

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
18.517
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO DE POLIURETANAS POR ESPECTROSCOPIA
VIBRACIONAL E ANÁLISE TÉRMICA

LAÉRCIO GOMES LAGE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. YOSHIO KAWANO

Departamento de Química Fundamental
Área de Físico-química

SÃO PAULO
1999

Recebido em 99/04/99
4.1/2
NÃO LILACS

"Caracterização de Poliuretanas por Espectroscopia Vibracional e Análise Térmica".

LAERCIO GOMES LAGE

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Físico-Química.

Aprovado por:

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

**Profa. Dra. DENISE FREITAS SIQUEIRA PETRI
IQ - USP**

**Profa. Dra. INEZ VALÉRIA PAGOTTO YOSHIDA
IQ - UNICAMP**

**SÃO PAULO
17 DE MARÇO DE 1999.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, pelo exemplo de paciência, pelos ensinamentos e pela disponibilidade de tempo e conhecimentos para a orientação deste trabalho.

Aos professores desta Universidade, em particular deste Instituto, que colaboraram na minha formação desde a graduação.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Polímeros, do Laboratório de Espectroscopia Molecular Hans Stammreich e do Instituto (B2).

À Beatriz A. N. Bezerra e Marina J. S. Maizato pela doação das amostras e informações sobre as mesmas.

À Norma, d. Idalina e José pelo auxílio e apoio durante a escrita.

Aos funcionários do Instituto que colaboraram, direta ou indiretamente, para que a realização deste trabalho fosse possível.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e à FAPESP pelo financiamento dos equipamentos.

*Aos meus pais, Manoel e Amélia,
minha irmã Sandra
e à Renata.*

RESUMO

As poliuretanas são uma classe de polímeros que possuem grupos uretânicos [-O-C(=O)-NH-] em sua cadeia principal e que encontram diversas aplicações. Esta versatilidade é devida ao uso de diferentes reagentes em sua síntese, sendo os mais comuns os isocianatos orgânicos e polióis.

Os isocianatos mais utilizados são os aromáticos, embora haja também os alifáticos e cicloalifáticos; os polióis podem ser poliésteres ou poliéteres.

Este trabalho teve como enfoque principal a caracterização de uma série de amostras de poliuretanas através de diversas técnicas, principalmente a espectroscopia vibracional (espalhamento Raman e absorção no infravermelho) e a análise térmica (termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial). Todas as amostras utilizadas são comerciais, algumas delas com aplicação em materiais biomédicos, e há pouca ou nenhuma informação disponível sobre estas.

Na literatura, salvo engano, há poucos trabalhos sobre atribuição dos espectros vibracionais de poliuretanas, sendo a maioria deles concentrada no estudo das ligações de hidrogênio entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio uretânico e a carbonila uretânica, constituindo uma interação intermolecular.

Quanto ao comportamento térmico das poliuretanas, muito tem sido investigado. Com relação aos estudos cinéticos de decomposição térmica utilizando a técnica de termogravimetria de alta resolução, há somente um trabalho com blendas de poliuretanas. Algumas questões como a atribuição de transições térmicas observadas através da calorimetria exploratória diferencial, bem como do comportamento térmico continuam em aberto.

ABSTRACT

Polyurethanes are polymers that have urethane groups [-O-C(=O)-NH-] in their main chain and that find many applications. The different reagents are responsible for this versatility and the more common ones are organic isocyanates and polyols.

The most used isocyanates are the aromatic ones, thus there are alifatic and cycloalifatic isocyanates too; the polyols are polyesters or polyethers.

This work has the main focus on the characterization of polyurethanes samples using various techniques to do it, mainly the vibrational spectroscopy (Raman scattering and infrared absorption) and the thermal analysis (thermogravimetry and differential scanning calorimetry). The samples are commercial ones, which some of them are for biomedical use, and there's none or a few information about them.

In the literature, except for mistakes, there are a few papers about assignment of polyurethanes vibrational spectra. Most papers are concentrated in the study of hydrogen bonds between the hydrogen bonded to the urethane nitrogen and the urethane carbonyl, constituting an intermolecular interaction.

The thermal behavior of polyurethanes has been investigated in current literature, but there's only one paper that treated the kinetic study of thermal degradation utilizing the high-resolution thermogravimetry. There are some questions that continue opened: the assignment of some thermal transitions observed in differential scanning calorimetry curves as well the thermal behavior of polyurethanes.

ÍNDICE

	Página
1. Introdução.....	01
2. Considerações gerais sobre poliuretanas.....	03
2.1. Histórico.....	03
2.2. Síntese das poliuretanas.....	04
2.3. Propriedades/aplicações.....	06
3. Considerações gerais sobre as técnicas utilizadas neste trabalho.....	09
3.1. Espectroscopia vibracional.....	09
3.2. Termogravimetria (TG).....	12
3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	15
3.4. Ângulo de contato.....	16
4. Procedimento experimental.....	19
4.1. Materiais.....	19
4.2 Equipamentos e métodos experimentais.....	19
4.2.1. Espectroscopia Raman.....	19
4.2.2. Espectroscopia fotoacústica no IR (PAS/FT-IR).....	20
4.2.3. Termogravimetria.....	20
4.2.4. Calorimetria exploratória diferencial.....	21
4.2.5. Ângulo de contato.....	21
5. Resultados e discussão.....	22
5.1. Espectroscopia vibracional.....	22
5.2. Termogravimetria.....	43
5.3. Calorimetria exploratória diferencial.....	55
5.4. Ângulo de contato.....	61
6. Conclusões.....	63
Referências bibliográficas.....	64

1. INTRODUÇÃO

As poliuretanas (PUR) compreendem uma classe de polímeros cuja característica é a presença de grupos uretânicos [-O-C(=O)-NH-] em sua cadeia principal.¹⁻² O nome destes polímeros é derivado da uretana (carbamato de etila) [C₂H₅-O-C(=O)-NH₂], um éster-amida do ácido carbâmico.

Esta classe de polímeros encontra grande interesse devido a sua utilização ampla nas mais diversas áreas, desde aplicações industriais a domésticas e no campo biomédico.¹⁻⁵

Apesar de largamente usados no cotidiano e de terem sido extensivamente estudados nos últimos 25 anos, algumas questões sobre estes polímeros ainda não foram totalmente aclaradas, como a atribuição dos espectros vibracionais destes, bem como alguns aspectos do comportamento térmico destes materiais.

Em condições de processamento inadequadas, alguns destes polímeros podem formar compostos tóxicos ao corpo humano, o que representa um certo cuidado redobrado quando trabalha-se com polímeros com aplicação biomédica,^{3,6} tornando necessário o estudo da cinética de decomposição térmica destes polímeros.

Quanto à espectroscopia vibracional, o uso de técnicas complementares, como a espectroscopia de espalhamento Raman e de absorção no infravermelho (IR), que se baseiam em fenômenos físicos diferentes, fornecem informações importantes sobre o sistema, como o tipo de reagente empregado na síntese e a relação entre diferentes segmentos do polímero.

Uma dificuldade presente no uso de amostras comerciais, caso deste trabalho, é a falta de informações sobre o material polimérico, não sabendo-se, por exemplo, se o polímero possui aditivos, resíduos de catalisador e outros.

Neste trabalho foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização das amostras:

- espectroscopia Raman;
- espectroscopia fotoacústica no infravermelho (PAS/FT-IR);
- termogravimetria (TG);
- calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- medidas de ângulo de contato.

Na apresentação deste trabalho serão abordados, no capítulo 2, os aspectos básicos das poliuretanas, enfatizando suas características gerais e aplicações.

O capítulo 3 apresenta uma breve explanação dos fundamentos teóricos das técnicas utilizadas neste trabalho e o capítulo 4 trata do

procedimento experimental, bem como os materiais e equipamentos utilizados.

O capítulo 5 apresenta os resultados experimentais e a discussão destes e, por fim, no capítulo 6 encontram-se as conclusões gerais e as perspectivas para futuros trabalhos.

2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE POLIURETANAS

2.1. Histórico

Embora a química dos isocianatos orgânicos, um dos reagentes empregados na síntese das poliuretanas, remonte há 150 anos (1849), quando Wurtz sintetizou os primeiros isocianatos alifáticos e descreveu algumas reações destes, dentre estas a da formação da uretana [$C_2H_5OC(=O)NH_2$], o desenvolvimento das PUR somente se deu em 1937 por Otto Bayer e colaboradores na Alemanha, para a companhia I.G. Farbenindustrie (atualmente Bayer AG).⁷ Estes visavam produzir fibras que pudessem substituir as fibras de poliamida (náilon), sucesso comercial da época, sem infringir a patente da Du Pont, companhia norte-americana.

Os primeiros esforços da equipe de O. Bayer levaram à síntese de poliuréia, pela reação de 1,6-diisocianatoexano e 1,6-hexanodiamina; todavia, este produto não era adequado à preparação de fibras e plásticos.

A reação de 1,6-diisocianatoexano e 1,4-butanodiol produziu a poliuretana, denominada comercialmente de "Perlon U", que possuía propriedades interessantes para a produção de fibras e plásticos, especialmente cerdas. Entretanto, o produto obtido não teve o desempenho comercial esperado, com vendas tímidas na Alemanha e menores ainda nos Estados Unidos.

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

A PUR convencional é insolúvel em água, mas a inserção de segmentos hidrofílicos (iônicos ou não-iônicos) possibilita sua dissolução em água.⁸ A primeira patente de um ionômero de PUR, isto é, de uma poliuretana com grupos iônicos inseridos em sua cadeia, data de 1942.

Em 1981, foi obtida uma PUR de cristal líquido (LCPUR), através da inserção de um tipo especial de extensor de cadeia, que confere o comportamento de cristais líquidos ao polímero.⁹⁻¹²

Na última década, uma série de trabalhos tem focado o uso de reagentes extraídos de fontes naturais renováveis (vegetais) na síntese de PUR, em busca de fontes alternativas aos derivados do petróleo.¹³⁻¹⁶

2.2. Síntese das poliuretanas

A síntese das PUR pode ser feita por uma variedade de métodos, embora o mais comumente utilizado seja a poliadição de isocianatos e polióis (compostos hidroxilados), ambos com funcionalidade mínima igual a dois:^{1-2, 7, 17}



onde R pode ser um grupo aromático, alifático ou cicloalifático e R' um grupo alifático de cadeia curta, poliéter ou poliéster.

Se a funcionalidade dos reagentes for maior que dois, há a produção de polímeros com ligações cruzadas. Há também a possibilidade de empregar-se diferentes reagentes na síntese destes polímeros, tornando as PUR uma das classes de polímeros das mais versáteis, pois cada conjunto de reagentes confere diferentes características ao polímero, permitindo sintetizá-lo de acordo com a característica final desejada do produto.

Dentre os isocianatos, aproximadamente 95% são derivados do diisocianato de tolueno (TDI) e do diisocianato de difenilmetano (MDI).²

O diisocianato de tolueno é utilizado puro (2,4-diisocianato de 1-metilbenzeno) ou nas proporções 80:20 (2,4-diisocianato de 1-metilbenzeno e 2,6-diisocianato de 1-metilbenzeno, respectivamente) e 65:35 (2,4-TDI:2,6-TDI).

O diisocianato de difenilmetano (MDI) puro é um sólido à temperatura ambiente e acima de seu ponto de fusão (38-39 °C) forma um dímero insolúvel. É utilizado na forma dos isômeros 2,4-, 2,2'- e 4,4'-[1-isocianato-2-(4-isocianatofenil)metilbenzeno; 1,1'-metilenobis(2-isocianatobenzeno); 1,1'-metilenobis(4-isocianatobenzeno), respectivamente]. A formação de dímeros levou ao desenvolvimento de modificações no MDI, tornando-o líquido à temperatura ambiente e com pequena tendência a dimerizar. O MDI reagido com um diol na proporção de 2:1, forma um pré-polímero de poliuretana terminado em isocianato, ou seja, um oligômero com terminais reativos; outro método consiste na conversão de parte do isocianato em carbodiimida e posterior reação desta com o excesso de isocianato para formar uretonimina.

Outros isocianatos importantes são o 1,6-diisocianatoexano (HDI) e 1,1'-metilenobis(4-isocianatocicloexano) (HMDI), ambos alifáticos. As estruturas dos isocianatos citados estão dadas na figura 2.1.

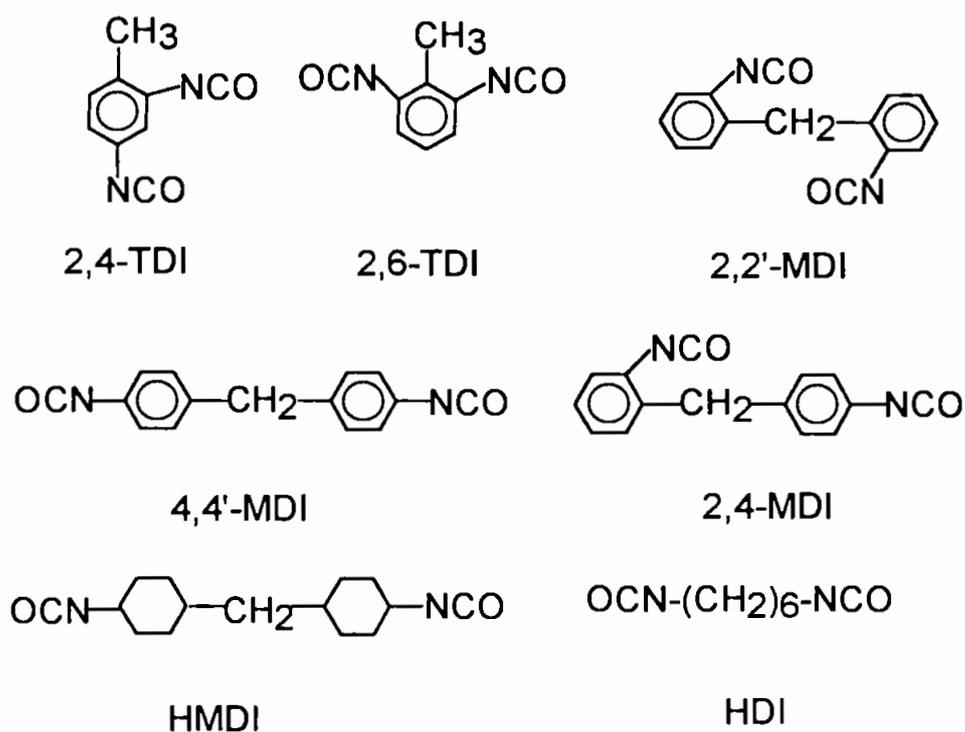


Figura 2.1. Isocianatos comumente utilizados na síntese das PUR.

Cerca de 90% dos polióis utilizados na síntese de PUR são polióis poliéteres, em geral derivados do polioxietileno [poli(etileno glicol), PEO ou PEG], poli(oxipropileno) [poli(propileno glicol), PPO ou PPG] ou poli(oxibutileno) [poli(tetrametileno glicol), PTMO ou PTMG]. No início do desenvolvimento das PUR, os polióis mais utilizados foram os polióis poliésteres, dos quais os mais comuns são os derivados dos ácidos ftálicos ou adípico. Também é comum o emprego de óleo de mamona e outros triglicerídeos hidroxilados, como fonte de recursos renováveis, polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), que consiste do polibutadieno com terminações hidroxila ou dióis de baixa massa molar como o 1,2-etanodiol, 1,2- propanodiol, 1,2,3-propanotriol, 1,4-butanodiol e outros α,ω -dióis. As estruturas dos polióis mais comuns estão dadas na figura 2.2.

Além disso, utilizam-se outros produtos químicos que são normalmente adicionados às PUR, tais como: catalisadores (em geral aminas terciárias ou compostos organometálicos de estanho ou chumbo); extensores de cadeia (dióis, diaminas ou hidroxiaminas), usados para aumentar a segregação de segmentos das PUR, assunto que será abordado na seção seguinte; cargas (partículas ou fibras, a fim de baratear os custos e melhorar propriedades); agentes antienvelhecimento (evitar o amarelamento devido à oxidação fotoquímica das ligações uretânicas dos isocianatos aromáticos); corantes ou pigmentos; retardantes de chama (compostos de fósforo, alumínio ou halogênios) e, por fim, para a produção de espumas,

agentes de expansão, dentre os quais os mais comuns eram os CFC's (clorofluorcarbonos), cujo uso fora condenado pois são os responsáveis pela destruição da camada de ozônio na estratosfera. Atualmente, outros compostos substitutos aos CFC's estão sendo empregados.

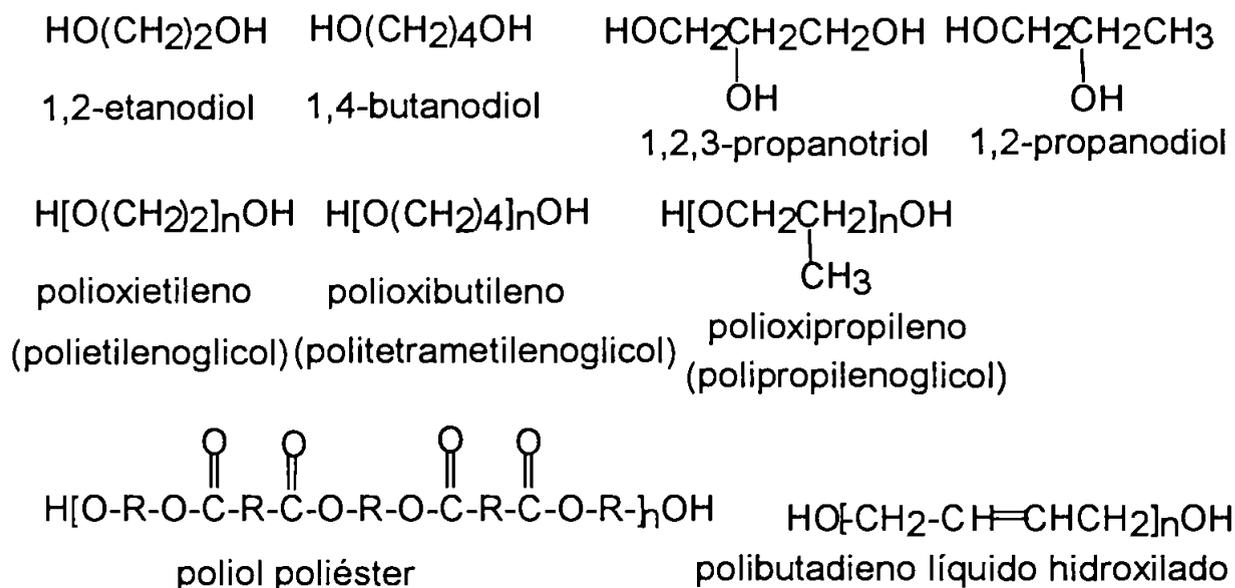


Figura 2.2. Polióis comumente utilizados na síntese das PUR.

2.3. Propriedades/aplicações

As PUR são comumente divididas em três grandes grupos: elastômeros, espumas flexíveis e espumas rígidas. Da combinação dos diferentes reagentes, pode-se produzir polímeros lineares, lineares segmentados e reticulados, como ilustrado na figura 2.3.¹⁸

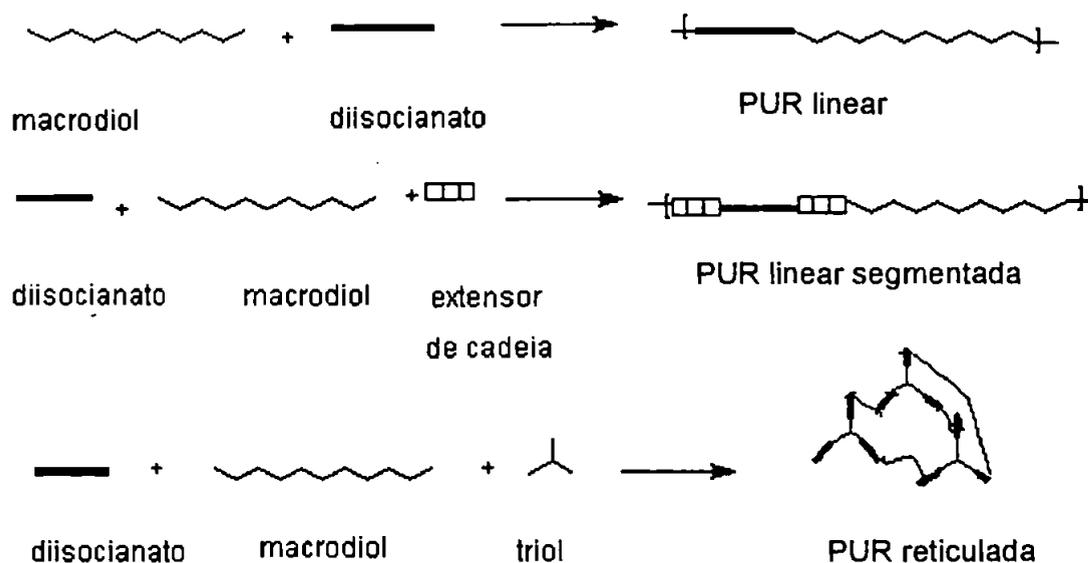


Figura 2.3. Poliuretanas de diferentes estruturas.

A PUR linear segmentada (elastômeros e espumas flexíveis) consiste na inserção de extensores de cadeia e utilização de polióis com massa molar numérica média entre 10^3 e $6 \cdot 10^3$ g.mol⁻¹. Além disso, o isocianato e/ou poliálcool deve ter funcionalidade igual a dois (elastômeros) ou três (espumas flexíveis).

A PUR reticulada (espumas rígidas) é obtida com a inserção de grupos com funcionalidade maior que dois, conferindo certa rigidez à estrutura e polióis de cadeia curta, com massa molar numérica média entre $2,5 \cdot 10^2$ e 10^3 g.mol⁻¹.

A PUR elastomérica é um copolímero de bloco linear, com uma estrutura do tipo [HS]_n, onde H ("hard") é o segmento rígido (estruturas relativas ao isocianato) e S ("soft") o segmento flexível (poliálcool), dada na figura 2.4.¹⁹

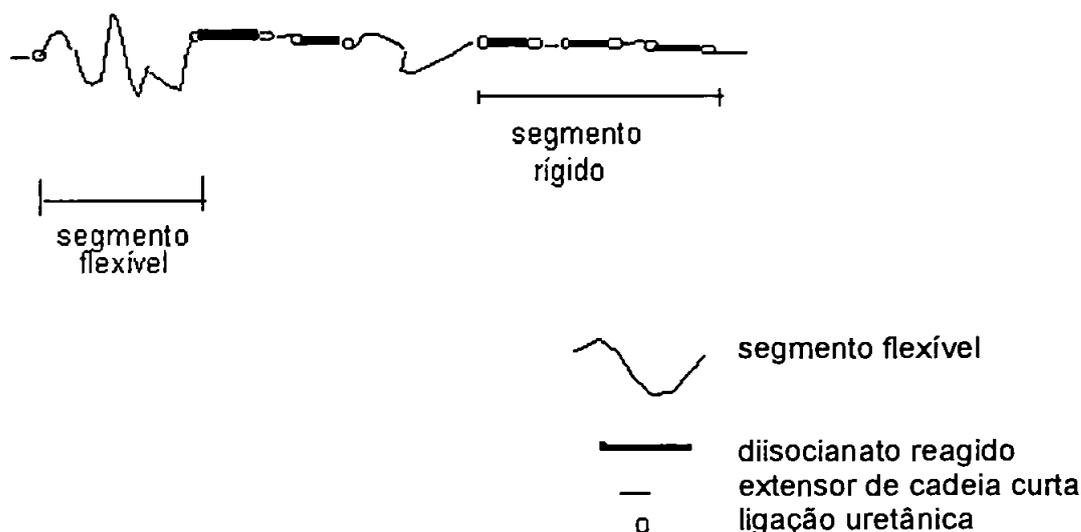


Figura 2.4. Poliuretano segmentada (elastômero).

Uma característica das PUR é a presença das ligações de hidrogênio entre o hidrogênio ligado ao nitrogênio uretânico e o oxigênio do grupo éster ou éter (interação intra e intermolecular) e da carbonila do próprio grupo uretânico (interação intermolecular). Estas ligações de hidrogênio possibilitam a separação em microdomínios, dados por um segmento rígido e outro flexível. Esta separação é responsável pelas excelentes características mecânicas das PUR.

O segmento rígido contém todas as estruturas relativas ao isocianato e ao extensor de cadeia e devido às ligações de hidrogênio intermoleculares, pode formar regiões semicristalinas no polímero. O segmento flexível consiste das estruturas relativas ao poliálcool ou composto hidroxilado e forma uma região elastomérica. O grau de separação

destes segmentos e a relação entre eles é a responsável pelas propriedades mecânicas das PUR.

A inserção de extensores de cadeia, principalmente em elastômeros, visa aumentar o comprimento do segmento rígido, possibilitando a formação de um maior domínio rígido que, se tiver comprimento suficiente, pode formar microcristalitos.

Quanto às características térmicas, as PUR são termicamente estáveis até uma temperatura de aproximadamente 250 °C, em atmosfera inerte.²⁰ O termo termicamente estável, quando não especificado, tem gerado controvérsias na literatura.²⁰⁻²¹ Foi demonstrado que a temperatura inicial de decomposição (onset) depende do tipo de isocianato e polioliol utilizado. A estabilidade segue a seguinte ordem:²¹

isocianato aril – polioliol aril < isocianato alquil – polioliol aril < isocianato aril – polioliol alquil < isocianato alquil – polioliol alquil.

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

Esta gama de diferentes características permite sintetizar o polímero de acordo com o uso do produto, que encontra aplicações, dentre outras, em: tintas, adesivos, construções, isolantes acústicos e térmicos, utensílios domésticos, transportes, brinquedos, vestuário, revestimentos, fibras, embalagens e implantes, balões intra-aórticos, catéteres e corações artificiais. Estas últimas aplicações são particularmente importantes, pois o emprego de materiais na área de materiais de uso biomédico exige intensa pesquisa na caracterização e biocompatibilização.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO

3.1. Espectroscopia vibracional²²⁻²⁴

Informações estruturais sobre moléculas podem ser obtidas através de várias técnicas: difração de elétrons, nêutrons e raios X, ressonância magnética nuclear, espectroscopia Raman e no IR, etc. Para as informações vibracionais, têm-se três técnicas principais: espectroscopia Raman e no IR e espalhamento inelástico de nêutrons. As duas primeiras são as mais difundidas, devido principalmente aos custos e tamanho dos equipamentos serem menores; além disso, o espalhamento de nêutrons deve ter uma fonte de nêutrons, que é geralmente um reator nuclear e por tal razão é menos difundido.

Uma molécula em seu estado fundamental pode interagir com a radiação eletromagnética de duas formas distintas. Se a radiação possui a mesma frequência que um dos modos normais de vibração, geralmente na região do IR, pode ocorrer a absorção desta radiação pela molécula. Esta energia absorvida será posteriormente dissipada pela molécula por transferência de calor para outras moléculas. Um espectro de absorção no IR de um material é obtido quando a radiação de frequência no IR passa através da amostra e determina-se qual fração é absorvida nesta frequência dentro de um intervalo particular.

A segunda forma pela qual a molécula interage se dá pelo fenômeno de espalhamento, com ou sem mudança na energia da radiação incidente. O espalhamento sem mudança na energia da radiação incidente (espalhamento elástico da luz) é chamado de espalhamento Rayleigh. O espalhamento com mudança na energia é chamado de espalhamento Raman e a mudança na energia é igual à energia vibracional da molécula. O espalhamento Raman mais intenso ocorre a energias menores que a da radiação incidente e é conhecido como espalhamento Stokes; o menos intenso (a energias maiores) é chamado de anti-Stokes. A figura 3.1 esquematiza as formas pelas quais uma molécula pode interagir com a radiação eletromagnética.

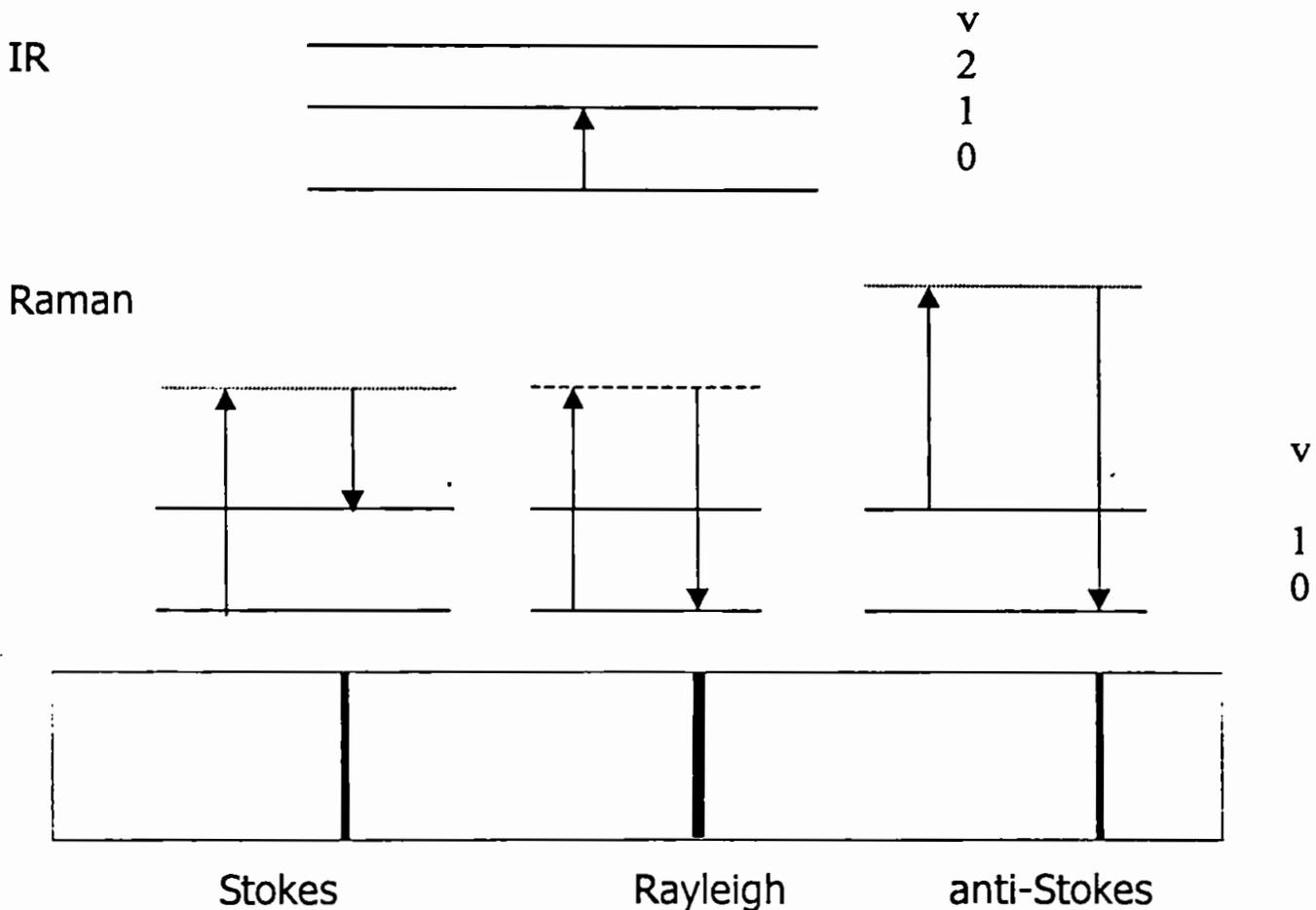


Figura 3.1. Absorção no IR e espalhamento Raman.

Em geral, alguns mas não todos os modos de vibração de uma molécula podem ser observados pela espectroscopia no IR e estes modos são chamados de ativos no IR. Temos a mesma situação para a espectroscopia Raman.

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

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

onde μ é o momento de transição de dipolo elétrico e ψ é a função de onda do estado.

Como o espalhamento Raman é um fenômeno físico diferente da absorção de radiação no IR, as regras de seleção também são diferentes. Neste efeito, a atividade está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação, diferentemente do IR que considera a variação deste momento com a vibração. Para haver uma transição, deve haver uma variação da polarizabilidade com a vibração, ou seja, a integral:

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

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

Quando comparadas entre si, a espectroscopia por transmissão no IR (técnica convencional) e a fotoacústica, cada uma delas possui as seguintes características:

A espectroscopia por transmissão no IR é usada para filmes finos e uniformes de polímeros. O filme deve ser suficientemente fino para permitir a observação de absorção espectral no intervalo linear (absorvância menor que 1). A técnica possui as vantagens de que a relação sinal/ruído é alta, quando a amostra possui espessura apropriada, e a fácil quantificação do espectro. Por outro lado, possui a desvantagem de que a amostra não pode ser opaca e que deve ser fina o suficiente para transmitir a radiação.

A espectroscopia fotoacústica é baseada no princípio de que a radiação IR modulada incidente na superfície de uma amostra causará uma alternância de ciclos de aquecimento e resfriamento nesta superfície com a absorção da radiação. Este aquecimento cíclico é conduzido por um gás com boa condutividade térmica (geralmente He) numa cela fotoacústica, onde este produz uma onda sonora que é detetada por um microfone. Este sinal elétrico é convertido em interferograma e posteriormente em espectro. Um esquema da cela fotoacústica está dado na figura 3.2. As limitações desta técnica incluem a baixa relação sinal/ruído por varredura, saturação fotoacústica relacionada à absorção alta (o uso de amostras mais finas minimiza este efeito), um aumento artificial no sinal devido à dilatação térmica da amostra e um aumento das fontes de calor em amostras heterogêneas devido ao espalhamento de luz. Ela possui as vantagens de necessitar de uma preparação mínima ou nenhuma da amostra e a capacidade de estudar amostras opacas e o perfil de profundidade destas.

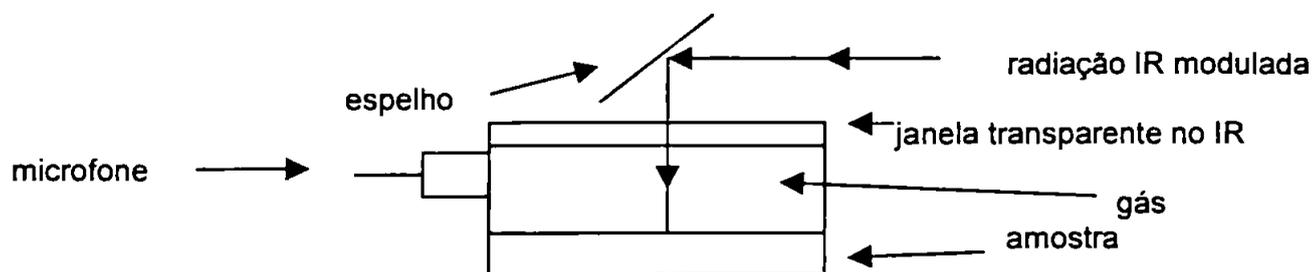


Figura 3.2. Esquema da cela fotoacústica.

A espectroscopia Raman possui as vantagens sobre a do IR de ser um processo de espalhamento, podendo-se utilizar amostras de qualquer forma ou tamanho, de pequenas quantidades de materiais, de análises de soluções aquosas e de as regras de seleção serem menos restritivas, obtendo-se espectros mais ricos. As limitações são a fluorescência ou a decomposição das amostras pela radiação 'laser'.

3.2. Termogravimetria (TG) ²⁵⁻³⁰

Termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação de massa da amostra é monitorada durante a variação de tempo ou temperatura, enquanto que a temperatura da amostra, numa atmosfera específica, é controlada de acordo com um programa pré-estabelecido.

Os efeitos do aquecimento em materiais poliméricos variam muito com a natureza destes. Quando aquecidos em atmosfera inerte, estes podem reagir por duas rotas: a cisão ou a carbonização. Atingida a excitação térmica, as ligações covalentes das cadeias poliméricas movimentam-se roto-vibracionalmente de maneira complexa. Com uma excitação adicional, estas ligações podem quebrar-se e formar uma diversidade de fragmentos de radicais ou pequenas moléculas, que podem recombinar-se ou quebrar-se.

O comportamento térmico de materiais pode ser conhecido, se informações sobre cinética de decomposição e seus mecanismos forem disponíveis. Neste enfoque, a TG é uma ferramenta muito importante para tal estudo. Ela possibilita a obtenção de parâmetros cinéticos tais como fator de frequência (ou fator pré-exponencial), energia de ativação e ordem de reação, mas não dá informações sobre o mecanismo de decomposição.

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

Tradicionalmente, para a obtenção de parâmetros cinéticos de decomposição térmica, utilizava-se a análise termogravimétrica com razão de aquecimento constante ou uma seqüência de isotermas. A primeira oferece a vantagem de ser mais rápida, embora para uma boa resolução tenha de ser utilizada uma razão de aquecimento baixa, o que implica também num longo tempo de aquisição.

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

O modo de razão de aquecimento variável reduz a razão de aquecimento somente quando necessário, entre um mínimo fixo ($0,001^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até a razão de aquecimento máxima especificada, sendo

um método mais rápido que as outras técnicas. Esta redução se dá em função da resolução, isto é, a capacidade de separação de eventos próximos. Se a taxa de reação aumenta, a razão de aquecimento diminui e vice-versa. Os parâmetros que podem afetar a razão de aquecimento, controláveis pelo operador, são:

$$q = f(q_i, d\alpha/dt, \text{resolução}, \text{sensibilidade}) \quad (3.3)$$

A equação (3.3) dá o algoritmo pelo qual a razão de aquecimento q é controlada. Nesta equação, q é função da razão de aquecimento inicial q_i , da taxa de reação $d\alpha/dt$, da resolução e da sensibilidade. As resoluções variam de 0 a 8; se a escolhida for 0, a razão de aquecimento é constante e quando a resolução aumenta, o aparelho reage a menores mudanças na taxa de perda de massa. A sensibilidade controla a magnitude de resposta relativa a mudanças na taxa de reação. Como a razão de aquecimento é reduzida quando a taxa de reação aumenta, a primeira deve ser mínima quando a taxa de reação é máxima.

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

$$(d\alpha/dt) = k(T)f(\alpha) \quad (3.4)$$

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

$$\alpha = (M_0 - M_t) / (M_0 - M_f) \quad (3.5)$$

onde M_0 é a massa da amostra no início do evento, M_t a massa em qualquer tempo t (no caso, foi escolhida a massa no tempo em que a taxa de reação é máxima) e M_f a massa no final do evento.

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

$$(d\alpha/dt) = A \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (3.6)$$

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

O método proposto por Kissinger pode ser estendido para os dados de experimentos de razão de aquecimento variável, já que este não faz nenhuma restrição ao uso de razão de aquecimento variável no desenvolvimento das equações. Os dados podem ser analisados tanto em função do tempo, quanto em função da temperatura. Todavia, a derivada do tempo torna-se larga nestes experimentos, visto que a amostra é submetida a um longo tempo numa temperatura quando o

máximo de perda de massa está próximo. Neste caso, utilizamos a seguinte equação:

$$(d\alpha/dt) = q (d\alpha/dT) \quad (3.7)$$

que aplicada em (3.6), torna-a:

$$(d\alpha/dT) = (A/q) \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n \quad (3.8)$$

De acordo com os princípios de operação da TG de alta resolução, a razão de aquecimento deve ter o seu mínimo, quando a taxa de perda de massa é máxima. Isto implica em que $dq/dT = 0$, quando $(d/dT)(d\alpha/dT) = 0$. Quando a degradação é máxima, a derivada em relação a temperatura da equação (3.8) é:

$$\begin{aligned} (d/dT)(d\alpha/dT) &= (A/q) \exp(-E_a/RT) (d/dT)(1-\alpha)^n + (A/q) (1-\alpha)^n \\ &(d/dT)[\exp(-E_a/RT)] + A \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n (d/dT)(1/q) \\ &= (A/q) \exp(-E_a/RT) n(1-\alpha)^{n-1} (-d\alpha/dT) + (A/q)(1-\alpha)^n \\ &\exp(-E_a/RT) (E_a/RT^2) \end{aligned} \quad (3.9)$$

que pode ser simplificada usando a equação (3.8):

$$0 = (A/q) \exp(-E_a/RT) n(1-\alpha)^{n-1} [-A/q \exp(-E_a/RT) (1-\alpha)^n] + (A/q) (1-\alpha)^n \exp(-E_a/RT) (E_a/RT^2)$$

$$- (A/q) \exp(-E_a/RT) n(1-\alpha)^{n-1} = - E_a/RT^2$$

$$A \exp(-E_a/RT) n(1-\alpha)^{n-1} = E_a q/RT^2$$

$$\ln (q/T^2) = (-E_a/R)(1/T) + \ln [(AR/E_a) n(1-\alpha)^{n-1}] \quad (3.10)$$

A partir da equação acima, um gráfico de $\ln(q/T^2)$ vs. $1/T$ na taxa máxima de perda de massa, possibilita o cálculo da energia de ativação E_a , dada pelo coeficiente angular da reta, e o fator pré-exponencial A do coeficiente linear, desde que a ordem de reação n seja conhecida. Se n não for conhecida, resolvendo (3.10) em A e substituindo em (3.8):

$$b = \ln [(AR/E_a) n(1-\alpha)^{n-1}]$$

$$\exp b = (AR/E_a) n(1-\alpha)^{n-1}$$

$$A = \exp b [E_a/R n(1-\alpha)^{n-1}]$$

$$(d\alpha/dT) = (E_a/qRn) (\exp b) \exp (-E_a/RT) (1-\alpha)$$

$$n = (d\alpha/dT)^{-1} (E_a/qR) (\exp b) \exp (-E_a/RT) (1-\alpha) \quad (3.11)$$

onde b é o coeficiente linear de $\ln (q/T^2)$ vs. $1/T$.

Dos dados experimentais, determina-se a temperatura absoluta T , a razão de aquecimento q na taxa máxima de perda de massa (razão de aquecimento mínima), $(d\alpha/dT)$ e α . Uma série de experimentos é necessária a fim de obter-se E_a e uma vez determinada, um único experimento possibilita obter A e n .

Para o cálculo de n , deve-se considerar a normalização das variáveis dependentes de α , utilizando-se de um fator w , definido por:

$$w = M_i/M_0 \quad (3.12)$$

onde M_i é a quantidade de massa que degrada no i -ésimo evento e M_0 a massa total da amostra naquele evento. Na realidade, este fator só deve ser inserido no cálculo de $(d\alpha/dT)$, que é dado em relação ao total dos eventos pelo programa do aparelho. Como α é calculado pelo operador, a normalização não se faz necessária, pois o cálculo deste é realizado para cada evento em separado.

Uma outra adaptação do método de Kissinger, feita por Dobkowski et al., permite a estimativa do tempo de vida do polímero, a partir dos dados iniciais de decomposição térmica. Nestas condições não há conversão ($\alpha=0$) e, utilizando-se a aproximação de que a ordem de reação seja 1, temos semelhantemente a (3.10):

$$\ln(q_i/T_i^2) = (-E_{ai}/R)(1/T_i) + \ln(A_iR/E_{ai}) \quad (3.13)$$

onde o sub-índice i indica que os dados tomados são os do início da decomposição. Novamente, de um gráfico de $\ln(q_i/T_i^2)$ vs. $1/T_i$ obtém-se do coeficiente angular a energia de ativação do início da decomposição e do coeficiente linear o fator de freqüência. O tempo de vida t do polímero é dado por:

$$t = (1/A_i) \exp(E_{ai}/RT_i) \quad (3.14)$$

3.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) ²⁵

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica em que mede-se a diferença do fluxo de calor (potência) entre referência e amostra, monitorada em relação ao tempo ou temperatura, enquanto a temperatura é submetida a um programa controlado, numa atmosfera específica.

Há dois tipos de aparelhos DSC:

1. DSC por compensação de potência, onde a amostra e a referência são aquecidas separada e individualmente e a diferença de temperatura entre estas é mantida próxima a zero, enquanto que a diferença de potência elétrica necessária para manter estas temperaturas próximas é medida;

2. DSC por fluxo de calor, onde a amostra e a referência são aquecidas na mesma fonte e a diferença de temperatura é medida. Este sinal é convertido posteriormente a diferença de potência. Este tipo de aparelho foi o utilizado neste trabalho.

O primeiro tipo de aparelho adota a convenção termodinâmica, onde a absorção de calor pela amostra (picos endotérmicos) são apresentados na parte superior da linha base da curva DSC e a

liberação de calor (picos exotérmicos) na parte inferior. O segundo tipo de aparelho adota a convenção da DTA (análise térmica diferencial), onde se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência for positiva (parte superior da linha base) significa liberação de calor pela amostra e se a diferença de temperatura for negativa (parte inferior da linha base) significa absorção de calor pela amostra.

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

A temperatura de transição vítrea é a temperatura em que abaixo desta as rotações livres e translações cessam por causa da barreira de energia potencial intramolecular. É uma transição endotérmica, pois envolve absorção de calor pelo polímero.

A temperatura de fusão é aquela em que toda a cristalinidade desaparece ou a temperatura máxima em que a rede cristalina é estável. Como a transição vítrea, é uma transição endotérmica. Há, basicamente, dois casos em que não é possível medir esta temperatura: (1) o polímero não possui cristalinidade e, portanto, não funde; (2) há uma alta densidade de ligações cruzadas no polímero, que aquecido decompõe-se.

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

Há também outro evento endotérmico, conhecido como relaxação de cadeia, que não corresponde a nenhuma das transições citadas anteriormente e que está associada à história térmica do polímero, não sendo detectada após um segundo ciclo de aquecimento/resfriamento.

3.4. Ângulo de contato ³¹⁻³²

Quando átomos ou moléculas estão expostos numa interface, estes não estão circundados por todos os lados por entidades (átomos ou moléculas) similares. Parte da energia de interação é perdida no caso de uma superfície ideal em contato com vácuo ou dividida no caso do contato desta superfície com moléculas do meio vizinho. A energia superficial pode ser entendida como o somatório da energia superficial de todos os átomos (moléculas) de um meio e outro.

A medida do ângulo de contato de um líquido numa superfície de um sólido é o método mais comum de medida de tensão superficial de

um sólido (energia superficial). Este ângulo de contato é dependente desta tensão superficial do sólido bem como da do líquido. Tal medida é usada para estimar a molhabilidade desta superfície.

A base da medida da tensão superficial do sólido por ângulo de contato é o equilíbrio na interfase de três fases, como mostrado na figura 3.3. Em 1805, Thomas Young descreveu o equilíbrio destas três fases em termos da soma vetorial mostrada na figura 3.3, resultando na seguinte equação:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3.15)$$

onde γ_{ij} é a tensão interfacial entre as fases i e j e os subscritos s , l e v referem-se ao sólido, líquido e vapor, respectivamente, e θ é o ângulo de contato de equilíbrio.

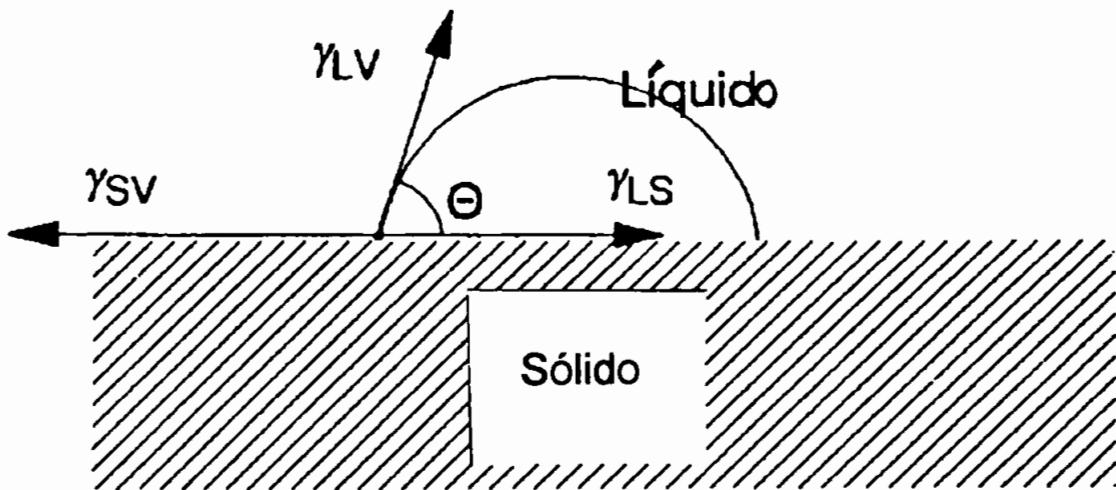


Figura 3.3. Sistema trifásico sólido-líquido-vapor.

O cálculo da tensão superficial do sólido através das medidas do ângulo de contato e do uso da equação de Young apresenta alguns problemas. Um deles refere-se à histerese do ângulo de contato: enquanto a equação (3.15) prevê um único ângulo de contato, o que se observa é um intervalo de ângulos permitidos, fenômeno conhecido como histerese. A caracterização deste intervalo é feita usualmente pela medida do ângulo máximo (ângulo de avanço) e mínimo (ângulo de recuo). O problema é qual destes ângulos utilizar em (3.15). O outro problema é que na realidade a equação (3.15) possui duas incógnitas: enquanto o ângulo é medido em um experimento e a tensão interfacial líquido-vapor é medida por outros meios, nenhum dos dois outros termos pode ser medido independentemente.

A histerese termodinâmica do ângulo de contato surge da natureza não-ideal das superfícies reais. De acordo com o modelo de Young, as superfícies sólidas devem ser homogêneas e lisas e a interação sólido-líquido não deve resultar no inchamento do sólido, penetração do líquido

e/ou reestruturação ou deformação da superfície induzida pelo líquido. O fenômeno da histerese se deve então ao grande número de estados metaestáveis acessíveis do sistema.

Há também a histerese cinética onde, como consequência das interações sólido-líquido, o sólido ou o líquido ou ambos são modificados e, se o tempo de modificação for comparável ao tempo de medida, o ângulo observado parecerá dependente do tempo.

Um dos métodos usuais para a medida do ângulo de contato é o da gota séssil, que consiste na colocação de uma gota de um líquido puro sobre a superfície do sólido, através de uma microsseringa ou micropipeta, sendo a gota observada por uma lente de aumento e o ângulo de contato medido por um goniômetro. A histerese é medida pelo aumento ou decréscimo do volume da gota até a interface mover-se sobre a superfície sólida, como ilustrado na figura 3.4. Este tipo de medida é chamada de estática, em contraponto às outras medidas por outros métodos chamadas de dinâmicas.

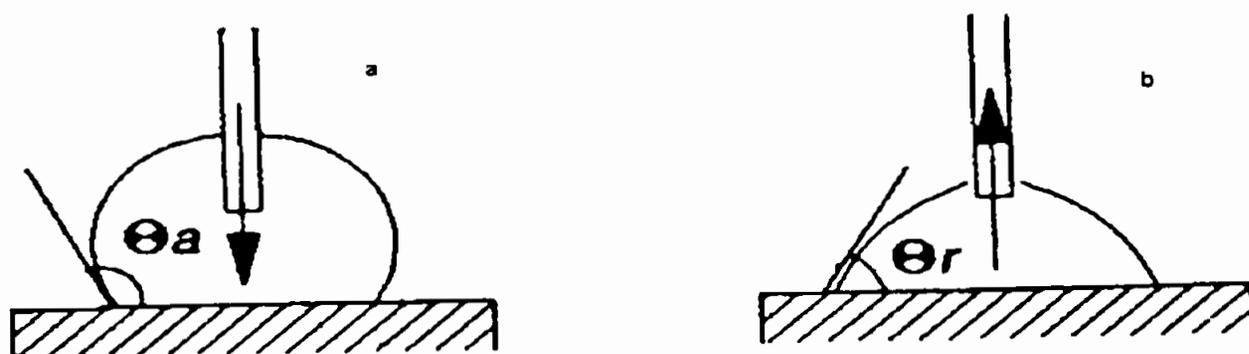


Figura 3.4. Método da gota séssil para medidas de ângulo de contato (a= ângulo de avanço; b= ângulo de recuo).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

As amostras de PUR utilizadas neste trabalho eram todas comerciais e foram classificadas da seguinte forma:

PU 1	Elastômero. Fabricante: Resana.
PU 3	Elastômero poliéter. Dow Química.
PU 4	Espuma. Procedência desconhecida.
PU 5	Terpol A-952/SC. Scandiflex.
PU 6	Pellethane 2102 75-A. Dow Química.
PU 7	Espuma flexível. Procedência desconhecida.
PU 8	Elastômero. Procedência desconhecida.
PU 9	Pellethane 2363-80AE. Dow Química.
PU 10	Tecoflex EG-60D. Thermedics.
PU 11	Tecoflex EG-80A. Thermedics.

Nota-se que a amostra PU 2 não está presente nesta classificação. Esta amostra era um pré-polímero que, ao longo do trabalho, perdeu as suas características iniciais e também se mostrou de difícil manuseio para os ensaios.

4.2. Equipamentos e métodos experimentais

4.2.1. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos num espectrômetro Raman da Renishaw, modelo Imaging Microscope - System 3000, equipado com 'lasers' de He-Ne da Spectra Physics, com radiação excitante em $\lambda=632,82$ nm, e de Ar⁺ da Omnicrome, com radiação excitante em $\lambda=514,52$ nm.

Foram registrados os espectros Raman no intervalo espectral de 100 a 3500 cm^{-1} .

Todas as amostras foram utilizadas como recebidas, sem nenhum tratamento prévio. Algumas amostras apresentaram fluorescência, não sendo possível observar os espectros. São elas: PU 7 e PU 8.

4.2.2. Espectroscopia fotoacústica no IR (PAS/FT-IR)

Devido à dificuldade na obtenção de filmes finos de PUR das amostras, não puderam ser obtidos os espectros IR por transmissão, utilizando-se para isto a espectroscopia fotoacústica, pelos motivos explicados no capítulo anterior.

Os espectros foram obtidos num espectrômetro da Bomem, modelo DA 3.16, equipado com acessório fotoacústico da MTEC, modelo 200. Cada espectro foi registrado coletando-se 32 interferogramas com resolução espectral de 4 cm^{-1} e utilizando-se a função de apodização Hamming. A velocidade do espelho móvel foi de $0,05 \text{ cm.s}^{-1}$. A cela fotoacústica foi purgada com hélio por 5 minutos antes de se iniciar a obtenção dos espectros, a fim de eliminar vapor d'água e dióxido de carbono. O material de referência empregado foi o carvão ativo.

4.2.3. Termogravimetria

Em todos os ensaios realizados, utilizou-se um aparelho da TA Instruments, modelo Hi-Res TGA 2950, com nitrogênio como gás de purga, num fluxo constante de $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$.

A fim de comparar a estabilidade térmica das amostras, utilizou-se uma razão de aquecimento de $20 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e resolução 3, da temperatura ambiente até $800 \text{ }^\circ\text{C}$. A massa inicial das amostras variou de 4 a 7 mg e o cadinho utilizado foi o de platina.

Para os estudos de cinética de decomposição térmica, utilizou-se as 3 amostras de uso biomédico (PU 9, PU 10 e PU 11) e um conjunto de diferentes razões de aquecimento e resoluções.

Duas séries de experimentos foram realizadas com a amostra PU 9 para testar as melhores condições do aparelho em aplicar o método proposto por Seferis et al.: uma com razões de aquecimento iniciais de 20 e $30 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e resoluções 2 a 5 e outra com resoluções 3 e 4 e razões de aquecimento iniciais de 10 e $40 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. A fim de comparar os resultados obtidos, utilizou-se os dados com razões de aquecimento 1, 2, 5 e $10 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sem resolução.

Determinadas as melhores condições ($20 \text{ }^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ e resolução variável), utilizou-se estas para o estudo da cinética de decomposição das amostras PU 10 e PU 11. A massa inicial das amostras para estes estudos variou de 3 a 5 mg.

4.2.4. Calorimetria exploratória diferencial

As curvas DSC foram registradas num aparelho DSC da TA Instruments, modelo DSC 10, com acessório de resfriamento mecânico MCA, nitrogênio como gás de purga, num fluxo constante de $30 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. A massa das amostras variou de 9 a 11 mg e o cadinho utilizado foi o de alumínio. Utilizou-se uma combinação dos métodos ASTM 3417-83 (reaprovado em 1988) e 3418-75 (mudando a razão de aquecimento do último para $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e registrando-se as quatro curvas: duas de aquecimento e duas de resfriamento). O intervalo de temperaturas foi de $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.5. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram feitas em filmes dos polímeros, obtidos por aquecimento numa prensa hidráulica da Marconi, modelo MA 098/E, durante 2 horas a uma temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

O ângulo de contato foi medido em um goniômetro da Tanteq, modelo CAM-MICRO, utilizando água deionizada e benzeno (P.A., Química Moderna) como líquidos. O volume da gota utilizada foi de aproximadamente $4 \text{ } \mu\text{L}$ (avanço) e $2 \text{ } \mu\text{L}$ (recuo).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia vibracional

Para que a atribuição de espectros vibracionais de uma molécula qualquer possa ser feita adequadamente, deve-se realizar a análise de coordenadas normais, que descrevem os modos normais de vibração.²⁴

No caso de polímeros estes cálculos não são simples e o que se faz, na prática, é tratar cada grupo funcional presente na macromolécula como se fosse independente da estrutura total, numa aproximação quase real. A atribuição de espectros vibracionais neste caso se dá por comparação com espectros de outras macromoléculas de estrutura semelhante, de monômeros e outras moléculas-modelo mais simples. Deste modo, a atribuição de todas as bandas observadas torna-se uma tarefa árdua e nem sempre possível de ser realizada.²⁴

Nos espectros vibracionais de PUR há a presença de bandas características das ligações peptídicas, chamadas de bandas amida, estando também presentes em aminoácidos, proteínas, amidas e poliamidas. Estas bandas são assim classificadas:

- amida I (estiramento C=O);
- amida II (deformação angular NH no plano e estiramento CN);
- amida III (estiramento CN e deformação angular NH no plano);
- amida IV (deformação angular O=C-N);
- amida V (deformação angular NH fora do plano);
- amida VI (deformação angular C=O fora do plano).

A fim de facilitar as análises, os espectros Raman e IR serão abordados simultaneamente e separados por região espectral.

Nas figuras 5.1 a 5.10 são mostrados os espectros vibracionais (Raman e IR) das PUR estudadas. Os números de onda das bandas vibracionais observadas para as PUR estão listados nas tabelas 5.1 (a-c), juntamente com uma tentativa de atribuição dos mesmos, baseada na literatura.^{23, 33-37}

As abreviações utilizadas nas tabelas 5.1 são as seguintes: mf = muito fraca; f = fraca; m = média; F = forte; ν_a = estiramento anti-simétrico; ν_s = estiramento simétrico; γ = deformação angular fora do plano; δ = deformação angular no plano; τ = "twisting"; ρ = "rocking" e ω = "wagging".

Tabela 5.1a. Números de onda vibracionais (cm^{-1}) observados e tentativa de atribuição destes.

PU 1		PU 3		PU 4		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	513 (f)		512 (f)		512 (f)	
522 (mf)				523(mf)		
	561 (mf)					amida VI
589 (mf)	583 (f)					
604 (mf)	605 (mf)		612 (f)		612 (mf)	amida IV
642 (f)	632 (mf)	638 (mf)		644 (f)		
					654 (mf)	
712 (f)	717 (f)		709 (f)	721 (f)	712 (mf)	amida V / γ CH
724(o)						
	735 (f)			731 (o)		
			750 (f)			
	768 (f)	776 (mf)	773 (m)		773 (f)	γ CH / γ C(=O)-O
786 (f)				786 (f)		
821 (o)	818 (f)		818 (m)		819 (f)	γ CH
838 (f)				838 (f)		γ CH
			848 (f)		852 (f)	
868 (f)		864 (f)	861 (o)	870 (m)	862 (o)	
	883 (f)					
899 (o)						
	910 (f)			912 (f)	911 (o)	γ CH
919 (f)			917 (f)			
936 (o)				932 (o)	931 (f)	
965 (mf)	960 (m)	969 (mf)	960 (mf)			
986 (mf)			983 (f)	977 (f)		ν_s COC
	997 (mf)					
				1005(mf)		
1025 (o)	1019 (o)		1019 (m)	1025 (f)	1018 (f)	ν Ph-N / δ CH
1055 (m)				1058(mf)		ν_s COC uretânico
1066 (o)	1069 (m)					

(continua)

(continuação)

PU 1		PU 3		PU 4		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
1093 (m)			1083 (F)		1085 (m)	ν_a COC uretânico
				1107(mf)	1107 (m)	
1123 (m)		1121 (f)	1111 (F)		1117 (m)	ν_a COC
				1130(mf)		
1144(mf)	1146 (o)					
	1179 (F)	1183 (m)				
1189 (m)				1190 (m)		
1196 (o)		1199 (f)				
1210 (o)			1208 (o)		1208 (o)	τ CH ₂
	1223 (F)					
			1234 (F)		1231 (m)	ν CN
		1243 (f)				
		1248 (m)				
1256 (m)	1261 (F)		1254 (o)	1257 (m)	1254 (o)	ν C(=O)-O/ ω CH ₂
1282 (o)		1283 (f)		1281 (f)		δ CH ₂ / ω CH ₂
1307 (F)		1308 (m)				δ CH
	1313 (m)	1315 (m)	1314 (F)	1317 (m)	1312 (f)	amida III / ν C=C fenil
					1343(mf)	
				1357 (f)		
1382(mf)	1370 (m)		1369 (m)	1377(mf)	1375 (f)	ω CH ₂ alifático
1405 (o)	1399 (m)	1402(mf)		1409(mf)		
1425 (m)	1418 (m)		1416 (F)	1422(mf)	1417 (f)	ν C=C fenil
1455 (F)		1436 (f)				
1474 (o)		1443 (f)	1440 (f)		1438(mf)	
	1463 (m)		1449 (f)	1461 (f)	1458 (f)	δ CH ₂ alifático
1474 (o)	1483(mf)	1480 (f)		1475(mf)		δ CH ₂ alifático
					1510 (o)	
1523 (f)				1525 (o)	1523 (m)	

(continua)

(continuação)

PU 1		PU 3		PU 4		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
1542 (f)	1534 (m)	1536(mf)	1535 (F)	1544 (f)	1541 (F)	amida II / ν C=C fenil
					1556 (o)	
1599 (o)	1597 (f)		1599 (F)	1592 (o)	1599 (f)	δ NH aromático
1620 (F)	1613 (o)	1614 (F)	1612 (o)	1621 (F)	1616 (f)	ν C=C fenil
			1637 (f)		1636(mf)	
1654(mf)					1653 (f)	
1673(mf)						
1696 (o)		1699 (f)	1706 (F)	1706 (f)	1701 (F)	ν C=O c/ lig. de H
					1718 (m)	ν C=O c/ lig. de H
1733 (F)	1739 (F)	1729 (f)	1731 (F)	1731(mf)	1734 (m)	amida I
				2727(mf)		
2749 (f)			2743(mf)			
2789 (f)		2793 (f)	2799 (f)	2794(mf)		
		2865 (m)	2860 (F)			ν_s CH ₂
2878 (m)	2875 (f)			2878 (F)	2871 (F)	ν_s CH ₂
				2904 (m)	2898 (F)	ν_s CH ₃
2910 (o)		2916 (F)				ν_a CH ₂
2928 (F)	2929 (o)		2924 (F)	2936(F)	2928 (F)	ν_a CH ₂
	2949 (o)					
	2959 (m)		2944 (F)			ν_a CH ₂
				2978(m)	2973 (F)	ν_a CH ₃
			3043(f)		3041(mf)	ν CH
		3057 (f)		3052 (o)		ν CH
3065 (f)		3088(mf)		3065 (f)		
			3123(f)			
			3197(f)			
				3231(mf)		
			3312 (m)		3302 (F)	ν NH c/ lig. de H
	3347 (f)	3326(mf)	3331 (m)	3339(mf)	3327 (F)	ν NH livre

Tabela 5.1b. Números de onda das bandas vibracionais (cm^{-1}) observadas e tentativa de atribuição destes.

PU 5		PU 6		PU 7	PU 8	Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	
	513 (f)	511 (mf)	513 (f)	516 (f)		
				536 (mf)	530 (f)	
					566 (f)	amida VI
		610 (mf)	612 (mf)		609 (mf)	amida IV
		635 (f)				
645 (f)						
			659 (f)	659 (mf)	653 (mf)	
			680 (o)	673 (mf)		
	708 (f)	712 (f)	708 (mf)			amida V / γ CH
721 (mf)						
			734 (f)			
	754 (o)	756 (mf)	746 (o)	753 (o)		
				768 (f)	762 (mf)	
	773 (m)	779 (f)	773 (f)			γ CH / γ C(=O)-O
789 (f)						
	820 (f)		817 (f)	820 (f)	827 (o)	γ CH
				833 (o)		
	851 (f)		849 (f)	855 (o)		
872 (m)	862 (o)	862 (m)	861 (o)		870 (f)	
		898 (mf)				
913 (f)	916 (mf)	916 (o)		909 (o)		γ CH
				927 (f)	928 (f)	
		946 (o)				
979 (f)		970 (f)				ν_s COC
1025(mf)	1020 (f)	1018(mf)	1020 (f)	1017 (f)	1029 (o)	ν Ph-N / δ CH
	1044 (o)	1042 (o)	1044 (o)			
1059(mf)						ν_s COC uretânico
1079(mf)	1079 (o)	1064 (f)	1079 (m)	1071 (F)		ν_a COC uretânico
		1093 (f)				

(continua)

(continuação)

PU 5		PU 6		PU 7	PU 8	Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	
	1106 (F)	1106 (f)	1106 (o)	1107 (F)	1109 (F)	ν_a COC
1128 (f)						
			1167 (F)			
		1182 (m)				
1190 (m)		1191 (o)				
1201 (o)	1204 (m)		1204 (o)			
				1212 (o)		τ CH ₂
				1222 (m)		
	1230 (F)		1230 (F)	1233 (m)	1232 (m)	ν CN
				1240 (o)		
1256 (m)	1255 (F)	1249 (m)	1255 (o)			ν C(=O)-O / ω CH ₂
1285 (f)	1274 (o)	1276 (f)	1275 (o)			δ CH ₂ / ω CH ₂
					1298 (m)	δ CH
1318 (m)	1312 (F)	1307 (m)	1312 (m)	1311 (f)		amida III / ν C=C fenil
				1345 (f)	1348 (m)	
	1360(mf)		1360 (f)			
		1372(mf)		1375 (m)	1370 (m)	ω CH ₂ alifático
	1393(mf)	1394(mf)	1393(mf)			
1422 (o)	1416 (m)	1420 (o)	1416 (m)	1414 (f)		ν C=C fenil
1447 (f)	1439 (f)	1439 (m)	1437 (f)			
	1459 (f)	1464 (o)	1462 (f)	1458 (f)	1457 (m)	δ CH ₂ alifático
1477 (o)	1477 (f)		1475 (o)	1475 (o)		δ CH ₂ alifático
				1515 (o)		
1527 (o)		1522 (o)				
1544 (f)	1536 (F)	1536 (f)	1534 (F)	1541 (m)	1537 (m)	amida II / ν C=C fenil
		1588 (o)				
	1598 (m)		1598 (m)	1601 (f)		δ NH aromático
1621 (F)	1612 (o)	1614 (F)	1612 (o)	1614 (o)	1624 (o)	ν C=C fenil
		1647 (o)			1653 (m)	

(continua)

(continuação)

PU 5		PU 6		PU 7	PU 8	Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	
					1674 (o)	
1710 (f)	1706 (F)	1699 (o)	1707 (o)	1705 (o)		v C=O c/ lig. de H
				1719 (m)		v C=O c/ lig. de H
1734 (f)	1739 (F)	1728 (f)	1735 (F)	1733 (m)	1732 (f)	amida I
		2738(mf)				
		2773(mf)				
			2853 (o)			
2880 (m)	2874 (f)	2872 (o)	2868 (f)	2871 (m)	2870 (F)	v _s CH ₂
					2891 (o)	
	2904 (o)			2899 (m)	2906 (o)	
2931 (F)	2925 (o)	2919 (F)	2922 (m)	2923 (m)		v _a CH ₂
			2943 (m)			v _a CH ₂
2952 (o)			2953 (m)			v _a CH ₂
	2962 (m)			2972 (m)	2964 (f)	v _a CH ₂
		3003 (o)				
3014 (f)						
3049 (o)	3040 (f)					v CH
3068 (f)		3061 (f)	3042 (f)			v CH
		3092 (o)				
	3126 (f)		3120(mf)			
	3194 (f)		3197(mf)			
3226(mf)						
					3270 (o)	
	3316 (o)			3312 (f)	3311 (m)	
	3330 (F)		3335 (m)			v NH c/ lig. de H
3341(mf)	3345 (o)	3347(mf)				v NH livre

Tabela 5.1c. Números de onda das bandas vibracionais (cm^{-1}) observadas e tentativa de atribuição destes.

PU 9		PU 10		PU 11		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	512 (f)					
521 (mf)						
				569 (mf)	568 (mf)	amida VI
619 (mf)	612(mf)	611 (mf)	622 (f)			amida IV
642 (f)						
	672 (f)					
718 (f)		716 (mf)				amida V
	751 (f)			750 (mf)		
	772 (f)	775 (o)		773 (o)		γ C(=O)-O
			780 (f)		780 (mf)	ν_s CC anel
		792 (o)		793 (o)		
		805 (f)		807 (o)		
	818 (f)					γ CH
		834 (f)		837 (m)		
836 (o)						γ CH
850 (o)	849 (mf)	845 (f)				
868 (m)						
		899 (mf)	899 (mf)	899 (f)	899 (mf)	ν_a CC anel
	916 (mf)					γ CH
	965 (f)	963 (f)		962 (f)		
975 (f)	984 (f)		983 (f)		983 (f)	ν_s COC
			1012 (f)	1016(mf)	1014 (f)	
1023(mf)	1018 (f)					ν Ph-N / δ CH
		1039 (f)		1039 (m)		
1052(mf)			1051 (m)		1048 (o)	ν_s COC uretânico
		1065 (f)		1063 (f)		
1080(mf)	1087 (F)	1092 (f)				ν_a COC uretânico
1121 (f)	1114 (F)	1107 (f)	1110 (F)	1116 (m)	1117 (F)	ν_a COC
		1160 (f)				
1189 (m)						
1198 (o)		1203 (f)		1205 (f)		τ CH ₂

(continua)

(continuação)

PU 9		PU 10		PU 11		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	1230 (F)		1231 (m)		1232 (m)	v CN
			1244 (m)		1242 (m)	
1256 (m)						v C(=O)-O / ω CH ₂
1282 (f)		1270 (m)	1273 (o)	1269 (m)	1274 (f)	δ CH ₂ / ω CH ₂
1303 (m)		1302 (m)		1301 (F)		δ CH
1312 (m)	1313 (m)					amida III / v C=C fenil
			1318 (m)		1319 (f)	v CC anel
		1358 (f)		1361 (f)		
	1368 (f)	1364 (f)	1366 (f)	1370 (f)	1369 (m)	ω CH ₂ alifático
1380(mf)						
1419 (o)	1415 (m)					v C=C fenil
1442 (f)		1444 (F)		1442 (F)		
1456 (o)			1450 (f)		1449 (f)	δ CH ₂ alifático
1485 (f)	1480 (f)	1483 (f)	1478 (o)		1482 (o)	δ CH ₂ alifático
1524 (o)	1534 (F)		1534 (m)		1529 (m)	amida II
1542 (f)				1489 (m)		
		1588 (f)		1582(mf)		
1619 (F)	1600 (m)					v C=C fenil / δ NH aromático
	1636(mf)		1644 (f)		1638(mf)	
	1654(mf)	1653 (f)	1657 (o)			
		1663 (o)		1660(mf)	1667 (o)	
		1693(mf)				
1705 (f)	1706 (F)		1697 (F)		1701 (m)	v C=O c/ lig. de H
			1717 (F)	1714(mf)	1718 (m)	v C=O c/ lig. de H
1734 (f)	1730 (m)					amida I
2739(mf)		2730(mf)	2742(mf)	2730 (f)	2736(mf)	

(continua)

(continuação)

PU 9		PU 10		PU 11		Tentativa de atribuição
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
	2796 (f)		2798 (f)		2798 (f)	ν_s CH ₂
2803 (f)		2802 (f)		2802 (f)		ν_s CH ₂
2871 (m)	2860 (m)	2859 (F)	2855 (F)	2865 (F)	2859 (F)	ν_s CH ₂
2925 (m)	2920 (m)	2930 (F)	2929 (F)	2923 (F)	2935 (F)	ν_a CH ₂
	2940 (m)					ν_a CH ₂
			3001(mf)			ν_a CH ₂
3013(mf)						
3048(mf)	3042(mf)					ν CH
3066(mf)						ν CH
	3121(mf)					
	3191(mf)					
	3309 (f)	3319(mf)	3316 (f)		3316 (f)	ν NH c/ lig. de H
3331(mf)	3333 (f)			3345(mf)		ν NH livre

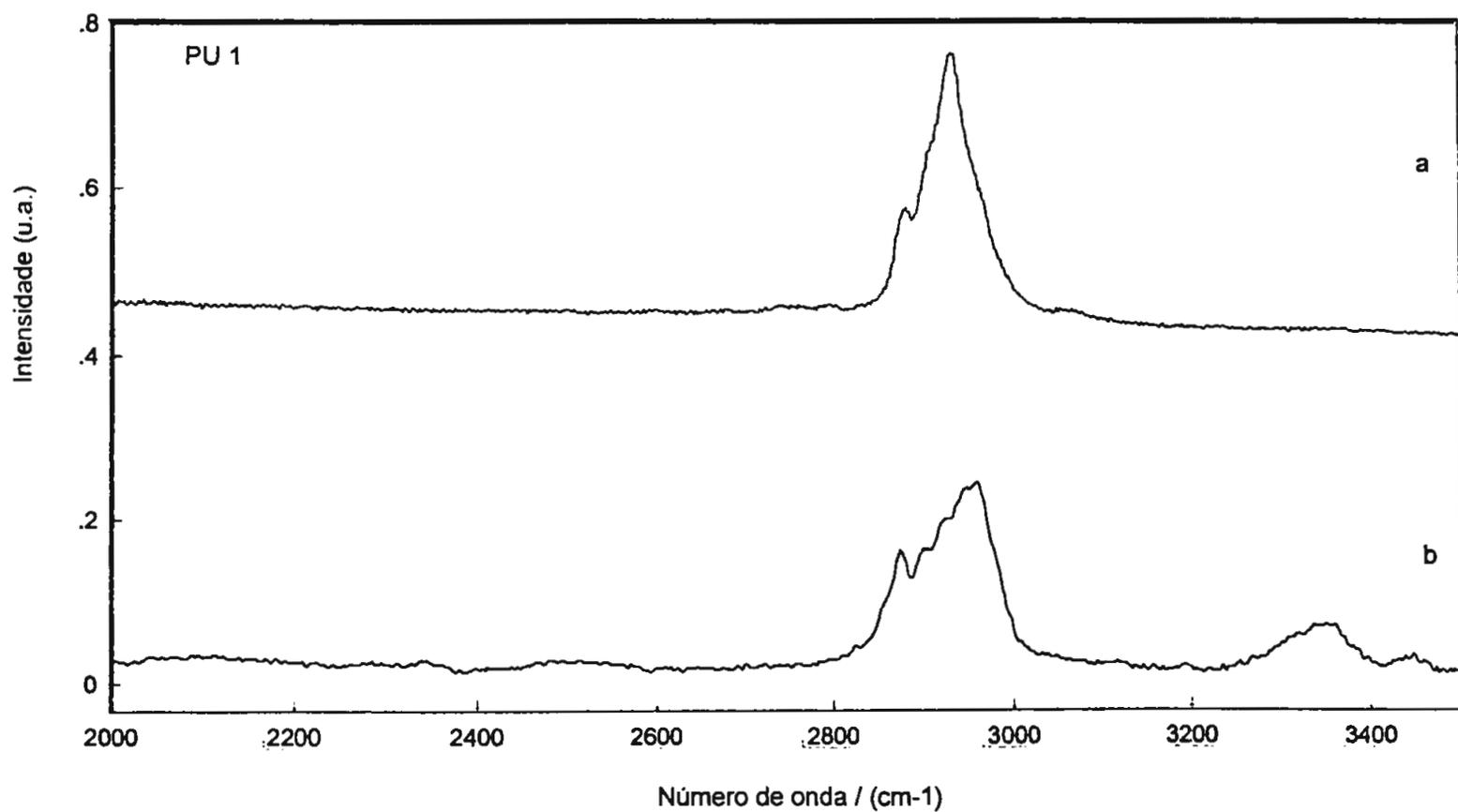
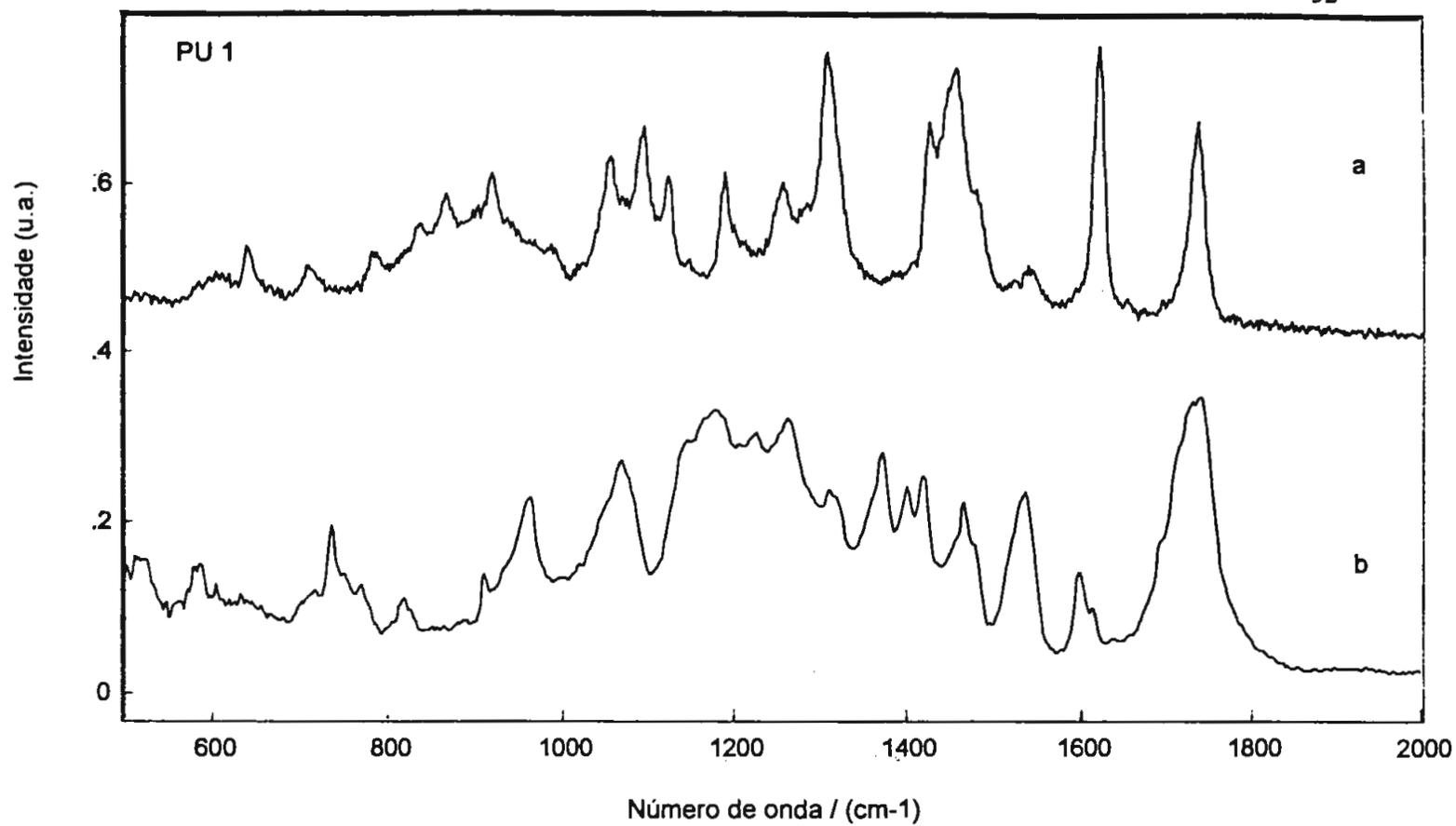


Figura 5.1. Espectros vibracionais de PU 1: (a) Raman e (b) IR.

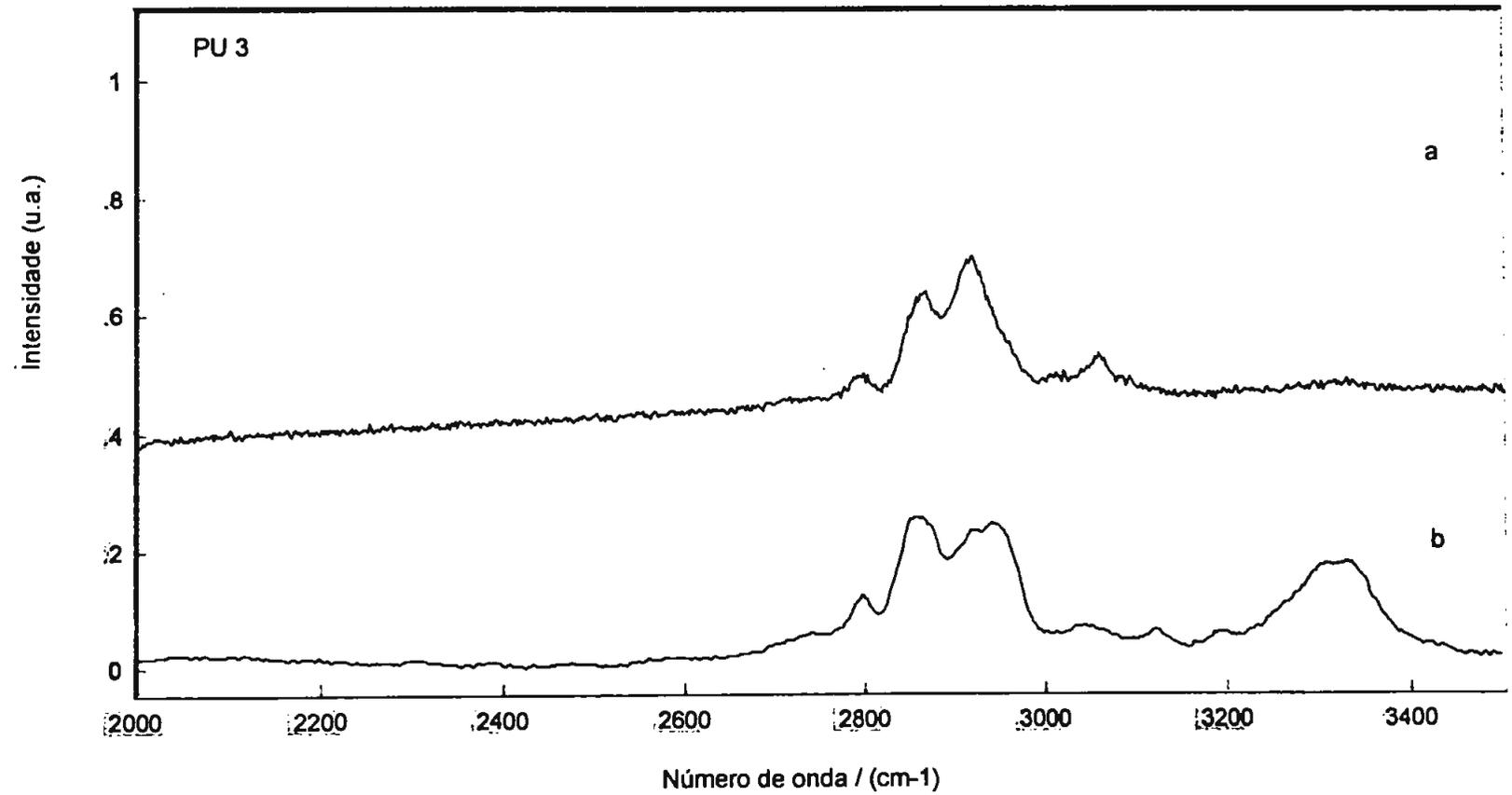
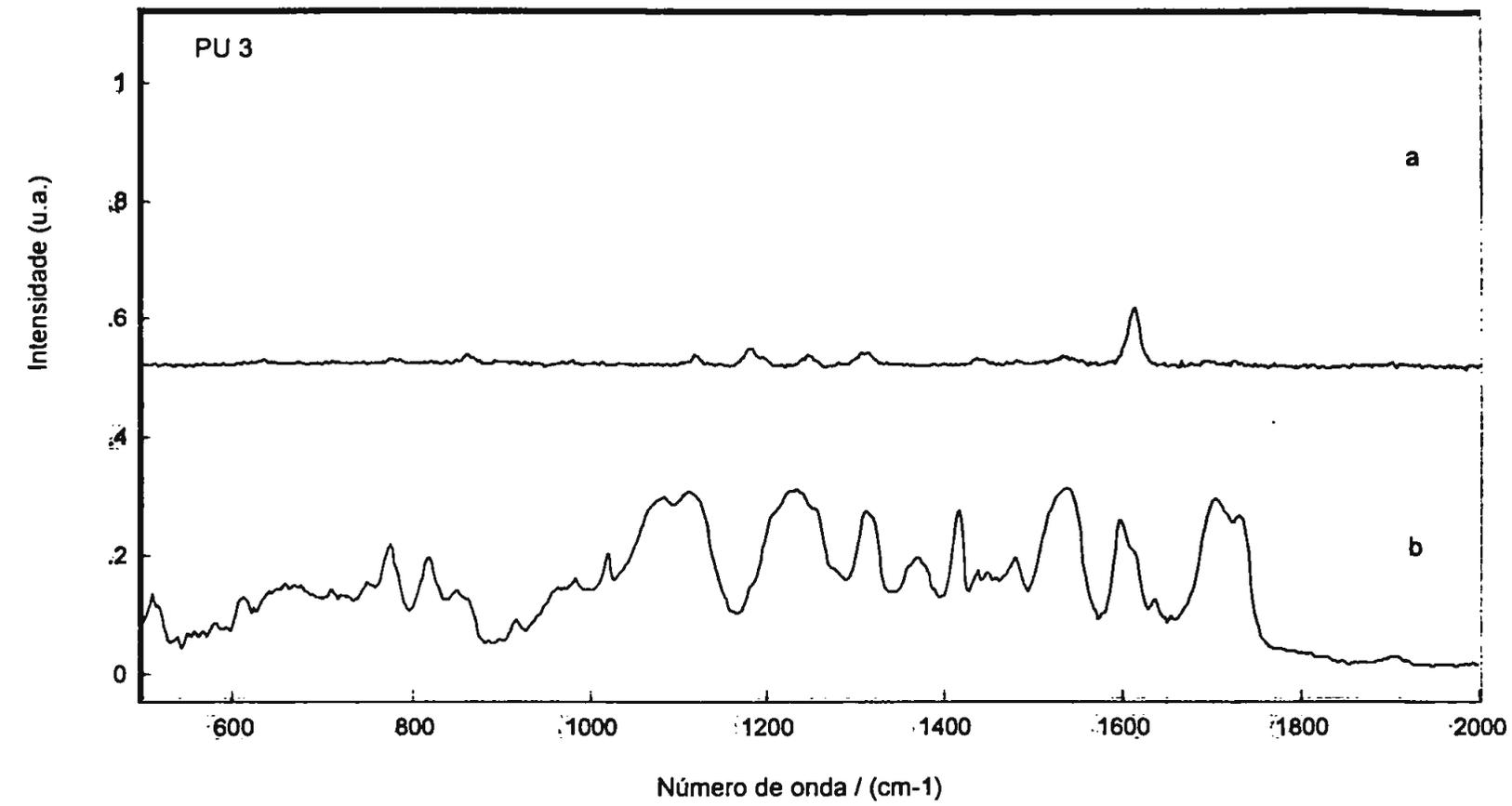


Figura 5.2. Espectros vibracionais de PU 3: (a) Raman e (b) IR.

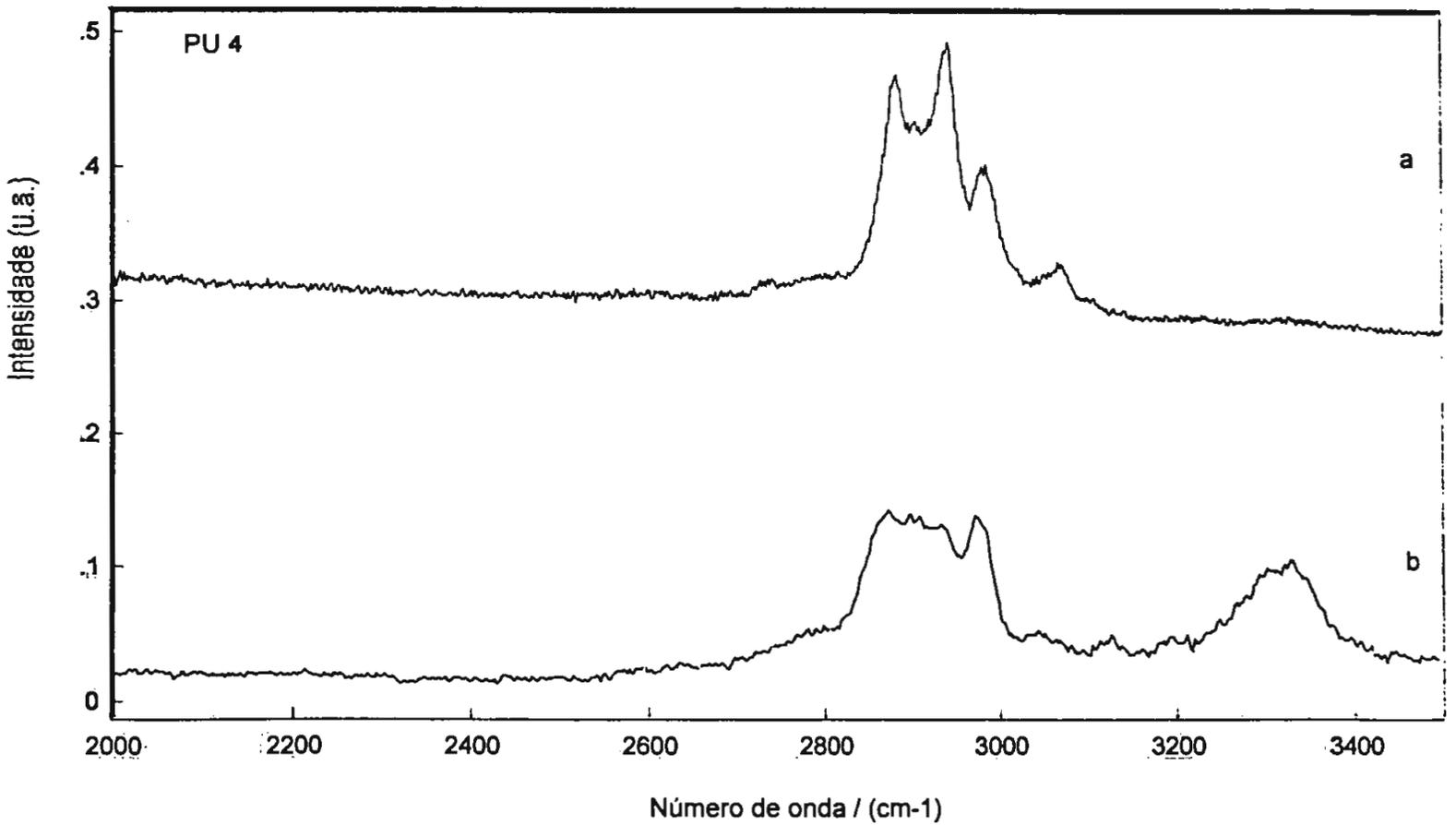
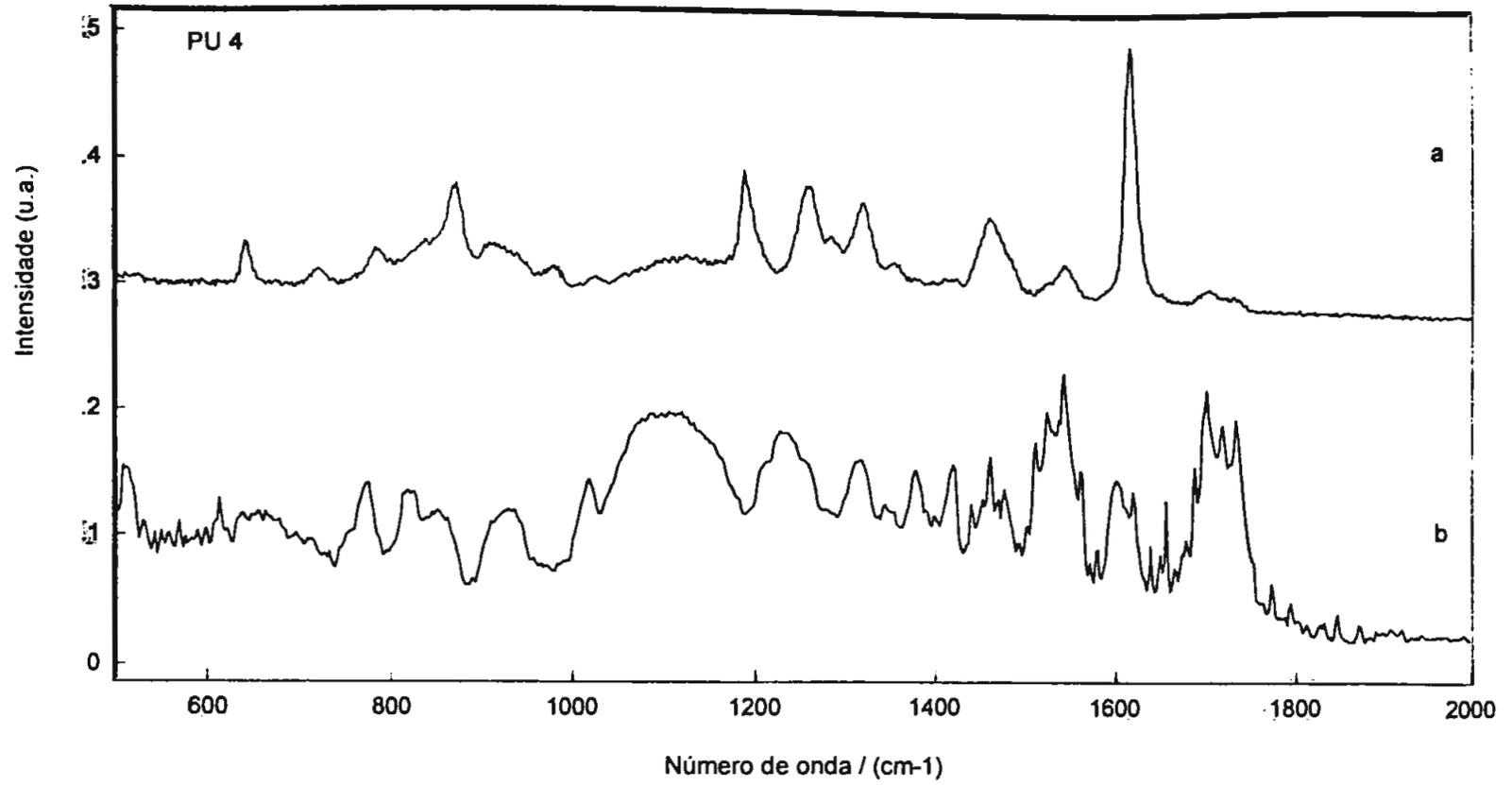


Figura 5.3. Espectros vibracionais de PU 4: (a) Raman e (b) IR.

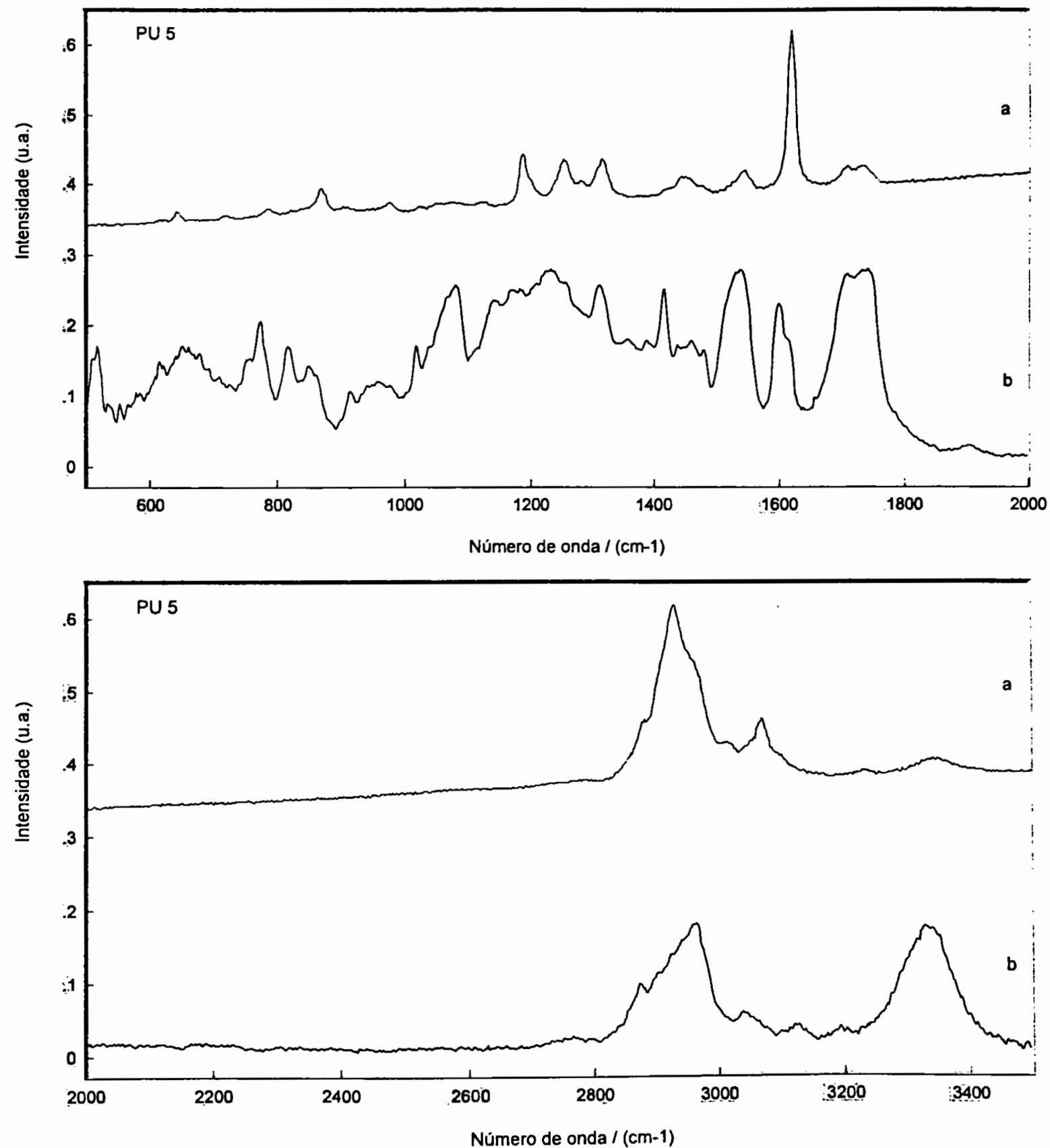


Figura 5.4. Espectros vibracionais de PU 5: (a) Raman e (b) IR.

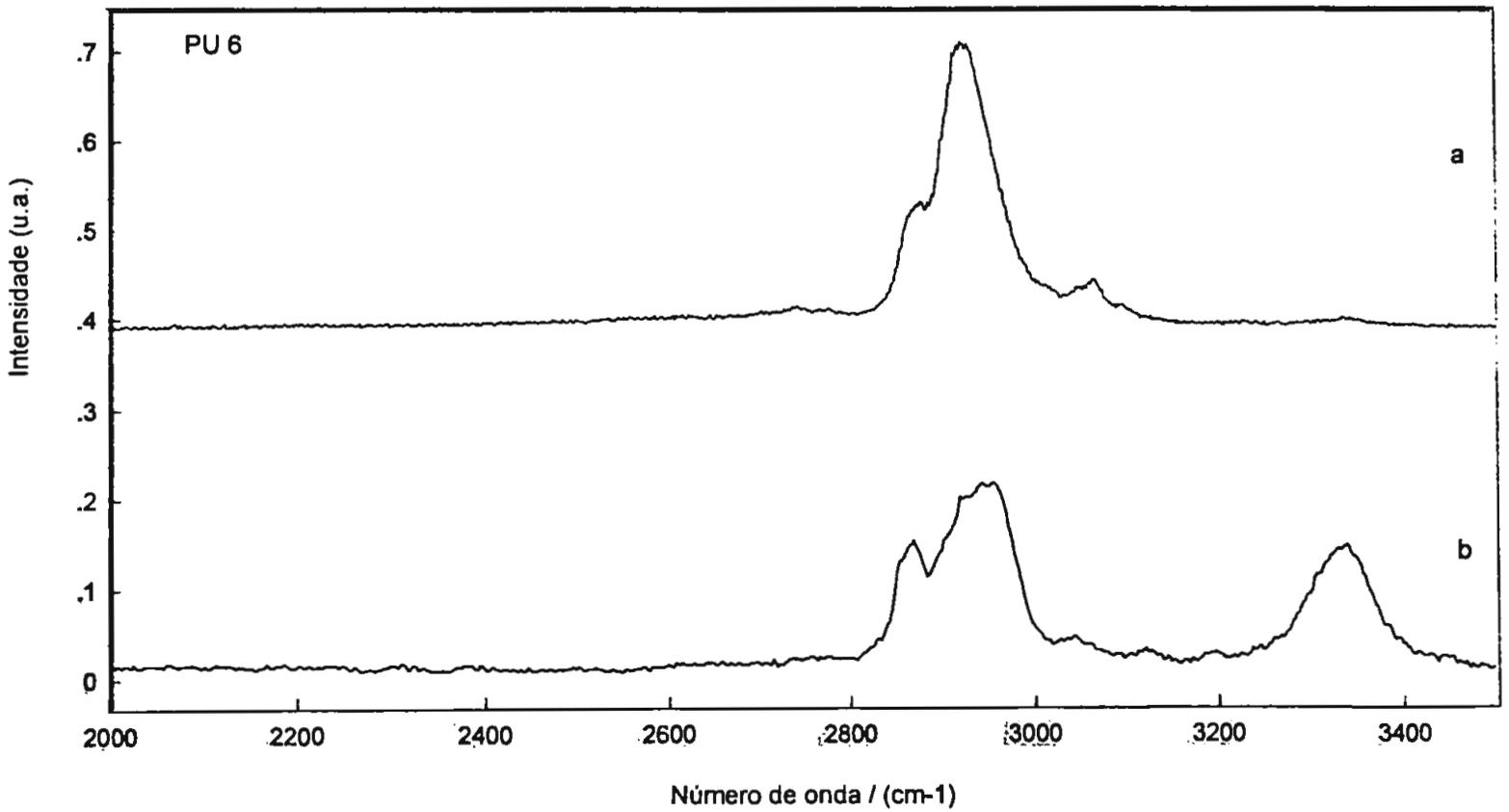
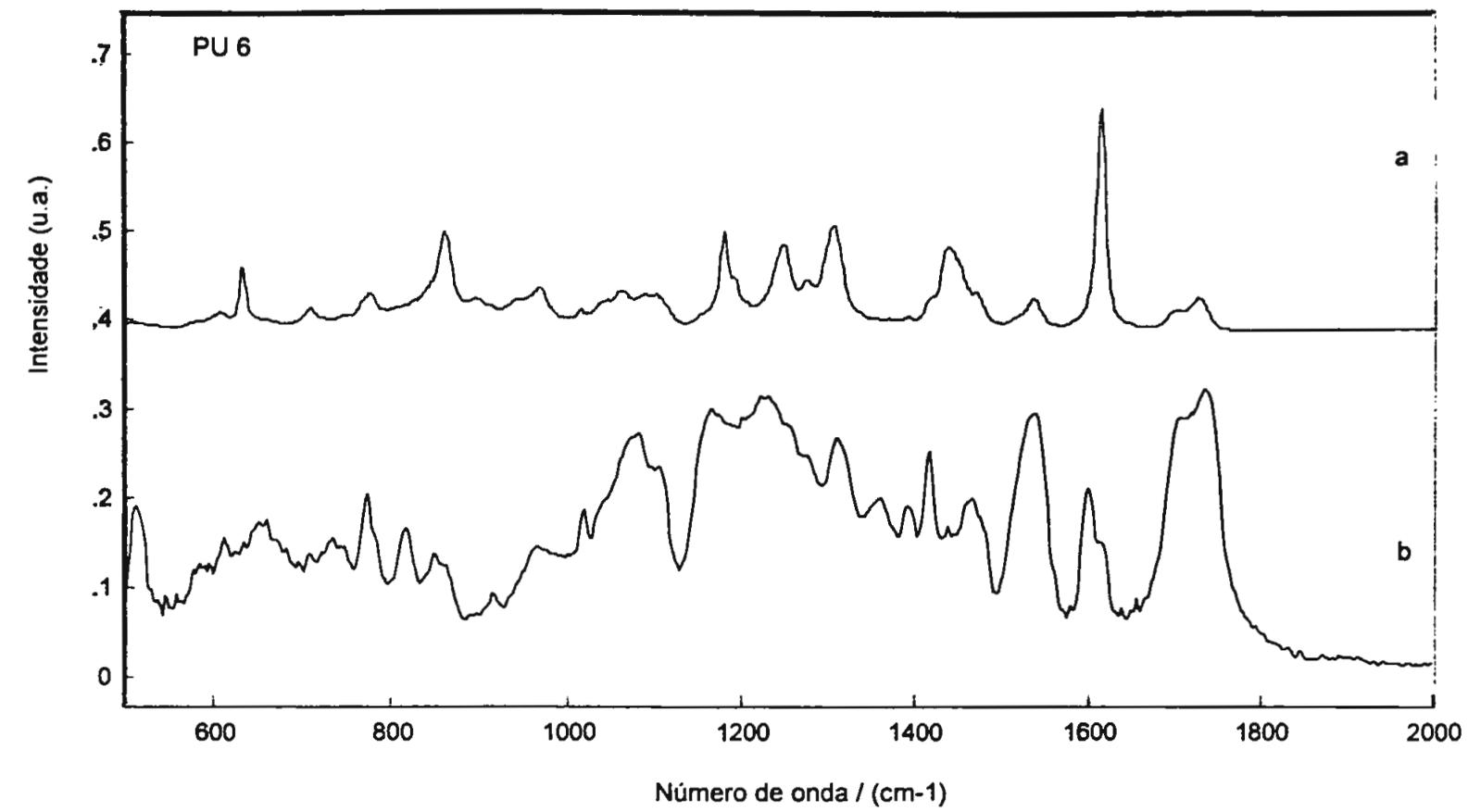


Figura 5.5. Espectros vibracionais de PU 6: (a) Raman e (b) IR.

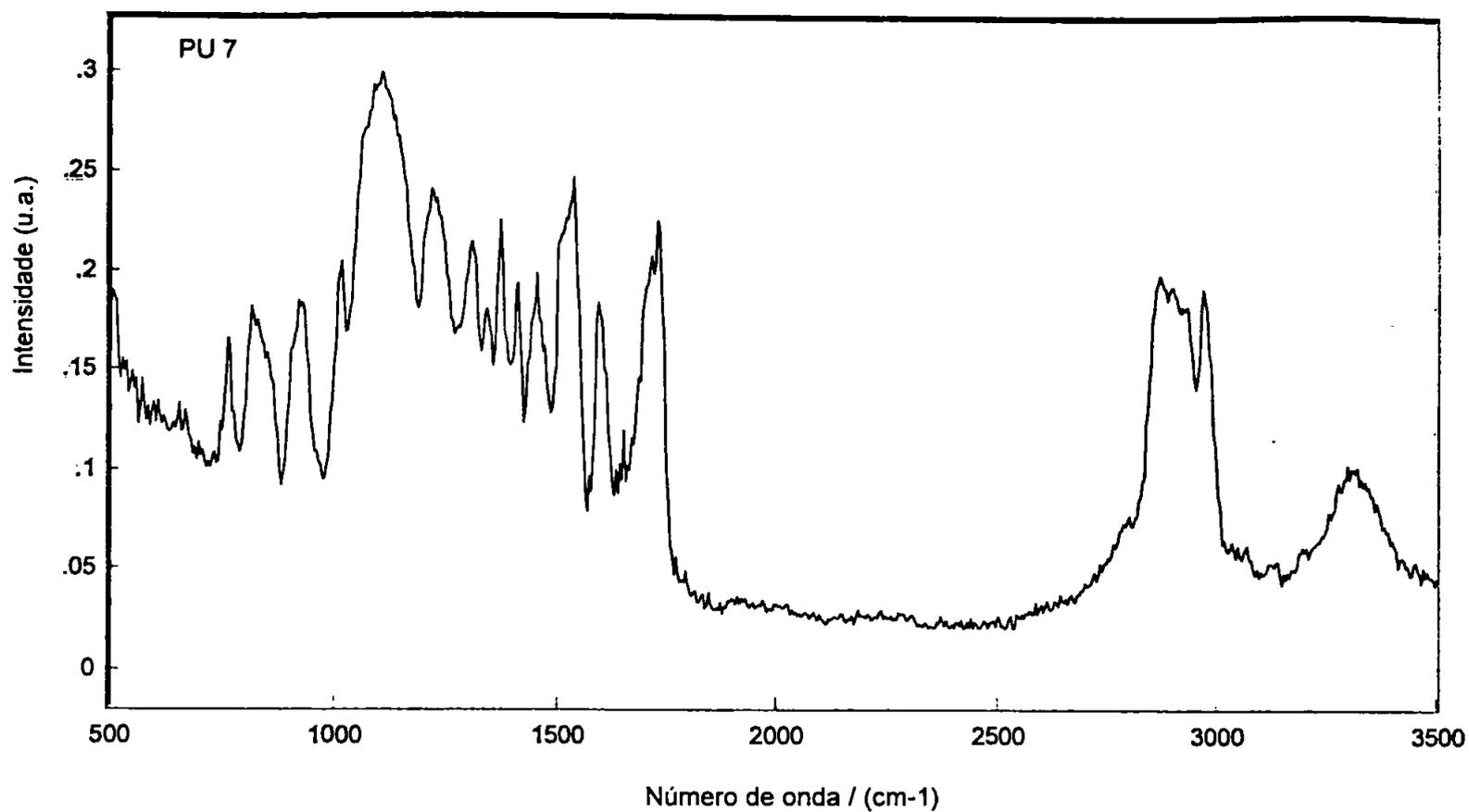


Figura 5.6. Espectro IR de PU 7.

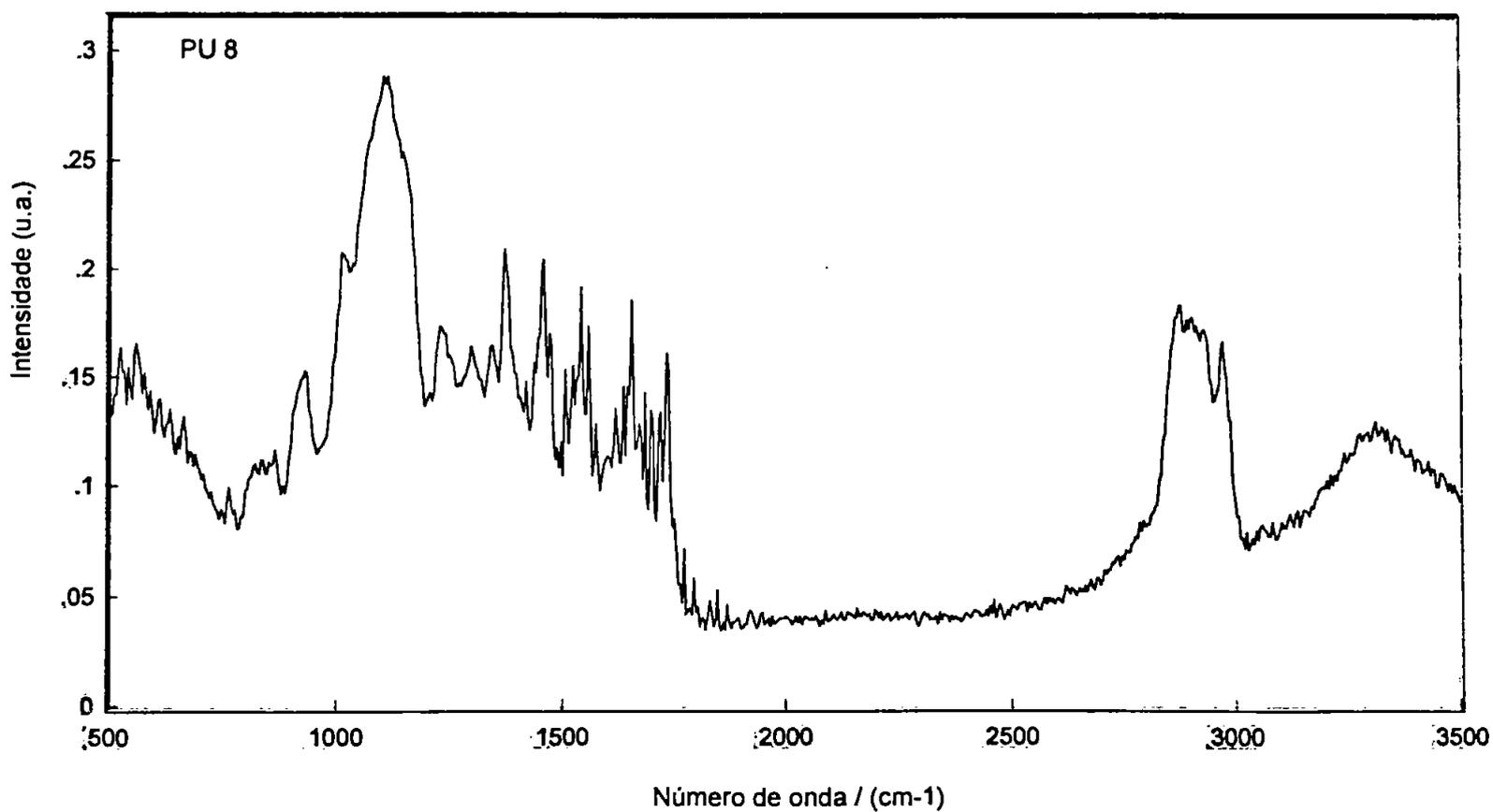


Figura 5.7. Espectro IR de PU 8.

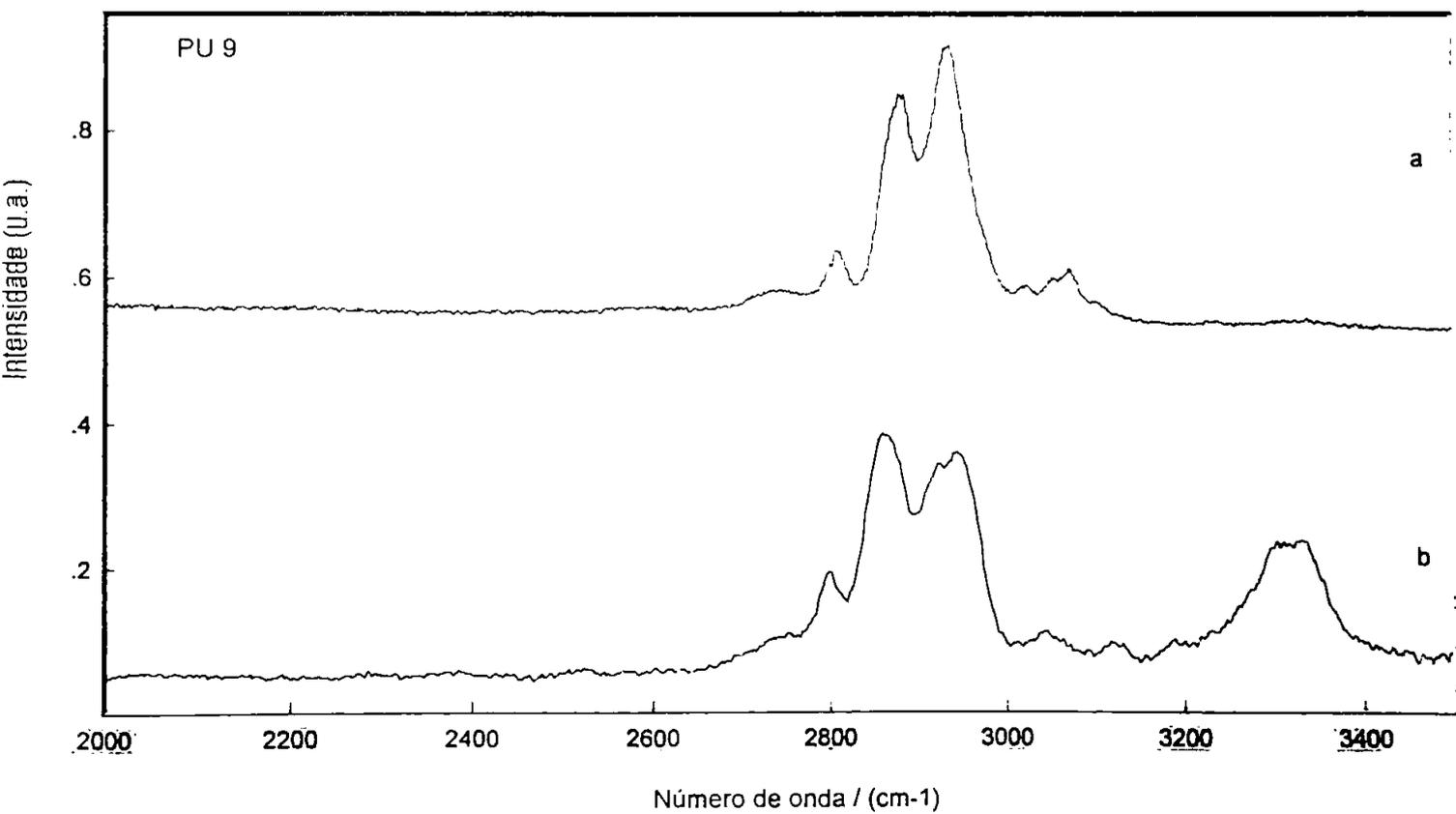
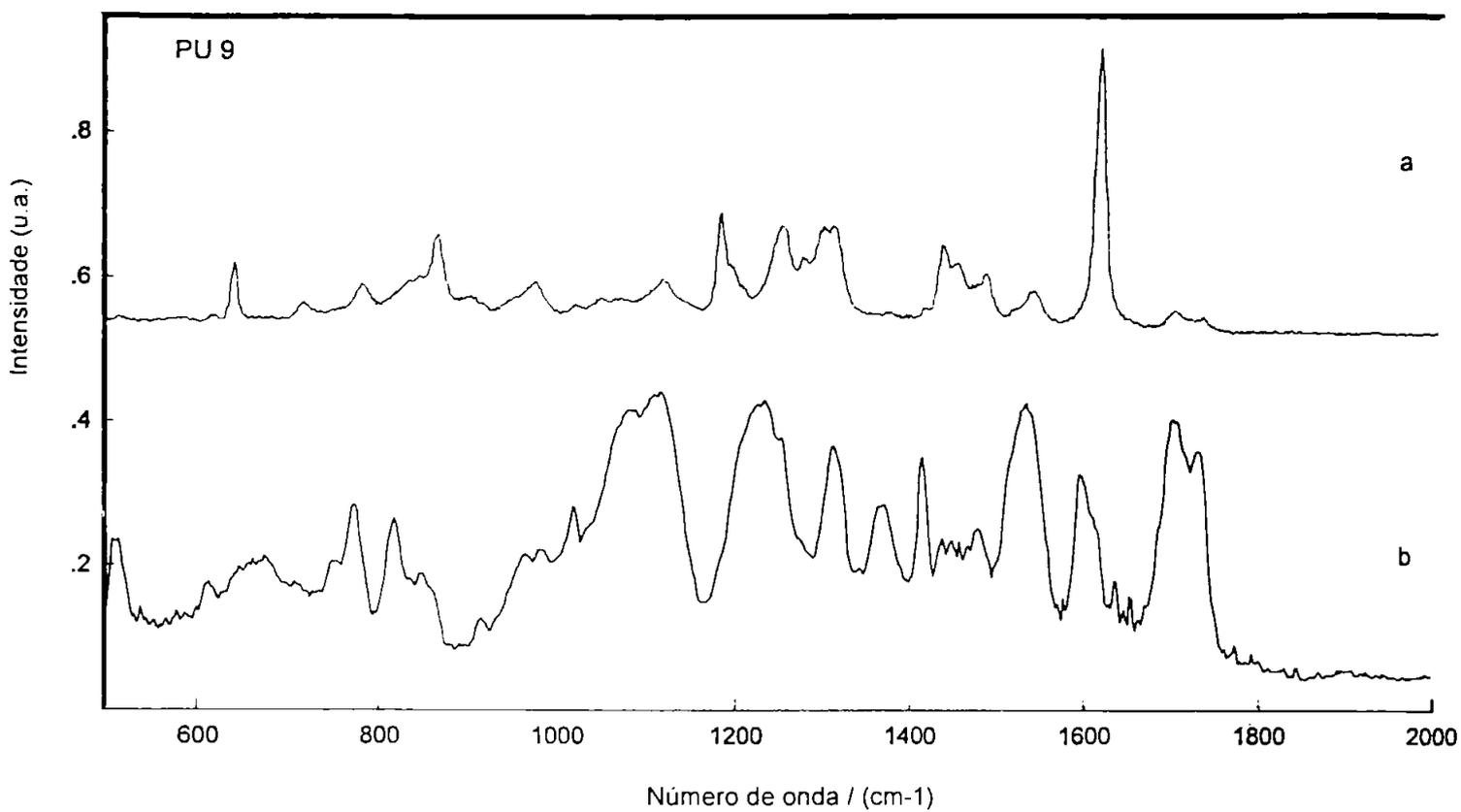


Figura 5.8. Espectros vibracionais de PU 9: (a) Raman e (b) IR.

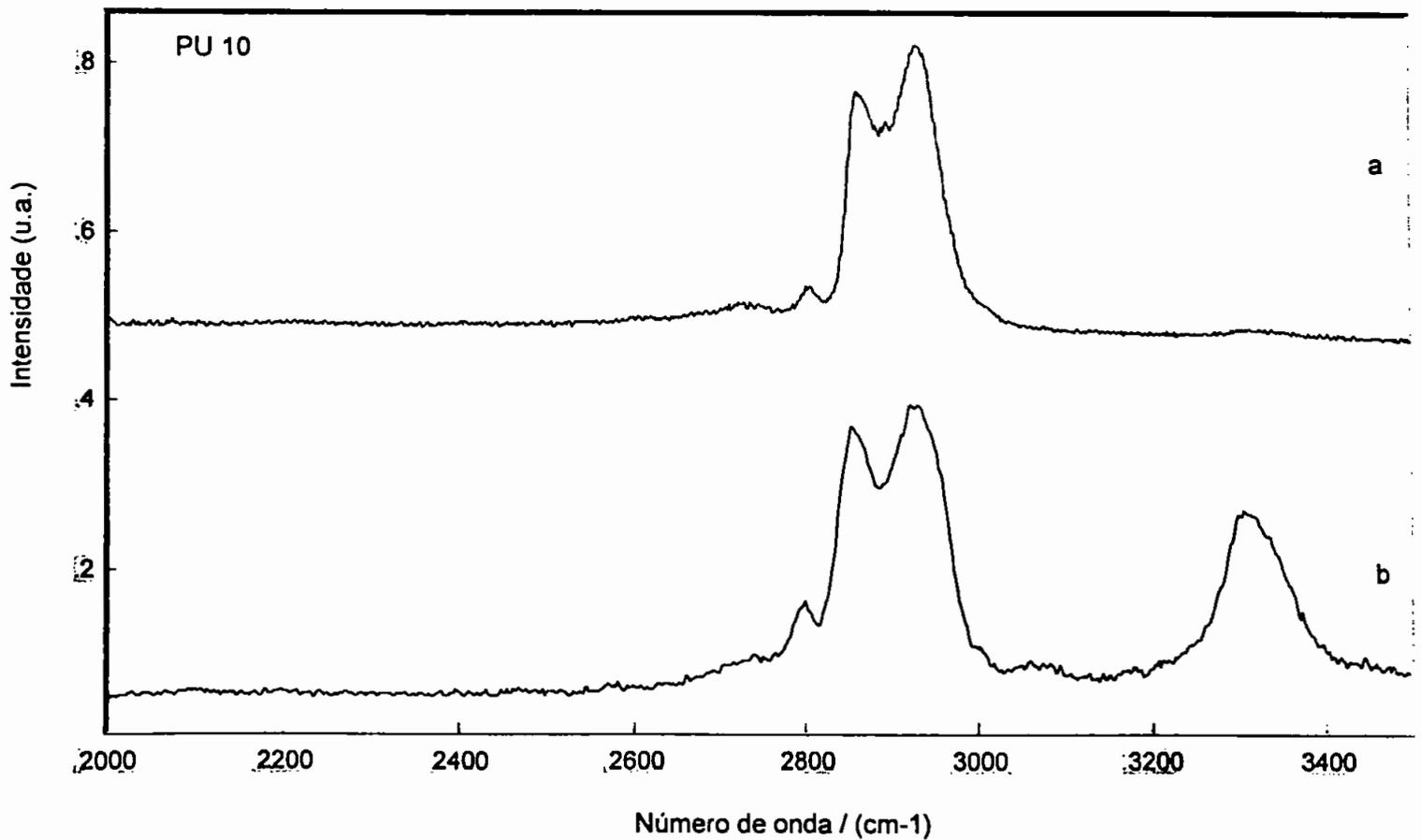
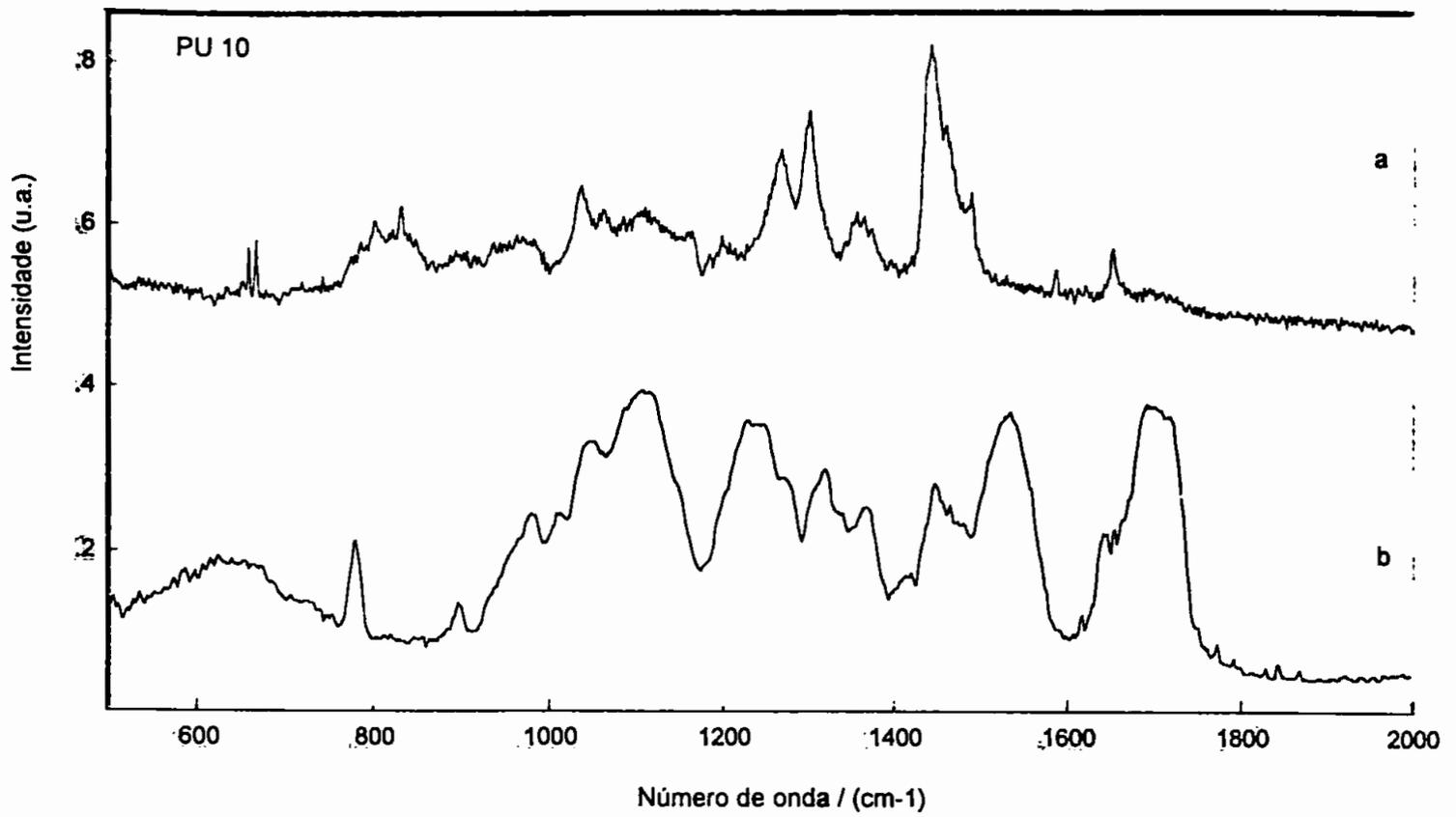


Figura 5.9. Espectros vibracionais de PU 10: (a) Raman e (b) IR.

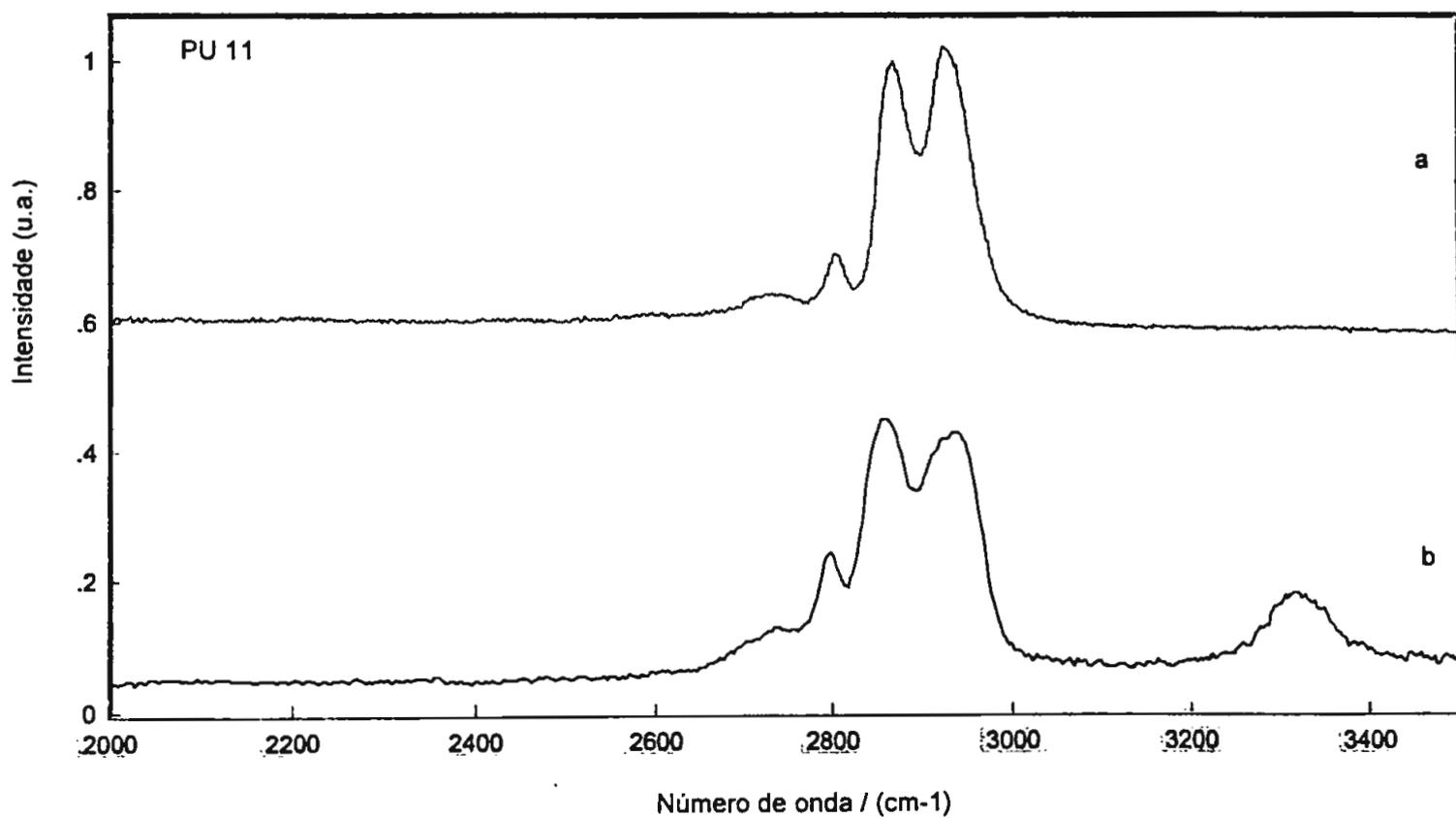
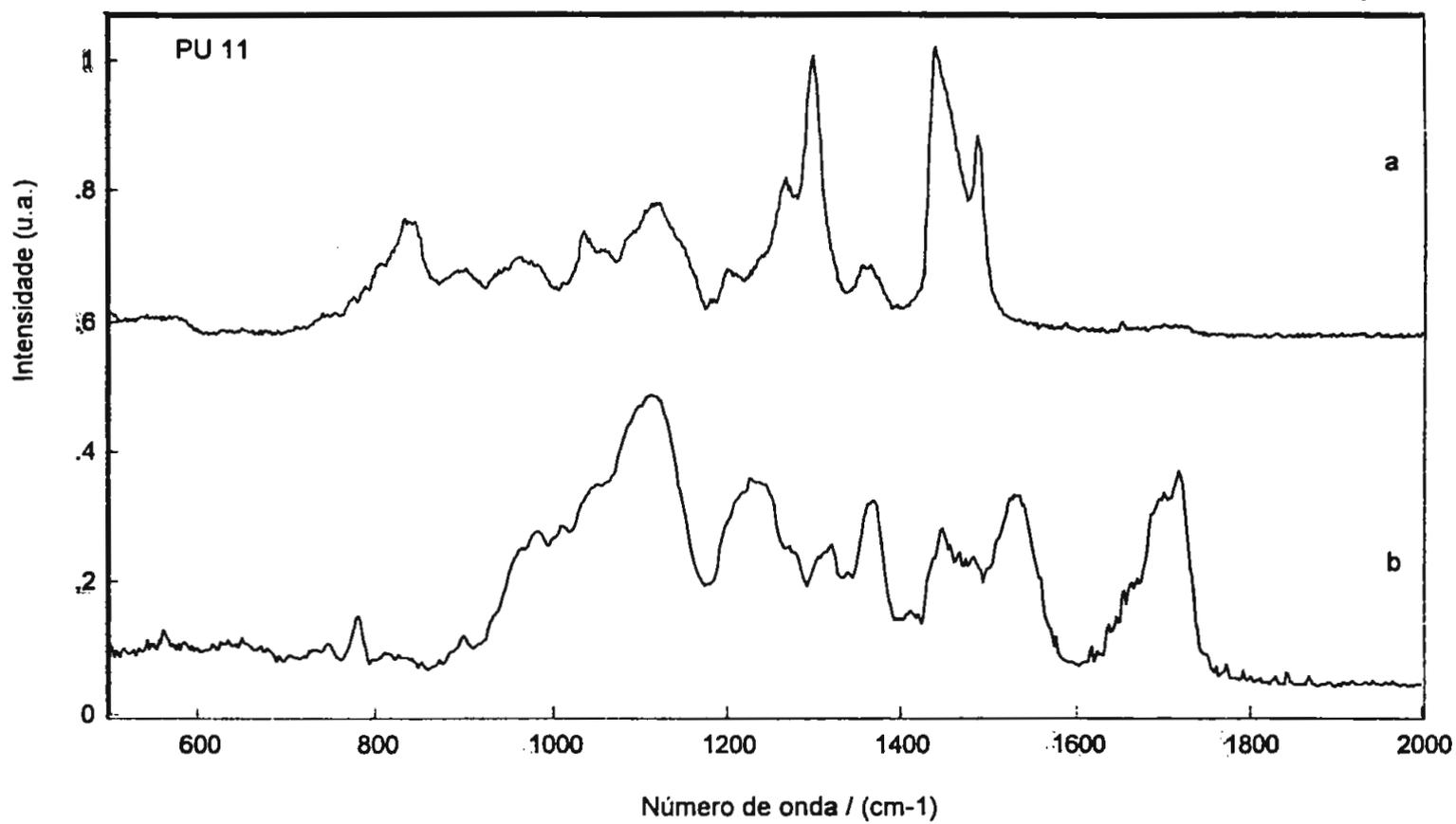


Figura 5.10. Espectros vibracionais de PU 11: (a) Raman e (b) IR.

i - Região espectral entre 450 e 1000 cm^{-1}

Esta região do espectro é muito útil para detectar a presença de bandas de compostos com anéis benzênicos e a posição de seus substituintes. Nos espectros IR de PU 1 a 9 há uma banda próxima a 820 cm^{-1} , indicando a substituição 1,4, indicativo do uso do MDI na síntese destes polímeros.

Outra banda importante é aquela em torno de 710 cm^{-1} , que pode ser assinalada como deformação angular CH do anel benzênico fora do plano ou a banda amida V, deformação angular NH fora do plano.

Outras deformações angulares do anel benzênico são a CH fora do plano próxima a 910 cm^{-1} e CH fora do plano fora de fase em 770 cm^{-1} . Outras bandas características das PUR são: amida IV, em torno de 610 cm^{-1} (deformação angular O=C-N) e amida VI (deformação angular C=O fora do plano), em torno de 560 cm^{-1} .

No caso de cicloalifáticos (cicloexano dissustituído), uma banda em 780 cm^{-1} (respiração do anel) e outra em 900 cm^{-1} (estiramento anti-simétrico do anel) indicam a sua presença nestas amostras.

ii - Região espectral entre 1000 e 2000 cm^{-1}

Nesta região estão presentes as demais bandas amida (I a III), bem como bandas dos anéis benzênico e do cicloexano. Esta região é também particularmente importante na identificação de poliésteres ou poliéteres usados na síntese das PUR.

Em torno de 1050, 1080 e 1120 cm^{-1} temos bandas de estiramento C-O-C, sendo as duas primeiras relativas aos grupos uretânicos e a última ao estiramento anti-simétrico C-O-C alifático (éter). É o caso das PU 3 a 5 e 7 a 11.

Se a banda na região de 1250 cm^{-1} [estiramento C(=O)-O] for mais intensa nos espectros IR que as do estiramento C-O-C, isto indica a presença de poliéster na cadeia de PUR. É o caso das PU 1 e 6.

Em torno de 1320 cm^{-1} tem-se uma banda de estiramento C-C do cicloexano, observada nos espectros das PU 10 e 11.

Também tem-se as bandas de "twisting" CH_2 (1210 cm^{-1}), "wagging" CH_2 [1250 cm^{-1} , mesma região do estiramento C(=O)-O], deformação angular CH_2 e CH no plano (1280 e 1310 cm^{-1} , respectivamente), "wagging" CH_2 alifático (1370 cm^{-1}) e deformação angular CH_2 alifático no plano (1450 e 1480 cm^{-1}), observadas em todos os espectros.

A banda amida III apresenta-se em 1310 cm^{-1} (estiramento C-N e deformação angular NH no plano), inativa no IR, a amida II (deformação angular NH no plano e estiramento C-N) em 1530 cm^{-1} , inativa no Raman, e a amida I (estiramento C=O) em 1730 cm^{-1} .

A banda amida III é intensificada nos espectros IR das PU 1 a 9 pela contribuição do estiramento C=C do anel benzênico, nesta mesma região. Os estiramentos C=C também apresentam bandas em 1620 e 1420 cm^{-1} , observadas para as amostras supra-citadas.

Na região da banda amida I é comum o aparecimento de um dubleto (a outra banda em torno de 1700 cm^{-1}) e muitos autores tem estudado tal fato, que é explicado pela formação de ligações de hidrogênio entre a carbonila do grupo uretânico e o hidrogênio ligado ao nitrogênio uretânico (ligação intermolecular): a banda com maior número de onda é a da carbonila livre, sem ligação de hidrogênio, e a com menor número de onda é a da carbonila com ligação de hidrogênio. Este fenômeno também é observado na região de estiramento NH (3350 cm^{-1}). O que a ligação de hidrogênio faz é enfraquecer a ligação C=O ou N-H, diminuindo portanto a frequência da vibração, que é diretamente proporcional ao número de onda.

No caso da amostra PU 1, a banda amida I apresenta-se muito mais intensa no espectro Raman que as demais amostras, devido ao estiramento C=O do poliéster se deslocar para a mesma região.

Nesta mesma região, em vez de um dubleto, há um aparecimento de um tripleto nos espectros IR das amostras PU 4 e PU 7. É possível que tenha sido utilizada alguma diamina como catalisadora na síntese destas PUR, que reagem com o isocianato formando diuréias. Isto possibilita a formação de outras ligações de hidrogênio, produzindo uma outra banda no espectro.

iii – Região entre 2700 e 3500 cm^{-1}

Esta região compreende a dos estiramentos dos CH_n ($n=1, 2$ ou 3) e do NH. Como na banda amida I, a do estiramento NH também se apresenta como um dubleto, a com maior número de onda (3340 cm^{-1}) sendo a do estiramento NH livre e a com menor número de onda ($3320\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$), a do estiramento NH com ligação de hidrogênio.

Na região entre 2800 e 2900 cm^{-1} tem-se, respectivamente, as bandas do estiramento simétrico e anti-simétrico do CH_2 . Entre 2900 e 3000 cm^{-1} tem-se as bandas do estiramento simétrico e anti-simétrico do CH_3 . Em 3050 cm^{-1} tem-se o estiramento CH do anel benzênico.

Quando comparados os espectros Raman e IR de PU 10 e 11, nota-se que o perfil destes é semelhante, apresentando contudo

algumas bandas com intensidade relativa diferente em relação à outra amostra. Na região do estiramento NH, CH₂, C=O, COC e C-C (anel) os espectros apresentam mudanças significativas. No IR, a amostra PU 10 tem um espectro com maior intensidade relativa na região do estiramento NH, C=O e C-C (anel), enquanto que o espectro de PU 11 tem uma maior intensidade relativa na região do estiramento CH₂ e COC. Estas regiões estão associadas ao segmento rígido e flexível, respectivamente. Os espectros Raman apresentam as mesmas características acima, exceto as bandas na região de estiramento C=O, se apresentarem muito fracas. Comparando-se as 3 amostras de uso biomédico, nota-se que os espectros de PU 9 apresentam duas bandas que não estão presentes nos outros dois: uma em 1415 cm⁻¹ e outra em 1600 cm⁻¹, que são bandas típicas de estiramento C=C de anel benzênico. O espectro IR da amostra PU 9, se comparado aos outros, apresenta bandas de intensidade intermediária na região do estiramento COC e NH. Na região do estiramento CH₂ a amostra apresenta intensidade menor, o que pode tentar ser explicado pelo fato do uso de isocianatos aromáticos em sua síntese, enquanto as outras duas utilizam isocianatos alifáticos.

As amostras PU 3 e PU 9 também possuem perfil espectral semelhante, com diferentes intensidades das bandas do segmento rígido e flexível, indicando que PU 3 é mais rígida que PU 9.

5.2. Termogravimetria

Comparou-se a estabilidade térmica de cada uma das amostras, dada na tabela 5.2. Algumas amostras apresentaram apenas uma etapa de decomposição (PU 6 e 8), outras duas (PU 3, 4, 10 e 11) e outras três (demais).

A amostra mais estável termicamente é a PU 1 (poliéster), enquanto que a PU 7 é a menos estável e a que apresenta maior quantidade de resíduo a 800 °C. Excetuando-se o fato de PU 8 possuir uma temperatura inicial de decomposição maior que a PU 6 (3,5 °C maior), as PUR derivadas de poliéster (PU 1 e 6) são as mais estáveis termicamente, embora uma delas apresente três etapas de decomposição (PU 1) e outra apenas uma (PU 6). Conforme demonstrado por Fambri et al.,³⁸ as PUR derivadas de poliéster são mais estáveis termicamente que as derivadas de poliéter.

Dentre os derivados de isocianatos cicloalifáticos, a PU 11 apresenta uma maior estabilidade térmica que a PU 10 e estes dados, quando relacionados aos espectros Raman e IR, indicam que esta estabilidade é devida à diferente relação entre o segmento rígido e

flexível em cada uma das amostras, sendo a PU 11 mais flexível que a PU 10.

Dos experimentos realizados, não verifica-se a estabilidade térmica estabelecida para as PUR em relação aos materiais empregados em sua síntese, como proposto por Petrovic et al.,²¹ embora outros fatores devam ser considerados como interferentes para tal avaliação, tais como: presença de catalisador, impurezas, aditivos, diferenças na relação dos segmentos e grau de separação destes.

Tabela 5.2. Temperaturas iniciais de decomposição das PUR em cada evento térmico.

Amostra	T _i 1 ^o evento/ (°C)	T _i 2 ^o evento/ (°C)	T _i 3 ^o evento/ (°C)
PU 1	342,8	382,4	456,2
PU 3	306,4	365,0	-
PU 4	296,3	348,6	-
PU 5	307,4	370,6	454,0
PU 6	314,8	-	-
PU 7	262,5	307,9	359,2
PU 8	318,3	-	-
PU 9	288,7	318,3	379,3
PU 10	291,3	359,8	-
PU 11	302,2	363,0	-

Quanto ao estudo da cinética de decomposição térmica, este foi dirigido para as amostras de uso biomédico (PU 9, 10 e 11). Calculou-se também o tempo de vida destes materiais em diferentes temperaturas. A amostra PU 9 decompõe-se em três etapas, sendo que o limite entre as duas primeiras, dado pela curva DTG (primeira derivada da perda de massa em relação à temperatura), não é bem definido. Segundo Petrovic et al.,²¹ as PUR apresentam, geralmente, duas etapas de decomposição térmica, sendo que a primeira pode se dividir em duas, mas para a finalidade dos cálculos considera-se apenas sendo uma. As tabelas 5.3 a 5.9 apresentam os resultados obtidos e as figuras 5.11 a 5.16 ilustram o comportamento das curvas TG/DTG das amostras.

Tabela 5.3. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica de PU 9 (q_i : razão de aquecimento especificada pelo operador; res.: resolução; q : razão de aquecimento mínima, T_{max} : temperatura absoluta no máximo da perda de massa).

$q_i /$ (K.min ⁻¹)	res.	$q /$ (K.min ⁻¹)	$T_{max} /$ (K)	$E_a /$ (kJ/mol)	n	log A	Etapa
20	2	10	601,1	197	3,0	16,1	1
20	3	3,3	582,8	197	1,4	16,8	1
20	4	0,40	562,1	197	1,6	16,7	1
20	5	0,29	550,8	197	0,62	17,2	1
30	2	14	603,0	212	2,1	17,7	1
30	3	2,9	590,6	212	1,7	17,9	1
30	4	0,66	570,4	212	0,98	18,2	1
30	5	0,28	555,0	212	0,55	18,5	1
1	-	1,0	554,0	101	1,1	8,00	1
2	-	2,0	573,4	101	0,54	8,53	1
5	-	5,0	596,5	101	0,91	8,15	1
10	-	10	612,8	101	0,58	8,51	1
20	2	11	681,9	177	0,87	13,4	2
20	3	6,3	661,6	177	0,71	13,6	2
20	4	1,8	656,3	177	2,2	12,7	2
20	5	0,70	627,2	177	1,6	13,0	2

(continua)

(continuação)

$q_i /$ (K.min ⁻¹)	res.	$q /$ (K.min ⁻¹)	$T_{max} /$ (K)	$E_a /$ (kJ/mol)	n	log A	Etapa
30	2	11,9	693,8	142	0,76	10,6	2
30	3	7,7	664,1	142	0,38	11,1	2
30	4	1,9	651,2	142	1,1	10,3	2
30	5	0,88	628,5	142	1,2	10,2	2
1	-	1,0	636,9	184	0	150	2
2	-	2,0	640,0	184	0	149	2
5	-	5,0	664,1	184	0	145	2
10	-	10	673,9	184	0	143	2

Desta tabela, primeiramente nota-se o efeito da resolução na razão de aquecimento e na temperatura do máximo de perda, que diminuem a medida que a resolução aumenta, de acordo com o princípio da técnica.

Quanto às energias de ativação calculadas para a primeira etapa, os valores mais concordantes são os dos experimentos com resolução e, na segunda etapa os dos experimentos a 20 °C.min⁻¹ e sem resolução, embora os valores do logaritmo decimal de A deste último apresentem uma grande discrepância.

Como ilustrado na tabela acima, a ordem de reação tem uma grande variação de valores, indo de zero a três. Reações de ordem zero são aquelas em que há a cisão dos monômeros do terminal da cadeia (depolimerização ou "unzipping"), reações de 1^a ordem são aquelas em que ocorrem quebra aleatória das ligações da cadeia principal e reações de 2^a ordem são aquelas em que dois segmentos poliméricos colidem simultaneamente e posteriormente quebram parte da cadeia (transferência intermolecular e cisão). Na literatura, não há interpretação física para reações com ordem maior que dois.

Para a aplicação da equação de Dobkowski e Rudnick,²⁹ deve-se levar em conta as aproximações de que o grau de conversão é zero e a

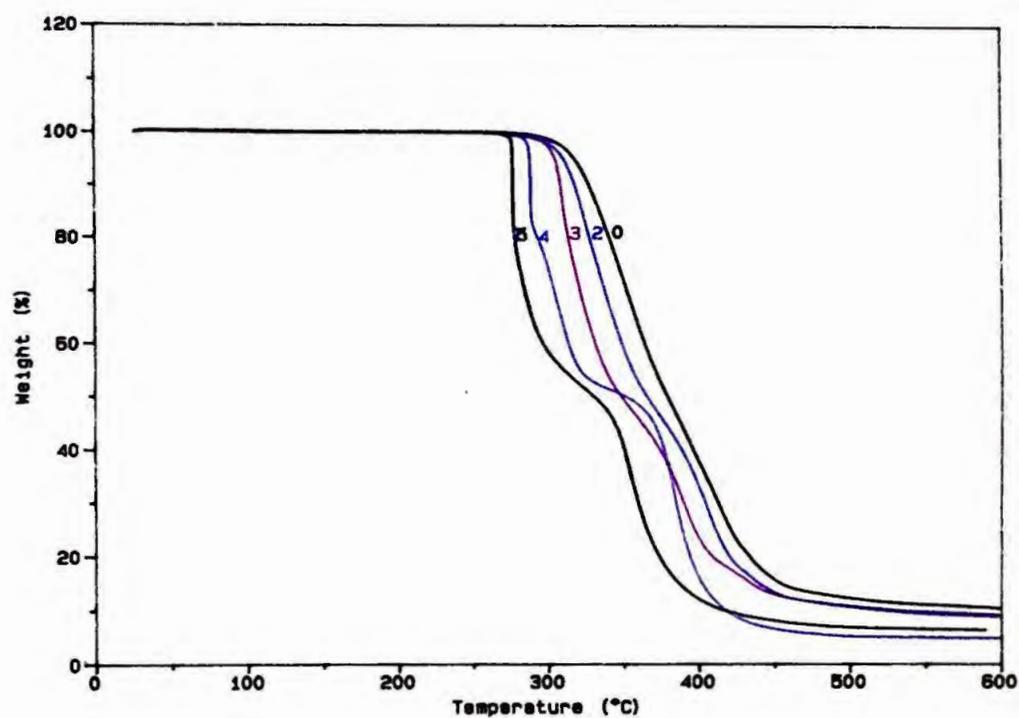


Figura 5.11. Efeito da resolução nas curvas TG de PUR (PU 9, $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, resoluções 0, 2, 3, 4 e 5).

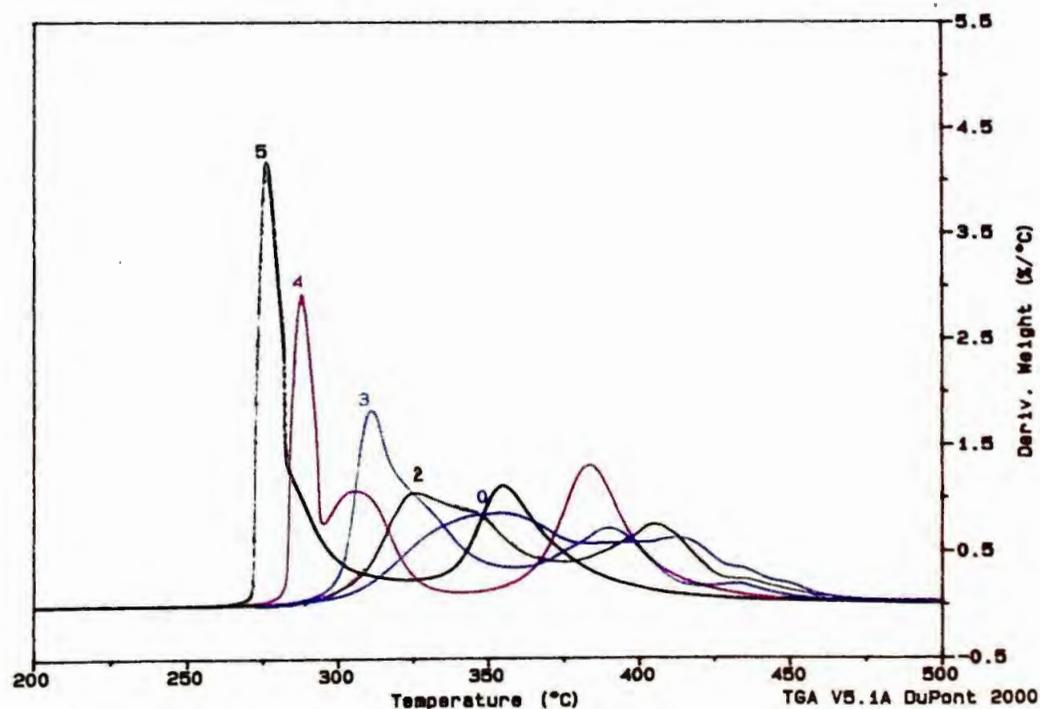


Figura 5.12. Curvas DTG de PU 9 (vide figura 5.11).

Sample: PU 9
 Size: 6.3190 mg
 Method: PU (LAERCIO)
 Comment: RAMPA DE 20°C/MIN, RES.3

TGA

File: A: PEINCTGA.03
 Operator: LAERCIO
 Run Date: 23-Jan-98 10:22

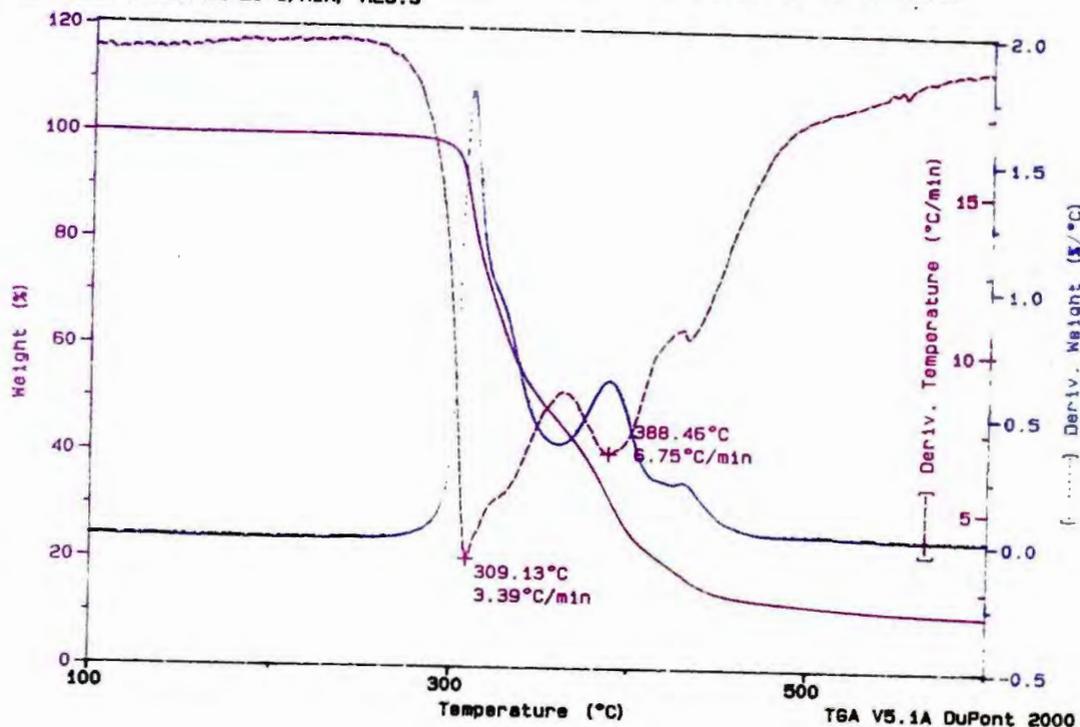


Figura 5.13. Exemplo de curvas TG, DTG e q, para a extração dos parâmetros experimentais (PU 9, 20 °C.min⁻¹, resolução 3).

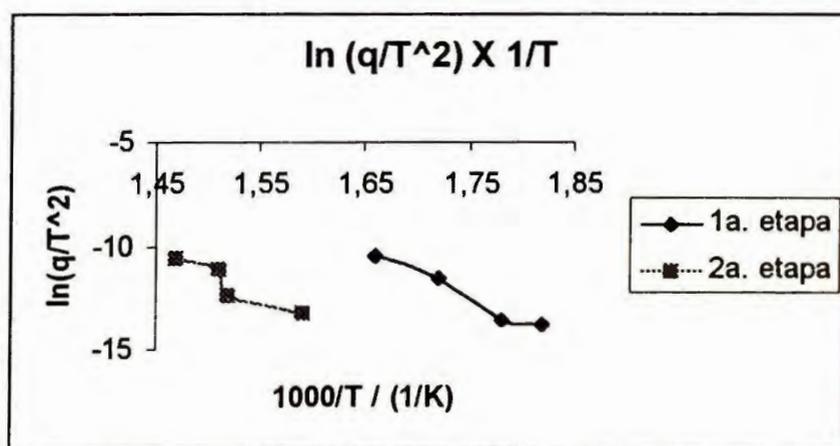


Figura 5.14. Gráficos de $\ln(q/T^2)$ vs. $1/T$ (PU 9, 20 °C.min⁻¹, resolução variável).

reação de decomposição térmica é de primeira ordem, nas condições iniciais de perda de massa.

Tabela 5.4. Dados experimentais e cálculos dos parâmetros cinéticos considerando as condições iniciais para a decomposição térmica de PU 9 (sub-índice i: inicial).

$q_i /$ (K.min ⁻¹)	res.	$T_i /$ (K)	$E_{ai} /$ (kJ.mol ⁻¹)	log A_i
1	-	542,0	174	15,7
2	-	549,6	174	15,7
5	-	557,8	174	15,7
10	-	574,6	174	15,7

Neste ponto é necessário ressaltar que o cálculo de E_{ai} e A_i não é possível de ser realizado para os experimentos com resolução, pois a temperatura inicial de decomposição em cada resolução é variada para uma mesma razão de aquecimento (nas condições iniciais, a resolução não deveria produzir efeito algum na razão de aquecimento), produzindo resultados sem significado físico (E_a negativa). A energia de ativação calculada nas condições iniciais mostrou-se maior que no máximo de perda de massa dos experimentos sem resolução e menor que para os valores com resolução.

Calculados os parâmetros para a amostra PU 9, determinou-se as condições ótimas de operação do aparelho para a aplicação do método de Seferis e Salin.²⁷ Pelos resultados mostrados na tabela 5.3 e cálculos realizados com experimentos a 10 e 40 °C.min⁻¹ e resolução variável para a segunda etapa de decomposição térmica, onde o limite entre as etapas está melhor determinado, verificou-se que os valores de energia de ativação calculados foram de 172 e 122 kJ.mol⁻¹, respectivamente, convergindo para um valor em torno de 175 kJ.mol⁻¹. Isto possibilita indicar o conjunto de experimentos a 20°C.min⁻¹ e resolução variável como o mais apropriado, visto ser mais rápido na obtenção de dados que o conjunto a 10 °C.min⁻¹.

Nas tabelas 5.5 e 5.6 encontram-se os parâmetros calculados para a amostra PU 10.

Tabela 5.5. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica de PU 10.

$q_i /$ (K.min ⁻¹)	res.	$q /$ (K.min ⁻¹)	$T_{max} /$ (K)	$E_a /$ (kJ.mol ⁻¹)	n	log A	Etapa
20	2	8,7	596,3	156	1,4	13,6	1
20	3	2,9	579,7	156	1,0	13,3	1
20	4	1,1	560,6	156	1,0	13,3	1
20	5	0,30	542,4	156	0,90	13,3	1
1	-	1,0	552,4	123	1,8	9,93	1
2	-	2,0	557,7	123	1,3	10,2	1
5	-	5,0	579,5	123	1,3	10,2	1
10	-	10	596,9	123	1,4	10,1	1
20	2	14	673,2	198	1,3	15,4	2
20	3	5,5	665,6	198	1,2	15,3	2
20	4	3,6	652,0	198	1,7	15,6	2
20	5	1,2	634,4	198	1,8	15,6	2
1	-	1,0	622,8	153	1,6	11,8	2
2	-	2,0	637,0	153	1,5	11,8	2
5	-	5,0	649,0	153	1,2	11,6	2
10	-	10	676,8	153	1,1	11,6	2

Nota-se que os valores de energia de ativação e fator de frequência calculados dos experimentos com resolução são maiores que os dos experimentos sem resolução. Quanto à ordem de reação, há uma grande variação entre 0,9 e 1,8 para a primeira etapa e 1,1 e 1,8 para a segunda, o que pode indicar que a reação varie entre um mecanismo de decomposição e outro (entre primeira e segunda ordem).

Tabela 5.6. Dados experimentais e cálculos dos parâmetros cinéticos considerando as condições iniciais para a decomposição térmica de PU 10.

$q_i /$ (K.min ⁻¹)	res.	$T_i /$ (K)	$E_{ai} /$ (kJ.mol ⁻¹)	log A_i
1	-	524,4	113	10,0
2	-	534,0	113	10,0
5	-	552,8	113	10,0
10	-	566,5	113	10,0

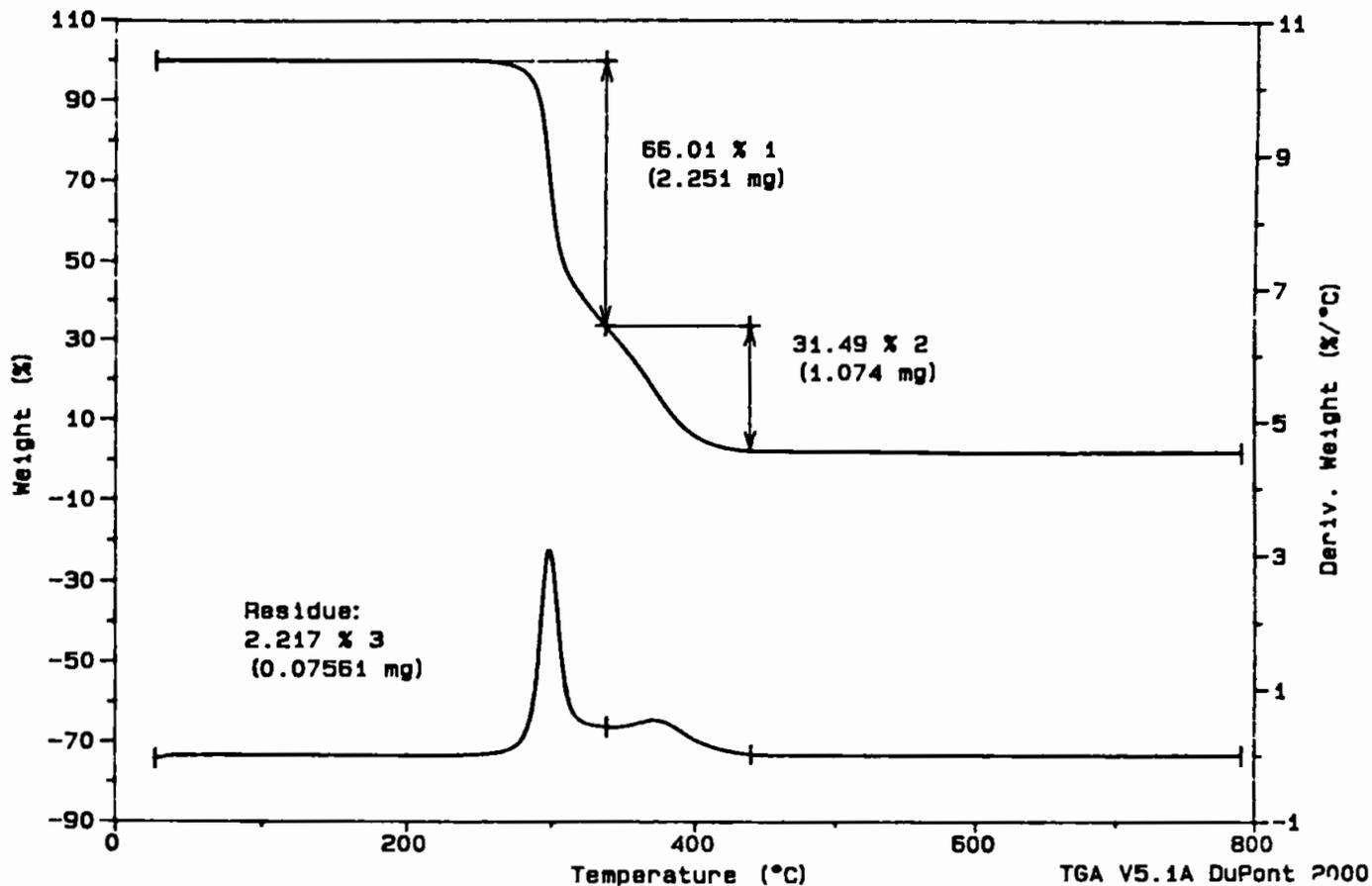


Figura 5.15. Curvas TG e DTG de PU 10, $q = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, resolução 3.

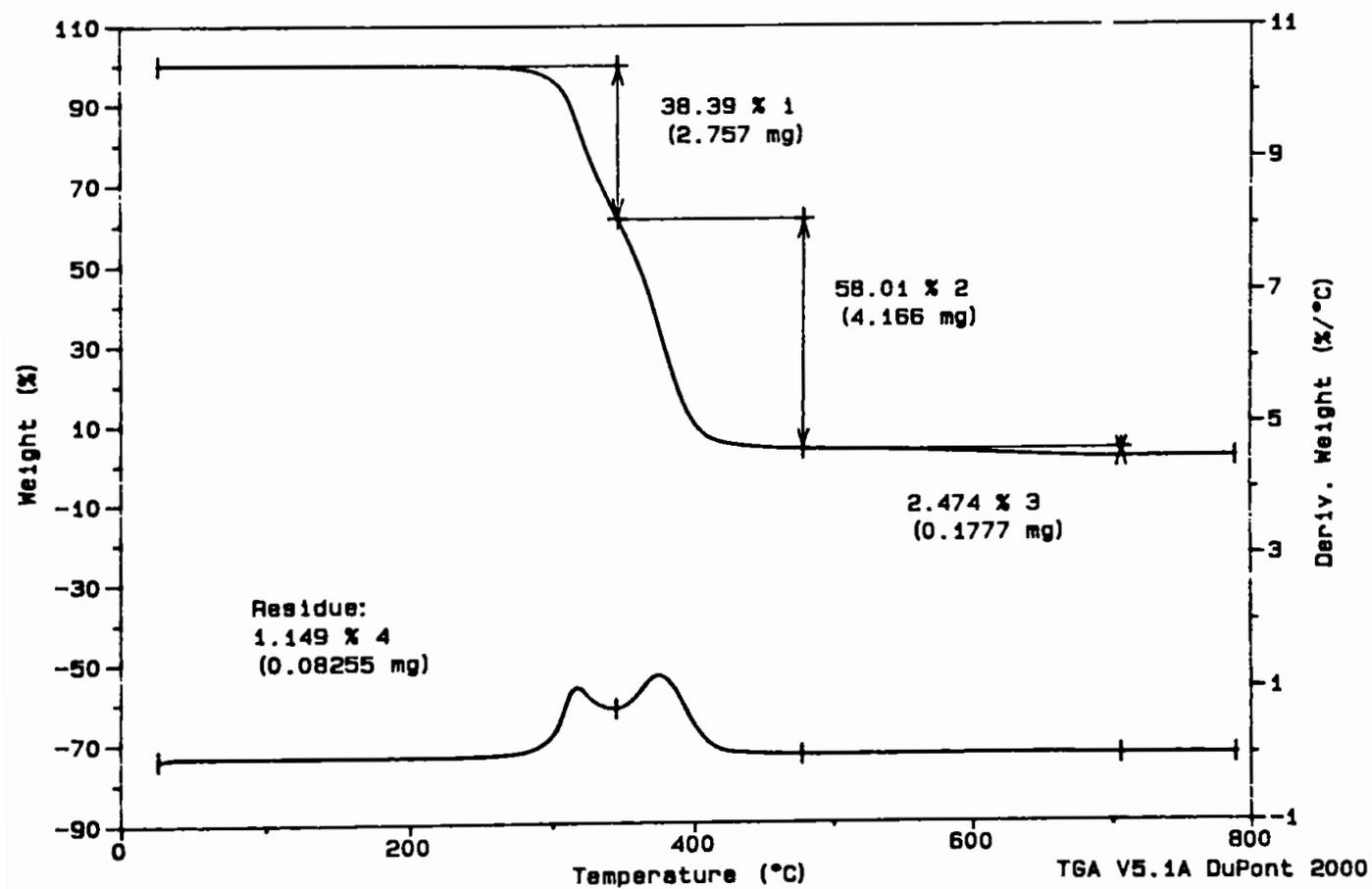


Figura 5.16. Curvas TG e DTG de PU 11, $q = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, resolução 3.

Diferentemente do que ocorreu para a amostra PU 9, os valores de energia de ativação calculados nas condições iniciais são menores que os do máximo de perda de massa dos experimentos com e sem resolução.

Nas tabelas 5.7 e 5.8 estão os parâmetros calculados para a amostra PU 11.

Tabela 5.7. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados para a decomposição térmica de PU 11.

$q_i /$ (K.min ⁻¹)	res.	$q /$ (K.min ⁻¹)	$T_{max} /$ (K)	$E_a /$ (kJ.mol ⁻¹)	n	log A	Etapa
20	2	12	603,8	151	1,7	12,5	1
20	3	5,8	587,8	151	1,2	12,7	1
20	4	1,6	569,2	151	2,2	12,3	1
20	5	0,70	551,3	151	1,3	12,7	1
1	-	1,0	537,2	108	0,90	9,18	1
2	-	2,0	561,2	108	1,6	8,75	1
5	-	5,0	575,8	108	0,75	9,32	1
10	-	10	592,3	108	0,76	9,31	1
20	2	9,4	663,5	203	1,6	15,4	2
20	3	4,7	644,0	203	1,2	15,7	2
20	4	2,4	632,1	203	1,4	15,5	2
20	5	0,82	623,3	203	2,5	15,1	2
1	-	1,0	623,6	151	1,4	11,1	2
2	-	2,0	632,6	151	1,3	11,2	2
5	-	5,0	651,1	151	0,96	11,4	2
10	-	10	673,8	151	0,83	11,5	2

Como no caso da amostra PU 10, as energias de ativação calculadas para os experimentos que utilizam resolução são maiores que os sem resolução e há uma variação da ordem de reação entre 0,83 e 2,5, maior que a variação de PU 10.

Comparando-se os valores de energia de ativação entre PU 10 e PU 11 para cada uma das etapas de decomposição, nota-se que na primeira etapa os que mais se aproximam são os dos experimentos com resolução; na segunda, todavia, nota-se que os dos experimentos com e sem resolução estão próximos.

Tabela 5.8. Dados experimentais e cálculos dos parâmetros cinéticos considerando as condições iniciais para a decomposição térmica de PU 11.

$q_i /$ (K.min ⁻¹)	res.	$T_i /$ (K)	$E_{ai} /$ (kJ.mol ⁻¹)	log A_i
1	-	516,8	128	11,7
2	-	539,2	128	11,7
5	-	542,1	128	11,7
10	-	556,7	128	11,7

Como no caso de PU 9, a amostra PU 11 apresentou energia de ativação no máximo de perda de massa menor que a calculada nas condições iniciais dos experimentos sem resolução e maior nos experimentos com resolução.

Quanto ao tempo de vida dos polímeros, a tabela 5.9 apresenta os resultados calculados em algumas temperaturas de uso destes: 25 °C (temperatura ambiente), 37 °C (temperatura corporal), 40 °C (febril), 100 e 150 °C (processamento).

Tabela 5.9. Comparativo dos tempos de vida das PUR biomédicas em diferentes temperaturas.

$T /$ (°C)	$t_{PU\ 9}$	$t_{PU\ 10}$	$t_{PU\ 11}$
25	10^9 anos	10^4 anos	10^5 anos
37	$7 \cdot 10^7$ anos	$2 \cdot 10^3$ anos	$2 \cdot 10^4$ anos
40	$4 \cdot 10^7$ anos	10^3 anos	10^4 anos
100	10^3 anos	1 ano	4 anos
150	1 ano	6 dias	10 dias

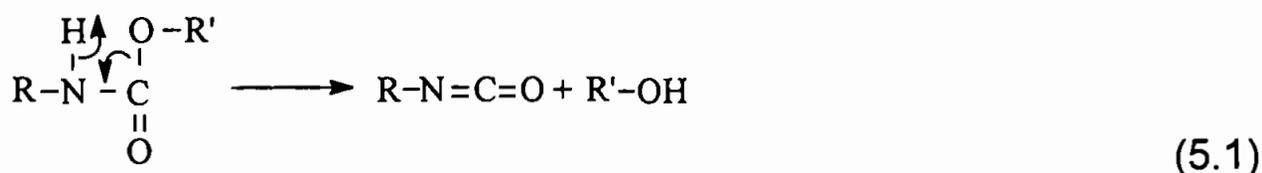
Há uma grande diferença na estabilidade térmica das PUR, sendo que a composta por isocianato aromático (PU 9) é a mais estável, contrariando o observado por Petrovic et al.²⁰ Mais uma vez cabe ressaltar que o uso de algum aditivo pode interferir neste processo de avaliação. Outro ponto que deve ser levado em conta é que estes tempos de vida são relativos à condição de atmosfera inerte e bem distantes das condições de uso real do polímero, que está sujeito a deformações mecânicas, reações químicas com compostos aos quais são colocados em contato, dentre outros fatores. A extrapolação de dados a altas temperaturas para outras temperaturas mais baixas, embora muito empregada em testes de avaliação de tempo de vida de materiais poliméricos, nem sempre é adequada, pois não leva em conta que ocorra alguma transição de fase neste intervalo que provoque

mudança do mecanismo de decomposição ou que este também possa variar com a temperatura.³⁹

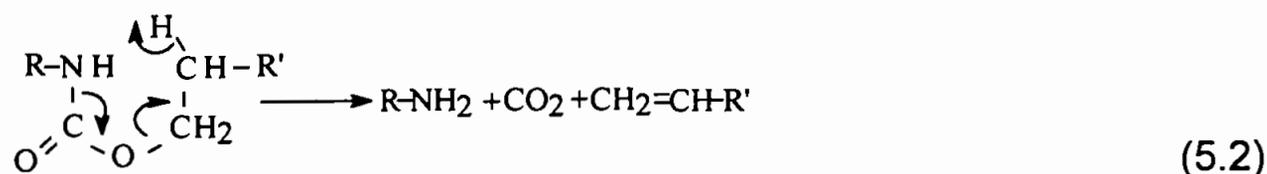
Segundo Kutty et al.,⁴⁰ a decomposição térmica das PUR poliéter, dada nas curvas TG, apresenta apenas 2 etapas, embora em sua curva TG apareça um pequeno ombro da primeira etapa, perfazendo 3 etapas. As temperaturas de decomposição térmica observadas, no entanto, se apresentam menores que as observadas neste trabalho, fato explicado pela possível diferença de estrutura da PUR.

Na literatura, existem alguns mecanismos propostos pelos quais as PUR podem decompor-se termicamente:^{21, 41}

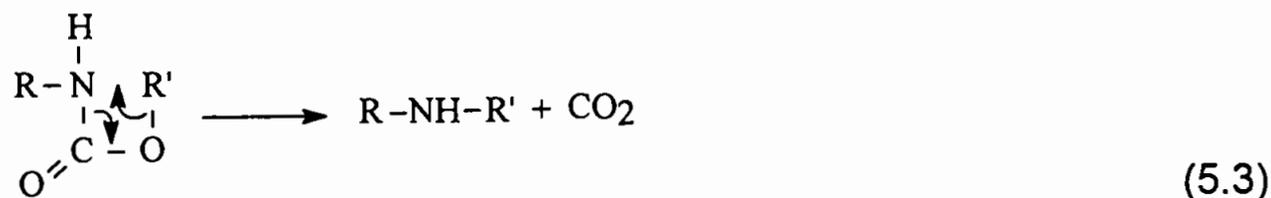
1) cisão (dissociação, formando os precursores):



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



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



O mecanismo mais aceito, no entanto é o (5.1), que é a reação inversa da polimerização da PUR.

Pelo observado através dos resultados de espectroscopia Raman e IR, pelo perfil das curvas TG e pelos valores de energia de ativação

serem muito próximos, a decomposição das amostras PU 10 e PU 11 deve estar seguindo o mecanismo proposto por Petrovic et al.,²¹ que é semelhante ao (5.1), sendo que a primeira etapa de perda de massa está relacionada a cisões no segmento flexível e a segunda etapa a cisões no segmento rígido. Segundo Petrovic et al.²¹ este mesmo mecanismo é válido para as PUR que possuam isocianato aromático em sua estrutura, o que foi também observado para as amostras que possuem isocianato cicloalifático. Quanto ao mecanismo de decomposição térmica da amostra PU 9 pode ser que o que esteja ocorrendo seja semelhante, embora Grassie et al.⁴¹ tenham reportado que possa ocorrer uma série de reações paralelas diferentes em amostras com estrutura semelhante.

Existem muitas discussões na literatura a respeito da cinética de decomposição térmica de sólidos.^{39, 42-44} Um dos pontos controversos é que os modelos desenvolvidos para tais estudos fazem uso dos mesmos parâmetros de cinética de reações em fase gasosa. Outra é o uso da cinética isotérmica ou não-isotérmica ou da aplicação de um método integral ou derivado para os cálculos dos parâmetros cinéticos. Há ainda aqueles que acreditam que os parâmetros cinéticos possuem somente um significado matemático, sem significado físico algum.

O uso da função simplificada de $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, pode não refletir o comportamento cinético das amostras consideradas. Outro ponto questionado é se a equação de Arrhenius descreve adequadamente a decomposição térmica das amostras.

5.3. Calorimetria exploratória diferencial

As curvas DSC das PUR estudadas estão ilustradas nas figuras 5.17 a 5.21 (somente a segunda corrida de aquecimento/resfriamento). Foram analisadas as duas corridas de aquecimento e as duas de resfriamento. A primeira curva de aquecimento é usada, em geral, para eliminar a chamada história térmica da amostra, isto é, eliminar tensões a qual a amostra foi submetida durante seu processamento; esta relaxação de tensões no primeiro aquecimento desaparece no segundo, permanecendo somente as transições não relacionadas à história térmica.

A amostra PU 1 apresenta dois eventos endotérmicos muito próximos, chegando a se superpor, na região de 20 – 50 °C e uma transição exotérmica em 20,6°C. Martin et al.¹⁹ associaram esta primeira transição à transição vítrea do segmento flexível de um poliéster. Entretanto, o perfil da curva obtida é diferente, indicando um outro comportamento térmico da amostra. Uma tentativa de correlacionar

estas duas primeiras transições seria que em uma delas pode estar ocorrendo uma fusão de alguma microestrutura do segmento flexível, também proposto por Martin et al.¹⁹ Esta PUR tem um poliálcool poliéster em sua estrutura e pode ocorrer interações (ligações de hidrogênio) que facilitem a ocorrência de regiões cristalinas no segmento flexível. Seymour et al.⁴⁵ e Chen et al.⁴⁶ sugeriram que, também relacionada a uma destas primeiras transições endotérmicas, esta transição pode ser uma relaxação entálpica. A transição exotérmica deve estar relacionada à cristalização da amostra, cuja temperatura é muito próxima aos eventos endotérmicos.

A PU 3 apresenta uma transição endotérmica em 149,5 °C e outra exotérmica em 160,1 °C. Segundo Martin et al.,¹⁹ a primeira transição estaria relacionada à fusão dos cristalitos do segmento rígido. Seymour et al.⁴⁵ e Chen et al.⁴⁶ indicam que esta transição deve estar relacionada à mistura do segmento rígido e flexível. A transição exotérmica está relacionada à cristalização da amostra. Deve-se notar que estas duas transições são largas, indicando que o tamanho dos cristalitos é diferente.

A amostra PU 4 apresenta uma única transição endotérmica, larga, em 166,4 °C, que deve estar relacionada à mistura do segmento rígido e flexível ou fusão dos cristalitos do segmento rígido.

A amostra PU 5 apresenta uma endoterma na região de 165 °C, somente no primeiro aquecimento, que deve estar relacionada a um fenômeno de relaxação de tensões.

A amostra PU 6 apresenta uma transição endotérmica em 130,6 °C, larga, relacionada à mistura do segmento rígido e flexível ou fusão das estruturas cristalinas do segmento rígido, e uma transição exotérmica em 74,6 °C, relacionada à cristalização da amostra.

Em PU 7, observa-se apenas uma endoterma em 116 °C no primeiro aquecimento, não observado no segundo. Da mesma forma que a amostra PU 5, isto deve ser um fenômeno de relaxação de tensões. A amostra PU 8 possui o mesmo comportamento, em temperatura diferente.

A curva DSC da amostra PU 9 apresenta uma transição endotérmica em 134 °C (mistura dos segmentos rígido/flexível ou fusão dos cristalitos do segmento rígido) e uma exotérmica em 85,9 °C (cristalização), ambas largas.

As curvas DSC das amostra PU 10 e PU 11 mostram endotermas em 56 °C para a primeira e 75 °C e 135 °C para a segunda, no primeiro aquecimento e que não estão presentes no segundo, devido provavelmente à relaxação de tensões.

Com um tratamento térmico, as transições atribuídas à relaxação entálpica e à mistura dos segmentos rígido e flexível tendem a se

deslocarem para temperaturas mais altas, podendo atingir a temperatura de outra transição. Neste caso, um tratamento térmico deslocaria a relaxação entálpica para a região da mistura de segmentos e um tratamento térmico posterior deslocaria estes para a região de fusão dos cristalitos (acima de 200 °C).

Com as observações feitas, conclui-se que as amostras PU 5, 7, 8, 10 e 11 são totalmente amorfas enquanto que as outras devem possuir um certo grau de cristalinidade. A que apresenta maior cristalinidade, dadas pelos valores de ΔH_m de fusão (tabela 5.10) é a PU 1. O valor de ΔH_m de PU 3 é maior que o de PU 9 (semelhantes estruturalmente), o que pode ser explicado pela PU 3 possuir um grau de cristalinidade maior em virtude desta ser mais rígida. Quanto ao fenômeno da transição endotérmica acima de 120 °C, há uma certa controvérsia quanto à sua explicação na literatura. Todavia para a mistura dos segmentos rígido e flexível, se não houver regiões cristalinas no segmento rígido, a mistura ocorrerá por efeito da temperatura; se houver, pode também ocorrer a mistura após a fusão de tais regiões. A tabela 5.10. sumariza as temperaturas de transição e as entalpias envolvidas.

Tabela 5.10. Temperaturas de transição e entalpias envolvidas.

Amostra	$T_{te1}/(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m/(\text{J.g}^{-1})$	$T_{te2}/(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m/(\text{J.g}^{-1})$	$T_c/(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_c/(\text{J.g}^{-1})$
PU 1	*	*	42,6	48,2**	20,6	47,5
PU 3	149,5	5,59	-	-	160,1	2,99
PU 4	166,4	1,12	-	-	-	-
PU 6	130,6	3,81	-	-	74,6	4,43
PU 9	134,4	3,38	-	-	85,9	5,16

T_{tex} : temperatura de transição endotérmica (x=1: primeira transição, x=2: segunda transição); T_c : temperatura de cristalização.

* não foi possível determinar

** ΔH expresso em termos das duas transições (sub-índices: m = fusão ou mistura dos segmentos, c = cristalização).

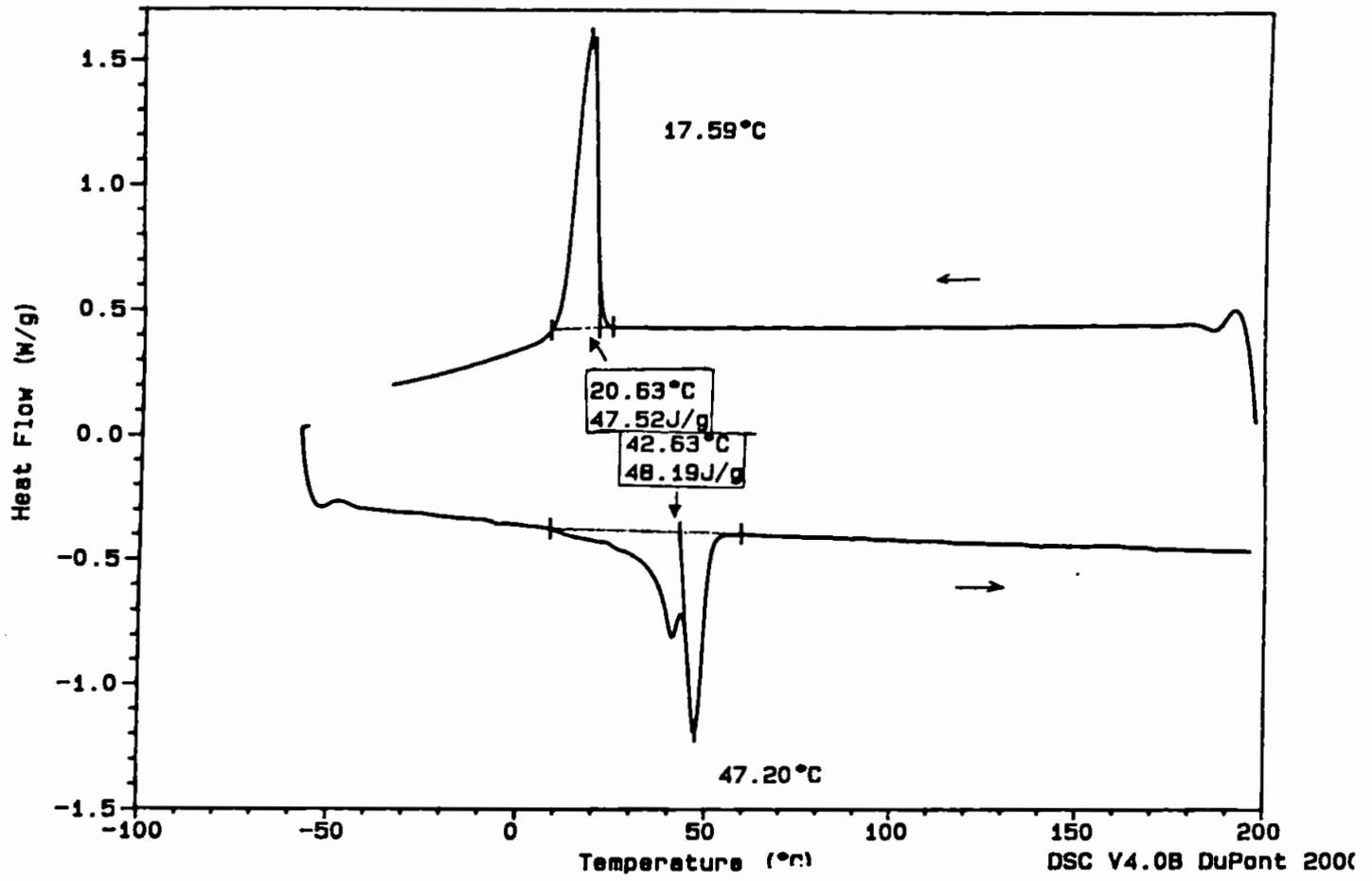


Figura 5.17. Curvas DSC de PU 1 (2^a corrida).

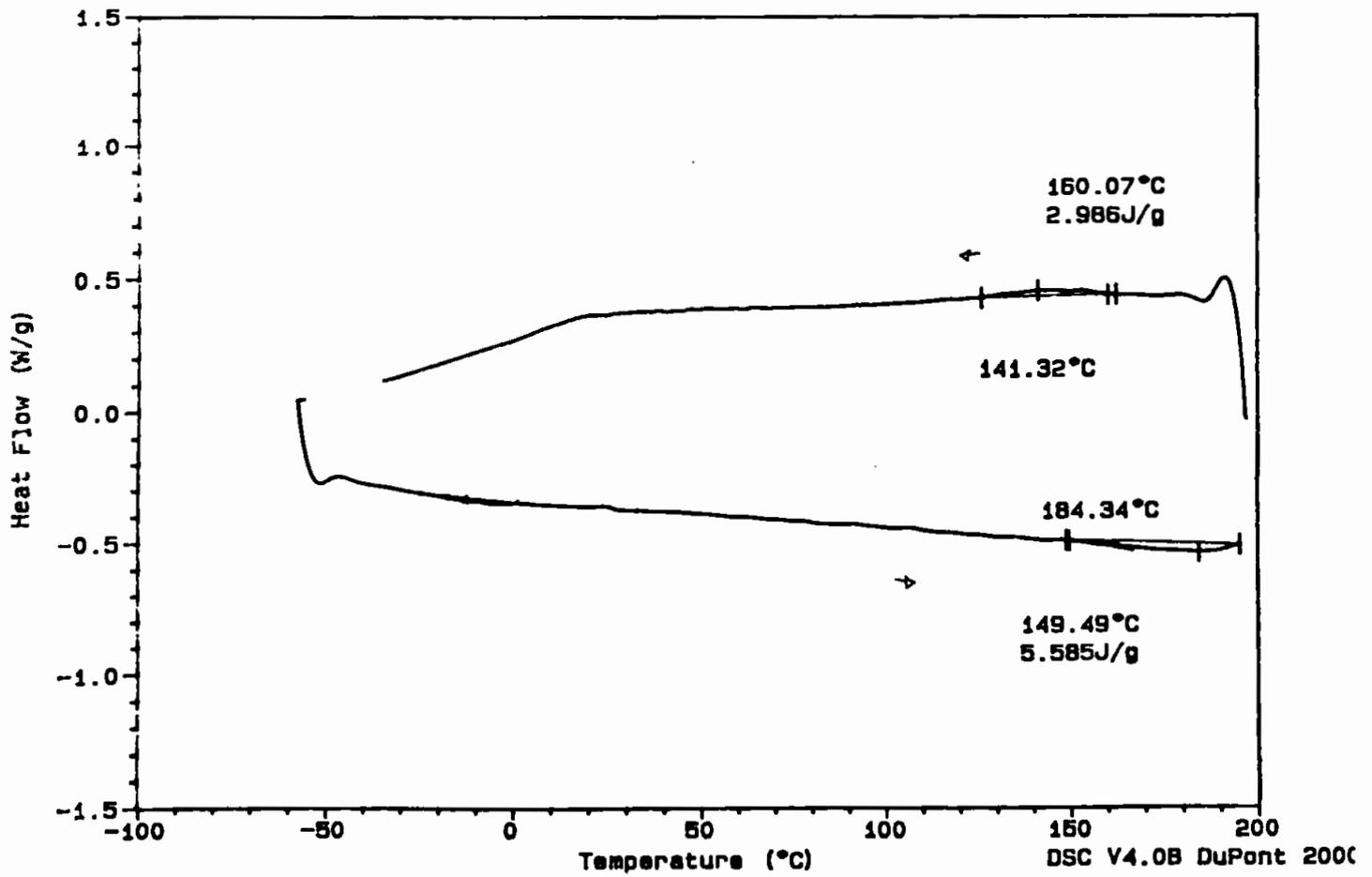


Figura 5.18. Curvas DSC de PU 3 (2^a corrida).

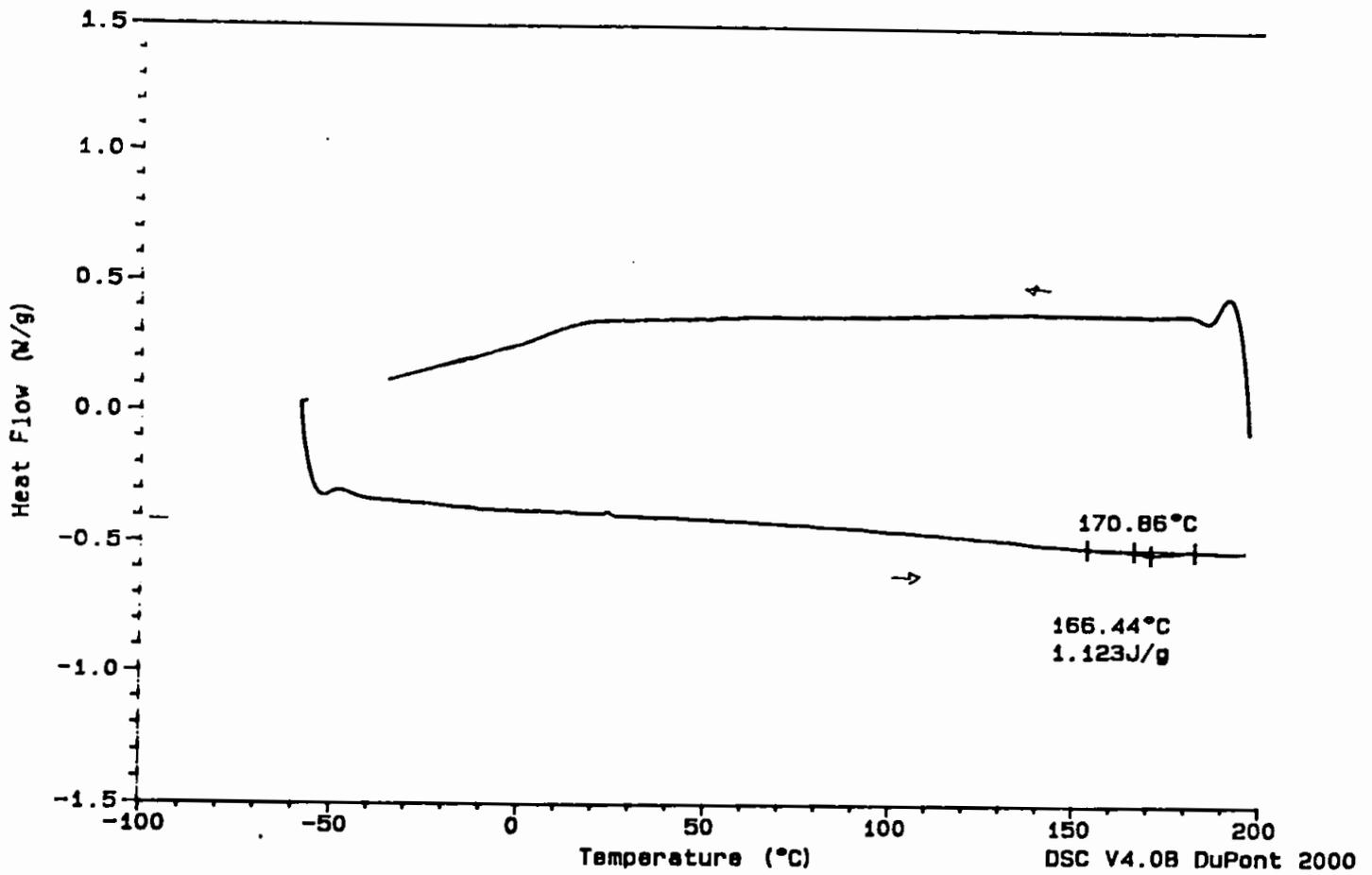


Figura 5.19. Curvas DSC de PU 4 (2ª corrida).

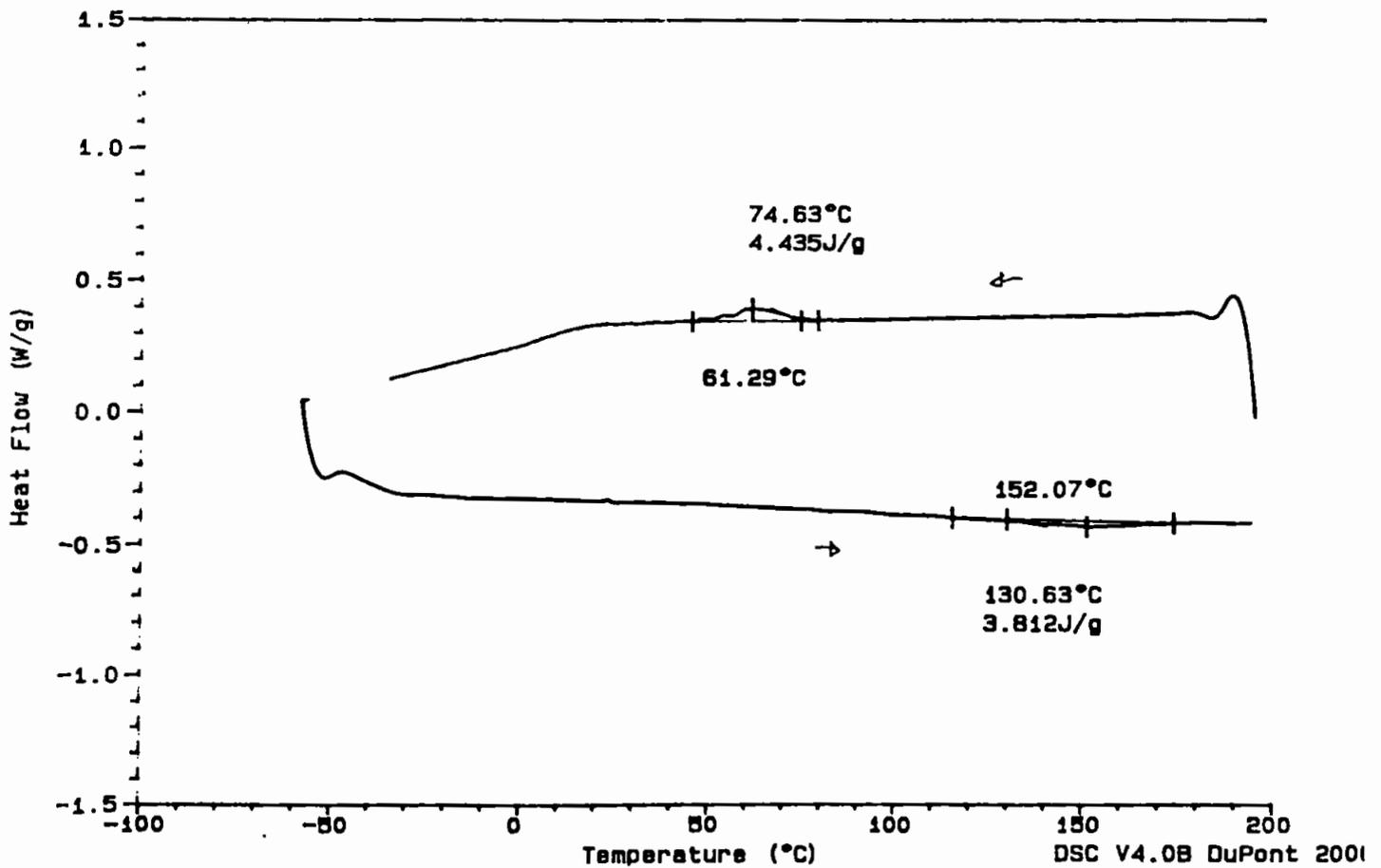


Figura 5.20. Curvas DSC de PU 6 (2ª corrida).

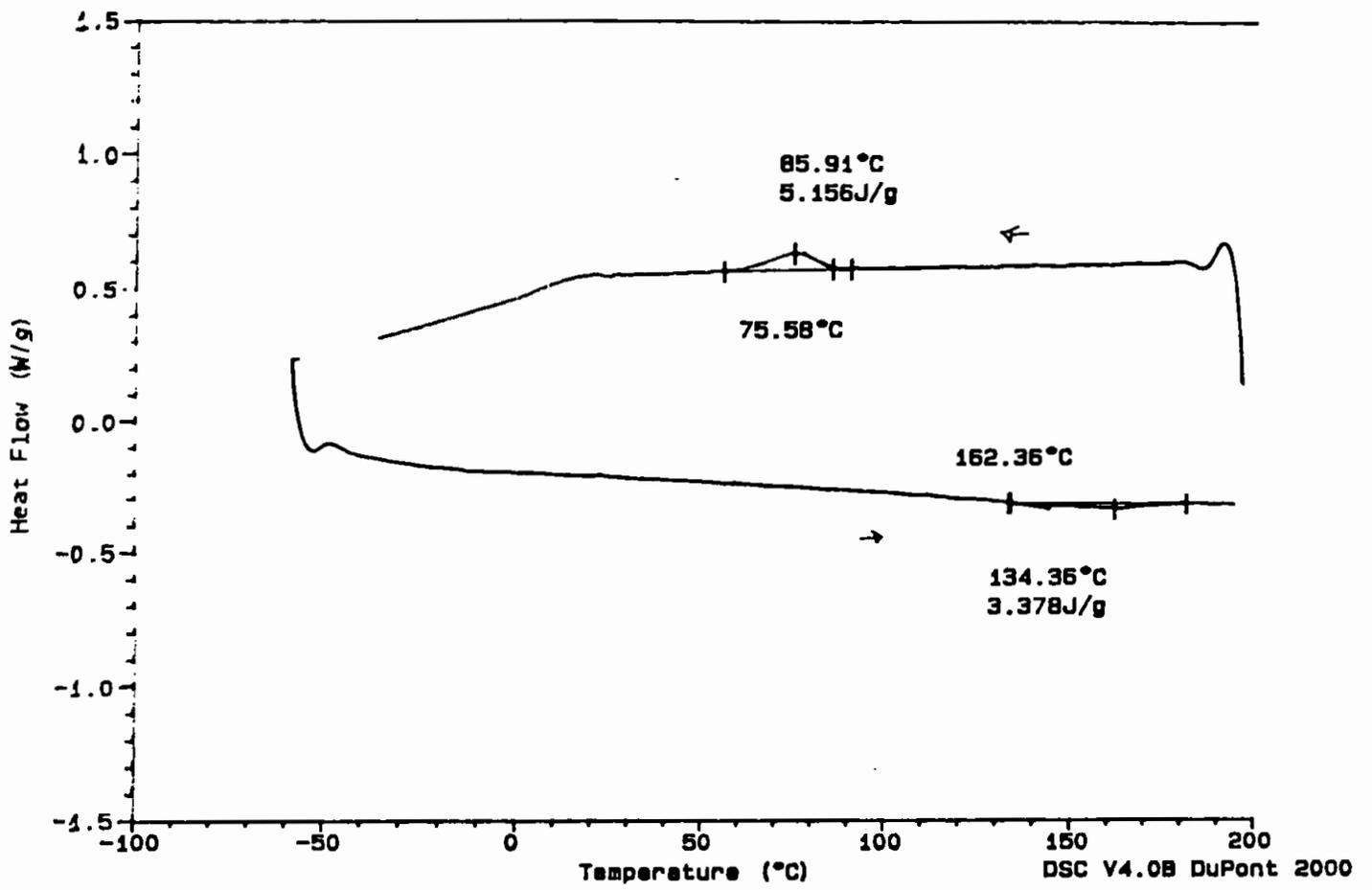


Figura 5.21. Curvas DSC de PU 9 (2ª corrida).

5.4. Ângulo de contato

Como mencionado no capítulo anterior, para as medidas de ângulo de contato as superfícies poliméricas devem ser lisas, homogêneas e livres de aditivos. As medidas do ângulo de contato de avanço e recuo das amostras de uso biomédico estão dadas na tabela 5.11.

Tabela 5.11. Medidas do ângulo de avanço (θ_a) e recuo (θ_r) das PUR em diferentes solventes (T=293 K).

Amostra	θ_a água/ (°)	θ_r água/ (°)	θ_a benzeno/ (°)	θ_r benzeno/ (°)
PU 9	105	93	47	18
PU 10	88	74	28	14
PU 11	89	86	54	45

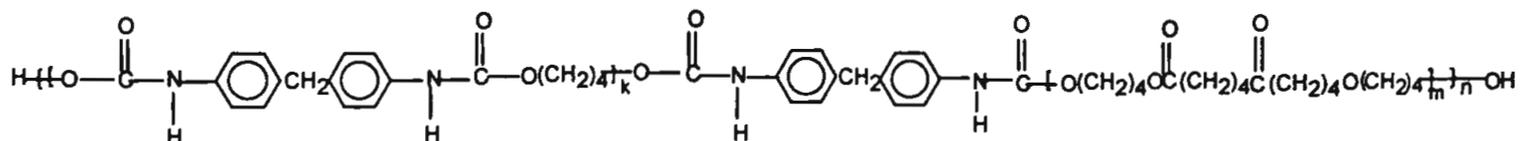
Desta tabela nota-se o grande efeito da histerese nos ângulos medidos, dada pela diferença entre o ângulo de avanço e recuo. Numa situação ideal esta diferença deveria ser zero, o que indica que as superfícies aqui analisadas não são homogêneas e/ou lisas.³¹⁻³²

Dados os valores dos ângulos de contato serem altos em relação à água e baixos em relação ao benzeno, nota-se que estas superfícies são hidrofóbicas.

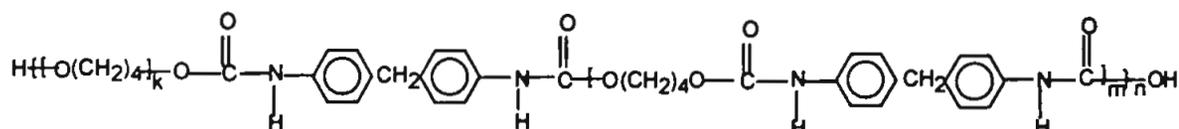
Um ponto a considerar é a biocompatibilidade destas superfícies hidrofóbicas. Sabe-se que superfícies hidrofóbicas interagem com proteínas, causando a ocorrência de trombos (aglutinação das proteínas do sangue), o que impossibilitaria seu uso como material biocompatível. No entanto, tal efeito não é observado; o mesmo ocorre com o PTFE (politetrafluoroetileno), como exemplo, uma superfície altamente hidrofóbica. A razão pela qual as superfícies de PUR são biocompatíveis ainda permanece sem resposta. Todavia, há indícios de que o segmento flexível é responsável em grande parte por essa biocompatibilidade. No caso do emprego de polioxietileno no segmento flexível das PUR, por exemplo, a água distribui-se em sua superfície através de ligações de hidrogênio com o oxigênio do poliéter, não permitindo a adesão de proteínas na superfície. No emprego de polioxibutileno (caso das PU 9, 10 e 11), o mecanismo parece ser idêntico, embora ainda não confirmado.³¹⁻³²

Das observações aqui realizadas e de algumas informações da literatura, ^{34, 37} pode-se confirmar ou propor as prováveis estruturas para algumas das amostras estudadas:

PU 1

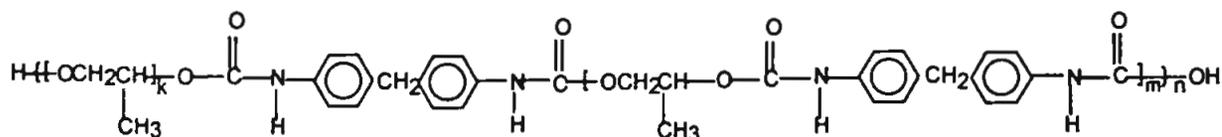


PU 3 / PU 9

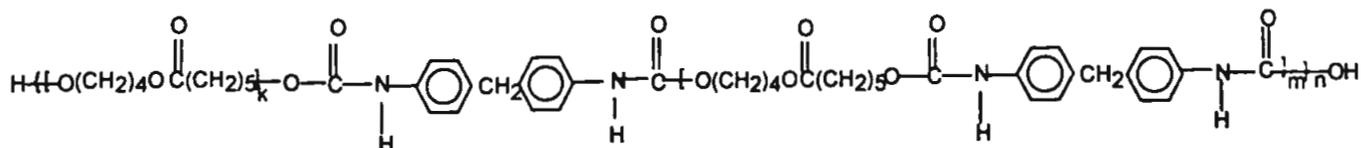


onde k, m e n são diferentes para cada uma das amostras.

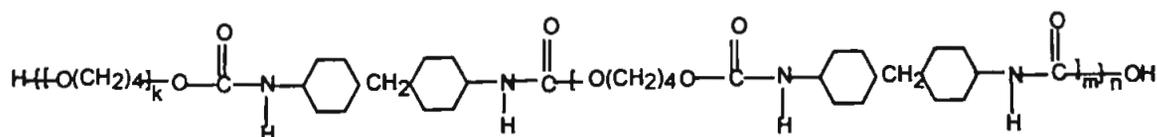
PU 4



PU 6



PU 10 / PU 11



onde k, m e n são diferentes para cada uma das amostras.

6. CONCLUSÕES

A análise dos espectros vibracionais permitiu diferenciar entre o tipo de isocianato e polioli utilizados na síntese das PUR estudadas, além de estabelecer a relação entre os segmentos rígido e flexível de amostras de estrutura semelhante. Foi possível também com informações sobre algumas PUR, confirmar algumas estruturas propostas.

A estabilidade térmica das amostras, dada pelas curvas TG, mostrou que as PUR derivadas de poliéster são mais resistentes termicamente que as derivadas de poliéter.

Do estudo da cinética de decomposição térmica das amostras de uso biomédico foi demonstrado que o cálculo dos parâmetros cinéticos é dependente do sistema, das condições experimentais e do método de cálculo. Os valores de energia de ativação estão de acordo com os calculados para polímeros em geral e as ordens de reação calculadas apresentaram uma grande variação, o que pode ser indicativo de mudança do mecanismo de decomposição com a temperatura.

A energia de ativação nas condições iniciais não apresenta os problemas de determinação de limites entre as etapas de decomposição, necessários para os cálculos dos parâmetros cinéticos. A simplificação feita pelo método de Dobkowski e Rudnick torna os cálculos mais rápidos e fáceis de serem executados, embora não possam ser aplicados para os experimentos que utilizam resolução.

O método desenvolvido por Seferis e Salin se mostrou rápido e simples de ser aplicado, embora alguns cuidados devam ser tomados, como a normalização dos dados dependentes da conversão α .

Os estudos de cinética, aliados à espectroscopia vibracional, conduziram a uma proposta de mecanismo de decomposição térmica, que está em concordância com a literatura.

Foi possível determinar as transições e o cálculo das entalpias envolvidas através da calorimetria exploratória diferencial, indicando que as amostras PU 1 e 6, derivadas de poliéster, PU 3 e 9, semelhantes estruturalmente, e PU 4 possuem certa cristalinidade.

A histerese observada nas medidas de ângulo de contato permitiram avaliar que as amostras estudadas possuem heterogeneidade e/ou rugosidade. Quimicamente, as PUR possuem dois segmentos distintos que podem ser responsáveis pela heterogeneidade. A rugosidade pode estar associada ao método de obtenção da superfície.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ulrich, H. *Introduction to Industrial Polymers*; Hanser: Nova Iorque, EUA, 1982; cap. 12.
2. Vilar, W.D. *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*; Pronor: São Paulo, 1993; 1-30.
3. Wang, L.F.; Su, K.S.; Wang, E.C.; Chen, J.S. *J. Appl. Polym. Sci.* **64**, 539-546 (1997).
4. Gower, L.A.; Lyman, D.J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **33**, 2257-2266 (1995).
5. Zhang, Z.; Marois, Y.; Guidoin, R.G.; Bull, P.; Marois, M.; How, T.; Laroche, G.; King, M.W. *Biomaterials* **18**, 113-124 (1997).
6. Li, Y.-J.; Yokawa, T.; Matthews, K.H.; Chen, T.-M.; Wang, Y.-F.; Kodama, M.; Nakaya, T. *Biomaterials* **17**, 2179-2189 (1996).
7. Frisch, K.C.; Klempner, D. *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J.C., ed.; Pergamon: Oxford, Inglaterra, 1989; vol. 5, cap. 24.
8. Dieterich, D.; Keberle, W.; Witt, H. *Angew. Chem.* **82**, 53-63 (1970).
9. Jimura, K.; Koide, N.; Ohta, R.; Takeda, M. *Makromol. Chem.* **182**, 2569-2575 (1981).
10. Mix, R.; Goering, H.; Schulz, G.; Grundemann, E.; Gähde, J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **33**, 1523-1536 (1995).
11. Mix, R.; Gähde, J.; Goering, H.; Schulz, G. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **34**, 33-44 (1996).
12. Penczek, P.; Frisch, K.C.; Szczepaniak, B.; Rudnick, E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **31**, 1211-1220 (1993).
13. Nakamura, K.; Nishimura, Y.; Zetterlund, P.; Hatakeyama, T.; Hatakeyama, H. *Thermochim. Acta* **282/283**, 433-441 (1996).
14. Nayak, P.; Mishra, D.K.; Parida, D.; Sahoo, K.C.; Nanda, M.; Lenka, S.; Nayak, P.L. *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 671-679 (1997).
15. Hirose, S.; Kobashigawa, K.; Izuta, Y.; Hatakeyama, H. *Polym. Int.* **47**, 247-256 (1998).
16. Bhumia, H.P.; Jana, R.N.; Basak, A.; Lenka, S.; Nando, G.B. *J. Polym. Sci.* **36**, 391-400 (1998).
17. Coutinho, I.M.B.; Alves, L.S.; Delpech, M.C. *An. Assoc. Bras. Quím.* **47**, 225-270 (1998).
18. Nabeth, B.; Corniglion, I.; Pascault, J.P. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **34**, 401-417 (1996).
19. Martin, D.J.; Meijs, G.F.; Renwick, G.M.; Gunatillake, D.A.; McCarthy, S.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 557-571 (1996).
20. Song, Y.M.; Chen, W.C.; Yu, T.L.; Linliu, K.; Tseng, Y.H. *J. Appl. Polym. Sci.* **62**, 827-834 (1996).

21. Petrovic, Z.S.; Zavargo, Z.; Flynn, J.H.; Macknight, W.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **51**, 1087-1095 (1994).
22. Sala, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*; Unesp: São Paulo, 1996; 1-37.
23. Bower, D.I.; Maddams, W.F. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*; University Press: Cambridge, RU, 1989; 1-40, 212-214, 258-261.
24. Koenig, J.L. *Spectroscopy of Polymers*; ACS Professional Reference Book: Washington D.C.; EUA. 1992; 1-135.
25. Haines, P.J. *Thermal Methods of Analysis - Principles, Applications and Problems*; Blackie Academic & Professional: Glasgow, RU, 1995; 22-118.
26. Denq, B.-L.; Chiu, W.-Y.; Lin, K.-F. *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1855-1868 (1997).
27. Salin, I.M.; Seferis, J.C. *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 847-856 (1993).
28. Kissinger, H.E. *Anal. Chem.* **29**, 1702-1706 (1957).
29. Dobkowski, Z.; Rudnick, E. *J. Thermal Anal.* **48**, 1393-1400 (1997).
30. Gill, P.S.; Sauerbrunn, S.R.; Crowe, B.S. *J. Thermal Anal.* **38**, 255-256 (1992).
31. Chaudhury, M.K. *Mat. Sci. Eng.* **R16**, 97-159 (1996).
32. Garbassi, G.; Morra, M.; Occhiello, E. *Polymer Surfaces - From Physics to Technology*; John Wiley & Sons: Chichester, Inglaterra, 1996, cap. 4 e 12.
33. Maklakov, L.I.; Furer, V.L.; Alekseev, V.V.; Furer, A.L. *Zh. Prikl. Spektr.* **31**, 691-696 (1979).
34. McCarthy, S.J.; Meijs, G.F.; Mitchell, N.; Gunatillake, P.A.; Heath, G.; Brandwood, A.; Schindhelm, K. *Biomaterials* **18**, 1387-1409 (1997).
35. Roeges, N.P.G. *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Compounds*; John Wiley & Sons: Chichester, Inglaterra, 1995, 137, 169, 190-203, 233-246, 306-328.
36. Miller, C.E. *Spectrochim. Acta* **49A**, 621-632 (1993).
37. Bezerra, B.A.N. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da USP; São Paulo, 1996.
38. Fambri, L.; Pegoretti, A.; Kolarik, J.; Gavazza, C. *J. Thermal Anal.* **52**, 789-797 (1998).
39. Flynn, J.H. *J. Thermal Anal.* **44**, 499-512 (1995).
40. Kutty, S.K.N.; Chaki, T.K.; Nando, G.B. *Polym. Degr. Stab.* **38**, 187-192 (1992).

41. Grassie, N.; Zulficar, M. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **16**, 1563-1574 (1998).
42. Brown, M.E. *J. Thermal Anal.* **49**, 17-32 (1997).
43. Maciejewski, M. *J. Thermal Anal.* **38**, 51-70 (1992).
44. Sesták, J. *J. Thermal Anal.* **16**, 503-519 (1979).
45. Seymour, R.W.; Cooper, S.L. *Macromolecules* **6**, 48-53 (1973).
46. Chen, T.K.; Shieh, T.S.; Chui, J.Y. *Macromolecules* **31**, 1312-1320 (1998).