

AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DE POLIAMIDAS AROMÁTICAS A PARTIR DE COMPOSTOS BENZÊNICOS E FURÂNICOS

Cláudia M. da Fontoura^{1*}, Talita P. dos Santos¹, Raquel S. Mauler¹, Selma B. Jaconis², Paulo L. A. Coutinho²

¹Instituto de Química - UFRGS – RS (claudia.fontoura@gmail.com)

²BRASKEM S.A – São Paulo - SP

Resumo– As poliamidas aromáticas comerciais são de grande interesse industrial devido suas propriedades estruturais, térmicas e mecânicas, porém o avanço tecnológico tem seguido a tendência da sustentabilidade na busca de materiais de fonte renovável. O objetivo deste trabalho é avaliar a estrutura das poliamidas aromáticas sintetizadas a partir dos monômeros derivados do ácido tereftálico (TPA) e do ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) com a p-fenilenodiamina (PPD). Análises de TGA e DSC apresentaram temperaturas de degradação, estabilidade térmica e temperaturas de transição vítrea elevadas. A partir das análises de FTIR-ATR pode-se evidenciar a formação estrutural das poliamidas. No DR-X verificou-se a presença de planos cristalinos característicos de poliamidas aromáticas. A viscosidade intrínseca das poliamidas apresentaram valores entre 30 e 50 mL/g. Os estudos indicam resultados promissores para as poliamidas sintetizadas, representando um ponto de partida para avaliação de seu interesse e viabilidade como um material macromolecular.

Palavras-chave: *Poliamidas furânicas, Poliamidas tereftálicas, Fonte renovável.*

Introdução

Poliamidas aromáticas são materiais que se caracterizam por elevadas temperaturas de fusão, estabilidade térmica diferenciada, baixa inflamabilidade, elevado módulo, tenacidade e resistência ao impacto [1,2]. Estas propriedades estão relacionadas com a forte interação entre as ligações de hidrogênio e forças de interação de empilhamento aromático, tendo maior influência que as forças de van der Waals e comprimento de cadeia. As poliamidas aromáticas tendem a formar estruturas moleculares excepcionalmente rígidas [2].

Devido aos avanços tecnológicos e o aumento do compromisso com o desenvolvimento sustentável, a busca por matérias-primas de fontes renováveis é crescente. O ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA), monômero selecionado para síntese de poliamidas, pode ser obtido pela oxidação de um produto oriundo da desidratação da frutose (HMF-hidroximetilfurfural) [3,4]. Os polímeros contendo anéis furânicos constituem uma interessante família de materiais devido às suas propriedades químicas específicas associadas ao heterociclo e pelos monômeros correspondentes serem obtidos a partir de recursos renováveis [5]. Outra característica química que distingue a estrutura furânica é o elevado caráter diênico devido à regioselectividade na posição dos carbonos 2 e 5 que constitui a estrutura de ressonância dominante [6].

As poliamidas com propriedades excepcionalmente elevadas podem ser alcançadas quando a cadeia polimérica está totalmente estendida. Isto pode ser obtido pela síntese de polímeros com alta massa molecular e de cadeia rígida, como as poliamidas aromáticas [7].

No presente trabalho, poliamidas tereftálicas e furânicas foram sintetizadas a fim de comparar os resultados obtidos com as estruturas formadas, bem como obter uma poliamida de fonte renovável com propriedades semelhantes às poliamidas comerciais.

Parte Experimental

Síntese das Poliamidas

Os parâmetros de reação para obtenção das poliamidas aromáticas estão apresentados na Tabela 1. As poliamidas tereftálicas (PAA) e furânicas (PAF) foram sintetizadas utilizando o cloreto de tereftaloíla (TPCl), o cloreto de furoíla (FDCl) e a p-fenilenodiamina (PPD) como monômeros.

Tabela 1. Parâmetros de reação das poliamidas.

Amostras	Tempo (h)	Monômeros (proporção molar)	Solvente	Condições de Síntese
PAA 37	8h	TPCl:PPD (1:1)	NMP/LiCl	Reator de vidro a 60°C
PAA 39	24h	TPCl:PPD (1:1)	NMP/LiCl	Reator de vidro a 60°C
PAF 43	24h	FDCl:PPD (1:1)	NMP/LiCl	Reator de vidro a 60°C
PAF 44	8h	FDCl:PPD (1:1)	NMP/LiCl	Reator de vidro a 60°C

Os polímeros sintetizados foram caracterizados a fim de comparar e avaliar a diferença entre as estruturas das poliamidas tereftálicas e furânicas.

Propriedades Térmicas

Medidas de TGA foram realizadas no equipamento TA Instrument Q50 sob N₂ com uma taxa de fluxo de 40 mL/min. As amostras (10-15 mg) foram aquecidas até 800 °C a uma taxa de 20 °C/min.

Foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) no TA Instrument Q20, onde os ciclos de aquecimento e resfriamento foram obtidos a uma taxa de 20 °C/min sob fluxo de nitrogênio (50 mL/min) e calibrado com o padrão Índio. Os resultados foram coletados no segundo aquecimento.

Análise de Infravermelho

As poliamidas foram caracterizadas usando um espectrômetro FTIR Bruker AlphaE com ATR de cristal de SeZn (seleneto de zinco). O espectro foi obtido com 4 cm⁻¹ de resolução e 24 scans no modo de absorção entre 4000-600 cm⁻¹. O espectro foi corrigido pelo software OPUS.

Difração de Raios-X

Difratogramas de raio-X foram obtidos em forma de pó com filamento monocromático de CuK α ($\lambda = 0.15418$ nm) utilizando suporte Siemens D500 para as amostras. Foram medidas intensidades no intervalo de 2° < 2 θ < 45°, com passo de 0,05° (2s por passo).

Viscosidade intrínseca

As medidas de viscosidade das poliamidas são realizadas em ácido sulfúrico 98% com concentrações de 0,0005 a 0,003 g/mL. O viscosímetro utilizado é o Cannon-Fenske modelo Schott Gerate n° 520 20, adaptado em banho termostático Quimis a 30 ± 0,1 °C. Para cada determinação da viscosidade relativa serão utilizadas 3 medidas de viscosidade. Os resultados foram obtidos pela equação de Huggins ($\eta_{red.}$ vs C).

Resultados e Discussão

Avaliação estrutural das Poliamidas

As estruturas das poliamidas sintetizadas estão representadas na Fig. 1. De acordo com as estruturas, pode-se observar que as interações nas poliamidas tereftálicas são favorecidas, pois a linearidade da molécula facilita a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos carbonila e amina, bem como, as forças de interação de empilhamento aromático.

Nas poliamidas furânicas as forças intermoleculares são menos intensas, uma vez que ao anel furânico faz com que a conformação da cadeia seja um pouco distorcida, dificultando as ligações de hidrogênio comparado com o anel tereftálico. Esta diferença estrutural entre as poliamidas sintetizadas reflete nas suas propriedades térmicas e físico-químicas. No entanto, as poliamidas aromáticas tendem a formar estruturas planares e apresentam estrutura molecular rígida.

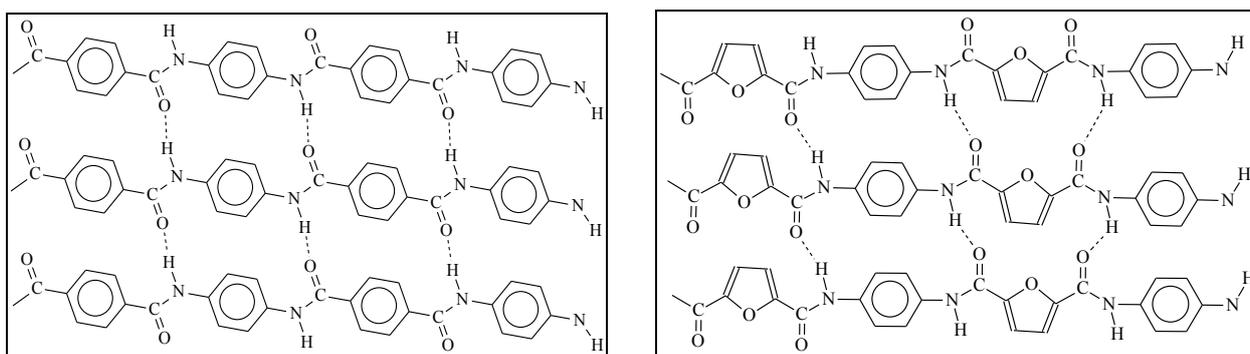


Figura 1. Estrutura das poliamidas aromáticas: a) Poli(p-fenileno tereftalamida) e b) Poli(p-fenileno-2,5-furanodicarbonamida).

Propriedades Térmicas das Poliamidas

Nas análises de TGA, as amostras PAA 1 e PAA 2 (Fig. 2a) apresentam perda de massa de 11% atribuída à degradação dos subprodutos como solvente residual e formação de água. Também pode-se observar que as poliamidas são estáveis até 500 °C, com perda de massa de 20% e temperatura máxima de degradação acima de 600 °C. Na faixa entre 500 e 800 °C também é observado uma perda de massa, podendo ser atribuído a um rearranjo das moléculas de carbono residuais após a degradação do polímero.

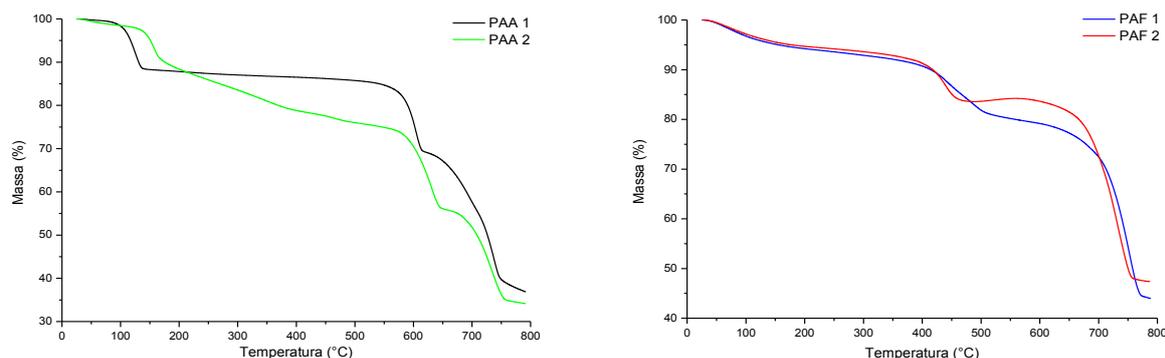


Figura 2. Curvas de TG das poliamidas aromáticas: a) PAA e b) PAF.

Nas amostras PAF 1 e PAF 2 as propriedades térmicas são inferiores que as poliamidas PAA 1 e PAA2. A Fig. 2b mostra uma redução de massa (em torno de 5%) em 70 °C atribuída à umidade ou solvente residual. A estabilidade térmica da poliamida PAF 1 é de 350 °C com perda de massa de 12% e na PAF 2 de 340 °C e perda de massa de 10% com temperatura máxima de degradação superior a 440 °C. A perda de massa na faixa entre 500 e 800 °C também foi observada. A partir das análises de DSC e DSC-TGA (módulo SDT) foi determinada a temperatura de transição vítrea (T_g) das poliamidas. Estas propriedades térmicas estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades térmicas das poliamidas aromáticas.

Amostras	Temperatura máxima de degradação (°C)	Temperatura de transição vítrea - T_g (°C)
PAA 1	604	241
PAA 2	631	236
PAF 1	447	235
PAF 2	443	233

Análises de FTIR-ATR

Na Fig. 3 os espectros das amostras PAA 1-2 e PAF 1-2 apresentam picos de absorção entre 1370-1250 cm^{-1} associados ao grupo C-N. Bandas atribuídas à ligação Ar-H e C-H (furano) aparecem entre 3600-3200 cm^{-1} . O estiramento C=C do anel aparece em 1450 cm^{-1} . O grupamento C=O está entre 1600-1560 cm^{-1} e o estiramento do grupo furano (C-O-C) aparece em 1022 cm^{-1} . Na amostra PAA 2 duas bandas de absorção da carbonila entre 1550 e 1700 cm^{-1} são observadas, sendo devido à vibração de estiramento C=O e de deformação N-H, e também por causa do efeito de ressonância. São chamadas de bandas de amida I e II.

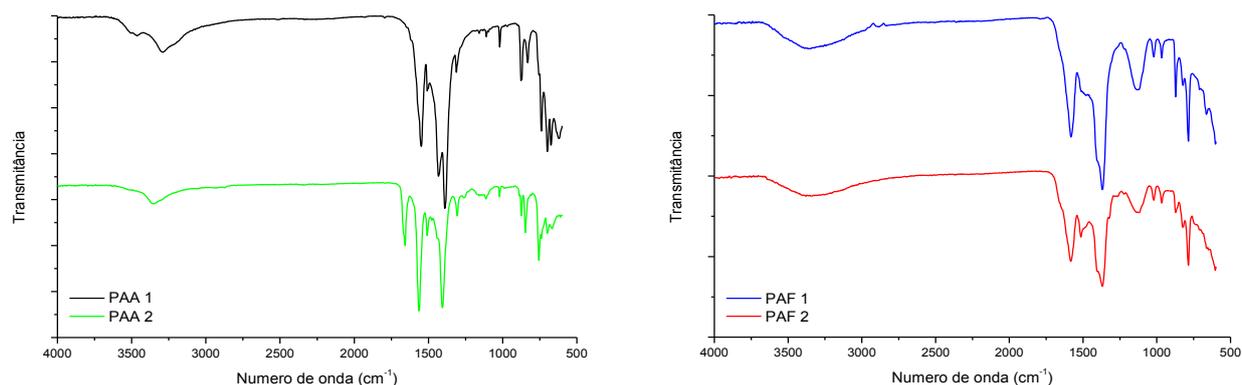


Figura 3. FTIR-ATR das poliamidas: a) tereftálicas e b) furânicas.

Difração de Raio-X

A cristalinidade das poliamidas pode ser avaliada por medidas de difração de raio-X na faixa de 20 a 35°. Na Fig. 4a, a amostra PAA 1 apresenta dois picos de difração em 25 e 29°, ocorrendo a formação de camadas interlamelares mais estreitas com cristais maiores e forças intermoleculares de maior intensidade que a poliamida PAA 2, com um pico em 29° menos intenso e cristais menores. Os picos estreitos sugerem uma forma cristalina mais ordenada.

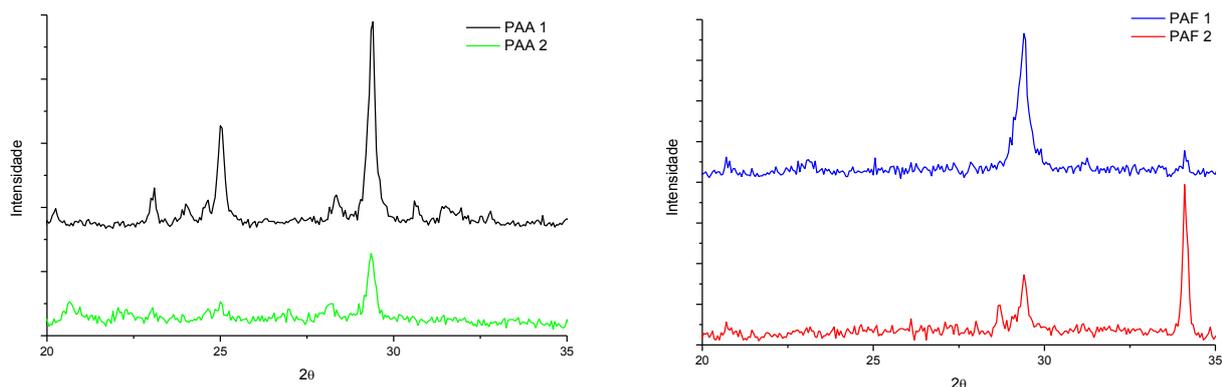


Figura 4. Análise de Raio-X das poliamidas aromáticas: a) PAA e b) PAF.

Na Fig. 4b, a poliamida PAF 1 apresenta um pico estreito em 29°, verificando a formação de cristais grandes de forma ordenada. Na amostra PAF 2, dois picos são observados, onde em 29° ocorre a formação de cristais pequenos e de menor intensidade. O pico a 34° pode ser atribuído a um rearranjo molecular, ocorrendo o aumento do tamanho dos cristais e uma diminuição das camadas interlamelares do polímero.

Viscosidade Intrínseca

Para estimar a massa molecular das poliamidas, foram realizadas medidas de viscosidade (Tabela 3). O valor da viscosidade intrínseca pode ser atribuído à rigidez pela interação das ligações hidrogênio, associadas com uma maior simetria e um empacotamento eficiente.

Tabela 3. Dados de viscosidade das poliamidas sintetizadas.

Amostra	Viscosidade (mL/g)
PAA1	47
PAA2	52
PAF1	49
PAF2	30

Pode-se notar que a viscosidade intrínseca é superior nas reações de 24h (PAA2 e PAF1). No caso da poliamida tereftálica, as viscosidades são mais elevadas devido a maior orientação e linearidade da cadeia.

Conclusão

De acordo com a avaliação estrutural das poliamidas sintetizadas, é possível observar que as propriedades térmicas, moleculares e físico-químicas se mostraram promissoras para futura aplicação. As poliamidas apresentaram estabilidade térmica, temperatura máxima de degradação e temperatura de transição vítrea elevadas, sendo confirmadas pelas análises de difração de raio-X que evidenciaram a formação de estruturas cristalinas mais ordenadas com formação das camadas interlamelares mais estreitas. O infravermelho também confirmou a formação das poliamidas aromáticas pela presença das bandas características, indicando que o polímero constitui um material de grande interesse pelas propriedades associadas ao heterociclo do anel furânico e à maior orientação e linearidade da cadeia da poliamida tereftálica.

Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq, a FINEP, ao Pronex/Fapergs e a Braskem pelo suporte técnico e financeiro.

Referências

1. C. S. Rondestvedt, U.S. Patent 3 681 452, 1972.
2. Y-T. Hong; D. H. Suh; S-Y. Kim; K-Y. Choi. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1998, 259, 39.
3. Y-T. Hong; M.Y. Jin; D.H. Suh; J-H. Lee; K-Y. Choi. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1997, 248, 105.
4. F. Higashi; T. Nishi. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1986, 24, 701.
5. K. Shimada, H. Sasaki, H. Mera, T. Sawaki, A. Aoki, U.S. Patent 4 507 467, 1985.
6. D. S. C. Coelho, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2011.
7. Y. Tsabba, D.M. Rein, D.M. Cohen Rein, Y. Cohen. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2002, 40, 1087.