de reticulação influencia a resistência mecânica dos elastômeros, quanto maior a razão molar NCO/OH maior foi a resistência elástica observada pelo aumento da inclinação das curvas Tensão versus Deformação (Figura 29) dos poliuretanos puros. Para as IPNs contendo 80% de componente vítreo, o aumento da razão molar NCO/OH diminui sua resistência elástica, como pode ser verificado pela modificação do perfil da curva de deformação pelo aumento da inclinação deste. A IPN 13, que contém 0,9 de razão molar NCO/OH, apresenta maior rigidez, sugerindo que nesta prevaleça a fase correspondente ao componente vítreo, sendo que para a IPN 14 (1,2 NCO/OH) o módulo deste diminui e para IPN 15 (1,5 NCO/OH), a curva apresenta um perfil semelhante ao de um elastômero reforçado. Este comportamento é referido na literatura [9,38] e, confirmando os ensaios dinâmico-mecânicos, indica que o aumento do grau de reticulação do

primeiro componente da IPN aumenta a interpenetração entre os polímeros que a constituem.

A influência do procedimento de cura adotado no comportamento dos materiais pode ser visto pela variação do perfil da curva do módulo de armazenamento das IPNs e dos poliuretanos puros. As amostras estudadas em relação ao procedimento de cura foram submetidas inicialmente a 70°C durante 24h e posteriormente a 120°C durante 4h.

A Figura 30 apresenta a influência dos procedimentos de cura no módulo de armazenamento no poliuretano (PU 3 – razão molar NCO/OH 1.5) e na IPN (IPN 15 – razão molar NCO/OH 1.5.; 20%poliuretano/80%copolímero estireno-divinilbenzeno).

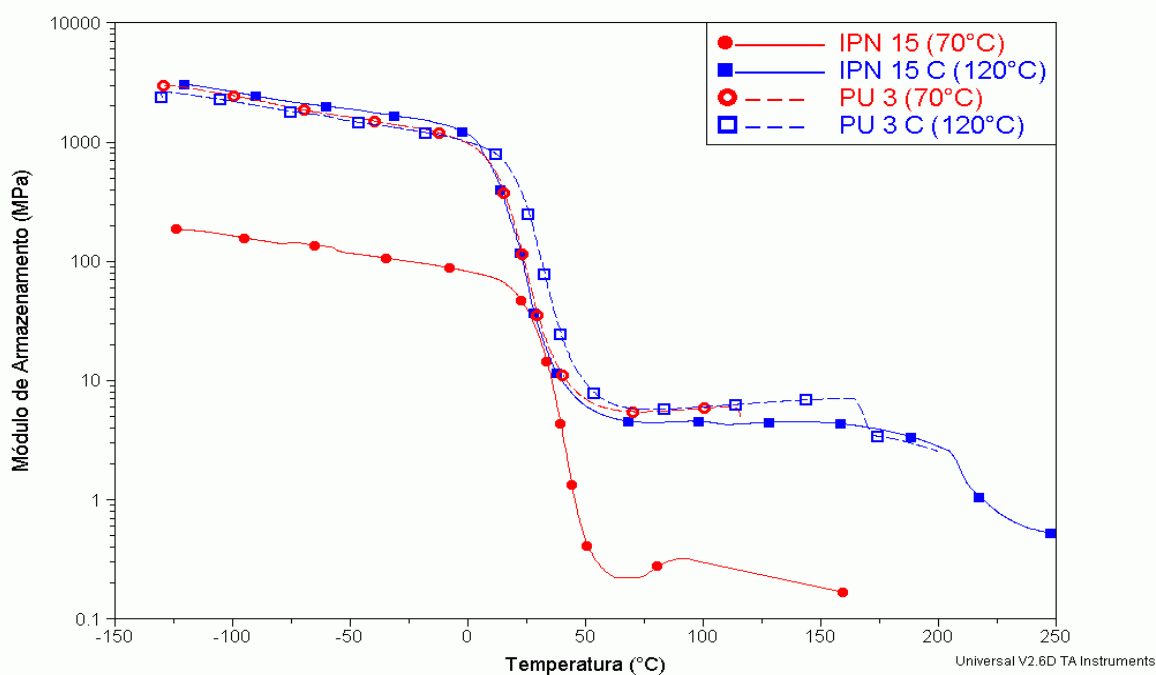


Figura 30 – Variação do módulo de armazenamento com a temperatura das amostras submetidas ao procedimento de cura em duas temperaturas: (●---) IPN 15 (70°C); (■---) IPN 15 C, (○- - -) PU 3 (70°C) e (□- - -) PU 3 C (120°C)

Pela Figura 30 verifica-se que os materiais estudados obtiveram cura completa, independente do procedimento adotado para tal fim. Nota-se também que

os polímeros curados a 120°C mantiveram sua resposta elástica por, aproximadamente, 50°C além daqueles curados a 70°C. Além disso, como mostrado pelos resultados de TGA, ocorre degradação dos materiais em temperaturas próximas a 200°C, o que é evidenciado pela diminuição do módulo de armazenameno.

O efeito da temperatura de cura na curva de $\text{Tan } \delta$ da IPN 15 pode ser verificado na Figura 31. O procedimento de cura a 120°C ocasiona um deslocamento do pico máximo de $\text{Tan } \delta$ para uma temperatura inferior e proporciona uma curva mais estreita com o pico de máximo maior do que o observado para a temperatura de 70°C.

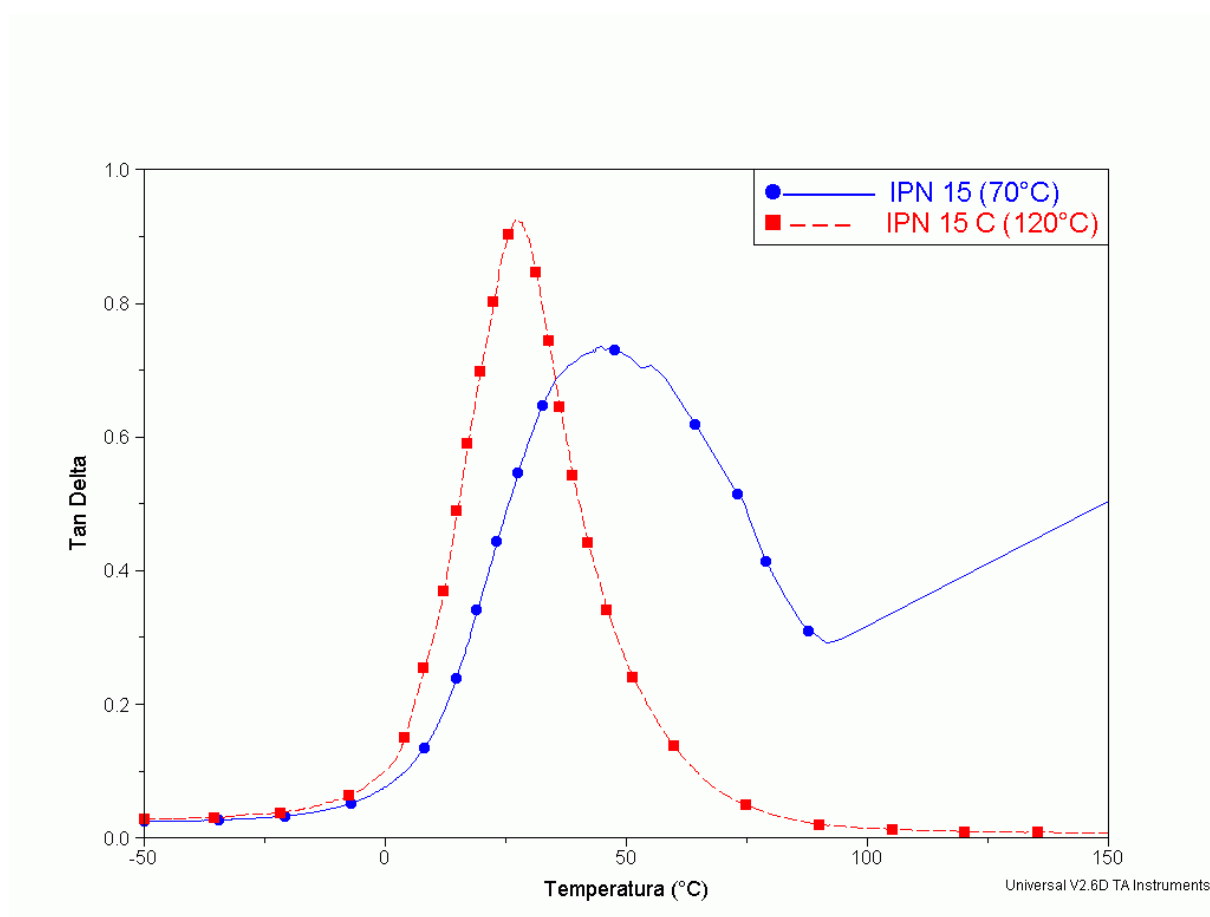
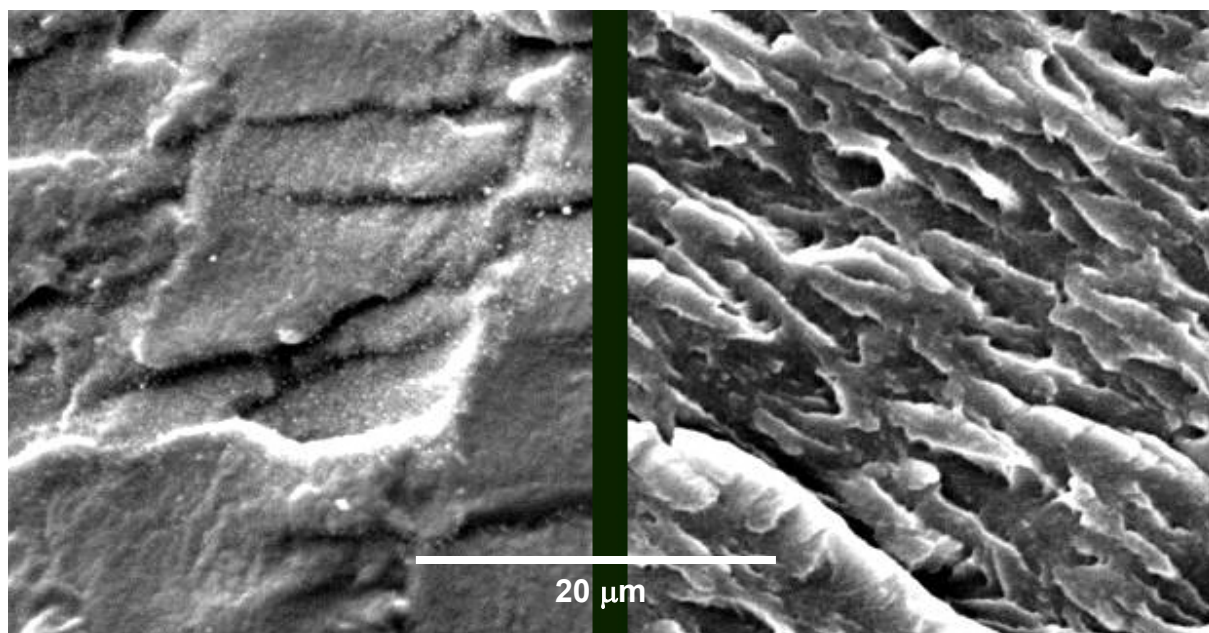


Figura 31 – Variação da $\text{Tan } \delta$ com a temperatura da IPN 15 curada a (●----) 70°C e (□- - -) 120°C

Microfotografias, através de microscopia eletrônica de varredura, foram feitas a fim de melhor selecionar as composições das IPNs a serem submetidas ao procedimento de sulfonação. A Figura 32 apresenta duas microfotografias feitas em

microscópio eletrônico de varredura com aumento de 1500X, para a IPN 10 (80%elastomérico/20%vítreo) e para a IPN 12 (20%elastomérico/80%vítreo). A IPN 12 apresenta uma morfologia diferenciada em relação a IPN 10.



a)

b)

Figura 32 – Micrografias de MEV da IPN 10 (a) e IPN 12 (b)

5.3 Funcionalização das IPNs para obtenção das membranas

Pela caracterização das IPNs obtidas com auxílio do projeto de experimentos, verificou-se que uma maior quantidade do componente vítreo na IPN, assim como maiores concentrações do agente de reticulação (divinilbenzeno) no componente vítreo, propiciam propriedades dinâmico-mecânicas e estabilidade térmica superiores, além de apresentarem uma microestrutura porosa, favorável para a formação de membranas, como observado por microscopia eletrônica de varredura.

A partir desses resultados, buscou-se avaliar as condições de inchamento de IPNs para que se pudesse selecionar composições mais apropriadas formação de filmes de tais IPNs, os quais foram submetidos ao procedimento de sulfonação.

5.3.1 Sulfonação dos filmes de IPNs

As IPNs selecionadas para sulfonação compreendem somente IPNs, uma vez que a solução de sulfonação contém dicloroetano e este poderia causar solubilização do material polimérico não reticulado (poliestireno). Portanto, não foram realizados testes de sulfonação nas Semi-IPNs.

A Tabela 13 mostra a composição das IPNs selecionadas para serem submetidas ao procedimento de sulfonação. A principal característica que das IPNs selecionadas foi uma elevada quantidade de componente vítreo (80%) contendo uma alta concentração de agente de reticulação (divinilbenzeno).

Tabela 13 – Composição das IPNs submetidas à sulfonação

		Elastomérico		Vítreo	
		20		80	
Código	NCO/OH	% TDI	% Óleo	% Estireno	%DVB
IPN 12	1,2	4,6	15,4	56	24
IPN 14	1,2	4,6	15,4	68	12
IPN 15	1,5	5,4	14,6	68	12

Pela sulfonação de filmes das IPNs avaliou-se a possibilidade de uso das IPNs como membranas. A utilização de sulfato de acetila como reagente para sulfonação das IPNs foi devido ao fato de que este constitui uma alternativa mais branda para funcionalização de polímeros com grupos SO_3^- , quando comparado com ácido sulfúrico concentrado ou ácido clorosulfônico [42]. Pela reação de sulfonação, insere-se grupos funcionais SO_3^- nos anéis aromáticos do componente vítreo das IPNs, ou seja, no poli(estireno-co-divinilbenzeno). Esses grupos funcionais conferem hidrofiliabilidade ao polímero e são responsáveis pela possibilidade do mesmo atuar como membrana íon-seletiva do tipo catiônica, realizando a troca do íon H^+ (próton) por cátions, como o Na^+ , por exemplo. Uma representação esquemática do

inchamento das IPNs em dicloroetano e de sua subsequente sulfonação com sulfato de acetila está mostrado na Figura 33.

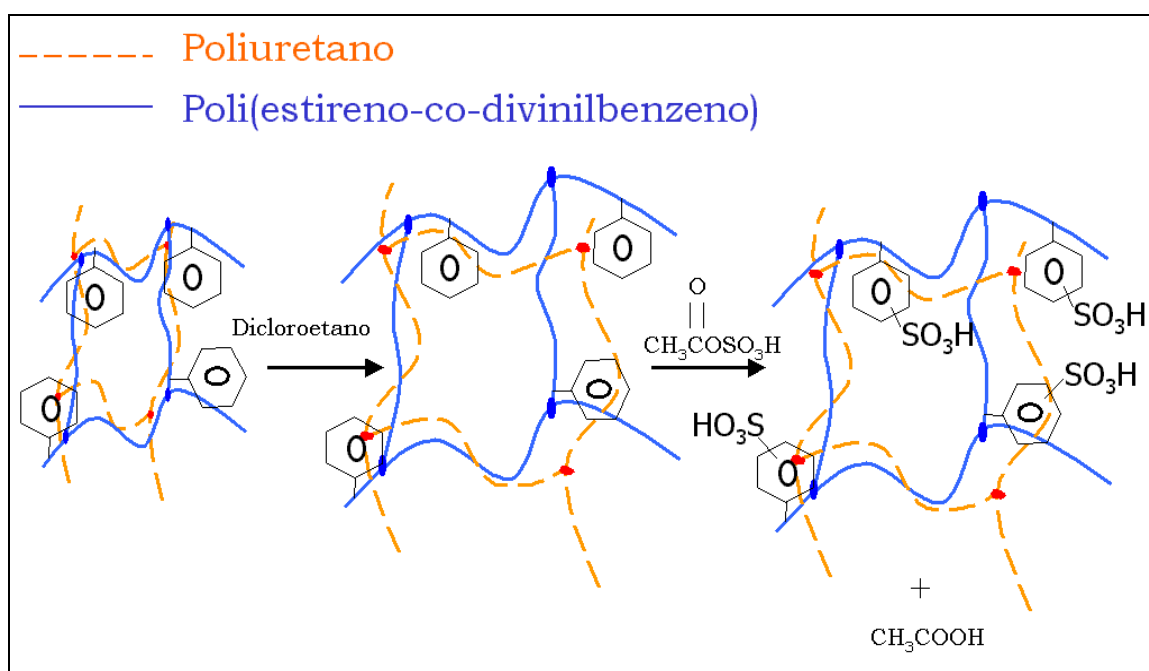


Figura 33 – Representação esquemática do inchamento e da sulfonação das IPNs

A reação de sulfonação das IPNs causou alteração na coloração dos filmes modificados, de amarelado para o marrom. Nas referências bibliográficas constam trabalhos que referem a lavagem de membranas funcionalizadas com água deionizada aquecida [50,54,57,61,63,76] e com água deionizada na temperatura ambiente [45,51,62,65,77,78]. Nesta dissertação optou-se pela realização de ambos os procedimentos de lavagem. A utilização de água deionizada aquecida na lavagem dos filmes levou a formação de bolhas na sua superfície e descamação destes. A lavagem com água deionizada na temperatura ambiente e álcool etílico comum foi mais eficiente, sendo o procedimento de lavagem mais indicado para se preservar a integridade dos filmes.

A flexibilidade dos filmes sulfonados mantidos úmidos foi semelhante àquela apresentada pela IPN de origem, enquanto os filmes sulfonados e secos apresentaram maior rigidez em relação a IPN original. Este comportamento está relacionado diretamente com a presença ou não de água no filme sulfonado.

O tempo de imersão do filme na solução sulfonante e a reação de sulfonação têm efeito significativo sobre a integridade física dos mesmos, sendo que no tempo de reação de 60 minutos observou-se os melhores resultados. A Tabela 14 apresenta as temperaturas dos picos de massa e os percentuais de perda de massa e termogramas de TGA da IPN 12 submetida a diversos procedimentos de sulfonação e lavagem. Os dados são de amostras secas a 70°C por 48 horas antes dos ensaios.

Tabela 14 – Temperaturas e percentuais de perda de massa da IPN 12 submetida a distintos procedimentos de sulfonação e lavagem

Código	Reação de Sulfonação		Lavagem	Perda de Massa			
	Tempo	Temperatura	Temperatura	% perda	1° Pico	2° Pico	3° Pico
IPN 12	-	-	-	0,63	325	398	474
IPN 12	60	50	> 75	3,55	140 /	392	482
IPN 12		25	> 75	0,84	308	397	473
IPN 12		50	25	0,74	298	397	473

* IPN 12 A apresentou um pico de perda de massa abaixo de 200°C

O percentual de perda de massa a 200°C depende das condições de sulfonação e lavagem, sendo que o maior percentual de perda de massa ocorre para a IPN 12 A, que foi submetida às condições de sulfonação e lavagem mais agressivas (50°C na reação de sulfonação e 75°C na água de lavagem). A temperatura onde ocorre o primeiro pico de degradação também foi influenciado pelas condições de sulfonação e lavagem, com todas as amostras de IPN 12 sulfonadas apresentando o primeiro pico de degradação a uma temperatura inferior àquela da IPN 12 original. A IPN 12 A também apresenta um pico de perda de massa a 140°C, o qual pode estar relacionado à presença de água e indicando que, mesmo após seca, a amostra apresenta alta hidrofiliabilidade, podendo ter absorvido a umidade do ambiente.

A Figura 34 mostra as curvas da derivada da perda de massa da IPN 12 submetida a distintos procedimentos de sulfonação e lavagem. Também se pode observar uma diminuição significativa do terceiro pico de degradação, com a tendência deste em se transformar em um ombro, especialmente na IPN 12 Sulf B.

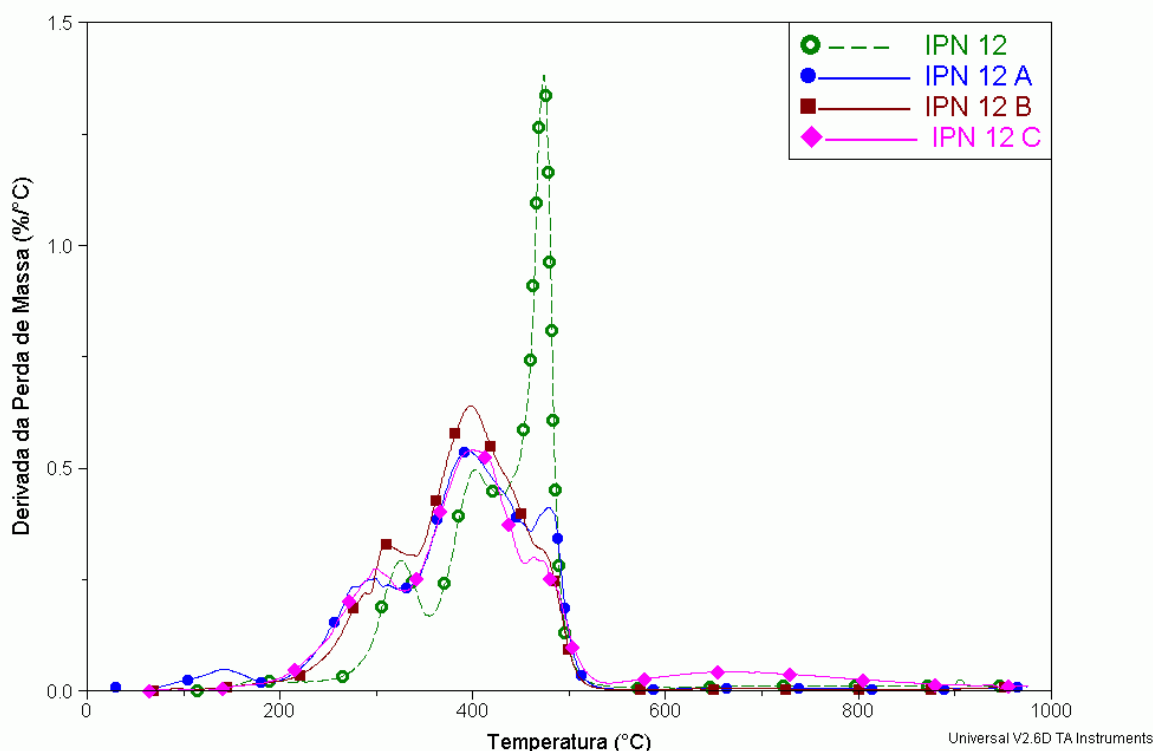


Figura 34 – Variação da derivada da perda de massa da IPN 12 após distintos procedimentos de sulfonação e lavagem

O tempo de sulfonação teve influência na resposta elástica das membranas produzidas, sendo que ocorre uma diminuição da resposta elástica do material com o aumento do tempo de sulfonação como pode ser observado na Figura 35. Ocorre um deslocamento das curvas do módulo de armazenamento em função da temperatura para valores inferiores com o aumento do tempo de sulfonação dos filmes da IPN 12. A região da transição vítrea das IPNs 12 sulfonadas apresentam deslocamento para temperaturas superiores em relação à IPN 12 não sulfonada. Observa-se que há um decréscimo acentuado do módulo na região anterior à região de transição vítrea do material, o que mostra que após a sulfonação ocorreu uma

modificação química na IPN, não somente na superfície do filme, mas no material como um todo.

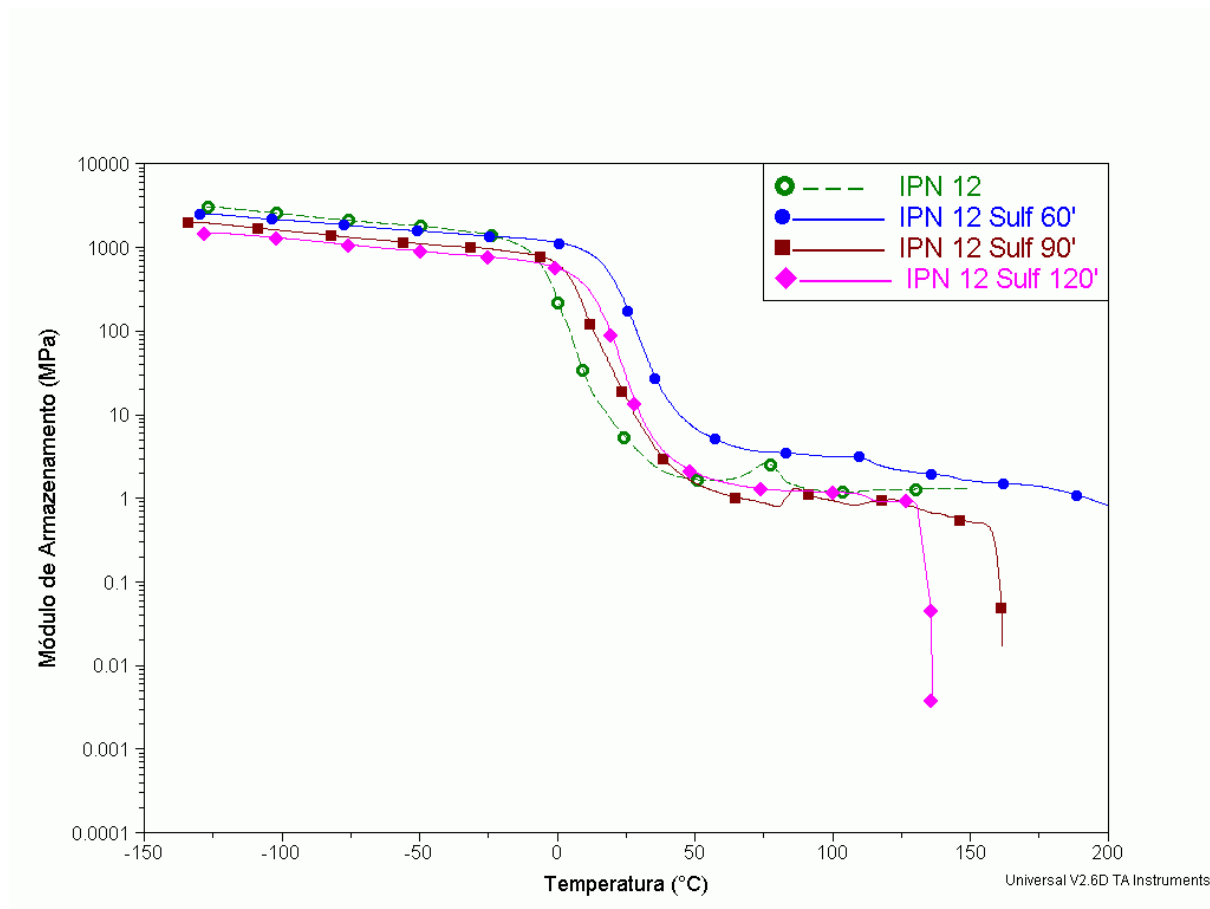


Figura 35 – Variação do módulo de armazenamento com a temperatura de filmes da IPN 12 submetidos a diferentes tempos de sulfonação: (O- -) IPN 12 não sulfonada; (●---) 60 minutos; (■---) 90 minutos e (◆---) 120 minutos

5.3.2 Absorção de água e capacidade de troca iônica das membranas de IPN

Uma maneira bastante comum de verificar a eficácia do procedimento de sulfonação em filmes poliméricos é a sua avaliação quanto ao seu poder de absorção de água.

A Figura 36 mostra comparativamente o percentual de absorção de água de filmes da IPN 17, sulfonada a com procedimentos distintos de cura, sulfonados ou não. Para o tratamento térmico a 70°C, ou seja, numa menor temperatura, a

absorção de água foi maior, verificando-se também a absorção extremamente superior de água nas IPNs sulfonadas, em relação às não sulfonadas. A maior absorção de água da IPN 17 curada a 70°C, em relação àquela curada a 120°C pode ser atribuída à presença de TDI na superfície das amostras, que é higroscópico e pode não ter reagido completamente na menor temperatura de cura (70°C).

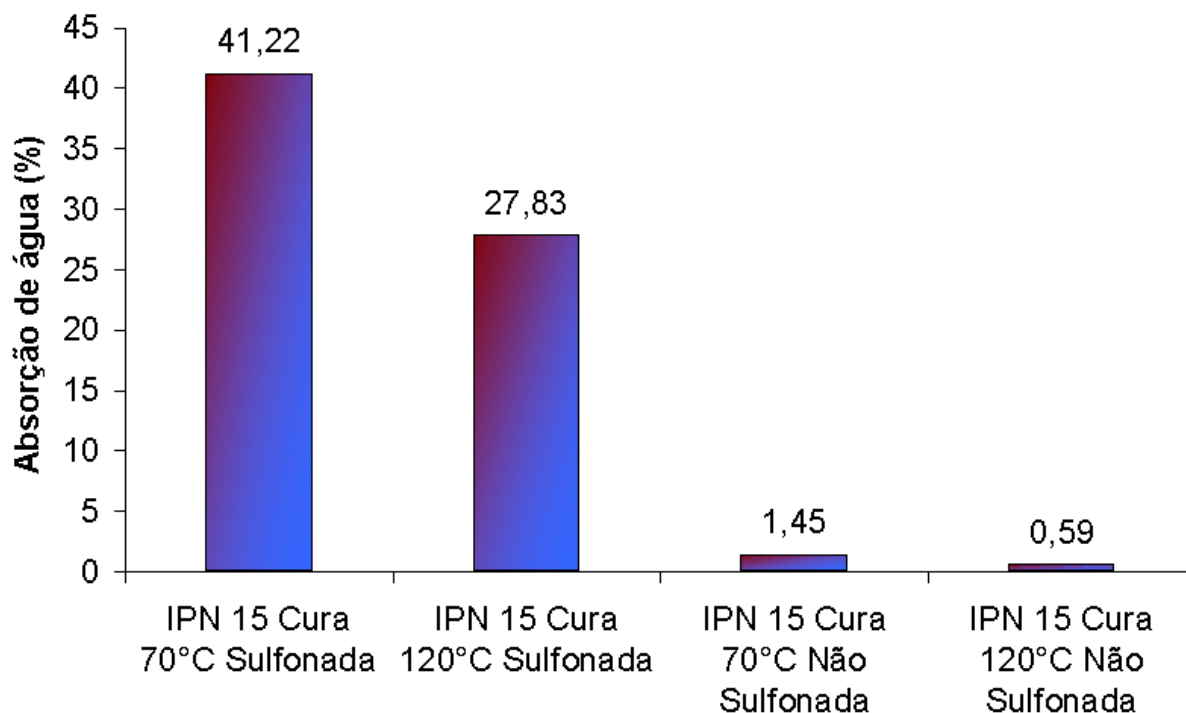


Figura 36 – Absorção de água das amostras da IPN 19 submetidas a diferentes tipos de cura, sulfonadas ou não

A Figura 37 mostra o percentual e a tendência do poder de absorção de água dos filmes sulfonados da IPN 12 e da IPN 14 em função do tempo de sulfonação. Verifica-se que há uma variação na capacidade de absorção de água da membrana, conforme a composição da IPN e sendo menor ou maior em função do tempo de sulfonação do filme de IPN. Esta absorção comprova a ocorrência de funcionalização das IPNs, com a inserção de sítios iônicos SO_3H^+ nos anéis aromáticos do componente vítreo das IPNs.

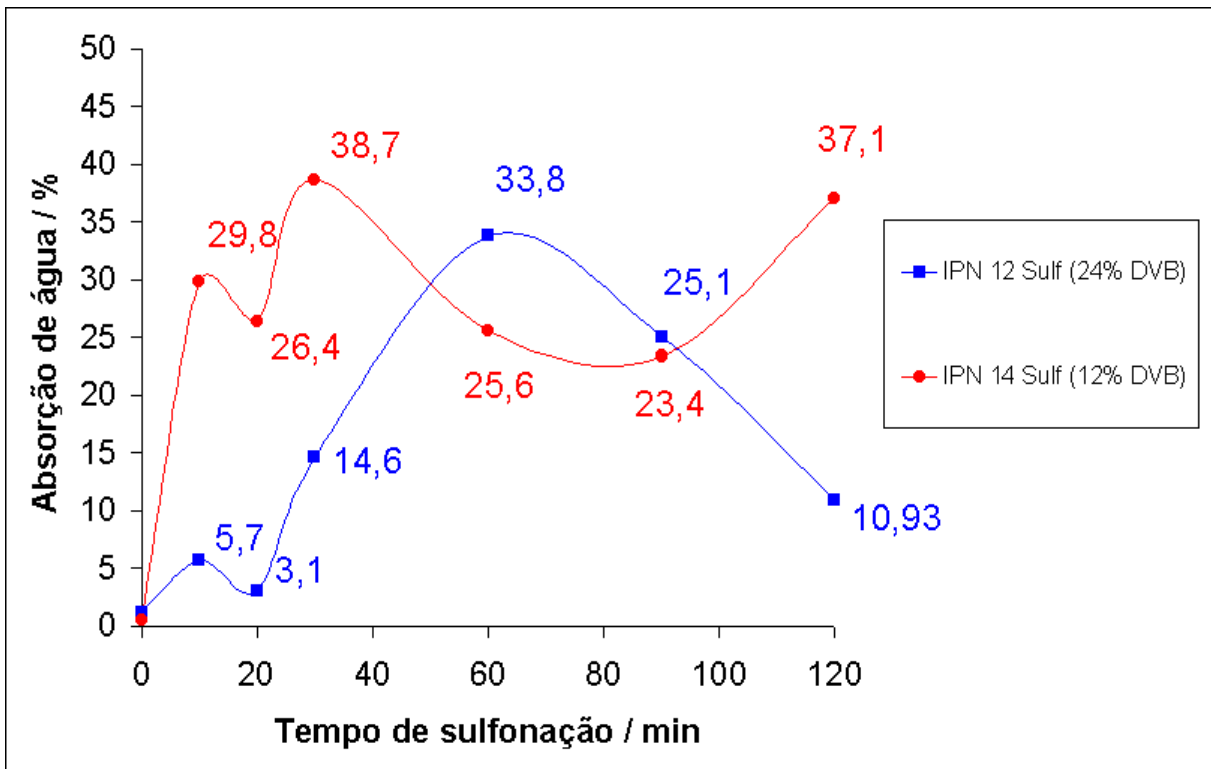


Figura 37 – Absorção de água dos filmes (■)IPN 12 Sulf (24% DVB)12 e (●)IPN 14 Sulf (12% DVB) versus tempo de sulfonação

A absorção máxima de água pelo filme da IPN 12 ocorreu para o tempo de sulfonação de 60 minutos, enquanto que para o da IPN 14 ocorreu com 30 e 120 minutos de sulfonação. Essa diferença de comportamento pode ser relacionada à concentração do agente de reticulação (divinilbenzeno) no componente vítreo da IPN. A IPN 12 contém uma concentração duas vezes maior de divinilbenzeno que a IPN 14, portanto é de se esperar que esta inche menos em água. Para a IPN 12, verificou-se um decréscimo na absorção de água após 60 minutos de sulfonação, enquanto que para a IPN 14 a absorção de água diminui após 30 minutos e aumenta após 90 minutos de sulfonação, sendo que a diferença da quantidade de divinilbenzeno entre tais IPNs pode ser responsável pela diferença da absorção de água observada.

A capacidade de troca iônica dos filmes sulfonados foi avaliada a fim de se verificar a possibilidade do emprego dos mesmos como membranas em processos de separação que utilizam membranas catiônicas, a exemplo da eletrodialise.

Os filmes de IPNs sulfonados, depois de imersos na solução de HCl 1 M foram transferidos para a solução de NaCl 1 M, para conversão dos grupos iônicos da forma $-\text{SO}_3\text{H}^+$ para a forma $-\text{SO}_3\text{Na}^+$, de maneira que os íons H^+ fossem liberados para a solução que seria titulada. O valor calculado para a capacidade de troca iônica do filme sulfonado da IPN 15 apresentou valor de 0,022 meq/g (miliequivalente de H^+ por grama de membrana seca). O procedimento de cura em foi realizado em dois estágios (24h a 70°C e 4h a 120°C) e tempo de sulfonação de 60 minutos. Para as amostras IPN 12 e IPN 14, submetidas ao mesmo tratamento e avaliadas em diversos tempos de sulfonação, não foi possível determinar quantitativamente a capacidade de troca iônica, mas qualitativamente verificou-se que estas seriam inferiores a apresentada pela IPN 15 sulfonada.

O baixo valor obtido para a capacidade de troca iônica pode estar relacionado a uma baixa disponibilidade de sítios ativos dos grupos SO_3^- presentes no filme de IPN sulfonado, com componente elastomérico da IPN atuando de forma a bloquear o acesso dos íons até os sítios ativos, evitando assim que a troca iônica seja facilitada.

Os resultados obtidos para absorção de água e capacidade de troca iônica das IPNs sulfonadas mostraram ser possível a funcionalização de filmes obtidos a partir de IPNs a fim de se produzir membranas. Entretanto, para aplicações relacionadas ao uso de membranas catiônicas, como a técnica de separação por eletrodialise e em células a combustível que utilizam eletrólito polimérico, a capacidade de troca iônica das IPNs sulfonadas testadas ainda está muito abaixo dos valores apresentados pelas membranas comerciais. A Tabela 15 apresenta os valores da capacidade de troca iônica e absorção de água de membranas catiônicas comerciais, daquelas produzidas a partir de polifosfazenos sulfonados [79] e da IPN 15 sulfonada.

Tabela 15 – Propriedades de membranas catiônicas comerciais, de membranas de polifosfazeno sulfonado e da IPN 19 sulfonada

Membrana de troca iônica	Tipo	Capacidade de troca iônica (meq/g)	Absorção de água (%)
Nafion (Du Pont)	Perfluorada / ácido sulfônico	0,9	16
K101 (Asahi Chemical)	Estireno-divinilbenzeno / sulfonada	1,4	24
R-5010L (Pall RAI)	Polietileno de baixa densidade / sulfonada	1,5	40
3-Metil POP (Pintauro)	Polifosfazeno / sulfonada	1,5	58
4-Metil POPO (Pintauro)	Polifosfazeno / sulfonada	0,8	28
IPN 15 Sulfonada	Poliuretano/estireno-divinilbenzeno / sulfonada	0,022	28

Embora a absorção de água da IPN 15 sulfonada seja da mesma ordem de grandeza de uma membrana comercial, como a K101 (Asahi Chemical), sua capacidade de troca iônica é bastante inferior àquela apresentada pelas membranas comerciais e pelas membranas de polifosfazeno sulfonado. Especialmente a capacidade de troca iônica deverá ser otimizada em trabalhos futuros para o desenvolvimento de uma membrana à base de IPN que seja aplicável em processos de separação e em células a combustível. Neste trabalho foram avaliados somente um tipo e uma composição de agente sulfonante e o tempo da reação de sulfonação, sendo que estas IPNs deverão ser melhor avaliadas quanto às condições de reação de sulfonação, outros tipos de reagentes sulfonantes, como por exemplo o ácido clorosulfônico e o ácido sulfúrico concentrado, além de outras composições de sulfato de acetila (contendo uma maior concentração de ácido sulfúrico, por exemplo), de maneira a se obter IPNs com maior capacidade de troca iônica.

5.3.3 Considerações Finais

As IPNs avaliadas nesta dissertação apresentam em sua composição um componente elastomérico, o poliuretano, que proporciona flexibilidade ao material,

interpenetrado por um componente vítreo, o qual, além de colaborar na melhoria das propriedades mecânicas, apresenta grupos estirênicos que são passíveis de receberem grupos funcionais através da sulfonação.

A não abordagem, neste trabalho, não exclui a possibilidade de utilização de tais IPNs sulfonadas em outras aplicações cujas especificações não foram consideradas, como a osmose reversa e a pervaporação, por exemplo.

Embora a técnica de microscopia eletrônica de varredura tenha sido útil para avaliar diferenças na microestrutura das IPNs, a utilização da microscopia eletrônica de transmissão é mais indicada para se avaliar predominância de uma fase sobre outra nas misturas poliméricas, podendo-se avaliar o tamanho de poros presentes em cada fase entre outras características, sendo tal técnica muito aplicada na investigação da microestrutura de membranas poliméricas.

É importante salientar que esta dissertação corresponde a um estágio inicial no desenvolvimento das IPNs para aplicação como membranas catiônicas, com ênfase na sua obtenção e sua funcionalização. Este trabalho, então, deve ser prosseguido, e sugestões para estágios seguintes estão descritas nos trabalhos futuros.

6 Conclusão

A formação de IPNs, tanto IPNs como Semi-IPNs, mostrou-se adequada para o desenvolvimento de materiais poliméricos com características diversificadas. Os parâmetros avaliados mostraram grande influência nas propriedades das IPNs. As propriedades térmicas, mecânicas e químicas das IPNs variaram com a concentração de seus componentes, sendo que a proporção entre os componentes elastomérico e vítreo das IPNs de poliuretano e poliestireno apresenta o maior efeito sobre as variáveis dependentes avaliadas.

As IPNs são mais indicadas para a obtenção de membranas uma vez que os polímeros constituintes são reticulados e através do grau de reticulação pode-se controlar o inchamento em solventes ou a absorção de água.

A funcionalização das IPNs, através da sua sulfonação na forma de filmes com sulfato de acetila mostrou-se viável e adequada para produzir membranas, embora os valores obtidos para a capacidade de troca iônica das IPNs sulfonadas estejam muito abaixo daqueles apresentados pelas membranas catiônicas comerciais, empregadas em eletrodialise.

As propriedades dos filmes de IPNs sulfonados variam conforme as condições utilizadas na reação de sulfonação, de forma que se pode obter uma propriedade específica ajustando-se os parâmetros de sulfonação.

A utilização de planejamento experimental demonstrou ser uma excelente ferramenta para a verificação das interações entre os parâmetros de obtenção das IPNs, sendo recomendado para estudos posteriores.

A análise dinâmico-mecânica demonstrou excepcional aplicabilidade no estudo das IPNs, auxiliando na elucidação de diversas de suas características conforme a composição, mesmo utilizando-se um número limitado de modos de operação e de condições experimentais no equipamento disponível. Para as IPNs

avaliadas, a Tg das mesmas foi mais facilmente evidenciada nos picos de máximo de Tan δ , principalmente em relação à presença da Tg do componente vítreo.

Através dos resultados obtidos, pode-se dizer que a sulfonação das IPNs causa modificações significativas em suas propriedades, de forma que as IPNs sulfonadas apresentam potencial de aplicação como membranas.

7 Trabalhos futuros

A partir do trabalho realizado, são propostas as seguintes investigações:

- 1) Avaliar as possibilidades da sulfonação de IPNs com outras composições;
- 2) Avaliar detalhadamente as condições de sulfonação, principalmente a concentração dos componentes do reagente de sulfonação e a possibilidade de utilização de outros solventes;
- 3) Utilizar outras técnicas de investigação de morfologia, como a microscopia eletrônica de transmissão, para elucidação da microestrutura das membranas produzidas;
- 4) Experimentar a copolimerização na formação de IPNs, com monômeros que já contenham o grupo funcional desejado;
- 5) Avaliar novos polímeros na formação de IPNs, especialmente o polifosfazeno.

8 Referências Bibliográficas

- ¹ SPERLING, L.H. Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials, New York: Plenum Press, 1981. 265p.
- ² ODIAN, G. Principles of Polymerization, 3ed. John Wiley & Sons, 1991.
- ³ BRANDRUP, J. IMMERGUT, E.H. Polymer Handbook 3ed. John Wiley & Sons, 1989.
- ⁴ KIM, S.C., KLEMPNER, D., FRISCH, K.C., RADIGAN, W. and FRISCH, H.L. Macromolecules, v.9, n.2, p.258-263 (1976).
- ⁵ KIM, S.C., KLEMPNER, D., FRISCH, K.C. and FRISCH, H.L. Macromolecules, v.9, n.2, p.263-266 (1976).
- ⁶ KIM, S.C., KLEMPNER, D., FRISCH, K.C. and FRISCH, H.L. Macromolecules, v.10, n.6, p.1187-1191 (1977).
- ⁷ KIM, S.C., KLEMPNER, D., FRISCH, K.C. and FRISCH, H.L. Macromolecules, v.10, n.6, p.1191-1193 (1977).
- ⁸ KIM, S.C., KLEMPNER, D., FRISCH, K.C. and FRISCH, H.L. Journal of Applied Polymer Science, v.21, n.5, p.1289-1295 (1977).
- ⁹ SPERLING, L.H., MANSON, J.A., YENWO, G.M., CONDE, A. and DEVIA, N. Polymer Preprints, v.16 n.2, p.604-609 (1975).
- ¹⁰ YENWO, G.M., MANSON, J.A., PULIDO, J., SPERLING, L.H., CONDE, A. and DEVIA, N. Journal of Applied Polymer Science, v.21, p.1531-1541 (1977).
- ¹¹ KIM, S.C., KLEMPNER, D., FRISCH, K.C., FRISCH, H.L. and GHIRADELLA, H. Polymer Engineering and Science, v.15, n.5, p.339-342 (1975).
- ¹² LEE D.S. and KIM, S.C. Macromolecules, v.17, n.10, p.2193-2196 (1984).
- ¹³ LEE D.S. and KIM, S.C. Macromolecules, v.17, n.11, p.2222-2227 (1984).
- ¹⁴ LEE D.S. and KIM, S.C. Macromolecules, v.18, n.11, p.2173-2179 (1985).
- ¹⁵ LEE, J.H. and KIM, S.C. Macromolecules, v.19, n.3, p.644-648 (1986).
- ¹⁶ LEE, Y.K. and KIM, S.C. Polymer Bulletin, v.20, p.261-267 (1988).
- ¹⁷ PETTY-WEEKS, S., ZUPANCIC, J.J. and SWEDO, J.R. Solid State Ionics, v.31, p.117-125, (1988).
- ¹⁸ KIM, S.K. and KIM, S.C. Polymer Bulletin, v.23, p.141-148 (1990).
- ¹⁹ LEE, Y. K., TAK, T.-M., LEE, D.S and KIM, S.C. Journal of Membrane Science, v.52, p.157-172 (1990).
- ²⁰ LEE, D.S., JUNG, D.S., KIM, T.H. and KIM, S.C. Journal of Membrane Science, v.60, p.233-252 (1991).
- ²¹ LEE, D.S., KANG, W.K., AN, H. J. and KIM, S.C. Journal of Membrane Science, v.75, p.15-27 (1992).
- ²² ALI, S.A.M and HOURSTON, D.J. European Polymer Journal, v.31, n.1, p.1-8 (1995).
- ²³ HUANG, S.-L. and LAI, J.-Y. Journal of Membrane Science, v.115, p.1-10 (1996).
- ²⁴ ALLCOCK, H.R., VISSCHER, K.B. and KIM, Y.-B. Macromolecules, v.29, p.2721-2728 (1996).
- ²⁵ YANG, J., WINNIK, M.A., YLITALO, D. and DEVOE, R.J. Macromolecules, v.29, p.7047-7054 (1996).
- ²⁶ YANG, J., WINNIK, M.A., YLITALO, D. and DEVOE, R.J. Macromolecules, v.29, p.7055-7063 (1996).
- ²⁷ GUPTA, N. and SRIVASTAVA, A.K. European Polymer Journal, v.32, n.5, p.635-638 (1996).
- ²⁸ BAI, S., KHAKHAR, D.V. and NADKARNI, V.M. Polymer, v.38, n.17, p.4319-4323 (1997).
- ²⁹ HAN, M.H. and KIM, S.C. Polymers for Advanced Technologies, v.8, p.741-746 (1997).
- ³⁰ ATHAWALE, V. and KOLEKAR, S. European Polymer Journal, v.34, n.10, p.1447-1451 (1998).
- ³¹ HOURSTON, D.J., SCHÄFER, F.-U., WALTER, N.J. and GRANDWELL, M.H.S. Journal of Applied Polymer Science, v.67, p.1973-1985 (1998).
- ³² HOU, X., SIOW, K.S. Polymer, v.42, p.4181-4188 (2001).
- ³³ JEEVANANDA, T. and SIDDARAMAIAH, M.B. European Polymer Journal, v.37, p.1213-1218 (2001).
- ³⁴ DUEÑAS, J.M.M., ESCURIOLA, D.T., FERRER, G.G., PRADAS, M.M., RIBELLES, J.L.G., PISSIS, P. and KYRITSIS, A. Macromolecules, v.34, p.5525-5534 (2001).
- ³⁵ KAMAL, M. and SRIVASTAVA, A.K. Reactive & Functional Polymers, v.49, p.55-65 (2001).
- ³⁶ XIE, H.-Q. and GUO, J.-S. European Polymer Journal, v.38, p.2271-2277 (2002).
- ³⁷ MOUNTZ, D. Ye Olde IPN Shoppe, Multiphase Polymeric Materials (Polymer Composites), The Macrogalleria, School of Polymers and High Performance Materials, The University of Southern Mississippi. Disponível em: <<http://www.psrc.usm.edu/macorg/mpm/ipn/anatomy.htm>> Acessado em: 25/06/2001.
- ³⁸ AKCELTRUD, L. Síntese e Caracterização de Poli(metacrilato de metila-g-uretano). Rio de Janeiro, 1984. 356p. Tese (Doutor em Ciência – Polímeros) - Instituto de Macromoléculas - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ³⁹ NOBLE, R. D. and STERN, S.A. Membrane Separations Technology Principles and Applications, Elsevier, 1995.
- ⁴⁰ KERRES, J. A. Journal of Membrane Science, v.185, p.3-27 (2001).

- ⁴¹ HARA, M., Polyelectrolytes: Science and Technology, Chap 4 New York: Marcel Decker, Inc., 1992. 404p.
- ⁴² UTRACKI, L.A., WALSH, D.J. and WEISS, R.A., in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, UTRACKI, L.A. and WEISS, R.A., Eds., ACS Symposium Series 395, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
- ⁴³ BRUST, G. Polyelectrolytes, Multiphase Polymeric Materials (Polymer Composites), The Macrogalleria, School of Polymers and High Performance Materials, The University of Southern Mississippi. Disponível em: <<http://www.psrc.usm.edu/macorg/electro.htm>> Acessado em: 18/12/2001.
- ⁴⁴ BRUST, G. Ionomers, Multiphase Polymeric Materials (Polymer Composites), The Macrogalleria, School of Polymers and High Performance Materials, The University of Southern Mississippi. Disponível em: <<http://www.psrc.usm.edu/macorg/ionomer.htm>> Acessado em: 18/12/2001.
- ⁴⁵ WEISS, R.A., SEN, A., WILLIS, C.L. and POTTICK, L.A. *Polymer*, 32 (10), 1867-1874 (1991).
- ⁴⁶ MAKOWSKI, H.S., LUNDBERG, R.D. and SINGHAL, G.H. United States Patent Number 3,870,841 (1975).
- ⁴⁷ NAYLOR, T. DeV. Polymer Membranes – Materials, Structures and Separation Performance The Smart Chemical Company, Review Report, 1996
- ⁴⁸ SCOTT, K. Handbook of Industrial Membranes, First Edition, Elsevier, 1995, Reprint 1997.
- ⁴⁹ TANT, M.R., DARST, K.P., LEE, K.D. and MARTIN, C.W., in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, UTRACKI, L.A. and WEISS, R.A., Eds., ACS Symposium Series 395, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
- ⁵⁰ FLINT, S.D., SLADE, R.C.T., Solid State Ionics, v.97, p.299-307 (1997).
- ⁵¹ CUI, W., KERRES, J., EIGENBERGER, G., Separation and Purification Technology, v.14, p.145-154 (1998).
- ⁵² MIKHAILENKO, S.D., ZAIDI, S.M.J., KALIAGUINE, S., Catalysis Today, v.67, p.255-236 (2001).
- ⁵³ CHEN, N., HONG, L., European Polymer Journal, v.37, p.1027-1035 (2001).
- ⁵⁴ BAE, J.-M., HONMA, I., MURATA, M., YAMAMOTO, T., RIKUKAWA, M., OGATA, N., Solid State Ionics, v.147, p.189-194 (2002).
- ⁵⁵ NASEF, M. M., SAIDI, H., NOR, H. M., FOO, O. M., Journal of Applied Polymer Science, v.76, p.1-11 (1999).
- ⁵⁶ NASEF, M. M., SAIDI, H., NOR, H. M., FOO, O. M., Journal of Applied Polymer Science, v.78, p.2443-2453 (2000).
- ⁵⁷ SHAHI, V.K., THAMPY, S.K., RANGARAJAN, R., Reactive & Functional Polymers, v.46, p.39-47 (2000).
- ⁵⁸ NASEF, M. M., European Polymer Journal, v.38, p.87-95 (2002).
- ⁵⁹ VIE, P., PARONEN, M., STRØMGÅRD, M., RAUHALA, E., SUNDHOLM, F., Journal of Membrane Science, v.204, p.295-301 (2002).
- ⁶⁰ HOLMBERG, S., HOLMLUND, P., WILÉN, C.-E., KALLIO, T., SUNDHOLM, G., SUNDHOLM, F., Journal of Applied Polymer Science, v.40, p.591-600 (2002).
- ⁶¹ CARRETA, N., TRICOLI, V., PICCHONI, F., Journal of Membrane Science, v.166, p.189-197 (2000).
- ⁶² A. MOKRINI, J.L. ACOSTA, Polymer, v.42, p.9-15 (2001).
- ⁶³ A. MOKRINI, J.L. ACOSTA, Polymer, v.42, p.8817-8824 (2001).
- ⁶⁴ A. MOKRINI, J.L. ACOSTA, Journal of Applied Polymer Science, v.83, p.367-377 (2002).
- ⁶⁵ WON, J., PARK, H.H., KIM, Y.J., CHOI, S.W., HA, H.Y., OH, I. H., KIM, H.S., KANG, Y.S., and IHN, K. Y., Macromolecules, v.36, n. 9, p.3228-3234 (2003).
- ⁶⁶ BETHEA, R.M., DURAN, B.S. and BOULLION, T.L. Statistical Methods for Engineers and Scientists, New York: Marcel Bekker Inc., 1975. 583p.
- ⁶⁷ GREEN, J.R. and MARGERISON, D. Statistical Treatment of Experimental Data, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 382p.
- ⁶⁸ NETO, B.B., SCARNÍNIO, I.S. e BRUNS, R.E. Planejamento e Otimização de Experimentos, Campinas: Ed. Unicamp, 1995. 299p.
- ⁶⁹ LOWRY, R. Concepts and Applications of Inferential Statistics, VassarStats: Statistical Computation Web Site, Vassar College, 124 Raymond Ave, Poughkeepsie, New York 12604. Disponível em: <<http://faculty.vassar.edu/lowry/webtext.html>> Acessado em: 16/06/2002.
- ⁷⁰ HAINES, P.J. Thermal Methods of Analysis: Principles, applications and problems, Oxford: The Alden Press, 1995. 290p.
- ⁷¹ BROWN, M.E. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, London: Chapman and Hall, 1988. 211p.
- ⁷² ZHANG, L., DING, H. Journal of Applied Polymer Science, v.64 p.1393-1401 (1997).
- ⁷³ D.H.R. Melo, F.O.V. Cunha, M.M.C. Forte., *Avaliação dos parâmetros de reação da síntese de semi-IPNs seqüenciais de poliuretano – Poli(metacrilato de metila) através de um projeto de experimentos fatorial*. X Jornada de Jovens Pesquisadores da AUGM – UFSC, Florianópolis – Brasil, Nov. 2002.
- ⁷⁴ F.O.V. Cunha, D.H.R. Melo, M.M.C. Forte., *Study of castor oil polyurethane-poly(methyl methacrylate semi-IPN reaction parameters using a 2³ factorial experimental design*. ISNAPOL 2002 – Fourth International Symposium on Natural Polymer and Composite.

⁷⁵ RIEGER, J. Polymer Testing, v.20, p.199-206 (2001).

⁷⁶ GENOVA-DIMITROVA, P. BARADIE, B., FOSCALLO, D. POINSIGNON, C. And SANCHEZ, J.Y., Journal of Membrane Science, v.185, p.59-71 (2001).

⁷⁷ KERRES, J. and ULLRICH, A., Separation and Purification Technology, v.22-23, p.1-15 (2001).

⁷⁸ ZHANG, W. TANG, C.-M. and KERRES, J., Separation and Purification Technology, v.22-23, p.209-221 (2001).

⁷⁹ WYCISK, R. and PINTAURO, P.N. Journal of Membrane Science, v.119, p.155-160 (1996).