

Igor Miranda Santana<sup>1</sup>, Thiago Ferreira da Conceição e Maria Isabel Felisberti<sup>2</sup>

Grupo de Pesquisa em Polímeros – Instituto de Química, Unicamp;

<sup>1</sup>igor.msantana11@gmail.com <sup>2</sup>misabel@iqm.unicamp.br



## Introdução

Poliimidas aromáticas são caracterizadas pela elevada estabilidade térmica, elevada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), estabilidade dimensional a elevadas temperaturas, flexibilidade e propriedades dielétricas, por exemplo.

Uma rota usual de síntese envolve a reação de diantrídidos e diaminas que resulta no ácido poliâmico (PAA), que é estabilizado com uma amina terciária, gerando o sal de ácido poliâmico (PAAS). Este é convertido na poliimida (PI) pela eliminação da amina e água induzida termicamente. Neste trabalho, estudou-se copolímeros baseados em diantrídido 3,3'-4,4'-bifeniltetraacético (BPDA), 4,4'-(1,3-fenilenodioxí)dianilina (PDODA) e 4,4'-azodianilina (Figura 1).

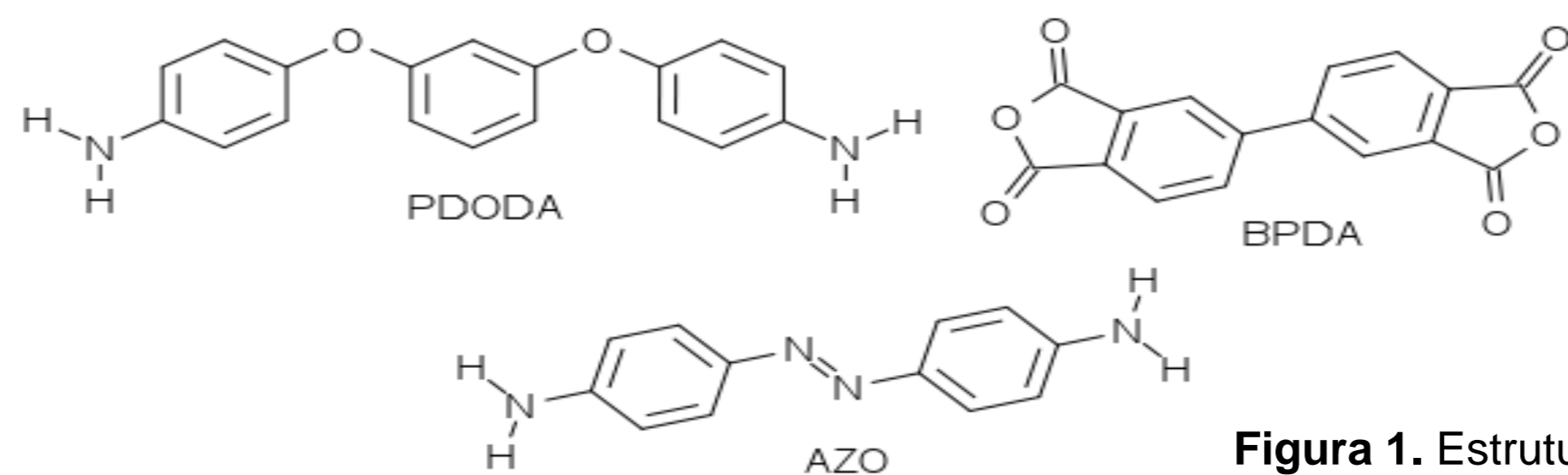


Figura 1. Estrutura dos monômeros.

A adição de um derivado do azobenzeno, a 4,4'-azodianilina, abreviado como AZO, confere ao polímero propriedades fotomecânicas, resultantes da isomerização *trans-cis* na ligação N=N. [1, 2].

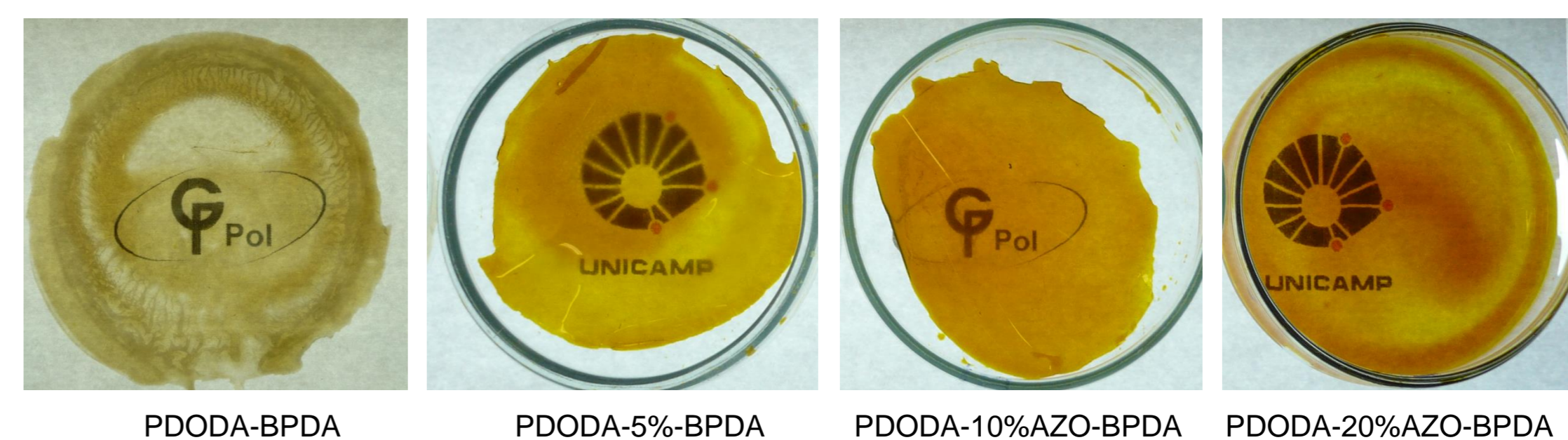
## Experimental

Composição das Poliimidas	Azo, % em massa	Mw/ kDa	Mw/Mn
PDODA-0%AZO-BPDA	0	7	1,7
PDODA-05%AZO-BPDA	5	16	2,1
PDODA-10%AZO-BPDA	10	16	2,1
PDODA-20%AZO-BPDA	20	–	–

Caracterização

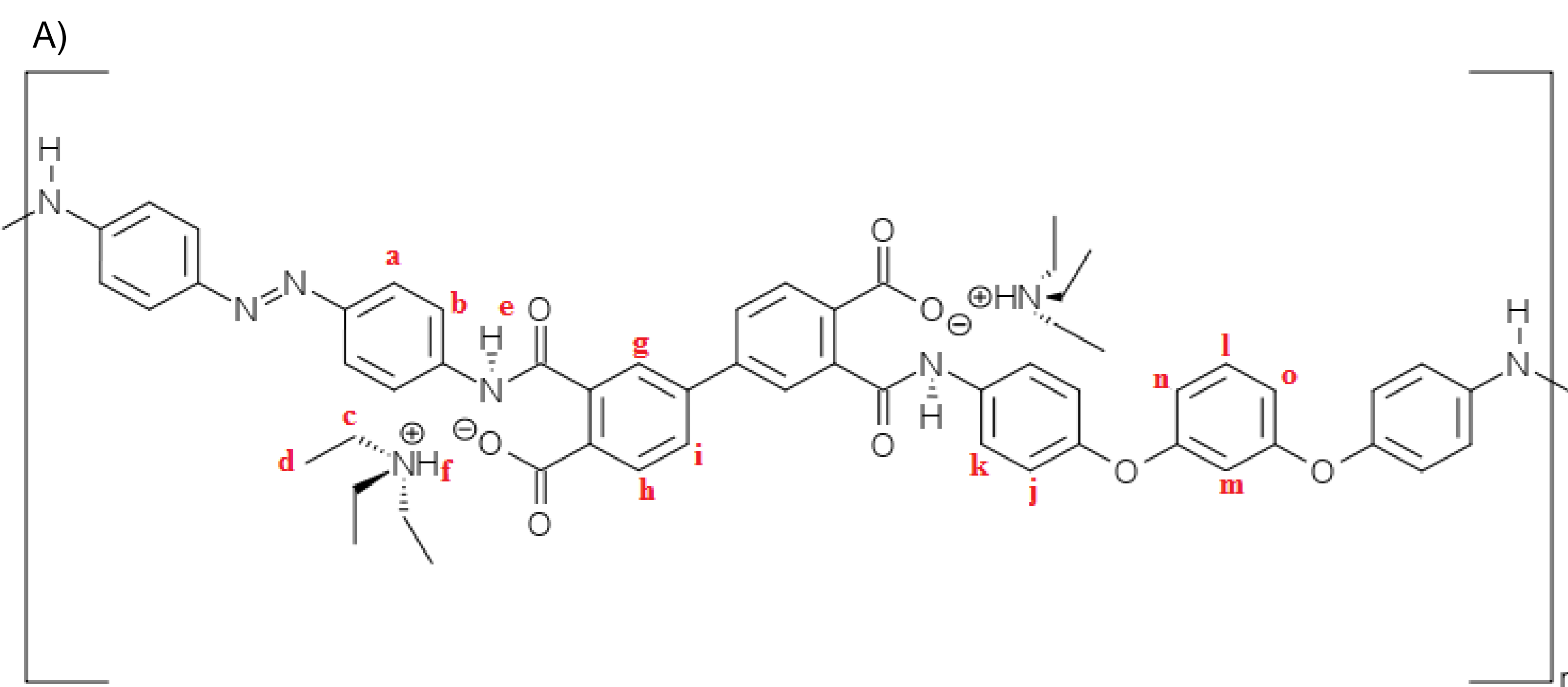
RMN  
UV-Vis  
DRX  
TGA  
DMA

Condições de síntese: atmosfera inerte de  $N_2$ ; agitação constante por 6 horas; após 3 horas de reação, adiciona-se  $N(C_2H_5)_3$  para produção de PAAS; a solução final é precipitada em acetona e o PAAS é devidamente lavado e seco em estufa a vácuo; filmes são produzidos por *casting* ou por *spinning*.



## Resultados

a) RMN <sup>1</sup>H



A Figura 2A apresenta uma estrutura generalizada para o copolímero na forma de sal (PAAS). A Figura 2B mostra o espectro de RMN <sup>1</sup>H completo. Abaixo de 6,0 ppm encontram-se os hidrogênios dos grupos  $-CH_3$  e  $-CH_2$  do sal, derivado do grupo amina e do solvente ( $H_d$ ,  $H_c$ ,  $H_e$  e  $H^*$ , respectivamente). Acima de 10,0 ppm, há um sinal de hidrogênio bastante ácido – este é o  $H_f$ , do sal.

A região entre 6,0 e 9,0 ppm está em detalhes na Figura 2C. Os hidrogênios mais ácidos são atribuídos a segmentos oriundos do BPDA. Entre 6,0 e 8,0 ppm, os sinais são atribuídos aos monômeros diaminas, PDODA e AZO.

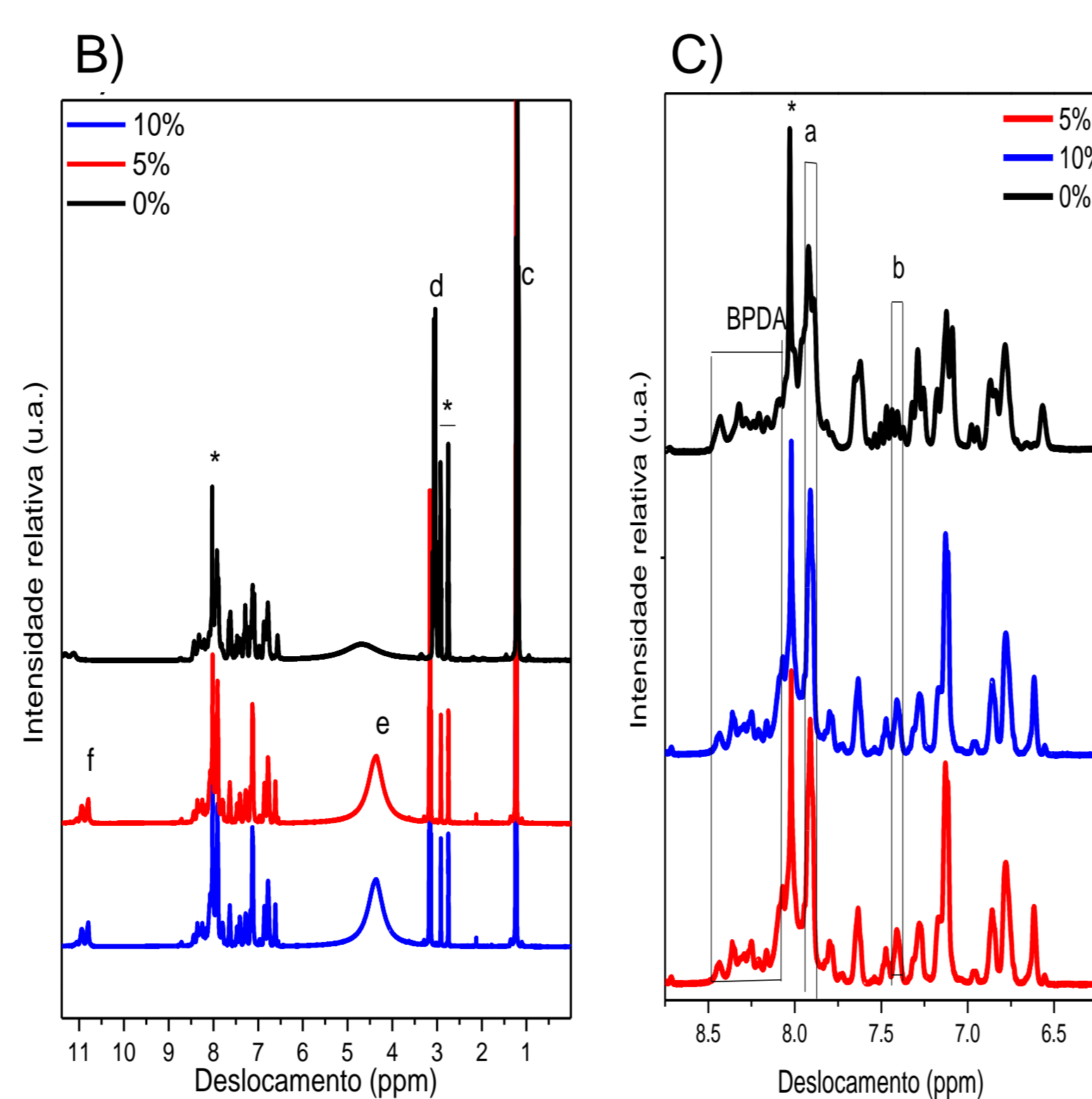


Figura 2. A) Estrutura das poliimidas com a indicação dos hidrogênios. B) Espectros de RMN <sup>1</sup>H em DMF-d<sub>2</sub> para os sais de homopolímero (PDODA-BPDA) e de copolímeros (PDODA-5%AZO-BPDA e PDODA-10%AZO-BPDA). C) Destaque para a região dos hidrogênios aromáticos, entre 6,0 ppm e 9,0 ppm. Os asteriscos (\*) indicam os hidrogênios atribuídos ao solvente.

b) Espectroscopia UV-Visível

A espectroscopia UV-Vis comprova a atividade do grupo AZO: enquanto o homopolímero não apresenta absorção na região de 300 a 500 nm, os copolímeros apresentam uma banda intensa com máximo a 400 nm (forma *cis*) e outro a 321 nm (forma *trans*).

O conjunto de espectros apresentados nas Figuras 3B e 3C indicam que as soluções diluídas dos copolímeros seguem a Lei de Lambert-Beer.

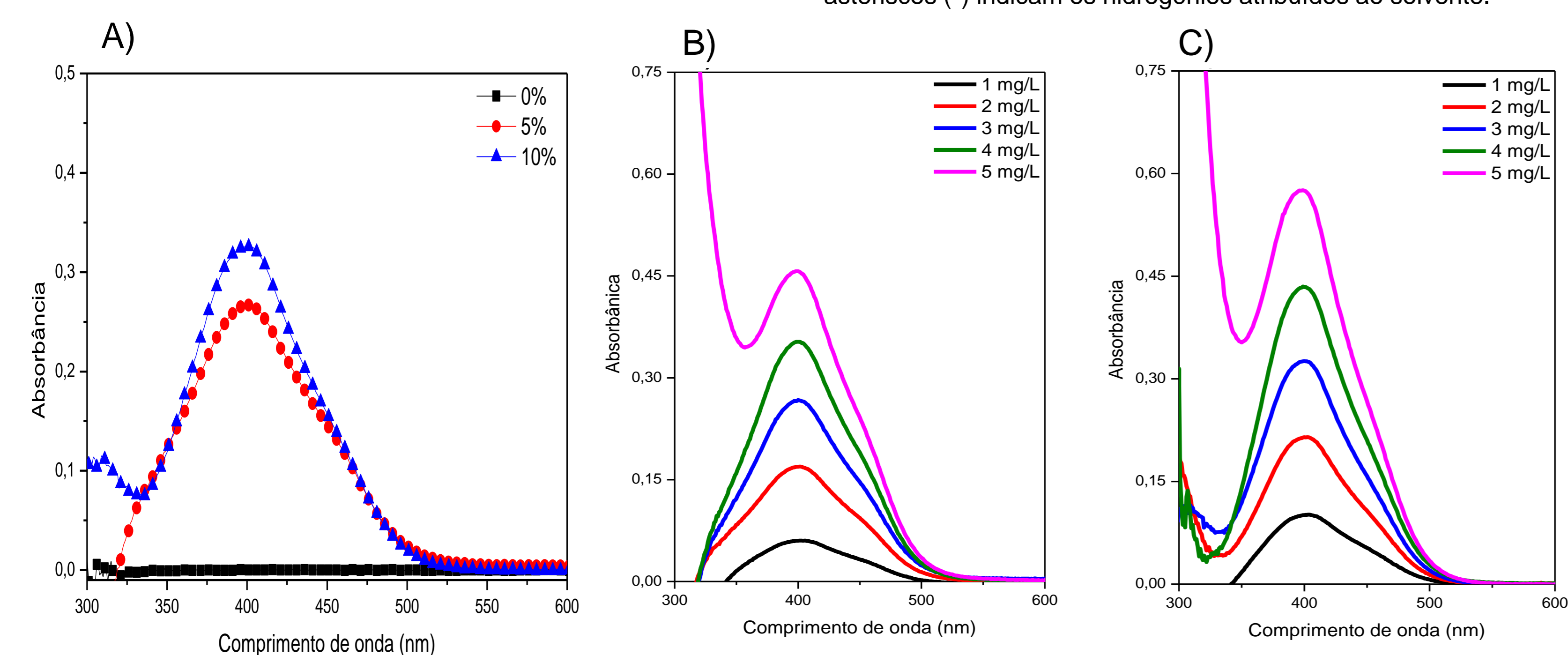


Figura 3. Espectros de absorção UV-Vis: A) Soluções dos polímeros contendo 0%, 5% e 10% de AZO em DMF a 3,0 mg.L<sup>-1</sup>; Soluções dos copolímeros em diferentes composições: B) PDODA-5%AZO-BPDA e C) PDODA-10%AZO-BPDA.

c) Difração de Raios-X

Os polímeros na forma de sal são amorfos. Porém, eles cristalizam durante a imidização (Figura 4).

d) Termogravimetria

As curvas termogravimétricas e suas derivadas para os copolímeros na forma de sal (PAAS) – Figuras 5A e 5C – mostram a imidização a  $-180$  °C e a decomposição térmica a  $-500$  °C. Os copolímeros imidizados apresentam apenas a última etapa (Figuras 5B e 5D) [1, 3].

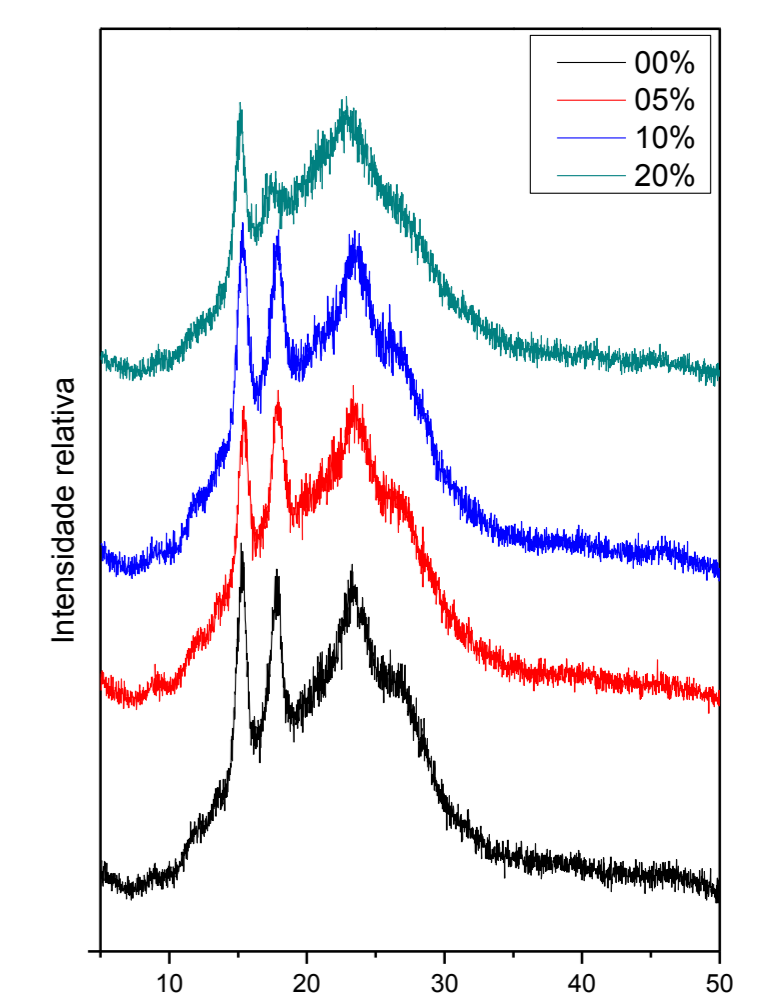


Figura 4. Difratoformas de raios-X para os polímeros após imidização térmica.

Tabela 1. Temperaturas de imidização ( $T_{imid}$ ), de decomposição ( $T_{deg}$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ )

Polímero	$T_{imid}/^{\circ}C^*$	$T_{deg}/^{\circ}C^*$	$T_g/^{\circ}C^{**}$
PDODA-0%AZO-BPDA	166	566	244
PDODA-05%AZO-BPDA	182	575	213
PDODA-10%AZO-BPDA	169	585	240
PDODA-20%AZO-BPDA	182	597	242

\*Dados obtidos por TGA. \*\*Dados obtidos por DMA.

e) Análise dinâmico-mecânica - DMA

As curvas do módulo de armazenamento  $E'$  (Figura 6A) mostram que  $E'$  a temperaturas inferiores a 200 °C tende a aumentar com o aumento da concentração do AZO. A  $T_g$  dos polímeros foi determinada a partir das curvas de módulo de perda,  $E''$  (Figura 6B): temperatura correspondente ao máximo dos picos (Tabela 1).

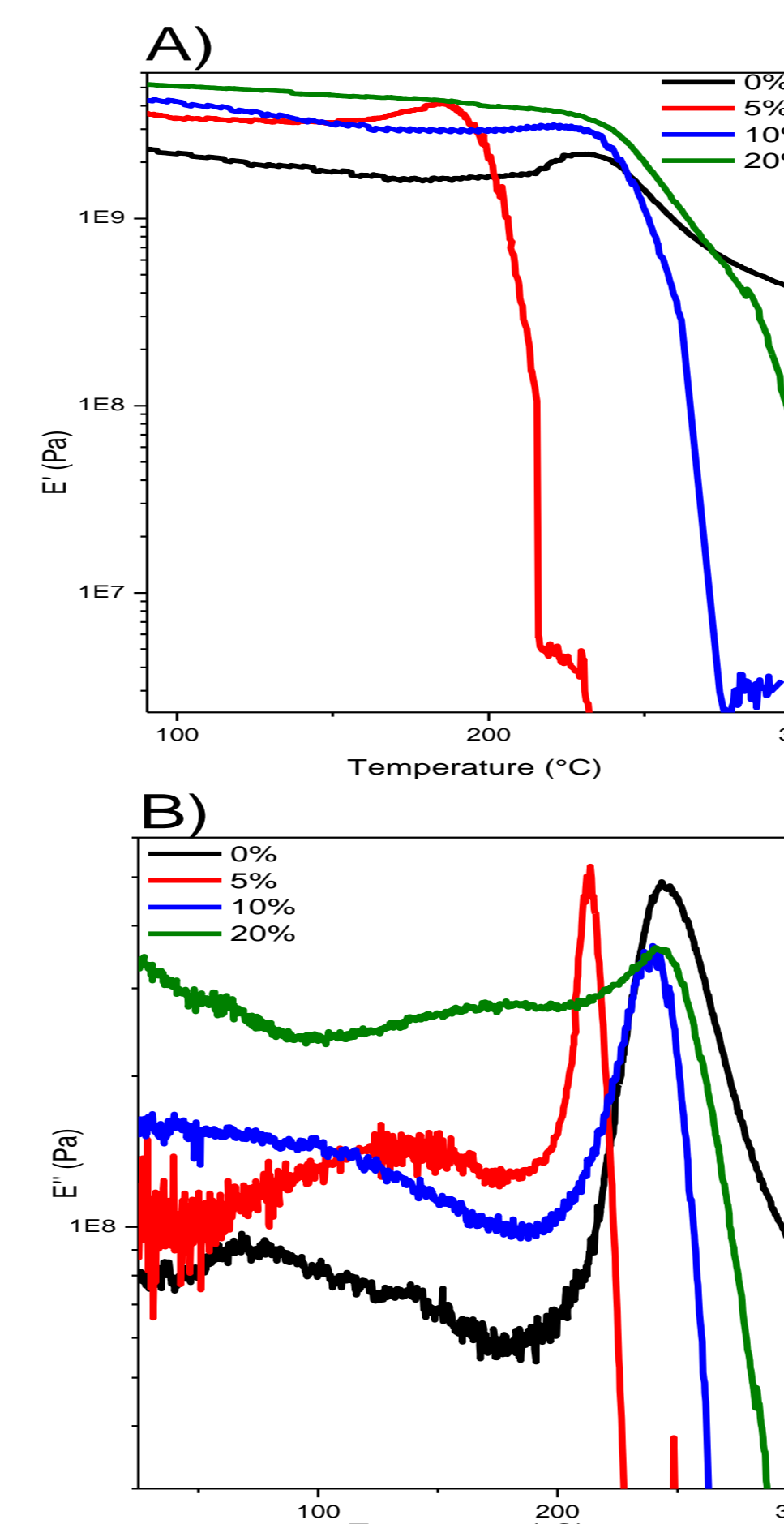


Figura 6. A) Módulo de armazenamento  $E'$  e B) de perda  $E''$  para poliimidas com diferentes composições de filmes. A legenda indica o teor de AZO no polímero.

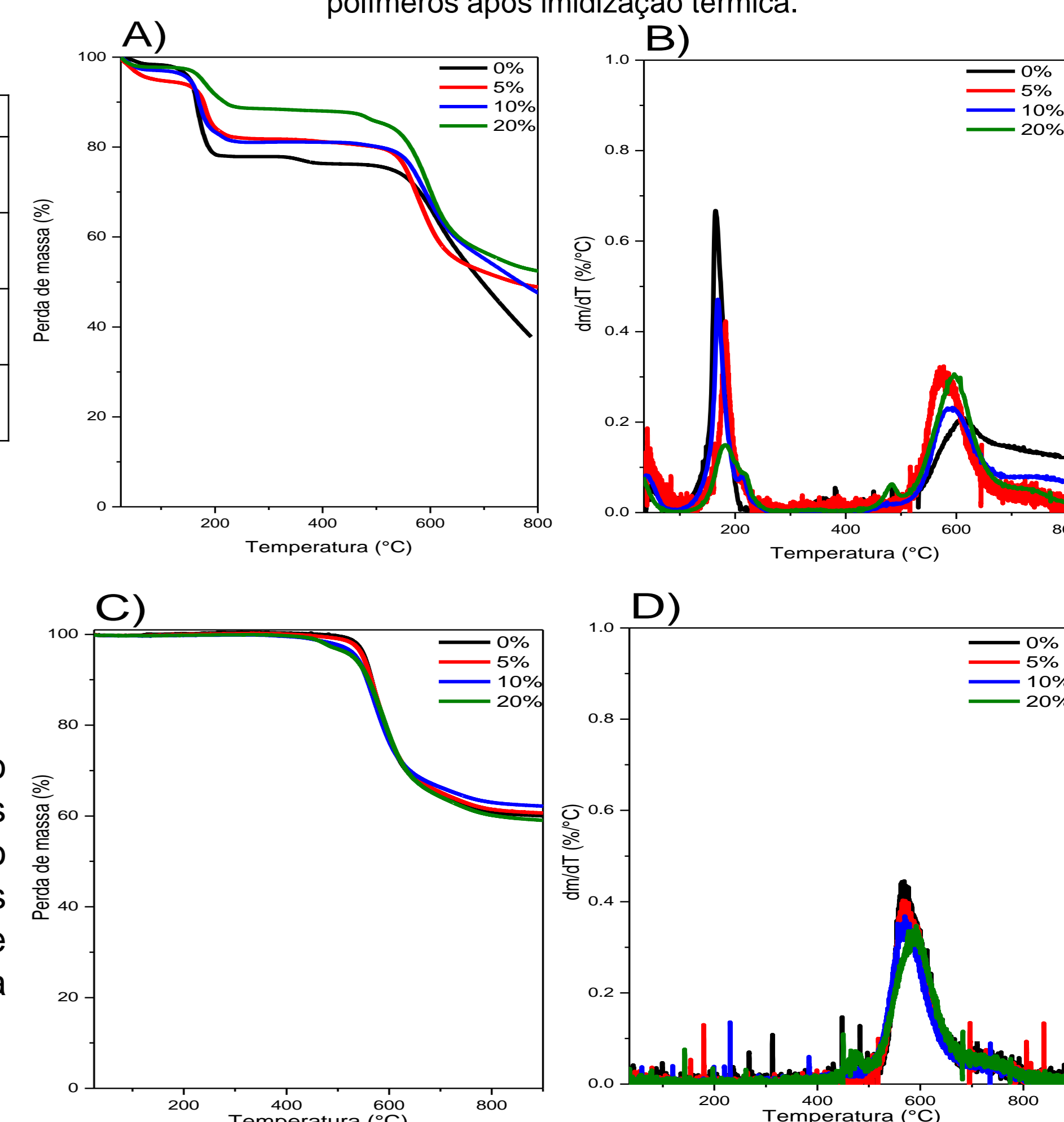


Figura 5. A) Curvas termogravimétricas para PAAS, na forma de pó, antes da imidização e B) suas correspondentes derivadas; C) Curvas termogravimétricas para as PI's na forma de pó e D) suas correspondentes derivadas. Análises conduzidas em atmosfera de argônio.

## Conclusão

A adição de 4,4'-azodianilina ao homopolímero PDODA-BPDA não altera algumas propriedades como a alta estabilidade térmica e  $T_g$ , além da cristalinidade.

Entretanto, o copolímero apresenta absorção na região do espectro visível – o homopolímero apresenta apenas na região UV, devido ao seu sistema conjugado. Há um equilíbrio envolvido na isomerização *cis-trans* em torno da ligação AZO, que está sendo alvo de futuras investigações.

## Referências

- 1 – M. K. Ghosh; K. L. Mittal. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1996.
- 2 – Y. Ding; B. Bikson; J. K. Nelson. *Macromolecules* **2002**, *35*, 905-911.
- 3 – J. A. Cella. *Polymer Degradation and Stability* **1992**, *36*, 99-110.