

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
FACULDADES DE ENGENHARIA, FÍSICA E QUÍMICA
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS - PGETEMA**

**ESTUDO DE CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS
NA SÍNTESE DE POLIURETANOS**

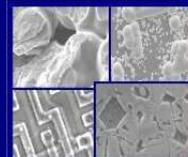
VIVIANE DE LIMA
QUÍMICA INDUSTRIAL

PORTO ALEGRE, FEVEREIRO DE 2007.



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



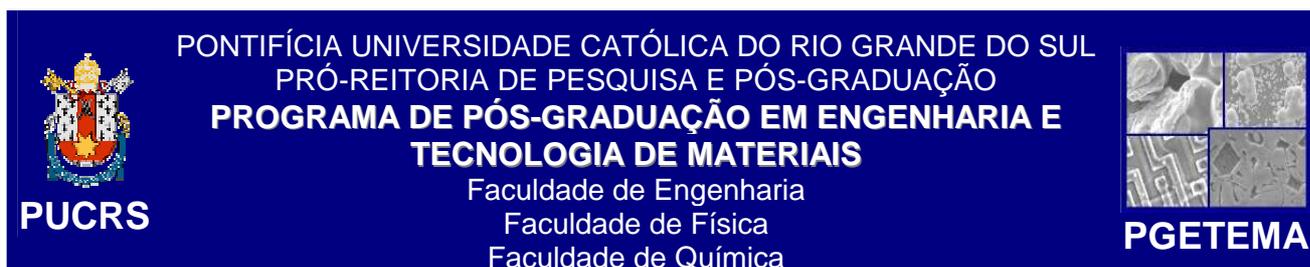
PGETEMA

ESTUDO DE CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS NA SÍNTESE DE POLIURETANOS

**VIVIANE DE LIMA
QUÍMICA INDUSTRIAL**

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

PORTO ALEGRE, FEVEREIRO DE 2007.



ESTUDO DE CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS NA SÍNTESE DE POLIURETANOS

VIVIANE DE LIMA
QUÍMICA INDUSTRIAL

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft
Co-Orientadora: Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue

Trabalho realizado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais - PGETEMA, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

PORTO ALEGRE, FEVEREIRO DE 2007.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf
Pesquisador Especialista/Professor e Pesquisador
Ipiranga Petroquímica S.A./ Universidade Luterana do Brasil

Profa. Dra. Eleani Maria da Costa
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

A minha mãe, que sempre
incentivou meu crescimento
profissional.

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra fizeram parte do desenvolvimento desta dissertação.

À professora Sandra Einloft pela orientação, incentivo e oportunidade de aprendizado pessoal e profissional, desde a graduação.

À professora Rosane Ligabue pela co-orientação, dedicação, incentivo e pelos valiosos ensinamentos.

Aos professores Carlos R. Wolf e Eleani M. da Costa pela participação na banca examinadora.

A Nicole, por sua participação neste projeto como aluna de iniciação científica. Por sua dedicação, cooperação e amizade, sempre presentes.

A Vitória e Renata pelo auxílio na fase final.

A Thaís por seu trabalho voluntário no início deste projeto.

A todos os colegas e amigos do Laboratório de Organometálicos e Resinas (LOR) pela amizade, companheirismo e auxílio sempre disponíveis, em especial à professora Jeane e aos velhos amigos: Vanusca, Tatiana, Lisandra e Jonas.

A todos os funcionários da Faculdade de Química pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Ao PGETEMA e a FAQUI pela estrutura oferecida.

A CAPES pela bolsa concedida.

À empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos, pelos reagentes cedidos.

Ao Léo pela colaboração, compreensão, incentivo e é claro, imensa paciência.

A minha mãe pelo apoio incondicional.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo comparativo entre sistemas catalíticos alternativos, acetilacetatos metálicos (ferro, cobre, cromo e estanho), frente ao catalisador comercial dibutil dilaurato de estanho (IV), DBTDL, na síntese de poliuretanos obtidos a partir de reações entre o diisocianato de isoforona (IPDI) e os polióis polipropilenoglicol/dietilenoglicol e 1,6-hexanodiol poliadipato.

Os sistemas catalíticos acetilacetatos foram obtidos a partir da reação entre um sal metálico e a acetilacetona, e caracterizados através da espectroscopia de infravermelho (IV) e espectroscopia eletrônica de ultravioleta (UV) de acordo com a literatura.

As reações de formação dos poliuretanos foram acompanhadas através do consumo de IPDI ao longo do tempo, verificado através da diminuição da concentração de NCO utilizando o método titulométrico com dibutilamina e por IV através da diminuição da banda característica de NCO livre, $2300-2200\text{ cm}^{-1}$.

Através dos dados de IV determinou-se o comportamento cinético das reações, através do qual verificou-se que as reações realizadas com excesso de poliól seguem comportamento cinético de pseudo-1ª ordem, enquanto as reações realizadas em quantidade equivalente do diisocianato e do poliól apresentaram comportamento cinético de 2ª ordem.

Palavras-Chave: poliuretanos; catalisadores; acetilacetatos; espectroscopia de infravermelho; cinética.

ABSTRACT

This work presents a comparative study between alternatives catalytic systems, metal- β -diketones complexes (iron, copper, chromium and tin), and the commercial catalyst dibutyl tin dilaurate, DBTDL, in the synthesis of polyurethanes obtained from reactions between isophorone diisocyanate (IPDI) and the polyols polypropileneglycol/ diethyleneglycol and 1,6- hexanodiol polyadypate.

The catalytic systems metal- β -diketones was obtained from reaction between a metallic salt and acetylacetone, and characterized by infrared spectroscopy (IR) and ultraviolet electronic spectroscopy (UV) according to the literature.

The reactions formation of the polyurethanes was followed by the consumption of IPDI in time, verified by the decrease of NCO concentration using a titulometric method with dibutilamine and by IR by the decrease of the characteristic band of NCO free, $2300\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$.

The IR data was used to determinated the kinetic behavior of the reactions, and it was verified that the reactions with excess of polyol follow a pseudo kinetic behavior 1^{st} order, while the reactions with the equivalent amount of diisocyanate and polyol present a kinetic behavior of 2^{nd} order.

Keywords: polyurethanes; catalysts; metal- β -diketones; infrared spectroscopy; kinetic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de formação do poliuretano	04
Figura 2: Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato	06
Figura 3: Estrutura de ressonância do grupo isocianato	08
Figura 4: Polióis usados na síntese de poliuretanos	10
Figura 5: Extensores de cadeia utilizados na síntese de poliuretanos.....	11
Figura 6: Estrutura da cadeia do poliuretano	12
Figura 7: Microdomínios existentes na cadeia do poliuretano.....	13
Figura 8: Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese em uma etapa	14
Figura 9: Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese do pré-polímero	15
Figura 10: Dispersão aquosa (agregados hidrofóbicos e camada superficial de grupos iônicos).....	17
Figura 11: Catalisadores comerciais utilizados na síntese de uretanos.....	18
Figura 12: Mecanismo de catálise sugerido por Entelis e colaboradores	19
Figura 13: Ciclo catalítico proposto por Houghton.....	20
Figura 14: Mecanismo catalítico para complexos organometálicos	21
Figura 15: Reação entre fenil isocianato e Hacac com complexos acetilacetatos	21
Figura 16: Mecanismo proposto para a reação entre fenil isocianato e Hacac.....	22
Figura 17: Ataque nucleofílico sobre a molécula do diisocianato coordenada.....	23
Figura 18: Formação do etóxido de ferro	23
Figura 19: Reator utilizado na síntese dos poliuretanos.....	35
Figura 20: Espectro de IV da redução do teor de NCO durante a formação de um pré-polímero: (a) início da reação, (b) final da reação	39
Figura 21: Curva de calibração (área da banda de NCO x concentração de NCO)	40
Figura 22: Aplicação da PUD nos corpos de prova para teste de adesão/ coesão	43

Figura 23: Curva $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus <i>tempo (min)</i> para reações de pseudo-1ª ordem entre IPDI e PPG/DEG com: DBTDL, Fe(acac) ₃ , e Cu(acac) ₂ -IV.....	45
Figura 24: Curva $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus <i>tempo (min)</i> para reações de pseudo-1ª ordem entre IPDI e PPG/DEG com: DBTDL, Fe(acac) ₃ , e Cu(acac) ₂ -Titulometria	46
Figura 25: Curva <i>p</i> versus <i>tempo (min)</i> para reações entre IPDI e PPG/DEG com: (a) DBTDL, (b) Fe(acac) ₃ e (c) Cu(acac) ₂	48
Figura 26: Curva $\ln (1-p)$ versus <i>tempo (min)</i> para reações de 1ª ordem entre IPDI e PPG/DEG com: DBTDL, Fe(acac) ₃ e Cu(acac) ₂	48
Figura 27: Curva <i>p</i> versus <i>t (min)</i> para reações entre IPDI e poliéster A com: (a) DBTDL, (b) Fe(acac) ₃ , (c) Cu(acac) ₂ , (d) Cr(acac) ₃ e (e) Sn(acac) ₂	51
Figura 28: Curva $1/(1-p)$ versus <i>tempo (min)</i> para as reações entre IPDI e poliéster A com:(a) DBTDL, (b) Fe(acac) ₃ , (c) Cu(acac) ₂ , (d) Cr(acac) ₃ e (e) Sn(acac) ₂	52
Figura 29: Curva <i>p</i> versus <i>tempo (min)</i> para as reações entre IPDI e poliéster B com: (a) DBTDL, (b) Fe(acac) ₃ , (c) Cu(acac) ₂ , (d) Cr(acac) ₃ (e) Sn(acac) ₂	55
Figura 30: Curva $1/(1-p)$ versus <i>tempo (min)</i> para reações entre IPDI e poliéster B com: (a) DBTDL, (b) Fe(acac) ₃ , (c) Cu(acac) ₂ , (d) Cr(acac) ₃ e (e) Sn(acac) ₂	56
Figura 31: Espectro de IV de pré-polímeros PU sintetizados com: (a) poliéter PPG, (b) poliéster 1,6-hexanodiol poliadipato (ATR).....	60
Figura 32: Espectro de IV da PUD sintetizada com o poliéster 1,6-hexanodiol poliadipato (ATR)	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais reações dos isocianatos	05
Tabela 2: Principais diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos.....	07
Tabela 3: Atividade relativa de catalisadores comerciais	18
Tabela 4: Reagentes, solventes e gases utilizados na síntese dos complexos organometálicos e nas reações catalíticas	29
Tabela 5: Catalisadores utilizados nas reações de formação dos poliuretanos	30
Tabela 6: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e PPG/DEG determinada através da curva $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus <i>tempo</i> (min)	46
Tabela 7: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e PPG/DEG determinada através curva $\ln (1-p)$ versus <i>tempo</i> (min).....	49
Tabela 8: Massa molar dos pré-polímeros formados nas reações entre IPDI e PPG/DEG	50
Tabela 9: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e poliéster A determinada através da curva $1/(1-p)$ versus <i>tempo</i> (min).....	53
Tabela 10: Massa molar dos pré-polímeros formados nas reações entre IPDI e poliéster A	54
Tabela 11: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e poliéster B determinada através da curva $1/(1-p)$ versus <i>tempo</i> (min).....	57
Tabela 12: Massa molar dos pré-polímeros formados nas reações entre IPDI e poliéster B	57
Tabela 13: Atribuição das bandas no espectro de IV para os pré-polímeros PU formados a partir de poliéter e poliéster.....	61
Tabela 14: Atribuição das bandas no espectro de IV para a PUD formada a partir do poliéster B	62
Tabela 15: Resultados dos testes de teor de sólidos e adesão/coesão com o polímero formado entre IPDI e poliéster B.....	64

LISTA DE SIGLAS

- PU:** poliuretano
- DBTDL:** dibutil dilaurato de estanho (IV)
- HDI:** 1,6-hexametileno diisocianato
- CFC:** clorofluorcarbono
- RIM:** moldagem por injeção e reação
- COV:** composto orgânico volátil
- TDI:** tolueno diisocianato
- MDI:** difenil metano diisocianato
- HMDI:** dicitlohexilmetano diisocianato
- IPDI:** isoforona diisocianato
- TMXDI:** meta-tetrametilxileno diisocianato
- t_g:** temperatura de transição vítrea
- DABCO:** 1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano
- DBTDB:** dibutil dibutanotiolato de estanho
- IV:** espectroscopia de infravermelho
- RMN:** espectroscopia de ressonância magnética nuclear
- ATR:** refletância total atenuada
- UV:** espectroscopia eletrônica no ultravioleta
- GPC:** cromatografia de permeação em gel
- THF:** tetrahidrofurano
- HPLC:** cromatografia líquida de alto desempenho
- PPG:** polipropilenoglicol
- DEG:** dietilenoglicol
- DMPA:** ácido dimetil propiônico
- TEA:** trietilamina
- EDA:** etilenodiamina
- PUD:** poliuretano disperso em água
- PVC:** policloreto de vinila

LISTA DE SÍMBOLOS

- Ar:** grupo orgânico aromático
R: grupo orgânico alifático
ROH: molécula de um álcool
MX_n: complexo organometálico
M(acac)_n: acetilacetonato metálico
M: metal
Bu: butil
acac: ligante acetilacetonato
NCO: grupo isocianato
Hacac: acetilacetona
PhNCO: fenil isocianato
EtOH: etanol
EtO: etóxido de ferro
OH: grupo hidroxila
NH₄⁺: íon amônio
Sn: estanho
CH₂Cl₂: diclorometano
C₆H₆: benzeno
HCl: ácido clorídrico
N₂: nitrogênio
KBr: brometo de potássio
MeOH: metanol
NaOH: hidróxido de sódio
NH₄OH: hidróxido de amônio
CuSO₄ . 5H₂O: sulfato de cobre II pentahidratado
Fe(NO₃)₃ . 9H₂O: nitrato de ferro (III) nonahidratado
CrCl₃ . 6H₂O: cloreto de cromo (III) hexahidratado
SnCl₂: cloreto de estanho
poliéster A: 1,6-hexanodiol poliadipato sintetizado
poliéster B: 1,6-hexanodiol poliadipato comercial

Cr(acac)₃: acetilacetato de cromo (III)

Sn(acac)₂: acetilacetato de estanho (II)

Ni(acac)₂: acetilacetato de níquel (II)

Cu(acac)₂: acetilacetato de cobre (II)

Fe(acac)₃: acetilacetato de ferro (III)

C=O: grupo carbonila

¹**H**: próton

¹³**C**: carbono

nm: nanômetros

p: conversão do isocianato

k: constante cinética

ln: logaritmo natural

rpm: rotação por minuto

A/cm: absorvância/centímetro

v: estiramento

A: área normalizada da banda característica do grupo isocianato

A₀: área normalizada da banda característica do grupo isocianato no início da reação

A_t: área normalizada da banda característica do grupo isocianato num tempo qualquer da reação

A_∞: área normalizada da banda característica do grupo isocianato no final da reação

M_n: massa molar numérica média

M_w: massa molar ponderal média

δ: deformação

s: simétrico

as: assimétrico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 Introdução	03
2.2 Isocianatos	04
2.3 Polióis	09
2.4 Extensores de Cadeia	11
2.5 Cadeia do Poliuretano	12
2.6 Síntese de Poliuretanos	13
2.6.1 Método em uma etapa	13
2.6.2 Método em duas etapas (Método do Pré-poliímero)	14
2.7 Meio Solvente para Poliuretanos	16
2.8 Sistemas Catalíticos	18
2.8.1 Compostos Organometálicos Acetilacetatos	20
2.9 Cinética da Reação de Formação de Poliuretanos	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Introdução	28
3.2 Técnicas de Caracterização	30
3.2.1 Espectroscopia Vibracional - Infravermelho (IV)	30
3.2.2 Espectroscopia Eletrônica - Ultravioleta (UV)	31
3.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	31
3.3 Procedimento Experimental	31
3.3.1 Síntese dos Complexos Organometálicos	31
3.3.1.1 Síntese do Tris-acetilacetato de Ferro (III)	31
3.3.1.2 Síntese do Bis-acetilacetato de Cobre (II)	32
3.3.1.3 Síntese do Tris-acetilacetato de Cromo (III)	32
3.3.1.4 Síntese do Bis-acetilacetato de Estanho (II)	33
3.3.2 Caracterização dos Complexos Organometálicos	33

3.2.2.1 Espectroscopia Vibracional - Infravermelho (IV)	33
3.2.2.2 Espectroscopia Eletrônica - Ultravioleta (UV)	34
3.3.3 Reações Catalíticas	35
3.3.3.1 Reação entre IPDI e PPG/DEG	36
3.3.3.2 Reação entre IPDI e 1,6-hexanodiol poliadipato	36
3.3.3.3 Reação entre IPDI e poliéster B com extensão da cadeia e dispersão em água	37
3.3.4 Controle das Reações Catalíticas	38
3.3.4.1 Controle por Infravermelho.....	38
3.3.4.2 Controle por Análise Titulométrica	41
3.3.5 Avaliação dos Produtos das Reações Catalíticas.....	42
3.3.5.1 Cromatografia de Permeação em Gel.....	42
3.3.5.2 Características do polímero disperso em água	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Reações Catalíticas.....	44
4.1.1 Reação entre IPDI e PPG/DEG	44
4.1.2 Reação entre IPDI e 1,6-hexanodiol poliadipato.....	50
4.1.2.1 Reação com o poliéster A ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g / mol}$)	50
4.1.2.2 Reação com o poliéster B ($\overline{M}_n = 1000 \text{ g / mol}$)	54
4.2 Caracterização dos Produtos das Reações Catalíticas.....	59
5 CONCLUSÕES.....	66
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
ANEXOS	76

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU's) compreendem uma classe bastante variada de polímeros, sendo aplicáveis em diversos segmentos industriais. Sendo assim a reação entre isocianatos e álcoois tem sido alvo de inúmeras investigações, seja para a melhoria dos processos conhecidos ou no desenvolvimento de novos materiais.¹

A versatilidade da tecnologia dos poliuretanos está baseada na ampla disponibilidade de materiais iniciais para sua síntese, como resultado a síntese, caracterização e investigação de sua estrutura e propriedades tem sido alvo do interesse acadêmico e industrial há aproximadamente 50 anos.^{2,3}

A importância dos poliuretanos em diversos segmentos tecnológicos tem direcionado as atenções para o desenvolvimento de novos polímeros e novos métodos de processamento.⁴ Para este propósito torna-se necessário estudar a cinética destes processos em que as propriedades estão diretamente relacionadas à fatores como razão molar do monômero, temperatura do processo, quantidade de catalisador e solvente utilizado, etc.^{5,6}

Na literatura^{7,8} existem relatos do uso de sistemas catalíticos acetilacetonatos na formação de uretanos. Neste trabalho o interesse foi sintetizar catalisadores acetilacetonatos com diferentes metais a fim de realizar um estudo comparativo entre o catalisador comercial dibutil dilaurato de estanho (IV) conhecido como DBTDL, frente a estes, avaliando a viabilidade do uso destes sistemas alternativos na produção de resinas para tintas e adesivos, bem como estudar a cinética destas reações. Os estudos cinéticos para a formação de poliuretanos, descritos na literatura, geralmente tratam de reações não catalisadas ou com o catalisador DBTDL,⁹⁻¹¹ assim o objetivo foi estudar a cinética para outros sistemas catalíticos alternativos ao DBTDL. Estes sistemas acetilacetonatos podem ser uma alternativa ao sistema comercial, uma vez que apresentam menor custo, sendo sintetizados através de sais metálicos através de técnicas amplamente difundidas na literatura.¹²⁻¹⁴

Com base nos resultados de conversão das reações de formação dos poliuretanos também avaliou-se o catalisador alternativo que proporcionou os

melhores resultados na obtenção de resinas em base água, avaliando seu desempenho.

No contexto deste trabalho os objetivos específicos foram:

- sintetizar e caracterizar complexos acetilacetonatos metálicos de ferro, cobre, cromo e estanho;
- estudar reações de formação de poliuretanos com os catalisadores sintetizados e o catalisador DBTDL;
- comparar os diferentes sistemas catalíticos quanto à velocidade de reação e características dos produtos obtidos;
- avaliar a possibilidade da utilização de um sistema catalítico alternativo ao DBTDL na síntese de poliuretanos para resinas base água.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

Os poliuretanos foram descobertos em 1937 quando Heinrich Rinke sintetizou o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI) e Otto Bayer desenvolveu o processo de poliadição de diisocianatos¹. Inicialmente a pesquisa estava voltada para o desenvolvimento de espumas rígidas, adesivos e tintas. Os elastômeros tiveram a sua origem na década de 1940, na Alemanha e na Inglaterra. Durante a Segunda Guerra Mundial o desenvolvimento dos PU's foi descontinuado, porém desde 1946 o seu mercado apresentou um crescimento enorme. A década de 1950 registrou o desenvolvimento comercial dos PU's em espumas flexíveis. Durante a década de 1960 o uso dos clorofluorcarbonos (CFC's) como agente de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego deste material em isolamento térmico. Na década de 1970 as espumas semi-flexíveis e semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente usadas na indústria automotiva. Nos anos 1980 recebeu importância comercial a moldagem por injeção e reação (RIM), impulsionando estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos PU's. Nos últimos 20 anos tem aumentado a preocupação com o meio ambiente, sendo assim as pesquisas foram voltadas para a substituição dos CFC's, para o desenvolvimento de sistemas que não possuam compostos orgânicos voláteis (COV's), e para processos de reciclagem de PU's.^{15,16}

O mercado dos PU's, iniciado no ano de 1930, atingiu em 2002, consumo mundial da ordem de 10 milhões de toneladas, com previsão de 11,6 milhões de toneladas até 2006. Atualmente, os PU's ocupam a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos polímeros mais vendidos no mundo,¹⁶ comprovando ser um dos produtos mais versáteis usados na indústria, pois através de técnicas sintéticas adequadas pode-se obter ampla variedade de materiais para as mais diversas aplicações, atendendo os mais diversos segmentos de mercado. Na área de espumas flexíveis os PU's se popularizaram no segmento de colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos na indústria automotiva na forma de

descansa-braços, painéis, pára-choques; os rígidos no isolamento térmico de geladeiras, *freezers* e caminhões frigoríficos e na construção civil em painéis divisórios. Dentre os PU's sólidos destacam-se elastômeros, tintas, revestimentos, adesivos, fibras, selantes e impermeabilizantes.^{17,18}

Os poliuretanos são formados através da reação de policondensação entre poliisocianatos e poliálcoois, geralmente diisocianatos e dióis (Figura 1), sendo a grande variedade existente destes polímeros devido às diferentes classes de polióis que juntamente com o grupamento diisocianato formam o grupo uretano.¹⁸

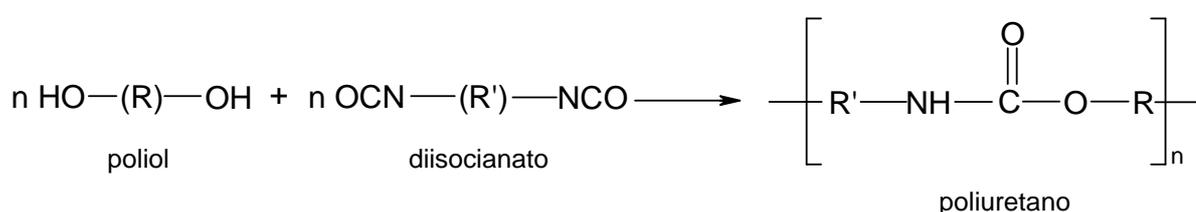


Figura 1: Reação de formação do poliuretano.
 Fonte: Adaptação de BILLMEYER, F. W.¹⁸

As propriedades dos polímeros obtidos nestas reações estão diretamente relacionadas aos reagentes utilizados nas suas sínteses. Assim, é a escolha do tipo de isocianato e de poliol que leva à grande variedade de poliuretanos existentes.¹

2.2 Isocianatos

Os isocianatos são compostos onde o átomo de carbono apresenta-se como um centro deficitário de elétrons, o que torna estes compostos altamente reativos e suscetíveis a reações nucleofílicas. Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na cadeia átomos de hidrogênio ativos, como grupos hidroxila de álcoois primários ou secundários e amins primárias ou secundárias, formando respectivamente ligações uretana e uréia.¹⁹ Em relação às diferentes categorias de compostos que reagem com o grupo isocianato pode-se relacionar em ordem de reatividade: amins alifáticas primárias > amins aromáticas primárias > álcoois primários > água > álcoois secundários > álcoois terciários > álcoois

aromáticos > ácidos carboxílicos > uréia > uretano > amida.²⁰ A Tabela 1 apresenta as principais reações dos isocianatos.

Tabela 1: Principais reações dos isocianatos.

Reação com:	Equação
Álcool	$R-NCO + HO-R' \longrightarrow R-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'$ <p style="text-align: center;">uretano</p>
Uretano	$R-NCO + R'-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R'' \longrightarrow R'-N\left(\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R''\right)-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R$ <p style="text-align: center;">alofanato</p>
Amina	$R-NCO + H_2N-R' \longrightarrow R-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R'$ <p style="text-align: center;">uréia</p>
Água	$R-NCO + H_2O \longrightarrow R-N\left(\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-H\right)-H$ <p style="text-align: center;">ácido carbâmico</p>
Uréia	$R-NCO + R'-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R'' \longrightarrow R'-N\left(\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R''\right)-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-R$ <p style="text-align: center;">biureto</p>
Isocianato	$R-NCO + R'-NCO \longrightarrow \begin{array}{c} R' \\ \\ O=C-N \\ \\ R \end{array}$ <p style="text-align: center;">uretodiona</p>
	$R-NCO + 2 R-NCO \longrightarrow \begin{array}{c} R \\ \\ O=C-N \\ / \quad \backslash \\ O \quad O \\ \backslash \quad / \\ N \quad N \\ \quad \\ R \quad R \\ \\ O \end{array}$ <p style="text-align: center;">isocianurato</p>

Fonte: BOCK, M.¹⁵

Nos 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. Grupos aceptores de elétrons ligados ao grupamento NCO aumentam

sua reatividade e os doadores a reduzem, por isso 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.²¹ A Figura 2 apresenta o mecanismo clássico da reação entre o grupo isocianato e um álcool.

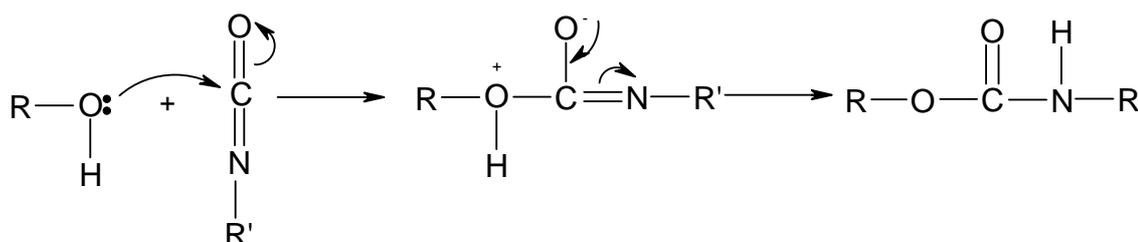


Figura 2: Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato.
 Fonte: Adaptação de SOLOMONS, T. W. G.²²

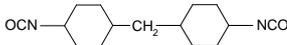
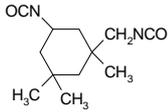
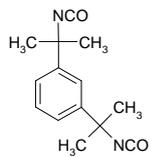
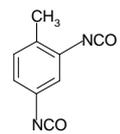
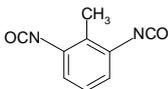
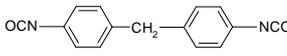
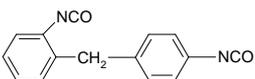
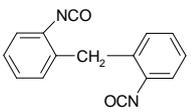
Durante muito tempo resinas naturais e óleos foram usados como agentes formadores de filmes e fixadores de pigmentos. Porém, ao longo dos anos tem-se alterado quimicamente estas substâncias com a finalidade de modificar suas propriedades.¹⁵ Nos últimos 30 anos revestimentos de poliuretano têm sido desenvolvidos com grande sucesso, uma vez que estes polímeros possibilitam a obtenção de alto nível de qualidade, resistência à solventes e boa estabilidade quando expostos ao ar atmosférico, podendo-se obter desde formulações para camadas finas até camadas mais espessas com alto brilho e excelente fluidez.²³

Adesivos poliuretanos podem ser aplicados em substratos como vidro, madeira, plásticos, borracha, metais, concreto e cerâmica. Porém o setor de revestimentos só obteve crescimento após o desenvolvimento de poliisocianatos não irritantes.¹⁵

Os primeiros revestimentos poliuretanos, aproximadamente em 1950, foram baseados no tolueno diisocianato (TDI), poucos anos mais tarde também passou-se a utilizar o difenil metano diisocianato (MDI). Os revestimentos baseados nestes isocianatos têm como características elevada dureza e excelente resistência a produtos químicos e ao calor, no entanto devido à natureza aromática amarelam quando expostos à luz, sendo assim mais aplicados a ambientes interiores. A faixa de aplicações dos revestimentos a base de poliuretano posteriormente foi ampliada pelo uso de isocianatos alifáticos, inicialmente 1,6-hexametileno diisocianato (HDI), que não somente apresenta boas propriedades de resistência, mas também

estabilidade à luz.^{15,20} Os principais poliisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Principais diisocianatos utilizados na síntese de poliuretanos.

Nome comercial/ Nome IUPAC	Fórmula Molecular	Fórmula Estrutural
1,6-hexametileno diisocianato (HDI)/ 1,6-diisocianato hexano	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$
4,4-diciclohexilmetano diisocianato (HMDI)/ 1,1-metileno-bis(4-isocianato ciclohexano)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$	
isoforona diisocianato (IPDI)/ 5-isocianato-1-(metilisocianato)-1,3,3- trimetil ciclohexano	$C_{12}H_{18}O_2N_2$	
meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI)/ bis (isocianato-1-metil- 1-etil)-1,3-benzeno	$C_{14}H_{16}N_2O_2$	
2,4-tolueno diisocianato (TDI)/ 2,4-diisocianato de 1-metil-benzeno	$C_9H_6O_2N_2$	
2,6-tolueno diisocianato (TDI)/ 2,6-diisocianato de 1-metil-benzeno	$C_9H_6O_2N_2$	
4,4-difenil metano diisocianato (MDI)/ 1,1-metileno bis (4-isocianato benzeno)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	
2,4-difenil metano diisocianato (MDI)/ 1-isocianato-2- (4-isocianato fenil) metilbenzeno	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	
2,2-difenil metano diisocianato (MDI)/ 1,1-metileno bis (2-isocianato benzeno)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	

A estrutura do isocianato tem importância na reatividade do grupo NCO. A reatividade dos isocianatos é aumentada por substituintes que elevam a carga positiva no carbono do grupo NCO. Assim, isocianatos alifáticos são menos reativos que os aromáticos. Estes são mais reativos quanto maior a eletronegatividade dos substituintes do anel aromático. Em adição ao efeito eletrônico, fatores estéricos são também importantes, substituintes volumosos próximos ao sítio de reação diminuem a velocidade de reação e influenciam a especificidade dos catalisadores, visto que estes necessitam se aproximar do sítio da reação para exercer seu efeito catalítico.²¹

Na síntese de resinas, os isocianatos aromáticos conferem ao produto final a capacidade de absorver radiação ultravioleta, que confere alteração de cor ou descoloração. Estas características são críticas na área de revestimentos, uma vez que a radiação pode não somente afetar a superfície, mas penetrar na espessura dos materiais, afetando outras propriedades, causando rachaduras e descascamentos.¹⁸

Por outro lado, uma característica interessante dos isocianatos aromáticos é sua maior reatividade devido à deslocalização dos elétrons do anel aromático. Quando o grupo isocianato se encontra ligado diretamente ao anel aromático o efeito da ressonância do anel induz uma elevada carga positiva ao carbono do grupo NCO, tornando-o mais reativo diante de nucleófilos como álcoois e aminas (Figura 3).¹⁸

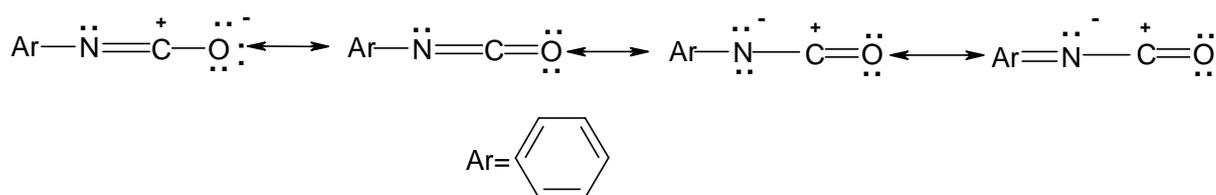


Figura 3: Estrutura de ressonância do grupo isocianato.
Fonte: Adaptação de BILLMEYER, F. W.¹⁸

Para diisocianatos aromáticos que contém ambos os grupos NCO no mesmo anel aromático a reatividade é dependente do efeito ativador do outro grupo substituinte. O decréscimo da reatividade é maior se um outro substituinte estiver presente em posição *orto* em relação ao segundo NCO. Tão logo o primeiro NCO reaja, por exemplo, com um álcool, o grupo NCO remanescente passa a ter a reatividade de um monoisocianato com um substituinte uretano e o grupo uretano

tem efeito ativador bem menor do que o grupo NCO na mesma posição. No TDI o grupo NCO na posição *para* reage muito mais rapidamente do que o NCO em posição *orto*. Todavia, quando a temperatura se aproxima de 100°C, os efeitos estéricos são sobrepujados e ambas as posições têm reatividades próximas. Nos diisocianatos em que os grupos NCO estão em anéis aromáticos diferentes, como no caso do MDI, ou são separados por cadeias alifáticas o efeito dos grupos NCO ou uretanos, no segundo grupo isocianato, não é importante.²¹

Já os isocianatos alifáticos apresentam maior custo e são menos reativos que os aromáticos, pois neles não existe o efeito ativador do anel aromático sobre o grupo NCO. Isocianatos alifáticos são usados em materiais que requerem estabilidade à luz solar, como por exemplo, na área de revestimentos,¹ dentre os mais utilizados estão o hexametileno diisocianato (HDI), o isoforona diisocianato (IPDI), o dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI) e o meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI). Substituintes volumosos próximos do sítio de reação diminuem a velocidade de reação. Assim, os grupos NCO do IPDI que são ligados a átomos de carbono primário e secundário possuem reatividades diferentes. O TMXDI é um isocianato terciário e devido ao impedimento estérico dos grupos NCO ligados a átomo de carbono possui baixa reatividade, notadamente com a água, o que possibilita seu emprego em sistemas reativos dispersos em água; e inibe as reações de formação de grupos alofanato, biureto e isocianurato, tabela 1.²¹

2.3 Polióis

As propriedades do poliuretano também dependem da estrutura molecular do álcool utilizado na sua síntese, influenciando em propriedades como flexibilidade/dureza e características de processamento. Polióis de alta funcionalidade promovem a formação de ligações cruzadas, o que confere aos materiais finais propriedades como rigidez, dureza, e resistência química. Polióis alifáticos acrílicos conferem aos materiais boa estabilidade à luz, enquanto grupos aromáticos apresentam desvantagem neste sentido, porém boa resistência química. Assim a escolha do polioliol a ser utilizado é igualmente relevante à escolha do diisocianato.^{1,20}

Dentre as diversas classes de polióis como co-reagentes para isocianatos destacam-se os derivados do poliácrito, do poliéster e do poliéter (Figura 4). Polióis poliácritos são copolímeros derivados do ácido acrílico ou metacrílico, suas propriedades dependem da escolha do monômero, do conteúdo de hidroxilas, da massa molar (MM) e da temperatura de transição vítrea (t_g).¹⁵ A massa molar dos polióis poliácritos é influenciada pela temperatura de polimerização, esta por sua vez pela escolha de monômeros flexíveis ou rígidos, conteúdo de hidroxilas e quantidade de hidroxilas presentes no monômero utilizado para a síntese. Estes polióis têm aplicação em diversos segmentos principalmente onde se requer propriedades como: revestimentos de secagem rápida, acabamento de automóveis com boa resistência, revestimentos para plásticos que requerem alta flexibilidade, boa resistência a produtos químicos e proteção contra corrosão.¹⁵

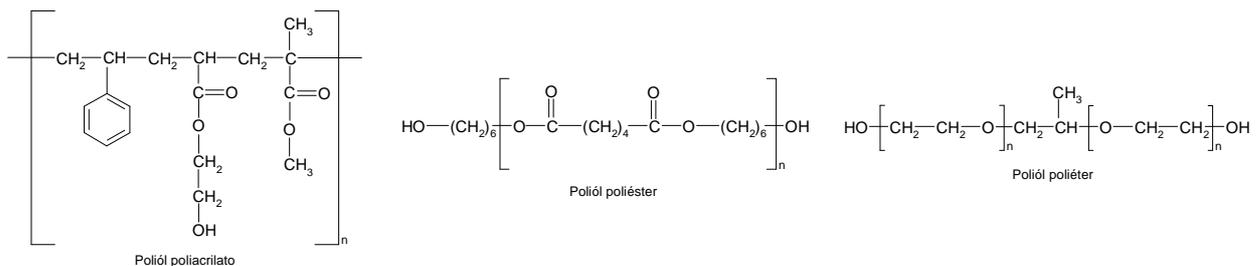


Figura 4: Polióis usados na síntese de poliuretanos.
Fonte: Adaptação de BOCK, M.¹⁵

Polióis poliésteres são formados através da policondensação de ácidos policarboxílicos com excesso de polióis. Para a síntese destes polióis usam-se os ácidos ftálico, adípico e malêico e como álcoois 1,2-propanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerol e trimetilolpropano. As características dos polióis poliésteres também dependem da escolha dos materiais precursores, da massa molar, da t_g e da funcionalidade. Devido à polaridade do grupo carbonila, os poliésteres apresentam forças intermoleculares mais intensas, sendo assim conferem aos produtos finais propriedades como resistência à ruptura e ao impacto, resistência a solventes e ácidos e estabilidade à luz. No entanto, os poliésteres apresentam como desvantagem pequena estabilidade hidrolítica e degradação frente a álcalis.¹⁸

Polióis poliéteres são formados pela adição do óxido de etileno ou óxido de propileno a moléculas polifuncionais, tais como etilenoglicol, 1,2-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano e etilenodiamina. São usados em maior abrangência

devido à disponibilidade de ampla faixa de massa molar e características como viscosidade, composição e funcionalidade. As propriedades dos poliéteres, como ponto de fusão, viscosidade e hidrofiliçidade podem ser variadas conforme a razão de óxido de etileno ou óxido de propileno utilizado na síntese. Em função de apresentarem baixa viscosidade os poliéteres são usados principalmente em sistemas livre de solventes, apresentam boa estabilidade à hidrólise e tem como restrição a baixa estabilidade ao ar atmosférico. Polióis poliéteres também podem apresentar baixa temperatura de transição vítrea devido à flexibilidade de sua cadeia carbônica, o que confere aos poliuretanos sintetizados flexibilidade a baixa temperatura.¹

Outros tipos de polióis, tais como policarbonatos, policaprolactonas e poliaminas podem ser usados na síntese de uretanos, quando se requerem propriedades específicas características destes materiais reagentes.¹⁵

2.4 Extensores de Cadeia

Extensores de cadeia consistem de dióis ou diaminas (Figura 5). São usados para aumentar o conteúdo uretano no polímero final, no caso do 1,4-butanodiol ou aumentar a massa molar do polímero no caso das aminas.¹⁵ 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.¹ 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.

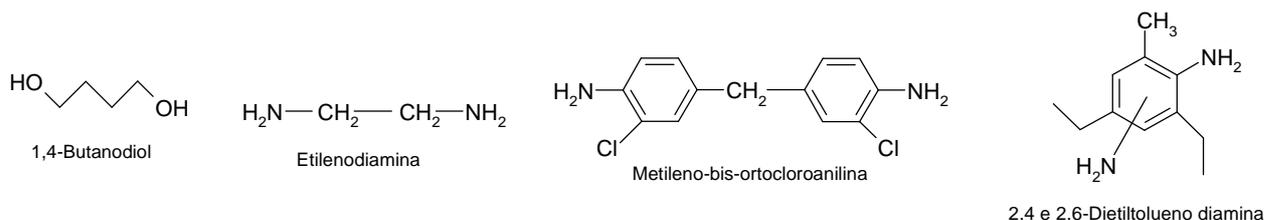


Figura 5: Extensores de cadeia utilizados na síntese de poliuretanos.

Fonte: Adaptação de DODGE, J.¹

2.5 Cadeia do Poliuretano

A cadeia de um poliuretano consiste de uma seqüência alternada de segmentos flexíveis e segmentos rígidos, como está representado na Figura 6. Assim as características de uma resina dependem diretamente da natureza do isocianato e do polioliol utilizados na síntese, podendo ser preparados para aplicações específicas através da variação de parâmetros como: extensão, distribuição de segmentos flexíveis e rígidos, massa molar e grau de ramificação das cadeias.²³

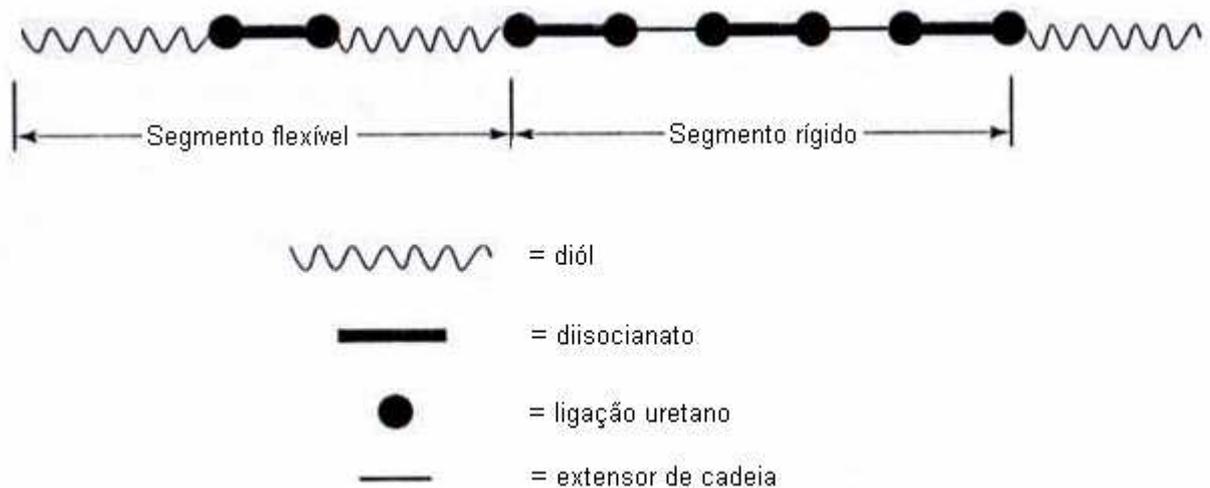


Figura 6: Estrutura da cadeia do poliuretano.
Fonte: DODGE, J.¹

As propriedades mecânicas e adesivas destas resinas estão diretamente relacionadas à combinação dos constituintes das cadeias poliméricas, tamanho dos segmentos flexíveis, razão molar NCO/OH, tipo de extensor de cadeia e presença ou não de solventes na síntese.²⁴

Na cadeia do poliuretano os segmentos flexíveis se devem ao polioliol que confere características elastoméricas ao polímero, enquanto os segmentos rígidos que se devem ao isocianato e ao extensor da cadeia formam as ligações uretano altamente polares. Devido à ligação inter-uretana, os dois tipos de segmentos constituem microdomínios, Figura 7. Assim o grau de separação de fase entre segmentos flexíveis e rígidos influi diretamente nas propriedades físicas, mecânicas

e adesivas da resina.²⁴⁻²⁶ Os segmentos rígidos conferem propriedades como dureza, resistência e tenacidade do filme, enquanto os segmentos flexíveis determinam a flexibilidade à baixa temperatura e temperatura de transição vítrea.²³

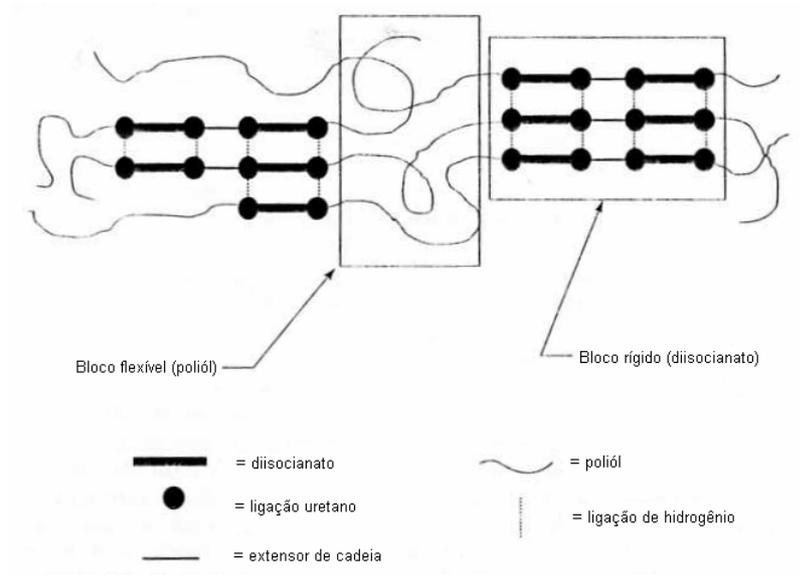


Figura 7: Microdomínios existentes na cadeia do poliuretano.
Fonte: DODGE, J.¹

2.6 Síntese de Poliuretanos

Existem duas técnicas para síntese de poliuretanos: método em uma etapa e método em duas etapas. A diferença entre estas técnicas está na seqüência de adição dos reagentes.¹⁸

2.6.1 Método em uma etapa

O isocianato, o extensor da cadeia, os polióis, e aditivos são misturados todos ao mesmo tempo, para formar o produto final. Neste caso, o isocianato está livre para reagir com qualquer outro composto do sistema. As moléculas presentes na formulação, como polióis e extensores de cadeia têm reatividades diferentes e

algumas podem reagir preferencialmente com o isocianato. 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, conforme está apresentado na Figura 8.¹⁵

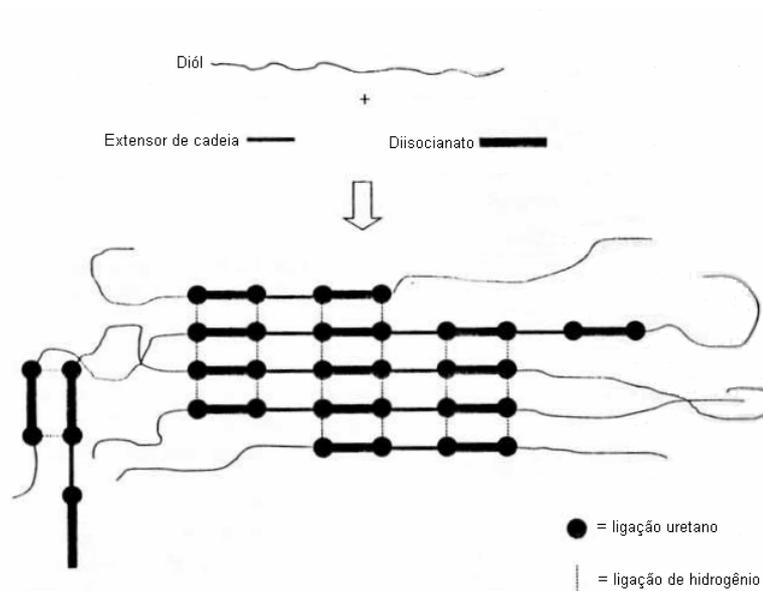


Figura 8: Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese em uma etapa.
Fonte: DODGE, J.¹

2.6.2 Método em duas etapas (Método do pré-polímero)

Envolve a pré-reação de um isocianato com um diól de massa molar entre 1000-4000 g/mol, para formar um produto intermediário (pré-polímero) contendo baixa concentração de grupos NCO, cerca de 3% a 10% da massa, aproximadamente. Alguns pré-polímeros, em especial, aqueles baseados em poliésteres são sólidos à temperatura ambiente, sendo necessário aquecimento na etapa posterior. Numa segunda etapa, o pré-polímero reage com um extensor de cadeia para produzir o polímero final.¹

Neste método os grupos NCO restantes reagem criando segmentos rígidos uniformes contendo uma unidade de extensor e duas unidades de isocianato.

Isto resulta em blocos rígidos de tamanho pequeno e uniforme, Figura 9, que se comparados à técnica de uma etapa são mais curtos e numerosos. Esta regularidade molecular confere aos materiais propriedades melhoradas, tais como resistência ao corte e resistência à ruptura.¹⁸

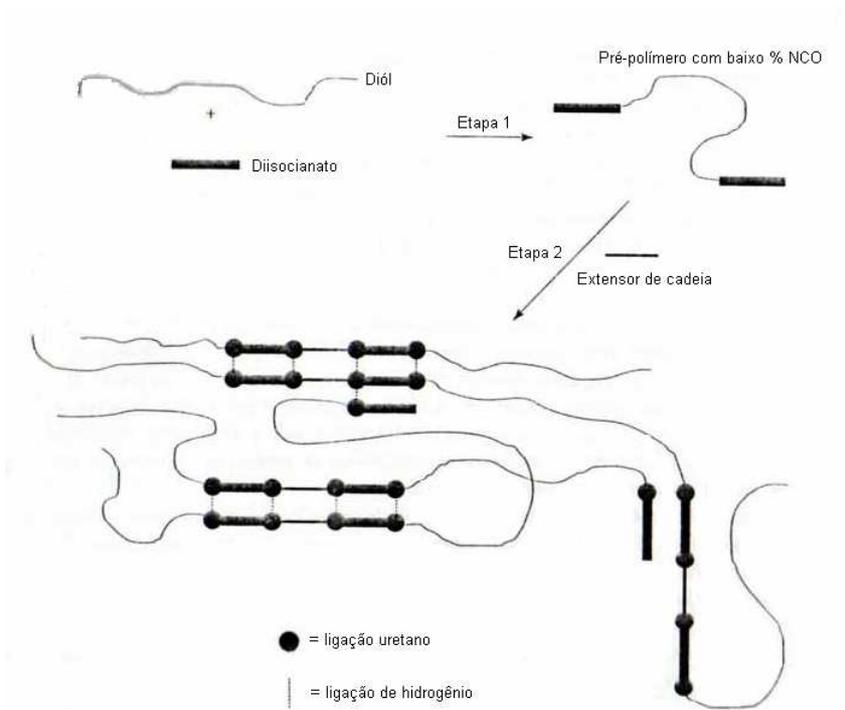


Figura 9: Estrutura da cadeia do poliuretano obtido através da técnica de síntese do pré-polímero.
Fonte: DODGE, J.¹

A reatividade dos pré-polímeros depende do isocianato utilizado, dentre os isocianatos mais utilizados, aqueles preparados com o MDI são mais reativos. O TDI e IPDI, que possuem grupos NCO diferentes, formam pré-polímeros com o NCO menos reativo na extremidade, o que minimiza a reação do pré-polímero formado com polioliol não reagido, com formação de macromoléculas com alta massa molar. Isto resulta numa distribuição de massa molar mais estreita e menor viscosidade.

2.7 Meio Solvente para Poliuretanos

Uretanos sintetizados sem o uso de solventes são chamados 100% sólidos. Porém a maioria dos produtos utiliza solventes orgânicos ou água, sendo assim, denominados base solvente ou base água. Anteriormente, revestimentos e adesivos eram formulados usando-se solventes para reduzir a viscosidade e facilitar sua aplicação. No entanto, o uso de compostos orgânicos voláteis (COV's) tem sido reduzido em favor de sistemas menos agressivos, como a água, devido a questões e exigências ambientais. Estes últimos apresentam como vantagem a não utilização de solventes orgânicos e também possibilitam obter produtos de baixa viscosidade, alta massa molar e boa aplicabilidade. Desde então, uma nova classe de poliuretanos tem se destacado, as resinas dispersas em água, extensivamente investigadas, desde a década de 1960.²⁷

Nestes sistemas aquosos o polioliol tem a função adicional de produzir boa dispersibilidade do poliisocianato, que é relativamente hidrofóbico.²³ Para melhorar a dispersibilidade dos isocianatos em água, pode-se modificá-los através da adição de grupos hidrofílicos, iônicos ou não-iônicos ou uma combinação destes dois tipos.²⁰

Um adesivo poliuretano base água consiste num polímero termoplástico linear disperso em água devido à presença de grupos iônicos em sua estrutura, que atuam como emulsificantes internos. Dentre estes se destacam grupos catiônicos (NH_4^+) ou aniônicos (carboxilados ou sulfonados), sendo possível inserir segmentos hidrofílicos, como a cadeia de um poliéter, como grupo lateral ou terminal na etapa de síntese do poliuretano.²⁸

A formação de dispersões aquosas estáveis se deve ao efeito estabilizador dos sítios iônicos, nos quais ocorre a formação de minúsculas esferas da ordem de 10-500 nm, contendo no centro agregados hidrofóbicos e uma camada superficial com grupos iônicos,²⁰ tendo como resultado uma dispersão aquosa (hidrossol) estável, Figura 10.

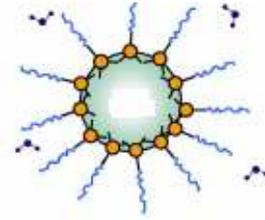


Figura 10: Dispersão aquosa (agregados hidrofóbicos e camada superficial de grupos iônicos).
Fonte: BOCK, M.¹⁵

Nas resinas contendo grupos iônicos, propriedades como dureza, temperatura de transição vítrea, tensão de ruptura, alongação à ruptura e massa molar, são influenciadas pelo conteúdo dos grupos iônicos, razão entre segmentos rígidos e flexíveis na cadeia do poliuretano, natureza e massa molar do macroglicol, tipo de extensor de cadeia e do grau de neutralização dos grupos ácidos.²⁸ Estudos anteriores²⁹⁻³¹ mostraram que um aumento na concentração dos sítios iônicos provoca uma diminuição no tamanho de partícula da dispersão do poliuretano e na massa molar. Por outro lado aumenta a dureza, a t_g e a tensão de ruptura do material.

A resistência mecânica dos filmes obtidos a partir de resinas dispersas em água está relacionada à razão NCO/OH. Conforme relatado na literatura,¹⁵ através da análise de curvas de tensão x deformação de filmes de dispersões baseadas no propilenoglicol, um aumento na razão NCO/OH aumenta a resistência mecânica do material devido ao aumento de ligações de hidrogênio entre as cadeias, possibilitando a formação de filmes mais rígidos. Relata-se ainda a influência do comprimento dos segmentos flexíveis na reação. Segmentos flexíveis de pequeno tamanho elevam a resistência mecânica, enquanto segmentos flexíveis maiores possibilitam características elastoméricas. Com aumento na razão molar e diminuição do comprimento dos segmentos flexíveis observa-se um aumento no módulo de elasticidade e na resistência mecânica.³²⁻³⁴

2.8 Sistemas Catalíticos

Na grande maioria das formulações de poliuretanos usam-se catalisadores, sendo a seletividade destes sistemas fundamental para a obtenção de materiais com as propriedades físicas e características de processamento desejadas.¹

A formação de uretanos pode ser catalisada por aminas e uma ampla variedade de ácidos de Lewis. Destas categorias são utilizados comercialmente DABCO (1,4-diazo-biciclo-[2,2,2]-octano) e DBTDL (dibutil dilaurato de estanho (IV)), Figura 11. Industrialmente os sistemas mais utilizados são aqueles baseados em estanho.¹⁹

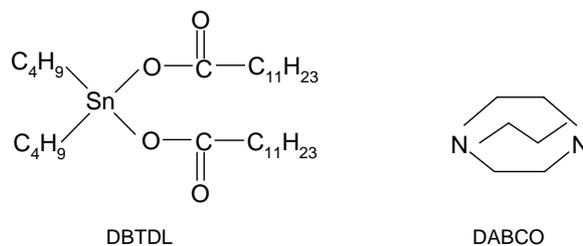


Figura 11: Catalisadores comerciais utilizados na síntese de uretanos.

Conforme relatado na literatura quando os catalisadores DBTDL e DABCO são usados associados a reatividade é maior,¹⁹ Tabela 3.

Tabela 3: Atividade relativa de catalisadores comerciais.

Catalisador (% em peso)	Atividade relativa
DABCO (0,1%)	130
DBTDL (0,1%)	210
DABCO + DBTDL (0,1-0,2%)	1000

Fonte: WEGENER, G. e colaboradores.¹⁹

A atividade dos catalisadores amina aumenta com o aumento da basicidade, sendo importante o papel do impedimento estérico sobre o átomo de

Houghton³⁵ relatou o estudo do mecanismo de catálise de dois sistemas baseados em estanho, DBTDL e DBTDB (dibutil dibutanotiolato de estanho), na reação entre fenil isocianato e butanol. Neste estudo o autor sugeriu que, para os catalisadores acima mencionados, o ciclo catalítico para formação do uretano é o que está apresentado na figura 13. Neste caso ocorre coordenação do isocianato com o alcóxido de estanho (intermediário (4)), formado por alcoólise do composto iniciador de estanho (1) como mostrado na figura 12, para formar o complexo (5). A transferência do ânion alcóxido para o isocianato coordenado produz uma espécie estanho-uretano que sofre alcóólise para produzir uretano e o alcóxido de estanho (5), conforme a Figura 13.

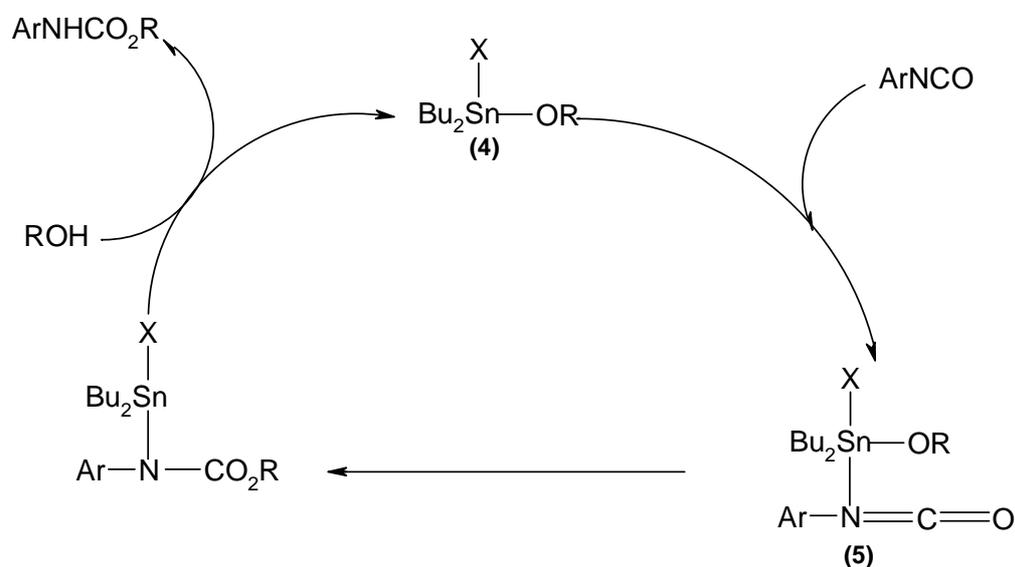


Figura 13: Ciclo catalítico proposto por Houghton.³⁵
 Fonte: Adaptação de HOUGHTON, R. P.³⁵

2.8.1 Compostos Organometálicos Acetilacetatos

Compostos organometálicos, em especial acetilacetatos metálicos são amplamente utilizados na reação de formação de uretanos. Sua atividade nestas reações se deve ao fato destes compostos funcionarem como ácido de Lewis, coordenando-se a uma molécula de diisocianato ou de álcool.³⁷ Um mecanismo catalítico genérico é apresentado na Figura 14, onde um complexo metálico e uma

molécula de álcool coordenam-se, tornando o hidrogênio do grupo – OH do álcool mais ácido, possibilitando assim a protonação de uma molécula de isocianato livre ou de uma molécula de isocianato coordenada ao metal, formando a espécie intermediária (6) com subsequente formação do produto uretano, Figura 14.

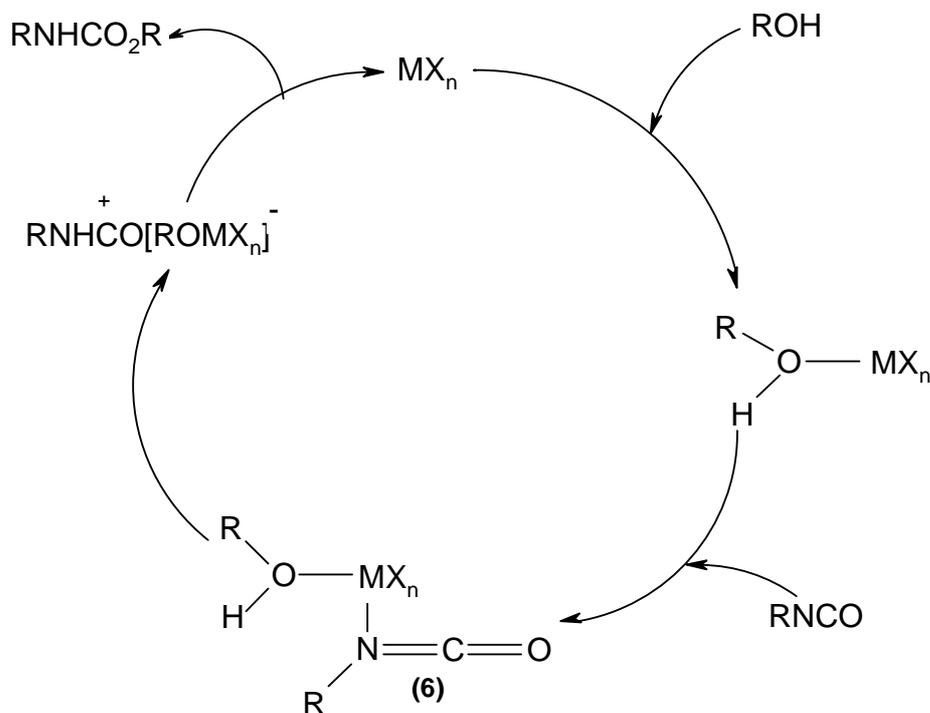


Figura 14: Mecanismo catalítico para complexos organometálicos.³⁷
Fonte: Adaptação de OBERTH, A. E.³⁷

Complexos acetilacetatos metálicos, com diferentes metais foram investigados na catálise de reações com compostos de nitrogênio como isocianatos. Eckberg e colaboradores³⁸ estudaram a reação entre fenil isocianato e a acetilacetona, Figura 15, usando como catalisadores complexos β -acetilacetatos ($\text{M}(\text{acac})_n$) com diversos metais (níquel, ferro, cobalto, cobre, cromo, paládio, magnésio, cádmio, zinco, lítio, manganês e alumínio).

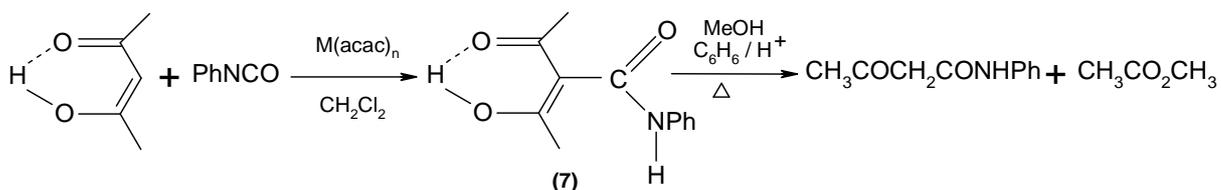


Figura 15: Reação entre fenil isocianato e Hacac com complexos acetilacetatos.³⁸
Fonte: Adaptação de ECKBERG, R. P.³⁸

Uma proposta mecanística para a reação entre o fenil isocianato e a acetilacetona é apresentada na Figura 16.

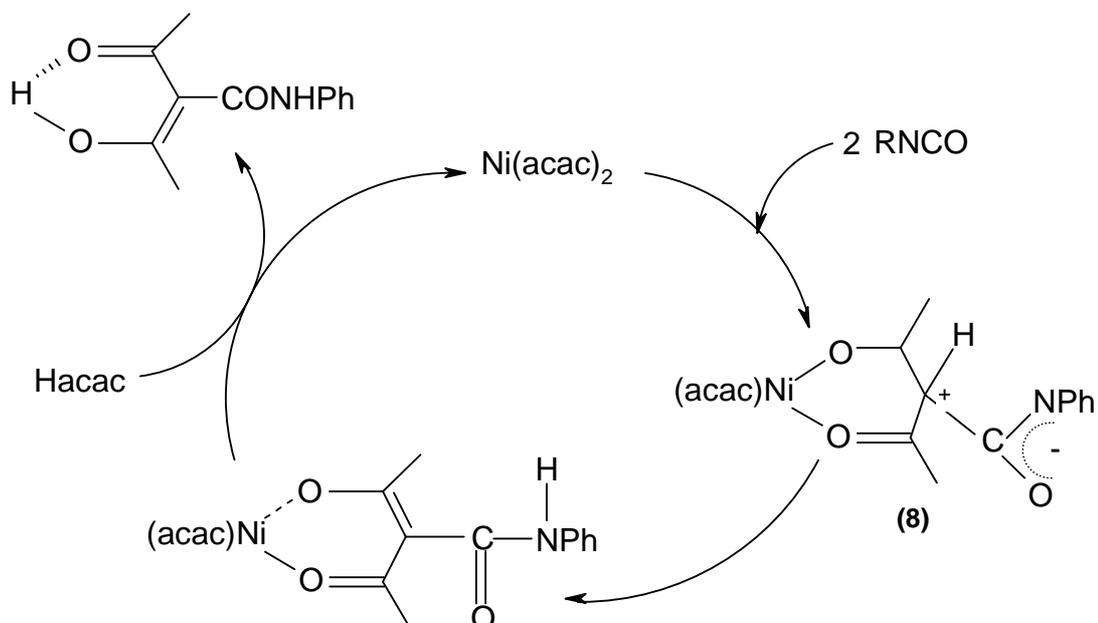


Figura 16: Mecanismo proposto para a reação entre fenil isocianato e Hacac.³⁸
 Fonte: Adaptação de ECKBERG, R. P.³⁸

Eckberg e outros autores^{39,40} demonstraram que as reações de catálise baseadas na adição eletrofílica a anéis β -carbonílicos, típica dos complexos β -acetilacetona é afetada pela natureza do metal.

Estudos recentes^{7,8} relataram reações de formação de uretanos utilizando sistemas catalíticos comerciais (DBTDL e Octoato de zinco) frente a sistemas acetilacetona. Nestes verificou-se alta atividade dos sistemas baseados em estanho e ferro, em relação àqueles baseados em zinco e cobre. Esta diferença de comportamento está relacionada às diferentes espécies responsáveis pela catálise.⁷ Com o complexo de cobre a coordenação do metal ao diisocianato ocorre através da interação da ligação de hidrogênio do etanol com o átomo de oxigênio do ligante acetilacetona formando o uretano através de ataque nucleofílico sobre a molécula do diisocianato coordenada, Figura 17.

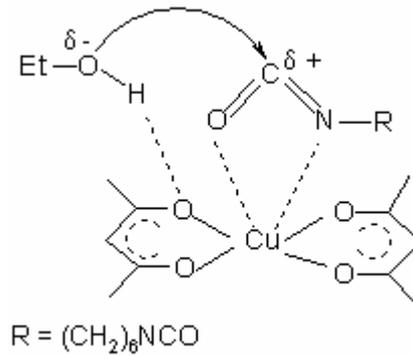


Figura 17: Ataque nucleofílico sobre a molécula do diisocianato coordenada.⁷
 Fonte: Adaptação de LIGABUE, R. A.⁷

A atividade do complexo acetilacetonato de ferro deve-se a formação de um etóxido de ferro formado através da interação entre etanol e o $\text{Fe}(\text{acac})_3$, neste processo ocorre a formação de sítio livre no metal para o ataque ao isocianato, Figura 18.^{7,8}

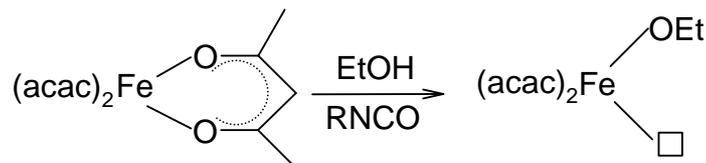


Figura 18: Formação do etóxido de ferro.^{7,8}
 Fonte: Adaptação de LIGABUE, R. A.⁷

De acordo com os resultados descritos na literatura^{4,5,35} acredita-se que as semelhanças na atividade catalítica dos sistemas $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e DBTDL deve-se ao fato de ambos apresentarem mesmo tipo de mecanismo de catálise, ou seja, a formação de um metal-alcóxido que posteriormente sofre coordenação de uma molécula de isocianato.

2.9 Cinética da Reação de Formação de Poliuretanos

A importância dos poliuretanos em diversos segmentos tecnológicos seja em produtos de uso cotidiano, aplicações médicas, etc, têm direcionado as atenções para o desenvolvimento de novos polímeros e novos métodos de processamento.⁴

Para este propósito é necessário estudar a cinética destes processos em que as propriedades estão diretamente relacionadas a fatores como razão molar do monômero, temperatura do processo, quantidade de catalisador e solvente utilizado.^{5,6}

O método mais usual para o estudo da cinética das reações com diisocianatos é através da espectroscopia de infravermelho (IV), através da determinação do residual dos grupos NCO, cuja banda característica aparece em 2300-2200 cm^{-1} ,⁴¹⁻⁴⁵ sendo a evolução da formação dos produtos uretanos monitorada na região da carbonila (C=O) 1730-1700 cm^{-1} .^{41,42}

Conforme a literatura^{6,41,44-47} a reação entre diisocianatos e álcoois apresenta cinética de 2ª ordem. Para isocianatos contendo diferentes grupos NCO na molécula, podem ocorrer desvios desta ordem cinética, sendo estes interpretados em função da diferença de reatividade entre os dois grupos. A simetria do diisocianato é uma característica fundamental na formação do polímero, bem como na morfologia e propriedades finais do poliuretano.⁴⁸

Em alguns casos, a diferença de reatividade de grupos NCO na molécula de um diisocianato pode ser um fator relevante na determinação da redução do teor de NCO em função do tempo. Em função da complexidade da reação de um único grupo isocianato, é necessário ter cuidado na interpretação dos resultados do consumo de NCO para diisocianatos com diferentes grupos. O ideal é determinar a reatividade dos diferentes grupos NCO através de um método que possibilite diferenciá-los, como a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C .⁴⁷

Alguns autores^{9,49,50} têm estudado reações catalisadas e não-catalisadas de isocianatos alifáticos, aromáticos com álcoois, em diferentes solventes. Os catalisadores empregados mais freqüentemente são aminas ou compostos orgânicos baseados em estanho. Nestes estudos tem-se investigado o mecanismo das reações juntamente com a cinética. Os dados cinéticos destas reações foram descritos como de 2ª ordem,⁵⁰⁻⁵² sendo esta ordem dependente da razão entre álcool e isocianato. Desvios da 2ª ordem, também foram encontrados e primeiramente explicados devido ao efeito catalítico do grupo uretano.⁵¹ Posteriormente atribuiu-se estes desvios à diferença de reatividade entre grupos NCO presentes numa mesma cadeia.

A presença de ramificações e ligações cruzadas influenciam nas propriedades físico-químicas dos poliuretanos, assim é fundamental conhecer a contribuição de reações paralelas na reação global entre isocianatos e polióis. Na literatura⁵¹ é descrito como reação primária, a interação entre isocianatos e polióis, enquanto a reação dos grupos uretano com grupos isocianato é denominada reação paralela. Certos catalisadores podem direcionar as reações do grupo isocianato, sendo que também influenciam a temperatura, e o excesso de grupos NCO na extensão de reações secundárias.

O controle cinético através de IV pode ser realizado pelo controle da diminuição da área normalizada de absorção em uma banda específica, no caso a conversão do isocianato durante a reação (diminuição da banda entre 2300-2200 cm^{-1}). Para tanto deve-se assumir que não ocorram reações paralelas nestas reações. A conversão do isocianato pode ser determinada conforme a equação (1).¹⁰

$$p = 1 - \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \quad (1)$$

Onde p é a conversão do isocianato, A_t é a área da banda característica de NCO num tempo qualquer, A_0 é a área da banda característica de NCO no início da reação e A_∞ é a área da banda característica de NCO no final da reação.

As reações que ocorrem durante a formação dos poliuretanos determinam a morfologia do polímero, conseqüentemente a compreensão do mecanismo e da cinética destas reações é muito importante na avaliação da estrutura, morfologia e propriedades do material. Uma variedade de modelos cinéticos^{10,53} podem ser adotados para descrever estas reações em função do grau de cura e da temperatura, conforme as equações a seguir:

$$p(t) = \int_0^t dp \quad (2)$$

Onde p é a conversão do isocianato em função do tempo.

$$\frac{d_p}{d_t} = k(T) f(p) \quad (3)$$

Onde k é a constante cinética em função da temperatura.

Em condições isotérmicas

$$\frac{d_p}{d_t} = A \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] f(p) \quad (4)$$

Onde A é o fator de frequência, E é a energia de ativação, R é constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Em condições não isotérmicas

Onde $\beta = dT/dt$

$$\frac{d_p}{d_t} = \frac{A}{\beta} \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] f(p) \quad (5)$$

A ordem cinética pode ser expressa como

$$\frac{d_p}{d_t} = k_0 (1-p)^n \quad (6)$$

Para obter a cinética da reação pode-se utilizar uma aproximação, conforme referido por Li,¹⁰ conforme as equações abaixo.

$$\text{Se } n = 1, \ln(1-p) = -k_0 t + C \quad (7)$$

$$\text{Se } n = 2, \frac{1}{1-p} = k_0 t + C \quad (8)$$

$$\text{Se } n = 3, \frac{1}{(1-p)^2} = k_0 t + C \quad (9)$$

Onde n é a ordem da reação, p é a conversão do isocianato, k_0 é a constante cinética, t é o tempo e C é a concentração de NCO.

De acordo com a literatura¹¹ fica evidenciado que a reação cinética de formação de poliuretanos não depende somente da reatividade e das condições reacionais, mas também da catálise, que pode modificar a estrutura e a reatividade. Nesse sentido a técnica de IV é simples, mas eficiente para controlar a conversão do

grupo isocianato, possibilitando ainda, através da lei de Lambert-Beer converter a intensidade da banda característica de NCO para concentração deste grupo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Introdução

Inicialmente sintetizou-se e caracterizou-se os complexos β -dicetonatos metálicos, utilizando-se a técnica de Schlenk sob atmosfera inerte, a partir da reação entre um sal metálico e acetilacetona, conforme descrito na literatura.¹²⁻¹⁴ O catalisador DBTDL foi obtido comercialmente e usado sem purificação prévia.

As reações de síntese dos poliuretanos foram realizadas usando-se os sistemas catalíticos acetilacetona, sintetizados no Laboratório de Organometálicos e Resinas, e o DBTDL através do método de duas etapas com a finalidade de obter pré-polímeros.¹ Os pré-polímeros foram obtidos pela reação entre o diisocianato de isoforona (IPDI) e os polióis polipropilenoglicol ($\overline{M}_n = 1300 \text{ g/mol}$), dietilenoglicol ($\overline{M}_n = 106,12 \text{ g/mol}$) e 1,6-hexanodiol poliadipato (poliéster **A** = $\overline{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$ e poliéster **B** = $\overline{M}_n = 1000 \text{ g/mol}$).

As reações catalíticas foram realizadas sob atmosfera de N_2 em um reator de vidro com agitação mecânica a 30°C , utilizando-se como solvente a acetona. As reações foram acompanhadas através de IV através da diminuição da banda característica do grupo isocianato (NCO)^{10,41} e por titulometria com dibutilamina.^{54,55}

A determinação da cinética das reações foi estudada em função do teor do grupo isocianato (NCO) por IV, uma vez que é possível relacionar a concentração do NCO com a intensidade da banda característica deste grupamento, baseando-se na lei de Lambert-Beer,¹¹ o que foi comprovado pela análise de uma curva de calibração. Em função deste fato e pela técnica de IV ser um dos métodos amplamente usados para o estudo da cinética de PU's,⁴⁷ esta foi a metodologia adotada para o controle das reações.

Na Tabela 4 são apresentados dados sobre os reagentes, solventes e gases utilizados nos procedimentos experimentais.

Tabela 4: Reagentes, solventes e gases utilizados na síntese dos complexos organometálicos e nas reações catalíticas.

Produto	Origem	Pureza
Acetilacetona	Vetec	99,5%
Acetona	Merck	99,8%
Ácido Clorídrico	Quimex	37,0%
Argônio	Air Products	99,9%
Brometo de potássio	Nuclear	99,5%
Cloreto de cromo III hexahidratado	Vetec	97,0%
Clorofórmio	Merck	99,4%
Dibutilamina	Nuclear	98,0%
Diclorometano	Quimex	99,5%
Dietilenoglicol	Vetec	-
Isoforona diisocianato	Doado - Killing	-
Éter etílico	Merck	99,7%
1,6-hexanodiol poliadipato (sintetizado)-poliéster A	Doado - Killing	-
1,6-hexanodiol poliadipato (comercial)-poliéster B	Doado - Killing	-
Hidróxido de amônio	Vetec	29,0%
Hidróxido de sódio	Merck	99,9%
Metanol	Merck	99,9%
Nitrato de ferro III	Vetec	98,0%
Nitrogênio	Air Products	99,9%
Polipropilenoglicol	Doado - Killing	-
2-Propanol	J. T. Baker	99,8%
Sulfato de cobre II pentahidratado	Dinâmica	98,0%
Tetraborato de sódio	Vetec	99,5%
Tetrahidrofurano (Grau HPLC)	J. T. Baker	100%
Tolueno	Quimex	99,5%
Uréia	Quimex	99,0%
Cloreto de estanho II	Merck	98,0%

A Tabela 5 apresenta os complexos metálicos sintetizados no laboratório e o catalisador comercial utilizado.

Tabela 5: Catalisadores utilizados nas reações de formação dos poliuretanos.

Produto	Origem	Secagem / purificação
Dibutil dilaurato de estanho (IV)	Comercial*	-
Tris-acetilacetato de ferro (III)	Sintetizado	Seco sob vácuo
Bis-acetilacetato de cobre (II)	Sintetizado	Seco sob vácuo
Bis-acetilacetato de cromo (III)	Sintetizado	Seco sob vácuo
Bis-acetilacetato de estanho (II)	Sintetizado	Seco sob vácuo

*Doado pela empresa Killing

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1 Espectroscopia Vibracional-Infravermelho (IV)

Os complexos organometálicos sintetizados ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e $\text{Cr}(\text{acac})_3$) e os produtos das reações catalíticas foram caracterizados por IV empregando o aparelho Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer Hair Sampling Accessory, no intervalo de 4000 à 400 cm^{-1} . As amostras sólidas foram preparadas na forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr) e as amostras líquidas foram analisadas com o acessório de refletância total atenuada (ATR) utilizando uma célula de seleneto de zinco.

O catalisador $\text{Sn}(\text{acac})_2$, sintetizado no laboratório, foi analisado no aparelho Spectrum GXI - Perkin Elmer no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , com acessório ATR, cujo resultado foi concedido pelo Grupo de Física das Radiações (GFR-PUCRS).

3.2.2 Espectroscopia Eletrônica-Ultravioleta (UV)

A caracterização dos complexos organometálicos sintetizados, por UV foi realizada empregando um equipamento HP 8453 UV-VIS Spectroscopy System, no intervalo de 1100 à 200 nm, com lâmpadas de Deutério e Tungstênio e caminho óptico de 1cm. As análises foram realizadas a partir de soluções dos complexos: 0,1 mmol/L de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ em diclorometano, 0,1 mmol/L de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ em clorofórmio, 0,1 mmol/L de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ em diclorometano e 0,1 mmol/L de $\text{Sn}(\text{acac})_2$ em clorofórmio.

3.2.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os produtos das reações catalíticas foram analisados por GPC para determinação das massas molares. As análises foram realizadas através de cromatógrafo equipado com uma bomba isocrática-1515 (eluente: tolueno, fluxo: 1mL/min) e detector de índice de refração-2414 da Waters Instruments com coluna Styragel.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Síntese dos Complexos Organometálicos

3.3.1.1 Síntese do Tris-acetilacetonato de Ferro (III)¹²

Em um tubo de Schlenk dissolveu-se 2,02 g (5 mmol) de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em 10 mL de metanol previamente seco. Adicionou-se sob

agitação 1,0 g (10 mmol) de acetilacetona. Adicionou-se, gota a gota e sob agitação vigorosa, cerca de 6 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio 2,47 mol/L. Após cerca de 1 hora de adição observou-se a formação de um precipitado vermelho escuro de fina granulometria, sendo este separado da solução por decantação e posteriormente seco com bomba de vácuo. O produto foi recristalizado com metanol à quente e deixado por 24 horas à -18°C, sendo posteriormente seco e armazenado sob atmosfera inerte de argônio. O rendimento obtido foi 80% de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (MM) = 353,07 g/mol).

3.3.1.2 Síntese do Bis-acetilacetonato de Cobre (II)¹³

Em um tubo de Schlenk adicionou-se sob agitação 2,51 g (25 mmol) de acetilacetona em aproximadamente 30 mL de solução aquosa 1,5 N de hidróxido de amônio. A esta solução adicionou-se lentamente e sob agitação 3,25 g (13 mmol) de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em 50 mL de água. Imediatamente formou-se um precipitado azul que foi separado da solução por filtração e lavado com água até o filtrado ficar incolor. Em seguida, o sólido azul foi lavado com aproximadamente 100 mL de acetona seguido de 15 mL de éter etílico. O produto foi recristalizado solubilizando-se em cerca de 100 mL de metanol quente. A solução foi colocada em repouso por 24 horas à -18°C. A separação dos cristais formados foi feita por filtração, sendo então o produto seco sob vácuo e armazenado sob atmosfera inerte de argônio. O rendimento obtido foi 90% de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (MM = 261,02 g/mol).

3.3.1.3 Síntese do Tris-acetilacetonato de Cromo (III)¹³

Em um tubo de Schlenck dissolveu-se 2,66 g (10 mmol) de cloreto de cromo ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 100 mL de água. Após dissolução completa adicionou-se 20 g (300 mmol) de uréia e em seguida adicionou-se lentamente 6 g (60 mmol) de

acetilacetona. Após a adição da acetilacetona foi conectado ao tubo de Schlenck um condensador de bolas e aqueceu-se a mistura por 8 h à temperatura de 80°C. Após este período obteve-se um precipitado violeta escuro que foi separado da solução por filtração. O produto foi recristalizado solubilizando-se cerca de 20 mL de tolueno quente e adicionando-se lentamente 75 mL de éter de petróleo (ou éter dietílico) a quente. A solução foi colocada em repouso por 24 h à -18°C. A separação dos cristais violetas obtidos foi feita por filtração, após o produto foi seco sob vácuo e guardado sob argônio. O rendimento obtido foi de 74% de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (MM = 349,07 g/mol).

3.3.1.4 Síntese do Bis-acetilacetato de estanho (II)¹⁴

Em um tubo de Schlenk preparou-se uma solução em água (200 mL) contendo 5,51 g (24,4 mmol) de SnCl_2 , em seguida adicionou-se 2,5 mL (24,4 mmol) de acetilacetona e 0,96 mL (24,4 mmol) de hidróxido de amônio. A mistura foi deixada em refluxo por 30 min e depois foi resfriada em banho de gelo. A solução foi removida com pipeta *Pasteur* e o precipitado foi seco a vácuo. O rendimento obtido foi de 7% de $\text{Sn}(\text{acac})_2$ (MM = 352,90 g/mol).

Esta técnica demonstrou não ser a mais adequada para a obtenção do acetilacetato de estanho uma vez que se obteve baixo rendimento.

3.3.2 Caracterização dos Complexos Organometálicos Sintetizados

3.3.2.1 Espectroscopia Vibracional-Infravermelho (IV)

A atribuição das bandas foi realizada em função do espectro de IV do precursor, a acetilacetona, comparando-se os valores de número de onda característicos para os grupos existentes na molécula, conforme a literatura.⁵⁶⁻⁵⁷

A principal característica dos complexos metálicos no espectro de IV é o deslocamento do estiramento C=O (ν_{CO}) da acetilacetona para frequências menores devido o efeito da complexação ao metal. Este deslocamento é devido à formação de um complexo quelato em que a ligação carbonila está deslocalizada, enfraquecendo a ligação C—O.⁵⁶ Abaixo de 600 cm^{-1} , aparecem as bandas referentes a vibração da ligação metal oxigênio no complexo acetilacetato metálico.⁵⁷

No espectro do $\text{Fe}(\text{acac})_3$ verificou-se duas bandas características do estiramento C=C e C=O (carbonila) em 1572 cm^{-1} e 1528 cm^{-1} e uma banda em 1273 cm^{-1} relativa ao estiramento do metil (CH_3) e da carbonila. No espectro do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ foram identificadas em 1576 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} as bandas referentes ao estiramento C=C e C=O e, em 1417 cm^{-1} a banda referente a deformação do CH_3 . No espectro do $\text{Cr}(\text{acac})_3$ aparecem em 1574 cm^{-1} e 1519 cm^{-1} o estiramento C=C e C=O e uma banda em 1277 cm^{-1} relativa ao estiramento do CH_3 e da carbonila. Para o $\text{Sn}(\text{acac})_2$ verificou-se uma banda em 1628 cm^{-1} referente ao estiramento C=C e C=O e uma banda em 621 cm^{-1} característica do estiramento da ligação metal – oxigênio (M=O).

Os espectros de IV da acetilacetona e dos complexos $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e $\text{Sn}(\text{acac})_2$ são apresentados em anexo (ANEXO A).

Através dos espectros, verifica-se que a banda de $\nu(\text{C=O})$ na acetilacetona, que ocorre na região de 1727 cm^{-1} deslocou-se para números de onda mais baixos nos complexos metálicos. Esse deslocamento causa enfraquecimento da ligação C—O provavelmente devido ao aumento da ligação covalente metal-oxigênio nestes complexos.⁵⁷

3.3.2.2 Espectroscopia Eletrônica-Ultravioleta (UV)

A análise da estrutura de complexos metálicos pode ser realizada através da espectroscopia eletrônica em função destes complexos, sejam octaédricos, quadrado planares ou tetraédricos, apresentarem estruturas bem definidas.⁵⁷

Os espectros dos sistemas catalíticos sintetizados são apresentados em anexo (ANEXO B). As atribuições para as absorções desses complexos no espectro eletrônico estão de acordo com a literatura,⁵⁸⁻⁶¹ sendo verificada para o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ uma banda em 270 nm, para o $\text{Cu}(\text{acac})_2$ duas bandas, uma em 240 nm e outra em 300 nm; para o $\text{Cr}(\text{acac})_3$ uma banda em 330 nm e para o $\text{Sn}(\text{acac})_2$ uma banda em 290 nm.

As características apresentadas no espectro eletrônico dos complexos $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Cr}(\text{acac})_3$ estão de acordo com a coordenação octaédrica dos ligantes acetilacetatos ao redor dos metais ferro e cromo. Para o complexo $\text{Cu}(\text{acac})_2$ e $\text{Sn}(\text{acac})_2$ verifica-se a coordenação quadrado planar dos ligantes ao redor do metal. As características do espectro eletrônico para os quatro sistemas catalíticos sintetizados, estão em conformidade com a literatura.⁵⁹⁻⁶¹

3.3.3 Reações Catalíticas

As reações catalíticas de formação dos poliuretanos foram realizadas entre o diisocianato de isoforona (IPDI) e dois tipos de polioli: poliéteres, polipropilenoglicol (PPG) e dietilenoglicol (DEG) e os poliésteres 1,6-hexanodiol poliadipato, **A** ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$, funcionalidade = aproximadamente 2) e **B** ($\overline{M}_n = 1000 \text{ g/mol}$, funcionalidade = 2). O procedimento foi realizado em um reator de vidro, mostrado na Figura 19.



Figura 19: Reator utilizado na síntese dos poliuretanos.

3.3.3.1 Reação entre IPDI e PPG/ DEG

As reações realizadas entre o diisocianato de isoforona (IPDI) e a mistura dos poliéteres polipropilenoglicol ($\overline{M}_n = 1300 \text{ g/mol}$) e dietilenoglicol ($\overline{M}_n = 106,12 \text{ g/mol}$), foram realizadas com os catalisadores DBTDL, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Alguns dos reagentes utilizados nas reações de formação dos poliuretanos foram cedidos pela empresa Killing S.A., dentre estes o polipropilenoglicol. A partir de um determinado período a empresa deixou de adquirir este produto, sendo assim não dispúnhamos de quantidade suficiente para realizar as reações com os complexos catalíticos de $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e $\text{Sn}(\text{acac})_2$. Também verificou-se a possibilidade de se conseguir uma amostra do produto com os fornecedores, no entanto não foi possível.

Estas reações foram realizadas em razão $\text{NCO/OH} = 1/10$ a fim de verificar uma cinética de pseudo-1ª ordem, uma vez que se utilizou o diisocianato como reagente limitante, a temperatura de 30°C , com o procedimento descrito a seguir: Ao reator purgado e sob atmosfera de N_2 , munido de agitação mecânica, termopar, condensador de refluxo e funil de adição adicionou-se o catalisador (0,1% em peso), sendo os acetilacetatos previamente solubilizados em acetona. Em seguida adicionou-se ao reator o IPDI (22,5 mmol) e a acetona. Após a mistura do solvente com o IPDI e o catalisador, retirou-se uma alíquota para análise do teor inicial de NCO por IV e por titulometria. Na seqüência iniciou-se a adição da mistura de polióis (90 mmol PPG/ 112,5 mmol DEG) através de funil de adição.

3.3.3.2 Reação entre IPDI e 1,6-hexanodiol poliadipato

Realizaram-se reações com o IPDI e com dois polióis de massas molares diferentes, sendo ambos o 1,6-hexanodiol poliadipato, um de massa molar 2000 g/mol (poliéster **A**) e outro de massa molar 1000 g/mol (poliéster **B**).

As reações foram realizadas com o catalisador comercial DBTDL e com sistemas catalíticos sintetizados no laboratório: $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e $\text{Sn}(\text{acac})_2$.

As reações foram realizadas em equivalência do teor de diisocianato e polioliol, razão NCO/OH igual a 1, a fim de verificar a cinética de 2ª ordem descrita na literatura, a temperatura de 30°C, conforme o procedimento descrito a seguir: Ao reator purgado e sob atmosfera de N_2 , munido de agitação mecânica, termopar, condensador de refluxo e funil de adição adicionou-se o catalisador (0,1% em peso), sendo os acetilacetatos previamente solubilizados em acetona. Em seguida adicionou-se ao reator o IPDI (112 mmol) e a acetona. Após a mistura do solvente com o IPDI e o catalisador, retirou-se uma alíquota para análise do teor inicial de NCO por IV e por titulometria. Na seqüência iniciou-se a adição do 1,6-hexanodiol poliadiolato (112 mmol) através de funil de adição.

3.3.3.3. Reação entre IPDI e poliéster **B** com extensão da cadeia e dispersão em água

Todas as reações mencionadas anteriormente foram realizadas até a etapa de formação do pré-polímero. A partir dos dados obtidos neste estudo de catalisadores selecionou-se um dos sistemas acetilacetatos para realizar reação com extensão da cadeia e dispersão em água, a fim de comparar com dados da literatura¹⁵ referentes a este tipo de reação com o catalisador comercial, DBTDL.

A reação foi realizada em razão NCO/OH 1,5 devido a necessidade de um excesso do teor de NCO para a etapa de extensão da cadeia; à temperatura de 65°C descrita na literatura como a adequada para a síntese de dispersões aquosas, conforme a descrição a seguir: Ao reator purgado e sob atmosfera de N_2 , adicionou-se acetona, o polioliol (130 mmol), o ácido dimetil propiônico (84,4 mmol) (DMPA), que funciona como emulsificante interno, e o $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (0,1% em peso previamente solubilizado em acetona). Em seguida iniciou-se a adição do IPDI (340,4 mmol) através de funil de adição.

A reação foi acompanhada por titulometria com dibutilamina, assim após a estabilização do teor de NCO, iniciou-se a etapa de neutralização do DMPA com trietilamina (TEA).

Após a etapa de formação do pré-polímero, este foi adicionado a uma mistura de água deionizada, etilenodiamina (EDA), o extensor de cadeia, e um antiespumante. Após o término da adição deixou-se a mistura dispersando durante 1 h sob agitação de 1000 rpm, para a formação da resina de poliuretano dispersa em água (PUD).

3.3.4 Controle das Reações Catalíticas

O acompanhamento das reações de formação dos poliuretanos foi realizado de duas maneiras, por espectroscopia de infravermelho (IV) e por titulometria com dibutilamina, durante o tempo de reação, sendo considerado o final da reação o momento em que ocorreu o desaparecimento da banda característica de NCO por IV e a análise titulométrica indicou a ausência do referido grupamento.

3.3.4.1 Controle por Infravermelho^{10,41}

O controle da reação por IV foi realizado em função da área normalizada da banda característica do grupo NCO ($2300-2200\text{ cm}^{-1}$), verificando-se a diminuição deste valor ao longo do tempo. A Figura 20 apresenta um espectro de IV típico mostrando a diminuição da banda característica de NCO durante a formação do pré-polímero.

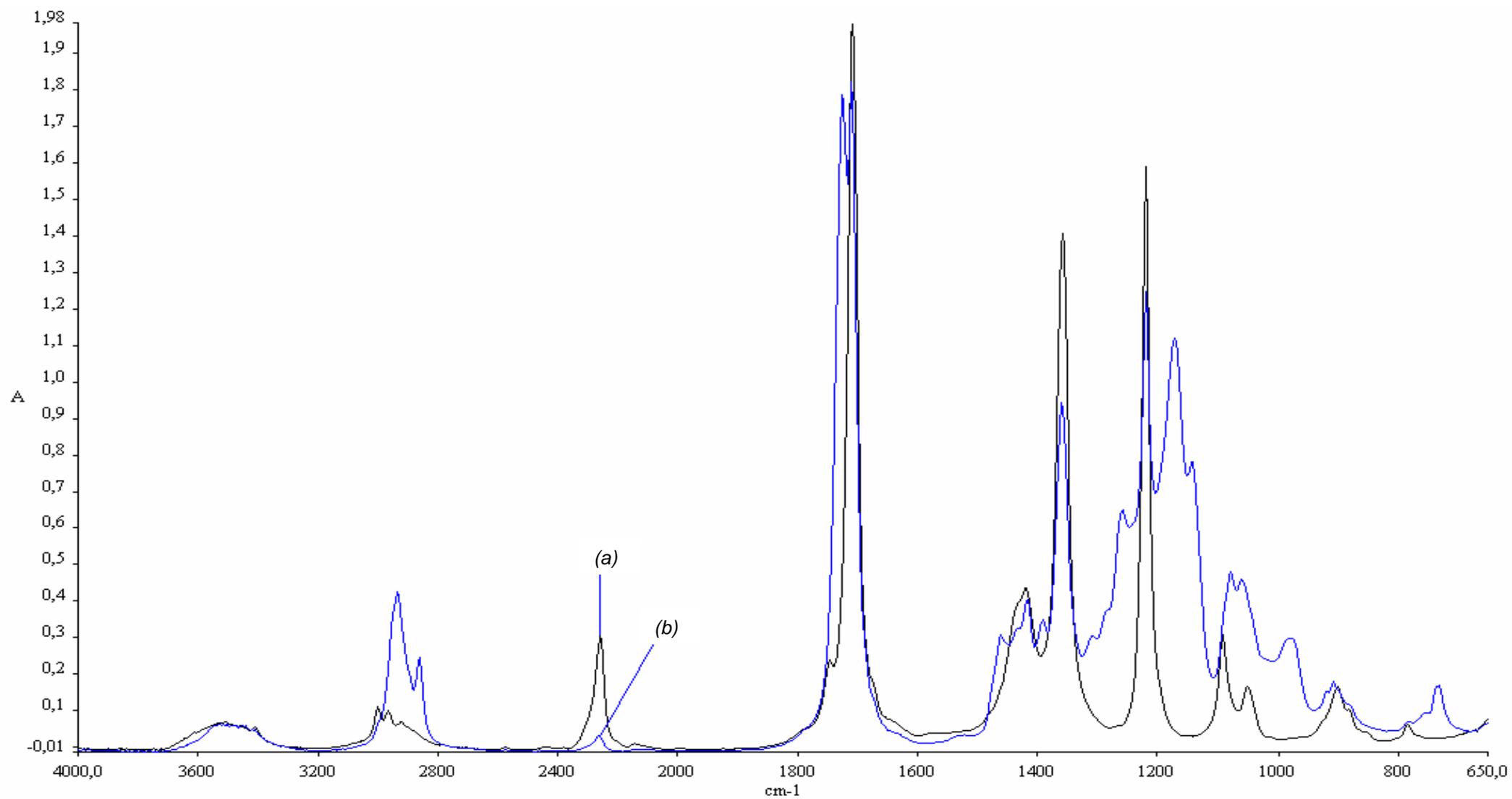


Figura 20: Espectro de IV da redução do teor de NCO durante a formação de um pré-polímero: (a) início da reação, (b) final da reação.

Para determinar o erro da medida no aparelho de IV, foi elaborada uma curva de calibração a partir de soluções de IPDI, o diisocianato utilizado em todas as reações catalíticas realizadas, com concentrações pré-definidas no intervalo de 0 a 0,4 mol/L de NCO. Para cada ponto desta curva foi realizada a leitura no IV, em duplicata, determinando-se a área normalizada da banda característica de NCO para cada ponto. A partir destes dados se fez um gráfico relacionando a área da banda de NCO (A/cm) versus concentração de NCO (mol/L) determinando-se o erro para cada ponto desta curva de calibração. Através desta curva verificou-se que os dados lidos no IV estão em concordância com a concentração real em mol/L. A Figura 21 apresenta a curva de calibração com o erro determinado para cada ponto.

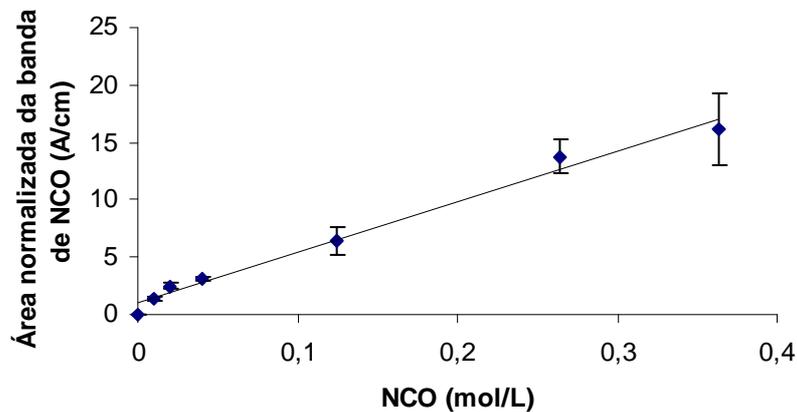


Figura 21: Curva de calibração (área normalizada da banda de NCO x concentração de NCO).
Correlação da curva = 0,99

Analisando os dados da área da banda de NCO do acompanhamento das reações cinéticas, verificou-se que o valor máximo de área determinada está entre 13 e 14 A/cm, sendo assim admitiu-se o desvio máximo de 1,46 determinado através da curva de calibração nesta faixa como o erro relacionado a determinação das constantes cinéticas das reações catalíticas.

3.3.4.2 Controle por Análise Titulométrica ^{54,55}

O controle da reação por titulometria foi realizado a partir de titulação indireta com 2 g de amostra a qual se adicionou 25 mL de tolueno para solubilização. Após a solubilização adicionou-se volumetricamente 25 mL de 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 dibutilamina residual com ácido clorídrico (HCl) 1 N 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 pelas equações (10) ou (11).

$$\% \text{ NCO em solução} = \frac{(B - V) \cdot N \cdot 4,2}{m} \quad (10)$$

onde B é o volume de HCl gasto na titulação da prova em branco, V é o volume de HCl gasto na titulação da amostra, N é a normalidade do HCl; 4,2 é um fator de correção e m é a massa da amostra.

(11)

$$\% \text{ NCO sobre o teor de sólidos} = \frac{(B - V) \cdot N \cdot 4,2 \cdot 100}{m \cdot \text{teor de não voláteis}}$$

3.3.5 Avaliação dos Produtos das Reações Catalíticas

3.3.5.1 Cromatografia de Permeação em Gel

Os pré-polímeros e o polímero, obtidos nas reações catalíticas foram caracterizados por GPC para determinação da massa molar. As amostras dos pré-polímeros foram preparadas solubilizando-se 40 mg/mL da resina em tetrahidrofurano (THF) grau HPLC e a amostra do polímero formado na reação entre IPDI e poliéster **B** ($\overline{M}_n = 1000 \text{ g/mol}$) foi preparada através de um filme sobre uma placa de vidro que foi deixado ao ar por uma semana²⁴, sendo após este período preparada uma solução 5 mg/mL com este filme, dissolvendo o mesmo em THF grau HPLC.

3.3.5.2 Características do polímero disperso em água

O polímero formado na reação entre IPDI e o poliéster **B** ($\overline{M}_n = 1000 \text{ g/mol}$) com extensão da cadeia e dispersão em água foi caracterizado através dos testes de teor de sólidos, adesão e coesão.

Para o teste de teor de sólidos, pesou-se, em balança analítica 1,000 g da PUD, considerando-se essa massa como sendo 100%. A amostra foi colocada em estufa entre 105° e 110°C para a evaporação do(s) solvente(s) e após 3h foi pesada novamente. Essa massa final equivale ao percentual de sólidos (não voláteis) na amostra.²⁷

Para a realização do teste de adesão e coesão, a PUD foi aplicada com um pincel sobre dois corpos de prova de policloreto de vinila (PVC), conforme norma interna específica utilizada na empresa Killing, como mostra a Figura 22. Após 5 minutos de secagem ao ar, os corpos de prova foram colocados em estufa à 50°C por 10 minutos para reativação. Em seguida, uniu-se os dois corpos de prova e

estes foram prensados. O teste é qualitativo e tentando descolar os corpos de prova, tem-se uma idéia da adesão e da coesão da PUD.

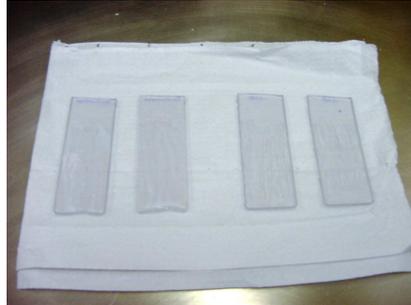


Figura 22: Aplicação da PUD nos corpos de prova para teste de adesão/ coesão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reações Catalíticas

4.1.1 Reação entre IPDI e PPG/ DEG

As reações realizadas com o IPDI e com os polióis PPG/DEG foram realizadas em razão NCO/OH igual a 1/10, ou seja, com excesso do teor de OH, sendo assim, era esperado que a reação fosse de pseudo-1ª ordem, uma vez que a velocidade da reação depende apenas do reagente limitante, no caso o diisocianato. O DEG nesta reação funciona como emulsificante interno.²⁸

A lei cinética para uma reação de primeira ordem, em função do consumo de um reagente limitante é dada por:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (12)$$

onde $[A]$ é a concentração do reagente limitante e k é a constante cinética da reação.

A equação 12 pode ser escrita como:

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt \quad (13)$$

A equação 13 pode ser integrada diretamente, uma vez que k é independente do tempo, sendo em $t = 0$, a concentração de A é $[A_0]$, e num instante de tempo qualquer é $[A]$.

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \quad (14)$$

como a integral de $1/x$ é $\ln x$ tem-se:

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt \quad (15)$$

ou

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (16)$$

Com base nas equações 13 e 14, lançando num gráfico $\ln[A]/[A]_0$ versus tempo, tem-se uma reta onde o coeficiente angular é $-k$.⁶²

O acompanhamento das reações catalisadas pelo DBTDL e pelos acetilacetatos de ferro e cobre, foi realizado por análise de IV e por método titulométrico. Os dados de IV, área normalizada da banda de NCO, foram convertidos em concentração de NCO a partir da curva de calibração, e lançados num gráfico $\ln [A]/[A]_0$ versus tempo, conforme a figura 23.

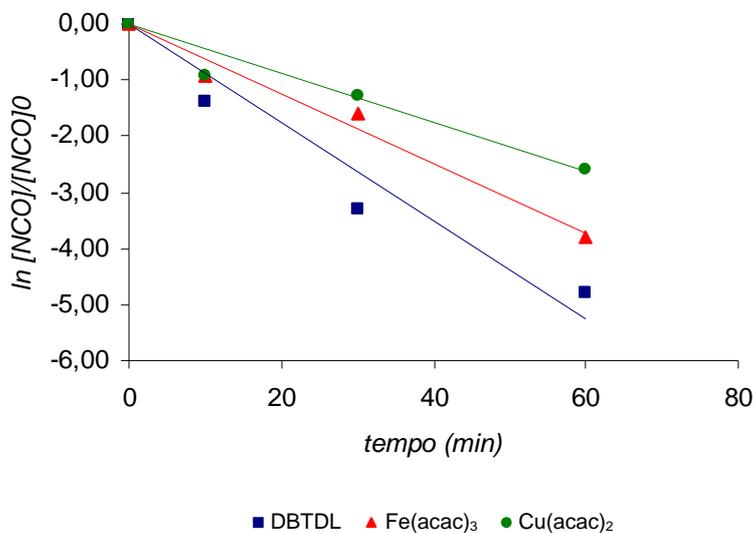


Figura 23: Curva $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus *tempo* (min) para reações de pseudo-1ª ordem entre IPDI e PPG/DEG com: DBTDL, Fe(acac)₃, e Cu(acac)₂ - IV.

Através da figura acima, verifica-se que a interpolação foi linear, portanto, o coeficiente angular da reta é $-k$, assim determinou-se as constantes cinéticas k (min^{-1}), para as reações catalíticas de formação de PU com os sistemas catalíticos DBTDL, Fe(acac)₃ e Cu(acac)₂, cujos dados são apresentados na tabela 6.

Os catalisadores acetilacetonatos de cromo e estanho não foram testados nestas reações com excesso do poliól por não dispormos do produto polipropilenoglicol para a realização das reações.

Tabela 6: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e PPG/DEG determinada através da curva $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus *tempo* (*min*).

Catalisador	$k(10^{-2} \text{ min}^{-1})$
DBTDL	8,7
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	6,2
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	4,4

O acompanhamento cinético realizado com a técnica de IV mostrou que os complexos de estanho e ferro, respectivamente, proporcionaram maior velocidade para a reação de formação do pré-polímero entre o IPDI e a mistura de polióis PPG/DEG (tabela 6), conforme descrito na literatura para sistemas semelhantes com cinética de pseudo-1ª ordem.^{7,8}

Conforme mencionado anteriormente também realizou-se o acompanhamento das reações por titulometria com dibutilamina, A figura 24 apresenta a curva $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus *tempo* referente à análise titulométrica.

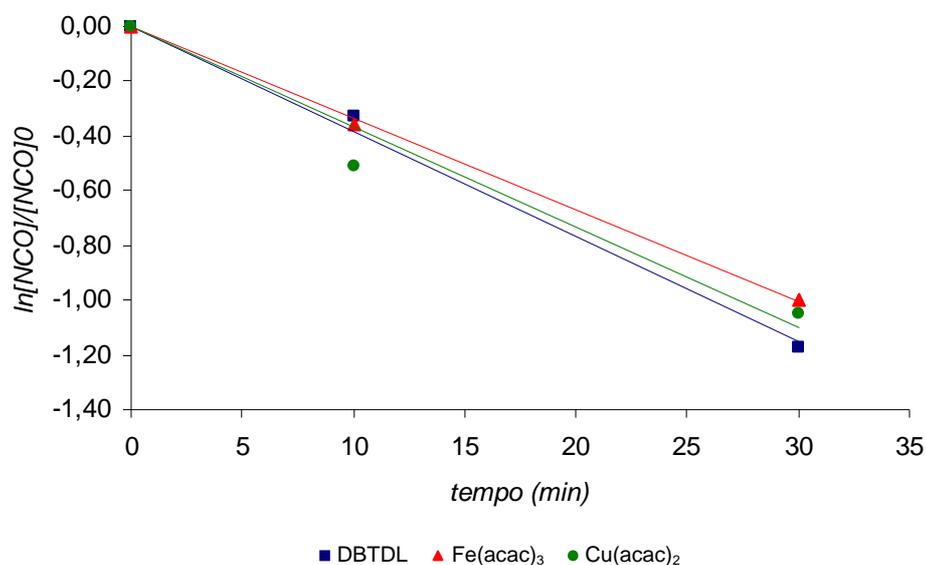


Figura 24: Curva $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus *tempo* (*min*) para reações de pseudo-1ª ordem entre IPDI e PPG/DEG com: DBTDL, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, e $\text{Cu}(\text{acac})_2$ - Titulometria.

Contudo cabe salientar, que a técnica titulométrica possui menor sensibilidade frente à técnica de IV, o que foi verificado durante o acompanhamento das reações, quando ao final da reação a quantidade NCO ainda podia ser detectada por IV, e através da titulometria não havia detecção da presença do grupo NCO. Assim a análise cinética das reações catalíticas foi realizada a partir dos dados de IV.

Outra maneira de estudar a cinética destas reações é através dos dados de conversão do grupo NCO através de uma aproximação para encontrar a ordem cinética através das equações (7), (8) e (9) apresentadas a seguir:

$$\text{Se } n = 1, \ln(1 - p) = -k_0 t + C \quad (7)$$

$$\text{Se } n = 2, \frac{1}{1 - p} = k_0 t + C \quad (8)$$

$$\text{Se } n = 3, \frac{1}{(1 - p)^2} = k_0 t + C \quad (9)$$

Onde p é a conversão do isocianato, k_0 é a constante cinética, t é o tempo e C é a concentração de NCO.

A figura 25 apresenta os dados da conversão do grupo NCO em relação os dados de área normalizada da banda característica de NCO.

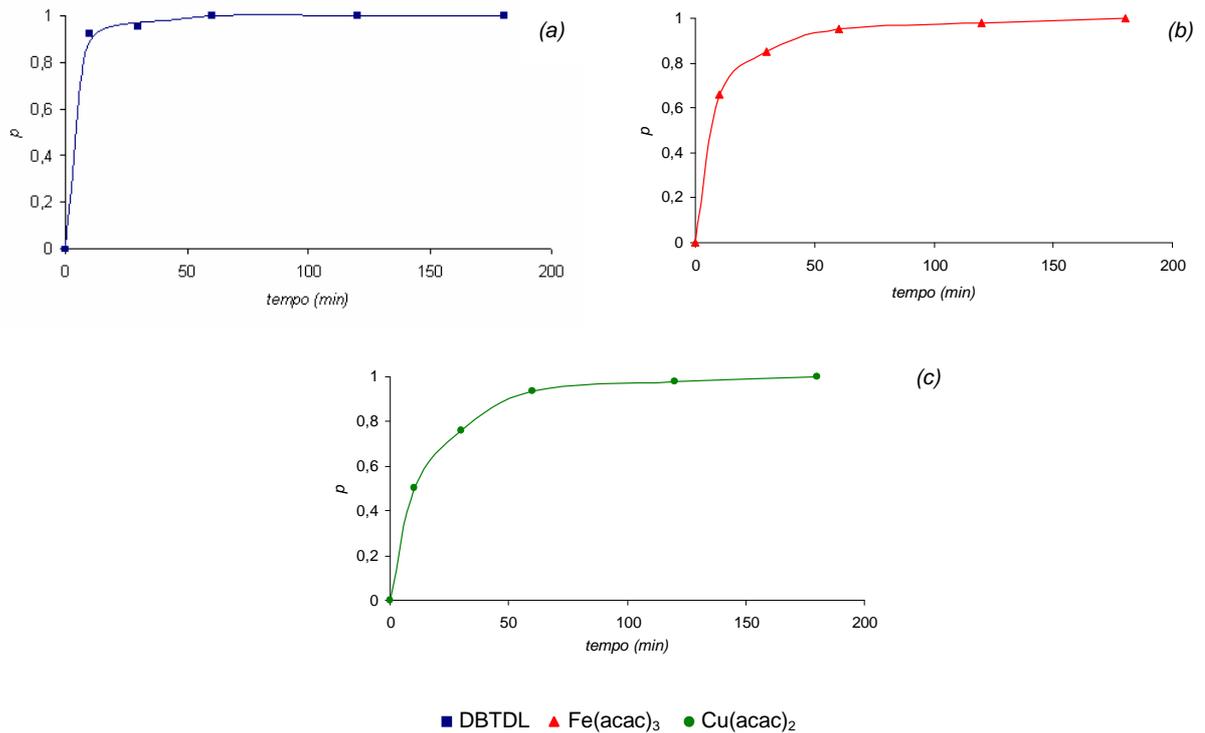


Figura 25: Curva p versus *tempo (min)* para reações entre IPDI e PPG/DEG com: (a) DBTDL, (b) $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e (c) $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Aplicando as equações (7), (8) e (9) num gráfico versus o tempo, verificou-se dentro de qual modelo cinético os dados da área da banda de NCO se adequaram.¹⁰ Assim, com base neste modelo, confirmou-se a cinética de primeira ordem para a reação entre IPDI e a mistura de polióis PPG/DEG com os sistemas catalíticos DBTDL, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Cu}(\text{acac})_2$. A figura 26 apresenta os gráficos correspondentes à determinação da cinética destas reações.

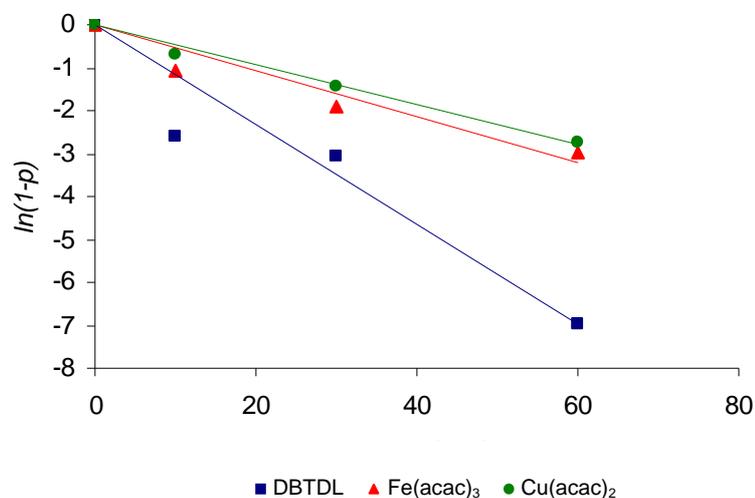


Figura 26: Curva $\ln(1-p)$ versus *tempo (min)* para reações de 1ª ordem entre IPDI e PPG/DEG com: DBTDL, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Através destes gráficos se determinou as constantes cinéticas, cujos valores são apresentados na tabela 7.

Tabela 7: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e PPG/DEG determinada através da curva $\ln(1-p)$ versus tempo (min).

Catalisador	k (10^{-2} min^{-1})
DBTDL	11,6
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	5,4
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	4,7

Analisando-se os dados apresentados na tabela 7 verifica-se uma diferença entre o valor desta constante e aquela apresentada na tabela 6, para o DBTDL. A constante da tabela 6 foi determinada através do gráfico $\ln [NCO]/[NCO]_0$ versus tempo, que pode ser aplicado a sistemas de pseudo-1ª ordem, enquanto o dado da tabela 7 foi determinado através da aproximação,¹⁰ que possibilita a análise de diferentes sistemas, seja qual for sua ordem cinética. No entanto, a tendência apresentada é a mesma, o DBTDL apresentou maior velocidade de reação seguido dos acetilacetatos de ferro e cobre, respectivamente. Este resultado está em conformidade com o que é descrito na literatura.^{4,35} O DBTDL é aceito como o sistema catalítico mais eficaz na formação de sistemas poliuretanos, e o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ foi descrito como sendo bastante efetivo na síntese de produtos mono e diuretanos para o isoforona diisocianato.^{7,8}

As massas molares dos produtos obtidos nestas reações, tabela 8, mostram que os pré-polímeros obtidos com DBTDL, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e $\text{Cu}(\text{acac})_2$ apresentaram massa molar relativamente semelhante. Uma vez que todas as reações foram realizadas mantendo-se todos os parâmetros constantes, variando-se apenas o sistema catalítico utilizado, isto indica que não houve influência do catalisador sobre a massa molar do pré-polímero formado.

Tabela 8: Massa molar dos pré-polímeros formados nas reações entre IPDI e PPG/DEG.

Catalisador	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Polidispersidade	NCO / OH
DBTDL	1415	1568	1,10	0,1
Fe(acac) ₃	1422	1549	1,08	
Cu(acac) ₂	1289	1525	1,18	

4.1.2 Reação entre IPDI e 1,6-hexanodiol poliadipato

As reações realizadas entre o IPDI e o poliésteres **A** ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$) e **B** ($\overline{M}_n = 1000 \text{ g/mol}$) foram realizadas em razão equivalente de NCO e OH, sendo assim, de acordo com a literatura, esperava-se que a cinética descrita fosse de 2ª ordem.⁴⁷ O estudo cinético foi realizado a partir dos dados de conversão do grupo isocianato, utilizando as equações (7), (8) e (9) para determinar a cinética da reação, uma vez que este modelo pode ser aplicado a qualquer sistema, com a finalidade de determinar a ordem cinética.

4.1.2.1 Reação com o poliéster **A** ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$)

A figura 27 apresenta a conversão do diisocianato para os sistemas catalíticos avaliados nestas reações.

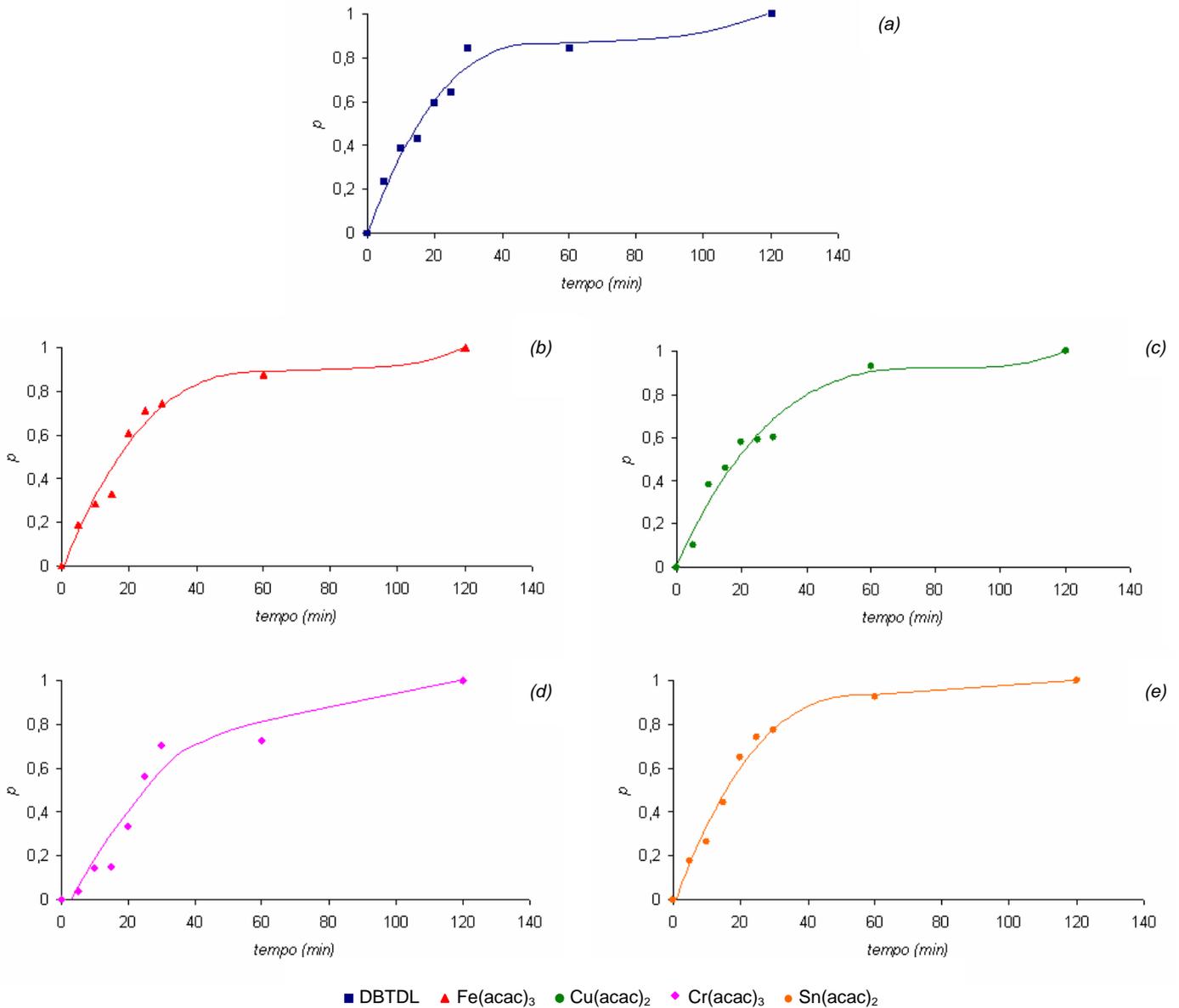


Figura 27: Curva p versus $t(\text{min})$ para reações entre IPDI e poliéster A com: (a) DBTDL, (b) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, (c) $\text{Cu}(\text{acac})_2$, (d) $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e (e) $\text{Sn}(\text{acac})_2$.

Neste grupo de reações uma cinética de 2ª ordem é esperada, uma vez que se trabalhou com razão NCO/OH igual a 1, ou seja, as duas moléculas competem igualmente, como descrito na literatura^{10,41,51} para reação entre diisocianatos e polióis. Com base nos dados de conversão, em função da área da banda característica de NCO determinou-se à cinética das reações para os diferentes sistemas catalíticos, de acordo com a figura 28.

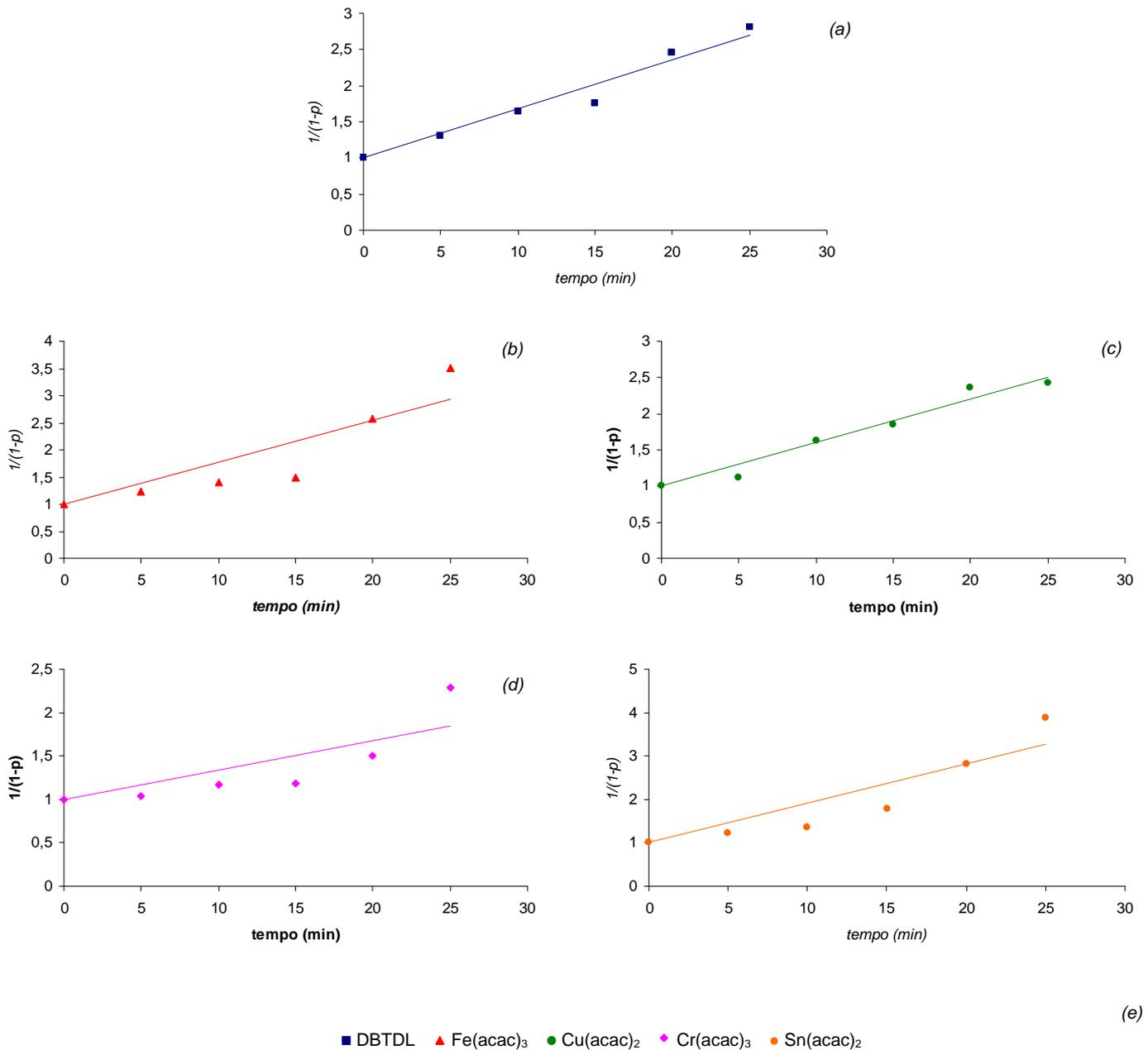


Figura 28: Curva $1/(1-p)$ versus *tempo* (min) para as reações entre IPDI e poliéster **A** com: (a) DBTDL, (b) Fe(acac)₃, (c) Cu(acac)₂, (d) Cr(acac)₃ e (e) Sn(acac)₂.

Analisando os dados obtidos neste grupo de reações observou-se dois comportamentos distintos no decorrer da reação, até trinta minutos de reação o comportamento cinético foi de 2^a ordem, conforme está evidenciado na Figura 28, sendo após este tempo verificado um desvio desta ordem cinética. Na literatura a reação entre isocianatos e polióis é geralmente descrita como sendo uma reação de 2^a ordem,^{44,47} no entanto, semelhantes desvios foram relatados e descritos em função de algumas características reacionais, como a diferença de reatividade entre

os grupos NCO presentes na molécula do diisocianato e a ocorrência de reações paralelas entre um grupo uretano formado e um grupo NCO não reagido.^{48,51}

Como o diisocianato utilizado nas reações foi o IPDI, que é assimétrico, apresenta um grupo NCO ligado diretamente ao ciclo alifático e outro que se liga a um grupo metil que se encontra ligado ao ciclo, esta é uma possibilidade para os desvios observados.

Analisando a conversão do teor de NCO no decorrer das reações (Figura 27) altas conversões de NCO são atingidas até trinta minutos de reação. Assim, com base nestas observações e de acordo com o que é descrito na literatura em relação a diferença de reatividade entre os grupos NCO presentes na cadeia do isocianato,⁴⁷ determinou-se as constantes cinéticas, tabela 9, até o tempo de trinta minutos, intervalo no qual se verificou a cinética de 2ª ordem. Após o intervalo de trinta minutos não foi possível determinar a ordem cinética.

Tabela 9: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e poliéster A determinada através da curva $1/(1-p)$ versus tempo (min).

Catalisador	k (10^{-2} min^{-1})
DBTDL	7,0
Fe(acac) ₃	8,7
Cu(acac) ₂	6,0
Cr(acac) ₃	3,8
Sn(acac) ₂	7,0

Pelos dados apresentados na tabela acima verifica-se que todos os catalisadores apresentaram constantes cinéticas de valor aproximado, com exceção do Cr(acac)₃. Salienta-se que neste grupo de reações o DBTDL e o Sn(acac)₂ apresentaram mesmo valor de constante cinética, sendo demonstrado que foi o sistema baseado em ferro o mais efetivo na formação do pré-polímero PU, seguido do DBTDL ≈ Sn(acac)₂, Cu(acac)₂ e Cr(acac)₃, respectivamente.

As massas molares dos pré-polímeros, tabela 10, foram relativamente maiores que aquelas obtidas na reação entre o IPDI e os álcoois PPG/DEG, isto está

de acordo com as massas molares dos polióis utilizados na síntese, uma vez que os polióis PPG/ DEG ($\overline{M}_n = 1300 \text{ g/mol} / \overline{M}_n = 106,12 \text{ g/mol}$) possuem massa molar inferior ao poliéster **A** ($\overline{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$).

Tabela 10: Massa molar dos pré-polímeros formados nas reações entre IPDI e poliéster A.

Catalisador	\overline{M}_n	\overline{M}_w	Polidispersidade	NCO / OH
DBTDL	9229	13058	1,41	1
Fe(acac) ₃	6491	10010	1,54	
Cu(acac) ₂	3984	6956	1,74	
Cr(acac) ₃	8089	10284	1,27	
Sn(acac) ₂	4841	7740	1,59	

4.1.2.2 Reação com o poliéster **B** ($\overline{M}_n = 1000 \text{ g/mol}$)

A conversão do diisocianato para cada um dos sistemas catalíticos testados é apresentada na figura 29.

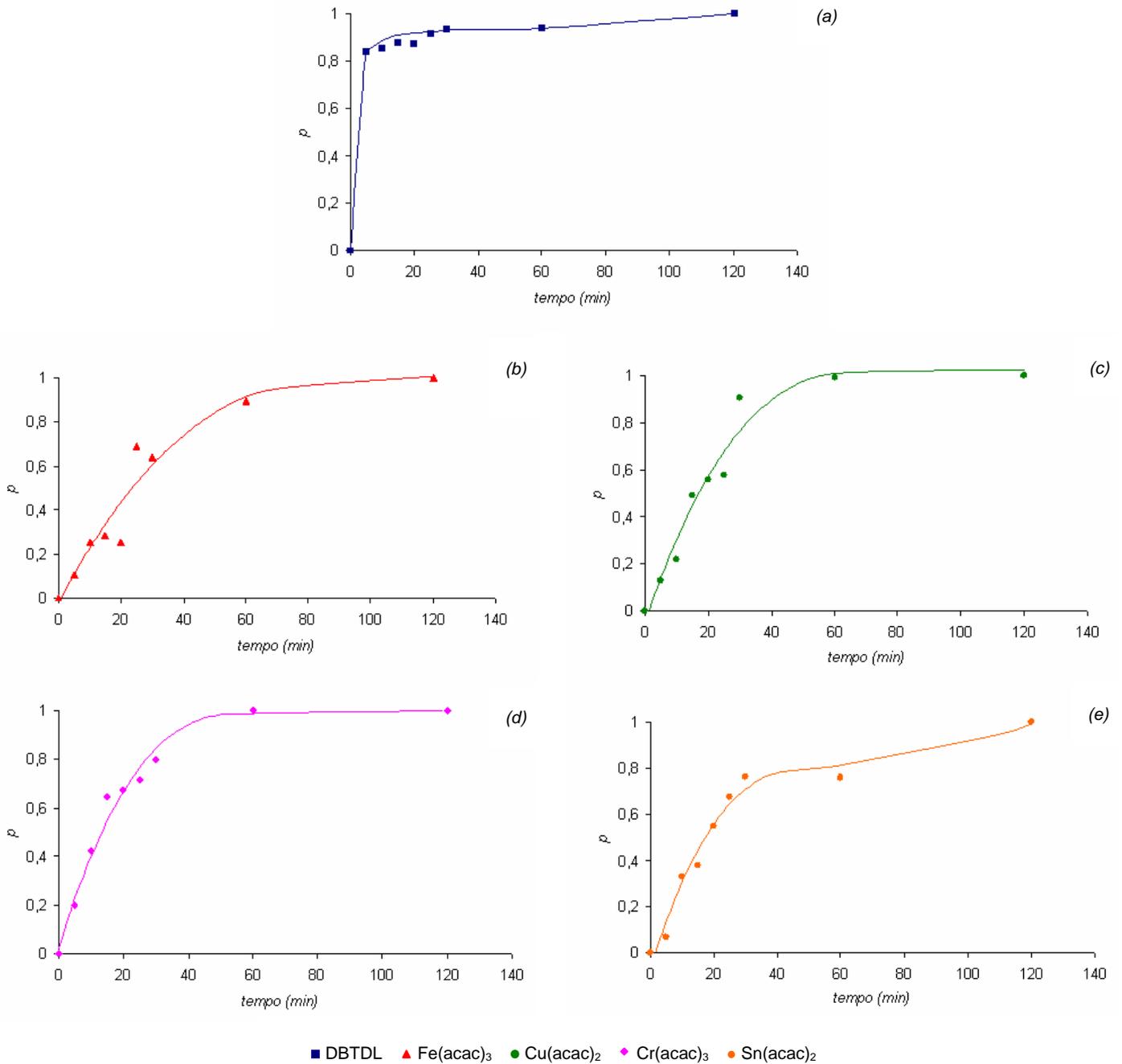


Figura 29: Curva p versus tempo (min) para reações entre IPDI e poliéster **B** com: (a) DBTDL, (b) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, (c) $\text{Cu}(\text{acac})_2$, (d) $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e (e) $\text{Sn}(\text{acac})_2$.

A partir dos dados de conversão utilizou-se a mesma aproximação cinética anteriormente mencionada, para a reação com o poliál sintetizado, cujos gráficos são apresentados na figura 30.

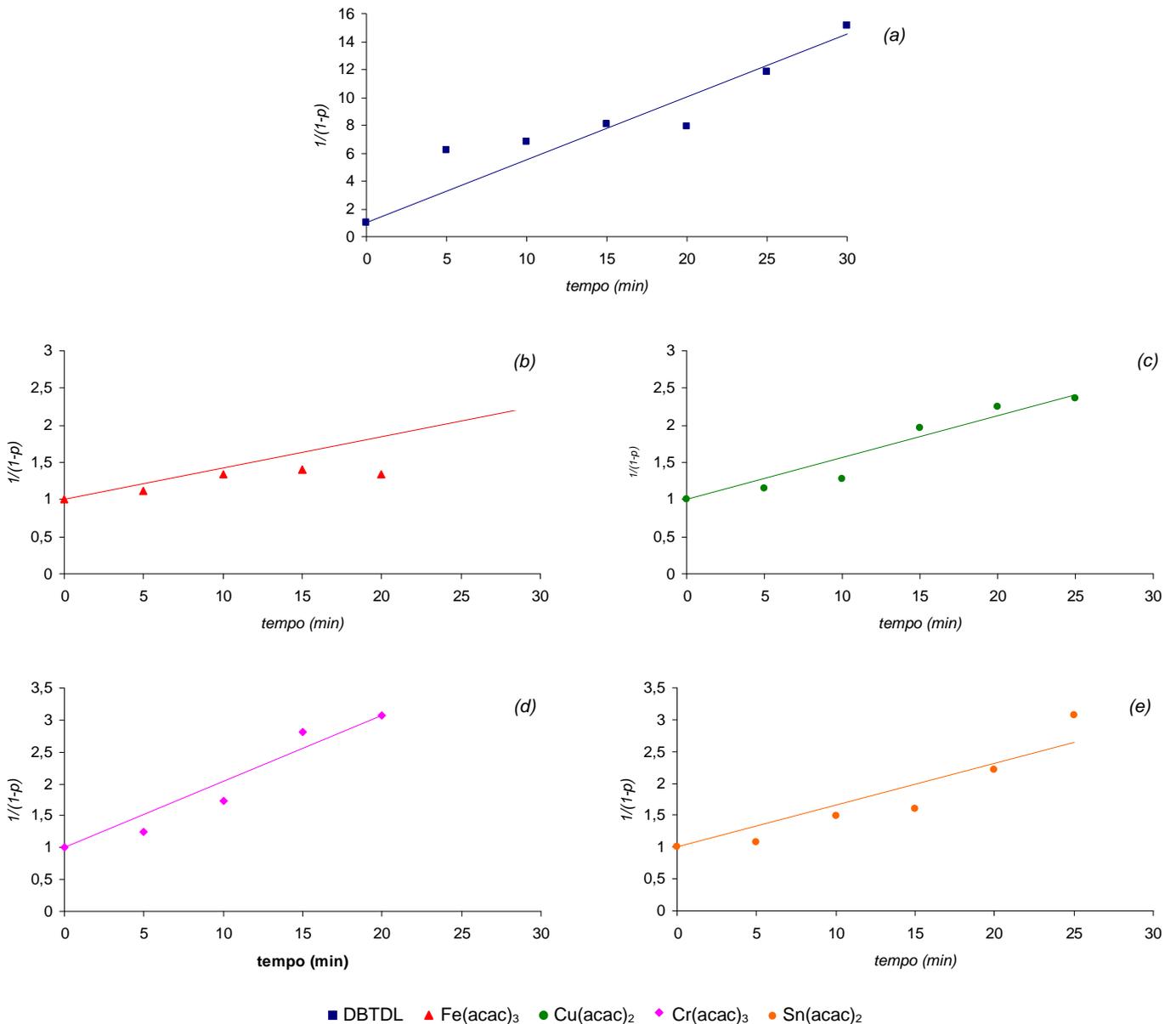


Figura 30: Curva $1/(1-p)$ versus *tempo (min)* para reações entre IPDI e poliéster **B** com: (a) DBTDL, (b) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, (c) $\text{Cu}(\text{acac})_2$, (d) $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e (e) $\text{Sn}(\text{acac})_2$.

Neste grupo de reações observou-se os mesmos desvios ocorridos no grupo de reações com o poliéster **A**, até trinta minutos de reação a cinética observada é de 2^a ordem, conforme está evidenciado na figura 30.

Com base nestas evidências experimentais determinou-se as constantes cinéticas a partir dos dados cinéticos até os primeiros trinta minutos de reação, tabela 11.

Tabela 11: Constante k (min^{-1}) para as reações entre IPDI e poliéster **B determinada através da curva $1/(1-p)$ versus *tempo* (*min*).**

Catalisador	k (10^{-2} min^{-1})
DBTDL	47,3
Fe(acac) ₃	5,0
Cu(acac) ₂	5,6
Cr(acac) ₃	10,3
Sn(acac) ₂	6,6

Analisando os dados da tabela 11 verificou-se que o catalisador DBTDL foi o mais efetivo na formação do pré-polímero PU a partir da reação entre o IPDI e o poliéster **B**. De acordo com os dados obtidos, verifica-se a seguinte ordem de velocidade de reação: DBTDL > Cr(acac)₃ > Sn(acac)₂ > Cu(acac)₂ \approx Fe(acac)₃.

As massas molares dos pré-polímeros, tabela 12, apresentaram massas molares da mesma ordem de grandeza daquelas dos produtos obtidos a partir do poliéster **A** ($\bar{M}_n = 2000 \text{ g/mol}$). Os pré-polímeros formados pelos acetilacetonatos de ferro, cobre e estanho apresentaram massas similares, em torno de 5000 g/mol, enquanto o DBTDL apresentou menor massa molar, na faixa de 3000 g/mol, sendo o sistema baseado em cromo aquele que apresentou maior massa molar, na faixa de 8000 g/mol.

Tabela 12: Massa molar dos pré-polímeros formados nas reações entre IPDI e poliéster **B.**

Catalisador	\bar{M}_n	\bar{M}_w	Polidispersidade	NCO/OH
DBTDL	3203	3809	1,18	1
Fe(acac) ₃	5193	6923	1,33	
Cu(acac) ₂	5349	6100	1,14	
Cr(acac) ₃	8680	9312	1,07	
Sn(acac) ₂	4353	6276	1,44	

Dentre os acetilacetonatos verifica-se que o catalisador de cromo além de proporcionar maior velocidade de reação, também formou o pré-polímero de maior massa molar em relação aos demais sistemas testados.

A importância da escolha do polioli ficou evidenciada através das reações realizadas, pois através da utilização de dois álcoois com cadeias diferenciadas, um poliéter e dois poliésteres, pode-se notar diferenças na massa molar dos produtos obtidos e na eficiência dos sistemas catalíticos testados. Estas evidências estão de acordo com a literatura, que menciona a dependência das propriedades dos PUs com a massa molar dos polióis utilizados na síntese.⁶³

Em relação às reações entre o IPDI e os poliésteres **A** e **B**, verificou-se diferenças quanto à velocidade dos sistemas catalíticos. Nas reações com o poliéster **A** verificou-se maior velocidade dos sistemas baseados nos metais estanho e ferro (tabela 9), já para as reações com o poliéster **B** o DBTDL apresentou uma atividade maior que os demais sistemas testados, sendo o cromo, entre os acetilacetonatos, o que apresentou maior velocidade de reação. As diferenças verificadas entre as reações com os poliésteres podem ser explicadas em função das características destes polióis, que apesar de possuírem mesmo tipo de cadeia carbônica apresentam diferença na massa molar e na funcionalidade, visto que o poliéster **A** (sintetizado) não apresenta uma funcionalidade bem definida.

Com relação a determinação da cinética das reações, conforme relatado anteriormente, para as reações realizadas com excesso do poliéter a cinética observada foi de 1ª ordem. Já as reações com os poliésteres apresentaram cinética de 2ª ordem, sendo verificado desvio desta cinética. Através da análise dos resultados obtidos verificou-se que a reação entre diisocianatos e polióis não depende apenas da razão entre os grupos NCO e os grupos OH, mas também da reatividade dos diferentes grupos NCO presentes no diisocianato. Sabe-se que a reatividade dos diisocianatos está relacionada ao tipo de cadeia que apresentam, se alifática ou aromática, mas também depende da maneira como os grupos NCO estão ligados a estas moléculas. A simetria do diisocianato é uma característica fundamental na formação do polímero, bem como na morfologia e propriedades finais do poliuretano.⁴³

Grupos NCO ligados diretamente a anéis aromáticos são mais reativos que isocianatos do mesmo tipo que apresentam grupos NCO separados por grupos orgânicos (R).⁴⁸ Do mesmo modo, na molécula do IPDI, Tabela 2, existem dois

grupos NCO diferentes, um ligado diretamente ao anel alifático e outro separado deste anel por um grupo metil, isto torna a cinética da reação mais complexa, uma vez que existe uma diferença de reatividade entre estes dois grupos.⁴²

Os estudos cinéticos descritos na literatura⁴² demonstram que a reação entre um único grupo NCO e um álcool é de 2ª ordem, no caso de diisocianatos, como o IPDI com dois grupos NCO diferentes tem-se suposto que a reação de cada um destes grupos é de 2ª ordem, sendo assim, desvios desta cinética tem sido interpretados em função da diferença de reatividade dos grupos NCO presentes nesta molécula.

É evidente que a reação cinética de formação de poliuretanos não depende somente da reatividade do diisocianato e da reatividade dos grupos NCO, depende também das características dos polióis e da catálise.

4.2 Caracterização dos Produtos das Reações Catalíticas

Os pré-polímeros sintetizados foram caracterizados através da espectroscopia de IV, sendo as atribuições das bandas realizadas em comparação aos valores das frequências características para os grupos existentes na molécula, de acordo com a literatura.^{57,64} A figura 31 mostra os espectros de IV típicos de pré-polímeros PU formados com o poliéter PPG e com o poliéster 1,6-hexanodiol poliadipato.

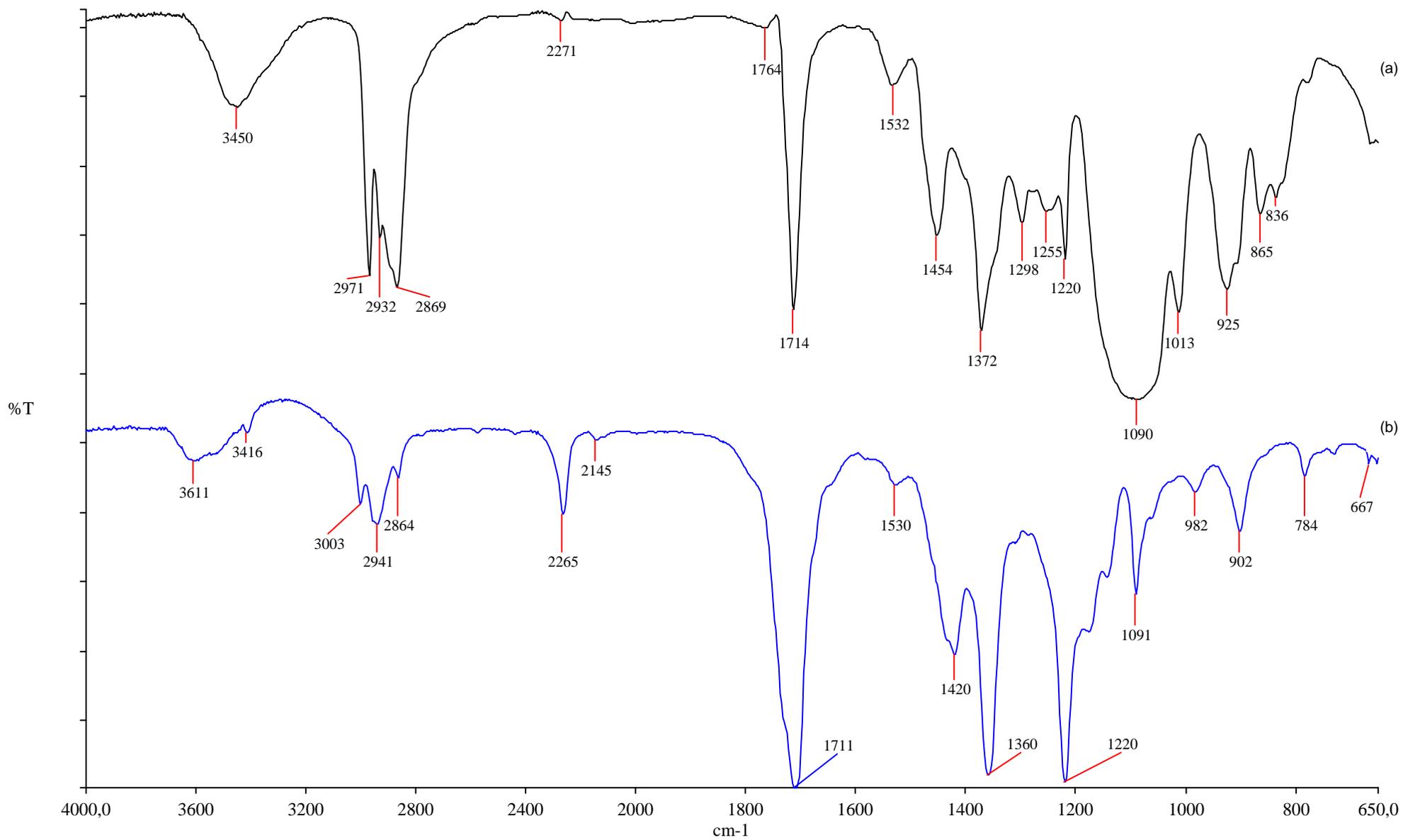


Figura 31: Espectro de IV de pré-polímeros PU sintetizados com: (a) poliéter PPG, (b) poliéster 1,6-hexanodiol poliadipato (ATR).

Na tabela 13 é apresentada a atribuição das bandas características para os pré-polímeros formados a partir de poliéteres e poliésteres, de acordo com a literatura.^{57,64}

Tabela 13: Atribuição das bandas no espectro de IV para os pré-polímeros PU formados a partir de poliéter e poliéster.

	ν (cm ⁻¹)	Atribuição
Poliéter	3450	ν (NH) uretano
	2971 e 2869	ν_{as} (CH ₃) e ν_s (CH ₃)
	2271	ν (N=C=O) livre
	1714	ν (C=O) uretano
	1532	ν (CN) + δ (NH)
	1454	δ_{as} (CH ₃)
	1372	δ_s (CH ₃)
	1090	δ (C–O–C)
Poliéster	3416	ν (NH) uretano
	2941 e 2864	ν_{as} (CH ₃) e ν_s (CH ₃)
	2265	ν (N=C=O) livre
	1711	ν (C=O) uretano
	1530	ν (CN) + δ (NH)
	1420	δ_{as} (CH ₃)
	1360	δ_s (CH ₃)
	1220	ν (CO–O)
1091	ν_s (N–CO–O)	

No espectro do pré-polímero formado a partir do poliéter PPG, figura 31 (a) observa-se em 1090 cm⁻¹, uma banda atribuída ao estiramento C–O–C característico de grupo éter. Esta banda não é observada no espectro (b), referente ao pré-polímero obtido com o poliéster.

Nas figuras 31 (a) e (b) nota-se uma banda em 2271 e 2265 cm^{-1} , respectivamente, referentes ao estiramento do grupo NCO. Comparando-se os dois espectros verifica-se que a banda da figura (b) é notadamente maior que a da figura (a), o que está em concordância com as razões NCO/OH utilizadas na síntese dos pré-polímeros. O PPG foi utilizado em excesso na reação com o IPDI, logo espera-se consumo total do teor de NCO, já a reação com 1,6-hexanodiol poliadipato foi utilizada razão equivalente de NCO e OH, logo a presença de tal banda justifica-se por um residual de NCO que não reagiu com o polioli.

O polímero formado na reação entre IPDI e o poliéster **B** com o catalisador $\text{Cr}(\text{acac})_3$ com extensão de cadeia e dispersão em água foi caracterizado por IV, figura 32, cujas atribuições são apresentadas na tabela 14.^{57,64}

Tabela 14: Atribuição das bandas no espectro de IV para a PUD formada a partir do poliéster B.

ν (cm^{-1})	Atribuição
3339	ν (O–H)
2126	ν (N=C=O) livre
1732	ν (C=O) uretano
1566	$\nu(\text{CN}) + \delta$ (NH)
1463	δ_{as} (CH_3)
1385	δ_{s} (CH_3)
1246	ν (CO–O)
1034	ν_{s} (N–CO–O)

O espectro da PUD apresenta uma banda característica relativa ao valor residual de NCO livre em 2126 cm^{-1} . Um alargamento na banda atribuída ao estiramento C=O (uretano) é observado nesse espectro, em 1732 cm^{-1} , em função da sobreposição com a banda de estiramento C=O de grupo éster.

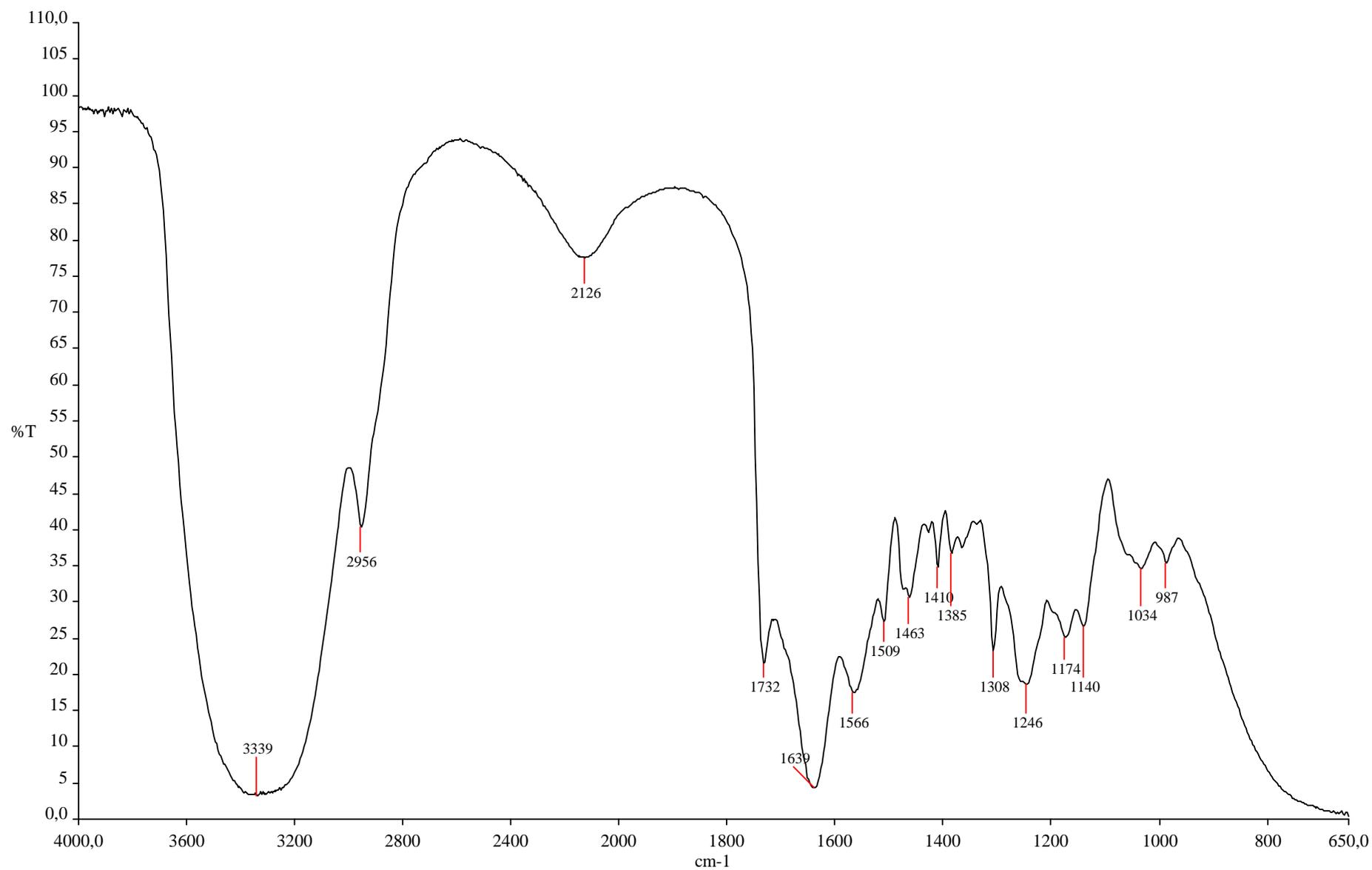


Figura 32: Espectro de IV da PUD sintetizada com o poliéster 1,6-hexanodiol poliadipato (ATR).

A PUD também foi caracterizada através dos testes de teor de sólidos, adesão e coesão, cujos dados são apresentados na tabela 15.

Tabela 15: Resultados dos testes de teor de sólidos e adesão/coesão com o polímero formado entre IPDI e poliéster B.

Testes	Resina PU $\text{Cr}(\text{acac})_3$
Teor de sólidos (%)	45%
Adesão	Boa
Coesão	Baixa
\overline{M}_n	18435g/mol
\overline{M}_w	30861g/mol

O resultado do teste de teor de sólidos, de acordo com dados descritos na literatura para PUD's obtidas com o catalisador DBTDL (teor de sólidos 30-40%),^{17,24} mostra que a PUD sintetizada apresenta teor de sólidos um pouco superior a esta faixa, este fato pode estar relacionado a diversos fatores, tais como a reatividade do isocianato, tipo de polioli utilizado na síntese.^{20,27}

A PUD sintetizada, qualitativamente, apresentou boa adesão, mas baixa coesão. Entende-se como adesão a força de união entre um adesivo e um substrato e como coesão a força proveniente das interações químicas entre as partículas (átomos, íons, moléculas) que constituem o adesivo, mantendo-as unidas.

Verificou-se um aumento relativo na massa molar do pré-polímero de $\overline{M}_n = 8680 \text{ g/mol}$ para $\overline{M}_n = 18435 \text{ g/mol}$ na PUD. Na literatura não encontrou-se relato de dados referentes a massa molar de polímeros sintetizados a partir do IPDI a fim de comparar com os dados obtidos neste trabalho.

O objetivo ao realizar este tipo de reação foi verificar o comportamento de um pré-polímero sintetizado com um sistema catalítico alternativo ao DBTDL, no caso deste estudo o $\text{Cr}(\text{acac})_3$. Em relação aos parâmetros comparados verificou-se que a PU sintetizada não apresentou boa coesão o que deve estar relacionado com os parâmetros de síntese utilizados. No entanto, neste momento o foco foi apenas à

comparação de propriedades de polímeros de mesma classe sintetizados com um sistema alternativo ao DBTDL, relatados na literatura.^{20,27}

Analisando os resultados descritos neste capítulo verificou-se que para as reações nas quais utilizou-se excesso do polioliol, a cinética de pseudo-1ª ordem foi comprovada, sendo o catalisador que proporcionou os melhores resultados o sistema comercial DBTDL.

Nas reações com equivalência do teor do isocianato e do polioliol, verificou-se uma cinética de 2ª ordem e um desvio desta ordem após trinta minutos de reação, para todos os sistemas testados. Dentre os sistemas catalíticos destacaram-se o sistema comercial DBTDL, os acetilacetatos de estanho (II), cromo (III) e ferro (III) como os mais efetivos na formação dos pré-polímeros.

Na reação com extensão de cadeia e dispersão em água verificou-se que é possível sintetizar um sistema PUD utilizando um catalisador alternativo ao DBTDL, no entanto para melhorar as características do produto final torna-se necessário um maior estudo dos parâmetros de síntese utilizados.

5 CONCLUSÕES

Os sistemas catalíticos acetilacetonatos sintetizados no Laboratório de Organometálicos e Resinas foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho e ultravioleta, estando os dados desta caracterização de acordo com a literatura. No entanto, ficou demonstrado que a técnica utilizada para a síntese do acetilacetonato de estanho (II) não é adequada em função do baixo rendimento obtido.

As reações catalíticas foram acompanhadas por titulometria e por infravermelho, sendo verificado que esta última é a metodologia mais adequada para o estudo cinético destas reações uma vez que é uma técnica simples e rápida, proporcionando controle do teor do grupo isocianato durante toda a reação, o que não se verificou através da titulometria.

Dentre os complexos catalíticos utilizados no estudo cinético das reações de formação dos pré-polímeros, duas situações foram observadas: na reação com excesso do polioliol demonstraram ser os mais efetivos o sistema comercial DBTDL e o sistema acetilacetonato de ferro (III), enquanto na reação com equivalência do teor de isocianato e de polioliol apresentaram melhores resultados o DBTDL, o acetilacetonato de estanho (II) e o acetilacetonato de cromo (III).

O estudo cinético realizado demonstrou que reações realizadas com excesso do polioliol apresentam cinética de 1ª ordem conforme era esperado, uma vez que apenas um dos reagentes governa a reação, o reagente limitante. Por outro lado as reações realizadas em equivalência do teor de NCO e OH apresentaram cinética de 2ª ordem até os primeiros trinta minutos de reação, sendo após este período verificado um desvio desta ordem cinética.

Dentre os sistemas acetilacetonatos testados nas reações em equivalência do teor de NCO e OH o sistema baseado em cromo apresentou os melhores resultados em relação à conversão do diisocianato, sendo assim, foi o sistema utilizado na reação de formação da resina PU com extensão da cadeia e dispersão em água.

Na avaliação do sistema $\text{Cr}(\text{acac})_3$ na formação da resina dispersa em água (PUD), verificou-se que é possível sintetizar um sistema PU com um

catalisador alternativo ao DBTDL. O PUD sintetizado com o $\text{Cr}(\text{acac})_3$ apresentou características como teor de sólidos e adesão semelhantes aos dados relatados na literatura para sistemas sintetizados com o DBTDL, no entanto apresentou baixa coesão.

Através da análise das reações catalíticas realizadas verificou-se que vários são os fatores interferentes nestes processos, basicamente o tipo de isocianato, o tipo de poliól e, dentre outros fatores o catalisador. Conforme, descrito na literatura, os sistemas catalíticos baseados em estanho são os mais efetivos na formação de poliuretanos, em especial o catalisador DBTDL amplamente difundido como um dos sistemas catalíticos mais eficazes, não somente na síntese de poliuretanos, mas também em outras áreas.

Os sistemas acetilacetatos, descritos na literatura como eficazes na formação de produtos uretanos apresentaram menor velocidade de reação que o sistema comercial DBTDL, uma vez que este proporcionou rápida conversão do diisocianato na etapa de formação do pré-polímero. Contudo, também verificou-se que é possível obter pré-polímeros e polímeros com os sistemas acetilacetatos, apesar da menor velocidade de reação apresentada, uma vez que este fator pode favorecer um maior controle da reação entre diisocianatos e polióis. Também verificou-se um resultado interessante com o acetilacetato de cromo, na síntese do polímero disperso em água, obteve-se um polímero com teor de sólidos superior aquele referido na literatura para sistemas sintetizados com o DBTDL.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Na continuidade deste trabalho poderia-se realizar o mesmo tipo de reação estudada neste trabalho variando-se outros parâmetros não enfatizados neste, como:

- estudar a variação de parâmetros reacionais na síntese de poliuretanos utilizando um sistema alternativo ao DBTDL;
- utilizar outros tipos de isocianatos, com cadeia alifática ou aromática, mas com grupos isocianatos (NCO) simétricos na formação de poliuretanos;
- estudar a formação de resinas dispersas em água (PUD) utilizando um isocianato simétrico na formação do pré-polímero;
- realizar outros testes com o polímero final avaliando propriedades físicas e mecânicas, como flexibilidade/dureza do polímero, resistência a produtos químicos, resistência ao ar atmosférico e a luz solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 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, 2003. p. 197-258.

2 COOPER, S. L.; TOBOLSKY, A. V. Properties of linear elastomeric polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, Princeton, New Jersey, v. 10, n. 12, p. 1837-1844, 1966.

3 HICKS JR., E. M.; ULTEE, A. J.; DROUGAS, C. Spandex Elastic Fibers: Development of a new type of elastic fiber stimulates further work in the growing field of stretch fabrics. **Science**, Wilmington, Delaware, v. 147, n. 3656, p. 373-379, 1965.

4 CIMMINO, S. et al.; Structure-property relationships of polyurethane-based materials (PUPA) for applications in biomedicine. **Journal of Applied Polymer Science**, Italy, v. 47, n. 4, p. 631-643, 1993.

5 KRÓL, P.; GAWDZIK, A. Basic kinetic model for the reaction yielding linear polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, Opole, Poland, v. 58, p. 729-743, 1995.

6 KRÓL, P.; ATAMANCZUK, B.; PIELICHOWSKI, J. Kinetic study of the polycondensation of diisocyanates with polyols. **Journal of Applied Polymer Science**, Krakow, Poland, v. 46, n. 12, p. 2139-2146, 1992.

7 LIGABUE, R. A. et al. Catalytic properties of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in the formation of urethane from a diisocyanate derivative and EtOH. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Porto Alegre, Brasil, v. 130, p. 101-105, 1998.

8 LIGABUE, R. A. et al. Influence of the alcohol nature on the catalytic properties of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ and $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in the formation of urethane from a diisocyanate. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Porto Alegre, Brasil, v. 157, p. 73-78, 2000.

9 BOUFI, S. et al. Urethanes and polyurethanes bearing furan moieties. Synthesis, kinetics, and characterization of linear polymers. **Macromolecules**, France, v. 26, p. 6706-6717, 1993.

10 LI, S.; VATANPARAST, H.; LEMMETYINEN, H. Cross-linking kinetics and swelling behaviour of aliphatic polyurethane. **Polymer**, Tampere, Finland, v. 41, p. 5571-5576, 2000.

11 HAN, Q.; URBAN, M. W. Kinetics and mechanisms of catalyzed and noncatalyzed reactions of OH and NCO in Acrylic Polyol-1,6-Hexamethylene Diisocyanate (HDI) Polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, Mississippi, v. 86, p. 2322-2329, 2002.

12 YOSHIDA, I.; KOBAYASHI, H.; UENO, K. Differential thermal analysis of some trivalent metal chelates of 1,5-Dialkylpentane-2,4-dionates. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Japan, v. 47, n. 9, p. 2203-2207, 1974.

13 PEACOCK, R. D. The preparation and investigation of bis(acetylacetonato) Cooper (II). **Journal of Chemical Education**, Scotland, v. 48, n. 2, p. 133-134, 1971.

14 ABREU, F. R. et al. New multi-phase catalytic systems based on tin compounds active for vegetable oil transesterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Brasília, v. 227, p. 263-267, 2005.

15 BOCK, M. **Polyurethanes for Coatings**. Hannover, Germany: Ulrich Zorll, 2001, 237 p.

16 Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/poliuretanos/oqueepoli.htm>>. Acesso em: 02/01/2007.

17 Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 02/01/2007.

18 BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. New York: John Wiley & Sons, 1984, 578 p.

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

20 HARE, C. H. Polyurethanes. In: **Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition**. Pennsylvania: Technology Publishing Company, 1994, p. 239-266.

21 VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Rio de Janeiro, Brasil: Vilar Consultoria, 1999, 400 p.

22 SOLOMONS, T. W. G. In: **Química Orgânica**. Flórida: John Wiley & Sons, 1996, p. 153-154.

23 MELCHIORS, M. et al. Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings. **Progress in Organic Coatings**, Leverkusen, Germany, v. 40, p. 99-109, 2000.

24 DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B. Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-ureas)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties. **Polymer Testing**, Rio de Janeiro, Brasil, v. 19, p. 939-952, 2000.

25 SHETH, J. P. et al. Time-Dependent morphology development in a segmented polyurethane with monodisperse hard segments based on 1,4-Phenylene diisocyanate. **Macromolecules**, Turkey, v. 38, n. 24, p. 10074-10079, 2005.

26 WANG, C. B.; COOPER, S. L. Morphology and properties of segmented polyether polyurethaneureas. **Macromolecules**, Madison, Wisconsin, v. 16, n. 5, p. 775-786, 1983.

27 COUTINHO, F. M. B., DELPECH, M. C. Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes diisocianatos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, Brasil, v. 12, n. 4, p 248-254, 2002.

28 PÉREZ-LIMIÑANA, M. A. et al. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic group. **International Journal of Adhesion e Adhesives**, Alicante, Spain, v. 25, n. 6, p. 507- 517, 2005.

29 JANG, JY. et al. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, South Korea, v. 196, p. 135-143, 2002.

30 KIM, BK; LEE, JC. Waterborne polyurethanes and their properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, Korea, v. 34, n. 6, p. 1095-1104, 1996.

31 SON SH; LEE, HJ; KIM, JH. Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, South Korea, v. 133, n. 3, p. 295-301, 1998.

32 CHEN, S-A; HSU, J.S. Polyurethane anionomers. I. Structure-property relationships. **Polymer**, Taiwan, China, v. 34, n. 13, p. 2769-2775, 1993.

33 CHEN, S-A; CHAN, W-C. Polyurethane cationomers. II. Phase inversion and its effect on physical properties. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Taiwan, China, v. 28, n. 9, p. 1515-1532, 1990.

34 CHAN, W-C, CHEN, S-A. Polyurethane ionomers: effects of emulsification on properties of hexamethylene diisocyanate-based polyether polyurethane cationomers. **Polymer**, Taiwan, China, v. 29, n. 11, p. 1995-2001, 1988.

35 HOUGHTON, R. P.; MULVANEY, A. W. Mechanism of Tin(IV)-catalysed urethane formation. **Journal of Organometallic Chemistry**, Cardiff, v. 518, p. 21-27, 1996.

36 ENTELIS, S. G.; NESTEROV, O.V. Kinetics and mechanism of the reactions of isocyanates with compounds containing "active" hydrogen. **Russian Chemical Reviews**, Rússia, v. 35, n. 12, p. 917-930, 1966.

37 OBERTH, A. E.; BRUENNER, R. S. Metal catalysis in aliphatic isocyanate-alcohol reactions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, California, v. 8, n. 3, p. 383-388, 1969.

38 ECKBERG, R. P. et al. Reactions of Bis (2,4-pentanedionato) nickel (II) with isocyanates and other electrophiles. Electrophilic addition to 2,4-Pentanedione catalyzed by Ni(acac)₂. **Inorganic Chemistry**, California, United States of America, v. 16, n. 12, p. 3128-3132, 1977.

39 CORAIN, B. et al. Metal-promoted reactivity of cyanogen toward compounds containing active hydrogen atoms on carbon. 2. Synthesis of a fully functionalized substituted pyrimidine from cyanogen and acetylacetonone catalyzed by acetylacetonate complexes of transition metals. **Inorganic Chemistry**, Padova, Italy, v. 20, n. 7, p. 2044-2048, 1981.

40 CORAIN, B. et al. The reactivity of cyanogen towards compounds containing active hydrogens at carbon atoms. Part 4. The cyanation of [Mn(acac)₂], [Mn(acac)₃] and [Zn(acac)₂]. **Inorganica Chimica Acta**, Padua, Italy, v. 74, p. 1-7, 1983.

41 ELWELL, M. J.; RYAN, A. J. An FTi.r. study of reaction kinetics and structure developmente in model flexible polyurethane foam systems. **Polymer**, Manchester, v. 37, n. 8, p. 1353-1361, 1996.

42 RYAN, A. J. Spinodal decomposition during bulk copolymerization: reaction injection moulding. **Polymer**, Minneapolis, USA. v. 31, n. 4 , p. 707-712, 1990.

43 NÚÑEZ, L. et al. Kinetic study and time-temperature-transformation cure diagram for an epoxy-diamine system. **Journal of Applied Polymer Science**, Santiago, Spain, v. 66, n. 7 , p. 1377-1388, 1997.

44 ESTES, G. M.; SEYMOUR, R. W.; COOPER, S. L. Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. Infrared dichroism. **Macromolecules**, Madison, Wisconsin, v. 4 , p. 452-457, 1971.

45 TEO, LS.; CHEN, CY.; KUO, JF. Fourier transform infrared spectroscopy study on effects of temperature on hydrogen bonding in amine-containing polyurethanes and poly(urethane-urea)s. **Macromolecules**, Taiwan, v. 30, n. 6, p. 1793-1799, 1997.

46 VAN DER WEIJ, F. W. Kinetics and mechanism of urethane formation catalyzed by organotin compounds. I. The reaction of phenyl isocyanate with methanol in dibutyl ether under the action of dibutyltin diacetate. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, The Netherlands, v. 19, n.2, p.381-388, 1981.

47 CUNLIFFE, A. V. et al. The kinetics of the reaction of isophorone di-isocyanate with mono-alcohols. **Polymer**, Royaume-Uni, v. 26, n.2, p. 301-306, 1985.

48 YILGOR, I. et al. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes. **Polymer**, USA. v. 47, p. 4105-4114, 2006.

49 EPHRAIRI, S.; WOODWARD, A. E.; RESROBIAN, R. B., Kinetic studies of the reaction of phenyl isocyanate with alcohols in various solvents. **Journal of American Chemical Society**, Pennsylvania, v. 80, n. 6; p.1326-1328, 1958.

50 LEE, H. S.; HSU, S. L. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes. **Macromolecules**, Massachusetts, v. 22, n. 3; p. 1100-1105, 1989.

51 GAMBIROZA-JUKIC, M.; GOMZI, Z.; MENCER, H. J. Kinetic analysis of bulk polymerization of diisocyanate and polyol. **Journal of Applied Polymer Science**, Zagreb, Croatia, v. 47, p. 513-519, 1993.

52 NING, L.; DE-NING, W.; SHENG-KANG, Y. Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly(urethane urea) copolymer. **Macromolecules**, China, v. 30, n. 15, p. 4405-4409, 1997.

53 NÚÑEZ, L.; FRAGA, L.; CASTRO, A. Kinetic and thermodynamic studies of an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol-A/1,2 diamine cyclohexane. **Journal of Applied Polymer Science**, Santiago, Spain, v. 63, n. 5, p. 635-641, 1997.

54 ASTM D-1638, **Standard Methods of Testing Urethane Foam Isocyanate Raw Materials**, 1985.

55 ASTM D-2572, **Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Materials or Prepolymers**, 2003.

56 NAKAMOTO, K. In: **Infrared and Raman Spectra of Inorganics and coordination Compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1977, p. 249.

57 SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan A., 1994, 387 p.

58 MANCH, W.; FENELIUS, W. C.; CONARD, W. The structure and spectra of Nickel(II) and Copper(II) complexes. **Journal of Chemical Education**, England, v. 38, n. 4, p. 192, 1961.

59 LEVER, A. B. P. In: **Inorganic Electronic Spectroscopy**. New York: Elsevier Science Publishers, 1984, p. 419.

60 FATTA, A. M.; LINYVEDT, R. L. Ligand field spectra of some Tris (1,3 - diketonato) iron(III) chelates. The electronic repulsion parameters and the nephelauxetic effect. **Inorganic Chemistry**, Michigan, v. 11, n. 1, p. 88, 1972.

61 FATTA, A. M., LINYVEDT, R. L. Nephelauxetic and spectrochemical series for 1,3-diketonates. Ligand field spectra of some Tris(1,3-diketonato)chromiurn(III) chelates. **Inorganic Chemistry**, Michigan, v. 10, p. 478, 1971.

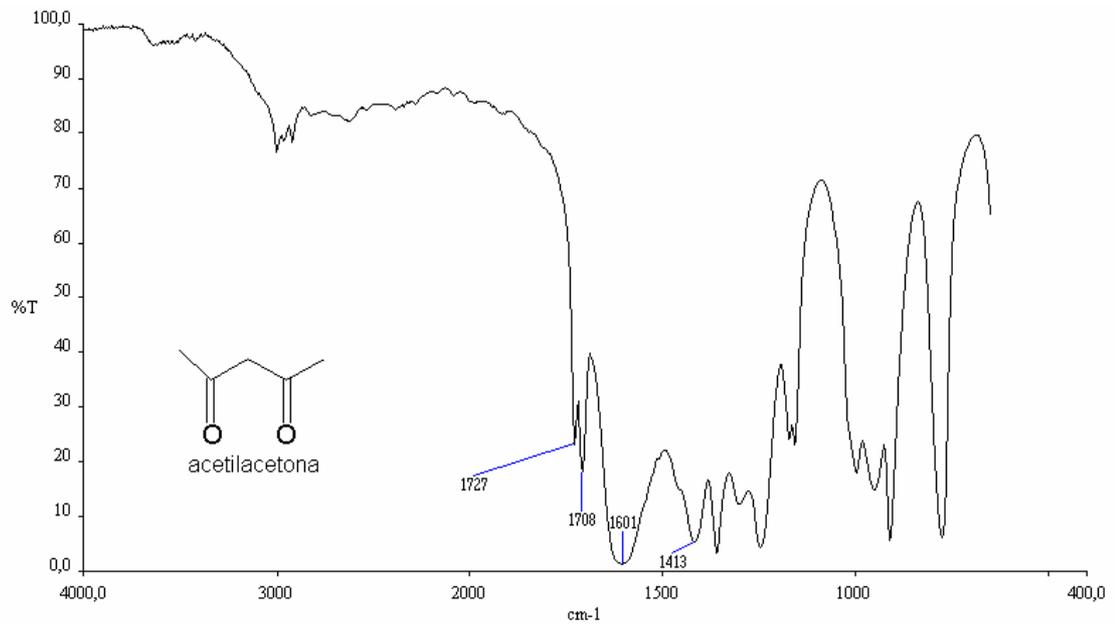
62 ATKINS, P. W. In: As Velocidades das Reações Químicas. **In Físico Química**. Rio de Janeiro, Brasil: Livros Técnicos e científicos, 1999, p. 32-75.

63 CZECH, P. et al. Investigation of the polyurethane chain length influence on the molecular dynamics in networks crosslinked by hiperbranched polyester. **Polymer**, Poland, v. 47, n. 20, p. 7207-7215, 2006.

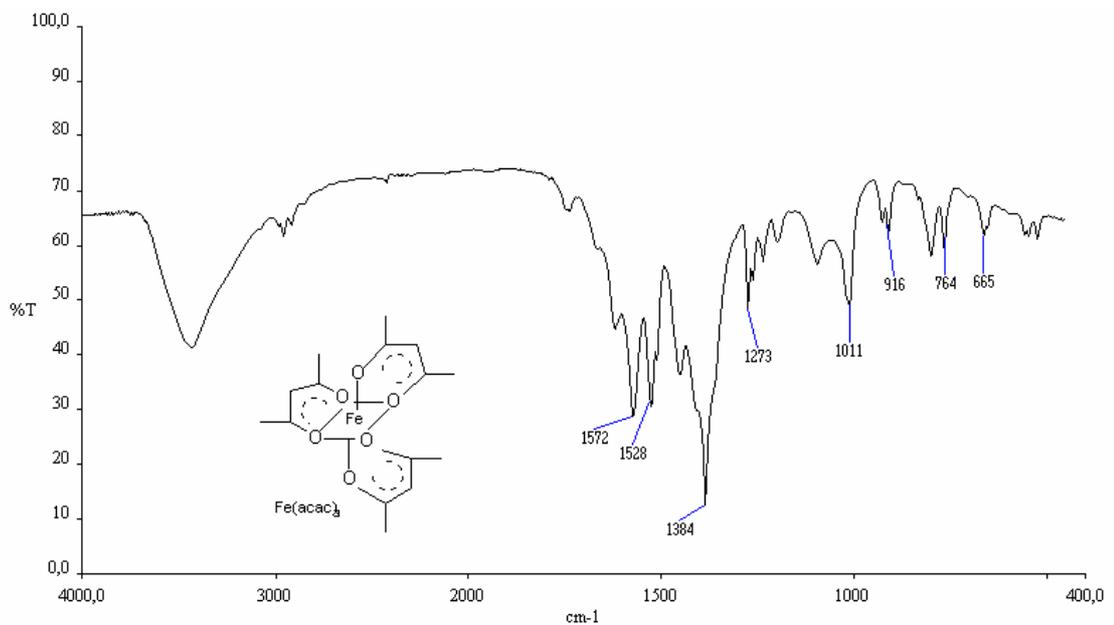
64 MISHRA, A. K. et al. FT-IR and XPS studies of polyurethane-urea-imide coatings. **Progress in Organic Coatings**, India, v. 55, p. 231-243, 2006.

ANEXOS

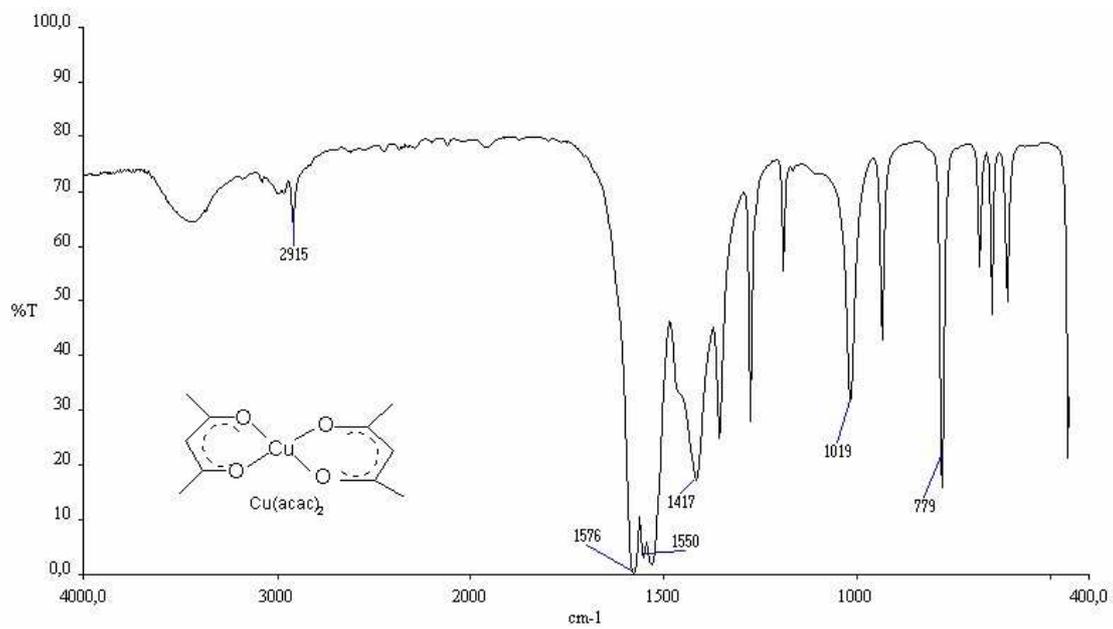
ANEXO A: Espectros de Infravermelho



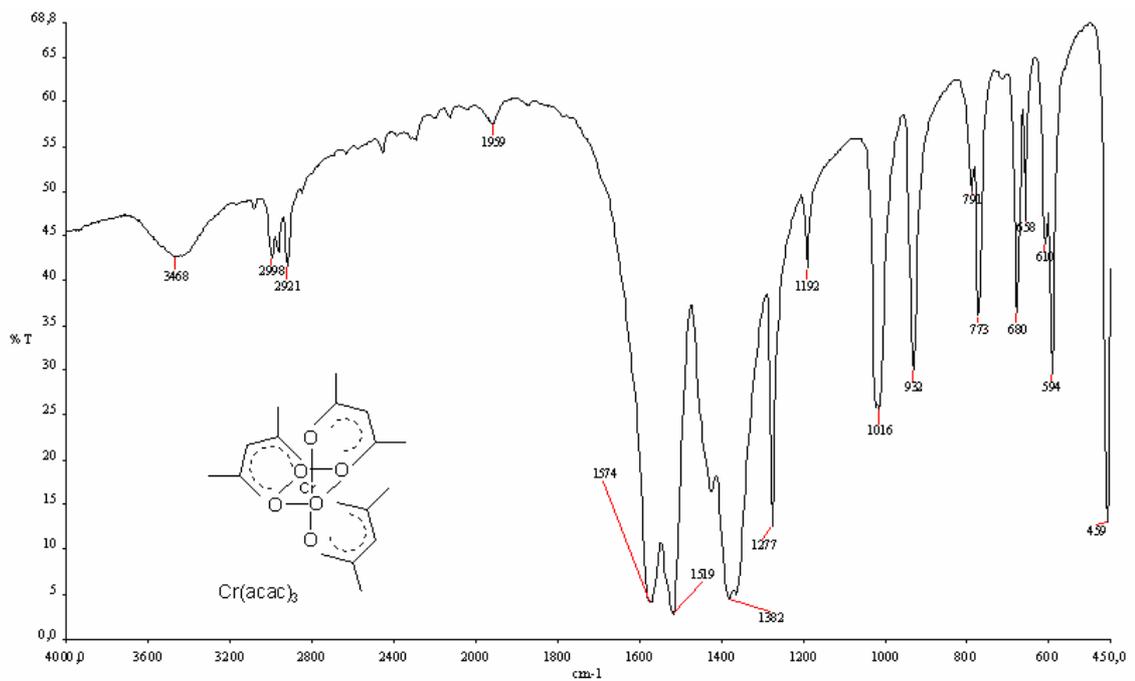
ANEXO A1: Espectro de infravermelho da acetilacetona (ATR)



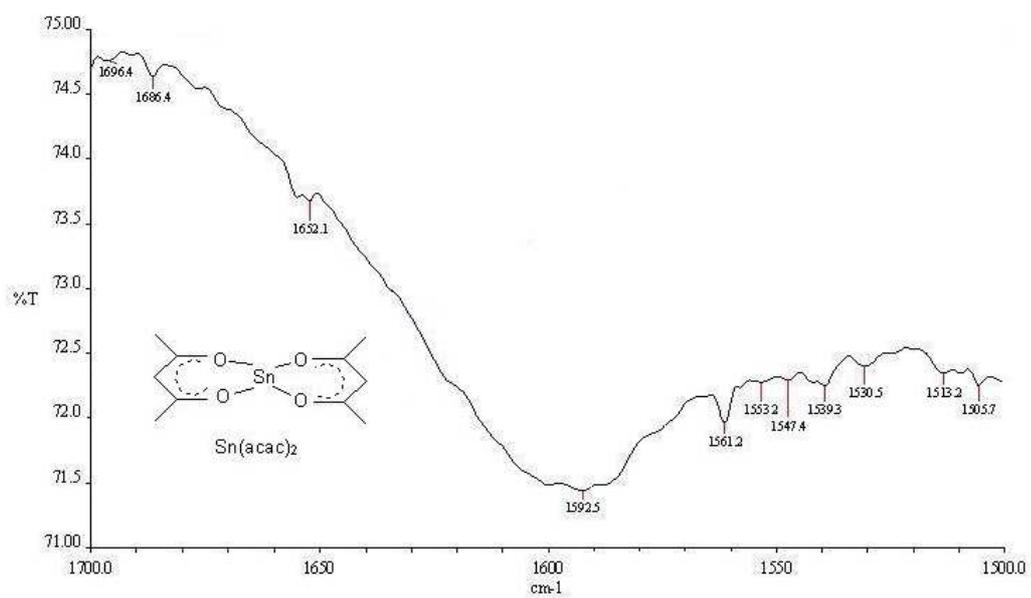
ANEXO A2: Espectro de infravermelho do Fe(acac)₃ (KBr).



ANEXO A3: Espectro de infravermelho do $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (KBr)

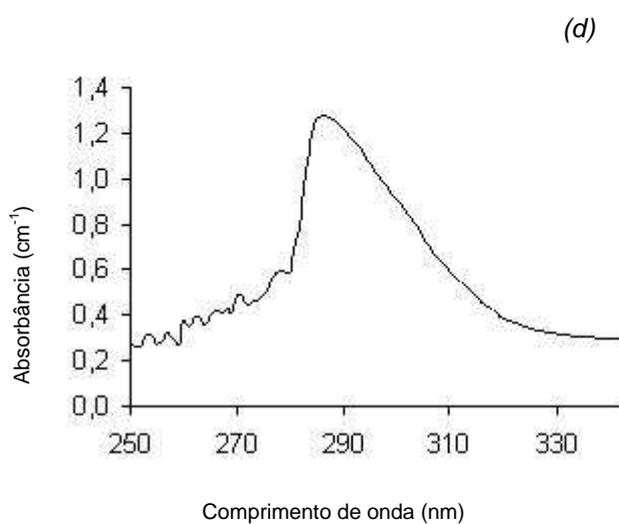
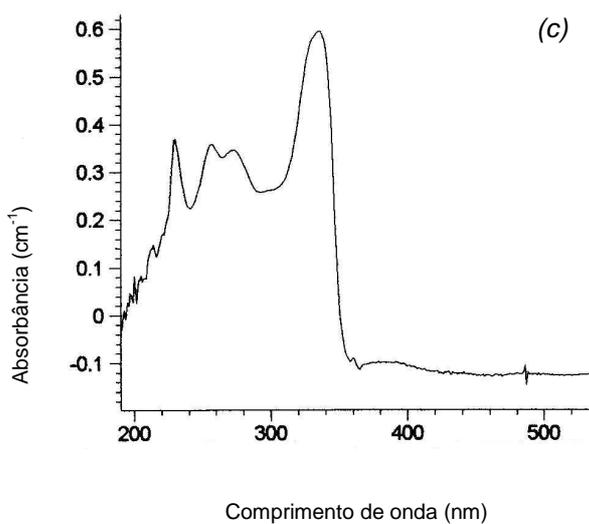
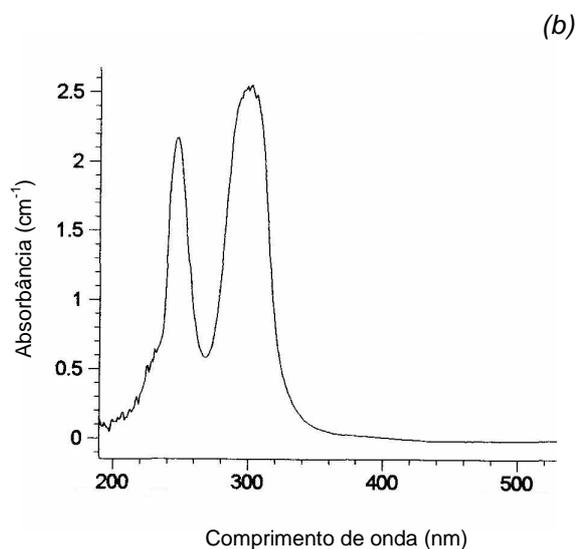
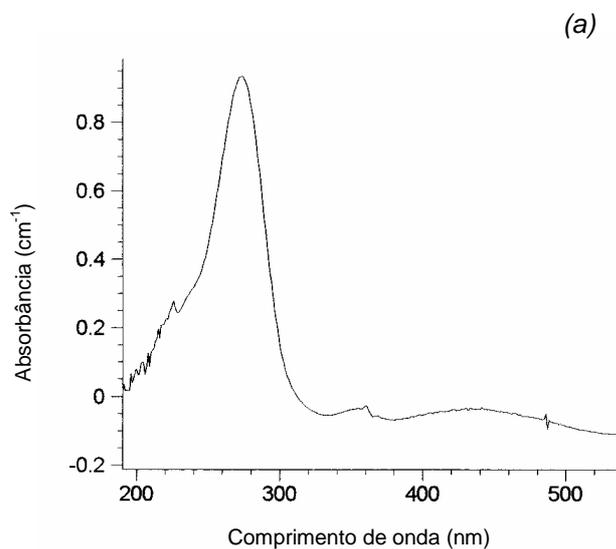


ANEXO A4: Espectro de infravermelho do $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (KBr)



ANEXO A5: Espectro de infravermelho do $\text{Sn}(\text{acac})_2$ (ATR)

ANEXO B: Espectros de Ultravioleta



ANEXO B1: Espectros de UV-VIS dos complexos metálicos sintetizados: (a) $\text{Fe}(\text{acac})_3$, (b) $\text{Cu}(\text{acac})_2$, (c) $\text{Cr}(\text{acac})_3$ e (d) $\text{Sn}(\text{acac})_2$.