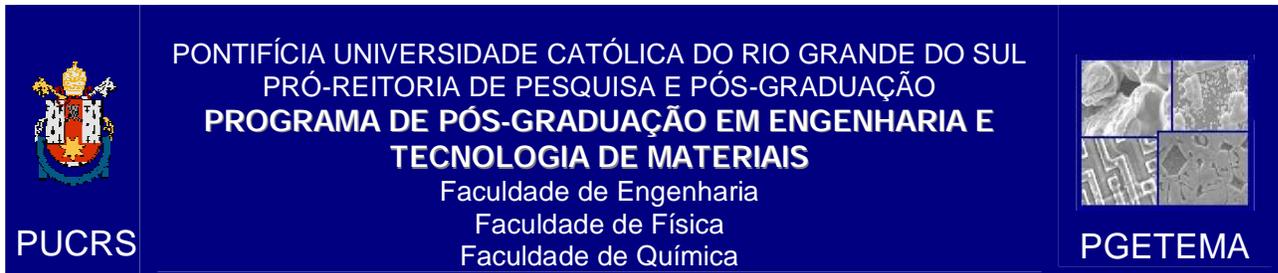


**POLIURETANOS BASE SOLVENTE DESTINADOS AO
RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES: ESTUDO DA EXTENSÃO DE
CADEIA**

ADRIANO DIAS CAMPANI
QUÍMICO

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Agosto, 2009



**POLIURETANOS BASE SOLVENTE DESTINADOS AO
RECOBRIMENTO DE SUPERFÍCIES: ESTUDO DA EXTENSÃO DE
CADEIA**

ADRIANO DIAS CAMPANI
QUÍMICO

ORIENTADOR: PROF^a. DR^a. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE
CO-ORIENTADOR: Prof^a. Dr^a. SANDRA MARA OLIVEIRA EINLOFT

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre
Agosto, 2009

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Rosane Angélica Ligabue
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Sandra Mara Oliveira Einloft
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof^a. Dr^a. Eleani Maria da Costa
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
Universidade Federal de Santa Catarina

“Não acredito que a mente humana seja capaz de errar cem por cento. Assim, ao invés de questionar qual abordagem esta certa e qual esta errada, assumo que cada abordagem é verdadeira, mas parcial e, então, tento visualizar como encaixar estas verdades parciais, como integrá-las – não escolher uma e livrar-me das outras”

Ken Wilber

DEDICATÓRIA

A duas pessoas muito especiais. Minha esposa Milena que é o meu porto seguro e ao meu filho Luis Eduardo fruto e objeto de imenso amor, que nascerá em breve. Dedico-lhes esta dissertação, fruto da minha busca pelo conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a minha esposa Milena, que me faz sentir uma pessoa melhor a cada dia, sempre parceira e amiga. Agradecer a toda a minha família, começando pelos meus avós paternos Eclair e Sebastião, que com seu amor infindável me ajudaram a me tornar um cidadão honesto e pleno, o exemplo de vocês carrego para toda a existência. Aos meus avós maternos Jacy, sempre carinhosa e servil, e Manoel, que sempre teve orgulho do estudo que ajudou a proporcionar aos netos e não tendo a oportunidade de estudar formalmente pode agora realizar-se comigo. Ao meu pai Auro e minha mãe Beatriz que sempre me indicaram o caminho do bem, incentivaram-me ao estudo e fizeram enormes esforços para que eu pudesse ter a melhor educação possível, exemplos de retidão... pessoas do bem. Agradeço também ao meu irmão Marcelo pelo carinho e pela capacidade de nos fazer rir até mesmo nos momentos mais difíceis.

À Nokxeller Microdispersions pela estrutura e liberdade que propiciaram o desenvolvimento deste trabalho, especialmente ao Sr. Francisco Fava, por compartilhar comigo seu vasto conhecimento e sua sede pela ciência.

A Prof^a Sandra Einloft e especialmente à Prof^a Rosane Ligabue, mais uma pessoa fantástica que tive a oportunidade de conhecer. Cheia de compromissos e responsabilidades, mas sempre disposta a ajudar, orientar e ensinar, sem restrições. Muito obrigado.

À professora Eleani da Costa e PUCRS, por todo o apoio e pela bolsa que oportunizou que eu concluísse este trabalho.

Ao pessoal do LOR, que muito me ajudou, especialmente a Renata que não mediu esforços para me auxiliar no que fosse necessário. Muito Obrigado.

Finalmente, agradeço também, a todos os funcionários da PUCRS, que de uma forma ou de outra, também ajudaram no desenvolvimento deste trabalho. Especialmente à Nádia e Cláudia do PGETEMA.

Meus mais sinceros agradecimentos

Adriano Dias Campani

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS.....	6
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE QUADROS	12
LISTA DE SÍMBOLOS	13
RESUMO	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivos Específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1. Isocianatos.....	22
3.1.1. Efeito da Estrutura na Reatividade	23
3.1.2. Reações dos Isocianatos.....	24
3.1.2.1. Reações com Álcoois.....	24
3.1.2.2. Reações com Aminas	25
3.1.2.3. Reações com Água.....	25
3.1.2.4. Reações com Uréias e Uretanos	26
3.1.2.5. Reações com Ácidos	26
3.1.2.6. Reações de Condensação.....	27
3.1.3. Isocianatos comerciais.....	28
3.2. Polióis	29
3.2.1. Polióis Poliéteres	31
3.2.1.1. Polipropilenos Glicóis (PPG's).....	31
3.2.1.2. Polióis Poliéteres Modificados	31
3.2.1.3. Polióis Poliésteres	32

3.2.1.4. Polióis Poliésteres Alifáticos	33
3.2.1.5. Policaprolactonas	33
3.2.1.6. Policarbonatos Dióis	33
3.2.1.7. Polióis Poliésteres Aromáticos.....	34
3.3. Extensores de Cadeia	34
3.3.1. Dióis como Extensores de Cadeia	35
3.3.2. Aminas como Extensores de Cadeia	35
3.4. Cadeia do poliuretano.....	36
3.4.1. Morfologia dos domínios segregados	36
3.4.2. Efeito dos segmentos rígidos.....	37
3.4.3. Efeito dos segmentos flexíveis	39
3.5. Síntese de Poliuretanos.....	40
3.5.1. Método em uma etapa	40
3.5.2. Método em duas etapas.....	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. Síntese de Poliuretanos.....	43
4.2. Técnicas de Caracterização	46
4.2.1. Teor de Sólidos (% de não-voláteis, % NV)	46
4.2.2. Viscosidade Brookfield	46
4.2.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV).....	46
4.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	46
4.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	47
4.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	47
4.2.7. Titulometria com γ -dibutilamina (% NCO)	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
5.1. Etapa de formação do pré-polímero.....	49
5.2. Etapa de Extensão	51
6. CONCLUSÕES	61
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Reação de formação do poliuretano.	22
Figura 2.	Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.	22
Figura 3.	Ordem de reatividade de diversos compostos frente à isocianatos ^[3]	23
Figura 4.	Mecanismo básico da reação de obtenção de um poliuretano.	24
Figura 5.	Reações dos isocianatos com álcoois.	24
Figura 6.	Reações dos isocianatos com aminas.	25
Figura 7.	Reações dos isocianatos com água.....	26
Figura 8.	Reações dos isocianatos com uréias e uretanos.....	26
Figura 9.	Reações dos isocianatos com ácidos.	27
Figura 10.	Dimerização e trimerização dos isocianatos.....	27
Figura 11.	Reações de formação da carbodiimida e uretanoimida.	28
Figura 12.	Polióis usados na síntese de poliuretanos.....	31
Figura 13.	Reação de obtenção de um polioli poliéster (adaptado de Química e Tecnologia de Poliuretanos, 2009).	32
Figura 14.	Exemplos de dióis utilizados como extensores de cadeia.	35
Figura 15.	Exemplos de diaminas utilizadas como extensores de cadeia/capping.	36
Figura 16.	Esquema das estruturas de domínios.....	37
Figura 17.	Efeito da tensão aplicada na estrutura de PU segmentado linear. a) Segmento flexível, b) Segmento rígido, c) segmento flexível cristalizado pelo esforço.....	38
Figura 18.	Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese em uma etapa.....	41

Figura 19. Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através do método de duas etapas.	42
Figura 20. Esquema de reação para obtenção de poliuretanos base solvente.	45
Figura 21. Acompanhamento das etapas da reação através da banda do grupamento NCO (2.256 cm^{-1}): a formação do pré-polímero (espectros A, B, C, D e E) em função do tempo e etapa de extensão (espectros F, G, H e I) em função do grau de extensão. A banda A = zero minuto, banda B = 30 minutos, banda C = 60 minutos, banda D = 90 minutos e banda E = 120 minutos de reação. A banda F=90%, G= 94%, H=96% e I=98% de extensão.....	50
Figura 22. Diminuição da área da banda do grupamento NCO durante a formação do pré-polímero.....	50
Figura 23. Espectros totais durante a formação do pré-polímero.	52
Figura 24. Relações entre as áreas das bandas de Uretano e Uréia com a área da banda de NCO.	52
Figura 25. Viscosidade <i>versus</i> Grau de Extensão.	54
Figura 26. Análises de DMA “creep-recovery” para o PU sintetizado em laboratório com grau de extensão de 90% e 98%.....	54
Figura 27. Análises de DMA “creep-recovery” para o PU considerado Padrão Comercial.	55
Figura 28. Análises de DMA “Stress/Strain” para o SU’s sintetizados utilizando-se as aminas IPDA, PDA e a mistura (relação molar 1:1) de IPDA e PDA, todos os SU’s atingiram grau de extensão de 98%.....	56
Figura 29. Análises de DMA “Stress/Strain” para o SU’s sintetizados utilizando-se uma mistura (relação molar 1:1) de IPDA e PDA. Comparação entre graus de extensão de 90%, 94%, 96% e 98%.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Mercado latino americano de CASE (tintas & revestimentos, adesivos, selantes, e elastômeros / solados).....	19
Tabela 2.	Principais isocianatos utilizados na síntese de poliuretanos.....	28
Tabela 3.	Reagentes e outros materiais utilizados na síntese e na caracterização de SU's.....	43
Tabela 4.	Indicação do uso de aminas ao longo da extensão de cadeia.....	45
Tabela 5.	Atribuição de bandas do espectro no IV para SU formada.....	51
Tabela 6.	Teor de Sólidos, viscosidade e massa molar dos SU's sintetizados	58
Tabela 7.	Resumo dos resultados de análise térmica	59

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1. Algumas diferenças entre os poliuretanos de isocianatos alifáticos e aromáticos ^[9].23
- Quadro 2. Algumas diferenças entre as propriedades dos poliuretanos fabricados com poliéteres, poliésteres e policarbonatos.29

LISTA DE SÍMBOLOS

ATR	<i>Attenuated total reflectance</i> (refletância total atenuada)	
DBTDL	Dilaurato de Dibutil Estanho	
DMTA	Análise Dinâmico-Mecânica	
DMF	Dimetilformamida	
EO	Óxido de etileno	
FT-IR	<i>Fourier transform infrared</i> (infravermelho por transformada de Fourier)	
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> (cromatografia de permeação em gel)	
ΔH_m	Entalpia de Fusão	J/g
HDI	Hexametileno diisocianato	
HMDI	Diciclohexilmetano diisocianato	
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> (cromatografia líquida de alta eficiência)	
IPA	Álcool isopropílico	
IPDA	Isoforona diamina	
IPDI	Isoforona diisocianato	
MDI	Difenil metano diisocianato	
MEG	Monoetileno glicol	
MEK	Meti etil cetona	
MM	Massa molar	g/mol
M_n	Massa molar numérica média	g/mol
M_w	Massa molar ponderal média	g/mol
N ₂	Gás nitrogênio	
NV	Não-voláteis (teor de sólidos)	
OH	Índice de hidroxila	mg KOH/g
PDA	1-3 Propileno diamina	
PET	Poli(tereftalato de etileno)	
PHD	<i>Polyurea Modified Polyols</i> (Polióis Modificados com Poliuréis)	
PO	Óxido de propileno	
PPG	Polipropileno glicol	
PUD(s)	<i>Aqueous polyurethane dispersions</i> (dispersões aquosas de poliuretano)	

PVC	Cloreto de Polivinila	
RIM/RRIM	<i>Reaction injection molding equipments</i> (Equipamentos de Moldagem por injeção com reação)	
SBR	Borracha de estireno-butadieno	
SU	Poliuretano base solvente	
TDI	Tolueno diisocianato	
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
THF	Tetrahidrofurano	
T_m	Temperatura de fusão	°C
TPU	<i>Thermoplastic polyurethane</i> (Poliuretano Termoplástico)	
as	Deformação assimétrica	
s	Deformação simétrica	
	Viscosidade	cPs
as	Estiramento assimétrico	
s	Estiramento simétrico	
	Deformação fora do plano	
χ_c	Percentual de Cristalinidade	%

RESUMO

CAMPANI, Adriano. **Síntese e caracterização de poliuretanos base solvente destinados ao recobrimento de superfícies.** Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O uso de poliuretanos para recobrimento de superfícies sejam elas, têxteis, couro ou papel, tem crescido de forma significativa a nível mundial. Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da natureza dos extensores de cadeia nas propriedades físico-químicas e mecânicas de um poliuretano que tem uso como material de recobrimento de superfícies. Neste sentido, sintetizou-se um poliuretano base solvente (SU) similar a um produto comercial, utilizado para recobrimento de superfícies têxteis, papel entre outros. O poliuretano foi obtido através da reação entre Isoforona diisocianato (IPDI) e uma mistura de polióis poliésteres de massa molar 1.000 e 2.000 g/mol, utilizando o método de duas etapas (método do pré-polímero). A extensão de cadeia foi realizada com mistura de duas diaminas (PDA e IPDA)/IPDI. O acompanhamento reacional foi realizado por FT-IR e o polímero final obtido foi caracterizado com as técnicas de FT-IR, Viscosimetria, DMTA, DSC e GPC. Os polímeros sintetizados apresentaram cristalinidade relativamente baixa (máximo de 17%), massa molecular (7091 g/mol) e viscosidade (6000 cPs) muito semelhantes aos produtos comerciais existentes no mercado. A extensão realizada com a mistura de aminas e com as aminas puras e isoladas apresentou diferenças muito significativas nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos polímeros obtidos, como o limite de elasticidade e ductibilidade que foram influenciados significativamente pela estrutura das diaminas utilizadas.

Palavras-Chaves: Poliuretano, solvente, recobrimento, extensão de cadeia, IPDI

ABSTRACT

CAMPANI, Adriano. **Synthesis and characterization of solvent base polyurethane destined to the covering of surfaces.** Porto Alegre. 2009. Master. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The use of polyurethanes for surface coatings whatever they are as textile, leather or paper has been grown significantly worldwide. This paper has the objective of studying the influence of nature of chain extenders in the physico-chemical and mechanical properties of polyurethanes used as material for surface coating. In this sense, polyurethane based solvent (SU) was produced similarly to a commercial product used for coating of textiles surfaces, paper among others products. The polyurethane was obtained through the reaction between Isophorone diisocyanate (IPDI) and polyols polyesters mixture of 2000 and 1000 g/mol, using the method of two stages (method of pre-polymer). The extension of chain was carried through with two diamines (PDA e IPDA)/IPDI. The reactional follow up was carried out by FT-IR and the final polymer obtained was characterized with the techniques of FT-IR, Viscosimetry, DMTA, DSC and GPC. The polymers synthesized showed relatively low crystallinity (17%), molecular weight (7091 g/mol) and viscosity (6000 cPs) very similar to the commercial products. The chain extensions carried out with the mixture of diamines and with pure and isolated diamines showed significant differences in the physico-chemical and mechanical properties of the polymers obtained as the yield and ductility that were significantly influenced by the structure of the diamines used.

Key-words: Polyurethane, solvent, covering, chain extension, IPDI.

1. INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU's) são utilizados em revestimentos têxteis, de couro e no acabamento de papéis, devido à: boa adesão aos diferentes substratos; alta flexibilidade, mesmo em baixas temperaturas; resistência aos solventes, dependendo da composição e teor de ligações cruzadas; excelente resistência à abrasão, à ruptura e ao rasgo, se comparado com a de outros polímeros; e variação da dureza, pela mudança da estrutura polimérica, sem a necessidade de uso de plastificantes ^[1]. Os PU's, se comparados com borracha de estireno-butadieno (SBR), acrílicos, nitrocelulose e cloreto de polivinila (PVC) são mais caros, sendo utilizados quando as suas excelentes propriedades são desejadas. Os processos de revestimento de tecido, papel e couro empregam sistemas poliuretânicos a base de um ou dois componentes ^{[2][3]}.

Os sistemas de dois componentes são produzidos com polióis poliéter ou poliéster que reagem com um ou mais poliisocianatos, dependendo das características desejadas para o revestimento. Em geral, os revestimentos a base de poliol poliéster, possuem maior tensão de ruptura, são mais duros e resistentes à abrasão e ao rasgo, e podem ser usados numa faixa de temperatura de -50°C a 120°C ^[3]. Os revestimentos à base de poliol poliéter têm maior resistência à hidrólise e ao ataque microbiológico. Os sistemas de dois componentes mais usados em revestimentos utilizam polióis poliéster do ácido adípico ou policaprolactonas dióis, os quais são misturados com um poliisocianato antes do recobrimento. Normalmente, os poliisocianatos, utilizados como agentes de curas, são derivados trifuncionais do tolueno diisocianato (TDI) ou do difenil metano diisocianato (MDI), embora os revestimentos, baseados em isocianatos aromáticos, tenham a tendência ao amarelamento quando expostos à luz solar. A adição de determinadas cargas, pigmentos e estabilizantes produz um grau de resistência à luz que é suficiente para muitas aplicações. Revestimentos que possuem

resistência à luz são obtidos com o uso de diisocianatos alifáticos como o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitclohexilmetano diisocianato (HMDI) e o hexametileno diisocianato (HDI) ^[3].

Já nos sistemas de um componente existem dois tipos, os quais consistem de elastômeros de PU dissolvidos em solventes polares, ou dispersões aquosas de elastômeros reticuláveis. Os primeiros são quimicamente similares aos elastômeros termoplásticos de PU de massa molecular de cerca de 40.000 g/mol. Estes revestimentos obtidos pela evaporação do solvente possuem resistência a solventes, inferior à dos revestimentos obtidos com os sistemas de dois componentes e dispersões aquosas de PU (PUD) ^{[2][3]}. As PUD's são mais seguras e baratas por não utilizarem solventes, e se reticuladas têm maior resistência aos solventes.

Neste trabalho, será abordado unicamente os sistemas bicomponentes, devido à grande diversidade de propriedades físicas e químicas que se pode conferir ao revestimento que se deseja obter. As propriedades destes revestimentos poliméricos estão intimamente relacionadas aos reagentes utilizados nas suas sínteses. Logo, a escolha do tipo de isocianato e de polioliol, é de extrema importância, pois leva à grande variedade de poliuretanos existentes ^[4].

Os extensores de cadeia mais comuns usados na produção de PU são dióis (usados para aumentar o conteúdo uretano no polímero final) ou diaminas (usadas para aumentar a massa molar do polímero). A molécula de um extensor de cadeia pode ser relativamente curta ou longa, aromática ou alifática, hidrofílica ou hidrofóbica, de acordo com as propriedades que sejam requeridas. Devido à baixa massa molar e sua reatividade com isocianatos, os extensores de cadeia influem diretamente nas propriedades finais do polímero, como características de processamento, viscosidade e reologia; assim sendo, estudaremos mais detidamente a influência destas estruturas na formação do polímero final, pois acreditamos que desta forma estaremos contribuindo para o desenvolvimento desta área.

A Tabela 1 apresenta dados do mercado latino americano, relativo à produção de poliuretanos aplicados a tintas & revestimentos, adesivos, selantes, e elastômeros / solados.

Tabela 1. Mercado latino americano de CASE (tintas & revestimentos, adesivos, selantes, e elastômeros / solados)

Tipos de PU	2003 (Ton)	2009 (Ton)	Crescimento a.a. (%)
Elastômeros moldados por vazamento	2.410	2.900	3,8
Solados	41.400	52.400	4,8
Couro sintético	2.850	3.180	2,2
Fibras Spandex	8.150	9.000	2,0
TPU	3.150	3.800	3,8
RIM/RRIM	1.250	1.080	-2,9
Tintas & Revestimentos	29.180	34.170	3,2
Adesivos & Selantes	18.710	21.610	2,9
Total	107.100	128.140	3,7

Fonte: Associação Brasileira da Indústria do Plástico – Abiplast.

Visto que a demanda de produtos a base de poliuretano é crescente e que sua aplicação em revestimento de superfícies, sejam elas, têxteis, couro ou papel, tem crescido de forma significativa a nível mundial, pretende-se expandir os estudos sobre estes recobrimentos e as matérias-primas que os originam. Neste sentido, esta pesquisa é amplamente justificada, pois se trata de desenvolvimento tecnológico e científico.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a síntese e caracterização de poliuretanos base solvente destinados ao recobrimento de superfícies.

2.1. Objetivos Específicos

- Estudar a influência da natureza dos extensores de cadeia: isoforona diamina (IPDA) e 1,2-propilenodiamina (PDA) nas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas dos poliuretanos sintetizados;
- Utilizar a técnica de infravermelho para acompanhamento da reação de formação do pré-polímero do Poliuretano base solvente (SU), bem como, a etapa de extensão de cadeia;
- Avaliar comparativamente algumas propriedades, como: teor de sólidos, viscosidade, massa molecular e o percentual de alongamento dos SU's sintetizados com os produtos comerciais utilizados no recobrimento de superfícies.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os poliuretanos foram desenvolvidos por Otto Bayer, em 1937, tornando-se uma fantástica história de sucesso e um negócio de muitos bilhões de dólares no mundo atual. São produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioliol e outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, cargas; agentes anti-envelhecimento, corantes, pigmentos, retardantes de chama, desmoldantes, entre outros ^[4].

Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos, enquanto que os compostos hidroxilados (polióis) podem variar quanto à massa molecular, natureza química e funcionalidade. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou policarbonatos. A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes deve ser escolhida de acordo com as propriedades finais desejadas. Esta flexibilidade possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, e faz com que os PU's ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.

O desenvolvimento comercial dos PU's começou com a fabricação de espumas rígidas, adesivos, e tintas. Os elastômeros tiveram a sua origem na década de 1940, na Alemanha e Inglaterra. Durante a Segunda Guerra Mundial o desenvolvimento dos PU's foi descontinuado, porém desde 1946 o seu mercado tem apresentado um crescimento enorme ^[5].

Os poliuretanos são formados através da reação de policondensação entre poliisocianatos e poliálcoois, geralmente diisocianatos e dióis dando origem ao grupo uretano, conforme mostra a Figura1 ^[6].

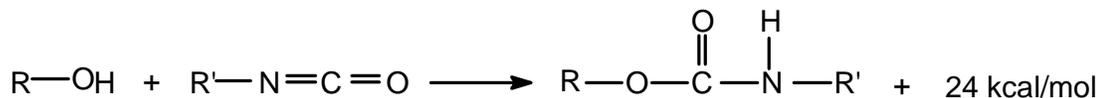


Figura 1. Reação de formação do poliuretano.

As matérias-primas básicas mais usadas para a fabricação de poliuretanos de interesse industrial são: diisocianatos, polióis poliéter, polióis poliéster, dióis, diaminas de baixa massa molecular aplicadas como extensores de cadeia, catalisadores e outras substâncias que são utilizadas para conferir propriedades específicas ao produto final, tais como: corantes, pigmentos, retardantes de chama, desmoldantes, agentes anti-envelhecimento e muitos outros [2].

3.1. Isocianatos

Os isocianatos são compostos onde o átomo de carbono é eletrofílico, o que confere a estes compostos um caráter altamente reativo e suscetível a reações com centros ricos em elétrons. Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na cadeia átomos de hidrogênio ativos, como grupos hidroxila de alcoóis primários ou secundários e aminas primárias ou secundárias, formando respectivamente ligações uretana e uréia [7].

A Figura 2 apresenta a estrutura de ressonância do grupamento isocianato.

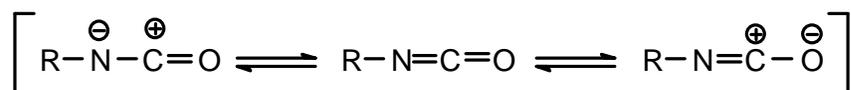


Figura 2. Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.

Os principais isocianatos utilizados na fabricação de poliuretanos podem ser alifáticos ou aromáticos. Com base nesta escolha é possível obter propriedades diversas do produto final, pela combinação dos isocianatos escolhidos com outras matérias-primas como polióis e aditivos [8].

As principais diferenças, entre os poliuretanos obtidos a partir de isocianatos aromáticos ou alifáticos, são mostradas no Quadro 1.

Quadro 1. Algumas diferenças entre os poliuretanos de isocianatos alifáticos e aromáticos [9].

PROPRIEDADES	ALIFÁTICO (IPDI, HDI, ETC.)	AROMÁTICO (TDI, MDI, ETC.)
SISTEMA DE SOLVENTES	Álcoois e Hidrocarbonetos aromáticos (IPA / Tolueno)	DMF, DMF / MEK ou DMF / Tolueno
RESISTÊNCIA A SOLVENTES	Baixa resistência ao Álcool	Geralmente, melhor que os alifáticos
RAPIDEZ NO AMARELAMENTO	Baixa	Maior que os alifáticos quando exposto à luz
RESISTÊNCIA ULTRA-VIOLETA	Melhor	Pior
TOQUE	Seco, menos "Tacky" quando comparado aos aromáticos.	Pior que os alifáticos

3.1.1. Efeito da Estrutura na Reatividade

A estrutura do isocianato tem grande importância na reatividade do grupo NCO. A reatividade dos isocianatos é aumentada por substituintes que elevem a carga positiva no carbono do grupo NCO. Assim, isocianatos alifáticos são menos reativos que os aromáticos. Estes últimos serão mais reativos quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático [9]. Em adição, ao efeito eletrônico, os fatores estéricos são também importantes. Substituintes volumosos próximos ao sítio de reação diminuem a velocidade de reação. Estes fatores estéricos também influenciam a especificidade dos catalisadores, visto que eles igualmente necessitam se aproximar do sítio de reação, para exercer seu efeito catalítico [7]. Diversos compostos apresentam reatividades diferentes frente aos isocianatos, conforme pode ser observado na ordem descrita na Figura 3.



Figura 3. Ordem de reatividade de diversos compostos frente à isocianatos [3].

3.1.2. Reações dos Isocianatos

Na obtenção dos PU's, a maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio, como mostrado na Figura 4. Grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estérico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo provocam diminuição na reatividade ^[9].

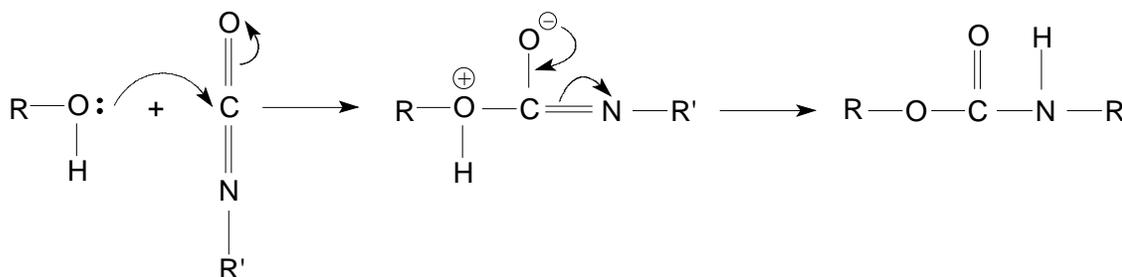


Figura 4. Mecanismo básico da reação de obtenção de um poliuretano.

3.1.2.1. Reações com Álcoois

A reação dos isocianatos com álcoois, mostrada na Figura 5, é uma reação de velocidade moderada, sendo normalmente catalisada por bases, principalmente as aminas terciárias e por compostos organometálicos ^[9]. A estrutura dos compostos influencia a reatividade e as hidroxilas primárias, secundárias e terciárias têm reatividade decrescente devido ao efeito estérico dos grupos vizinhos. A basicidade das aminas exerce forte efeito catalítico nas reações dos isocianatos. Portanto, os compostos hidroxilados usados como extensores de cadeia ou formadores de ligações cruzadas, que contenham grupamentos amino terciários como a trietanolamina apresentam efeito catalítico ^[10].

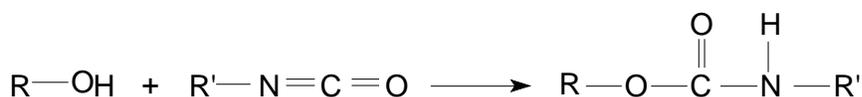


Figura 5. Reações dos isocianatos com álcoois.

3.1.2.2. *Reações com Aminas*

As reações dos isocianatos com aminas, formando poliuréias, apresentada na Figura 6, são muito rápidas. Aminas alifáticas reagem mais rapidamente do que as aminas aromáticas de menor basicidade, desde que não haja impedimento estérico muito significativo. Para aminas aromáticas, quanto mais eletronegativos forem os substituintes do anel aromático, menos reativas serão estas aminas. Em adição aos efeitos eletrônicos que influenciam a basicidade do nitrogênio amínico, o efeito estérico é um fator importante. Os substituintes na posição orto, da mesma forma que no caso dos isocianatos retardam fortemente a velocidade de reação [9][10].

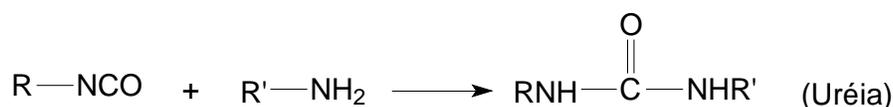


Figura 6. Reações dos isocianatos com aminas.

3.1.2.3. *Reações com Água*

A reação de expansão dos isocianatos com água resulta na formação de uréia e gás carbônico. Esta reação é de extrema importância na fabricação das espumas de PU. A difusão do gás carbônico para as bolhas de ar previamente nucleadas causa a expansão da espuma. A reação é exotérmica e desprende aproximadamente 47 kcal/mol por água reagida. A velocidade da reação do isocianato com a água é comparável à velocidade da reação do isocianato com álcool primário, porém muito menor que a velocidade da reação do isocianato com amina. A catálise da reação de isocianatos com água é feita com o uso de aminas terciárias. Neste caso, inicialmente é formado o ácido carbâmico que se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente, conforme Figura 7. Esta reage imediatamente com o diisocianato, formando uréia, conforme mostrado anteriormente na Figura 6 [11].

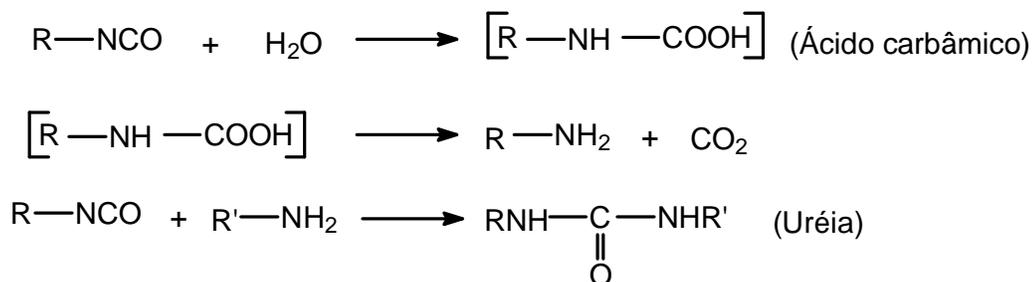


Figura 7. Reações dos isocianatos com água.

3.1.2.4. *Reações com Uréias e Uretanos*

Os hidrogênios dos grupos uretano e uréia podem reagir com o NCO formando ligações cruzadas alofanato e biureto, conforme Figura 8. Estas reações são reversíveis e ocorrem em temperaturas superiores a 110°C, podendo ser classificadas como lenta e muito lenta, respectivamente, quando não catalisadas ^[9] _{[10][11]}.

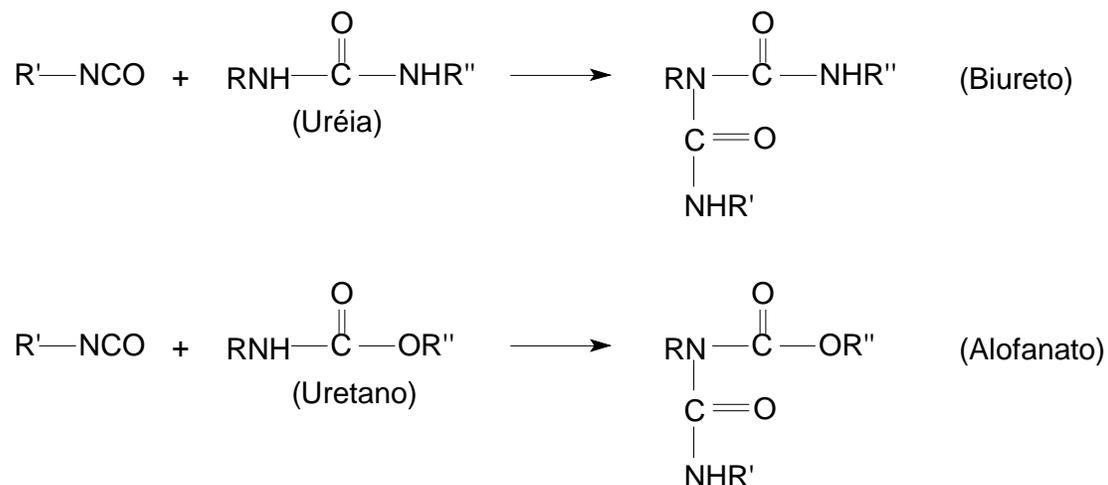


Figura 8. Reações dos isocianatos com uréias e uretanos.

3.1.2.5. *Reações com Ácidos*

Além das reações principais descritas acima, também ocorrem reações dos isocianatos com ácidos, que no caso dos ácidos carboxílicos acarreta liberação de gás carbônico, conforme demonstrado na Figura 9.

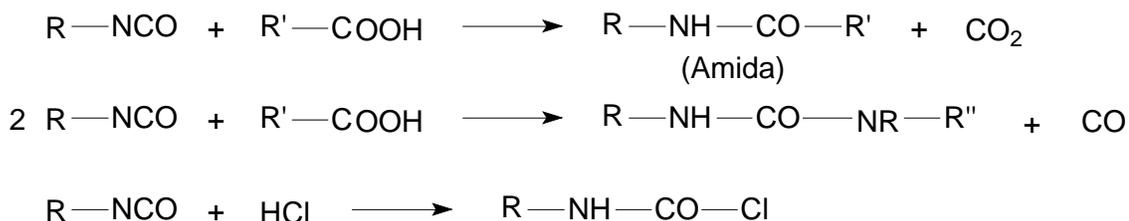


Figura 9. Reações dos isocianatos com ácidos.

3.1.2.6. Reações de Condensação

Os isocianatos também podem reagir entre si formando dímeros, trímeros, polímeros, carbodiimidas e uretanoiminas. A dimerização do isocianato para formar uretanodionas deve ser conduzida em temperaturas baixas devido à sua instabilidade térmica, o que explica porque a dimerização dos isocianatos é limitada aos mais reativos, como os isocianatos aromáticos. A trimerização dos isocianatos é de grande importância comercial, principalmente a do MDI para formar poliisocianuratos muito utilizados nas espumas rígidas ^{[9][10]}. Ambas as reações estão representadas na Figura 10.

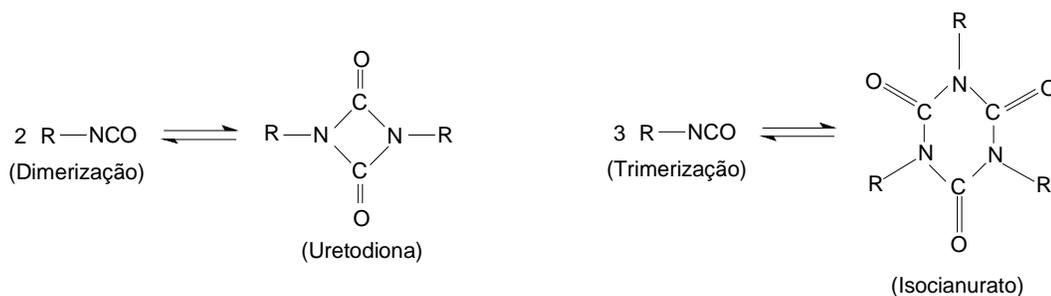


Figura 10. Dimerização e trimerização dos isocianatos.

A formação das carbodiimidas e a subsequente reação com o excesso de isocianato para formar uretanoiminas, demonstradas na Figura 11, são também de

grande importância técnica na modificação do 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI) puro, para formar uma mistura líquida com ponto de fusão inferior a 20°C [10].

Formação de Carbodiimida



Formação de Uretanoimida

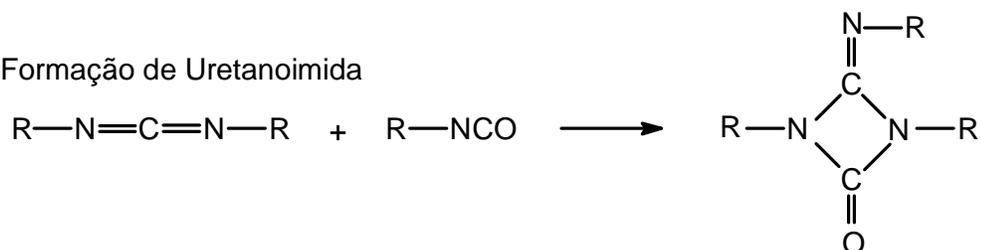
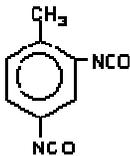
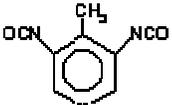
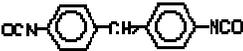
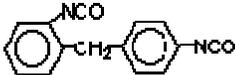


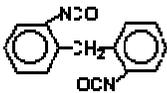
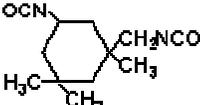
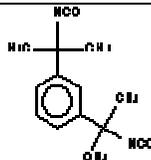
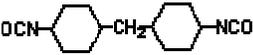
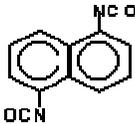
Figura 11. Reações de formação da carbodiimida e uretanoimida.

3.1.3. Isocianatos comerciais.

Os principais isocianatos utilizados industrialmente para obtenção de poliuretanos são apresentados na Tabela 2 [8].

Tabela 2. Principais isocianatos utilizados na síntese de poliuretanos.

Nome comercial / Nome IUPAC	Fórmula Molecular	Formula Estrutural	Massa Molecular (g/mol)	Temp. Fusão
2,4-tolueno diisocianato (TDI) / 2,4-diisocianato de 1-metil-benzeno	C ₉ H ₆ O ₂ N ₂		174,2	21,8°C
2,6-tolueno diisocianato (TDI) / 2,6-diisocianato de 1-metil-benzeno	C ₉ H ₆ O ₂ N ₂		174,2	18,2°C
4,4'-difenil metano diisocianato (MDI) / 1,1'-metileno bis (4-isocianato benzeno)	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂		250,3	39,5°C
2,4'-difenil metano diisocianato (MDI) / 1-isocianato-2-(4-isocianato fenil) metilbenzeno	C ₁₅ H ₁₀ O ₂ N ₂		250,3	34,5°C

2,2'-difenil metano diisocianato (MDI) / 1,1'-metileno bis (2-isocianato benzeno)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3	46,5°C
Hexametileno diisocianato (HDI) / 1,6-diisocianato hexano	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$	168,2	-67°C
Isoforona diisocianato (IPDI) / 5-isocianato-1-(metilisocianato)-1,3,3'- trimetil ciclohexano	$C_{12}H_{18}O_2N_2$		222,3	-60°C
Meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) / bis (isocianato-1-metil- 1-etil)-1,3-benzeno	$C_{14}H_{16}N_2O_2$		244,3	-
4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato (HMDI) / 1,1'-metileno-bis(4-isocianato ciclohexano)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$		262,3	19- 23°C
Naftaleno 1,5-diisocianato (NDI) / 1,5 diisocianato naftaleno	$C_{12}H_6O_2N_2$		210,2	127°C
1,4-fenilenodiisocianato (PDI) / p-fenilenodiisocianato	$C_8H_4O_2N_2$		160,1	96°C

3.2. Polióis

Assim como os isocianatos, os polióis desempenham papel fundamental na definição das propriedades finais do poliuretano obtido, influenciando diretamente em várias propriedades, conforme Quadro 2 ^{[8][9][12][13]}.

Quadro 2. Algumas diferenças entre as propriedades dos poliuretanos fabricados com poliéteres, poliésteres e policarbonatos.

PROPRIEDADES DO POLIURETANO	POLIÓL		
	POLIÉTER	POLIÉSTER	POLICARBONATO
RESISTÊNCIA À HIDRÓLISE	Ótima	Regular	Boa
ELASTICIDADE	Regular	Boa	Boa
RESISTÊNCIA À ABRASÃO	Regular	Boa	Boa
RESISTÊNCIA A SOLVENTE / ÓLEO	Ruim	Boa	Ótima

RESISTÊNCIA AO AQUECIMENTO	Regular	Boa	Ótima
PROPRIEDADES A BAIXA TEMPERATURA	Boa	Ruim	Ruim
ADESÃO AO PVC	Ruim	Regular	Ótima
RESISTÊNCIA À OXIDAÇÃO	Regular	Boa	Ótima

As melhores propriedades mecânicas dos PU's a base de poliéster, em relação aos PU's a base de poliéter, devem-se a maior compatibilidade dos segmentos flexíveis e rígidos, ambos polares, o que ocasiona uma separação de fases lenta e resulta na formação de pequenas regiões rígidas e cristalinas, porém melhores distribuídas na matriz polimérica ^{[12][13]}.

Uma grande variedade de polióis é utilizada na fabricação dos PU's. Os polióis poliéteres são os mais utilizados e são obtidos pela polimerização dos óxidos de propileno, etileno e butileno. Os mais empregados são derivados do poli(óxido de propileno) glicol e copolímeros de poli(óxidos de propileno/etileno) glicóis (PPG's). Outros polióis poliéteres, como o poli(óxido de tetrametileno) glicol, são utilizados em fibras e elastômeros de PU de alto desempenho; e os polióis poliméricos são usados em espumas flexíveis de alta resiliência. Além desses, tem-se os polióis poliésteres que são utilizados em aplicações de alta performance, óleo de mamona, polibutadieno líquido hidroxilado, etc ^{[12][13]}.

Normalmente, polióis com massa molecular entre 1.000 e 6.000 g/mol e funcionalidade entre 1,8 e 3,0, dão origem às espumas flexíveis e elastômeros. Já polióis de cadeia curta, com massa molecular entre 250 e 1.000 g/mol e alta funcionalidade, entre 3 e 12, produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alto desempenho ^{[8][9]}.

Estruturas básicas de polióis muito utilizados na fabricação de poliuretanos, como poliol poliéter, poliol poliéster e policarbonato, são mostradas na Figura 12.

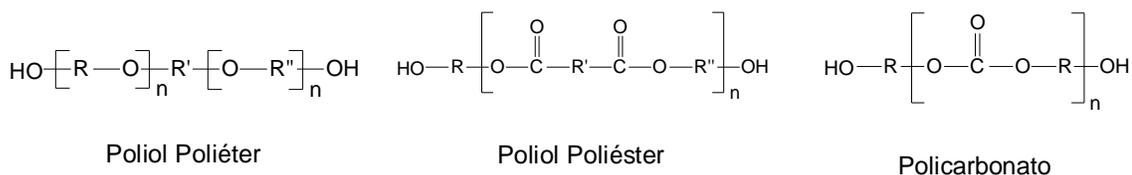


Figura 12. Polióis usados na síntese de poliuretanos.

3.2.1. Polióis Poliéteres

São os polióis mais utilizados na indústria (cerca de 90%) e são oriundos de polipropilenos glicóis hidroxilados e copolímeros polipropileno/etileno glicóis ou, ainda, os politetrametilenos glicóis. Podem ser modificados ainda com radicais livres de estireno e acrilonitrila, obtendo-se polióis poliméricos ^[9].

3.2.1.1. *Polipropilenos Glicóis (PPG's)*

Os polipropilenos glicóis (PPG's) são obtidos principalmente através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e também, em alguns casos, pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno (EO) ^[14].

Os PPG's apresentam estreita distribuição de pesos moleculares devido ao seu processo aniônico de obtenção. A funcionalidade do polioli poliéter resultante esta diretamente relacionada à funcionalidade dos compostos hidroxilados e aminados, utilizados como iniciadores ^[9].

Os polióis di e trifuncionais, com massa molecular entre 1.000 e 6.000 g/mol, com teor de OH de 30 a 100 mg de KOH/g e viscosidade entre 100 e 1.000 mPa.s, a 25°C, são comumente utilizados para fabricação de elastômeros (polióis difuncionais) e espumas flexíveis (polióis trifuncionais). Os polióis polifuncionais, com massa molecular menor do que 1.000 g/mol, número de hidroxilas elevado (300 a 800 mg de KOH/g) e viscosidade, em alguns casos, elevada (até 17.000 mPa.s a 25°C) dão origem a poliuretanos com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas ^[8].

3.2.1.2. *Polióis Poliéteres Modificados*

Os polióis poliéteres modificados são fluidos viscosos, brancos, utilizados em espumas flexíveis e semi-rígidas com a finalidade de aumentar as propriedades de suporte de carga mantendo a resiliência. Existem dois tipos de polióis poliéteres modificados. O primeiro conhecido como polioliol polimérico, que é obtido pela polimerização, *via* radicais livres de estireno e acrilonitrila, na presença de um polioliol poliéter. O produto contém uma mistura de três tipos de polímeros: o polioliol poliéter, o co-polímero vinílico e o co-polímero vinílico graftizado no polioliol poliéter que atua como estabilizador da mistura polimérica. O segundo tipo chamado de polióis PHD (polióis modificados com poliuréias) consiste de polióis poliéteres convencionais contendo partículas de poliuréia formadas pela reação entre TDI e uma diamina ^[9]. A reação entre o excesso de isocianato e o polioliol poliéter forma uma poli(uréia/uretano) que age como estabilizante da dispersão da poliuréia no polioliol poliéter. Estas poliuréias, presentes no polioliol PHD, reagem com o isocianato durante a manufatura do poliuretano aumentando o teor de ligações cruzadas no polímero final ^[14].

3.2.1.3. *Polióis Poliésteres*

No início do desenvolvimento dos poliuretanos os poliésteres foram os polióis mais usados. São fabricados pela reação de policondensação de um diácido com excesso de um diol, conforme Figura 13.

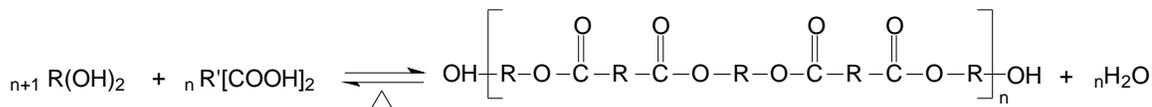


Figura 13. Reação de obtenção de um polioliol poliéster (adaptado de Química e Tecnologia de Poliuretanos, 2009).

No mercado de PU's são utilizados quatro tipos principais de polioliol poliéster: polióis poliéster alifáticos (poliadipatos) lineares ou ligeiramente ramificados; polióis poliésteres aromáticos de baixa massa molecular, usados em espumas rígidas; policaprolactonas e polióis policarbonatos.

Polióis poliésteres a base de ácido adípico [HOOC-(CH₂)₄-COOH] são usados em aplicações nas quais se queira flexibilidade, como nas espumas flexíveis, solados, elastômeros vazados, adesivos e revestimentos macios. Quando se utilizam monômeros bifuncionais (diácidos e dióis) obtêm-se poliadipatos dióis lineares usados em elastômeros, e quando são usados diácidos, dióis e um pequeno teor de trióis (trimetilol propano, glicerina) obtêm-se cadeias ramificadas, usadas nas espumas flexíveis ^[15]. Os polióis poliéster aromáticos, normalmente, são derivados dos ácidos ftálicos, e introduzem rigidez na cadeia polimérica, sendo empregados nas espumas rígidas de poliisocianurato e em tintas de alto desempenho.

Outros tipos de polióis, tais como policarbonatos, policaprolactonas poliaminas também são utilizados na síntese de poliuretanos e conferem propriedades específicas que são características destes materiais reagentes ^[16].

3.2.1.4. *Polióis Poliésteres Alifáticos*

Os polióis poliésteres alifáticos usados nos PU's flexíveis normalmente são poliadipatos, oriundos de dióis como etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, 1,4-butano diol e 1,6-hexano diol. Quanto mais o tamanho da cadeia do diol aumenta, maior será a estabilidade hidrolítica e a flexibilidade e menor será a polaridade e temperatura de transição vítrea do poliuretano final ^[17].

3.2.1.5. *Policaprolactonas*

Polióis policaprolactonas são fabricados através de polimerização por abertura de anel da ϵ -caprolactona com álcoois. A funcionalidade das policaprolactonas é determinada pela funcionalidade do álcool utilizado na polimerização. São polióis mais caros e usados na fabricação de PU's de alta resistência, tintas, adesivos, calçados e peças ortopédicas ^[9].

3.2.1.6. *Policarbonatos Dióis*

Policarbonatos dióis podem ser fabricados pela reação de policondensação do fosgênio com dióis ou pela transesterificação de dióis com um éster do ácido carbâmico. A principal vantagem sobre os demais polióis poliéster é a elevada resistência à hidrólise do PU resultante, devido ao fato de que o ácido carbônico formado é instável e se decompõe em espécies não ácidas, evitando desta forma a catálise ácida da decomposição por hidrólise. Eles são comumente usados em adesivos para solados, embalagens e em revestimentos especiais ^[18].

3.2.1.7. *Polióis Poliésteres Aromáticos*

Polióis poliésteres aromáticos são empregados em espumas rígidas de poliuretano e polisocianurato resistentes ao fogo, e em revestimentos e adesivos duros e de alto desempenho.

Os polióis poliésteres aromáticos do tipo politereftalatos glicóis podem ser obtidos através da transesterificação de resíduos de tereftalato de dimetila ou poli(tereftalato de etileno) (PET), com etileno glicol, dietileno glicol e dipropileno glicol.

Os poliisofталatos glicóis são obtidos pela reação de polimerização do anidrido ftálico com diferentes glicóis como o dietileno glicol, e neopentil glicol. Os poli(isofталatos de dietileno glicol) podem ser usados em resinas e prepolímeros para revestimentos, adesivos, selantes e elastômeros, e também como aditivo nas espumas flexíveis de poliálcool poliéter para aumentar a resistência ao fogo e características de adesão. Os poli(isofталatos de neopentil glicol) podem ser usados em adesivos, revestimentos e elastômeros com excelente resistência à hidrólise ^[18].

3.3. Extensores de Cadeia

Os extensores de cadeia utilizados nos poliuretanos são, fundamentalmente, diaminas ou dióis. As alterações nas propriedades finais do polímero, como características de processamento, viscosidade e reologia, promovidas pelos extensores de cadeia, podem ser explicadas pela baixa massa molecular destes extensores e também à sua grande reatividade com isocianatos. Na escolha do tipo

do extensor, bem como de sua estrutura, devemos levar em conta as propriedades finais desejadas ao polímero que se quer obter.

3.3.1. Dióis como Extensores de Cadeia

Os álcoois difuncionais, dióis, são usados para aumentar o conteúdo uretano no polímero final. Polióis tri ou polifuncionais são utilizados como reticuladores e dotam o PU de ligações cruzadas covalentes, e são usados para aumentar a reticulação nas espumas rígidas e semi-rígidas ^{[19][20]}.

Alguns dos dióis mais utilizados como extensores de cadeia são mostrados na Figura 14.

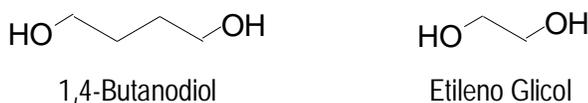


Figura 14. Exemplos de dióis utilizados como extensores de cadeia.

3.3.2. Aminas como Extensores de Cadeia

As diaminas são utilizadas como extensores de cadeia de prepolímeros uretânicos e através delas podemos atingir um aumento da massa molecular do polímero e conseqüentemente de sua viscosidade. Algumas das diaminas mais utilizadas estão representadas na Figura 15.

Devido a sua grande reatividade com isocianatos, as aminas reagem muito mais rápido que os polióis, não sendo possível sua utilização nos processos de uma etapa. Da mesma forma que nos polióis, a escolha das aminas para a extensão deve ser cuidadosa e ligada às propriedades finais desejadas ao polímero obtido ^{[21][22][23][24]}.

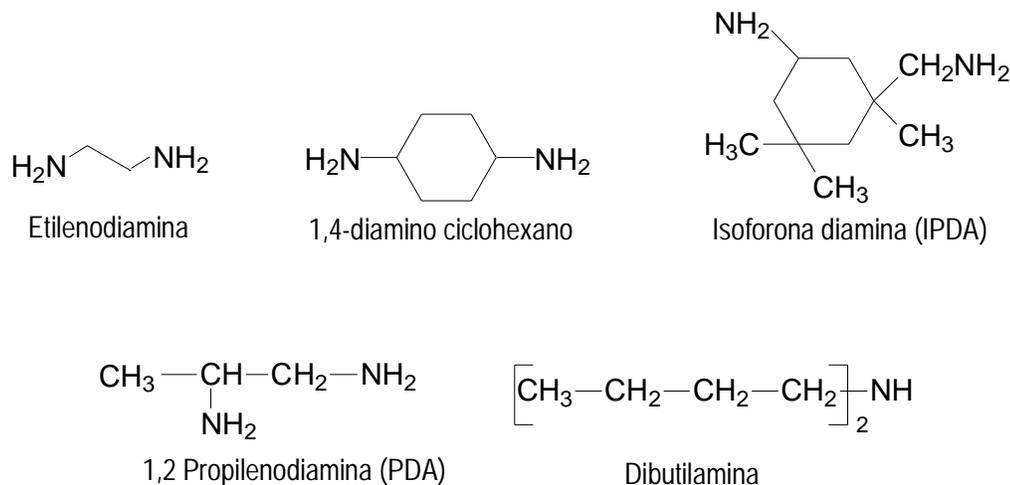


Figura 15. Exemplos de diaminas utilizadas como extensores de cadeia/capping.

3.4. Cadeia do poliuretano

As propriedades mecânicas de PUs, quando comparadas com as de outros elastômeros, são atribuídas predominantemente como um resultado de uma morfologia de duas fases: os segmentos rígidos e segmentos flexíveis. Considera-se que estes polímeros são copolímeros em bloco segmentados, arranjados alternadamente ^{[2][10][22][29][30][32][33]}.

As propriedades dos poliuretanos são geralmente determinadas pela interação entre os segmentos rígidos e flexíveis. Nas últimas décadas, pesquisadores têm variado sistematicamente a composição química, a estrutura e a massa molar dos componentes dos segmentos rígidos e flexíveis para modificar as propriedades do poliuretano, bem como para conhecer a relação estrutura-propriedade destes materiais ^{[2][10][22][25]-29][32][34]}.

3.4.1. Morfologia dos domínios segregados

Tipicamente os segmentos flexíveis são compostos de um polímero flexível (Polióis) ^{[10][33]}, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) bem abaixo da

temperatura ambiente, conferindo características elastoméricas ao polímero ^{[22][28]}. Os segmentos rígidos são geralmente formados pela reação de um isocianato com um diol de cadeia curta (extensor de cadeia), e tem uma estrutura rígida e cristalina (uretanos) ^{[28][33][35]}. Em geral, os segmentos flexíveis, relativamente não polares e de baixo ponto de fusão, são incompatíveis com os segmentos rígidos, polares e de alto ponto de fusão. Como consequência desta incompatibilidade ocorre uma separação de fases (segregação) sendo formadas microfases unidas por ligações covalentes ^{[9][28][36]}. Esta segregação das fases será maior, quanto menor for a polaridade dos segmentos flexíveis. Assim a segregação será maior nos PUs de hidrocarbonetos, seguida dos PUs de poliéter e menor nos PUs de poliéster. A matriz polimérica consiste de segmentos flexíveis enovelados e de segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas, Figura 16 ^[9].

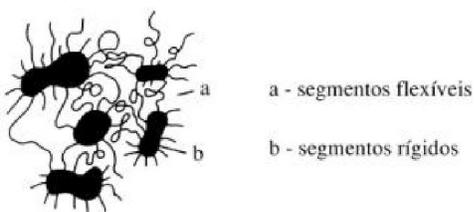


Figura 16. Esquema das estruturas de domínios.

Essa separação de microfase resultante leva a uma aglomeração dos segmentos com uma morfologia que é afetada pela composição, pela massa molar dos segmentos, pela história térmica e história em meio solvente ^{[9][37][38]}.

3.4.2. Efeito dos segmentos rígidos

As interações entre as cadeias, principalmente as ligações hidrogênio entre os segmentos rígidos contribuem para as excelentes propriedades dos PUs. As propriedades termo-mecânicas dos PUs lineares segmentados são muito diferentes das apresentadas pelos produtos com ligações cruzadas. Com a aplicação de forças mecânicas, podem ocorrer mudanças na orientação e mobilidade das estruturas dentro dos domínios dos segmentos rígidos, dependendo da temperatura. Neste processo, as ligações de hidrogênio iniciais são rompidas e outras,

energeticamente mais favoráveis, são formadas. Ocorre então, uma mudança na estrutura do PU na direção da tensão aplicada, como pode ser observado na Figura 17 [9]. Como conseqüência, a tensão é mais bem distribuída e como resultado, a resistência do material é aumentada. Este efeito contribui para o aumento da tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e deformações permanentes [9].

Representações Esquemáticas das Estruturas de PU Segmentado Linear

I - Estrutura relaxada (s/esforço) II - Estrutura estirada a 200% III - Estrutura estirada a 500%

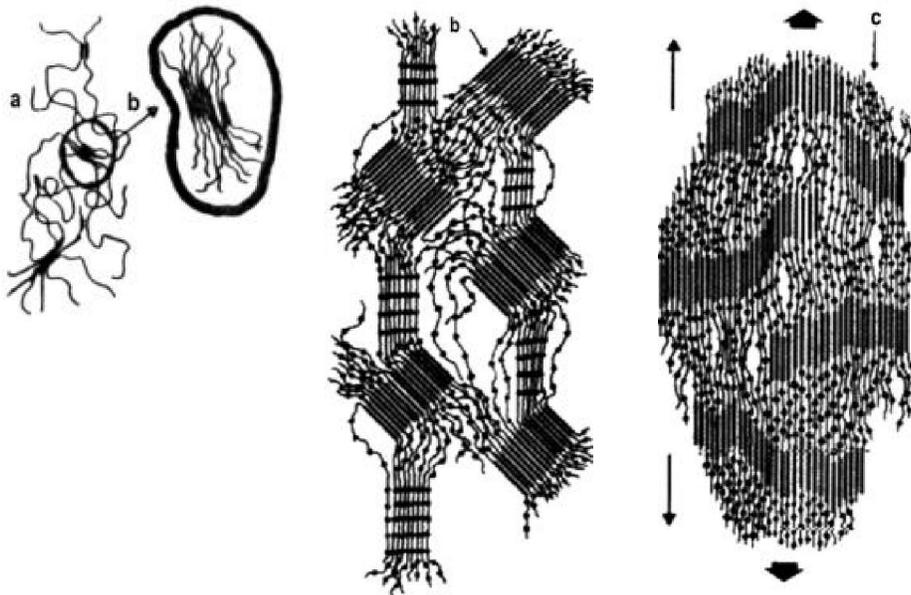


Figura 17. Efeito da tensão aplicada na estrutura de PU segmentado linear. a) Segmento flexível, b) Segmento rígido, c) segmento flexível cristalizado pelo esforço.

A faixa de fusão dos domínios dos segmentos rígidos determina a estabilidade térmica dos PUs lineares segmentados e a característica de termoplástico. Com o aumento do tamanho do segmento rígido a faixa de fusão também aumenta e com o uso de diferentes extensores de cadeia a faixa de fusão pode ser intencionalmente modificada. Com o aumento do teor de segmentos rígidos o PU mostra um aumento na dureza e no módulo. Níveis acima de 60 % em peso levam a uma mudança no comportamento do PU que passa de elastomérico para um plástico quebradiço de alto módulo ^[9].

3.4.3. Efeito dos segmentos flexíveis

A composição química e a distribuição de massa molar do bloco flexível incorporado influenciam as propriedades macroscópicas resultantes do polímero. Os efeitos dos segmentos flexíveis na separação de fases são também importantes na determinação da morfologia e das propriedades do copolímero ^[38].

A mobilidade das cadeias macromoleculares depende da natureza química e do tamanho dos segmentos flexíveis. Para a obtenção de boas propriedades elastoméricas, especialmente resistência ao impacto, o segmento flexível deve ser amorfo e possuir uma temperatura de transição vítrea suficientemente baixa. Em produtos contendo grandes teores de segmento rígido (>50 %), a mobilidade do segmento flexível é bastante reduzida. Como resultado, a flexibilidade a frio é afetada. A tensão de ruptura, o módulo a 300% e o rasgo são bastante afetados pelo ponto de fusão (T_m) do segmento flexível. O aumento do comprimento das cadeias dos segmentos flexíveis e o decréscimo do teor de segmentos rígidos, bem como a linearidade das cadeias do PU, favorecem a cristalização da fase flexível ^[9].

Como mencionado, a deformação e as propriedades térmicas dos PUs são fortemente afetadas pela massa molar dos segmentos flexíveis. Adicionalmente, variando a estrutura química do segmento flexível altera-se sua solubilidade e assim a compatibilidade entre o segmento flexível e o segmento rígido em polímeros PU. Da mesma forma, aumentando a massa molar do segmento flexível com uma funcionalidade constante (i.e. aumentando a massa molar por grupo funcional ou massa equivalente) resulta em um maior grau de separação de fase devido ao aumento na incompatibilidade entre os segmentos ^[38]. Outros trabalhos mostram

que aumentando a funcionalidade do segmento flexível aumenta significativamente a resistência mecânica do PU e reduz o grau total de separação de fase desenvolvido nesses materiais devido a misturas dos domínios terem sido aumentadas ^{[26][38]}.

O aumento da T_g do PU quando comparada com a T_g do polioliol puro, o qual possui menos segmentos rígidos, em parte é devida à diminuição da mobilidade dos segmentos flexíveis por causa de sua conexão com os grupos rígidos. A penetração de unidades de segmentos rígidos isolados na fase dos segmentos flexíveis também contribui para o efeito na T_g ^[31].

As tentativas mais importantes do estudo de sistemas de polímeros em bloco (segmentados) têm centrado no problema termodinâmico de prever a separação das microfases e a morfologia resultante ^[35].

3.5. Síntese de Poliuretanos

Existem duas técnicas para obtenção de poliuretanos: método em uma etapa e o método em duas etapas. A diferença entre estas técnicas está na seqüência de adição dos reagentes ^[6].

3.5.1. Método em uma etapa

Todos os reagentes (isocianato, extensor da cadeia, polióis e eventuais aditivos) são misturados ao mesmo tempo, para formar o produto final sem a formação de pré-polímero.

A prioridade de reação é incerta, pois o isocianato está livre para reagir com qualquer composto do sistema, que não primeiramente com os polióis. Como os extensores de cadeia consistem de álcoois primários ou aminas primárias, estas geralmente, reagem com os isocianatos antes dos polióis. Isto resulta na formação de segmentos rígidos de comprimento variado, distribuídos ao acaso, não havendo

controle do segmento rígido da cadeia e resultando num bloco rígido altamente disperso, como mostra a Figura 18 ^[16].

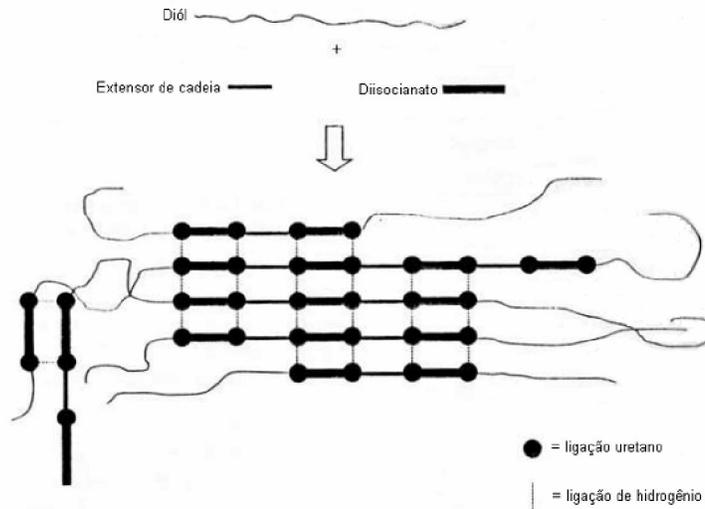


Figura 18. Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese em uma etapa.

3.5.2. Método em duas etapas

Esta técnica é também conhecida como método do pré-polímero, pois envolve a pré-reação de um isocianato com um diól, para formar um produto intermediário o qual chama-se de pré-polímero contendo baixa concentração de grupos NCO, cerca de 3% a 10% da massa, aproximadamente. Numa segunda etapa, o pré-polímero reage com um extensor de cadeia (diol ou diamina) para produzir o polímero final.

No método de duas etapas os grupos NCO restantes reagem criando segmentos rígidos distribuídos uniformemente, contendo uma unidade de extensor e duas unidades de isocianato, como pode ser observado na Figura 19. Esta regularidade confere aos materiais, propriedades melhoradas, tais como resistência ao corte e resistência à ruptura, devido à formação de blocos rígidos de tamanho pequeno e uniforme, que se comparados à técnica de uma etapa são mais curtos e numerosos ^[6].

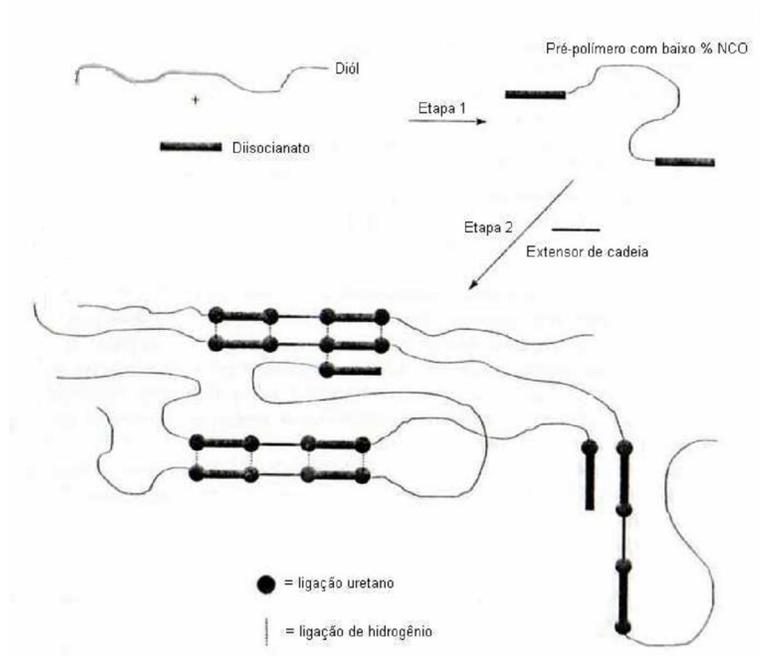


Figura 19. Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através do método de duas etapas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese e as caracterizações dos poliuretanos base solvente (SU's) estudados foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas na Faculdade de Química – PUCRS.

A Tabela 3 mostra os reagentes utilizados na síntese das SU's, bem como os materiais utilizados para sua análise e caracterização. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

Tabela 3. Reagentes e outros materiais utilizados na síntese e na caracterização de SU's.

Produto	Origem	Pureza	Observações
Ácido Clorídrico	Fmaia	-	1N
Álcool Isopropílico (IPA)	Vetec	99,90%	-
1,2-Propileno diamina (PDA)	Degusa	-	MM = 74,12g/mol; Func. 2
Isoforona diamina (IPDA)	Degusa	-	MM = 170,3g/mol; Func. 2
Dibutilamina (DBA)	Vetec	-	2N
Diisocianato de Isoforona (IPDI)	Bayer	99,50%	Funcionalidade 2
Dilaurato de Dibutil Estanho (DBTDL)	Miracema-Nuodex	-	-
Etanol	Vetec	96,00%	-
Monoetileno glicol (MEG)	Vetec	-	MM = 62,1g/mol; Func. 2
Poliol cicloalifático	Dow	-	MM = 140g/mol; Func. 2
Poliol poliéster linear A	Bayer	-	MM = 2.000g/mol; Func. 2
Poliol poliéster linear B	Bayer	-	MM = 1.000g/mol; Func. 2
Tetrahidrofurano (grau HPLC)	J. T. Baker	100,00%	-
Tolueno	Fmaia	99,50%	-

4.1. Síntese de Poliuretanos

As reações de polimerização foram realizadas em reator de vidro, sob atmosfera inerte de N₂ com sistema de refluxo e controle automático de temperatura. O método utilizado foi o de duas etapas (método do pré-polímero), obtendo-se um polímero com baixo teor de grupos NCO, cerca de 3% a 10% da massa, aproximadamente. Posteriormente, o pré-polímero reagiu com extensores de cadeia (diaminas PDA e IPDA) para produzir o polímero final. As diaminas PDA e

IPDA foram as escolhidas para a extensão de cadeia pois são as diaminas utilizadas na grande maioria dos produtos comerciais presentes no mercado mundial.

O acompanhamento das reações foi realizado através de Infravermelho (IV) pela diminuição da banda característica do grupo isocianato (NCO) ^{[39][40][41]} e por via úmida (titulometria com n-dibutilamina) ^{[42][43]}.

Em uma reação típica, inicialmente, o reator foi carregado com 12,3g (0,014 mols) dos polióis e com tolueno (10,6% em massa) sob atmosfera de N₂. Sob aquecimento (45°C) foi adicionado 6,1g (0,027 mols) de IPDI, respeitando-se a razão NCO/OH = 1,8, sob agitação por 5 minutos. Em seguida, foi adicionado o catalisador DBTDL (0,05% em massa). Após, elevou-se a temperatura e procedeu-se a reação na temperatura de platô 100-105°C durante duas horas, fazendo-se o controle do residual de NCO através da titulação com n-dibutilamina. A reação foi considerada completa quando o teor de NCO residual foi estabilizado. Em seguida, reduzindo-se a temperatura para valores abaixo de 50 °C e, adicionou-se os solventes IPA, MEG e Tolueno (19,27%, 9,12% e 36,96% em massa, respectivamente) para reduzir a viscosidade do meio. Após, foi realizada a etapa de extensão com adição extra de IPDI (2,78% em massa, 0,012 mols) ao pré-polímero formado, logo em seguida adicionou-se uma mistura das diaminas IDA e IPDA (0,012 mols de PDA; 0,010 mols de IPDA) na temperatura de 35°C, a fim de atingir um grau de extensão de 90%. Posteriormente continuou-se a extensão adicionando somente IPDA até atingir 98% de extensão do pré-polímero.

A Figura 20 ilustra, de forma geral, as etapas da reação de síntese do SU.

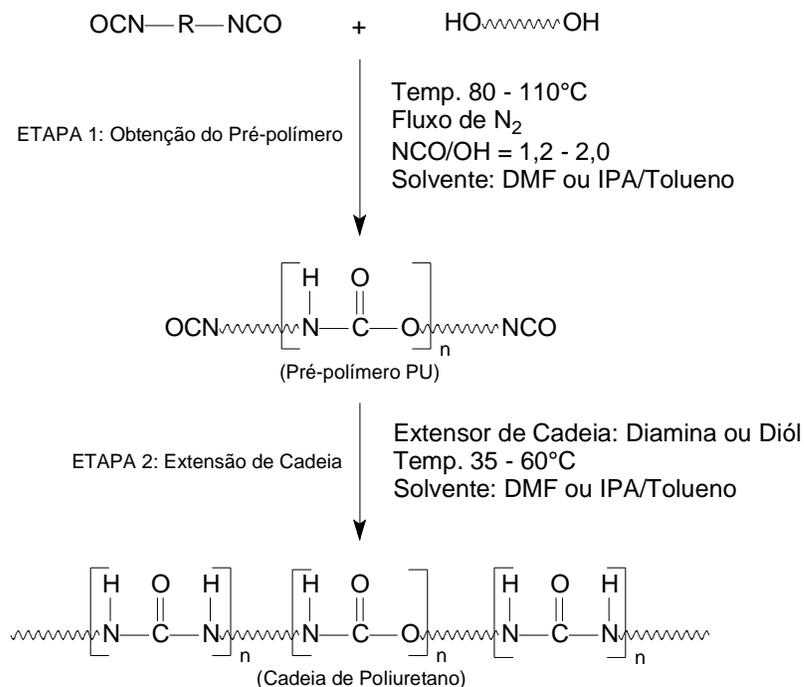


Figura 20. Esquema de reação para obtenção de poliuretanos base solvente.

O pré-polímero obtido foi estendido de três formas distintas, variando-se apenas os extensores de cadeia. A primeira reação foi realizada utilizando-se ambas as aminas como extensores de cadeia, já na segunda extensão, utilizou-se apenas a IPDA e na terceira extensão, utilizou-se apenas a PDA como extensor de cadeia. Os resultados destas variações nos extensores ajudarão a entender melhor o comportamento e função de cada um deles no produto comercial, os dados de caracterização serão apresentados no item 5, resultados e discussões.

A Tabela 4 mostra como é realizada a extensão com a mistura das aminas IPDA e PDA. A PDA é totalmente adicionada com 90%, enquanto a extensão continua sendo realizada somente com IPDA.

Tabela 4. Indicação do uso de aminas ao longo da extensão de cadeia.

Aminas	Graus de Extensão							
	90%		94%		96%		98%	
	% de Amina	mols	% de Amina	mols	% de Amina	mols	% de Amina	mols
PDA	100%	0,0120	-	-	-	-	-	-
IPDA	90%	0,0100	94%	0,0110	96%	0,0115	98%	0,0120

4.2. Técnicas de Caracterização

O polímero PU (SU) obtido foi caracterizado através das seguintes técnicas:

4.2.1. Teor de Sólidos (% de não-voláteis, % NV)

O teor de sólidos, porção não volátil presente no poliuretano base solvente obtido, foi determinado pelo método gravimétrico, onde foi pesado, em balança analítica, um grama do SU. A massa residual presente após secagem em estufa a 120°C, por 1h, foi pesada e relacionada à massa inicial do SU. Os valores percentuais foram obtidos multiplicando-se essas razões por 100 ^[22].

4.2.2. Viscosidade Brookfield

As medidas de viscosidade relativa ou dinâmica foram realizadas em um viscosímetro Brookfield LVT, a 25 °C, utilizando os spindles 3 e 4, com velocidade de rotação de 60 rpm.

4.2.3. Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (IV)

O PU sintetizado (SU) foi caracterizado pela técnica de espectroscopia de Infravermelho (IV) empregando o aparelho Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer Hair Sampling Accessory, no intervalo de 4.000 a 650 cm^{-1} . Amostras líquidas de polímero e pré-polímero foram analisadas através do acessório de refletância total atenuada (ATR) utilizando uma célula de seleneto de zinco.

4.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O filme do PU obtido foi dissolvido em THF (10 mg/mL) e analisado em um cromatógrafo da Waters Instruments equipado com uma bomba isocrática 1515 (eluente: THF, fluxo: 1 mL/min), set de colunas Styragel (temp. das colunas: 40 °C) e detector de índice de refração 2414 (temp. do detector: 35 °C).

4.2.5. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi realizada em um equipamento da TA Instruments DMA modelo Q800. O DMA foi operado sob dois métodos:

Para verificação da tensão máxima de ruptura, utilizou-se o método “Stress/Strain” a 25 °C, aplicando-se uma rampa de tensão de 1N/min. O corpo de prova foi feito com o filme de SU nas dimensões médias de 5,0 x 5,0 x 0,04 mm. Já para a verificação do comportamento viscoelástico dos SU’s sintetizados, utilizou-se o método “Creep-Recovery” a 25 °C, aplicando-se uma tensão de 15 MPa por 5 min e recuperação por 10 min. O corpo de prova foi feito com o filme de SU nas dimensões médias de 5,0 x 5,0 x 0,04 mm.

4.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram feitas utilizando-se um equipamento TA Instruments, modelo Q20, em um intervalo de temperatura de -100°C a 300°C, com uma variação de 10°C/min, sob atmosfera de N₂. A entalpia de fusão (ΔH_m) foi calculada a partir da área do banda através da relação descrita abaixo ^[44].

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \times 100\%$$

Onde:

ΔH_m = Entalpia de fusão experimental (J/g)

$\Delta H_{100\%}$ = 146 J/g = Entalpia de fusão supondo poliuretano 100% cristalino ^[45].

4.2.7. Titulometria com *n*-dibutilamina (% NCO)

O controle da reação por titulometria foi realizado a partir de titulação indireta com 8 g de amostra a qual se adicionou 25 mL de tolueno para solubilização. Após a solubilização adicionou-se volumetricamente 20 mL de *n*-dibutilamina para reação com os grupos isocianato presentes na amostra, para tanto deixou-se a mesma em

agitação por 30 minutos. Transcorrido o tempo de repouso adicionou-se 100 mL de 2-propanol, 3 gotas de solução indicadora azul de bromofenol e titulou-se a *N*-dibutilamina residual com ácido clorídrico (HCl) 1N até mudança da cor azul para amarelo. Para determinação do teor de NCO é necessário realizar uma prova em branco, repetindo os mesmos procedimentos anteriormente descritos, com os mesmos reagentes e equipamentos, apenas não incluindo a amostra. O teor de NCO é determinado pela equação.

$$\% \text{ NCO em solução} = \frac{(B - V) \cdot N \cdot 4,2}{m}$$

Onde:

B = Volume de HCl gasto na titulação da prova em branco;

V = Volume de HCl gasto na titulação da amostra;

N = Normalidade do HCl;

4,2 = É um fator de correção;

m = É a massa da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos são apresentados em duas partes. Na primeira, é apresentado acompanhamento da reação de sínteses dos SU's através da espectroscopia vibracional no infravermelho. Na segunda parte, é apresentada a caracterização dos produtos sintetizados através da cromatografia de permeação em gel, teor de não voláteis, avaliação do comportamento viscosimétrico, térmico e viscoelástico. Estas análises também foram utilizadas para melhor compreensão da influência de alguns parâmetros reacionais na etapa de extensão.

5.1. Etapa de formação do pré-polímero

O acompanhamento da reação na etapa de formação do pré-polímero foi feito através da técnica de infravermelho a cada 30 minutos de reação, em um total de duas horas de processo. Na etapa de extensão, também se utilizou a técnica de IV para o acompanhamento da formação dos grupos úreias durante a adição das diaminas.

A Figura 21 apresenta os espectros obtidos através do acompanhamento realizado durante a etapa de formação do pré-polímero em 0 min, 30 min, 1h, 1h30min e 2h (espectros A, B, C, D e E, respectivamente), bem como, da extensão de cadeia para formação do poliuretano final, com 90, 94, 96 e 98% de extensão (espectros F, G, H e I, respectivamente).

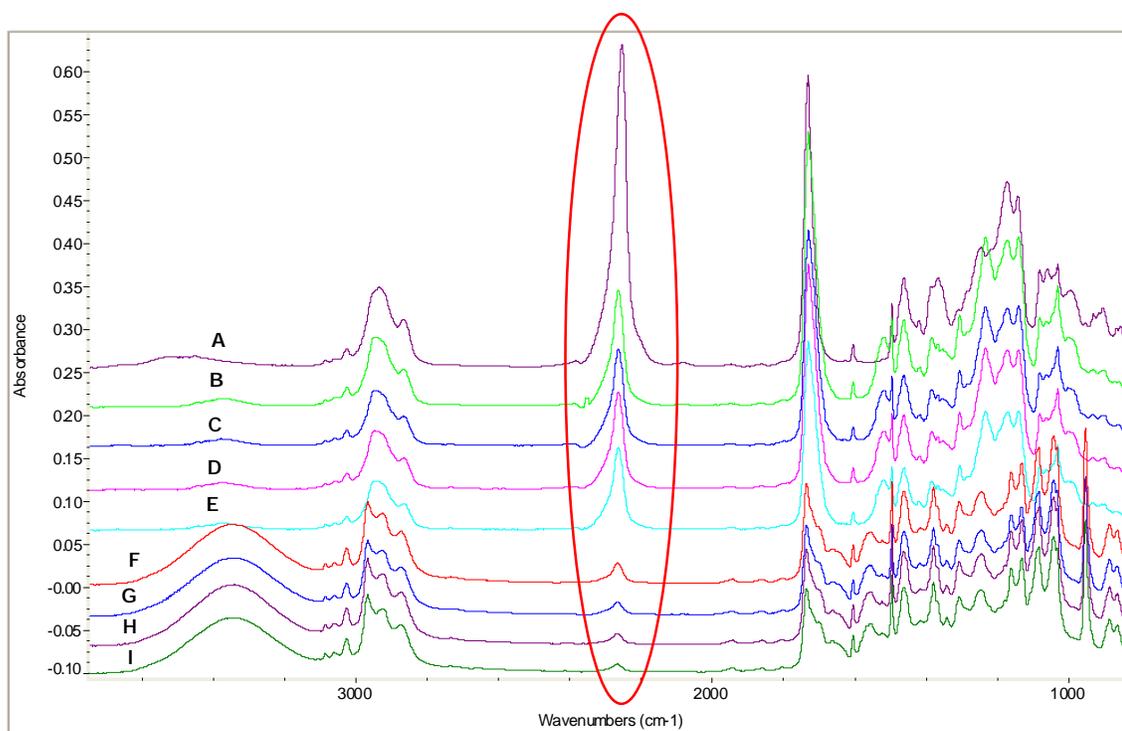


Figura 21. Acompanhamento das etapas da reação através da banda do grupamento NCO (2.256 cm^{-1}): a formação do pré-polímero (espectros A, B, C, D e E) em função do tempo e etapa de extensão (espectros F, G, H e I) em função do grau de extensão. A banda A = zero minuto, banda B = 30 minutos, banda C = 60 minutos, banda D = 90 minutos e banda E = 120 minutos de reação. A banda F=90%, G= 94%, H=96% e I=98% de extensão.

A Figura 22 apresenta o desaparecimento dos grupos NCO livres (através das áreas das bandas de NCO no IV), durante a etapa de formação do pré-polímero.

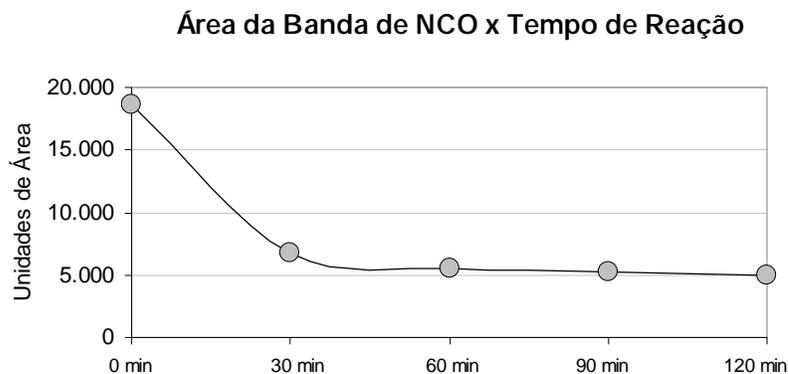


Figura 22. Diminuição da área da banda do grupamento NCO durante a formação do pré-polímero.

Com pode ser observado nas Figuras 21 e 22, a área da banda relativa ao estiramento do grupo NCO diminui com o passar do tempo de reação do pré-polímero e, após aproximadamente 40 min de reação, o pré-polímero já está formado e o teor de NCO residual foi estabilizado (Figura 22).

5.2. Etapa de Extensão

Os Poliuretanos base solvente (SU) sintetizados foram caracterizados através da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), sendo as atribuições das bandas indicadas na Tabela 5. Os valores dos números de onda característicos para os grupos existentes na molécula estão em acordo com a literatura ^[46].

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
3.337	_s NH Uretano
2.269	(N=C=O) livre
1.740	C=O Uretano + Éster
1.653	C=O Uréia
1.557	CN + NH Uretano

Tabela 5. Atribuição de bandas do espectro no IV para SU formada.

O acompanhamento da formação de ligações uretano foi realizado através da variação da banda presente em 1557 cm⁻¹, decorrentes das ligações CN + NH do uretano ^[47], apresentada na Figura 23. Isto se deve ao fato da banda em 1740 cm⁻¹, atribuída ao estiramento de grupos carbonilas de poliéster (polióis), observada desde o início da reação do pré-polímero (Figura 21, espectro A) se sobrepor ao sinal de carbonila de grupos uretanos formados no decorrer da reação.

A Figura 23 apresenta a região de 2500-1000 cm⁻¹ de forma mais detalhada, neste caso, pode-se observar a formação de ligações uretano através do aumento da banda presente em 1557 cm⁻¹.

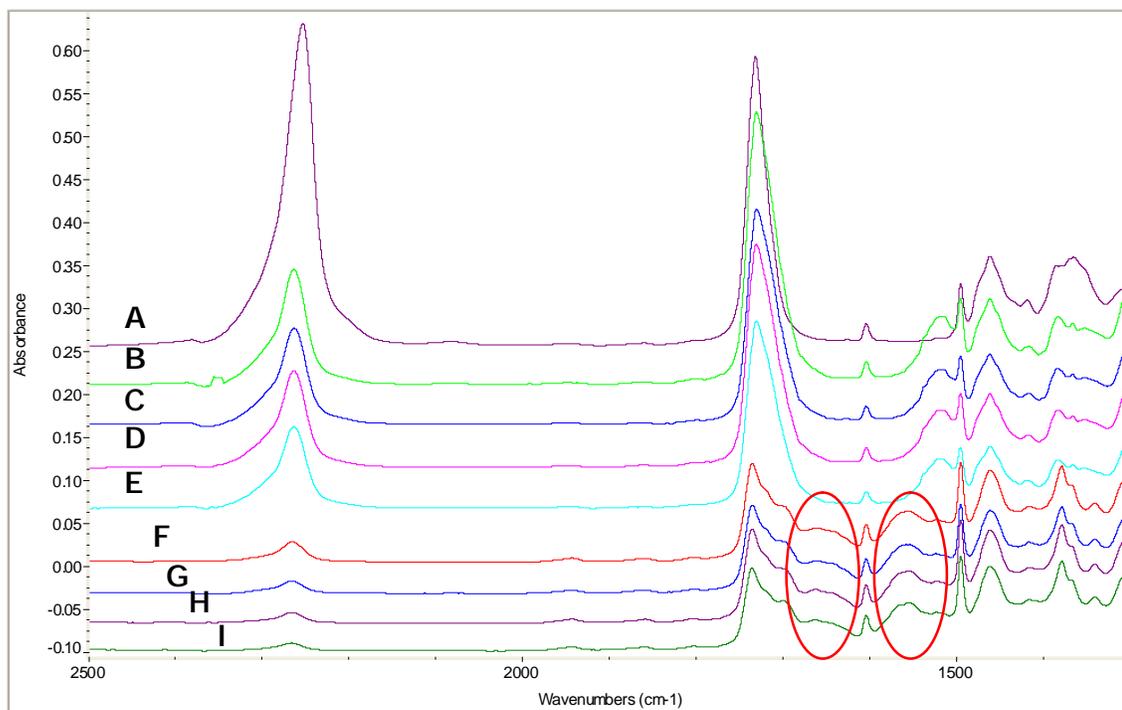


Figura 23. Espectros totais durante a formação do pré-polímero.

Este aumento pode ser visto melhor quando as áreas das bandas associadas com estiramento do grupo C=O, referente ao grupo uréia em 1653 cm^{-1} e a deformação da ligação N-H, referente ao grupo uretano em 1557 cm^{-1} são relacionadas com a área da banda presente em 2269 cm^{-1} que representa a existência de NCO livre. A Figura 24 apresenta estas relações, que demonstram a formação dos grupos uretano e uréia com o consumo do NCO livre no decorrer da etapa de extensão ^[47].

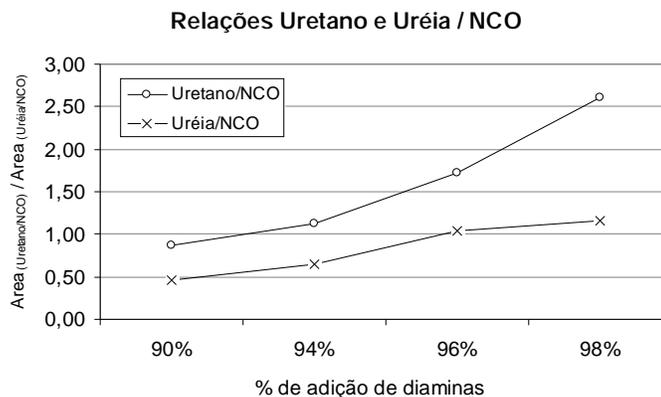


Figura 24. Relações entre as áreas das bandas de Uretano e Uréia com a área da banda de NCO.

As relações das áreas de uretano e uréia com NCO aumentam, pois há uma diminuição da área de NCO livre, que vai sendo consumido com o avanço do grau de extensão.

A tendência de estabilização da relação da área de uréia com NCO pode ser observada em torno de 96% de extensão deve-se a reação total entre os NCO-terminais das cadeias formadas durante a formação do pré-polímero com as diaminas, isto é, houve extensão completa do pré-polímero. Este resultado é corroborado com os resultados de viscosidade, mostrados na Figura 25, onde o máximo de viscosidade do SU formado é atingido com 96% de extensão da cadeia.

O excesso de IPDI adicionado durante a etapa de extensão, provavelmente serve para diminuir a reatividade dos extensores de cadeia, pois pode formar um extensor de cadeia maior pela reação prévia entre o IPDI e as diaminas PDA e IPDA adicionadas entre 90 e 98%. Além disso, parte do excesso de IPDI pode reagir também com o etilenoglicol e IPA, utilizados como solventes, embora em uma extensão muito menor que a reação deste com as diaminas PDA e IPDA, pois como se sabe a reatividade dos isocianatos frente a aminas primárias é maior que a reatividade apresentada frente aos alcoóis, sejam eles primários, secundários ou terciários [3]. Esta pequena reação entre o IPDI e os alcoóis utilizados como solvente, explicam o aumento de área da banda que representa a deformação da ligação N–H, referente ao grupo uretano (1.557 cm^{-1}), como mostra a Figura 23.

Como pode ser observada na Figura 25, a estabilização da viscosidade ocorre a partir de 96% de extensão, quando é atingida a faixa de viscosidade média (5.000 – 7.000 cPs) requerida comercialmente para a adequada aplicação deste tipo de poliuretano.

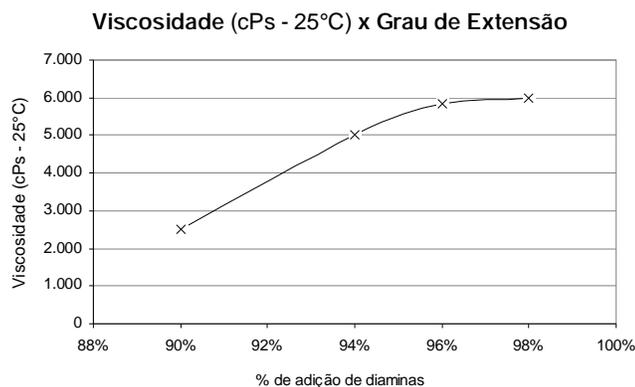


Figura 25. Viscosidade *versus* Grau de Extensão.

A Figura 26 apresenta análise de DMA no método de Fluência χ Recuperação (do inglês, Creep/Recovery), das SUs obtidas com 90 e 98% de grau de extensão.

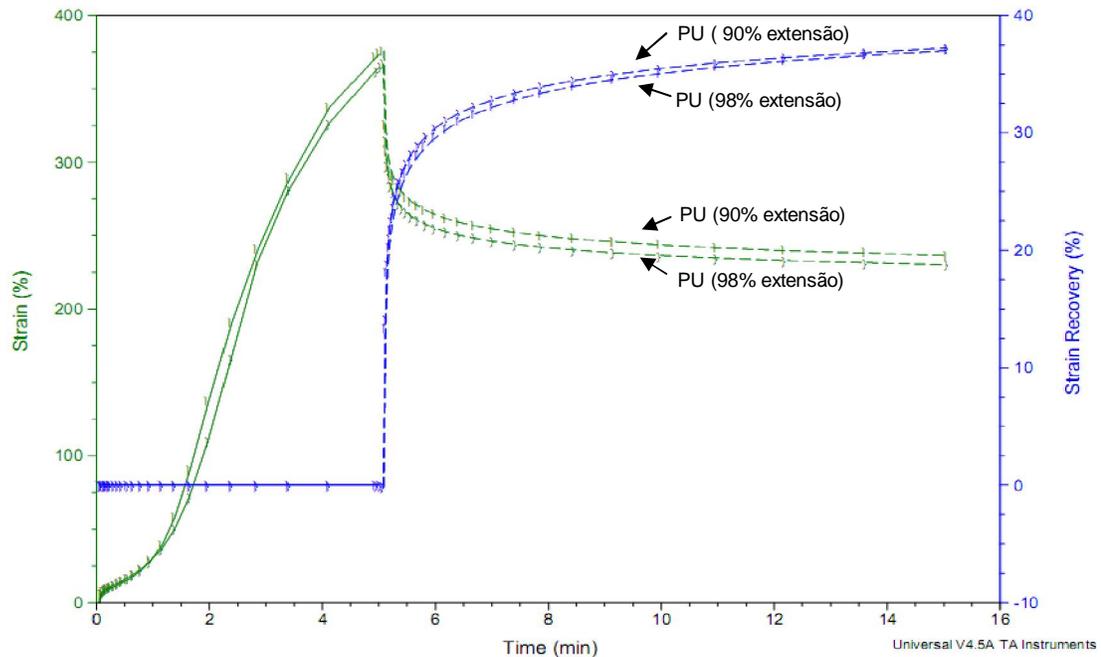


Figura 26. Análises de DMA "creep-recovery" para o PU sintetizado em laboratório com grau de extensão de 90% e 98%.

Os dados da análise dinâmico-mecânica (DMA), mostradas na Figura 26, apresentam pouca diferença entre os produtos SU obtidos com 90% e 98% de grau de extensão, o que leva a crer que as características físicas finais do produto já são atingidas com 90% de extensão.

A Figura 27 apresenta análise de DMA no método de Fluência χ Recuperação (do inglês, *Creep/Recovery*) de padrão comercial de poliuretano base solvente, destinado ao recobrimento de superfícies diversas.

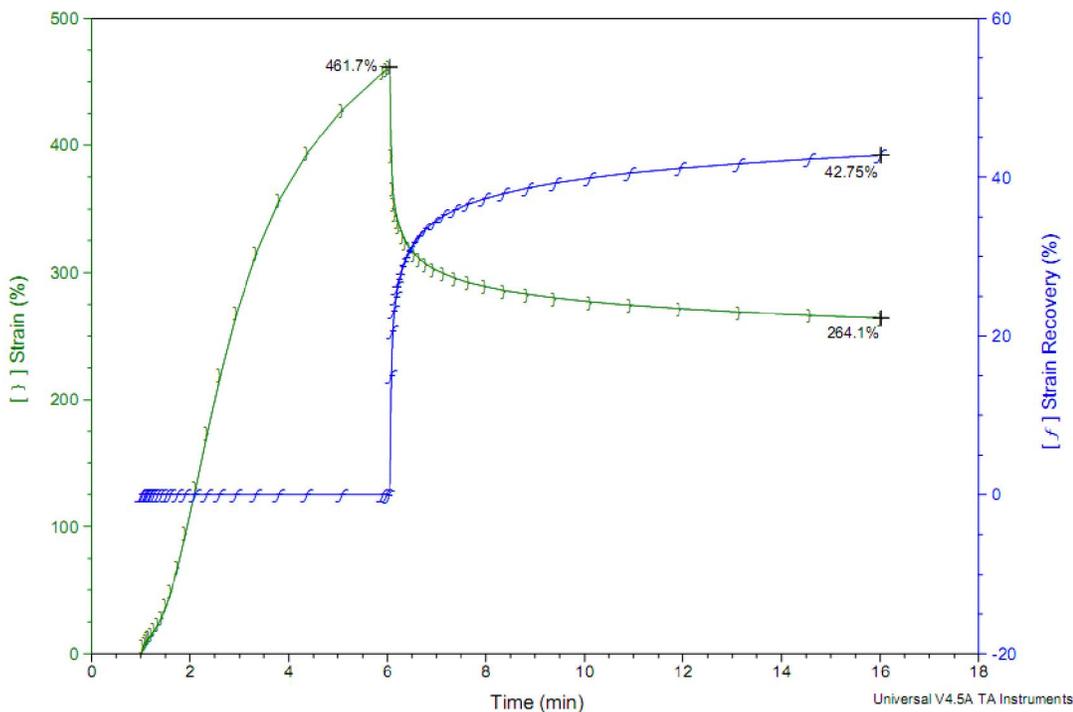


Figura 27. Análises de DMA “creep-recovery” para o PU considerado Padrão Comercial.

Pode-se observar na Figura 26, que os SU's sintetizados apresentam deformação elástica e deformação plástica similar ao padrão comercial apresentado na Figura 27. O percentual de recuperação é o mesmo para as amostras com 90 e 98% de extensão, sendo de 37,2% e 37,0%, respectivamente. Como o tempo de cedência foi pequeno, não foi observado um patamar de estabilização de deformação ou mesmo a ruptura do corpo de prova, devido ao tempo reduzido de aplicação de tensão utilizado na análise.

O pequeno grau de recuperação apresentado após a cedência tanto pelos SU's sintetizados quanto pelo padrão comercial, pode estar associada ao grau de rigidez na estrutura polimérica^[48]. O comportamento viscoelástico apresentado nas análises realizadas nos SU's sintetizados é similar ao produto comercial utilizado.

A Figura 28 apresenta análise de DMA no método de Tensão \times Deformação (do inglês, Stress/Strain) para verificação da tensão máxima de ruptura dos polímeros obtidos as seguintes misturas de aminas: somente IPDA, somente PDA e

a mistura com relação molar 1:1 de IPDA e PDA durante a extensão. Todos os produtos obtidos atingiram grau de extensão de 98%.

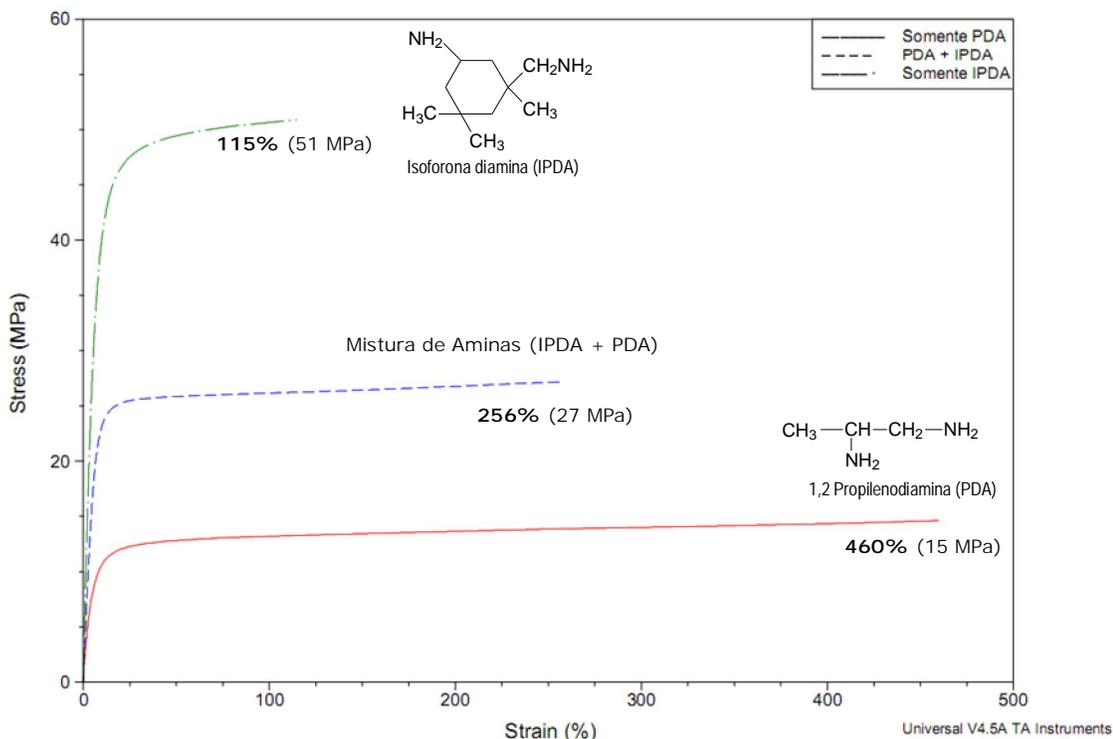


Figura 28. Análises de DMA “Stress/Strain” para o SU’s sintetizados utilizando-se as aminas IPDA, PDA e a mistura (relação molar 1:1) de IPDA e PDA, todos os SU’s atingiram grau de extensão de 98%.

Observando-se a estrutura, volumosa, da Isoforona diamina (IPDA), apresentada na Figura 15, pode-se entender melhor o fato da extensão feita somente com IPDA, apresentar elevado limite de elasticidade e baixa ductibilidade (dada em termos de percentual de alongamento), devido à baixa cristalinidade de uma estrutura pouco organizada (mostrada na Tabela 7). Esta amina torna a estrutura do polímero mais rígida, conseqüentemente, com menor capacidade de deformação e baixa ductibilidade (cerca de 100% de deformação, Figura 28).

A mesma análise realizada no polímero obtido da extensão apenas com 1,2-Propileno diamina (PDA) revela situação oposta aos SU’s extendidos somente com IPDA (Figura 28). Como a estrutura da PDA (Figura 15) é mais linear, e conseqüentemente mais flexível do que a estrutura apresentada pelo IPDA, logo, os

polímeros obtidos com PDA apresentam quatro vezes mais ductilidade (cerca de 450% de deformação), como mostrado na Figura 28.

Quando o polímero é obtido com a mistura de IPDA e PDA, pode-se observar uma situação intermediária entre o uso somente de uma amina ou de outra. Observa-se que em relação ao SU obtido somente com PDA, o novo SU produzido pela mistura de aminas é menos flexível, apresentando menor ductibilidade (cerca de 250% de deformação, Figura 28). Já em relação ao SU obtido somente com IPDA, o novo SU é mais flexível, apresentando maior ductibilidade que o polímero obtido com IPDA puro.

A Figura 29 apresenta a comparação entre os graus de extensão de 90%, 94%, 96% e 98% para SU's obtidos com a mistura (1:1 em mol) das aminas IPDA e PDA.

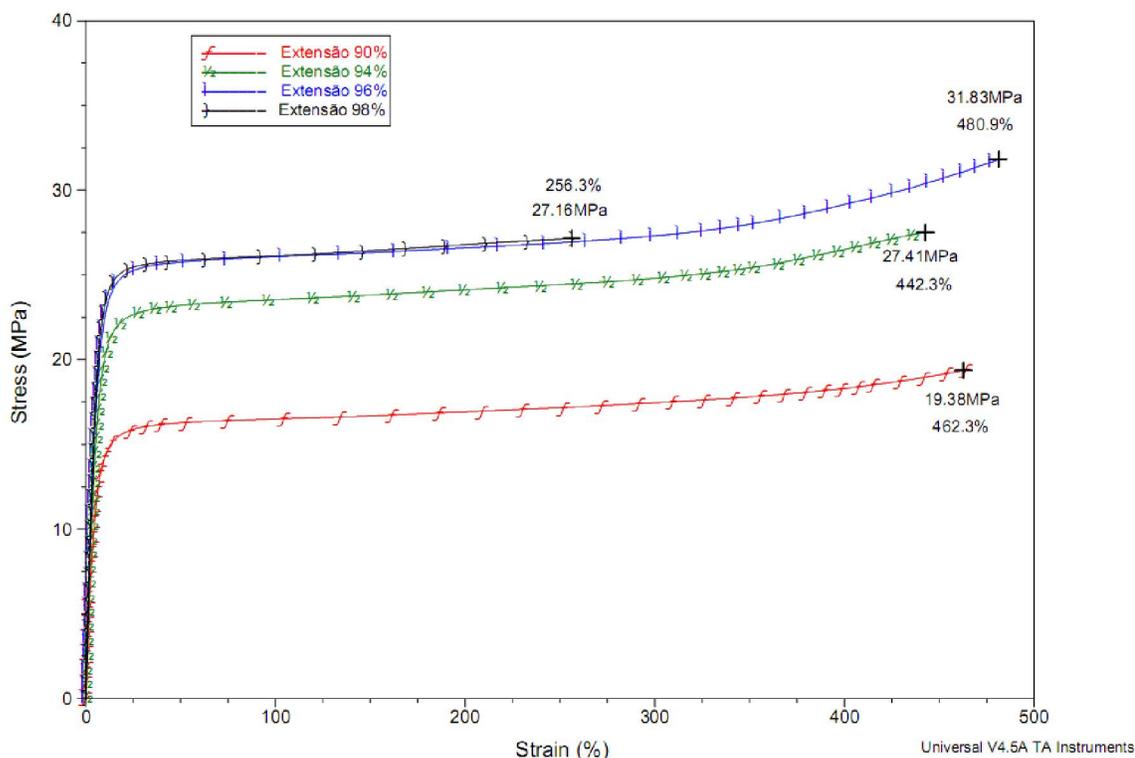


Figura 29. Análises de DMA "Stress/Strain" para o SU's sintetizados utilizando-se uma mistura (relação molar 1:1) de IPDA e PDA. Comparação entre graus de extensão de 90%, 94%, 96% e 98%.

Como pode ser visualizado na Figura 29, conforme mais IPDA vai sendo adicionado ao polímero (aumento no grau de extensão), a rigidez das cadeias vai aumentando. A necessidade destes polímeros em apresentar certo grau de rigidez é uma exigência da indústria. Também pode ser observado nesta figura, que com um grau de extensão de 96% é possível obter uma SU com características dinâmico-mecânicas similares ao SU obtido com 98% de extensão (produto comercial).

Da mesma forma que na literatura ^[49], este estudo mostrou que quanto maior a concentração de segmentos rígidos na estrutura do poliuretano (maior grau de extensão) maior a tensão suportada e menor o percentual de alongamento até a ruptura.

A tabela 6 apresenta a sumarização dos resultados de caracterização dos SU's obtidos pela variação do percentual de amins adicionados na etapa de extensão, variando de 90 à 98%, variação dos extensores de cadeia PDA + IPDA, somente IPDA e somente PDA e apresenta também as mesmas caracterizações feitas em produtos comerciais A, B, C e D existentes no mercado nacional e internacional.

Tabela 6. Teor de Sólidos, viscosidade e massa molar dos SU's sintetizados

		Resultado das Análises				
		Sólidos (%)	Viscosidade (cPs)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Polidispersão
Variações de extensores de cadeia	PDA + IPDA (98%)	23,90	6000	1142	7091	6,2
	PDA + IPDA (96%)	23,80	5850	1798	13356	7,4
	PDA + IPDA (94%)	23,60	5000	1240	7421	6,0
	PDA + IPDA (90%)	23,50	2500	1475	8568	5,8
	Somente PDA (98%)	24,00	5120	1997	8121	4,0
	Somente IPDA (98%)	23,85	5450	3047	13439	4,4
Produtos comerciais existentes no mercado	Prod. Comercial A	24,00	6300	2239	13368	6,0
	Prod. Comercial B	23,70	6200	1059	4236	4,0
	Prod. Comercial C	23,80	6100	1046	4404	4,2
	Prod. Comercial D	23,85	6250	2888	10466	3,6

O teor de sólidos (%NV) usual para produtos comerciais destinados ao recobrimento de superfícies varia entre 23 e 24%. O teor médio de sólidos (NV) encontrado para os SU's sintetizados foi de 23,8% (tabela 6), estando dentro da faixa requerida comercialmente.

A análise por GPC apresentou grande dificuldade de solubilização, tanto dos SU's sintetizados quanto dos SU's comerciais. Os dados de M_w apresentados na Tabela 6, são os valores obtidos da mínima quantidade que se conseguiu solubilizar no eluente da coluna.

Na Tabela 6, podemos observar que o poliuretano sintetizado com 98% de extensão apresenta massa molecular ponderal média de $M_w = 7091$ g/mol, semelhante aos produtos comerciais (M_w entre 4236 a 13368 g/mol) utilizados para este tipo de aplicação, assim como a polidispersão.

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para os SU's obtidos e SU's encontrados comercialmente.

Tabela 7. Resumo dos resultados de análise térmica

		Resultado das Análises Térmicas		
		T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Variações de extensores de cadeia	PDA + IPDA (98%)	59,00	25,0	17,1
	PDA + IPDA (96%)	67,91	22,8	15,6
	PDA + IPDA (94%)	69,88	20,9	14,3
	PDA + IPDA (90%)	63,91	17,0	11,6
	Somente PDA (98%)	67,23	15,4	10,5
	Somente IPDA (98%)	64,58	7,0	4,8
Produtos comerciais existentes no mercado	Prod. Comercial A	66,54	25,5	17,5
	Prod. Comercial B	67,19	14,4	9,9
	Prod. Comercial C	78,24	8,5	5,8
	Prod. Comercial D	64,24	6,6	4,5

Em relação aos produtos comerciais, podemos dizer que o produto comercial A é o mais nobre, utilizado na camada superior do recobrimento, o produto comercial B é menos nobre que o A e mais nobre que o C e assim por diante, até o produto comercial D, o menos nobre de todos que é utilizado na camada mais interna do recobrimento.

Como pode ser observada na Tabela 7, a cristalinidade do SU sintetizado com 98% de extensão, é muito próxima do produto comercial A (produto mais nobre entre os produtos comerciais testados).

Acredita-se que a diferença apresentada entre o grau de cristalinidade do SU sintetizado com 96% de grau de extensão (15,6%) e 98% de grau de extensão (17,1%), justifica o fato da extensão dos produtos comerciais serem realizadas

também até 98% de grau de extensão, apesar de características dinâmico-mecânicas e viscosidade muito próximas ao grau de extensão de 98% serem atingidas com 96% de grau de extensão.

Os valores de temperatura de fusão para os SU's sintetizados e os produtos comerciais, mostrados na Tabela 7, apresentam valores relativamente próximos entre si. Era de se esperar que a temperatura de fusão tivesse um comportamento relacionado com cristalinidade do polímero, neste caso isto não foi evidenciado. Tal fato, pode ser devido a análise (repetibilidade ou amostragem).

6. CONCLUSÕES

Sistemas de poliuretano base solvente têm sido aplicados principalmente nas indústrias de acabamentos/revestimentos e de adesivos. O grande interesse neste material, apesar de ser base solvente, está justamente no fato de ser possível a recuperação e reutilização quase que total do solvente empregado em sua síntese, através de aplicação em sistema fechado. Os solventes recolhidos da cura dos SU's são aplicados para produzirem outros substratos que serão utilizados para produção de materiais sintéticos de alta qualidade e baixo custo, contribuindo assim para a redução de custos da cadeia produtiva e conferindo competitividade a indústria nacional.

Em relação à caracterização das SU's sintetizadas, destaca-se:

- O teor de sólidos (%NV) usual para produtos comerciais destinados ao recobrimento de superfícies varia entre 23 e 24%. O teor médio de sólidos (NV) encontrado para os SU's sintetizados foi de 23,8%, estando dentro da faixa requerida comercialmente;
- A viscosidade das SU's sintetizadas encontra-se dentro da faixa de viscosidade média (5.000 – 7.000 cPs) requerida comercialmente para a adequada aplicação deste tipo de poliuretano;
- O IPDI adicionado durante a etapa de extensão pode ter a função de diminuir a reatividade dos extensores de cadeia, através da formação de um extensor de cadeia maior pela reação prévia entre o IPDI e as diaminas PDA e IPDA e/ou parte do excesso de IPDI pode reagir também com o etilenoglicol e IPA, utilizados como solventes, embora em uma extensão muito menor que a reação deste com as diaminas utilizadas

devido a diferenças de reatividade dos grupos reativos das diaminas e alcoóis;

- A análise por GPC do SU sintetizado com 98% de grau de extensão apresenta massa molecular ponderal média (7091 g/mol) e massa molecular numérica média (1142 g/mol) semelhante aos produtos comerciais utilizados para este tipo de aplicação;
- O SU obtido com 98% de grau de extensão utilizando-se apenas a diamina Isoforonadiamina (IPDA) apresenta elevado limite de elasticidade e baixa ductibilidade (dada em termos de percentual de alongamento), devido a baixa cristalinidade de uma estrutura pouco organizada;
- O SU obtido com 98% de grau de extensão utilizando-se apenas a diamina 1,2-Propileno diamina (PDA) (de estrutura mais linear e conseqüentemente mais flexível do que a estrutura apresentada pelo IPDA) apresenta menor limite de elasticidade e maior ductibilidade (dada em termos de percentual de alongamento), devido a maior cristalinidade e conseqüentemente maior rigidez;
- O SU obtido com 98% de grau de extensão utilizando-se a mistura de IPDA e PDA, pode-se observar uma situação intermediária entre o uso somente de uma amina ou de outra, pois conforme mais IPDA vai sendo adicionado ao polímero (aumento no grau de extensão), a rigidez das cadeias vai aumentando, resultando em um produto final que apresenta pequeno limite de elasticidade e ductibilidade, muito similar ao padrão comercial;
- Acredita-se que o maior grau de cristalinidade do SU sintetizado com 98% de grau de extensão (17,1%) em relação ao SU sintetizado com 96% de grau de extensão (15,6%), justifica o fato da extensão dos produtos comerciais ser realizada também até 98% de grau de extensão.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Na continuidade deste trabalho sugere-se estudar parâmetros reacionais, não enfatizados nesta dissertação, como:

- Utilizar outros diisocianatos e suas misturas;
- Utilizar outros extensores de cadeia (diferentes tamanhos de cadeia em diaminas) outros grupos reativos, como por exemplo, grupos hidroxilas, etc.;
- Realizar ensaios de adesão com as SU's sintetizadas, avaliando sua adesividade a diferentes substratos;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology – Leather-like Materials. Disponível em: <<http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/0471238961/home>>. Acesso em: 18/03/2009.

- [2] KRÓL, P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. **Progress in Materials Science**. v 52, p. 915-1015, 2007.

- [3] Química e Tecnologia de Poliuretanos. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 18/03/2009.

- [4] DODGE, J. Polyurethanes and Polyureas. In: Rogers, M. E.; Long, T. E. (Ed.). **Synthetic Methods in Step-Growth Polymers**. United States of America: John Wiley & Sons, p. 197-258, 2003.

- [5] Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/poliuretanos/oqueepoli.htm>>. Acesso em: 18/11/2008.

- [6] BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 1984, 578p.

- [7] WEGENER, G.; et al. Trends in industrial catalysis in the polyurethane industry. **Applied Catalysis A: General**, Dormagen, Germany, v. 221, p. 303-335, 2001.

- [8] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - Urethane Polymers. Disponível em: <<http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/0471238961/home>>. Acesso em: 10/12/2008.
- [9] VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Rio de Janeiro, Brasil: Vilar Consultoria, 1999, 400p.
- [10] SEBENIK, U.; Krajk, M. Influence of the soft segment length and content on the synthesis and properties of isocyanate-terminated urethane prepolymers. **International Journal of Adhesion & Adhesives**. v 27, p. 527–535, 2007.
- [11] TAWA, T.; Ito S. Preparation and reactions of hydrophilic isocyanate micelles dispersed in water. **Colloid Polymer Science**. v 283, p. 731–737, 2005.
- [12] GILBERTS, J.; TINNEMANS, A. UV Curable Hard Transparent Hybrid Coating Materials on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v11, p.153-159, 1998.
- [13] KEENE, L.T. Failure of navy coating systems 1: chemical depth profiling of artificially and naturally weathered high-solids aliphatic poly(ester-urethane) military coating systems. **Progress in Organic Coatings**. v 52, p. 173–186, 2005.
- [14] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology - Ethylene Oxide Polymers. Disponível em: <<http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/0471238961/home>>. Acesso em: 17/12/2008
- [15] SOUCEK M.; et al. Cycloaliphatic polyester-based high-solids polyurethane coatings. The effect of difunctional acid. **Progress in Organic Coatings**. v 45, p. 49–58, 2002.

- [16] BOCK, M. **Polyurethanes for Coatings**. Hannover, Germany: Ulrich Zorll, 2001, 237p.
- [17] LONG T.; et al. Branched polyesters: recent advances in synthesis and performance. **Progress in Polymer Science**. v 30, p. 507–539, 2005.
- [18] Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/15Poliois.htm>>. Acesso em: 18/11/2008.
- [19] GUELCHE S.; et al. Synthesis of biocompatible segmented polyurethanes from aliphatic diisocyanates and diurea diol chain extenders. **Acta Biomaterialia**. v 1, p. 471–484, 2005.
- [20] GUNATILLAKE P. A.; et al. Thermoplastic biodegradable polyurethanes: The effect of chain extender structure on properties and *in-vitro* degradation. **Biomaterials**. v 28, p. 5407–5417, 2007.
- [21] GODERIS B.; et al. Synthesis and thermo-mechanical characterization of high performance polyurethane elastomers based on heterocyclic and aromatic diamine chain extenders. **Polymer Degradation and Stability**. v 92, p. 1316-1325, 2007.
- [22] DELPECH, M.; COUTINHO, F. Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. **Polymer testing**. v. 19, p. 939-952, 2000.
- [23] GAYMANS R. J.; et al. Polyurethane elastomers with amide chain extenders of uniform length. **Polymer**. v 47, p. 1091-1100, 2006.

- [24] SAVELYEV Y. V.; et al. Influence of chain extenders and chain end groups on properties of segmented polyurethanes, **Polymer**. v 39, n 15, p. 3425-3429, 1998.
- [25] PÉREZ-LIMIÑANA, M. Angeles et al. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. **International Journal os Adhesion & Adhesives**, v. 25, p. 507-517, 2005.
- [26] CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 352-418, 2007.
- [27] DZIERZA, W. Mechanical properties of crosslinked polyurethanes. **Journal of applied polymer science**, v. 22, p. 1331-1342, 1978.
- [28] SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. et al. Relevance of polyurethane configuration on adhesion properties. **Int. J. Adhesions and Adhesives**, v. 14, n. 3, p. 193-200, 1994.
- [29] JIANG, Li; XU, Qiang; HU, Chun Pu. Preparation and characterization of waterborne polyurethaneurea composed of dimer fatty acid polyester polyol. **Journal of nanomaterials**, v. 2006, article ID 14906, p. 1-10, [2006].
- [30] KÄSTNER, U. The impact of rheological modifiers on waterborne coatings. **Coloids and surfaces – A: Physicochemical and engineering aspects**, v. 183-185, p. 805-821, 2001.
- [31] AITKEN, R. R.; JEFFS, G. M. Thermoplastic polyurethane elastomers based on aliphatic diisocyanates: transições térmicas. **Polymer**, v. 18, p. 197-198, 1977.
- [32] CHANG, S. L. et al. Effect of polyester side-chains on the phase segregation of polyurethanes using small-angle X-ray scatterin. **Polymer**, v. 39, n. 15, p. 3479-3489, 1998.

- [33] MISHRA, A. K. et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. **Progress in organic coatings**, v. 55, p. 231-243, 2006.
- [34] BAI, C. Y. et al. Water resistance of the membranes for UV curable waterborne polyurethane dispersions. **Progress in organic coatings**, v. 59, p. 331-336, 2007.
- [35] SEYMOUR, R.; COOPER, S. Viscoelastic properties of polyurethane block polymers. **Adv urethane sci technol**, v. 3, p. 66-80, 1966.
- [36] KOUTSKY, J. A.; HIEN, N. V.; COOPER, S. L. Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers. **Polymer Letters**, v. 8, p 353-359, 1970.
- [37] MEQUANINT, K.; SANDERSON, R. Hydrolytic stability of nano-particle polyurethane dispersions: Implacations to their long-term use. **European polymer journal**, v. 42, p. 1145-1153, 2006.
- [38] STANFORD, J. L.; STILL, R. H; WILKINSON, A. N. Effects of segment prepolymer functionality on structure development in RIM copolymers. **Polymer**, v. 36, n. 18, p. 3555-3564, 1995.
- [39] LI, S.; VATANPARAST, H.; LEMMETYINEN, H. Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane. **Polymer**. v. 41, p. 5571-5576, 2000.
- [40] ELWELL, M. J.; RYAN, A. J. An FTi.r. study of reaction kinetics and structure developmente in model flexible polyurethane foam systems. **Polymer**. v. 37, n. 8, p. 1353-1361, 1996.

- [41] RAJU K.V.S.N.; et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. **Progress in Organic Coatings**. v. 55, p. 231–243, 2006.
- [42] ASTM D-1638, Standard Methods of Testing Urethane Foam Isocyanate Raw Materials, 1985.
- [43] ASTM D-2572, Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers, 2003.
- [44] AURAS R. A. et al. Mechanical, physical and barrier properties of films. **Journal of Plastics Film & Sheeting**, v. 19, p. 123-135, 2003.
- [45] Vogelsanger, N. et al. Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxitirato)/Poli(- Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade. v. 7, 2003.
- [46] International Organization for Standardization. Adhesives – *T peel test for flexible-to-flexible bonded assemblies*, ISO 11339:2003.
- [47] D. Otts; M. Urban. **Polymer**. v, 46, p.2699, 2006.
- [48] H. Wang; D. G. Thompson; J. R. Schoonover; S. R. Aubuchon; R. A. Palmer. **Macromolecules**. V. 34, p. 7084, 2001.
- [49] YIJIN X. et al, Morphology and properties of thermoplast polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments. **Polymer**, v.49, p. 4248-4258, 2008.