

Membranas de poli(estireno-co-acrilonitrila) sulfonado: análise térmica

Adney Luis A. da Silva (PG)^{1,2}; Ana Maria Rocco (PQ)^{*1,2}; Iracema Takase (PQ)³; Robson Pacheco Pereira (PQ)⁴. <amrocco@eq.ufrj.br>

1. Departamento de Processos Inorgânicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2. Grupo de Materiais Condutores e de Energia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 3. Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 4. Grupo de Materiais Condutores e de Energia.

Palavras Chave: membranas, sulfonação, TGA, DSC, Células a combustível

Introdução

Algumas características como estabilidade mecânica e química, alta condutividade e seletividade aos íons são necessárias para a aplicação de membranas poliméricas de condução de prótons em células a combustível. O alto custo do Nafion®, assim como o seu desempenho em altas temperaturas, gera o interesse no estudo de novas membranas que, dentre outras características, sejam estáveis a temperaturas acima de 100°C, podendo ser aplicadas em CC, principalmente em carros elétricos.

O objetivo do presente trabalho é obter e caracterizar termicamente, por TGA e DSC, uma membrana de condução protônica, baseada no poli(estireno-co-acrilonitrila) (PSAN), em diferentes graus de sulfonação, visando avaliar a variação de suas características térmicas com o grau de sulfonação.

Procedimento Experimental

Membranas de PSAN-SO₃H foram obtidas através de *casting* e secas em estufa sob vácuo a 110°C. A análise por TGA foi realizada da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de aquecimento 20°C/min. As análises de DSC foram realizadas em um equipamento TA 2910 MDSC com temperatura inicial de 200°C (isoterma de três minutos), resfriamento a uma taxa de 20°C/min até -20°C (com isoterma de 5 minutos), seguida de aquecimento a uma taxa de 20°C/min até 200°C.

Resultados e Discussão

Os valores de temperatura inicial (T_i) e final (T_f) de perda de massa, bem como a faixa de temperatura de perda de massa (Δm) e a perda de massa estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores de T_i, T_f, ΔT_m e Δm para amostras PSAN e PSAN-SO₃H (razão SO₃H:estireno).

Amostra	T _i (°C)	T _f (°C)	ΔT _m (°C)	Dm (%)
PSAN	364	442	78	99,5
1:4	261	457	196	87,3
1:2	206	475	269	82,2
1:1	204	519	315	78,3
2:1	215	518	303	78,5
4:1	92	583	491	67,4
6:1	91	592	501	71,6

Pode-se observar que os valores de T_i tendem a diminuir com o aumento do grau de sulfonação até 2:1, devido, provavelmente, a perdas de água e para a amostra PSAN-SO₃H 2:1, alguma perda de ácido. Nota-se também um aumento na temperatura final de decomposição e, conseqüentemente, em ΔT. Este aumento em T_f e ΔT indica que há um maior número de etapas de perda de massa com o aumento do grau de sulfonação, em função do maior teor de água absorvida pela membrana ou da perda de ácido formado. A diminuição de Δm com o aumento do grau de sulfonação resulta em massas residuais maiores, possivelmente uma conseqüência de reações de reticulação termicamente ativadas envolvendo os produtos de decomposição das amostras PSAN-SO₃H.

A Tabela 2 mostra as temperaturas de transição vítrea (T_g) obtidas para cada amostra. Nota-se duas T_g's, exceto para a amostra 6:1, o que, de acordo com Eisenberg e colaboradores [1], correspondem a uma transição vítrea associada à cadeia polimérica principal e outra associada aos domínios iônicos, formados por grupos -SO₃H dissociados total ou parcialmente e água. Moore e Martin [2] também observaram, para o Nafion®, transições em 150 e 260°C, as quais foram atribuídas, de acordo com o modelo proposto por Eisenberg, a transições da matriz e dos *clusters* iônicos, respectivamente. Este comportamento indica que, assim como para o Nafion®, pode ocorrer um ordenamento estrutural e uma escala de algumas unidades até centenas de nanômetros, envolvendo os sulfônicos (-SO₃H) e água [-SO₃H(H₂O)_n], os quais apresentam uma T_g mais baixa.

Tabela 2 - Valores de T_{g,1} e T_{g,2} para amostras PSAN e PSAN-SO₃H.

Amostra	T _{g,1} (°C)	T _{g,2} (°C)
PSAN	-	112
1:4	53	139
1:2	53	152
1:1	63	146
2:1	52	150
4:1	48	115
6:1	-	120

Conclusões

As membranas obtidas mostraram-se estáveis termicamente até 200°C, além de um comportamento térmico semelhante ao Nafion®, com duas transições vítreas associadas a matriz e aos domínios iônicos, o

que os qualificam inicialmente como polímeros promissores para a sua utilização como membranas poliméricas para células a combustível.

Agradecimentos

Rede de Células a Combustível (MCT) e CNPq.

¹ Kyu, T.; Hashiyama, M.; Eisenberg, A. *Canadian Journal of Chemistry*; **1983**; 61; 680 - 687.

² Moore, R. B.; Martin, C. R.; *Macromolecules*; **1988**; 21; 1334 - 1339.