

FILMES DE POLI(M-FENILENO ISOFTALAMIDA) MODIFICADOS COM ÁCIDO IODOACÉTICO E BLENDS COM POLI(VINIL ÁLCOOL)

Irene T. S. Garcia^{1*}, Lara F. Loguercio², Fabiane G. da S. Porto², Marcos A. Villetti³

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (irene.garcia@ufrgs.br)

Universidade Federal de Santa Maria, Campus Camobi - Santa Maria -RS

²Universidade Federal de Pelotas

Resumo– Neste trabalho modificamos o polímero poli(m-fenileno isoftalamida) (PMIA) através da substituição parcial dos hidrogênios dos grupos amida por grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$, avaliamos as modificações estruturais e estabilidade térmica do produto. Com o propósito de produzirmos membranas a partir de blendas em que os polímeros apresentem solubilidade diferenciada em água, procedemos à obtenção e caracterização de blendas desses polímeros com o poli (vinil álcool) (PVAL). Filmes com poros regularmente distribuídos são obtidos a partir do polímero substituído quando depositado a partir de solução de DMF/LiCl 5%. Esses filmes são higroscópicos e degradam em temperaturas menores que o polímero original. As blendas do polímero modificado com PVAL são termicamente mais estáveis e apresentaram maior miscibilidade em relação às blendas do polímero original.

Palavras-chave: Poli(m-fenileno isoftalamida), membranas híbridas, modificação em superfície, filmes poliméricos.

Introdução

O polímero Poli(m-fenileno isoftalamida) (PMIA) possui boa estabilidade térmica e química sendo considerado um polímero de alto desempenho, porém apresenta elevada temperatura de transição vítrea, cristalinidade. A modificação do polímero e formação de blendas e compósitos permite melhorar a processabilidade desse material¹. Fibras de PMIA, quando tratadas com ácido bromoacético formam material com excelentes propriedades tribológicas e boa adesão em resinas fenólicas.¹ Recentemente mostramos que a presença do grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ produz mudanças nas propriedades térmicas desse material e na sua miscibilidade com outros polímeros aromáticos. Os filmes produzidos a partir dessas misturas desenvolvem diferentes morfologias que, dependendo da composição, podem apresentar poros de dimensões nanométricas ou até grãos microestruturados.^{2,3} Neste trabalho modificamos PMIA com grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ e avaliamos a morfologia e o comportamento térmico de blendas desse material com poli(vinil álcool) (PVAL), visando à obtenção de filmes bifásicos nanoestruturados

Parte Experimental

O tratamento do PMIA foi realizado conforme esquema apresentado na Figura 1. O método é baseado no trabalho de Su et al. para tratamento desse polímero com ácido bromoacético.¹

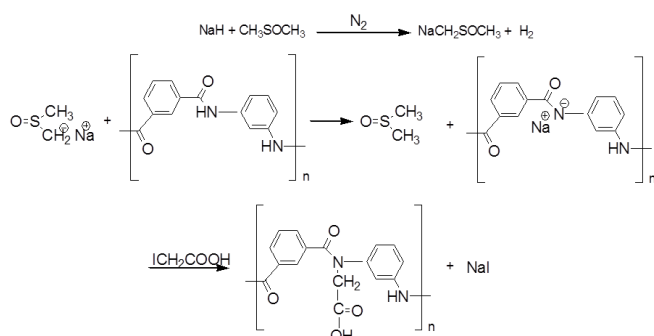


Figura 1. Reação de substituição de poli(m-fenileno isoftalamida)

O material modificado foi obtido a partir de 100 mL de dimetil sulfoxido (DMSO) aos quais que foram adicionados 2,5 g de hidreto de sódio e a mistura mantida sob agitação a 30 °C por 30 min. A seguir a mistura foi aquecida entre 70-75 °C, sob atmosfera de argônio até cessar a evolução de gás. A esse sistema foram adicionados 6 g PMIA. Esta etapa foi seguida pela adição de 10 g de ácido iodoacético a 50 °C, seguido de agitação por 10 h nesta temperatura. O material obtido foi separado por precipitação em água destilada e seco a 110 °C por 2 h.

Blendas de PMIA original e modificada foram obtidas com PVAL através da adição de diferentes volumes de soluções 2×10^{-2} % (m/v) desses polímeros em DMF/LiCl (5%). As misturas foram depositadas sobre substratos de silício na forma de filmes por *casting*. Os filmes obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise Termogravimétrica (TG). As análises TG foram realizadas em um TGA50H, da Shimadzu, entre 50 e 800 °C com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . As medidas de FTIR foram realizadas em um Bruker Tensor 27 no modo transmitância em pellets de KBr. As micrografias foram obtidas em um microscópio Jeol 5080, com uma tensão de aceleração de 20 kV no Centro de Microscopia Eletrônica com prévia deposição de um filme de 50 nm de ouro. As medidas de ângulo de Contato em um Microscópio QX5 e a imagem diretamente capturada por uma câmera CCD de 1.4 megapixel controlada por computador.

Resultados e Discussão

O material obtido apresentou substituição parcial dos hidrogênios do grupo amida por grupamentos $-\text{CH}_2\text{COOH}$, conforme mostrado na Fig. 1-a. A análise FTIR do material modificado apresenta $\nu_{\text{C-O}}$ (1100 cm^{-1}), sinal não observado no espectro da poliamida original. No polímero original $\nu_{\text{C=O}}$ (1660 cm^{-1}) é devido aos grupos amida e no material substituído, além da presença de grupo amida. Observamos também a presença de $\nu_{\text{C=O}}$ (1710 cm^{-1}) devido à presença de carboxila do grupamento substituinte. Os resultados de TG (Fig.1-b) permitem dizer que o material modificado degrada em temperaturas inferiores ao PMIA. Nas micrografias dos filmes obtidos por *casting* a partir de solução DMF/LiCl 5% podemos observar que PMIA agrega-se formando estruturas irregulares compostas de grãos e poros (Fig.2-a). O polímero modificado depositado utilizando o mesmo sistema solvente, forma estruturas porosas regularmente distribuídas (Fig. 2-b, ver ampliação no detalhe).³

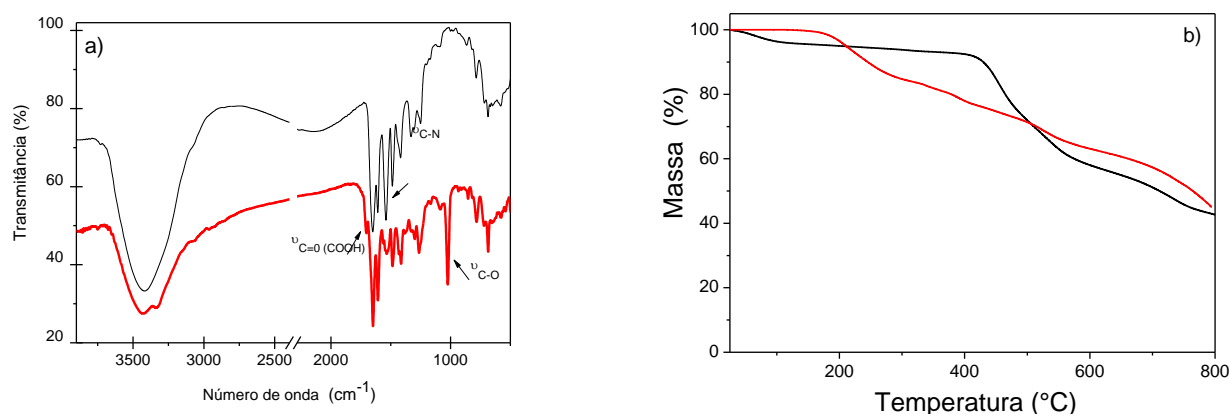


Figura 1. PMIA (preto) e PMIA com H do grupo amida parcialmente substituído por $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (vermelho). a) FTIR em pastilha de KBr; b) Análise termogravimétrica. Velocidade de aquecimento: $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

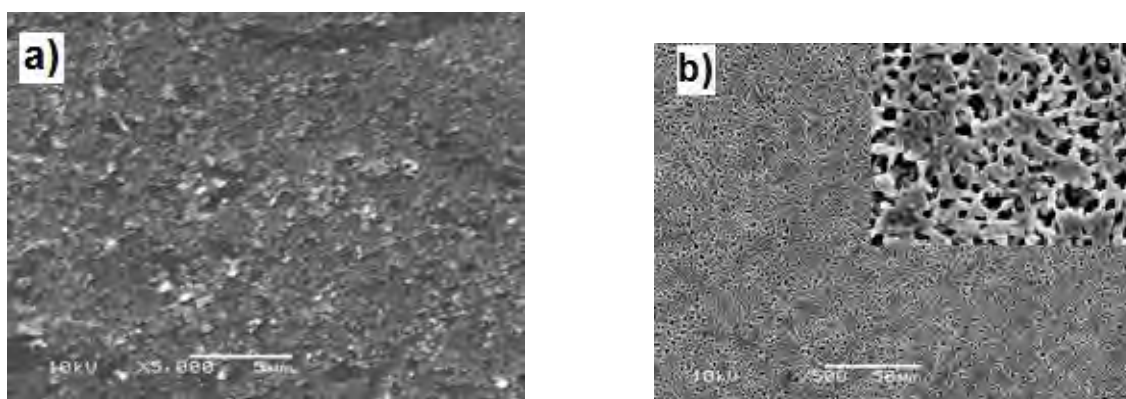


Figura 2. Micrografia dos filmes poliméricos depositados sobre silício 100 a partir de solução DMF/LiCl 5%: a) PMIA (5000 X); b) PMIA com H do grupo amida parcialmente substituído por $-\text{CH}_2\text{COOH}$ (500 x); no detalhe aumento 5000 x

Os filmes puros do polímero modificado com ácido iodoacético apresentam maior afinidade com água que o material original, conforme mostram as medidas de ângulo de contato, Tabela 1. Blendas de PMIA, original e modificado com

blendas de PVAL não permitiram medida de ângulo de contato, pois, ao serem levados ao ambiente, esses filmes absorviam água.

Tabela 1. Características de superfície e ângulo de contato entre água e mistura de PMIA original e modificado com PVAL a 25 ° C.

PMIA (% mássica)	100	80	60	50	40	20
<i>Original</i> (*)	87	67	<10	<10	<10	*
<i>Modificado</i> (*)	<10	<10	*	*	*	*

* amostra higroscópica sendo impossível a medida do ângulo de contato pois a mesma adsorve água quando exposta ao ambiente.

Medidas de TG realizada com as blendas mostram que ocorre perda de água do material em temperatura de 100 °C em misturas em todas as proporções. Ao contrário do observado com o polímero puro, as misturas de PVAL com a poliamida modificada são mais estáveis que as misturas de PVAL com PMIA (Fig. 3). Na Fig. 4 observamos filme obtido a partir de mistura do PMIA modificado com PVAL na proporção de 1/1 (em massa) onde distinguimos claramente duas fases.

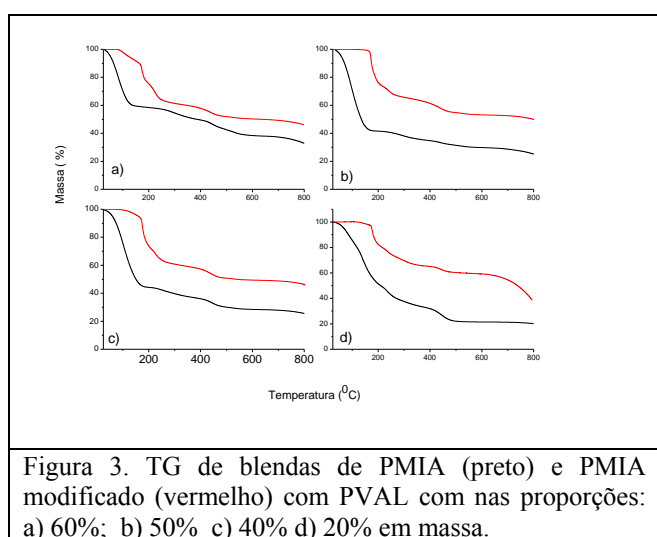


Figura 3. TG de blendas de PMIA (preto) e PMIA modificado (vermelho) com PVAL com nas proporções: a) 60%; b) 50% c) 40% d) 20% em massa.

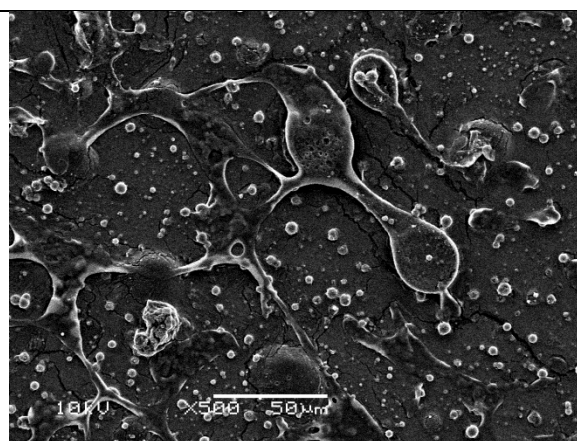


Figura 4. Micrografia de blenda PVAL/ PMIA modificado 1/1.

Conclusão

Neste trabalho realizamos a modificação de PMIA através da substituição dos hidrogênios dos grupos amida por grupos com terminações de ácido carboxílico. Os filmes obtidos do material modificado apresentam maior afinidade com água, conforme mostram as medidas de ângulo de contato, e degradam em temperaturas menores que o PMIA. As misturas do PVAL com a poliamida modificada apresentaram melhor miscibilidade e são mais resistentes ao calor do que as blendas de PVAL com o polímero original. A diferença estrutural entre o PVAL (um polímero alifático) e o PMIA (uma poliamida aromática) é responsável pela formação de filmes bifásicos, porém a inserção de grupos $-\text{CH}_2\text{COOH}$ na cadeia melhora a interação entre esses polímeros fazendo com que as regiões bifásicas encontrem-se regularmente distribuídas.

Agradecimentos

Ao MCT/ CNPq, pelo suporte financeiro (processo n° 577442/2008) e à FAPERGS pela bolsa de iniciação científica.

Referências

1. F.-H. Su, Z.-Z. Zhang; F. Guo; K. Wang; W.-M. Liu, *Mater. Sci. Eng.*, A 2006, 416,133.
2. S.C. dos Santos; L. F. Loguercio; D. S. Correa; M.R. Nunes ; M.A. Villetti; I.T.S. Garcia *Surf. Interface Anal.* 2012, 45, 837.
3. S.C. dos Santos, Dissertação, Universidade Federal de Pelotas, 2010.